T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ESTER BAĞLAYICI GRUP İÇEREN SİYANO UÇLU ÇUBUKSU MESOGENLER

Esra DEPREM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN

Eş Danışman

Doç. Dr. Hale OCAK

Haziran, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ESTER BAĞLAYICI GRUP İÇEREN SİYANO UÇLU ÇUBUKSU MESOGENLER

Esra DEPREM tarafından hazırlanan tez çalışması 28.06.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN	Doç. Dr. Hale OCAK
Yıldız Teknik Üniversitesi	Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman	Eş Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ümit SALAN
Marmara Üniversitesi _____

Prof. Dr. Metin TÜLÜ
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Ester Bağlayıcı Grup İçeren Siyano Uçlu Çubuksu Mesogenler başlıklı çalışmamda, veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim

Esra DEPREM

İmza

Aileme

ve

biricik eşime

TEŞEKKÜR

Tüm yüksek lisans eğitimim boyunca benden bilgisini, yardımını ve tecrübesini esirgemeden; tez çalışmamın başından sonuna kadar verdiği destek, emek ve gösterdiği sabır için değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında, bilgi ve tecrübelerini eksik etmeyen, varlıklarıyla güven veren ve yanımda olan eş danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hale Ocak'a ve Öğretim Görevlisi Gürkan Karanlık'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Laboratuvar zamanlarını birlikte paylaştığım, başta Barış Sezgin ve Aykun Özkonstanyan olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisans eğitimim süresince de maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen canım Ailem'e, yüksek lisans çalışmalarım boyunca tüm stres ve mutluluğumu paylaşan sevgili eşim İdris DEPREM'e sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Esra DEPREM

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

TABLO LİSTESİ xiii

ÖZET xiv

ABSTRACT xvi

1 Giriş 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 2

1.3 Hipotez 3

2 Sıvı Kristaller 4

2.1 Tarihçe 4

2.2 Genel Bilgi 6

2.3 Sınıflandırma 8

2.3.1 Mesofaz Oluşturma Şekillerine Göre Sıvı Kristaller 8

2.3.2 Molekül Geometrilerine Göre Sıvı Kristaller 9

3 Kalamitik (Çubuksu) Molekül Geometrili Sıvı Kristaller 13

3.1 Genel Bilgi 13

3.2 Kalamitik Sıvı Kristal Fazları 14

3.2.1 Smektik Mesofazlar (Sm) 14

3.2.2 Nematik Mesofaz (N) 16

3.2.3 Kiral Kalamitik Sıvı Kristaller ve Fazları 17

3.3 Siyano Uçlu Kalamitik Sıvı Kristaller 23

3.4 Siloksan Üniteleri İçeren Sıvı Kristaller 30

4 Materyal 47

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 47

4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler 48

4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) 48

4.2.2 Elemental Analiz (EA) 49

4.2.3 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) 49

4.2.4 Polarize Optik Mikroskobu (POM) 49

4.2.5 Diferansiyel Tarama Kalorimetre (DSC) 49

5 Deneysel Çalışma… 50

5.1 Sentez ve Karakterizasyon 50

5.1.1 Alkenik Terminal Zincirli Siyano Sübstitüe Kalamitik Esterlerin Sentezi 50

5.1.2 Siloksan Zincirine Sahip Siyano Sübstitüe Kalamitik Esterlerin Sentezi 70

5.1.3 Siloksan Ünite İçeren Dimer Sentezi 83

5.2 Mesomorfik Özellikler 86

5.2.1 Alkenik Terminal Zincirli Siyano Sübstitüe Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri 86

5.2.2 Trisiloksan Uçlu Terminal Zincire Sahip Siyano Sübstitüe Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri 89

5.2.3 İso-trisiloksan Uçlu Terminal Zincire Sahip Siyano Sübstitüe Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri 92

5.2.4 Disiloksan Uçlu Terminal Zincir İçeren Siyano Sübstitüe Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri 95

5.2.5 Siloksan Ünite İçeren Dimer Bileşik 12'nin Mesomorfik Özellikleri..98

6 Sonuçlar ve Öneriler 100
6.1 Sentez ve Karakterizasyon 100
6.1.1 Alkenik Uç Zincir Taşıyan Kalamitik Mesogenler 100
6.1.2 Siloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Mesogenler 105
6.2 Mesomorfik Özellikler 109
6.2.1 Siyano Sübstitüe Kalamitik Ester Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri 109
6.2.2 Trisiloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri 111
6.2.3 İso-Siloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri 112
6.2.4 Disiloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri 112
6.2.5 Mesogenik Siloksan Dimerlerinin Mesomorfik Özellikleri 113
Kaynakça 114
Tezden Üretilmiş Yayınlar 119

SİMGE LİSTESİ

B	Banana fazı
Col	Kolumnar faz
Col_h	Hekzagonal kolumnar faz
Col_{ob}	Oblik kolumnar faz
Col_r	Rektangular kolumnar faz
Iso	İsotropik mesofaz
K	Kristal
n	Direktör ekseni
N	Nematik faz
N*	Kolesterik faz
Sm	Smektik faz
SmA	Smektik A mesofazı
SmC	Smektik C fazı
SmC*	Kiral smektik C faz

KISALTMA LİSTESİ

CH_2Cl_2	Diklorometan
^{13}C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
DCC	N,N′-Disiklohekzilkarbodiimid
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
EA	Elementel analiz
EtOH	Etanol
HCl	Hidroklorik asid
^{1}H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
K_2CO_3	Potasyum karbonat
LCD	Liquid Crystal Display
MS	Kütle Spektrumu
$NaClO_2$	Sodyum klorit
$NaH_2PO_4.2H_2O$	Sodyum dihidrojenfosfat monhidrat
NaOH	Sodyum hidroksit
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
t-Butanol	Tersiyer butanol

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa
Şekil 2.1 Miyelin şekli ... 4
Şekil 2.2 Otto Lehmann'ın sıvı kristalleri incelemek amacıyla kullandığı polarizasyon mikroskobu ... 5
Şekil 2.3 Katı, sıvı kristal ve sıvı moleküllerin düzenlenmeleri ... 7
Şekil 2.4 Mesofaz oluşturma şekillerine göre sıvı kristallerin sınıflandırılması ... 7
Şekil 2.5 Termotropik sıvı kristal genel molekül tasarımı (4'-hekzil-4-siyanobifenil) ... 8
Şekil 2.6 a) misel b) visel c) ters misel ve d) ters misel enine kesiti ... 9
Şekil 2.7 Diskotik mesogenlerin genel yapısı ... 10
Şekil 2.8 Nematik diskotik mesofazın genel yapısı ... 10
Şekil 2.9 a) Col_h ve b) Col_r mesofazlarında moleküllerin istiflenme ... 11
Şekil 2.10 "Bent-core" bileşiklerin genel yapısı ... 12
Şekil 3.1 Kalamitik bileşiklerin genel yapısı ... 14
Şekil 3.2 Smektik mesofazların genel tabakalı yapısı ... 14
Şekil 3.3 Smektik A mesofazının tabakalı yapısı, moleküllerin dizilişinin ve mesofaz tekstürü ... 15
Şekil 3.4 Smektik B mesofazının tabakalı yapısı ve moleküllerin dizilişi ... 16
Şekil 3.5 Smektik C mesofazının tabakalı yapısı, moleküllerin dizilişinin gösterimi ve mesofaz tekstürü ... 16
Şekil 3.6 Nematik (N) mesofazda moleküllerin dizilişi ve mesofaz tekstürü ... 17
Şekil 3.7 Kolesteril benzoat'ın yapısı ve mesomorfik geçiş sıcaklıkları ... 17
Şekil 3.8 Kiral nematik (N*) fazda düzenlenme ve tekstür görüntüsü ... 18
Şekil 3.9 Elektrik alanda uygulanan voltaj altında kiral smektik A mesofaz tekstürü ... 18
Şekil 3.10 Kiral smektik C (SmC*) mesofazında düzenlenme ve tekstür görüntüsü ... 19
Şekil 3.11 Bir TGB fazının heliksel yapısının gösterimi ... 20
Şekil 3.12 TGB faza ait tekstür görüntüsü ... 21
Şekil 3.13 Kiral nematik (kolesterik) faz ile isotropik fazın arasındaki sıcaklıklardaki blue faza ait üç mesofaz ... 21
Şekil 3.14 BPI fazına ait bir tekstür ... 22
Şekil 3.15 a) Ferroelektrik SmC* b) ferrielektrik SmC* c) antiferroelektrik SmC* fazların moleküler sıralaması ... 23
Şekil 3.16 Nematik mesofaz kararlılığına sahip siyano uçlu kalamitik sıvı kristaller ... 25
Şekil 3.17 Siyano uçlu kalamitik sıvı kristalin çekirdek değişimleri sonucu mesofazları ve geçiş sıcaklıkları ... 26
Şekil 3.18 Siyano uçlu kalamitik sıvı kristaldeki iki fenil halkasının trans-siklohekzan halkası ile yer değiştirmesi sonucu mesofaz geçiş sıcaklık değişimleri ... 27
Şekil 3.19 Uçta bulunan grupların farklı olduğu bazı sıvı kristal bileşikler ... 28
Şekil 3.20 Bağlayıcı grupların farklı olduğu bazı sıvı kristal bileşikler ... 29
Şekil 3.21 Karstedt Katalizörü (Platin(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloksan kompleks) ... 31
Şekil 3.22 Richard J. Mandle ve çalışma grubunun yaptığı hidrosililasyon reaksiyonu ... 31

