

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2015-YL-017**

**UZUN ALKİL GRUBU İÇEREN
BENZOİL-BARBİTÜRİK ASİT TÜREVLERİ VE
BUNLARIN BOR KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

Ceren GÖKCEN KORKUT

**Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU**

AYDIN

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Ceren GÖKCEN KORKUT tarafından hazırlanan “Uzun Alkil Grubu İçeren Benzoil-Barbitürik Asit Türevleri ve Bunların Bor Komplekslerinin Sentezi” başlıklı tez, 09.01.2015 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan	: Prof. Dr. Yüksel Şahin	ADÜ
Üye	: Doç. Dr. Emrah Giziroğlu	ADÜ
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Bülent Kırkan	SDÜ

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans Tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun Sayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Aydın ÜNAY
Enstitü Müdürü

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

.../.../2015

Ceren GÖKCEN KORKUT

ÖZET

UZUN ALKİL GRUBU İÇEREN BENZOİL-BARBİTÜRİK ASİT TÜREVLERİ VE BUNLARIN BOR KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Ceren GÖKCEN KORKUT

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU
2015, 65 sayfa

Barbitürik asit türevleri uzun yıllardır bilenen ve biyolojik aktiviteleri çok fazla olan bileşiklerdir. Barbitürik asit türevleri birçok tıp alanında ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu nedenle oldukça önemli bileşiklerdir. Ancak barbitürik asitin sıvı kristal özellik gösteren türevlerine yönelik çalışmaların az sayıda olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada uzun alkil grubu içeren benzoil-barbitürik asit türevleri ve bunların bor ile yapmış olduğu kompleks bileşikler sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, ^{11}B -NMR, Infrared (FT-IR) ve Kütle spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Ayrıca elde edilen komplekslerin sıvı kristal özellikleri politermik polarizasyon mikroskopu ile araştırılmıştır.

Anahtar sözcükler: Barbitürik Asit, Benzoil Barbitüratlar, Bor Kompleksi, Sıvı Kristaller

ABSTRACT

LONG ALKYL GROUP CONTAINING BENZOYL-BARBITURIC ACID DERIVATIVE AND SYNTHESIS THERE OF BORANE COMPLEX

Ceren GÖKCEN KORKUT

Master of Science (M.Sc), Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Emrah GİZİROĞLU

2015, 65 pages

Barbituric acids have long been known for many years and it has several biological activity. Barbituric acids are used in many areas of medicine and pharmaceutical industry. Surprisingly, there are several study about barbituric acid derivatives in literatures, only few examples deal with liquid crystal properties.

In this study, long alkyl group containing benzoyl-barbituric acid derivatives and their boron complexes are synthesized. Structural characterizations of new compounds were made with ^1H , ^{13}C and ^{11}B NMR, FT-IR and MS spectroscopy. Moreover, liquid crystal properties were examined by polarized optical microscope.

Keywords: Barbituric Acid, Benzoyl Barbiturates, Boron Complex, Liquid Crystals

ÖNSÖZ

Tüm çalışmalarım boyunca sahip olduğum bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmalarım bana yol gösteren, her konuda bana yardımcı olan saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini hiç esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Rukiye GÜMÜŞADA FIRINCI, Arş. Gör. Dr. Erkan FIRINCI ve Arş. Gör. Dr. Hakan Can SÖYLEŞİ hocalarıma içten teşekkür ederim.

Tez çalışmamın yürütülmesinde FEF-14027 no.lu proje ile çalışmamızı destekleyen ADÜ BAP Başkanlığı'na ve ayrıca Kimya Bölümü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yanımda olan laboratuvar arkadaşım Nil ORHAN'a teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimim sırasında desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Hatice ÖDEMİŞ, Hande EKREN ve Ceren ŞEN'e çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benim hep yanımda olan, maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen annem Emine Güler GÖKCEN, babam Arif Ali GÖKCEN ve canım kardeşim Kaan GÖKCEN'e ne kadar teşekkür etsem azdır.

Çalışmalarım boyunca yanımda olup desteğini esirgemeyen, hayatım boyunca hep yanımda olmasını istediğim eşim Doğan KORKUT'a teşekkür ederim.

Ceren GÖKCEN KORKUT

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
TABLolar DİZİNİ	xxi
EKLER DİZİNİ.....	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Sıvı Kristaller	1
1.1.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi ve Gelişimi.....	1
1.1.2. Genel Bilgiler	2
1.1.3. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	3
1.1.3.1. Liyotropik sıvı kristaller.....	3
1.1.3.2. Termotropik sıvı kristaller.....	4
1.2. Barbitürik Asitler	9
1.2.1. Genel Bilgi	9
1.2.2. Barbitürik Asitlerin Özellikleri	10
1.1.3. Barbitürik asitlerin asitliği.....	11
1.2.4. Barbitürik Asitlerin Reaksiyonları	12
2. KAYNAK ÖZETLERİ	17
2.1. Sıvı Kristaller	17
2.2. Barbitürik Asitler	19
2.3. Sıvı Kristal Özellik Gösteren Barbitürik Asit Türevleri	22

3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1. Materyal.....	26
3.2. Yöntem	26
3.2.1. Deneysel Çalışmalar	27
3.2.1.1. 1a-4a Bileşiklerinin Sentez Prosedürü.....	27
3.2.1.2. 1b-4b Bileşiklerinin Sentez Prosedürü	28
4. BULGULAR	29
4.1. 1a Bileşiğinin Bulguları.....	30
4.2. 2a Bileşiğinin Bulguları.....	30
4.3. 3a Bileşiğinin Bulguları.....	30
4.4. 4a Bileşiğinin Bulguları.....	30
4.5. 1b Bileşiğinin Bulguları	31
4.6. 2b Bileşiğinin Bulguları	31
4.7. 3b Bileşiğinin Bulguları	31
4.8. 4b Bileşiğinin Bulguları	31
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	32
KAYNAKLAR.....	37
EKLER DİZİNİ.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	65

SİMGELER DİZİNİ

$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$	Bor Triflorür Dietil Etarat Kompleksi
CH_2Cl_2	Diklorometan
CHCl_3	Kloroform
FT-IR ..	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KI	Potasyum İyodür
K_2CO_3	Potasyum Karbonat
LCD	Liquid Crystal Display
MS	Kütle Spektroskopisi
NMR Spektroskopisi	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
OBV	Oligo Bifenil Vinilen
OPV	Oligo Fenil Vinilen
ppm	Parts per Million
SOCl_2	Tiyonil klorür
THF	Tetrahidrofur

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Kolesterol molekülü.....	1
Şekil 1. 2. Katı, sıvı ve gaz fazlarının genel gösterimi.....	2
Şekil 1. 3. Katı, sıvı kristal ve sıvı fazların gösterimi.....	3
Şekil 1. 4. Liyotropik sıvı kristaller	3
Şekil 1. 5. Kalimatik sıvı kristal fazların genel yapısı	4
Şekil 1. 6. Nematik mesofazın gösterimi.....	5
Şekil 1. 7. Simektik A tabakalarının düzeni.....	6
Şekil 1. 8. Simektik C tabakalarının düzeni.....	7
Şekil 1. 9. Nematik diskotik faz gösterimi	7
Şekil 1. 10. Kolumnar diskotik mesofazların gösterimi	8
Şekil 1. 11. Barbitürik asidin sentezi.....	9
Şekil 1. 12. Barbitürik asit ve enol-keto tautomerisi.....	10
Şekil 1. 13. Barbitürik asidin keto rezonansı.....	11
Şekil 1. 14. Barbitürik asidin enol rezonansı.....	11
Şekil 1. 15. Barbitürik asidin C-5 pozisyonundaki hidrojen atomu kopunca oluşan kararlı anyon ve rezonans yapısı.....	12
Şekil 1. 16. Barbitürik asidin C-5 pozisyonundaki ikinci hidrojen atomu kopunca oluşan kararsız anyon ve rezonans yapısı.....	12
Şekil 1. 17. Barbitürik asidin nitrolama reaksiyonu.....	13
Şekil 1. 18. 5-(Arilazo)barbitürik asidin oluşum reaksiyonu.....	13
Şekil 1. 19. Barbitürik asit ve türevlerinin aromatik ve heteroaromatik aldehitlerle tepkimesi	14
Şekil 1. 20. Ditioksiheksilylide barbitürik asidin oluşum reaksiyonu.....	15
Şekil 1.21. 5-Diaminometilylide barbitürik asidin oluşum reaksiyonu.....	15
Şekil 1.22. 5-Diaminometilyliden barbitürik asidin oluşum reaksiyonu.....	15
Şekil 1.23. 5-İzobütülden-1,3- Dimetilbarbitürik asit sentezi.....	16

Şekil 2.1. OPV bileşiğinin sentez tepkimesi.....	17
Şekil 2.2. OBV bileşiğinin sentez tepkimesi.....	18
Şekil 2.3. Pirazabol yapısı içeren sıvı kristaller.....	18
Şekil 2.4. Kolesteril p-(w-bromoalkiloksi)benzoat molekülünün yapısı.....	19
Şekil 2.5. Dimerik kolesteril p-(w-bromoalkiloksi)benzoat molekülünün yapısı.....	19
Şekil 2.6. Mono ve di-C-alkilatbarbitürik asit sentez tepkimesi	20
Şekil 2.7. 5-Asetilbarbitürik asit sentez tepkimesi.....	20
Şekil 2.8. 5-Benzilbarbitürik asit sentez tepkimesi.....	20
Şekil 2.9. 5-Alkilbarbitürik asit sentez tepkimesi.....	21
Şekil 2.10. 5-Benzoilbarbitürik asit türevlerinin sentez tepkimesi.....	21
Şekil 2.11. 5-Benzoilbarbitürik asidin fenilhidrazon türevlerinin sentez tepkimesi ve rezonans yapısı.....	22
Şekil 2.12. Sıvı kristal özellik gösteren barbitürik asit ligantının sentezi.....	23
Şekil 2.13. Sıvı kristal özellik gösteren barbitürik asit metal kompleksi.....	23
Şekil 2.14. Barbitürik asit içeren kolesterik sıvı kristal molekül.....	24
Şekil 2.15. 1,3-Dimetil-5-(3,4,5-tris(alkoksi)benzoil) barbitürik asit türevlerinin sentezi.....	24
Şekil 2.16. 1,3-Dimetil-5-(3,4,5-tris(alkoksi)benzoil) barbitürik asit türevlerinin diflorobor komplekslerinin sentezi.....	25
Şekil 3.1. 5-(4-Alkoksibenzoil)-1,3-dimetilbarbitürik asidin türevlerinin sentezi.....	27
Şekil 3.2. 5-(4-Alkoksibenzoil)-1,3-dimetilbarbitürik asidin türevlerinin diflorobor komplekslerinin sentezi.....	28
Şekil 5.1. Uzun zincir içeren etilbenzoat türevleri.....	32
Şekil 5.2. Uzun zincir içeren benzoilklorür türevleri.....	32
Şekil 5.3. 1,3-Dimetilbarbitürik asit ile piridinin tepkimesi ve oluşan barbitürik asit anyonunun rezonansı	33

Şekil 5.4. 1,3-Dimetilbarbitürük asit ile benzoilklorür türevlerinin sentez tepkimesi.....	34
Şekil 5.5. Benzoilbarbitürük asidin rezonans yapısı.....	34

TABLolar DİZİNİ

Tablo 4.1. Kodlamalar ve bileşiklerin adlandırılması.....	29
---	----

EKLER DİZİNİ

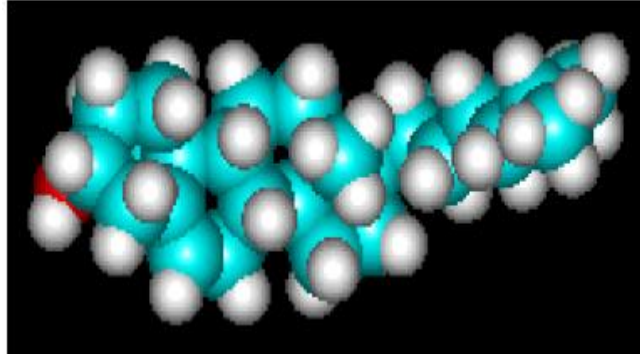
Ek-1. 1a'nın ^1H -NMR spektrumu	42
Ek-2. 1a'nın ^{13}C -NMR spektrumu	43
Ek-3. 2a'nın ^1H -NMR spektrumu	44
Ek-4. 2a'nın ^{13}C -NMR spektrumu	45
Ek-5. 3a'nın ^1H -NMR spektrumu	46
Ek-6. 3a'nın ^{13}C -NMR spektrumu	47
Ek-7. 4a'nın ^1H -NMR spektrumu	48
Ek-8. 4a'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	49
Ek-9. 1b'nin ^1H -NMR spektrumu	50
Ek-10. 1b'nin ^{13}C -NMR spektrumu	51
Ek-11. 2b'nin ^1H -NMR spektrumu	52
Ek-12. 2b'nin ^{13}C -NMR spektrumu	53
Ek-13. 3b'nin ^1H -NMR spektrumu	54
Ek-14. 3b'nin ^{13}C -NMR spektrumu	55
Ek-15. 4b'nin ^1H -NMR spektrumu	56
Ek-16. 4b'nin ^{13}C -NMR spektrumu	57
Ek-17. 1b'nin ^{11}B -NMR spektrumu	58
Ek-18. 2b'nin ^{11}B -NMR spektrumu	59
Ek-19. 3b'nin ^{11}B -NMR spektrumu	60
Ek-20. 4b'nin ^{11}B -NMR spektrumu	61
Ek-21. 4b'nin MS spektrumu.....	62

1. GİRİŞ

1.1. Sıvı Kristaller

1.1.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi ve Gelişimi

Sıvı kristaller ilk olarak 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer tarafından keşfedilmiştir. Reinitzer, bitkilerdeki kolesterolün biyolojik işlevini incelerken, kolesteril benzoat adlı bileşiğin iki farklı erime noktası olduğunu gözlemlemiştir. Ancak bu gözlem sonucunda sıvı kristalik fazı gözlemlemiş olmasına rağmen, bunun yeni bir faz olabileceğini düşünememiştir. Reinitzer'in yaptığı bu çalışmada, kolesteril benzoat atmosferik basınçta 145,5°C ye ısıtıldığında bulanık bir sıvıya dönüşürken, sıcaklığın 178,5°C ye getirildiğinde ise bulanıklık ortadan kalkarak berrak sıvı bir sıvıya dönüştüğü gözlemlenmiştir (Reinitzer, 1888).



Şekil 1.1.Kolesterol molekülü

Daha sonra Friedrich Reinitzer, üzerlerine çalışma yaptığı bileşiklerin yapılarının daha iyi aydınlatılması için bu bileşikleri kristal optiği konusunda uzman olan Alman fizikçi Otto Lehmann'a göndermiştir. 1877'de polarizasyon mikroskopunu keşfeden Lehmann bu maddelerin sıcaklık etkisiyle faz geçişlerini incelemiştir ve hem sıvı hem de katı özelliği gösteren bu yeni ara faza "sıvı kristal" adını vermiştir (Coşkun, 2006).

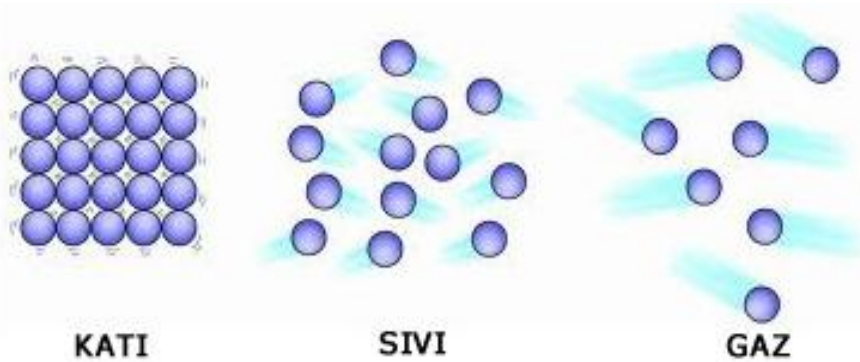
Sıvı kristaller, gerçek katılar ile gerçek sıvılar arasındaki hali tanımlamak için kullanılır. Ayrıca bu hali tarif etmek için "mesofaz" ve "mesomorfik hal" terimlerinde kullanılmaktadır.

Sıvı kristal çalışmaları ile tanınan ve bu alan geniş katkı sağlayan diğer bir bilim adamıda George Friedel'dir. Friedel, yirminci yüzyılın başlarında sıvı kristaller üzerine birçok çalışmalar yapmıştır ve sıvı kristallerin elektrik alan içindeki yönelimini açıklayan ilk bilim adamı olmuştur. 1922 yılında moleküllerin yönelimsel düzenine göre sıvı kristalleri sınıflandırmış ve bu sayede sıvı kristaller üzerine yapılan çalışmaların ciddi şekilde artmasına sebep olmuştur (Elmalı, 2006).

1970'lerden bu yana sıvı kristaller LCD (Liquid Crystal Display) olarak teknolojide birçok alanda kullanıldığı görülmektedir. Günümüzde de sıvı kristaller büyük ilgi gören bir araştırma konusu halini almıştır. İlk olarak endüstriyel kullanımlarının belirlenmesinden bu yana pek çok yeni sıvı kristal özellik gösteren molekül sentezlenmiş ve sentezlenmeye devam etmektedir (Orhan, 2013).

1.1.2. Genel Bilgiler

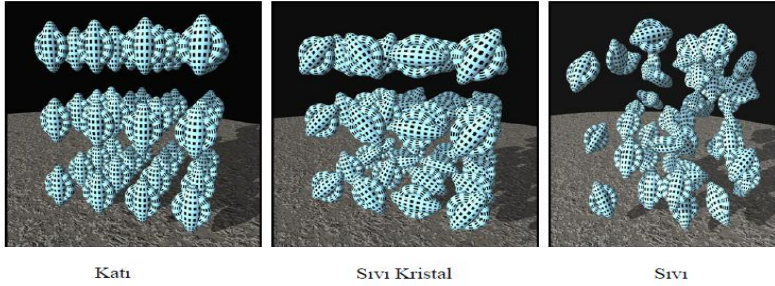
Maddenin katı, sıvı ve gaz olmak üzere 3 fazı vardır. Bu 3 fazın her birinde moleküller farklı birer düzene sahiptir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Katı, sıvı ve gaz fazlarının genel gösterimi

Katı bir madde ısıtıldığında genellikle belirli bir sıcaklıkta sıvı hale geçer. Ancak katı ve sıvı hal arasında direkt sıvı faza geçmeyen maddeler vardır. Bu tür maddeler *sıvı kristal* olarak tanımlanırken, oluşan bu ara faz hem sıvı fazın hemde katı fazın özelliğini taşımaktadır (Şekil 1.3). Katı haldeki moleküller uzun pozisyonel ve yönelimsel düzenlenmeye sahiptirler. Sıvı haldeki moleküller ise kısa düzenlenmelere ve hareketliliğe sahiptirler. Sıvı kristal

haldeki moleküller ise katı haldeki bazı düzenlenmeleri ve sıvı haldeki bazı hareketliliklerini kaybederler (Collings, 2004).



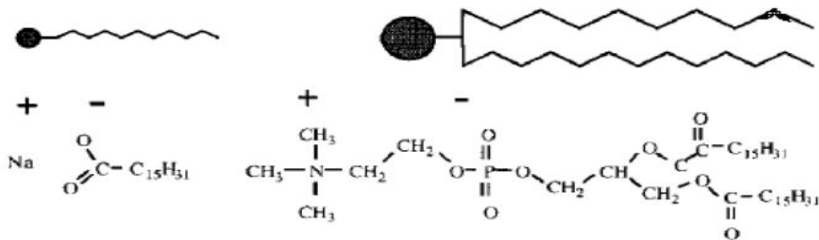
Şekil 1.3. Katı, sıvı kristal ve sıvı fazların gösterimi

1.1.3. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristal maddeler oldukça farklı yapılardan meydana gelmişlerdir. Bu yapılar **Liyotropik** ve **termotropik** olmak üzere genellikle ikiye ayrılabilir. Sıvı kristal katı fazdan sıvı faza geçiş sıcaklığın etkisiyle oluşuyorsa **termotropik**, çözücü etkisiyle gerçekleşiyorsa **liyotropik** olarak adlandırılırlar (Donino vd., 2003).

1.1.3.1. Liyotropik sıvı kristaller

Liyotropik sıvı kristallerin düzenlenmesi çözücü tarafından sağlanır. Genellikle liyotropik sıvı kristaller birden fazla organik bileşiğin çeşitli konsantrasyonlarda karışmasıyla elde edilmiştir. Bunların en iyi bilinen örnekler sabun ve fosfolipitlerdir. Sabunda ve fosfolipitlerde olduğu gibi liyotropik sıvı kristal moleküllerde liyofilik (çözücü ile etkileşime girmeye istekli) ve liyofobik (çözücü ile etkileşime girmeye istekli olmayan) kısımlar bulunmaktadır (Coşkun, 2006).



Şekil 1.4. Liyotropik sıvı kristaller

Canlı hücrelerde özellikle hücre zarındaki lipitlerin liyotropik yapıda olduğu gözlenmiştir. Bu yüzden liyotropik sıvı kristaller canlı sistemlerinde önemli bir yere sahiptir.

1.1.3.2. Termotropik sıvı kristaller

Kristal yapının ısıtılmasıyla izotropik sıvıya doğru olan geçişte birkaç ara faz oluşuyorsa bu tür sıvı kristallere **termotropik sıvı kristaller** denir. Bu ara fazın oluşmasının ana sebebi sıcaklıktır. Sıcaklığın artması sonucu izotropik sıvının sıcaklığının düşmesiyle oluşan termodinamik olarak kararlı mesofazlara **enansiyotropik fazlar** denir. Sadece izotropik sıvının soğutulmasıyla oluşan termodinamik olarak kararsız mesofazlara ise **monotropik fazlar** denir (Donino vd., 2003).

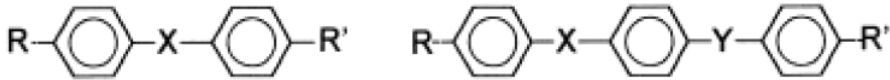
Termotropik sıvı kristaller geometrik şekillerine göre ikiye ayrılırlar.

1. Kalimatik (çubuksu) sıvı kristaller

2. Diskotik (disk şeklinde) sıvı kristaller

Kalimatik Sıvı Kristaller

Kalimatik sıvı kristaller en geniş inceleme alanına sahip sıvı kristallerdir. Kalimatik sıvı kristaller ilk keşfedilen ve ticari özelliğinden dolayı en çok incelenen gruptur. Moleküller çubuksu yapıya sahiptirler. Kalimatik sıvı kristal fazlar Şekil 1.5 teki şemada gösterilmiştir.



X, Y: Bağlantı grupları

R, R': Esnek yan zincirler

Şekil 1.5. Kalimatik sıvı kristal fazların genel yapısı

Şekil 1.5 teki şemada ifade edilen R grupları; esneklik sağlayan alkil gruplarını (C_nH_{2n+1}), alkenil gruplarını (C_nH_{2n-1}), alkeniloksi gruplarını (OC_nH_{2n-1}) ve

alkiloksi gruplarını (OC_nH_{2n+1}) ifade etmektedir. Sıvı kristal oluşumunda ve faz geçişlerinde bu yan zincirlerin uzunluğunda önemlidir. Bileşiklerdeki “n” sayısı küçük ise sıvı kristal faz gözlenmez. “n” sayısı arttıkça monotropik sıvı kristal faz gözlenirken, “n” sayısının yeterince artmasıyla enansiyotropik nematik faz ve ardından simektik mesofaz gözlenir (Collings ve Hird, 2001).

