



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**SALİSİLALDEHİT TÜREVİ BAZI SCHIFF BAZLARININ
MİSELLİ SIVI KRİSTALLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Doktora Tezi

Diğdem TATLIDİL

Danışman
Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR

SAMSUN
2023

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**



**SALİSİLALDEHİT TÜREVİ BAZI SCHIFF BAZLARININ
MİSELLİ SIVI KRİSTALLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Doktora Tezi

Diğdem TATLIDİL

Danışman

Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından PYO.FEN.1904.21.026 proje numarası ile desteklenmiştir.

SAMSUN
2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Diğdem TATLIDİL tarafından, **Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR** danışmanlığında hazırlanan “**SALİSİLALDEHİT TÜREVİ BAZI SCHIFF BAZLARININ MİSELLİ SIVI KRİSTALLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 23.2.2023 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Necati MENEK Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Saim TOPÇU Giresun Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Doç. Dr. Necmi DEGE Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Seher MERAL Sinop Üniversitesi Sivil Savunma ve İtfaiyecilik Programı	☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Ahmet TABAK
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

26 /01 / 2023
Diğdem TATLIDİL

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı: SALİSİLALDEHİT TÜREVİ BAZI SCHIFF BAZLARININ MİSELLİ SIVI KRİSTALLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 26/01/2023 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 9

Tek kaynak oranı : % 1 çıkmıştır.

26/01/ 2023
Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR

ÖZET

SALİSİLALDEHİT TÜREVİ BAZI SCHIFF BAZLARININ MİSELLİ SIVI KRİSTALLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Diğdem TATLIDİL

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

KİMYA ANA BİLİM DALI

Doktora, Şubat/2023

Danışman: Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR

Schiff bazları biyolojik ve yapısal özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmakta ve önemi her geçen gün artmaktadır. Schiff bazları; tıpta ve farmakolojide, biyolojik sistemlerde, seracılıkta ve tarım alanlarında, kozmetik sanayiinde, boyar madde sentezleri ve uygulama alanlarına sahip organik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar. Miselli sıvı kristaller kozmetik alanından kimya endüstrisine ve farmakolojik açıdan ilaç taşıyıcı sistemlere kadar birçok alanda oldukça fazla dikkat çekmektedirler. Bu çalışmada 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit; 2-hidrazinildien-1,2-difeniletan-1-on, 4-metoksibenzilamin, *o*-toluidin, 4-bromoanilin, 3-floroanilin ile Schiff bazları elde edildi. Sentezlenen bu Schiff bazlarının yapıları FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi), UV-Vis (Ultraviyole-görünür bölge), ¹H-NMR ve ¹³C-NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Uygun çözücülerde tek kristalleri hazırlanan bileşiklerin kristalografik ve moleküler yapıları X-Işınları kırınımı yöntemiyle de belirlenmiştir. Çalışmanın ana bölümünde ise anyonik yüzey etkin molekül olan sodyum dodesil sülfat (SDeS), sodyum sülfat (Na₂SO₄), su (H₂O), alkanol (hekzanol, oktanol, dekanol) ile hazırlanan nematik disk fazlardaki SDeS/Na₂SO₄/H₂O/Alkanol sistemleri, optikçe etkin R-(-)-Mandelik asit (MA) molekülü ile indüklenerek miselli kolesterik disk fazlar elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin etil alkol içinde 1x10⁻² M-1x10⁻⁵ M derişimde hazırlanan çözeltileri sıvı kristal ortama ilave edildi ve POM (Polarize optik mikroskop) ile fazlar belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin hazırlanan nematik disk, kolesterik disk ve izotrop fazlardaki durumları 25 °C ve 37 °C'da UV-Vis spektroskopisi ile incelendi.

Anahtar Sözcükler: Schiff Bazı, Miselli Sıvı Kristal, FT-IR Spektroskopisi, UV-Vis Spektroskopisi, NMR Spektroskopisi, X-Işınları Kırınımı

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SOME SCHIFF BASES DERIVATIVE OF SALICYLALDEHYDE ON MICELLAR LIQUID CRYSTALS

Diğdem TATLIDİL

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry Programme

Ph.D., February/2023

Supervisor: Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR

Schiff bases have been widely used to their biological and structural features and have been increasing in importance. Schiff bases form an important class of organic compounds that are used in, in medicine and pharmacology, biological systems, engineering, dye synthesis and in so many fields of study of application. Micellar liquid crystals draw, a lot of attention to various areas from cosmetics to chemical industry and pharmacological drug delivery systems. In this study, 2-hydroxy-5-methylbenzaldehyde; (E)-2-hydrazineylidene-1,2-diphenylethan-1-one, (4-methoxyphenyl)methanamine, o-toluidine, 4-bromoaniline, 3-fluoroaniline were reacted to form Schiff bases accordingly. The structure of Schiff bases were illuminated with spectroscopic techniques FT-IR (Fourier Transform Infrared), UV-Vis (Ultraviolet-visible); ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR (Nuclear Magnetic Resonance) The crystallographic and molecular structures of single crystals of compounds that were prepared in suitable solvents were identified with X-ray diffraction systems. In the second part of the study, micellar cholesteric disc phases were obtained by inducing anionic amphiphilic molecule (surfactant) which is sodium dodecyl sulfate (SDeS), sodium sulfate (Na_2SO_4), water (H_2O), alkanol (hexanol, octanol, decanol) and alkanol system prepared in nematic phase SDeS/ Na_2SO_4 /Alkanol/ H_2O , by optically active R(-)-Mandelic acid (MA) molecule use. The solution of synthesized compounds that were prepared in ethyl alcohol synthesized compounds in 1×10^{-2} M- 1×10^{-5} M concentration range, were added into liquid crystal medium, and placement was determined by POM (Polarized optic microscope). The conditions of synthesized compounds prepared in nematic disc, cholesteric disc and isotropic phases investigated by UV-Vis spectroscopy at 25 °C and 37 °C.

Keywords: Schiff Base, Micellar Liquid Crystals, FT-IR Spectroscopy, UV-Vis Spectroscopy, NMR Spectroscopy, X-Ray Diffraction

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanmasında ve yürütülmesinde gösterdiği ilgi, sabır ve desteği, akademik tecrübesiyle bana yaptığı değerli katkıları ve her zaman şevkat dolu davrandığı için değerli hocam Prof. Dr. Ayşen ALAMAN AĞAR'a teşekkür ederim.

Her zaman desteğini hissettiğim, engin bilgileriyle yol gösteren, yeni imkanlar yaratan, her işte destek olup kolaylık sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Erbil AĞAR'a teşekkür ederim.

Doktora süreci boyunca bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren değerli jüri hocalarım Prof. Dr. Necati MENEK, Prof. Dr. Saim TOPÇU, Doç. Dr. Necmi DEGE ve Dr. Öğr. Üyesi Seher MERAL'e teşekkür ederim.

Doktora süresince destekleri için laboratuvar arkadaşlarıma, sentezlenen Schiff bazlarına ait kristal yapı verilerinin toplanması ve çözümüne yardımcı olan Doç. Dr. Necmi DEGE'ye, Bileşik IV ve Bileşik V'in sentez ve karakterizasyonunu gerçekleştiren, çalışmalarım boyunca her zaman bilgileriyle sorunlarıma çözüm bulan Öğr. Gör. Dr. Seyhan ÖZTÜRK'e ve NMR çekimlerini yapan Prof. Dr. Cihan KANTAR'a teşekkür ederim.

Varlığını hissettiğim babam Kani KÜÇÜK'e, hayatımın her anında elini omzumda hissettiğim anne, baba, abi olan abim Emre KÜÇÜK'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Çok erken kaybettiğim ama hep yanımda hissettiğim, hakkını hiç ödeyemeyeceğim hayatımın çınarı kıymetli annem Sevil KÜÇÜK'e sonsuz teşekkür ederim.

İyi günde kötü günde her zaman yanımda olan eşim Eray TATLIDİL'e, şükürlerimin sebebi olan oğlum Mehmet Eray TATLIDİL'e çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını PYO.FEN.1904.21.026 numaralı proje ile destekleyen Ondokuz Mayıs Üniversitesine teşekkür ederim.

Diğdem TATLIDİL

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLOLAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1. Sıvı Kristaller	6
2.2. Sıvı Kristallerin Tarihçesi	8
2.3. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması ve Fazları	12
2.3.1. Termotropik Sıvı Kristaller.....	12
2.3.2. Miselli sıvı kristaller	13
2.3.3. Sarmal Adım Uzunluğu	24
2.4. Ev sahibi-Misafir Molekül Sistemleri	26
2.5. Schiff Bazları	38
2.5.1. Schiff Bazlarında Tautomerizm	39
2.5.2. Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri	43
2.5.3. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri ve Kullanım Alanları.....	44
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	48
3.1. Materyal	48
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	48
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	48
3.2. Schiff Bazı Sentezi.....	48
3.2.1.2-(((E)-2-hidroksi-5-metilbenziliden)hidraziniliden)-1,2-difeniletan-1-on (Bileşik I) Sentezi	49
3.2.2. (E)-2-(((4-metoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol (Bileşik II) Sentezi	49
3.2.3. (E)-4-metil-2-((o-tolilimino)metil)fenol (Bileşik III) Sentezi	50
3.2.4. (E)-2-(((4-bromofenil)imino)metil)-4-metilfenol (Bileşik IV) Sentezi	50
3.2.5. (E)-2-(((3-florofenil)imino)metil)-4-metilfenol (Bileşik V) Sentezi	51
3.3. Sıvı Kristal Ortamın Hazırlanması ve SDeS'nin Molekül Yapısı.....	51
3.3.1. Polarize Mikroskop ile Sıvı Kristalin İncelenmesi	55
3.3.2. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Alkanol/H ₂ O sistemi	58
3.3.3. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Alkanol/H ₂ O/ R-(-)-MA sisteminin hazırlanması	58
3.3.4. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Alkanol/H ₂ O/R-(-)-MA sistemine Schiff bazlarının etkisi	58

3.3.5. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Alkanol/H ₂ O/R(-)-MA/Schiff bazı sistemlerinin UV-Vis spektroskopisi ile incelenmesi	58
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	59
4.1. Sentezlenen Schiff Bazlarının Karakterizasyonu.....	59
4.1.1. IR Spektrum Değerlendirmesi	59
4.1.2. UV-Vis Spektrum Değerlendirmesi.....	64
4.1.3. NMR Değerlendirmesi.....	68
4.1.4. X Işını Karakterizasyonu	77
4.2. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Alkanol/H ₂ O sistemine R(-)-MA Etkisi ile SDeS/Na ₂ SO ₄ /Alkanol/H ₂ O/R(-)-MA sistemine Schiff Bazı Etkisi ve UV-Vis Spektroskopisi ile İncelenmeleri	97
4.2.1. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O, SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/R(-)-MA Sistemine Schiff Bazı Etkisinin Artan R(-)-MA Miktarının %w/w Değişimine Bağlı Olarak Gözlemlenen Faz Geçişleri ve UV-Vis Spektroskopisi ile İncelenmesi.....	100
4.2.2. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O, SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/R(-)-MA sistemine Schiff Bazı Etkisinin Artan R(-)-MA Miktarının %w/w Değişimine Bağlı Olarak Gözlemlenen faz geçişleri ve UV-Vis Spektroskopisi ile İncelenmesi.....	112
4.2.3. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanöl/H ₂ O, SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanöl/H ₂ O/R(-)-MA sistemine Schiff Bazı Etkisinin Artan R(-)-MA Miktarının %w/w Değişimine Bağlı Olarak Gözlemlenen faz geçişleri ve UV-Vis Spektroskopisi ile İncelenmesi.....	126
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	139
KAYNAKÇA.....	150
ÖZGEÇMİŞ.....	162

SİMGELER VE KISALTMALAR

K	Kelvin
C	Santigrat
ADME	Absorbsiyon Dağılım Metabolizma Atılım
Ar-H	Aromatik H
Bileşik I	2-(((E)-2-hidroksi-5-metilbenziliden)hidraziniliden)-1,2-difeniletan-1-on
Bileşik II	(E)-2-(((4-metoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol
Bileşik III	(E)-4-metil-2-((o-tolilimino)metil)fenol
Bileşik IV	(E)-2-(((4-bromofenil)imino)metil)-4-metilfenol
Bileşik V	(E)-2-(((3-florofenil)imino)metil)-4-metilfenol
Ch	Kolesterik Faz
Ch _d	Kolesterik Disk Faz
Ch _c	Kolesterik Silindirik Faz
Ch _{bx}	Kolesterik Çift Eksenli Faz
¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
CMC	Kritik misel derişimi
Dek	Dekanol
FT-IR	Fourier Transform Infared Spektrometresi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
H ₂ O	Su
H _α	Hekzagonal
L _α	Lamel Faz
mL	Mililitre
N	Nematik Faz
N _d	Nematik Disk Faz
N _c	Nematik Silindirik Faz
Na ₂ SO ₄	Sodyum Sülfat
P	Sarmal Adım Uzunluğu
SDeS	Sodyum Dodesil Sülfat
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
β	Döndürme Gücü
x	Optikçe Etkin Maddenin Mol Kesri
POM	Polarize Optik Mikroskop
σ	Hammett sübstüent sabiti

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Katı, sıvı kristal ve sıvı yapıların gösterimi	6
Şekil 2. 2. İlk keşfedilen sıvı kristal bileşiği kolesteril benzoat'ın kimyasal formülü	9
Şekil 2. 3. Miselli sıvı kristaller hakkındaki yayınların yıllara göre sayısı.....	11
Şekil 2. 4. Katı kristal ile izotrop sıvı faz arasındaki sıcaklığa bağlı geçiş	12
Şekil 2. 5. Sıvı kristallerin sınıflandırılması	12
Şekil 2. 6. Bir yüzey etkin molekülünün temsili gösterimi.....	14
Şekil 2. 7. Normal misel ve ters misel yapıları	14
Şekil 2. 8. Lamel fazın yapısı.....	17
Şekil 2. 9. Hekzagonal fazın yapısı.....	18
Şekil 2. 10. Nematik fazın yapısı	19
Şekil 2. 11. Nematik disk faz yapısı.....	20
Şekil 2. 12. Nematik silindirik faz yapısı.....	21
Şekil 2. 13. Çift eksenli nematik faz yapısı.....	22
Şekil 2. 14. Sarmal yapıya sahip DNA molekülü	23
Şekil 2. 15. Kolesterik disk faz	23
Şekil 2. 16. Kolesterik silindirik faz	23
Şekil 2. 17. Çift eksenli kolesterik faz	24
Şekil 2. 18. Kolesterik sıvı kristal fazda moleküllerin yönelimi ($\vec{n}$) ve sarmal adım uzunluğunun (p) gösterimi	25
Şekil 2. 19. Sarmal adım uzunluğunun polarize optik mikroskopta ölçülmesi.....	25
Şekil 2. 20. Absorpsiyon bant şiddeti üzerine olan etkiler ve dalga boyu maksimum kaymalarının temsili gösterimi	27
Şekil 2. 21. Moleküler dimerlerin enerji diyagramları ve yapıları.....	30
Şekil 2. 22. Schiff bazı tepkimesi	39
Şekil 2. 23. o-hidroksi Schiff bazlarının tautomerik durumları	41
Şekil 2. 24. Salisilaldehitten türetilen Schiff bazlarının kristal şekilleri	44
Şekil 3. 1. 2-(((E)-2-hidroksi-5-metilbenziliden)hidraziniliden)-1,2-difeniletan-1-on sentezi	49
Şekil 3. 2. (E)-2-(((4-metoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol sentezi	49
Şekil 3. 3. (E)-4-metil-2-((o-tolilimino)metil)fenol sentezi	50
Şekil 3. 4. (E)-2-(((4-bromofenil)imino)metil)-4-metilfenol sentezi	50
Şekil 3. 5. (E)-2-(((3-florofenil)imino)metil)-4-metilfenol sentezi.....	51
Şekil 3. 6. Yüzey etkin moleküllerin sınıflandırılmasının gösterimi	53
Şekil 3. 7. Sodyum dodesil sülfatın (SDeS) kimyasal formülü ve molekül yapısı	54
Şekil 3. 8. Bir molekül grubu oluşturmuş SDeS molekülleri	54
Şekil 3. 9. Polarize mikroskop şematik gösterimi.....	56

Şekil 3. 10. (a) Sıvı kristalin tek eksenli olduğunda mikroskop görüntüsü (+) ve (b), (c) çift eksenli sıvı kristalde gözlenen iki yarım yay görüntüsü.....	57
Şekil 4. 1. Bileşik I'ın FT-IR spektrumu	60
Şekil 4. 2. Bileşik II'nin FT-IR spektrumu	60
Şekil 4. 3. Bileşik III'ün FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 4. 4. Bileşik IV'ün FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 4. 5. Bileşik V'in FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 4. 6. Bileşik I'ın UV-Vis spektrumu.....	64
Şekil 4. 7. Bileşik II'nin UV-Vis spektrumu	65
Şekil 4. 8. Bileşik III'ün UV-Vis spektrumu	65
Şekil 4. 9. Bileşik IV'ün UV-Vis spektrumu	66
Şekil 4. 10. Bileşik V'in UV-Vis spektrumu	66
Şekil 4. 11. Bileşik I'ın ^1H -NMR spektrumu	69
Şekil 4. 12. Bileşik II'nin ^1H -NMR spektrumu.....	70
Şekil 4. 13. Bileşik III'ün ^1H -NMR spektrumu	70
Şekil 4. 14. Bileşik IV'ün ^1H -NMR spektrumu	71
Şekil 4. 15. Bileşik V'in ^1H -NMR spektrumu	71
Şekil 4. 16. Bileşik I'ın ^{13}C -NMR spektrumu.....	73
Şekil 4. 17. Bileşik II'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	74
Şekil 4. 18. Bileşik III'ün ^{13}C -NMR spektrumu	74
Şekil 4. 19. Bileşik IV'ün ^{13}C -NMR spektrumu	75
Şekil 4. 20. Bileşik V'in ^{13}C -NMR spektrumu	75
Şekil 4. 21. Bragg yansımalarının gerçekleştiği paralel düzlemler	77
Şekil 4. 22. Bileşik I'ın ORTEP diyagramı	80
Şekil 4. 23. Bileşik I'ın birim hücre yapısı	81
Şekil 4. 24. Bileşik II'nin ORTEP diyagramı	83
Şekil 4. 25. Bileşik II'nin birim hücre yapısı.....	84
Şekil 4. 26. Bileşik III'ün ORTEP diyagramı	86
Şekil 4. 27. Bileşik III'ün birim hücre yapısı.....	87
Şekil 4. 28. Bileşik IV'ün ORTEP diyagramı.....	89
Şekil 4. 29. Bileşik IV'ün birim hücre yapısı	90
Şekil 4. 30. Bileşik V'in ORTEP diyagramı.....	92
Şekil 4. 31. Bileşik V'in birim hücre yapısı.....	93
Şekil 4. 32. Mandelik Asit (MA)	97
Şekil 4. 33. a) R-(-)-MA ve b) SDeS'nin UV-Vis spektrumları	99
Şekil 4. 34. Nematik disk ve izotrop faz POM görüntüsü	100
Şekil 4. 35. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O sistemine R-(-)-MA etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	101

Şekil 4. 36. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA/Bileşik I 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	102
Şekil 4. 37. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA/Bileşik I 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	103
Şekil 4. 38. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA/Bileşik II 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	104
Şekil 4. 39. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA/Bileşik II 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	104
Şekil 4. 40. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA/Bileşik III 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	105
Şekil 4. 41. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA/Bileşik III 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	105
Şekil 4. 42. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA/Bileşik IV 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	106
Şekil 4. 43. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA/Bileşik IV 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	107
Şekil 4. 44. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA/Bileşik V 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	108
Şekil 4. 45. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA/Bileşik V 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	108
Şekil 4. 46. Nematik disk, kolesterik disk, droplet ve izotrop faz POM görüntüsü.....	113
Şekil 4. 47. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O sistemine R(-)-MA etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	114
Şekil 4. 48. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA/Bileşik I 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	115
Şekil 4. 49. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA/Bileşik I 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	116
Şekil 4. 50. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA/Bileşik II 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	117
Şekil 4. 51. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA/Bileşik II 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	117
Şekil 4. 52. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA/Bileşik III 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	118
Şekil 4. 53. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA/Bileşik III 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	118
Şekil 4. 54. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA/Bileşik IV 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	119
Şekil 4. 55. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA/Bileşik IV 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	120
Şekil 4. 56. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA/Bileşik V 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	121
Şekil 4. 57. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA/Bileşik V 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	121
Şekil 4. 58. Nematik disk faz, kolesterik disk faz ve izotrop POM görüntüsü.....	126

Şekil 4. 59. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanol/H ₂ O sistemine R-(-)-MA etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	127
Şekil 4. 60. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanol/H ₂ O/MA/Bileşik I 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	129
Şekil 4. 61. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanol/H ₂ O/MA/Bileşik I 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	129
Şekil 4. 62. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanol/H ₂ O/MA/Bileşik II 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	130
Şekil 4. 63. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanol/H ₂ O/MA/Bileşik II 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	130
Şekil 4. 64. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanol/H ₂ O/MA/Bileşik III 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	131
Şekil 4. 65. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanol/H ₂ O/MA/Bileşik III 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	132
Şekil 4. 66. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanol/H ₂ O/MA/Bileşik IV 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	132
Şekil 4. 67. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanol/H ₂ O/MA/Bileşik IV 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	133
Şekil 4. 68. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanol/H ₂ O/MA/Bileşik V 1x10 ⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	134
Şekil 4. 69. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanol/H ₂ O/MA/Bileşik V 1x10 ⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları.....	134

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 4. 1. Sentezlenen Schiff bazlarının FT-IR titreşimleri.....	63
Tablo 4. 2. Sentezlenen Schiff bazlarının asetonitril, etil alkol ve kloroformdaki UV-Vis spektrumları.....	68
Tablo 4. 3. Sentezlenen bileşiklere ait bazı önemli ¹ H-NMR pikleri.....	72
Tablo 4. 4. Sentezlenen bileşiklere ait bazı önemli ¹³ C-NMR pikleri.....	76
Tablo 4. 5. Bileşik I kristaline ait veriler	78
Tablo 4. 6. Bileşik I'in hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açıların karşılaştırılması (Å, °).....	80
Tablo 4. 7. Bileşik I kristaline ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °).....	80
Tablo 4. 8. Bileşik II kristaline ait veriler.....	81
Tablo 4. 9. Bileşik II'nin hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açıların karşılaştırılması (Å, °).....	83
Tablo 4. 10. Bileşik II kristaline ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °).....	83
Tablo 4. 11. Bileşik III kristaline ait veriler.....	84
Tablo 4. 12. Bileşik III'ün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açıların karşılaştırılması (Å, °).....	86
Tablo 4. 13. Bileşik III kristaline ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)	86
Tablo 4. 14. Bileşik IV kristaline ait veriler	87
Tablo 4. 15. Bileşik IV'ün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açıların karşılaştırılması (Å, °).....	89
Tablo 4. 16. Bileşik IV kristaline ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)	89
Tablo 4. 17. Bileşik V kristaline ait veriler.....	90
Tablo 4. 18. Bileşik V'in hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açıların karşılaştırılması (Å, °).....	92
Tablo 4. 19. Bileşik V kristaline ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)	92
Tablo 4. 20. Bileşiklerin hidrojen bağı geometrisi ve bazı önemli açılar (Å, °).....	94
Tablo 4. 21. Hammet sabitleri.....	96
Tablo 4. 22. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/R-(-)-MA sisteminde artan R-(-)-MA miktarının %w/w değişimine bağlı olarak gözlemlenen faz geçişleri	100
Tablo 4. 23. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik I (1x10 ⁻² M) etkisi	102
Tablo 4. 24. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik I (1x10 ⁻⁵ M) etkisi	102
Tablo 4. 25. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik II (1x10 ⁻² M) etkisi.....	103
Tablo 4. 26. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik II (1x10 ⁻⁵ M) etkisi.....	103
Tablo 4. 27. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik III (1x10 ⁻² M) etkisi ...	104
Tablo 4. 28. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik III (1x10 ⁻⁵ M) etkisi ...	105
Tablo 4. 29. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik IV (1x10 ⁻² M) etkisi ...	106
Tablo 4. 30. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik IV (1x10 ⁻⁵ M) etkisi ...	106
Tablo 4. 31. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik V (1x10 ⁻² M) etkisi.....	107

Tablo 4. 32. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Hekzanol/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik V (1x10 ⁻⁵ M) etkisi.....	107
Tablo 4. 33. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O sisteminde R-(-)-MA miktarına bağılı olarak sarmal adım uzunluklarının (P) değışimi.....	112
Tablo 4. 34. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik I (1x10 ⁻² M) etkisi.....	115
Tablo 4. 35. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik I (1x10 ⁻⁵ M) etkisi.....	115
Tablo 4. 36. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik II (1x10 ⁻² M) etkisi	116
Tablo 4. 37. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik II (1x10 ⁻⁵ M) etkisi	116
Tablo 4. 38. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik III (1x10 ⁻² M) etkisi	117
Tablo 4. 39. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik III (1x10 ⁻⁵ M) etkisi	118
Tablo 4. 40. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik IV (1x10 ⁻² M) etkisi.....	119
Tablo 4. 41. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik IV (1x10 ⁻⁵ M) etkisi.....	119
Tablo 4. 42. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik V (1x10 ⁻² M) etkisi.....	120
Tablo 4. 43. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Oktanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik V (1x10 ⁻⁵ M) etkisi.....	120
Tablo 4. 44. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanöl/H ₂ O sisteminde R-(-)-MA miktarına bağılı olarak sarmal adım uzunluklarının (P) değışimi.....	126
Tablo 4. 45. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik I (1x10 ⁻² M) etkisi.....	128
Tablo 4. 46. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik I (1x10 ⁻⁵ M) etkisi.....	128
Tablo 4. 47. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik II (1x10 ⁻² M) etkisi.....	129
Tablo 4. 48. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik II (1x10 ⁻⁵ M) etkisi.....	130
Tablo 4. 49. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik III (1x10 ⁻² M) etkisi	131
Tablo 4. 50. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik III (1x10 ⁻⁵ M) etkisi	131
Tablo 4. 51. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik IV (1x10 ⁻² M) etkisi	132
Tablo 4. 52. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik IV (1x10 ⁻⁵ M) etkisi	132
Tablo 4. 53. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik V (1x10 ⁻² M) etkisi	133
Tablo 4. 54. SDeS/Na ₂ SO ₄ /Dekanöl/H ₂ O/MA sisteminde Bileşik V (1x10 ⁻⁵ M) etkisi	133

1. GİRİŞ

Sıvı kristaller, ilk olarak 1850’li yıllarda keşfedilmiş ve önemi yıllar içinde daha çok artmış olan, katı faz ile sıvı faz arasında meydana gelen maddelerin özel bir sınıfıdır. Sıvı kristaller benzersiz fiziksel, fizikokimyasal ve yapısal özellikler gösterdikleri için fizik, kimya, biyoloji gibi birçok alanda çok önemli vazgeçilmez maddelerdir. Sıvı kristaller sıvıların akışkanlık davranışlarını gösterdikleri gibi aynı zamanda katıların fiziksel anizotrop özelliklerini de bir arada gösteren kendilerine has pek çok davranışlarıyla hem teknik ve teknolojik uygulama alanlarında (sanayi, bilim, tıp, endüstri v.b.) hem de temel bilim alanında çok büyük bir alan kaplamaktadır (Reinitzer, 1888; Collings, 1990; Shen, 2000; Blinov, 2011). Sıvı kristallerde katı kristallerin sahip olduğu önemli özelliklerin (örn. ferroelektrik etki, piezoelektrik etki vb.) yanı sıra başka maddelerde var olmayan benzersiz özellikler (örn. dairesel dikromizm, elektrohidrodinamik kararsızlık, ‘misafir-ev sahibi’ etkisi vb.) de görülmektedir. Sıvı kristallerin bilim ve teknolojide özellikle canlı sistemlerde önemli ve güncel bir konu olmasının sebebi sahip oldukları bu özelliklerdir. Bir sıvı kristal çeşidi olan miselli sıvı kristal sistemler, hidrofilik (suyu seven) baş ve hidrofobik (suyu sevmeyen) kuyruktan oluşan yüzey etkin maddelerin iki ya da çok bileşenli karışımları ile elde edilmektedir. Yüzey etkin miselli sıvı kristal sistemler, izotrop miselli faz ve anizotrop miselli sıvı kristal fazların birçok türünü ortaya koymaktadır. (Ekwall, 1975; Neto ve Salinas, 2005). Miselli sıvı kristal sistemlerin özellikleri; sistem içindeki maddelerin türüne, cinsine, sayısına, sıcaklığına ve derişimine bağlı olarak farklılık göstermektedir. (Brown, 1975). Bu yüzden miselli sıvı kristal sistemlerin oluşumunda etkisi olan bu faktörlerin incelenmesi sistemin dış etkilerden nasıl etkilendiğini anlayabilmek için oldukça önemlidir (Holmberg, 2001; Olivero vd., 2002).

Miselli sıvı kristaller üzerine bilim dünyasında biyomoleküler (canlı organizma yapılarının büyük bir kısmı miselli sıvı kristal halindedir) çalışmalar, mikrokaleorimetrik ve optik özelliklerin incelenmesi, faz ve molekül yapı parametreleri çalışmaları, difüzyon incelemeleri, viskozimetri ve spektroskopi çalışmaları, bunların yanı sıra farklı karışımlarla elde edilen yeni sıvı kristallerin morfolojik, mezomorfik ve diğer özelliklerinin incelenmesi, örnek niteliğinde sayabileceğimiz çalışmalardan sadece bir kısmıdır (Nesrullajev, 2007). Fakat, miselli sistemler üzerine yapılan bilimsel-araştırma çalışmaları yeterli değildir. Miselli sistemlerin özellikleri gerek canlı sistemler için gerekse sanayi, endüstri, tıp, temel bilimler ve teknoloji gibi birçok

alandan önem içermektedir. Miselli sistemlerin pek çok alanda etkili olması bu sistemlerin daha detaylı bir biçimde incelenmesinin önemini ortaya koymaktadır. Miselli sıvı kristal bileşenlerin uygulama alanlarının belirlenebilmesi için çeşitli izotrop faz ve anizotrop sıvı kristal faz içeren miselli sistemler, geniş sıcaklık ve derişim aralıkları, fiziksel özelliklerinin farklı tür dış etkilere karşı gösterdikleri davranışlarını incelemek gibi konularda araştırmalar yapılması bu sistemlerin tanınması adına oldukça faydalı olacaktır. Bu bilgiler doğrultusunda iki ya da çok bileşenli yüzey etkin malzemelerin bileşimi ile oluşan miselli sistemlerin fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinin araştırılması bilim insanlarının son yüz yılda ilgi odağı haline gelmiştir (Bartolino vd., 1985; Govindaiah, 2016; Li vd., 2016).

Bu özelliklerin yanı sıra miselli sıvı kristal fazlara organik olmayan tuzlar, kiral (optikçe etkin) maddeler, biyomoleküller gibi malzemelerin ilave edilmesi ile yeni tip miselli sıvı kristal fazlar oluşturulabilmektedir. Miselli sıvı kristal sistemler üzerine yapılan çalışmaların özellikle son 30-40 yıllarda olanlar, optikçe etkin maddelerin, miselli sıvı kristal fazların fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri üzerine etkileri oldukça fazla incelenmekte olup ve bu sistemlerin teknik ve teknolojik alanlarda uygunluğu araştırmalarla desteklenmektedir (Dörfler vd., 2001; Nesrullajev ve Altınay, 2020).

Sıvı kristal uygulamaları artık teknolojik uygulamalardan endüstriyel alandaki kullanımlarına kadar hayatımızın her alanında yerini almış durumda ve her geçen gün tıp, kimya, biyoloji, sanayi gibi pek çok sektörde geliştirilen yeni uygulama alanları ile hayatımızdaki önemi gittikçe artmaktadır. Dünyadaki büyük değişim ve gelişim, özellikle görüntüleme ve ekran teknolojisinde hızlanan araştırma çalışmaları bu konuyu önemli bir noktaya taşımıştır. Son yıllarda cep telefonu, monitör, televizyon vb. ekranlara olan ilginin artmasıyla beraber sıvı kristal alanında araştırma ve geliştirme çalışmaları heyecan verici ve geniş bir alan haline gelmiştir. Canlı sistemlerdeki önemi, ilaçların alınımında sağladıkları kolaylıklar nedeniyle de özellikle tıp ve eczacılık alanında da çok büyük bir ilgi görmektedirler.

Son yıllarda dünyada bulaşıcı hastalıklar sebebiyle ölüm vakalarında ciddi bir artış meydana gelmektedir. Bakteri çeşitlerinin bazılarının antibiyotiklere karşı direnç kazanmış olması insan sağlığı üzerinde yüksek oranda tehlike meydana getirmektedir. Araştırmalarda, bakteriyel hastalıkların tedavisi için bakterilere karşı etken madde özelliğı olan Schiff bazlarıyla ilgili birçok çalışma yapılmaktadır (Badwaik vd., 2009).

Schiff bazları ilk defa 1869 yılında Alman Kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiş ve 1937 yılında Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmıştır. Schiff bazları genel olarak karbon azot çift bağı ($C=N$) ile tanımlanır ve primer aminlerin bir aktif karbonil grubuyla (aldehit ya da keton) yoğunlaşması ile meydana gelen azo metin grubu içeren bileşiklerdir (Park vd., 1998). Yoğunlaşma tepkimesi kısaca, içlerinden su ve amonyak gibi küçük molekül yapılarının ayrılması ve iki molekülün birleşmesi olarak tanımlanabilir. Schiff bazları kolaylıkla sentezlenebilmeleri, çeşitli alanlardaki birçok özellikleri, kararlılıkları ile önemli organik moleküller arasında yer almaktadırlar. Schiff bazları; izotrop sistemlerdeki çözücülerini renklendirebilme, UV-Vis spektrumunda ise ışığı şiddetli absorpladıkları için tercih edilmektedirler. Fotonik aletlerde kullanılmaları ve sıvı kristal ekranlarda renklendirmedeki etkileri bu özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Boya molekülü içeren sistemlerde ise boya molekülüne ait absorpsiyon piklerinde; H-bağı, van der Waals etkileşimleri, dipol-dipol etkileşimleri, agregasyon (toplanma) ya da $\pi-\pi^*$ etkileşimlerle birlikte oluşan farklılıklar incelenmiş ve bu etkileşimlerin sıvı kristal fazın türüne göre ve diğer etki eden faktörler ile birlikte dalga boyunda kaymalar ya da absorbans şiddetinde değişiklikler meydana getirdiği gözlemlenmiştir (Khobua vd., 2009; Bendahou vd., 2018).

Schiff bazları boya, ilaç ve plastik gibi pek çok endüstri alanında farklı amaçlarda kullanılmasının yanı sıra sahip oldukları karakteristik biyolojik etkinliklerinden dolayı tıp, kimya ve biyokimya alanında oldukça ilgi odağı haline gelmişlerdir. Schiff bazlarının bazı çeşitlerinin antibakteriyel, antifungal, antikanser, anti-inflamatuvar, antioksidan, antidiyabetik, antitümör ve antiproliferatif aktiviteler olmak üzere geniş bir biyolojik aktivite yelpazesine sahip olduğu bulunmuştur. Bu yüzden birçok önemli ilaç etken maddesinin sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılmakta olup tıbbi ve farmasötik alandaki bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar (Pandeya vd., 1999; Ghanghas vd., 2021). Schiff bazı komplekslerinin her geçen gün daha da artan kanser hastalığına karşı antikanser aktivite göstermiş olmaları sebebiyle tıp dünyasında önemi gittikçe artmakta ve bu bileşiklerin kansere karşı reaktif bir ürün olarak kullanılması yapılan araştırmalar arasındadır (Scovill vd., 1982). Schiff bazları, sahip oldukları antibakteriyel ve kemoterapötik potansiyelleriyle tıp alanında önemli bir çalışma konusu olmuşlardır. Yeni ilaç moleküllerinin keşfedilmelerinde güçlü bir etkiye sahip oldukları için Schiff

bazları ve komplekslerinin DNA etkileşimlerinin incelenmesi önemli bir konudur. Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin endüstride ve biyolojik sistemlerdeki önemi oldukça fazladır. Schiff bazları metal bağlama kapasitelerinden dolayı koordinasyon kimyasında yer alarak biyolojik makromoleküller için model bileşikler oluşturmaları bu alanda büyük öneme sahip olmalarını sağlamaktadır (Calligaris vd., 1972). Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin geçiş metal iyonlarının koordinasyonlarını belirlemede önemli görevleri vardır (Çelik vd., 2002). Schiff bazları ve metal komplekslerin sentezleriyle oluşan bileşiklerde antibakteriyal, analjezik, antifungal, antikanser, anti-inflamatuvar, ülserojenik, iletkenlik gibi özellikler görülmesi Schiff bazları ve metal kompleksleriyle yapılan çalışmalara olan ilgiyi giderek arttırmaktadır (Nirmal vd., 2010).

Farklı türlerdeki Schiff bazlarının yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle incelendiğinde *o*-hidroksi Schiff bazları oldukça ilgi çekmektedir. Schiff bazlarının ve komplekslerinin günlük hayatımızdaki varlığı ve önemi giderek artmaktadır. Son 50 yılda yapılan çalışmalarda birçok Schiff bazının sıvı kristal teknolojisinde kullanılabileceği gözlemlenmiştir. Bazı Schiff bazı komplekslerinin farklı uygulama alanları mevcuttur. Bunlara, antitümör aktivite göstermesiyle platin kompleksleri (Kuduk-Jaworska, 1994), antibakteriyel özellik göstermeleriyle kükürt kompleksleri (Altundas vd., 2010), kemoterapötik (Eger vd., 1990) etkileri, antimikrobiyal özellikleri (Sarı vd., 2003), antialerjik (Temple vd., 1979) özelliklere sahip olması, oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması ile kobalt kompleksleri (Chen vd., 1989), suyun fotolizini katalizlediği için mangan ve rutenyum kompleksleri (Al-Quadawi ve Salman, 2002), katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde kullanılabildikleri için Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları örnek olarak verilebilir. Schiff bazları ve metal kompleksleri ilgili literatürde pek çok çalışma mevcuttur. Schiff bazı komplekslerinin, çoğunlukla endüstriyel, farmakolojik ve biyolojik açıdan önemli oldukları yapılan çalışmalarla desteklenmiştir (Kumar vd., 2009).

Schiff bazları ilaç ya da kauçuk katkı maddeleri üretimlerinde kullanılan organik ara ürünlerdir (Macho vd., 2004). Ayrıca Schiff bazları, boyar madde ve polimer teknolojisinde, roket yakıtı hazırlanmasında, tekstilde, tarımsal ve zirai kullanım alanlarında, plastikte, kozmetikte, ilaç üretiminde, biyolojik olayların açıklanmasında, sıvı kristal teknolojisine kadar ve daha pek çok kullanım ve üretim alanında bu

bileşiklerden yararlanılmaktadır. Yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar devam etmektedir (Birbiçer, 1998; Bal, 2010).

Schiff bazlarının, bitkilerin gelişiminde ve köklerde büyüme hormonu üzerinde etkili oldukları bilinmektedir (Pişkin, 2011). Herbisit özellikleri de mevcuttur (Karaca, 2018). Schiff bazları, diyabet ve AIDS tedavisinde kullanılmaktadır (Karaca, 2018).

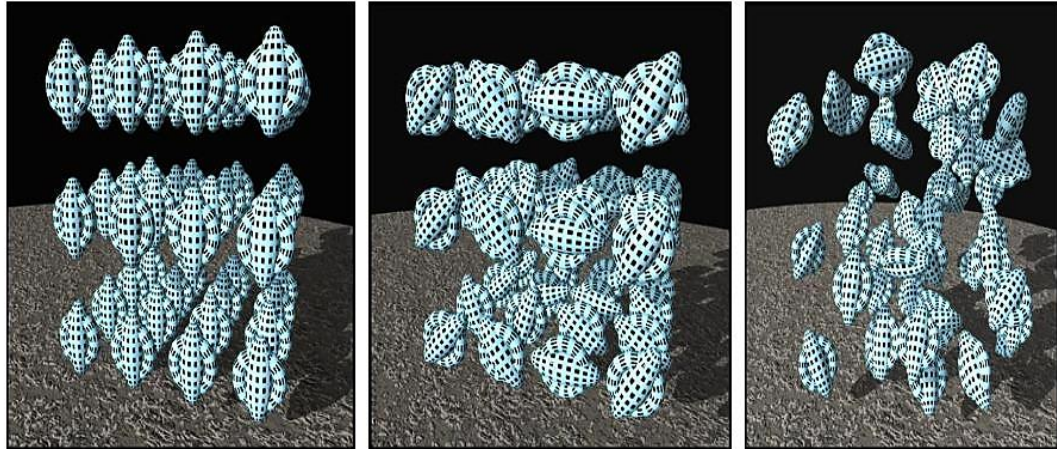
Bu tez çalışmasının amacı; anyonik çift karakterli bir molekül olan sodyum dodesil sülfat (SDeS) ve hekzanol, oktanol ve dekanol gibi farklı karbon sayılarına sahip alkanollerle hazırlanan miselli nematik disk fazlardan, optikçe etkin bir molekül olan R-(-)-Mandelik asit (MA) ile indüklenmiş miselli kolesterik disk oluşturmak ve oluşturulan bu miselli sıvı kristal sistemlerde fazlar tıbbi ve teknolojik uygulamaları ile biyolojik sistemler için çok önemli olan Schiff bazlarının etkilerini POM ve UV-Vis spektroskopisiyle gözlemlemektir. Bu amaçla ilaçların sentezinde önemli bir yeri olan, tekstilden, plastiğe, boyadan, kozmetiğe birçok alanda kullanılan ayrıca başlatıcı olarak fotokimyasal olaylarda bulunan ve optik özellikleri ile de dikkat çeken 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit kullanılmıştır. Geleneksel kondenzasyon tepkimesi ile 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit'in; 2-hidrazinildien-1,2-difeniletan-1-on, 4-metoksibenzilamin, o-toluidin, 4-bromoanilin, 3-floroanilin ile tepkimesinden, karşılık gelen Schiff bazları sentezlenmiş ve bileşiklerin yapıları IR, UV-Vis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve X-ışını spektroskopik teknikleri ile aydınlatılmıştır. SDeS/ Na_2SO_4 /Alkanol/ H_2O sıvı kristal sistemler oluşturulmuş bu sistemin içine optikçe etkin madde olarak R-(-)-MA eklenerek kolesterik disk faz elde edilmeye çalışılmış ve sarmal adım uzunluğu ölçülmüştür. SDeS/ Na_2SO_4 /Alkanol/ H_2O /MA içeren sistemlere Schiff bazları eklenerek meydana gelen etkileşimler ise POM ve UV-Vis spektroskopisi ile belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu tezde sentezlenen kristal yapılar tek kristal X-Işını yöntemiyle incelenmiştir. Bu kristallerinin yapılarının aydınlatılması için gerekli olan veriler Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kristalografi Laboratuvarındaki STOE IPDS-2 (Stoe ve Cie, 2002) kırınım metresi ile toplanmıştır. Moleküllerin yapı çözümleri ise WinGX (Farrugia, 1999) paket programındaki SHELXS-97 (Sheldrick, 2008) yazılımı, yapıların arıtımında ise SHELXL-97 yazılımı kullanılmıştır. Görsel sonuçları elde etmek için ORTEP-3 (Farrugia, 1997) yazılımından yararlanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Sıvı Kristaller

Maddenin dört hali katı, sıvı, gaz ve plazmadır. Sıvı hal ile katı hal arasında maddenin bir hali daha bulunmakta ve bu hal sıvı kristal faz olarak adlandırılmaktadır. Sıvı kristal faz hem katıların hem de sıvıların belirli özelliklerini taşıyan özel bir fazdır. Sıvı kristaller katıların sahip olduğu yönelim ya da sıvıların sahip olduğu akışkanlık özelliğini sergileyebilirler. Katı fazdaki moleküller hem konumsal hem de yönelimsel düzene sahiptir. Katı faz, sıvı faza dönüştüğünde ise moleküller istedikleri gibi hareket etmekte ve bu iki düzen de tamamen ortadan kalkmaktadır. Fakat katı, sıvı faza dönüşmeden önce yönelimsel düzenin kaldığı ancak konumsal düzenin ortadan kalktığı sıvı kristal faza geçiş yapabilir. Sıvı kristal fazdaki moleküllerin hareketleri sıvılardaki gibi serbest olmasına rağmen yönelimleri katı fazdaki gibi mükemmel olmasa da belirli bir doğrultuda görülmektedir. Bu özellikler sonucunda bu fazdan maddenin yeni bir ara hali olarak kabul edilir.



KATI

SIVI KRİSTAL

SIVI

Şekil 2. 1. Katı, sıvı kristal ve sıvı yapıların gösterimi

Bir sıvı kristalin katılara mı yoksa sıvılara mı daha yakın olduğu tartışılabilir. Bunu şu şekilde açıklayabiliriz, bir katıyı sıvı kristale erittiğimizde sahip olduğu düzenin büyük bir kısmını kaybeder ancak yine de bir sıvıdan biraz daha fazla olan bir düzene sahip olur. İşte bu az miktardaki düzenin bozulmasıyla sıvı faza geçiş meydana gelir. Dolayısıyla sıvılar az miktarda düzenle sıvı kristalle aynı özelliğe sahip olurlar. Aynı zamanda sıvı kristaller çok küçük bir ısı alışverişi ile sıvı faza geçiş yapabilirler. Sıvı kristal fazdan sıvıya geçişte gerekli olan bu ısı, katıdan sıvı kristale geçişte gerekli

olan ısıdan çok daha küçük olduğundan sıvı kristalin sıvılara daha yakın oluşunu söyleyebiliriz. Örnek olarak kolesterol miristatın için katıdan sıvı kristale geçiş için gerekli olan ısı 65 kalori/gram iken sıvı kristalden sıvıya geçiş için gerekli olan ısı 7 kalori/gram'dır (Collings, 2002).

Bir sıvı kristal molekülün içindeki etileşimler zayıftır dolayısıyla dış etkilere çok daha kolay şekilde etkilenirler. Bu özelliklerinden faydalanılarak sıcaklık, basınç, elektrik ve manyetik alan gibi dış etkileri izlemek amacıyla çeşitli sensör tiplerinde rahatlıkla tercih edilebilirler (Köysal, 2007).

Sıvı kristaller miselli ve termotropik sıvı kristaller olarak iki sınıfa ayrılırlar. Termotropik sıvı kristaller sıcaklığın değişimine bağlı olarak faz geçişi sergilemektedirler. Miselli sıvı kristaller ise hem sıcaklığın hem de derişimin değişimine bağlı olarak faz geçişi sergilerler. Yapı birimleri; termotropik sıvı kristallerde moleküllerden, miselli sıvı kristallerde ise misellerden oluşmaktadır.

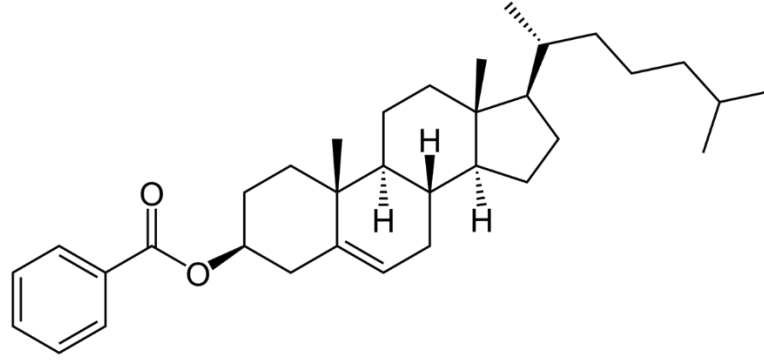
Günlük yaşamımızda etrafımızda var olan deterjanlar, tıpta kullanılan bazı ilaçlar, laptop ve göstergeler gibi birçok madde sentetik miselli sıvı kristallere örnek olarak verilebilir. Bunun yanı sıra miselli sıvı kristaller insan vücudunda, fosfolipitlerin suda çözünmesi ile hücre zarlarında, epidermis tabakasının tabakalarında, hücre zarında, ilkel plazma kütlelerinde, düz ve çizgili kasların yapısında doğal sıvı kristal yapılar bulunmaktadır. Bilim insanlarının yaptığı çalışmalara göre insan beyninin yapısında da sıvı kristaller bulunmaktadır. DNA, örümcek ağı, böcek kanatları da doğal yapısında sıvı kristal bulunan maddelere örnek olarak verilebilir. Miselli sıvı kristaller tıpta da sıklıkla kullanılmaktadır. Oral yoldan alınan bir ilaç vücudun uygun bölgesine gider. Sıvı kristal burada bozunur ve ilaç serbest hale geçer. Hastalıkların teşhislerinde de 1960'lı yıllardan bu yana sıvı kristaller tercih edilmektedir. Sağlık sektöründe akciğer kanseri teşhisinde, damar hastalıklarında, kanser hücrelerinin yerlerinin belirlenmesinde, safra taşı rahatsızlıklarında sıvı kristallerin oldukça önemli bir yeri vardır (Gündüz ve Karapınar, 1992).

Sıvı kristaller bilim ve mühendislik alanlarının dışında cihaz teknolojilerinde de oldukça tercih edilmektedirler. Sıvı kristal görüntüleme sistemleri sıvı kristal teknolojisinin en çok kullanılan uygulama alanıdır. Bu sistemle hesap makineleri, bilgisayar ve televizyon ekranları yapılmaktadır. Bu teknolojilerde sıvı kristaller ekranların düşük güç tüketimine, mini boyuttaki karışık devre elemanları ile uyum

içinde çalışabilmelerine, ağırlıklarının azalmasına olanak sağlamıştır. Işığın farklı dalga boylarında sahip olduğu seçici yansıtma özelliğinden yararlanılarak kiral nematik sıvı kristaller termometrelerde ve tıp, kimya, biyoloji gibi birçok bilim dalında ayırma yöntemi olan kromatografi de kullanılmaktadır. Araştırmacılar sıvı kristaller üzerinde çok daha farklı alanlarda kullanılabilecek dikkat çekici çalışmalar yapmaktadır. Bu alanlar sıvı kristallerin sahip olduğu güçlü elektro-optik, manyeto-optik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu alandaki çalışmalar, çözünürlüğü yüksek renkli görüntü cihazlarının yapımında sıvı kristallerin kullanımının önemini daha da arttırmıştır. Bu çalışmalar tıbbi görüntülemede kullanılan cihazları, sensörleri, spektrometreler gibi biyomedikal uygulamaların yer aldığı araştırmaları içermektedir (Woltman vd., 2007). Sahip olduğu bu geniş çaplı özellikler sıvı kristallerin önemini bir kat daha arttırmıştır ve bu durum sıvı kristallerin yakın gelecekteki teknolojik uygulamalardaki yerini daha da güçlendirmiştir.

2.2. Sıvı Kristallerin Tarihçesi

Bilim dünyasının sıvı kristallerle ilk tanışması günümüzden yaklaşık iki asır öncesine dayanmaktadır. İlk zamanlar ne olduğu tam olarak anlaşılamamış ve bu sayede birçok araştırmaya ve çalışmaya konu olmuştur. 1850-1888 yılları arasında kimya, fizik, biyoloji gibi değişik alanlardaki pek çok araştırmacı, bazı maddelerin erime noktalarına yakın yerlerdeki sıcaklıklarda farklı davranışlar gösterdiklerini keşfederek bu maddelerin optiksel özelliklerinin sıcaklıkla değişimini araştırmışlardır. 1850 yıllarında Virchow, Mettenheimer ve Valentin, yaptıkları çalışmalarda sinir lifini suyun içine bıraktıklarında oluşan akışkanlığı inceleyip suyun polarize ışığa maruz bırakıldığında farklı davranışlar sergilediğini gözlemlemişlerdir. 1877 yıllarında ısıtıcılı polarize mikroskobu ilk kez kullanan Otto Lehman ise maddelerin soğutulduklarında şeffaf sıvı halden kristal hale geçerken bulanık bir ara faz sergilediğini görmüş fakat bunun bir hata olduğunu düşünmüştür (Emek, 2007). Yapılan çalışmalar sonucunda ne olduğu tam olarak bulunamayan bu ara faz, ilk kez 1888 yıllarında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer'in havuçtan özütlediği termotropik kolesterik yapılı küçük bir molekül üzerinde yaptığı araştırmada anlaşılmıştır.



Şekil 2. 2. İlk keşfedilen sıvı kristal bileşiği kolesterol benzoat'ın kimyasal formülü

Aslında Reinitzer havuçtan kolesterolü ekstrakte ederek kimyasal formülünü belirlemeyi ve birçok hayvan hücresinde görülen kolesterolün, bitkilerde olduğu gibi tamamen aynı yapıda olup olmadığına açıklık getirmeyi amaçlıyordu. Fakat kolesterolün biyolojik etkileri üzerine yaptığı bu çalışmada kolesterol benzoatın eridiğinde renklenmenin olduğunu ve bu maddenin 145,5 °C'ye ısıtıldığında bulanık bir sıvıya dönüşürken sıcaklık 178,5 °C'ye getirildiğinde ise bulanıklığın ortadan kalkarak berrak bir sıvıya dönüşerek iki farklı erime noktası olduğunu gözlemlemiştir. Daha sonra bu maddenin soğutulması ile aynı renk etkisinin tekrarlandığını görmüştür. Bugün Reinitzer'ın bahsettiği bu renk etkisinin kolesterolik veya kiral nematik sıvı kristal fazdan kaynaklandığı bilinmektedir. Reinitzer'ın gözlemlerini Alman fizikçi Otto Lehman ile paylaşmasıyla Lehman kendi geliştirdiği polarize mikroskop altında bu maddeyi incelediğinde sıvı gibi aktığını ve kristal gibi optik özelliklere sahip olduğunu belirterek bu yeni maddeyi sıvı kristal olarak adlandırmıştır.

Lehmann polarize mikroskop altında yaptığı çalışmaların ardından 1889'da kristallerin yumuşak olabileceğini, görüntünün sıvı olarak adlandırılabilirliğini söylemiştir. Bu keşif tabii ki termal etki ile ısıtıldığında izotrop sıvı ya da soğutulduğunda kristal olarak şekillenen ve bugün termotropik sıvı kristaller olarak adlandırdığımız sınıf ile başlamıştır. Reinitzer'ın keşfinden önce Planar, Raymann ve Lobisch tarafından miselli sıvı kristallerde optiksel çift kırıcılık ve anizotropi gözlemlenmişti. Fakat gözlemlerinde gördüklerinin önemini fark edememişlerdi. 1834-1861 yılları arasında Mettenheimer, Valentin ve Virchow'un miyelin, kompleks lipoprotein gibi bazı biyolojik örneklerden alınan sinir dokuları ile yapmış oldukları çalışmalarda benzer gözlemler yapılmış olsa da bu gözlemler sıvı kristallerin keşfi olarak kabul edilmez.

1907’de Lehmann tüm sıvı kristallerin aynı yapıda olmadığını ve iki farklı fazı içerdiğini yapmış olduğu çalışmalarda göstermiştir. Bu fazlar smektik A ve kolesterik fazlardır. O yıllarda sıvı kristal özellik gösteren maddelerin artan sayısına rağmen sıvı kristaller dünya genelinde maddenin yeni bir hali olarak kabul edilmemiştir. Lehmann ve Schenk arasında sıvı kristallerin kolloidal süspansiyonlar olduğu ve bu fazın izotrop sıvı ile katı kristal arasında yeni bir hal olduğu konusunda fikir ayrılıkları olmuştur. Nernst ise sıvı kristallerin yeni bir hal olduğuna katılmıyor tautomerlerin bir karışımı olduğunu savunuyordu (Kap, 2012).

1922 yılında G. Friedel yaptığı çalışmada sıvı kristallerin yapı ve bileşimlerini polarize mikroskopta incelemiş ve onları nematik, smektik ve kolesterik olarak ilk defa gruplandırılmıştır (Collings ve Hird, 2001).

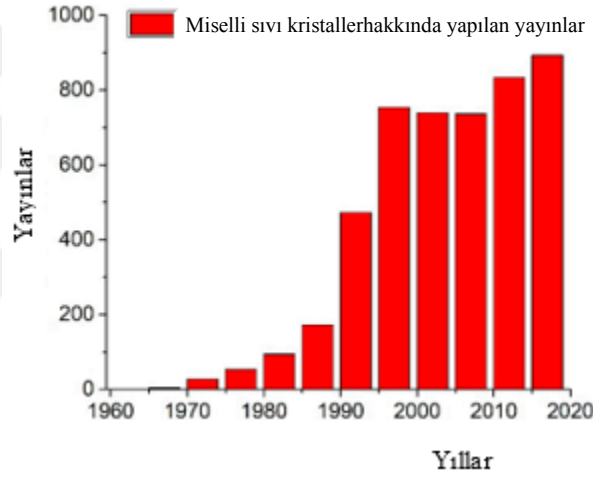
1933 yılında Faraday doymuş asit tuzlarının farklı bileşenleri için çizilmiş olan faz diyagramları sıcaklık veya su bileşenlerinin değişimi ile farklı fazların varlığını açıklamış ve miselli sıvı kristaller hakkında bilgiler bu süreçte ilerlemiştir. Yine bu yıllarda Mc Bain adlı bilim adamı bazı yüzey etkin/su temelli ikili ve üçlü sistemlerin faz diyagramlarını aydınlatmıştır.

1960’larda Maier ve Saupe’nin yaptığı çalışmada nematik fazın alan teorisi ele alınmış ve düzen parametresine, moleküller arasında var olan etkileşim olarak London kuvvetlerine odaklanılmıştır. 1962 yılında Saupe ve Englert, yaptıkları çalışmada ilk defa sıvı kristallerde benzenin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunu incelemiştir. Flautt ve Lawson da yaptıkları çalışmada sodyum desil sülfat temelli dörtlü sistemler üzerine çalışarak ilk adımı atmış ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile miselli sıvı kristal araştırmalarına temel oluşturmuşlardır. Yine bu yıllarda yapılan X-ışını çalışmaları ile özellikle smektik sıvı kristaller hakkında üst düzeyde bilgiler elde edilmiştir (Goodby vd., 2001).

1968’de sıvı kristallerin görüntüleme teknolojilerinde kullanılması gündeme gelmiştir. 1970’te sıvı kristallerin elektro-optiksel görüntülemeye kullanılabilir olduğu, 1980’lerin sonuna gelindiğinde ise tam renkli sıvı kristal teknolojisinin kullanılması mümkün olmuştur. Meyer ve Clark tarafından bu alandaki çalışmalara devam edilerek yüzey kararlı ferroelektrik sıvı kristal cihazların gelişimi sağlanmıştır. 1977 yılında Chandrasekhar ve arkadaşları tarafından disk şekilli sıvı kristaller keşfedilmiştir. 1973’ten sonra Seeling ve Smith’in biyolojik zar yapıları üzerine

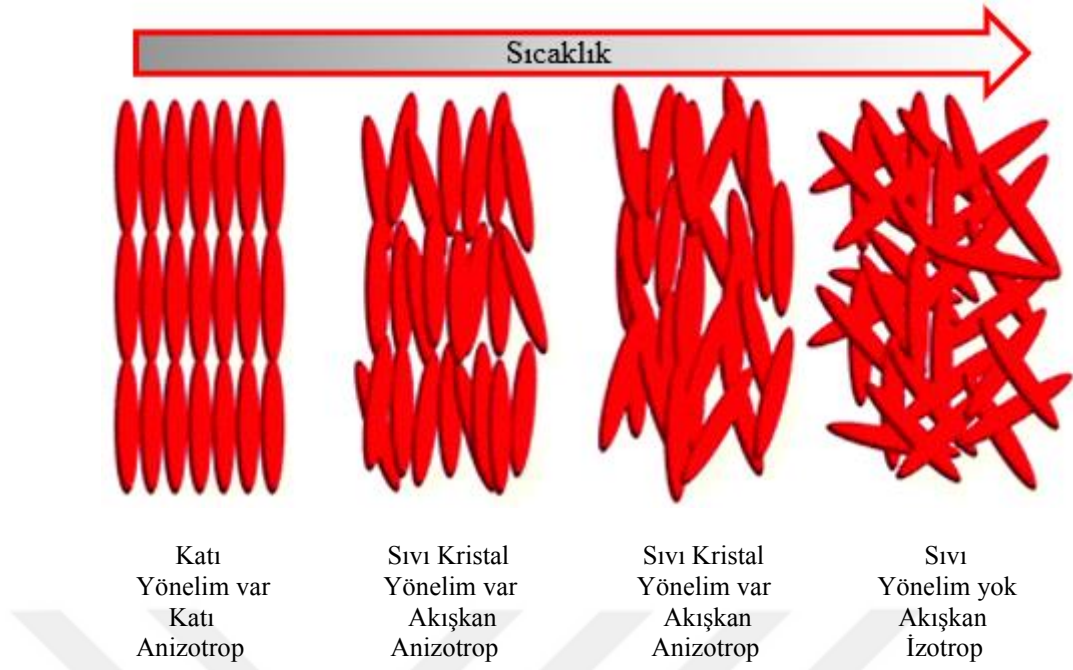
incelemeleri ile miselli sıvı kristaller üzerine yapılan araştırmalar genişlemiştir (Stegemeyer, 1994; Altınay, 2020).

Sıvı kristal fazın on dokuzuncu yüzyılın sonlarından yirminci yüzyılın başlarına kadar geçen zamanda bilim adamları tarafından açıklanmasında oldukça zorluklar çekilse de yapılan birçok deneyden ve çalışmadan sonra sıvı kristal durumun artık açıklık kazanmaya başlaması sağlanabilmiştir. Ayrıca dünya çapında bir katılımıla Sıvı Kristal Enstitüsü'nün kurulmuş olması ve ilk Uluslararası Sıvı Kristal Kongresi'nin düzenlenmesi de bu gelişime büyük katkı sağlamıştır. Miselli sıvı kristallerin biyolojik sistemlerdeki öneminin giderek artmasıyla birlikte bu konudaki çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Miselli sıvı kristaller hakkında yapılan yayınların yıllar içindeki dağılımı Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2. 3. Miselli sıvı kristaller hakkındaki yayınların yıllara göre sayısı

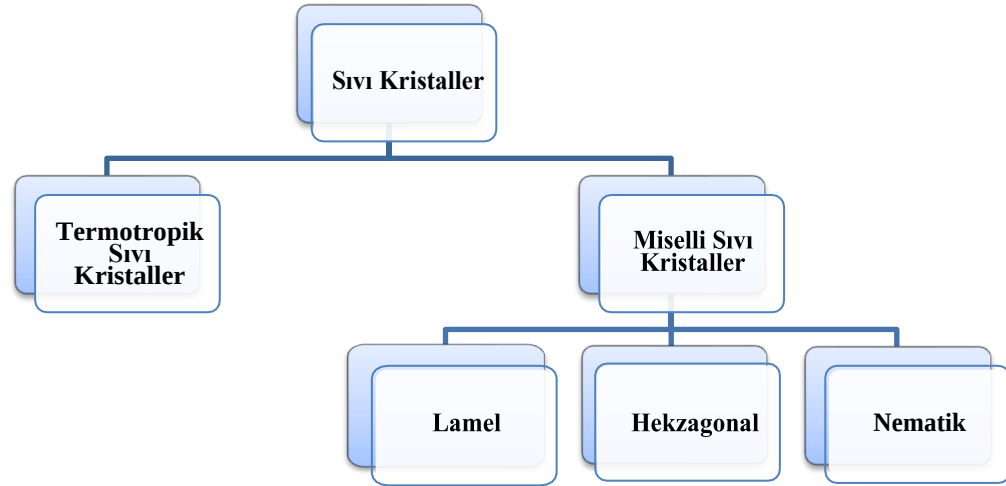
Sıvı kristaller çift kırınım gibi farklı optik özellikleri olan sıvı kristallerin bazı farklı tipleri vardır. Polarize mikroskopta bir sıvı kristal madde farklı yapılarda görülebilir. Bu yapılar sıvı kristalin farklı yönelmesinin sonucudur. Maddenin katı fazdan sıvı kristal faza geçiş yaptığı sıcaklığa 'erime sıcaklığı' sıvı kristal fazdan sıvı faza geçiş yaptığı sıcaklığa ise 'izotrop sıcaklık' denilmektedir. Genelde viskoz halde bulunan sıvı kristal maddeler, sıcaklıkla beraber saydam hale gelip sıvı fazına geçiş yaparlar. Moleküllerin karakteristik yönelimleri Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2. 4. Katı kristal ile izotrop sıvı faz arasındaki sıcaklığa bağlı geçiş

2.3. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması ve Fazları

Sıvı kristaller; termotropik ve miselli sıvı kristaller olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Termotropik sıvı kristallerin faz geçişi sadece sıcaklığa bağlıyken miselli sıvı kristallerin faz geçişi hem sıcaklığa hem de derişime bağlıdır (Şekil 2.5).