Şekil 3.23 Richard J. Mandle ve çalışma grubunun tasarladığı akış kaynaklı sıvı kristal malzemelerinin uygulama potansiyelini gösteren tek bir piksel prototip iyon katkılı smektik A (SmA) görüntüleme cihazı 32
Şekil 3.24 Chien-Tung Liao ve grubunun sentezlediği siloksan içerikli bileşikler ve geçiş sıcaklıkları 33
Şekil 3.25 Polarizasyon mikroskobundaki tekstür görüntüleri şunlardır: a) XXIII bileşiğinin 132 ° C'deki SmC mesofazına ait kırık yelpaze tekstürü, b) XXIV bileşiğinin 40 °C'deki SmC* Schlieren ve kırık yelpaze tekstürü, c) 110 °C'de %20 XXIV - %80 XXIII karışımının SmC* mesofazına ait Schlieren ve kırık yelpaze tekstürü 34
Şekil 3.26 (a) T şeklindeki bolaamfifillerin temel yapısı ve (b) altıgen silindir fazının modeli ($Col_{hex\ /\ p6mm}$ mesofazı); (c) yanal alkil veya semiperfloroalkil zincirleri ile bolaamfifiller tarafından oluşturulan lamel sıvı kristal mesofazı (Lam_N) 37
Şekil 3.27 Tschierske ve grubunun sentezlediği siloksan içerikli bileşikler 37
Şekil 3.28 Polarize optik mikroskop altında tekstürler: (a) XXV bileşiğinin 110°C'deki Colhex mesofaz tekstürü, koyu alanlar homeotropik olarak hizalanmış bölgeleri temsil eder; (b) XXVI bileşiğinin 107 °C'de Lam_{Sm} mesofaz tekstürü 39
Şekil 3.29 XXXIII molekülüne ait mesofaz tekstürleri (a)130°C'deki Lam_{Iso} mesofaz tekstürü, (b) 125°C'deki Lam_N mesofaz tekstürü (c) 110°C'deki Lam_{Sm} mesofaz tekstürü 40
Şekil 3.30 John W. Goodby ve çalışma grubunun sentezlediği bifeniloksi benzoat esaslı moleküller ve mesofaz geçiş sıcaklıkları 41
Şekil 3.31 Siloksan içerikli bazı örnek bileşikler ve mesofaz geçiş sıcaklıkları 42
Şekil 3.32 S. Mery ve grubunun sentezlediği bileşikler ve geçiş sıcaklıkları 43
Şekil 3.33 Lachezar Komitov ve grubunun sentezlediği bimesogenik siloksanların genel yapısı 44
Şekil 3.34 Bileşik XXVII, (a) voltaj yokken, (b) ön-geçiş bölgesi, (c) F durumu ile alanın neden olduğu AF-F geçişi, (d) F durum 46
Şekil 3.35 Dimerik siloksanların alan kaynaklı AF-F geçişine ait tipik tekstür değişiklikleri 46
Şekil 5.1 Siyano sübstitüe kalamitik esterlerin sentez şeması 50
Şekil 5.2 Bileşik 1a'nın ^{1}H-NMR spektrumu 53
Şekil 5.3 Bileşik 1b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 53
Şekil 5.4 Bileşik 2a'nın ^{1}H-NMR spektrumu 56
Şekil 5.5 Bileşik 2b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 56
Şekil 5.6 Bileşik 3a'nın ^{1}H-NMR spektrumu 59
Şekil 5.7 Bileşik 3b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 59
Şekil 5.8 Bileşik 4a'nın ^{1}H-NMR spektrumu 63
Şekil 5.9 Bileşik 4a'nın ^{13}C-NMR spektrumu 63
Şekil 5.10 Bileşik 4b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 64
Şekil 5.11 Bileşik 4b'nin ^{13}C-NMR spektrumu 64
Şekil 5.12 Bileşik 5a'nın ^{1}H-NMR spektrumu 68
Şekil 5.13 Bileşik 5a'nın ^{13}C-NMR spektrumu 68
Şekil 5.14 Bileşik 5b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 69
Şekil 5.15 Bileşik 5b'nin ^{13}C-NMR spektrumu 69
Şekil 5.16 Siloksan zincirine sahip siyano sübstitüe kalamitik esterlerin sentez şeması 70

Şekil 5.17 Bileşik 6'nın ^{1}H-NMR spektrumu 72
Şekil 5.18 Bileşik 6'nın ^{13}C-NMR spektrumu 72
Şekil 5.19 Bileşik 7'nin ^{1}H-NMR spektrumu 74
Şekil 5.20 Bileşik 7'nin 13C-NMR spektrumu..... 74
Şekil 5.21 Bileşik 8'in ^{1}H-NMR spektrumu 76
Şekil 5.22 Bileşik 8'in ^{13}C-NMR spektrumu..... 76
Şekil 5.23 Bileşik 9'un ^{1}H-NMR spektrumu..... 78
Şekil 5.24 Bileşik 9'un ^{13}C-NMR spektrumu..... 78
Şekil 5.25 Bileşik 10'un ^{1}H-NMR spektrumu 80
Şekil 5.26 Bileşik 10'un ^{13}C-NMR spektrumu..... 80
Şekil 5.27 Bileşik 11'in ^{1}H-NMR spektrumu..... 82
Şekil 5.28 Bileşik 11'in ^{13}C-NMR spektrumu 82
Şekil 5.29 Bileşik 12'nin ^{1}H-NMR spektrumu..... 85
Şekil 5.30 Bileşik 12'nin ^{13}C-NMR spektrumu..... 85
Şekil 5.31 Bileşik 5a'nın DSC termogramı (ısıtma) 87
Şekil 5.32 Bileşik 5a'nın DSC termogramı (soğutma) ve mesofaz tekstürü..... 87
Şekil 5.33 Bileşik 5b'nin DSC termogramı (ısıtma) 88
Şekil 5.34 Bileşik 5b'nin DSC termogramı (soğutma) ve mesofaz tekstürü 88
Şekil 5.35 Bileşik 6'nın DSC termogramı (ısıtma)..... 90
Şekil 5.36 Bileşik 6'nın DSC termogramı (soğutma) ve mesofaz tekstürü..... 90
Şekil 5.37 Bileşik 7'nin DSC termogramı (ısıtma)..... 91
Şekil 5.38 Bileşik 7'nin DSC termogramı (soğutma) ve mesofaz tekstürü..... 91
Şekil 5.39 Bileşik 8'in DSC termogramı (ısıtma) 93
Şekil 5.40 Bileşik 8'in DSC termogramı (soğutma) ve mesofaz tekstürü 93
Şekil 5.41 Bileşik 9'un DSC termogramı (ısıtma) 94
Şekil 5.42 Bileşik 9'un mesofaz tekstürü..... 94
Şekil 5.43 Bileşik 10'un DSC termogramı (ısıtma) 96
Şekil 5.44 Bileşik 10'un DSC termogramı (soğutma) ve mesofaz tekstürü..... 96
Şekil 5.45 Bileşik 11'in DSC termogramı (ısıtma)..... 97
Şekil 5.46 Bileşik 11'in mesofaz tekstürü 97
Şekil 5.47 Bileşik 12'nin polarizasyon mikroskobunda (a) ısıtma sırasında 214 °C, (b) soğutma sırasında 110 °C mesofaz tekstürleri 99
Şekil 6.1 Alkenik uç zincir içeren kalamitik esterlerin (5a ve 5b) sentez şeması 101
Şekil 6.2 Bileşik 4a ve 5a 'nın FT-IR spektrumları..... 103
Şekil 6.3 Bileşik 4b ve 5b'nin FT-IR spektrumları 104
Şekil 6.4 Siloksan ünitesi içeren siyano sübstitüe mesogenlerin (6-11) sentez şeması..... 105
Şekil 6.5 Siloksan dimer Bileşik 12'in sentez şeması..... 108
Şekil 6.6 Bileşik 5a ve 5b'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı . 110
Şekil 6.7 Bileşik 6 ve 7'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı ... 111
Şekil 6.8 Bileşik 8 ve 9'un mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı..... 112
Şekil 6.9 Bileşik 10 ve 11'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı. 113
Şekil 6.10 Bileşik 12'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı..... 113

