

**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**2013-YL-048**

**UZUN ALKİL GRUBU İÇEREN BOR-HİDRAZON**  
**KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**Nil ORHAN**

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

**AYDIN**



**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Nil ORHAN tarafından hazırlanan “Uzun Alkil Grubu İçeren Bor-Hidrazon Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı tez, 23.08.2013 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

|        | Ünvanı, Adı Soyadı             | Kurumu | İmzası |
|--------|--------------------------------|--------|--------|
| Başkan | :Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN        | ADÜ    | .....  |
| Üye:   | :Doc. Dr. Cengiz SARIKÜRKÇÜ    | NEÜ    | .....  |
| Üye:   | :Yrd. Doc. Dr. Emrah GİZİROĞLU | ADÜ    | .....  |

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

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN

Enstitü Müdürü



**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.

.../.../2013

Nil ORHAN



**ÖZET**  
**UZUN ALKİL GRUBU İÇEREN BOR-HİDRAZON**  
**KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

Nil ORHAN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU  
2013, 67 sayfa

Pirimidin türevleri uzun yıllardır tıp ve ilaç kimyasında kullanılıyor olmaları yüzünden oldukça önemli bir bileşik sınıfıdır. Pirimidin sınıfında bulunan barbitürik asit türevleri ise elektrokimyasal özelliklerinden dolayı materyal kimyası alanında ve biyolojik aktivitelerinden dolayı da ilaç kimyası alanında oldukça dikkat çekmektedir. Literatür verileri incelendiğinde barbitürik asit ile ilgili çok sayıda çalışma varken, bu bileşiklerin sıvı kristal özellik gösteren türevlerine yönelik oldukça az çalışma mevcuttur.

Bu tez kapsamında 1,3-dimetil-5-(3,4,5-tris(alkoksi)benzoil barbitürik asit türevleri, bu bileşiklerin fenil hidrazon türevleriyle schiff bazları ve bunlarında bordiflorür kompleksi sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin bazıları oksijen ve neme karşı çok hassas olmalarından dolayı bazı deneysel çalışmalar kuru argon atmosferi altında Schlenk tekniği kullanılarak yapılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen tüm bileşikler  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{11}\text{B}$  Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR), Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ve Kütle Spektroskopisi (MS) kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiklerin sıvı kristal özellikleri ise polarize optik mikroskop kullanılarak araştırılmıştır.

**Anahtar sözcükler:** Barbitürik Asit, Benzoil Barbiturat, Fenil Hidrazon, Bor Kompleksi, Sıvı Kristal





**ABSTRACT**  
**SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF LONG**  
**ALKYL SUBSTITUED BORON-HYDRAZONE COMPLEXES**

NIL ORHAN

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Emrah GİZİROĞLU

2013, 67 pages

Pyrimidine derivatives are an important class of compounds owing to their wide applications in medical and academia. Among them, barbituric derivatives have gained increasing attention because recent electrochemical properties and biological activity studies point to possible applications, especially for material sciences and medical sciences. Surprisingly, there are several study about barbituric acid derivatives in literatures, only few examples deal with liquid crystal properties.

In this study, 1,3-dimethyl-5-(3,4,5-tris(alkoxy)benzoyl) barbituric acid derivatives, their Schiff base with phenyl hydrazines as well as their boron complexes are synthesized. Because of the oxygen and moisture sensitivity of compounds, some experiments were carried out under dry argon using standard Schlenk techniques. Structural characterizations of new compounds were made with  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR, FT-IR and MS spectroscopy. Moreover, liquid crystal properties were examined by polarized optical microscope.



## ÖNSÖZ

Araştırmanın planlanmasından tezin basımına kadar bütün aşamalarda değerli görüşlerini, yardımlarını ve katkılarını hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman her konuda bana vakit ayıran, tezim dışında da her konuda desteğini aldığım, anlayışla ve sabırla hep yanımda olan, saygı duyduğum danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU' na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Planladığımız sıvı kristal çalışmalarımızda bize desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Prof. Dr. Arif NESRULLAZADE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansa beraber başladığım ancak belirli sebeplerle yolumuzun ayrıldığı eski danışman hocam Yrd. Doç. Dr. İlknur BABAHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yüksek lisans eğitimim boyunca ilgi ve desteklerini hiç esirgemeyen, tavsiyelerinden ve olumlu katkılarından sürekli yararlandığım Arş. Gör. Rukiye GÜMÜŞADA FIRINCI, Arş. Gör. Erkan FIRINCI ve Arş. Gör. Hakan Can SÖYLEŞİ hocalarıma içten teşekkür ederim.

Aynı laboratuvar ortamını paylaştığım, çalışmamın her evresinde desteğini hiç esirgemeyen, bu yola beraber başladığımız ve ayrıca iş ortamında da devam eden arkadaşılığımızdan dolayı Didem KAZAR'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmamın son evresinde hep yanımda olan laboratuvar arkadaşım Ceren GÖKCEN'e teşekkür ederim

Tez çalışmamın yürütülmesinde FEF-13023 no.lu proje ile çalışmamızı destekleyen ADÜ BAP Başkanlığı'na ve ayrıca Kimya Bölümü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansımın son yılında hayatıma giren, güzel dostluklarını ve her türlü desteklerini benden esirgemeyen sevgili ev arkadaşlarım Duygu AKGÖNÜL, Burcu ÇAĞIL AKGÖNÜL ve bu güzel insanları benimle tanıştırdığı için sevgili dostum İbrahim ÇAĞIL'a sonsuz teşekkür ederim.

Hayatım boyunca hiçbir zaman fedakarlığını, sevgisini ve sonsuz emeğini benden esirgemeyen annem Ayşe ORHAN'a ve canım abim Recep Methan ORHAN'a her zaman ne kadar teşekkür etsem azdır.

Sonsuz desteğiyle her zaman hep yanımda olan hayat arkadaşım Melihcan ÖZTEBER' e hayatım boyunca daha çok teşekkürler etmek umuduyla.

Nil ORHAN

## İÇİNDEKİLER

|  |    |
|--|----|
| 1. GİRİŞ .....   | 1  |
| 1.1. Sıvı Kristaller .....   | 1  |
| 1.1.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi .....                           | 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 .....                         | 3  |
| 1.2. Barbitürik Asitler .....                                      | 6  |
| 1.2.1. Genel Bilgi .....   | 6  |
| 1.2.2. Barbitürik Asitlerin Adlandırılması .....                   | 7  |
| 1.2.3. Barbitürik Asitlerin Özellikleri .....                      | 8  |
| 1.2.3.1. Fiziksel Özellikleri .....                                | 8  |
| 1.2.3.2. Tautomerilik (Enol-Keto Tautomerisi) .....                | 8  |
| 1.1.3.3. Rezonans Yapısı .....                                     | 9  |
| 1.1.3.4. Barbitürik Asitlerin Asitliği .....                       | 9  |
| 1.2.4. Reaksiyonları .....   | 11 |
| 1.3. Hidrazonlar .....   | 14 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ .....   | 16 |
| 2.1. Sıvı Kristaller .....   | 16 |
| 2.2. Barbitürik Asitler .....                                      | 17 |
| 2.3. Sıvı Kristal Özellik Gösteren Barbitürik Asit Türevleri ..... | 21 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM .....  | 24 |
| 3.1. Materyal .....  | 24 |
| 3.2. Yöntem .....  | 24 |
| 3.2.1. Deneysel Çalışmalar .....                                   | 25 |
| 3.2.1.1. 1a-3a Bileşiklerinin Sentez Prosedürü .....               | 25 |

|   |    |
|---|----|
| 3.2.1.2. 2b ve 3b Bileşiklerini Sentez Prosedürü.....     | 26 |
| 3.2.1.3. 2c ve 3c Bileşiklerinin Sentezin Prosedürü ..... | 27 |
| 3.2.1.4. 3d Bileşiğinin Sentez Prosedürü.....             | 28 |
| 4. BULGULAR .....   | 29 |
| 4.1. 1a Birleşiminin Bulguları .....                      | 31 |
| 4.2. 2a Birleşiminin Bulguları .....                      | 31 |
| 4.3. 3a Birleşiminin Bulguları .....                      | 31 |
| 4.4. 2b Birleşiminin Bulguları .....                      | 31 |
| 4.5. 3b Birleşiminin Bulguları .....                      | 32 |
| 4.6. 2c Birleşiminin Bulguları .....                      | 32 |
| 4.6. 3c Birleşiminin Bulguları .....                      | 32 |
| 4.7. 3d Birleşiminin Bulguları .....                      | 32 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....                                 | 34 |
| 7. KAYNAKLAR.....   | 63 |
| ÖZGEÇMİŞ.....   | 67 |

## SİMGELER DİZİNİ

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ | Bor Triflorür Dietil Etarat Kompleksi              |
| DMSO                             | Dimetil Sülfoksit                                  |
| $\text{Et}_3\text{N}$            | Trietil Amin                                       |
| FT-IR                            | Fourier Transform Infrared Spektroskopisi          |
| IUPAC                            | Internation Union of Pure and Applied<br>Chemistry |
| LCD Ekran                        | Liquid Crystal Display Ekran                       |
| $\text{MgSO}_4$                  | Magnezyum Sülfat                                   |
| MS                               | Kütle Spektroskopisi                               |
| $\text{NaBH}_4$                  | Sodyum Borhidrür                                   |
| NMR Spektroskopisi               | Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi           |
| OBV                              | Oligo Bifenil Vinilen                              |
| OPV                              | Oligo Fenil Vinilen                                |
| THF                              | Tetrahidrofuran                                    |





## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 1. 1. Katı, sıvı ve gaz fazların genel gösterimi.....  | 2  |
| Şekil 1. 2. Sıvı kristal fazın genel gösterimi .....   | 2  |
| Şekil 1. 3. Liyotropik sıvı kristaller (Coşkun, 2006).....   | 3  |
| Şekil 1. 4. Kalimatik sıvı kristal fazların genel gösterimi (Vural, 2007) .....  | 4  |
| Şekil 1. 5. Nematik ve simektik mesofazların gösterimi (Coşkun, 2006).....   | 4  |
| Şekil 1. 6. Nematik ve kolumnar diskotik mesofazların gösterimi .....  | 5  |
| Şekil 1. 7. Barbitürik asidin sentezi.....   | 6  |
| Şekil 1. 8. Barbitürik asit ve enol-keto tautomerisi.....  | 8  |
| Şekil 1. 9. Barbitürik asidin keto rezonansı .....   | 9  |
| Şekil 1. 10. Barbitürik asidin enol rezonansı .....  | 9  |
| Şekil 1. 11. Karbonil bileşiklerinin $\alpha$ -hidrojeni kopunca oluşan anyon ve rezonansı .....                               | 10 |
| Şekil 1. 12. Barbitürik asidin C-5 pozisyonundaki hidrojen atomu kopunca oluşan kararlı anyon ve rezonansı.....                | 10 |
| Şekil 1. 13. Barbitürik asidin C-5 pozisyonundaki ikinci hidrojen atomu kopunca oluşan kararsız anyon ve rezonans yapısı ..... | 10 |
| Şekil 1. 14. Barbitürik asit ve türevlerinin aromatik ve heteroaromatik aldehitlerle tepkimesi .....                           | 11 |
| Şekil 1. 15. Ditioksiheksilylde barbitürik asidin oluşum reaksiyonu.....   | 12 |
| Şekil 1. 16. 5-diaminometilylde barbitürik asidin oluşum reaksiyonu .....  | 12 |
| Şekil 1. 17. 5-diaminometilyliden barbitürik asidin oluşumu reaksiyonu .....   | 13 |
| Şekil 1. 18. 5-(arilazo)barbitürik asidin oluşum reaksiyonu .....  | 13 |

|   |    |
|---|----|
| Şekil 1. 19. Barbitürik asidin nitrolama reaksiyonu .....   | 14 |
| Şekil 1. 20. Hidrazonların genel oluşum tepkimesi .....   | 14 |
| Şekil 2. 1. OPV bileşiğinin sentez tepkimesi .....  | 16 |
| Şekil 2. 2. OBV bileşiğinin sentez tepkimesi .....  | 16 |
| Şekil 2. 3. Kolsteril p-(w-bromoalkiloksi)benzoat molekülünün yapısı.....   | 17 |
| Şekil 2. 4. Dimerik kolesteril p-(w-bromoalkiloksi)benzoat molekülünün yapısı<br>.....                                    | 17 |
| Şekil 2. 6. 5-Asetilbarbitürik asit sentez tepkimesi .....  | 18 |
| Şekil 2. 7. 5-benzilbarbitürik asit sentez tepkimesi .....  | 19 |
| Şekil 2. 8. 5-alkilbarbitürik asit sentez tepkimesi.....  | 19 |
| Şekil 2. 9. 5-benzoilbarbitürik asit türevlerinin sentez tepkimesi .....  | 19 |
| Şekil 2. 10. 5-benzoilbarbitürik asidin fenilhidrazon türevlerinin sentez<br>tepkimesi ve rezonans yapısı.....            | 20 |
| Şekil 2. 11. 5-benzoilbarbitürik asidin 2,4-dinitrofenilhidrazon türevlerinin<br>sentez tepkimesi ve rezonans yapısı..... | 21 |
| Şekil 2. 12. Sıvı kristal özellik gösteren barbitürik asit ligantının sentezi .....                                       | 22 |
| Şekil 2. 13. Sıvı kristal özellik gösteren barbitürik asit metal kompleksi .....  | 22 |
| Şekil 2. 14. Barbitürik asit içeren kolesterik sıvı kristal molekül.....  | 23 |
| Şekil 3. 1. 5-(3,4,5-trisalkoksibenzoil)-1,3-dimetilbarbitürik asidin türevlerinin<br>sentezi.....                        | 25 |
| Şekil 3. 2. 2b ve 3b bileşiklerinin sentezi .....   | 26 |
| Şekil 3. 3. 2c ve 3c bileşiklerinin sentezi .....   | 27 |
| Şekil 3. 4. 3d bileşiğinin sentezi .....  | 28 |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 5. 1. Uzun zincir içeren etilbenzoat türevleri.....  | 34 |
| Şekil 5. 2. Uzun zincir içeren benzoilchlorür türevleri.....   | 34 |
| Şekil 5. 3. 1,3-dimetilbarbitürik asit ile piridinin tepkimesi ve oluşan barbitürik asit anyonunun rezonansı ( Jalilzadeh ve Pesyan, 2011) ..... | 35 |
| Şekil 5. 4. 1,3-dimetilbarbitürik asit ile benzoilchlorür türevlerinin sentez tepkimesi.....   | 36 |
| Şekil 5. 5. Benzoilbarbitürik asidin rezonans yapısı .....   | 36 |
| Şekil 5. 6. 2a ve 3a bileşikleri ile dinitrofenil hidrazinin tepkimesi ve mekanizması .....  | 38 |
| Şekil 5. 7. Dinitrofenilhidrazon türevlerinin rezonans yapısı .....  | 39 |
| Şekil 5. 8. 2a ve 3a bileşiği ile fenilhidrazinlerin tepkimesi ve mekanizması.....   | 40 |
| Şekil 5. 9. Fenilhidrazon türevlerinin rezonans yapısı .....   | 41 |
| Şekil 5. 10. Organobor içeren uzun zincirli molekülün sentez mekanizması .....   | 43 |
| Şekil 5. 11. Organobor içeren uzun zincirli molekülün rezonans yapısı.....   | 43 |



# 1. GİRİŞ

## 1.1. Sıvı Kristaller

### 1.1.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi

Sıvı kristaller ilk olarak 1888 yılında Graz Üniversitesi'nde Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer tarafından keşfedilmiştir. Friedrich Reinitzer yaptığı çalışmalarda kolesterol benzoat adlı bileşiğin iki farklı erime noktası olduğunu gözlemlemiştir. Oda sıcaklığında kristal yapıda olan madde, 145,5 °C ye ısıtıldığında bulanık bir sıvıya dönüşürken, sıcaklığı artırılarak 178,5 °C'ye getirildiğinde ise bulanıklık ortadan kalkarak berrak sıvı oluşmuştur. Bunun üzerine Friedrich Reinitzer örneklerini kristal optiği konusunda uzman olan Alman fizikçi Otto Lehmann'a göndermiştir. Lehmann hem sıvı hem de katı özelliği gösteren bu yeni ara faza "sıvı kristal" adını vermiştir (Coşkun, 2006).

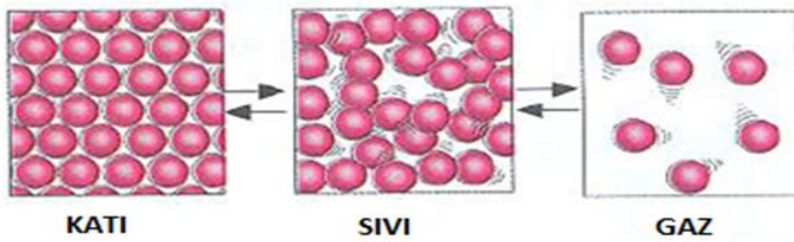
Yirminci yüzyılın başlarında George Friedel sıvı kristaller üzerine birçok çalışmalar yapmış ve sıvı kristallerin elektrik alan içindeki yönelimini açıklayan ilk kişi olmuştur. 1922 yılında moleküllerin yönelimsel düzenine göre sıvı kristalleri sınıflandırmıştır. Friedel'in bu sınıflandırması ile sıvı kristaller ile yapılan çalışmalar hız kazanmıştır (Elmalı, 2006).

1970'lerden bu yana sıvı kristaller LCD (Liquid Crystal Display) olarak teknolojiye birçok alanda kullanılmaktadır. Bu nedenle yeni sıvı kristal özellik gösteren moleküllerin sentezlenmesi ve özelliklerinin belirlenmesi 1970'lerden beri araştırmacılar tarafından yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

### 1.1.2. Genel Bilgiler

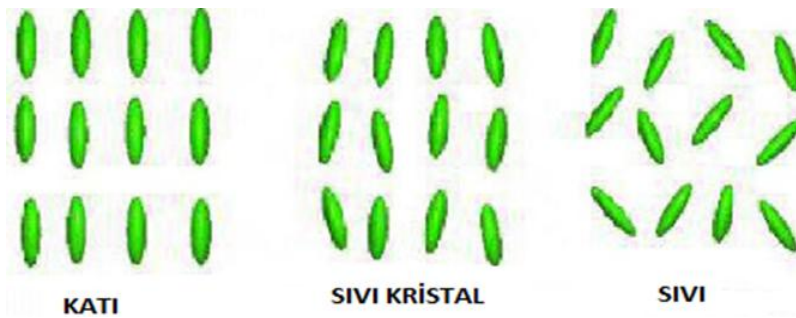
Bilindiği gibi maddenin katı, sıvı ve gaz olmak üzere 3 fazı vardır. Moleküllerin bu 3 fazdaki düzenleri farklıdır.

Maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarının genel gösterimi Şekil 1.1 de gösterilmiştir.



Şekil 1. 1. Katı, sıvı ve gaz fazların genel gösterimi

Genel olarak katı maddeler ısıtıldığında sıvı maddelere dönüşmektedir. Ancak bazı durumlarda katılar ısıtıldığında doğrudan doğruya sıvı faza geçmezler. Bu durum yerine sıvı faza geçmeden önce ara faz olan, hem sıvı fazın özelliğini hem de katı fazın özelliğini taşıyan ve termodinamik açıdan kararlı sıvı kristal faza geçerler. Bu durum şekil 1.2. gösterilmiştir. 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. 2. Sıvı kristal fazın genel gösterimi

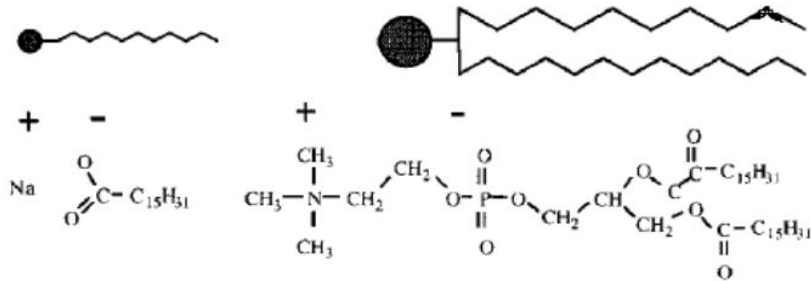
Sıvı kristal faza Yunancada ara faz anlamına gelen mesofaz denir (Donino, vd., 2003). Sıvı kristal özellik gösteren moleküllere mesogen denir ve bu moleküller mesomorfizm gösterirler (Donino, vd., 2003; Collings ve Hird, 2001).

### 1.1.3. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller oldukça fazla türe sahiptirler. Ancak mesofazı oluşturma şekillerine göre **liyotropik** ve **termotropik** olarak ikiye ayrılırlar. *Liyotropik sıvı kristaller* çözücü etkisiyle oluşurken *termotropik sıvı kristaller* ise sıcaklığın etkisiyle oluşur (Donino, vd., 2003).

#### 1.1.3.1. Liyotropik sıvı kristaller

Liyotropik sıvı kristallerin düzenlenmesi çözücü tarafından sağlanır. Bu tür sıvı kristallerin kararlılığı hem sıcaklığa hem de konsantrasyona bağlıdır. Bunların en iyi bilinen örnekler sabun ve fosfolipitlerdir. Tıpkı sabunda ve fosfolipitlerde olduğu gibi liyotropik sıvı kristal moleküllerde liyofilik (çözücüye saldıran) ve liyofobik (çözücüye iten) kısımlardan oluşur (Coşkun, 2006).



Şekil 1. 3. Liyotropik sıvı kristaller (Coşkun, 2006)

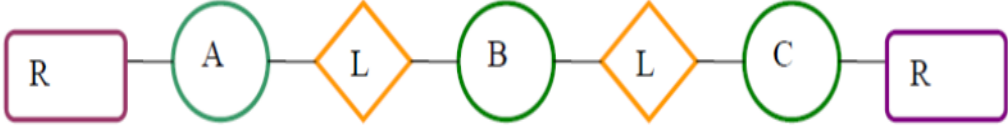
#### 1.1.3.2. Termotropik sıvı kristaller

Termotropik sıvı kristal faz ısı etkisiyle oluşur. Bu sıvı kristaller ısıya karşı kararlılıklarına göre ikiye ayrılırlar. Kristal maddenin sıcaklığının artmasıyla veya isotropik sıvının sıcaklığının düşmesiyle oluşan termodinamik olarak kararlı mesofazlara **enantiyotropik fazlar** denir. Sadece isotropik sıvının soğutulmasıyla oluşan termodinamik olarak kararsız mesofazlara da **monotropik fazlar** denir (Donino vd., 2003).

Termotropik sıvı kristaller geometrik şekillerine göre **kalimatik (çubuksu)** ve **diskotik (disk şeklinde)** sıvı kristaller olarak ikiye ayrılırlar.

### Kalimatik Sıvı Kristaller

Kalimatik sıvı kristal moleküller çubuksu yapıya sahiptirler. Kalimatik sıvı kristal fazlar Şekil 1.4 teki şema şeklinde gösterilebilir.

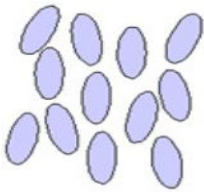


Şekil 1. 4. Kalimatik sıvı kristal fazların genel gösterimi (Vural, 2007)

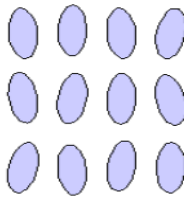
A, B ve C grupları halkalı yapıdaki molekül birimlerini gösterir. Molekül birimler ne kadar uzun olursa molekülün erime noktası yükselir. L grupları ise faz geçişlerine ve fiziksel özelliklere etki eden bağlantı gruplarıdır. L grupları  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{COOH}-$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  gibi gruplar olabilir (Vural, 2007).

Moleküllerin sıvı kristal özellik göstermeleri için sadece sert çekirdek yeterli değildir. Sert çekirdeğin yanı sıra hem düşük sıcaklık noktası elde etmek hem de esneklik gerekmektedir. Esneklik ise alkil grupları ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ), alkenil grupları ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ ), alkeniloksi grupları ( $\text{OC}_n\text{H}_{2n-1}$ ) ve alkiloksi grupları ( $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ) gibi yan zincirler ile sağlanır.