Şekil 2. 5. Sıvı kristallerin sınıflandırılması

2.3.1. Termotropik Sıvı Kristaller

Yüzlerce organik bileşik sıcaklığın etkisi altında sıvı kristal özellik göstermektedir bunlara termotropik sıvı kristaller denir. Termotropik sıvı kristaller belirli sıcaklık aralığında meydana gelen tek bileşenli sistemlerdir. En küçük birimi

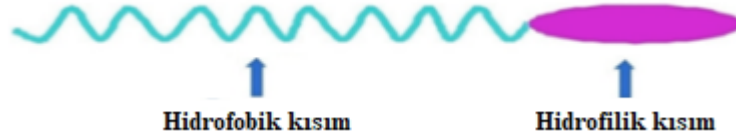
molekül olduğundan ‘moleküler sıvı kristaller’ olarak da adlandırılırlar. Termotropik sıvı kristaller genel olarak smektik, nematik ve diskotik faz gösterirler. Eğer bu yapılara optikçe etkin madde eklenirse kolesterik ve mavi fazlar da gözlemlenebilir. Kolesterik faz ile mavi fazı ayıran sarmal adım uzunluğudur (Scherowsky ve Chen, 1994). Uzun aralıkta moleküllerin aynı yönde yönlendiği katı kristal ısıtıldığında ortadan kalkmaya başlayan düzen sıvı kristallerde ise korunmaktadır. Korunan düzende ortam hem akışkan hem de anizotrop özellik göstermektedir. Akışkanın kuvvetli çift kırıcı özellikte olduğu ise çapraz polarizörler arasında incelendiğinde gözlenmektedir. Bunun sonucu olarak da sıvı kristal madde POM altında incelendiğinde farklı desenler gözlemlenmektedir. Ayrıca çift kırınım özelliği, optik cihazlarda sıvı kristal maddelerin kullanılmalarına imkân sağlamaktadır (Saupe, 1974). Isıtma işleminin devam edilmesiyle simetri ve yönlenme düzeninin ortadan kalkması ile madde tümüyle normal sıvı karaktere ulaşmış olur. Bu sebepten dolayı sıvı kristal özellik gösteren bir madde ısıtıldığında erime noktasında kristal yapısı bozularak bulanık bir sıvıya dönüşmektedir. Sıcaklığın daha da artırılması ile birlikte izotrop sıcaklık olarak adlandırılan ikinci bir faz geçiş noktasına ulaşır. Bu noktada ise artık akışkan berrak görünümlü bir sıvı kimliği kazanır. Sıvı kristal fazın termodinamik olarak kararlı olduğu sıcaklık bölgesini erime ve izotrop sıcaklıkları tanımlamaktadır (Woltmann vd, 2007).

2.3.2. Miselli sıvı kristaller

Miselli sıvı kristal fazın oluşumunda etkili olan faktörler; çözücünün cinsi, karışımı oluşturan bileşiklerin sayısı, türü, derişim ve sıcaklıktır. Bu sistemleri termotroplardan ayıran tek fark, sadece belli bir sıcaklık aralığında değil; aynı zamanda belli bir derişim aralığında da sıvı kristal özellik göstermeleridir. Miselli sıvı kristaller, yüzey etkin madde (surfaktan), emülsiyon ve biyoloji çalışmalarında büyük önem taşır. Özellikle canlıların hücre zarındaki lipidlerin miselli yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Bu yüzden miselli sıvı kristaller canlılar açısından büyük öneme sahiptir (Eser, 2006).

Miselli sıvı kristal oluşumu için yüzey etkin molekül ve hidrofilik çözücü olmak üzere en az iki bileşen gerekmektedir. Miselli sıvı kristal fazın oluşumu çözücü ve derişime bağlıdır. Yüzey etkin molekülün derişiminin değişmesiyle küre, çubuk, disk şekilli düzenlenmeler meydana gelmektedir. Miseller farklı boyutlarda oluşmasına rağmen genel olarak misel yarıçapı hidrokarbon zincirinin uzunluğunun iki katı kadar

olmaktadır. Miselli sıvı kristal oluşturan yüzey etkin moleküller belirli oranlarda uygun bir çözücüyle (su) temas ettikleri zaman uç gruplar (hidrofil gruplar) su içinde çözünür suda çözünmeyen hidrokarbon kısımları (hidrofob-suyu sevmeyen) ise sudan uzaklaşarak kendi aralarında toplanır.

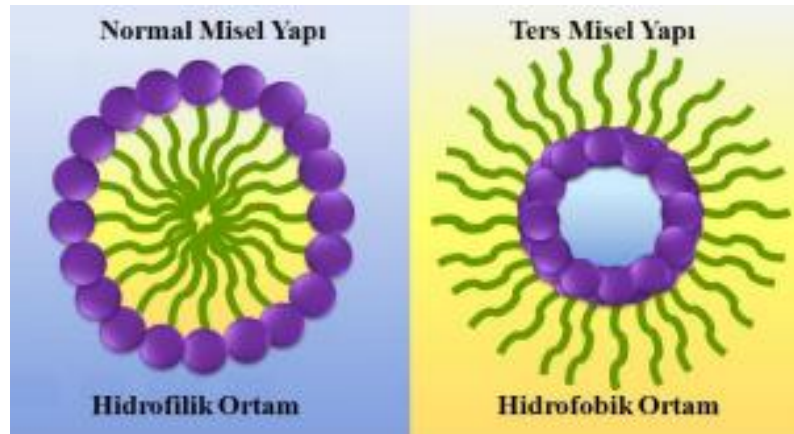


Şekil 2. 6. Bir yüzey etkin molekülünün temsili gösterimi

Çözücü miktarına bağlı olarak misellerin oluşturdukları anizotrop sıvılara miselli sıvı kristaller denir. Bu yapının en küçük birimi miseldir. Uç kısımların çözünmesi ve su içinde çözünmeyen hidrokarbon kısımların su tarafından itilerek bir arada toplanmaları sonucu ortaya çıkan yapıya ‘misel’ denir. Yani miseller çözelti ortamında polar karakterli çözücünden uzaklaşmak isteyen polar olmayan grupların bir arada kümeleşmesi ve polar karakterli kısımların polar çözücüyle etkileşerek apolar kümeleri çevirmesiyle oluşur. Miseller kritik misel derişiminin altında kararlıdır. Polar çözücü miktarının az olduğu durumlarda polar grupların kümeleştiği ve apolar gruplar tarafından sarıldığı ters miseller gözlenmektedir. Bu misellerin iç kısmı çözücü ile dolmuştur. İki türlü misel oluşabilir:

a. Normal Misel: Miselin dış kısmına hidrofil gruplar yönelirken miselin iç kısmını ise hidrofob kısımlar doldurur.

b. Ters Misel: Hidrofil gruplar miselin içinde hapsedtikleri su çevresinde kümeleşirken suyu sevmeyen hidrofob kısımlar ise dışa doğru yönelir.



Şekil 2. 7. Normal misel ve ters misel yapıları

Sıvı kristaller genel olarak dört uygulama alanına sahiptirler: deterjanlar, gıda endüstrisi, tıp teknolojisi ve petrol endüstrisi. Evde kullandığımız sabun miselli sıvı kristal davranışını gözlemleyebileceğimiz bir maddedir. Kir ve yağların yüzeyden uzaklaştırılmasında sabunlar, tek başına suyun kullanımına göre çok daha iyidirler. Bunun temel sebebi misellerin içindeki yapıların suda çözünmeyen apolar maddeleri çözme yeteneğine sahip olmasıdır. Böylece sabunlar suyun daha fazla çözücü davranış göstermesine yardım etmiş olur. Molekölün baş kısmı yüzeyde kalma eğilimindeyken hidrokarbon kuyruklar sudan uzak kalmaya çalışır, böylece suyun yüzey gerilimini azaltarak içine daha fazla madde girmesine izin verip kir ve yağları çözerler. Sabunluklarda biriken sabun-su karışımları miselli faza bir örnek olarak verilebilir. Gıda endüstrisi emülsifer (gıda emülsiyon oluşturucu) olarak miselli sıvı kristallerin aktif kullanıcılarından biridir. Bu bileşiklerin ilave edilmesi doku, renk, tat vericilik veya viskoziteyi korumayı sağlamaktadır. Tıp alanında da bir miselli sıvı kristalle bir ilacı kaplayarak sindirim sisteminin korunması sağlanabilir. İlaç oral yolla alınıp vücut içinde uygun yere ulaştığında sıvı kristal yapı parçalanır ve ilaç ortaya çıkar. Öte yandan birçok madde miselli sıvı kristal içinde daha fazla çözünmektedir. Örneğin bazı ilaçlar kanda yeterli miktarda çözünmezken küçük miktarda yüzey etkin malzemenin kana ilavesi ile çözünme daha olası bir hale getirebilir ve ilacın vücutta daha etkili bir şekilde iletilmesi sağlanabilir. Yüzey etkin moleküller hem polar hem apolar maddeleri çözebilmeleri sebebiyle bir su karışımı ve bir yüzey etkin bileşik, petrol kuyusu içinde kalan petrolü çıkartmak için kullanılabilir (Rendeci, 2002).

DNA ve RNA çözeltilerde miselli sıvı kristal yapıdadırlar. DNA molekülleri negatif ve büyük optiksel anizotropiye sahiptir. Hatta çözelti yokken de termotropik sıvı kristallerdir (Zanchetta, 2008). Polisakkaritler de çözeltilerde sıvı kristal oluştururlar. En bilinenleri nişasta, glikojen, selüloz ve kitindir. Miselli sıvı kristallerin yapıları biyolojik sistemlerin yapılarına çok benzemektedir. Canlı sistemlerin molekülleri ağırlıklı olarak miselli sıvı kristal özelliği göstermektedirler. Miselli sıvı kristal sistemler biyolojik açıdan meydana gelen süreçlerin araştırılması için model sistemler olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Sonuç olarak miselli sıvı kristaller kendi bütününi oluşturan moleküllerin benzersiz özelliklerini yansıttığından bilim ve teknoloji açısından büyük bir ilgi görmektedirler (Pershan, 1982).

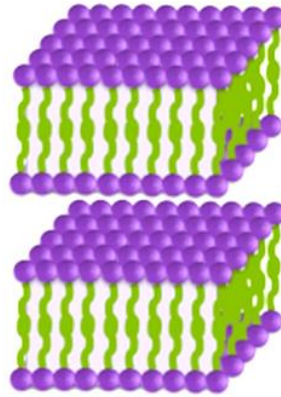
Miselli sıvı kristallerin bileşimi bir veya iki yüzey etkin madde, polar bir çözücü ve yağdan meydana gelmektedir. Miselli sıvı kristallerin farklı derecelerde konumsal düzenlerinin yanı sıra uzun aralıklı yönelme düzenleri de vardır. Miselli sıvı kristallerin içindeki yüzey etkin maddeler onların anizotrop özellik göstermesine sebep olurlar. Anizotropi, ölçüldüğü yöne bağlı olarak maddenin fiziksel özelliklerinin değişmesi demektir. Doğadaki veya canlı yapısındaki bazı maddelerin üzerine ışın gönderildiğinde gelen ışınların polarizasyon düzlemi çevirirler. Anizotrop özelliğe sahip bir maddeye ışın demeti gönderildiğinde aydınlık alanlar polarize ışığın düzlemine paralel giden ışınlar, karanlık alanlar ise dik gelen ışınlardır. Sıvı kristaller sahip oldukları anizotropi sayesinde polarize ışık altında renkli görülmektedirler.

Çözeltide misellerin oluşmaya başladığı en düşük derişim, kritik misel derişimi (CMC) olarak bilinir. CMC, miselli sistemler için karakteristik ve çok önemli bir derişimdir. CMC bölgesinde, karışık miselli sıvı kristal sistemlerin basınç, elektriksel iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi, ışık saçılması gibi fiziksel özellikleri değişmektedir (Nesrullajev, 2007). Moleküller düzensiz olduğunda toplanma meydana gelmez. CMC değerinde yüzey etkin moleküller kendiliğinden düzenlenirler. Kolloidal büyüklükte moleküller toplanma gösterirler ve birleşik miseller olarak adlandırılırlar. Fakat çözelti henüz sıvı kristal davranışı göstermez ve bunlara izotrop miselli çözelti denir. Derişim arttırılırsa miselli özel yapılar, üç boyutlu yapısal düzende görünür ve artık çözelti anizotrop özellik göstermeye başlar. Sadece bu durumda miselli çözeltiler sıvı kristal davranışı gösterir. Misel toplanması, yüzey etkin maddenin kimyasal bileşimine, toplanma şekline, sıcaklığa ve derişime bağlı olarak monomerlerin çok fazla sayısı ile gerçekleşir. Ayrıca miseller Kraft sıcaklığı (TK) denilen misellerin oluşması için gerekli olan minimum sıcaklıkta oluşmaya başlarlar. Misellerin toplanması karmaşık bir işlemin sonucudur ve hidrofobik etki diye adlandırılır. Bu etki, su ile polar olmayan yüzey etkin maddeler arasındaki etkileşimi anlatır. Polar olmayan yüzey etkin maddelerin suda çözünmediği ve genellikle çözünürlüklerinin çok az miktarda olduğu iyi bilinir. İşlemin termodinamik analizi, oda sıcaklığında suda hidrokarbonun tutulduğunu, artan entropi ile birleşmenin olduğunu, sıfır entalpide ise bu olayın azaldığını ve yüksek pozitif serbest enerji değeri olduğunu gösterir. Polar olmayan çözeltilerde miselleşme işlemi, CMC değerinde başlamaz. Misellerin sayısı polar çözücülerde şekillenen normal misellerden oldukça azdır (Burducea, 2004).

Belirli derişim aralığı içinde miselli sıvı kristaller farklı fazlar gösterirler: Lamel Faz (L_α), Hekzagonal Faz (H_α), Nematik Faz (N), Kolesterolik Faz (Ch)

2.3.2.1. Lamel faz (L_α)

Lamel fazda yüzey etkin molekülün hidrokarbon kısımları bir arada, baş grupları da su içine yönelerek sonsuz büyüklükte tabaka oluşturur. Tabakalar birbirinden su ile ayrılırlar, aralarındaki uzaklıklar eşittir, yapraklı faz olarak da isimlendirilir. Lamel fazın yapısı L harfi lameli, α ise hidrokarbon zincirinin faz içinde esnek olduğunu ifade eder (Şekil 2.8). Visköz bir sıvı görünümünde olan lamel fazın polarize mikroskopta incelenmesinde ‘coarse mosaic’ (yonca yapraklı şekiller) ya da ‘oily streak’ (yağımsı çizgiler) göze çarpar (Rosevear, 1954). Lamel fazda yüzey etkin molekülün derişimi arttıkça tabakaların kalınlığının arttığı, aralarındaki su kalınlığının ise azaldığı X-ışınları çalışmalarından elde edilen sonuçlardır. 1984 yılında yapılan küçük açı X-ışınları çalışmasında lamel fazın tabakalarının sonsuz büyüklükte olduğu ifadesi yerini tabakaların süresiz olduğu ifadesine bırakmıştır (Holmes ve Charvolin, 1984).



Şekil 2. 8. Lamel fazın yapısı

2.3.2.2. Hekzagonal Faz (H_α)

Hekzagonal faz, hekzagonalı temsil eden H harfi ve hidrokarbon zincirinin faz içinde esnek olduğunu ifade eden α harfi kullanılarak ‘ H_α ’ şeklinde gösterilir. Hekzagonal sıvı kristaller, iki boyutlu düzenlenmeye sürekli sahip olmayan sistemler olup çubuksu misellerin bir araya gelmesi sonucunda oluşurlar. Derişim artırıldığı zaman silindir şeklindeki miseller genellikle hekzagonal düzene girerler. Çubuksu miseller genellikle merkezdeki yapının etrafına 6 çubuksu yapının hekzagonal şekilde dizilmesiyle oluşmaktadır (Şekil 2.9). Yüzey etkin malzemenin miktarının daha fazla artırılmasıyla hekzagonal yapılar oluşmaktadır. Bu faz orta sabun fazı (middle soap

phase) olarak da isimlendirilir. Tek bir çubuğun büyütülerek incelenmesinden, misel yüzeyin hidrofilik başlardan oluştuğu görülür. Hidrofobik kuyruklar ise misel içinde izoledir. Hekzagonal fazda hidrokarbon zincirleri ve baş gruplar bir arada toplanarak silindirleri oluştururlar. Birbirlerinden su tabakasıyla ayrılan silindirler sonsuz uzunluktadır. Bu yapı kendini optik ekseninde dik yönde tekrarlar. Hekzagonal faz, bazı sıvı kristal sistemlerde ya lamel fazın su miktarı artırılarak ya da lamel fazın sıcaklığı artırılarak hazırlanır. Baş gruplar silindirlerin yüzeyini, hidrofobik kısımlar ise silindirlerin içini doldurur. Dış kısım apolar olduğunda normal hekzagonal dizilimin tersi bir dizilim gözlenmekte olup yapı ters hekzagonal faz olarak adlandırılmaktadır. Hekzagonal sıvı kristal fazda, yapılar arasındaki boşluk, 2-5 nm aralığında su miktarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Hekzagonal sıvı kristal fazda lamellar sıvı kristal faz gibi anizotropi özelliğine sahip olmakla beraber POM ile incelendiğinde yelpaze şekline benzer bir yapı gözlemlenmektedir.

Hekzagonal sıvı kristal faz, yüksek miktarda su içermesine rağmen oldukça viskozdur. Ters hekzagonal fazda, hekzagonal düzenlenmiş silindirler arasında oluşan boşlukları hidrokarbon zincirleri doldurmaktadır. Bu silindirlerin çapları ise 1-2 nm aralığında gözlenmektedir (Singh ve Dunmur, 2002).

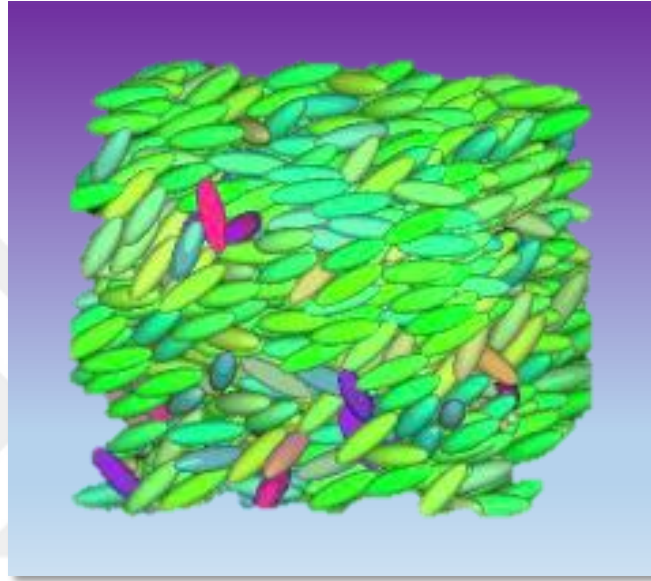


Şekil 2. 9. Hekzagonal fazın yapısı

2.3.2.3. Nematik Faz (N)

Nematik sıvı kristaller, mikroskop altında incelendiklerinde ipliksi bir yapı sergileyen ve bu görüntüsünden dolayı Yunanca iplik anlamına gelen kelimeden türeyen, düzenli bir yerleşimi bulunmayan molekül yapısına sahip, akışkan ve berrak kristallerdir (Şekil. 2.10). Nematik sıvı kristal molekülleri konumsal olarak uzun aralıkta herhangi bir düzene sahip olmamalarına rağmen yönlendirici yönünde

yönelme gösterirler. Moleküller sadece uzun aralıkta yönelimsel düzene sahiptirler ancak konumsal düzenleri yoktur. Düzenin en az olduğu faz olmakla beraber izotrop faza yakındır. İzotrop sıvıdan farkı, molekülleri uzun eksenini boyunca birbirine paralel olacak şekilde kendiliğinden düzenlenmesidir. İzotrop fazdan nematik faza geçiş küçük bir enerji gerektiren birinci dereceden bir geçiştir. Homolog serilerde molekül uzunluğu arttıkça geçiş için gerekli olan enerji de artmaktadır (Acımuş ve Akpınar, 2003).



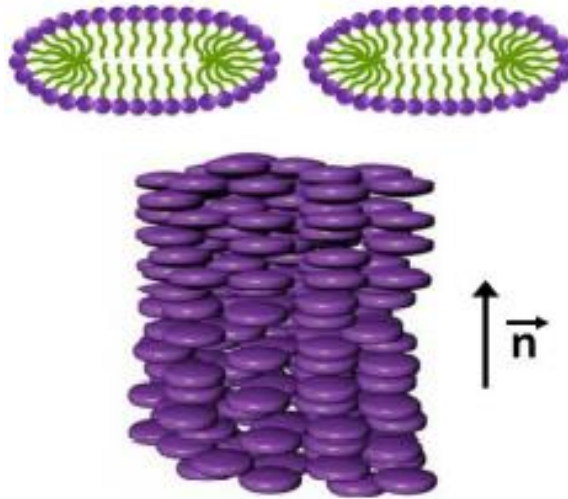
Şekil 2. 10. Nematik fazın yapısı

Çift karakterli molekül ve karşıt iyonun etkileşimi misel boyutunu önemli oranda etkilemektedir. Kullanılan iyonik türler Colins'su-eşleşme kuralına göre kozmotropik ya da kaotropik olarak sınıflandırılmaktadırlar. Li^+ , Na^+ , F^- , OAc^- , Cl^- gibi iyonlar kozmotropik; K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Br^- , NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , I^- gibi iyonlar ise kaotropik iyonlar olarak bilinmektedirler. Her iki tür de benzer özellikte (kozmotrop-kaotrop) olduğunda baş gruplar arasındaki itme kuvveti artmakta ve çift karakterli maddenin daha sık istiflenmesini yani miselin büyümesini sağlamaktadır. Farklı karakterlere sahip olduklarında ise misellerin boyutu küçülmektedir. Miselli sıvı kristallerin bir çift karakterli molekül ve yardımcı bir çift karakterli molekül ile hazırlandığı sistemlerde bir alkanol kullanılmaktadır. Moleküllerin yoğunluklarına bağlı olarak birbirinden ayrı bölgeler oluşabilmektedir. Nematik disk (N_d) faza ait bölgenin alkanol miktarının artması ile çoğaldığı gözlenmiştir (Akpınar vd, 2016).

Miselli nematik fazların çeşitleri disk biçimli olan nematik disk (N_d), çubuk biçimli olan nematik silindirik (N_c) ve optiksel çift eksenli olan nematik çift eksenli (N_{bx}) fazlardır. Nematik fazlar ikili (yüzey etkin bileşik/su), üçlü veya dörtlü sistemlerden oluşabilir. Yüzey etkin bileşik/alkanol/su veya yüzey etkin bileşik/elektrolit/su nematik üçlü sistemlere, yüzey etkin bileşik/alkanol/elektrolit/su ise nematik dörtlü sistemlere örnek olarak verilebilir. Bu tez çalışmasında yüzey etkin bileşik/alkanol/elektrolit/su dörtlü sistemi kullanılmıştır.

a) Nematik disk faz (N_d)

Bu fazda miseller disk ya da diske benzer şekildedir. N nematik fazı, d ise diski simgeler. Bu faz üçlü ya da dörtlü sistemlerde görülebilir. Nematik disk fazlar polarize mikroskop altında renksizdirler ve ‘Schlieren’ ve pseudoizotrop (siyah bölgeler) şeklinde görünüşleri vardır. Nematik N_d fazı, N_c fazında olduğu gibi uzun yönelimsel düzene sahiptir. N_d fazı, sonlu çapa sahip sıkıştırılmış disk biçimli misellerden meydana gelmektedir (Şekil 2.11). Küçük hacimde N_d fazının disk biçimli miselleri, yassı yüzeyleri birbirine paralel şekilde ve ağırlık merkezleri, uzayda düzensiz olarak dizilmişlerdir. Bu fazın yönü, disk biçimli misellerin yassı yüzeyine dik olarak yönelmiştir ve optiksel olarak tek eksenlidir ve pozitif çift kırılmaya sahiptir (Neto ve Salinas., 2005).

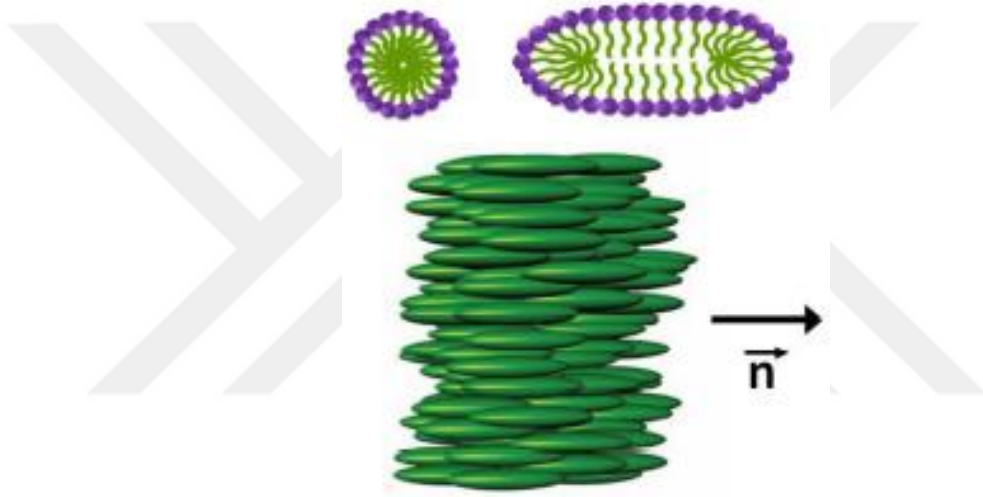


Şekil 2. 11. Nematik disk faz yapısı

b) Nematik silindirik faz (N_c)

Bu fazda miseller silindir ya da silindire benzer şekildedir. N nematik fazı, c ise silindir şeklini simgeler. Bu faz da tıpkı nematik disk fazda olduğu gibi üçlü ya da

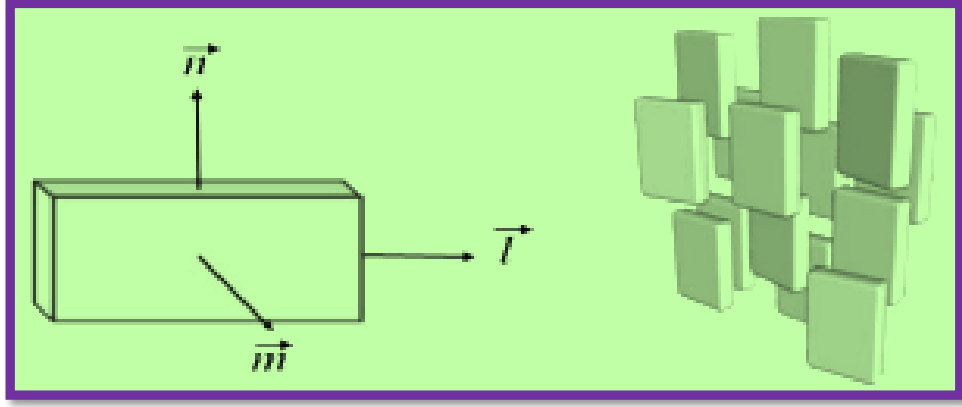
dörtlü sistemlerde gözlemlenebilir. Akışkan halde bulunan nematik disk fazların yapıları polarize mikroskopta ‘Schlieren’ görünümündedir. Mikroskop altında renkli görünmesinin sebebi bu fazın çift kırıcı özelliğinin fazla olmasıdır. Sonlu uzunluğa sahip olan N_c fazı, belirli bir kesiti olan çubuk benzeri misellerden meydana gelir. N_c fazı ile ilgili yapılan optiksel araştırmalar, bu fazın tek eksenli ve negatif çift kırılmaya sahip olduğunu gösterir. Nematik N_c fazı, sonlu uzunluklu çubuksu misellerden oluşmaktadır (Şekil 2.12). Küçük hacimde N_c fazının çubuksu miselleri, uzun eksenleri yaklaşık olarak birbirine paralel şekilde ve ağırlık merkezleri, uzayda düzensiz olarak dizilmişlerdir. N_c fazın yönü, çubuksu misellerin uzun eksenlerine paralel olarak yönelmiştir.



Şekil 2. 12. Nematik silindirik faz yapısı

c) Çift eksenli nematik faz (N_{bx})

Bu faz adını, N_d ve N_c fazından farklı olarak asıl eksene dik düzlemde yönelen ikinci bir optiksel ekseni olmasından almaktadır. Bu fazın yapı birimleri altı kenarlı dikdörtgen şeklindedir (Şekil 2.13). Nematik fazlar arasında N_{bx} (çift eksenli) fazı ilk kez Yu ve Saupe (1980) tarafından KL(Potasyum laurat)/dekanol/ D_2O üçlü miselli sisteminde keşfedilmiştir. Bu faz da diğer nematik faz çeşitleri gibi polarize mikroskop altında ‘Schlieren’ (iplikimsi şekiller) görünümüne sahiptir. N_{bx} fazın noktalı ve düzensiz bir yapısı vardır ve o da nematik disk faz gibi renksizdir. N_c fazını iki ve üç bileşenli miselli sıvı kristal sistemlerde gözlemlemek mümkünken N_d ve N_{bx} fazları sadece üç bileşenli sistemlerde gözlemlenebilmektedir. N_{bx} fazı, N_c ile N_d fazları arasında çok dar bir bölgede bulunmaktadır (Yu ve Saupe, 1980).



Şekil 2. 13. Çift eksenli nematik faz yapısı

2.3.2.4. Kolesterik Faz (Ch)

Kolesterik fazlar, uygun sıcaklık-derişim sağlandığında yüzey etkin madde/su/optikçe etkin madde sisteminden meydana gelen sıvı kristallerdir. Kolesterik fazın elde edilebilmesi için ya nematik faza optikçe etkin madde ilave edilmeli ya da optikçe etkin yüzey etkin bir madde kullanılmalıdır. Kullanılan yüzey etkin maddenin optikçe etkin olması ile elde edilen faza gerçek miselli kolesterik faz denir. Bu fazda her biri nematik yapıda olan tabakalardan oluşan maddenin her bir tabakasındaki moleküller yönelim değişimi gösterirler. Moleküller tabakalar arasında geçiş yapabilirler, moleküllerdeki meydana gelen yönelim değişimi tüm molekülde sarmal burulma gösterir. Genel olarak kolesterik faz, aynı tabaka içindeki moleküller aynı yönde olmak koşuluyla farklı uzaklıklarda ve bu tabakaların çok az bir açı farkıyla üst üste sıralanmasıyla meydana gelen bir yapıdır. Kolesterik Ch fazlar doğada bulunan en yüksek optikçe etkinliğe sahip olan malzemelerdir. Bu özellikleri üstlerine düşen kutuplanmış ışığın kutuplanma düzleminin döndürülmesini sağlamaktadır. Doğada en iyi bilinen örneği ise hücrelerimizin yönetimini ve kalıtımını sağlayan DNA molekülüdür (Şekil 2.14). Bu yüzden miselli kolesterik Ch fazların fiziksel, fizikokimyasal ve biyofiziksel açıdan teknoloji ve sanayinin birçok bölümünde uygulama alanları vardır.



Şekil 2. 14. Sarmal yapıya sahip DNA molekülü

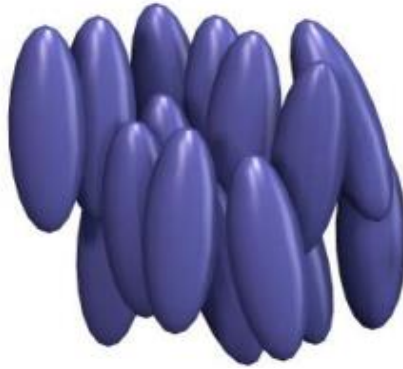
Kolesterik faz, indüklendiği nematik faza göre üçe ayrılır.

a) Kolesterik Disk Faz (Ch_d): Misellerin disk şeklinde olduğu ve nematik disk faza optikçe etkin madde eklenmesiyle oluşan fazlardır (Şekil 2.15).



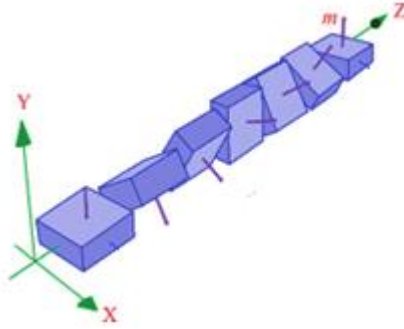
Şekil 2. 15. Kolesterik disk faz

b) Kolesterik Silindirik Faz (Ch_c): Misellerin silindir şeklinde olduğu ve nematik silindirik faza optikçe etkin madde eklenmesiyle oluşan fazlardır (Şekil 2.16).



Şekil 2. 16. Kolesterik silindirik faz

c) **Çift Eksenli Kolesterik Faz (Ch_{bx})**: Çift eksenli nematik faza optikçe etkin madde eklenmesiyle oluşan fazlardır (Şekil 2.17).



Şekil 2. 17. Çift eksenli kolesterik faz

2.3.3. Sarmal Adım Uzunluğu

Kolesterik fazların belirleyici özellikleri sarmal adım uzunluğudur. Sarmal adım uzunluğu P harfiyle gösterilir. P'yi belirlemede kullanılan yöntemlerden biri polarize mikroskop tekniğidir. Kolesterik fazın oluşumunda misellerin yönlenmesi sonucunda sarmal yapı oluşur. Bu sarmal yapının oluşumunda optikçe etkin maddenin etkisi büyüktür. Eklenen optikçe etkin maddeye göre sarmal döndürme gücü oluşur. Miselli sıvı kristal sisteminde optikçe etkin malzemenin derişiminin artması kolesterik C_h fazın optikçe etkinliğini arttırırken P'nin azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca bu sistemlere optikçe etkin malzemenin eklenmesi faz geçişlerini etkilemektedir. Kolesterik fazların yönelimsel özellikleri eklenen optikçe etkin malzemeden etkilenmekte ve bu durumda optikçe etkin malzemenin derişiminin arttırılması, kolesterik fazın tam yönlenebilmesi için gerekli sürenin artmasına sebep olmaktadır (Nesrullajev, 2007).

Kolesterik C_h faz üçlü ve daha fazla bileşenli miselli sistemlerde ortaya çıkmaktadır. Kolesterik C_h faz polarize mikroskop altında incelendiğinde parmak izi görüntüsü oluşturmaktadır. Optikçe etkin her maddenin döndürme gücü birbirinden farklıdır. Eklenen optikçe etkin madde (misafir), miselli nematik sıvı kristalde (ev sahibi) çözündüğünde oluşan etki sonucu, misellerin sarmal düzeni belirli bir dönme ve tekrarlanan aralıklarla oluşur. Bu yapılardan geçen polarize ışık çift kırınıma uğrar. Birbirine paralel yönlenmiş misellerden oluşan düzlemlerin 2π kadar dönmesiyle meydana gelen yapıya sarmal denir. Üç çizgi bir sarmalı oluşturur. Oluşan siyah ve beyaz çizgiler göz önünde tutularak P ölçülür. Üç çizgi arasındaki uzaklık

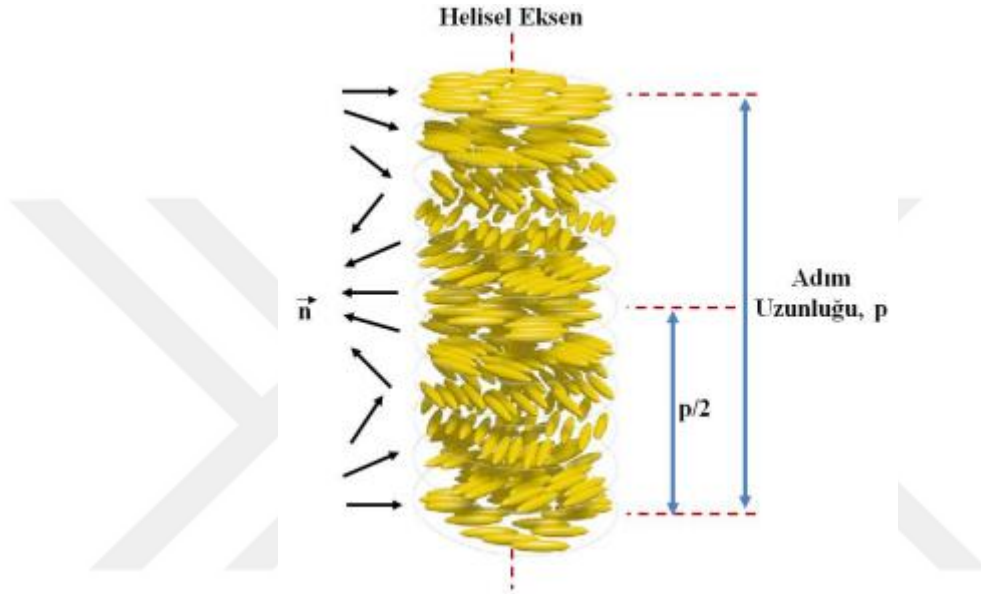
P'ye, iki çizgi arasındaki uzaklık P'nin yarısına eşittir (Şekil 2.18). P, optikçe etkin molekülün derişimi ve onun sarmal döndürme gücü (β) ile ters orantılıdır.

$P^{-1} = \beta x$ bağıntısıyla ifade edilir (Figgemeier ve Hiltrop, 1999).

P : sarmal adım uzunluğu

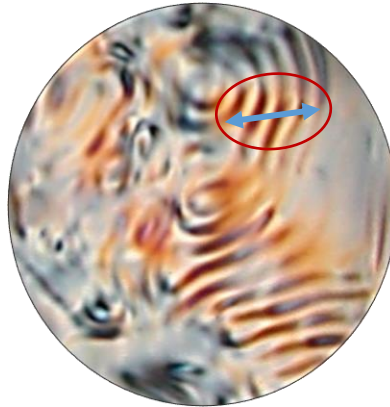
β : sarmal döndürme gücü (HTP)

x : optikçe etkin maddenin mol kesri



Şekil 2. 18. Kolesterik sıvı kristal fazda moleküllerin yönelimi ($\vec{n}$) ve sarmal adım uzunluğunun (p) gösterimi

Mikroskobun okülerine yerleştirilmiş ölçek yardımıyla üç çizgi arası uzaklığın kaç aralığa karşılık geldiği okunur (Şekil 2.19). Daha sonra objektifte bir aralığın kaç milimetreye karşılık geldiği hesaplanarak P milimetre cinsinden bulunur.



Şekil 2. 19. Sarmal adım uzunluğunun polarize optik mikroskopta ölçülmesi

Kiral bir molekül eklenerek elde edilen kolesterik fazda misel boyutu, kiral molekül eklenmeden önceki nematik fazdaki misellere göre daha büyük ya da daha küçük olabilmektedir (Acımiş ve Akpınar, 2003; Akpınar vd, 2013).

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında optikçe etkin maddenin P'yi uzattığı ya da kısalttığı şeklinde sonuçlar bulunmaktadır. Kolesterik fazlardaki P'nin değişimindeki bu durum, iki mekanizma ile açıklanmaktadır. Birincisi misel biçiminin bozulması, ikincisi ise misel biçimi bozulmadan misel içinde bulunan optikçe etkin madde ile diğer misel içindeki optikçe etkin maddenin çift oluşturmalarıdır. Ayrıca bir misel-optikçe etkin madde çifti diğer misel-optikçe etkin madde çiftiyle etkileşerek sarmal oluşturacak şekilde sıralanırlar. Optikçe etkin maddenin P'yi kısalttığı ve β 'yi arttırdığı şeklinde sonuçlar da literatürde görülmektedir (Radley ve Saupe 1978). Radley ve Saupe'nin verdiği önerilerin ışığında sarmal yapının oluşum mekanizması bu çalışmadaki bulgulara uygulanabilir.

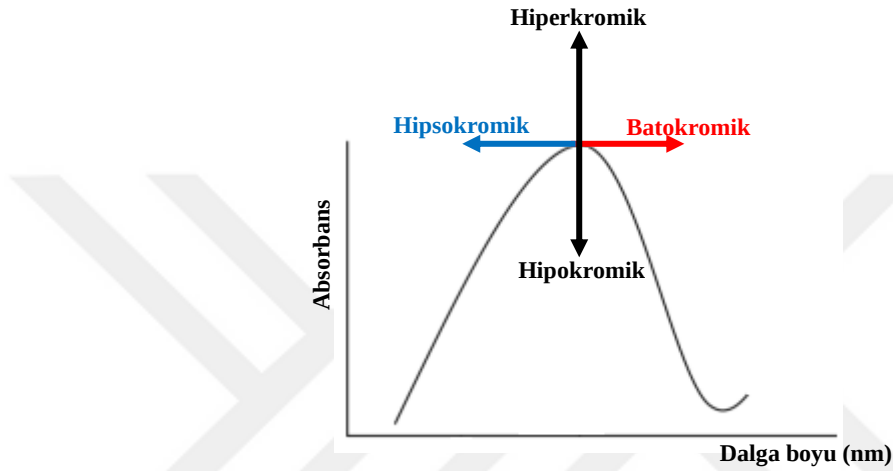
P çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Bunlar; sıcaklık, konuk molekül etkisi, ev sahibi fazın etkisi vb. faktörlerdir (Acımiş vd, 1998). Bu tez çalışmasında P'nin, sıcaklık ve optikçe etkin madde olan R-(-)-MA'in artan derişimlerdeki etkisine bakılmıştır.

2.4. Ev sahibi-Misafir Molekül Sistemleri

Boya moleküllerinin misafir molekül ve sıvı kristal materyalin ise ev sahibi olarak kullanıldığı sistemlerde ev sahibi-misafir molekül etkileşimi olarak adlandırılan bu olay ilk kez Zanoni ve Heilmeyer tarafından tanımlanmıştır. Günümüzde ise sıvı kristal ekranlar çözünen ve sıvı kristal çözücü arasında etkileşimlere bağlı bir sistem içermektedirler. Yeni sıvı kristal özelliğe sahip materyal elde etmek için sıvı kristal çözücülerde moleküllerin dağılması yani ev sahibi-misafir molekül sistemi hazırlamak yeni bir teknik olarak gözlenmektedir. Literatüre bakıldığında misafir molekül olarak Schiff bazı kullanımı teknolojiye yaygın olarak kullanılmasına rağmen sıvı kristal ortamda çok az incelendiği görülmektedir. Schiff bazıları; izotrop sistemlerde çözücüyü renklendirme, UV-Vis spektrumunda ışığı şiddetli absorplamaları için kullanılmaktadırlar. Ayrıca bu özellikleri fotonik aletlerde ve sıvı kristal ekranlarda renklendirme amacıyla kullanılmalarına olanak sağlamaktadır (Khobua vd, 2009).

Genel olarak boyar madde bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarında gözlenen geniş spektral aralığın oluşmasında çözücü-çözünen etkileşimleri ve süstitüe

grupların etkisi söz konusudur. Boyar madde bileşiklerinin absorpsiyonu genellikle görünür bölgede yer almaktadır. Derişim yükseliş, sahip olduğu çevre ve farklı süstitüye grupların ilave edilmesiyle boyar madde komplekslerinin çözelti ortamında spektroskopik özellikleri değişebilmektedir. Sıvı ortamda çözücünün veya fonksiyonel grubun sonucu bu değişiklikler gözlenir (Würthner vd., 2001). Absorpsiyon spektrumlarını etkileyen faktörler aşağıda özetlenmiştir. Boyar madde komplekslerinin spektrumlarında meydana gelen bu farklılıklar Şekil 2.20’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 20. Absorpsiyon bant şiddeti üzerine olan etkiler ve dalga boyu maksimum kaymalarının temsili gösterimi

- **Kromofor:** Absorpsiyona sebep olan $-C=C-$, $-C=O-$, $-NO$, NO_2 , $-CHO$ gibi doymamış yapıdaki gruplardır.
- **Oksokrom:** Kendileri renkli olmamakla birlikte bir kromofora bağlı olan doymuş yapıdaki bu gruplar, maddenin absorpsiyonunu daha uzun dalga boyuna kaymasına ve absorpsiyon şiddetinin de artmasına sebep olurlar. Bu gruplara örnek olarak $-OH$, NH_2 , $-Cl$, $-Br$, $-I$ verilebilir.
- **Batokromik Kayma:** Absorpsiyon maksimumunun çözücü ya da süstitüe grup etkisiyle spektrumda daha uzun dalga boyuna kaymasıdır. ‘Kırmızıya Kayma’ olarak da adlandırılmaktadır.
- **Hipsokromik Kayma:** Absorpsiyon maksimumunun ya da absorpsiyon bandının çözücü veya süstitüe grup etkisiyle daha kısa dalga boyuna kaymasıdır. ‘Maviye Kayma’ olarak da adlandırılmaktadır.
- **Hiperkromik Etki:** Absorpsiyon şiddetinin artmasına denir.
- **Hipokromik Etki:** Absorpsiyon şiddetinin azalmasına denir.

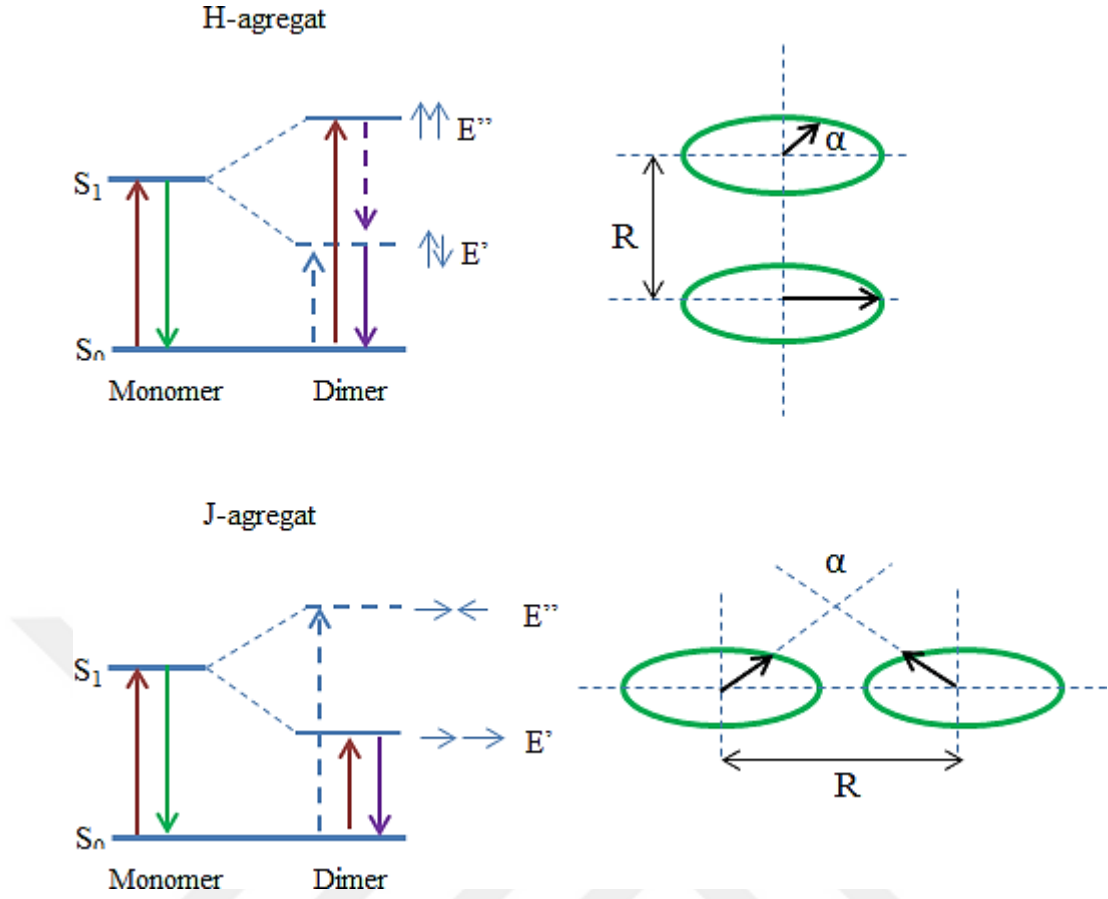
Boyar madde moleküllerinin çözelti içinde kendiliğinden bir araya gelmesi bu bileşikler için sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. Bir araya gelen boyar madde molekülleri arasında etkileşimler meydana gelmektedir. Bu olay moleküllerin birbirleri ile elektrostatik etkileşimleri neticesinde belirli bir sıraya göre veya rastgele bir araya gelmeleri ile oluşan yapı şeklinde ifade edilen moleküler agregasyonla açıklanabilir. Absorbsiyon spektrumlarında kaymalara ve değişikliklere neden olan agregasyon van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Moleküllerin çözelti içinde agregasyona uğramasıyla spektral bantlarda farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu farklılıklar boya moleküllerinin agregasyon modelleri hakkında bilgi verir.

Boya molekülleri moleküler düzeni bozmadan sıvı kristal ortama eklenebilmektedir. Anizotrop çözücü-izotrop çözünen arasındaki moleküller arası etkileşimler ile boya molekülleri optik eksen boyunca yönlenebilmekte ve moleküler düzene sahip çözücü ortamında özellikle fotokimyasal tepkimeler gerçekleştirilebilmektedir. Sıvı kristal ortamda, fotokromik özellikleri ile bilinen azo boyar maddelerinin optik olarak kontrol edilebileceği düşünülmekte ve ev sahibi-misafir molekül sisteminde kullanılan diğer bir molekül grubunu oluşturmaktadır. Kararlı cis-trans izomerleri arasındaki değişim ile moleküler cihazların yapımında kullanılabilmektedirler. Farklı ortamlardaki spektroskopik özellikleri geniş olarak araştırılmış olan tautomerlerin anizotropik ortamdaki özellikleri çok bilinmemektedir (Gilan vd, 2012).

Çift karakterli moleküller de organik boyar maddelerin spektrumlarında boya molekülleri ile agregat oluşturarak önemli değişimlere neden olmaktadır. Spektrumlarda en önemli değişim kritik misel derişiminin altında gözlenmiştir. Ancak literatürde spektrumlarda meydana gelen değişimlerin temeli hala tam olarak açıklanamamıştır. Bu durumlarda meydana gelen değişimler boya molekülünün agregasyonuna bağlanmıştır. Spektrumlarda gözlenen büyük orandaki dalga boyu kayması ise önemli oranda düzenlenmiş boya agregatlarından kaynaklanmaktadır. Diğer tarafından kısa dalga boyunda gözlenen absorpsiyon bandı ise cis-trans geçişlerinden kaynaklanabilmektedir. Boya moleküllerinin pek çok özelliği çözücü ortamına bağlıdır. Çözücü ve çözünen bileşenin polarlanabilirliğinin bir karışımı olarak spektroskopik özellikler göstermektedirler. Çözücünün etkisi ise çözücü-çözünen arasındaki moleküller arası etkileşimlerin sonucudur. Çözücü kaynaklı

spektroskopik değişiklikler polar-van der Waals etkileşimleri ile hidrojen bağı etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır (Buwalda vd, 1999).

Bileşiklerin sulu çözeltilerde absorpsiyon özellikleri derişime oldukça bağlıdır. Moleküllerinin derişiminin arttırılmasıyla daha uzun ya da daha kısa dalga boylu bölgede yeni bantlar görülebilir. Moleküler agregasyonla açıklanabilen bu durum IR, UV-Vis, NMR ve özel mikroskoplar gibi çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak tayin edilebilmektedir (Quitevis ve Horng, 2000). Meydana gelişlerine göre agregatlar H- ve J-agregat olarak adlandırılır. İsmi 'hypsochromic' kelimesinden alan H-agregat, maviye kaymayı ifade etmektedir. J-agregat ise ismini bu bandı ilk gözleyen bilim insanlarından biri olan Jelly'den almış olup kırmızıya kaymayı temsil etmektedir. Bu bandı Scheibe de gözlemlediği için J-agregat Scheibe agregatı olarak da bilinmektedir. Solvatokromizm olarak bilinen bu durum boya moleküllerinin çözücü polaritelerindeki değişim ile temel hal ve uyarılmış hallerinin dipol momentleri arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Temel ve uyarılmış hallerin enerjilerindeki farklılıklar agregatların düzenlenmesi sonucunda meydana gelmektedir. Birbirlerine paralel olarak düzenlenmiş olan H-agregatlar uyarılmış halin enerjisini arttırarak moleküllerin çözücü ve sübtitüsyon etkisiyle elektromanyetik spektrumun daha kısa dalga boylu bölgeye kaydığı maviye kaymaya sebep olurlar. Baş-kuyruk yapısında düzenlenen ve uyarılmış halin enerjisini azalttıklarından J-agregatlar, çevresel şartların etkisiyle elektromanyetik spektrumun daha uzun dalga boylu bölgeye kaydığı kırmızıya kaymaya sebep olmaktadır (Yao vd., 2005). H- ve J-agregatlar spektroskopik tekniklerle kolaylıkla tespit edilebilmektedirler. Bu agregatların absorpsiyon spektrumlarında nasıl meydana geldiğini gösteren spektrumlar Şekil 2.21'de belirtilmiştir.



Şekil 2. 21. Moleküler dimerlerin enerji diyagramları ve yapıları

Boyar madde derişiminin absorpsiyon spektrumları üzerine yapılmış bir çalışmada; boya bileşğinin düşük derişim şartlarında sudaki spektrumunda, maksimum absorpsiyon değeri 523 nm'de olan bir bant mevcut iken derişim arttırıldığında daha kısa dalga boyunda yeni bir bandın meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu yeni band 485 nm'de maksimum absorpsiyon göstermiş ve H-agregat olarak adlandırılmıştır. Boyar madde derişimi daha fazla arttırıldığında ise bu defa da 572 nm'de absorpsiyon maksimumu gösteren yeni bir bandın meydana geldiği gözlemlenmiştir. J-agregat olarak adlandırılan bu band, daha uzun dalga boylu bölgede oldukça dar ve keskin olan bir absorpsiyon bandıdır (Hornig, 1992). Derişimle birlikte boyar madde komplekslerinde meydana gelen bu tür farklılıklar NaCl, polielektrolit ve çeşitli misel sistemlerde seyreltik boyar madde derişiminde de gözlemlenmiştir (Chen vd., 1988, 1989). Spektrumlara bakıldığında J-agregat bandının daha dar H-agregat bandının daha geniş olduğu gözlemlenmiştir. Bu farktan bunlar arasındaki en önemli farklardan biri ise H-agregatların floresans özellik göstermemesine rağmen J-agregatların kuvvetli floresans özellik göstermesidir (Chen vd., 1989). Fakat H-agregat yapılarının bazılarının floresans özellikte olduğu

literatürdeki çalışmalarda bulunmaktadır. Fotoğrafçılıkta uzun yıllardan beri agregatlar kullanılmaktadır (Sturmer ve Heseltire, 1997). Başka bir kullanım alanı olarak gümüş halojenlerin uyarılmasında ve nonlineer özelliklerinden dolayı lazerlerde J-agregatların kullanılabileceği belirtilmiştir (Minoshima vd., 1994; Chibisov vd., 1999). H-agregatlar da farklı optik özelliklere sahip olmalarına rağmen sanayide uygun şartların sağlanamamasından dolayı J-agregatların sahip olduğu gibi çok fazla uygulama alanına sahip değildir (Chibisov vd., 1999).

Covello ve arkadaşlarının 1983 yılında yapmış olduğu çalışmada kolesterik faz indüklenmiştir. Miselli sıvı kristal sisteminde su derişiminin artışının P'ye etkisi incelenmiştir. Su derişiminin artmasıyla P'nin kısaldığı gözlenmiştir (Covello vd., 1983).

1986 yılında Woo ve arkadaşları, katyonik bir boya bileşiği olan metilen mavisinin (MB) negatif yüke sahip yüzey etkin bir molekül olan SDeS içindeki davranışını incelemişlerdir. Düşük SDeS derişimlerinde (<1 mM) agregat oluştuğunu ancak bunun çözünmeyen ve çökelek halinde kalan boya molekülü-yüzey etkin madde şeklinde kaldığını belirtmişlerdir. SDeS derişimini arttırarak çözünme problemini ortadan kaldırdıklarında alınan spektrumlarda H-agregat oluşumunun gözlendiğini belirtmişlerdir (Woo vd., 1986).

Neto ve Helene 1987 yılında yaptıkları çalışmada optikçe etkin madde kullanarak indüklenmiş kolesterik faz elde etmişlerdir. P'nin kısılmasını, optikçe etkin maddenin derişiminin artmasıyla açıklamışlardır (Neto ve Helene, 1987).

1989 yılında Huque tarafından yapılan çalışmada optikçe etkin maddenin derişiminin arttırılmasıyla P'nin kısaldığını gözlemlemiştir. Yaptığı bu çalışmanın sonucunun ise hem optikçe etkin maddenin hem de yüzey etkin maddenin yapısına bağlı olduğunu belirtmiştir (Huque, 1989).

Bartush ve arkadaşlarının 1992 yılında yapmış olduğu çalışmada tetradesildimetilaminoksit/su/alifatik alkol sisteminde miselli sıvı kristallerin oluşumu, alkol derişimine ve alkol zincir uzunluğuna (heptanol, oktanol, nonanol, dekanol) bağlı olarak incelenmiştir. Üçlü faz diyagramları oluşturularak mikroskopik doku gözlemi ile aşağıdaki şu miselli fazlar tespit edilmiştir: Hekzagonal faz (H), lamel faz (L), silindirik nematik faz (N_c) ve disk benzeri nematik faz (N_d). Faz diyagramlarında karşılık gelen bölgelerin konumları belirlenmiştir. Özellikle N_c ve N_d

fazı özel ilgi görmüştür. Miselli nematik faz bölgesinde kolesterol, tartarik asit, litokolik asit gibi optik olarak etkin bileşenler eklenerek miselli kolesterik fazlar indüklenmiştir. Bir manyetik alanın etkisine maruz kaldığında bu kolesterik fazlar, spagetti benzeri doku göstermiştir ve P belirlenmiştir. P ile optikçe etkin bileşenin derişimi arasında doğrusal bir ilişki kurulmuştur (Bartusch vd., 1992).

1996 yılında ilk kez Gök tarafından miselli kolesterik fazda misel yapısının P'ye etkisi çalışılmıştır. Bu çalışmada DACl, NH₄Cl ve su; DACl/NH₄Cl/H₂O ve silindirik ile disk miseller karışımı oluşturan DACl/KCl/H₂O sistemi kullanmıştır. Sisteme optikçe etkin maddeler olan R-hekzahidromandelik asit ve L-mandelik asit ilave ederek kolesterik fazların indüklenmesini sağlamıştır. Bu çalışma sonucunda disk fazlardan oluşan kolesterik fazların P'lerinin silindirik misellerden meydana gelen kolesterik fazların P'lerinden daha uzun olduğunu saptamıştır. Ayrıca L-mandelik asitin, R-heksahidromandelik asitten daha kısa P'ler indüklediğini gözlemlemiş, bunun sonucunda da aromatik halkaya sahip L-mandelik asitin sikloheksan halkaya sahip R-hekzahidromandelik asitten misel içine yerleşiminin daha iyi olduğunu ve etkileşime girdiğini belirtmiştir (Gök, 1996).

1996 yılında yapılan bu çalışmada rhodamin'in üç yeni türevi sentezlenmiş ve bunların SDeS, CTAB ve TX-100 içindeki davranışları incelenmiştir. Negatif yüklü olduğu için SDeS ile bu bileşikler arasında elektrostatik olarak bir etkileşim gözlenmiş ve CMC altındaki değerlerde agregat formunun, CMC değeri üstündeki SDeS derişiminde ise monomer formunun baskın olduğu gözlenmiştir. CTAB ve TX-100 içinde ise bu şekilde bir etkileşim olmamasına karşın kompleks bir durum olduğu belirtilmiştir (Pal vd., 1996).

Acımuş ve Topal, yaptıkları bir çalışmada indüklenmiş kolesterik fazda hidrofil kısım ile hidrofob kısmın P'yi nasıl değiştirdiğini incelemişlerdir. Hidrofob kısmın P'yi kısalttığını, hidrofil kısmın ise P'yi uzattığını gözlemlemişlerdir (Acımuş ve Topal, 1998). 2002 yılında yapılan benzer bir çalışmada ise miselli nematik fazın hidrofob kısmının P'yi nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Acımuş ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada desilamonyum klorür (DACl)/amonyumklorür (NH₄Cl)/kolesteril 2-etoksietoksietil karbonat (CEEC)/ağır su (D₂O) miselli kolesterik fazda sıcaklık arttırılmıştır. Sıcaklık arttıkça P kısalmıştır (Acımuş vd., 2002). Benzer çalışmada 1998 yılında çift karakterli molekülün optikçe etkin olduğu lamel fazından kolesterik faz indüklenmiştir. Sıcaklık arttıkça P kısalmıştır. Bu iki çalışmada da

sıcaklık arttıkça P'nin kısalmasının nedeni miseller arası kuvvetin zayıf olmasıdır (Acımuş vd., 1998).

1998 yılında yapılan bu çalışmada miselli kolesterik faz olarak hazırlanan desilamonyum klorür (DACI)/amonyumklorür (NH_4Cl)/kolesteril 2-etoksietoksietil karbonat (CEEC)/ağır su (D_2O) sisteminde sıcaklığın arttırılmasıyla P'nin kısaldığı gözlemlenmiştir. 1998 yılında yapılan benzer bir çalışmada lamel fazdan, çift karakterli molekülün optikçe etkin olduğu kolesterik faz indüklenmiştir. Bu çalışmada da sıcaklığın arttırılmasıyla P kısalmıştır. Her iki çalışmanın sonucunda sıcaklık artışıyla P'nin kısalması miseller arası kuvvetin zayıf olmasından kaynaklanmaktadır (Acımuş vd., 1998).

Bazı biyolojik sistemler için boya molekülü-yüzey etkin madde sistemleri iyi bir model olup son yıllarda yapılan çalışmalar içinde yüksek bir potansiyele sahiptir. Zıt yüklü yüzey etkin madde varlığında boya molekülü-yüzey etkin madde sistemlerinin en dikkat çeken etkisi, boya bileşiklerinin absorbands ve floresans spektrumlarında belirgin farkların meydana gelmesidir (Behera vd., 1999).

1999 yılında etil alkol içindeki dört farklı siyan bileşiği ile yapılan bir çalışmada üç bileşiğin H, bir bileşiğin ise J-agregat oluşturduğu elde edilen absorpsiyon spektrumlarından anlaşılmıştır. SDeS'nin düşük derişimlerinde bileşikler sulu ortamdaki davranışları ile benzerlik gösterirken SDeS derişiminin artması ile beraber dimer bandının kaybolarak ve monomer bandının arttığı gözlemlenmiştir. SDeS'nin yüksek derişimlerinde ise monomer bandının şiddetinin artması ile beraber 8, 18 ve 20 nm'lik kaymalar meydana gelmiştir. J agregasyonun gözlemlendiği bileşikte de benzer durumlar meydana gelmiştir (Chisibov, 1999).

Biswas'ın 1999'da yaptığı çalışmada floresin'in SDeS ve CTAB, yüksüz TX-100 içindeki etkileşimleri incelendiğinde iyonik yüzey etkin maddelerle etkileşime girerken yüksüz yüzey etkin madde olan TX-100 ile etkileşime girmediği tespit edilmiştir. Yapılan deney sonuçlarına göre CTAB'deki etkileşim SDeS'deki etkileşimden farklıdır. Alınan absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında CTAB içinde monomer bandında bir kayma ve şiddetinde de bir artış meydana gelirken SDeS içindekinde ise sadece monomer bandının şiddetinde bir artış olduğu belirlenmiştir (Biswas vd., 1999).

Sarkar ve Poddar, katyonik bir boyar madde olan metilen morunun (MV) anyonik yüzey etkin madde olan SDeS, yüzey etkin madde olan CTAB ve yüksüz yüzey etkin madde olan TX-100 ile kritik misel derişiminin altındaki ve kritik misel derişimindeki davranışlarını spektroskopik olarak incelemiştir. Kritik misel derişiminin altındaki SDeS derişimlerinde dimer ve trimer formlar meydana gelirken derişimin arttırılması ile birlikte agregasyonun monomere kaymış ve dengenin monomer dimer trimer yapısında olduğu gözlenmiştir. TX-100 kullanılarak hazırlanan çözeltilerin absorpsiyon spektrumlarında, kritik misel derişiminin üstündeki derişimlerde sadece monomerlerin absorpsiyonunda artış olduğu ancak agregasyon pikinin aynı kaldığı, CTAB kullanılarak hazırlanan çözeltilerin absorpsiyonlarında ise bir farklılık tespit edilmediği belirlenmiştir (Sarkar ve Poddar, 2000).