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1 Siyano uçlu kalamitik I bileşiğinin zincir uzunluğunun değişimi sonucu mesofaz değişimleri ve geçiş sıcaklıkları 24
Tablo 3.2 XXIIIve XXIV bileşiklerinin farklı sıcaklıklardaki tekstürleri ve karışım oluşturulduktan sonraki tekstürleri 34
Tablo 3.3 XXV…XXX bileşiklerinin farklı siloksan grupları ve farklı bağlanma yerleri (pozisyonları) sonucu mesofaz geçiş sıcaklıkları. 38
Tablo 3.4 XXXI…XXXVI bileşiklerinin farklı siloksan grupları, farklı zincir uzunlukları ve farklı bağlanma grupları sonucu tekstürleri 39
Tablo 3.5 Siloksan üniteli dimerik maddenin faz dizileri (Bileşik XXXIX ve XXXX sadece monotropik bir AF fazına sahiptir, bu nedenle geçiş sıcaklıkları soğutmada verilmektedir) 45
Tablo 4.1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları 47
Tablo 5.1 Bileşik 5a ve 5b'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi ($kJmol^{-1}$) değerleri: K: kristal, N: nematik, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz 86
Tablo 5.2 Trisiloksan uçlu siyano sübstitüe kalamitik ester 6 ve 7'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi ($kJmol^{-1}$) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz 89
Tablo 5.3 İso-trisiloksan uçlu siyano sübstitüe kalamitik ester 8 ve 9'un faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi ($kJmol^{-1}$) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz 92
Tablo 5.4 Disiloksan uçlu siyano sübstitüe kalamitik ester 10 ve 11'in faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi ($kJmol^{-1}$) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz 95
Tablo 5.5 Siloksan dimere sahip siyano sübstitüe kalamitik esterler 12'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi ($kJmol^{-1}$) değerleri. Kısaltmalar: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz 98
Tablo 6.1 Bileşik 5a ve 5b'nin $CDCl_3$'da alınan ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri 102
Tablo 6.2 Bileşik 6-11'in $CDCl_3$'da alınan ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri 106
Tablo 6.3 Bileşik 6-11'in $CDCl_3$'da alınan ^{13}C-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri 107
Tablo 6.4 Bileşik 12'nin $CDCl_3$'da alınan ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri 109

ÖZET

ESTER BAĞLAYICI GRUP İÇEREN SİYANO UÇLU ÇUBUKSU MESOGENLER

Esra DEPREM

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Belkiz BİLGİN ERAN

Eş-Danışman: Doç. Dr. Hale OCAK

Sıvıların akışkanlık ve katının anisotropik fiziksel özelliklerine sahip olan sıvı kristaller, hem akademik alanda, hem de endüstriyel alanda oldukça dikkat çekmektedir. Bu maddeler, elektronik ve opto-elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılabilen gelişmiş organik materyaller olarak giderek önem kazanmaktadır. Ekran teknolojisindeki kullanımlarının yanında, organik alan etkili transistörlerde (OFET), organik ışık yayan diyotlarda (OLED) ve organik fotovoltaik hücrelerde (OPV) uygulama için organik yarı iletkenler olarak sıvı kristal malzemeler kullanılmaktadır.

Kalamitik (çubuk benzeri) sıvı kristaller genellikle esneklik sağlayan alifatik uç zincirlerden ve bir dizi sert aromatik halkadan oluşur. Ayrıca, aromatik halkalar arasında bulunan bağlayıcı birimler, molekülün esnekliğini ve uzunluğunu arttırır ve mesofazın oluşumu için uygun bir geometri sağlar. Uç pozisyonda siyano gibi bir polar grubun varlığı, mesofaz stabilitesini arttırır. Bunun yanında; mesogenik moleküllerde olefinik uç grubun varlığı ise, yeni mesofaz tiplerinin ortaya çıkmasına

ve mesofaz segregasyona yol açan siloksan ünitelerin moleküler yapıya dahil edilmesi gibi bazı yapısal modifikasyonları mümkün kılar. Farklı moleküler yapıya sahip mesogenik moleküllerin olefinik uçlarına takılan siloksan grupları, sıvı kristal fazların mesomorfik sıcaklık aralığını genişletmeye imkan sağlamakta ve mesofazda stabilizasyona neden olmaktadır.

Bu çalışmada, öncelikle bir uçta siyano grubu diğer tarafta olefin zincir taşıyan yeni kalamitik moleküller sentezlenmiş ve sonrasında bu bileşiklerin hidrosililasyon reaksiyonu ile siloksan türevleri elde edilmiştir. Bu dizaynla, farklı siloksan ünitelerinin ve zincir uzunluklarının mesogenite üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yeni siyano sübstitüe kalamitik mesogenlerin yapıları, klasik spektroskopik yöntemler (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR) ve elemental analiz (EA) kullanarak aydınlatılmıştır. Sıvı kristal özellikleri, polarize optik mikroskop (POM) ve differansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile belirlenmiştir. Olefin zincire sahip yeni siyano uçlu kalamitik mesogenlerde ortaya çıkan smektik mesofaza ait mesomorfik sıcaklık aralıkları, siloksan ünitenin yapıya girişiyle genişlemiş, erime ve berraklaşma noktaları belirgin şekilde düşmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kalamitik sıvı kristaller, siyano grup, olefin zincir, siloksan ünite.

ABSTRACT

CYANO TERMINATED ROD-LIKE MESOGENS CONTAINING ESTER LINKING GROUP

Esra DEPREM

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN

Co-advisor: Assoc. Prof. Dr. Hale OCAK

Liquid crystals, which have the mobility of liquids and the anisotropic physical properties of solids at the same time, have attracted much attention in both academic field and industrial area. They have an increasing importance as advanced organic materials to be widely applied in electronic and opto-electronic devices. Besides their uses in display technology, liquid crystalline materials are employed as organic semiconductors for application in organic field effect transistors (OFETs), organic light emitting diodes (OLEDs) and organic photovoltaic cells (OPV).

Calamitic (rod-like) liquid crystals are generally composed of aliphatic terminal chains which provide flexibility and a number of rigid aromatic rings. Also, the linking units which are located between aromatic rings increase the flexibility and length of molecule and provide a proper geometry for the occurrence of mesophase. The presence of a polar group such as cyano at terminal gives rise to increase mesophase stability. Besides, the presence of an olefinic end group in mesogenic molecules enables some structural modifications such as an incorporation of

siloxane units into molecular structure which lead to the occurrence of new mesophase types and mesophase segregation. The siloxane groups attached to the olefinic ends of mesogenic molecules which have a different molecular structure allow to expand the mesomorphic temperature range of liquid crystal phases and cause stabilization in mesophase.

In this study, new calamitic molecules carrying a cyano group at one terminal and an olefine chain at the other one has been firstly synthesized and then their siloxane derivatives have been obtained by a hydrosilylation reaction. By this design, the effects of different siloxane units and chain lengths on mesogenity were investigated. The structures of new cyano-substituted calamitic mesogens were characterized by spectroscopic methods (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR) and elemental analysis. The liquid crystalline properties were investigated by using polarised optical microscope (POM) and differential scanning calorimetry (DSC). Mesomorphic temperature ranges of the smectic mesophase occurred in the new cyano-substituted calamitic mesogens with an olefine chain have expanded by the introduction of the siloxane unit into the structure, and the melting and clearing points have decreased significantly.

Key Words: Calamitic liquid crystals, cyano group, olefine chain, siloxane unit

1
Giriş

1.1 Literatür Özeti

Sıvı kristaller, hem biyolojik ve hem de teknolojik olarak büyük öneme sahip malzemelerdir. Örneğin biyolojik açıdan hücre zarların yapısında yer alırken, teknolojik olarak günümüz televizyonların ve bilgisayarların ekranlarında kullanılırlar. Sıvı kristal hal, moleküllerin hem akışkanlık sergilediği ve hem de belli bir düzende konumlandığı hali tanımlar. Bu materyallerin, belli bir düzene (yönelimsel veya hem yönelimsel hem de pozisyonel) sahip olması, tıpkı katılar gibi anisotropik fiziksel özelliklerin bu materyallerde ortaya çıkmasına ve mekanik, elektrik veya manyetik dış uyarıcılara karşı, molekülün rotasyonel çevrilme şeklinde cevap vermelerine olanak verir. Bu özelliklerin kombinasyonu, günümüz teknolojisinde çeşitli uygulamalarda bu materyallerin kullanımını eşsiz kılar [1].