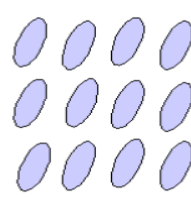
Kalimatik sıvı kristaller nematik ve simektik mesofazlar olarak ikiye ayrılır. Nematik mesofazlar isotropik sıvının soğutulmasıyla oluşur, yalnızca yönelimsel düzene sahiptir ve konumsal düzeni olmayan moleküller rastgele yerleşmiştir. Simektik mesofazlar belirli sıcaklıkta oluşan ve hem konumsal düzene hem de yönelimsel düzene sahip olan mesofazlardır. Bu mesofazlar nematik mesofazın altında oluşurlar. Bu durum şekil 1.5.'te gösterilmiştir.



Nematik Mesofaz



Simektik(A) Mesofaz



Simektik(C) Mesofaz

Şekil 1. 5. Nematik ve simektik mesofazların gösterimi (Coşkun, 2006)



## Diskotik Sıvı Kristaller

Disk şeklindeki 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 oluşur. Diskotik sıvı kristallerde çekirdek ünitesi aromatiktir.

Diskotik sıvı kristaller nematik ve kolumnar diskotik mesofazlar olarak ikiye ayrılırlar. Nematik diskotik mesofazlar konumsal düzenin olmadığı yalnızca yönelimsel düzenin olduğu mesofazlardır. Moleküller aynı yöne doğru yönelmişlerdir. Kolumnar diskotik mesofazlar diskotik moleküllerin üst üste dizilerek kolon oluşturmasıyla meydana gelirler. Bu mesofazlar nematik diskotik mesofazlardan daha fazla düzenlidirler. Kolumnar diskotik mesofazlar kolon düzenlenmelerine göre kolumnar rektangular (Colr) ve kolumnar hegzagonal (Colh) gibi türlere ayrılır (Coşkun, 2006). Bu durum şekil 1.6. gösterilmiştir.

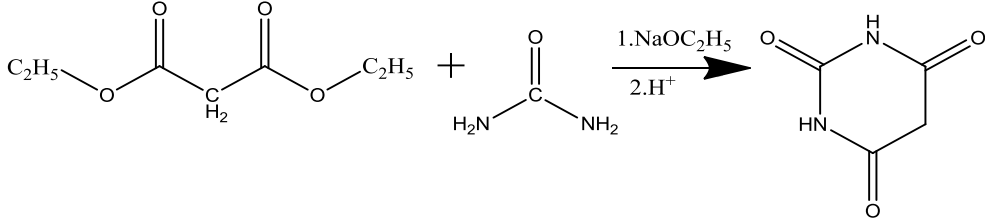


Şekil 1. 6. Nematik ve kolumnar diskotik mesofazların gösterimi (Coşkun, 2006)

## 1.2. Barbitürük Asitler

### 1.2.1. Genel Bilgi

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

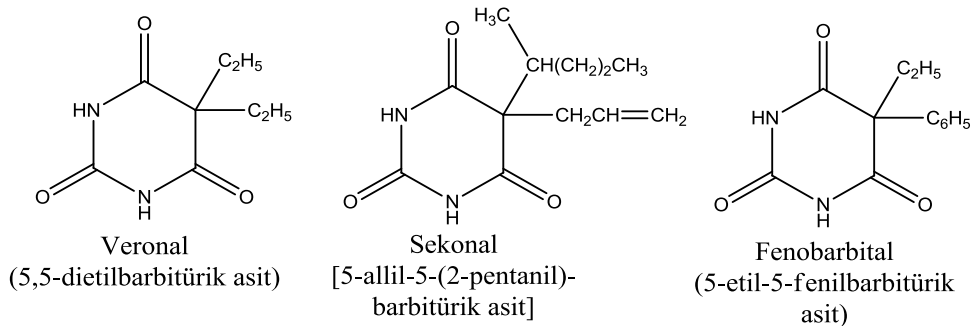


Şekil 1. 7. Barbitürük asidin sentezi

Barbiturat adı bir bayan adı olan barbara ve üre kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuştur ve günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır (Westhorpe ve Ball, 2002).

Barbitürük asit, sentezi yapıldıktan sonra uzun yıllar pek ilgi görmemiştir. 1882 yılında Alman Kimyacı Hermann Emil Fischer 5,5 dietil barbitürük asidi (veronal) sentezlemiştir. Bu bileşik ile ilgili yapılan çalışmalarda sakinleştirici özelliği olduğu tespit edilmiştir. Bunun üzerine bu bileşik uzun yıllar sakinleştirici olarak kullanılmıştır. Barbitüratlar türevlendirilerek tıpta hipnotik, yatıştırıcı, antikonvulsant ve anestezik olarak kullanılmıştır (Westhorpe ve Ball, 2002). Ayrıca barbituratlar anti-tümör (Gulliy, 1999) ve anti-ostaoporosis (Sakai ve Satoh, 2000) olarak da kullanılmaktadır. Barbitürük asitler tıp alanında oldukça yaygın olarak kullanılmasının nedenleri sentezinin hem ekonomik hem de laboratuvar ortamında kolay olmasındandır (Jursic, 2001).

Veronal (5,5-dietilbarbitürük asit) tıbbi amaçla ilk olarak kullanılan barbitürük asit türevidir. Tıpta kullanılan diğer barbitüratlar ise sekonal (5-allil-5-(1-metilbütil)-barbitürük asit) ve fenobarbital (5-etil-5-fenilbarbitürük asit) olarak bilinir.

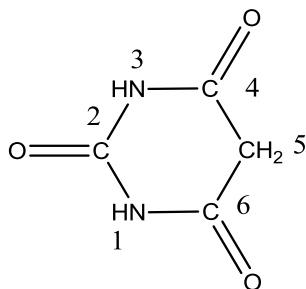


Barbitürik asit türevlerinin çok etkileyici uyku ilacı olmalarına rağmen kullanımları tehlikelidir. Bunlar bağımlılık yapar ve aşırı alındığında ölüme yol açabilirler (Akıncı, 2005).

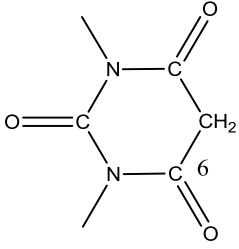
### 1.2.2. Barbitürik Asitlerin Adlandırılması

Hetero halkalı bileşikler sınıfına giren barbitürik asitler adlandırılırken IUPAC kuralına uygun olarak Hantzsch-Widman sistemi kullanılır. Bu sisteme göre, barbitürik asit 1 ve 3 konumunda azot atomu bulunan ve doymamış karakterde 6 üyeli halkaya sahip olduğundan IUPAC'ında kabul ettiği gibi pirimidin veya 1,3-diazin olarak adlandırılırlar.

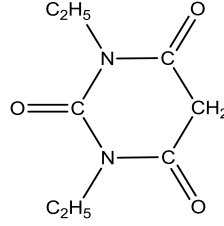
Barbitürik asit ve türevleri 2, 4 ve 6 konumlarında üç tane karbonil grubu bulundurmaktadır. Bu nedenle keton yapısına sahiptir ve adlandırılırken üç adet keton anlamına gelen -trion ekini almaktadırlar. 1,3 ve 5 konumlarında hidrojen atomu bulundurulur. Bu nedenlerden dolayı pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)trion olarak adlandırılırlar. Bu bileşiği IUPAC kısaca barbitürik asit adını vermiştir (Akıncı, 2005).



Herhangi bir süstituent varlığında, süstitüentin konumu belirtilerek ya pirimidintrion ya da barbitürik asit türevi olarak adlandırılır.



1,3-dimetilbarbitürük asit



1,3-dietylbarbitürük asit

### 1.2.3. Barbitürük Asitlerin Özellikleri

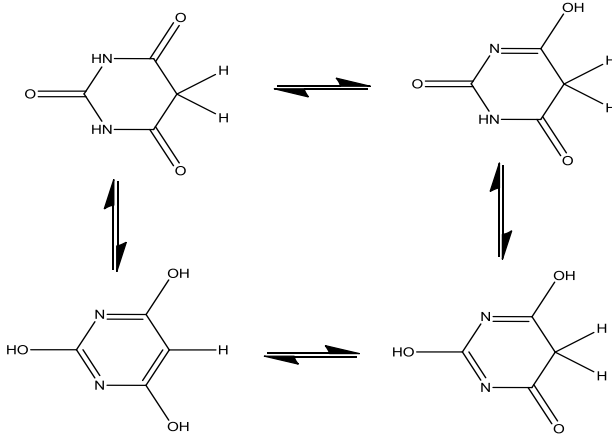
#### 1.2.3.1. Fiziksel özellikleri

Barbitürük asit, pKa'sı 4,06 olan kuvvetli bir asittir; su ve metanol gibi çözücülerde kısmen çözülerek asidik özelliğini devam ettirebilir. (Jursic, 2001)

Pirimidin halkasındaki hidroksil gruplarının artmasıyla, asidik özellikte artmaktadır. Örneğin 2,4-dihidroksipirimidinin yani urasil zayıf asit iken barbitürük asit ise kuvvetli bir asittir (Elderfield, 1959).

#### 1.2.3.2. Tautomerilik (Enol-Keto Tautomerisi)

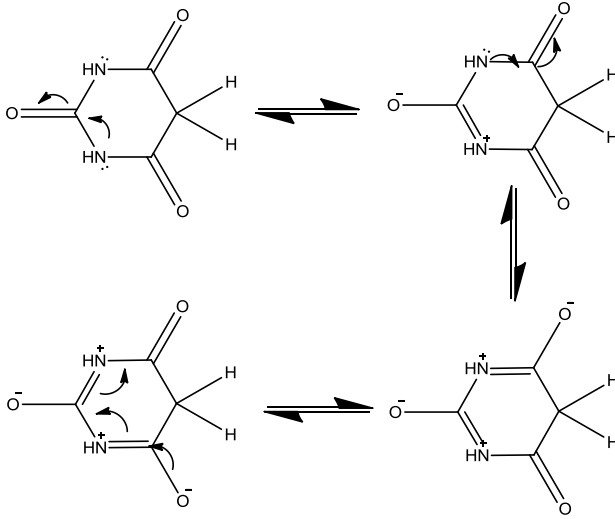
Barbitürük asit dört farklı konfigürasyonda bulunabilir. Bunlar triketo, diketo, monoketo ve trienol şeklindedir (Tüzün, 1996). Barbitürük asitler asidik çözeltilerde keto yapısını, bazik çözeltilerde ise enol yapısını tercih eder.



Şekil 1. 8. Barbitürük asit ve enol-keto tautomerisi

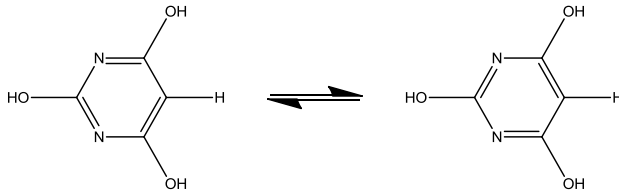
### 1.2.3.3. Rezonans yapısı

Keto yapısı;



Şekil 1. 9. Barbitürük asidin keto rezonansı

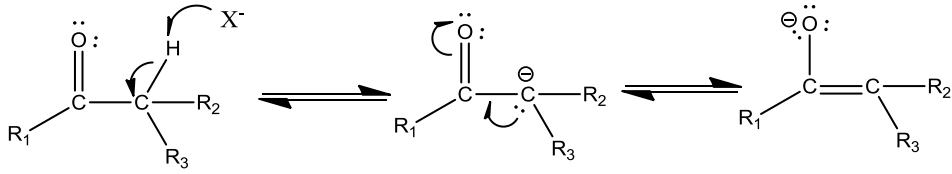
Enol yapısı;



Şekil 1. 10. Barbitürük asidin enol rezonansı

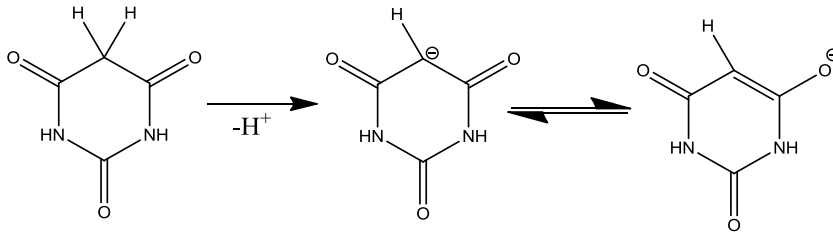
### 1.2.3.4. Barbitürük asitlerin asitliği

Karbonil bileşikleri karbonil grubuna bağlı karbon atomlarındaki hidrojen atomlarından dolayı güçlü asit özellik gösterirler. Bu hidrojenler genellikle  $\alpha$ -hidrojenler olarak adlandırılır. Bu asitliğin nedeni karbonil gruplarının kuvvetli elektron çekici olmasıdır. Bir karbonil grubu bir  $\alpha$ -proton kaybederse, oluşan anyon rezonanstan dolayı kararlıdır ve anyonun negatif yükü dağılır (Akıncı, 2005).

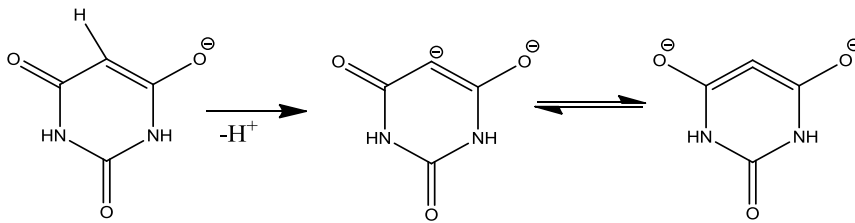


Şekil 1. 11. Karbonil bileşiklerinin  $\alpha$ -hidrojeni kopunca oluşan anyon ve rezonansı

Barbitürik asit türevleri  $\beta$ -dikarbonil bileşikleri sınıfına girmektedir. Barbitürik asidin asitliği iki karbonil grubunun arasında bulunan 5 pozisyonundaki aktif protondan ( $\alpha$ -hidrojeni) kaynaklanmaktadır (Gryff-Keller ve Kraska-Dziadecka, 2011). Barbitürik asidin 5 pozisyonunda 2 adet hidrojen atomu bulunmaktadır. Tıpkı karbonil bileşiklerinde olduğu gibi barbitürik asitlerde de C-5 pozisyonundaki hidrojenlerden biri kopduğunda oluşan anyon rezonanstan dolayı kararlıdır. Ancak 5 pozisyonundaki diğer proton kopduğunda oluşan anyon kararlı değildir. Bu nedenle ikinci hidrojen atomunun asitliği düşüktür.



Şekil 1. 12. Barbitürik asidin C-5 pozisyonundaki hidrojen atomu kopunca oluşan kararlı anyon ve rezonansı

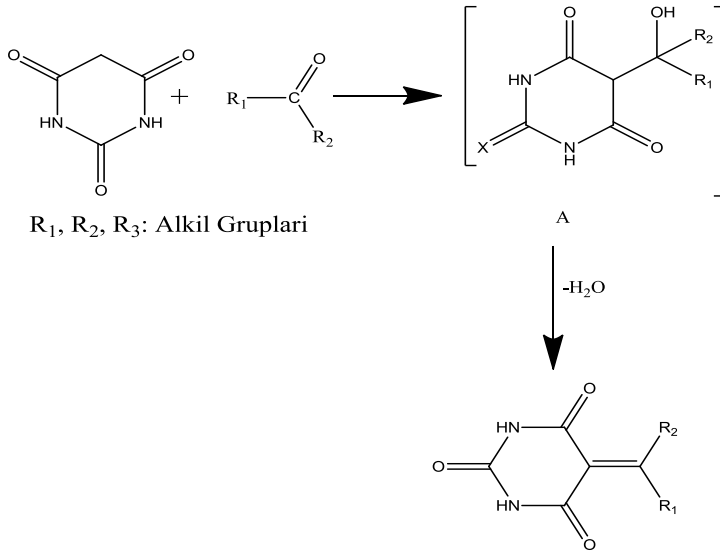


Şekil 1. 13. Barbitürik asidin C-5 pozisyonundaki ikinci hidrojen atomu kopunca oluşan kararsız anyon ve rezonans yapısı

Barbitürik asidin asitlik sabiti 4,06 iken 1,3-dimetilbarbitürik asidin ise 4,68'dir (Gryff-Keller ve Kraska-Dziadecka, 2011).

### 1.2.4. Reaksiyonları

Barbitürik asit ve onun 2-tiyo ve 2-seleno türevleri tepkimelerinde çoğunlukla karbon nükleofili olarak davranırlar. Karbonil bileşikleriyle vermiş olduğu reaksiyonlar en önemli reaksiyonlarındandır. Barbitürik asit aromatik aldehitlerle veya heteroaromatik aldehitlerle yüksek verimle 5-arilmetilen barbitürik asit veya 5-heterometilen barbitürik asit oluşturur (Giziroğlu, 2004).

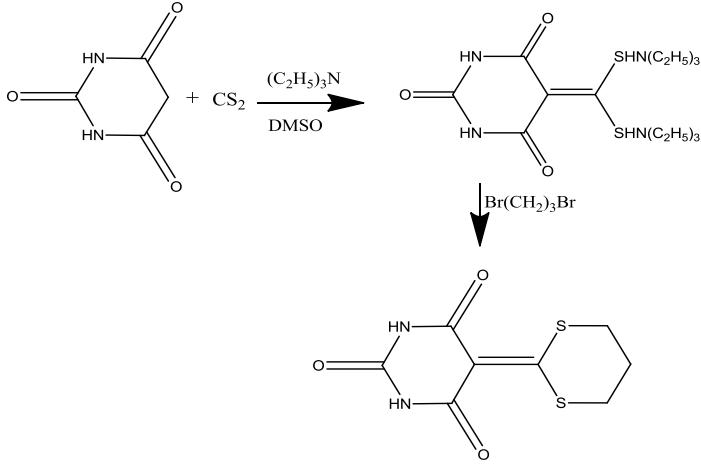


R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>: Alkil Grupları

Şekil 1. 14. Barbitürik asit ve türevlerinin aromatik ve heteroaromatik aldehitlerle tepkimesi

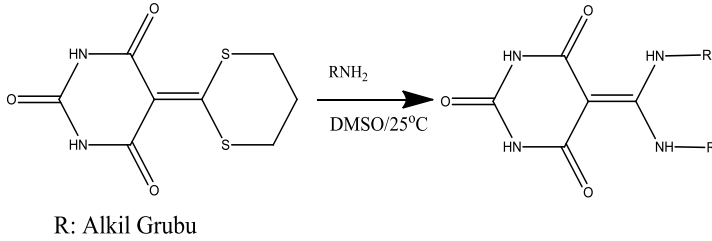
Ara ürün olarak gösterilen A ( $\alpha$ -hidroksimetil türevi) bileşiği bazı çalışmalarda izole edilmiştir (Moskvin vd., 2002). Bu tip reaksiyonlara Knoevenagel kondenzasyonu denir.

Barbitürik asidin Knoevenagel kondenzasyonuna benzer diğer reaksiyonu ise karbondisülfürle ve karbodiimidlerle olan reaksiyonudur. Huang ve Chen (1986) çözücüyü ve katalizör olan bazı dağıştırılarak ditiyoksikloheksilylid barbitürik asidi daha yüksek verimle elde etmişlerdir.



Şekil 1. 15. Ditioksiheksilylide barbitürik asidin oluşum reaksiyonu

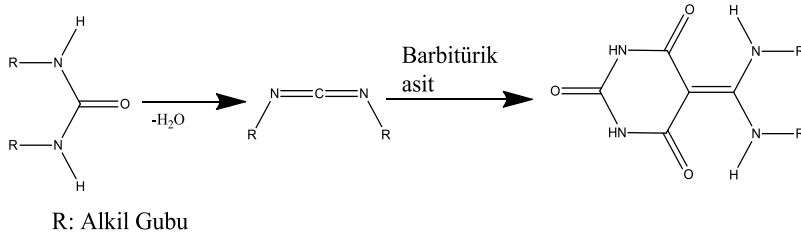
Huang ve Chen (1986) ve Figueroa-Villar vd. (2001) yapılan çalışmalarda ditiotsikloheksilylide barbitürik asit ile primer aminlerin tepkimeleri sonucunda 5-diaminometilylide barbitürik asit türevlerini sentezlemişlerdir.



Şekil 1. 16. 5-diaminometilylide barbitürik asidin oluşum reaksiyonu

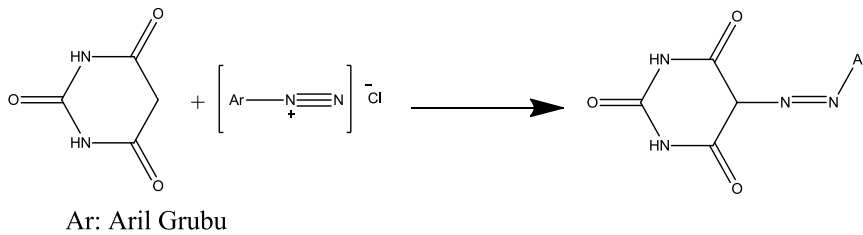
Üreden su çekilmesiyle karbondiimitler elde edilir. Elde edilen bu ürünler dietil malonat ile yüksek sıcaklıklarda bir kondenzasyon ürünü verirler. Bu bilgiden yola çıkarak (Jursic ve Stevens, 2003) barbitürik asit ile karbondiimiti tepkimeye sokarak 5-diaminometilyliden barbitürik asit elde etmişlerdir.





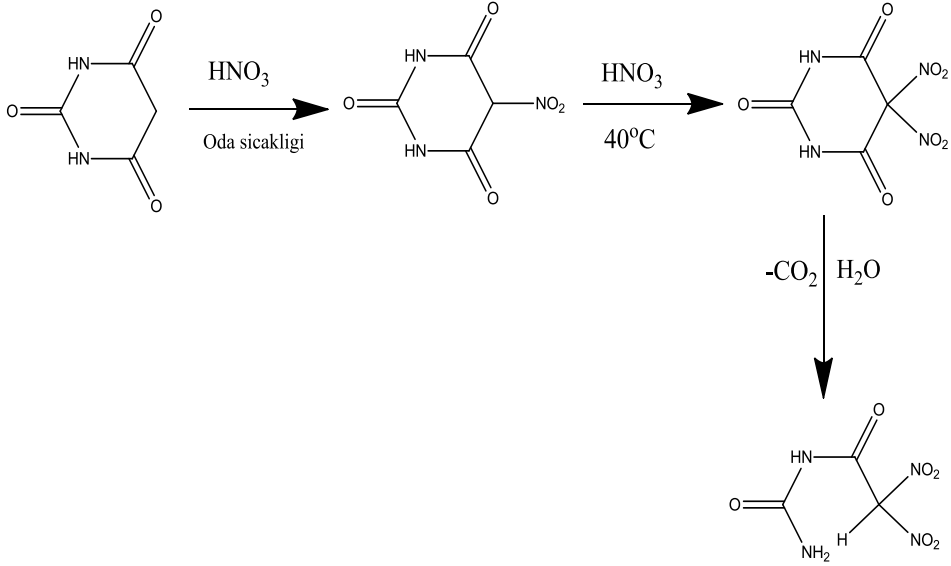
Şekil 1. 17. 5-diaminometylyiden barbitürük asidin oluşumu reaksiyonu

Barbitürük asiti ve türevleri kenetleme reaksiyonu verirler. Kararsız yapıdaki diazoniyum klorür tuzları barbitürük asitteki aktif olan metilen grubuna kenetlenmesiyle 5-(arilazo)barbitürük asit elde edilir (Masoud vd., 1986). Elde edilen bu bileşik 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

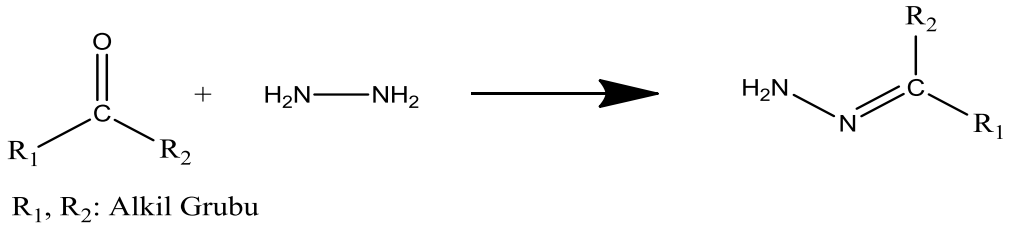
Barbitürük asitler oda sıcaklığında dumanlı nitrik asitle nitrolama tepkimesi verirler. Barbitürük asidin 5 pozisyonundaki karbon atomu nitrolanır. Reaksiyon sıcaklığı 40 °C'ye çıkarıldığında ikinci nitrolama gerçekleşir ve 5,5-dinitrobarbitürük asit oluşur. Oluşan dinitro ürünü neklofillere karşı hassastır. Su ile oda sıcaklığında hidroliz olarak karbondioksit ayrılması sonucu dinitroasetilüre oluşur (Langet vd., 2000).