Şekil 1.5 teki şemada ifade edilen R' grupları; Alkil, alkiloksi, nitro, izosiyonat, siyano, sülfid ve halojenlerden biri olabilir. Yan gruplardan birinin kiral merkez ile yer değiştirmesiyle, kiral nematik ve simektik mesofaz oluşabilir. Bu da sıvı kristal bileşiğin fiziksel özelliklerini değiştirmesine neden olur (Vural, 2007).

Aromatik çekirdeklerde genellikle fenil, sikloheksan, doymamış bifeniller, terfenil tercih edilmektedir. Uzun çekirdek yapısı erime sıcaklığının yükselmesine neden olur (Vural, 2007).

Bağlantı grupları olarak genellikle, doymamış gruplar (C_2H_4 gibi), esterler, ikili veya üçlü bağ içeren doymamış gruplar tercih edilir. Bu gruplar faz geçişlerini ve fiziksel özellikleri etkilediği için önemlidirler (Vural, 2007).

Kalimatik sıvı kristaller **nematik** ve **simektik** mesofazlar olarak ikiye ayrılır.

Nematik Mesofaz: Yunancada nematos (iplik) kelimesinden türetilmiştir. Nematik fazda moleküller konumsal olarak bir düzene sahip değillerken, belli bir yönelimsel düzene sahiptirler. En akışkan mesofaz olup bu yüzden izotropik faza çok benzemektedir (Collings ve Hird, 2001).



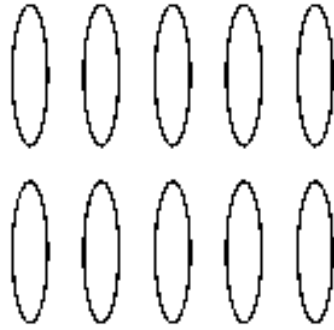
Şekil 1.6. Nematik mesofazın gösterimi

Simektik Mesofaz: Yunancada smetos (sabun) kelimesinden türemiştir. Simektik fazda moleküller yönelimsel düzene sahipken genellikle konumsal

olarak da bir düzene sahiptirler. Nematik mesofaza göre daha düzenli bir mesofaz yapısıdır. Düzenin fazla olması simektik durumun nematiğe göre daha fazla katıya benzediği anlamına gelir (Collings ve Hird, 2001).

Simektik fazlarda kendi içlerinde simektik A, simektik B ve simektik C olarak sınıflandırılmışlardır.

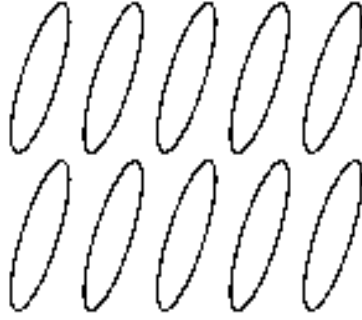
Simektik A: Moleküller simektik düzlem içerisinde dikey yönelmişlerdir ve tabakaların içinde belirli bir konumsal düzen yoktur (Vural, 2007).



Şekil 1.7. Simektik A tabakalarının düzeni

Simektik B: Moleküller simektik düzlem içerisinde dikey yönelmişlerdir ve tabakaların içinde hegzagonal şekilde yerleşmiştir (Vural, 2007).

Simektik C: Moleküller simektik düzlem içerisinde dikey yönelmişlerdir ve moleküller tabakalar arasında eğimli yönelirler (Vural, 2007).



Şekil1.8. Simektik C tabakalarının düzeni

Diskotik Sıvı Kristaller

Mezogenik yapının ikinci tipi olan disk şeklindeki moleküller 1977 yılında Chandrasekhar tarafından sentezlenmiştir. Moleküllerin düzenli ya da düzensiz olarak üst üste dizilmesiyle oluşan sıvı kristallerdir. Bu sıvı kristallerde moleküller sert, düz çekirdek ünitesi ve çekirdeği çevrelemiş esnek yan zincirlerden oluşurken, genellikle çekirdek ünitesi aromatiktir.

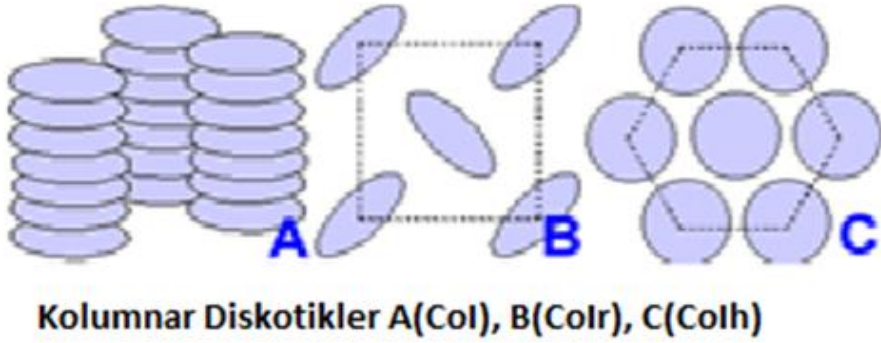
Nematik ve kolumnar mesofazlar diskotik mesofazların yaygın olarak bilinen tipleridir.

Nematik diskotik mesofazlar yönelme bakımından kalamitik mesogenlerle benzerlik gösterirler. Konumsal düzen yoktur. Moleküller aynı yöne doğru yönelmişlerdir.



Şekil 1.9. Nematik diskotik faz gösterimi

Kolumnar diskotik mesofazlar diskotik moleküllerin birbiri üzerine dizilerek kolon şeklini almalarıyla meydana gelirler. Kolonlar farklı şekillerde düzenlenerek farklı geometriler oluşturabilirler. Bu mesofazlar nematik diskotik mesofazlardan daha fazla düzenlidirler. Kolumnar diskotik mesofazlar kolon düzenlenmelerine göre kolumnar dikdörtgen (Colr) ve kolumnar hekzagonal (Colh) gibi türleri vardır (Coşkun, 2006). Bu durum şekil 1.10. 'da gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Kolumnar diskotik mesofazların gösterimi

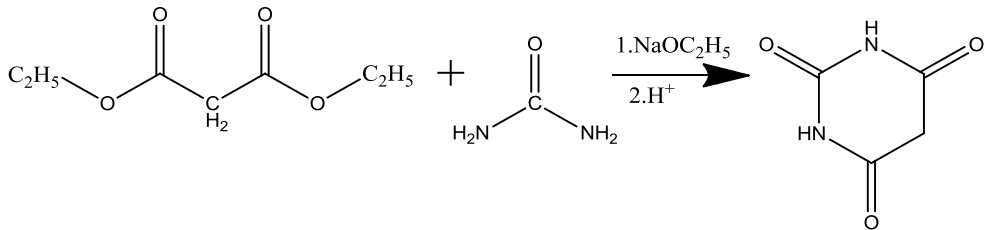
1.2. Barbitürük Asitler

1.2.1. Genel Bilgi

Barbitürük asitler ilk kez dietil malonat ve ürenin bazik ortamda kondenzasyonu ile 1864 yılında Adolf Von Bayer tarafından sentezlenmiştir (Kırkan, 2005).

Barbitürük ve üre kelimelerinin birleşmesiyle oluşan barbitürat aynı zamanda bir bayan adıdır. Günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır (Westhorpe ve Ball, 2002). Sonraki yıllarda Adolf von Bayer, Organik Kimya alanını da yapmış olduğu bu çalışmayla Nobel ödülü almıştır (Westhorpe ve Ball, 2002).

Reaksiyon yöntemine bakıldığında süstitüe malonik ester ile üre bir alkoksit varlığında bir süre ısıtılarak barbitürük asit elde edilmektedir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Barbitürük asidin sentezi

Barbitürük asit ve türevlerinin yapısı incelendiğinde 2, 4 ve 6 konumunda üç tane karbonil grubu bulundurmaktadır. 1, 3 ve 5 konumlarında da hidrojen atomu bulunmaktadır. Yapısında bulunan üç karbonil kökü nedeniyle keton yapısına sahiptir ve adlandırılırken üç adet keton anlamına gelen trion ekini almaktadırlar. Sistemik olarak pirimidin-2,4,6- (1H,3H,5H)-trion olarak isimlendirilmektedir. IUPAC tarafından ise kısaca barbitürük asit olarak isimlendirilmektedir (Akıncı, 2005).

Barbitürük asit sentezi yapılmasına rağmen uzun yıllar pek ilgi görmemiştir. Alman Kimyacı Hermann Emil Fischer 1882 yılında 5,5 dietil barbitürük asidi (veronal) sentezlemiştir. Bu bileşiğin sakinleştirici özelliği olduğu tespit edilmiş ve uzun yıllar sakinleştirici olarak kullanılmıştır. Barbitüratlar ayrıca anti-tümör (Dhorajiya vd.) olarak da kullanılmaktadır. Tıpta hiptonik, yatıştırıcı,

antikonvulsant ve anestezik olarak barbiturat türevleri kullanılmıştır (Westhorpe ve Ball, 2002).

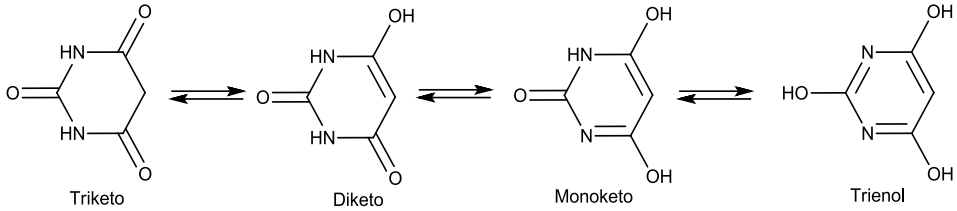
Tıbbi amaçla ilk olarak kullanılan barbitürik asit türevi Veronal (5,5-dietilbarbitürik asit) dır. Ayrıca sekonal (5-allil-5-(1-metilbütül)-barbitürik asit) ve fenobarbital (5-etil-5-fenilbarbitürik asit) de tıp alanında kullanılmaktadır. Barbitürik asit türevleri bağımlılık yapmakta ve aşırı alındığında ölüme yol açabilmektedirler (Akıncı, 2005).

1.2.2. Barbitürik Asitlerin Özellikleri

Barbitürik asitin erime noktası 252-253° C 'dir ve beyaz kristal yapılu bir bileşiktir (Giziroğlu, 2004).

Barbitürik asit, pKa sı 4.06 olan kuvvetli bir asittir ve su ve metanol gibi çözücülerde kısmen çözülerek asidik özelliğini devam ettirebilir (Jursic, 2001).

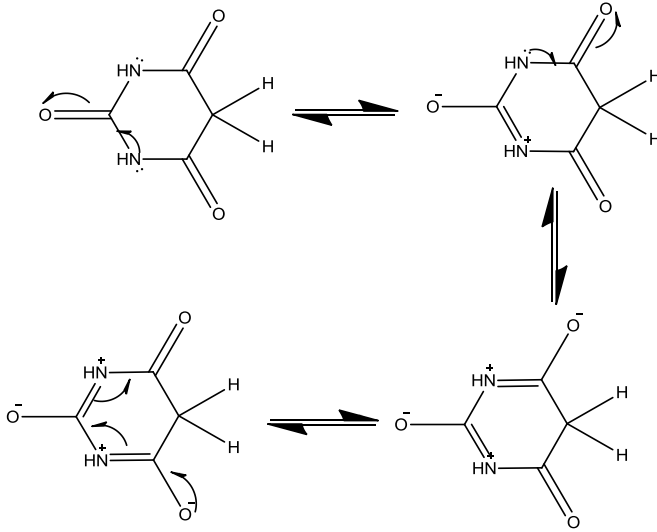
Yapılan çalışmalarda barbitürik asitlerin olası tautomerlerinin belirlenmesinde en önemli faktörün pH olduğu belirtilmiştir. Ortam koşullarına bağlı olarak barbitürik asitler, triketo, diketo, monoketo ve trienol yapıda bulunabilirler (Şekil 1.12) (Tüzün, 1996) (Kazar, 2013).



Şekil 1.12. Barbitürik asit ve enol-keto tautomerisi

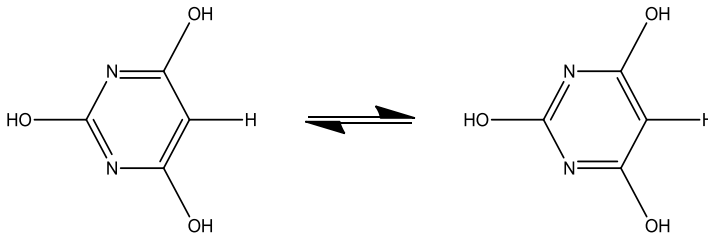
Ortamın pH sının artmasıyla barbitürik asitler keto yapısını tercih ederlerken, ortam pHsının azalmasıyla enol yapısını tercih etmektedirler (Şekil 1.13) (Şekil 1.14) (Orhan, 2013).

Keto yapısı;



Şekil 1.11. Barbitürük asidin keto rezonansı

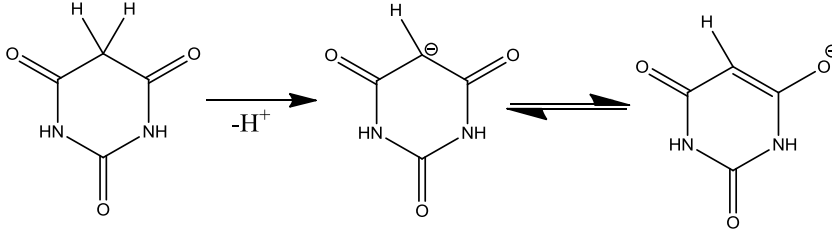
Enol yapısı;



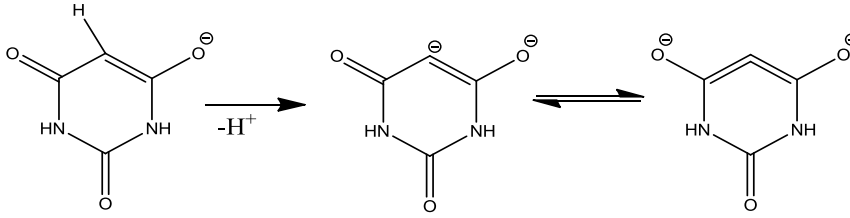
Şekil 1.14. Barbitürük asidin enol rezonansı

1.1.3. Barbitürük Asitlerin Asitliği

Barbitürük asit türevleri β -dikarbonil bileşikleri sınıfında yer almaktadır. Karbonil bileşikleri karbonil grubuna bağlı karbon atomlarındaki hidrojen atomlarından dolayı güçlü asit özellik gösterirler ve genellikle α -hidrojenler olarak adlandırılır. Bir karbonil grubu bir α -proton kaybederse, oluşan anyon rezonanstandır dolayı kararlıdır (Akıncı, 2005). 5 pozisyonundaki diğer protonun da kopmasıyla oluşan anyon kararlı değildir. Bu nedenle ikinci hidrojen atomunun asitliği düşüktür (Orhan, 2013)(Şekil 1.15)(Şekil 1.16).



Şekil 1.15. Barbitürük asidin C-5 pozisyonundaki hidrojen atomu kopunca oluşan kararlı anyon ve rezonans yapısı

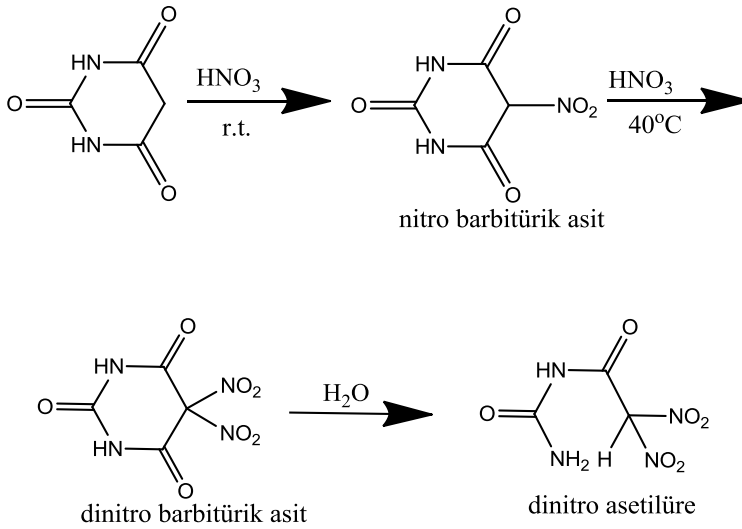


Şekil 1.16. Barbitürük asidin C-5 pozisyonundaki ikinci hidrojen atomu kopunca oluşan kararsız anyon ve rezonans yapısı

Asitlik sabiti pKa'sı barbitürük asidin 4.06, 1,3-Dimetilbarbitürük asidin ise 4.68'dir (Keller ve Dziadecka, 2011).

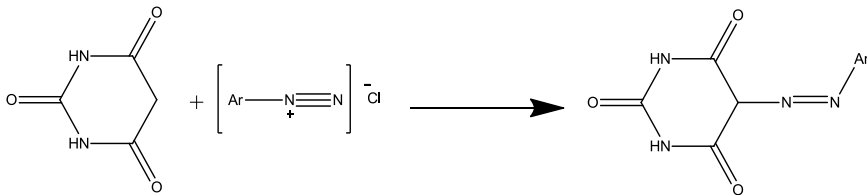
1.2.4. Barbitürük Asitlerin Reaksiyonları

Barbitürük asitlerin oda sıcaklığında dumanlı nitrik asitle muamele edilmesiyle 5 pozisyonundaki karbon atomu nitrolanır. Reaksiyon sıcaklığı 40°C ye çıkarıldığında ikinci nitrolama gerçekleşir, böylece 5,5-Dinitrobarbitürük asit oluşur. Su ile oda sıcaklığında hidroliz olarak karbondioksit ayrılması sonucu dinitroasetilüre oluşur. Buda oluşan dinitro ürününün nükleofillere karşı hassas olduğunun bir göstergesidir (Şekil 1.17) (Langet vd. 2000).



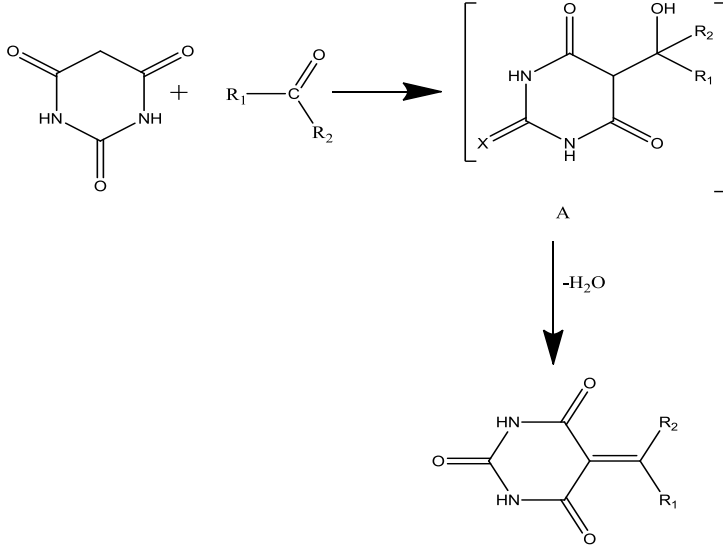
Şekil 1.17. Barbitürük asidin nitrolama reaksiyonu

Barbitürük asit ve türevleri kenetleme reaksiyonu vermektedirler. Barbitürük asitteki aktif olan metilen grubuna kararsız yapıdaki diazonyum klorür tuzlarının kenetlenmesiyle 5-(Arilazo)barbitürük asit oluşur (Masoud vd., 1986). Oluşan bu ürün ve türevleri boyar madde ve spektrofotometrik analiz reaktifi olarak kullanılabilir (Amin ve Mohammed, 2001; Song vd, 2004).



Şekil 1.18. 5-(Arilazo)barbitürük asidin oluşum reaksiyonu

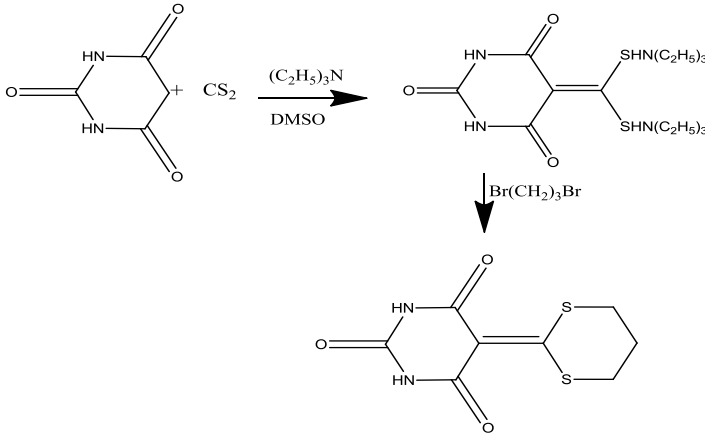
Barbitürük asit aromatik aldehitlerle veya heteroaromatik aldehitlerle 5-Arilmetilen barbitürük asit veya 5-Heterometilen barbitürük asit oluşturur. Barbitürük asitlerin karbonil bileşikleriyle vermiş olduğu reaksiyonlar en önemli reaksiyonlarındandır. Tepkimeler yüksek verimle gerçekleşmektedir (Giziroğlu, 2004).



Şekil 1.19. Barbitürik asit ve türevlerinin aromatik ve heteroaromatik aldehitlerle tepkimesi

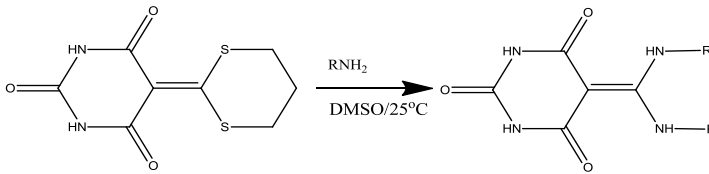
Reaksiyonda ara ürün olarak gösterilen A bileşiği (α -hidroksimetil türevi) bazı çalışmalarda izole edilmiştir (Moskvin vd., 2002). Bu tür reaksiyonlara “Knoevenagel kondenzasyonu” denir.

Knoevenagel kondenzasyonuna benzer diğer bir reaksiyonu ise karbondisülfürle ve karbodiimidlerle olan reaksiyonudur. Reaksiyon sonucunda elde edilen Bishidrotiyolidene Barbitürik asidin sodyum tuzunu 1,3 dibrom propan ile reaksiyona sokmuşlardır. Ürün olarak verimi düşük olan ditioksikloheksilylde barbitürik asidi elde etmişlerdir (Kırkan, 2005). Daha sonraki yıllarda Huang ve Chen (1986) çözücüde ve katalizörde yapmış oldukları bazı değişiklikler ile ditioksikloheksilylde barbitürik asidi daha yüksek verimle elde etmişlerdir (Şekil 1.20).