Sıvı kristallere günlük yaşamda her yerde rastlanılabilir. Düzen ve hareketliliğin aynı anda bulunduğu sıvı kristaller, canlı sistemlerde kendi kendine düzenlenme ve yapı oluşumu için temel ilkedir. Lipidler, karbohidratlar, proteinler ve nükleik asitler gibi bazı biyolojik moleküllerin çeşitli sıvı kristal fazlar oluşturduğu, belirli konsantrasyonlarda DNA'nın sıvı kristal davranış gösterdiği rapor edilmiştir.

Sıvı kristaller, Van der Waals, dipolar ve dörtlü etkileşimler gibi birçok supramoleküler etkileşimin yardımı ile çeşitli yapılara dönüşür. Bu etkileşimlerin ortaya çıkışındaki temel parametreler olarak; yük transferi, p–p etkileşimleri, metal koordinasyonu ve hidrojen bağları sayılabilir. Maddenin bu olağan dışı hali ve ortaya çıkan fiziksel özellikleri, ara faz veya mesofaz olarak adlandırılır. Sıvı kristaller, kristal malzemelerin anisotropik (yöne bağlı) özelliklerine ve isotropik sıvıların akışkan özelliklerine sahiptir. Moleküler şekil, nano-segregasyon, moleküler arası etkileşimler ve kendiliğinden düzenlenme, sıvı kristal fazların oluşumunu indükleyen önemli parametrelerdir. Bu mesofazların elektrik ve manyetik alan altındaki davranışları, gösterge cihazlarındaki uygulamaların temelini oluşturmaktadır [2].

Sıvı kristal özelliğin ortaya çıkabilmesi için, uygun moleküler yapı ve moleküllerin farklı şekilde düzenlenmesi gerekir. Sıvı kristal malzemeler, molekül geometrilerine göre genellikle "kalamitik" (çubuksu), "diskotik" ve "bent-core" (muz şekilli) olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar.

Kalamitik moleküller, sıvı kristallerin en geniş sınıfı olup, günümüze kadar uygulamalarda yoğun olarak yer almıştır. Genel olarak; merkezi sert çekirdeğin yapısı, bağlantı ünitelerinin yapısı, uç zincirin uzunluğu ve türü, sıvı kristal bileşiğin mesomorfik özelliklerinin belirlenmesinde rol oynayan başlıca faktörlerdir [3].

1.2 Tezin Amacı

Sıvı kristaller, hem akademik alanda, hem de ileri teknoloji temelli akıllı malzemeler olarak günümüz endüstrisinde önemli bir yer tutmaktadır. Ekran teknolojisinde, organik alan etkili transistörlerde (OFET), organik ışık yayan diyotlarda (OLED) ve organik fotovoltaik hücrelerde (OPV) organik yarı iletkenler olarak çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler.

Bu tez çalışmasının kapsamında farklı uzunlukta olefinik uç zincir içeren siyano sübstitüe iki yeni kalamitik sıvı kristal molekül sentezlenmiş ve sonrasında bu bileşiklerden yola çıkarak mesofaz kararlı ve uygulamalarda fonksiyonellik açısından geniş smektik mesofaz aralığı sergileyecek hacimli uç siloksan grupları içeren 3 farklı siloksan esaslı molekül serisi tasarlanmış, ayrıca 1 molekülde siloksan esaslı dimer elde edilmiştir. Sentezlenen bu mesogenik seriler 4 farklı açıdan incelenmiştir:

1. Olefik zincir uzunluğunun mesogeniteye etkisi,

2. Polar siyano grubun varlığının mesomorfik özelliklere katkısı,

3. Hacimli siloksan gruplarının kalamitik yapıya girişinin mesofaz türüne ve kararlılığına etkisi,

4. Dimerizasyonun etkisiyle ortaya çıkan mesogenik değişimler.

Kalamitik moleküllerde mesofaz etkisini incelemek amacıyla; iki farklı uzunlukta uç olefinik zincir seçilmiştir. Olefinik uçlu zincirlerin (5-Hekzenilbromür ya da 10-Undekenilbromür) Etil 4-hidroksibenzoat ile Williamson Eter Sentezi reaksiyonu

sonucu Etil 4-alkoksibenzoat (1a ve 1b) bileşikleri elde edilmiştir. Bileşik 1a ve 1b'nin hidrolizi ile oluşan karboksilik asitlerin, 4-Hidroksibenzaldehit ile esterleşmesi sonucu 4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3a ve 3b) sentezlenmiştir.

Bileşik 3a ve 3b'nın Pinnick oksidasyonu ile yükseltgenmesi sonucu 4-[4 (Alkeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (4a ve 4b) bileşikleri elde edilmiştir. Bileşik 4a ve 4b'nin 4-Siyanofenol ile esterleşmesi sonucu yeni çubuksu moleküller 5a ve 5b elde edilmiştir.

Alkenik uç zincir içeren çubuksu moleküller 5a ve 5b'nin, ilgili siloksan reaktiflerle hidrosililasyon reaksiyonu sonucu trisiloksan esaslı bileşik 6 ve 7, isosiloksan esaslı bileşik 8 ve 9, disiloksan esaslı bileşik 10 ve 11 sentezlenmiştir. Ayrıca 5b bileşiğinin 1,1,3,3-Tetrametildisiloksan bileşiği ile hidrosilasyon reaksiyonu sonucu dimer yapıdaki 12 bileşiği elde edilmiştir.

Sentezlenen tüm yeni bileşikler, spektroskopik yöntemler (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR) ve EA ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sıvı kristal bileşiklerin mesomorfik davranışları, Polarize Optik Mikroskobu (POM), Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) incelemeleri ile araştırılmıştır.

1.3 Hipotez

Sıvı kristallerde, uç zincirdeki farklılıklar, bağlayıcı gruplar ve molekül uzunluğu gibi yapıya ait özelliklerin değiştirilmesi ile farklı mesomorfik özellikler elde edildiği bilinmektedir. Uygulama potansiyeli taşıyan fonksiyonel sıvı kristal malzemelerin eldesinde, moleküler yapıda sistematik bir araştırmanın yapılması gerekmektedir. Literatürde yer alan sıvı kristal malzemelerdeki yapı-mesogenite ilişkisi incelendiğinde, tez kapsamında dizaynı ve sentezi gerçekleştirilen yeni sıvı kristallerde aşağıdaki sonuçlar hedeflenmiştir:

1. Olefinik zincir uzunluğundaki artışla, sıvı kristalin geçiş sıcaklıklarının düşmesi,

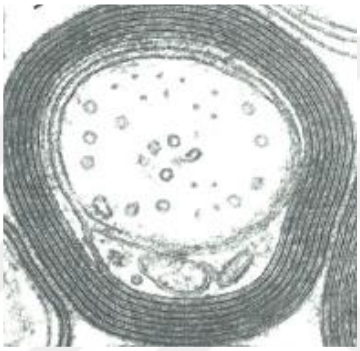
2. Polar siyano grubunun varlığıyla mesofaz stabilitesinin sağlanması,

3. Hacimli siloksan grupların moleküle girmesiyle, molekülde ortaya çıkan segregasyon etkisinin sonucu olarak smektik faz oluşumunun indüklenmesi.

2
Sıvı Kristaller

2.1 Tarihçe

Sıvı kristallerle ilgili ilk gözlemler, George-Louis Leclerc ve Comte de Buffon'un (1707 – 1788) çalışmalarına kadar dayanmaktadır. Leclerc, sudaki lesitinden büyüyen eş merkezli silindirik fosfolipit tabakadan oluşan miyelin şekillerine baktığında, onları adlandıramamıştır (bkz. Şekil 2.1) [4].



Şekil 2.1 Miyelin şekli [5].

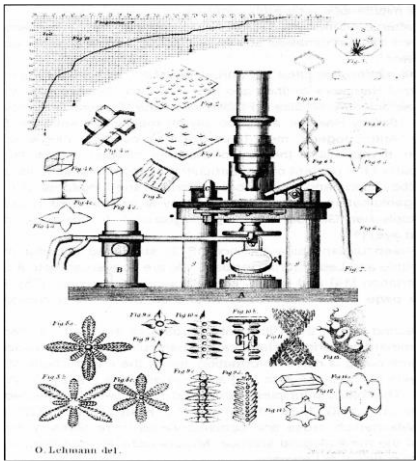
1850'lerde Virchow, Mettenheimer ve Valentin, sinir çekirdeğindeki bir bileşiğe polarize ışıkla baktıklarında, garip davranışlar gösterdiğini keşfetmişlerdir. Fakat keşiflerinin tam farkına varamamışlar ve maddeyi bir 'yaşayan kristal' olarak nitelendirmişlerdir [6].