Şekil 1. 19. Barbitürük asidin nitrolama reaksiyonu

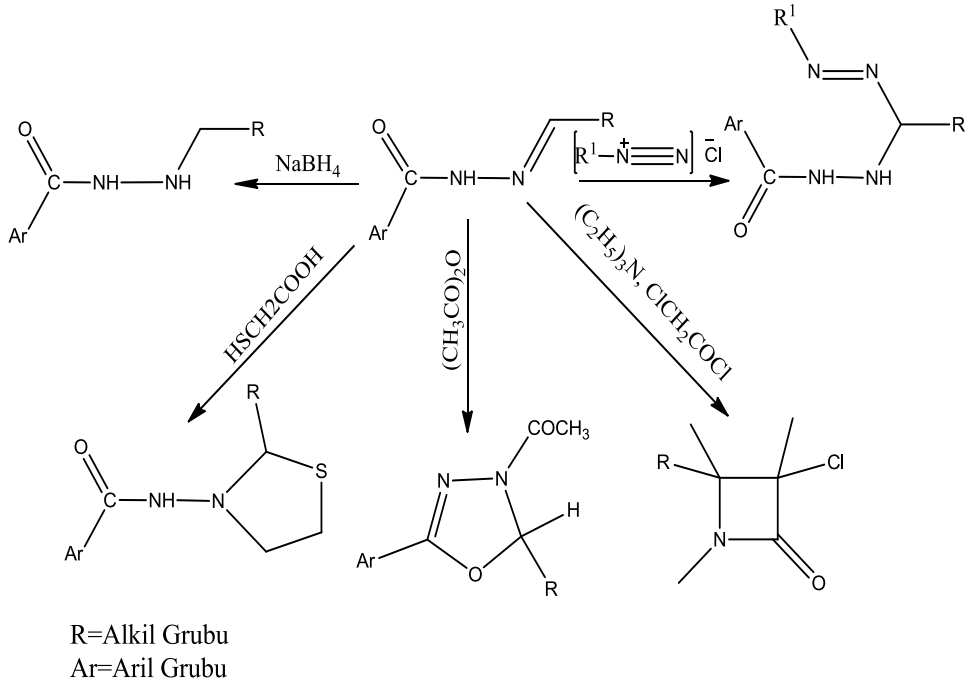
### 1.3. Hidrazonlar

Hidrazonların genel formülleri  $\text{R}_1\text{R}_2\text{CN}=\text{NH}_2$  şeklindedir. Hidrazonlar aldehit ya da ketonların hidrazinlerle tepkimesi sonucu oluşurlar.



Şekil 1. 20. Hidrazonların genel oluşum tepkimesi

Hidrazonların  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesi sonucu hidrazitler, asidik anhidrit ile ısıtılması sonucu 1,3,4-oksadiazolinler, trietilamin ve kloroasetiklorür ile tepkimesi sonucu 2-azetidonlar, tiyoglikolik asit/tiyolaktik asit ile tepkimesi sonucu da 4-tiyazolidinonlar oluşur (Rollas ve Küçükgüzel, 2007).



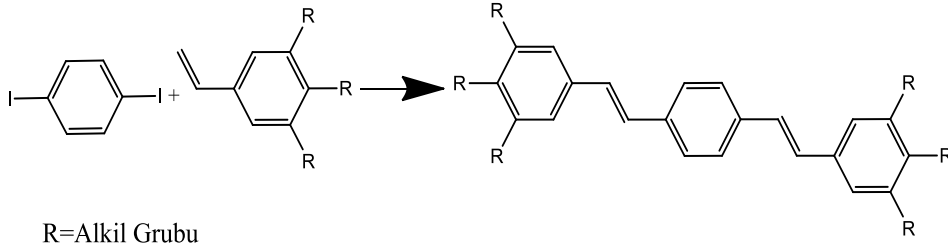
Şekil 1. 21. Hidrazonların reaksiyonları

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

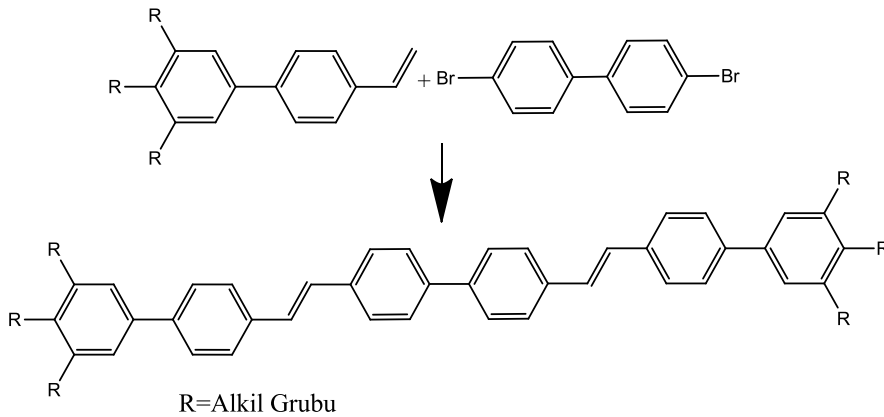
### 2.1. Sıvı Kristaller

Sıvı kristaller yaklaşık olarak yüzyıl önce keşfedilmiş olmalarına rağmen günümüzde özellikle elektronik alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıvı kristal moleküller en çok yüksek içerikli, düşük güç, düz panel ekranlar olarak bilenen LCD ekranların yapımında kullanılmaktadır. Sıvı kristaller çok çeşitli şekillerde sentezlenebilir (Goodby vd., 2001).

Lincker vd. (2005)'e göre, uzun zincir içeren moleküller elektrokimyada pek çok alanda kullanılmaktadır. Lincker vd. (2005), Heck reaksiyonu ile oligo bifenilen vinilen (OBV) ve oligo fenil vinilen (OPV) bileşiklerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin her ikisi de yüksek floresans özellik göstermişlerdir. Bu bileşiklerden OBV floresans özellikliğinin yanısıra sıvı kristal özellik de göstermiştir.



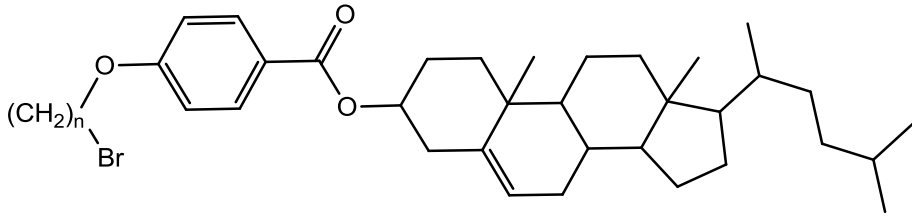
Şekil 2. 1. OPV bileşiğinin sentez tepkimesi



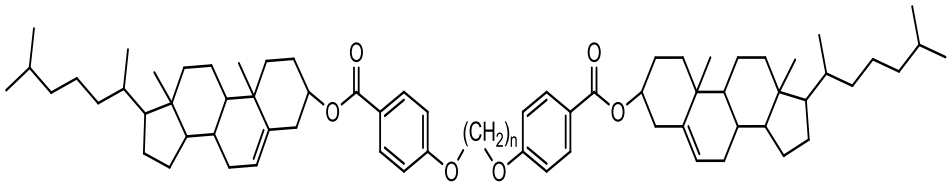
Şekil 2. 2. OBV bileşiğinin sentez tepkimesi

Itahara vd. (2013) yaptıkları çalışmada kolesterik sıvı kristallerin (CLCs) kendi kendilerine düzenlenen (self-assembly) periyodik sarmal yapıları olduğunu tespit etmişlerdir. Aynı zamanda sıvı kristal özellik gösteren bu moleküllerin floresans özellikte olduğunu belirlemişlerdir. Bunlar organik ışık duyarlı materyaller olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar. Bu nedenle kolesterol içeren sıvı kristal moleküllerinin sentezine ilgi artmıştır.

Itahara vd. (2013) kolsteril p-(w-bromoalkiloksi)benzoat ve kolsteril benzoatın dimerik bileşimini sentezlemişlerdir. Kolesterol türevlerinin özelliklerinin bilinmesine rağmen bu bileşikler ilk kez Itahara vd. (2013) tarafından sentezlenmişlerdir.



Şekil 2. 3. Kolsteril p-(w-bromoalkiloksi)benzoat molekülünün yapısı

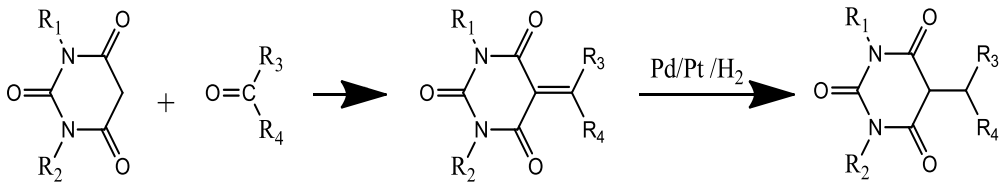


Şekil 2. 4. Dimerik kolsteril p-(w-bromoalkiloksi)benzoat molekülünün yapısı

## 2.2. Barbitürik Asitler

Barbitürik asitler çok uzun yıllardır bilinen heterohalkalı bileşiklerdir. Barbitürik asitlerin biyolojik aktiviteleri çok fazladır. Bu nedenle barbitürik asitler tıpta birçok alanda kullanılmaktadır. İlaç endüstrisinde barbitürik asit ve türevleri çeşitli reklamlarla pazarlanmaktadır. İlaç endüstrisinde kullanılmasının diğer nedeni ise benzer özellik gösteren diğer ilaçlar ile kıyaslandığında maliyetinin ucuz olmasıdır (Jursic ve Neumann, 2001). 5-benzoil barbitürik asidin fenilhidrazonlu türevleri böcek ve ot öldürücü olarak da kullanılabilceği önerilmektedir (Jursic ve Stevens, 2003).

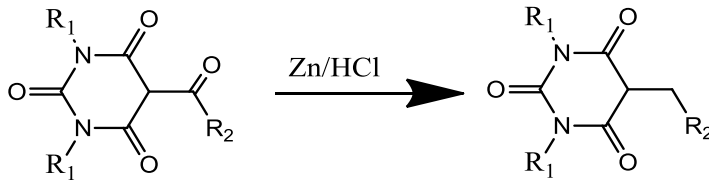
Jursic ve Neumann (2001) mono ve di-C-alkilat barbitürik asit türevleri sentezlemek için birkaç katalitik indirgeyici alkilasyon prosedürü denemişlerdir. Bu prosedürlerle 5-alkil ya da 5-dialkil türevlerini sentezlemiştir. Ancak bu reaksiyonların çoğunun farklı çözücü, farklı katalizör gerektirmesi ve reaktif karıştırma sırasının önemli olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu reaksiyon için en uygun katalizörlerin paladyum ve platin olduğu tespit edilmiştir. Aldehit ve ketonlar barbitürik asit türevleri ile Pd ve Pt katalizörlüğünde tepkimeye sokularak mono ve bi-C-alkilat barbitürik asit türevleri sentezlenmiştir.



$R_1, R_2, R_3, R_4$ : Alkil Grubu

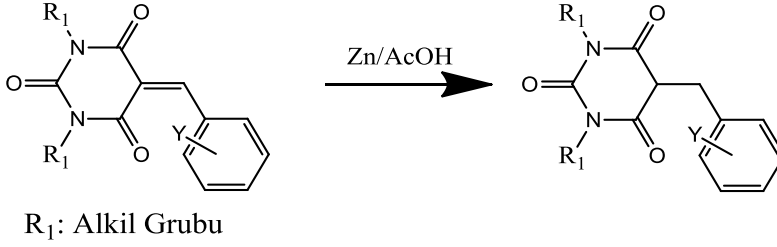
Şekil 2. 5. Mono ve di-C-alkilatbarbitürik asit sentez tepkimesi

Jursic ve Stevens (2003), 2001 yılında yaptıkları çalışmalarının aksine Pt ve Pd yerine katalizör olarak Zn kullanmışlar ancak tepkime gerçekleşmemiştir. Bunun üzerine 5-alkil ve 5-asetil barbitürik asit türevleri Jursic ve Neumann'nın daha önce kullandıkları Pd ve Pt katalizörleri kullanılarak sentezlenmeye çalışılmış ancak başarılı olunamamıştır. Daha sonra 5-asetil, 5-benzil ve 5-alkil barbitürik asit türevleri Zn katalizörü kullanılarak Jursic ve Stevens (2003) tarafından sentezlenmiştir.

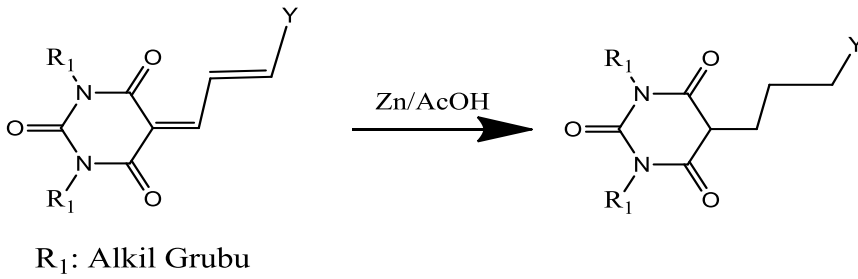


$R_1, R_2$ : Alkil Grupları

Şekil 2. 6. 5-Asetilbarbitürik asit sentez tepkimesi

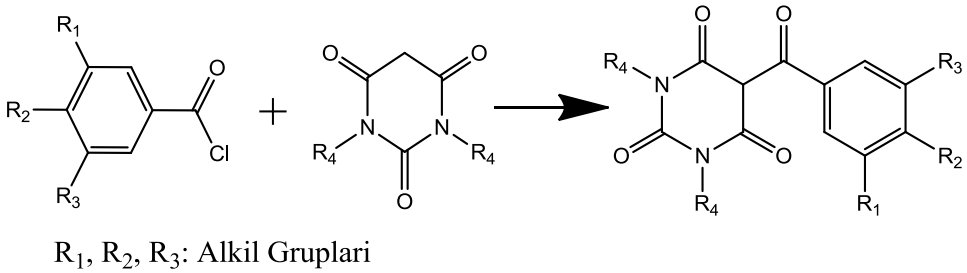


Şekil 2. 7. 5-benzilbarbitürik asit sentez tepkimesi



Şekil 2. 8. 5-alkilbarbitürik asit sentez tepkimesi

Jursic vd. (2004), benzoil klorür ile barbitürik asidi piridin içerisinde tepkimeye sokarak 5-benzoilbarbitürik asit türevlerini elde etmişlerdir. Bu tepkime sırasında yan ürün olarak oluşan piridinklorürü uzaklaştırmak için oluşan çözelti HCl:H<sub>2</sub>O karışımına dökülmüşlerdir.



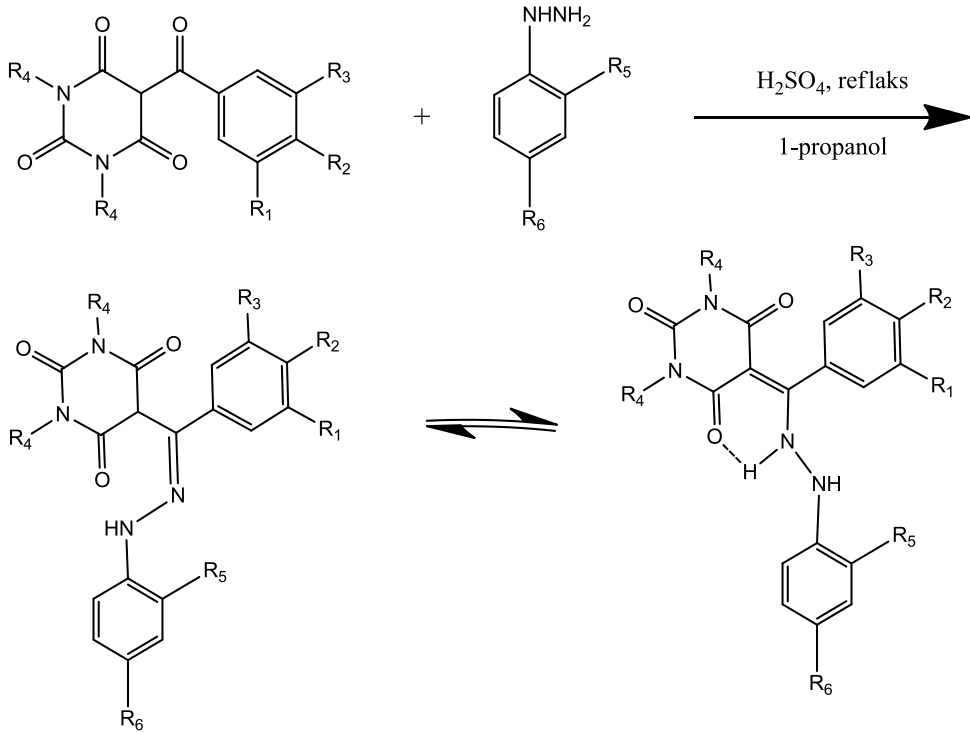
Şekil 2. 9. 5-benzoilbarbitürik asit türevlerinin sentez tepkimesi

Jursic vd. (2004)'e göre, 5-benzoilbarbitüratlar barbitürik asit halkasındaki C-5 pozisyonuna bağlı hidrojen atomu nedeniyle güçlü karbon asitlerdir. Bu asitlikten enol-keto dengesi sorumludur. Bu enol-keto dengesi oldukça yavaştır ve <sup>1</sup>H-NMR ile takip edilebilir. Sentez sırasındaki sıcaklık ve çözücüye bağlı

olarak enol ya da keto formu elde edilebilir. Çözücü içerisinde barbitüratlar çözücü molekülü ile hidrojen bağı yapamıyorsa keto formu baskın olur. DMSO ve su gibi çözücüler içerisinde hidrojen bağı yapıyorsa enol formu baskın olur. Ayrıca enol formu termal olarak oldukça kararlıdır.

Jursic vd. (2004)'e göre, benzoilbarbitüratların hidrazinlere karşı reaktiviteleri düşüktür. Bu nedenle benzoilbarbitüratların fenilhidrazonlu türevlerini sentezlemek zordur. Sentezlene bile saflaştırmak ve izole etmek oldukça zordur. Bunun nedeni hem tepkimeye girenlerin hem de ürünlerin çözücü ve reaksiyon ortamının pH'ına bağlı olmasıdır.

Jursic vd. (2004) tarafından, benzoilbarbitüratların fenilhidrazonlu türevlerini elde etmek için reaksiyon adım adım NMR ile takip edilmiştir ve uygun prosedür bulunmuştur.

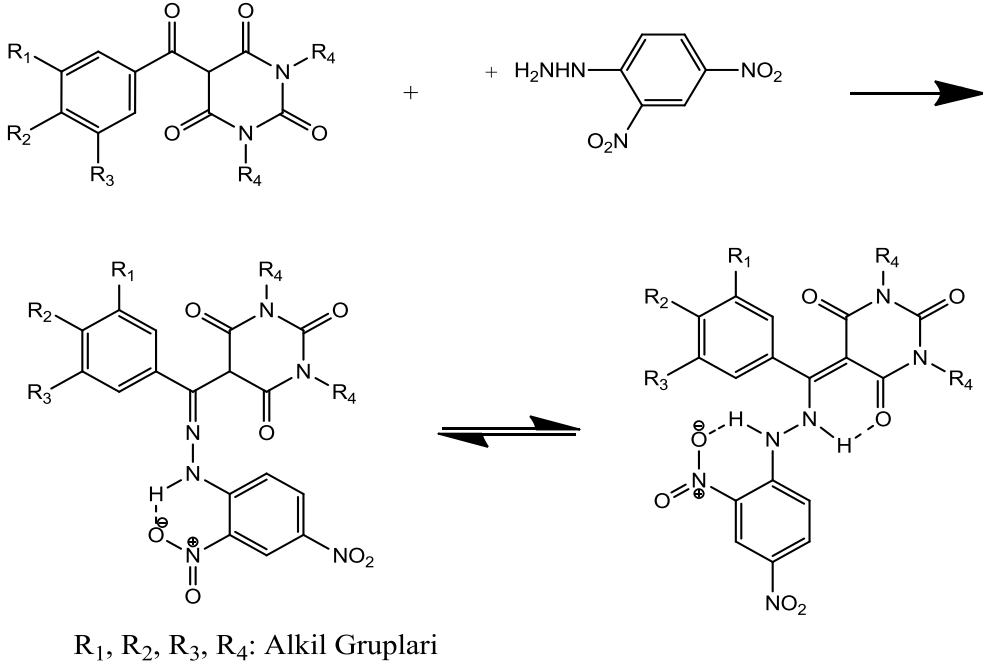


$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ : Alkil Grupları

Şekil 2. 10. 5-benzoilbarbitürik asidin fenilhidrazon türevlerinin sentez tepkimesi ve rezonans yapısı



Jursic vd. (2004), elde ettikleri 5-benzoilbarbitürik asidin 2,4-dinitrofenilhidrazinli türevinin rezonans yapısının diğer fenilhidrazon türevlerinden farklı olduğunu göstermişlerdir. Bunun nedeni ise 2 pozisyonundaki nitro grubunun azotlardan biriyle hidrojen bağı oluşturmasıdır.



Şekil 2. 11. 5-benzoilbarbitürik asidin 2,4-dinitrofenilhidrazon türevlerinin sentez tepkimesi ve rezonans yapısı

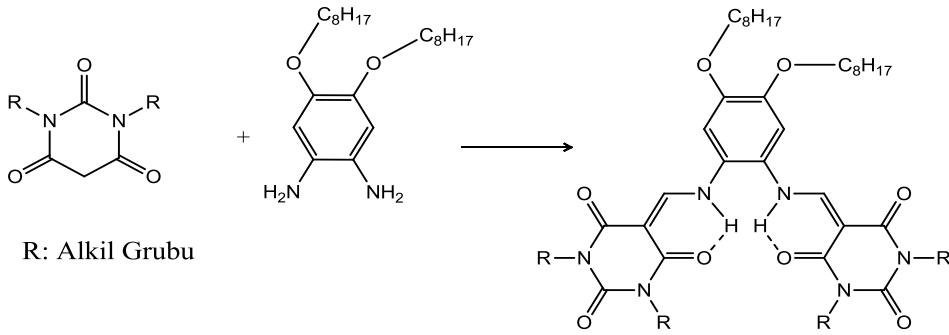
### 2.3. Sıvı Kristal Özellik Gösteren Barbitürik Asit Türevleri

Huang ve Liu (2006), yaptıkları çalışmada akiral barbitürik asit türevi olan 5-(4-(N-metil-N-heksadesilaminobenziliden))-2,4,6-(1H,3H)-pirimidintron bileşiğinin supramoleküler kiralite gösteren moleküller düzenlenme oluşturabileceğini bulmuşlardır. Supramoleküler kiralite, hidrojen bağı, elektrostatik çekim ve koordinasyon ile oluştuğunu ve akiral moleküller hidrojen bağı, elektrostatik çekim ve koordinasyon ile kiral matrix aracılığıyla supramoleküler kiraliteye neden olduğunu belirtmişlerdir.