2000 yılında yapılan bu çalışmada 1,1-dietil-2,2-siyanin iyodür (PIC)'ın sulu çözeltilerdeki spektroskopik davranışlarının derişimle bağlantısını gözlemlemiştir. Derişim düşük iken 490 nm ve 525 nm'de iki monomerik pik tespit edilirken derişim arttırıldığında dalga boyu 572 nm ile 577 nm arasında tespit edilerek kırmızıya kayma olarak bilinen J-agregasyon bandı görülmüştür. Derişim daha fazla arttırıldığında ise J-agregasyon bandının şiddetinin arttığı ve 490 nm ve 525 nm'deki monomer bantlarınınkinin ise azaldığı belirlenmiştir. Bu durum, derişimi arttırılan boya bileşiklerinin J-agregasyonu tercih ettiklerini göstermektedir (Berlepsch vd., 2000).

2002 yılında yapılan bir başka çalışmada MA'in β 'nın heksahidromandelik asitin β 'ya göre daha az olduğu ifade edilmiştir (Acımiş vd., 2002).

Gök 2002 yılında yaptığı bir çalışmada desilamonyum klorür DACl/ K_2SO_4 /H₂O/MA sisteminde indüklenmiş kolesterik faz elde etmiştir. Bu bileşimde lamel fazdan indüklenen kolesterik fazın β 'sının, nematik fazdan indüklenen kolesterik fazın β 'sından daha küçük olduğunu belirtmiştir. Bu durumun sebebinin lamel fazdaki su miktarının nematik fazdakine göre daha az olmasından kaynaklandığını söylemiştir. $P^{-1} = \mu \cdot \beta$ bağıntısından da görüldüğü gibi, β azaldıkça P uzamaktadır (Gök, 2002).

Floresans özelliği olduğu bilinen 3-hidroksi benzonitril molekülünün sıvı kristal sistemdeki özellikleri Grabchev tarafından araştırılmıştır. Boya moleküllerinin organik çözücülerdeki, nematik sıvı kristal ortamdaki ve polimer filmi içindeki özellikleri gözlemlenmiştir. Fazın elektro-optik özelliklerine ve faz geçiş sıcaklığına

boya moleküllerinin etkisi araştırılmıştır. Bu sistemlerin pasif ve aktif renkli sıvı kristal ekranlar için uygun olduğu belirtilmiştir (Grabchev, 2003).

Arık ve Onganer'in 2003 yılındaki çalışmasında kolloidal silika ile Pyronin B ve Pyronin Y'nin etkileşimleri absorpsiyon ve floresans spektroskopisi yöntemleri ile zamandan bağımsız olarak incelemeleri yapılmıştır. Negatif yüklü koloidal silika derişimi değiştirilmeden katyonik boya komplekslerinin derişimleri daha yüksek değere çıkarıldığında absorpsiyon bantlarında maviye kayma gözlemlenmiştir. H-agregat bantları olduğu belirtilen bu bantların, monomer bantlarına göre daha yüksek enerjili bölgede oldukları gözlemlenmiştir (Arık ve Onganer, 2003).

2005 yılında Acar yaptığı çalışmada optikçe etkin madde olarak malik asit kullanmıştır. DACI/Alkanol/H₃PO₄(sulu)/Malik asit sisteminde malik asit derişimi ve sıcaklık arttıkça P kısalmıştır. Alkol olarak oktanol (C₈), dekanol (C₁₀), dodekanol (C₁₂) kullanılmıştır. DACI/Oktanöl/H₃PO₄(sulu)/Malik asit sisteminde sıcaklık arttıkça P kısalmıştır. Oktanöl yerine dekanol ve dodekanol kullanılarak oluşturduğu sistemlerdeki derişimler incelenmiştir. Alkanol oktanöl-dekanöl-dodekanöl sırasını takip ederken hidrokarbon zinciri artışı ile P'nin kısaldığı sonucuna varılmıştır. Dekanöllü sistemde olduğu gibi dodekanöllü sistemde de sıcaklığın P üzerinde etkisi olmadığı görülmüştür. Oktanöl kullanılan sistemde ise sıcaklık artışı ile P'nin kısaldığı gözlemlenmiştir. Misellerdeki kıvrımın artmasına ve P'nin kışalmasına sıcaklığın artması neden olmuştur (Acar, 2005).

2008 yılında Yıldız ve Kazancı, uzun bir hidrokarbon zincirine sahip olan dekanol (on tane basamak) ile faz diyagramları çalışmaları yapmışlardır. Yüksek derişimlerde ortaya çıkan lamel sıvı kristal fazının yapısının her iki faz diyagramında da belli bir alkol derişiminden sonra sabitlendiği görülmüştür. Dekanölde %9,5 sonrası, oktanölde ise %7'den sonra gerçekleşmektedir (Yıldız ve Kazancı, 2008).

2009 yılında yapılan bir çalışmada sentezlenen Schiff bazlarının bakır ve nikel kompleksleri izotropik ve anizotropik çözücü ortamlarında UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir. Sıvı kristal molekül ya da çözücü ile etkileşimlerin sonucunda kırmızıya ve maviye kaymaların olduğu gözlenmiştir. Bu durumun moleküller arası etkileşimlerden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Schiff bazının sıvı kristal ortamda alınan spektrumunda gözlenen kırmızıya kayma iki bileşenin de sahip olduğu π -elektron sistemleri içermelerine bağlanmıştır. Kullanılan izotrop çözücülerde (aseton-etil alkol) spektrumların birbirine oldukça benzer olduğu gözlenmiştir.

Nematik fazın büyük dielektrik karakteri iyonik ortam gibi etki etmesine ve böylece misafir molekülün kararlılığının artmasına neden olduğu belirtilmiştir. Bakır kompleksinde maviye, nikel kompleksinde ise kırmızıya kayma olduğu ve bakır kompleksinin nematik-izotrop faz geçiş sıcaklığını düşürdüğü gözlenmiştir (Khouba, 2009).

Liao ve Li (2010), etil selüloz (EC) ve hidroksipropil selüloz (HPC) karışımının farklı yüzdelerdeki kolesterik sıvı kristalleri UV-Vis spektrometresi, XRD spektrometresi ve polarize mikroskop kullanılarak hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Karışımındaki HPC yüzdesinin artmasıyla, sıvı kristallerin kütle derişimleri aynı olduğunda sıvı kristallerin adım ve maksimum seçici yansıma dalga boyu artmıştır. XRD deneylerinin sonuçlarıyla sarmal adım artmasının ve seçici yansımanın maksimum dalga boyunun, kolesterik sıvı kristal tabakaların uzaklığının artmasıyla ilişkili olduğu XRD tekniğiyle doğrulanmıştır. Selüloz kolesterik sıvı kristallerin optik özelliklerini ve adımını düzenlemek ve kontrol etmek için bir yöntem olarak kullanılabilir (Liao ve Li, 2010).

Haliki 2011 yılındaki çalışmasında SDeS/oktanol/su miselli sıvı kristal sistem ortamı oluşturmuştur. POM'da hekzagonal, lamel, nematik silindirik faz (N_c), nematik disk faz (N_d) ve izotrop fazlar oluştuğunu gözlemlemiştir. Dekanol yerine oktanol ile yapılan bu çalışmadaki faz diyagramı ile literatürdeki (SDeS+dekanol+su sistemlerinin) faz diyagramları karşılaştırılırsa sistemlerin aynı sıvı kristal faz türlerine sahip oldukları görülür. Ancak sıvı kristal fazlar arası geçiş derişim değerlerinde değişiklikler vardır yani üçlü sistem grafiği şekilsel olarak biraz değişikliğe uğramıştır (Haliki, 2011).

Düşük yan etkili miselli sıvı kristal sistemler tedavi ve teşhis için kullanılabilir. Nano materyallerin klinik olarak uygulanabilir olanlarının gelişimi bu sistemlerin manyetik rezonans görüntüleme (MRI) ajanı olarak kullanılmasını sağlamıştır. 2012 yılında yapılan bir çalışmada paramanyetik karakterli lipid içeren nanoparçacıklardan hazırlanmış miselli sıvı kristal sistem MRI kullanılan ağır metaller içerikli ajanların yerini alabileceği belirtilmiştir. Miselli sıvı kristal sistemlerin zehir etkisinin düşük olması, suda iyi çözünbilme yeteneği, kolloidal kararlılığı, kararlılığın yüksek olmasını sağlamıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre karaciğeri görüntülemeye miselli sıvı kristal sistemlerin kullanımı uygun bulunmuştur (Muir vd., 2012).

2014 yılında Yavuz yaptığı çalışmada daha önce yapılan ikili (TTAB/su) sistemine dekanol yerine oktanol eklemiştir (Masalcı ve Kazancı, 2009). Alkonolün değiştirmesinin sıvı kristal fazların simetrilerini bozmamakta ancak misellerin kesitleri arasındaki ilişkiyi ve boyutlarının değişmesine sebep olduğunu gözlemlemiştir. (Yavuz, 2014).

Alaman 2018 yılında yaptığı bir çalışmada DACl ve SDeS'tan oluşturduğu iki farklı sistemden N_d fazlardan C_d faz indüklemiştir. DACl/ Na_2SO_4 /dekanol/ H_2O ve SDeS/ Na_2SO_4 /dekanol/ H_2O sistemlerini hazırlayarak elde ettiği N_d fazlara optikçe etkin MA ekleyerek C_d fazlar elde etmiştir. MA'in miktarının arttırılmasıyla P'nin kısaldığını gözlemlemiştir (Alaman, 2018).

Nesrullajev ve Altınay (2018), yüzey etkin miselli sistemlerin morfolojik ve optik kırılma özellikleri araştırmıştır. Miselli sistemlerin hazırlanmasında katyonik-katyonik, anyonik-anyonik ve katyonik-anyonik miselli karışımlar olmak üzere çeşitli derişimlerde beş çeşit yüzey etkin sistem kullanılmıştır. Karışımlar, sabit (yüzey etkin 1+yüzey etkin 2)/su derişimi oranı ile hazırlanmıştır. İncelenen miselli sistemlerde izotrop miselli faz ve lamel miselli sıvı kristal bulunmuştur. Bu iki bileşenli yüzey etkin miselli sistemlerin zamana karşı değişim dinamiği manyeto-morfolojik özelliklerinin faz-izotrop sıvı faz geçişlerinin heterofaz bölgelerinin karakteri ile optik kırılma özelliklerinin sıcaklığa duyarlılıkları araştırılmıştır (Nesrullajev ve Altınay (2018).

Kestek 2020 yılında yaptığı çalışmada dodesilamonyum klorür (DDACl) ve SDeS ile sodyum desil sülfatın (SDS) oluşturduğu üç farklı nematik disk (N_d) fazlardan kolesterik disk fazlar (Ch_d) indüklenmiştir. DDACl/oktanol/su sistemine SDeS ve SDS ilave edilerek nematik disk fazlar belirlenerek bu fazlara optikçe etkin helisin ilave edilmesiyle kolesterik disk fazları elde etmiştir. Optikçe etkin helisinin miktarı arttırıldığında P'nin kısaldığı gözlenmiştir. Anyonik çift karakterli moleküllerin (SDeS, SDS) miktarı arttırıldığında ters misel oluşmuş olabileceği sonucuna varmıştır. Katyonik (DDACl) – anyonik (SDeS) ve katyonik (DDACl) – anyonik (SDS) sistemleri, katyonik (DDACl) sistemine göre döndürme gücünün daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Yaptığı çalışmada hidrofob kısmın uzunluğuna göre de SDeS'nin SDS'den sarmal oluştırmada daha etkili olduğunu belirlemiştir. Ayrıca anyonik ve katyonik çift karakterli sistemlerin sıcaklığa karşı daha duyarlı olduğu

gözlemlemiştir. Bu durumu, çift karakterli molekül tipine ve helisinin misel şeklini bozmasına bağlamıştır (Kestek, 2020).

Aygün ve arkadaşları; safranin t, acridine orange, pyronin b ve pyronin y gibi floresan boyaların SDeS misellerindeki fotofiziksel özellikleri spektroskopik teknikler kullanılarak incelemişlerdir. İlk olarak saf su içinde SDeS ile küresel miseller hazırlanmış ve NaCl yardımıyla tabakalı yapılarına (lamel miseller) dönüştürülmüştür. SEM çalışmaları, SDeS misellerinin küresel yapılardan tabakalı yapılara dönüşümünü doğrulamıştır. İkinci olarak saf sudaki boyaların absorpsiyon ve floresan özellikleri ve SDeS misel sulu çözeltileri, kritik misel derişiminin (CMC) üzerinde çeşitli NaCl derişimlerinin varlığında karakterize edilmiştir. Bunlara ilaveten boyaların çeşitli ortamlardaki fotofiziksel özellikleri, floresan kuantum verimi ve floresan ömrü verileri ile tartışılmıştır. Nematik sıvı kristal sistemi adı verilen misel yapılar, deiyonize sudakilere kıyasla boyaların fotofiziksel özelliklerini değıştirdiğı sonucuna varmışlardır (Aygün vd. 2020).

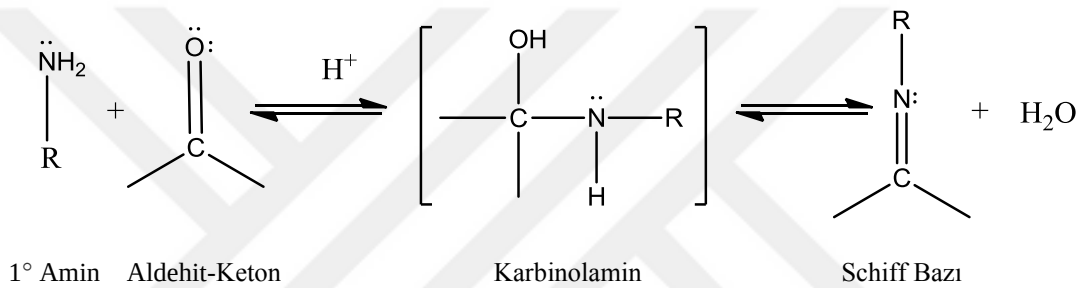
Akpınar ve arkadaşları bir çalışmada farklı miselli nematik fazların kararlılığı için miselli karışımlarda anyonik azo boyar madde olan Sunset Yellow'un dodesilalkilamonyum bromür (DAABr) yüzey etkin maddeleri ile etkileşimlerini araştırmışlardır. Farklı büyüklükte baş gruba sahip DAABr yüzey etkin maddelerin Sunset Yellow katkılı karışımları, POM, lazer konoskopi ve küçük açılı X-ışını saçılımı ile incelenmiştir. Sunset Yellow'un DAABr yüzey etkin madde baş grupları ile misel yüzeyleri üzerindeki etkileşiminin boyutunun misel yapısal parametrelerinde değışikliğe neden olarak farklı nematik fazların kararlılığını etkilediğı görülmüştür. Sonuçlar ayrıca misel yüzey eğriliğinin üç nematik fazda farklı olması gerektiğini göstermiştir (Akpınar vd., 2021).

2.5. Schiff Bazları

Schiff bazları ilk defa 1869 yılında Alman Kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiş olup genel formülü $RCH=NR'$ şeklindedir (Park vd., 1998). Aldehit ve ketonların primer aminlerle ($R-NH_2$) yoğunlaşma tepkimesiyle oluşan ve karakteristik olarak karbon azot çift bağı ($C=N$) taşıyan bu organik bileşikler 1937 yılında Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmaya başlamıştır (Pfeiffer vd., 1933). Pfeiffer, özellikle 2-hidroksi benzaldehitten hazırlamış olduğı Schiff bazları ile farklı renklere pek çok kompleks elde ederek bu alanda vazgeçilemeyecek bir grup haline gelmelerine katkı sağlamıştır. Schiff bazlarının oluşumunu sağlayan

kondenzasyon tepkimesi, içlerinden su ve amonyak gibi küçük molekül yapılarının ayrılması ve iki molekülün birleşmesi olarak tanımlanabilmektedir. Schiff bazları kolaylıkla sentezlenebilmeleri, çeşitli alanlardaki birçok özellikleri, kararlılıkları ile önemli organik moleküller arasında yer almaktadır.

Schiff bazlarının oluşumu karbonil bileşiklerinin kondenzasyon (nükleofil katılma-ayrılma) tepkimesidir (Şekil 2.22). Schiff bazı oluşum mekanizması asit ya da baz katalizli olarak meydana gelmektedir. Birincil aminin azotu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çifti karbonil karbonuna nükleofilik olarak saldırır ve karbinolamin ara bileşiği oluşur. Oluşan bu karbinolamin bileşiği asit veya baz katalizli olarak dehidrasyona uğrar ve Schiff bazını oluşturur.



Şekil 2. 22. Schiff bazı tepkimesi

Schiff bazları koordinasyon kimyasında biyolojik makromoleküller için model bileşikler oluştururken sıvı kristal polimerleri ve metal kompleksleri elde etmek için de kullanılırlar (Atkins, 1985).

Sentezlenmelerinin kolay olması, kararlılıkları ve sahip oldukları pek çok özellik ile Schiff bazları önemli organik moleküllerdir. Schiff bazları spektroskopik çalışmalarda da büyük öneme sahiptir, izotrop sistemlerdeki çözücülerini renklendirebilme ve UV-Vis spektrumunda ışığı şiddetli absorpladıkları için tercih edilmektedirler (Khobua vd., 2009).

2.5.1. Schiff Bazlarında Tautomerizm

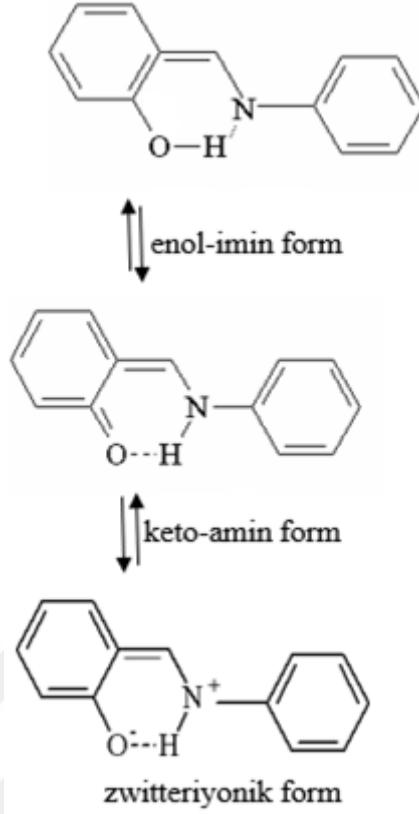
Farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen dengede olan enerji düzeyleri birbirine oldukça yakın olduğundan atomların uygun hareketleriyle hızlı bir şekilde birbirlerine dönüşebilen izomer bileşiklere "tautomer bileşikler" denir.

Tautomerleşme ilk olarak 1961 yılında Dudek ve Holm tarafından 1-hidroksinaftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalar ile gösterilmiş, sonrasında 2-hidroksi-1-naftaldehit bileşiği ile bazı alifatik ve aromatik aminlerle

sentezlenen azometin bileşikleri üzerinde çalışmalar devam ettirilmiştir. İlerleyen yıllarda UV-Vis ve ^1H -NMR spektroskopik yöntemleri ile tautomerleşmenin daha fazla olan yapısının polar çözücünde keto-amin, apolar çözücünde ise enol-imin olduğu gözlemlenmiştir. UV-Vis spektrumunda 400 nm'den büyük dalga boylarında yeni bir absorpsiyon bandının oluşması keto-amin formunun ortaya çıktığını göstermektedir. Hidrojen bağı ise ^1H -NMR, IR spektroskopik yöntemleri ile çalışmalar yapılarak karakterize edilmektedir. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapanlarda o-hidroksi Schiff bazlarında 2300–3300 cm^{-1} arasında yayvan bir band, hidrojen bağı yapmayanlarda ise 3600 cm^{-1} de O-H gerilme titreşimi belirlenmiştir (Freedman, 1961; Dudek, 1965; Dudek ve Bloom, 1971).

Oldukça ilgi çekici olan 2-hidroksi Schiff bazlarında, fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik yapı ortaya çıkmaktadır (Tanak vd., 2012). 2-hidroksi Schiff bazlarında tautomeri spektroskopik ve kristallografik yöntemlerle çalışılmaktadır.

2-hidroksi Schiff bazlarında gözlenen bu iki tautomerik form, molekül içi hidrojen bağındaki H atomunun yerine bağlı olarak değişmektedir. OH durumu enol-imin (benzenoid) olarak NH durumu keto-amin (kinoid) veya zwitteriyonik olarak adlandırılır (Şekil 2.23). Bu iki formun farkı sadece çift bağı ve hidrojeninin yerlerinden kaynaklanmaktadır (Krygowski vd., 1997). Katı halde az rastlanan zwitteriyonik form iyonik molekül içi hidrojen bağına ($\text{N}^+ - \text{H} \dots \text{O}^-$) sahiptir. Keto-amin ($\text{N}-\text{H}$) yapının bir türü de Schiff bazlı zwitteriyonlardır. Ancak N^+-H bağı uzunluğuna bakılarak doğal keto-amin bileşiklerinden kolay bir şekilde ayırt etmek mümkündür. N^+-H bağ uzunluğu, doğal keto-amin bağ uzunluğuna (0,87 Å) oranla daha uzundur (Temel vd., 2006; Petek vd., 2007). Keto form çoğunlukla gaz fazında bulunurken zwitteriyonik form ise çoğunlukla kristallerde bulunur. o-hidroksi Schiff bazlarının çoğu, kristallerde OH formunda bulunmayı tercih ederler. Bu yüzden bu bileşiklerin NH formlarına göre OH formlarının daha kararlı oldukları kabul edilmektedir. NH formunun gaz fazında OH formuna göre daha kararsız olmasının nedeni moleküller arası elektrostatik etkileşim ve hidrojen bağlarıdır (Ogawa ve Harada, 2003).



Şekil 2. 23. o-hidroksi Schiff bazlarının tautomerik durumları

C-O bağının uzunluğu enol-imin formunda 1,262 Å iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1,222 Å olarak kaydedilmiştir (Gavranic vd., 1996). Oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının kısalması bu durumdan kaynaklanmaktadır. IR, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR spektroskopisi kullanılarak hidrojen bağının varlığı keşfedilmiştir. O-H ve N-H soğurma bandları ve bu gruplara bağlı olan bağlara ait soğurma bandlarının da düşük frekanslara kayması hidrojen bağının oluşmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle O-H grubunun C=O grubuna bağlı olması durumunda bu etki gözlemlenir ve C=O soğurma frekansı $10\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ azalarak bandın genişliği artmaktadır (Erdik, 2007). Hidrojen bağı yapmış o-hidroksi Schiff bazlarının IR spektrumlarında $2300\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan bir band, hidrojen bağı yapmamış olanlarda ise 3600 cm^{-1} de O-H gerilme titreşimi bulunmaktadır (Freedman, 1961).

Azometin grubu taşıyan Schiff bazlarının ^1H -NMR spektrumlarıdaki karakteristik piklerden biri azometin protonuna ait R-CH=N pikidir. Yapılan çalışmalarda 2-hidroksi Schiff bazlarının ^1H -NMR spektrumunda, keto-amin formunda ikili yada geniş tekli olarak gözlenen OH pikleri $\delta=10\text{-}16\text{ ppm}$ 'de ve amin protonu (N-H) ile metin protonunun (=C-H) etkileşmesinden oluşan yarılmadan

kaynaklanan ikili H-C=N-piklerinin $\delta=8-9$ ppm'de yer aldığı belirtilmiştir. Genel olarak 7 ile 8 ppm aralığında imin grubuna bağlı olan proton rezonansa gelmektedir. Farklı fonksiyonel grupların farklı manyetik alan şiddetlerinde rezonansa gelmelerinin nedeni Schiff bazı ligandı oluşumudur. Örneğin birincil amin bir aldehit ile yoğunlaşma tepkimesine giriyorsa O=C-H protonun $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki kimyasal kayma değeri N=C-H protonunun kimyasal kayma değerinden farklı olacaktır. 9-10 ppm aralığında aromatik aldehit protonları rezonansa katılırken 7-8 ppm civarında azometin protonları rezonansa katılmaktadır. Metal içeren komplekslerin koordinasyonu oksijen atomu üzerinden gerçekleşmiş ve hidroksil grubuna ait olan hidrojen atomu ayrılmış ise oluşan kompleksin proton spektrumunda liganda ait olan bu pik kaybolacaktır. Schiff bazlarının metalli ve metalsiz kompleksleri kıyaslanırken -OH, -SH piklerinin kaybolması kompleksin oluştuğu anlamına gelmektedir (Ünver ve Yıldız, 2010).

$^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarına bakıldığında bileşiklerin imin (CH=N) yapısındaki karbonun kimyasal kayma değerinin keto (C=O) yapısındaki karbonun kimyasal kayma değerine göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir (Ünver ve Yıldız, 2010).

$^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisinde kimyasal kaymayı etkileyen temel faktörlerden ilki, karbon atomunun hibritleşme türü diğeri ise indüktif, mezomerik ve sterik olan elektronik etkilerdir. Hibritleşme türü kimyasal kayma değerlerinin büyükten küçüğe göre sıralamasını $\delta sp^2 > \delta sp > \delta sp^3$ şeklinde gösterir. Genellikle sp hibrit yapmış karbon atomları 70 ile 90 ppm değerinde, sp^2 karbon atomları daha dar alanda -10 ile 90 ppm değerleri arasında rezonans olurlar. sp^3 karbonlarının kimyasal kayma değerleri, karbonil karbonları ve imin karbonlarının kimyasal kayma değerlerinden farklı değerlerde ortaya çıkmaktadır. Aldehit karbonları 220 ppm'de, azometin karbonları ise 150-180 ppm aralığında rezonans olurlar (Kogan vd., 2008).

Hökelek ve arkadaşları, katı halde Schiff bazının molekül içi hidrojen bağı özellikleri ve yapılarını X-ışını analiz yöntemi ile araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada kısa molekül içi O-H...N hidrojen bağlarını gözlemlemeleri bileşiğin enol-imin yapısında olduğunu göstermiştir (Hökelek vd., 2000). Schiff bazları bulundurdıkları enol-imin ve keto-amin yapıları arasındaki tautomerizm ile biyolojik aktif özellik göstermektedirler ve bu gösterdikleri özelliğe O-H...N ve O...H-N molekül içi hidrojen bağları neden olur (Flack vd.,1993; Razakantoanina vd., 2000; Baumgrass vd., 2001; Taktak, 2005).

2.5.2. Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri

Schiff bazları, hidroksil oksijeninden imin azotuna proton geçişiyle fotokromik ve termokromik özellikleriyle de sınıflandırılabilirler. 2-hidroksi Schiff bazlarının fotokromik veya termokromik özellik göstermesi hidroksi O atomu ve imin N atomu arasında proton geçişiyle gerçekleşmektedir (Hadjoudis ve Mavridis, 2004). Maddenin renginin ısı değişimi ile tersinir olarak değişmesine termokromizm denir. Sıvı kristaller ve bazı boyar maddeler termokromik maddelere örnek verilebilir. 1970'li yıllarda termokromizm ile ilgili ilk önemli çalışmalar sıvı kristaller üzerine yapılmıştır (Brown, 1971). $-CH=N-$ bağına bağlı cis ya da trans durumda olan keto-amin ve enol-imin tautomer dengesi, termokromik bileşiklerde renk değişiminin sebebidir. Bu özellikteki maddeler UV ışığına maruz bırakılınca cis-trans izomerizasyonu sonucu fotokromizm gösterirler (Feringa vd., 1993).

Bileşiklerin uygun dalga boyunda elektromanyetik ışıma altında kaldıklarında renklerinde ya da genel olarak absorpsiyon spektrumlarında meydana gelen değişmeye fotokromizm denir. Fotokromizm, bileşiklerin iki farklı moleküler yapı veya elektronik konfigürasyona sahip olma yeteneklerinden kaynaklanır. Bileşikler tersinir olarak karanlıkta olduklarında ya da farklı dalga boylarında ışıma altında kaldıklarında orijinal renklerine tekrar geri dönerler (Pieroni vd., 1998). Tek sebep tersinir olarak meydana gelen bu iki özelliğin meydana gelmesinde proton geçişi değildir. Kristal ve moleküler yapının da Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm göstermelerine etkisi oldukça fazladır.

Düzlemsel yapıdaki Schiff bazları sıkı bir biçimde istiflenerek termokromizm özelliği gösterirken daha serbest bir biçimde istiflenen düzlemsel olmayan Schiff bazları ise fotokromizm özellik gösterirler (Cohen vd., 1962). Cis-keto formu termokromik yapılar oluşurken trans-keto form ile fotokromik türler meydana gelmektedir. Termokromik moleküllerin düzlemsel olarak paketlenmeleri nedeniyle cis-trans dönüşümü olası değil iken bu dönüşüm fotokromik olanlarda rahatlıkla meydana gelmektedir. Moleküler dönmeyi sağlayan ve en az 3,5 Å olması gereken iki molekül arasındaki uzaklık bir Schiff bazının fotokromik özellik gösterebilmesi için gerekmektedir. Bu değer 3,5 Å'dan daha küçük olduğunda moleküler dönme engelleneceğinden Schiff bazı molekülünün fotokromizm göstermesi mümkün olmayacaktır (Hadjoudis vd., 1987; Hadjoudis ve Mavridis, 2004). Fotokromik özelliğe sahip Schiff bazlarının önemini, fotokromik malzemelerin bilgi saklaması,

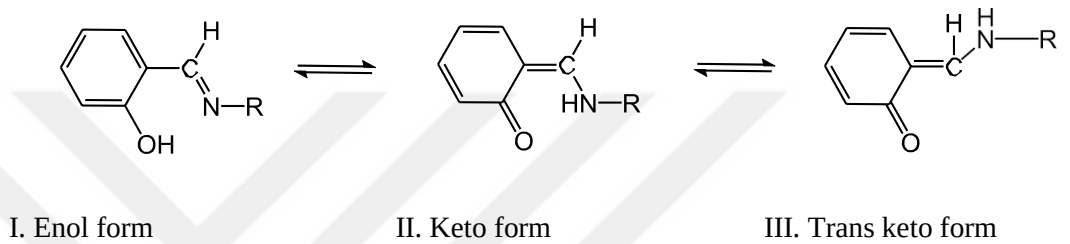
görüntü sistemlerinin elektronik olarak kullanılması ve optik anahtarlama aygıtları olarak kullanılması arttırmıştır (Dürr ve Bouas-Laurent, 1993).

Kristal formda aşağıda önerilen model, düzlemsel moleküllerde sıcaklığa duyarlı bir denge olarak termokromizmi sergiler;

I: Enol formu; düşük sıcaklarda kararlı,

II: Keto formu; yüksek sıcaklıklarda kararlı,

III: Trans keto formu; düzlemsel olmayan yapı, yüksek enerjiye dayalı proton geçişi oluşturan yapı (Hadjoudis vd., 1978).



Şekil 2. 24. Salisilaldehitten türetilen Schiff bazlarının kristal şekilleri

2.5.3. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri ve Kullanım Alanları

Biyolojik aktiviteleri göz önüne alındığında Schiff bazları kimyanın birçok alanı, biyokimya ve tıp açısından oldukça önemli bir yere sahiptir. Birçok önemli bileşiğin elde edilmesinde Schiff bazları ara ürün olarak kullanılmaktadır. Biyolojik aktiviteleri içinde en dikkat çekici olanı ise Schiff bazlarının organizmada proteinlerin sentezinde kullanılan α -amino asitlerin elde edilmesinde önemli ara bileşikler olarak görev almalarıdır (Fessenden vd., 2001). Sahip oldukları fotokromik özellikleri Schiff bazlarının radyasyon şiddetini kontrol edebilme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi çeşitli alanlarda kullanılmalarını sağlamıştır. Ayrıca mantar ve böcek öldürücü ilaçların içinde de Schiff bazları kullanılabilir (Garnovskii vd., 1993). Sıvı kristal olarak gösteri sistemlerinde ve kauçukların imalat basamaklarında da yer almaktadırlar. Genelde renksiz katılar olmakla birlikte renkli olan bazı Schiff bazları da vardır. Bu özellikleri onların boya endüstrisinde kullanılmalarına olanak sağlamaktadır (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi). Kozmetik ve ilaç sanayinde de oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Plastik endüstrisinde polisiloksan ve PVC'nin kararlılığı için kullanılan disalisilidenpropilendiamin Schiff bazının nikel şelatının termoplastik reçinelerde ışık stabilizatörü olarak kullanılması uygundur (Othmer, 2007).

Serin ve Gök, RH asidinin salisilaldehit ile tepkimesi sonucu bissalisilaldehit-3,4-diimin benzen sülfonik asitin potasyum tuzu ve bu bileşiğin Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} metal komplekslerini elde etmişlerdir. Kullandıkları metallere göre farklı renklerde sentezlenen şelat bileşiklerinin tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğini araştırmışlardır (Serin ve Gök 1988).

Tümer ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, 3,5-di(tert-butil)-4-hidroksianilin 4- hidroksisalisilaldehit ve o-vanillin ile yeni Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerini elde etmişlerdir. Bileşikleri termal, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR ve IR gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerle incelemiş ve karakterize etmişlerdir (Tümer vd. (1997).

Nelson ve arkadaşları bir çalışmada 4-aminobenzilaminin 5-Cl-salisilaldehit ile tepkimeye girmesiyle tek taraflı Schiff Bazı sentezlemişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada ligandların ve bileşiklerin yapılarının karakterizasyonunu X-ışını ile gerçekleştirmişlerdir (Nelson vd., 2005).

Shi ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada başlangıç maddesi olarak salisilaldehit türevlerini kullanıp sentezledikleri bileşiklerde, aromatik halkada bir veya daha fazla halojen atomu varlığında, Schiff bazlarının mantar ve bakterilere karşı antifungal ve antibakteriyel etki gibi çeşitli biyolojik aktiflik gösterdiklerini gözlemlemişlerdir. Yapılan bu çalışmada 5-klorsalisilaldehitten bir seri Schiff bazı elde edilmiş ve bunların antimikrobiyal özellikleri ortaya koyulmuştur (Shi vd., 2006).

Naemi ve arkadaşları 2007 yılında 1,4-diaminoazobenzen ile 3-metilsalisilaldehit, 4-metilsalisilaldehit ve 5- metilsalisilaldehit'in tepkimeye sokulmasıyla yeni Schiff bazı ligandları sentezlemiş ve bu bileşiklerin karakterizasyonlarını çeşitli analitik yöntemlerle yapmışlardır. Sentezlemiş oldukları bu kompleksler boyar madde alanında kullanılmaktadır (Naeimi vd., 2007).

Tuna, salisilaldehit türevlerinden sentezlediği imin bileşiklerinin, aromatik halkada halojen grubunun fazla olması durumunda biyolojik aktivitesinin arttırdığını gözlemlemiştir. 5- klorsalisilaldehitten sentezlediği imin bileşiklerinin antimikrobiyal aktivitelerini incelemiştir (Tuna, 2010).

Wang vd. 2011 yılında yaptıkları çalışmada, salisilaldehit ve 4-aminofenol metil alkolde yoğunlaşma tepkimesi ile bir basamakta sentezlenmesi, N- (4-hidroksi-fenil) -

2-hidroksi-benzaldehit-imin (HPHBI), sentezi, karakterizasyonu ve potansiyel uygulaması hakkında bir araştırma yapmıştır (Wang vd., 2011).

Marım 2014 yılında yaptığı çalışmada sentezlediği bir grup başlangıç maddesi ile salisilaldehit ve salisilaldehit türevlerinin kondenzasyonundan Schiff bazı bileşikler elde etmiş ve bu bileşiklerin karakterizasyonunu FT-IR, UV-Vis, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopisinde incelemiştir. Sentezlediği Schiff bazlarının *Escherichia coli*, ATCC11230 ve *Bacillus subtilis* ATCC 6633 bakteri ve *Candida albicans* ATCC 10239 ve *Saccharomyces cerevisiae* TP-32 mayaları üzerine etkilerini incelemiştir (Marım, 2014).

Vlad ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları çalışmada 5-metil-salisilaldehit'in 1,3-bis (3-aminopropil) tetrametildisiloksan ile ligandı sentezlemiş, ardından Cu^{2+} , Mn^{2+} veya Ni^{2+} asetat tuzlarının eklenmesiyle üç mononükleer komplekslerinin meydana gelmesini sağlamıştır. Metal komplekslerinin moleküler yapıları X-ışını, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi ve elementel analizi ile incelenmiştir. X-ışını çalışması, metal iyonlarının tetrahedral koordinasyon geometrisini göstermiştir. Tüm komplekslerin aromatik halkalar arasındaki π - π istiflenme etkileşimleri veya zayıf C-H...O moleküller arası bağlantılar yoluyla dimerlerle birleştiği gözlemlenmiştir. Fotofiziksel özellikler Cu^{2+} ve Ni^{2+} komplekslerinde emisyonun arttığını ve spin-yasak elektronik geçişleri sebebiyle Mn^{2+} kompleksinin floresansının zayıfladığı sonucuna varılmıştır (Vlad vd., 2018).

Yıldırım yaptığı çalışmada bir salisilaldehit türevi olan 5-metoksisalilaldehit ile *o*-aminofenol'ün tepkimesinden bir Schiff bazı ligandı [5-metoksisaliliden-*o*-aminofenol (LH)] sentezlemiştir. Bu ligand ile Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} asetat tuzlarından oluşan kompleksleri hazırlanmıştır. Schiff bazı ve kompleksleri elementel analiz, IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, manyetik duyarlılık ve TGA yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır (Yıldırım, 2019).

Aydın 2020 yılında yaptığı bir çalışmada 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit; 2-amino-5-metilfenol, 2-amino-4-nitrofenol, 5-amino-2-metilfenol, 3,4-dimetoksibenzilamin, 3-klor-4-metilanilin, 2-aminobenzonitril, 2-metil-3-nitroanilin, 4-metilanilin, 4-(triflormetil)anilin ve 3,5-dinilin ile kondenzasyon tepkimesine girerek karşılık gelen imin bileşikler elde edilmiştir. Sentezlediği bu imin bileşiklerinin yapılarını IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve UV-Vis spektroskopik tekniklerini kullanarak karakterize etmiştir.

Bileşiklerin tek kristalleri hazırlanarak kristalografik ve moleküler formları X-ışınları difraksiyon yöntemiyle de aydınlatılmıştır (Aydın, 2020).

Taş yaptığı bir çalışmada amino asitlerden elde edilen metil esterlerinden CHCl_3 ortamında ve trietilamin katalizörlüğünde 2,4-dihidroksibenzaldehit, 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit ve o-vanilin karbonil bileşikleriyle yeni Schiff bazları sentezlemiştir. Daha sonra elde ettiği Schiff bazları ile Zn^{2+} kompleksleri hazırlanmış ve bu komplekslerin yapılarını FT-IR, ^1H - ve ^{13}C - NMR, TG/DTG, LC-MS, elementel analiz ve UV-Vis spektroskopik yöntemleriyle aydınlatmıştır. Ayrıca sentezlenmiş olan bu Schiff bazı ve yedi adet Zn^{2+} kompleksinin antikanser aktiviteleri belirlenerek bunların antikanser ilaç olma potansiyelleri araştırılmıştır (Taş, 2020).

Orhan 2022, günümüzde bilgisayar destekli ilaç tasarımı (CADD), bir bileşiğin potansiyel olarak iyi bir ilaç olma ihtimali hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır. Ayrıca ilaçların keşif ve geliştirme işlemlerinde sayısız bileşiğin ADME açısından taranması veya fiziksel numunelere erişimin sınırlı olduğu durumlarda ADME parametrelerini önceden tahmin etmek son zamanlarda önem arz etmektedir. Sülfonamid türevleri çeşitli hastalıkların tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır. Orhan'ın yaptığı bu çalışmada, sentezlenen 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit sülfametoksazol Schiff bazı (L), bis (2-hidroksi-5-metil benzaldehit sülfametoksazol) Pd^{2+} ve bis (2-hidroksi-5-metilbenzaldehit sülfametoksazol) Cu^{2+} sülfonamid türevi bileşiklerinin yapıları optimize edilerek en düşük enerjili yapıları elde edilmiştir. Daha sonra optimize edilmiş geometrik parametreler kullanılarak tüm bileşiklerin NMR kimyasal kayma değerleri, titreşim frekansları ve Non-Linear Optik (NLO) özellikleri hesaplanmıştır. Yine DFT yöntemi kullanılarak bileşiklerin üç boyutlu moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları, HOMO-LUMO moleküler orbital enerjileri ve kimyasal reaktivite tanımlayıcıları incelenmiştir. Son olarak bileşiklerin ADME özellikleri hesaplanarak ilaç olarak kullanılıp kullanılmayacakları değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Schiff bazı ligandının metal komplekslerine göre ADME özelliklerini sağlayarak ilaç olabilme potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir (Orhan, 2022).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerden, 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit (Merck), 2-hidrazinildien-1,2-difeniletan-1-on (Acros organics), 4-metoksibenzilamin (Merck), 3-floroanilin (Fluka), 4-bromoanilin (Merck), o-toluidin (Merck), SDeS (Merck), R-Mandelik asit (R-(-)-MA) (Merck), Na₂SO₄ (Merck), etil alkol (Merck, >%99,8), hekzanol (C₆H₁₄O), oktanol (C₈H₁₈O), dekanol (C₁₀H₂₂O), su saf su cihazından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Erime noktası cihazı : Electrothermal-IA9200

Santrifüj : Centurion

Terazi : Gec Avery

Su Banyosu : Clifton

Isıtıcı : Chiltern Hotplate Magnetic Stirrer HS31

Polarize Işık Mikroskop : Nikon Eclipse E400 POL

Isı Tablası : Linkam TP94

Fotoğraf Makinesi : Nikon Digital Camera Coolpi X 5000

FT-IR Spektrometresi : Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR Spektrofotometresi

UV-Vis Spektrometresi : Thermo Scientific

¹H NMR Spektrometresi : Bruker Ultra Shield Plus, Magnet system 500 MHz

¹³C-NMR Spektrometresi : Bruker Ultra Shield Plus, Magnet system 500 MHz

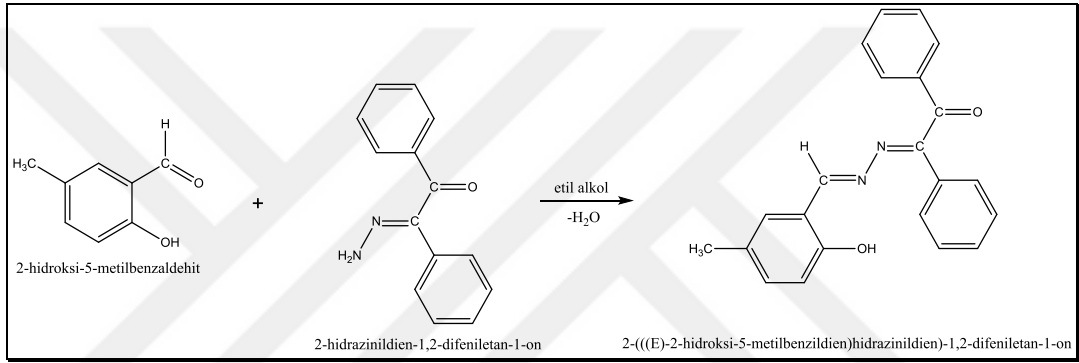
STOE IPDS II difraktometresi kristallerin yapılarının çözümlerinde kullanıldı.

3.2. Schiff Bazı Sentezi

Bu çalışmada 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit'in; 2-hidrazinildien-1,2-difeniletan-1-on, 4-metoksibenzilamin, o-toluidin, 4-bromoanilin, 3-floroanilin ile tepkimesinden, elde edilen azometin bileşiklerinin sentezlenmesi ve bu azometin bileşik yapılarının IR, UV-Vis, ¹H-NMR ,¹³C-NMR ve X-Işını spektroskopik yöntemleri ile karakter analizleri yapılmıştır.

3.2.1. 2-(((E)-2-hidroksi-5-metilbenziliden)hidraziniliden)-1,2-difeniletan-1-on (Bileşik I) Sentezi

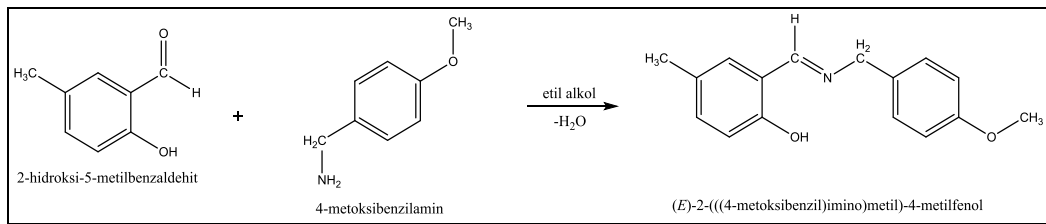
2-hidroksi-5-metilbenzaldehit'in 13,60 mg'ı (0,1 mmol) ve 2-hidrazinildien-1,2-difeniletan-1-on 22,40 mg'ı (0,1 mmol) etil alkolde çözülmesiyle elde edilen çözelti yaklaşık 20 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve ardından etil alkol ortamdan uzaklaştırıldı. Sentezlenen 2-(((E)-2-hidroksi-5-metilbenziliden)hidraziniliden)-1,2-difeniletan-1-on (Bileşik I) bileşiği etil alkol-kloroform (1:1) bileşiminde yavaş buharlaştırma yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Bileşik I'in erime noktası 117 °C olarak ölçüldü. Sentezlenen kristalin yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. %65 verim tespit edildi.



Şekil 3. 1.2-(((E)-2-hidroksi-5-metilbenziliden)hidraziniliden)-1,2-difeniletan-1-on sentezi

3.2.2. (E)-2-(((4-metoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol (Bileşik II) Sentezi

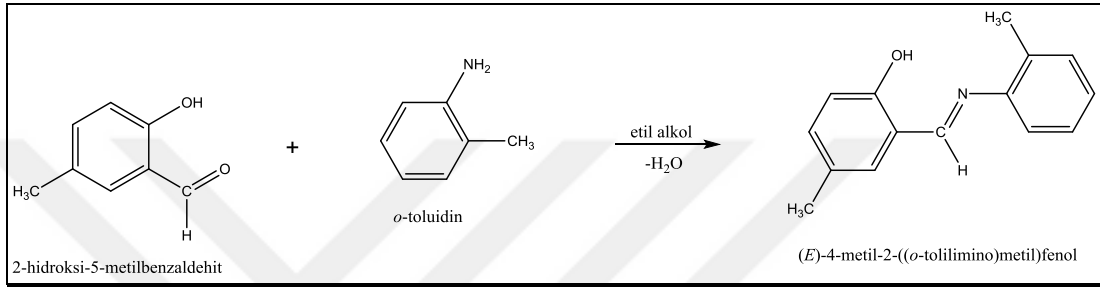
2-hidroksi-5-metilbenzaldehit'in 13,60 mg'ı (0,1 mmol) ve alkolde 4-metoksibenzilamin 13,72 mg'ı (0,1 mmol) etil alkolde çözülmesiyle elde edilen çözelti yaklaşık 20 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve ardından etil alkol ortamdan uzaklaştırıldı. Sentezlenen (E)-2-(((4-metoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol (Bileşik II) bileşiği etil alkol-kloroform (1:1) bileşiminde yavaş buharlaştırma yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Bileşik II'nin erime noktası 78 °C olarak ölçüldü. Sentezlenen kristalin yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. %65 verim tespit edildi.



Şekil 3. 2. (E)-2-(((4-metoksibenzil)imino)metil)-4-metilfenol sentezi

3.2.3. (E)-4-metil-2-((o-tolilimino)metil)fenol (Bileşik III) Sentezi

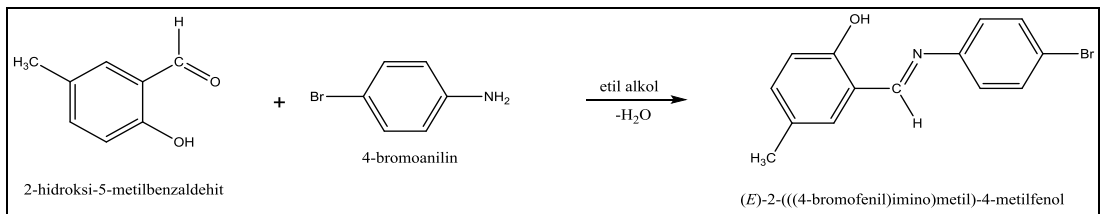
2-hidroksi-5-metilbenzaldehit'in 13,60 mg'ı (0,1 mmol) ve alkolde o-toluidinin 10,72 mg'ı (0,1 mmol) etil alkolde çözülmesiyle elde edilen çözelti yaklaşık 20 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve ardından etil alkol ortamdan uzaklaştırıldı. Sentezlenen (E)-4-metil-2-((o-tolilimino)metil)fenol (Bileşik III) bileşiği etil alkol-kloroform (1:1) bileşiminde yavaş buharlaştırma yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Bileşik III'ün erime noktası 98 °C olarak ölçüldü. Sentezlenen kristalin yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. %65 verim tespit edildi.



Şekil 3. 3. (E)-4-metil-2-((o-tolilimino)metil)fenol sentezi

3.2.4. (E)-2-(((4-bromofenil)imino)metil)-4-metilfenol (Bileşik IV) Sentezi

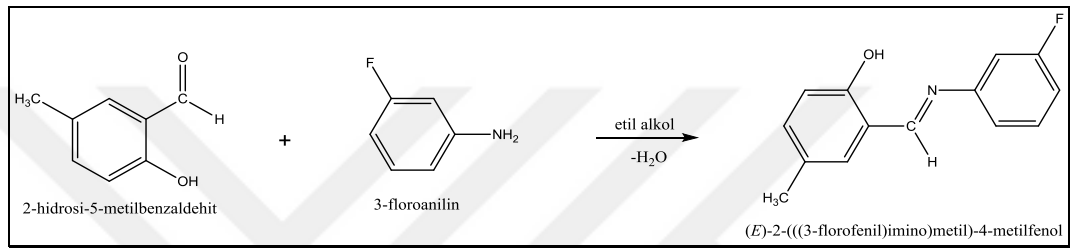
2-hidroksi-5-metilbenzaldehit'in 13,60 mg'ı (0,1 mmol) ve alkolde 4-bromoanilin 17,20 mg'ı (0,1 mmol) etil alkolde çözülmesiyle elde edilen çözelti yaklaşık 20 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve ardından etil alkol ortamdan uzaklaştırıldı. Sentezlenen (E)-2-(((4-bromofenil)imino)metil)-4-metilfenol (Bileşik IV) bileşiği etil alkol-kloroform (1:1) bileşiminde yavaş buharlaştırma yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Bileşik IV'ün erime noktası 171 °C olarak ölçüldü. Sentezlenen kristalin yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. %65 verim tespit edildi.



Şekil 3. 4. (E)-2-(((4-bromofenil)imino)metil)-4-metilfenol sentezi

3.2.5. (E)-2-(((3-florofenil)imino)metil)-4-metilfenol (Bileşik V) Sentezi

2-hidroksi-5-metilbenzaldehyt'in 13,60 mg'ı (0,1 mmol) ve alkolde alkolde 3-floroanilin 11,20 mg'ı (0,1 mmol) etil alkolde çözölmesiyle elde edilen çözelti yaklaşık 20 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve ardından etil alkol ortamdan uzaklaştırıldı. Sentezlenen (E)-2-(((3-florofenil)imino)metil)-4-metilfenol (Bileşik V) bileşiğı etil alkol-kloroform (1:1) bileşiminde yavaş buharlaştırma yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Bileşik V'in erime noktası 82 °C olarak ölçüldü. Sentezlenen kristalin yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. %65 verim tespit edildi.



Şekil 3. 5. (E)-2-(((3-florofenil)imino)metil)-4-metilfenol sentezi

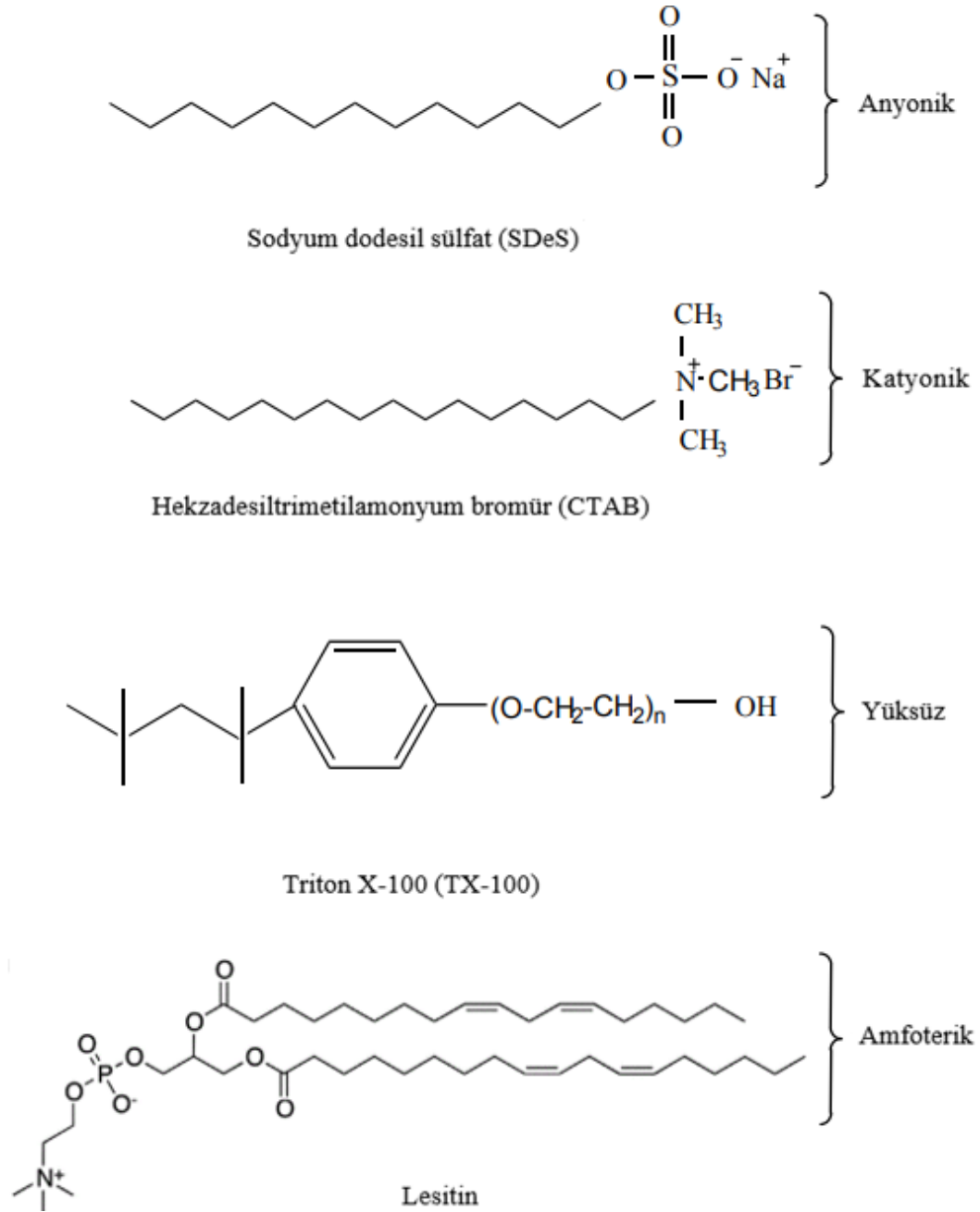
3.3. Sıvı Kristal Ortamın Hazırlanması ve SDeS'nin Molekül Yapısı

Bu tez çalışmasında temel faz olarak SDeS/Alkanol/Na₂SO₄/H₂O (%w/w; 31,60/1,64/4,17/62,58) sistemi hazırlandı. Hazırlanan bu sistemin nematik disk faz olduğı mikroskopta belirlendi. Bu faza belirli oranlarda optikçe etkin madde olan R-(-)-Mandelik asit (MA) eklenerek kolesterik disk faz elde edildi. Oluşturduğumuz bu sisteme sentezlenen Schiff bazları farklı derişimlerde eklenerek derişime bağılı olarak faz geçişi gözlemlendi. Elde edilen sıvı kristal sistemler homojen bir hale gelene kadar su banyosunda (50 °C) ısıtılıp daha sonra santrifüjleme işlemi yapılarak kapilerin içine alındı. POM ile 25 °C ve fizyolojik sıcaklık olan 37 °C'de faz yapısı incelendi.

SDeS, anyonik karakterli yüzey etkin bir maddedir. Yüzey etkin maddeler genellikle sıvı içinde çözünerek sıvının yüzey gerilimini değıştirme ve düşürme eğilimi olan bileşiklerdir. Dağıtıcılar, ıslatıcı maddeler, emülgatörler, köpürücüler olarak kullanılan yüzey etkin maddeler; böcek öldürücüler, deterjanlar, yangın söndürücü köpükler, diş macunları, şampuanlar, dezenfektanlar, mürekkepler, emülsiyonlar, yapıştırıcılar, boyalar gibi çok türlü malzemelerde kullanılmakta olup kullanım alanları için önemli görevlere sahiptirler. Yüzey etkin maddelerin yapılarında

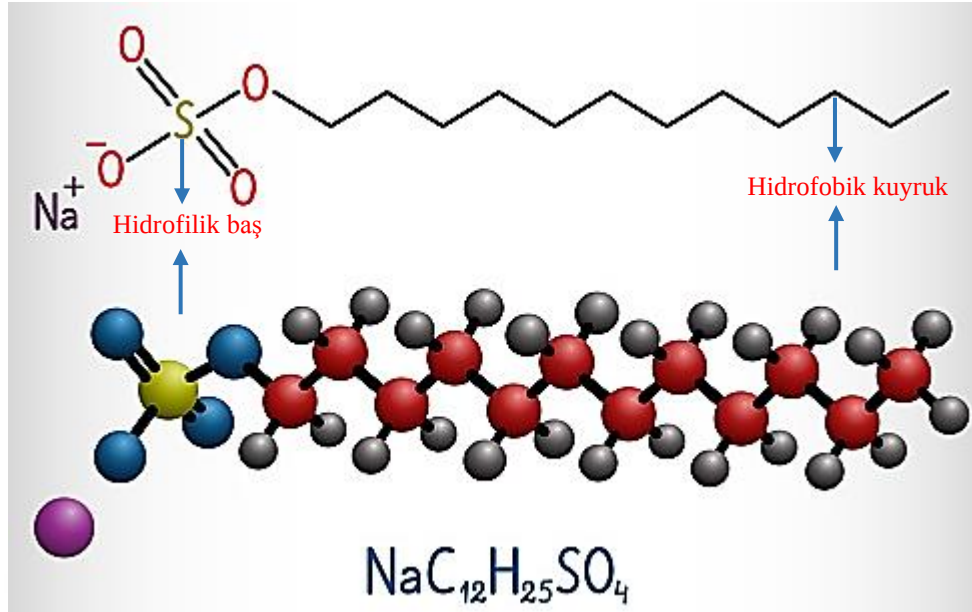
hidrofilik (suyu seven) ve hidrofobik (suyu sevmeyen) kısımlar birarada bulunur ve ‘yüzey etkin moleküller’ olarak da adlandırılırlar.

Yüzey etkin moleküller polar baş gruplarına göre anyonik, katyonik, yüksüz ve çift yüklü (zwitteriyonik) olmak üzere dört temel grupta sınıflandırılır. Bu dört gruba ait en çok kullanılan yüzey etkin molekül yapıları Şekil 3.6’da gösterilmiştir. Yüzey etkin maddelerin çok büyük bir kısmını negatif yüklü baş gruba sahip anyonik yüzey etkin maddeler oluşturur. Anyonik yüzey etkin maddelere örnek olarak karboksilik asit tuzları ve sulfonik asit tuzları (sulfonat) verilebilir. Katyonik yüzey etkin maddeler pozitif yüklü baş grup içeren moleküllerdir. Genellikle uzun zincirli amin ve amonyum tuz yapısında bulunurlar. Antibakteriyel özelliklerinden dolayı katyonik yüzey etkin maddeler ilaç sanayinde kullanılırlar. Bunun yanı sıra tahriş edici ve toksik etkiye de sahip olma ihtimalleri vardır. Yüksüz yüzey etkin maddeler polietilen oksit gibi yüksüz baş gruba sahip moleküllerdir. Yüksüz yüzey etkin maddelerin daha az tahriş edici olmasının nedeni kritik misel derişimlerinin yüklü yüzey etkin maddelere göre daha düşük olmasıdır. Zwitterionik yüzey etkin maddeler, baş gruplarında pozitif (amonyum) ve negatif grup (karboksilik veya sülfonat) içeren moleküllerdir. Tahriş edici özelliklerinin düşük olmasından dolayı kozmetik sektöründe daha çok bu tür yüzey etkin maddeler tercih edilmektedir (Malmsten, 2002).



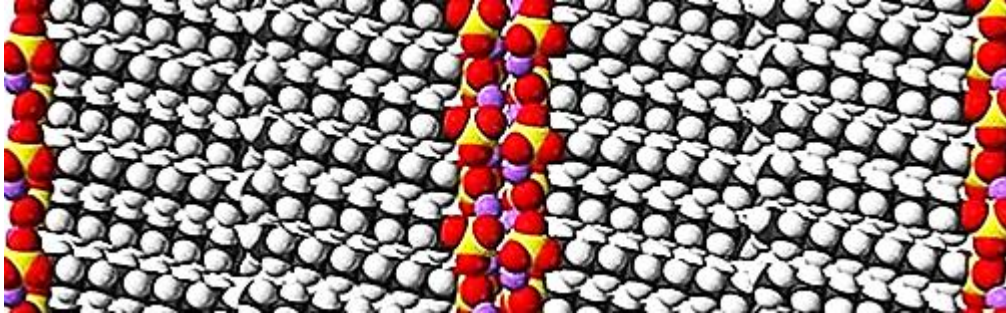
Şekil 3. 6.Yüzey etkin moleküllerin sınıflandırılmasının gösterimi

Bu tez çalışmasında kullanılan anyonik karakterli yüzey etkin SDeS'nin molekül kütlesi 288,38 g/mol'dür (Şekil 3.7). SDeS; $C_{12}H_{25}O_4S.Na$ molekül formülüne sahip ve suda çözünen, kişisel bakım ürünlerinde köpürtücü özellikte, kozmetik ürünlerinde temizleyici, gıdalarda emülgatör ve böcek ilaçlarında etki arttırıcı olarak kullanılan bir maddedir.



Şekil 3. 7. Sodyum dodesil sülfatın (SDeS) kimyasal formülü ve molekül yapısı

SDeS'ı oluşturan bağlar; karbon-hidrojen (C-H), kükürt-oksijen (S-O) ve karbon-oksijen (C-O) atomları arasında kovalent karakterli bağlardır. Na atomu ile sondaki O atomu arasındaki bağ ise iyonik karakterli bir bağdır. Tek bir molekülün yapısı moleküller bir araya gelip grup oluşturdıklarında moleküllerarası bağların ne şekilde oluşacağını açıklar (Şekil 3.8).



Şekil 3. 8. Bir molekül grubu oluşturmuş SDeS molekülleri.

Birim hücre yapılarından da görüldüğü gibi moleküllerin polar (hidrofilik) ve apolar (hidrofobik) kısımları birbirleriyle bağlanmış durumdadır. Polar kısımları dipol-dipol etkileşimleri, apolar kısımları ise London (dispersiyon) kuvvetleri bir arada tutmaktadır (Afşar, 2005).

Molekülün genel yapısı ve kullanım alanları incelendiğinde:

- Hem hidrofilik hem hidrofobik özellikler taşıyan yüzey etkin bir moleküldür.

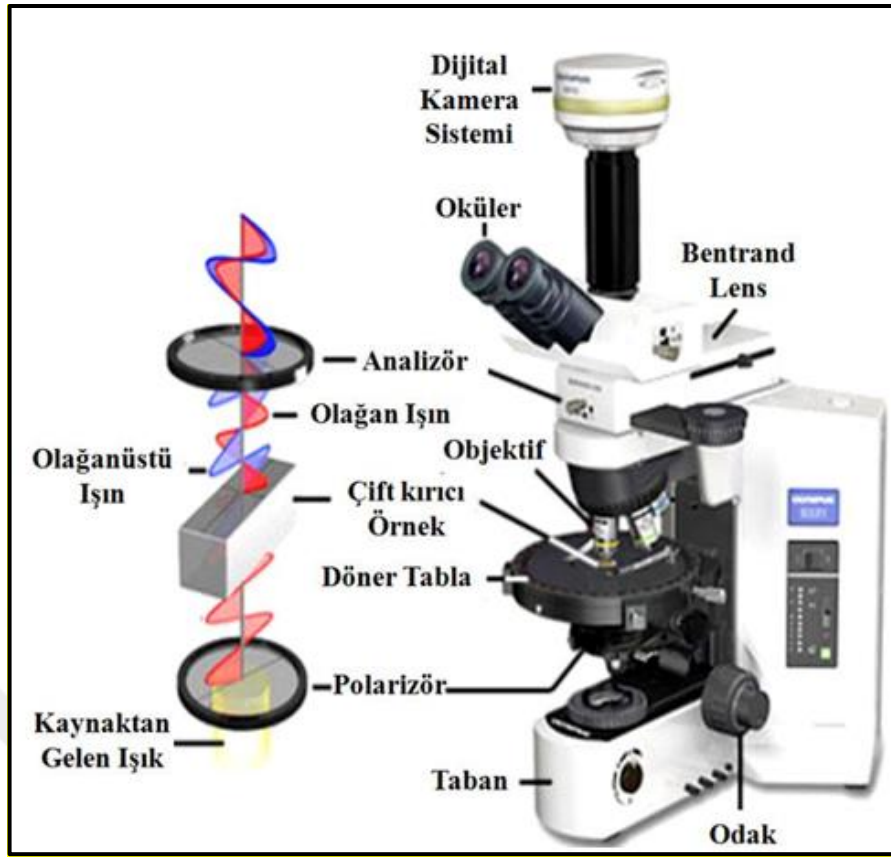
- İnce, uzun, çubuksu molekül özelliğine sahiptir.
- Organik bir molekül olduğu için polar bir çözücüdeki derişimine bağı olarak miselli sıvı kristal çalışmalarında tercih edilebilmektedir.
- Verimli ve pratik bir yüzey etkin madde olduğundan kullanım alanları oldukça yaygındır.