Sıvı kristallerin resmi olarak keşfi, Otto Lehmann ve Friedrich Reinitzer'e dayanır. Bilim tarihçileri, 1888 yılında sıvı kristallerin ilginç davranışlarının, önemli ve yeni bir olgu olduğunu ilk tanımlayan ve gözlemlerini detaylı bir şekilde açıklayan ilk bilim insanı olduğu için, sıvı kristallerin keşfinin Reinitzer tarafından yapıldığını düşünmektedirler.

Friedrich Reinitzer, 1888'de modern anlamda bir biyokimyacı olarak havuç kökünden çıkarılan kolesterol türevleri üzerinde çalışıyordu ve yapılarını aydınlatmak istemekteydi. 14 Mart 1888 tarihli Otto Lehmann'a yazmış olduğu mektupta kolesteril benzoat'ın "iki erime noktasına" sahip olduğunu belirtmiştir.

Daha sonra Reinitzer, meslektaşına kolesteril benzoat kristallerinin 145.5 °C'de sertliklerini yitirdiğini açıklamıştır. Bu sıcaklık aynı zamanda, katının bulanık bir sıvıya dönüştüğü "ilk" erime noktasıydı. Malzemenin tamamen şeffaflaştığı ve buna daha sonra "berraklaşma noktası (clear point)" denilen ikinci erime noktasını da 178.5 °C olarak belirlemiştir.

Reinitzer, Aachen Politeknik Okulu'nda kristal malzemelerin büyüme ve faz geçişi konusunda uzman olan Otto Lehmann ile işbirliğini, yalnızca deneyimli bir kristalograf olduğu için değil, aynı zamanda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristallerin yerinde gözlemlenmesini sağlayacak mikroskoba sahip olduğundan ve böylece araştırma faaliyetlerini hızlandıracağı için tercih etmiştir. Lehmann ve Reinitzer, 1888 yılının Mart ve Nisan aylarında çok sayıda mektup ve örnek alışverişinde bulunmuş ve Lehmann, maddeleri polarize ışık mikroskobu ile (bkz. Şekil 2.2) gözlemlemiştir. Lehmann, kristal maddenin iki kademeli erimesini onaylamıştır ve daha sonra 1889'da akan kristal terimini kullanmıştır. Lehmann, 1890 ve 1900 yılları arasında sayısız bildiri yayınlamış ve sıvı kristaller için farklı tanımlar kullanmıştır: akan kristal, viskoz sıvı kristaller, kristal sıvı, sıvı kristal damlalar. Lehmann, 1904'te Leipzig'de yayınlanan ve "sıvı kristaller" adını taşıyan bir tez çalışmasını derlemiştir. 1922'de Friedel, Annales de Physique'de, sıvı kristallerin farklı düzenlenmelerini sınıflandırmak için nematik, kolesterik ve smektik isimlerini kullanmıştır. Kolesterik terimi, bu fazın Reinitzer tarafından kolesterol esterlerinde keşfedilmesinden doğmuştur.



Şekil 2.2 Otto Lehmann'ın sıvı kristalleri incelemek amacıyla kullandığı polarize optik mikroskobu [7].

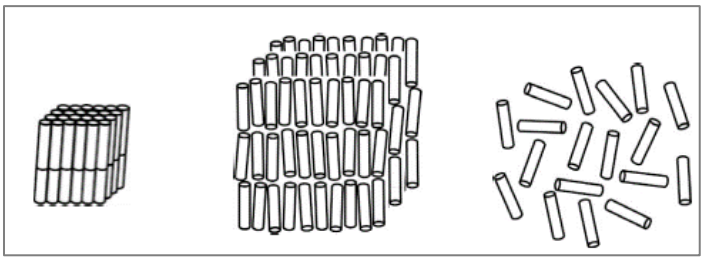
1889'da Ludwig Gattermann (1860–1920) ve A. Ritschke, para-azoksianisol (PAA) ve para-azoksifentol (PAP) bileşiklerini sentezleyerek sıvı kristal moleküllerin ilk kimyasal sentezlerini gerçekleştirmişlerdir.

Sıvı kristal alanının verimli dönemi 1920'lerin ortasında sona ermesine rağmen, 1960'ların termografi ve görüntüleme uygulamaları için sıvı kristal patentlerinin alınmaya başlanması ile sıvı kristallere ilgi tekrar artmıştır. Bilgi görüntüleme teknolojisinde sıvı kristallerin kullanılmasının mümkün olduğunun ortaya çıkışı ile bu yıllarda büyük bir canlanma yaşanmıştır. Sıvı kristaller bu alanda devrim yaratacak ve düşük güç tüketen düz ekranlara yol açan yeni bir sektörün yaratılmasına yol açmıştır.

Günümüzde yeni sıvı kristal molekül yapıları üzerine çalışmalar, yeni uygulama alanlarının keşfi ile hız kazanmış ve eşsiz fiziksel özellikleri ekran teknolojisinin temelini oluşturmuştur. Sıvı kristal malzemeler, kozmetiklerin formülasyonu, ilaç salınım sistemleri, biyosensörler, yumuşak robotik elementler, mikro-akışkanlar, akıllı pencereler, polarizasyondan bağımsız cihazlar, lensler, uyarlanabilir optik ara bağlantılar ve anahtarlar benzeri pek çok alanda karşımıza çıkmaktadırlar [7].

2.2 Genel Bilgi

Kristal halde fiziksel özellikler ölçüldükleri yöne bağlıdır, bu nedenle katılar anisotropiktir. Genel olarak kristal ısıtıldığında, yönelimsel ve konumsal düzen korunur ve ısıtmanın etkisi moleküllerin titreşim enerjisinde bir artışa neden olur. Bileşik daha fazla ısıtıldığında, erime noktasına varlır. Erime noktasında, yönelimsel ve konumsal düzen aniden kaybolur ve kristal, isotropik sıvıya dönüşür. Pek çok bileşikte ise, molekülün bazı yapısal özellikleri korunur ve erime işlemi aşamalı olarak gerçekleşir, kristal birden fazla aşamada isotropik sıvıya dönüşür (bkz. Şekil 2.3). Kısmi yönelimsel ve konumsal düzene sahip olan bu faza "sıvı kristal faz" (mesofaz) denir. Mesofaza sahip olan bileşiklere "sıvı kristaller" (mesomorfik bileşikler veya mesogenler) denir [8].



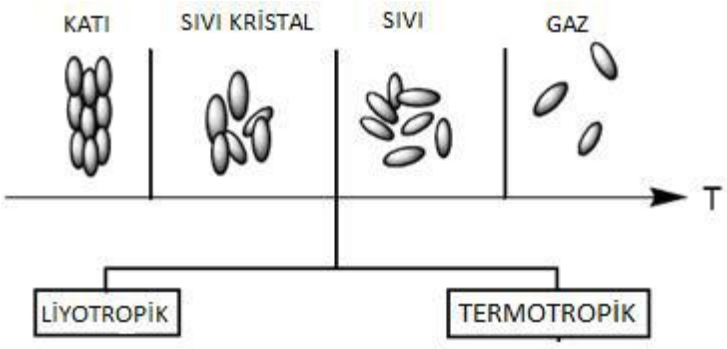
Şekil 2.3 Katı, sıvı kristal ve sıvı moleküllerin düzenlenmeleri [9].

Sıvı kristal moleküller; isotropik sıvı gibi akışkanlık sergilediğinden ve katılardaki gibi belli bir düzen ve anisotrapiye sahip olduğundan, her iki fazın özelliğini içerir. Sıvı kristaller, sahip oldukları optik anisotropi, çift kırınım ve moleküler yönelimleri gibi özellikleriyle, uygulamalar için önemlidirler [10].

Mesomorfik davranışlar, başlıca Polarize Optik Mikroskobu (POM), Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ve X Işını Kırınımı (XRD) ile karakterize edilirler. POM ile sıvı kristal malzemelerinin çift kırılma özelliğine dayanarak inceleme yapılır. Polarize ışık girişimi sonucu her bir mesofaz türünün benzersiz tekstür görüntüleri elde edilebilir.

Termal bir yöntem olan DSC'den yararlanılarak, faz geçişleri, geçişlerin entalpileri ve entropileri belirlenir. Mesofazın detaylı incelemeleri XRD ile gerçekleştirilir. Bu yöntem ile mesofaz düzeni hakkında özel bilgiler elde edilir ve bu nedenle mesofazın yapısı ortaya çıkarılabilir [11].

Sıvı kristaller, mesofaz oluşturma şekillerine göre termotropik ve liyotropik olarak iki gruba ayrılır (bkz. Şekil 2.4) [12].



Şekil 2.4 Mesofaz oluşturma şekillerine göre sıvı kristallerin sınıflandırılması [13].