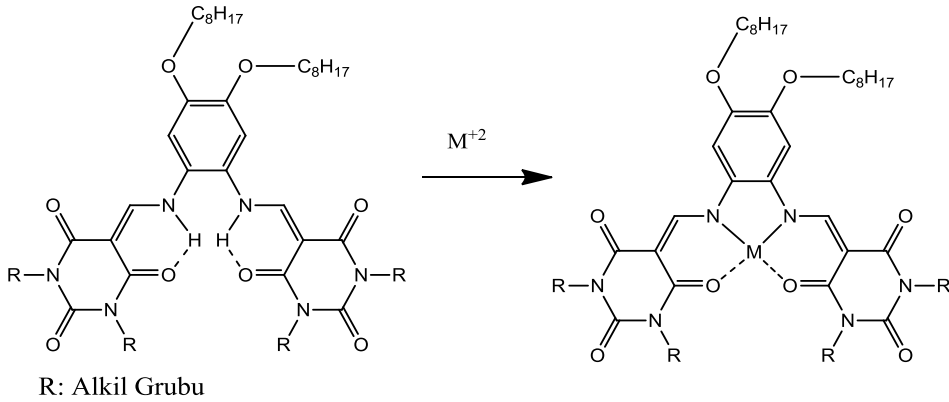
Yukarıda belirtildiği gibi Piermattei vd., (2006) de barbitürik asit türevleri hidrojen bağı yaptıklarını belirtmişlerdir. Bu nedenle barbitürik asit türevleri

farklı moleküllerle hidrojen bağı yaparak sıvı kristal özellik gösterdiğini örneklerle kanıtlamışlardır.

Glebowska vd., (2008) sıvı kristal özellik gösteren barbitürik asit ligantlarını ve bunların düşük erime noktasına sahip metal komplekslerini sentezlemişlerdir. 2008 yılına kadar barbitürik asitlerle ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar genellikle barbitürik asit ve türevlerinin biyolojik aktiviteleri ve hidrojen bağı ile oluşturdukları sıvı kristal moleküllerle ilgilidir. Bu nedenle Glebowska vd.,(2008)'nın sentezlediği barbitürik asit içeren ligantlar ve bunların metal kompleksleri sıvı kristal özellik gösteren ilk barbitürik asit ligantı ve bunun metal kompleksidir. Ayrıca bu çalışma sonucunda elde edilen bileşiklerden nikel kompleksleri düşük sıcaklık aralığında ferrromanyetik özellik göstermektedir.

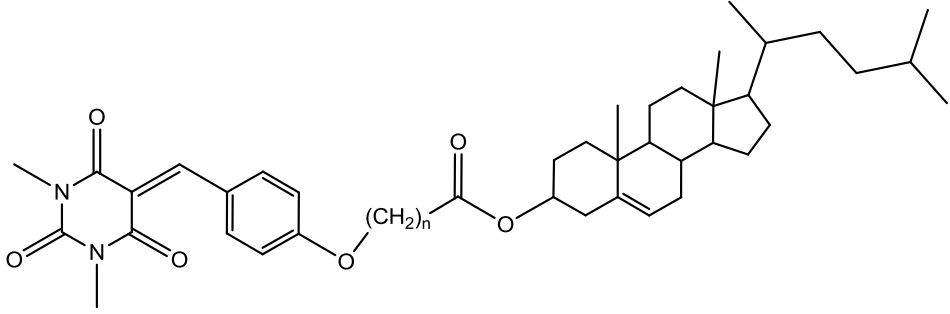


Şekil 2. 12. Sıvı kristal özellik gösteren barbitürik asit ligantının sentezi



Şekil 2. 13. Sıvı kristal özellik gösteren barbitürik asit metal kompleksi

Majumdar vd., (2009) yaptıkları çalışmada barbitürik asit ve kolesterol içeren kiral sıvı kristaller sentezlemişlerdir. Bu çalışma barbitürik asit ve kolesterol içeren kolesterik sıvı kristal moleküllere ilk örnektir.



Şekil 2. 14. Barbitürik asit içeren kolesterik sıvı kristal molekül

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Deneylerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı literatürlere göre sentezlenmiştir. Bir kısmı ise Aldrich, Fluka, Alfa Aesar ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Firmalarda temin edilen reaktif maddelere herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Kullanılan kuru çözücüler ise standart yöntemlere göre kurutulmuştur.

Deneylerde kullanılan 3,4,5-tridodesiloksibenzoik asit etil ester, 3,4,5-tridesiloksibenzoik asit etil ester ve 3,4,5-trioktiloksibenzoik asit etil ester bileşikleri literatürde belirtilen yöntemlerle sentezlenmiştir. Kullanılan 3,4,5-tridodesiloksibenzoiklorür, 3,4,5-tridesiloksibenzoiklorür ve 3,4,5-trioktiloksibenzoiklorür bileşikleri literatürdeki yöntemle sentezlenmiştir.

#### 3.2. Yöntem

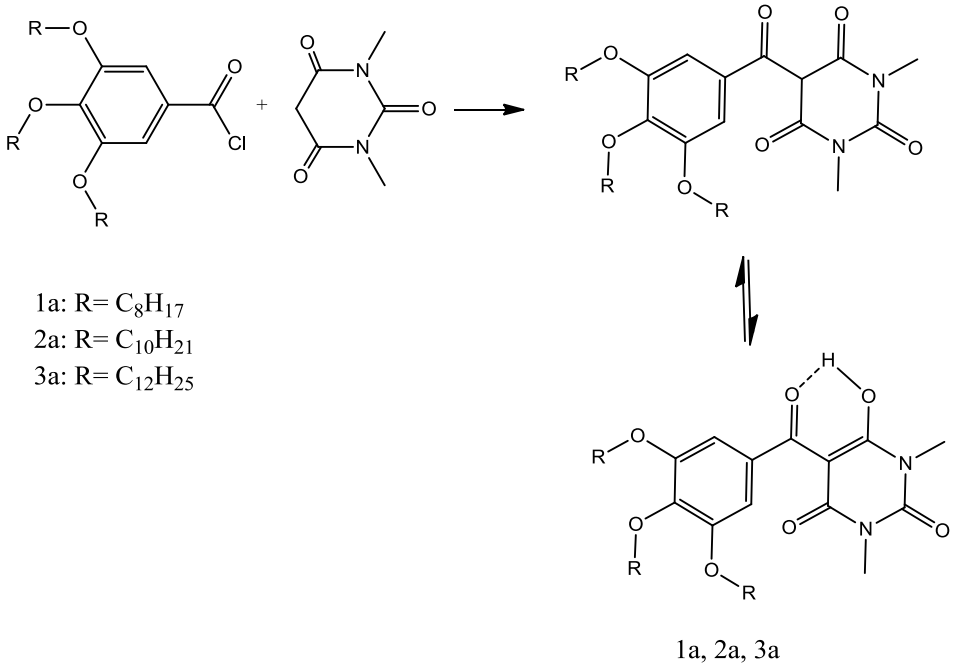
Deneysel çalışmaların bir kısmında geri soğutucu altında kaynatma düzeneği kullanılmıştır. Tepkimelerde kullanılan çıkış bileşiklerinden benzoil klorürler havadaki nem ile benzoik asit türevlerine dönüşme ihtimalleri olduğu için bu ve benzeri bileşiklerin sentezleri havaya ve neme kapalı ortamlarda yapılmıştır. Bor içeren bileşikler de bor türevlerinin havaya karşı hassas olması nedeniyle havaya kapalı ortamda sentezlenmiştir. Bu amaçla klasik Schlenk tekniği kullanılarak, bu deneyler kuru argon koruyucu gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Argon atmosferinde yapılan deneylerde kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce ısıtılıp yüksek vakum altında kurutulup argon ile yıkanmıştır.

Elde edilen bileşiklerin yapıları  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopisi,  $^{11}\text{B-NMR}$  spektroskopisi, kütle spektroskopisi ve IR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır. Sıvı kristal özelliklerin belirlenmesi için ise politermik polarizasyon mikroskopu kullanılmıştır.

### 3.2.1.Deneysel Çalışmalar

#### 3.2.1.1. 1a-3a bileşiklerinin sentez prosedürü

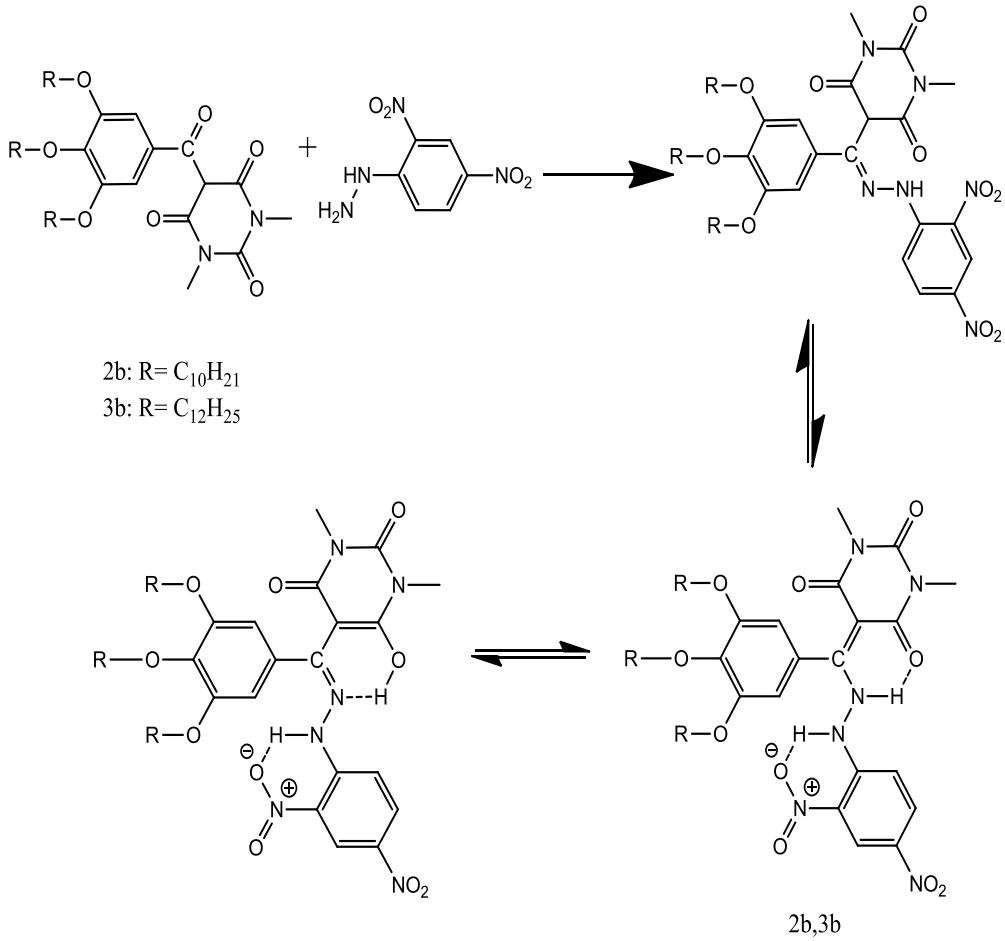
1,3-dimetilbarbitürik asit (0.1 mol) 30 mL piridinde çözüldü ve 3,4,5-tris(alkoksi)benzoilklorürün (0.1 mol) 10 mL piridindeki çözeltisine damla damla eklendi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 8 M'lık HCl (Hidroklorik asit) çözeltisine döküldü ve 2 saat 70 °C'de ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzüldü ve su ile yıkandı (4x50mL). Açık havada kurutuldu ve isopropanolde kristallendirildi.



Şekil 3. 1. 5-(3,4,5trisalkoksibenzoil)-1,3-dimetilbarbitürik asidin türevlerinin sentezi

### 3.2.1.2. 2b ve 3b bileşiklerini sentez prosedürü

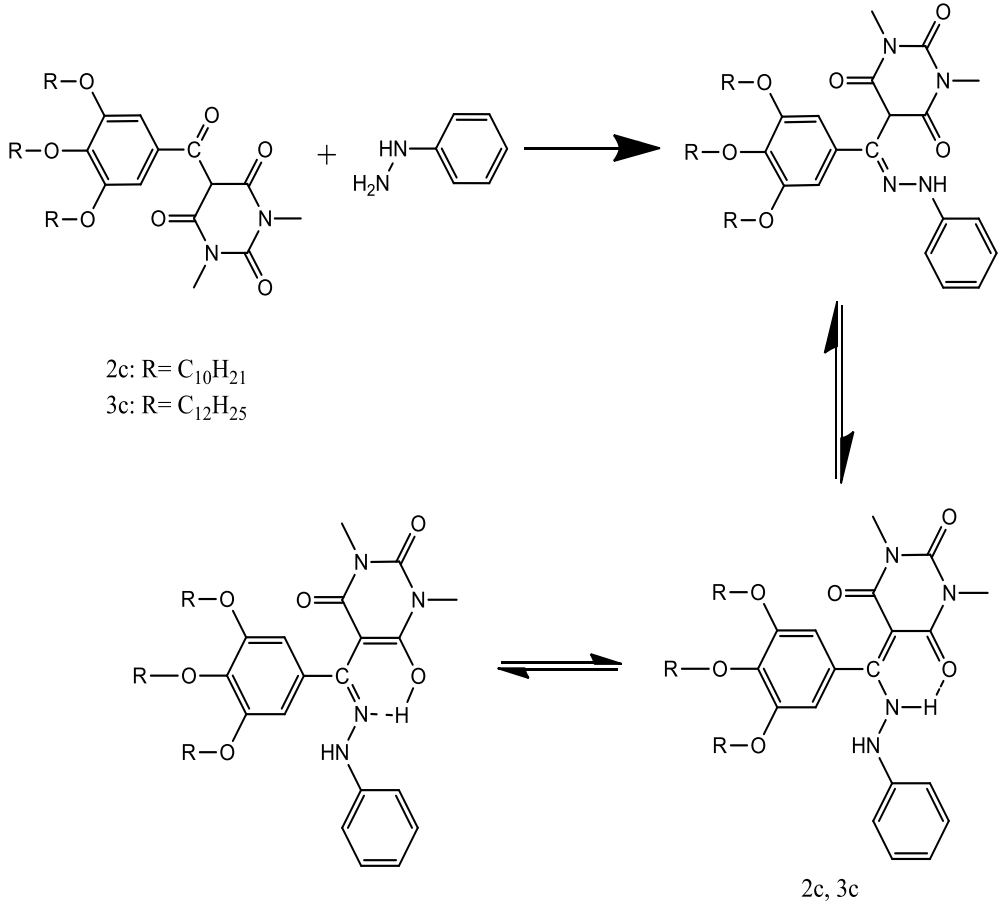
2a ve 3a bileşikleri (0.01 mol) ile 2,4-dinitrofenil hidrazin (0.01 mol) 30 mL 1-propanolde sıcakta çözüldü. Üzerine 1 damla  $H_2SO_4$  eklendi. 3 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Süzüldü ve DMSO ile kristallendirildi.



Şekil 3. 2. 2b ve 3b bileşiklerinin sentezi

### 3.2.1.3. 2c ve 3c bileşiklerinin sentezin prosedürü

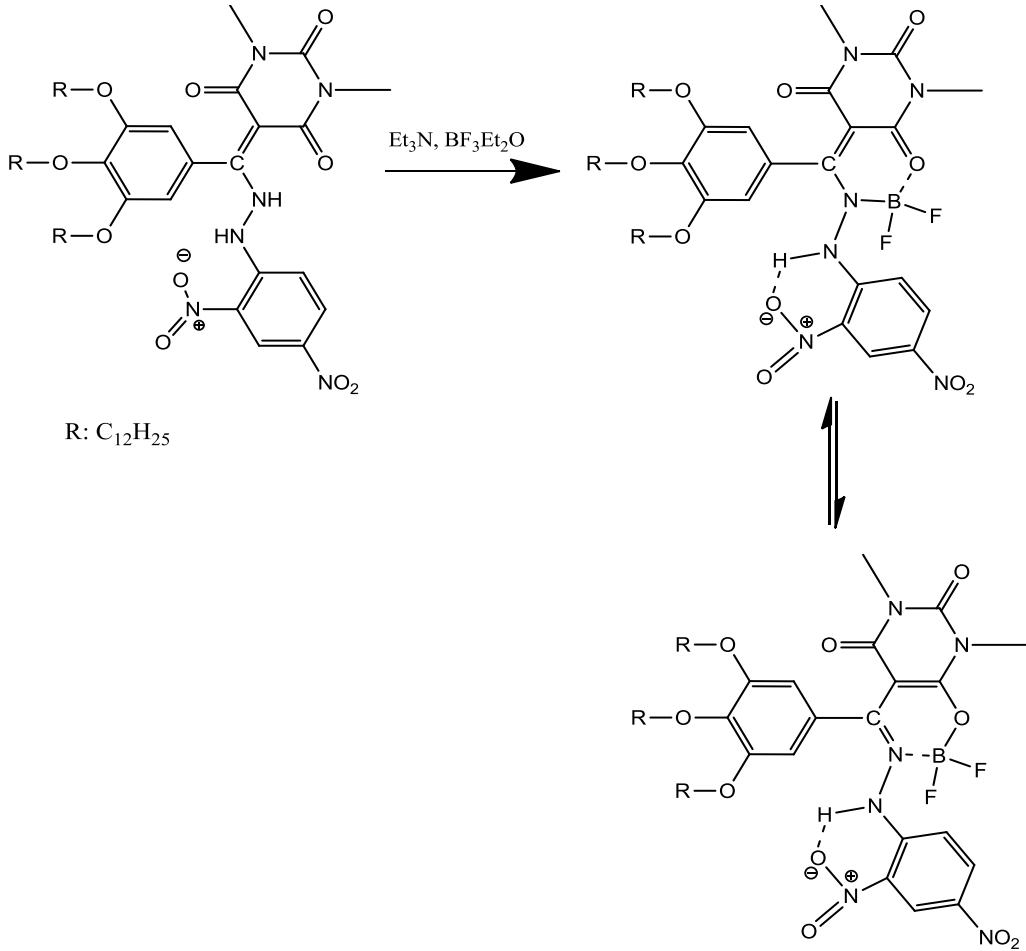
2a ve 3a bileşikleri (0.01 mol) ile fenilhidrazin (0.01 mol) 30 mL 1-propanol içerisinde sıcakta çözüldü. Üzerine 1 damla  $H_2SO_4$  eklendi. 3 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Süzüldü ve DMSO ile kristallendirildi.



Şekil 3. 3. 2c ve 3c bileşiklerinin sentezi

### 3.2.1.4. 3d bileşiminin sentez prosedürü

3b bileşiği (0.1 mol) 25 mL kuru toluende çözülüp üzerine  $\text{Et}_3\text{N}$  (1,5 mol) eklendi.  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu ve üzerine  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$  (1.5 mol) eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Ertesi gün 4 saat  $75\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtıldı. Su ile ekstrakte edilip,  $\text{MgSO}_4$  ile kurutuldu ve kristallendirildi.

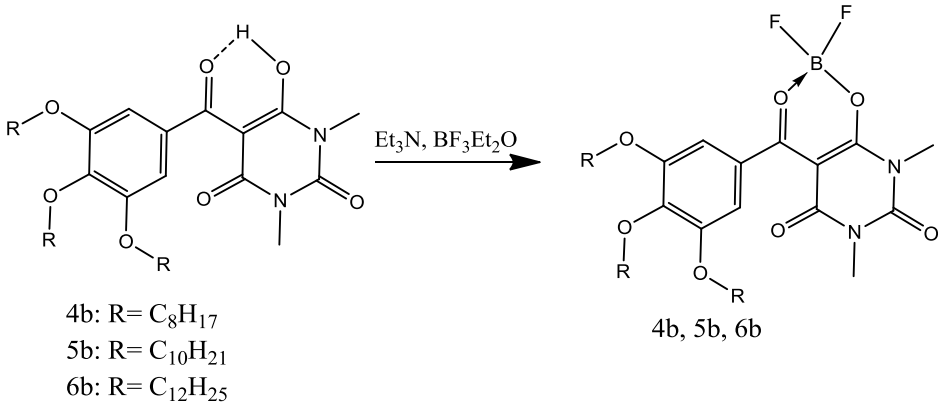


Şekil 3. 4. 3d bileşiminin sentezi



### 3.2.1.5. 4b, 5b ve 6b bileşiklerini sentez prosedürü

1a, 2a, ve 3a bileşikleri (0.1 mol) 25 mL kuru kloroformda çözülüp üzerine  $\text{Et}_3\text{N}$  (1,5 mol) eklendi.  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu ve üzerine  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$  (1.5 mol) eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Ertesi gün 4 saat  $75\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtıldı. Su ile ekstrakte edilip,  $\text{MgSO}_4$  ile kurutuldu ve kristallendirildi.



Şekil 3. 5. 4b, 5b ve 6b bileşiklerinin sentezi

#### 4. BULGULAR

Bu tez kapsamında uzun zincir içeren barbitürik asit türevleri, bunların fenilhidrazon türevleriyle schiff bazları ve elde edilen schiff bazlarının bor kompleksleri sentezlenmiştir. 3 tane uzun zincir içeren barbitürik asit türevleri, 4 tane uzun zincir içeren barbitürik asit türevlerinin schiff bazları ve 1 tane bor-hidrazon kompleksleri olmak üzere toplamda 8 tane bileşik sentezlenmiştir. Bu bileşiklere kısaltma olarak kodlar verilmiştir. Bu kodların isimleri aşağıdaki tabloda açıklanmıştır.

Çizelge 4.1. Kodlamalar ve bileşiklerin adlandırılması

| KOD | BİRLEŞİĞİN ADI   |
|-----|--|
| 1a  | 6-hydroxy-1,3-dimethyl-5-(3,4,5-tris(octyloxy)benzoyl)pyrimidine-2,4(1H,3H)-dione  |
| 2a  | 6-hydroxy-1,3-dimethyl-5-(3,4,5-tris(decyloxy)benzoyl)pyrimidine-2,4(1H,3H)-dione  |
| 3a  | 6-hydroxy-1,3-dimethyl-5-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoyl)pyrimidine-2,4(1H,3H)-dione  |
| 2b  | (E)-5-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazono)(3,4,5-tris(decyloxy)phenyl)methyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione                     |
| 2c  | (E)-1,3-dimethyl-5-((2-phenylhydrazono)(3,4,5-tris(decyloxy)phenyl)methyl)pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione                                  |
| 3b  | (E)-5-((2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazono)(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)methyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione                   |
| 3c  | (E)-1,3-dimethyl-5-((2-phenylhydrazono)(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)methyl)pyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione                                |
| 3d  | (E)-5-((2-boryl-2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazono)(3,4,5-tris(decyloxy)phenyl)methyl)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione             |
| 4b  | 2,2-difluoro-6,8-dimethyl-5,7-dioxo-4-(3,4,5-tris(octyloxy)phenyl)-5,6,7,8-tetrahydro-2H-[1,3,2]dioxaborinino[4,5-d]pyrimidin-3-ium-2-uide   |
| 5b  | 2,2-difluoro-6,8-dimethyl-5,7-dioxo-4-(3,4,5-tris(decyloxy)phenyl)-5,6,7,8-tetrahydro-2H-[1,3,2]dioxaborinino[4,5-d]pyrimidin-3-ium-2-uide   |
| 6b  | 2,2-difluoro-6,8-dimethyl-5,7-dioxo-4-(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)-5,6,7,8-tetrahydro-2H-[1,3,2]dioxaborinino[4,5-d]pyrimidin-3-ium-2-uide |

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

#### 4.1. 1a Bileşiğinin Bulguları

Verim: %70.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  17.65 (br, 1H, O...H-O); 6.81 (s, 2H, -CHAR); 4.03 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ); 3.95 (t, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ); 3.42 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 3.31 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 1.73 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1.25-1.18 (m, 30H,  $-(\text{CH}_2)_5-$ ); 0.84 (t, 9H,  $-\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 191.1, 171.3, 160.3, 152.6, 151.0, 142.7, 129.1, 108.7, 95.1, 73.8, 69.3, 66.1, 32.3, 32.2, 30.1, 30.0-29.5 (m,  $-\text{CH}_2-$ ), 28.4, 28.2, 26.3, 26.2, 22.9, 14.6 ppm. FT-IR (KBr)  $\nu$ : 2953, 2919, 2846, 1725, 1695, 1557, 1247, 1119  $\text{cm}^{-1}$ . MS (m/z): 644 (M+1).