SDeS, alkanol ve su ile oluşan üçlü sistemdeki etkileşimler SDeS'ın yüzey etkin yapısından kaynaklandığından, molekülün polar kısımlarının daha çok suyla ve apolar kısımlarının da alkanol ile etkileşip farklı derişimlere göre çeşitli yapılar oluşturması beklenir.

3.3.1. Polarize Mikroskop ile Sıvı Kristalin İncelenmesi

Sıvı kristaller biri sıvı kristal optik ekseni boyunca polarize olan ışığa uygun düşen diğeri ise optik eksene dik olarak polarize olan ışık için olan farklı iki kırılma indisine sahiptirler. Işığın yayıldığı düzleme dik elektriksel ve manyetik alan bileşenleri vardır. Elektriksel ya da manyetik alanın bu iki bileşeni sıvı kristal içinde farklı hızlarda yayılmaktadırlar (Ekwall, 1975; Brown and Wolken, 1979).

Polarize mikroskop (POM), ışığın polarizasyonu (kutuplanması) temeline dayalı anizotrop numunelerin nicel ve nitel analizi için tasarlanmış yüksek duyarlılık ve yüksek çözünürlüklü bir ışık mikroskobudur. Polarizör ışığın düzlemsel kutuplanmasını sağlamaktadır. Diğer ışık mikroskoplardan farklı olarak POM temelde iki farklı polarizörden oluşmaktadır. Polarizör ve analizör olarak ayrılır. Polarizörün optik ekseni, analizörün optik eksenine dik olacak şekilde yerleştirilmektedir. Polarizör numune ve ışık kaynağı arasında ışık yolunda bir noktada bulunmaktadır. İkinci polarizör bir diğeri ismiyle analizör, nesnel mercek açıklığı ve kamera portu arasındaki optik yolda bulunmaktadır (Şekil 3.9).



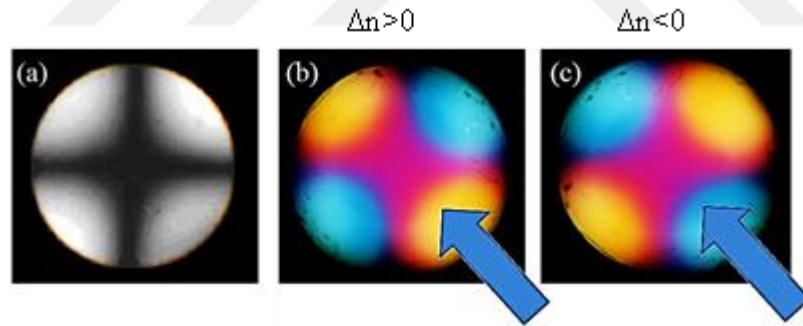
Şekil 3. 9. Polarize mikroskop şematik gösterimi

Anizotrop numunelerde ışığın kırılma olayı gerçekleşmektedir. Anizotrop örneğe gelen ışık burada kırılır ve yönelim eksenine paralel ve dik olan iki bileşene ayrılır. Daha sonra polarize olmuş ışık örnekten ve objektiften geçer. Objektifin ardından da analizöre ulaşır. Analizörün geçiş eksenini polarizörün geçiş eksenine dik olacak şekilde seçilir. Bir ışının diğerine göre gecikmesi anizotrop yapı tarafından kırılan olağan ve olağanüstü ışınlar arasındaki hız farkından kaynaklanır. Işınlar birbirlerine göre farklı hızlarda hareket ettikleri ve kısmen farklı genliklerde yayıldıkları için aralarında bir faz farkı olacaktır. Bunun sonucu olarak aralarında yapıcı veya bozucu etkiye sahip bir girişim olayı olur. Bu olay ise çift kırınım olarak adlandırılmaktadır. Bu girişim dokuları mikroskopta incelenerek sıvı kristal örneklerin faz yapıları ve daha birçok fiziksel özellikleri incelenebilir. Ortoskopik inceleme de aydınlatma aralığı küçük olduğunda maddeden yalnızca dik geçen ışınlar incelenebilmektedir. Konoskopik incelemede ise aydınlatma konisi içindeki her yönden gelen paralel ışın demetleri kesişmekte ve mikroskobun optik eksenine olan açılara göre paralel ışın demetleri birleştirilerek belirli bir yönde gelen ışın dalgalarının özelliklerinin incelenebilmesini sağlar. Maddenin öncelikli olarak faz

yapıları ortoskopik incelemede gözlemlenirken farklı yönlerde gelen ışınların analizleri ise konoskopik inceleme ile gözlemlenebilmektedir (Müller ve Raith, 1988).

Her bir sıvı kristal faz farklı dokular oluşturduğu için ortoskopik incelemede polarizörün arasına yerleştirilen numunenin oluşturduğu dokulara bakılarak faz yapısına karar verilebilmektedir.

Mikroskobun polarizörü ile analizörü arasına bir konoskop yerleştirilmesiyle konoskopik inceleme yapılmaktadır. Konoskoptan ve sıvı kristal numuneden geçen ışın çift kırınıma uğrar. İncelenen numune eğer tek eksenli ise artı şekli, çift eksenli ise iki yarım yay şekli gözlemlenir. Işığın kırılma indisi ile ilgili olan fazın optik anizotropisi konoskopik inceleme yardımı ile yapılmaktadır. Optik anizotropi çift kırınıma uğrayan olağan ve olağan üstü ışık demetinin kırılma indisleri arasındaki farktan bulunur. Geciktirici kama ile çift kırınıma uğramış ışın demetlerinden birinin hızı düşürülerek optik anizotropi belirlenmektedir. Optik anizotropinin değerini belirlemede geciktirme kaması doğrultusunda oluşan renklerden yararlanılmaktadır. Şekil 3.10'da sıvı kristal numunenin tek eksenli ve çift eksenli olduğu durumlardaki görüntüleri bulunmaktadır.



Şekil 3. 10. (a) Sıvı kristalin tek eksenli olduğunda mikroskop görüntüsü (+) ve (b), (c) çift eksenli sıvı kristalde gözlenen iki yarım yay görüntüsü

Görüldüğü üzere ‘ortoskopik inceleme’, POM’da incelenen fazların yapılarını incelemek için ‘konoskopik inceleme’ ise optik özelliklerini incelemek için yapılmaktadır. Bu tezde oluşturulan miselli sıvı kristallerin fazlarını belirleyebilmek ve elde edilen kolesterik disk fazlarda P değerlerini ölçebilmek için POM’da ortoskopik inceleme çalışmaları yapılmıştır.

3.3.2. SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O sistemi

Anyonik yüzey etkin molekül SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O (%w/w; 31,60/1,64/4,17/62,58) bileşiminde hazırlanarak elde edilen sıvı kristal sistemler homojen bir hale gelene kadar su banyosunda (50 °C) ısıtılıp daha sonra santrifüjleme işlemi yapılarak kapilerin içine alındı. Polarize mikroskopta ortoskopik incelemede nematik disk faz (N_d) elde edildi.

3.3.3. SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/ R-(-)-MA sisteminin hazırlanması

Yaptığımız mikroskobik inceleme sonucunda nematik disk faz olduğu belirlenen SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol-Oktanöl-Dekanöl/H₂O (%w/w; 31,60/1,64/4,17/62,58) sistemine MA (%w/w; 0,0/1,21/1,81/2,40/2,98/3,55/4,12/4,68) eklenerek kolesterik disk faz elde edildi.

3.3.4. SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/R-(-)-MA sistemine Schiff bazlarının etkisi

SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O içeren faza 1×10^{-2} M ve 1×10^{-5} M 0,0300 g sentezlenen Schiff bazlarının çözeltilerinden eklendi. Bu sisteme %w/w; 0,00/2,92/3,49/4,60 oranında R-(-)-MA ilave edildi. Elde edilen sıvı kristal sistemler homojen bir hale gelene kadar su banyosunda (50 °C) ısıtılıp daha sonra santrifüjleme işlemi yapılarak kapilerin içine alındı. POM ile 25 °C ve fizyolojik sıcaklık olan 37 °C’de faz yapısı incelendi.

3.3.5. SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/R-(-)-MA/Schiff bazı sistemlerinin UV-Vis spektroskopisi ile incelenmesi

İlk olarak SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/R-(-)-MA sistemi, daha sonra sentezlenen Schiff bazlarının 1×10^{-2} M ve 1×10^{-5} M’lık etil alkoldeki çözeltilerinin sisteme etkisini görebilmek için çözeltilerin sisteme ilave edilmesiyle SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/R-(-)-MA/Schiff bazı sistemlerinin 25 °C ve fizyolojik sıcaklık olan 37 °C’de UV-Vis spektroskopisi ile 200-1100 nm aralığında nematik disk, kolesterik disk ve izotrop fazları incelendi.

SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/R-(-)-MA sistemi ile kolesterik disk faz hazırlanıp UV-Vis spektroskopisi ile incelendi. Fazların UV-Vis spektrumları, her bir ölçüm sıcaklık dengesi kurulduktan sonra çekildi. POM’da fazlara ait görüntüler incelendi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

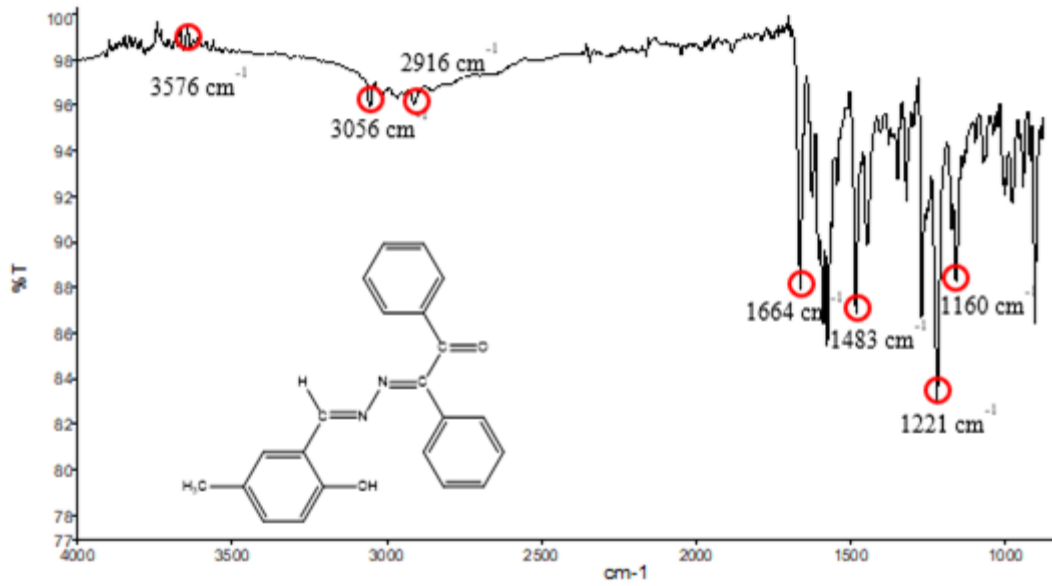
Bu tez çalışmasında 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit'in; 2-hidrazinildien-1,2-difeniletan-1-on, 4-metoksibenzilamin, *o*-toluidin, 4-bromoanilin, 3-floroanilin ile tepkimesinden, karşılık gelen azometin bileşikleri miselli sıvı kristal sistemi içinde incelenmek amacıyla sentezlendi. Elde edilen Schiff bazları spektroskopik yöntemler ile incelendi. Sentezlenen bileşiklerin miselli sıvı kristal sistemde davranışını gözlemlemek için SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/R(-)-MA ve SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/R(-)-MA/Schiff bazı bileşenlerinden oluşan miselli kolesterik disk faz ve sistem içindeki bileşenlerin faz yapılarına etkileri POM ile incelendi. Ayrıca SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/R(-)-MA ve SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/R(-)-MA/Schiff Bazı bileşenlerinden oluşan izotrop, miselli nematik disk ve miselli kolesterik disk sıvı kristal fazlar ile elde edilen bileşiklerin etkileşimleri UV-Vis spektroskopisi ile gözlemlendi.

4.1. Sentezlenen Schiff Bazlarının Karakterizasyonu

4.1.1. IR Spektrum Değerlendirmesi

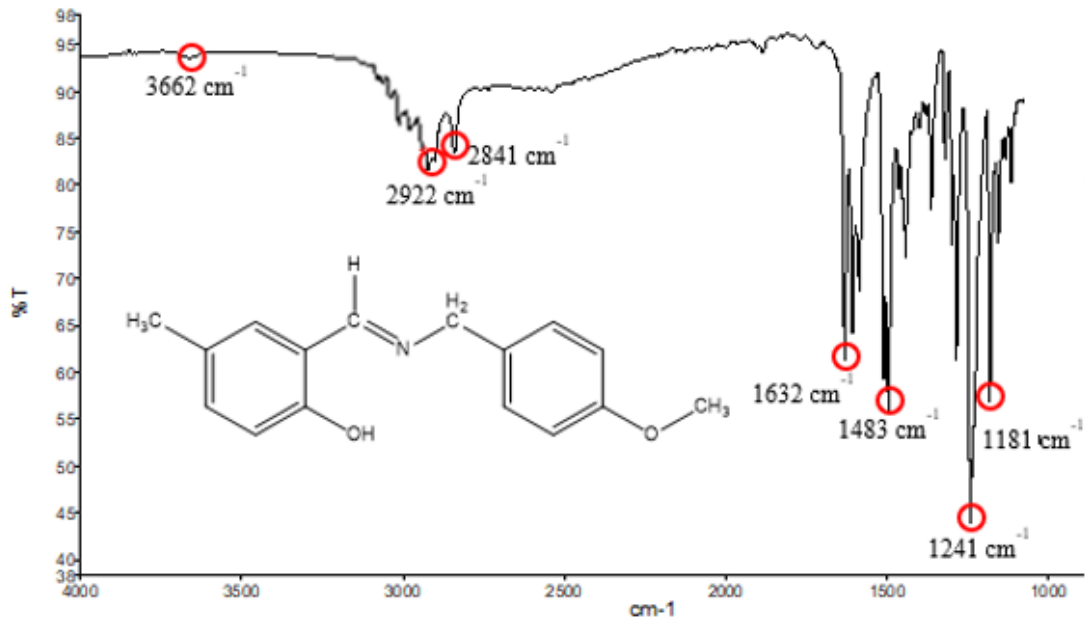
Sentezlenen Schiff bazlarının deneysel IR spektrumları Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümünde elde edilmiştir.

Sentezlenen Schiff bazlarının FT-IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupların titreşim frekansları belirlenmiş, yapısı ve geometrisi hakkında bilgi elde edilmiştir. Hazırlanan Schiff bazlarının Infrared (IR) spektrumları, Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR Spektrofotometresi kullanılarak ATR yöntemi ile 4000-400 cm⁻¹ aralığında incelenmiştir. I, II, III, IV ve V bileşiklerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5'te ve sentezlenen Schiff bazlarının FT-IR titreşimleri Tablo 4.1'de verilmiştir (ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, y:yayvan).



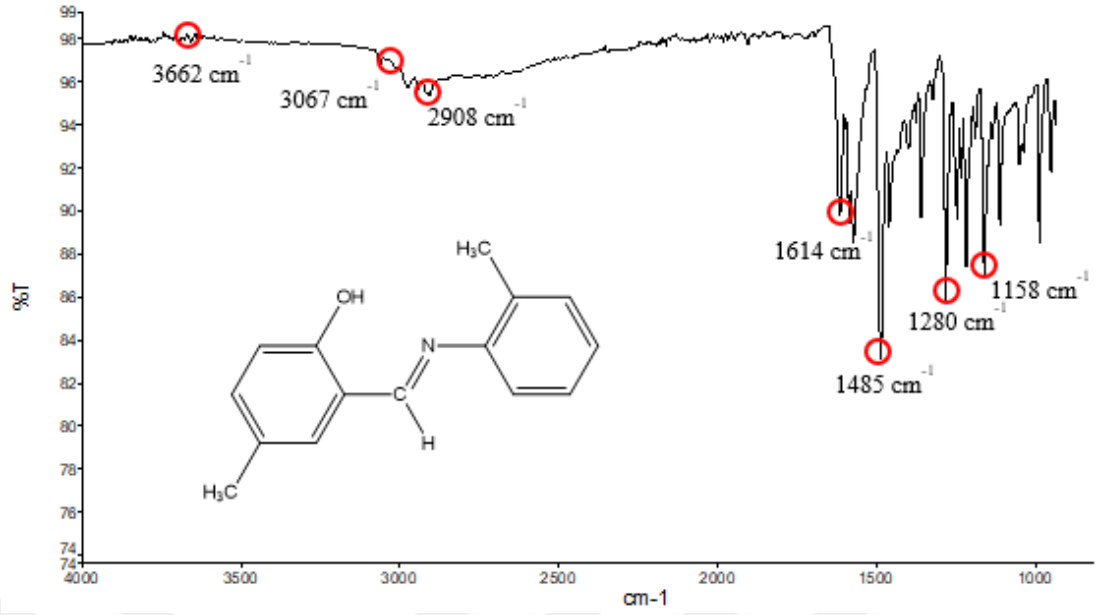
Şekil 4. 1. Bileşik I'in FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3576 (z, O-H), 3056 (z, aromatik C-H), 2916 (z, alifatik C-H), 1664 (ş, C=N), 1483 (o, aromatik C=C), 1221 (ş, aromatik C-O), 1160 (ş, C-N).



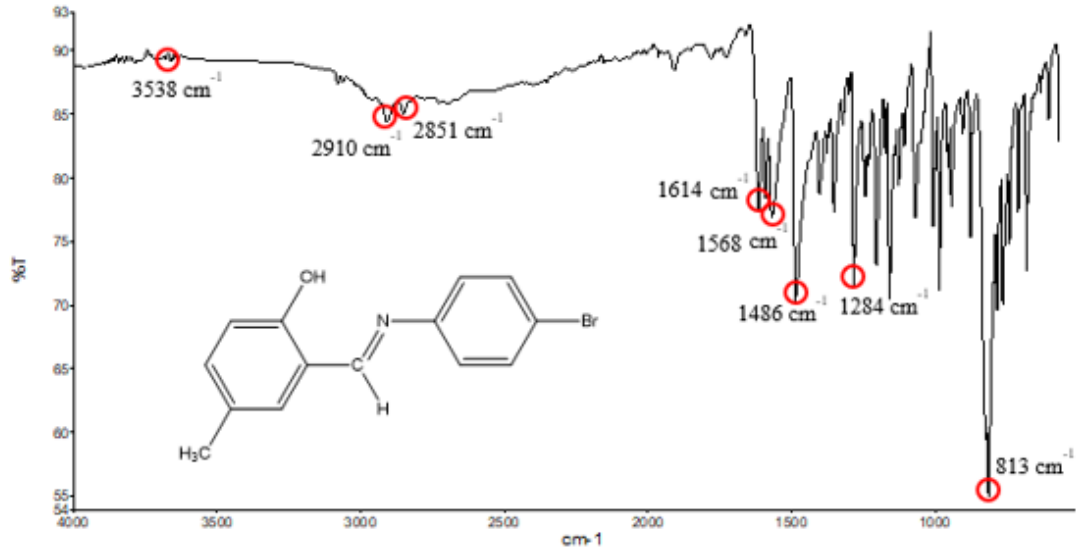
Şekil 4. 2. Bileşik II'nin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (ATR cm^{-1}): 3662 (z, O-H), 2922 (z, aromatik C-H), 2841 (z, alifatik C-H), 1632 (ş, C=N), 1483 (ş, aromatik C=C), 1241 (ş, C-O), 1181 (ş, C-N).



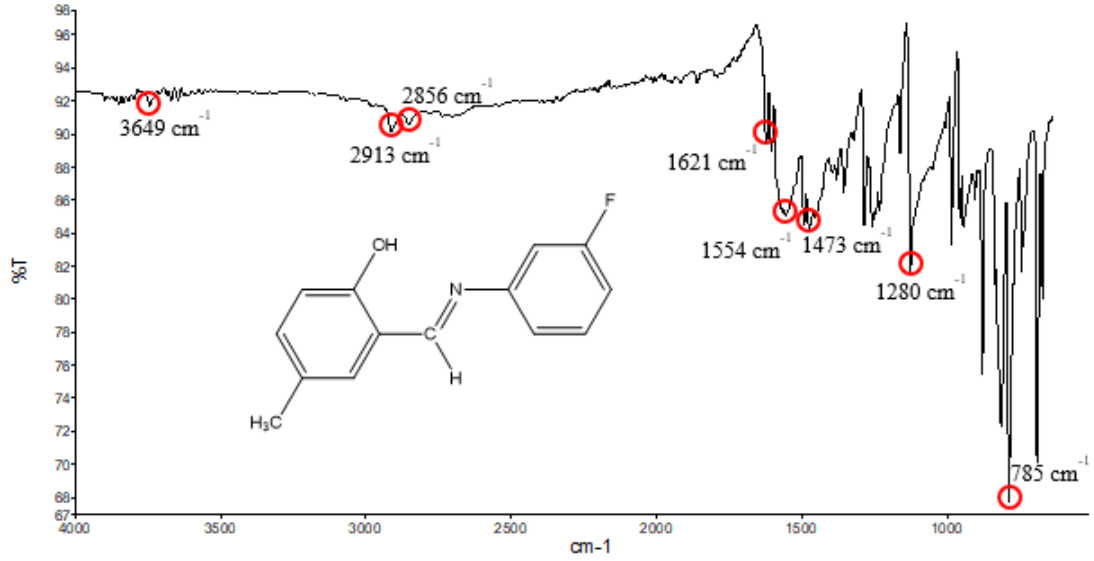
Şekil 4. 3. Bileşik III'ün FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (ATR cm^{-1}): 3662 (z, O-H), 3067 (z, aromatik C-H), 2908 (z, alifatik C-H), 1614 (ş, C=N), 1485 (ş, aromatik C=C), 1230 (ş, C-O), 1158 (ş, C-N).



Şekil 4. 4. Bileşik IV'ün FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3538 (z, O-H), 2910 (z, aromatik C-H), 2851 (z, alifatik C-H), 1614 (o, C=N), 1486 (o, aromatik C=C), 1284 (ş, aromatik C-O), 813 (ş, C-Br).



Şekil 4. 5. Bileşik V'in FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu (KBr pellet cm^{-1}): 3649 (y, O-H), 2913 (o, aromatik C-H), 2856 (o, alifatik C-H), 1621 (o, C=N), 1473 (o, aromatik C=C), 1280 (ş, aromatik C-O), 785 (ş, C-F).

IR spektroskopisi fonksiyonel gruplar hakkında en fazla bilgi veren spektroskopi olması sebebi ile 'fonksiyonel grup spektroskopisi' olarak da adlandırılmaktadır. Moleküllerde her fonksiyonel grup karakteristik bir titreşim seviyesine sahiptir. IR spektrumlarında karakteristik absorpsiyonların gözlemlendiği $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ bölgesine fonksiyonel grup bölgesi denilmektedir. IR spektrumlarında $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ bölgesi molekülün tüm gruplarının (iskelet) titreşimini içermektedir. Bu bölgeye parmak izi bölgesi denir. Parmak izi bölgesi her molekül için farklıdır ve moleküllerin aynı olup olmadıkları bu bölgeye bakılarak ayırt edilebilir.

IR ışınları, moleküldeki bağları kırmaya ya da elektronik uyardırmaya yetecek kadar büyük bir enerjiye sahip olmadıklarından ancak moleküllerin titreşim ve dönme enerji düzeylerini uyarabilmektedirler. Moleküllerde IR ışınları soğurularak titreşim ve dönme enerji seviyelerinin uyarılması, molekülün geometrisine, bağda bulunan atomların kütlelerine ve bağların kuvvetine göre farklılıklar göstermektedir. Organik bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında IR spektroskopisinin kullanımı oldukça fazladır.

Bir Schiff bazındaki hidrojen bağı ne kadar güçlü ise spektrumdaki normal değerden daha düşük dalga sayısına doğru kayması da o kadar fazla olmaktadır.

Spektrumlarda görülen geniş ve zayıf bantlar ise O-H ve N-H grupları arasında güçlü bir molekül içi hidrojen bağının varlığını göstermektedir (Liu, J. vd., 2006).

Tablo 4. 1. Sentezlenen Schiff bazlarının FT-IR titreşimleri

Fonksiyonel gruplar/Gözlenen dalga boyu (cm ⁻¹)	Bileşik I	Bileşik II	Bileşik III	Bileşik IV	Bileşik V
ν (C-OH)	3576	3662	3662	3538	3649
ν (C-H) (Ar-H)	3056	2922	3067	2910	2913
ν (C-H)	2916	2841	2908	2851	2856
ν (C=N)	1664	1632	1614	1614	1621
ν (C=C)	1483	1483	1485	1486	1473
ν (C-O)	1221	1241	1280	1284	1280
ν (C-Br) / ν (C-F)				813	785

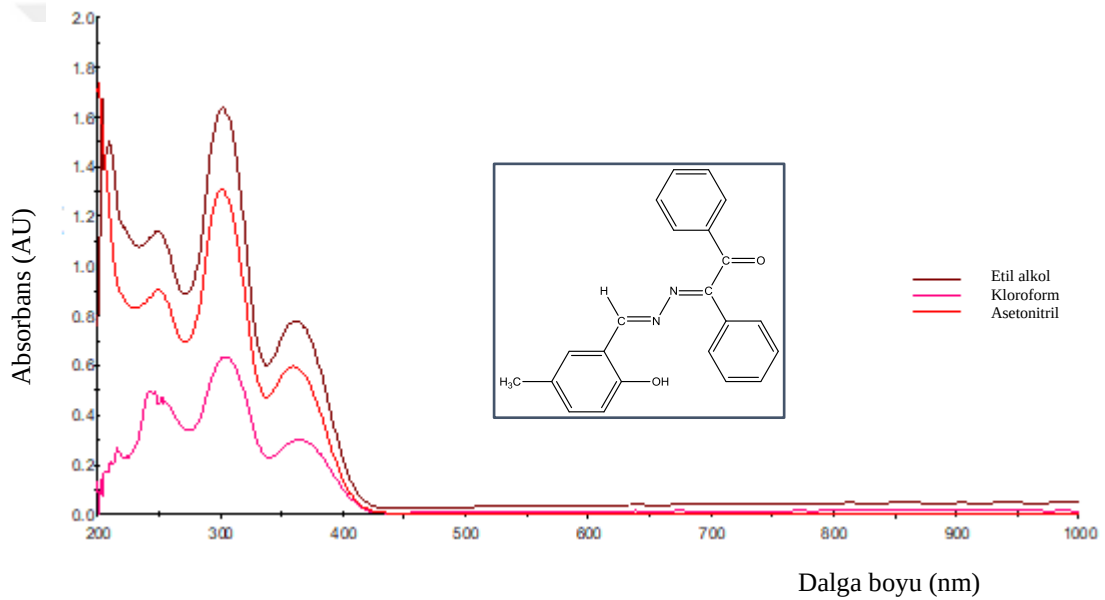
Alınan spektrumlarda başlangıç bileşiği olan 2-hidroksi 5-metilsalisilaldehit'e ait olan C=O ve aldehitlere ait olan N-H bağlarının kırılmış olması sonucunda C=O gerilme (1665 cm⁻¹) ve ligantların N-H gerilme titreşimlerinin (3400 cm⁻¹, 3500 cm⁻¹) gözlemlenmemiş olması C=N bağının oluşumu (1616 cm⁻¹) ile açıklanabilir. 3650 cm⁻¹ frekans değerlerinde serbest O-H gerilme titreşimleri gözlemlenmektedir. C=O bağı titreşiminin gözlemlenmemiş olup azometin grubuna ait C=N bağı titreşimleri (1614-1664 cm⁻¹) belirlenmiştir. Bu da hedeflenen iminleşme tepkimesinin gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen değerler (Tablo 4.1) literatürdeki çalışmalarla uyum içindedir (Aratan, 2019). Hidrojen bağı yapmış o-hidroksi Schiff bazlarının IR spektrumlarında 2300–3300 cm⁻¹ aralığında yayvan bir band, hidrojen bağı yapmamış olanlarda ise 3600 cm⁻¹ de O-H gerilme titreşimi bulunmaktadır (Freedman, 1961). Ayrıca özellikle salisilaldehit türevleriyle yapılan molekül içi hidrojen bağ oluşumundan dolayı O-H hidrojeni spektrumlarda zayıf bir şekilde gözlemlenmektedir (Sıdır vd., 2021, Pajak vd., 2007, Filarowski, 2005). Alınmış olduğumuz spektrumlarda da sonuçlar literatür ile uyum içindedir. Bileşik IV ve Bileşik V'te mevcut olan brom ve flor atomlarından kaynaklı olarak C-Br gerilme titreşimi (813 cm⁻¹) brom bağlandığında 822-741 cm⁻¹'de, daha kuvvetli bir elektron çekici olan flor atomu bağlandığında ise C-F gerilme titreşimi (785 cm⁻¹) 804-722 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmektedir (Aykanat, 2007; Sundaraganesan vd., 2007; Köksal, 1996; George ve McIntyre, 1987; Silverstein ve Bassler, 1962). Tüm bu

sonuçlar Schiff bazı bileşiklerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği sonucunu desteklemektedir.

4.1.2. UV-Vis Spektrum Değerlendirmesi

Sentezlenen Schiff bazları deneysel UV-Vis spektrumları Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakóltesi, Kimya Bölümünde elde edilmiştir.

Derişimleri 1×10^{-5} M olacak şekilde sentezlenen Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları polariteleri birbirinden farklı olan asetonitril (CH_3CN), etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ve kloroform (CHCl_3) çözücöleri içinde incelendi. I, II, III, IV ve V bileşiklerinin UV-Vis spektrumları şekil 4.6, şekil 4.7, şekil 4.8, şekil 4.9 ve şekil 4.10’da verilmiştir.



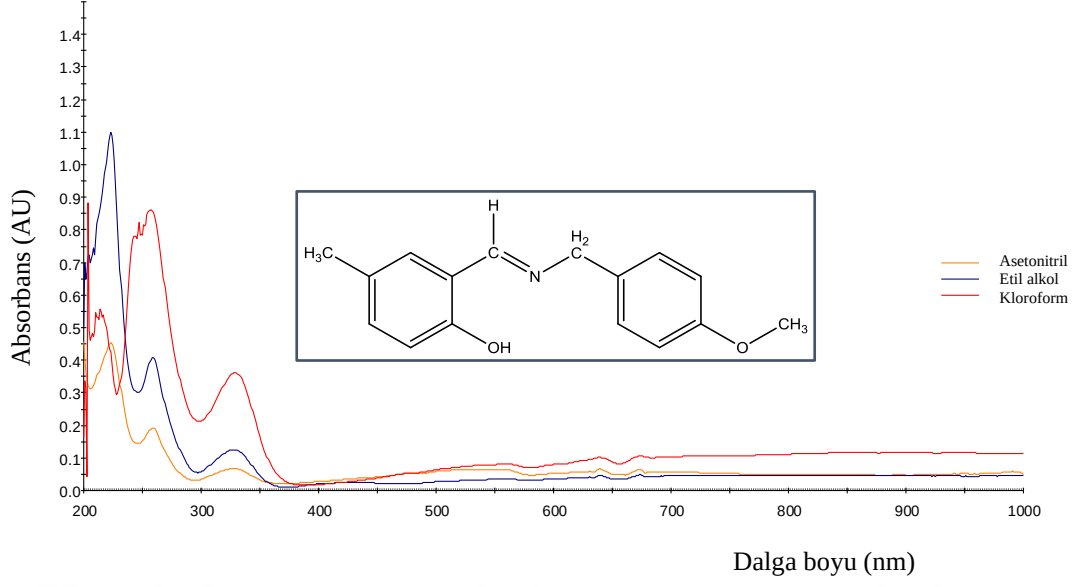
şekil 4. 6. Bileşik I’in UV-Vis spektrumu

UV-Vis soğurma spektrumu

($\lambda_{\text{max/nm}}$, CH_3CN): 250, 300, 360 nm.

($\lambda_{\text{max/nm}}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 251, 301, 361 nm.

($\lambda_{\text{max/nm}}$, CHCl_3): 253, 304, 366 nm.

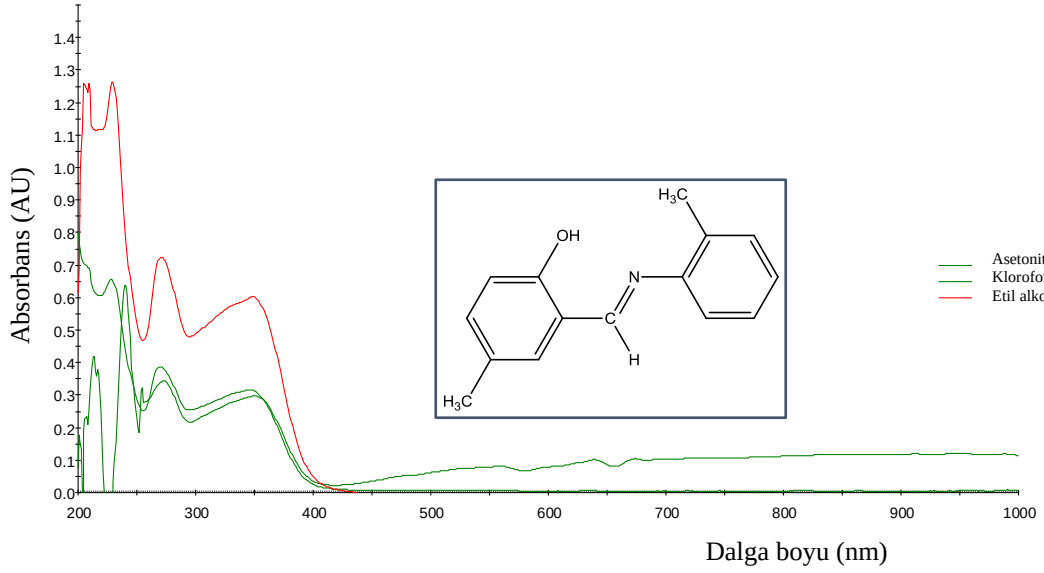


UV-Vis soğurma spektrumu

($\lambda_{\text{max/nm}}$, CH₃CN): 215, 257, 328 nm.

($\lambda_{\text{max/nm}}$, C₂H₅OH): 223, 259, 330 nm.

($\lambda_{\text{max/nm}}$, CHCl₃): 224, 260, 331 nm.

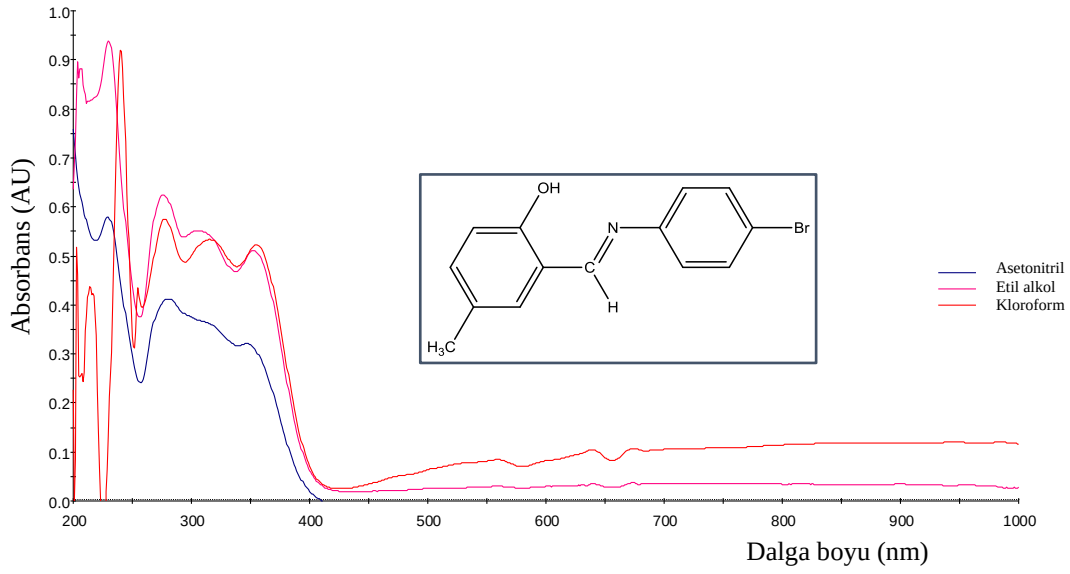


UV-Vis soğurma spektrumu

($\lambda_{\text{max/nm}}$, CH₃CN): 229, 270, 349 nm.

($\lambda_{\text{max/nm}}$, C₂H₅OH): 230, 271, 350 nm.

($\lambda_{\text{max/nm}}$, CHCl₃): 241, 274, 354 nm.



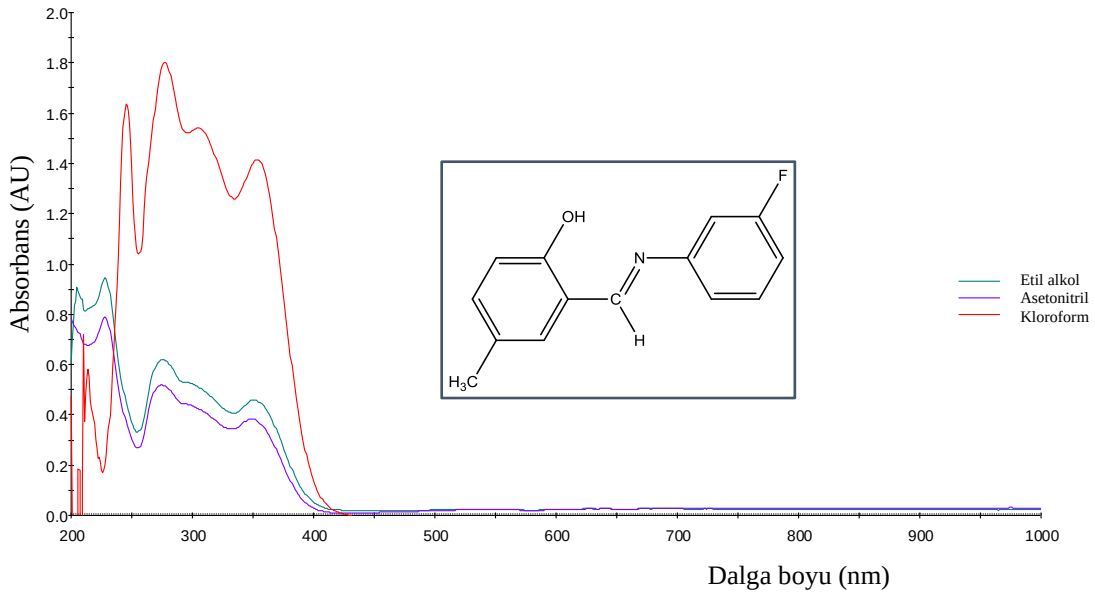
Şekil 4. 9. Bileşik IV'ün UV-Vis spektrumu

UV-Vis soğurma spektrumu

($\lambda_{\text{max/nm}}$, CH_3CN): 229, 277, 348 nm.

($\lambda_{\text{max/nm}}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 230, 278, 352 nm.

($\lambda_{\text{max/nm}}$, CHCl_3): 241, 281, 356 nm.



Şekil 4. 10. Bileşik V'in UV-Vis spektrumu

UV-Vis soğurma spektrumu

($\lambda_{\text{max/nm}}$, CH_3CN): 226, 272, 351 nm.

($\lambda_{\text{max/nm}}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 227, 273, 352 nm.

($\lambda_{\text{max/nm}}$, CHCl_3): 245, 274, 353 nm.

UV-Vis spektroskopisi daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanmaktadır. Bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılmaktadır. UV-Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan bir yöntemdir.

Orto-konumunda -OH grubu bulunan Schiff bazları çözeltide molekül içi hidrojen bağı oluşumuna bağlı olan polar ve apolar çözücülerde, keto-amin ($O\cdots H-N$) ve enol-imin ($O-H\cdots N$) arasında tautomerik dengenin varlığı görülmüştür (Costamagna vd., 1992). Katı halde, NMR çalışmalarına dayanan, ketoamin ve enol-imin her iki formda kristal halde gösterilmelerine rağmen (Pizzala vd., 2000), çözücü polaritelerine bağlı olan naftaldimin türevlerde keto-amin formu baskın iken salisilaldimin türevlerde enol-imin formunun baskın olduğu bulunmuştur (Salman vd., 1993). Bu tür bileşiklerde imino grubun imin azotu ve orto pozisyonunda -OH grubu arasında kısa hidrojen bağları bulunması ile açıklanmaktadır (Yıldız, 2004). Aynı zamanda bu bağlar kristal halde X-ışını analiz yöntemi ile de belirlenmiştir. Bazı örneklerde enol grubundaki hidrojen, imin azotuna tamamıyla transfer edilmiştir. Diğer bir deyişle enol-imin/keto-amin dengesinde üstün taraf keto-amin halidir (Nazır, 2000). Bu tautomerik formların oluşumu Schiff bazlarının hidrojen bağı oluşturma yeteneklerine ve çözücü polaritesine bağlıdır. Schiff bazları $C=N$ fonksiyonel grubunu içerdikleri için $n-\pi^*$ ve $\pi-\pi^*$ geçişlerini yapmaları beklenmektedir. Çözücü polaritesinin artması ile $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait pikler daha yüksek enerjili bölgeye kaydığı literatürde bilinmektedir (Hayvalı vd, 2003). Sentezlenen Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları polariteleri farklı üç çözücüde (asetonitril, etilalkol, kloroform) elde edilmiştir. Asetonitril, etil alkol ve kloroformun polarite indeksleri sırasıyla 6,2, 5,2 ve 4,4'tür. Elde edilen Schiff bazlarında kloroform çözücü olarak kullanıldığında elde edilen pikler daha polar olan etil alkol kullanıldığında daha düşük dalga boyuna ve etil alkolden de daha polar olan asetonitril kullanıldığında ise piklerin daha yüksek enerjili bölgeye yani daha düşük dalga boyuna kayması $\pi-\pi^*$ geçişi meydana geldiğini gösterir. $n-\pi^*$ geçişlerine ait kaymaların daha az (2-4 nm) olması, $n-\pi^*$ geçişlerinin çözücünden daha az etkilendiği anlamına gelmektedir. Aynı şekilde $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait değerlerin kaymalarının ise daha fazla (3-19 nm) olduğunun gözlenmiş olması $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çözücünden daha fazla etkilendiği anlamına gelmektedir (Tablo 4.2).

Tablo 4. 2. Sentezlenen Schiff bazlarının asetonitril, etil alkol ve kloroformdaki UV-Vis spektrumları

Bileşik	$\pi-\pi^*$ (benzen halkası)	$n-\pi^*$ (-C=N-)	$\pi-\pi^*$ (-C=N-)
Bileşik I	250-253	300-304	360-366
Bileşik II	215-224	257-260	328-331
Bileşik III	229-241	270-274	349-354
Bileşik IV	229-241	277-281	348-356
Bileşik V	226-245	272-274	351-353

İmin azotu altı halka halinde -OH hidrojeni ile iç hidrojen bağı yaparsa $n-\pi^*$ geçiş imkânı kısıtlanır ve paylaşılmamış elektronun proton tarafından daha kuvvetle tutulup uyarılması zorlaştığı için enerjisi düşürülür. $n-\pi^*$ bağının kısa dalga boyuna kayması beklenir.

Salisilaldehitten elde edilen Schiff bazlarının 400 nm üzerinde absorpsiyon vermeyenlerin fenol-imin yapısında oldukları literatürde yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. 2000 yılında Nazır ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda N-(2-piridil)-salisiliden bileşiğinin 400 nm üzerinde absorpsiyon vermediği yalnızca fenol-imin formunda bulunduğu; N-(2-piridil)-2-oxo-1-naftalidenmetilamin bileşiğinin ise 400 nm üzerinde absorpsiyon verdiği için enol-imin ve keto-amin formlarının her ikisini de bulundurduğunu belirtmişlerdir (Nazır vd., 2000). Elde edilen spektrumlarda imin grubuna ait elektronik geçişlerin maksimum 366 nm dalga boyunda gözlenmesi bu geçişlerin enol-imin tautomerik formuna karşılık geldiğini göstermektedir. Bu sonuçlar sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinin tümünün enol-imin formda kristallendiğini desteklemektedir ve literatür ile uyum içindedir.

4.1.3. NMR Değerlendirmesi

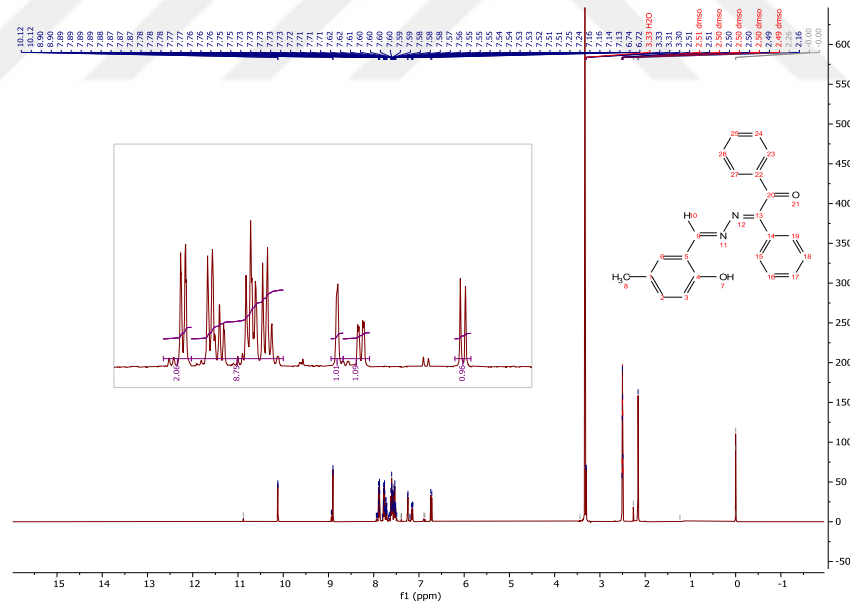
Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi alt enerji seviyesinde bulunan bir çekirdeğin, manyetik alan içinde, dışarıdan verilen bir enerji ile üst enerji seviyesine geçmesi sonucu gerçekleşen iki düzey arasındaki enerji farkını ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. Fizik, kimya, biyokimya, eczacılık ve tıpta moleküllerin yapı analizinde ve bazı özelliklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır. NMR spektroskopisi çekirdek ile diğer spektroskopik yöntemler ise elektronlarla ilgilidir. NMR spektroskopisi, atom çekirdeğinin manyetik karakterine bağlı olarak, molekülün

yapısı hakkında bilgi vermektedir. Organik bileşiklerin analizinde yaygın olarak kullanılan iki tür NMR spektroskopi yöntemi vardır. Bunlar; ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopileridir. Bir organik bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu; molekülde bulunan farklı çeşitlerdeki karbon atomlarının sayısını ve elektronik çevresini verir. Ayrıca bir karbonun komşularının sayısı hakkında da bilgi verir. ^1H -NMR ile karşılaştırıldığında, ^{13}C -NMR’da integral alınmaz ve proton için rezonans aralığı 0-12 ppm iken ^{13}C NMR’da 0-220 ppm’dir (Giray, 2019).

Sentezlenen Schiff bazlarının deneysel ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Recep Tayyip ERDOĞAN Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında elde edilmiştir.

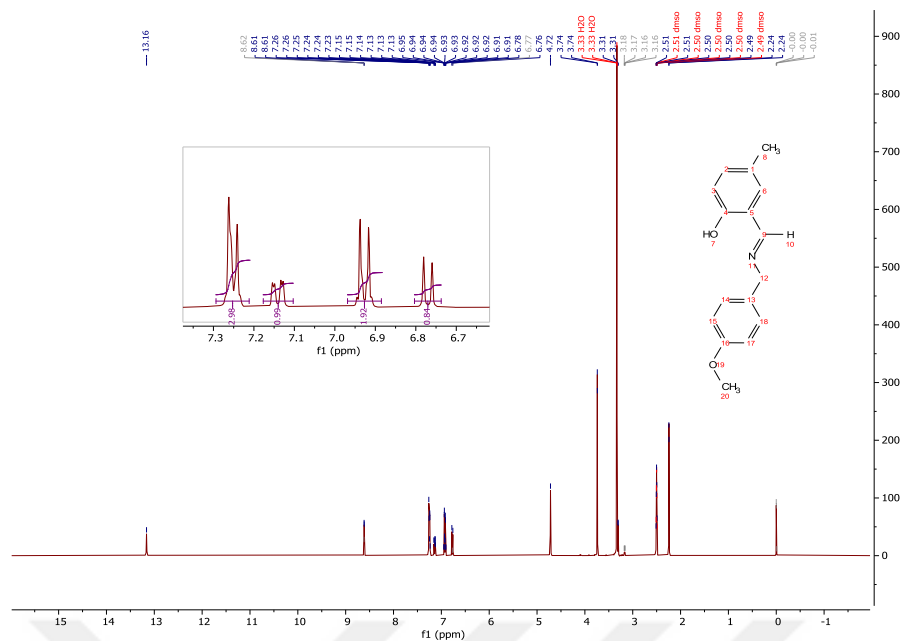
4.1.3.1. ^1H -NMR Değerlendirmesi

Sentezlenen Schiff bazlarının ^1H -NMR spektrumları incelendi. I, II, III, IV ve V bileşiklerinin ^1H -NMR spektrumları Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14, ve Şekil 4.15’te, sentezlenen bileşiklere ait bazı önemli ^1H -NMR pikleri Tablo 4.3’te verilmiştir.



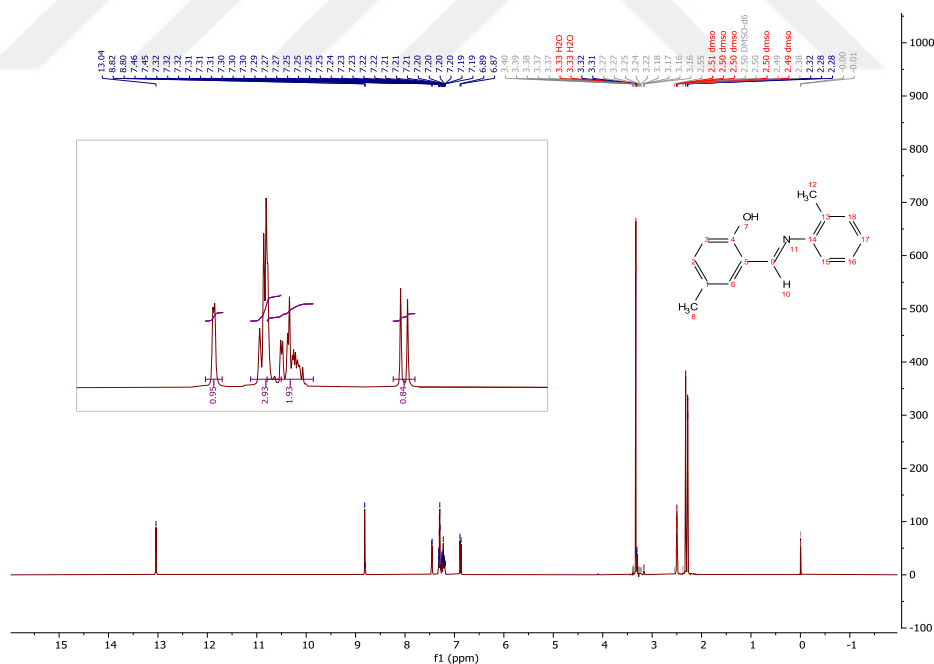
Şekil 4. 11. Bileşik I’in ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR (400 MHz, DMSO) δ 10,12 (s, 1H, OH), 8,95 – 8,87 (s, 1H, N=C-H), 7,96 – 7,84 (m, 2H, Ar-H), 7,84 – 7,46 (m, 9H, Ar-H), 7,24 (d, J = 2,2 Hz, 1H, Ar-H), 7,14 (dd, J = 8,4, 2,3 Hz, 1H, Ar-H), 6,72 (d, J = 8,4 Hz, 1H, Ar-H), 2,15 (s, 3H, CH₃).



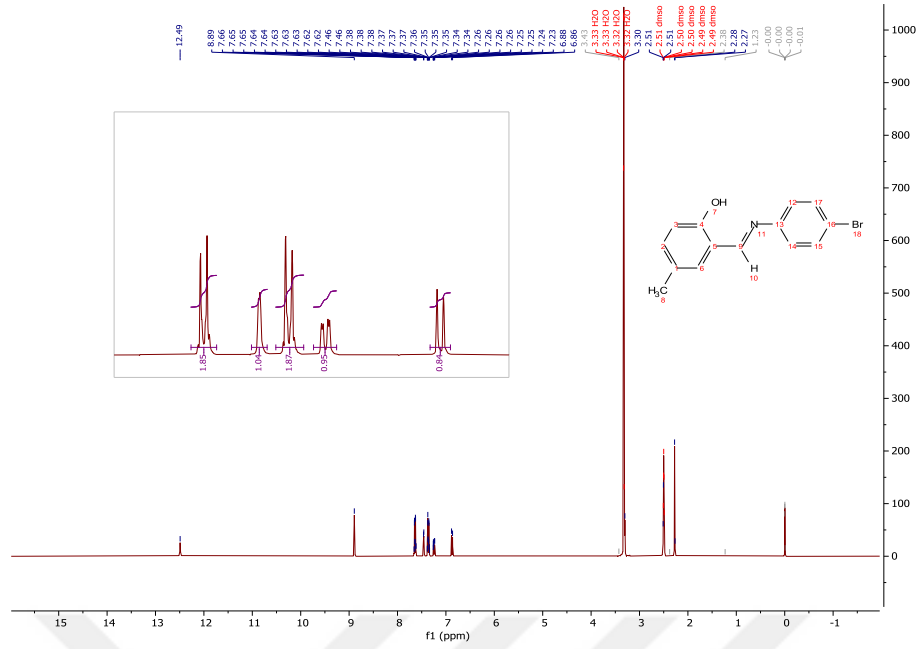
Şekil 4. 12. Bileşik II'nin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR (400 MHz, DMSO) δ 13,16 (s, 1H, OH), 8,61 (d, $J = 1,2$ Hz, 1H, N=C-H), 7,25 (dd, $J = 7,3, 1,6$ Hz, 3H, Ar-H), 7,18 – 7,10 (m, 1H, Ar-H), 6,97 – 6,88 (m, 2H, Ar-H), 6,77 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, Ar-H), 4,72 (s, 2H, CH_2), 3,74 (d, $J = 0,8$ Hz, 3H, OCH_3), 2,24 (d, $J = 0,8$ Hz, 3H, CH_3).



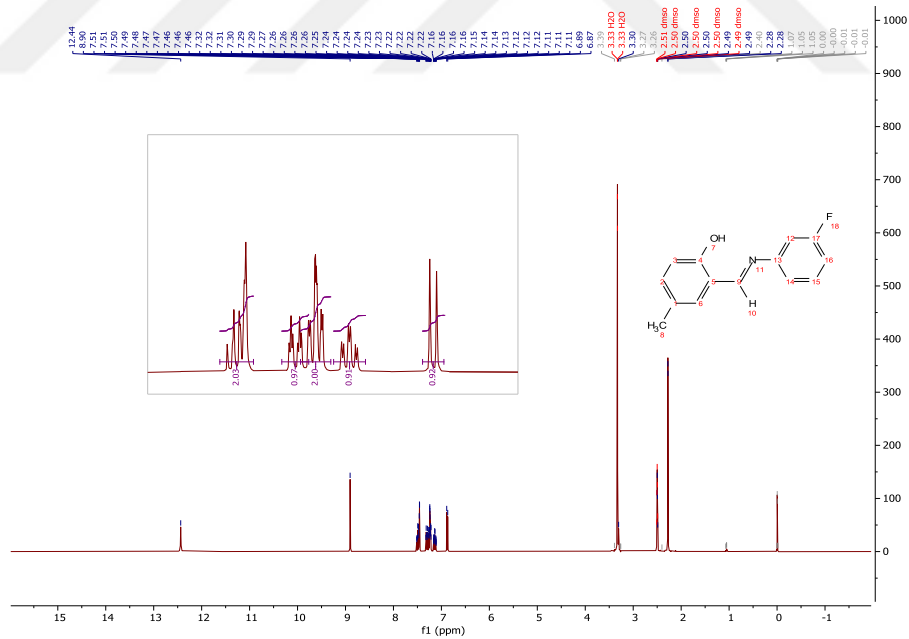
Şekil 4. 13. Bileşik III'ün ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR (400 MHz, DMSO) δ 13,04 (s, 1H, OH), 8,82 (s, 1H, N=C-H), 7,46 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H, Ar-H), 7,30 (ddd, $J = 5,0, 4,1, 1,5$ Hz, 3H, Ar-H), 7,29 – 7,15 (m, 2H, Ar-H), 6,88 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H, Ar-H), 2,34 – 2,26 (m, 6H, CH_3).



Şekil 4. 14. Bileşik IV'ün ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR (400 MHz, DMSO) δ 12,49 (s, 1H, OH), 8,89 (s, 1H, N=C-H), 7,68 – 7,60 (m, 2H, Ar-H), 7,46 (d, J = 2,3 Hz, 1H, Ar-H), 7,41 – 7,32 (m, 2H, Ar-H), 7,28 – 7,21 (m, 1H, Ar-H), 6,87 (d, J = 8,4 Hz, 1H, Ar-H), 2,28 (s, 3H, CH_3).



Şekil 4. 15. Bileşik V'in ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR (400 MHz, DMSO) δ 12,44 (s, 1H, OH), 8,90 (s, 1H, N=C-H), 7,54 – 7,43 (m, 2H, Ar-H), 7,30 (dt, J = 10,5, 2,3 Hz, 1H, Ar-H), 7,29 – 7,19 (m, 2H, Ar-H), 7,19 – 7,09 (m, 1H, Ar-H), 6,88 (d, J = 8,3 Hz, 1H, Ar-H), 2,27 (s, 3H, CH_3).

Schiff bazlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına bakıldığında azometin grubu taşıyan Schiff bazlarının karakteristik piki R-CH=N deki proton pikidir. İmin grubuna bağlı olan proton pikleri genel olarak 7 ile 8 ppm aralığında görülmektedir. Schiff bazı oluşumu ile farklı fonksiyonel gruplar farklı manyetik alan şiddetlerinde rezonansa geleceklerdir. Eğer birincil amin bir aldehit ile kondenzasyon tepkimesine giriyorsa O=C-H protonun $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki kimyasal kayma değeri N=C-H protonunun kimyasal kayma değerinden farklı bir değer almaktadır. Aromatik aldehit protonları 9-10 ppm aralığında rezonansa gelirken azometin protonları 7-8 ppm civarında rezonansa gelmektedir. (Ünver ve Yıldız, 2010). Bu durumun nedeni C=N bağının kuvvetlenmesidir. Pozitif yük yoğunluğu arttığı için azot bağa daha sıkı tutunacak ve dolayısı ile C=N bağı daha kuvvetli olacağından 7-8 ppm aralığında sinyal verecektir. Oksijen paylaşılmamış olan elektron çiftini geri kazandığı için daha az güçle C-O bağına sahip çıkmaktadır ve bu durumda bağ gevşer. Bağlı oldukları fonksiyonel gruplara göre bu atomların kayma değerleri değişiklik göstermektedir.

Golcu ve arkadaşları sentezlemiş oldukları Schiff bazlarına ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verilerinden, anilin halkası üzerinde bulunan sübsitüe grupların belirgin bir kayma göstermediğini belirlemişlerdir. Yapıya brom atomu bağlandığında kuvvetli elektron çekici grupların etkisinden dolayı proton sinyallerinin aşağı alana kaydığını gözlemlemişlerdir. Yaptıkları bu çalışma ile hidroksil grubunu *Orto* konumunda bulunduran Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağından dolayı hidroksil grubuna ait rezonans pikini 10,10-12,30 ppm aralığında gözlemlemişlerdir (Golcu vd, 2005).

Tablo 4. 3. Sentezlenen bileşiklere ait bazı önemli $^1\text{H-NMR}$ pikleri

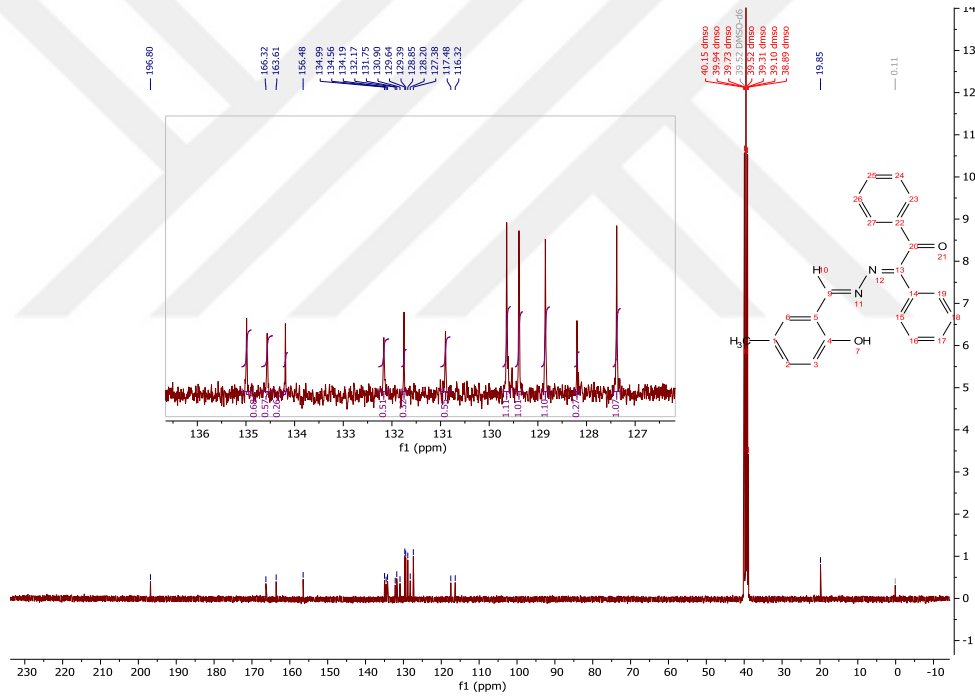
Fonksiyonel gruplar/Gözlenen değerler (ppm)	Bileşik I	Bileşik II	Bileşik III	Bileşik IV	Bileşik V
O-H	10,12	13,16	13,04	12,49	12,44
N=C-H	8,95-8,87	8,61	8,82	8,89	8,90
Ar-H	7,96-6,72	7,25-6,77	7,46-6,88	7,68-6-87	7,54-6,88
$\text{CH}_2\text{-CH}_3$	2,15	4,72-2,24	2,34-2,26	2,28	2,27
O-CH_3		3,74			

Schiff bazı bileşiklerinin molekül içi hidrojen bağı $\text{O-H}\cdots\text{N}$ varlığı $^1\text{H-NMR}$ spektroskopi ile kanıtlanmıştır. Elde edilen tüm bileşikler için $^1\text{H-NMR}$ verileri CH=N protonu için 8,95-8,61 ppm arasında düşük alanda tekli pik ve $-\text{OH}$ grubu protonu

13,16-10,12 ppm arasında görülen tekli pik bu bileşiklerin fenol-imin (CH=N····O-H) tautomerik dengesinin baskın olduğunu göstermektedir. Bu veriler literatürde benzer bileşiklerde bildirilen değerlerle uyumludur (Freedman, 1961; Yıldız, 2008; Salman, vd., 1993). Sentezlenen bileşiklere ait bazı önemli ¹H-NMR pikleri Tablo 4.3'te verilmiştir. –OH pikinin özellikle I numaralı bileşikte farklı bölgede çıkmasının sebebi daha kuvvetli bir H bağından kaynaklanmaktadır (Çınarlı vd., 2011).