2.3 Sınıflandırma

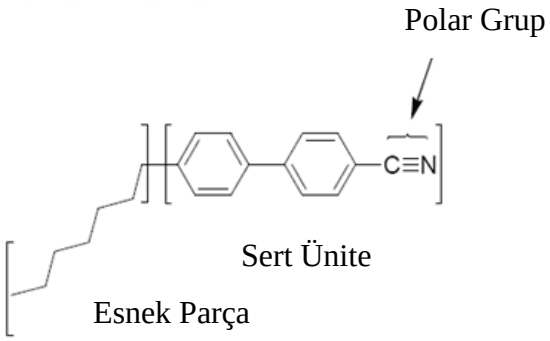
2.3.1 Mesofaz Oluşturma Şekillerine Göre Sıvı Kristaller

Sıvı kristallerde mesofaza geçiş, termal ve çözücü etkisiyle olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. Termal yöntemle elde edilen sıvı kristallere "termotropik", çözücü etkisiyle ortaya çıkan mesogenlere "liyotropik" sıvı kristaller denir [14].

2.3.1.1 Termotropik Sıvı Kristaller

Isı etkisiyle mesofaz oluşturan sıvı kristallere “termotropik sıvı kristaller” denir. Hem ısıtma ve hem de soğutma sırasında mesofaz oluşturan termotropik sıvı kristallere “enansiyotropik sıvı kristaller”, sadece soğutma sırasında mesofaz oluşturan termotropik sıvı kristallere ise “monotropik sıvı kristaller” denir. Monotropik fazlar termodinamik olarak kararsızdır [15].

Genel olarak, termotropik sıvı kristaller benzer bir moleküler tasarıma sahiptir: sert ünite (genellikle birbirine bağlantılı aromatik halkalar), esnek parçalar (uzun hidrokarbon zincirlerin yer aldığı) ve bir polar gruptan (CN, NO_2 gibi) oluşur (bkz. Şekil 2.5) [16].

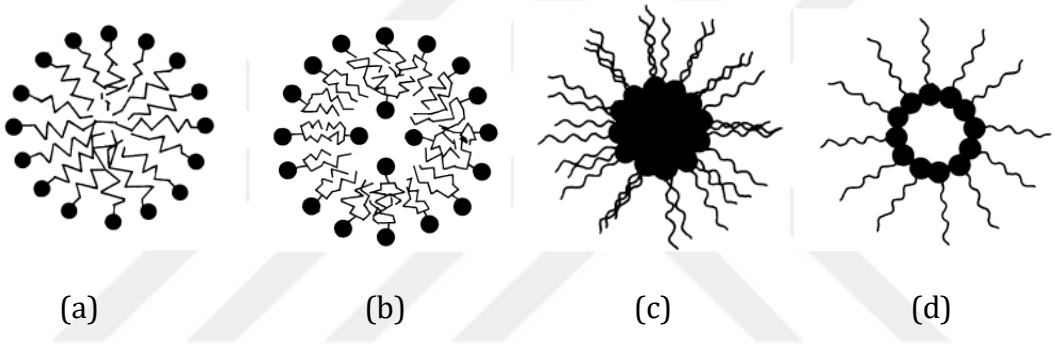


Şekil 2.5 Termotropik sıvı kristal genel molekül tasarımı (4'-hekzil-4-siyanobifenil) [16].

2.3.1.2 Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller, bir çözücü varlığında mesofaz oluşturabilen moleküllerdir [17]. Bir liyotropik sıvı kristal molekülü, bir uçtaki hidrofobik bir grubun diğer uçtaki bir hidrofilik grupla birleşmesiyle meydana gelir. Bu amfifilik moleküller hem polar hem de polar olmayan çözücülerde düzenli yapılar oluştururlar (örn; sabunlar

ve çeşitli fosfolipitler). Bu bileşik sınıflarının her ikisinde de bir hidrokarbon 'kuyruk' grubuna eklenmiş bir polar 'baş' vardır. Polar bir çözücü (örneğin su) içinde çözündüğünde, hidrofobik kuyruklar bir araya toplanır. Sabun molekülleri için ortaya çıkan yapı 'misel' ve fosfolipidler için 'visel' olarak adlandırılır. Hem sabun hem de fosfolipid molekülleri ayrıca, hidrokarbon zincirleri sudan 'baş' grupları ile ayrılmış olarak, iki katmanlı bir yapı oluşturur. Bu lameller fazlar, örneğin fosfolipitler söz konusu olduğunda, bu tür bir lipit çift tabakası biyolojik membranlar için yapı birimidir. Bu amfifilik moleküller polar olmayan bir çözücü (örneğin hekzan) ile karıştırıldığında benzer yapılar ortaya çıkar, ancak kutupsal başlar çözücü ile temas halinde polar olmayan 'kuyruk' grupları ile birlikte toplanır, bunlara ters fazlar denir (bkz. Şekil 2.6) [14].



Şekil 2.6 a) misel b) visel c) ters misel ve d) ters misel enine kesiti [14].

2.3.2 Molekül Geometrilerine Göre Sıvı Kristaller

Sıvı kristaller molekül yapılarına göre başlıca, kalamitik (çubuk şeklinde), bükülmüş (muz şeklindeki) ve diskotik (disk şeklinde) olmak üzere üç temel sınıfa ayrılır [18].

2.3.2.1 Kalamitik Sıvı Kristaller

En yaygın olarak bilinen ve uygulamalarda yer alan sıvı kristal sınıfı kalamitik sıvı kristallerdir. Nematik, smektik ve kolesterik fazlar sergileyen kalamitik sıvı kristaller, Bölüm 3'de ayrıntılı olarak incelenecektir [19].

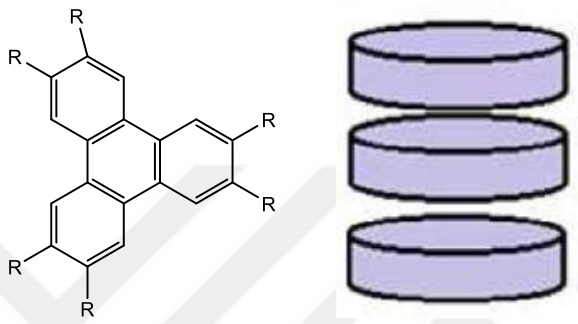
2.3.2.2 Diskotik Sıvı Kristaller ve Fazları

Diskotik sıvı kristaller, dikkat çekici elektronik ve opto-elektronik özelliklere sahip eşsiz nano-yapılardır. Bu etkileyici materyallerin geçmişi, Chandrasekhar ve meslektaşlarının 1977 yılında sadece çubuk benzeri moleküllerin değil, aynı

zamanda disk benzeri moleküllerinde mesofazlar oluşturabildiğini bildirmesine dayanmaktadır [20].

Genel olarak sert bir aromatik çekirdek ve esnek çevresel zincirlerden oluşan diskotik sıvı kristaller (bkz. Şekil 2.7), yeni nesil organik yarı iletkenler ve organik elektronik cihazların malzemeleri olarak kullanılır [18].

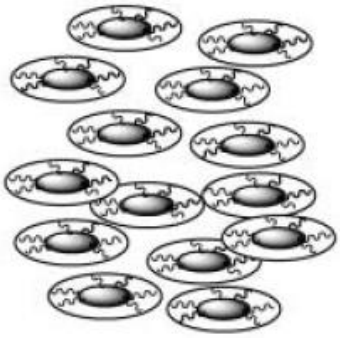
Diskotik sıvı kristaller, nematik diskotik faz ve kolumnar diskotik faz olmak üzere başlıca iki tür mesofaza sahiptir.



Şekil 2.7 Diskotik mesogenlerin genel yapısı [21].

- **Nematik Diskotik Faz**

Nematik diskotik faz; disk şeklindeki moleküllerin veya disk şeklindeki makromoleküllerin birbirine paralel simetri eksenleri ile istiflenme eğiliminde oldukları ve kütle merkezlerinin rastgele bir yönelimsel dağılıma sahip oldukları bir mesofazdır (bkz. Şekil 2.8) [22].

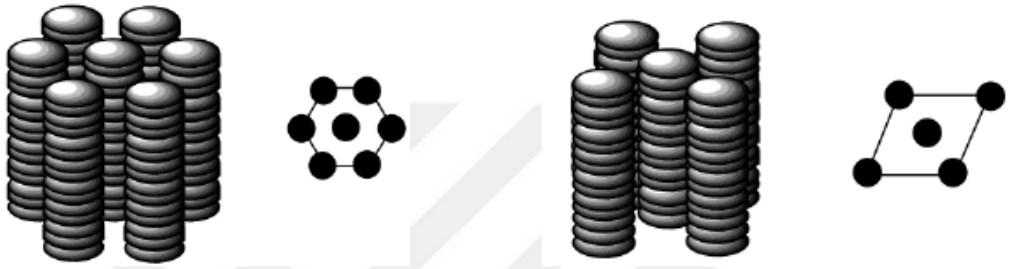


Şekil 2.8 Nematik diskotik mesofazın genel yapısı [23].