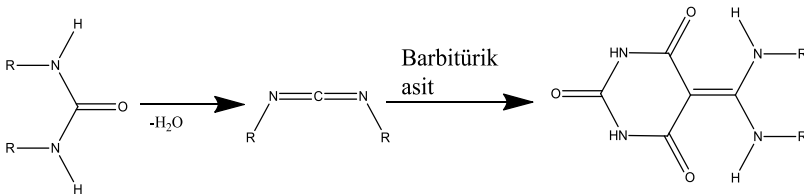
Şekil 1.20. Ditioksiheksilylide barbitürük asidin oluşum reaksiyonu

Yaptıkları çalışmalarda Huang ve Chen (1986) ve Figueroa-Villar vd. (2001) ditioksiheksilylide barbitürük asit ile primer aminlerin tepkimeleri sonucunda 5-Diaminometilylide barbitürük asit türevleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.21).



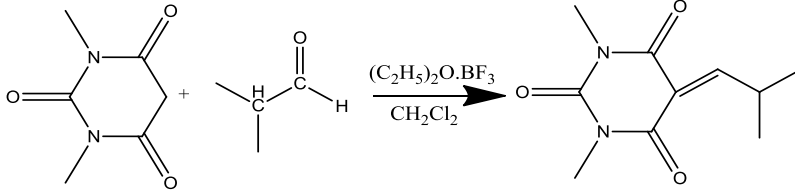
Şekil 1.21. 5-Diaminometilylide barbitürük asidin oluşum reaksiyonu

Üreden su çekilmesiyle elde edilen karbondiimittler dietil malonat ile yüksek sıcaklıklarda bir kondenzasyon ürünü verirler (Jursic vd. 2003). Bu yüzden barbitürük asit ile karbondiimittin tepkimeye girmesiyle 5-Diaminometilyliden barbitürük asiti elde etmişlerdir (Şekil 1.22).



Şekil 1.22. 5-Diaminometilyliden barbitürük asidin oluşum reaksiyonu

1,3-Dimetilbarbitürük asitin izobütiraldehit ile bor triflor eterat varlığında oda sıcaklığında diklormetan içerisinde tepkime gerçekleşmiştir. Ürün olarak, 5-İzobütülden-1,3-Dimetilbarbitürük asit % 95 verimle sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada izobütiraldehitten başka bir aldehit kullanılmamıştır (Şekil 1.23) (Bolte, 1982).



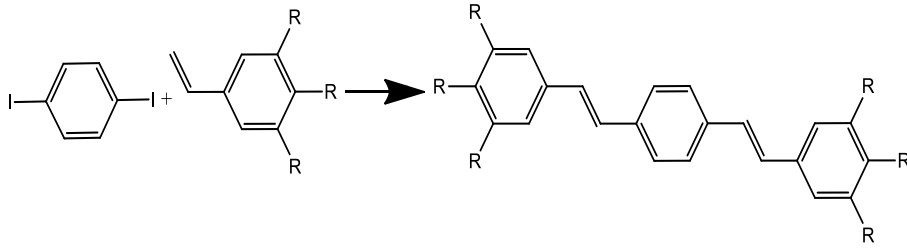
Şekil 1.23. 5-İzobütülden-1,3- dimetilbarbitürük asit sentezi

2. KAYNAK ÖZETLERİ

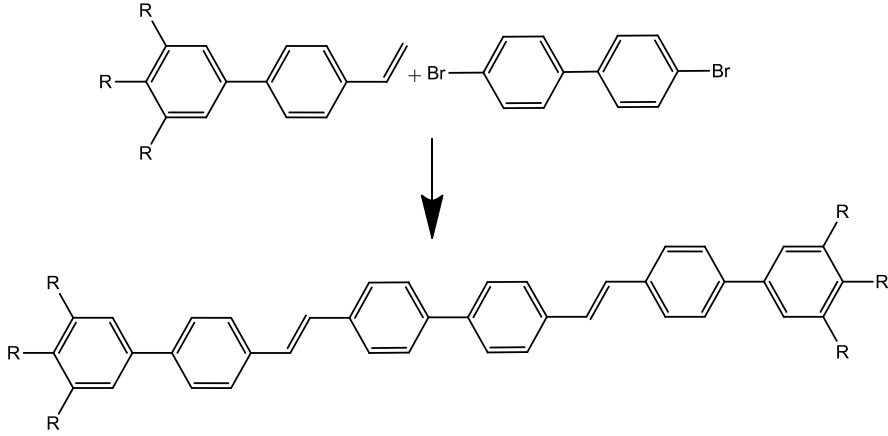
2.1. Sıvı Kristaller

Sıvı kristaller yaklaşık olarak yüzyıl önce keşfedilmiştir. Buna rağmen, günümüzde özellikle elektronik alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle tekniğin ve teknolojinin hızlı gelişmesiyle endüstrinin çeşitli alanlarındaki yoğun şekilde uygulamaları ve kullanımları 1970 li yıllardan sonra başlamıştır. Sıvı kristaller temel olarak mikroelettronik, optoelettronik, bilgi kaydetme ve okuma sistemlerinde, termografide ve tıpta kullanılmaktadırlar. Minimum enerjiyle dışarıdan gelen uyarıcılara (magnetik, elektrik, kimyasal veya mekaniksel) karşılık veren yüksek polariteye sahip moleküllerin düzenlenmesiyle oluşan sıvı kristal fazları belirlemek için oldukça fazla çalışmalar yapılmaktadır. Sıvı kristal moleküller LCD ekranların yapımında kullanılmaktadır. LCD ekranlar genellikle yüksek içerikli, düşük güç, düz panel ekranlar olarak bilinmektedirler. Farklı şekillerde sıvı kristaller sentezlenebilir (Goodby vd. 2001).

Lincker vd. (2005)'te yaptıkları çalışmada, Heck reaksiyonu ile oligo bifenilen vinilen (OBV) ve oligo fenil vinilen (OPV) bileşiklerini sentezlemişlerdir. Elde edilen bileşikler floresans özellik göstermektedir. OBV bileşiği de aynı zamanda sıvı kristal özellikte göstermiştir.

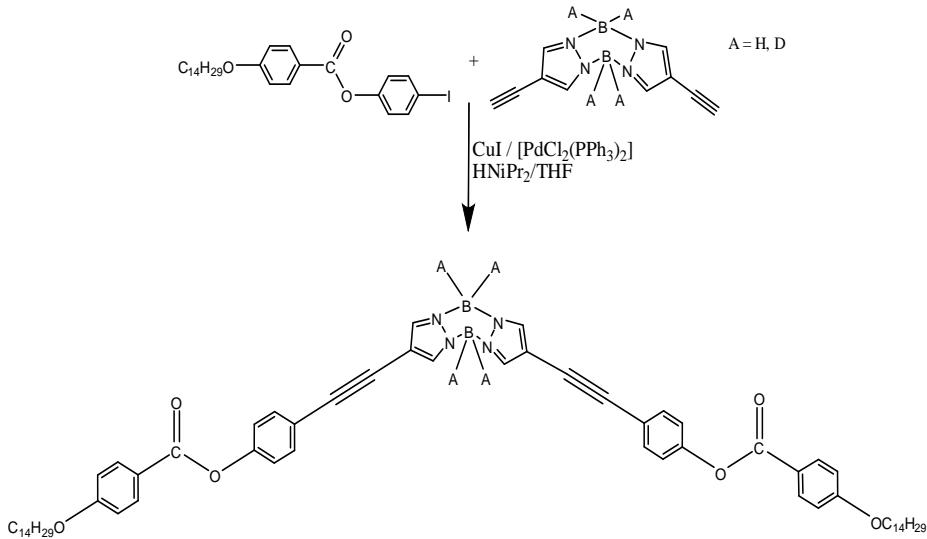


Şekil 2.1. OPV bileşiğinin sentez tepkimesi



Şekil 2.2. OBV bileşiğinin sentez tepkimesi

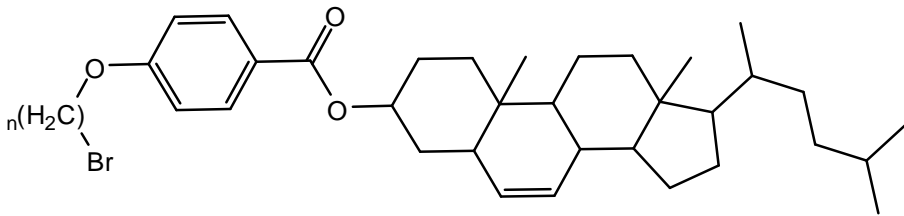
Cavero vd. (2007)'e göre, son yıllarda literatürde basit organobor bileşikleri ile ilgili fazla sayıda çalışma yapılmasına rağmen organobor içeren sıvı kristallerle ilgili yapılan çalışma oldukça azdır. Bu çalışmada iskelet molekül olarak pirazaboller seçilmiştir. Ayrıca bilinen nematik sıvı kristallere oranla, “bent-core” olarak isimlendirilen sınıfın bir üyesi olan bu yapıdaki moleküllerin oldukça farklı özellikler gösterdikleri belirlenmiştir. Pirazabollerde bor atomları borat formunda olup, molekül nötr karakterdedir.



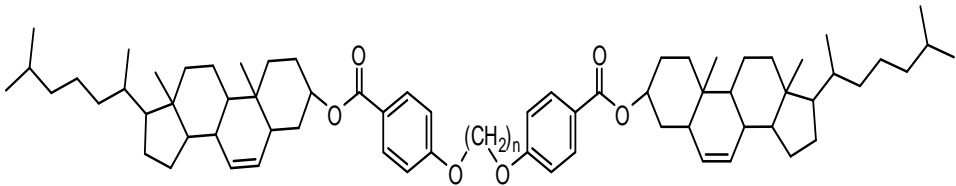
Şekil2.3. Pirazabol yapısı içeren sıvı kristaller

Itahara vd. (2013) yaptıkları çalışmada, kolesteril p-(w-bromoalkiloksi)benzoat ve kolesteril benzoatın dimerik bileşimini sentezlemişlerdir. Bu bileşikler ilk kez Itahara vd. (2013) tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.3) (Şekil 2.4).

Bu çalışma ile kolesterik sıvı kristallerin (CLCs) kendi kendilerine düzenlenen (self-assembly) periyodik sarmal yapıları olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca bu sıvı kristallerin ışığı yansıtma özellikleri de olduğunu belirlemişlerdir. Bunlar organik ışık duyarlı materyaller olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar. Dolayısıyla kolesterol içeren sıvı kristal moleküllerinin sentezine ilgi artmıştır.



Şekil 2.4. Kolesteril p-(w-bromoalkiloksi)benzoat molekülünün yapısı



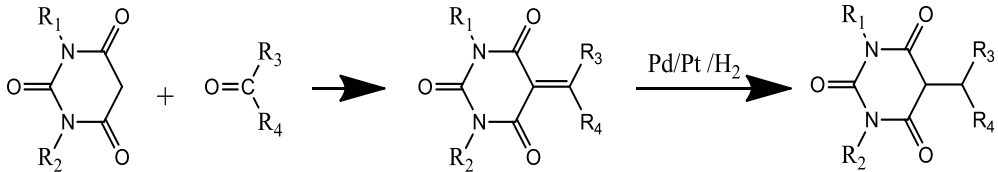
Şekil 2.5. Dimerik kolesteril p-(w-bromoalkiloksi)benzoat molekülünün yapısı

2.2. Barbitürik Asitler

Barbitürik asit türevleri çok uzun yıllardır bilenen ve biyolojik aktiviteleride çok fazla olan bileşiklerdir. Barbitürik asit türevleri tıpta birçok alanda kullanılmaktadır. İlaç endüstrisinde kullanılmaktadır ve bunun en önemli sebebi ucuz oluşudur (Jursic ve Neumann, 2001). Farmakoloji alanında mono ve di-C-alkilat barbitürik asit türevleri kullanılırken, mono ve di-C-alkilat barbitürik asit türevlerinin sentezi özel koşullar gerektirmektedir.

Jursic ve Neumann (2001)'nin çalışmalarında mono ve di-C-alkilat barbitürik asit türevleri sentezlemek için birkaç katalitik indirgeyici kullanmışlardır. Reaksiyon için en uygun katalizörlerin Paladyum ve Platin olduğu tespit

edilmiştir. Barbitürik asit türevleri ile aldehit ve ketonlar Pd ve Pt katalizörlüğünde tepkimeye sokularak mono ve di-C-alkilat barbitürik asit türevleri sentezlenmiştir. Ancak reaksiyonlarda farklı çözücü ve farklı katalizör gerektirmesi ve reaktif karıştırma sırasının önemi gibi sebeplerden dolayı bu türevlerin sentezini zorlaştırmıştır.



$R_1 = \text{H, CH}_3$

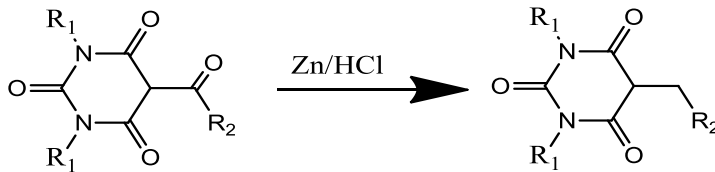
$R_2 = \text{H, CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

$R_3 = \text{H, CH}_3, n\text{-C}_6\text{H}_7, n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, \text{-(CH}_2)_5$

$R_4 = \text{H, CH}_3, n\text{-C}_6\text{H}_5, n\text{-C}_6\text{H}_{13}$

Şekil 2.6. Mono ve di-C-alkilatbarbitürik asit sentez tepkimesi

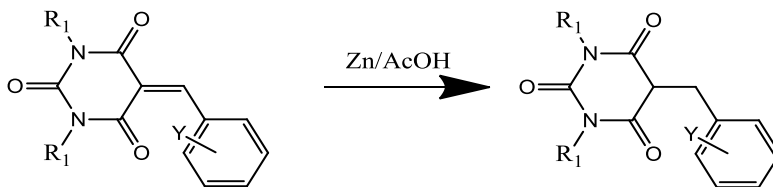
Jursic ve Stevens (2003), geçmişte başarılı bir şekilde Pt ve Pd katalizörü kullanarak yaptıkları çalışmalarda bu sefer katalizör olarak Zn kullanmışlardır. Yapılan çalışmalar sonunda ürün olarak 5-Asetil, 5-Benzil ve 5-Alkil barbitürik asit türevleri sentezlenmiştir.



$R_1 = \text{H, CH}_3,$

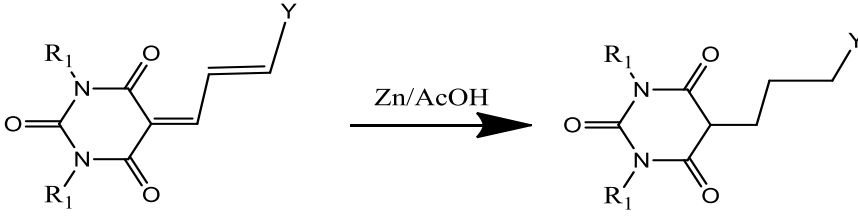
$R_2 = \text{H, CH}_3, \text{-(CH}_2)_8\text{CH}_3$

Şekil 2.7. 5-Asetilbarbitürik asit sentez tepkimesi



$R = \text{H, CH}_3$ $Y = \text{H, 4-OH, 4-OCH}_3, 4\text{-N(CH}_3)_2, 2,4\text{-Di-OCH}_3, 3,4,5\text{-Tri-OCH}_3$

Şekil 2.8. 5-Benzilbarbitürik asit sentez tepkimesi

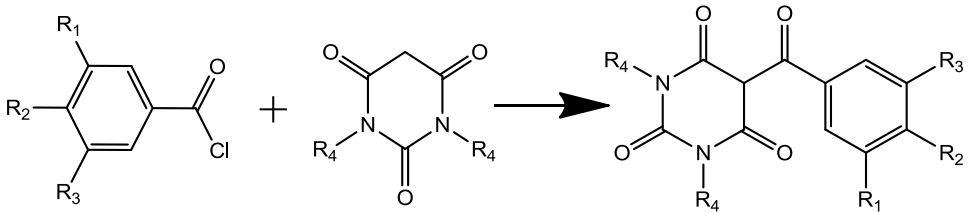


R=H, CH₃

Y= CH₃, C₆H₅, 4-(CH₃)₂NC₆H₄, 2-CH₃OC₆H₃

Şekil 2.9. 5-Alkilbarbitürik asit sentez tepkimesi

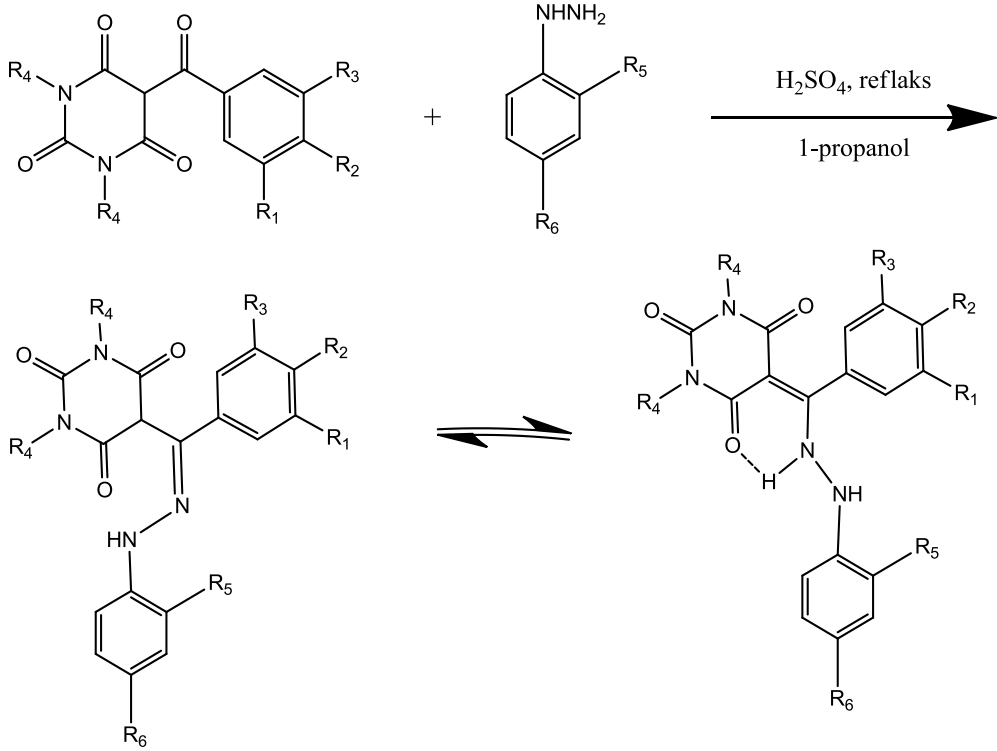
Jursic vd. (2004), tarafından yapılan çalışmada benzoil klorür ile barbitürik asidi piridin içeresinde tepkimeye sokarak 5-Benzoilbarbitürik asit türevlerini elde etmişlerdir. Elde edilen ürünü HCl:H₂O karışımına dökülmüşlerdir. Böylece yan ürün olarak oluşan piridinklorürü uzaklaştırmayı amaçlamışlardır.



Şekil 2.10. 5-Benzoilbarbitürik asit türevlerinin sentez tepkimesi

Jursic vd. (2004)'e göre, elde edilen ürün enol ya da keto formunda olabilir. Bu formlar sıcaklık ve çözücüye bağlı olarak değişebilir. Enol formu termal olarak kararlıdır. Ayrıca çözücü molekülleriyle barbitüratlar arasında hidrojen bağı oluşmuyorsa keto form, oluşuyorsa enol form söz konusudur.

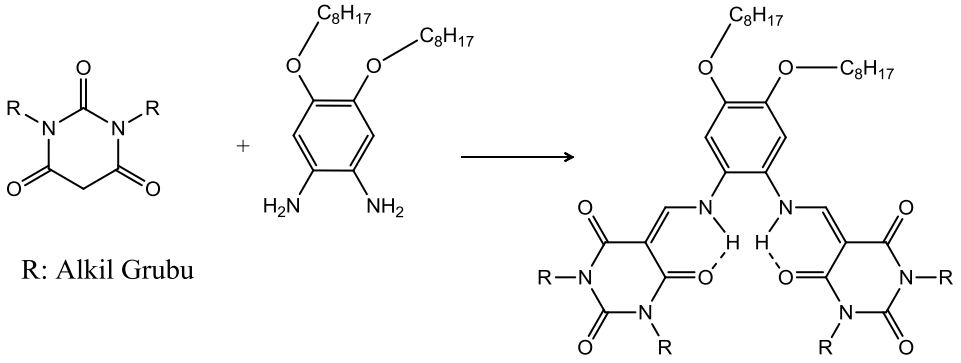
Jursic vd. (2004) çalışmanın devamında 2,4-Dinitro fenil hidrazin ve fenil hidrazinlerle bileşiklerin hidrazonlarını sentezlemişlerdir. Benzoilbarbitüratların hidrazinlere karşı reaktiviteleri düşüktür. Ayrıca sentezlenen hidrazonların farklı tautomerik formlarda olduğu görülmektedir. Bu tautomerlerin oluşmasının temel nedeni çözücülerin polariteleridir.



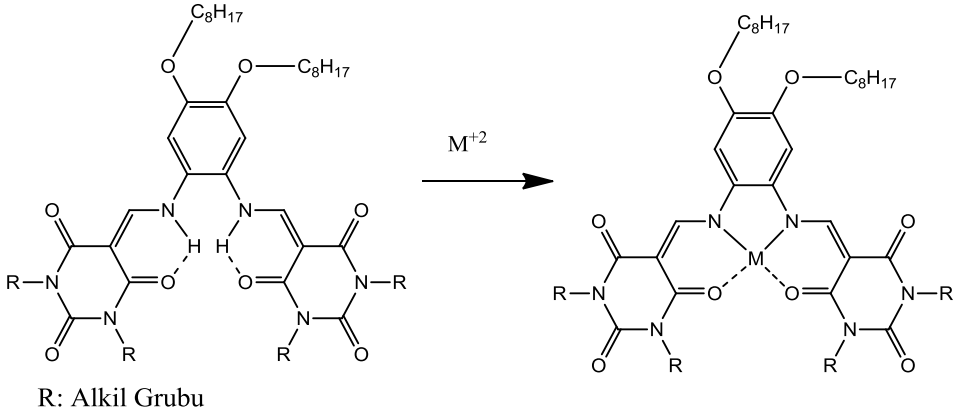
Şekil 2.11. 5-Benzoilbarbitürik asidin fenilhidrazon türevlerinin sentez tepkimesi ve rezonans yapısı

2.3. Sıvı Kristal Özellik Gösteren Barbitürik Asit Türevleri

Glebowska vd. (2008) çalışmalarında sıvı kristal özellik gösteren barbitürik asit ligantlarını ve bunların metal komplekslerini sentezlemişlerdir. 2008 yılına kadar olan çalışmalar genellikle barbitürik asit ve türevleri biyolojik aktiviteleri ve hidrojen bağı ile oluşturdukları sıvı kristal moleküllerle ilgilidir. Glebowska vd.(2008)'nin sentezlediği barbitürik asit içeren ligantlar ve bunların metal kompleksleri sıvı kristal özellik gösteren ilk barbitürik asit ligantı ve bunun metal kompleksidir. Ayrıca çalışmada elde edilen bileşiklerden nikel kompleksleri düşük sıcaklık aralığında ferromanyetik özellik göstermektedir.