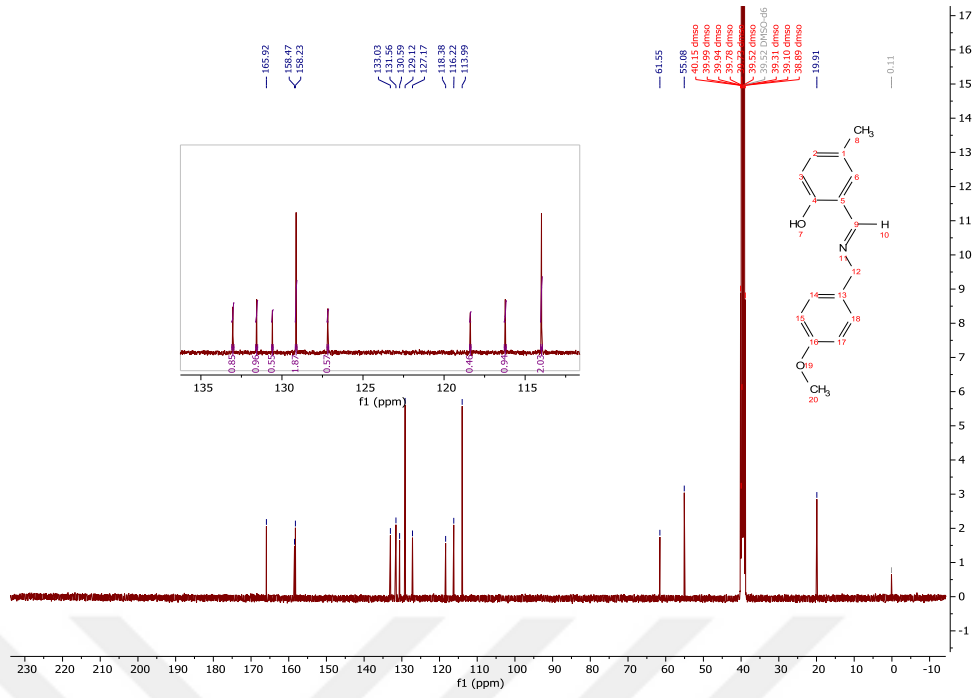
4.1.3.2. ¹³C-NMR Değerlendirmesi

Sentezlenen Schiff bazlarının yapıları ¹³C-NMR spektrumları ile açıklanmaya çalışıldı. I, II, III, IV ve V bileşiklerinin ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de, sentezlenen bileşiklere ait bazı önemli ¹³C-NMR pikleri Tablo 4.4'te verilmiştir.



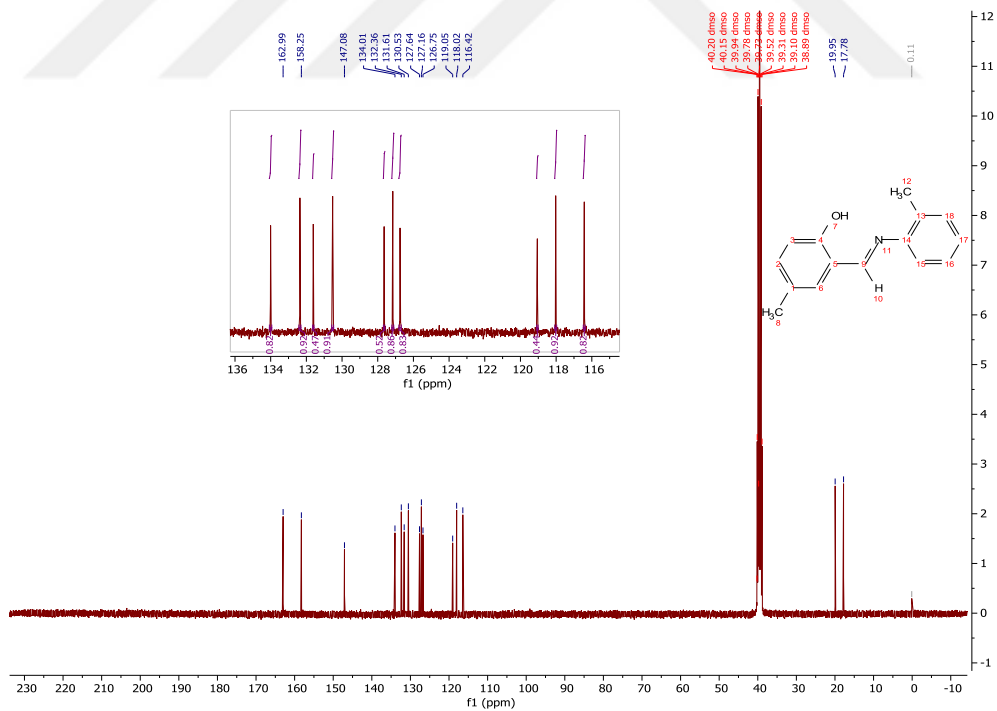
Şekil 4. 16. Bileşik I'in ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO) δ 196,80 (C=O), 166,32, 163,61(C=N) 156,48, 134,99, 134,56, 134,19, 132,17, 131,75, 130,90, 129,64, 129,39 (2C), 128,85 (2C), 128,20 (2C), 127,38 (2C), 117,48, 116,32, 19,85 (CH₃).



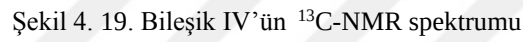
Şekil 4. 17. Bileşik II'nin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO) δ 165,92 (C=N), 158,47 (C-O), 133,03, 131,56, 130,59, 129,12, 127,17, 118,38, 116,22, 113,99, 61,55 (CH₂), 55,08 (OCH₃), 19,91 (CH₃).



Şekil 4. 18. Bileşik III'ün ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO) δ 162,99 (C=N), 158,25 (C-O), 147,08, 134,01, 132,36, 131,61, 130,53, 127,64, 127,16, 126,75, 119,05, 118,02, 116,42, 19,95 (CH₃), 17,78 (CH₃).



¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆)

Chemical Shift (ppm)	Integration
3.94, 3.92, 3.91, 3.89, 3.88, 3.86	3.94 dmsol, 3.92 dmsol, 3.91 dmsol, 3.89 dmsol, 3.88 dmsol, 3.86 dmsol
19.72	

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆)

Chemical Shift (ppm)
164.22
163.44
161.34
157.86
150.30
150.21
134.23
132.09
130.86
127.77
127.61
118.68
117.83
117.81
117.44
113.26
113.05
108.07
107.85

Chemical Structure: 4-methoxy-2-(4-fluorophenyl)phenol. The structure is shown with atom numbering: 9 (methoxy carbon), 10 (methoxy oxygen), 11 (phenol oxygen), 12 (phenol carbon), 13 (phenol carbon), 14 (phenol carbon), 15 (phenol carbon), 16 (phenol carbon), 17 (phenol carbon), 18 (phenol carbon).

Şekil 4. 20. Bileşik V'in ^{13}C -NMR spektrumu

75

^{13}C -NMR spektroskopisinde esas özelliklerden birincisi karbon atomunun hibritleşme cinsi iken ikincisi elektronik etkiler olan mezomerik, sterik ve indüktif etkidir. Kimyasal kaymayı bu etkiler belirlemektedirler. Bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumunda imin ($\text{CH}=\text{N}$) formundaki karbonun kimyasal kayma değerinin keto ($\text{C}=\text{O}$) formundaki karbonun kimyasal kayma değerinden daha düşük olduğu bilinmektedir (Ünver ve Yıldız, 2010). ^{13}C -NMR spektrumlarında alkanlara ait karbon atomlarının pikleri 0-60 ppm aralığında, aromatik karbon atomlarının pikleri 110-130 ppm aralığında, aldehit karbonuna ait pikler ise 150-200 ppm aralığında meydana gelmekte ve karbon atomunun etrafında yer alan diğer atomlara göre kaymalar oluşabilmektedir (Ossończyk vd, 2013). Bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları DMSO- d_6 da alınmıştır. Schiff bazlarının ^{13}C -NMR spektrumlarına bakıldığında -OH grubunun bağlı olduğu karbon atomuna ait olan pik 158 ppm civarında, imin karbonuna ait olan pik ise 164 ppm civarındadır (Salama vd, 2017).

Tablo 4. 4. Sentezlenen bileşiklere ait bazı önemli ^{13}C -NMR pikleri

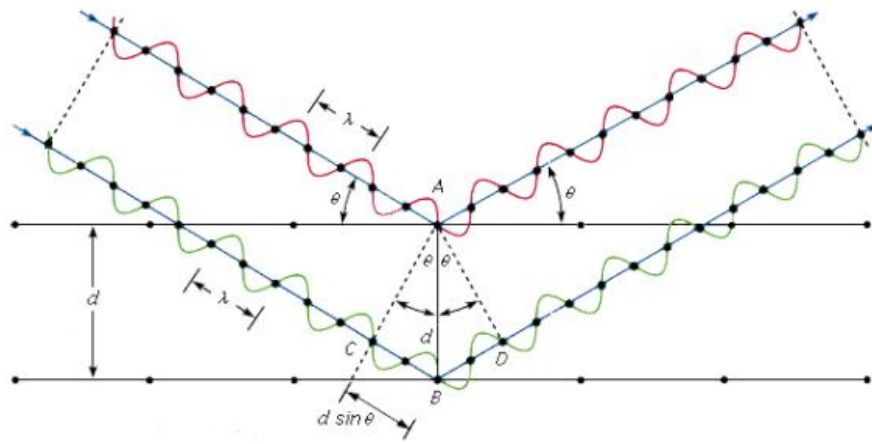
Fonksiyonel gruplar/Gözlenen değerler (ppm)	Bileşik I	Bileşik II	Bileşik III	Bileşik IV	Bileşik V
C=N	166,32-163,61	165,92	162,99	163,99	164,22
C=C	156,48-127,38	133,03-127,17	134,01-126,75	133,91-123,12	134,23-127,61
$\text{CH}_2\text{-CH}_3$	19,85	19,91	19,95-17,78	19,52	19,72

Bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumlarına bakıldığında $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ gruplarına ait pikler 17,78-19,95 ppm'de gözlemlenmiştir. İmin azotuna bağlı $-\text{CH}_2$ fonksiyonel grubunu 61,55 ppm'deki pik göstermektedir. Benzendeki karbon atomlarına ait pikler ise 123,12-134,23 ppm aralığındaki piklerdir. 162,99-166,32 ppm aralığında gözlenen pikler ise imin karbonuna aittir (Salama vd., 2017). Bileşik V'te 2 nolu karbon atomuna bağlı elektronegatif grup olan flor atomu bulunmaktadır. Bu yüzden 161-164 ppm aralığındaki pikler C-F karbonuna ait dublet şeklinde ikili çıkar. Sentezlenen bileşiklere ait bazı önemli ^{13}C -NMR pikleri Tablo 4.4'te verilmiştir.

4.1.4. X Işını Karakterizasyonu

2-hidroksi-5-metilbenzaldehit bileşiğinden elde edilen I, II, III, IV ve V tek kristallerinin X ışını spektroskopisi ile kristal yapıları incelendi. Sentezlenmek istenen bileşiklerin yapılarının SHELXS97, SHELXL97 bilgisayar programı kullanılarak belirlenen kristal yapıları ile uyum içinde olduğu görüldü.

X-ışınlarının keşfinden sonra 1912 yılında Max Von Laue, X-ışını demetini bir kristal üzerine düşürerek kırınımına uğrayan ışınların bir film tabakası üzerinde aydınlık ve karanlık noktalar oluşturduğunu keşfetmiştir. Fakat bu noktaların hangi atoma ait olduğunu anlayamamıştır Kırınım olayı esas itibariyle iki veya daha fazla dalga arasındaki faz bağıntılarından ileri gelir. Kırınım, esas itibariyle çok sayıda atomun katıldığı bir saçılma olayıdır. Atomlar, bir örgüde periyodik olarak yerleşmiş olduğundan bunlardan saçılan ışınlar arasında belirli faz bağlantıları vardır. X-ışını kırınımı deneyleri sürerken İngiliz fizikçi W. H. Bragg ve oğlu W. L. Bragg, kırınım olayının gerçekleşebilmesi için gerekli koşulları sağlayan matematiksel bir ifade türetmişler ve kristalde atomların oluşturduğu düzlemler arasındaki uzaklıkları (d) ile gelen X-ışınının dalga boyunu (λ) ve kırılma açılarını (θ) ile ifade etmişlerdir (Giacovazzo vd., 1992).



Şekil 4. 21. Bragg yansımasının gerçekleştiği paralel düzlemler

İki ardışık düzlemden olan saçılmalarda yol farkı, dalga boyunun tam katları olduğunda kırınım maksimumu elde edilir. Düzlemler arası uzaklığı d olan paralel düzlemlerde yer alan A ve B atomları üzerine θ gelme açısıyla X-ışınları düşürüldüğünde, eğer $BC = BD$ ise yani iki dalga aynı fazdaysa yansıyan ışınlar, yapıcı girişime uğrarlar. Yansıma açısı, gelme açısına eşittir. Işınların aynı fazda olması için

yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekmektedir. Bu eşitlik Bragg Yasası olarak adlandırılır ve

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (4.1)$$

şeklinde ifade edilir. $\sin \theta$, 1'den büyük olamayacağı için kırınım deneyinde kullanılan X-ışınlarının dalga boyu $\lambda \leq 2d$ ile sınırlıdır (Stout vd., 1989). X-ışınları ulaştıkları bir bölge üzerinde Bragg şartını sağlayan noktalarda yapıcı girişim nedeniyle aydınlık noktalar, Bragg şartını sağlamadığı noktalarda ise yıkıcı girişim nedeniyle karanlık bölgeler oluşacaktır (Giacovazzo ve diğ., 1992).

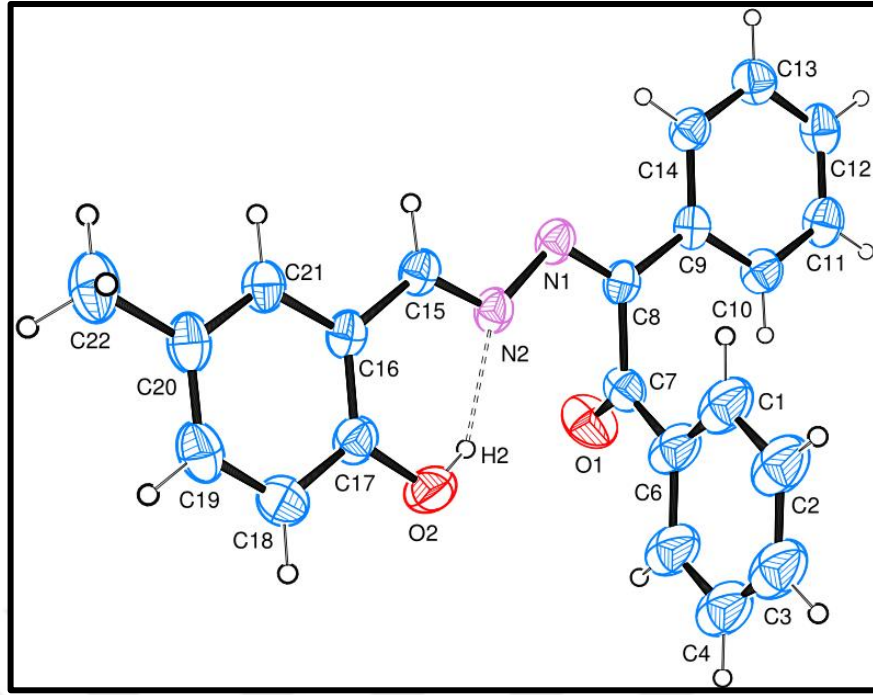
Bileşik I'nın 296 K sıcaklığında ölçülen şiddet verileri aracılığıyla monoklinik sistemde $P 2_1/c$ uzay grubunda bulunduğu belirlenmiştir. Elde edilen şiddet verileri için X-RED yazılımındaki integrasyon yöntemi ile soğurma düzeltilmesi yapılmıştır. SHELXS97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen dışındaki atomların konumları belirlenmiş, çözüm işleminden sonra SHELXL97 programı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Toplam 8376 yansıma gözlenmiş ve bunların 3262 tanesinin bağımsız olduğu gözlenmiştir. Arıtımda kullanılan 3262 yansıma karşılık saptanan parametre sayısı 237'dir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R=0,085$ ve ağırlıklı güvenilirlik faktörü $wR=0,287$ olarak bulunmuştur. Arıtım sonucunda elde edilen Bileşik I'e ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4. 5. Bileşik I kristaline ait veriler

Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	$C_{22}H_{18}N_2O_2$
Molekül Kütlesi (M_r)	342,38
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P 2_1/c$
Birim Hücre Parametreleri (Å)	$a=7,4089(6)$, $b=11,4544(14)$, $c=21,9491(17)$ $\beta (^{\circ})=115,940 (12)$
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1845,4 (3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1,232
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0,08
Boyut/Renk/Biçim	0,71 × 0,49 × 0,21 / Turuncu / Prizmatik
Veri Toplama	
Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω -taraması yöntemi ile toplandı.	
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK_{α} , $\lambda=0,71073$ Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	296 K

F_{000}	720
Gözlenen yansıma sayısı	8376
Bağımsız yansıma sayısı	3262
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	$T_{\min}=0,952$, $T_{\max}=0,987$
R_{int}	0,037
Verilerin Arıtılması	
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Yöntemler
Yapı Arıtımı	Tam matris (F^2)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	$1/\sigma(F^2)$
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik arıtım
h, k, l Aralığı	$-7 < h < 8$, $-13 < k < 12$, $-26 < l < 26$
Parametre Sayısı	237
$S(F^2)$	1,11
R	0,085
wR	0,287
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ ($e/\text{\AA}^3$)	0,50-0,45

Sentezlenen Bileşik I'de arıtma parametrelerine bağlı olarak hidroksi H atomu (H2), fenolik oksijen atomu (O2) ile bağ yaparak enol-imin yapısını tercih etmiştir. Hidroksi H atomu, moleküler yapıyı stabilize eden güçlü bir molekül içi O—HN hidrojen bağına dahil olur. Tablo 4.6'da görüldüğü üzere C17—O2, C15—N2 ve C15—C16 bağ uzunlukları sırasıyla 1,359 (5), 1,287 (5) ve 1,452 (5) Å dir. Bu sonuçlar, bir fenol-imin yapısından beklendiği gibi C17—O2 ve C15—C16 için tek bağ karakteri ve C15—N2 bağı için çift bağ karakteri önermektedir (Kaştaş vd., 2020). Bileşik I'in bağ uzunlukları ve açıları, daha önce incelenen benzer bir moleküldeki bağ uzunlukları ve açılarıyla uyum içindedir (Bouchama vd., 2015; Wieland vd., 2011). Azot ve oksijen atomları arasındaki 2,650 (5) Å 'lık uzaklık, molekülün bir S(6) halka motifi oluşturan güçlü bir O—HN molekül içi hidrojen bağına sahip olduğunu göstermektedir. Schiff bazlı bileşiklerin genel özelliği olan kuvvetli molekül içi hidrojen bağları bu molekülde O2—H2...N2 ve C3—H3...O2ⁱ atomları arasında kendini göstermektedir. Moleküle ait hidrojen bağı geometrisi Tablo 4.7'de görülmektedir. C₂₂H₁₈N₂O₂ molekülüne ait ORTEP diyagramı Şekil 4.22'de, Bileşik I'in hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açılarının karşılaştırılması (Å, °) Tablo 4.6'da ve kristalin birim hücre yapısı Şekil 4.23'te verilmiştir.



Şekil 4. 22. Bileşik I'in ORTEP diyagramı

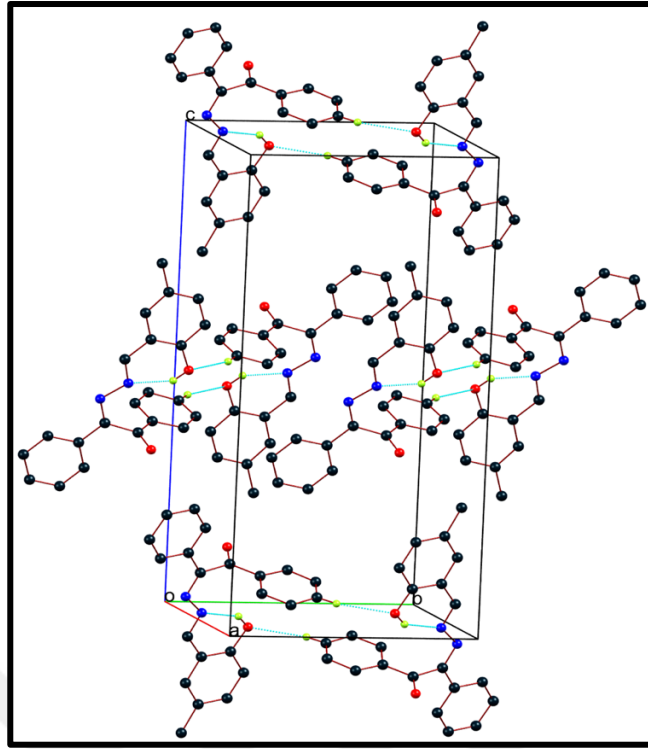
Tablo 4. 6. Bileşik I'in hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açılarının karşılaştırılması (Å, °)

Geometrik parametreler (Å, °)			
N2—C15	1,287 (5)	C16—C15	1,452 (5)
N2—N1	1,411 (4)	C9—C8	1,472 (5)
N1—C8	1,289 (4)	C8—C7	1,518 (6)
O2—C17	1,359 (5)	C20—C22	1,514 (6)
O1—C7	1,209 (5)	C7—C6	1,469 (7)
C15—N2—N1	114,0 (3)	C9—C8—C7	118,5 (3)
C8—N1—N2	111,7 (3)	O1—C7—C6	123,2 (5)
N2—C15—C16	121,8 (4)	O1—C7—C8	118,2 (5)
N1—C8—C9	121,2 (4)	O2—C17—C16	123,4 (4)
N1—C8—C7	120,3 (3)	O2—C17—C18	117,2 (4)
C15—N2—N1—C8	-178,3 (3)	C10—C9—C8—N1	176,7 (4)
N1—N2—C15—C16	-176,5 (3)	C14—C9—C8—C7	175,5 (4)
C17—C16—C15—N2	-0,4 (6)	C10—C9—C8—C7	-5,3 (6)
N2—N1—C8—C9	-177,8 (3)	N1—C8—C7—O1	96,0 (5)
N2—N1—C8—C7	4,3 (5)	N1—C8—C7—C6	-85,9 (5)
C14—C9—C8—N1	-2,4 (6)		

Tablo 4. 7. Bileşik I kristaline ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O2—H2···N2	0,82	1,94	2,650 (5)	145
C3—H3···O2 ⁱ	0,93	2,54	3,434 (8)	162

Simetri kodu: (i) -x+1, -y+2, -z+1.



Şekil 4. 23. Bileşik I'in birim hücre yapısı

Bileşik II'nin 293 K sıcaklığında ölçülen şiddet verileri aracılığıyla ortorombik sistemde $P 2_12_12_1$ uzay grubunda bulunduğu belirlenmiştir. Bileşik I'deki aynı yöntem ve programlarla arıtım yapılmıştır. Toplam 24167 yansıma gözlenmiş ve bunların 3369 tanesinin bağımsız olduğu gözlenmiştir. Arıtımda kullanılan 3369 yansıma karşılık saptanan parametre sayısı 176'dır. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R=0,037$ ve ağırlıklı güvenilirlik faktörü $wR=0,096$ olarak bulunmuştur. Arıtım sonucunda elde edilen Bileşik I'e ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4. 8. Bileşik II kristaline ait veriler

Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	$C_{16}H_{17}NO_2$
Molekül Kütlesi (M_r)	255,30
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	$P 2_12_12_1$
Birim Hücre Parametreleri (Å)	$a=5,7310(2)$, $b=12,9388(8)$, $c=18,8260(1)$ $\beta (^{\circ})=115,940 (12)$
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1395,99 (12)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk ($Mg.m^{-3}$)	1,215
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm^{-1})	0,08

Veri Toplama

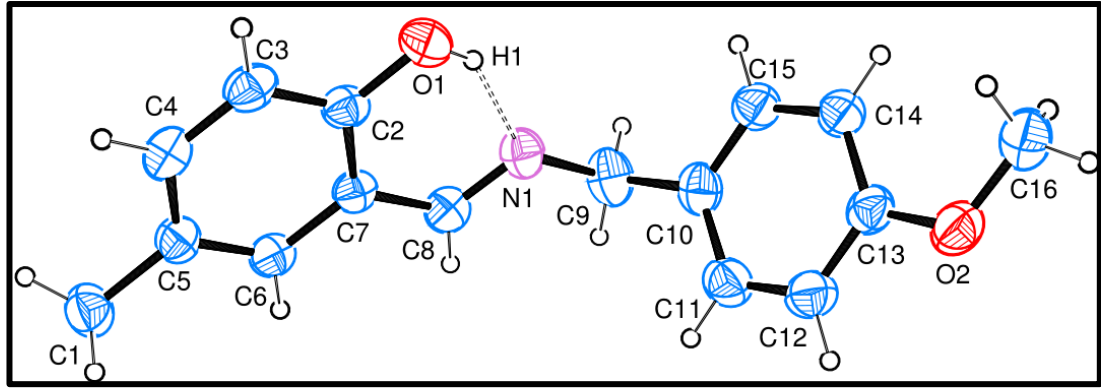
Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω -taraması yöntemi ile toplandı.

X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α , $\lambda=0,71073$ Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	293 K
F ₀₀₀	544
Gözlenen yansıma sayısı	24167
Bağımsız yansıma sayısı	3369
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	
R _{int}	0,066

Verilerin Arıtılması

Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Yöntemler
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/ σ (F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik arıtım
h, k, l Aralığı	-7<h<6, -17<k<17, -24<l<24
Parametre Sayısı	176
S(F ²)	0,95
R	0,037
wR	0,096
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0,08-0,12

Sentezlenen Bileşik II'de arıtma parametrelerine bağlı olarak hidroksi H atomu (H2), fenolik oksijen atomu (O2) ile bağ yaparak Bileşik I'de olduğu gibi enol-imin yapıyı tercih etmiştir. Hidroksi H atomu, moleküler yapıyı stabilize eden güçlü bir molekül içi O—HN hidrojen bağına dahil olur. Tablo 4.9'da görüldüğü üzere C2—O1, C8—N1 ve C7—C8 bağ uzunlukları sırasıyla 1,359 (5), 1,287 (5) ve 1,452 (5) Å dir. Bu sonuçlar bir fenol-imin yapısından beklendiği gibi C2—O1 ve C7—C8 için tek bağ karakteri ve C8—N1 bağı için çift bağ karakteri önermektedir. Bileşik II'nin bağ uzunlukları ve açıları, daha önce incelenen benzer bir moleküldeki bağ uzunlukları ve açılarıyla uyum içindedir (Cinar vd., 2020). Azot ve oksijen atomları arasındaki 2,590 (2) Å 'lık uzaklık, molekülün bir S(6) halka motifi oluşturan güçlü bir O—HN molekül içi hidrojen bağına sahip olduğunu göstermektedir. Schiff bazlı bileşiklerin genel özelliği olan kuvvetli molekül içi hidrojen bağları bu molekülde O1—H1 $\cdots$ N1, C14—H14 $\cdots$ O1ⁱ ve C4—H4 $\cdots$ O2ⁱⁱ arasında kendini göstermektedir. Moleküle ait hidrojen bağı geometrisi Tablo 4.10'da görülmektedir. C₁₆H₁₇NO₂ molekülüne ait ORTEP diyagramı Şekil 4.24'te, Bileşik II'nin hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açılarının karşılaştırılması (Å, °) Tablo 4.9'da ve kristalin birim hücre yapısı Şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4. 24. Bileşik II'nin ORTEP diyagramı

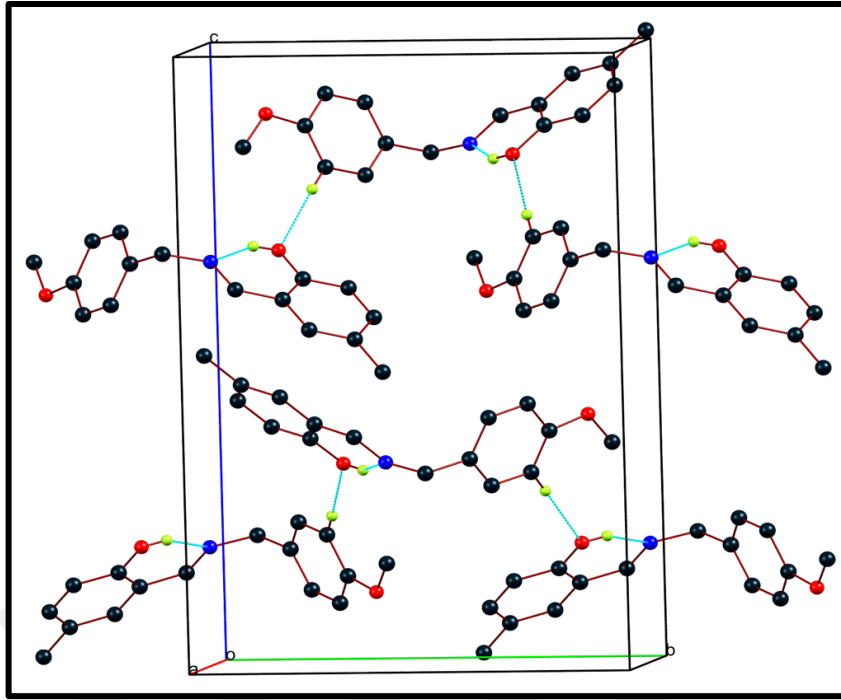
Tablo 4. 9. Bileşik II'nin hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açılarının karşılaştırılması (Å, °)

Geometrik parametreler (Å, °)			
O1—C2	1,349 (2)	N1—C8	1,270 (3)
O2—C13	1,369 (3)	N1—C9	1,469 (3)
O2—C16	1,427 (3)	C5—C1	1,508 (3)
C13—O2—C16	117,40 (17)	N1—C8—C7	121,94 (18)
C8—N1—C9	119,75 (19)	N1—C9—C10	109,66 (17)
C9—N1—C8—C7	178,13 (18)	C16—O2—C13—C12	176,93 (19)
C6—C7—C8—N1	178,97 (18)	C15—C10—C9—N1	−85,0 (3)
C2—C7—C8—N1	−0,9 (3)	C11—C10—C9—N1	91,6 (3)

Tablo 4. 10. Bileşik II kristaline ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O1—H1···N1	0,82	1,86	2,590 (2)	148
C14—H14···O1 ⁱ	0,93	2,54	3,466 (3)	178
C4—H4···O2 ⁱⁱ	0,93	2,69	3,515 (3)	148

Simetri kodu (i) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $x, y-1, z$.



Şekil 4. 25. Bileşik II'nin birim hücre yapısı

Bileşik III'ün 296 K sıcaklığında ölçülen şiddet verileri aracılığıyla ortorombik sistemde $P 2_12_12_1$ uzay grubunda bulunduğu belirlenmiştir. Bileşik I ve Bileşik II'deki aynı yöntem ve programlarla arıtım yapılmıştır. Toplam 8899 yansıma gözlenmiş ve bunların 2485 tanesinin bağımsız olduğu gözlenmiştir. Arıtımda kullanılan 2485 yansıma karşılık saptanan parametre sayısı 158'dir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R=0,040$ ve ağırlıklı güvenilirlik faktörü $wR=0,085$ olarak bulunmuştur. Arıtım sonucunda elde edilen Bileşik III'e ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4. 11. Bileşik III kristaline ait veriler

Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	$C_{15}H_{15}NO$
Molekül Kütlesi (M_r)	225,28
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	$P 2_12_12_1$
Birim Hücre Parametreleri (Å)	$a=7,6501 (6)$, $b=12,0632 (10)$, $c=13,6914 (16)$ $\beta (^{\circ})=115,940 (12)$
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1263,5 (2)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk ($Mg.m^{-3}$)	1,184
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm^{-1})	0,07
Boyut/Renk/Biçim	$0,72 \times 0,32 \times 0,09$ / Kırmızı

Veri Toplama

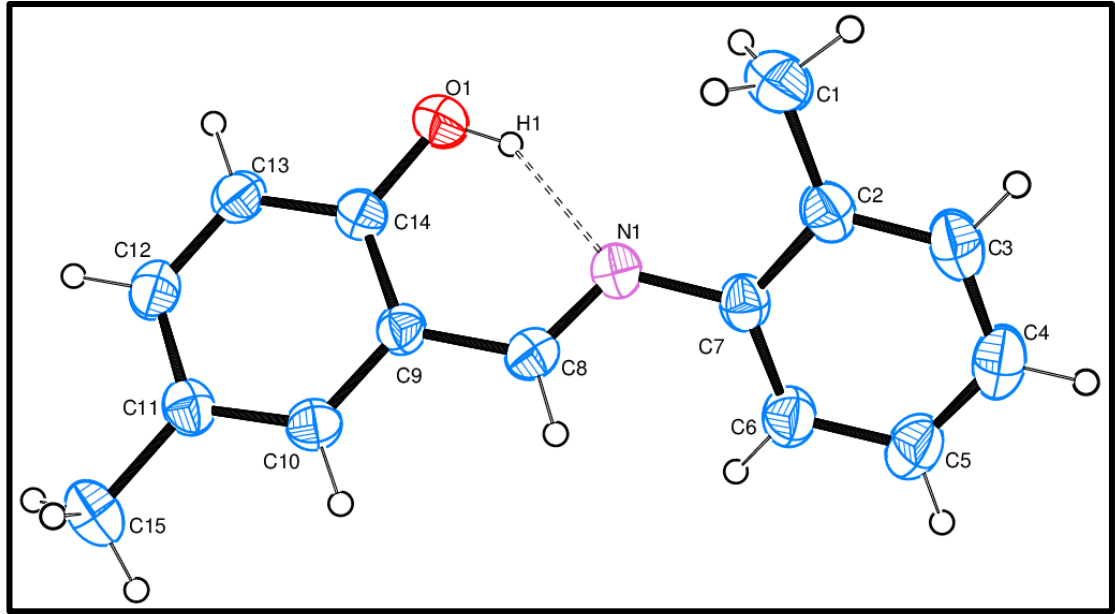
Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω -taraması yöntemi ile toplandı.

X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α , $\lambda=0,71073$ Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	296 K
F ₀₀₀	480
Gözlenen yansıma sayısı	8899
Bağımsız yansıma sayısı	2485
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T _{min} =0,971, T _{maks} =0,994
R _{int}	0,053

Verilerin Arıtılması

Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Yöntemler
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/ σ (F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik arıtım
h, k, l Aralığı	-8<h<9, -14<k<14, -16<l<16
Parametre Sayısı	158
S(F ²)	0,97
R	0,040
wR	0,085
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0,10-0,10

Sentezlenen Bileşik III'te arıtma parametrelerine bağlı olarak hidroksi H atomu (H2), fenolik oksijen atomu (O2) ile bağ yaparak Bileşik I ve Bileşik II'de olduğu gibi enol-imin yapıyı tercih etmiştir. Hidroksi H atomu, moleküler yapıyı stabilize eden güçlü bir molekül içi O-HN hidrojen bağına dahil olur. Tablo 4.12'de görüldüğü üzere C14—O1, C8—N1 ve C8—C9 bağ uzunlukları sırasıyla 1,369 (3), 1,291 (3) ve 1,456 (3) Å dir. Bu sonuçlar bir fenol-imin yapısından beklendiği gibi C14—O1 ve C8—C9 için tek bağ karakteri ve C8—N1 bağı için çift bağ karakteri önermektedir (Ozeryanskii vd., 2006). Bileşik III'ün bağ uzunlukları ve açıları, daha önce incelenen benzer bir moleküldeki bağ uzunlukları ve açılarıyla uyum içindedir (Faizi vd., 2017). Azot ve oksijen atomları arasındaki 2,642 (3) Å 'lık uzaklık, molekülün bir S(6) halka motifi oluşturan güçlü bir O—HN molekül içi hidrojen bağına sahip olduğunu göstermektedir. Schiff bazlı bileşiklerin genel özelliği olan kuvvetli molekül içi hidrojen bağları bu molekülde O1—H1...N1 atomları arasında kendini göstermektedir. Moleküle ait hidrojen bağı geometrisi Tablo 4.13'te görülmektedir. C₂₂H₁₈N₂O₂ molekülüne ait ORTEP diyagramı Şekil 4.26'da, Bileşik III'ün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açılarının karşılaştırılması (Å, °) Tablo 4.12'de ve kristalin birim hücre yapısı Şekil 4.27'de verilmiştir.



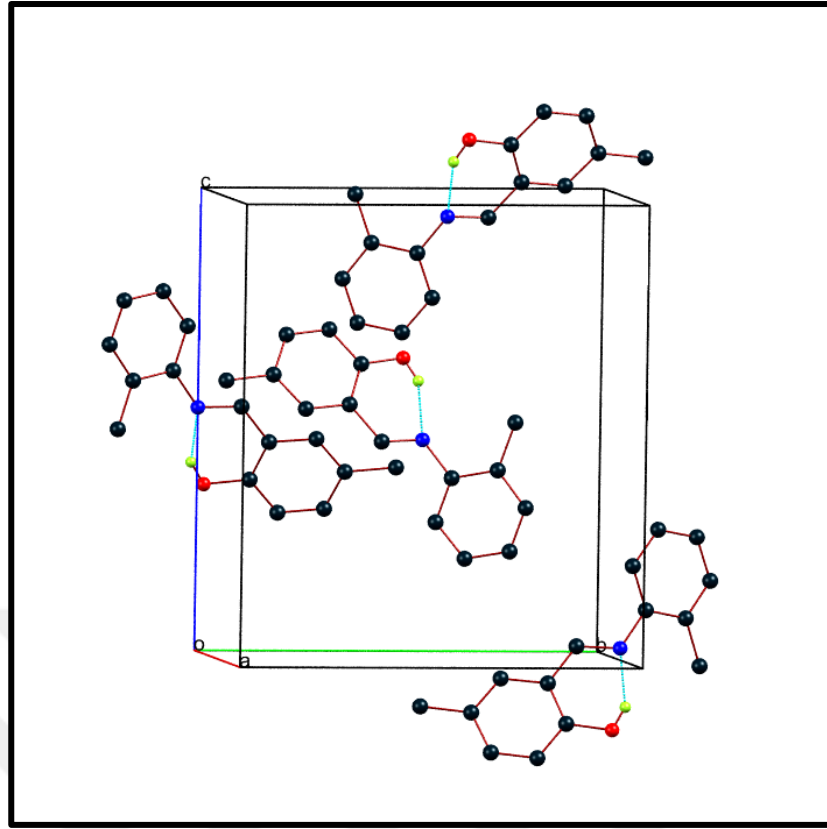
Şekil 4. 26. Bileşik III'ün ORTEP diyagramı

Tablo 4. 12. Bileşik III'ün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açılarının karşılaştırılması (Å, °)

Geometrik parametreler (Å, °)			
C14—O1	1,369 (3)	C9—C8	1,456 (3)
N1—C8	1,291 (3)	C11—C15	1,516 (3)
N1—C7	1,429 (3)	C2—C1	1,515 (4)
C8—N1—C7	119,3 (2)	O1—C14—C13	119,0 (2)
C10—C11—C15	121,2 (3)	O1—C14—C9	121,3 (2)
C12—C11—C15	121,8 (2)	N1—C8—C9	122,6 (2)
C7—N1—C8—C9	-178,3 (2)	N1—C7—C2—C1	2,9 (4)
C10—C9—C8—N1	-179,8 (3)	N1—C7—C6—C5	-179,2 (3)
C14—C9—C8—N1	-0,4 (4)		

Tablo 4. 13. Bileşik III kristaline ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O1—H1···N1	0,82	1,92	2,642 (3)	147



Şekil 4. 27. Bileşik III'ün birim hücre yapısı

Bileşik IV'ün 293 K sıcaklığında ölçülen şiddet verileri aracılığıyla ortorombik sistemde $Pca2_1$ uzay grubunda bulunduğu belirlenmiştir. Bileşik I, Bileşik II ve Bileşik III'teki aynı yöntem ve programlarla arıtım yapılmıştır. Toplam 7692 yansıma gözlenmiş ve bunların 2329 tanesinin bağımsız olduğu gözlenmiştir. Arıtımda kullanılan 2329 yansıma karşılık saptanan parametre sayısı 156'dır. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R=0,039$ ve ağırlıklı güvenilirlik faktörü $wR=0,106$ olarak bulunmuştur. Arıtım sonucunda elde edilen Bileşik IV'e ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri Tablo 4.14'te verilmiştir.

Tablo 4. 14. Bileşik IV kristaline ait veriler

Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	$C_{14}H_{12}BrNO$
Molekül Kütlesi (M_r)	290,16
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	$Pca2_1$
Birim Hücre Parametreleri (Å)	$a=6,2369 (4)$, $b=7,0482 (6)$, $c=27,983 (2)$ $\beta (^{\circ})=115,940 (12)$
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1230,09 (16)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4

Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1,567
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	3,32

Veri Toplama

Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω -taraması yöntemi ile toplandı.

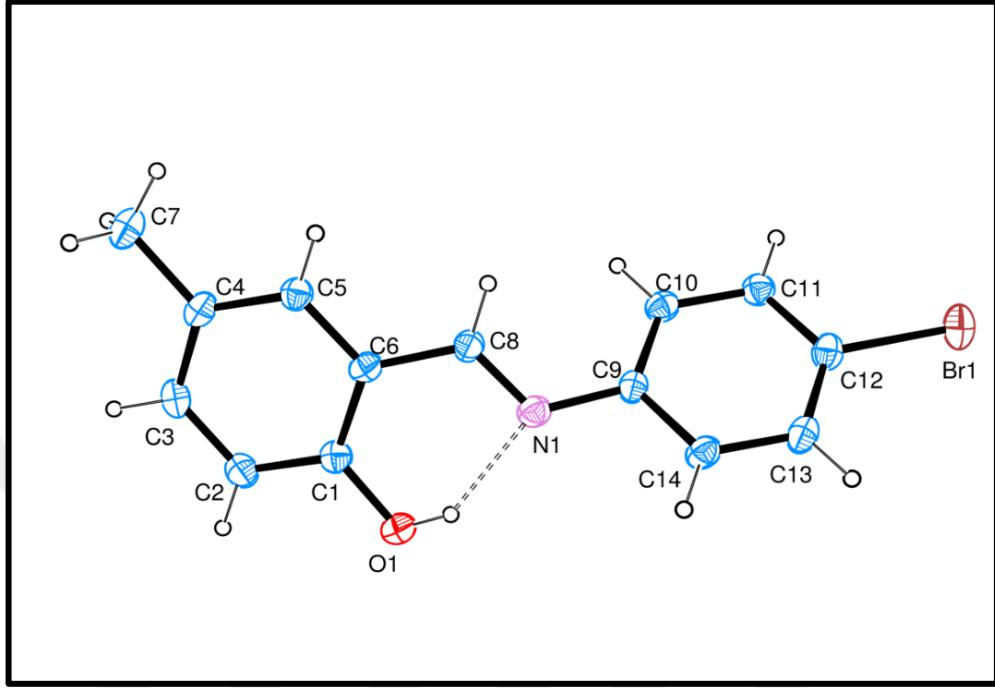
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α , $\lambda=0,71073$ Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	293 K
F ₀₀₀	584
Gözlenen yansıma sayısı	7692
Bağımsız yansıma sayısı	2329
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	
R _{int}	0,073

Verilerin Arıtılması

Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Yöntemler
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/ $\sigma(F^2)$
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik arıtım
h, k, l Aralığı	-7<h<7, -8<k<8, -33<l<33
Parametre Sayısı	156
S(F ²)	1,02
R	0,039
wR	0,106
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0,43-0,39

Sentezlenen Bileşik IV'te arıtma parametrelerine bağlı olarak hidroksi H atomu (H2), fenolik oksijen atomu (O2) ile bağ yaparak Bileşik I, II ve III'te olduğu gibi enol-imin yapıyı tercih etmiştir. Hidroksi H atomu, moleküler yapıyı stabilize eden güçlü bir molekül içi O—HN hidrojen bağına dahil olur. Tablo 4.15'te görüldüğü üzere C1—O1, C8—N1 ve C6—C8 bağ uzunlukları sırasıyla 1,359 (5), 1,287 (5) ve 1,452 (5) Å dir. Bu sonuçlar bir fenol-imin yapısından beklendiği gibi C1—O1 ve C6—C8 için tek bağ karakteri ve C8—N1 bağı için çift bağ karakteri önermektedir. Bileşik IV'e bağlı olan brom atomu ile karbon atomu arasındaki Br1—C12 bağ uzunluğu 1.900 (7) Å değerindedir. Bileşik IV'ün bağ uzunlukları ve açıları, daha önce incelenen benzer bir moleküldeki bağ uzunlukları ve açılarıyla uyum içindedir (Hemamalini vd., 2021). Azot ve oksijen atomları arasındaki 2,601 (8) Å 'lik uzaklık , molekülün bir S(6) halka motifi oluşturan güçlü bir O—HN molekül içi hidrojen bağına sahip olduğunu göstermektedir. Schiff bazlı bileşiklerin genel özelliği olan kuvvetli molekül içi hidrojen bağları bu molekülde O1—H1 $\cdots$ N1 ve C10—H10 $\cdots$ O1ⁱ atomları arasında kendini göstermektedir. Moleküle ait hidrojen bağı geometrisi Tablo 4.16'da görülmektedir. C₂₂H₁₈N₂O₂ molekülüne ait ORTEP diyagramı Şekil 4.28'de,

Bileşik II'nin hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açılarının karşılaştırılması ($\text{\AA}$, $^\circ$) Tablo 4.15'te ve kristalin birim hücre yapısı Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4. 28. Bileşik IV'ün ORTEP diyagramı

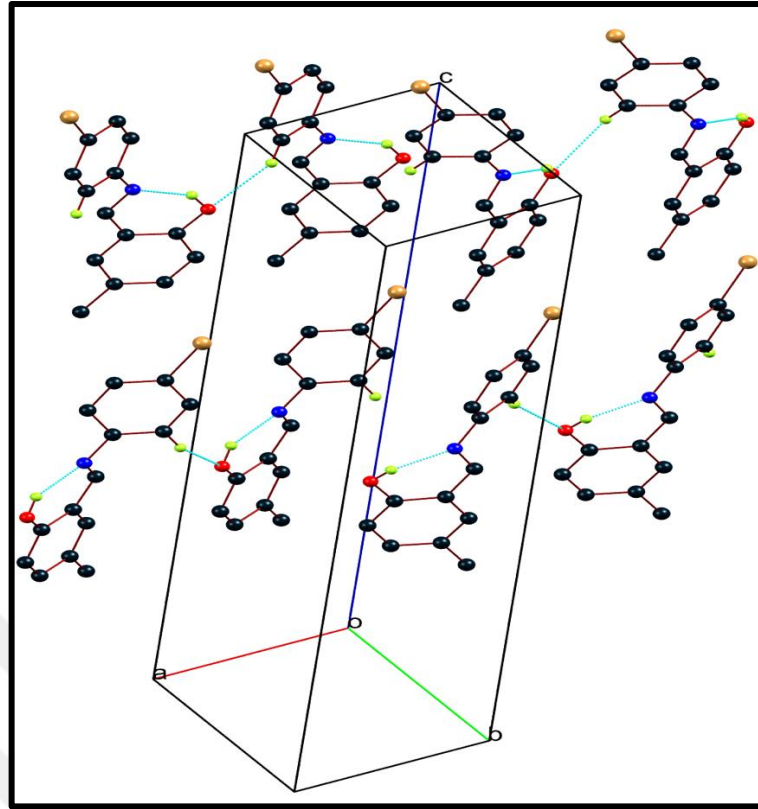
Tablo 4. 15. Bileşik IV'ün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açılarının karşılaştırılması ($\text{\AA}$, $^\circ$)

Geometrik parametreler ($\text{\AA}$, $^\circ$)			
Br1—C12	1,900 (7)	N1—C9	1,415 (10)
O1—C1	1,359 (8)	C8—C6	1,460 (10)
N1—C8	1,296 (11)	C4—C7	1,522 (11)
C8—N1—C9	120,0 (6)	O1—C1—C2	119,1 (6)
N1—C8—C6	121,3 (8)	O1—C1—C6	121,5 (7)
C9—N1—C8—C6	169,2 (6)	N1—C8—C6—C5	179,5 (6)
C8—N1—C9—C10	-34,7 (10)	N1—C8—C6—C1	-6,2 (11)

Tablo 4. 16. Bileşik IV kristaline ait hidrojen bağı geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1—H1 $\cdots$ N1	0,82	1,89	2,601 (8)	144
C10—H10 $\cdots$ O1 ⁱ	0,93	2,52	3,373 (8)	153

Simetri kodu: (i) $x-1, y, z$.



Şekil 4. 29. Bileşik IV'ün birim hücre yapısı

Bileşik V'in 293 K sıcaklığında ölçülen şiddet verileri aracılığıyla monoklinik sistemde $P 2_1/n$ uzay grubunda bulunduğu belirlenmiştir. Bileşik I, Bileşik II, Bileşik III ve Bileşik IV'teki aynı yöntem ve programlarla arıtım yapılmıştır. Toplam 8140 yansıma gözlenmiş ve bunların 2246 tanesinin bağımsız olduğu gözlenmiştir. Arıtımda kullanılan 2246 yansıma karşılık saptanan parametre sayısı 165'tir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü $R=0,054$ ve ağırlıklı güvenilirlik faktörü $wR=0,155$ olarak bulunmuştur. Arıtım sonucunda elde edilen Bileşik V'e ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri Tablo 4.17'de verilmiştir.

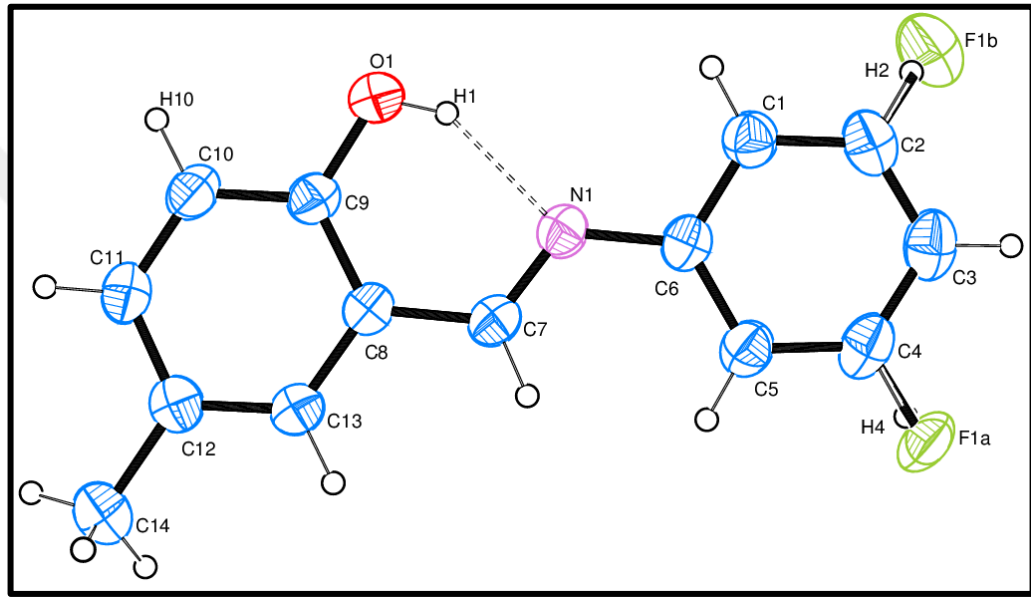
Tablo 4. 17. Bileşik V kristaline ait veriler

Kristal Özellikleri	
Kimyasal Formül	$C_{14}H_{11}FNO$
Molekül Kütlesi (M_r)	228,24
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P 2_1/n$
Birim Hücre Parametreleri (Å)	$a=4,6793 (4)$, $b=19,738 (2)$, $c=12,4752 (10)$ $\beta (^{\circ})=115,940 (12)$
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1146,86 (18)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4

Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1,322
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0,10
Veri Toplama	
Veriler STOE IPDS-2 kırınım metre sisteminde ω -taraması yöntemi ile toplandı.	
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α , $\lambda=0,71073$ Å
Monokromatör	Grafit
Veri toplama sıcaklığı	293 K
F ₀₀₀	476
Gözlenen yansıma sayısı	8140
Bağımsız yansıma sayısı	2246
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	
R _{int}	0,039
Verilerin Arıtılması	
Kullanılan Programlar	SHELXS97, SHELXL97
Yapı Çözülmesi	Direkt Yöntemler
Yapı Arıtımı	Tam matris (F ²)'ye göre
Ağırlık Fonksiyonu	1/ σ (F ²)
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik ve izotropik arıtım
h, k, l Aralığı	-5<h<5, -23<k<24, -15<l<15
Parametre Sayısı	165
S(F ²)	1,05
R	0,054
wR	0,155
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0,21-0,14

Sentezlenen Bileşik V'te arıtma parametrelerine bağlı olarak hidroksi H atomu (H2), fenolik oksijen atomu (O2) ile bağ yaparak Bileşik I, II, III ve IV'te olduğu gibi enol-imin yapıyı tercih etmiştir. Hidroksi H atomu, moleküler yapıyı stabilize eden güçlü bir molekül içi O-HN hidrojen bağına dahil olur. Tablo 4.18'de görüldüğü üzere C9—O1, C7—N1 ve C6—N1 bağ uzunlukları sırasıyla 1,353 (2), 1,277 (2) ve 1,420 (2) Å dir. Bu sonuçlar bir fenol-imin yapısından beklendiği gibi C9—O1 ve C6—N1 için tek bağ karakteri ve C7—N1 bağı için çift bağ karakteri önermektedir (Ağar vd., 2010; Kılıç vd., 2009). Bileşik V'e bağlı olan flor atomu ile karbon atomu arasındaki F1A—C4 ve F1B—C2 bağ uzunlukları sırası ile 1,278 (3) Å ve 1,228 (3) Å değerindedir. Bileşik V'in bağ uzunlukları ve açıları, daha önce incelenen benzer bir moleküldeki bağ uzunlukları ve açılarıyla uyum içindedir (Demirtaş, 2013). Azot ve oksijen atomları arasındaki 2,608 (2) Å 'lik uzaklık, molekülün bir S(6) halka motifi oluşturan güçlü bir O—HN molekül içi hidrojen bağına sahip olduğunu göstermektedir. Schiff bazlı bileşiklerin genel özelliği olan kuvvetli molekül içi hidrojen bağları bu molekülde O1—H1A...N1 ve C10—H10...F1Aⁱ atomları arasında kendini göstermektedir. Moleküle ait hidrojen bağı geometrisi Tablo 4.19'da

görülmektedir. $C_{22}H_{18}N_2O_2$ molekülüne ait ORTEP diyagramı Şekil 4.30’da, Bileşik V’in hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açılarının karşılaştırılması (Å, °) Tablo 4.18’de ve kristalin birim hücre yapısı Şekil 4.31’de verilmiştir. Şekil 4.30’da ORTEP diyagramına bakıldığında molekülde iki flor var gibi gözüksede aslında yapıda tek flor vardır. Moleküller üstüste geldiğinde birinde 1a fluoru (F1a) H2 hidrojeni diğerinde 1b fluoru (F1b) H4 hidrojeni bulunduğuundan dolayı sanki iki flor atomu var gibi gözükmemektedir. Tek molekül olarak düşündüğümüzde tek bir flor atomu vardır.



Şekil 4. 30. Bileşik V’in ORTEP diyagramı

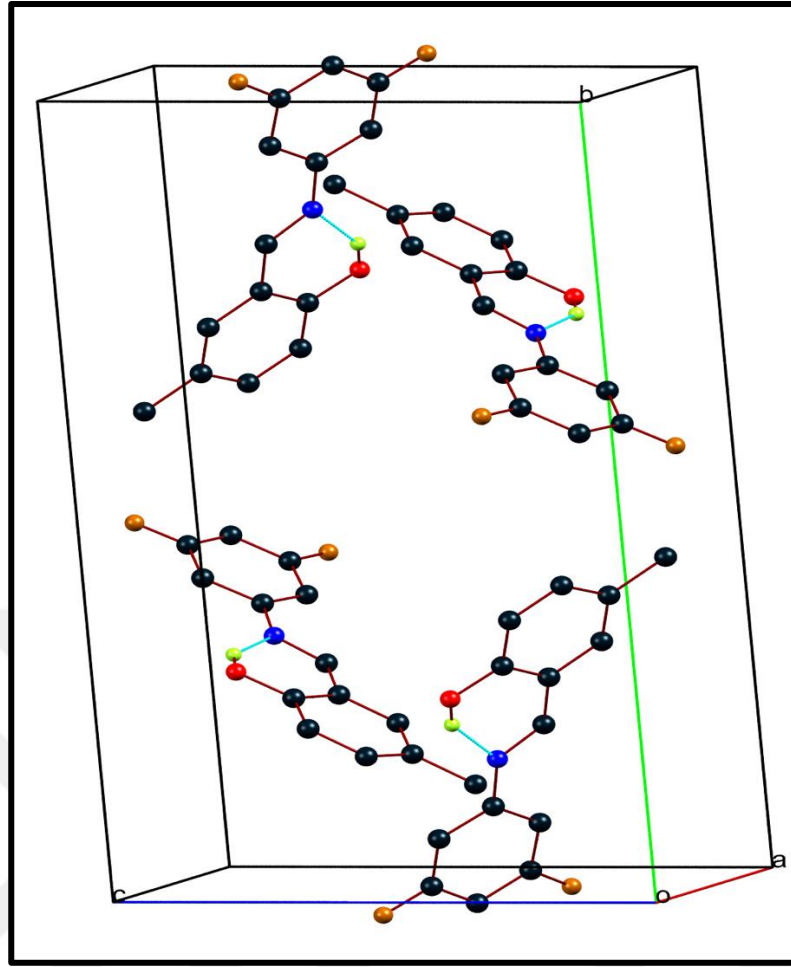
Tablo 4. 18. Bileşik V’in hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait bağ uzunluklarının ve açılarının karşılaştırılması (Å, °)

Geometrik parametreler (Å, °)			
O1—C9	1,353 (2)	C12—C14	1,500 (3)
N1—C7	1,277 (2)	C4—F1A	1,278 (3)
N1—C6	1,420 (2)	C2—F1B	1,228 (3)
C7—N1—C6	122,00 (16)	N1—C7—C8	121,93 (16)
C7—N1—C6—C1	-176,73 (17)	C13—C8—C7—N1	178,02 (17)
C7—N1—C6—C5	4,3 (3)	C9—C8—C7—N1	-1,2 (3)
C6—N1—C7—C8	-178,15 (16)	C7—C8—C9—O1	-0,3 (3)

Tablo 4. 19. Bileşik V kristaline ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O1—H1A···N1	0,82	1,88	2,608 (2)	147
C10—H10···F1 ^A _i	0,93	2,55	3,173 (3)	125

Simetri kodu: (i) $x-3/2, -y+3/2, z-1/2$.



Şekil 4. 31. Bileşik V'in birim hücre yapısı

X-ışınları kristalografisi, esas olarak X-ışınlarının madde ile etkileşimleri sonucunda oluşan kırınım olayına dayanmaktadır. Bu yöntem ile birlikte kristal maddelerin atomik boyutta üç boyutlu yapı çözümleri elde edilmektedir. X-ışını yapı analizi çalışmasının asıl amacı, birim hücrede atomların yerlerinin, elektron yoğunluğu dağılımının ve ısıt titreşim parametrelerinin belirlenmesine dayanmaktadır. İyi bir yapı analizi bağ uzunluklarını ve açılarını duyarlı bir şekilde vererek molekül içi etkileşimleri de aydınlatmaktadır.

o-hidroksi Schiff bazları keto-enol tautomerizmi göstermektedirler. Tautomerlere bağlı olarak iki tip güçlü molekül içi hidrojen bağı mevcuttur: NH yapısında N-H...O ve OH yapısında O-H...N tipi güçlü molekül içi hidrojen bağı gözlenmektedir (Şekil 2.23). Enol-imin yapısındaki bir bileşik için oksijen ve karbon atomları arasında tek bağ (C-O; 1,35-1,36 Å) karakterinde iken keto-amin yapısındaki bir bileşik için bu bağ çift bağ (C=O; 1,26-1,29 Å) karakterindedir. Ayrıca bu iki yapı için köprü üzerindeki azot ve karbon atomları arasındaki bağlar da ayırt edicidir: Fenol-

imin yapısındaki bu bağ çift bağ (C=N; 1,27-1,28 Å), keto-amin yapıda bu bağ tek bağ (C-N; 1,33-1,34 Å) karakteri sergileyecektir (Allen vd., 2006). Kristalografik çalışmalar sonucunda moleküllerin hangi tautomerik yapıya sahip olduğu, imin grubuna ait N atomu ve fenolik oksijen atomu arasında mevcut olan molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun yeri ve bu atomları içeren bağ uzunluklarının incelenmesiyle belirlenmektedir. Elde edilen X-ışını kırınım sonuçları doğrultusunda sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinin tümünün enol-imin formda kristallendiği ve hepsinin C=N bağına göre (E) konfigürasyonuna sahip olduğu belirlenmiştir. Moleküllerin C=N ve C—O bağ uzunlukları irdelendiğinde moleküllerdeki C=N bağındaki kısalma C—O bağındaki uzama ile kendisini göstermektedir (Tablo 4.6-Tablo 4.19).

Benzer yapılardaki farklı halojenlere sahip olan Bileşik IV ve Bileşik V moleküllerine bakıldığında da C=N bağının Bileşik V molekülünde daha kısa, C—O bağının ise Bileşik IV molekülünde daha uzun olduğu görülmüştür. Bu da Bileşik I, II, III moleküllerinde görüldüğü gibi C=N bağındaki kısalmanın C—O bağında uzamaya neden olduğunu doğrulamıştır.

Tablo 4. 20. Bileşiklerin hidrojen bağı geometrisi ve bazı önemli açılar (Å, °)

X-ışınları	Bileşik I	Bileşik II	Bileşik III	Bileşik IV	Bileşik V
D—H (Å)	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82
H···A	1,94	1,86	1,92	1,89	1,88
D···A	2,650	2,590	2,642	2,601	2,608
D—H···A (°)	145	148	147	144	147
N1-C8	1,289	1,270	1,291	1,296	1,277
O-C	1,359	1,349	1,369	1,359	1,353
N-C	1,411	1,469	1,429	1,415	1,420

Bileşik II’de π konjugasyonu bozulduğu için $n-\pi^*$ en kısa olmuştur. Bileşik III’te ise $o\text{-CH}_3$ sterik etkisinden dolayı bağ uzamıştır (1,429). Bileşik IV’te π konjugasyonu kısmen zarar gördüğü için $n-\pi^*$ kısa olmuştur. Bileşik IV ve V arasında ise brom para pozisyonundaki bağı kısaltmıştır.

Aromatik ve heterohalkalı moleküllerde süstituentlerin elektron çekici veya salıcı olması özelliği ile etkinlik arasında bir ilişki bulunmaktadır. Süstituent ve reaktivite arasındaki bu bağ ile kantitatif bir ilişki mümkündür. Bu konudaki ilk çalışmalar Louis Plack Hammett adlı bir kimyacının 1935 yılındaki bir yayınında belirttiği gözlemlere

dayanarak 1937 yılında geliştirilmiş ve yayınlanmıştır. Organik kimya için çok önemli bir yer tutan Hammett eşitliği (Eşitlik 4.2), tepkime hızları ve denge sabitlerine bağlı bir serbest enerji ilişkisini ifade eder. Elektron çekici gruplar hız sabitini arttırdığından Hammett eşitliğindeki k/k_0 oranını ve tepkime hızını da birlikte arttırmaktadırlar. Elektron verici gruplar varlığında ise hız sabitini ve tepkime hızını azaltmaktadırlar. Hammett eşitliği;

$$\log k/k_0 = \sigma \cdot \rho \quad (4.2)$$

Bileşiğin p -konumunda elektron çekici grup bulunursa karbonil karbonunu daha da artı hale getirecek ve böylece ara ürünün kararlılığı ve tepkimenin hızı artacaktır. Metil grubu gibi elektron verici gruplar ise karbonil karbonunun artı yükünü azaltarak, hidroksil grubunun saldırısını güçleştirirler ve ara ürünün oluşumu ve de tepkimenin hızını azaltır.

Hammett eşitliğindeki ρ değerinin artı olması, elektron çekici grubun tepkimenin hızını artırdığını ve geçiş halinde artı yükün bir merkez üzerinde toplandığını belirtir. Eğer $0 < \rho < 1$ ise elektron çekici gruplar, tepkime hızının artmasına sebep olur ancak iyonlaşma benzoik asidin iyonlaşmasından daha küçüktür. Bu durum tepkimeye bağlı grup değişimine çok duyarlı olmadığı anlamına gelmektedir. ρ 'nin eksi değerler alması tepkimenin katyonik olarak ilerlediğini ve geçiş halinde yük dağılımı olduğu tepkimelerin gerçekleştiğini ifade eder. ρ 'nin büyüklüğü tepkimenin bağlı grup değişimine gösterdiği duyarlılığın bir ölçüsüdür. Sonuç olarak ρ 'nin + olması tepkimenin hızlandığını ve dengenin iyonlaşma lehine olduğunu gösterir. ρ 'nin – olması ise tam tersi tepkimenin yavaşladığını ve girenler lehine olduğunu gösterir (Kocaokutgen, 2012). Hammett'in 1937 yılında deneysel verilere dayanarak hesapladığı sabitler Tablo 4.21'de verilmiştir. Hammett sabitlerinin (süstitüent sabitlerinin) atanmasında, benzoik asidin 25 °C'de su içindeki iyonlaşması baz alınmış ve bu doğrultuda denge halindeki süstitüent sabiti ve tepkime sabiti 1 olarak kabul edilmiştir.