- **Kolumnar Diskotik Faz**

Disk şeklindeki moleküllerin veya makromoleküllerin disk şeklindeki kısımlarının ya da kama halindeki moleküllerin kendilerini iki boyutlu bir kafes üzerinde paralel olarak paketlenmiş kolonlar halinde topladıkları, ancak kolonlar boyunca uzun süreli konumsal korelasyonların bulunmadığı bir mesofazdır.

Kolonlardaki moleküler istiflenme sırasına ve kolumnar paketlemenin iki boyutlu kafes simetrisine bağlı olarak, kolumnar mesofazlar üç ana sınıfa ayrılabilir: hekzagonal (Col_h), rektangular (Col_r) ve oblik (Col_{ob}) (bkz. Şekil 2.9) [22].



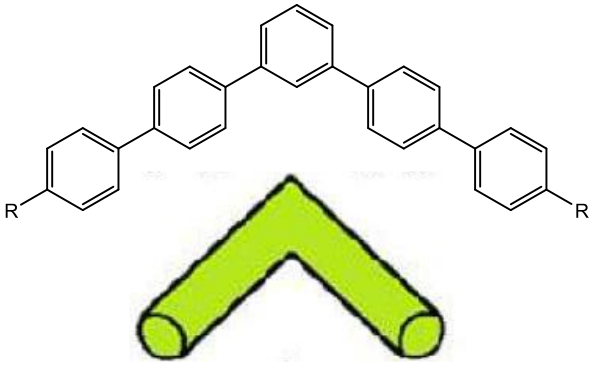
(a) (b)

Şekil 2.9 a) Col_h ve b) Col_r mesofazlarında moleküllerin istiflenme şekilleri [24].

2.3.2.3 Bükülmüş ("Bent-Core") Molekül Geometrili Sıvı Kristaller

Bükülmüş çekirdekli sıvı kristaller, Niori tarafından keşfedilmesiyle, makroskopik polar düzenlenme, süper yapısal kiralite, ferroelektrik ve antiferroelektrik gibi uygulamalar için aranan özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedirler.

Bükülmüş yapıdaki ''bent-core'' moleküller; bir merkezi ünite, iki lineer sert çekirdek ünitesi ve uç zincirlerden oluşur. ''Bent-core'' moleküllerde yapı-mesogenite ilişkisi, diğer mesogen sınıflarındakinden oldukça farklı sonuçlar doğurur. Bükülmüş çekirdeğin uzunluğu ve iki lineer sert çekirdek ünitesi arasındaki açı, polar mesofazların ortaya çıkışı için önemlidir. Polar mesofazların oluşumu için en az dört veya beş aromatik halka yapıda yer almalıdır. (bkz. Şekil 2.10) [25].



Şekil 2.10 "Bent-core" bileşiklerin genel yapısı [21].

"Bent-Core" molekül geometrili sıvı kristaller muz şekillerinden kaynaklanan moleküllerarası etkileşimler sonucu, klasik lamelar fazlardan ”B fazları” olarak adlandırılarak farklandırılırlar. Günümüze kadar, birçok simetrik ve asimetrik muz şekilli sıvı kristal sentezlenmiş ve bu bileşiklerin göstermiş oldukları fazlar B_1'den B_8'e kadar sınıflandırılmıştır.

Bükülmüş şekilli moleküller de, kolumnar (B_1), smektik (B_2, B_3, B_6 ve B_7) ve nematik fazları (N) oluşturabilirler. "Bent-core" nematik mesofaza sahip sıvı kristeller, kalamitik olanlara kıyasla bazı olağandışı fiziksel özellikler gösterir [26].

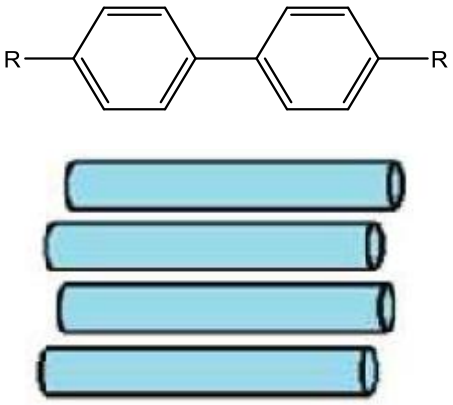
Ardışık tabakalardaki polarizasyonun yönüne ve moleküler eğim açısına bağlı olarak, “bent-core” molekülleri ferroelektrik veya antiferroelektrik özelliğe sahip mesofazlar sergileyebilmektedirler [27].

3
Kalamitik (Çubuksu) Molekül Geometrili Sıvı Kristaller

3.1 Genel Bilgi

Kalamitik sıvı kristallerin uç zincir birimleri genellikle polar sübstitüentlerdir. Bu kalamitik moleküller, sübstitüentlerin tipine ve bunların kombinasyonlarına bağlı olarak hem nematik hem de smektik mesofazları oluşturur. Yeni sıvı kristal bileşiklerin sentezi ve bu mesogen moleküllerin özelliklerinin belirlenmesi, bu tür malzemelerin gösterge cihazlarında yaygın olarak kullanılmasından dolayı büyük dikkat çekmiştir. Yeni sentezlenen sıvı kristal (LC) moleküllerinin çoğu yapısal olarak çok benzer olsa da, her biri, fiziksel özelliklerini belirleyen spesifik yapısal segmentlere sahiptir. Moleküler yapı, konumsal düzeni üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğundan, çekirdek yapısındaki veya sübstitüentlerdeki küçük değişiklikler çok çeşitli mesofazların oluşumuna yol açar. Çok sayıda farklı tipte moleküller sıvı kristal (LC) fazlarını oluştururlar.

Kalamitik molekül geometrisine sahip bir mesogen, sert bir çekirdek, uç zincirler ve yanal sübstitüentlerden oluşur (bkz. Şekil 3.1). Çekirdek, anisotropi için gerekli olan sertliği sağlarken, uç zincirler, mesofaz içindeki moleküler hizalanmayı kararlı kılmak için gerekli esnekliği sağlar. Çekirdek genellikle doğrusal olarak bağlanmış bir aromatik halka sistemidir. Halkalar doğrudan birbirine bağlanabildiği gibi, halkalar arasında bir bağlayıcı grup da yer alabilir. Uç zincirler olarak düz alkil veya alkoksi zincirleri sıklıkla kullanılır [28]. Kalamitik molekül geometrisine sahip bileşikler, nematik, smektik ve kolesterik (kiral nematik) fazlar olmak üzere üç çeşit mesofaz sergilerler [29].

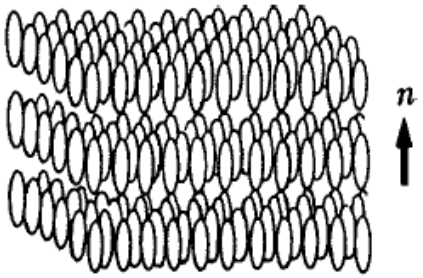


Şekil 3.1 Kalamitik bileşiklerin genel yapısı [21]

3.2 Kalamitik Sıvı Kristal Fazları

3.2.1 Smektik Mesofazlar (Sm)

Smektik, Yunanca sabun anlamına gelen smektos sözcüğünden türetilmiştir. Smektik sıvı kristallerde moleküller, Şekil 3.2'de gösterildiği gibi bir dizi tabaka halinde yan yana düzenlenir. Belirli bir tabakadaki tüm moleküllerin uzun eksenleri, birbirine paralel ve tabaka düzlemine diktir. Katmanlar birbirleri üzerinde kayabilir, hareket edebilirler. Smektik durum viskoz, ancak akışkan ve düzenlidir [17].



Şekil 3.2 Smektik mesofazların genel tabakalı yapısı [17].

Katmanlardaki moleküler düzeye bağlı olarak, çeşitli farklı smektikler gözlemlenmiştir. Smektik mesofazlar, azalan sıcaklığa göre A → C → B şeklinde ortaya çıkarlar [30].