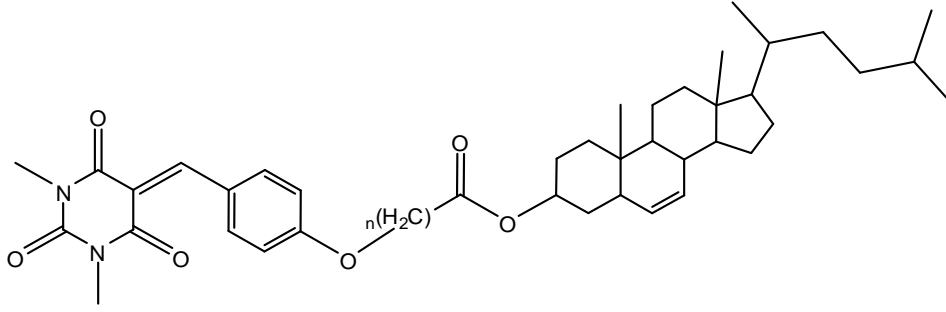


Şekil 2.12. Sıvı kristal özellik gösteren barbitürik asit ligandının sentezi



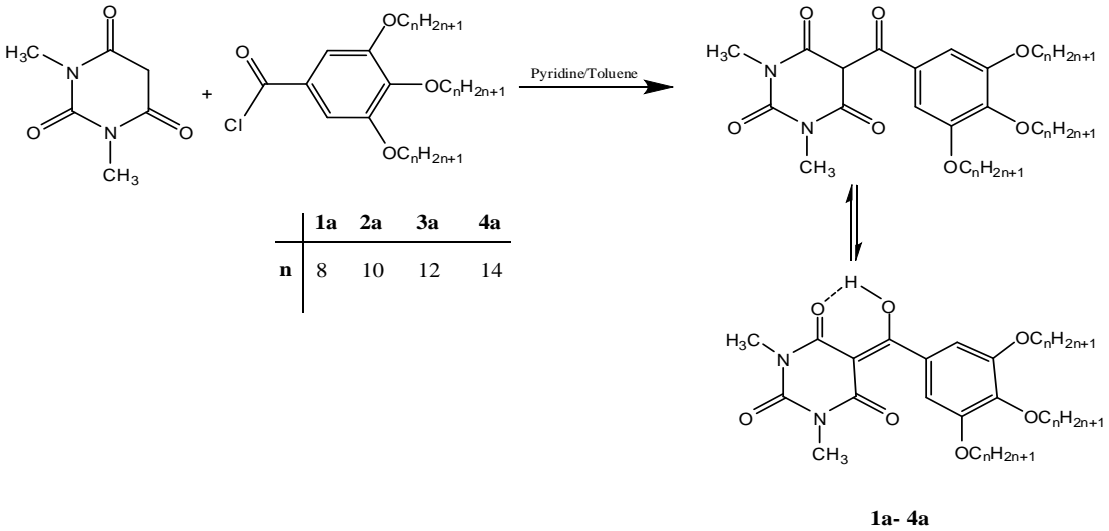
Şekil 2.13. Sıvı kristal özellik gösteren barbitürik asit metal kompleksi

Majumdar vd. (2009) çalışmalarında barbitürik asit ve kolesterol içeren sıvı kristaller sentezlemişlerdir. Elde edilen sıvı kristaller kiraldır. Bu çalışma da barbitürik asit ve kolesterol içeren kolesterik sıvı kristal moleküllere ilk örnektir.

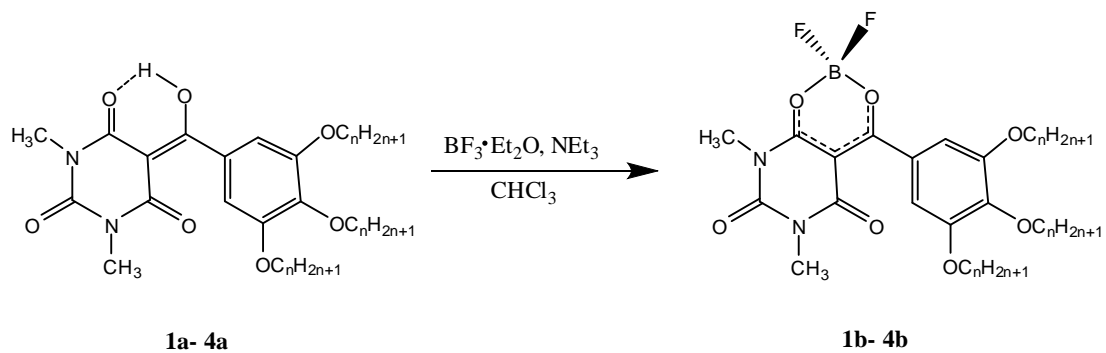


Şekil 2.14. Barbitürük asit içeren kolesterik sıvı kristal molekül

Giziroğlu vd. (2014) yapmış olduğu bu çalışmada, piridinde özünmüş 1,3-Dimetilbarbitürük asit ile 3,4,5-tris(alkoksi)benzoilklorürün reaksiyonu sonucunda uzun zincir içeren benzoil barbitürük asit türevleri elde etmiştir. Daha sonra elde edilen bu ürünlere inert atmosferde $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ eklenerek bunların bor türevleri elde edilmiştir. 3b ve 4b bileşikleri nematik mesofaza sahip olduğu yani sıvı kristal özellik gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 2.15. 1,3-Dimetil-5-(3,4,5-tris(alkoksi)benzoil) barbitürük asit türevlerinin sentezi



Şekil 2.16.1,3-Dimetil-5-(3,4,5-tris(alkoksi)benzoil) barbitürik asit türevlerinin diflorobor komplekslerinin sentezi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Deneylerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı literatürlere göre sentezlenirken, bir kısmı ise Aldrich, Fluka, Alfa Aesar ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Firmalardan temin edilen reaktif maddelere ise saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Kuru kullanılması gereken çözücüler ise standart yöntemlerce kurutulmuştur.

Deneylerde kullanılan 4-Hekzadesiloksibenzoik asit etil ester, 4-Tetradesiloksibenzoik asit etil ester, 4-Dodesiloksibenzoik asit etil ester ve 4-Desiloksibenzoik asit etil ester bileşikleri literatürde belirtilen yöntemlerle sentezlenmiştir.

Kullanılan 4-Hekzadesiloksibenzoilklorür, 4-Tetradesiloksibenzoilklorür, 4-Dodesiloksibenzoilklorür ve 4-Desiloksibenzoilklorür bileşikleri literatürdeki yöntemle sentezlenmiştir.

3.2. Yöntem

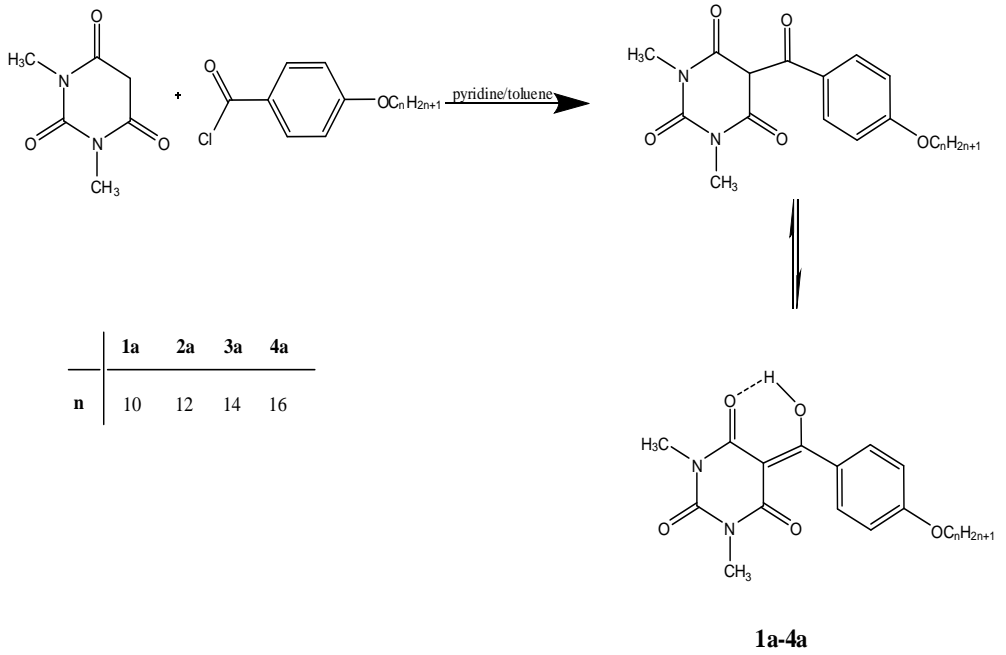
Deneylerde kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce ısıtılmış daha sonra yüksek vakum altında kurutulup argon ile yıkanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan bileşiklerden benzoil klorürler hava ve nemden etkilenerek benzoik asit türevlerine dönüşme ihtimaline karşı havaya ve neme kapalı ortamlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Bor içeren bileşiklerde havaya ve neme karşı hassas olmaları nedeniyle deneyler havaya kapalı ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Deneylerin bir kısmında reflaks düzeneği kullanılmıştır.

Elde edilen bileşiklerin yapıların aydınlatılmasında $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi, $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi, $^{11}\text{B-NMR}$ spektroskopisi ve IR spektroskopisi ve kütle spektroskopisi kullanılmıştır. Sıvı kristal özelliklerin belirlenmesi için ise polarize optik mikroskop kullanılmıştır.

3.2.1. Deneysel Çalışmalar

3.2.1.1. Bileşik 1a-4a'nın sentezi

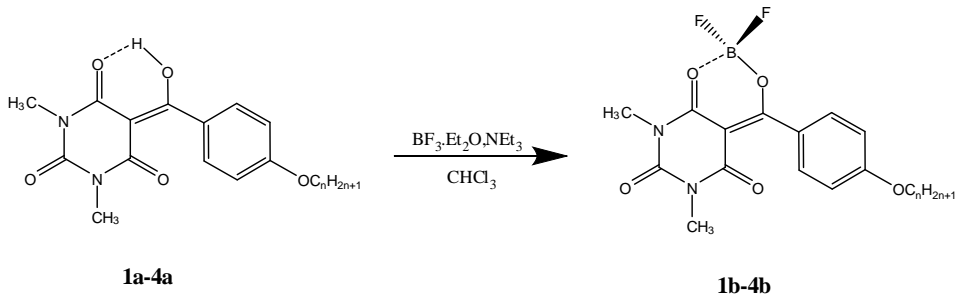
1,3-Dimetilbarbitürik asit (0.1 mol) 30 mL piridinde çözülüp 4-(alkoksi)benzoilklorürün (0.1 mol) 10 mL piridindeki çözeltisine damla damla eklendi. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Elde edilen çözelti 8 M'lık HCl (Hidroklorik asit) çözeltisine dökülerek saflaştırıldı. Karışım 2 saat 70°C de ısıtıldı. Oda sıcaklığına geldiğinde süzülde, su ile yıkandı. Elde edilen madde kurutuldu. Daha sonra izopropanolde kristallendirildi. Elde edilen ürünler kolon kromatografisi kullanılarak (silikajel/CH₂Cl₂) saflaştırıldı.



Şekil 3.1. 5-(4-Alkoksibenzoil)-1,3-Dimetilbarbitürik asidin türevlerinin sentezi

3.2.1.2. Bileşik 1b-4b'nin sentezi

5-(4-Alkoksibenzoil)-1,3-Dimetilbarbitürik asit türevlerinin (2 mmol) üzerine 30 ml kuru CHCl_3 eklenip tuz-buz banyosunda soğuması sağlanmıştır. Daha sonra üzerine dimetilaminotrimetilsilan (3 mmol) eklenerek oda sıcaklığında bir gün karıştırılmıştır. Üzerine $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (3 mmol) eklenerek 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğuduktan sonra süzöldü ve daha sonra çektirildi. Üzerine kuru toluene eklenerek -18°C de kristallendirildi ve elde edilen ürün süzöldü. Süzöntüye MeOH eklenerek -30°C de tekrar kristallendirildi. Ürün olarak sarı katılar elde edildi. Bu elde edilen üründe kolon kromatografisi kullanılarak (silikajel/ CH_2Cl_2) saflaştırıldı.



Şekil 3.2. 5-(4-Alkoksibenzoil)-1,3-Dimetilbarbitürik asidin türevlerinin diflorobor komplekslerinin sentezi

4. BULGULAR

Uzun zincir içeren barbitürik asit türevleri ve bunların bor kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin 4 tanesi uzun zincir içeren barbitürik asit türevleri iken 4 tanesi de bunların bor kompleksleridir. Toplamda 8 bileşik sentezlenmiştir. Elde edilen bileşikler için kısaltma olarak kodlar ve bu bileşiklerin isimleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.1. Kodlamalar ve bileşiklerin adlandırılması

KOD	BİLEŞİĞİN ADI
1a	1,3-dimethyl-5-(4-(decyloxy)benzoyl)pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione
2a	1,3-dimethyl-5-(4-(dodecyloxy)benzoyl)pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione
3a	1,3-dimethyl-5-(4-(tetradecyloxy)benzoyl)pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione
4a	1,3-dimethyl-5-(4-(hexadecyloxy)benzoyl)pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione
1b	2,2-difluoro-6,8-dimethyl-5,7-dioxo-4-(4-(decyloxy)phenyl)-5,6,7,8-tetrahydro-2H-[1,3,2]dioxaborinino[4,5-d]pyrimidin-3-ium-2-uide
2b	2,2-difluoro-6,8-dimethyl-5,7-dioxo-4-(4-(dodecyloxy)phenyl)-5,6,7,8-tetrahydro-2H-[1,3,2]dioxaborinino[4,5-d]pyrimidin-3-ium-2-uide
3b	2,2-difluoro-6,8-dimethyl-5,7-dioxo-4-(4-(tetradecyloxy)phenyl)-5,6,7,8-tetrahydro-2H-[1,3,2]dioxaborinino[4,5-d]pyrimidin-3-ium-2-uide
4b	2,2-difluoro-6,8-dimethyl-5,7-dioxo-4-(4-(hekzadecyloxy)phenyl)-5,6,7,8-tetrahydro-2H-[1,3,2]dioxaborinino[4,5-d]pyrimidin-3-ium-2-uide

Sentezlenen bileşiklerin yapıları ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR, FT-IR ve MS yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

4.1. 1a Bileşiğinin Bulguları

Verim: %72. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 17.56 (br, 1H, O...H-O); 7.62 (d, 2H, -CHAr); 6.90 (d, 2H, -CHAr); 4.00 (t, 2H, -OCH₂-); 3.36 (s, 3H, N-CH₃); 3.27 (s, 3H, N-CH₃); 1.79 (m, 2H, -CH₂-); 1.48-1.26 (m, 14H, -(CH₂)₇-); 0.86 (t, 3H, -CH₃) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 190.2, 169.8, 162.9, 160.1, 150.3, 131.8, 125.6, 113.5, 94.2, 67.5, 31.2, 29.5, 29.3, 29.0, 28.2, 28.0, 25.8, 22.6, 14.1. FT-IR (KBr) ν : 2918, 2856, 1722, 1668, 1176 cm^{-1} .

4.2. 2a Bileşiğinin Bulguları

Verim: %75. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 17.67 (br, 1H, O...H-O); 7.79 (d, 2H, -CHAr); 6.92 (d, 2H, -CHAr); 4.03 (t, 2H, -OCH₂-); 3.53 (s, 3H, N-CH₃); 3.36 (s, 3H, N-CH₃); 1.80 (m, 2H, -CH₂-); 1.41-1.20 (m, 18H, -(CH₂)₉-); 0.89 (t, 3H, -CH₃) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 190.8, 170.1, 162.9, 159.8, 150.3, 133.1, 126.3, 113.1, 93.8, 68.7, 31.6, 29.6, 29.3, 29.0, 28.2, 27.9, 25.8, 22.2, 14.0. FT-IR (KBr) ν : 2916, 2851, 1722, 1668, 1176 cm^{-1} .

4.3. 3a Bileşiğinin Bulguları

Verim: %70. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 17.67 (br, 1H, O...H-O); 7.79 (d, 2H, -CHAr); 6.92 (d, 2H, -CHAr); 4.03 (t, 2H, -OCH₂-); 3.53 (s, 3H, N-CH₃); 3.36 (s, 3H, N-CH₃); 1.80 (m, 2H, -CH₂-); 1.41-1.20 (m, 18H, -(CH₂)₉-); 0.89 (t, 3H, -CH₃) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 190.5, 170.1, 162.9, 159.8, 150.4, 131.1, 125.3, 113.1, 94.8, 67.9, 31.9, 29.6, 29.3, 29.0, 28.2, 28.0, 25.8, 22.6, 14.1. FT-IR (KBr) ν : 2921, 2851, 1722, 1668, 1178 cm^{-1} .

4.4. 4a Bileşiğinin Bulguları

Verim: %72. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 17.60 (br, 1H, O...H-O); 7.63 (d, 2H, -CHAr); 6.89 (d, 2H, -CHAr); 4.03 (t, 2H, -OCH₂-); 3.40 (s, 3H, N-CH₃); 3.28 (s, 3H, N-CH₃); 1.79 (m, 2H, -CH₂-); 1.43-1.26 (m, 26H, -(CH₂)₁₃-); 0.85 (t, 3H, -CH₃) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 190.2, 170.1, 162.9, 159.8, 150.4, 131.4, 125.9, 113.1, 94.8, 67.9, 31.9, 29.7, 29.4, 29.0, 28.2, 28.0, 25.8, 22.7, 14.1. FT-IR (KBr) ν : 2921, 2849, 1728, 1666, 1180 cm^{-1} .

4.5. 1b Bileşiminin Bulguları

Verim: %67. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.81 (d, 2H, -CHAr); 6.91 (d, 2H, -CHAr); 4.03 (t, 2H, -OCH₂-); 3.55 (s, 3H, N-CH₃); 3.36 (s, 3H, N-CH₃); 1.80 (m, 2H, -CH₂-); 1.41-1.21 (m, 14H, -(CH₂)₇-); 0.86 (t, 3H, -CH₃) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 187.4, 165.3, 158.4, 149.1, 133.9, 123.5, 114.1, 93.1, 68.2, 31.8, 29.7, 29.5, 29.3, 28.9, 28.7, 25.9, 22.6, 22.3, 14.1 ^{11}B NMR (96 MHz, CDCl_3): δ = 0.09 ppm, FT-IR (KBr) ν : 2919, 2851, 1673, 1458, 1256 cm^{-1} .

4.6. 2b Bileşiminin Bulguları

Verim: %71. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.81 (d, 2H, -CHAr); 6.92 (d, 2H, -CHAr); 4.02 (t, 2H, -OCH₂-); 3.56 (s, 3H, N-CH₃); 3.36 (s, 3H, N-CH₃); 1.75 (m, 2H, -CH₂-); 1.39-1.19 (m, 18H, -(CH₂)₉-); 0.87 (t, 3H, -CH₃) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 187.4, 165.3, 158.4, 149.1, 133.9, 123.5, 114.1, 93.1, 68.2, 31.8, 29.7, 29.5, 29.3, 28.9, 28.7, 25.9, 22.6, 14.1 ^{11}B NMR (96 MHz, CDCl_3): δ = 0.09 ppm, FT-IR (KBr) ν : 2919, 2851, 1671, 1471, 1261 cm^{-1} .

4.7. 3b Bileşiminin Bulguları

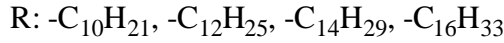
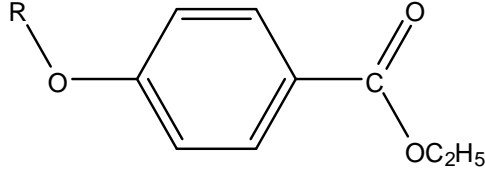
Verim: %65. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.81 (d, 2H, -CHAr); 6.93 (d, 2H, -CHAr); 4.03 (t, 2H, -OCH₂-); 3.55 (s, 3H, N-CH₃); 3.36 (s, 3H, N-CH₃); 1.79 (m, 2H, -CH₂-); 1.43-1.22 (m, 22H, -(CH₂)₁₁-); 0.86 (t, 3H, -CH₃) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 187.4, 165.6, 158.7, 149.1, 134.2, 124.2, 113.5, 92.7, 68.6, 31.8, 29.7, 29.5, 29.3, 28.9, 28.7, 25.9, 22.7, 22.3, 15.2, 14.01 ^{11}B NMR (96 MHz, CDCl_3): δ = 0.09 ppm, FT-IR (KBr) ν : 2919, 2851, 1678, 1468, 1258 cm^{-1} .

4.8. 4b Bileşiminin Bulguları

Verim: %69. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.80 (d, 2H, -CHAr); 6.91 (d, 2H, -CHAr); 4.03 (t, 2H, -OCH₂-); 3.54 (s, 3H, N-CH₃); 3.34 (s, 3H, N-CH₃); 1.79 (m, 2H, -CH₂-); 1.43-1.25 (m, 26H, -(CH₂)₁₃-); 0.86 (t, 3H, -CH₃) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 187.4, 165.6, 158.7, 149.4, 134.2, 124.2, 113.5, 92.7, 68.5, 31.8, 29.7, 29.5, 29.3, 28.9, 28.7, 25.9, 22.7, 22.3, 15.2, 14.11 ^{11}B NMR (96 MHz, CDCl_3): δ = 0.08 ppm. FT-IR (KBr) ν : 2917, 2850, 1673, 1471, 1261 cm^{-1} . MS (m/z): 550.8 (M+2).

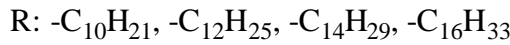
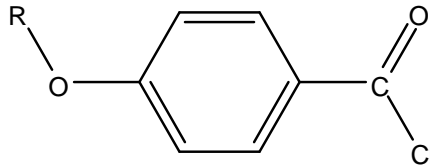
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmalarımızda kullandığımız 4-desiloksietilbenzoat, 4-dodesiloksietilbenzoat, 4-tetradesiloksietilbenzoat ve 4-hekzadesiloksietilbenzoat bileşikleri literatürdeki yöntemlerle sentezlenmiştir (Kim vd. 2003).