#### 4.2. 2a Bileşiğinin Bulguları

Verim: %86.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  17.63 (br, 1H, O...H-O); 6.80 (s, 2H, -CHAR); 4.10 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ); 3.97 (t, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ); 3.43 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 3.29 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 1.78 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1.23-1.16 (m, 42H,  $-(\text{CH}_2)_7-$ ); 0.88 (t, 9H,  $-\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 191.5, 170.9, 160.3, 152.7, 151.0, 142.3, 129.0, 108.5, 95.8, 73.7, 69.6, 66.1, 32.4, 32.2, 30.8, 30.3-29.8 (m,  $-\text{CH}_2-$ ), 28.5, 28.2, 26.1, 26.0, 22.7, 14.1 ppm. FT-IR (KBr)  $\nu$ : 2949, 2916, 2843, 1723, 1693, 1555, 1243, 1115  $\text{cm}^{-1}$ . MS (m/z): 729 (M+1).

#### 4.3. 3a Bileşiğinin Bulguları

Verim: %84.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  17.67 (br, 1H, O...H-O); 6.84 (s, 2H, -CHAR); 4.04 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ); 3.96 (t, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ); 3.43 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 3.30 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 1.77 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1.26-1.18 (m, 54H,  $-(\text{CH}_2)_9-$ ); 0.88 (t, 9H,  $-\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 191.4, 170.6, 160.0, 152.6, 150.8, 142.5, 129.0, 108.3, 95.0, 73.9, 69.6, 66.1, 32.3, 32.2, 30.7, 30.5-29.5 (m,  $-\text{CH}_2-$ ), 28.5, 28.4, 26.4, 26.2, 22.9, 14.4 ppm. FT-IR (KBr)  $\nu$ : 2954, 2917, 2848, 1726, 1693, 1558, 1247, 1119  $\text{cm}^{-1}$ . MS (m/z): 813 (M+1).

#### 4.4. 2b Bileşiğinin Bulguları

Verim: %50  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.00 (br, 1H, O...H-O); 9.84 (s, 1H, -CHAR); 9.01 (s, 1H, -CHAR); 6.29 (s, 2H, -CHAR); 3.94 (t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ); 3.73 (t, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ); 3.42 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 3.22 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 2.56 (s, 1H, N-H); 1.68 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1.25 (m, 42H  $-(\text{CH}_2)_7-$ ); 0.86 (t, 9H,  $-\text{CH}_3$ ) ppm.

#### 4.5. 3b Bileşiğinin Bulguları

Verim: %52  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.98 (br, 1H, O...H-O); 9.84 (s, 1H, -CHAR); 9.00 (s, 1H, -CHAR); 6.29 (s, 2H, -CHAR); 3.95 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-); 3.75 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>-); 3.42 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 3.21 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 2.59 (s, 1H, N-H); 1.68 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-); 1.24 (m, 54H -(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-); 0.86 (t, 9H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4.6. 2c Bileşiğinin Bulguları

Verim: %55  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.62 (br, 1H, O...H-O); 8.00 (d, 2H, -CHAR); 6.70 (d, 2H, -CHAR); 6.28 (s, 2H, -CHAR); 4.04 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-); 3.85 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>-); 3.45 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 3.24 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 1.82 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-); 1.53 (s, 1H, N-H); 1.30 (m, 42H -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-); 0.90 (t, 9H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4.6. 3c Bileşiğinin Bulguları

Verim: % 65  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.98 (br, 1H, O...H-O); 7.55 (d, 2H, -CHAR); 7.55 (d, 1H, -CHAR); 7.51 (s, 2H, -CHAR); 4.05 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-); 3.99 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>-); 3.17 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 3.00 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 1.58 (s, 1H, N-H); 1.47 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-); 1.25 (m, 54H -(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-); 0.87 (t, 9H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4.7. 3d Bileşiğinin Bulguları

Verim: % 53  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.98 (br, 1H, O...H-O); 9.76 (s, 1H, -CHAR); 9.01 (d, 1H, -CHAR); 8.37 (d, 1H, -CHAR); 6.30 (s, 2H, -CHAR); 3.61 (t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-); 3.43 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>-); 3.23 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 3.00 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 1.58 (s, 1H, N-H); 1.47 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-); 1.25 (m, 54H -(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-); 0.87 (t, 9H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 4.8. 4b Bileşiğinin Bulguları

Verim: %35.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.93 (s, 2H, -CHAR); 4.12 (t, JHH = 6.6 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-); 3.87 (t, JHH = 6.6 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-); 3.50 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 3.32 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 1.74 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-); 1.37-1.18 (m, 54H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-); 0.80 (t, JHH = 6.9 Hz, 9H, -CH<sub>3</sub>) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 188.5, 168.1, 158.2, 152.2, 150.7, 146.3, 126.4, 110.2, 93.6, 74.1, 69.5, 66.1, 32.1, 32.0, 30.6, 30.0-29.0 (m, -CH<sub>2</sub>-), 28.4, 28.2, 26.2, 26.1, 22.9, 15.0 ppm.  $^{11}\text{B}$  NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = - 0.82 ppm. FT-IR (KBr)  $\nu$ : 2950, 2915, 2850, 1723, 1692, 1560, 1380, 1245, 1118  $\text{cm}^{-1}$ . MS (m/z): 692 ( $\text{M}^+$ ).

#### 4.9. 5b Bileşiminin Bulguları

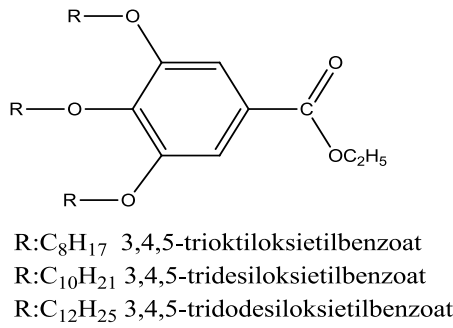
Verim: %45.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.91 (s, 2H, -CHAr); 4.10 (t, JHH = 6.6 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-); 3.87 (t, JHH = 6.6 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-); 3.49 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 3.30 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 1.74 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-); 1.37-1.19 (m, 54H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-); 0.80 (t, JHH = 6.9 Hz, 9H, -CH<sub>3</sub>) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 188.5, 168.0, 158.2, 152.1, 150.3, 146.2, 126.4, 110.1, 93.6, 74.0, 69.5, 66.0, 32.4, 32.1, 30.5, 30.2-29.3 (m, -CH<sub>2</sub>-), 28.2, 28.1, 26.3, 26.0, 22.8, 15.1 ppm.  $^{11}\text{B}$  NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = - 0.88 ppm. FT-IR (KBr)  $\nu$ : 2950, 2919, 2850, 1725, 1695, 1561, 1381, 1246, 1117  $\text{cm}^{-1}$ . MS (m/z): 776 ( $\text{M}^+$ ).

#### 4.10. 6b Bileşiminin Bulguları

Verim: %51.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.94 (s, 2H, -CHAr); 4.14 (t, JHH = 6.6 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>-); 3.89 (t, JHH = 6.6 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-); 3.50 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 3.33 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 1.75 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-); 1.39-1.19 (m, 54H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-); 0.81 (t, JHH = 6.9 Hz, 9H, -CH<sub>3</sub>) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 188.6, 168.1, 158.4, 152.3, 150.8, 146.3, 126.5, 110.3, 93.7, 74.1, 69.6, 66.1, 32.2, 32.1, 30.6, 30.0-29.5 (m, -CH<sub>2</sub>-), 28.4, 28.3, 26.3, 26.2, 22.9, 15.2 ppm.  $^{11}\text{B}$  NMR (96 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = - 0.81 ppm. FT-IR (KBr)  $\nu$ : 2955, 2918, 2849, 1726, 1693, 1560, 1382, 1247, 1118  $\text{cm}^{-1}$ . MS (m/z): 861 ( $\text{M}^+$ ).

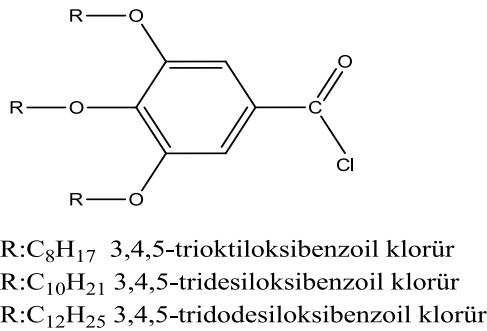
## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Uzun zincir içeren ve başlangıç maddeleri olan 3,4,5-tridodesiloksietilbenzoat, 3,4,5-tridesiloksietilbenzoat ve 3,4,5-trioktiloksietilbenzoat bileşikleri literatürde küçük değişiklikler yapılarak sentezlendi. (Kim vd., 2003) Bu bileşikler sentezlenirken etilgallat,  $K_2CO_3$ , KI, dodesilbromür (3,4,5-tridodesiloksibenzoik asit etil ester için), desilbromür (3,4,5-tridesiloksietilbenzoat için), oktilbromür (ve 3,4,5-trioktiloksietilbenzoat için) ve tetrabutilamonyumbromür kullanıldı. Burada tetrabutilamonyumbromür heterofazlarda tepkimenin daha hızlı gerçekleşmesi için kullanıldı.



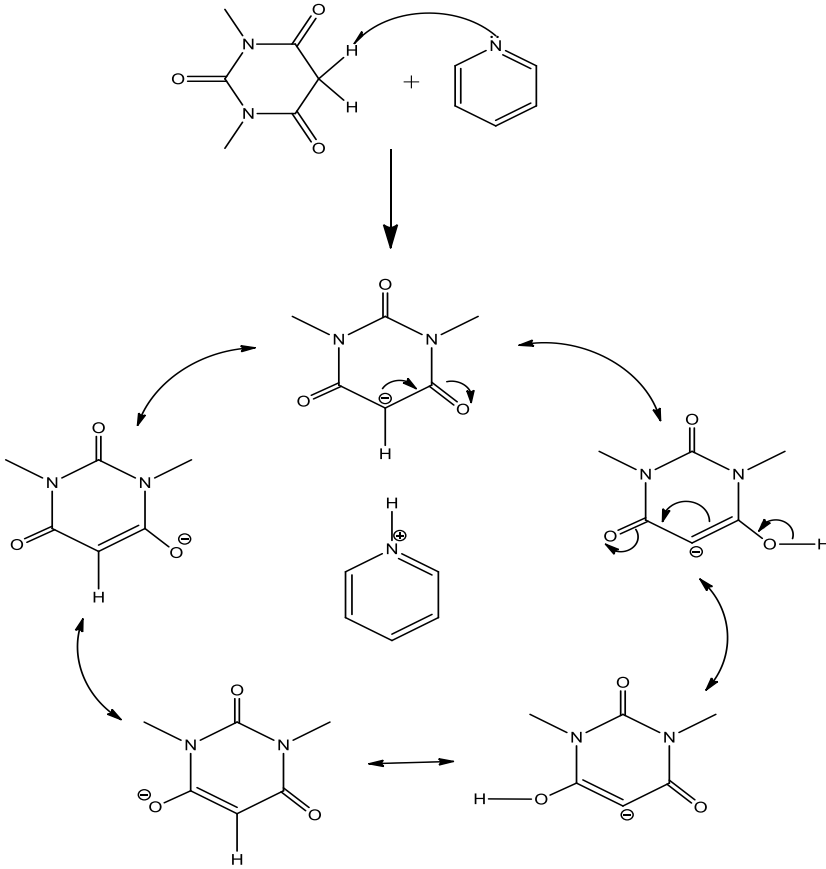
Şekil 5. 1. Uzun zincir içeren etilbenzoat türevleri

Uzun alkil grubu içeren etilbenzoatlar hidroliz edilerek karboksilli aside dönüştürülmüş ve  $SOCl_2$  (tionil klorür) ile 3,4,5-tridodesiloksibenzoil klorür, 3,4,5-tridesiloksibenzoil klorür ve 3,4,5-trioktiloksibenzoil klorür bileşikleri sentezlenmiştir. Uzun zincir içeren bu bileşikler barbitürik asit bağlamak için klorlanmıştır.

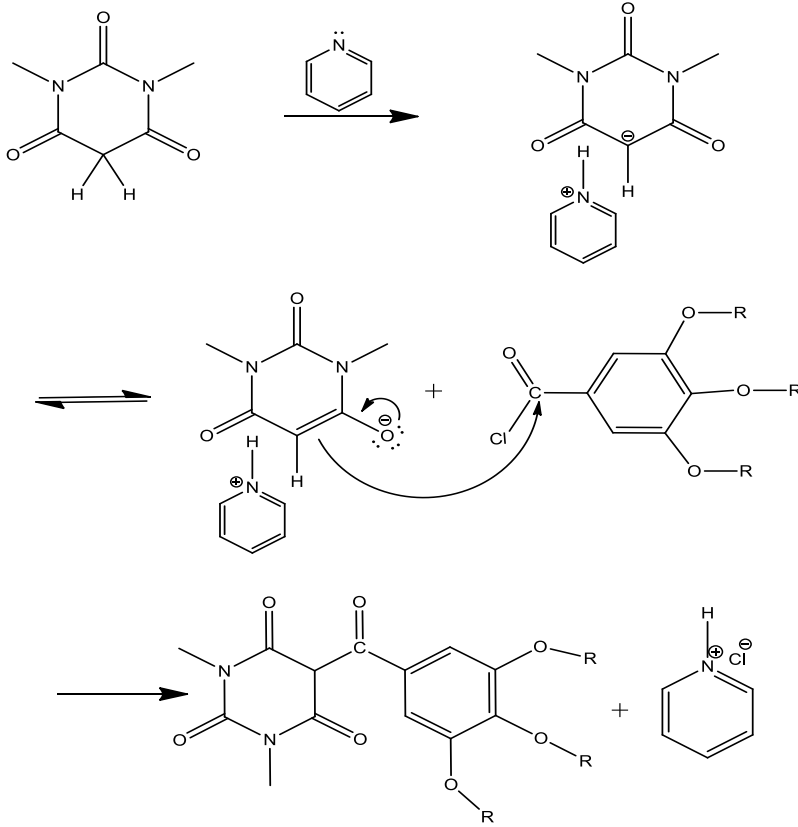


Şekil 5. 2. Uzun zincir içeren benzoilklorür türevleri

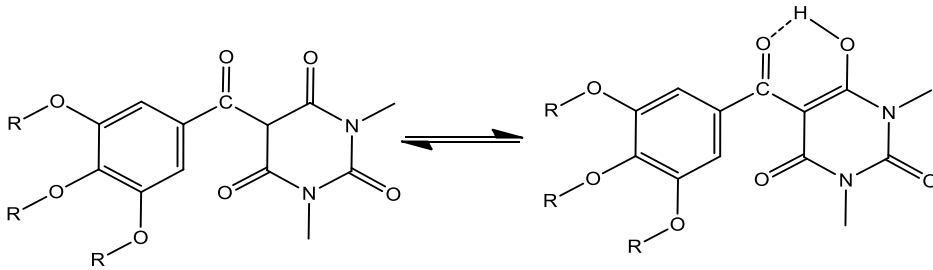
3,4,5-tri(alkoksi)benzoil klorür türevleri piridin içerisinde 1,3-dimetilbarbitürik asit ile tepkimeye sokularak 1a, 2a ve 3a bileşikleri sentezlenmiştir. Tepkimede çözücü olarak piridin kullanılmasının amacı; piridin barbitürik asitte bulunan C-5 pozisyonundaki hidrojen ile piridinyum iyonu oluşturarak, barbitürik asit anyonunun oluşmasını sağlamaktır. Oluşan barbitürik asit anyonu şekil 5.3.'de gösterildiği gibi çeşitli rezonanslara sahiptir. Bu tepkimenin mekanizması ise şekil 5.4.'de gösterilmiştir. Ürünün rezonans yapısı çözücü ortamına bağlı olarak değişmektedir. Polar çözücü içerisinde enol formunda apolar çözücülerde ise keto formunda bulunur. Bunun nedeni; polar çözücüler içerisinde hidrojen bağı oluşturabilmesidir. Oluşan ürünün rezonans yapısı şekil 5.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 5. 3. 1,3-dimetilbarbitürik asit ile piridin tepkimesi ve oluşan barbitürik asit anyonunun rezonansı ( Jalilzadeh ve Pesyan, 2011)



Şekil 5. 4. 1,3-dimetilbarbitürik asit ile benzoilklorür türevlerinin sentez tepkimesi



Şekil 5. 5. Benzoilbarbitürik asidin rezonans yapısı

1a, 2a ve 3a bileşiklerinin IR Spektrumları incelendiğinde  $2850\text{ cm}^{-1}$  ile  $2960\text{ cm}^{-1}$  arasında alkil gruplarının ve aromatik halkanın C-H gerilme bantları

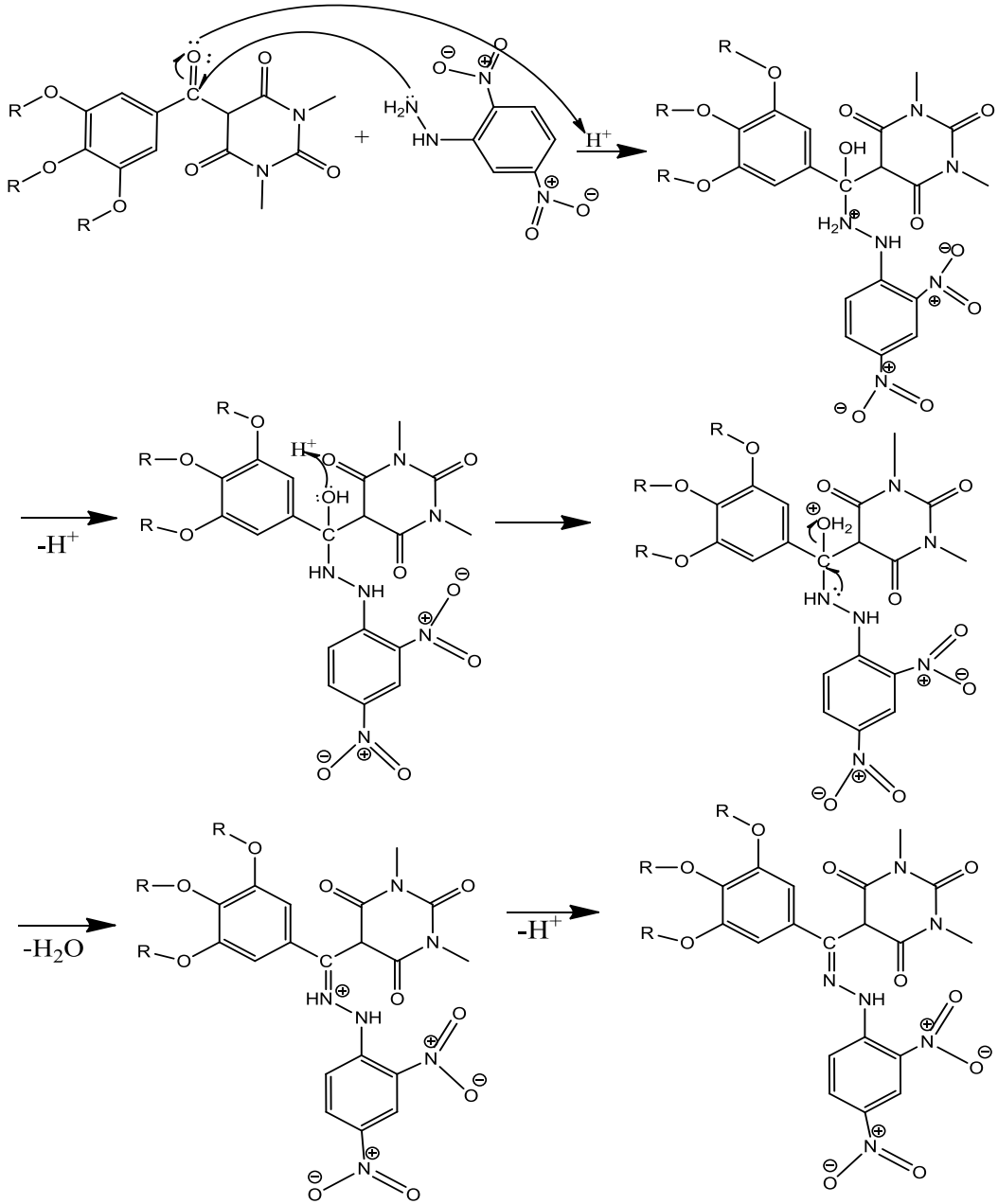


görülmektedir.  $1680\text{ cm}^{-1}$  ile  $1700\text{ cm}^{-1}$  arasında ise C=O gruplarının gerilme bantları görülmektedir.

1a, 2a ve 3a birleşiklerinin NMR sonuçlarına bakıldığında barbitürik asidin uzun zincir içeren türevlere bağlandığı C-5 pozisyonundaki protonun  $17.00\text{ ppm}$  civarında pik vermesinden anlaşılmaktadır. C-5 pozisyonundaki protonun bu kadar düşük alanda görülmesi nedeni ise asitliğinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda uzun alkil gruplarının proton pikleri  $1-2\text{ ppm}$  arasında multipl pikler olarak, aromatik halkanın Hidrojen piki ise  $6,30\text{ ppm}$  civarında singlet pik olarak gelmiştir.

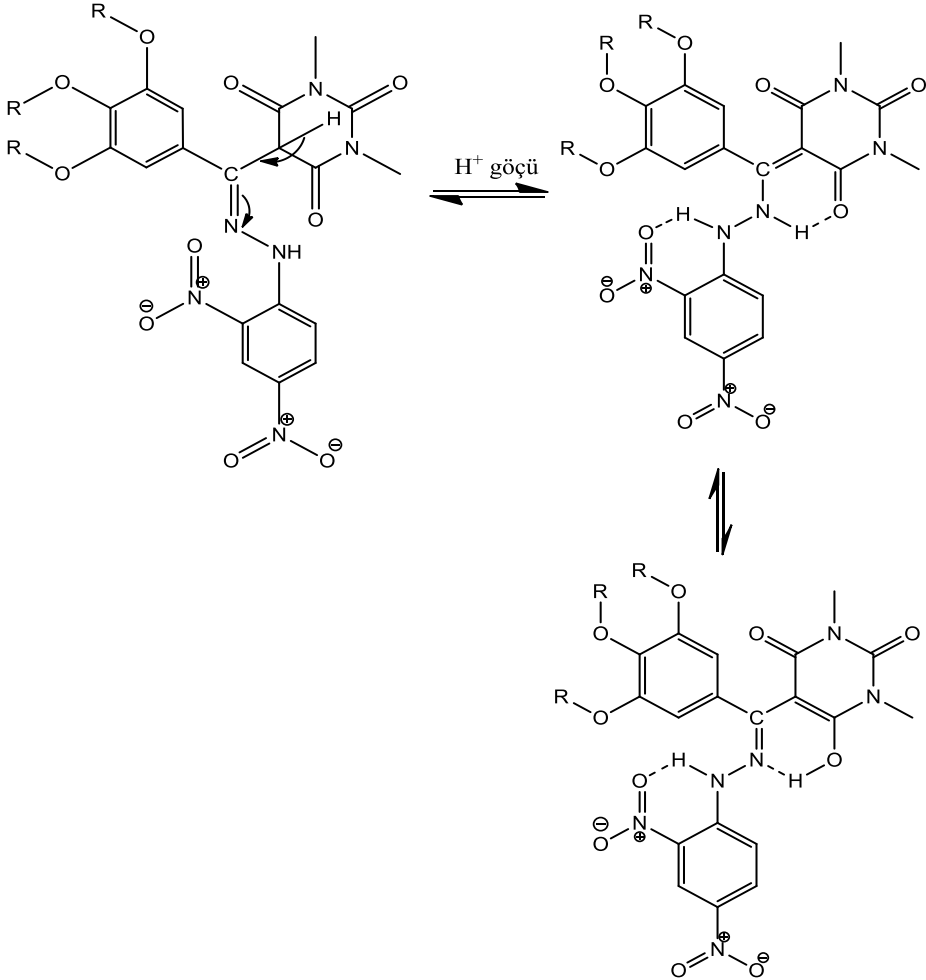
Sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özellikleri incelendiğinde ise sıvı kristal özellik gösterdiği aralık çok kısa olmasından dolayı ya da rezonans yapısından dolayı tespit edilememiştir.