Tablo 4. 21. Hammett sabitleri

Süstituent	-para etkisi	-meta etkisi
Amin (NH ₂)	-0,660	-0,161
Metoksi (OCH₃)	-0,268	+0,115
Etoksi (OC ₂ H ₅)	-0,250	+0,150
Dimetilamino(C ₂ H ₆ N)	-0,205	-0,211
Metil (CH ₃)	-0,170	-0,069
(H)	0	0
Flor (F)	+0,062	+0,337
Klor (Cl)	+0,227	+0,373
Brom (Br)	+0,232	+0,393
İyot (I)	+0,276	+0,353
Nitro (NO ₂)	+0,778	+0,710
Siyano (CN)	+1,00	+0,678

Bileşik I’de elektron yoğunluğunun fazla olduğu görülmektedir. Bileşik I diğer dört Schiff bazından daha farklı bir yapıya sahiptir. Zincir uzunluğu bu molekülde daha fazla ve imin atomu üzerindeki elektron yoğunluğu daha fazladır.

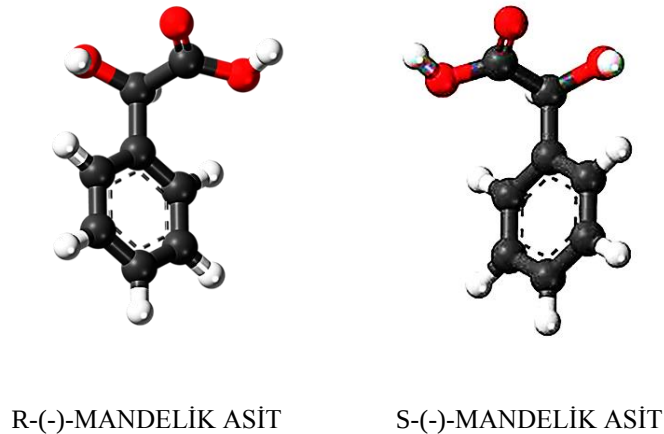
Bileşik II’de olduğu gibi metoksi grubunun bağlı olduğu bileşiklerde bu grubun indüktif etkisiyle imin azotunun bazlığı azalırken rezonans etkisiyle artması beklenir. -*p* konumundaki -OCH₃ ile -*o* ve -*m* konumlarına göre daha bazik olması rezonans etkisinin indüktif etkiye daha baskın olmasının bir sonucu olarak düşünülebilir. -*p* konumundaki -OCH₃ grubu asitlik kuvvetini azaltırken -*m* konumunda bağlı iken asitlik artmaktadır. Tablo 4.21’de görüldüğü üzere Bileşik II için ρ ’nin – (-0,268) olması tepkimenin yavaşladığını ve girenler lehine olduğunu göstermektedir.

Bileşik III’te ise halkaya elektron sunma eğiliminde olan -CH₃ -*o* konumunda bağlıdır. İmin azotuna orta pozisyonunda süstitüe olmuş metil grubu içeren Schiff bazlarında pK_1 değerinin daha küçük olduğu bilinmektedir. Bu durumda -*o* konumunda süstitüe olmuş alkil grupları içeren Schiff bazlarında -*m* ve -*p* konumuna göre daha az bazik olmaktadır. Bu da bize -*o* konumundaki bu süstitüentlerin sterik etkisinin hiperkonjugasyon etkisinden daha baskın olduğunu düşündürmektedir. -*o* konumundaki metil grubu asitlik kuvvetinde önemli bir artmaya yol açar.

Bileşik IV ve V'e bakıldığında ise Schiff bazlarına halojenler süstitüe olmuştur. Bu durum Schiff bazının bazlık kuvvetini büyük ölçüde azaltır. Bunun sebebi indüktif etkidir. Yani halojen grubu elementleri elektron çekici özelliklerinden dolayı Schiff bazı üzerindeki imin azotunun elektron yoğunluğunu azaltmaktadır. Bu durumda imin azotuna bağlı olan protonun verilmesi kolaylaşacağından halojenli türevler için daha küçük pK_1 değeri elde edilir. Halojenler gibi polar süstitüentlerin -o konumunda olduğunda bu grupların -m ve -p konumunda olması daha fazla asitlik kuvvetlerini arttırdıkları gözlenir. Tablo 4.21'de görüldüğü üzere Bileşik IV ve V için p 'nin + (+0,232 ve +0,337) olması tepkimenin hızlandığını ve dengeyi iyonlaşma lehine olduğunu göstermektedir.

4.2. SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O sistemine R-(-)-MA Etkisi ile SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/R-(-)-MA sistemine Schiff Bazı Etkisi ve UV-Vis Spektroskopisi ile İncelenmeleri

Mandelik asit (MA) (α -hidroksifenilasetik asit), 8 karbonlu HOCH(C₆H₅)COOH formülüne sahip bir alfa-hidroksi asit (AHA)'tır. pK_a değeri 3,41'dir. Erime noktası: 118 – 121°C ve molekül kütlesi: 152,15 g/mol'dür. MA, farmakolojik bir öneme sahip olmakla birlikte acı bademden elde edilen bir meyve asidi olup (R)- ve (S)- enantiyomerleri bulunan kiral bir moleküldür (Şekil 4.32). Bu tez çalışmasında R-(-)-MA kullanılmıştır. R-(-)-MA, su ve organik çözücüler içinde çözünebilen beyaz kristal yapılı oda sıcaklığında katı halde bulunan bir maddedir.

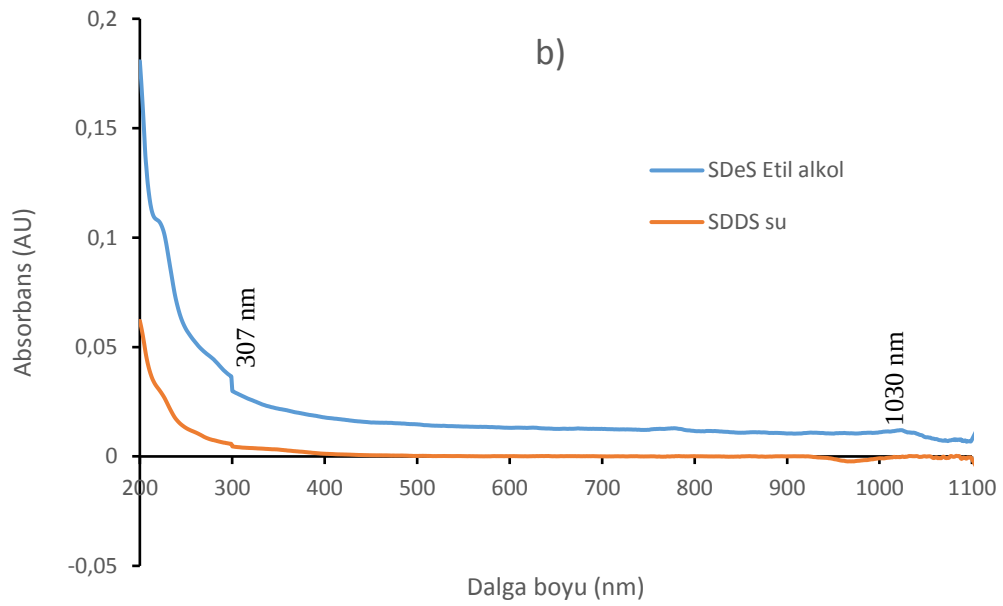
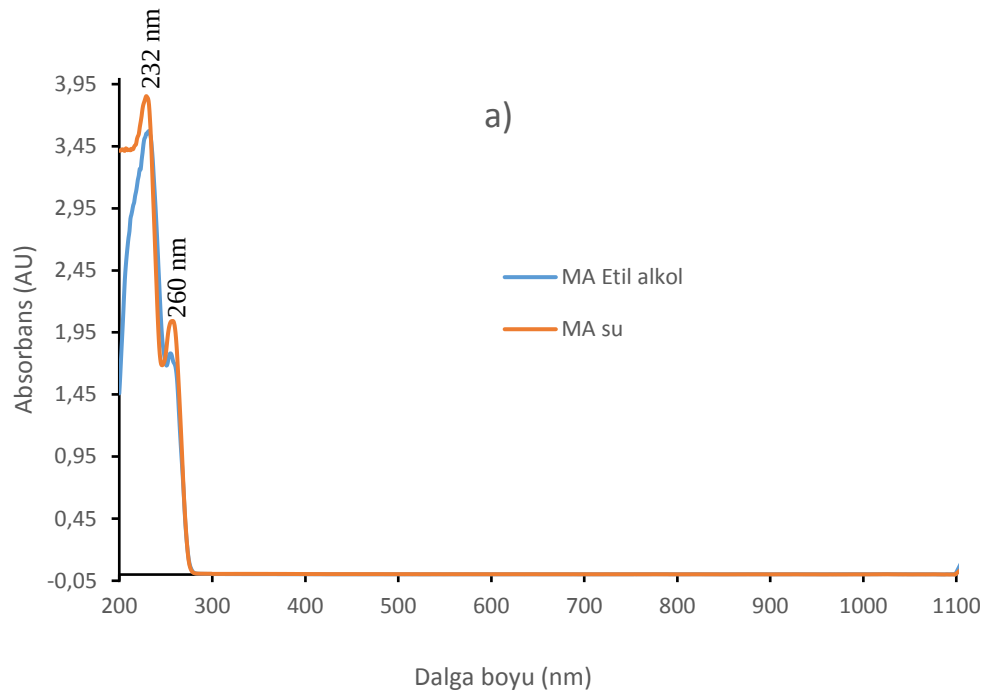


Şekil 4. 32. Mandelik Asit (MA)

Tıpta ve ilaç sanayisinde ilaç hammaddesi olarak geniş bir kullanım alanı olması, (R)- ve (S)- enantiyomerlerinin farklı farmakolojik özelliklere sahip olması MA'nın önemini arttırmaktadır. Dermatolojide geniş bir yelpazede kullanılan MA, ışığa bağlı

olarak meydana gelen yaşlanma bulgularında, lekelerin tedavilerinde, izlerin ve aknelerin yok edilmesinde kullanılmaktadır (Tarhan, 2012). R-(-)-MA terapötik özelliğinden dolayı antibiyotiklerin aktivitesini arttırıcı etki göstermektedir. Bu özelliğinden dolayı R-(-)-MA tıpta oldukça kullanılmaktadır. (S)-MA daha çok veterinerlikte kullanılmakta olup hayvanların sağlığında ve bakım ilaçlarında kullanımı mevcut olan bir hammaddedir. R-(-)-MA uzun yıllar boyunca tıp alanında, antibakteriyel özelliğinden dolayı idrar yolu enfeksiyonlarının tedavisinde, dermatolojik hastalıkların tedavisinde, rosacea (gül hastalığı) hastalığının tedavisinde, akneleri gidermede, iltihaplanmaların ve kızarıklıkların iyileştirilmesinde sıklıkla tercih edilmektedir. R-(-)-MA yarı-sentetik penisilin, sefalosforin, antitümör ajanları anti-obezite ajanları gibi farmakolojik ilaçların üretimi için yaygın olarak kullanılan önemli bir ilaç ara maddesidir (Terreni vd., 2001; Xiao vd., 2008; Tang vd., 2009). Bu iki enantiyomer sahip oldukları farklı farmakolojik etkilerden dolayı tıpta ve ilaç sanayisinde oldukça önemlidir.

SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O sisteminin miselli nematik disk fazda olduğu belirlenerek optikçe etkin bir madde olan R-(-)-MA eklenerek sistemin indüklenmesi sağlanmıştır. Daha sonra SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/R-(-)-MA sistemine Schiff bazı etkisi ve SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O sistemine de R-(-)-MA etkisi hekzanol, oktanol ve dekanol olmak üzere üç alkanol ortamında da incelenmiştir. Elde edilen bilgiler Tablo 4.22-Tablo 4.54'te, R-(-)-MA ve SDeS'nin UV-Vis spektrumları Şekil 4.33 a) ve b)'de verilmiştir.



Şekil 4. 33. a) R-(-)-MA ve b) SDeS'nin UV-Vis spektrumları

Şekil 4.33 a)'da görüldüğü üzere R-(-)-MA'de 200-300 nm arasında iki omuz, Şekil 4.33 b)'de SDeS'nin UV-Vis spektrumunda ise yaklaşık 300 nm ve 1000 nm civarında iki omuz mevcuttur.

4.2.1. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O, SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/R(-)-MA Sistemine Schiff Bazı Etkisinin Artan R(-)-MA Miktarının %w/w Değişimine Bağlı Olarak Gözlemlenen Faz Geçişleri ve UV-Vis Spektroskopisi ile İncelenmesi

Tablo 4. 22. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/R(-)-MA sisteminde artan R(-)-MA miktarının %w/w değişimine bağlı olarak gözlemlenen faz geçişleri

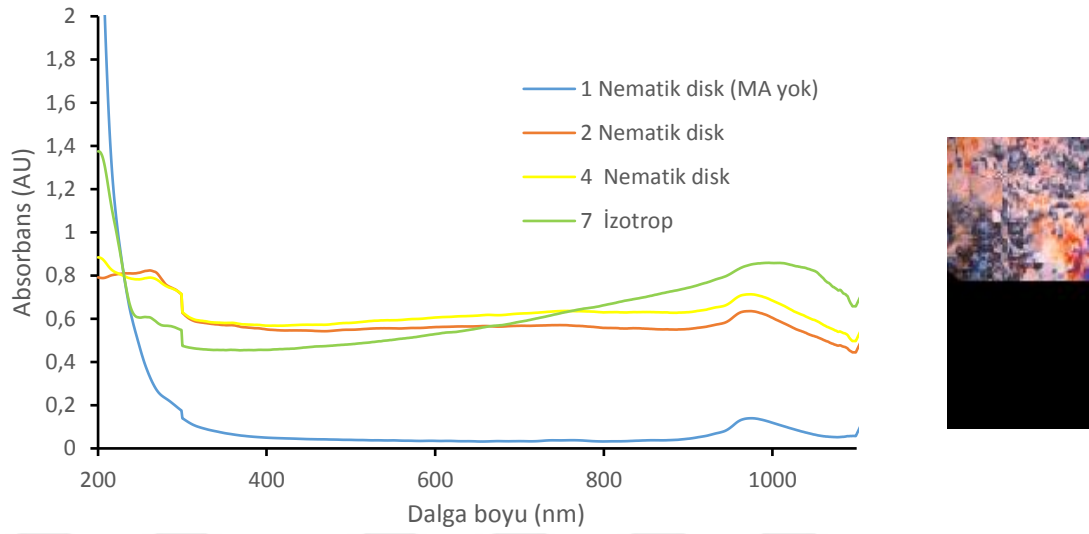
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Hekzanol (%w/w)	MA (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
1	31,60	1,64	4,17	-	62,58	Nematik disk	Nematik disk
2	31,22	1,62	4,12	1,21	61,83	Nematik disk	Nematik disk
3	31,03	1,61	4,10	1,81	61,45	Nematik disk	Nematik disk
4	30,84	1,60	4,07	2,40	61,09	Nematik disk	Nematik disk
5	30,66	1,59	4,05	2,98	60,72	Nematik disk	Nematik disk
6	30,48	1,58	4,02	3,55	60,36	Nematik disk	Nematik disk
7	30,30	1,57	4,00	4,12	60,00	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 34.Nematik disk ve izotrop faz POM görüntüsü

Tablo 4.22'ye bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O (%w/w; 31,60/1,64/4,17/62,58) sisteminde diğer bileşenlerin (SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O) derişimleri sabit tutularak R(-)-MA derişimi belirli oranlarda arttırıldığında (%w/w; 1,21'den 3,55'e) POM'da gözlemlenen nematik disk faz yapısı %w/w; 4,12 R(-)-MA ilavesi ile izotrop faza geçmiştir. Hekzanol içeren fazda R(-)-MA sistemi kolesterik faza indüklememiştir. Alkol olarak kullandığımız hekzanol SDeS'nin hidrofor kısmı ile etkileşmektedir. Farklı derişimlerde farklı fazların gözlemlenmesini sağlar (Dubey, 2010; Kap, 2012). Sıcaklık sıvı kristal için önemli bir parametre olmakla beraber genellikle moleküler arası hareket artışı sebebiyle sıvı kristal düzenlenmeyi değiştirebilmektedir. Canlılar için optimum sıcaklık olan 37 °C'de 25 °C'de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı

gözlemlendi. 37 °C’de sıcaklık sistemin faz değişimine etki etmemiş ve 25 °C’deki ile aynı sonuçlar gözlenmiştir.



Şekil 4. 35. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O sistemine R-(-)-MA etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O sisteminin UV-Vis spektrumlarında, diğer bileşenlerin miktarları aynı olup R-(-)-MA miktarının değiştirilmesiyle hazırlanan nematik ve izotrop fazların ışıkla olan etkileşimlerinin birbirinden farklı olduğu spektrumlarda görülmektedir. Yüzey etkin madde olarak kullandığımız SDeS’nin izotrop ortamda çekilen UV-Vis spektrumuna (Şekil 4.33) bakıldığında görülen 1030 nm’deki pikin nematik disk fazda 975-980 nm arasında kaydığını izotrop ortamda ise pikin daha yayvanlaşarak 1013 nm’ye kaydığı görülmektedir. R-(-)-MA yokken nematik disk fazda meydana gelen bu 975-980 nm aralığındaki pikin nematik disk fazın misel hareketinden kaynaklanmaktadır. R-(-)-MA yokken SDeS’nin UV-Vis ile karşılaştırıldığında yaklaşık 1000 nm’de gelen pik nematik fazdan kaynaklanmaktadır. Dalga boyundaki kaymanın artması nematik fazın izotrop faza göre misel içine yerleşen R-(-)-MA miktarının artmasından kaynaklanmaktadır. SDeS’nin 307 nm’deki piki ise 300 nm’ye kaymıştır. Artan R-(-)-MA derişimiyle, R-(-)-MA’e ait 232 ve 260 nm’deki piklerin (Şekil 4.33) 268 nm’ye kaydığı gözlemlendi (Horng, 1992; Chen vd., 1989; Berlepsch vd., 2000; Quitevis ve Horng, 2000; Meral, 2019). Bu durumun izotrop fazda da belirli oranda bulunan misellerin içine, R-(-)-MA’in yerleşmiş olduğunu gösterdiği söylenebilir (Meral, 2019). R-(-)-MA sisteme eklendiğinde dalga boyları daha uzun dalga boyuna kaymış, pik

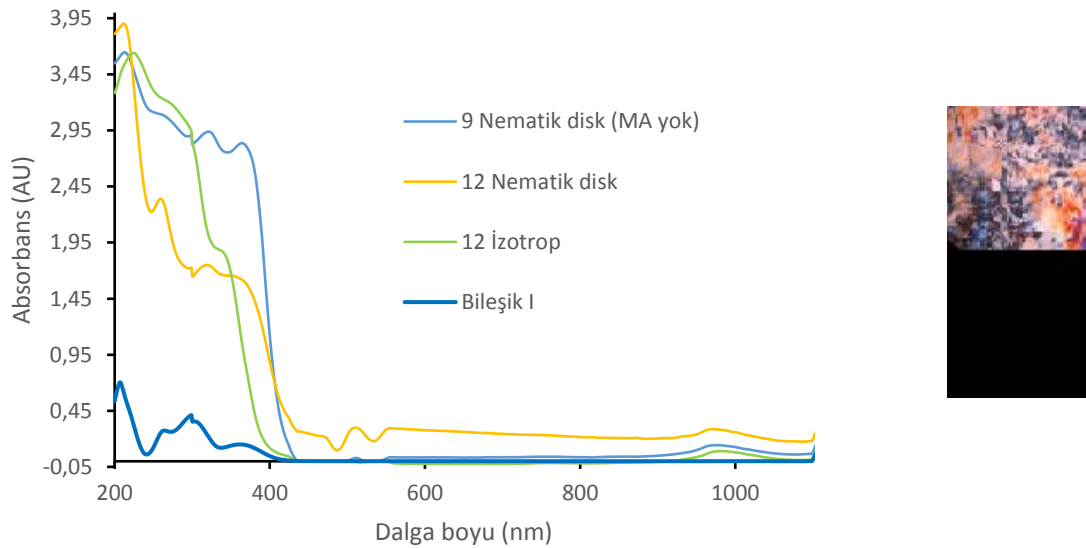
şiddetleri ve piklerin keskinliği azalmıştır. 37 °C’de sistemin sıcaklıkla değişmediği fazın yapısını koruduğu belirlenmiştir.

Tablo 4. 23. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik I (1×10^{-2} M) etkisi

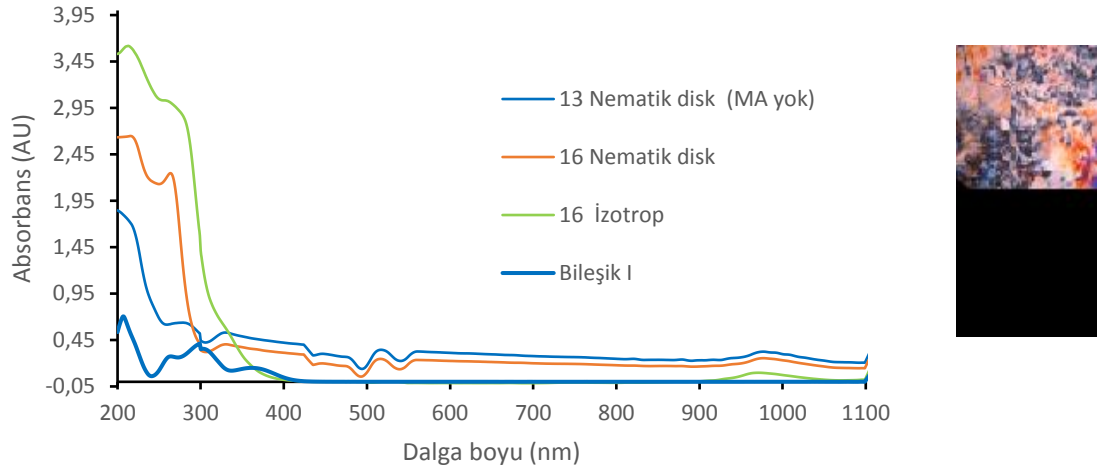
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Hekzanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik I 1×10^{-2} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
9	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
10	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
11	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Nematik disk	Nematik disk
12	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	Nematik disk	Nematik disk
12	28,61	4,19	3,78	56,67	7,78	1,67	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 24. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik I (1×10^{-5} M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Hekzanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik I 1×10^{-5} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
13	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
14	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
15	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Nematik disk	Nematik disk
16	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	Nematik disk	Nematik disk
16	28,61	4,19	3,78	56,67	7,78	1,67	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 36.SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik I 1×10^{-2} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



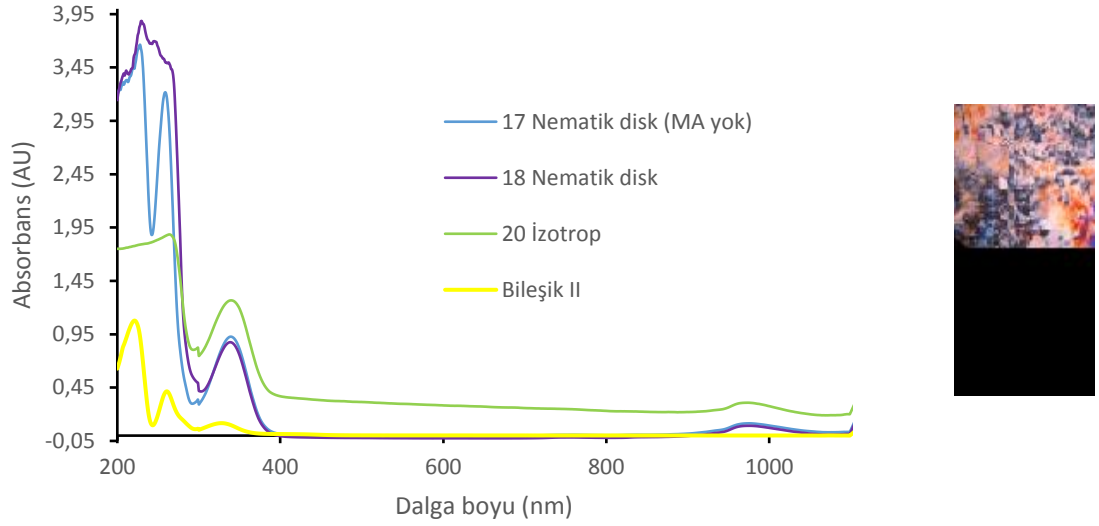
Şekil 4. 37. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik I 1×10^{-5} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4. 25. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik II (1×10^{-2} M) etkisi

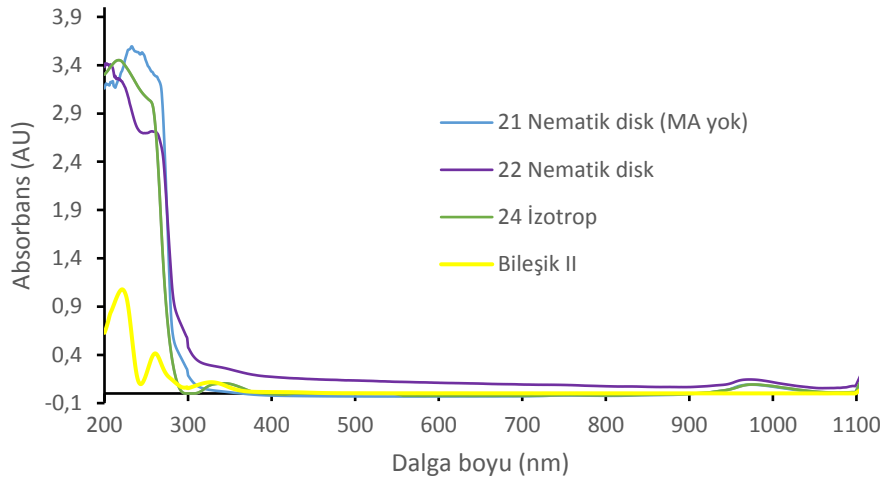
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Hekzanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik II 1×10^{-2} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
17	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
18	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
19	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Nematik disk	Nematik disk
20	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 26. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik II (1×10^{-5} M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Hekzanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik II 1×10^{-5} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
21	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
22	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
23	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Nematik disk	Nematik disk
24	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 38. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik II 1x10⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



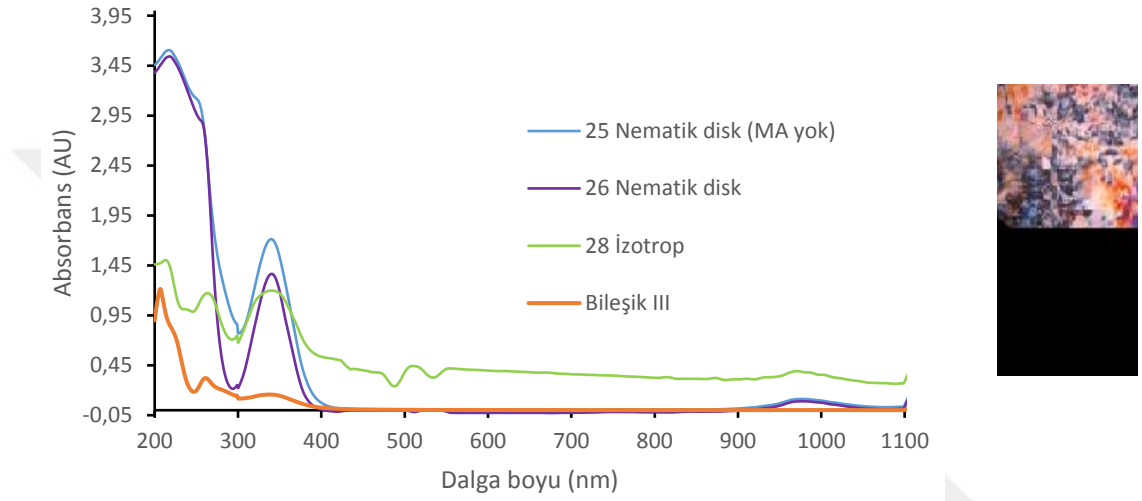
Şekil 4. 39. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik II 1x10⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4. 27. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik III (1x10⁻² M) etkisi

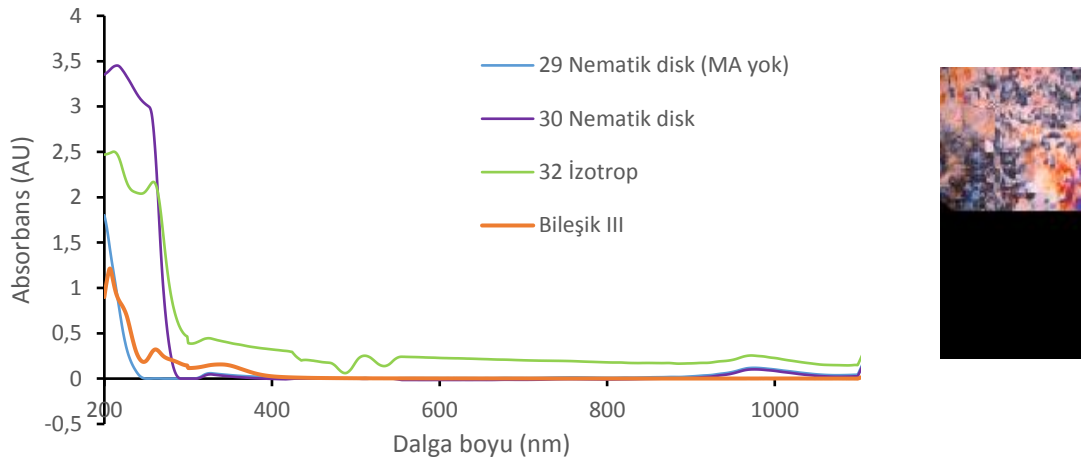
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Hekzanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik III 1x10 ⁻² M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
25	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
26	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
27	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Nematik disk	Nematik disk
28	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 28. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik III (1×10^{-5} M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Hekzanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik III 1×10^{-5} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
29	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
30	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
31	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Nematik disk	Nematik disk
32	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 40. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik III 1×10^{-2} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



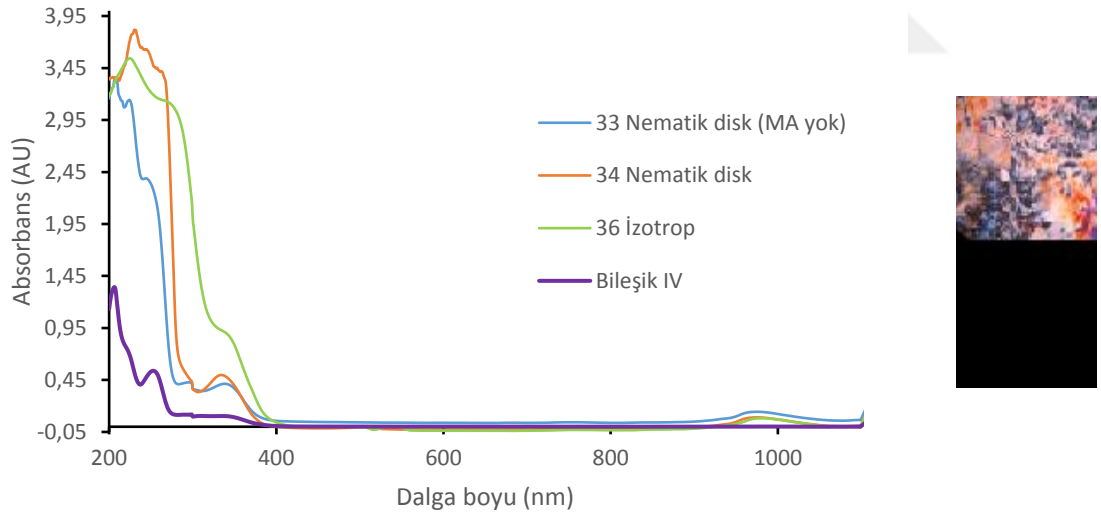
Şekil 4. 41. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik III 1×10^{-5} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4. 29. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik IV (1×10^{-2} M) etkisi

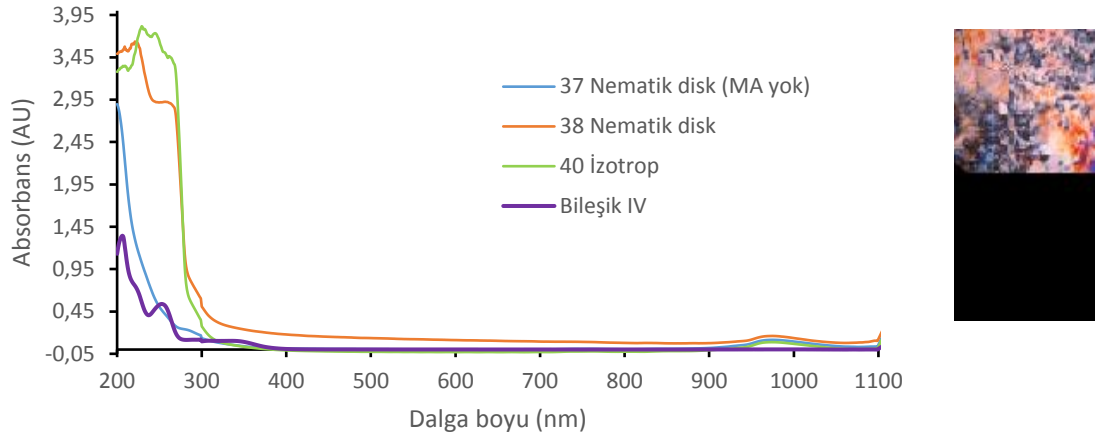
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Hekzanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik IV 1×10^{-2} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
33	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
34	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
35	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Nematik disk	Nematik disk
36	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 30. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik IV (1×10^{-5} M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Hekzanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik IV 1×10^{-5} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
37	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
38	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
39	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Nematik disk	Nematik disk
40	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 42. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik IV 1×10^{-2} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



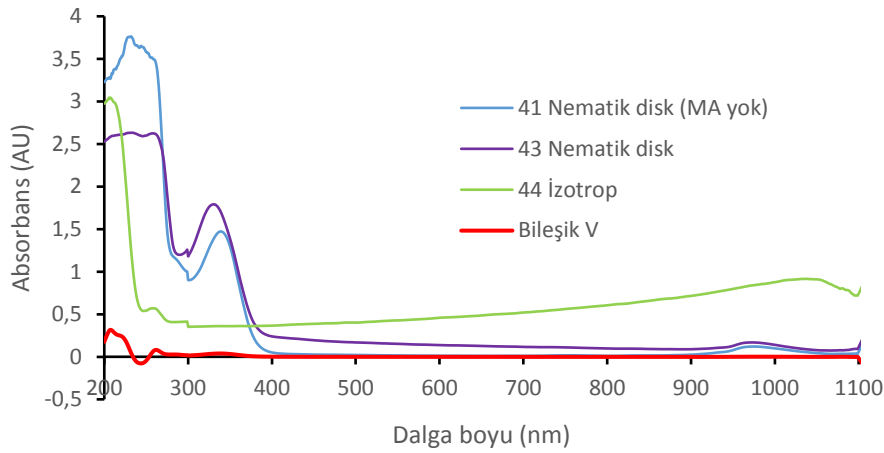
Şekil 4. 43. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik IV 1x10⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4. 31. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik V (1x10⁻² M) etkisi

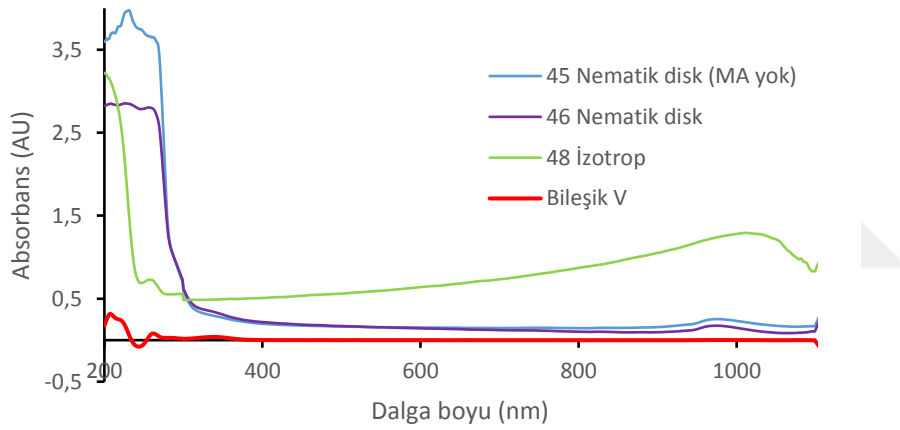
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Hekzanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik V 1x10 ⁻² M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
41	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
42	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
43	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Nematik disk	Nematik disk
44	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 32. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik V (1x10⁻⁵ M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Hekzanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik V 1x10 ⁻⁵ M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
45	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
46	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
47	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Nematik disk	Nematik disk
48	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 44. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik V 1x10⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



Şekil 4. 45. SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik V 1x10⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4.23 ve Tablo 4.24'e bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik I (1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik I (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde diğer moleküllerin (SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik I 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik I 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R-(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92'den 7,78'e) POM'da gözlemlenen nematik disk faz yapısı artan R-(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Her iki derişimde canlılar için optimum sıcaklık olan 37 °C'de 25 °C'de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. 37 °C'de sıcaklık sistemin faz değişimine etki etmemiş ve 25 °C'deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik I 1x10⁻² M sisteminde nematik disk fazda R(-)-MA yokken 330 ve 370 nm’deki pikler R(-)-MA eklenmesiyle birlikte daha kısa dalga boyuna (345 nm) kaymıştır. 260 nm’deki pik yayvanlaşmıştır, 217 nm’deki pik 228 nm’ye kaymış ve 517 nm’de yeni bir pik meydana gelmiştir. İzotrop fazdan farklı olarak nematik disk fazda 520 nm civarında gözlemlenen pikin, misellerin optik eksen boyunca yönlenmesinden ve nematik fazın misel yoğunluğunun daha az su içerdiği için fazla olmasından dolayı ışığın absorbansının daha uzun dalga boyuna kaydığına neden olduğu düşünülmektedir. Meydana gelen bu pik Schiff bazından kaynaklı olabilir. Çünkü R(-)-MA içermeyen sistemde böyle bir pik bulunmamaktadır (Numune 1-9). Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir (Horng, 1992; Chen vd., 1989; Berlepsch vd., 2000; Quitevis ve Horng, 2000). Gözlemlenen bu pik, UV-Vis spektroskopisi ile nematik faza geçişin incelenmesinde kullanılabilmesi açısından önemli olduğu düşünülmektedir. 37 °C’de, 25 °C’deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik I 1x10⁻⁵ M sistemine nematik disk faza R(-)-MA ilave edildiğinde Schiff bazına ait 210 nm’deki omuz keskinleşerek 218 nm’ye kaymış ve 280 nm civarındaki omuzda bir kayma gözlenmemiştir, SDeS’ye ait 980 nm’deki pik 976 nm’ye kaymış, bileşiklerin miselli ortamda birbirine paralel olarak yerleşen H-agregat modeli gözlenmiştir (Woo vd., 1986). 527 nm’de yeni bir pik meydana gelmiştir. Bu pikin sıvı kristal ortamda Schiff bazından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Schiff bazının 1x10⁻² M ve 1x10⁻⁵ M derişimlerinde gözlemlenen bu pikde derişime bağlı olarak 7 nm civarında pikler arasında bir kayma meydana gelmiştir (520 nm ve 527 nm). 37 °C’de, 25 °C’deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

Tablo 4.25 ve Tablo 4.26’ya bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik II (1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik II (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde diğer moleküllerin (SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik II 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik II 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92’den 4,60’a) POM’da gözlemlenen nematik disk faz yapısı artan R(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Her iki derişimde 37 °C’de 25 °C’de

olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. 37 °C’de sıcaklık sistemin faz değişimine etki etmemiş ve 25 °C’deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik II 1x10⁻² M sisteminde R-(-)-MA yokken nematik disk fazda Schiff bazına ait 340 nm’deki pik 350 nm’ye, 230 ve 260 nm’deki keskin pikler daha yayvanlaşarak 270 nm’ye, SDeS’ye ait 984 nm’deki pik 986 nm’ye kaymıştır. 37 °C’de ise Schiff bazına ait pikler aynı iken SDeS’ye ait pik 976 nm’den 978 nm’ye kaymıştır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik II 1x10⁻⁵ M sistemine R-(-)-MA ilave edilmeden önce nematik disk fazda SDeS’ye ait 980 nm’de pik 977 nm’ye Schiff bazına ait 265 nm’deki omuz ve 214 nm’deki keskin pik yerine 206 nm’de bir omuz gözlenmiştir. 37 °C’de SDeS’ye ait 977 nm’de pik 976 nm’ye Schiff bazına ait 265 nm’deki omuz ve 225-211 nm arasındaki iki omuz 207 nm’ye kaymıştır. Bileşiklerin miselli ortamda birbirine paralel olarak yerleşen H-agregat modeli gözlenmiştir (Woo vd., 1986).

Tablo 4.27 ve Tablo 28’e bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik III (1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik III (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde diğer moleküllerin (SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik III 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik III 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R-(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92’den 4,60’a) POM’da gözlemlenen nematik disk faz yapısı artan R-(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Her iki derişimde 37 °C’de 25 °C’de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. 37 °C’de sıcaklık sistemin faz değişimine etki etmemiş ve 25 °C’deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik III 1x10⁻² M sisteminde R-(-)-MA yokken nematik disk fazda Schiff bazına ait olan 345 nm’deki pik yayvanlaşmıştır. SDeS’ye ait 978 nm’de pik 980 nm’ye, Schiff bazına ait 267 nm’deki omuz yerine 270 nm’de bir pik ve 222 nm’deki pik yerine 217 nm’de bir omuz gözlenmiştir. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir. İzotrop fazda 517 nm’de bir pik gözlenmiştir. Bu pikin sıvı kristal ortamda Schiff bazından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 37 °C’de, 25 °C ile aynı gözlemler yapılmıştır.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik III 1x10⁻⁵ M sistemine R-(-)-MA ilave edilmeden önce SDeS’ye ait 986 nm’de pik 988 nm’ye, Schiff bazına ait 257 nm’deki omuz yerine 273 nm’de bir pik ve 220 nm’deki pik yerine 222 nm’de bir omuz gözlenmiştir. İzotrop fazda 523 nm’de bir pik gözlenmiştir. Bu pikin sıvı kristal ortamda Schiff bazından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 37 °C’de, SDeS’ye ait 980 nm’de pik 982 nm’ye, Schiff bazına ait 256 nm’deki omuz yerine 262 nm’de bir pik ve 220 nm’deki pik yerine 222 nm’de bir omuz gözlenmiştir. İzotrop fazda 517 nm’de bir pik gözlenmiştir. Bu pikin de 1x10⁻² M derişimde olduğu gibi sıvı kristal ortamda Schiff bazından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.29 ve Tablo 4.30’a bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik (IV 1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik IV (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde diğer moleküllerin (SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik IV 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik IV 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R-(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92’den 4,60’a) POM’da gözlemlenen nematik disk faz yapısı artan R-(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Her iki derişimde 37 °C’de 25 °C’de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. 37 °C’de sıcaklık sistemin faz değışimine etki etmemiş ve 25 °C’deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

25 °C’de, SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik IV 1x10⁻² M sisteminde R-(-)-MA yokken nematik disk fazda SDeS’ye ait 976 nm’de pik 986 nm’ye, Schiff bazına ait 348 nm’deki pik 350 nm’de omuza, 252 nm’deki omuz yerine 280 nm’de bir omuz ve 227 ve 210 nm’deki pikler yerine 231 nm’de bir pik gözlenmiştir. 37 °C’de, SDeS’ye ait 980 nm’de pik 987 nm’ye, Schiff bazına ait pikler aynı bölgelerde gözlemlenmiştir. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/MA/Bileşik IV 1x10⁻⁵ M sisteminde R-(-)-MA yokken SDeS’ye ait 980 nm’de pik 977 nm’ye, Schiff bazına ait 265-270 nm civarında bir omuz ve 225 ve 212 nm’deki pikler yerine 249 ve 236 nm’de pikler gözlenmiştir. 37 °C’de, SDeS’ye ve Schiff bazına ait pikler aynı bölgelerde gözlemlenmiştir.

Tablo 4.31 ve Tablo 4.32’ye bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik V (1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik V (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde diğer moleküllerin

(SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik V 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Bileşik V 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R-(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92'den 4,60'a) POM'da gözlemlenen nematik disk faz yapısı artan R-(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Her iki derişimde 37 °C'de 25 °C'de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. 37 °C'de sıcaklık sistemin faz değişimine etki etmemiş ve 25 °C'deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

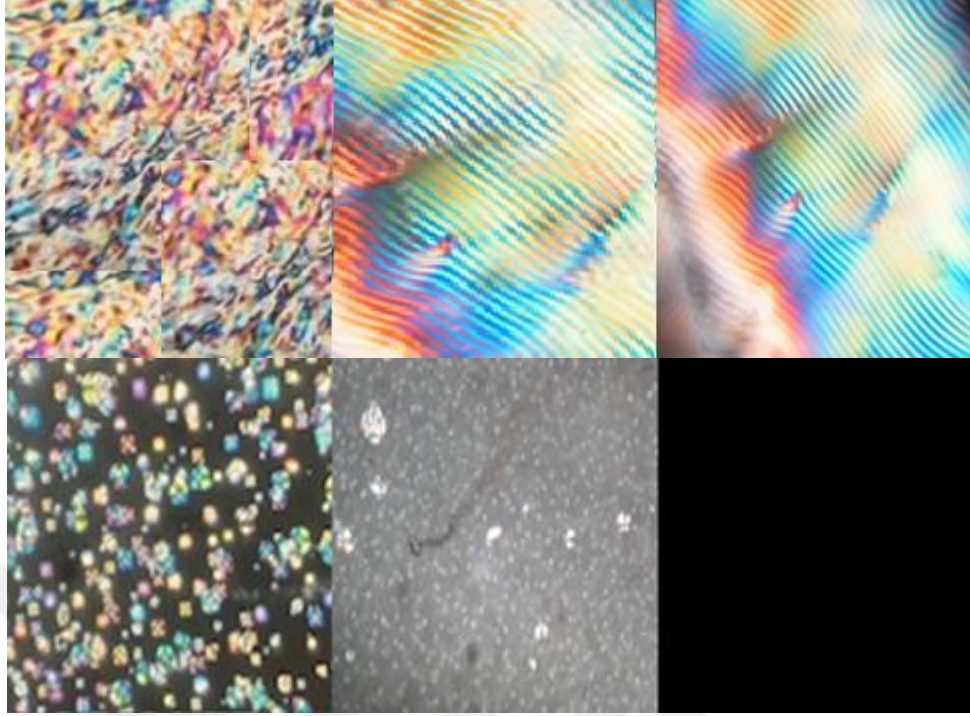
25 °C'de SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/MA/H₂O/Bileşik V 1x10⁻² M sisteminde R-(-)-MA yokken SDeS'ye ait 978 nm'de pik 1050 nm'ye, Schiff bazına ait 234 nm'deki omuz 213 nm'ye ve 236 nm'deki omuz 211 nm'ye kaymıştır. Nematik fazdaki 348 nm'deki pik 337 nm'ye kaymış ve izotrop fazda kaybolmuştur. 37 °C'de, SDeS'ye ve Schiff bazına ait pikler aynı bölgelerde gözlemlenmiştir.

25 °C'de, SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/MA/H₂O/Bileşik V 1x10⁻⁵ M sistemine R-(-)-MA yokken SDeS'ye ait 980 nm'de pik 1030 nm'ye, Schiff bazına ait 267 nm'deki omuz 304 nm'ye ve 232 nm'deki omuz 267 nm'ye kaymıştır. 37 °C'de, SDeS'ye ve Schiff bazına ait pikler aynı bölgelerde gözlemlenmiştir.

4.2.2. SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O, SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/R-(-)-MA sistemine Schiff Bazı Etkisinin Artan R-(-)-MA Miktarının %w/w Değişimine Bağlı Olarak Gözlemlenen faz geçişleri ve UV-Vis Spektroskopisi ile İncelenmesi

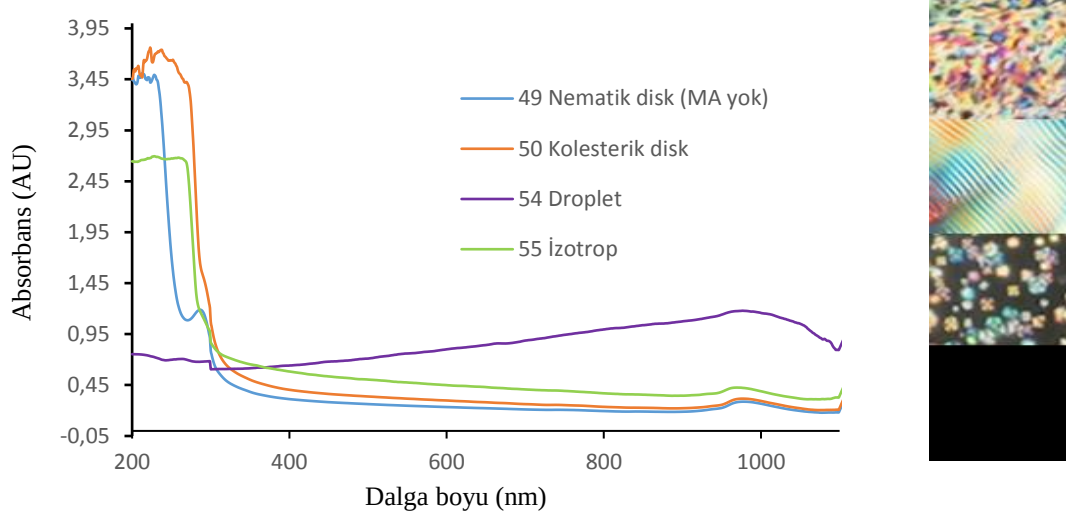
Tablo 4. 33. SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O sisteminde R-(-)-MA miktarına bağlı olarak sarmal adım uzunluklarının (P) değişimi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Oktanöl (%w/w)	MA (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	P(μm) (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
49	31,60	1,64	4,17	-	62,58	Nematik disk	-	Nematik disk
50	31,22	1,62	4,12	1,21	61,83	Kolesterik disk	200	İzotrop
51	31,03	1,61	4,10	1,81	61,45	Kolesterik disk	130	İzotrop
52	30,84	1,60	4,07	2,40	61,09	Droplet	-	İzotrop
53	30,66	1,59	4,05	2,98	60,72	Droplet	-	İzotrop
54	30,48	1,58	4,02	3,55	60,36	Droplet	-	İzotrop
55	30,30	1,57	4,00	4,12	60,00	İzotrop	-	İzotrop



Şekil 4. 46. Nematik disk, kolesterik disk, droplet ve izotrop faz POM görüntüsü

Tablo 4.33'e bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O (%w/w; 31,60/1,64/4,17/62,58) sisteminde diğer bileşenlerin (SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O) derişimleri sabit tutularak R(-)-MA derişimi belirli oranlarda arttırıldığında (%w/w; 1,21'den 4,12'ye) nematik disk faz yapısının R(-)-MA ilavesi ile POM'da gözlemlenen parmak izi görüntüsünden kolesterik disk faza geçtiği belirlendi. Artan R(-)-MA derişimiyle birlikte sistemin viskozitesinde meydana gelen azalmayla P'nin 200 µm'den 130 µm'ye kısaldığı gözlemlenmiştir. P'nin kısılması R(-)-MA miktarının artmasıyla misel içine daha fazla girerek misel biçimini bozduğu ifade edilebilir. Literatürde yapılan çalışmalarda, optikçe etkin maddenin P'yi kısılttığı ve β'yı arttırdığı şeklinde sonuçlar görülmektedir (Radley ve Saupe 1978; Acar, 2005; Kestek, 2020). Artan R(-)-MA derişimiyle birlikte önce kolesterik disk fazın misel biçimi bozularak çizgiler kaybolmuş ve droplet faz gözlenmiş daha sonra izotrop faz meydana gelmiştir. Sıcaklık sıvı kristal için önemli bir parametre olmakla beraber genellikle molekülerarası hareket artışı sebebiyle sıvı kristal düzenlenmeyi bozabilmektedir.



Şekil 4. 47. SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O sistemine R(-)-MA etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

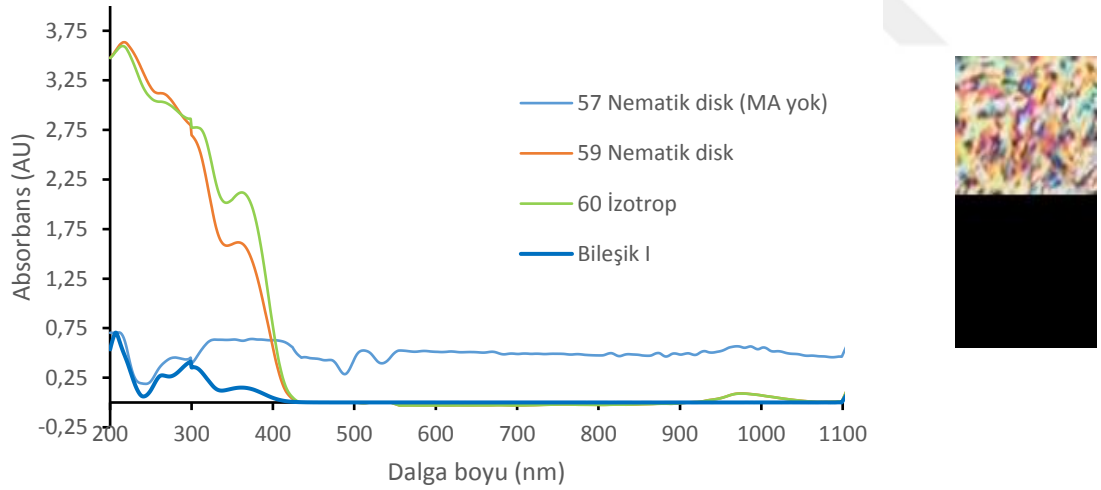
25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O sisteminin UV-Vis spektrumlarında, diğer bileşenlerin miktarları aynı kalıp R(-)-MA miktarının değiştirilmesiyle hazırlanan nematik ve izotrop fazların ışıkla olan etkileşimlerinin birbirinden farklı olduğu spektrumlarda görülmektedir. Yüzey etkin madde olarak kullandığımız SDeS’nin izotrop ortamda çekilen UV-Vis spektrumuna (Şekil 4.33 b) bakıldığında görülen 1030 nm’deki pikin nematik disk fazda 985 nm’ye kaydığını izotrop ortamda ise pikin daha yayvanlaşarak 1000-1010 nm’ye kaydığı görülmektedir. R(-)-MA yokken nematik disk fazda meydana gelen pik nematik disk fazın misel hareketinden kaynaklanmaktadır. Nematik fazın izotrop faza göre misel içine yerleşen R(-)-MA miktarının artmasından dolayı dalga boyundaki kaymanın artmasının da buna bağlı olduğunu söylemek mümkündür. SDeS’nin 307 nm’deki piki ise 292 nm’ye kaymıştır. Artan R(-)-MA derişimiyle, R(-)-MA’e ait 232 ve 260 nm’deki piklerin (Şekil 4.33 a) 215-270 nm’ye kaydığı gözlemlendi. İzotrop fazda ise absorbans şiddeti düştü ve piklerin kaybolduğu görülmüştür. Bu durumun izotrop fazda da belirli oranda bulunan misellerin içine, R(-)-MA’in yerleşmiş olduğunu gösterdiği söylenebilir. R(-)-MA sisteme eklendiğinde dalga boyları daha uzun dalga boyuna kaymış, pik şiddetleri ve piklerin keskinliği azalmıştır.