Şekil 5.1. Uzun zincir içeren etilbenzoat türevleri

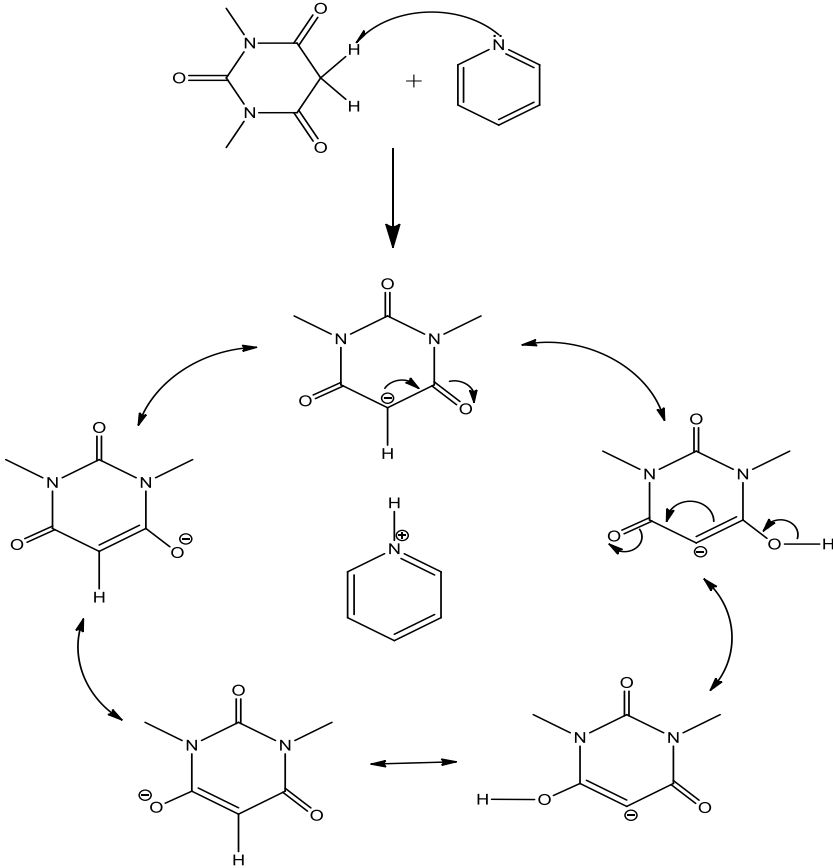
Bileşiklerin sentezi sırasında etilgallat, K_2CO_3 , KI, desilbromür (4-Desiloksietilbenzoat için), dodesilbromür (4-Dodesiloksietilbenzoat için), tetradesilbromür (4-Tetradesiloksietilbenzoat için) ve hekzaadesilbromür (4-Hekzadesioksietilbenzoat için) kullanılmıştır. Ayrıca faz transfer katalizörü olarak tetrabutilamonyumbromür kullanılmıştır. Elde edilen bileşikler KOH ile karboksilik asit türevlerine dönüştürülmüştür. Daha sonra $SOCl_2$ (tiyonil klorür) kullanılarak 4-Desiloksibenzoilchlorür, 4-Dodesiloksibenzoilchlorür, 4-Tetradesiloksibenzoilchlorür ve 4-Hekzadesiloksibenzoilchlorür bileşikleri elde edilmiştir.



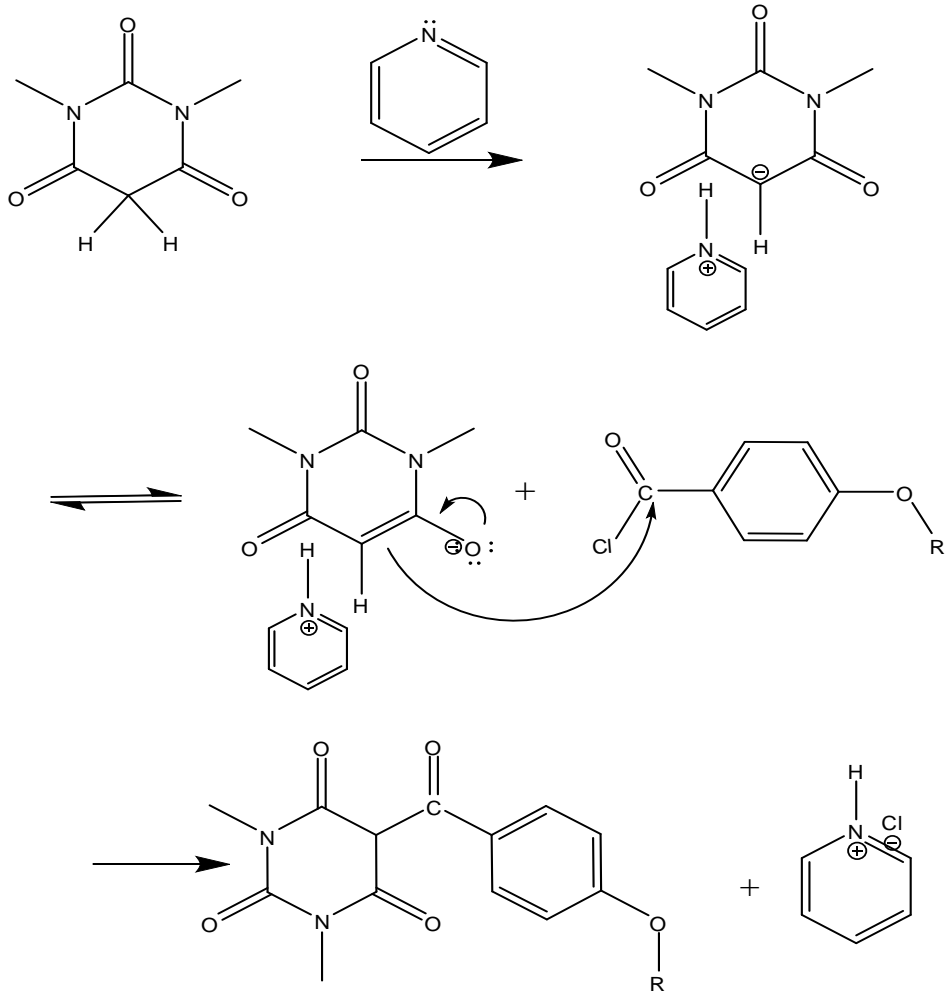
Şekil 5.2. Uzun zincir içeren benzoilchlorür türevleri

Elde edilen benzoilchlorür türevleri piridin içerisinde 1,3-Dimetilbarbitürik asit ile tepkimeye sokulmuş 1a, 2a, 3a ve 4a bileşikleri sentezlenmiştir. Piridinün aşırısı kullanıldığı için barbitürik asitte bulunan C-5 pozisyonundaki asidik

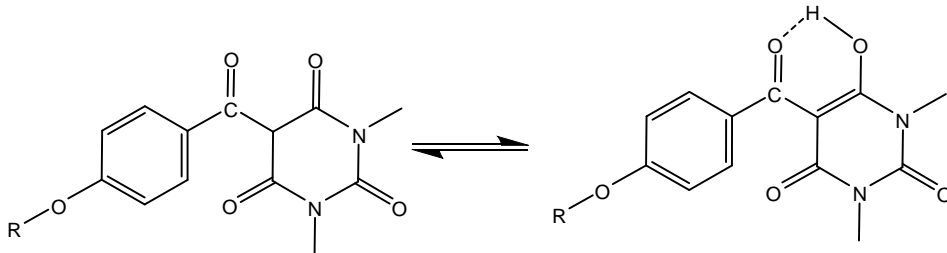
hidrojen de protonlanır ve piridinyum iyonu meydana gelir. Oluşan barbitürik asit anyonu çeşitli rezonanslara sahiptir (Şekil 5.3). Tepkimenin mekanizması Şekil 5.4.'de gösterilmiştir. Bu rezonans yapıları çözücü ortamına bağlı olarak değişim göstermektedir. Polar çözücü kullanılırken enol formu oluşmakta apolar çözücülerde ise keto formu oluşmaktadır (Jursic vd. 2004). Polar çözücüler içerisinde hidrojen bağı oluşmaktadır. Oluşan ürünün rezonans yapısı şekil 5.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3. 1,3-Dimetilbarbitürik asit ile piridinin tepkimesi ve oluşan barbitürik asit anyonunun rezonansı



Şekil 5.4. 1,3-Dimetilbarbitürik asit ile benzoilklorür türevlerinin sentez tepkimesi



Şekil 5.5. Benzoilbarbitürik asidin rezonans yapısı

Şekil 2.15 'te gösterilen 1a, 2a, 3a, 4a bileşiklerinin yapıları ilk olarak $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelenmesi ile ispatlanmıştır. Bu bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, barbitürik asidin uzun zincir içeren türevlere bağlandığı C-5 pozisyonundaki hidrojenin 17.00 ppm civarında pik vermesinden anlaşılmaktadır. C-5 pozisyonundaki hidrojenin bu kadar düşük alanda pik vermesinin nedeni molekül içi hidrojen bağı oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aromatik halkada bulunan hidrojenler 7 - 8 ppm arasında dublet olarak görülmektedir. 4.00 ppm civarında alkoksi grubundaki oksijene bağlı $-\text{CH}_2$ ler triplet olarak ve 3.40 ppm civarında barbitürik asit halkasındaki N- CH_3 protonları singlet olarak görülmektedir. Uzun alkil gruplarındaki hidrojenler 1-2 ppm arasında multipler olarak görülmektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları incelendiğinde üç karbonil karbonunun 160 - 190 ppm, aromatik halka karbonlarının 110 - 130 ppm ve uzun alkil gruplarındaki karbonların 10 - 70 ppm arasında pik verdiği görülmektedir.

1a, 2a, 3a, 4a bileşiklerinin ayrı ayrı $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ile tepkimeye sokulmasıyla sırasıyla 1b, 2b, 3b ve 4b bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bu bor komplekslerinin sentezi için inert ortam kullanılmıştır. Bunun sebebi ise bor bileşiklerinin borun boş orbitali nedeniyle havaya karşı hasas olmasıdır.

Bileşik 1b, 2b, 3b, 4b'nin NMR sonuçlarına bakıldığında bileşiklerin $^1\text{H NMR}$ spektrumu incelendiğinde çıkış bileşikleri (1a,2a,3a,4a) ile arasındaki en belirgin fark 17.00 ppm civarında gelen pikin kaybolmasıdır. Bu durum molekül içi hidrojen bağı yapmış olan protonun yapıdan ayrıldığına göstergesidir. Diğer piklere bakıldığında çıkış maddesi ile aralarında beklenildiği gibi ciddi bir fark görülmemektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları incelendiğinde çıkış maddeleri ile arasında pek bir fark olmadığı, sadece piklerde 1 - 5 ppm civarında kayma olduğu görülmektedir. $^{11}\text{B NMR}$ spektrumu incelendiğinde 1.00 ppm civarında görülen pik bor atomunun dört koordine olduğunun en önemli kanıtıdır. Ayrıca sentezlenen dört bileşikten 4b bileşiğinin kütle spektrumu alınmıştır. 4b bileşiğinin mol kütlesi 548.32 gr olarak hesaplanmıştır. 4b bileşiğine ait spektrum incelendiğinde ise m/z 550.8 ve bağıl bolluğu %100 olan pik molekülün $[\text{M}+2]^+$ iyonunu göstermektedir.

Elde edilen bileşiklerin IR-spektrumları incelendiğinde 2850 cm^{-1} ile 2960 cm^{-1} arasında alkil gruplarının C-H gerilme bantları görülmektedir. 1a, 2a, 3a, 4a bileşiklerinde bulunan molekül içi hidrojen bağları $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir

bant olarak görülmektedir. Bu bileşiklerin bor kompleksleri elde edildiğinde ise bu bantlar kaybolmaktadır. Elde edilen tüm bileşiklerin C=O titreşimleri 1680 cm^{-1} ile 1700 cm^{-1} arasında görülmekte ve bazı C=O titreşim bantları çakışmaktadır.

Günümüzde sıvı kristaller mikroelektronik, optoelektronik, bilgi kaydetme ve okuma sistemlerinde, termografi, tıp vb alanlarda da kullanılmaktadır. Özellikle yaygın olarak LCD ekran yapımında kullanılmaktadır. Sıvı kristal özellik gösteren moleküllerin sentezlenmesi ve özellikleri incelenmesi üzerine bugüne kadar birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan literatür araştırması sonucunda bor içeren sıvı kristal moleküllerle ilgili yapılan çalışmaların sınırlı olduğu görüldü. Literatürde var olan bor içeren sıvı kristal malzemelerin büyük bir kısmı oldukça kararlı oldukları bilinen özellikle on ve oniki üyeli bor polihedralleri içeren yapılardır. Ticari alanda ve laboratuarda bu moleküllerin sentezi oldukça maliyetlidir.

Yaptığımız çalışmalarda uzun zincir içeren 1a, 2a, 3a, 4a, 1b, 2b, 3b ve 4b bileşiklerini sentezlendi. Elde edilen bu bor komplekslerinin sıvı kristal özelliği polarize optik mikroskop kullanılarak incelenmiştir. Yapılan ölçümler sonucu sentezlediğimiz bileşiklerimizin sıvı kristal özelliğe sahip olmadıkları erime noktasına yakın bölgelerde jelleşmeye uğradıkları görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akıncı, A. 2005. Kinolinil Substitue Barbiturik ve Tiyobarbiturik Asid Türevlerinin Sentezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), İstanbul.
- Amin, A.S., Mohammed, T.Y. 2001. Simultaneous Spektrophotometric Determination of Thorium and Rare Earth Metals with Pyrimidine Azo Dyes and Cetylpyrimidinium Chloride. **Talanta**, 54: 611-620.
- Bolte, M.L., Crow, W. L., Yoshida, S. 1982. Plant Growth Regulators in Eucalyptus Grandis, IV Synthetic Approaches to Regulator Analogues. **Aust. Journal of Chemistry**, 35: 1411-1419.
- Collings, P.J. 2004. Ferroelectric liquid crystals: The 2004 Benjamin Franklin Medal in Physics presented to Robert B. Meyer of Brandeis University. **Science Direct**, 342: 599-608.
- Cavero, E., Lydon, D.P., Uriel, S., Dela-Fuente, M.R., Serrano, J.L., Gimenez, R. 2007. Roof-Shaped Pyrazaboles as a Structural Motif for Bent-Core Liquid Crystals. **Angew.Chem.Int.Ed.** 46: 5175-5177.
- Cavero ,E., Dela-Fuente,M.R.,Beltran, E.,Romero,P.,Serrano,J.L.,Gimenez, R. 2007, Bent-Core Liquid Crystals from Roof-Shaped Boron Coordination Compounds: Synthesis, Characterization, Dielectric and Electro-Optic Studies.**Chem.Mater.** 19:6230-6239.
- Collings, P.J., ve Hird, M. 2001. Introductions to Liquid Crystals, **Taylor & Francais Ltd.**, London.
- Coşkun, N. 2006. Yeni Mesomorfik Bileşiklerin Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), İstanbul.
- Donino, B., Guillion, D., Deschenaux, Bruce, D. W. 2003. Comprehensive Coordination Chemistry II (McCleverty, J. A., Meyer, T. J. Eds.), **Pergamon**, Oxford.

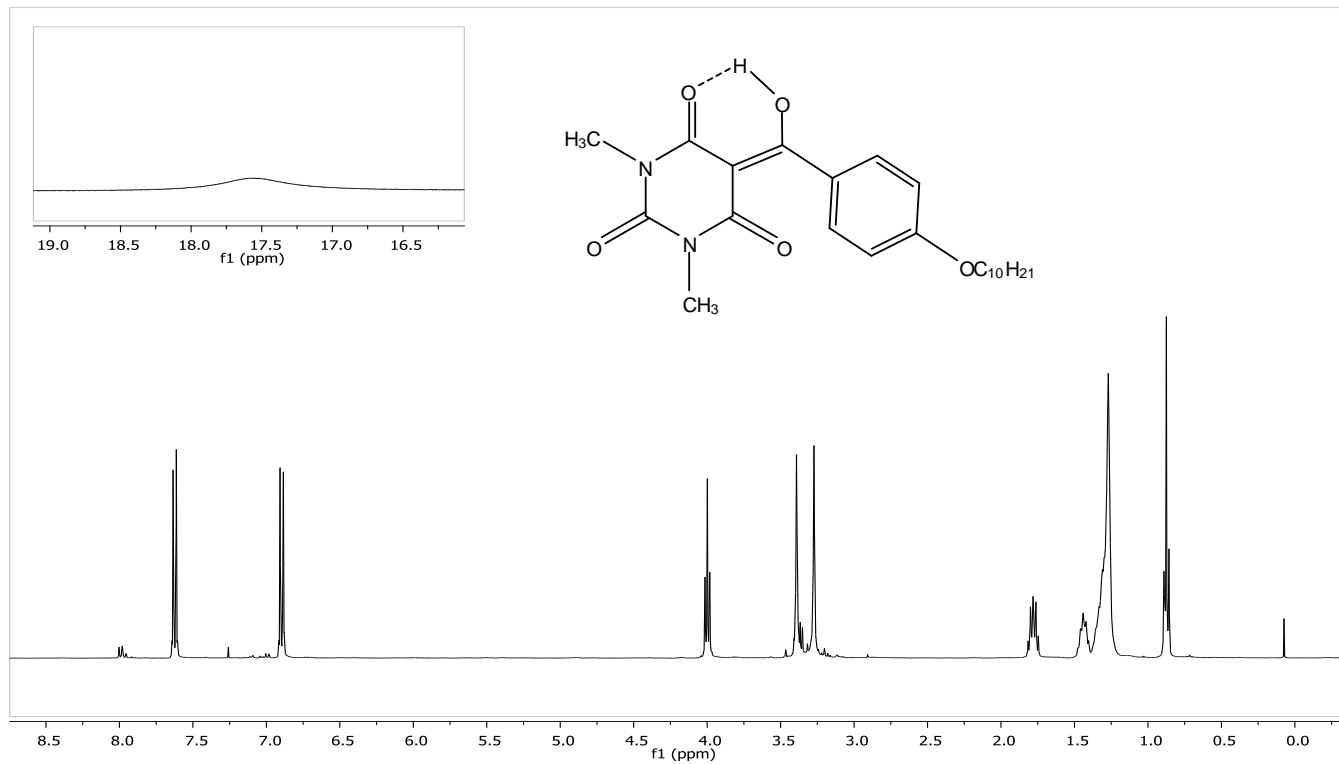
- Elmalı, H. 2006. Yeni Kiral Sıvı Kristalik Sistemler: İmin Monomerleri ve Yan Zincir Polimerleri. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), İstanbul.
- Figuroa-Villar, Clemente F.C., Silva C.C. 2001. Synthesis and Characterization of 5-Diaminomethylidene Barbiturate. **J. Braz. Chem. Soc.**, 12: 247-254.
- Giziroğlu, E., Nesrullajev, A., Orhan, N., 2014 1,3-Dimethyl-5-(3,4,5-tris(alkoxy)benzoyl) barbituric acid derivatives and their liquid talinleline difluoroboron complexes: Synthesis characterization and comparative investigations of mesomorphic, thermotropic and thermomorphologic properties. **Journal of Molecular Structure**, 1056-1057: 246-253
- Giziroğlu, E. 2004. Barbiturik Asitin Çeşitleri Oksim Türevlerinin Sentezi. Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), Muğla.
- Głębowska, A., Kamienska-Trela, K., Krowczynski, A., Pociecha, D., Szydłowska, J., Szczytko, J., Twardowski, A., Wojcikb, J., Goreckaa, E. 2008. Mesogenic Ni(II) and Cu(II) Complexes of Barbituric Acid Derivatives—toward One-dimensional Magnets. **Journal of Materials Chemistry**, 18: 3419-3421.
- Goodby, J.W., Bruce, D.W., Hird, M., Imriec, C., Neald, M. 2001. An Introduction to Materials Discussion No. 4: Molecular Topology in Liquid Crystals. **Journal of Materials Chemistry**, 11: 2631–2636.
- Dhorajjiya, B.D., Ibrahim, A.S., Badria, F.A., Dholakiya, B.Z. 2014. Desing and synthesis of novel nucleobase-based barbiturate derivatives as potential anticancer agents. **Medicinal Chemistry Research**, 23: 830-847
- Huang, X., Chen, B., 1986. Synthesis of Bisalkylthiolylyde Derivatives of Meldrum's Acid and Barbituric Acid. **Synthesis**, 967-969.

- Itahara, T., Furukawa, S., Kubota, K., Morimoto, M., Sunose, M. 2013. Cholesteryl Benzoate Derivatives: Synthesis, Transition Property and Cholesteric Liquid Crystal Glass. **Liquid Crystals**, 40: 589-598.
- Jalilzadeh, M., Pesyan, N.N. 2011. One-pot Four Component Reaction of Unsymmetrical 1-Methylbarbituric Acid with BrCN and Various Aldehydes in the Presence of Et₃N and/or Pyridine. **Journal of the Korean Chemical Society**, 55: 940-951.
- Jursic, B. S. 2001. A Simple Method for Knoevenagel Condensation of α,β -Conjugated and Aromatic Aldehydes with Barbituric Acid. **J. Heterocyclic Chem.**, 38: 655-657.
- Jursic, B.S., and Neumann, D.M. 2001. Reductive C-alkylation of Barbituric Acid Derivatives with Carbonyl Compounds in the Presence of Platinum and Palladium Catalyst. **Tetrahedron Letters**, 42: 4103-4107.
- Jursic, S.B., Stevens, D.E. 2003. Mono C-alkylation and Mono C-benylation of Barbituric Acids through Zinc/Acid Reduction of Acyl, Benzylidene, and Alkylidene Barbiturate Intermediates. **Tetrahedron Letters**, 44: 2203-2210.
- Jursic, S.B., Neumann, M.D., Bowdy, L.K., Stevens, D.E. 2004. Simple, Efficient, High Yield Syntheses of Substituted and Unsubstituted 5-Benzoylbarbituric Acids, and Their Corresponding Schiff Base Phenylhydrazones. **J. Heterocyclic Chem.**, 41: 233-246.
- Keller, A.G., Dziadecka, A.K. 2011. Acid-Base Equilibrium in Aqueous Solutions of 1,3-dimethylbarbituric Acid as Studied by ¹³C NMR Spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, 1006: 665-671.
- Kırkan, B. 2005. 5-(p-substitue fenilazo)barbiturik Asit Türevlerinin Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Özelliklerinin İncelenmesi. Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), Muğla.