Elde edilen 2a ve 3a bileşikleri dinitrofenilhidrazin ile asit katalizörlüğünde tepkimeye sokularak 2b ve 3b bileşikleri sentezlenmiştir. Tepkimede çözücü olarak 1-propanol kullanılmıştır. Bu tepkime sonucunda dinitrofenilhidrazon türevleri sentezlenmiştir. Tepkime ise şekil 5.5.'de verilmiştir.



Şekil 5. 6. 2a ve 3a bileşikleri ile dinitrofenil hidrazinin tepkimesi ve mekanizması

2b ve 3b birleşiklerini çift bağlardan ve donör atomlarından dolayı rezonans yapısını sahiptirler. Bu rezonans yapısı şekil 5.6'da gösterilmiştir.



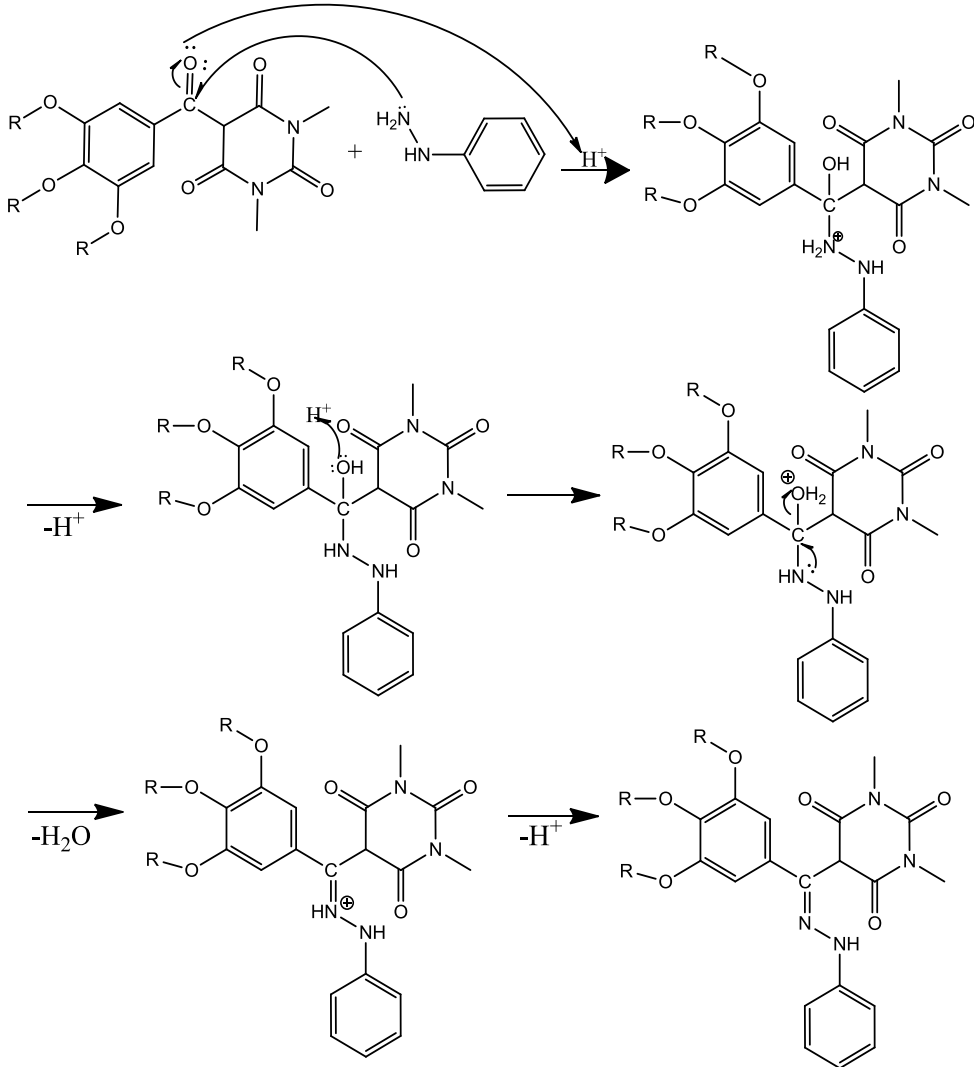
Şekil 5. 7. Dinitrofenilhidrazon türevlerinin rezonans yapısı

2b ve 3b bileşiklerinin  $^1\text{H-NMR}$  sonuçlarına bakıldığında schiff bazı sentezinin gerçekleştiği 2,50 ppm civarlarında gelen N-H piklerinden anlaşılmaktadır. Aynı zamanda  $^1\text{H-NMR}$  sonuçlarında oksijen ile hidrojen bağı yapan N-H piki ise 13 ppm civarında singlet olarak, aromatik halkalardaki hidrojenler ise 10-6 ppm arasında singlet, uzun alkil zincirli moleküllerdeki hidrojenlerin pikleri ise 1-2 ppm arasında multipler pikler olarak görülmektedir.

2b ve 3b bileşiklerinin IR-spekturum sonuçlarına bakıldığında  $2850\text{ cm}^{-1}$  ile  $2960\text{ cm}^{-1}$  arasında alkil gruplarının ve aromatik halkanın C-H gerilme bantları görülmektedir.  $1680\text{ cm}^{-1}$  ile  $1700\text{ cm}^{-1}$  arasında ise C=O gruplarının gerilme bantları görülmektedir. IR-spektrumlarına bakıldığında moleküllerin

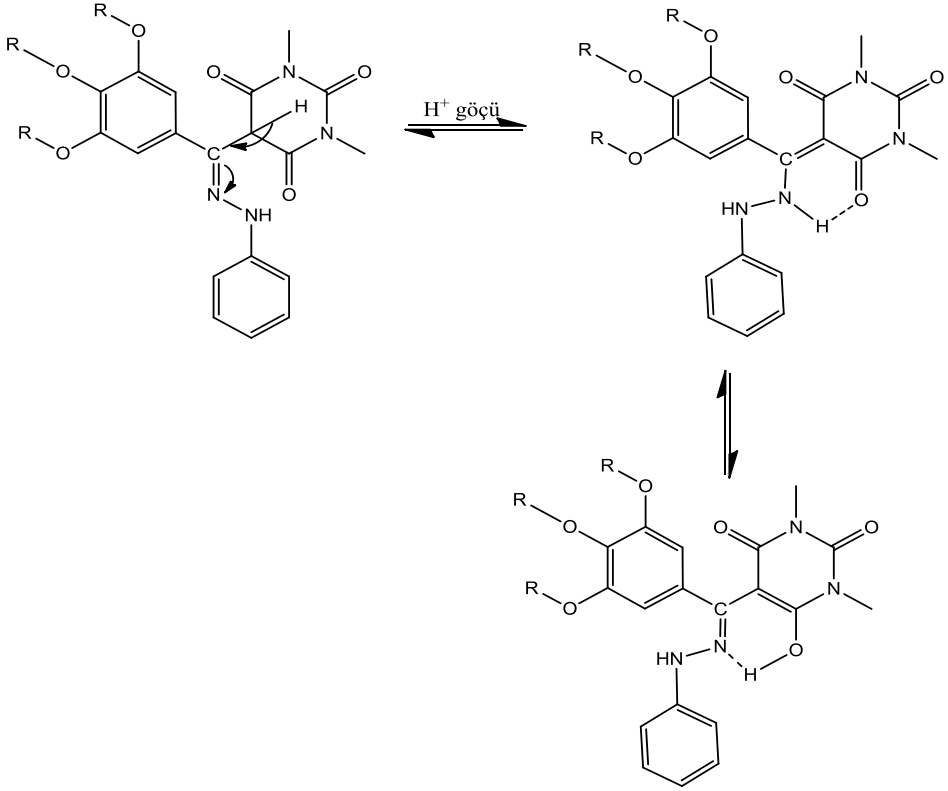
sentezlendiği bulunan ikincil amin grubunun  $2950\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ 'da spesifik gerilme bantlarından anlaşılmaktadır.

Elde edilen 2a ve 3a bileşikleri fenilhidrazin ile asit katalizörlüğünde tepkimeye sokularak 2c ve 3c bileşikleri sentezlenmiştir. Tepkime çözücü olarak 1-propanol kullanılmıştır. Bu tepkime sonucu oluşan bileşikler hidrazon türevleridir. Tepkime mekanizması şekil 5.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 5. 8. 2a ve 3a bileşiği ile fenilhidrazinlerin tepkimesi ve mekanizması

Elde edilen 2c ve 3c bileşikler üç farklı rezonans yapısına sahiptir. Bu rezonans bileşiklerin bulunduğu çözücüye bağlı olarak değişmektedir. DMSO ve su gibi polar çözücüler hidrojen bağına neden olurken apolar çözücüler ise hidrojen bağına neden olmayacağı düşünülmektedir. Bu nedenle sentezlenen bileşikler DMSO’da kristallendirildiği için numaralı yapının olduğu düşünülmektedir. Böylece şekil 5.9.’da da gösterildiği gibi ikinci rezonans yapısındaki bileşik elde edilmiştir.



Şekil 5. 9. Fenilhidrazon türevlerinin rezonans yapısı

Benzoilbarbitürik asit hidrazinin ikinci rezonans yapısındaki hidrojen bağının diğer azot atomu üzerinden olmamasının sebebi hidrojen bağlarının 5 ve 6 halkalı yapılarının daha kararlı olmasıdır. Bu nedenle 7 halkalı hidrojen bağının olduğu yapıyı tercih etmez.

2c ve 3c bileşiklerinin  $^1\text{H-NMR}$  sonuçlarına bakıldığında oksijen ile hidrojen bağı yapan N-H piki ise 13 ppm civarında alanı 1 tane hidrojene denk gelen singlet bir pik, aromatik halkalardaki hidrojenler ise 10-6 ppm arasında singlet,

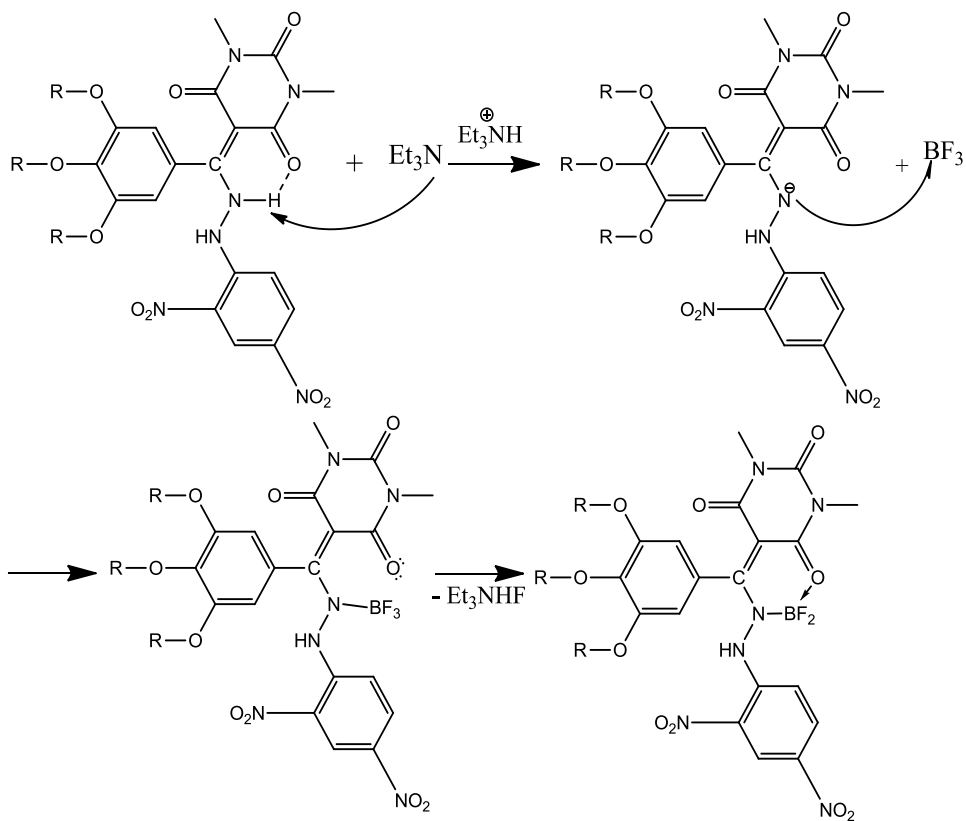
dublet ve triplet pikler, uzun zincirli moleküllerdeki hidrojenlerin pikleri ise 1-2 ppm arasında multipler pikler olarak görülmektedir.

2c ve 3c bileşiklerinin IR-spekturum sonuçlarına bakıldığında  $2850\text{ cm}^{-1}$  ile  $2960\text{ cm}^{-1}$  arasında alkil gruplarının ve aromatik halkanın C-H gerilme bantları görülmektedir.  $1680\text{ cm}^{-1}$  ile  $1700\text{ cm}^{-1}$  arasında ise C=O gruplarının gerilme bantları görülmektedir. Moleküllerin sentezlendiği ise,  $2960\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen kesin piklerden anlaşılmaktadır.

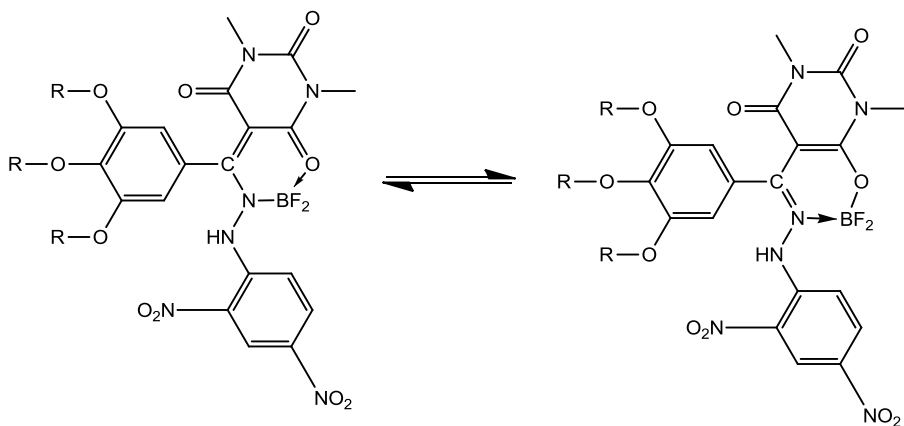
Literatür verilerine göre keşfedildiklerinden beri sıvı kristaller ile ilgili birçok çalışma yapıldığı bilinmektedir. Bu çalışmalarda sıvı kristal özellik gösteren moleküller sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. Günümüzde sıvı kristaller yaygın olarak LCD ekran yapımında kullanılmaktadır. Bunun yanısıra mikroelektronik, optoelektronik, bilgi kaydetme ve okuma sistemlerinde, termografi, tıp vb alanlarda da kullanılmaktadır. Sıvı kristal özellik gösteren moleküllerdeki heteroatomlar molekülün dipol momentinde değişiklik yapmaktadır. Bu nedenle molekülde bulunan heteroatomlar molekülün şeklini değiştirmektedir. Bu değişiklik ise sıvı kristallerde gözlenen fazların fiziksel özelliklerinin değişimine ya da gözlenen fazların değişimine neden olmaktadır. Genelde sıvı kristal özellik gösteren moleküllerdeki heteroatomlar N, S ve O'dur.

Yapılan literatür araştırması sonucunda organobor içeren sıvı kristal moleküllerle ilgili yapılan çalışmaların çok sınırlı olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise organobor bileşiklerinin borun boş orbitali nedeniyle havaya karşı hasas olmasıdır. Literatürde var olan bor içeren sıvı kristal malzemelerin büyük bir kısmı oldukça kararlı oldukları bilinen özellikle on ve oniki üyeli bor polihedralleri içeren yapılardır. Bu moleküllerin sentezi hem laboratuvarda hem de ticari alanda oldukça maliyetlidir. Bu nedenle pratikte kullanımları pek mümkün değildir.

Literatürdeki bu boşluk nedeniyle bu çalışmada sentezlediğimiz maliyeti düşük uzun alkil zincir içeren ve sıvı kristal özellik göstereceğini düşündüğümüz molekülleri  $\text{BF}_3$  ile tepkimeye sokarak organobor içeren uzun zincirli moleküller sentezlendi. Sentezlenen bu molekülünün mekanizması ise şekil 5.10.'da gösterilmiştir.



Şekil 5. 10. Organobor içeren uzun zincirli molekülün sentez mekanizması



Şekil 5. 11. Organobor içeren uzun zincirli molekülün rezonans yapısı

Sentezlenen bu bileşiğin  $^{11}\text{B}$ -NMR analiz sonucuna göre -1 ve -2 ppm'de iki farklı bor piki görülmektedir. Bunun nedeni ise şekil 5.11 görülen rezonans yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sentezlenen uzun alkil zinciri içeren bor kompleksinin sıvı kristal özelliği incelenmiştir. Bilindiği gibi sıvı kristal faz, katı faz ile sıvı faz arasındaki geçişte oluşan ara fazdır. Bu geçiş ne kadar uzun sürede olursa ve kullanılan cihaz ne kadar hassas olursa sıvı kristal özelliği belirlemek o kadar kolay olmaktadır. Polarize optik mikroskop kullanılarak sentezlediğimiz bütün bileşiklerin sıvı kristal özellik gösterip göstermedikleri incelenmiştir. Ancak yapılan ölçümler sonucu sentezlediğimiz bileşiklerimizden hiçbirinin sıvı kristal özellik göstermediği belirlenmiştir.

Sentezlenen bor kompleksinin sıvı kristal özellik göstermemesi üzerine yapılan araştırmalarda diketo yapıdaki bileşiklerin sıvı kristal özellik gösterdiği görülmüştür. Sentezlenen 1a, 2a ve 3a bileşikleri de diketo yapıda olduğu için bu moleküllerin bor komplekslerinin sıvı kristal özellik gösterebileceği düşünülerek 4b, 5b ve 6b bileşikleri sentezlendi.

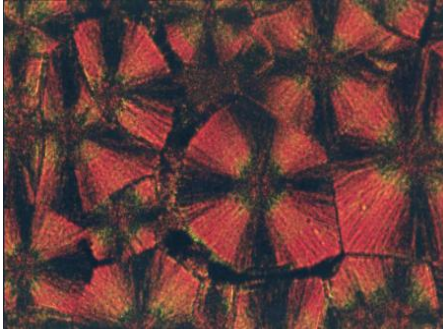
6b numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde çıkış bileşiği (3a) ile arasındaki en belirgin fark 17.6 ppm de gelen köprü pozisyonundaki protonun kaybolmasıdır. Diğer piklerde çıkış maddesi ile gözle görülür bir fark göze çarpmamaktadır. 6.94 ppm'de aromatik yapıdaki iki proton singlet olarak, 4.14 ve 3.89 ppm de alkoksi grubundaki oksijene bağlı  $-\text{CH}_2$  ler triplet olarak, 3.5 ve 3.33 ppm barbiturik asitteki  $\text{N}-\text{CH}_3$  ler singlet olarak görülmektedir. Diğer grupların yerleri birbirlerine çok yakın olduğundan multipler olarak görülmektedir. 14 numaralı bileşiğin  $^{11}\text{B}$  NMR spektrumu incelendiğinde 0.81 ppm de görülen pik dört bağlı bor atomunun yapıda olduğunun en önemli kanıtıdır.

1,3-dimetil-5-(3,4,5-tris(dodesiloksi)benzoil) barbiturik asit difloroboron kompleksinin (6b) sıvı kristal özellik gösterip göstermediğinin tespiti için bu bileşik polarize optik mikroskopta incelenmiştir. İncelemeler sonucunda bu bileşiğin nematic mesofaza sahip olduğu yani sıvı kristal özellik gösterdiği tespit edilmiştir. 1,3-dimetil-5-(3,4,5-tris(dodesiloksi)benzoil) barbiturik asit difloroboron kompleksinin detaylı bir şekilde sıvı kristal özellikleri

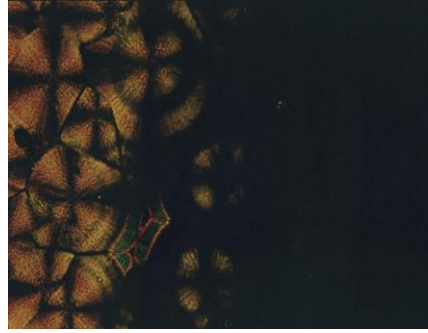


incelenmeden önce alkil grubundaki karbon sayısı farklı türevleri sentezlenmiştir.

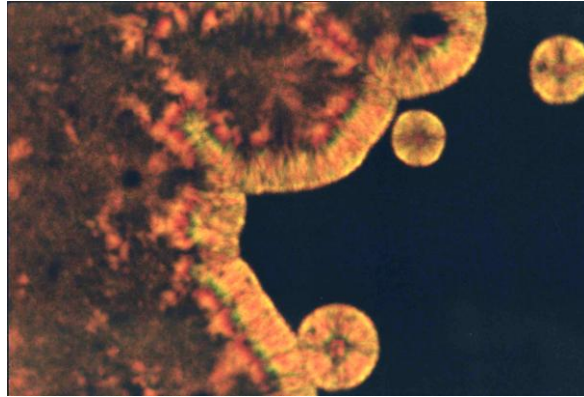
4b, 5b ve 6b bileşiklerinin mesomorfolojik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu incelemeler sonucu 4b ve 5b bileşikleri mesomorfik özellik yani daha basit tanım ile sıvı kristal özellik göstermediği belirlenmiştir. Bu bileşikler sadece kristal faz-isotropik sıvı (Cr-I) ve isotropik sıvı-kristal faz (I-Cr) faz geçişlerine sahiptir. 4b ve 5b bileşiklerinin kristal faz tekstürleri birbirleri ile oldukça benzerdir ve 5b bileşiğinin kristal faz tekstürü örnek olarak Şekil 5.12’de verilmiştir. Şekil 5.12’den de anlaşılacağı gibi 5b bileşiğinin kristal yapısı “spherulite” formasyonuna sahiptir.