Tablo 4. 34. SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik I (1×10^{-2} M) etkisi

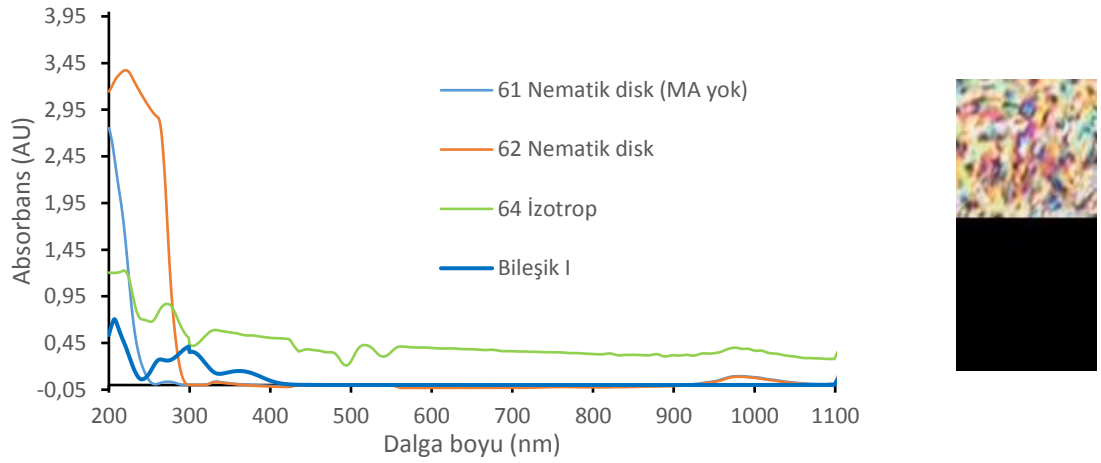
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Oktanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik I 1×10^{-2} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
57	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
58	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
59	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Nematik disk	Nematik disk
60	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 35. SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik I (1×10^{-5} M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Oktanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik I 1×10^{-5} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
61	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
62	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
63	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Nematik disk	Nematik disk
64	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 48. SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/MA/Bileşik I 1×10^{-2} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



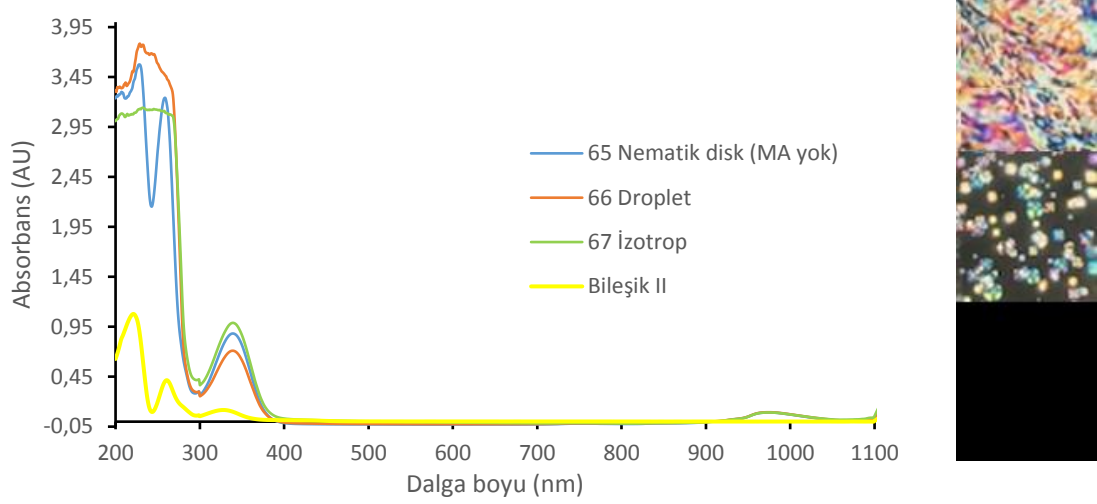
Şekil 4. 49. SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/MA/Bileşik I 1x10⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4. 36. SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik II (1x10⁻² M) etkisi

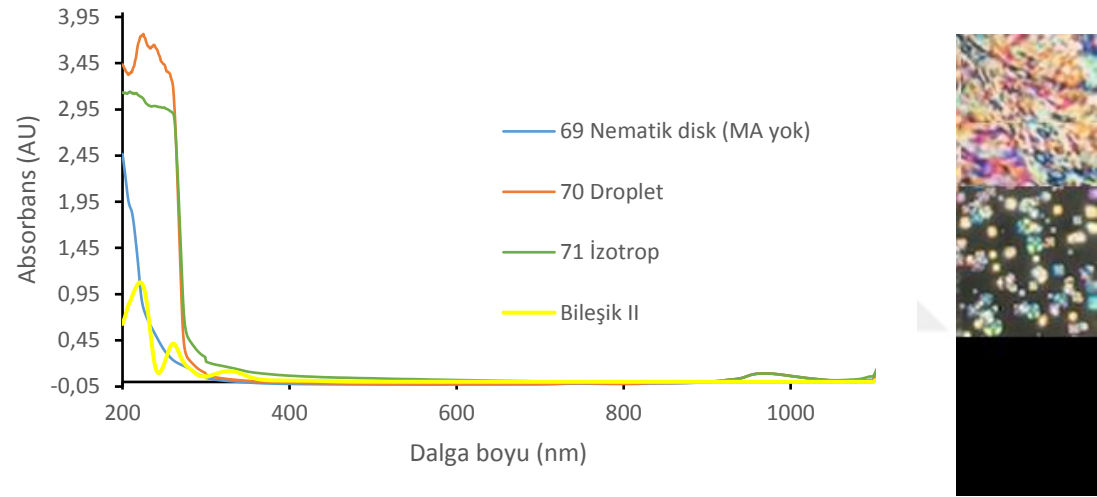
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Oktanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik II 1x10 ⁻² M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
65	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
66	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Droplet	Droplet
67	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 37. SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik II (1x10⁻⁵ M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Oktanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik II 1x10 ⁻⁵ M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
69	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
70	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Droplet	Droplet
71	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 50. SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/MA/Bileşik II 1×10^{-2} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



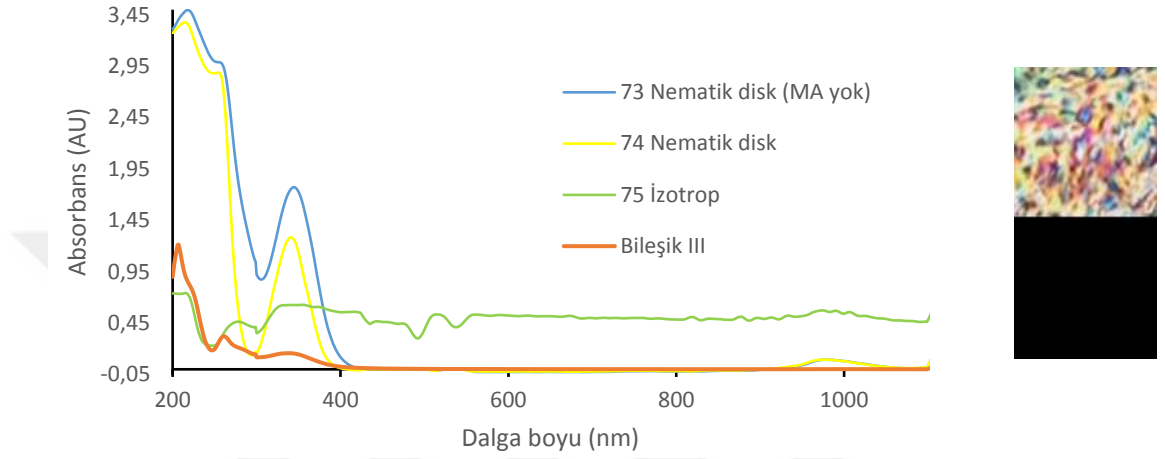
Şekil 4. 51 SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/MA/Bileşik II 1×10^{-5} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4. 38. SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/MA sisteminde Bileşik III (1×10^{-2} M) etkisi

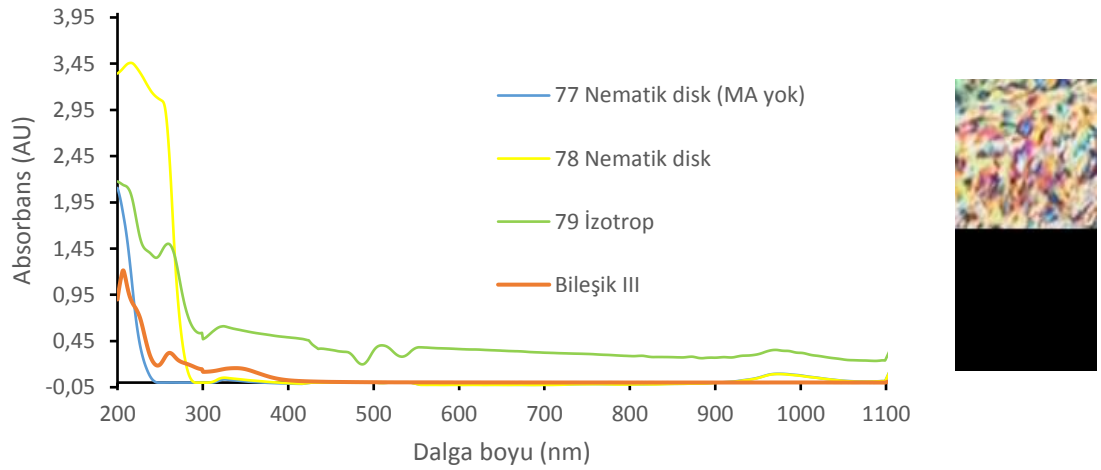
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Oktanöl (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik III 1×10^{-2} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
73	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
74	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
75	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 39. SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik III (1×10^{-5} M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Oktanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik III 1×10^{-5} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
77	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
78	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
79	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 52. SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/MA/Bileşik III 1×10^{-2} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



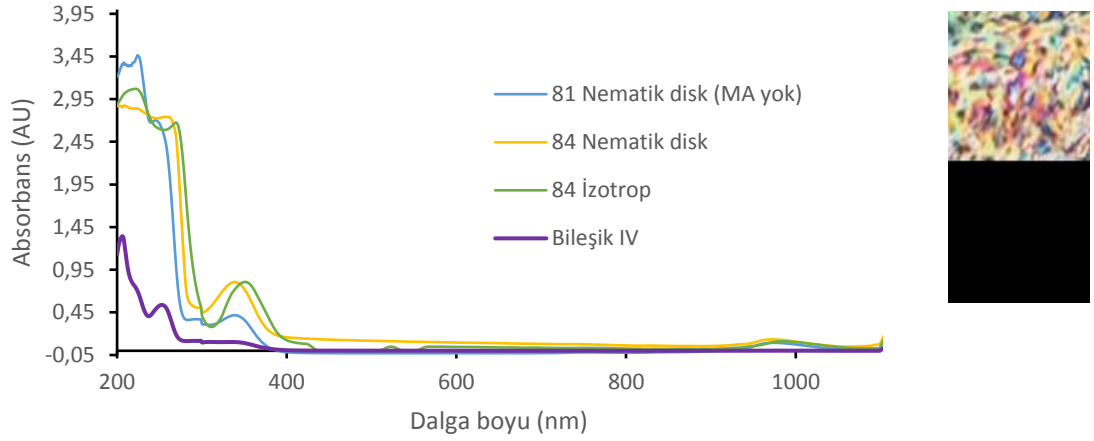
Şekil 4. 53. SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/MA/Bileşik III 1×10^{-5} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4. 40. SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik IV (1x10⁻² M) etkisi

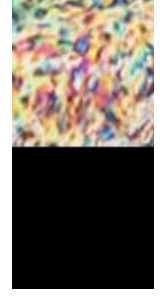
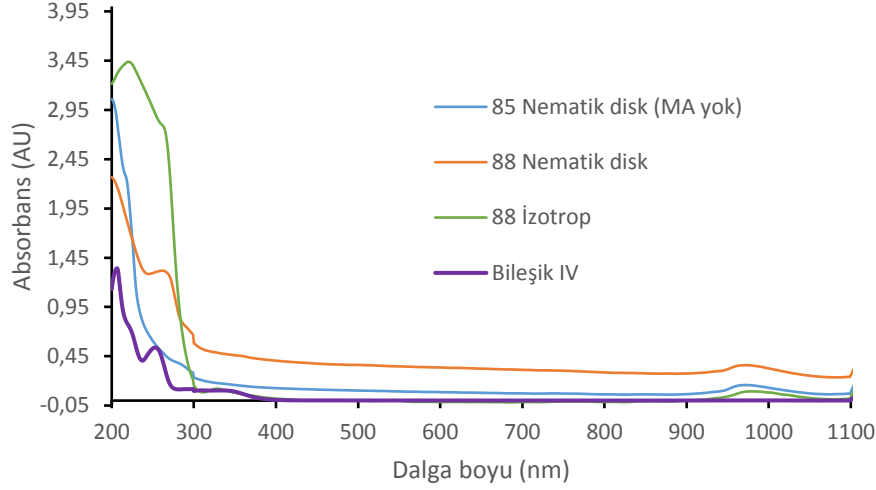
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Oktanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik IV 1x10 ⁻² M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
81	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
82	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
83	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Nematik disk	Nematik disk
84	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	Nematik disk	Nematik disk
84	29,26	1,52	3,86	57,96	5,68	1,70	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 41. SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik IV (1x10⁻⁵ M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Oktanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik IV 1x10 ⁻² M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
85	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
86	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
87	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Nematik disk	Nematik disk
88	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	Nematik disk	Nematik disk
88	29,26	1,52	3,86	57,96	5,68	1,70	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 54. SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/MA/Bileşik IV 1x10⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



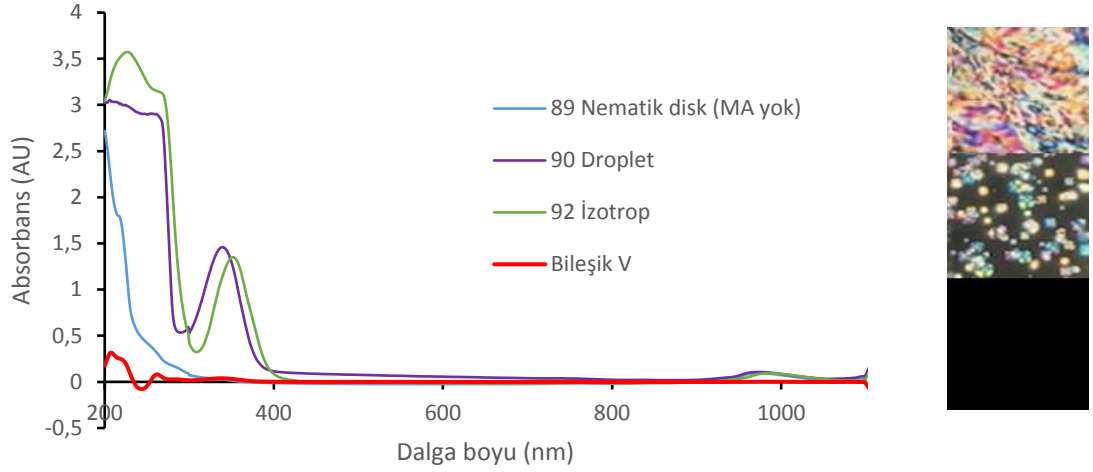
Şekil 4. 55. SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/MA/Bileşik IV 1x10⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4. 42. SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/MA sisteminde Bileşik V (1x10⁻² M) etkisi

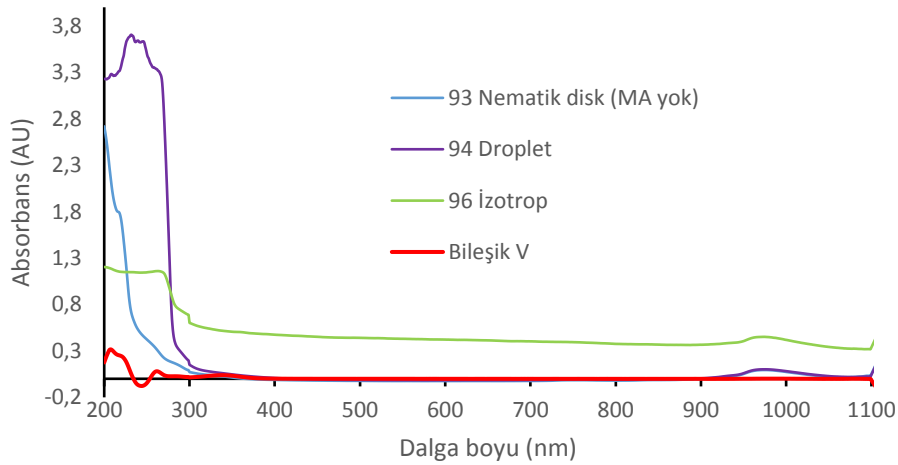
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Oktanöl (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik V 1x10 ⁻² M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
89	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
90	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Droplet	Droplet
91	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Droplet	Droplet
92	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 43. SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/MA sisteminde Bileşik V (1x10⁻⁵ M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Oktanöl (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik V 1x10 ⁻⁵ M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
93	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
94	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Droplet	Droplet
95	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Droplet	Droplet
96	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 56. SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/MA/Bileşik V 1x10⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



Şekil 4. 57. SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/MA/Bileşik V 1x10⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4.34 ve Tablo 4.35'e bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik I (1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik I (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde diğer moleküllerin (SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik I 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik I 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R-(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92'den 4,60'a) POM'da gözlemlenen nematik disk faz yapısı artan R-(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Her iki derişimde 37 °C'de 25 °C'de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. Sistemde 37 °C'de 25 °C'deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir, sıcaklık sistemin faz değişimine etki etmemiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/MA/Bileşik I 1x10⁻² M sisteminin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında Schiff bazına ait olan 330 nm’deki pik 370 nm’ye kaymış ve 216 nm’deki omuz 223 nm’ye kaymış ve daha sonra kaybolmuştur, 525 nm’de yeni bir pik meydana gelmiştir. Bu pikin sıvı kristal ortamda Schiff bazından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. SDeS’ye ait 983 nm’deki pik 980 nm’ye kaymıştır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir (Horng, 1992; Chen vd., 1989; Berlepsch vd., 2000; Quitevis ve Horng, 2000). 37 °C’de, SDeS’ye ve Schiff bazına ait pikler aynı bölgelerde gözlemlenmiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/MA/H₂O/Bileşik I 1x10⁻⁵ M sisteminin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında Schiff bazına ait olan 260 nm civarındaki omuz 270 nm’ye ve 210 nm’deki omuz 220 nm’ye kaymış ve daha sonra kaybolmuştur, 520 nm’de yeni bir pik meydana gelmiştir. SDeS’ye ait 984 nm’deki pik 982 nm’ye kaymıştır. 37 °C’de, Schiff bazına ait olan 260 nm civarındaki omuz 280 nm’ye ve 210 nm’deki omuz 225 nm’ye kaymış ve daha sonra kaybolmuştur. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir. 525 nm’de yeni bir pik meydana gelmiştir. Her iki sıcaklıkta 520 nm civarında meydana gelen bu pikin sıvı kristal ortamda Schiff bazından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. SDeS’ye ait 987 nm’deki pik 990 nm’ye kaymıştır.

Tablo 4.36 ve Tablo 4.37’ye bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik II (1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik II (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde diğer moleküllerin (SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik II 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik II 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R-(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92’den 3,49’a) POM’da gözlemlenen nematik disk faz yapısı %w/w; 2,92’lik R-(-)-MA derişimiyle kolesterik disk faz yapısına dönüşmüş ve Schiff bazının ilavesi ile misel biçiminin bozulması sonucu çizgilerin kaybolmasıyla oluşan droplet faza ve artan R-(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. 37 °C’de 25 °C’de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. 37 °C’de sıcaklık sistemin faz değişimine etki etmemiş ve 25 °C’deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/MA/H₂O/Bileşik II 1x10⁻⁵ M sisteminin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında Schiff bazına ait olan 265 nm’deki pik nematik

disk fazda 267 nm'ye, 225 nm'deki 226 nm'ye, 337 nm'deki 345 nm'ye kaymıştır. SDeS'ye ait 976 nm'deki pik 977 nm'ye kaymıştır. 37 °C'de, Schiff bazına ait olan 265 nm'deki pik 261 nm'ye, 225 nm'deki 231 nm'ye ve 337 nm'deki 345 nm'ye kaymıştır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir.

25 °C'de SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/MA/Bileşik II 1x10⁻⁵ M sisteminin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında Schiff bazına ait olan 264 nm'deki pik nematik disk fazda 257 nm'ye, 225 nm'deki 220 nm'ye kaymıştır. SDeS'ye ait 977 nm'deki pik 975 nm'ye kaymıştır. Bileşiklerin miselli ortamda birbirine paralel olarak yerleşen H-agregat modeli gözlenmiştir. 37 °C'de, 25 °C'deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

Tablo 4.38 ve Tablo 4.39'a bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik III (1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik III (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde diğer moleküllerin (SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik III 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik III 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R-(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92'den 3,49'a) POM'da gözlemlenen nematik disk faz yapısı artan R-(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Her iki derişimde 37 °C'de 25 °C'de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. 37 °C'de sıcaklık sistemin faz değişimine etki etmemiş ve 25 °C'deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

25 °C'de SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/MA/Bileşik III 1x10⁻² M sisteminin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında Schiff bazına ait olan 208 nm'deki pik nematik disk fazda 220 nm'de bir pike izotrop fazda ise 225-230 nm arasında bir omuz şeklindedir, 266 nm'deki pik nematik disk fazda 257 nm'ye izotrop fazda 285-295 nm civarında bir omuza, 350 nm'deki 350-400 nm aralığında omuz şeklinde görülmüştür. İzotrop fazda 522 nm'de yeni bir pik gözlenmiştir. SDeS'ye ait 985 nm'deki pik 992 nm'ye kaymıştır. 37 °C'de, 208 nm'deki pik nematik disk fazda 219 nm'de bir pike izotrop fazda ise 220-227 nm arasında bir omuz şeklinde görülmüştür, 350 nm'deki pik 320-390 nm arasında omuz şeklinde görülmüştür. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir. İzotrop fazda 521 nm'de yeni bir pik gözlenmiştir. Bu pikin sıvı kristal ortamda Schiff bazından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. SDeS'ye ait 982 nm'deki pik 984 nm'ye kaymıştır.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/MA/Bileşik III 1x10⁻⁵ M sisteminin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında Schiff bazına ait olan 208 nm’deki pik nematik disk fazda 220 nm’de bir pike izotrop fazda ise 210-215 nm arasında bir omuz şeklinde görülmüştür, 266 nm’deki pik nematik disk fazda 256 nm’ye izotrop fazda 267 nm’de bir pike kaymıştır. İzotrop fazda 515 nm’de yeni bir pik gözlenmiştir. SDeS’ye ait 981 nm’deki pik 985 nm’ye kaymıştır. 37 °C’de, 208 nm’deki pik nematik disk fazda 220 nm’de bir pike izotrop fazda ise 210-216 nm arasında bir omuz şeklinde görülmüştür, 350 nm’deki pik 325-355 nm arasında omuz şeklinde görülmüştür. İzotrop fazda 517 nm’de yeni bir pik gözlenmiştir. Her iki sıcaklıkta gözlenen bu pikin sıvı kristal ortamda Schiff bazından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. SDeS’ye ait 977 nm’deki pik 984 nm’ye kaymıştır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir.

Tablo 4.40 ve Tablo 4.41’e bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik IV (1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik IV (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde diğer moleküllerin (SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik IV 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Bileşik IV 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R-(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92’den 5,68’e) POM’da gözlemlenen nematik disk faz yapısı artan R-(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Her iki derişimde 37 °C’de 25 °C’de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. 37 °C’de sıcaklık sistemin faz değişimine etki etmemiş ve 25 °C’deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/MA/Bileşik IV 1x10⁻² M sisteminin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında Schiff bazına ait olan Schiff bazına ait olan 208 nm’deki pik nematik disk fazda 213-227 nm’de iki pik şeklindeyken izotrop fazda 225-230 nm arasında bir omuz şeklinde görülmüştür. 257 nm’deki pik nematik disk fazda 247 nm’ye izotrop fazda 272 nm’ye kaymıştır. İzotrop fazda 525 nm’de yeni bir pik gözlenmiştir. SDeS’ye ait 988 nm’deki pik 997 nm’ye kaymıştır. 37 °C’de, 208 nm’deki pik nematik disk fazda 226 nm’ye izotrop fazda 220-230 nm arasında bir omuza, 344 nm’deki pik 352 nm’ye, 257 nm’deki pik nematik disk fazda 250 nm’ye izotrop fazda 272 nm’ye kaymıştır. SDeS’ye ait 981 nm’deki pik 995 nm’ye kaymıştır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/MA/Bileşik IV 1x10⁻⁵ M sisteminin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında Schiff bazına ait olan 257 nm’deki pik nematik disk fazda 260-270 nm’de bir omuza, 208 nm’deki pik 227 nm’ye kaymıştır. SDeS’ye ait 975 nm’deki pik 986 nm’ye kaymıştır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir. 37 °C’de, 25 °C’deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

Tablo 4.42 ve Tablo 4.43’e bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/Bileşik V (1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/Bileşik V (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde diğer moleküllerin (SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/Bileşik V 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/Bileşik V 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R-(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92’den 4,60’a) POM’da gözlemlenen nematik disk faz yapısı %w/w; 2,92’lik R-(-)-MA derişimiyle kolesterik disk faz yapısına dönüşmüş ve Schiff bazının ilavesi ile misel biçiminin bozulması sonucu çizgilerin kaybolmasıyla oluşan droplet faza ve artan R-(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Her iki derişimde 37 °C’de 25 °C’de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. 37 °C’de sıcaklık sistemin faz değışimine etki etmemiş ve 25 °C’deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/MA/Bileşik V 1x10⁻² M sisteminin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında Schiff bazına ait olan 264 nm’deki pik droplet fazda 260-270 nm arasında bir omuza izotrop fazda 265-275 nm arasında bir omuz şeklinde görülmüştür. 216 nm’deki pik nematik disk fazda 220 nm civarında bir omuza ve izotrop fazda 232 nm’de bir pike kaymıştır. SDeS’ye ait 982 nm’deki pik 992 nm’ye kaymıştır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir. 37 °C’de, 25 °C’deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/MA/H₂O/Bileşik V 1x10⁻⁵ M sisteminin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında Schiff bazına ait olan 265-270 nm’deki biraz daha keskinleşerek 272 nm’ye kaymıştır. SDeS’ye ait 979 nm’deki pik 984 nm’ye kaymıştır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir. 37 °C’de, 25 °C’deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

4.2.3. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O, SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/R(-)-MA sistemine Schiff Bazı Etkisinin Artan R(-)-MA Miktarının %w/w Değişimine Bağlı Olarak Gözlemlenen faz geçişleri ve UV-Vis Spektroskopisi ile İncelenmesi

Tablo 4. 44. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O sisteminde R(-)-MA miktarına bağlı olarak sarmal adım uzunluklarının (P) değişimi

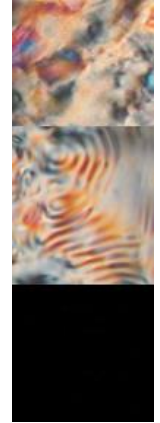
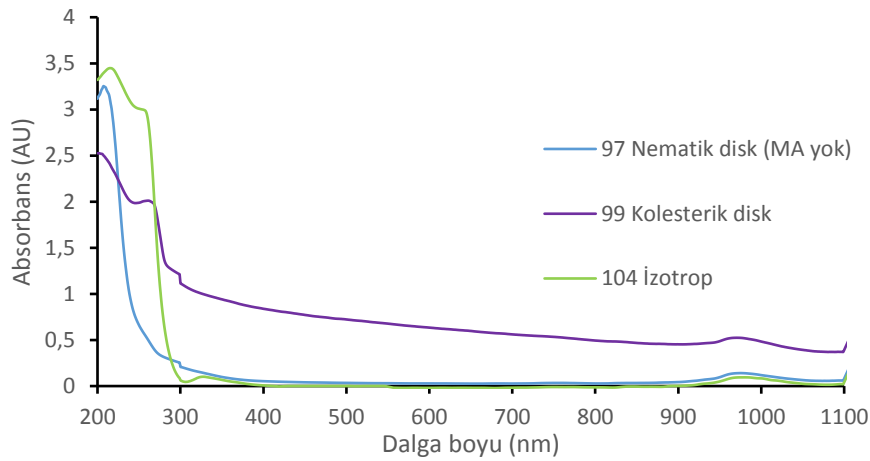
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Dekanol (%w/w)	MA (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	P(μm) (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
97	31,60	1,64	4,17	-	62,58	Nematik disk	-	Nematik disk
98	31,22	1,62	4,12	1,21	61,83	Kolesterik disk	100	Kolesterik disk fazda
99	31,03	1,61	4,10	1,81	61,45	Kolesterik disk	80	meydana
100	30,84	1,60	4,07	2,40	61,09	Kolesterik disk	60	gelen
101	30,66	1,59	4,05	2,98	60,72	Kolesterik disk	50	çizgiler
102	30,48	1,58	4,02	3,55	60,36	Kolesterik disk	40	bozuldu
103	30,30	1,57	4,00	4,12	60,00	Kolesterik disk	40	
104	30,12	1,56	3,98	4,68	59,66	Kolesterik disk	30	
104	29,77	1,55	3,93	5,78	58,97	İzotrop	-	İzotrop



Şekil 4. 58. Nematik disk faz, kolesterik disk faz ve izotrop POM görüntüsü

Tablo 4.44'e bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O (%w/w; 31,60/1,64/4,17/62,58) sisteminde diğer bileşenlerin (SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O) derişimleri sabit tutularak R(-)-MA derişimi belirli oranlarda arttırıldığında (%w/w; 1,21'den 5,78'e) POM'da gözlemlenen nematik disk faz yapısının R(-)-MA ilavesi ile kolesterik disk faza geçtiği parmak izi görüntüsünden belirlendi. Artan R(-)-MA derişimiyle birlikte sistemin viskozitesinde meydana gelen azalmayla P'nin 100 μm'den 30 μm'ye kısaldığı gözlemlenmiştir. R(-)-MA miktarı %w/w; 5,78'e geldiğinde izotrop faza geçiş gözlenmiştir. R(-)-MA

miktarının artmasıyla misel içine daha fazla girerek misel biçimini bozmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda, optikçe etkin maddenin P'yi kısalttığı ve β 'yı arttırdığı şeklinde sonuçlar görülmektedir (Radley ve Saupe, 1978; Alaman, 2018). Buna göre indüklenen kolesterik disk fazlarda optikçe etkin maddenin derişiminin artmasıyla sistem daha akışkan hale gelmektedir. Böylece miseller arası uzaklık artacağından misel yapısı bozularak miselin çok daha kolay ve daha çok kıvrım yapmasına sebep olacaktır. Bu da optikçe etkin maddenin miselin içine daha iyi yerleştiği sonucuna götürmektedir. Sıcaklığın artırılması ile birlikte misel yapılarının bozulması sonucu çizgiler gözlemlenmemiştir (Acar, 2005). 37 °C'de moleküllerarası hareket artışı sebebiyle sıvı kristal düzen bozulmuştur. Sıcaklık artışı ile birlikte canlılar için önemli bir sıcaklık olan 37 °C'de sıvı kristal faz yapısının nematik disk fazın hemen ardından 25 °C'den farklı olarak kolesterik yapının bozulmasıyla birlikte POM'da çizgilerin bozulduğu gözlenmiştir.



Şekil 4. 59. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O sistemine R-(-)-MA etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

25 °C'de SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O sisteminin UV-Vis spektrumlarında, diğer bileşenlerin miktarları aynı kalıp R-(-)-MA miktarının değiştirilmesiyle hazırlanan nematik ve izotrop fazların ışıkla olan etkileşimlerinin birbirinden farklı olduğu spektrumlarda görülmektedir. Yüzey etkin madde olarak kullandığımız SDeS'nin izotrop ortamda çekilen UV-Vis spektrumuna (Şekil 4.32) bakıldığında görülen 1030 nm'deki pikin nematik disk fazda 985 nm'ye, kolesterik fazda 980 nm'ye ve izotrop ortamda ise 988 nm'ye kaydığı görülmektedir. R-(-)-MA yokken nematik disk fazda meydana gelen pik nematik disk fazın misel hareketinden kaynaklanmaktadır. Nematik fazın izotrop faza göre misel içine yerleşen R-(-)-MA miktarının artmasından dolayı dalga boyundaki kaymanın artmasının da buna bağlı olduğunu söylemek

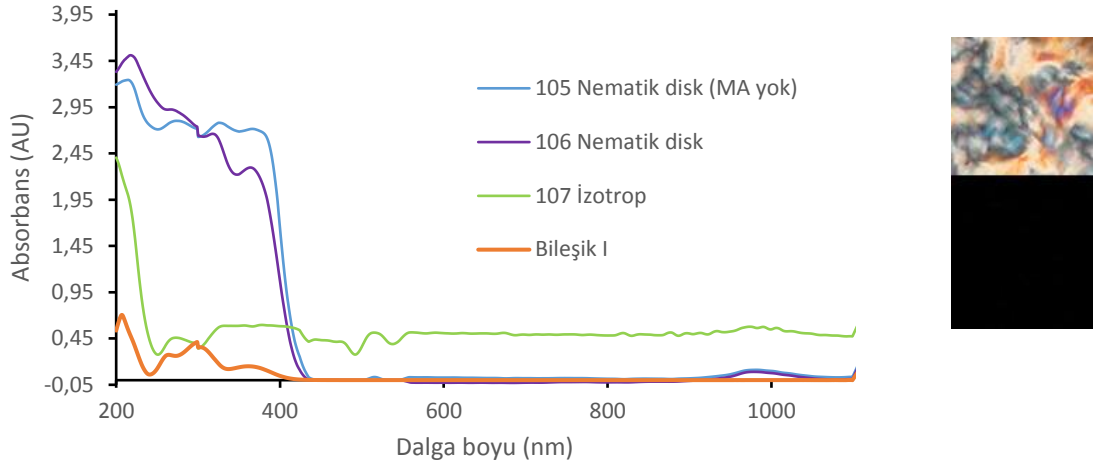
mümkündür. Nematik fazda SDeS'ye ait 212 nm'deki pik R-(-)-MA ilavesi ile izotrop fazda 222 nm'ye, nematik disk fazda 305 nm'deki omuz kolesterik disk fazda 300 nm'ye izotrop fazda ise 340 nm'ye kaymıştır. R-(-)-MA'e ait kolesterik dik fazdaki 250-270 civarındaki omuz izotrop fazda 260 nm civarına kaymıştır. 37 °C'de, SDeS'ye ait 977 nm'deki pik 984 nm'ye, kolesterik fazdaki pik ise 268-272 nm civarında bir omuza ve izotrop fazda 260 nm'de bir omuz şeklinde görülmüştür. İzotrop fazda 335 nm'de bir pik gözlenmiştir. Bu durumun, izotrop fazda da belirli oranda bulunan misellerin içine, R-(-)-MA'in yerleşmiş olduğunu gösterdiği söylenebilir. R-(-)-MA sisteme eklendiğinde dalga boyları daha uzun dalga boyuna kaymış, pik şiddetleri ve piklerin keskinliği azalmıştır. Bu sonuç miseller arasındaki etkileşimlerin zayıf olmasına bağlı olarak açıklanabilir.

Tablo 4. 45. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik I (1x10⁻² M) etkisi

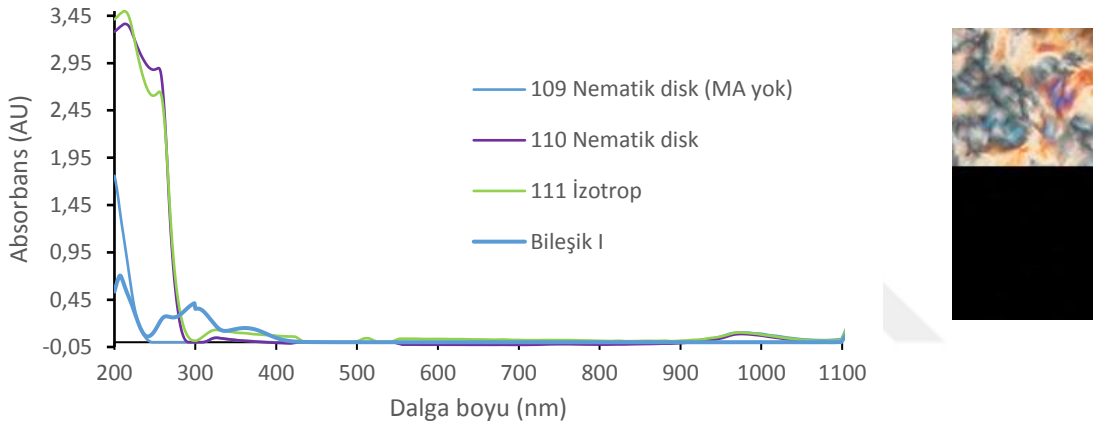
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Dekanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik I 1x10 ⁻² M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
105	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
106	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
107	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 46. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik I (1x10⁻⁵ M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Dekanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik I 1x10 ⁻⁵ M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
109	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
110	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
111	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 60. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik I 1×10^{-2} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



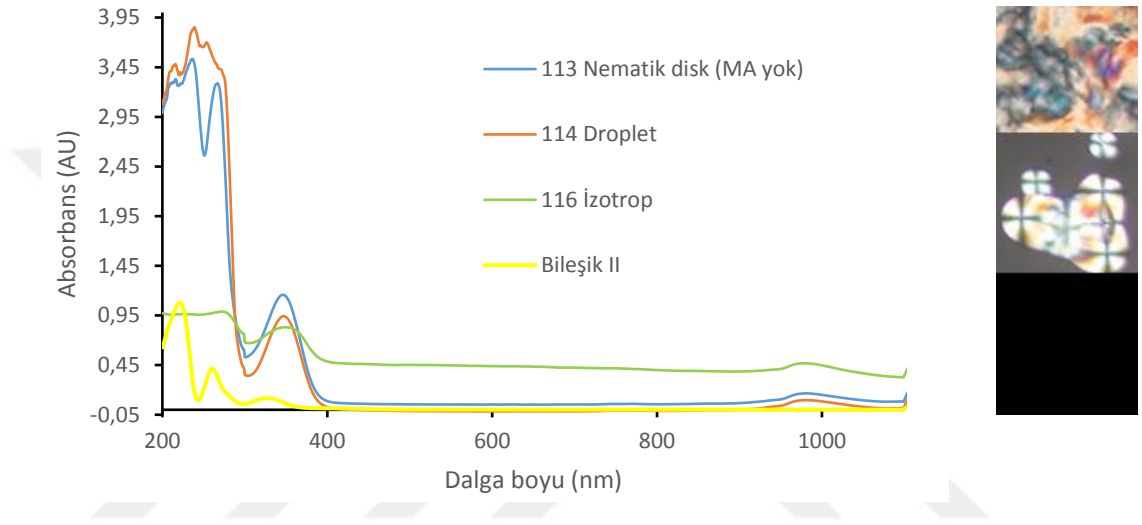
Şekil 4. 61. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik I 1×10^{-5} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4. 47. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik II (1×10^{-2} M) etkisi

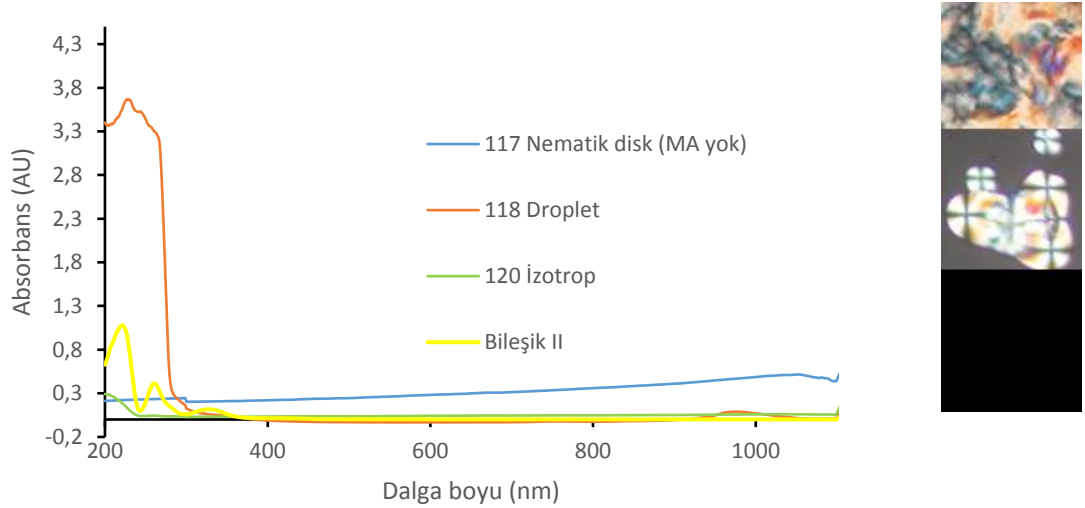
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Dekanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik II 1×10^{-2} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
113	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
114	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Droplet	Droplet
115	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Droplet	Droplet
116	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 48. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik II (1×10^{-5} M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Dekanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik II 1×10^{-5} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
117	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
118	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Droplet	Droplet
119	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	Droplet	Droplet
120	29,60	1,54	3,91	58,63	4,60	1,72	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 62. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik II 1×10^{-2} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



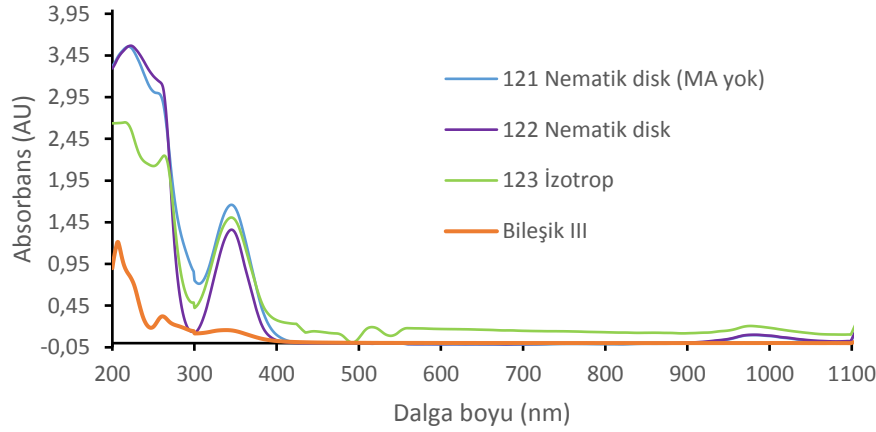
Şekil 4. 63. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik II 1×10^{-5} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4. 49. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik III (1×10^{-2} M) etkisi

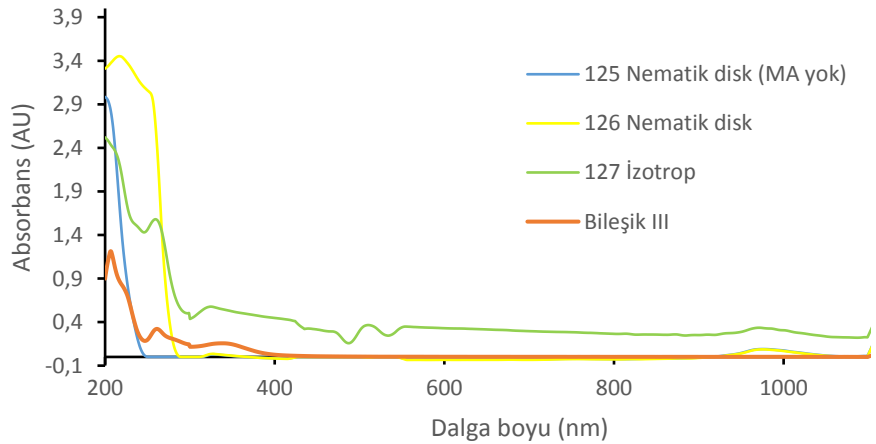
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Dekanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik III 1×10^{-2} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
121	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
122	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
123	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 50. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik III (1×10^{-5} M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Dekanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik III 1×10^{-5} M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
125	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
126	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Nematik disk	Nematik disk
127	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 64. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik III 1×10^{-2} M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



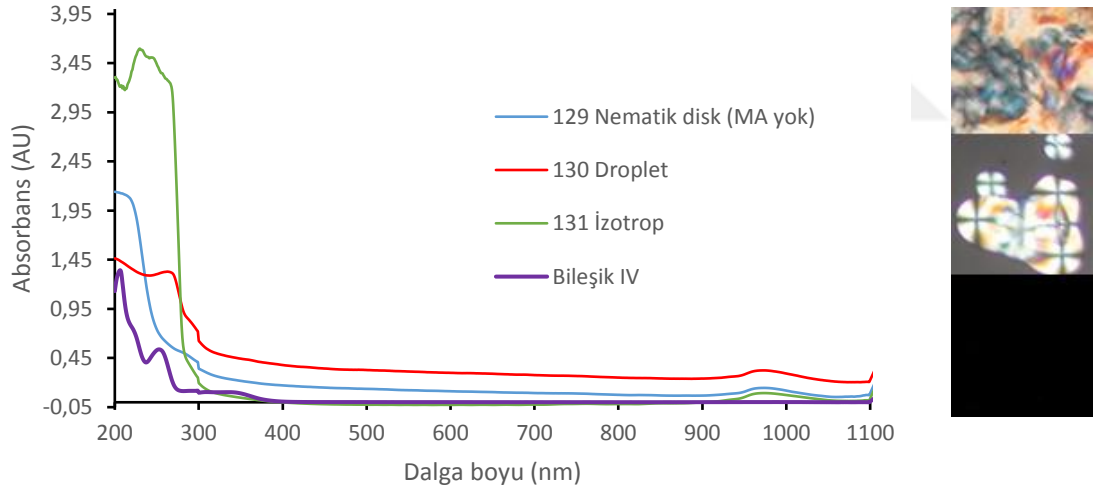
Şekil 4. 65. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik III 1x10⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4. 51. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik IV (1x10⁻² M) etkisi

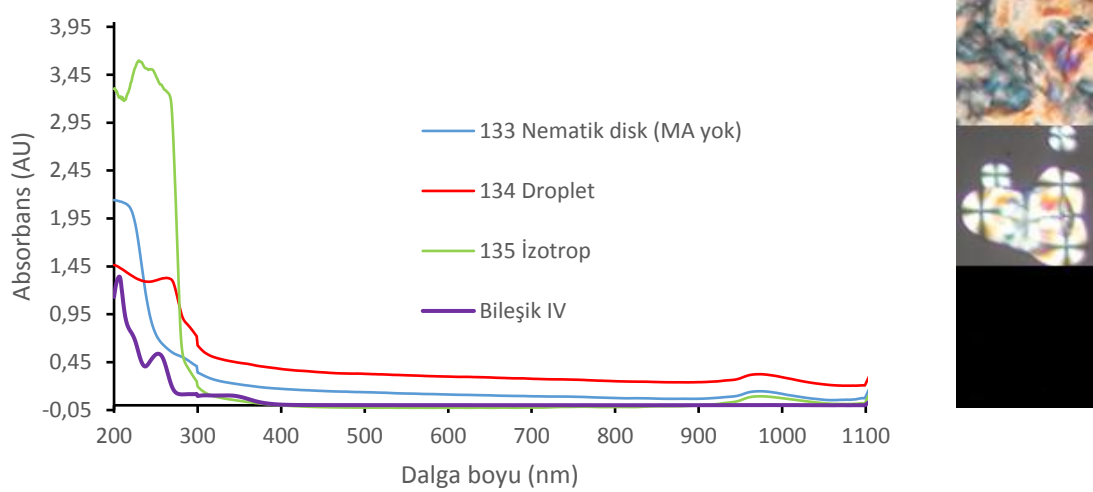
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Dekanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik IV 1x10 ⁻² M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
129	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
130	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Droplet	Droplet
131	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 52. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik IV (1x10⁻⁵ M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Dekanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik IV 1x10 ⁻⁵ M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
133	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
134	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Droplet	Droplet
135	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 66. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik IV 1x10⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



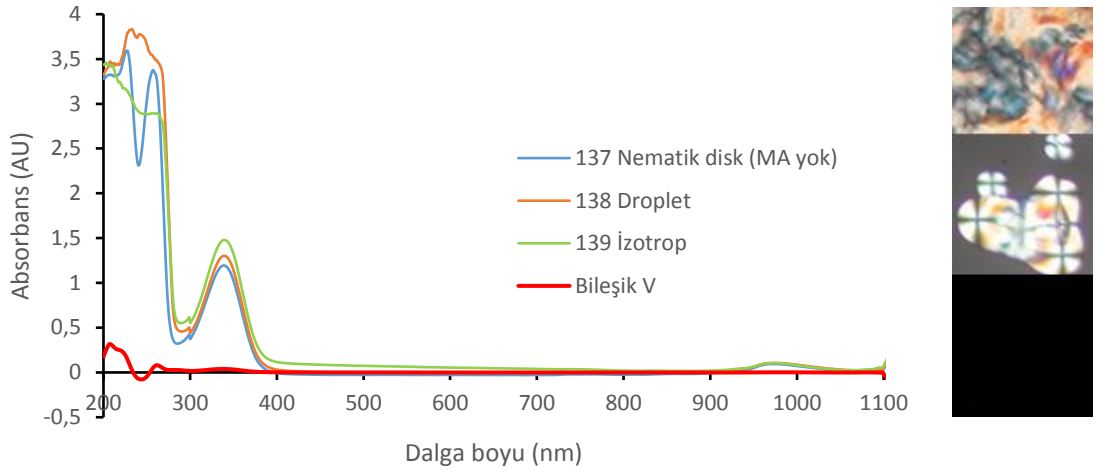
Şekil 4. 67. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik IV 1x10⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4. 53. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik V (1x10⁻² M) etkisi

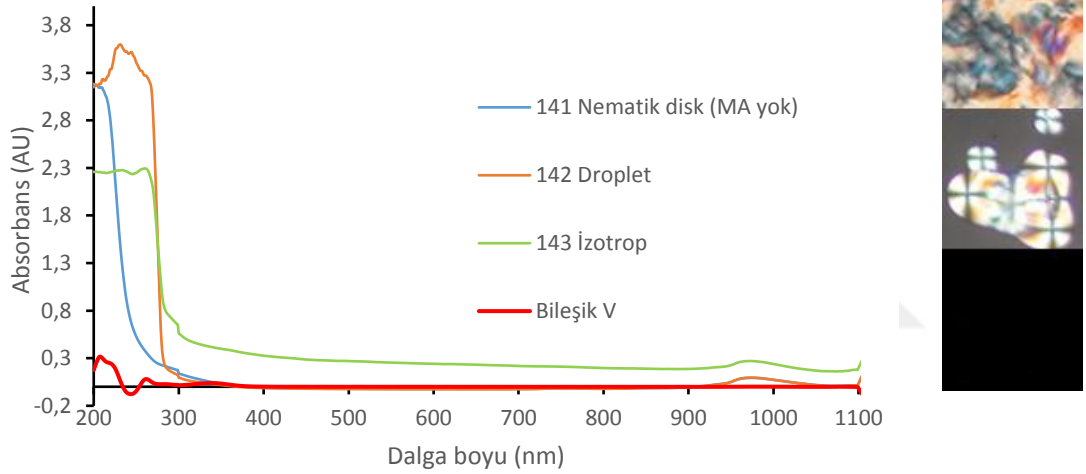
Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Dekanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik V 1x10 ⁻² M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
137	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
138	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Droplet	Droplet
139	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	İzotrop	İzotrop

Tablo 4. 54. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA sisteminde Bileşik V (1x10⁻⁵ M) etkisi

Numune	SDeS (%w/w)	Na ₂ SO ₄ (%w/w)	Dekanol (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	MA (%w/w)	Bileşik V 1x10 ⁻⁵ M (%w/w)	Gözlenen Faz (25 °C)	Gözlenen Faz (37 °C)
141	31,03	1,61	4,10	61,45	0	1,81	Nematik disk	Nematik disk
142	30,12	1,57	3,98	59,66	2,92	1,75	Droplet	Droplet
143	29,95	1,56	3,95	59,31	3,49	1,74	İzotrop	İzotrop



Şekil 4. 68. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik V 1x10⁻² M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları



Şekil 4. 69. SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik V 1x10⁻⁵ M sistemine Schiff bazı etkisinin (25 °C) UV-Vis spektrumları

Tablo 4.45 ve Tablo 4.46'ya bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik I (1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik I (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sistemlerinde diğer moleküllerin (SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik I 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik I 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R-(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92'den 3,49'a) POM'da gözlemlenen nematik disk faz yapısı artan R-(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Her iki derişimde 37 °C'de 25 °C'de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. Sistemde canlılar için optimum sıcaklık olan 37 °C'de 25 °C'deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir, sıcaklık sistemin faz derişimine etki etmemiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik I 1x10⁻² M sisteminde R-(-)-MA yokken SDeS’ye ait 989 nm’de pik 985 nm’ye, Schiff bazına ait 261 nm’deki omuz 270-275 nm’ye ve 208 nm’deki pik nematik disk fazda 219 nm’ye kaymış ve izotrop fazda kaybolmuştur. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir (Horng, 1992; Chen vd., 1989; Berlepsch vd., 2000; Quitevis ve Horng, 2000). Nematik disk fazda 525 nm’deki pik izotrop fazda 526 nm’ye kaymıştır. Bu pikin sıvı kristal ortamda Schiff bazından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 37 °C’de, SDeS’ye ait ve Schiff bazına ait pikler aynı bölgelerde gözlemlenmiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik I 1x10⁻⁵ M sisteminde R-(-)-MA yokken SDeS’ye ait 983 nm’de pik 987 nm’ye, Schiff bazına ait 208 nm’deki pik genişleyerek 217 nm’ye, 270 nm civarındaki omuz 260 nm civarına, nematik disk fazda 340 nm’deki omuz izotrop fazda 335 nm’ye kaymıştır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir. Nematik disk fazda 516 nm’deki pik izotrop fazda 517 nm’ye kaymıştır. Bu pikin sıvı kristal ortamda Schiff bazından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 37 °C’de, SDeS’ye ve Schiff bazına ait pikler aynı bölgelerde gözlenmiştir.

Tablo 4.47 ve Tablo 4.48’e bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik II (1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik II (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde diğer moleküllerin (SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik II 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik II 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R-(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92’den 4,60’a) POM’da gözlemlenen nematik disk faz yapısı %w/w; 2,92’lik R-(-)-MA derişimiyle kolesterik disk faz yapısına dönüşmüş ve Schiff bazının ilavesi ile misel biçiminin bozulması sonucu çizgilerin kaybolmasıyla oluşan droplet faza ve artan R-(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Her iki derişimde 37 °C’de 25 °C’de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. 37 °C’de sıcaklık sistemin faz değişimine etki etmemiş ve 25 °C’deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

25 °C’de SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik II 1x10⁻² M sisteminde R-(-)-MA yokken SDeS’ye ait 986 nm’de pik 990 nm’ye, Schiff bazına ait 340 nm’deki omuz nematik disk fazda 351 nm’de keskinleşerek bir pik halini alırken izotrop fazda genişleyerek 350-360 nm arasına kaymıştır. 227 nm’deki pik 240 nm’ye

ve 268 nm'deki pik 270 nm'ye kaymış ve izotrop fazda 285-290 nm civarında bir omuz halini almıştır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir (Horng, 1992; Chen vd., 1989; Berlepsch vd., 2000; Quitevis ve Horng, 2000). Droplet fazda 220 nm civarında SDeS'ye ait pik gözlenmiştir. 37 °C'de, SDeS'ye ve Schiff bazına ait pikler aynı bölgelerde gözlemlenmiştir.

25 °C'de SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik II 1x10⁻⁵ M sisteminde R-(-)-MA yokken SDeS'ye ait 1050 nm civarındaki omuz 980 nm'ye kaymıştır ve bileşiklerin miselli ortamda birbirine paralel olarak yerleşen H-agregat modeli gözlenmiştir, Schiff bazına ait droplet fazdaki 265-270 nm'deki omuz izotrop fazda kaybolmuştur. Nematik fazdaki 350 nm civarındaki pik izotrop fazda kaybolmuştur. 37 °C'de, SDeS'ye ve Schiff bazına ait pikler aynı bölgelerde gözlemlenmiştir.

Tablo 4.49 ve Tablo 4.50'ye bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik III (1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik III (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde diğer moleküllerin (SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik III 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik III 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R-(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92'den 3,49'a) POM'da gözlemlenen nematik disk faz yapısı artan R-(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Her iki derişimde 37 °C'de 25 °C'de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. Sistemde 37 °C'de 25 °C'deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir, sıcaklık sistemin faz değişimine etki etmemiştir.

25 °C'de SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik III 1x10⁻² M sisteminde R-(-)-MA yokken SDeS'ye ait 987 nm'de pik biraz keskinleşerek 991 nm'ye, Schiff bazına ait 208 nm'deki pik nematik disk fazda iken 225 nm'ye izotrop fazda 222 nm'ye, 270 nm'deki omuz nematik disk fazda 260 nm'ye izotrop fazda ise 267 nm'ye kaymıştır. İzotrop fazdaki 345 nm'deki yayvan pik biraz keskinleşerek nematik disk ve izotrop fazda 350 nm'ye kaymıştır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir. İzotrop fazda 523 nm'de bir pik gözlenmiştir. Bu pikin sıvı kristal ortamda Schiff bazından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 37 °C'de, SDeS'ye ve Schiff bazına ait pikler aynı bölgelerde gözlemlenmiştir.

25 °C'de SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik III 1x10⁻⁵ M sisteminde R-(-)-MA yokken SDeS'ye ait 982 nm'de pik biraz keskinleşerek 984 nm'ye, Schiff

bazına ait 208 nm'deki pik nematik disk fazda iken 224 nm'ye izotrop fazda 214 nm'ye, 270 nm'deki pik 272 nm'ye kaymıştır. Nematik fazdaki 340 nm'deki yayvan pik biraz keskinleşerek 350 nm'ye kaymıştır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir. İzotrop fazda 520 nm'de bir pik gözlenmiştir. Bu pikin sıvı kristal ortamda Schiff bazından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 37 °C'de, SDeS'ye ve Schiff bazına ait pikler aynı bölgelerde gözlemlenmiştir.

Tablo 4.51 ve Tablo 4.52'ye bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik IV (1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik IV (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde diğer moleküllerin (SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik IV 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik IV 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R-(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92'den 3,49'a) POM'da gözlemlenen nematik disk faz yapısı %w/w; 2,92'lik R-(-)-MA derişimiyle kolesterik disk faz yapısına dönüşmüş ve Schiff bazının ilavesi ile misel biçiminin bozulması sonucu çizgilerin kaybolmasıyla oluşan droplet faza ve artan R-(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Her iki derişimde 37 °C'de 25 °C'de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. Sistemde 37 °C'de 25 °C'deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir, sıcaklık sistemin faz değişimine etki etmemiştir.

25 °C'de SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik IV 1x10⁻² M sisteminde R-(-)-MA yokken SDeS'ye ait 980 nm'deki pik 982 nm'ye, Schiff bazına ait nematik disk fazda 223 nm'deki omuz droplet fazda 270 nm'ye izotrop fazda 268 nm civarında bir omuz şeklinde görülmüştür. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir. 37 °C'de, SDeS'ye ve Schiff bazına ait pikler aynı bölgelerde gözlemlenmiştir.

25 °C'de SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik IV 1x10⁻⁵ M sisteminde R-(-)-MA yokken SDeS'ye ait 980 nm'deki pik 982 nm'ye kaymıştır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir Schiff bazına ait 208 nm'deki pik iki pik şeklinde 220-225 nm arasında gözlenmiştir. 258 nm'deki pik droplet fazda 277 nm'ye izotrop fazda 265-270 nm civarında bir omuz şeklinde görülmüştür. 37 °C'de, SDeS'ye ve Schiff bazına ait pikler aynı bölgelerde gözlemlenmiştir.

Tablo 4.53 ve Tablo 4.54'e bakıldığında miselli nematik disk faz olarak hazırlanan SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik V (1x10⁻² M) ve SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik V (1x10⁻⁵ M) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde diğer moleküllerin (SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik V 1x10⁻² M ve SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Bileşik V 1x10⁻⁵ M) derişimleri sabit tutulup R(-)-MA derişimi arttırıldığında (%w/w; 2,92'den 3,49'a) POM'da gözlemlenen nematik disk faz yapısı %w/w; 2,92'lik R(-)-MA derişimiyle kolesterik disk faz yapısına dönüşmüş ve Schiff bazının ilavesi ile misel biçiminin bozulması sonucu çizgilerin kaybolmasıyla oluşan droplet faza ve artan R(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Her iki derişimde 37 °C'de 25 °C'de olduğu gibi sıvı kristal faz yapısı gözlemlendi. 37 °C'de sıcaklık sistemin faz değişimine etki etmemiş ve 25 °C'deki ile aynı sonuçlar gözlemlenmiştir.

25 °C'de SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik V 1x10⁻² M sisteminde R(-)-MA yokken SDeS'ye ait 979 nm'deki pik 980 nm'ye kaymıştır. Schiff bazına ait 220 ve 268 nm'deki pikler keskinleşerek nematik disk fazda 230 ve 268 nm'de gözlenmiştir. R(-)-MA ilavesi ile droplet fazda bu pikler bozulmuş ve izotrop fazda ise 265 nm'deki pik 265-270 nm civarında bir omuz halini almıştır. Schiff bazına ait 345 nm'deki pik 347 nm'ye kaymış ve artan R(-)-MA ilavesi ile absorbands değeri artmıştır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir. 37 °C'de pikler 25 °C'deki ile aynı bölgelerde gözlemlenmiştir.

25 °C'de SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/MA/Bileşik V 1x10⁻⁵ M sisteminde R(-)-MA yokken SDeS'ye ait 980 nm'deki pik 985 nm'ye kaymıştır. Schiff bazına ait 212 ve 268 nm'deki pikler droplet fazda 213 nm ve 235 nm'ye kaymıştır. İzotrop fazda ise 250-270 nm arasında bir omuz halini almışlardır. Piklerin daha uzun dalga boyuna kaymasından kaynaklı olarak baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlenmiştir. 37 °C'de pikler 25 °C'deki ile aynı bölgelerde olmakla beraber droplet fazda pikler biraz daha belirginleşmiştir. 1x10⁻² M'dan farklı olarak Schiff bazına ait 220, 268 ve 350 nm'deki pikler bu derişimde nematik disk fazda gözlenmemiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, birinci kısımda 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit bileşiğinden farklı ligantlar kullanımı ile Schiff bazları sentezlendi. Sentezlenen tüm Schiff bazları IR, UV-Vis, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR spektroskopileri ile karakterize edildi ve tek kristalleri X-ışını spektroskopisi ile incelendi.

Alınan spektrumlarda başlangıç bileşiği olan 2-hidroksi 5-metilsalisilaldehit'e ait olan C=O ve ligantlara ait olan N-H bağlarının kırılmış olması sonucunda C=O gerilme (1665 cm^{-1}) ve ligantların N-H gerilme titreşimlerinin (3400 cm^{-1} , 3500 cm^{-1}) gözlenmemiş olması C=N bağının oluşumu (1616 cm^{-1}) ile açıklanabilir. 3650 cm^{-1} frekans değerlerinde serbest O-H gerilme titreşimleri gözlemlenmektedir. C=O bağı titreşiminin gözlemlenmemiş ve onun yerini azometin grubuna ait C=N bağı titreşimleri ($1614\text{-}1664\text{ cm}^{-1}$). Bu da hedeflenen kondenzasyon tepkimesinin gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen değerler (Tablo 4.1) literatürdeki çalışmalarla uyum içindedir (Aratan, 2019). Hidrojen bağı yapmış *o*-hidroksi Schiff bazlarının IR spektrumlarında $2300\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan bir band, hidrojen bağı yapmamış olanlarda ise 3600 cm^{-1} 'de O-H gerilme titreşimi bulunmaktadır (Freedman, 1961). Ayrıca özellikle salisilaldehit türevleriyle yapılan molekül içi hidrojen bağ oluşumundan dolayı O-H hidrojeni spektrumlarda zayıf bir şekilde gözlenebilmektedir (Sıdır vd., 2021, Pajak vd., 2007, Filarowski, 2005). Almış olduğumuz spektrumlarda da sonuçlar literatür ile uyum içindedir. Bileşik IV ve Bileşik V'te mevcut olan brom ve flor atomlarından kaynaklı olarak C-Br gerilme titreşimi (813 cm^{-1}) brom bağlandığında $822\text{-}741\text{ cm}^{-1}$ 'de, daha kuvvetli bir elektron çekici olan flor atomu bağlandığında ise C-F gerilme titreşimi (785 cm^{-1}) $804\text{-}722\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenmektedir (Aykanat, 2007; Sundaraganesan, 2007; Köksal, 1996; George ve McIntyre, 1987). Tüm bu sonuçlar Schiff bazı bileşiklerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği sonucunu desteklemektedir.

Sentezlenen Schiff bazlarının $1 \times 10^{-5}\text{ M}$ 'lık UV-Vis spektrumları, polariteleri farklı üç çözücüde (asetonitril, etilalkol, kloroform) elde edilmiştir. Asetonitril, etil alkol ve kloroformun polarite indeksleri sırasıyla 6,2, 5,2 ve 4,4'tür. Elde edilen Schiff bazlarında kloroform çözücü olarak kullanıldığında elde edilen pikler daha polar olan etil alkol kullanıldığında daha düşük dalga boyuna ve etil alkolden de daha polar olan asetonitril kullanıldığında ise piklerin daha yüksek enerjili bölgeye (daha düşük dalga boyuna) kayması $\pi\text{-}\pi^*$ geçişi meydana geldiğini gösterir. $n\text{-}\pi^*$ geçişlerine ait

kaymaların daha az (2-4 nm) olması, $n-\pi^*$ geçişlerinin çözücünden daha az etkilendiği anlamına gelmektedir. Aynı şekilde $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait değerlerin kaymalarının ise daha fazla (3-19 nm) olduğunun gözlenmiş olması, $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çözücünden daha fazla etkilendiği anlamına gelmektedir (Tablo 4.2). Salisilaldehitten elde edilen Schiff bazlarının 400 nm üzerinde absorpsiyon vermeyenlerinin fenol-imin yapısında oldukları literatürde yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. 2000 yılında Nazır ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda N-(2-piridil)-salisiliden bileşiğinin 400 nm üzerinde absorpsiyon vermediği yalnızca enol-imin formunda bulunduğu; N-(2-piridil)-2-oxo-1-naftalidenmetilamin bileşiğinin ise 400 nm üzerinde absorpsiyon verdiği için fenol-imin ve keto-amin formlarının her ikisini de bulundurduğunu belirtmişlerdir (Nazır vd., 2000). Elde edilen spektrumlarda imin grubuna ait elektronik geçişlerin maksimum 366 nm dalga boyunda gözlenmesi bu geçişlerin enol-imin tautomerik formuna karşılık geldiğini göstermektedir (Tablo 4.2). Bu sonuçlar sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinin tümünün enol-imin formda kristallendiğini desteklemektedir ve literatür ile uyum içindedir.

^1H -NMR spektroskopisi ile de Schiff bazlarının molekül içi hidrojen bağının ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$) varlığı karakterize edilmiştir. Tüm bileşiklerin ^1H -NMR verileri $\text{CH}=\text{N}$ protonu için 8,95-8,61 ppm arasında düşük alanda tekli pik ve $-\text{OH}$ grubu protonu 13,16-10,12 ppm arasında görülen tekli pik bu bileşiklerin fenol-imin ($\text{CH}=\text{N}\cdots\text{O}-\text{H}$) tautomerik dengesinin baskın olarak bulunduğunu göstermektedir. Elde edilen bu veriler literatürde bulunan benzer bileşiklerde bildirilen değerlerle uyum içindedir (Freedman, 1961; Yıldız vd., 1998; Salman, 1993; Yıldız, 2004). Sentezlenen bileşiklere ait bazı önemli ^1H -NMR pikleri Tablo 4.3'te verilmiştir. $-\text{OH}$ pikinin özellikle I numaralı bileşikte farklı bölgede çıkmasının sebebi daha kuvvetli bir H bağından kaynaklanmaktadır (Çınarlı vd., 2011).

Bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumlarına bakıldığında $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ gruplarına ait pikler 17,78-19,95 ppm'de gözlemlenmiştir. İmin azotuna bağlı $-\text{CH}_2$ fonksiyonel grubunu 61,55 ppm'deki pik göstermektedir. Benzendeki karbon atomlarına ait pikler ise 123,12-134,23 ppm aralığındaki piklerdir. 162,99-166,32 ppm aralığında gözlenen pikler ise imin karbonuna aittir (Salama vd., 2017). Bileşik V'te 2 nolu karbon atomuna bağlı elektronegatif grup olan flor atomu bulunmaktadır. 161-164 ppm aralığındaki pikler C-F karbonuna ait dublet şeklinde ikili çıkar. Sentezlenen bileşiklere ait bazı önemli ^{13}C -NMR pikleri Tablo 4.4'te verilmiştir.

Sentezlenen Schiff bazlarının enol-amin yapıda olduğu X-ışını çalışmaları sonucunda belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinin tümünün enol-imin formda kristallendiği ve hepsinin C=N bağına göre (E) konfigürasyonuna sahip olduğu belirlenmiştir (Allen vd., 2006). Moleküllerin C=N ve C—O bağ uzunlukları incelendiğinde moleküllerdeki C=N bağındaki kısalma C—O bağındaki uzama ile kendini ortaya koymaktadır (Tablo 4.5-Tablo 20).

Benzer yapılarıdaki fakat farklı halojenlere sahip olan Bileşik IV ve Bileşik V moleküllerine bakıldığında da C=N bağının Bileşik V molekülünde daha kısa, C—O bağının ise Bileşik IV molekülünde daha uzun olduğu görülmüştür. Bu da Bileşik I, II, III moleküllerinde görüldüğü gibi C=N bağındaki kısalmanın C—O bağında uzamaya neden olduğu sonucunu doğrulamıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında ise farklı uzunluktaki alkanollerle; hekzanol, oktanol, dekanol birlikte anyonik yüzey etkin bir molekül olan SDeS ile SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O (%w/w; 31,60/1,64/4,17/62,58) sistemi oluşturularak nematik disk faz elde edildi ve bu faz optikçe etkin (R)-(-)-MA ile indüklenerek kolesterik disk faz oluşturulması hedeflendi. Hekzanol içeren sistem artan R(-)-MA derişimiyle kolesterik faza indüklenemezken, oktanol ve dekanol içeren sistemler kolesterik faza indüklenebilmiştir. R(-)-MA derişimi arttırıldığında ise P'nin kısaltıldığı gözlemlenmiştir (Alaman, 2018). R(-)-MA miktarının arttırılmasıyla birlikte misel içine daha fazla girmekte ve misel biçimini bozmaktadır. Kolesterik faz için karakteristik bir nicelik olan P'nin R(-)-MA miktarı arttıkça azaldığı ve belli bir derişim R(-)-MA miktarının üzerinde sarmal yapının bozulduğu görülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, optikçe etkin maddenin P'yi uzattığı ya da kısalttığı şeklinde sonuçlar bulunmaktadır. Kolesterik fazlardaki P'nin değişimindeki bu durum, iki mekanizma ile açıklanmaktadır. Birincisi misel biçiminin bozulması, ikincisi ise misel biçimi bozulmadan misel içinde bulunan optikçe etkin madde ile diğer misel içindeki optikçe etkin maddenin çift oluşturmalarıdır. Ayrıca bir misel-optikçe etkin madde çifti diğer misel-optikçe etkin madde çiftiyle etkileşerek sarmal oluşturacak şekilde sıralanırlar. Optikçe etkin maddenin P'yi kısalttığı ve β'yi arttırdığı şeklinde sonuçlar da literatürde görülmektedir (Radley ve Saupe, 1978). Radley ve Saupe'nin yaptıkları çalışmada, sarmal yapının oluşum mekanizmasına ait verdikleri öneriler bu çalışmadaki bulgulara uygulanabilir. Buna göre indüklenen kolesterik fazlarda optikçe etkin maddenin derişiminin artmasıyla sistem daha akışkan

hale gelmektedir. Böylece miseller arası uzaklık artacağından, misel yapısı bozularak miselin daha kolay ve daha çok kıvrım yapmasına sebep olacaktır. Bu da bizi miselin içine daha fazla miktarda optikçe etkin madde yerleştiği sonucuna götürmektedir.