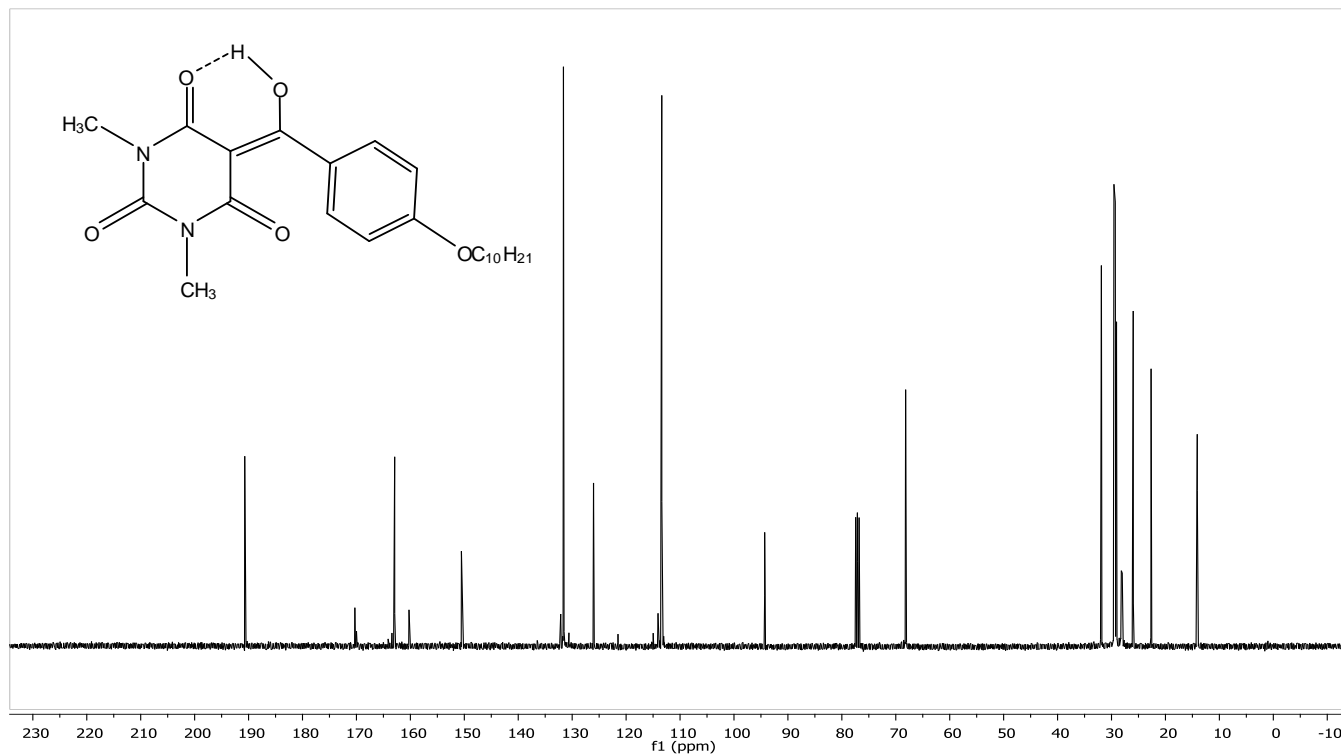
- Langet, A., Latypov, N.V., Wellmar, U., Goede, P., Bergman, J. 2000. Synthesis and Reactions of 5,5-Dinitrobarbituric Acid. **Tetrahedron Letters**, 41: 2011-2013.
- Lincker, F., Bourgun, P., Masson, P., Didier, P., Guidoni, L., Bigot, J., Nicoud, J., Donnio, B., Guillon, D. 2005. Synthesis, Photonic Characteristics, and Mesomorphism of an Oligo Biphenylene Vinylene π -Electron System. **Organic Letters**, 7: 1505-1508.
- Majumdar, K.C., Mondal, S., Pal, N., Sinha, K.R. 2009. Synthesis and Mesomorphic Behaviour of New Mesogenic Compounds Possessing a Cholesteryl Ester Moiety Connected to a Pyrimidine Core. **Tetrahedron Letters**, 50: 1992-1995.
- Masoud, S.M., İbrahim, N.A., Abou, S.A. 1986. Stability Constants of Lanthanides (III), Nicel (II) and Copper (II) Complexes of 5-(2-Substituted Phenyl Azo) Barbituric Acid. **Indian Journal of Chemistry**, 25: 389-391.
- Moskvin, A.V., Reznikova N.R., Iviv, B.A. 2002. Condensation of Hydroxypyrimidines with Carbonyl Compounds: I. Barbituric Acid. **Russ. Journal of Organic Chemistry**, 38: 463-474
- Orhan, N. 2013. Uzun Alkil Grubu İçeren Bor-Hidrazon Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), Aydın.
- Reinitzer F.,(1888), Monatsh. Chem. 9:421, Liq. Cryst. 5:7
- Song, H., Chen, K., Wu, D., Tian, H. 2004. Synthesis and Adsorption Properties of Some New Azo-Metal Chelates and Their Ligands. **Dyes and Pigments**, 60: 111-119.
- Tüzün, C. 1996. Organik Kimya. Palme yayıncılık, Ankara.
- Vural, F. 2007. Yeni 'Bent-Core' Mesogenlerin Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), İstanbul.

Westhorpe, R.N., Ball, C. 2002. The Intravenous Barbiturates. **International Congress Series**, 1242: 57-69.

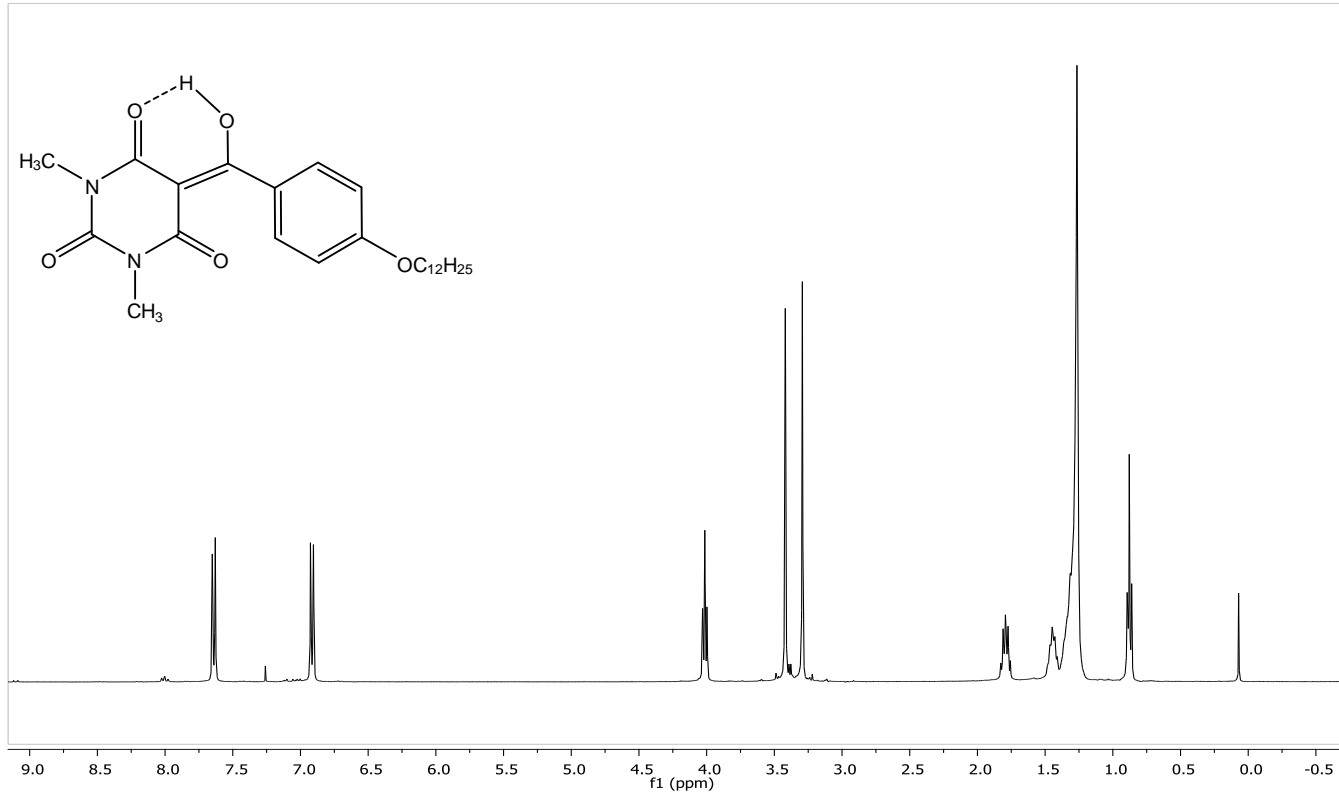
EKLER



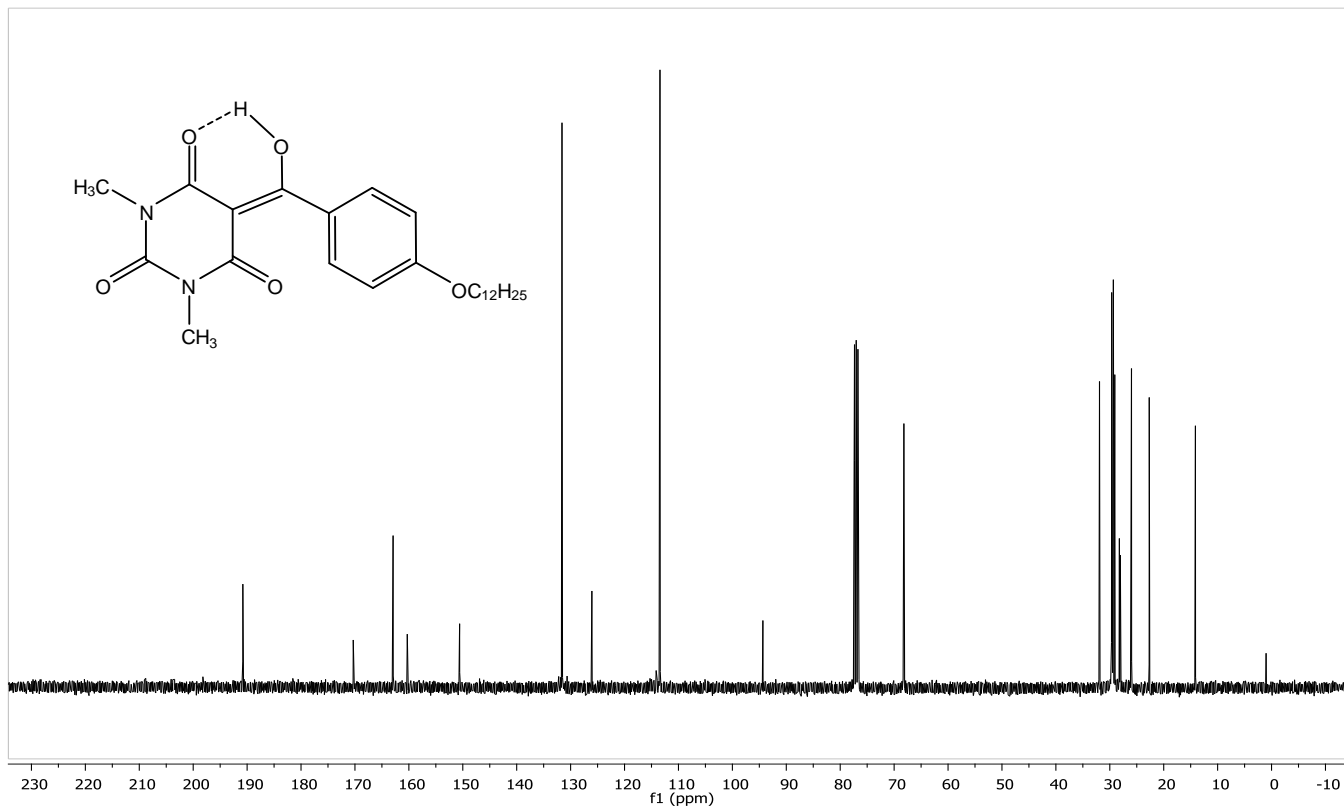
Ek-1. 1a'nm $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



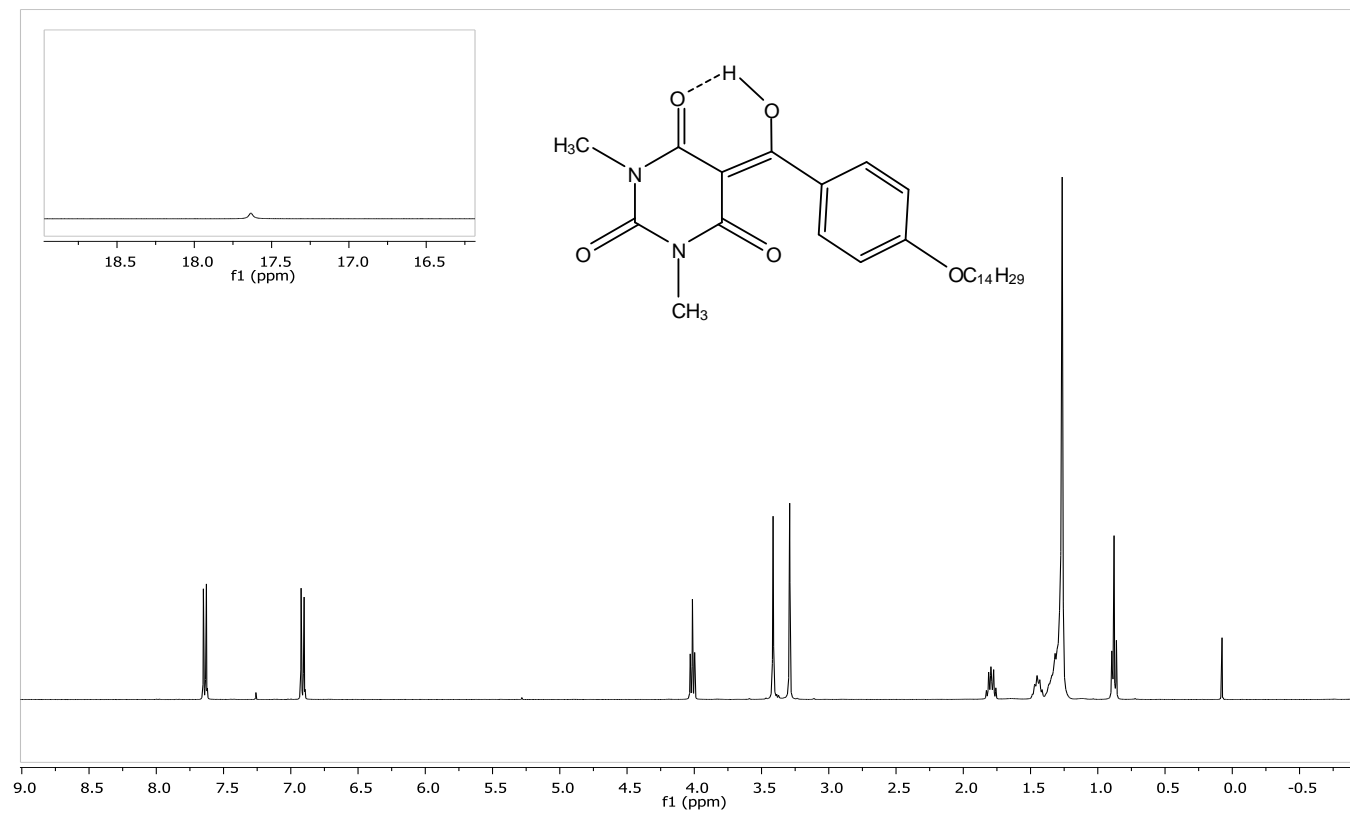
Ek-2. 1a'nin ^{13}C -NMR spektrumu



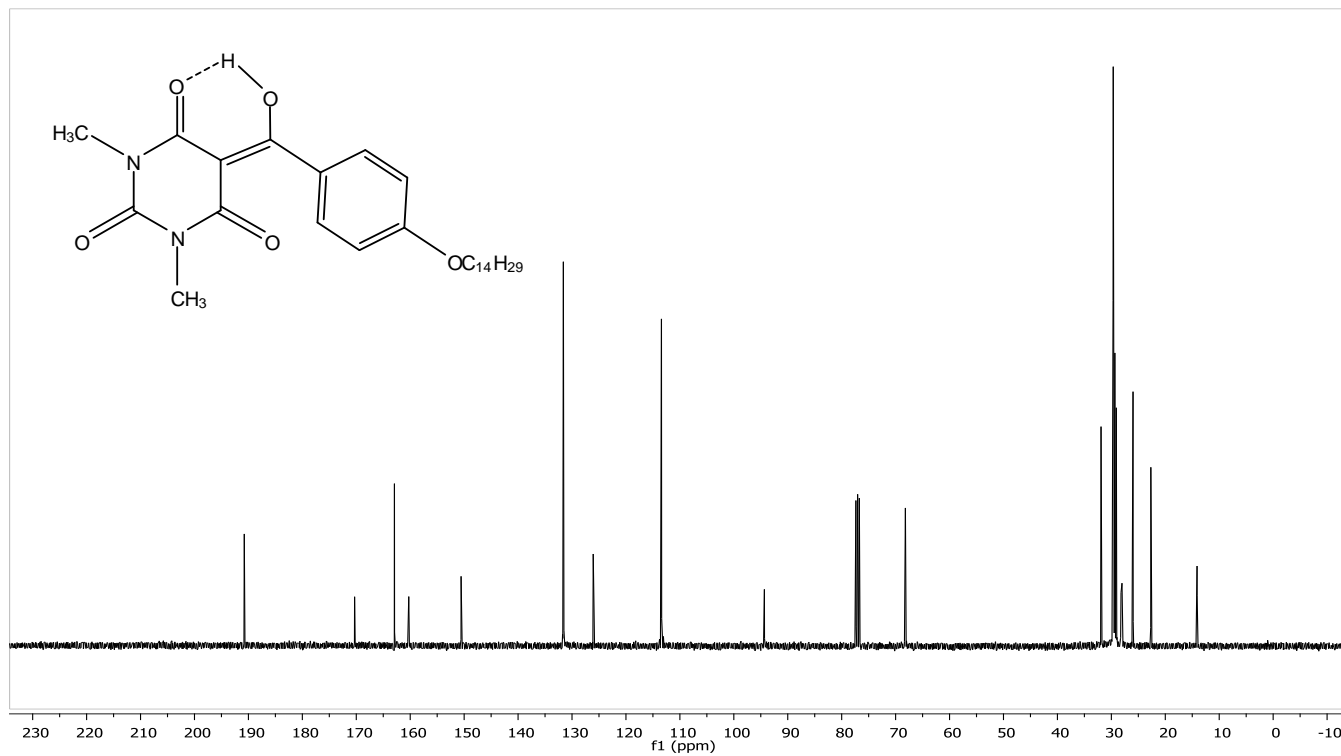
Ek-3. 2a'nin ¹H-NMR spektrumu



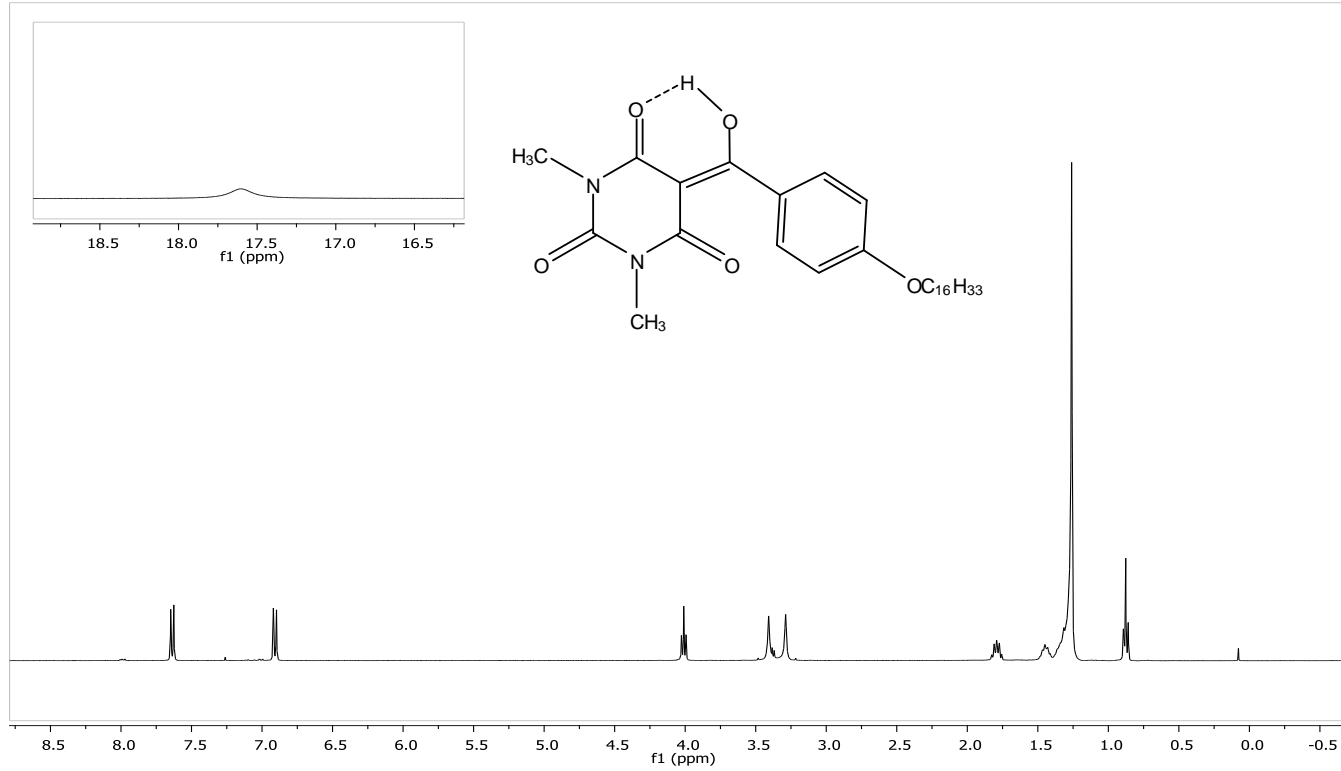
Ek-4. 2a' nin ^{13}C -NMR spektrumu



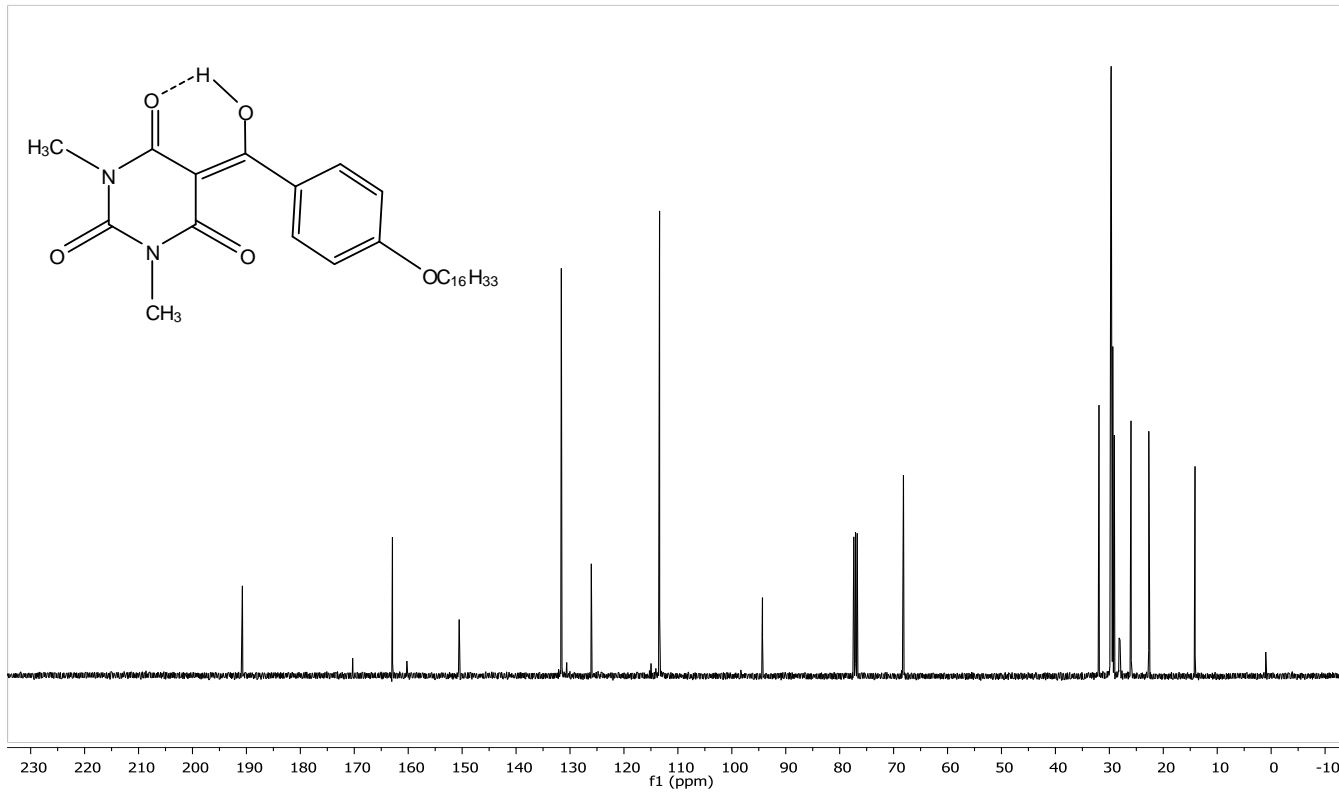
Ek-5. 3a' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