(a)



(b)



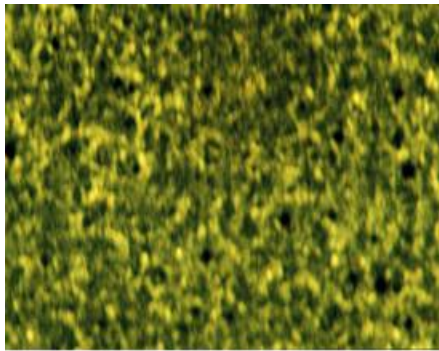
(c)

Şekil 5.12. **a-**) kristal faz tekstürü; **b-**) Cr – I faz geçişi için heterofaz bölgesi;  
**c-**) I – Cr faz geçişi için heterofaz bölgesi

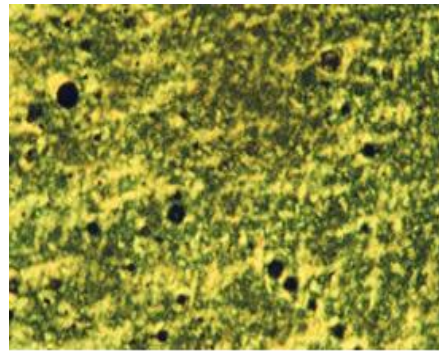
6b bileşiği yani alkil zincirindeki karbon atomu sayısı 12 bileşik monomorfik mesomorfizm (monomorphic mesomorphism) gösterdiği ve enantiyotropik nematik sıvı kristal mesofaza sahip olduğu belirlenmiştir. Bu bileşik doğrudan kristal faz - nematik mesofaz - isotropik sıvı ve soğutma esnasında da isotropik sıvı - nematik mesofaz - kristal faz geçişleri göstermektedir. Bu faz geçişlerinin hangi sıcaklık aralıklarında olduğu Tablo 5.1’de gösterilmektedir.

| Faz geçişlerinin türü | Faz geçiş sıcaklıkları, K |
|-----------------------|---------------------------|
| Cr – N                | 331.9                     |
| N – I                 | 338.2                     |
| I – N                 | 335.8                     |
| N – Cr                | 317.7                     |

Tablo 5.1. 6b bileşiğinin faz geçiş sıcaklıkları. Cr: Kristal faz, N: nematik mesofaz, I: İsootropik sıvı



(a)



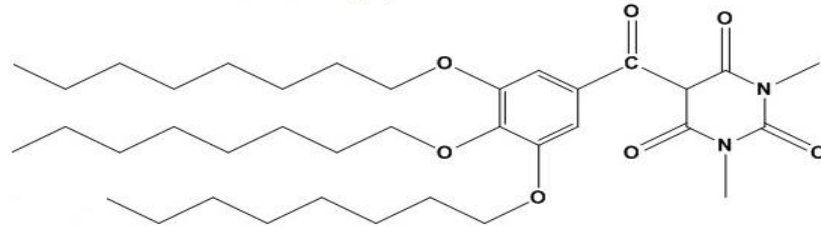
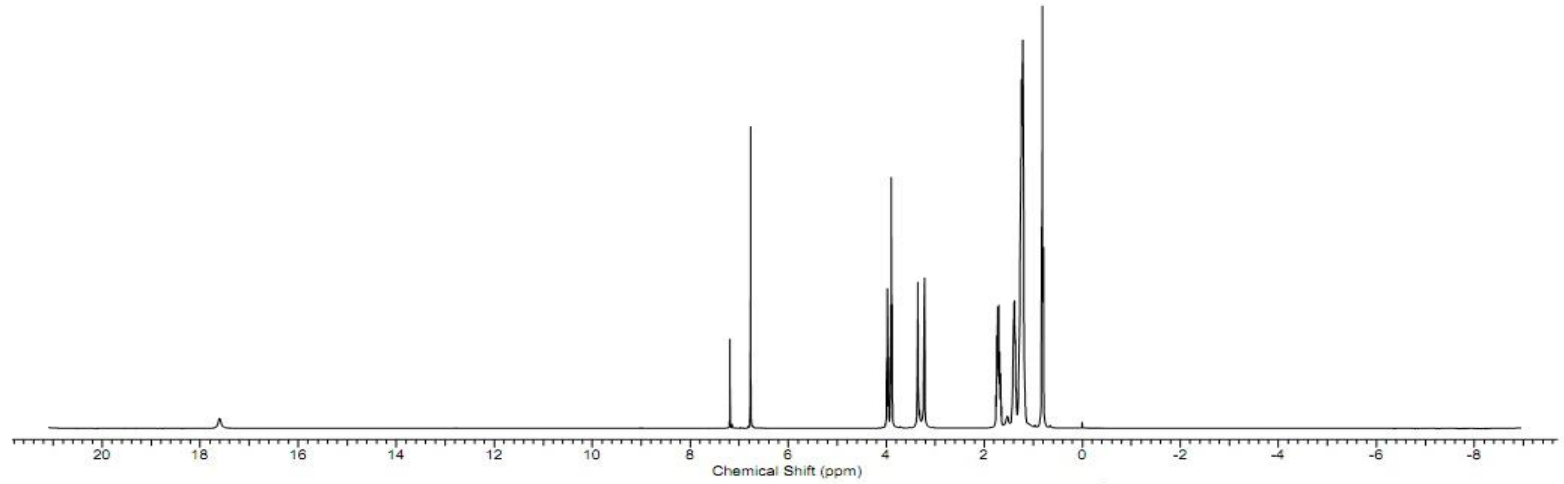
(b)

Şekil 5.13. 6b bileşiğinin sıvı kristal tekstürleri

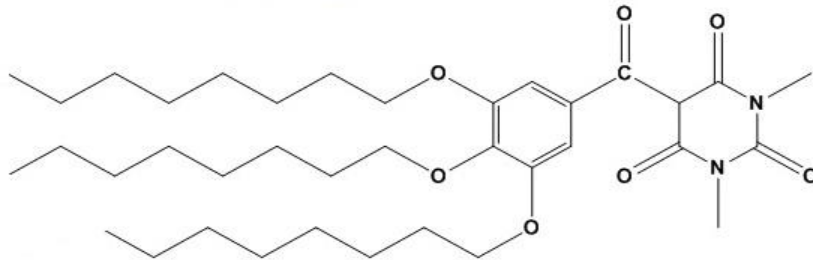
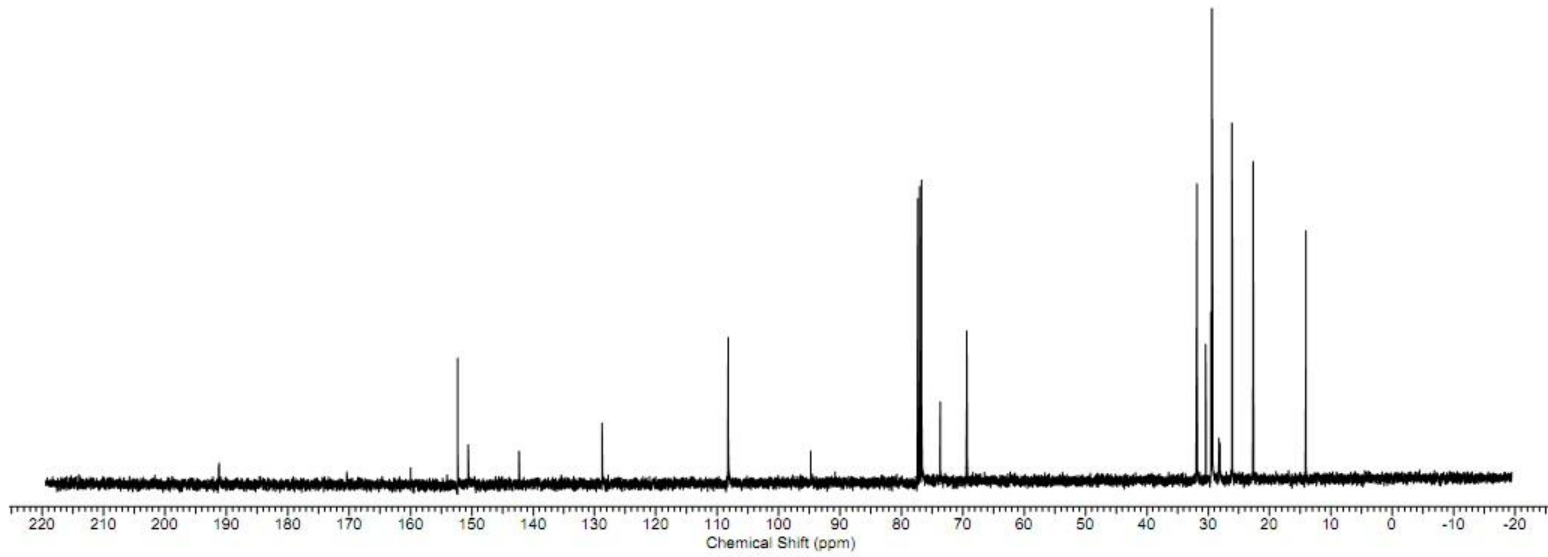
Şekil 5.13.’de görülebileceği gibi bu tekstür yapıları klasik olarak “marble-like “ yapıları olarak tanımlanır ve bunlar nematik mesofazlar için spesifiklerdir. “Marble-like” tekstürler bir çeşit mozaik tekstür olarak da ifade edilebilir ve farklı bölgeler tek tip düzenlenmeye sahiptir. Bu bileşikler ile ilgili daha detaylı sıvı kristal özellik incelenmesi devam etmektedir.

6b bileşiminin endüstriyel olarak kullanılabilirliklerinin olabilmesi için uzun süreli bozulmadan kalması gerekmektedir. Bu amaçla laboratuvar ortamında bazı ön denemeler yapılmıştır. Bu ön denemeler sonucunda 6b bileşiği yaklaşık 10 defa erime noktasına kadar ısıtılıp tekrar soğutulmuş ve bozunmanın olup olmadığı tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu işlem sonucunda yapılan  $^1\text{H}$  NMR analizi sonucunda bileşimin büyük oranda bozulduğu gözlemlenmiştir. Buda 6b bileşiminin endüstriyel olarak kullanılabilir olamayacağını göstermiştir.

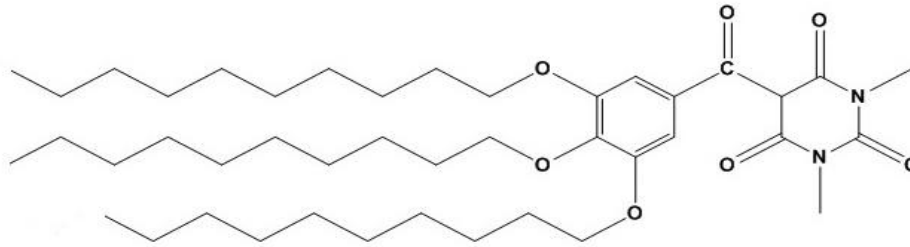
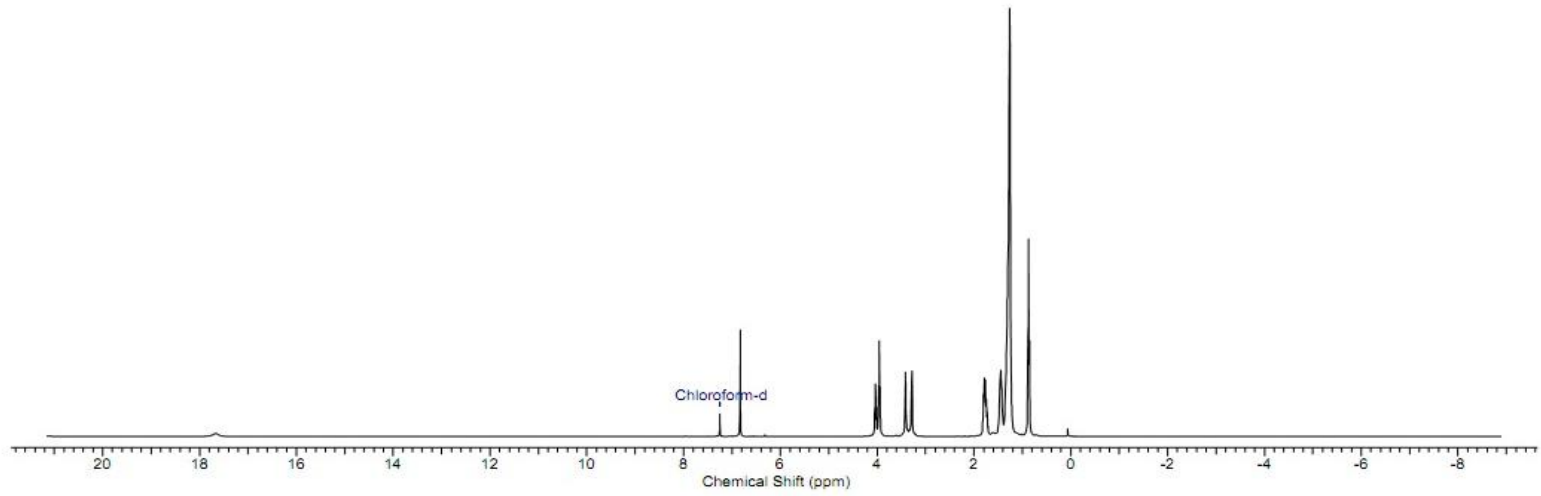
## 6. EKLER



Ek-1: 1a Molekülünün  $^1\text{H-NMR}$  Sonucu

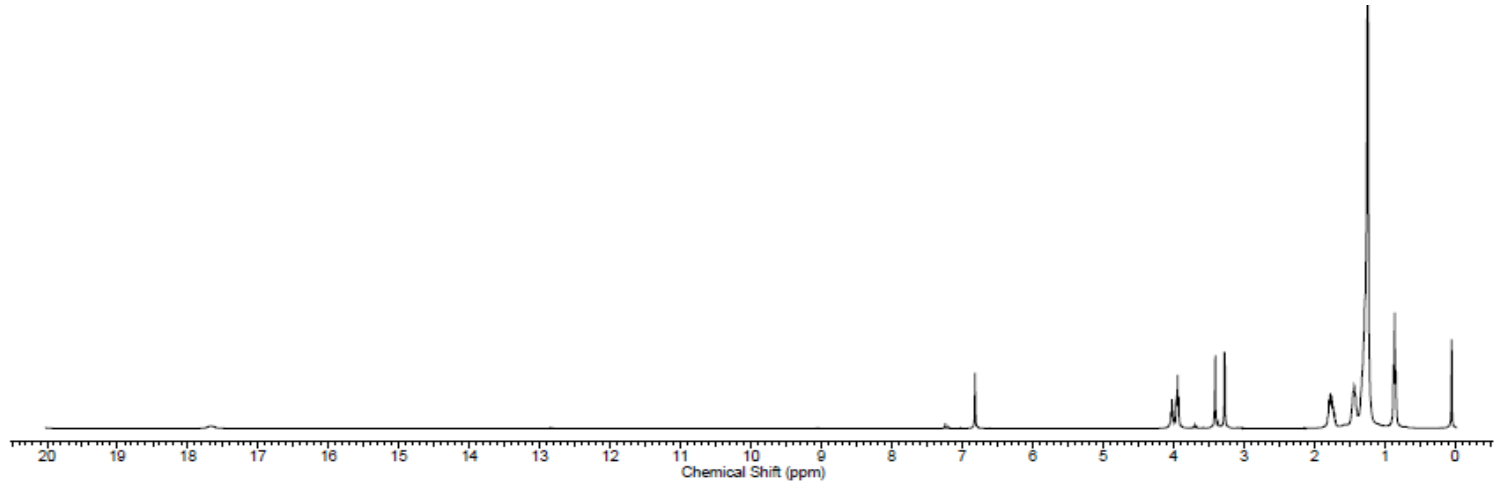


Ek-2: 1a Molekülünün  $^{13}\text{C}$ -NMR Sonucu



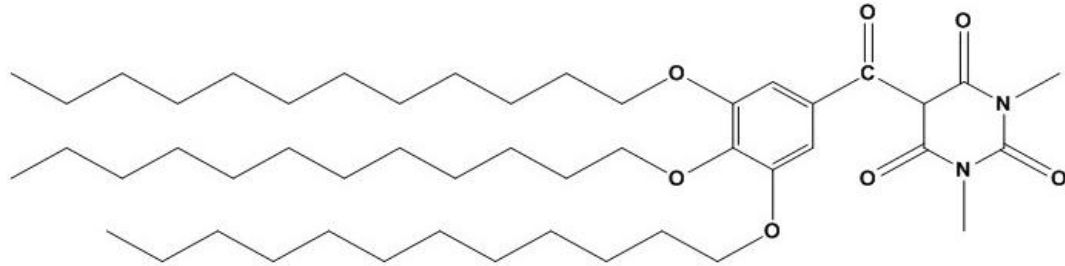
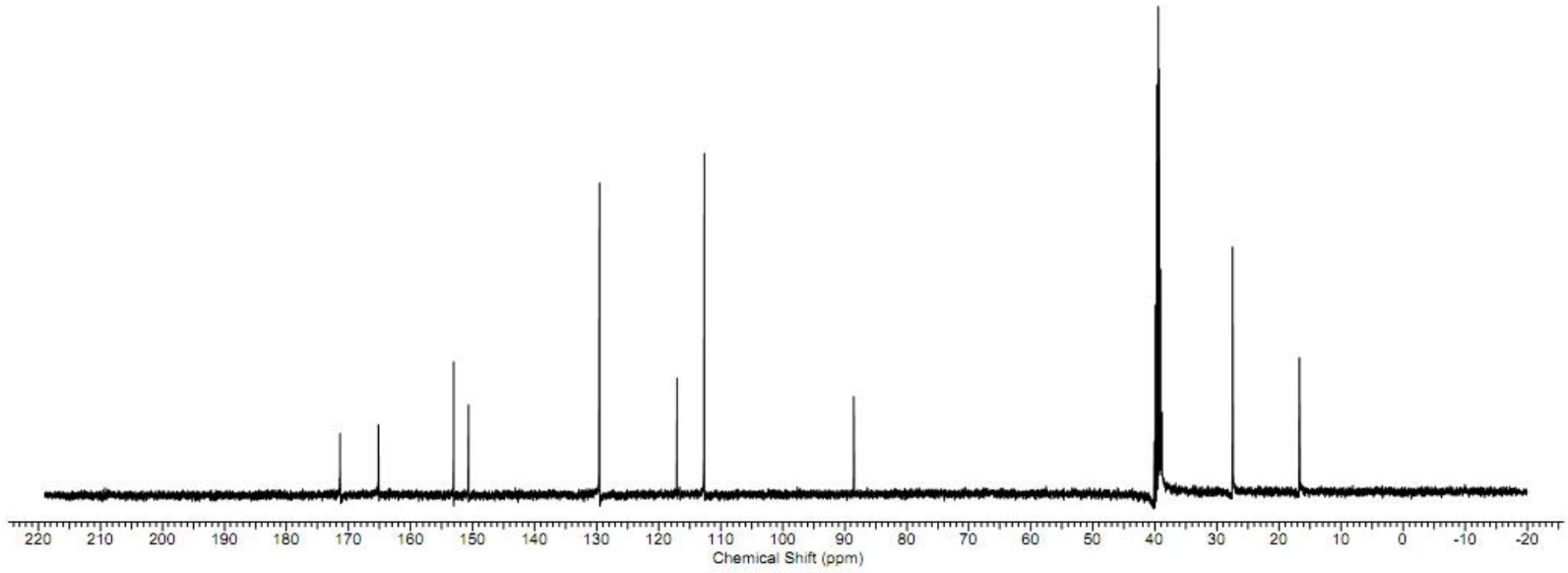
Ek-3: 2a Molekülünün <sup>1</sup>H-NMR Sonucu



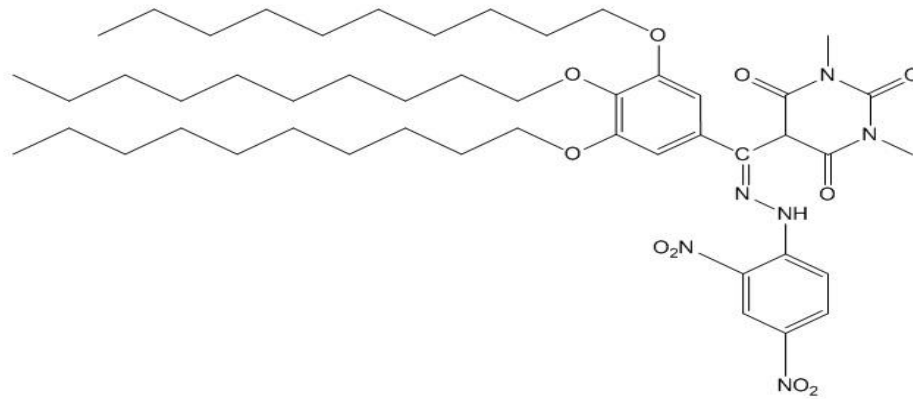
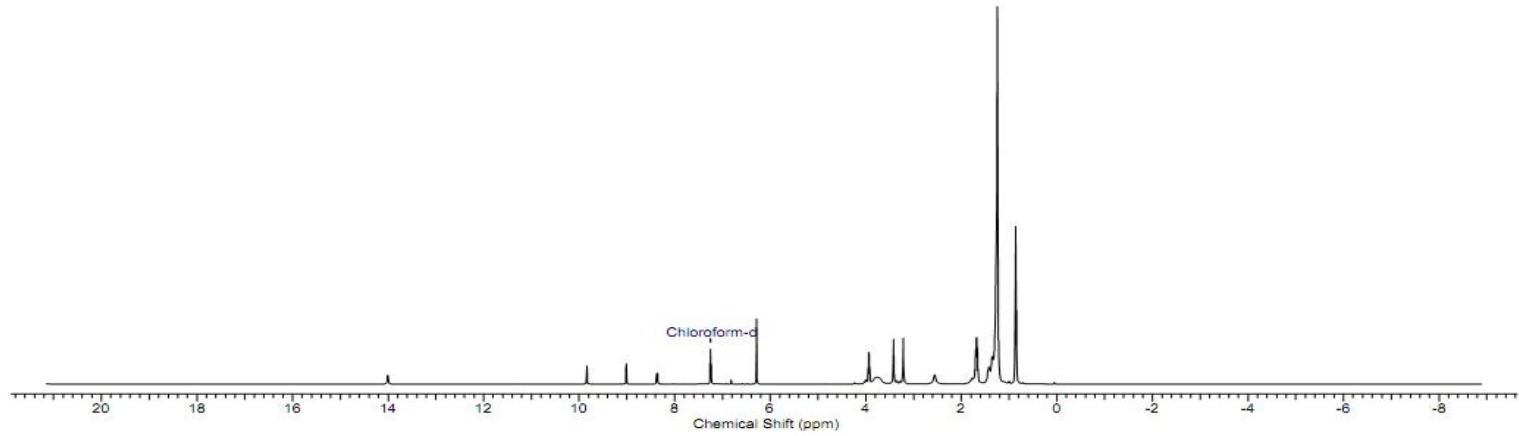


Ek-5: 3a Molekülünün <sup>1</sup>H-NMR Sonucu

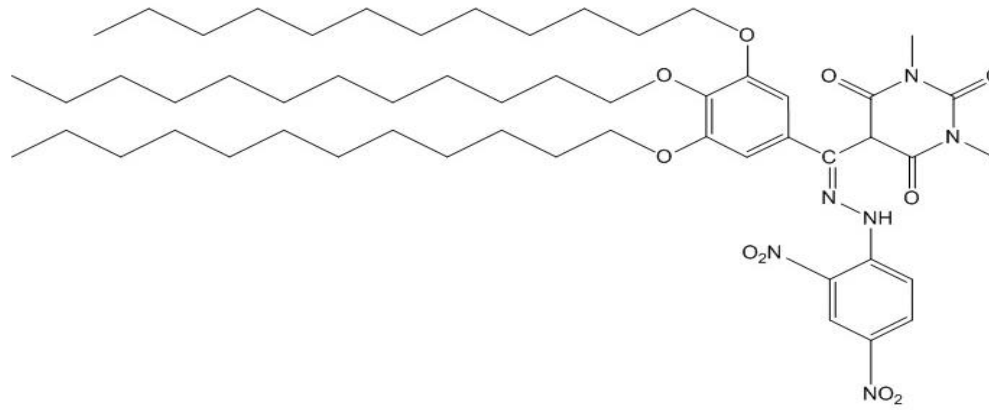
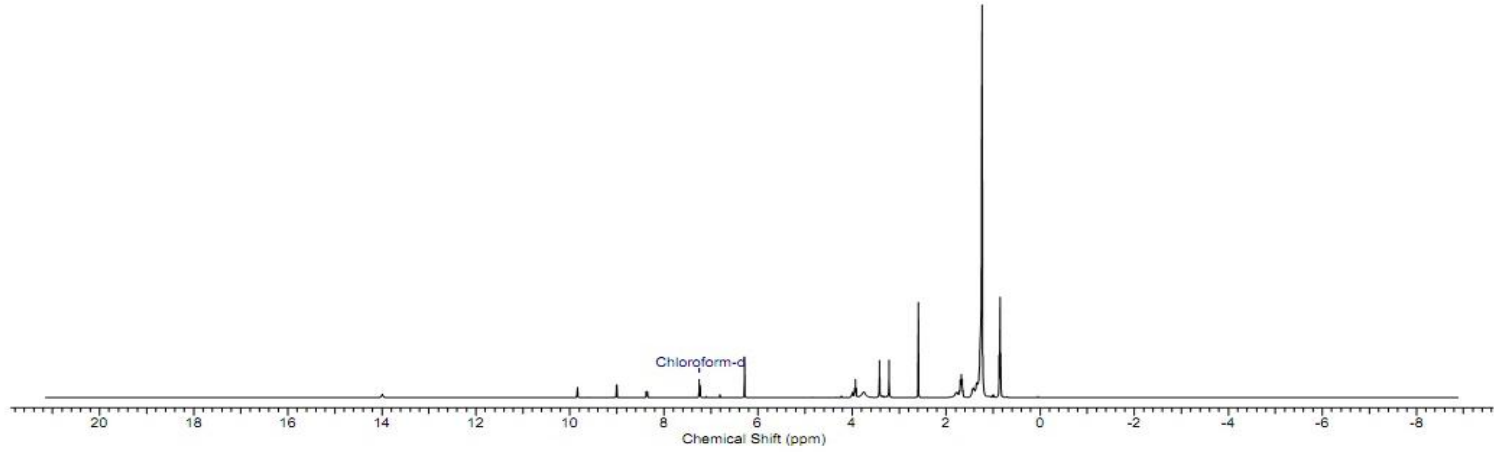