Sıvı kristal sisteme alkol eklenmesi misellerin davranışını güçlü bir biçimde etkilemekle birlikte alkolün hidrofilik/hidrofobik karakterine göre misel büyüklüğünde değişimin meydana gelmesi mümkündür. Genel olarak kısa zincirli veya hidrofilik alkoller sulu çözeltilerde çözünerek çözücü özelliklerini değiştirip miselleşme işlemini etkilemektedirler. Ancak hidrofobik alkol molekülleri veya orta uzunluktaki zincir miselleşme işlemine katılarak misel agregatlarının bileşenleri haline gelmektedir. Yüzey etkin madde, su ve alkolden oluşan sistemler kompleks sistemlerdir. Misellere bağlı olan su moleküllerinin bir kısmı alkol, su ve misel fazın arasına yer değiştirir. Su molekülleri ara yüzeyde elektrostatik itmenin artmasına sebep olmaktadır. Orta derecede hidrofobik alkoller düşük derişimleri ile miselleşmeyi arttırarak istenmeyen su hidrokarbon etkileşimlerini azaltmaları mümkündür (Dubey, 2010).

Hekzanolün olduğu Schiff bazı içeren ve içermeyen tüm sistemler, nematik disk fazdan izotrop faza geçmiştir. Aynı bileşenlerin üzerine eklenen alkanolün hidrokarbon zincirinin uzamasıyla farklı faz geçişleri gözlemlenmiştir (Kap, 2012). Bunun sebebi olarak da kullanılan alkanoldeki karbon sayısının artışının misellere daha iyi kıvrım yaptırması verilebilir. 6 karbonlu hekzanolde miselin yapısının daha çok bozulmadığı ve içine daha çok R(-)-MA yerleşmediğini göstermektedir. 10 karbonlu dekanol ve 8 karbonlu oktanole göre miselleri daha fazla döndürme gücüne sahiptir. Bu tez kapsamında R(-)-MA ilavesi ile Schiff bazı içermeyen yani SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O ve SDeS/Na₂SO₄/Dekanöl/H₂O sistemlerine R(-)-MA ilavesi ile 8 karbonlu oktanöl ve 10 karbonlu dekanöl içeren sistemler nematik disk fazdan kolesterik disk faza çevirebilmiştir. Ancak SDeS/Na₂SO₄/Hekzanöl/H₂O sistemine R(-)-MA ilavesi ile 6 karbonlu hekzanöl içeren faz kolesterik disk faza çevrilememiştir. Bu da literatürdeki çalışmalarla uyumludur (Acar, 2005). Suyun yüksek dipol momenti hidrokarbonda çok kuvvetli bir indüklenmiş dipol vermez ve bu sebeple de miseli iç kısmından tabaka kısmına geçen çözünürleştirilmiş hidrokarbon molekülü bulunmamaktadır. Hekzanöl de ise moleküldeki –OH grubu ile suyun yüksek dipol momenti arasındaki çekim kuvveti bu molekülleri miselin kabuk tabakasına doğru geçmesini sağlar. Bu yüzden hekzanöl içeren faz kolesterik disk faza

indüklenmemiş olabilir. Kolesterik sıvı kristal fazın sarmal yapısı, sistemin optikçe etkinliğinin bir göstergesidir ve P, optikçe etkin katkı maddesinin miktarına bağlı olarak değişmektedir. P, optikçe etkin katkı maddesinin miktarının artırılmasıyla azalmaktadır. Artan R-(-)-MA derişimiyle birlikte SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O sisteminde P, 200 µm'den 130 µm'ye (Tablo 4.33), SDeS/Na₂SO₄/Dekanöl/H₂O sisteminde ise 100 µm'den 30 µm'ye (Tablo 4.44) kısalmıştır. Görüldüğü üzere kolesterik sıvı kristal sistemde hidrofor kısmının uzunluğunun artmasıyla (C₈H₁₈O→C₁₀H₂₂O) P kısalmıştır. P'nin kısılması misellerarası etkileşimlerin zayıflayarak optikçe etkin moleküllerin miselle daha kolay kıvrım yaptırmaları yani optikçe etkin maddenin miselin içine daha çok yerleşmesi ile açıklanabilir. Bu sonuçlar da literatür ile uyum içindedir (Acar, 2005; Takezoe, 2011; Alaman, 2018; Kestek, 2020).

Hazırlanan tüm SDeS/Na₂SO₄/Alkanöl/H₂O (%w/w; 31,60/1,64/4,17/62,58) sistemlerinde sıcaklık ile değişime bakıldığında ise sıcaklığın 25 °C'den canlılar için optimum sıcaklık olan 37 °C'ye çıkarıldığında kullanılan alkanollerden 6 karbonlu hekzanölde sıcaklığın bir etkisi olmamış ve POM'da gözlemlenen nematik disk görüntüsü kaybolmamıştır, 8 karbonlu oktanölde POM'da gözlemlenen nematik disk görüntüsü izotrop faza geçmiştir ve 10 karbonlu dekanölde ise POM'da gözlenen çizgiler bozulmuş ve ölçüm alınamamıştır. Sistemde kullanılan alkanölün karbon sayısı arttıkça miselleri yeterince küçülmemiş ve kıvrım yaptıramamıştır (Acımiş vd., 1998).

Aromatik ve heterohalkalı moleküllerde süstitüentlerin elektron çekici ya da verici olması ile reaktivite arasında bir ilişki kurulmaktadır. İkisi arasındaki bu bağ ile kantitatif bir korelasyon mümkündür. Tablo 4.21'deki Hammet süstitüent sabitlerinden yararlanarak bileşiklerimiz hakkında yorum yapmak mümkündür. Bileşik I'de elektron yoğunluğunun fazla olduğu görülmektedir. Bileşik I diğer dört Schiff bazından daha farklı bir yapıya sahiptir. Zincir uzunluğu bu molekülde daha fazla ve elektron yoğunluğu daha fazladır.

Bileşik II'de olduğu gibi metoksi grubunun bağlı olduğu bileşiklerde bu grubun indüktif etkisiyle imin azotunun bazlığı azalırken rezonans etkisiyle artması beklenir. -p konumundaki -OCH₃ ile -o ve -m konumlarına göre daha bazik olması rezonans etkisinin indüktif etkiye daha baskın olmasının bir sonucu olarak düşünülebilir.

-*p* konumundaki -OCH₃ grubu asitlik kuvvetini azaltırken -*m* konumunda bağlı iken asitlik artmaktadır, para pozisyonundaki elektron yoğunluğunu arttırmıştır.

Bileşik III'te ise halkaya elektron sunma eğiliminde olan -CH₃ -*o* konumunda bağlıdır. İmin azotuna orta pozisyonunda süstitüe olmuş metil grubu içeren Schiff bazlarında pK_1 değerinin daha küçük olduğu bilinmektedir. Bu durumda -*o* konumunda süstitüe olmuş alkil grupları içeren Schiff bazlarında -*m* ve -*p* konumuna göre daha az bazik olmaktadır. Bu da bize -*o* konumundaki bu süstitüentlerin sterik etkisinin hiperkonjugasyon etkisinden daha baskın olduğunu düşündürmektedir. N1-C7 atomları arasındaki bağ uzunluğu 1,429 Å değeri ile Bileşik IV ve V'ten daha büyüktür.

Bileşik IV ve V'e bakıldığında ise Schiff bazlarına halojenler süstitüe olmuştur. Bu durum Schiff bazının bazlık kuvvetini büyük ölçüde azaltır. Bunun sebebi indüktif etkidir. Yani halojen grubu elementleri elektron çekici özelliklerinden dolayı Schiff bazı üzerindeki imin azotunun elektron yoğunluğunu azaltmaktadır. Bu durumda imin azotuna bağlı elektron yoğunluğunun süstitüentsiz olan türüne göre artması beklenmektedir. Halojenler gibi polar süstitüentlerin -*o* konumunda olduğunda bu grupların -*m* ve -*p* konumunda olması daha fazla asitlik kuvvetlerini arttırdıkları gözlenir. Tablo 4.21'de görüldüğü üzere Bileşik IV ve V için ρ 'nin + (+0,232 ve +0,337) olması tepkimenin hızlandığını ve dengenin iyonlaşma lehine olduğunu göstermektedir.

Schiff bazı içeren sistemlerde ise SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/Schiff bazı (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sistemine R(-)-MA ilavesi ile gözlemlenen POM sonuçlarına göre: SDeS/Na₂SO₄/Hekzanol/H₂O/Schiff bazı (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sistemine R(-)-MA ilavesi ile hekzanol varlığında tüm bileşiklerin bulunduğu sistemler nematik disk fazdan izotrop faza geçmiştir. Bileşik I'de R(-)-MA derişimi %4,60'tan %7,78'e çıkarıldığında nematik disk fazdan izotrop faza geçiş gözlenmiştir. Bileşik II, Bileşik III, Bileşik IV ve Bileşik V'te R(-)-MA derişimi %3,49'dan %4,60'a çıkarıldığında nematik disk fazdan izotrop faza geçiş gözlenmiştir.

SDeS/Na₂SO₄/Oktanöl/H₂O/Schiff Bazı (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde artan R(-)-MA derişimi ile oktanöl varlığında Bileşik I, III ve IV'te sistemin akıcılığını arttırarak ve nematik disk fazdan izotrop faza geçiş meydana gelirken, Bileşik II ve Bileşik V'te ise POM'da gözlemlenen nematik disk faz yapısı %w/w; 2,92'lik R(-)-MA derişimiyle kolesterik disk faz yapısına dönüşmüş ve Schiff

bazının ilavesi ile misel biçiminin bozulması sonucu çizgilerin kaybolmasıyla oluşan droplet faza ve artan R(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. Bileşik I'de R(-)-MA derişimi %3,49'dan %4,60'a çıkarıldığında nematik disk fazdan izotrop faza geçiş gözlenmiştir. Hekzanol ile kıyaslandığında 1×10^{-2} M'da izotrop faz daha uzun dalga boyuna kaymıştır. Bileşik II'de %2,92'de droplet faz %3,49'da izotrop faz gözlenmiştir. Bileşik III'te R(-)-MA derişimi %2,92'den %3,49'a çıkarıldığında nematik disk fazdan izotrop faza geçiş gözlenmiş arada droplet faz gözlenmemiştir. İzotrop faz hekzanole göre daha düşük absorbsiyona ve daha kısa dalga boyuna kaymıştır. 1×10^{-2} M ve 1×10^{-5} M Bileşik IV'te R(-)-MA derişimi %4,60'tan %5,68'e çıkarıldığında nematik disk fazdan izotrop faza geçiş gözlenmiştir. 1×10^{-2} M'da izotrop fazda pikler belirginleşmiş ve uzun dalga boyuna kaymıştır. 37 °C'de aynı gözlemler gerçekleşmiştir. 1×10^{-5} M'da pikler daha uzun dalga boyuna kaymıştır. 1×10^{-2} M ve 1×10^{-5} M Bileşik V'te R(-)-MA derişimi %2,92'de iken droplet faz R(-)-MA derişimi %4,60'a çıkarıldığında izotrop faza geçiş gözlenmiştir.

SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Schiff bazı (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sisteminde artan R(-)-MA derişimi ile dekanol içeren sistemde ise Bileşik I ve III'te sistemin akıcılığı artıp nematik disk fazdan izotrop faza geçiş meydana gelirken Bileşik II, IV ve Bileşik V'te POM'da gözlemlenen nematik disk faz yapısı %w/w; 2,92'lik R(-)-MA derişimiyle kolesterik disk faz yapısına dönüşmüş ve Schiff bazının ilavesi ile misel biçiminin bozulması sonucu çizgilerin kaybolmasıyla oluşan droplet faza ve artan R(-)-MA derişimiyle izotrop faza geçmiştir. 1×10^{-2} M ve 1×10^{-5} M Bileşik I'de R(-)-MA derişimi %2,92'den %3,49'a çıkarıldığında nematik disk fazdan izotrop faza geçiş gözlenmiştir. 1×10^{-2} M ve 1×10^{-5} M Bileşik II'de R(-)-MA derişimi %2,92'de iken droplet faz R(-)-MA derişimi %4,60'a çıkarıldığında izotrop faza geçiş gözlenmiştir. Dekanolde Nematik → Droplet → İzotrop faza geçiş uzun dalga boyuna kaymış oktanolde ise bu durum sabit olarak gözlenmiştir. Nematik disk fazda piklerin absorbsiyonu hekzanol < oktanol < dekanol şeklinde artmaktadır. 1×10^{-2} M ve 1×10^{-5} M Bileşik III'te R(-)-MA derişimi %2,92'den %3,49'a çıkarıldığında nematik disk fazdan izotrop faza geçiş gözlenmiştir. Oktanolda izotrop faza geçişte kısa dalga boyuna kayma gözlenmişti. Dekanolde ise pik yeri sabit ancak absorbsiyon daha yüksek değerde gözlenmiştir. 1×10^{-2} M ve 1×10^{-5} M Bileşik IV'te R(-)-MA derişimi %2,92'de iken droplet faz R(-)-MA derişimi %3,49'a çıkarıldığında izotrop faza geçiş gözlenmiştir. Nematik disk faz absorbsiyon şiddeti dekanolde oktanole göre oldukça

azalmıştır (2,95'ten $\rightarrow$ 2,10'a). İzotrop faza geçişte diğer bileşiklerin nematik disk fazdaki davranışları gibi 400 nm'ye kadar kaymamıştır. 300 nm'de dik bir şekilde absorpsiyon azalmıştır. 1×10^{-2} M ve 1×10^{-5} M Bileşik V'te R-(-)-MA derişimi %2,92'de iken droplet faz R-(-)-MA derişimi %3,49'a çıkarıldığında izotrop faza geçiş gözlenmiştir. Oktanoldekinin aksine dalga boyu kaymamış olduğu yerde pik keskinleşmiştir.

Schiff bazı içeren sistemlerde (SDeS/Na₂SO₄/Oktanol/H₂O/Schiff bazı) ve SDeS/Na₂SO₄/Dekanol/H₂O/Schiff bazı) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) sıcaklık ile değişime bakıldığında ise 25 °C'deki POM gözlemleri ile benzer gözlemler yapılmış ve sıcaklığın 25 °C'den 37 °C'ye artırılması ile hiçbir sistemde P ölçülememiştir. Gözlenen bu sonuç iki şekilde açıklanabilmektedir: 1) Artan sıcaklıkla birlikte miseller yeteri kadar küçülememekte ve bunun sonucunda yeteri kadar kıvrılamamaktadır. 2) Sıcaklığın etkisi nedeniyle miseller yeteri kadar küçülmüş olmasına rağmen kıvrılması engellenmektedir. Bu da daha önce yapılmış çalışmalarda sıcaklığın artırılması ile P'nin kısılması miseller arasındaki etkileşimin zayıflığına bağlanmaktadır ifadesi ile uyum içindedir (Acımuş vd., 1998).

Sentezlenen bu Schiff bazlarının insanlar için önemli sıcaklık olan 37 °C'de sıvı kristal özelliğinin bozulmamış olması biyolojik açıdan uygun bir sistem olduklarını göstermektedir.

Yüzey etkin maddenin yanına farklı uzunluklarda karbon sayısına sahip alkol molekülleri yardımcı yüzey etkin madde olarak eklenmektedir. Karbon sayısının misel içine yerleşmede önemli bir unsur olduğu 2012'de yapılan çalışmada belirtilmiştir. Karbon sayısı az olan moleküller su içinde C sayısının artmasıyla miselin baş kısmına ve apolar kısım içine ise daha uzun karbon zincirine sahip olan alkollerin yerleştiği gözlemlenmiştir (Akpınar, 2012). Bu tez çalışmasında sentezlenen Schiff bazlarının tümü enol birimi içermektedir ve moleküler düzenlenme artan karbon sayısı ile azalarak nematik disk fazdan izotrop faza geçiş gözlemlenmiştir. Bu çalışmada yüzey etkin madde olarak C₁₂H₂₅O₄S.Na molekül formülüne sahip anyonik yüzey etkin molekül olan sodyum dodesil sülfat (SDeS) kullanılmıştır. Schiff bazlarındaki hidrofilik kısımlar (-C=N, -OH) misellerin apolar kısmına yerleşmesini güçleştirmektedir. Hidrofobik kısımların beraberinde hidrofilik kısımların da etkisiyle birlikte elde edilen Schiff bazlarının artan karbon sayısı ile hareket esnekliğinin ve sterik etkinin de artmasıyla birlikte moleküler düzenin azalmasına sebep olur. Yapılan

deneyler sonucunda artan karbon sayısı ile misellerin baş kısmına yerleşme miktarının artmış ve nematik disk düzenlenmenin yerine moleküler düzenin daha az olduğu izotrop faza geçişe neden olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazlarının enol yapıda olması H-bağı içermelerinden dolayı SDeS'nin baş kısmı ($-\text{SO}_3^-$) ile hidrojen bağlarının elektrostatik etkileşimi fazla olduğu için Schiff bazı içeren sistemlerin sarmal oluşturma eğiliminin azaldığı düşünülebilir.

SDeS, alkanol ve su ile oluşan üçlü sistemdeki etkileşimler SDeS'in yüzey etkin yapısından kaynaklandığından molekülün polar kısımlarının daha çok suyla ve apolar kısımlarının da alkanol ile etkileşip farklı derişimlere göre çeşitli yapılar oluşturmaları beklenir.

UV-Vis bölge spektrumları, Schiff bazlarının azometin grubunun yük aktarım mekanizmasında bandların ve o-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasında meydana gelen intra moleküler hidrojen bağının gözlenebilmesi amacıyla araştırmalarda yapı analizi tayinlerinde kullanılmaktadır. Elbetteki Schiff bazlarının çeşitlilik göstermesi ve yapıya katılan grupların spektrum bandlarının bu durumdan etkilenmesi söz konusudur. Sıvı kristal sistemlerin farklı spektroskopik tekniklerle incelenmesi ile meydana gelen yapılar hakkında birçok bilgi elde edilebilmektedir. Bu tez çalışmasında sentezlenen Schiff bazlarının UV-Vis spektroskopisi ile nematik disk fazda, kolesterik disk fazda ve izotrop fazda etkileşimleri incelenmiştir. Moleküllerin kendi içlerinde ya da çözücü ile oluşturduğu hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetlerinin, sulu ortamlarda oluşan moleküler agregatlarda monomer moleküllerini bir arada tutan kuvvetler olduğu bilinmektedir (Valdes-Agülera and Neckers 1989). Spekturumlarda gözlenen kaymaların bir nedeni de hidrojen bağlarının varlığıdır. $n-\pi^*$ geçişlerinin hidrojen bağı varlığında maviye kaydığı bilinmektedir. Baş-kuyruk yapısında düzenlenen ve uyarılmış halin enerjisini azalttıklarından J-agregatlar, çevresel şartların etkisiyle elektromanyetik spektrumun daha uzun dalga boylu bölgeye kaydığı kırmızıya kaymaya sebep olmaktadır (Yao vd., 2005). UV-Vis spektroskopisinde elde edilen spektrumlarda kırmızıya kayma da gözlenmiştir. Gözlenen bu kırmızıya kayma; elde edilen bileşiklerin miselli ortamda birbirine baş kuyruk yapısında düzenlenen J-agregatlarının meydana geldiğini göstermektedir. POM'daki bulgular paralelinde UV-Vis spektrumlarında hekzanolde, oktanol ve dekanole göre daha fazla miktarda kayma gözlemlenmiştir.

UV-Vis spektrumlarına bakıldığında Schiff bazı içeren sistemlerde (SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/Schiff Bazı) (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) Bileşik I ve Bileşik III' te 500 nm civarında üç alkanol ortamında da yeni pikler gözlenmiştir. Bu pikler SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O (%w/w; 31,60/1,64/4,17/62,58) (Şekil 4.35, 4.58, 4.81) sistemlerinde bulunmadığı için bu piklerin sıvı kristal ortamda Schiff bazlarından kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Hornig, 1992).

SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/Schiff Bazı (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) hekzanol içeren sistemde tüm bileşiklerde 1×10^{-2} M olan derişiminde baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlemlenmiştir. Derişim 1×10^{-5} M olduğunda ise Bileşik I, Bileşik II ve Bileşik IV'te miselli ortamda birbirine paralel olarak yerleşen H-agregatları gözlemlenirken Bileşik III ve Bileşik V'te ise baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat yerleşme modeli gözlemlenmiştir (Hornig, 1992; Chen vd., 1989; Berlepsch vd., 2000; Quitevis ve Hornig, 2000).

SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/Schiff Bazı (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) oktanol içeren sistemde tüm bileşiklerde 1×10^{-2} M olan derişiminde baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat modeli gözlemlenmiştir. Derişim 1×10^{-5} M olduğunda ise Bileşik II'de bileşiklerin miselli ortamda birbirine paralel olarak yerleşen H-agregatları gözlemlenirken, Bileşik I, Bileşik III, Bileşik IV ve Bileşik V'te ise baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat yerleşme modeli gözlemlenmiştir (Hornig, 1992; Chen vd., 1989; Berlepsch vd., 2000; Quitevis ve Hornig, 2000).

SDeS/Na₂SO₄/Alkanol/H₂O/Schiff Bazı (%w/w; 31,03/1,61/4,10/61,45/1,81) dekanol içeren sistemde tüm bileşiklerde 1×10^{-2} M derişimde baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat yerleşme modeli gözlemlenmiştir. Derişim 1×10^{-5} M olduğunda ise Bileşik II'de bileşiklerin miselli ortamda birbirine paralel olarak yerleşen H-agregatları gözlemlenirken, Bileşik I, Bileşik III, Bileşik IV ve Bileşik V'te ise baş-kuyruk yapısında düzenlenen J-agregat yerleşme modeli gözlemlenmiştir (Hornig, 1992; Chen vd., 1989; Berlepsch vd., 2000; Quitevis ve Hornig, 2000).

Schiff bazları oktanol ve dekanol içeren sistemlerde aynı agregat modelini göstermişlerdir.

Kaymaların az olması polar çözücüler olan alkollerin polaritesi ile ilişkili olarak açıklanabilir. Etil alkolde spektrumları alınan Schiff bazlarının absorbsiyon

maksimumları hekzanol, oktanol ve dekanol içeren sistemlerde polaritenin azalmasıyla dalga boyları kırmızıya kaymıştır.

Bu tez çalışması ile tıp dünyasında yaygın bir kullanım alanına sahip Schiff bazları ve miselli sıvı kristallerin birarada dengeli bir sistem oluşturabilecekleri belirlenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan 2-hidroksi-5-metilbenzaldehyitten elde edilen Schiff bazlarının bazı metallerle kompleksleri sentezlenerek anyonik yüzey etkin (SDeS) bileşenlerle kolesterik disk faz oluşumu araştırılabilir. Ayrıca bu bileşiklerin metalli komplekslerinin antibakteriyel çalışmaları yapılabilir.



KAYNAKÇA

- Acar, G. N. (2005). Miseli kolesterik sıvı kristallerde ortofosforik asit derişimi ve hidrofob kısmın uzunluğunun sarmal adım uzunluğuna etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı, Samsun.
- Acımiş, M. ve Topal, K. G. (1998). “Miselli sıvı kristallerde hidrofob kısmın heliks adımına etkisi”. 12. Ulusal Kimya Kongresi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu.
- Acımiş, M., Ağar, A., Gök, A. (1998). Comparison of the pitch induced from lamellar and nematic regions in some lyotropic liquid crystals systems. *Liquid Crystal*. 24:3, 369–373.
- Acımiş, M., Ocak, Ç., Özacar, Ş., Göçmen, K. (2002). Effect of the thickness of the hydrophobic bilayer on the helical twisting power in micellar nematic liquid crystals. *New Journal of Chemistry*. 26:4, 427-432.
- Acımiş, M. ve Akpınar, E. (2003). Mass density measurements as a tool to distinguish between micelle size and shape in nematic and chiral nematic phase. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 5, 4197-4203.
- Afşar, Ö. (2005). İzotropik faz geçişlerinin genelleştirilmiş cluster varyasyon yöntemi ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İzmir.
- Ağar, A., Tanak, H., Yavuz, M. (2010). Experimental and quantum chemical calculational studies on 2-[(4-propylphenylimino) methyl]-4-nitrophenol. *Molecular Physics*. 108. 1759-1772.
- Akpınar, E., Reis, D., Neto, A. M. F. (2012). Lyotropic mixture made of potassium laurate/1-undecanol/K₂SO₄/water presenting high birefringences and large biaxial nematic phase domain: a laser conoscopy study. *The European Physical Journal E*. 35(50). 678-704. doi:10.1140/epje/i2012-120509.
- Akpınar, E., Giesselmann, F., Acimis, M. (2013). Effect of micelle size and intermicellar distance on the chirality transfer in the intrinsic lyotropic cholesteric phases. *Liquid Crystals*. 40(9). 1183–1194. doi:10.1080/02678292.2013.807941
- Akpınar, E., Türkmen, M., Canioz, C., Neto, A. F. M. (2016). Role of kosmotrope-chatrope interactions at micelle surfaces on the stabilization of lyotropic nematic phase. *The European Physical Journal E*. 39:107, 2-16.
- Akpınar, E., Uygur, N., Ordu, O. D., Reis, D., Neto, A. M. F. (2021). Effect of the surfactant head-group size dependence of the dye-surfactant interactions on the lyotropic uniaxialtobiaxial nematic phaset ransitions. *Journal of Molecular Liquids*. 332, 115842.
- Alaman, E. (2018). Katyonik ve anyonik indüklenmiş kolesterik disk fazlarda nitrotiyofen içeren schiff bazlı bileşiklerin etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı, Samsun.
- Allen, F. H., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G., Taylor, R. (2006). Typical interatomic distances: Organic compounds, international tables for crystallography. Vol C, Chapter 9. 5. 790.
- Al-Quadawi, S. and Salman, S. R. (2002). Photocatalytic Degradation of Methyl Orange as a Model Compound. *J. Photoch. Photobio. A* 148(1-3), 161-168.
- Altınay, Y. (2020). İyonik amfiğerillerin karmaşık çözeltilerde sıvı kristalik mezofazları ve bu mezofazların termo-optiksel ve dielektriksel özellikleri. Doktora Tezi. Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Samsun.

- Altundas, A., Sarı, N., Colak, N., Ögütçü, H. (2010). Synthesis and biological activity of new cycloalkylthiophene-Schiff bases and their Cr(III) and Zn(II) complexes. *Medicinal Chemistry Research*. 19(6). 576-588.
- Aratan, B. (2019). *Aromatik Schiff bazı türevlerinin sentezlenmesi, yapılarının spektroskopik ve teorik yöntemlerle incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü. Eskişehir.
- Arık, M., Onganer, Y. (2003). Molecular excitons of Pyronin B and Pyronin Y in colloidal silica suspension. *Chem. Phys. Lett.* 375,126-133.
- Arık, M., Meral, K., Onganer, Y. (2009). Effect of surfactants on the aggregation of pyronin B and pyronin Y in aqueous solution. *Journal of Luminescence*. 129, 599-604.
- Atkins, R., Brewer, G., Kokto, E., Mockler, G., Sinn, E. (1985). *Inorganic Chemistry*. 24. 128-134.
- Aydın, A. S. (2020). *2-hidroksi-5-metilbenzaldehit içeren bazı yeni Schiff bazlarının sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Samsun.
- Aygün, S., Beşer, B. M., Acar, M., Meral, K. (2020). Photophysical properties of some fluorescent dyes in SDS micellar solutions. *Journal of Fluorescence*. 30(4). 849-857.
- Aykanat, Ö. Y. (2007). *Piridin türevli schiff bazlarından bakır komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması*. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir.
- Badwaik, V. B., Deshmukh, R. D., Aswar, A. S. (2009). Synthesis, structural, and biological studies of some bivalent metal ioncomplexes with the tridentate Schiff base ligand. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 35(4). 247-252.
- Bal, M. (2010). *Yeni azo-Schiff bazı türü ligand ve metal komplekslerinin sentezi, spektroskopik ve genotoksik özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş.
- Bartusch, G., Dörfler, H., Hoffmann, H. (1992). Behavior and properties of lyotropicnematic and lyotropic-cholesteric phases. *Trends in Colloid and Interface Science VI*. 307-314.
- Bartolino, R., Meuti, M., Chidichimo, G., Ranieri, G. A. (1985). Micelles, visicles and microemulsions. *Physics of amphiphiles*. Degiorgio, in: V., Corti M. (Eds.), North-Holland Publ. Amsterdam/Oxford/New York/Tokyo 524-546.
- Baumgrass, R., Weiwad M., Edmann F. (2001). Reversible inhibition of calcineurin by the polyphenolic aldehyde gossypol. *J. Biol. Chem.* 276. 47914-47921.
- Behera, G. B., Mishra, B. K., Behera, P. K., Panda, M. (1999). Fluorescent probes for structural and distance effect studies in micelles, reversed micelles and microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Sci.* 82. 1-42.
- Bendahou, A., Khobua, Z., Benabdallah, T., Maschke, U. (2018). Mesophase study of pure and dopedcyanobiphenyl liquid crystals with salen-type systems. *Liquid crystals*. 45: 9, 1312-1323.
- Berlepsch, H., Böttcher, C., Danhe, L. (2000). Structure of J-aggregates of pseudoisocyanine dye in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*. 104, 8792-8799.
- Biçer, E. M. (2021). *Kolesterol esaslı sıvı kristal mezojen sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı. İstanbul.
- Birbiçer, N. (1998). *Suda çözünülebilir boyar maddelerin metal komplekslerinin sentezi ve boyar madde özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana.

- Biswas, S., Bhattacharya, S. Ch., Sen, P. K., Moulik, S. P. (1999). Absorption and emission spectroscopic studies of fluorescein dye in alkanolmicellar and microemulsion media. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 123, 121-128.
- Blinov, L. M. (2011). *Structure and Properties of Liquid Crystals*, Springer, 494.
- Bouchama, A., Yahiaoui, M., Chiter, C., Setifi, Z. & Simpson, J. (2015). *Acta Cryst.* E71, 35–37.
- Brown, G.H. (1971). *Photochromism*. John Wiley&SonsInc.
- Brown, G. H. and Wolken J. J. (1979). *Liquid crystals and biological structures*. New York-San Fransisco-London: Academic Pres, 187.
- Brown, G. H. (1975). *Advances in Liquid Crystals* (volume 1), Academic Pres, New York.
- Burducea, G. (2004) Lyotropic Liquids Crystals. 1.Spesific Structures. *Romanian Reports in Physics*. 56(1), 66-86.
- Buwalda, R. T., Jonker, J. M. and Engberts, J. B. F. N. (1999). Aggregation of azo dyes with cationic amphiphiles at low concentrations in aqueous solution. *Langmuir*. 15: 4, 1083-1089.
- Calligaris, M., Nardin, G. T., Randaccio, L. (1972). Structural aspects of metal complexes with some tetradentate Schiff bases. *Coordination Chemistry Reviews*. 7(4). 385-403.
- Chen, S. Y., Horng M. L., Quitevis, E. L. (1988). Picosecond pump-probespectroscopy of dyes on surfaces: Electronic energyrelaxation in aggregates of pseudoisocyanine on colloidsilica. *J. Phys. Chem*. 92. 256-260.
- Chen, S. Y., Horng M. L., Quitevis, E. L. (1989). Picosecond spectroscopic studies of electronic energy relaxation in H-aggregates of 1,1'-diethyl-2,2'-dicarbocyanine on colloidsilica. *J. Phys. Chem*. 93. 3683-3688.
- Chen, D., Martell, A. E., Sun, Y. Z. (1989). New synthesis cobalt Schiff base complexes as oxygencarriers. *Inorg.Chem*. 28(13). 2647-2652.
- Chen, J. H., Li, Z. L., Zhang, K. C., Li, M. L., Yu, R. G. (1993). Preliminary screening of nonplatinum complexes of Schiff-bases as antitumor agent susing fluorometry. *Science in China Series B-Chemistry*. 36 (2). 214- 224.
- Chibisov, A. K., Prokhorenko, V.I., Görner, H. (1999). Effects of surfactants on the aggregation behaviour of thia carbocyanine dyes. *Chemical Physics*. 250. 47-60.
- Cinar, E. B., Faizi, M. S. H., Yagci, N. K., Dogan, O. E., Aydin, A. S., Agar, E., Dege, N., Mashrai, A. (2020). Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and DFT studies of (E)-4-methyl-2-[[{(2-methyl-3-nitrophenyl) imino] methyl} phenol. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communication*. 76(10). 1551-1556.
- Cohen, G. M. J. and Schmidt, J. (1962). Photochromy and thermochromy of anils. *J. Phys. Chem*. 66. 2442-2446.
- Collings, P. J. (1990). Nature's delicate state of mater. *Liquid crystal*. Princeton University Press, New Jersey, 248.
- Collings, P. J. and Hird, M. (2001). *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor & Francis, London.
- Collings, P. J. (2002). Nature's delicate phase of matter. *Liquid crystal*. Princeton University Press, New Jersey, 204.
- Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A., Mena, G. (1992). Coordination compounds of copper, nickel and iron with Schiff bases derived from hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes. *Coordination Chemistry Reviews*. 119. 67-88.

- Covello, P. S., Forrest, B. J., Helene, M. E. M., Reeves, L. W., Vist, M. (1983). Type II DM lyotropic nematics and their derived cholesteric forms. *Journal Physics Chemistry*. 87(1). 176-186.
- Çelik, C., Tümer, M., Serin, S. (2002). Complexes of Tetradentate Schiff Base Ligands with Divalent Transition Metals. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. 32(10), 1839–1854. doi:10.1081/sim-120016471 ., 32(10), 1839-1854.
- Çınarlı, A., Gürbüz, D., Tavman, A., Birteksöz, A. S. (2011). Synthesis, spectral characterizations and antimicrobial activity of some Schiff bases of 4-chloro-2-aminophenol. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*. 25: 3, 407-417.
- Demirtaş, G. (2013). *Bazı salisilidenanilin türevi bileşiklerin kristal ve moleküler yapılarının deneysel ve hesaplamalı yöntemlerle belirlenmesi*. Doktora Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Samsun.
- Dörfler, H. D., Göpfert, A., Görgens, C. (2001). Structures and properties of induced lyotropic cholesteric phases. *Mol. Crystals and Liquid Crystals*. 367.
- Dubey, N. (2010). Studies of monohydric alcohols in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions at T=(298.15 and 308.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 55(3):1219-1226.
- Dudek, G. O. (1965). Spectroscopic studies of keto-enolequilibria. VIII. Schiff base spectroscopic correlations. *The Journal of Organic Chemistry*. 2(30). 548- 552. doi.org/10.1021/jo01013a061
- Dudek, G. O. and Bloom, S. M. (1971). Tautomerism in 1,5-dianilino-4,8- naphthoquinones. *The Journal of Organic Chemistry*. 1(36), 235-237. doi.org/10.1021/jo00800a061.
- Dürr H. ve Bouas-Laurent H. (1993). *Photochromism: Molecules and Systems*, ed., Elsevier, Amsterdam.
- Eger, K., Grieb, G., Spätling, S. (1990). Synthesis of pyrrolo [2, 3-d] pyrimidine ribosides and their potential in chemotherapeutics. *Journal of heterocyclic chemistry*. 27(7). 2069-2075.
- Ekwall, P. (1975). Composition, Properties and Structures of Liquid Crystalline Phases in Systems of Amphiphilic Compounds. In: Brown, G. H. (Ed) *Advances in Liquid Crystals*, Academic Press, New York/San Francisco/London 1: 1–145.
- Emek, M. (2007). *Faz dönüşümlerinin nematik sıvı kristallerin elektrooptik özelliklerine etkisi*. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Erdik, E. (2007). *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, 5. Basım. Ankara. Gazi Kitabevi, ISBN: 9789757373049, 530 s.
- Eser, H. M. (2006). *Karbon nanotüp-sıvı kristal karışımlarının elektriksel özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü. Gebze.
- Faizi, M. S. H., Dege, N., Haque, A., Kalibabchuk, V. A., Cemberci, M. (2017b). Crystal structure of (E)-2,6-di-tert-butyl-4-[[2-(2,4-dinitrophenyl) hydrazinylidene] methyl} phenol. *Acta Cryst. E*. 73, 96–98.
- Faizi, M. S. H., Cinar, E.B., Aydın, A.S., Agar, E., Dege, N., Mashrai, A. (2020). Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and DFT studies of (E)-2-[[3-chloro-4-methylphenyl) imino] methyl}-4-methylphenol. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*. 76(8) 1320-1324.
- Farrugia, L.J. (1997). ORTEP-3 for WINDOWS-A Version of ORTEP-111 with a graphical user interface (GUI). *J. Appl. Cryst.* 30. 565.

- Farrugia, L.J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.* 32. 837-838.
- Ferringa B. J., Jager W.F., DeLange, B. (1993). Organic materials for reversible optical data storage. *Tetrahedron*. 49(37). 8267-8310.
- Fessenden, R. J. and Fessenden, J. S. (1992). *Organik kimya*, 4. Baskı. Ankara: Güneş Kitabevi (Çeviri Editörü: Uyar, T.).
- Fessenden R. J., Fessenden J. S., Logue M. W. (2001). *Organik Kimya*, 6th ed., Çeviri ed. Prof. Dr. Tahsin Uyar Güneş Kitabevi Ltd. Şti., Ankara, 576.
- Figgemeier, E. and Hiltrop, K. (1999). Quantified chirality molecular similarity and helical twisting power in lyotropic chiral nematic guest/host system. *Liquid Crystal*. 26(9). 1303-1305.
- Filarowski, A. (2005). Intramolecular hydrogen bonding in o-hydroxyaryl Schiff bases. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 18. 686-698.
- Flack M. R., Pyle R. G., Mullen N. M., Lorenzo B., Wu Y. W., R. A., Nusule, B. C. and Reidenberg, M. M. (1993). Oral gossypol in the treatment of metastatic adrenal cancer. *J. Clin. Endocrinol. Metab.* 76. 1019-1024.
- Freedman, H. H. (1961). Intramolecular H bond. I. a spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxy land nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.* 83. 2900-2905.
- Garnovskii, A. D., Nivorozhkin, A. L., Minkin, V. I. (1993). Ligand environment and the structure of Schiff base adducts and tetra coordinated metal chelates. *Coord. Chem. Rev.* 126(1-2). 1-69.
- Gavranic M., Kaitner B., Mestrovic, E. (1996). Intramolecular N-hydrogen bonding, quinoideffect, and partial π -electron delocalization in N-aryl Schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde: the crystal structures of planar N-(α -naphthyl) and N-(β -naphthyl)-2-oxy-1-naphthalimine. *Journal of Chemical Crystallography*. 26. 23-28.
- George, W. O. and McIntyre, P. S. (1987). *Infrared spectroscopy*. John Wiley & Sons Inc.
- Ghanghas, P., Choudhary, A., Kumar, D., Poonia, K. (2021). Coordination metal complexes with Schiff bases: Useful pharmacophores with comprehensive biological applications. *Inorganic Chemistry Communications*. 130. 108710.
- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari F., Gilli G., Zanotti G., Catti M. (1992). *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press Inc., New York, 94, 95, 154, 301-304, 320, 365-369.
- Gilan, I. G. A., Mogham, M., Zakerhamidi, M. S., Moradi, E. (2012). Solvatochromism, tautomerism and dichroism of some azoquinoline dyes in liquids and liquid crystals. *Dyes and Pigments*. 92. 1320-1330.
- Giray, E. S. V. (2019). *NMR Spektroskopisi*. Adana: Çukurova Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı.
- Grabchev, I., Moneva, I., Wolarz, E., Bauman, D. (2003). Fluorescent 3-oxybenzanthrone dyes in liquid crystalline media, *Dyes and Pigments*, 58, 1-6.
- Goodby, J. W., Bruce, D. W., Hird, M., Imrie, C., Neal, M. (2001). An introduction to materials science: molecular topology in liquid crystals. *J Mater Chem*. 11(4):2631–2636.
- Golcu, A., Tumer, M., Demirelli, H., Wheatley, R. A. (2005). Cd (II) and Cu (II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity. *Inorganic chimica acta*. 358(6). 1785-1797.

- Govindaiah, T. N. (2016) Optical studies and order parameter of lyotropic chromonic liquid crystal line phase, *Chem. Phys. An Intern. J*, 1: 1–5.
- Gök, A. U. (1996). *Misellikolesterik fazlarda heliks adım uzunluğunun misel geometrisine bağlılığının polarize mikroskop ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Samsun.
- Gök, A. (2002). *Bir Miselli Nematik Sıvı Kristal Sisteminde Heliks Adım Uzunluğunun Belirlenmesi*. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 6:2, 98-106.
- Gündüz, E., Karapınar, R. (1992). Sıvı Kristaller. *Bilim Teknik Dergisi*.
- Hąc-Wydro, K., Mateja, A., Ożóg, A., Miśkowiec, P. (2017). Influence of metal ions on the aggregation of anionic surfactants. Studies on the interactions between environmental pollutants in aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*. 240, 514–521.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M., Moustakali-Mavridis, I., Mavridis, A. (1978). Crystal and molecular structure of some thermochromic Schiff bases. *Acta Cryst.* B34. 3709-3715.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M., Moustakali-Mavridis, I. (1987). Photochromism and Thermochromism of Schiff bases in the solid state and in rigid glasses. *Tetrahedron*. 43. 1345-1360.
- Hadjoudis, E. and Mavridis, I. M. (2004). Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects. *Chemical Society Reviews*. 33. 579- 588.
- Haliki, E. (2011). *Sodyum dodesil sülfat (SDDS) + oktanol + su üçlü liyotropik sistemindeki faz hallerinin belirlenmesi ve mezofazların fiziksel özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı. İzmir.
- Hayvalı, Z., Hayvalı M., Kılıç, Z., Hökelek, T., Weber, E. (2003). New benzo-15-crown-5ethers featuring salicylic Schiff base substitutions—synthesis, complexes and structural study. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 45. 285–294.
- Hemamalini, M., Kestek, İ., Çınar, E.B., Agar, A.A., Dege, N., Josekavitha, S., Rajakannan, V. (2021). Chemical synthesis, X-ray crystallography, hirshfeld surface analysis, and molecular docking studies of (E)-2-(((3-Bromophenyl) imino) methyl)-5-(diethylamino) phenol Schiff base. *Crystallography Reports*. 66(6). 1023-1030.
- Holmberg, K. (2001). (ed) *Handbook of applied surface and colloid chemistry*. Wiley, London, 299–332.
- Holmes, M. C. and Charvolin, J. (1984). Smectic-nematic transition in a lyotropic liquid crystal. *Journal Physics Chemistry*. 88(4). 810-818
- Horng, M.L. (1992). Ph.D. Thesis. Texas Tech University, USA.
- Hökelek, T., Kılıç Z., Işıklan M., Toy M. (2000). Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part II. Structures of 1-[N-(2-pyridyl) aminomethylidene]-2(1H)-naphthalenone (1) and bis [2-hydroxy-kappa O-N-(2-pyridyl)-1-naphthaldiminato-kappa N]zinc(II) (2). *Journal of Molecular Structure*. 523. 61-69.
- Huque, E. M. (1989). New induced cholesteric micellar liquid crystals. Characterization and pitch determination. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*. 120(5). 393-399.
- Kap, Ö. (2012). *Sodium lauryl sulphate/su/hexanol liyotropik sıvı kristalik sistemin fiziksel özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. İzmir.
- Karaca, E.Ö. (2018). Yeni Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. *Politeknik Dergisi*. 21 (1), 245-249.

- Kaştaş, G., Kaştaş, A., Ersanlı, C. C., Kırca, B. K. (2020). Investigation of the molecular structure of (E)-2-bromo-6-[(4-bromo-2-methylphenylimino)methyl]-4-chlorophenol. *Crystallography Reports*. 65. 463–467.
- Kestek, İ. (2020). *Katyonik ve anyonik çift karakterli molekül içeren liyotropik sıvı kristallere helisinin etkisi*. Yüksek Lisans Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı, Samsun.
- Khouba, Z., Benabdallah, T., Maschke, U. (2009). Spectrophotometric study of liquid crystals containing pentadentate Schiff base type systems, *Physics Procedia*, 1305-1311.
- Kılıç, I., Açar, E., Erşahin, F., Işık, Ş. (2009). 2-[(4-Methoxyphenyl)iminomethyl]-4-nitrophenol. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*. 65(4). o737–o737.
- Kocaokutgen, H. (2012). Organik tepkime mekanizması. 50-53.
- Kogan, V., Lukov, V., Popov, L., Tupolova, Y. P., Kaimakan, E., Knyazeva, T., Maevskii, O. (2008). Transition metal complexes based on 2, 4-dihydroxyisophthalic anhydride and its functionalized derivative. *Russian Journal of General Chemistry*. 78(10). 1929-1934.
- Köksal, H. (1996). *Geçiş metalllerinin naftilsalisilaldiminlerle kompleks bileşiklerinin sentezi, yapı ve spektral özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Şütçü İmam Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş.
- Köysal, O. (2007). *Azo boya ve fullerene (C60) katkılı nematik sıvı kristallerin elektro-optik özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Kuduk-Jaworska, J. (1994). New platinum(II) complexes with Schiff base ligands. *Transition Metal Chemistry*. 19. 296-298.
- Kumar, S., Dhar, D. N., Saxena, P. N. (2009). Applications of metal complexes of Schiff bases-A review. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 68(3). 181-187.
- Kumar M., Raj S., Thapa U, Singh S., Srivastava A. (2021). Investigation the effect of sodium carboxy methyl cellulose as polycounterion on cetirizine hydrochloride–sodium dodecyl sulphate mixed micelle. *Journal of Molecular Liquids*. 322 114973
- Krygowski, T.M., Wozniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejski, W., Grech, E., Szady, A. (1997). Through-resonance assisted ionic hydrogen bonding in 5-nitro-N-salicylideneethylamine. *Journal of Physical Chemistry A*. 101(49), 9399-9404.
- Li, H., Dang, L., Yang, S., Li, J., Wei, H. (2016) The study of phase behavior and rheological properties of lyotropic liquid crystals in the LAS/AES/H₂O system, *Coll. Surf. A* 495: 221–228.
- Liu, J., Wu, B., Zhang, B. and Liu Y. 2006. Synthesis and characterization of metal complexes of Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) and Cd(II) with tetradentate Schiff bases. *Turkish Journal of Chemical*. 30. 41–48.
- Liao, B. ve Li, X. F. (2010). Optical Properties and Structures of the Blend of Cellulose Liquid Crystals. *Acta Chimica Sinica -Chinese Edition*. 68(11). 1119-1122.
- Macho, V., Králík, M., Hudec, J., Cingelova, J. (2004). One stage preparation of Schiff's bases from nitroarenes, aldehydes and carbonmonoxide at presence of water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 209(1-2). 69-73.
- Malmsten, M. (2002). *Surfactants and Polymers in Drug Delivery*. Marcel Dekker Inc. New York.

- Marım, N. (2014). *İmin bileşiklerinin eldesi, yapılarının aydınlatılması ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı. Çorum.
- Masalıcı, Ö. and Kazancı, N. (2009). Compared properties of textures of lyotropic mesophases of binary and ternary systems based on tetradecyltrimethyl ammonium bromide. *Journal of Molecular Structure*. 919(1-3), 1–6.
- Meral, S. (2019). *Benzofenon türevi Schiff bazı ve bakır komplekslerinin liyotropik sıvı kristallere etkisi*. Doktora Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı, Samsun.
- Minoshima, K., Taiji, M., Misuma, K., Kobeyashi, T. (1994). Femtosecond nonlinear optical dynamics of excitons in J aggregate. *Chem. Phys. Lett.* 218(67).
- Muir, W. B., Acharya, P. D., Kennedy D. F. (2012). Metal-free and MRI visible theranostic lyotropic liquid crystal nitroxide based nanoparticles. *Biomaterials*. 33, 2723-2733.
- Müller, G. and Raith, M.(1988). Mikroskopta çalışma yöntemleri. In: Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi.
- Naeimi, H., Rabiei, K., Salimi, F. (2007). Rapid, efficient and facile synthesis and characterization of novel Schiff bases and their complexes with transition metal ions. *Dyes and Pigments*. 75(2). 294-297.
- Nazir, H., Yildiz, M., Yilmaz, H., Tahir, M.N., Ülkü, D. (2000) Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Structure of N-(2-Pyridil)-2-Oxo-1-Naphthylidenemethylamine. *Journal of Molecular Structure*. 524, 241-250.
- Nelson, D. L., White, S. P., Gagne, M. R., (2005). Synthesis and characterization of bifunctional compounds: templates for metal crown ether assemblies. *Organometallics*. 24(22). 5479–5483.
- Nesrullajev, A. (2007). Amphiphilic Systems, *Lyotropic Liquid Crystalline Systems*. Mugla University Press, Mugla.
- Nesrullajev, A. and Altınay, Y. (2018). Morphologic properties, texture transformations and optical refracting properties: Aqueous bicomponent amphiphilic lyotropic systems. *De Gruyter*. 55(3). 176-186.
- Nesrullajev, A. and Altınay, Y. (2020). Lyotropic liquid crystalline hexagonal mesophase. Thermo-morphologic and magneto-morphologic transformations, electrical conductivity and optical refractive properties: Effect of optically active compounds. *Journal of Molecular Liquids*, 300: 112175.
- Neto, A. M. F. and Salinas, S. R. A. (2005). Phase transitions and structural properties, monographs on the physics and chemistry of materials. *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals*. Oxford University Press.
- Neto, F. A. M. and Helene, M. E. M. (1987). Phase diagram of the cholesteric lyotropic mesophase potassium laurate/I-decanol/D₂O/brucine sulfate/ferrofluid, *Journal Physics Chemistry*. 91(1). 1446–1469.
- Nirmal, R., Prakash, C. R., Meenakshi, K., Shanmugapandian, P. (2010). Synthesis and pharmacological evaluation of novel Schiff base analogues of 3-(4-amino) phenylimino) 5-fluoroindolin-2-one. *Journal of Young Pharmacists*. 2: 162-168.
- Ogawa, K. and Harada, J. (2003). *Journal of Molecular Structure*. 647(211).
- Olivero, D., Evangelista, L.R., Barbero, G. (2002). External electric-field effect on nematic anchoring energy. *Physical Review E* 65: 31721.

- Orhan, C. (2022). *Biyolojik aktiviteye sahip sülfâ bileşiklerinin yapılarının DFT metoduyla aydınlatılması, ADME özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Çankırı.
- Ossonicz, P., Janus, E., Schoerder, G., Rozwadowski, Z. (2013). Spectroscopic studies of amino acid ionic ligand-supported Schiff bases. *Molecules*. 18. 4986-5004.
- Othmer, K. (2007). Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley-Interscience Pub., 5. Baskı, 1084s, New York.
- Ozeryanskii, V. A., Pozharskii, A. F., Schilf, W., Kamiński, B., Sawka-Dobrowolska, W., Sobczyk, L. & Grech, E. (2006). *Eur. J. Org. Chem.* pp. 782–790.
- Pajak, J., Maes, G., De Borggraeve, W. M., Boens, N., Filarowski, A. (2007). Matrix-isolation FT-IR and theoretical investigation of the vibrational properties of the sterically hindered ortho-hydroxy acylaromatic Schiff bases. *J. Mol. Struct.* 844–845. 83–93.
- Pal, P., Zeng, H., Durocher, G., Girard, D., Giasson, R., Blanchard, L., Gaboury, L., Villeneuve, L., (1996). Spectroscopic and photophysical properties of some new rhodamine derivatives in cationic, anionic and neutral micelles. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 98, 65-72.
- Pandeya S. N., Sriram D, Nath G, De Clercq. (1999). Synthesis antibacterial antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-(4'-chlorophenyl)thiazol-2-yl]thiosemicarbazide. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 9(1). 25-31
- Park, S., Mathur, V., Planalp, R. P. (1998). Syntheses, solubilities and oxygen absorption properties of newcobalt (II) Schiff-base complexes. *Polyhedron*. 17(2-3). 325-330.
- Pershan, P. S. (1982). Lyotropic liquid crystals. *Physics Today*. 35. 34-39.
- Petek, H., Albayrak, Ç., İskeleli, N. O., Ağar, E., Şenel, İ. (2007). Crystallographic and conformational analyses of zwitterionic form of (E)-2-methoxy-6-[(2-morpholinoethylimino)methyl]phenolate. *J. Chem. Cryst.* 37(4), 285-290.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübke, E., Tsumaki, T. (1933). Tricyclische ortho kondensierte nebenvalenz ringe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 503(1). 84-130.
- Pieroni O., Fissi A. and Popova G. (1998). Photochromic polypeptides. *Prog. Polymer. Sci.* 23(1). 81-123.
- Pizzala, H., Carles, M., Stone, W. E. E., Thevand, A. (2000). Tautomerism in Schiff bases derived from 3-hydroxysalicylaldehyde. Combined X-ray diffraction, solution and solid state NMR study. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*. 2, (5), 935–939.
- Quitevis, E.L., Horng, M. L. (2000). Visible absorption spectroscopy and structure of cyaninedimers in aqueous solution. *J. Chem. Education*. 77(5). 637-637.
- Radley, K. and Saupe, A. (1978). Cholesteric states of micellar solutions. *Molecular Physics*. 35:5, 1405-1412.
- Razakantoanina V., Phung N. K. P., Jaureguiberry G. (2000). Antimalarial activity of new gossy polderivatives. *Parasitol Res.* 86. 665-668.
- Reinitzer, F. (1888). Beiträge zur kenntnisdes cholesterins. *Monatshefte für Chemie*. 9(421–41).
- Rendeci, A. (2002). *Sodium dodecyl sulphate (sds) temelli ikili miselli sistemlerdeki faz hallerinin ve optiksel kırıcılık özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İzmir.

- Rosevear, F. B. (1954). Themicroscopy of the liquid crystalline neat and middle phases of soaps and synthetic detergents. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 31, 628.
- Salama, M. M., Ahmed, S. G., Hassan, S. S. (2017). Synthesis, characterizations, biological, and molecular docking studies of some amino acid Schiff bases with their cobalt(II) complexes. *Advances in Biological Chemistry*, 7, 182-194.
- Salman, S. R., Lindon, J. C., Farrant, R. D., Carpenter, T. A. (1993). Tautomerism in 2-hydroxy-1-naphthaldehyde schiff bases in solution and the solid state investigated using ^{13}C - NMR spectroscopy. *Mag. Res. Chem.* 31. 991.
- Sarı, N., Arslan, S., Loğoğlu, E., Şakıyan, İ. (2003). Antibacterial activites of some new amino acid-Schiff bases. *Gazi University Journal of Science.* 16(2). 283-288.
- Sarkar, M.and Poddar, S. (2000). Studies on the interaction of surfactants with cationic dye by absorption spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* 221, 181-185.
- Saupe, A. (1974). Clasisification and organization of mesomorphous phases formed by non-amphiphilic and amphiphilic compounds. *Liquid Crystals and Plastics Crystals.* 1, 19-47.
- Scherowsky, G. and Chen, X. H. (1994). New Switchable Columnar, *Liq. Cryst.* 17, 6. 803-810.
- Scovill, J. P., Klayman, D. L., Franchino, C. F. (1982). 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents. *Journal of Medicinal Chemistry.* 25(10). 1261-1264.
- Serin, S., Tunçel, M. (2003). *Synt. and React. In Inorg. and Met.-Org. Chem.* 33, No. 6, 985-998.
- Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL-97, Program for the Refinement of the Crystal Structures, Univ. Of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS-97, Program for the Solution of the Crystal Structures, Univ. Of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (2008). A shorthistory of SHELX. *Acta Cryst.* A64, 112–122.
- Shen, D. (2000). *Syntheses and Mesophase Characterizations of Novel Bent-Core Molecules.* PhD Thesis, Martin Luther Universität, Halle (Saale).
- Sıdır, İ., Sıdır, Y. G., Góbi, S., Berber, H., Fausto, R. (2021). Structural relevance of intramolecular h-bonding in ortho-hydroxyaryl Schiff bases: the case of 3-(5-bromo-2-hydroxybenzylideneamino) phenol. *Molecules.* 26(9). 2814.
- Silverstein, R. M. and Bassler, G. C. (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education.* 39(11). 546.
- Singh, S. and Dunmur, D. A. (2002). *Liquid Crystals: Fundamentals*, World Scientific Publishing Company, Singapore, 531p.
- Stegemeyer, H. (1994). *Liquid Crystals.* Steinkopf, 2.
- Stoe & Cie. (2002). X-Area (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04). Stoe&Cie, Darmstadt, Germany.
- Stout, G.D. & Jensen, L.H. (1989). *X-ray Determination*, John Wiley & Sons. Newyork, Chischester, Brisbono.Toronto, Singapare. 453.
- Sturmer, D. W., Heseltire, D. W. (1977). *The Theory of the Photogr. Process*, in: James, T.H.(Ed), 4th. Edn., Machillan, New York.
- Sundaraganesan, N., Meganathan, C., Anand, B., Lapouge, C. (2007). *Spectrochim. Acta* A66, 773.

- Takezoe, H. (2011). *Liquid Crystals*. Springer. 303-330. Berlin.
- Taktak F. F. (2005). *Çeşitli piridin türevli Schiff bazlarının asitlik sabitlerinin ve tautomer dengesinin hesaplanması*. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir.
- Tanak, H., Açar, A., Büyükgüngör, O. (2012). Quantum-chemical, spectroscopic and X-ray diffraction studies of (E)-2-[(2-Bromophenyl)iminomethyl]-4- tri fluoro methoxy phenol. *Spectrochimica Acta Part A*. 87. 15-24. 51
- Tang, K., Yi, J., Huang, K., Zhang, G. (2009). Biphasicrecognition chiral extraction: a novel method for separation of mandelic acid enantiomers. *Chirality*. 21. 390-395.
- Tarhan, T. (2012). *Manyetik nanoparçacıklar içeren kiral reçine ile mandelik asitin rezolüsyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Diyarbakır, 139 s.
- Temel, E., Albayrak, Ç., Büyükgüngör, O., Odabaşoğlu, M. (2006). Zwitterionic (E)-2-hydroxy-6-[(o-tolyliminio)-methyl]phenolate 0.07-hydrate. *Acta Cryst. E*. 62(10), 4484-4486.
- Temple, D., Yevich, J., Covington, R., Hanning, C., Seidehamel, R., Mackey, H., Bartek, M. (1979). Synthesis of 3, 4-dihydro-4-oxothieno [2, 3-d] pyrimidine-2-carboxylates, a newseries of orally active antiallergyagents. *Journal of Medicinal Chemistry*. 22(5). 505-510.
- Terreni, M., Pagani, G., Ubiali, D., Fernández-Lafuente, R., Mateo, C. and Guisán, J.M. (2001). Modulation of penicillin acylase properties via immobilization techniques: one-pot chemoenzymatic synthesis of cephamandole from cephalosporin C. *Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters*. 11. 2429-2432.
- Tümer, M., Köksal, H., S. Ş. (1997). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. 27(1), 59-68.
- Tuna, S. (2010). *Aromatik amin içeren Schiff bazı ligandlarının sentezi, karakterizasyonu ve bazı geçiş metal komplekslerinin incelenmesi*. Doktora Tezi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı. Elazığ.
- Ünver, H. and Yıldız, M. (2010). Tautomerism in Solution and Solid State, Spectroscopic Studies and Crystal Structure of (Z)-1-[(4-amino-2, 3, 5, 6-tetramethylphenylamino) methylene]-1, 8a-dihydronaphthalen-2 (3 H)-one. *Spectroscopy Letters*. 43(2). 114-121.
- Valdes-Aguilera, O., Neckers, D. C. (1989). Rose Bengal Ethyl Ester Aggregation in Aqueous Solution. *J.Phys.Chem*. 92,4286-4289.
- Vlad, A., Avadanei, M., Shova, S., Cazacu, M., Zaltariov, M. F. (2018). Synthesis, structural characterization and properties of some novel siloxane-based bis-Schiff base copper(II),nickel(II) and manganese(II) complexes. *Polyhedron*. 146. 129–135.
- Wang, Y., Yu, Z., Sun, Y., Wang, Y., Lu, L. (2011). Synthesis, vibrational spectral and nonlinear optical studies of N-(4-hydroxy-phenyl)-2- hydroxybenzaldehyde-imine: A combined experimental and theoretical investigation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 79(5). 1475-1482.
- Wieland, M., Seichter, W., Schwarzer, A., Weber, E. (2011). Influence of different aryl substitution on the crystal structures of benzil monohydrazone and dibenzil azine parent compounds. *Struct. Chem*. 22. 1267–1279.
- Woltman, S. J., Jay, G. D., Crawford G. P. (2007). *Liquid Crystals: Frontiers in Biomedical Applications*. World Scientific Publishing Company. Singapore. 493.
- Woo K., Rafol S., Faurie J., P. (1986). Magnetotransport properties of p-type HgTe-CdTe superlattices. *Department of Physics*. Chicago, Illinois 60680.

- Würthner, F., Thalacker, C., Diele, S., Tschierske, C. (2001). Fluorescent J/type aggregates and thermotropic columnar mesophases of perylenebisimide dyes. *Chemistry–A European Journal*. 7(10). 2245-2253.
- Xiao, M. T., Huang, Y. Y., Ye, J., Guo, Y. H. (2008). Study on the kinetic characteristics of the asymmetric production of R-(–)-mandelic acid with 137 immobilized *Saccharomyces cerevisiae* FD11b. *Biochemical Engineering Journal*. 39. 311-318.
- Yao, H., Domoto, K., Isohashi, T., Kimura, K. (2005). In situ detection of birefringent mesoscopic H and J aggregates of thiocarbocyanine dye in solution, *Langmuir*. 21. 1067-1073.
- Yavuz, A. E., Masalci, Ö., Kazancı, N. (2014). Phase diagram of tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB)+water+octanol system with application of mechanical deformation. *Applied Surface Science*. 318, 251–255.
- Yıldırım, T. S. (2019). Salisilaldehit türevinden Schiff bazı ligandının sentezi, karakterizasyonu ve bazı geçiş metal komplekslerinin incelenmesi. *Erzincan Üniversitesi Erzincan Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 12(3). 1329-1340.
- Yıldız, M., Kılıç, Z., Hökelek, T. (1998). Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part I. Structure of 1,8-di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane. *J. Mol. Struct.* 441 (1): 1 – 10.
- Yıldız, M. (2004). Synthesis and spectroscopic studies of some new polyether ligands of the Schiff base type. *Spectrosc. Lett.* 37 (4). 367.
- Yıldız, T. and Kazancı, N. (2008). Investigation of temperature dependence of mesomorphism and refracting index of sodium dodecylsulphate+water+decanol lyotropic system. *Journal of Molecular Structure*. 886(1-3), 158–165.
- Yu, L. J. and Saupe, A. (1980). Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures. *Phys. Rev. Lett.* 45, 1000.
- Zanchetta, G., Nakata, M., Buscaglia, M., Clark, N. A., Bellini, T. (2008). Liquid crystal ordering of DNA and RNA oligomers with partially overlapping sequences.

ÖZGEÇMİŞ

Diğdem TATLIDİL, Samsun Tülay Başaran Anadolu Lisesini bitirdikten sonra Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinden 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılında OMÜ LEE Kimya Tezsiz Yüksek Lisans programını, 2016 yılında OMÜ LEE Kimya Tezli Yüksek Lisans programını bitirdi. 2016 yılında OMÜ LEE Kimya Doktora lisans programına başladı. Mezuniyetinden bu yana Fen Bilgisi öğretmeni olarak görev yapan Diğdem TATLIDİL, iyi derecede İngilizce bilmektedir. Temel ilgi alanları bilim, teknoloji (20/01/2023).

İletişim Bilgileri

ORCID ID : <https://orcid.org/0000-0002-3928-5934>

Yayınlar:

1. Biçer E., **Tatlidil D.** (2014). Voltammetric and spectroscopic analysis of interactions of pyridine mono-carboxylic acid isomers with cysteine at physiological pH. *Russ. J. Electrochem.* 50, 444-452.
2. Biçer E., **Tatlidil D.** (2016). An electrochemical study on interaction of copper ions with three isomers, picolinic, nicotinic and isonicotinic acids at physiological pH. *Russ. J. Electrochem.* 52, 17-26.
3. Sevgi Kansiz, **Diğdem Tatlidil**, Necmi Dege, Feyzi Alkim Aktas, Samir Osman Mohammed Al-Asbahy and Aysen Alaman Agar, (2021). Crystal structure and molecular docking study of (E)-2-[(E)-2-hydroxy-5-methylbenzylidene]-hydrazinylidene}-1,2- diphenylethan-1-one, *Acta Cryst., E.* 77, 658–662.
4. **Diğdem Tatlidil**, Muhammad Asam Raza, Necmi DEGE, Aysen Alaman Agar, Umme Farwa and Ur Rehman (2022). Therapeutical Potential of Imines; Synthesis, Single Crystal Structure, Computational, Molecular Modeling, and ADMET Evaluation, *ACS Omega.* 7, 10568-105.
5. **Tatlidil D.**, Biçer E. (2011). “A voltammetric study on the interaction of nicotinic acid (HNA) with copper ions”. *9th International Electrochemistry Meeting in Turkey, Çeşme- İzmir*, 267.

Kazanılan Ödüller, Teşvikler ve Burslar

1. TÜBİTAK projesi ile 2019 yılında 13.ortaokul öğrencileri araştırma projeleri bölge yarışmasında bölge sergisine katılım hakkı kazanılmıştır.
2. PYO.FEN.1904.21.026 No'lu proje doktora tezi döneminde 2021 yılında verilmiştir.