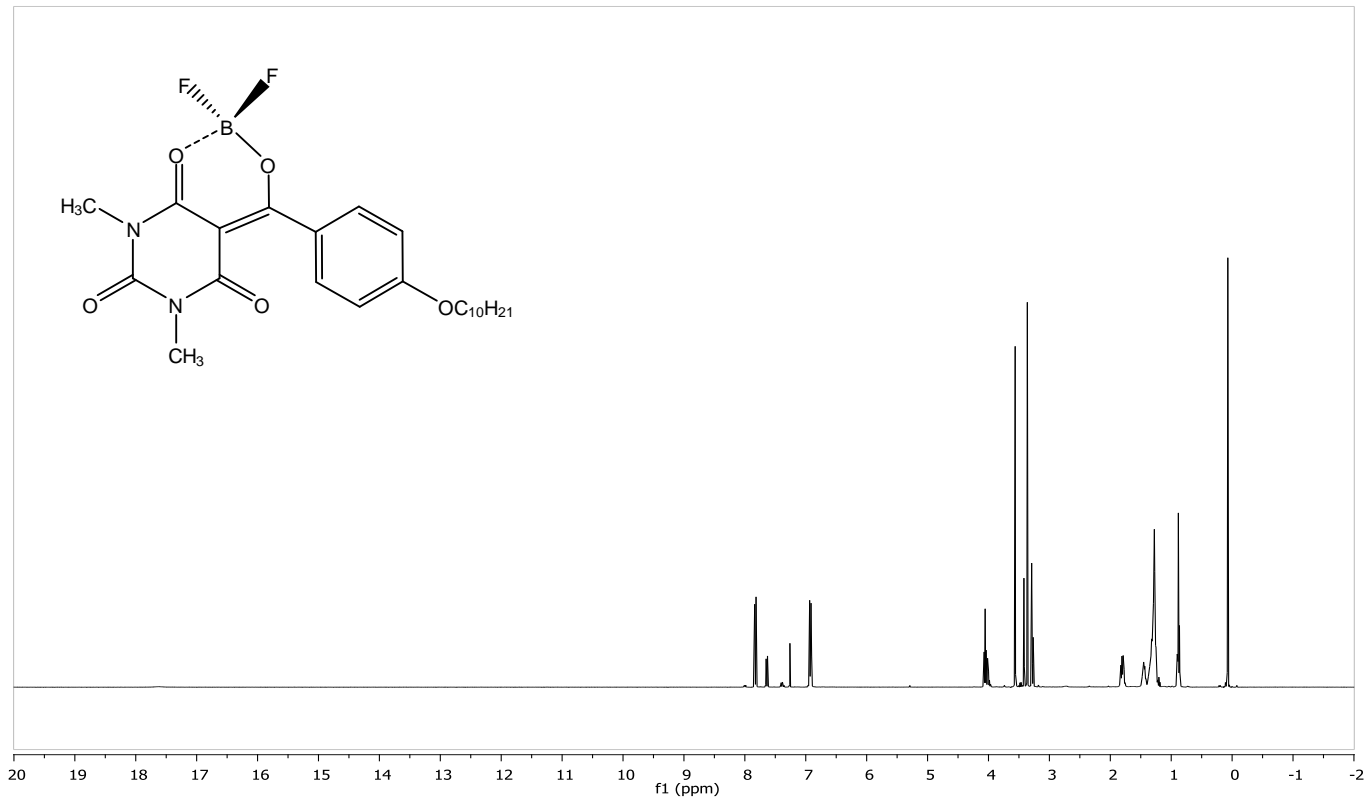
Ek-6. 3a'nın ^{13}C -NMR spektrumu



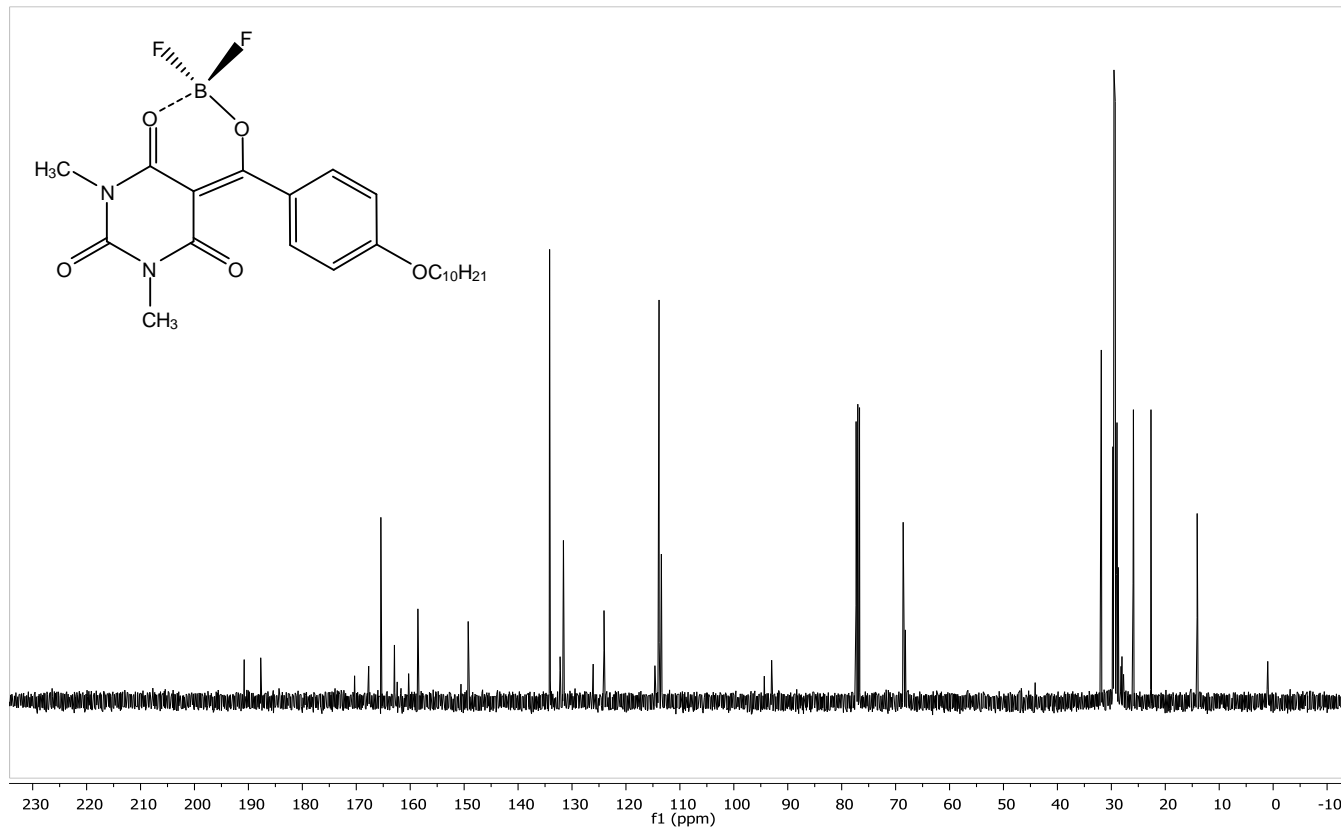
Ek-7. 4a'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