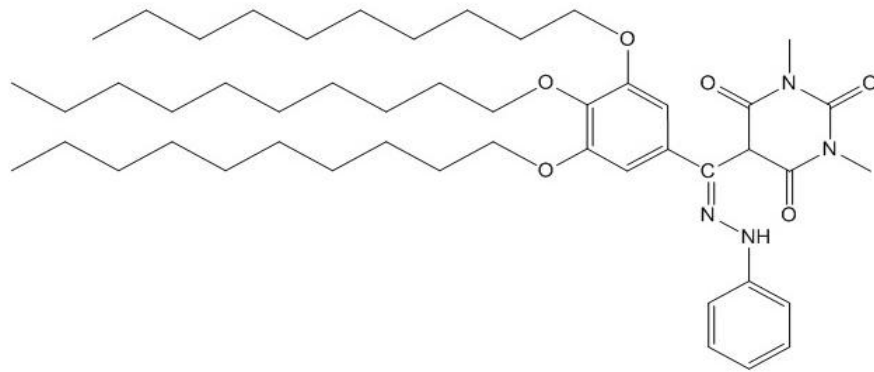
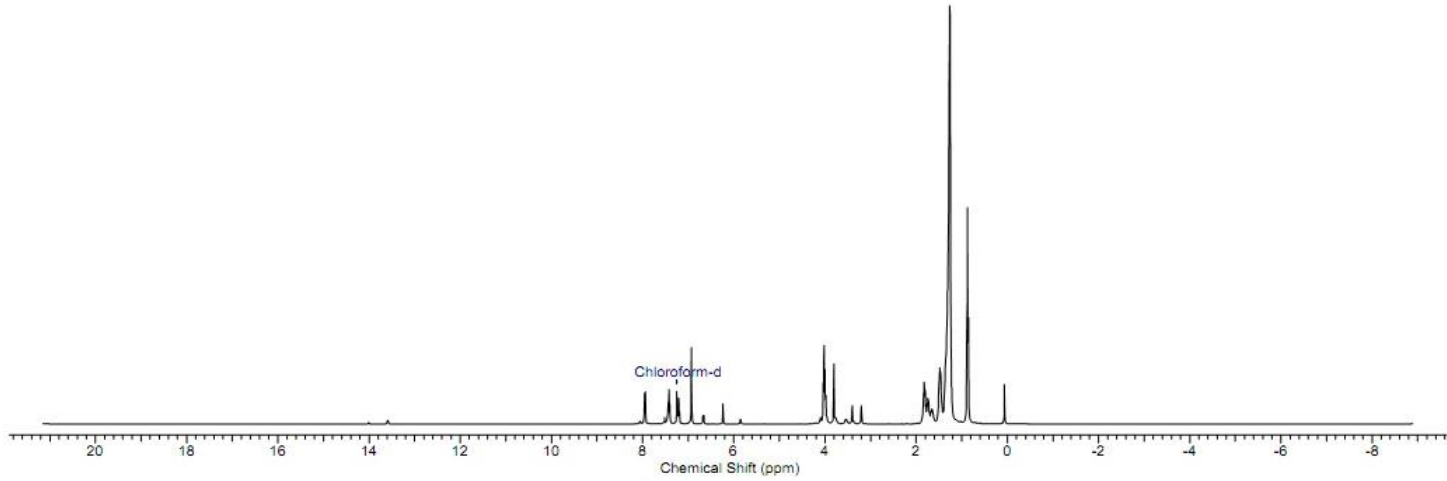
Ek-6: 3a Molekülünün  $^{13}\text{C}$ -NMR Sonucu



Ek-7: 2b Molekülünün <sup>1</sup>H-NMR Sonucu

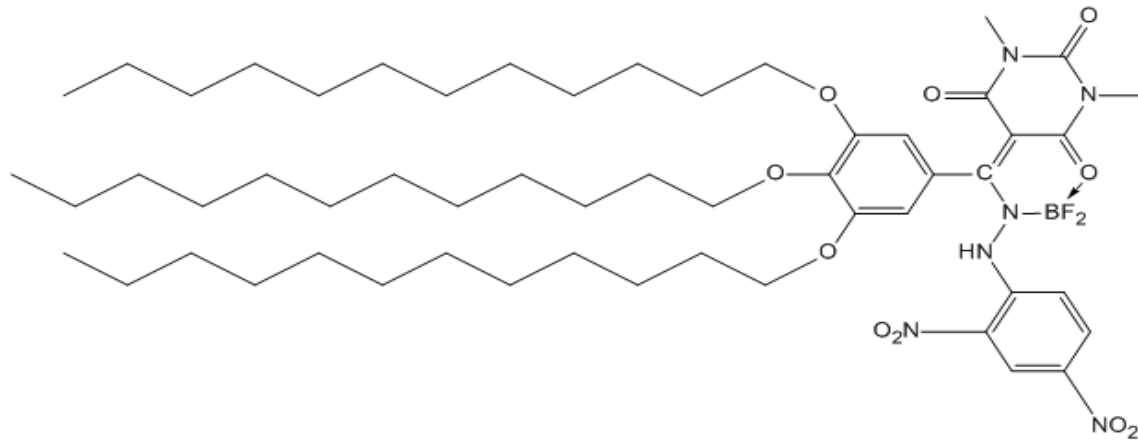
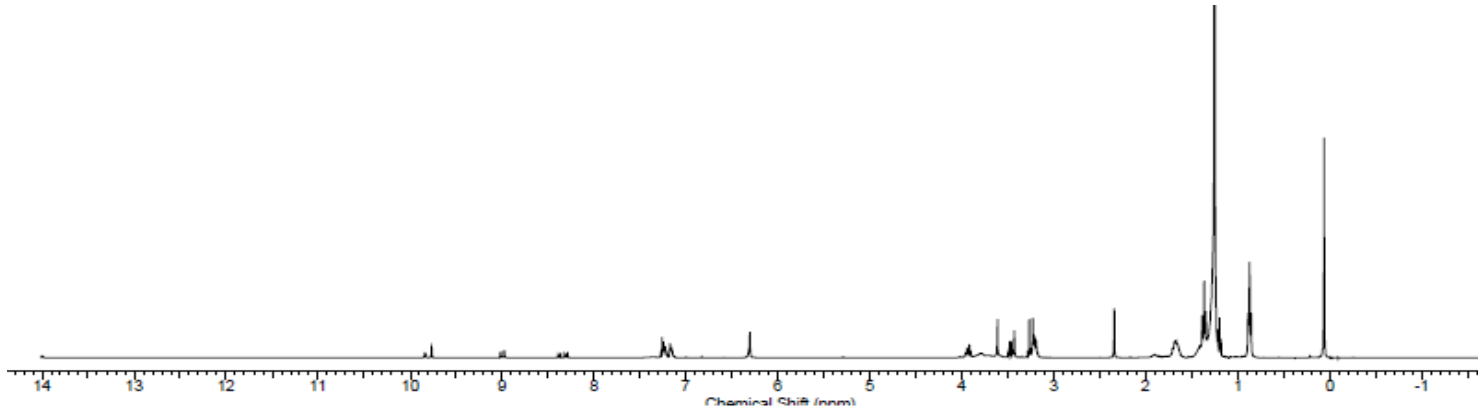


Ek-8: 3b Molekülünün  $^1\text{H-NMR}$  Sonucu

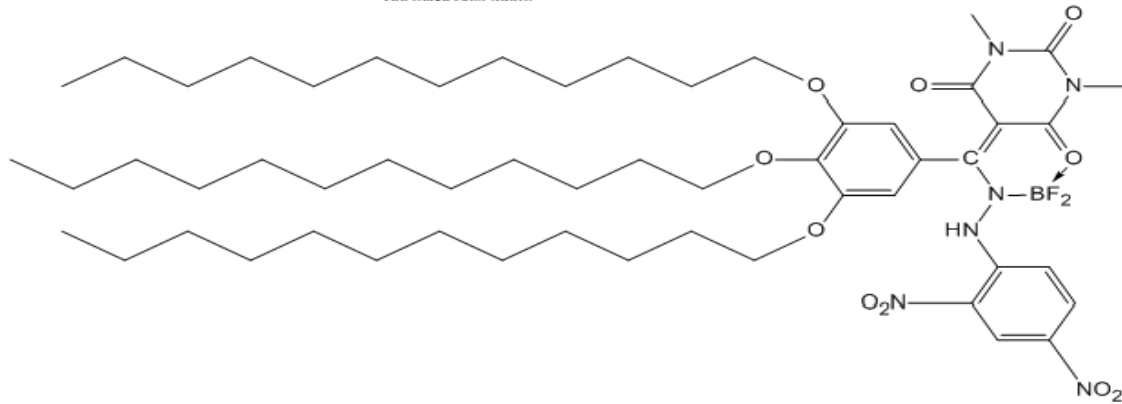
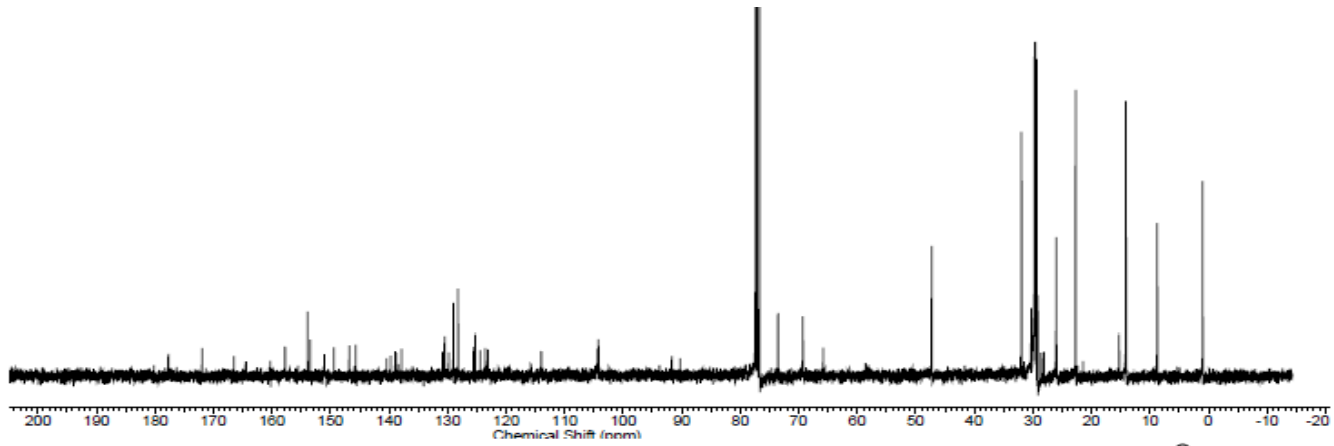


Ek-9: 2c Molekülünün  $^1\text{H-NMR}$  Sonucu

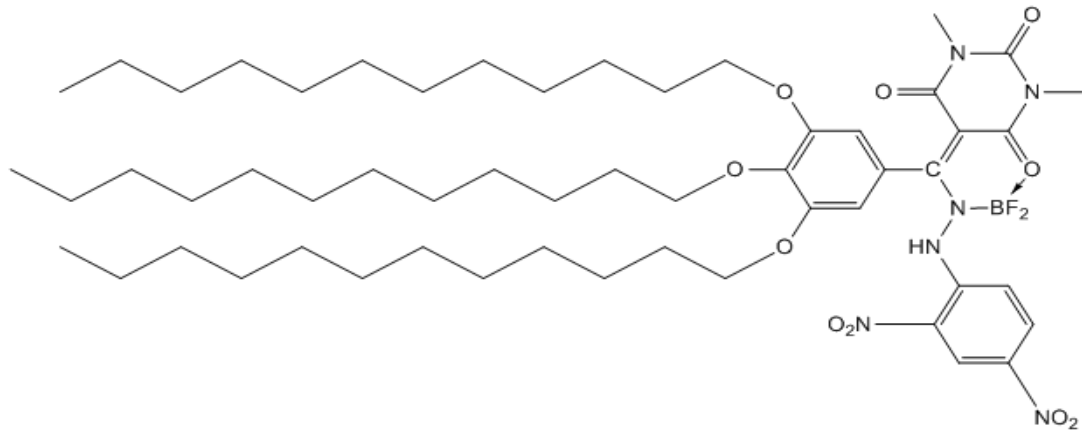
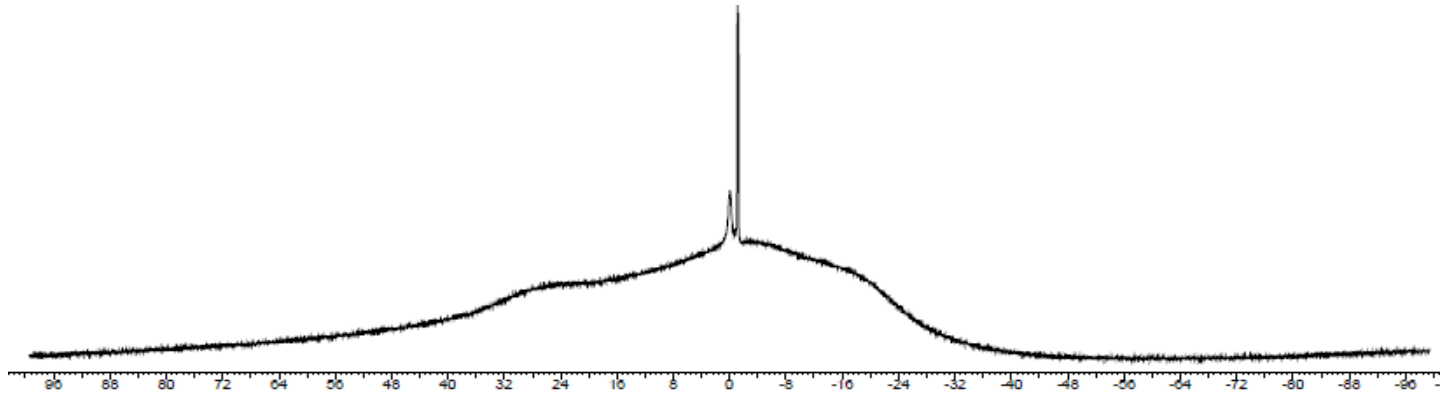




Ek-11: 3d Molekülünün <sup>1</sup>H-NMR Sonucu

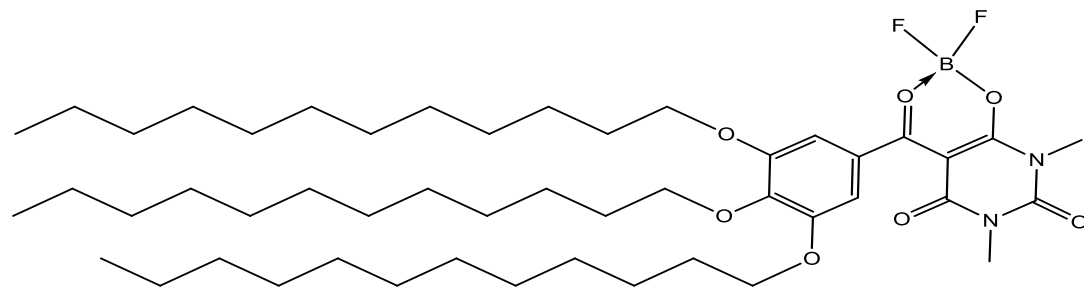
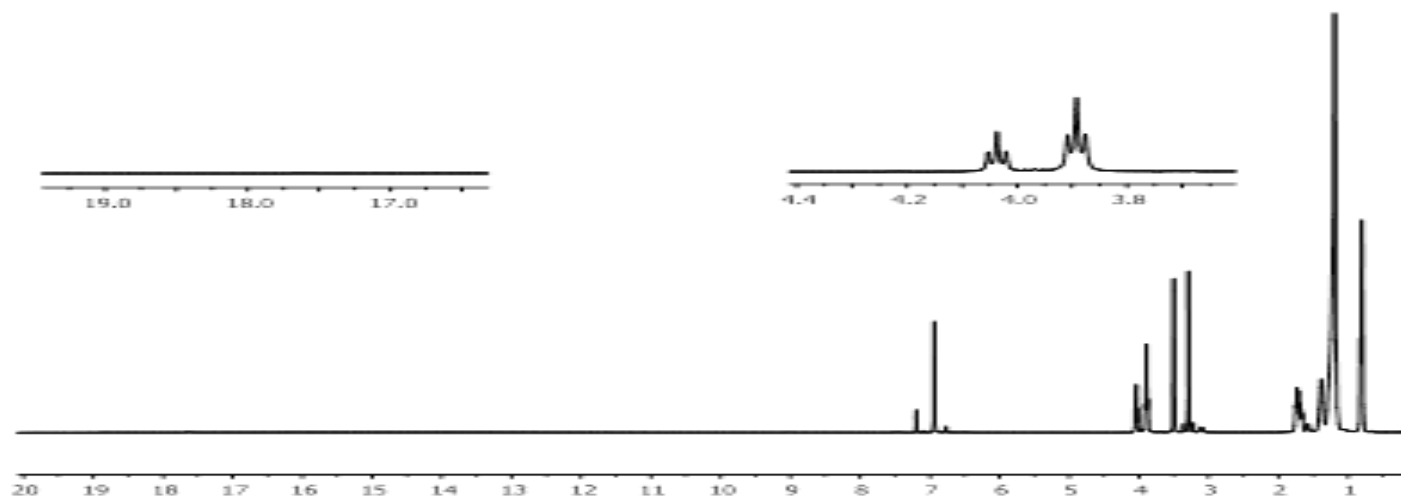


Ek-12: 3d Molekülünün  $^{13}\text{C}$ -NMR Sonucu

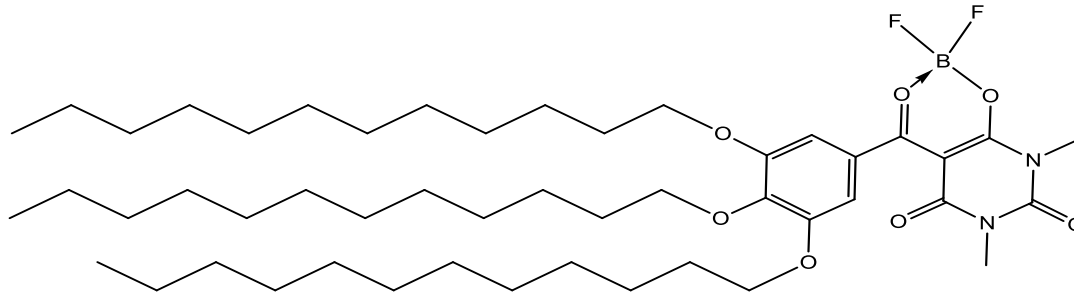
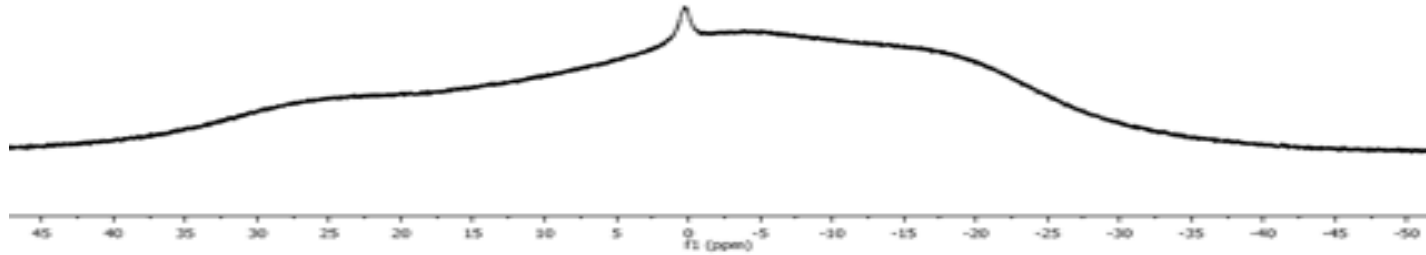


Ek-13: 3d Molekülünün  $^{11}\text{B}$ -NMR Sonucu





Ek-14: 6b Molekülünün  $^1\text{H-NMR}$  Sonucu



Ek-15.6b Molekülünün  $^{11}\text{B-NMR}$  Sonucu

## 7. KAYNAKLAR

- Akıncı, A. 2005. Kinolinil Substitue Barbiturik ve Tiyobarbiturik Asid Türevlerinin Sentezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 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.
- 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.
- 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, İstanbul.
- Donino, B., Guillion, D., Deschenaux, Bruce, D. W. 2003. Comprehensive Coordination Chemistry II (McCleverty, J. A., Meyer, T. J. Eds.), **Pergamon**, Oxford.
- Elderfield, R. C. 1959. Heterocyclic Compounds. **John Wiley&Sons Inc**, 6: 251-303.
- Elmalı, H. 2006. Yeni Kiral Sıvı Kristalik Sistemler: İmin Monomerleri ve Yan Zincir Polimerleri. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 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. 2004. Barbiturik Asitin eřitleri Oksim Türevlerinin Sentezi. Muğla Üiversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Muğla.
- Głębowska, A., Kamienska-Trela, K., Krowczynski, A., Pocięcha, 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.
- Gryff-Keller, A., Kraska-Dziadecka, A. 2011. Acid-base Equilibrium in Aqueous Solutions of 1,3-dimethylbarbituric Acid As Studied by <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, 665-672.
- Gulliy, K.S., 1999. Chem. Edu., U.S. Patent, 5: 494-869.
- Huang, X., Chen, B., 1986. Synthesis of Bisalkylthiolylyde Derivatives of Meldrum’s Acid and Barbituric Acid. **Synthesis**, 967-969.
- Huang, X., Liu, M. 2006. Regulation of Supramolecular Chirality and Morphology of the LB Film Achiral Barbituric Acid by Amphiphilic Matrix Molecules. **American Chemical Society**, 22: 4110-4115.
- 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 Et<sub>3</sub>N and/or Pyridine. **Journal of the Korean Chemical Society**, 55: 940-951.

- Jursic, B. S. 2001. A Simple Method for Knoevenagel Condensation of  $\alpha,\beta$ -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.
- 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, 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  $\pi$ -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., Ibrahim, N.A., Abou Ali, S.A., 1986. Stability Constants of Lanthanides(III), Nickel(II) and Copper(II) Complexes of 5-(2-Substituted Phenyl Azo) Barbituric Acid. **Indian Journal of Chemistry**, 25A: 389-391.
- Moskvin, A.V., Reznikova N.R., Iviv B.A. 2002. Condensation of Hydroxypyrimidines with Carbonyl Compounds: I. Barbituric Acid. **Russ. J. Org. Chem.**, 38: 463-474.
- Piermattei, A., Giesbers, M., Marcelis, A.T.M., Mendes, E., Picken, S.J., Crego-Calama, M., Reinhoudt, D.N. 2006. Induction of Liquid Crystallinity by Self-Assembled Molecular Boxes. **Angewandte Chemie**, 45: 7543-7546.
- Rollas, S., Küçükgülzel, G.S. 2007. Biological Activities of Hydrazone Derivatives. **Molecules**, 12: 1910-1939.
- Sakai, K., Satoh, Y. 2000. Chem. Abstr., International Patent, W099502522A3.
- Song, H., Chen, K., Wu, D., Tian, H. 2004. Synthesis and Absorption Properties of Some New Azo-Metal Chelates and Their Ligands. **Dyes and Pigments**, 60: 111-119.
- Tüzün, C. 1996. Organik Kimya, Ankara.
- Vural, F. 2007. Yeni 'Bent-Core' Mesogenlerin Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Westhorpe, R.N., Ball, C. 2002. The Intravenous Barbitürates. **International Congress Series**. 1242: 57-69.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Nil ORHAN 19.07.1988 yılında İzmir’de doğdu. İlköğretim ve liseyi İzmir’de tamamladı.

Lisans öğretimini Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde tamamladıktan sonra Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

Şuanda Aydın Ticaret Borsası Laboratuvarı Toksin bölümde bölüm mühendisi olarak çalışmaktadır.