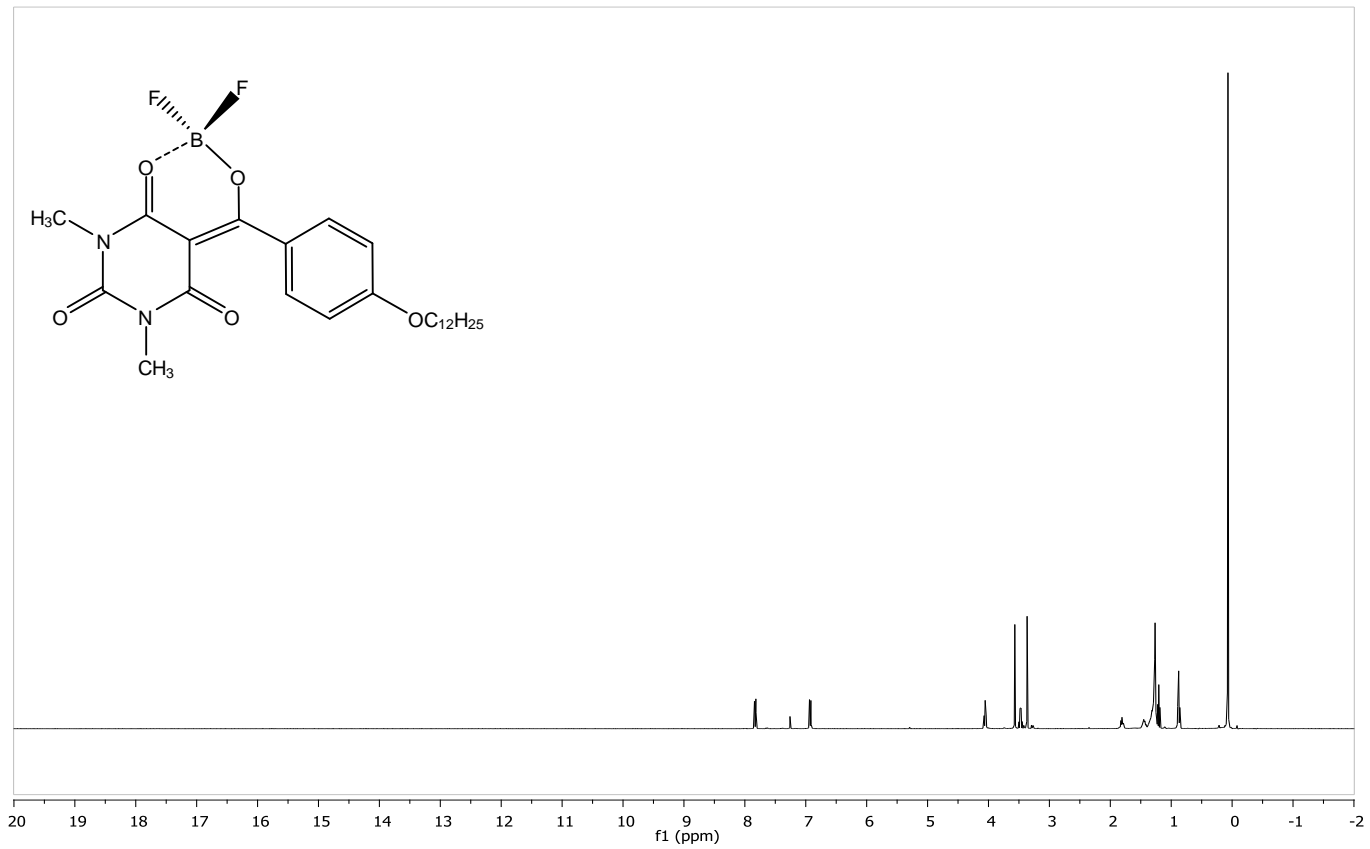
Ek-8. 4a'nm ^{13}C -NMR spektrumu



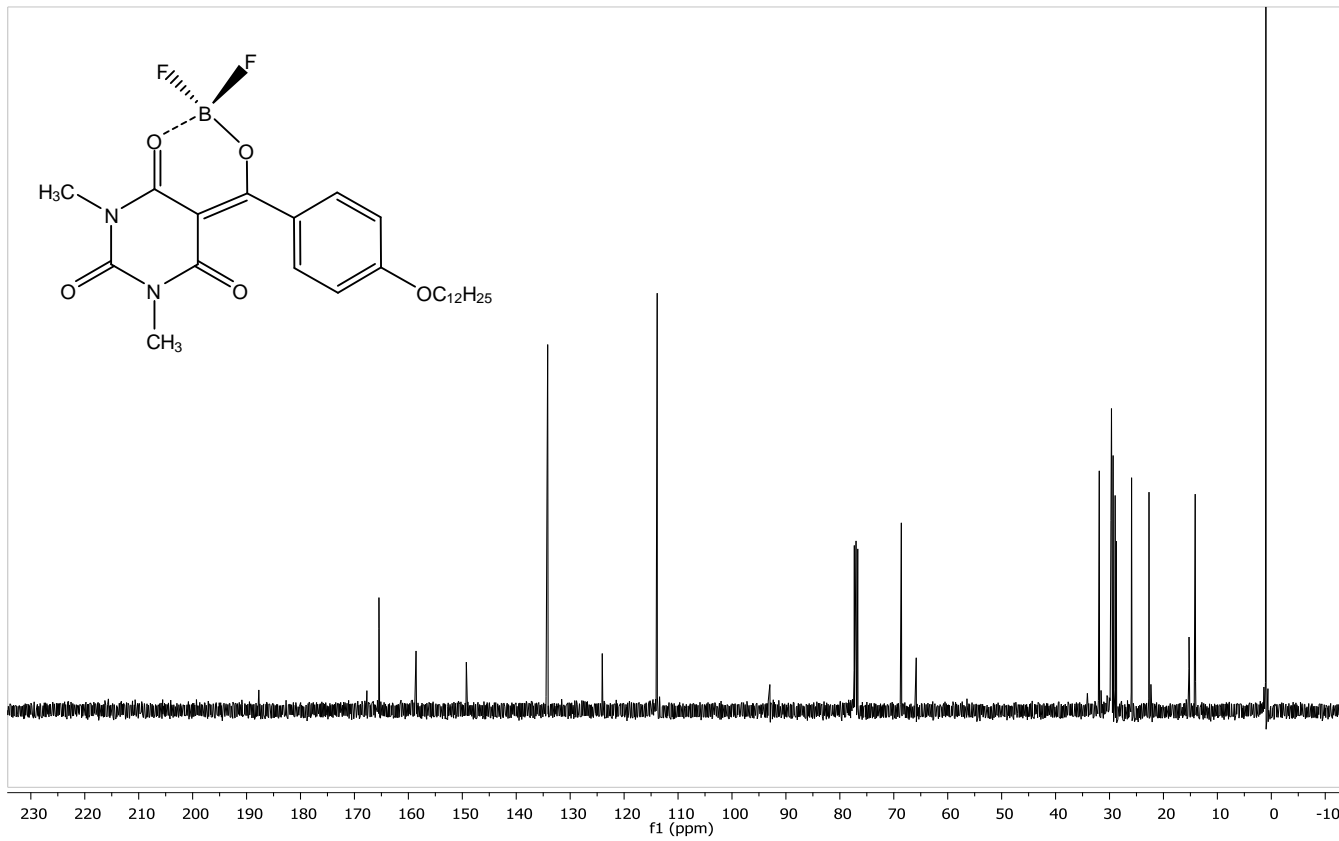
Ek-9. 1b'nin ¹H-NMR spektrumu



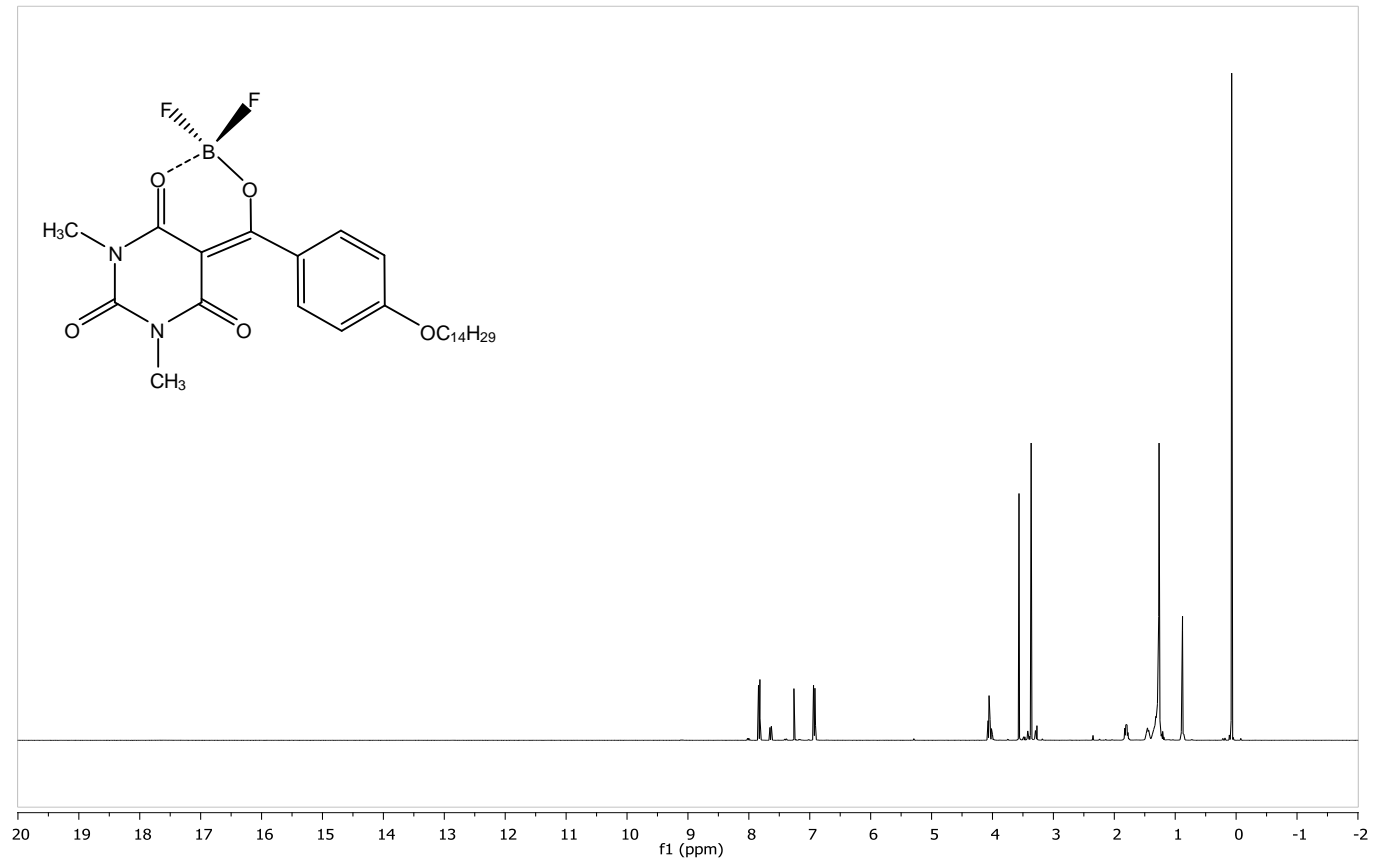
Ek-10. 1b'nin ^{13}C -NMR spektrumu



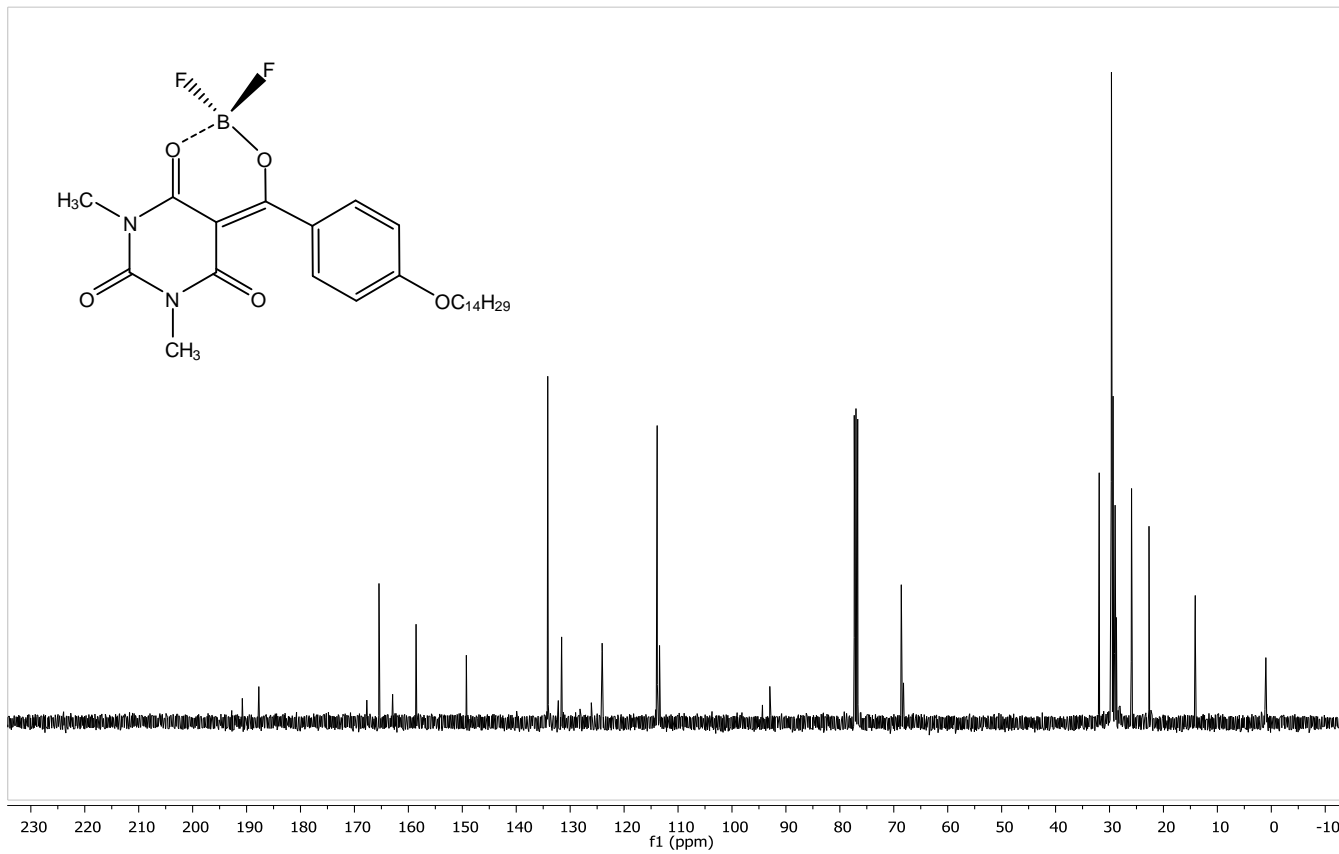
Ek-11. 2b'nin ¹H-NMR spektrum



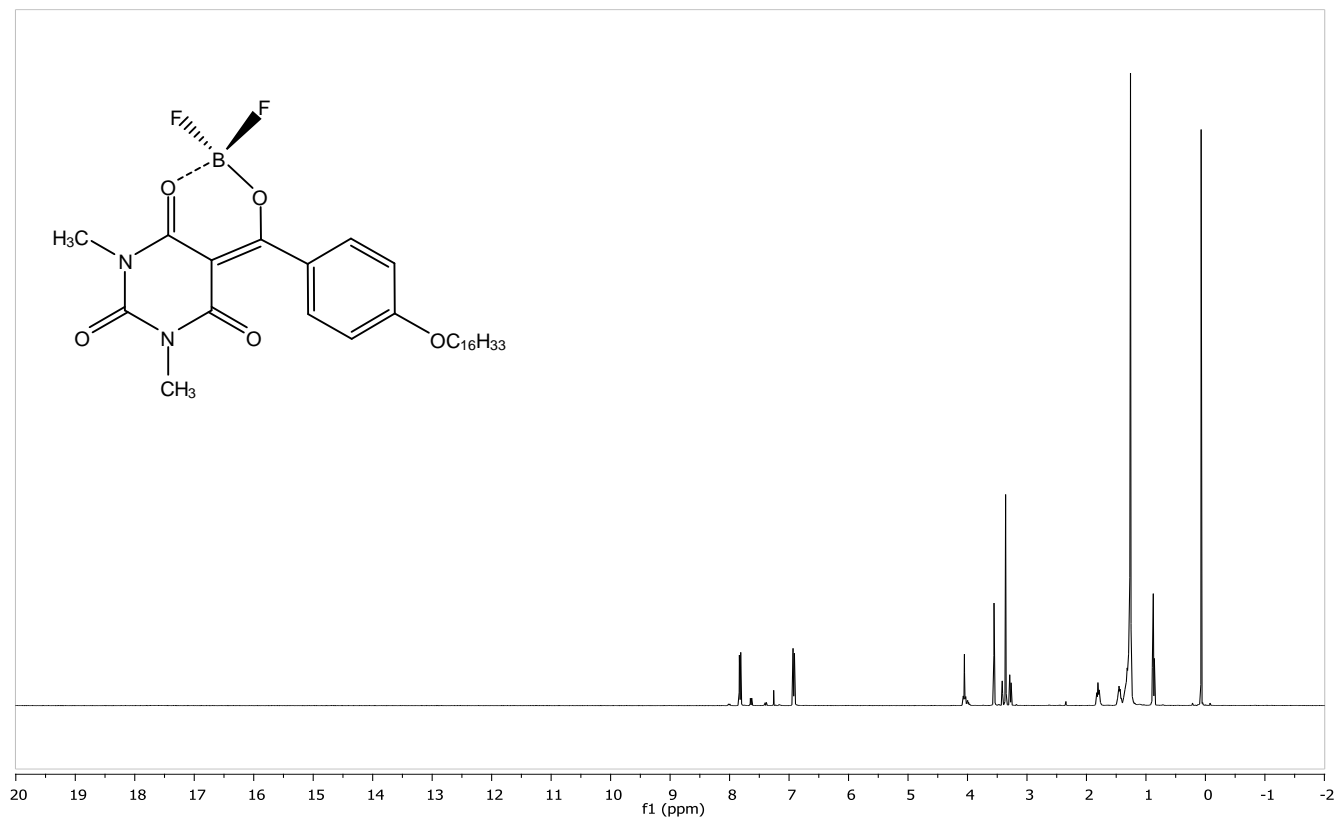
Ek-12. 2b'nin ^{13}C -NMR spektrumu



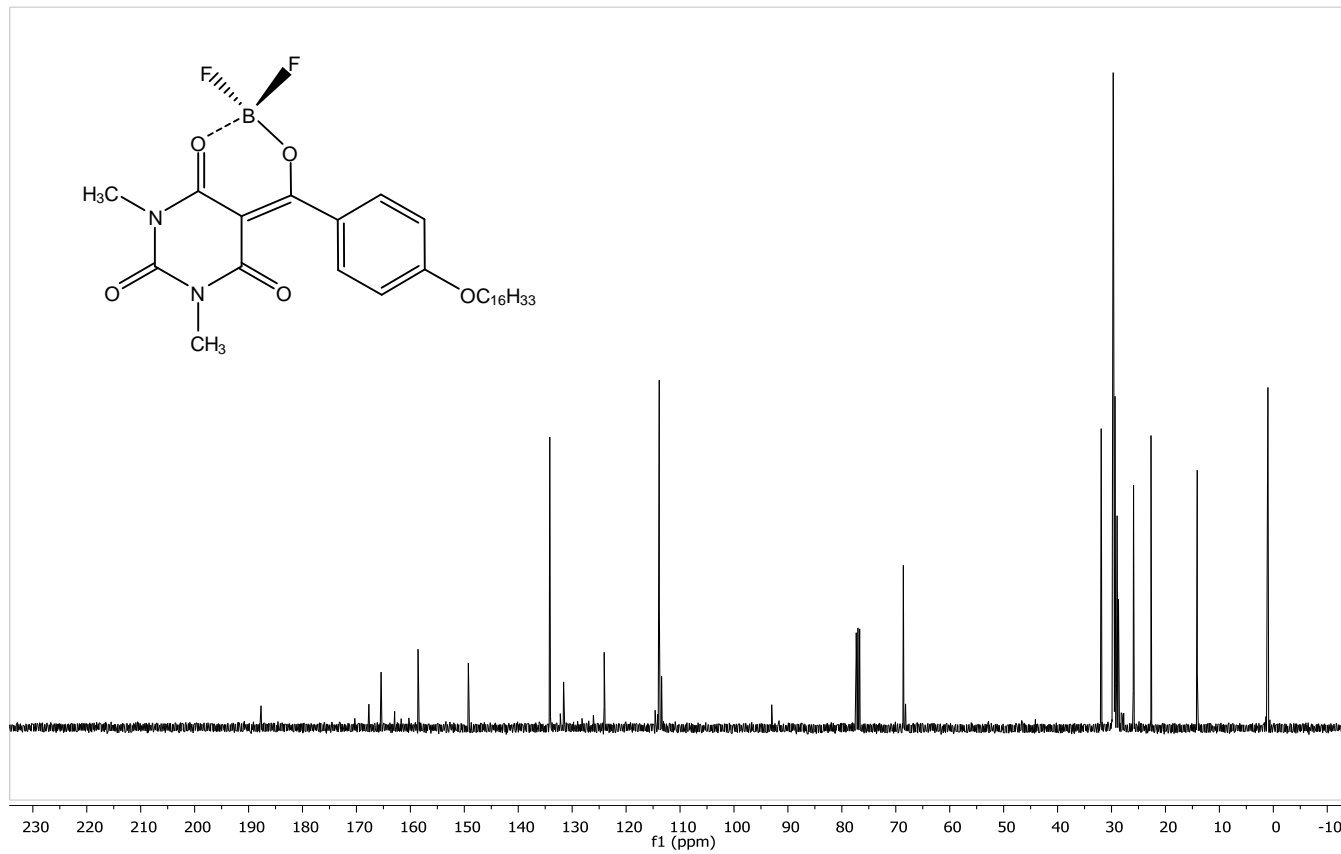
Ek-13. 3b'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



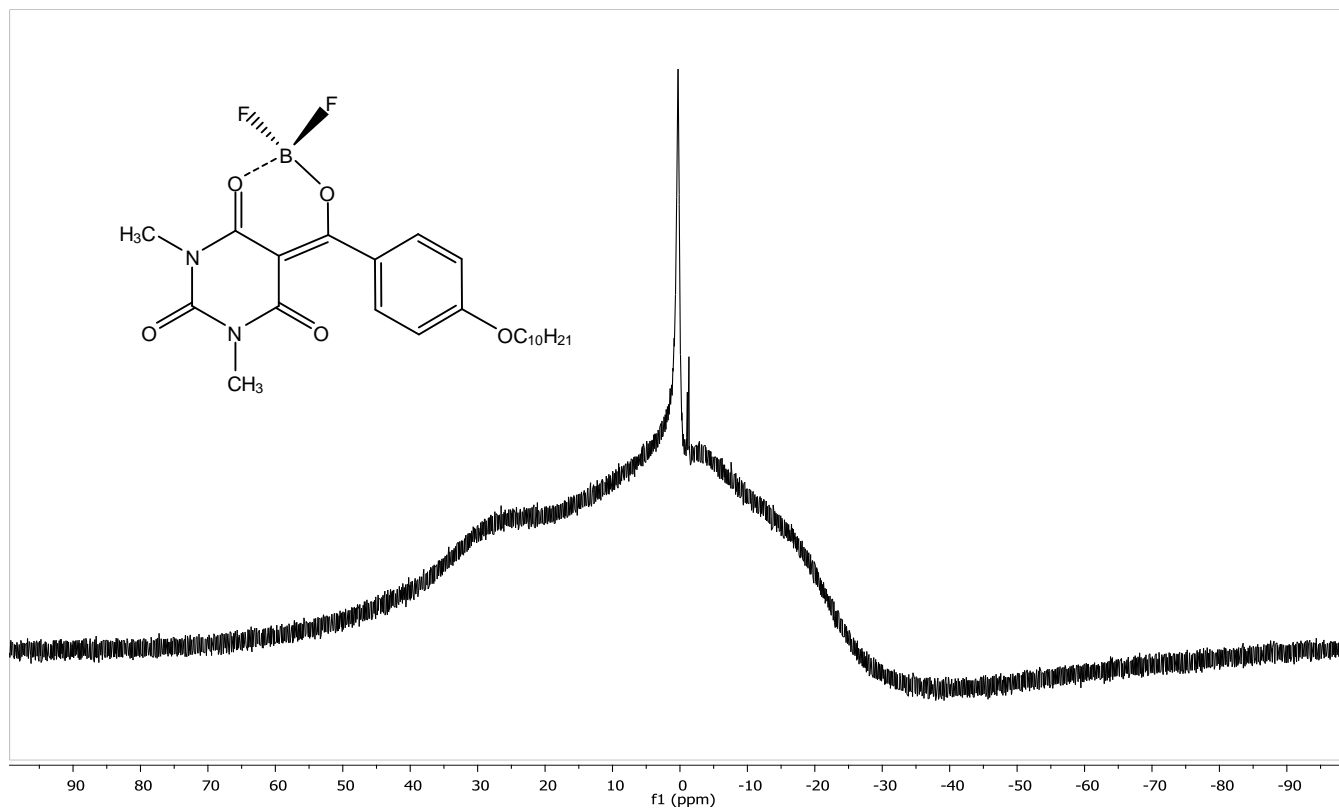
Ek-14. 3b'nin ¹³C-NMR spektrumu



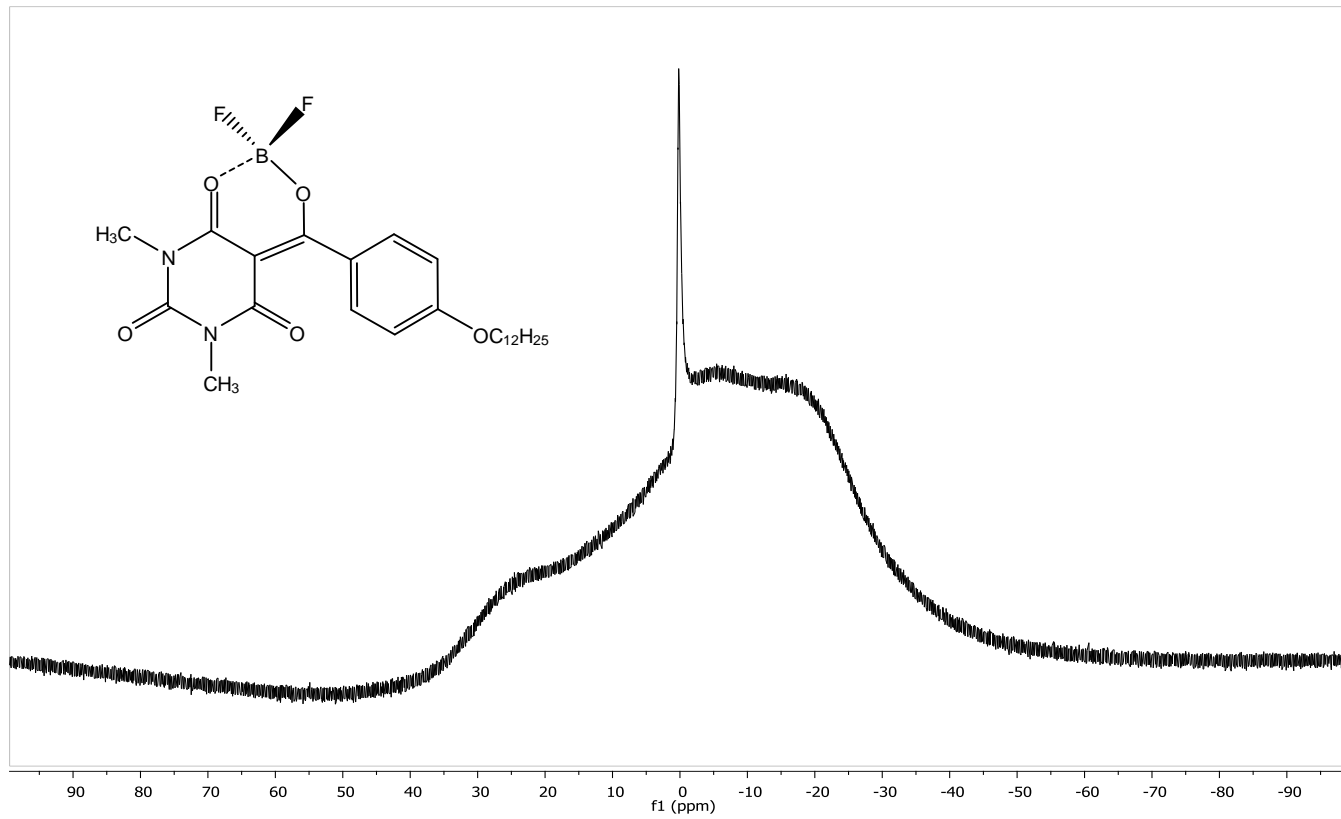
Ek-15. 4b'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrum



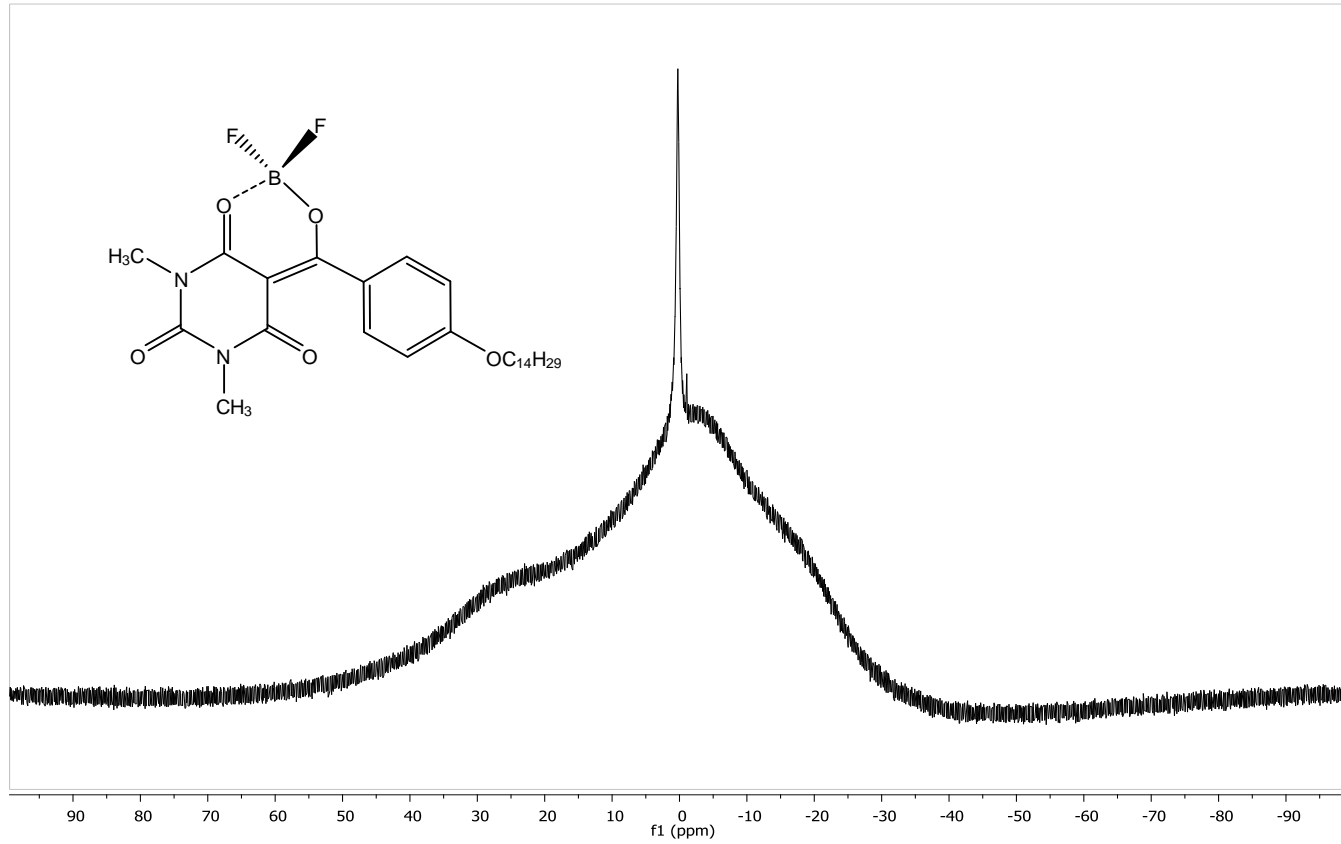
Ek-16. 4b'nin ¹³C-NMR spektrumu



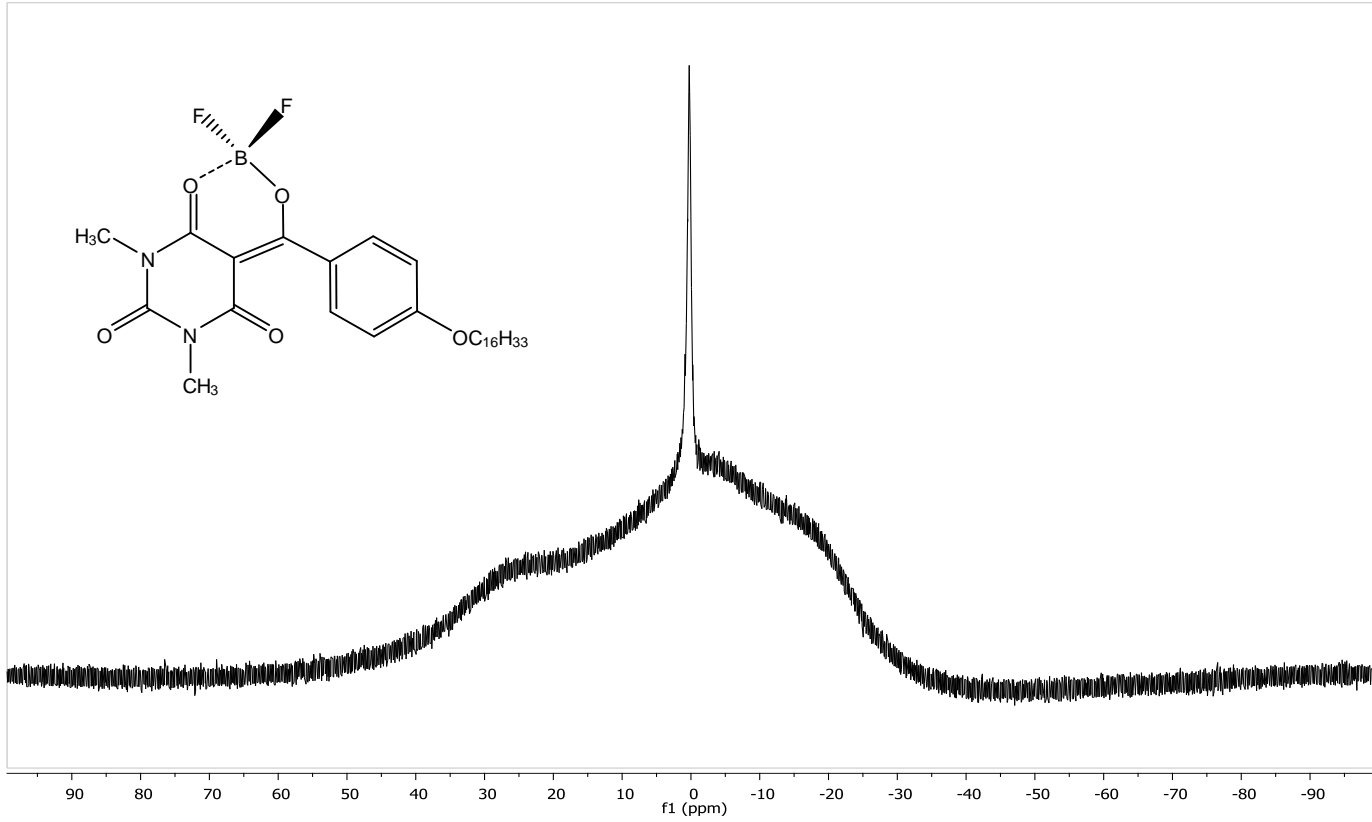
Ek-17. 1b'nin ^{11}B -NMR spektrumu



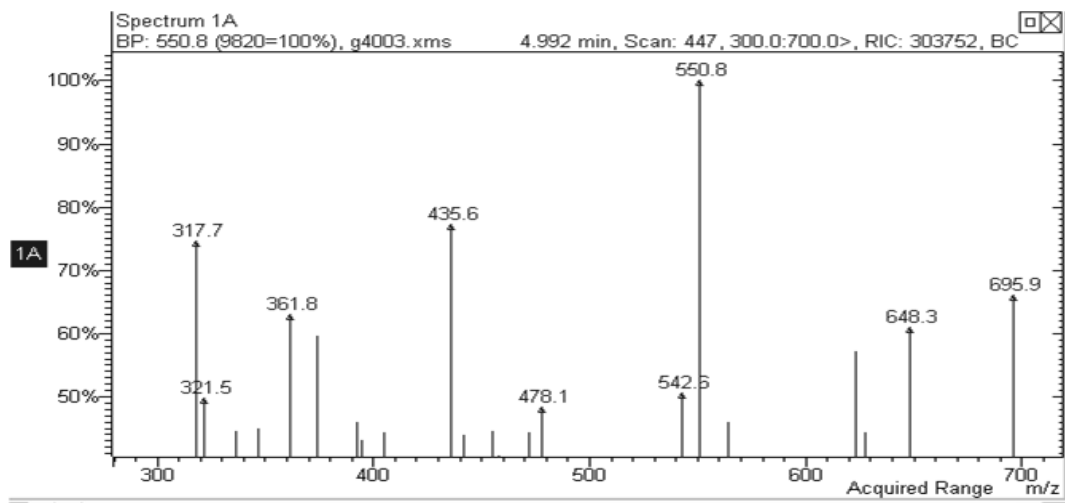
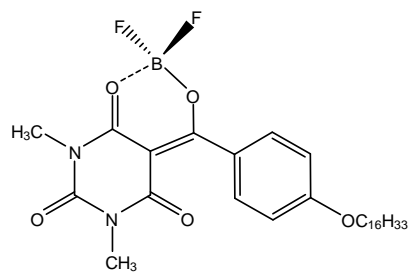
Ek-18. 2b'nin ^{11}B -NMR spektrumu



Ek-19. 3b'nin ^{11}B -NMR spektrumu



Ek-20. 4b' nin ^{11}B -NMR spektrumu



Ek-21. 4b'nin MS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ceren GÖKCEN KORKUT
Doğum Yeri ve Tarihi : Çine 14/08/1990

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Mustafa Kemal Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İLETİŞİM

E-posta Adresi : crngokcen@hotmail.com