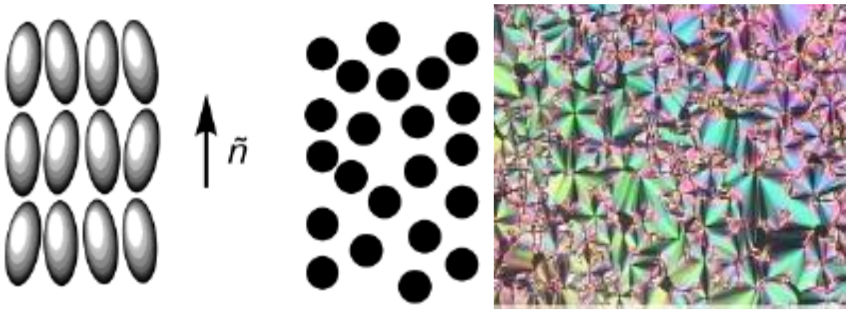
Smektik sıvı kristaller, X-ışını difraksiyonu ile ölçülebilen iyi tanımlanmış bir ara katman boşluğuna sahip tabakalı yapılara sahiptirler. Smektik moleküller, yönelimlerine ek olarak konumlarında da farklılık sergilerler; iki yöne doğru ve bir

eksen etrafında dönebilirler. Katmanlar arası konumlar, moleküller arasındaki yanal kuvvetlere kıyasla zayıftır ve katmanlar, birbirleri üzerinde kolayca kayabilir ve bu nematikten daha yüksek viskoziteye sahip olan smektik fazı ortaya çıkarır. Bir smektik, uzaysal doğrultuda periyodikliği ve nokta grubu simetrisi ile tanımlanabilir ve böylelikle sonsuz sayıda smektik faz beklenebilir ve gözlenen smektik fazların her biri birbirinden farklıdır.

Tabaka oluşumu ve tabakaların içindeki mevcut düzen bazında en basit olan smektik mesofaz smektik A'dır [14].

3.2.1.1 Smektik A Mesofazı

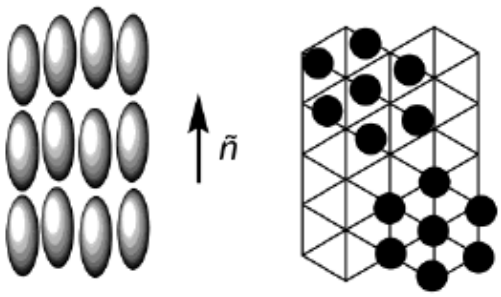
Smektik A (SmA) fazında her katmanda konumsal bir düzen yoktur ve moleküllerin uzun eksenleri ortalama olarak tabakalara dik olarak yerleştirilmiştir [29]. Her bir katmanın içinde moleküllerin ağırlık merkezi, sıvı benzeri bir şekilde rastgele sıralanır, moleküller uzun eksenleri etrafında dönmede serbesttirler ve doğrultu katmanların içerisinde hiçbir özel dizilme düzenin olmadığı smektik katmana diktir. Bu nedenle yapı yönelimsel olarak düzenlenmiş bir sıvı olarak tanımlanabilir (bkz. Şekil 3.3)[14]. Smektik A mesofazı genellikle alkil grupları simetrik grup olan moleküllerde görülür [31].



Şekil 3.3 Smektik A mesofazının tabakalı yapısı, moleküllerin dizilişinin ve mesofaz tekstürü [24][30].

3.2.1.2 Smektik B Mesofazı

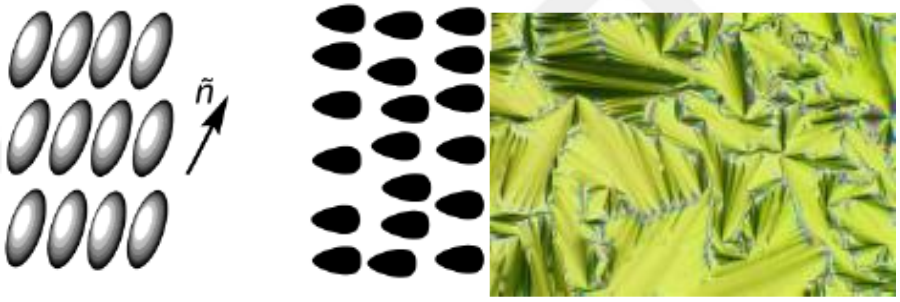
Smektik B mesofazında tabakalar içinde altıgen bir kristal düzen vardır [30]. Mesofazda moleküller smektik düzlem içinde dikey olarak yönelmişlerdir. Smektik B fazlarının altıgen kapalı paketli katmanları bir çift katmanlı istifleme sırasına sahiptir (bkz. Şekil 3.4) [32]. Hekzagonal düzen edinmelerinden dolayı, smektik A fazından daha düzenlidir.



Şekil 3.4 Smektik B mesofazının tabakalı yapısı ve moleküllerin dizilişi [30]

3.2.1.3 Smektik C Mesofazı

Smektik C mesofazında moleküller, tabaka normaline göre belirli bir açıda, eğimli olarak dizilmektedirler (bkz. Şekil 3.5) [29][30]. SmC fazının tabaka boşluğu eğilme açısından dolayı, karşılık gelen SmA fazınınkine kıyasla daha küçüktür. Eğilme açısının büyüklüğü her bir tabakada aynıdır, ancak eğilme yönü tabakalar arasında rastgele değişir.

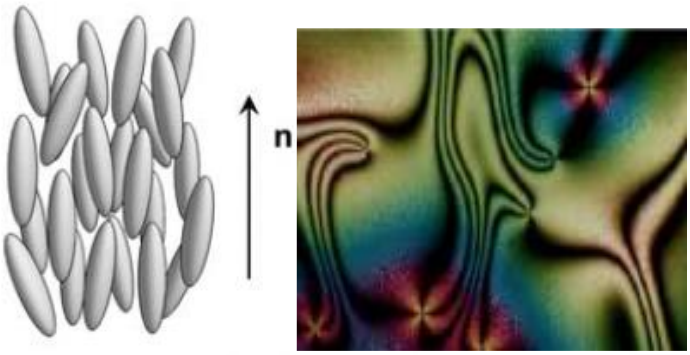


Şekil 3.5 Smektik C mesofazının tabakalı yapısı, moleküllerin dizilişinin gösterimi ve mesofaz tekstürü [24][30].

3.2.2 Nematik Mesofaz (N)

Nematik ismi, Yunanca bir kelime olan iplik-benzeri (ipliksi) kelimesinden gelir. Polarize optik mikroskobu altında, nematik sıvı kristaller iplik benzeri yapılar olarak görünür. Nematik sıvı kristaller en az düzenli ve en akışkan faz olup, bu özellikleriyle isotropik sıvılara en çok benzeyen mesofazdır. Nematik fazda moleküller, smektik fazdaki kadar düzenli değildir, ancak paralel sıralarını korurlar. Nematik sıvı kristaller ortalama bir yön boyunca hizalanır. Yön, direktör (n) adı verilen bir vektör ile temsil edilir (bkz. Şekil 3.6). Elektronik göstergelerde kullanılan ilk moleküller nematik mesogenlerdir. Spesifik moleküler

hizalanmasından dolayı, nematik sıvı kristaller anisotropik fiziksel özellikler gösterir; kırılma indisi, dielektrik sabiti, geçirgenlik, elektrik iletkenliği ve uzun eksen yönünde ölçülen viskozite, düzlemde normalden uzun eksene kadar ölçülenlerden farklıdır [17].

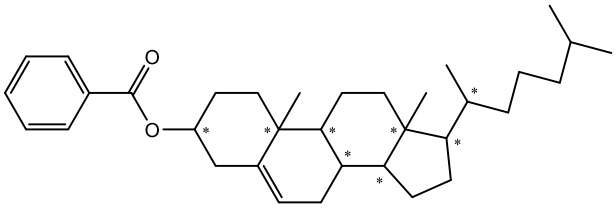


Şekil 3.6 Nematik (N) mesofazda moleküllerin dizilişi ve mesofaz tekstürü [1][30].

3.2.3 Kiral Kalamitik Sıvı Kristaller ve Fazları

3.2.3.1 Kiral Nematik (Kolesterik) Faz

Reinitzer tarafından 1889'da sentezlenen ilk sıvı kristal olan kolesteril benzoat (bkz. Şekil 3.7) kiral nematik faz (N*) gösterir. Zincirleri asimetrik merkez içeren nematojenik sistemlerin kolesterik yapıya sahip oldukları da bilinmektedir [33].



(K 146 N*178 I)

Şekil 3.7 Kolesteril benzoat'ın yapısı ve mesomorfik geçiş sıcaklıkları

Kolesterik sıvı kristallerdeki moleküller, katmanlar halinde düzenlenir. Her katmanın içinde, moleküller nematik sıvı kristallerdekine benzer şekilde paralel olarak hizalanır. Bir kolesterik sıvı kristal içindeki moleküler katmanlar, moleküllerin uzun eksenleri katman düzlemine paralel olacak şekilde çok incedir. Kolesterik yapının özel bir yönü, her katmandaki direktörün, bitişik katmandaki ilgili direktörden biraz kaydırılmış olmasıdır. Yer değiştirme, ardışık katmanlar

yoluyla toplanır, böylece genel yer değiştirme, sarmal bir yol izler (bkz. Şekil 3.8). Sarmal yapı nedeniyle, optik rotasyon, seçici yansıma ve iki renkli dairesel polarizasyon gibi ilginç özellikler ortaya çıkar [17].

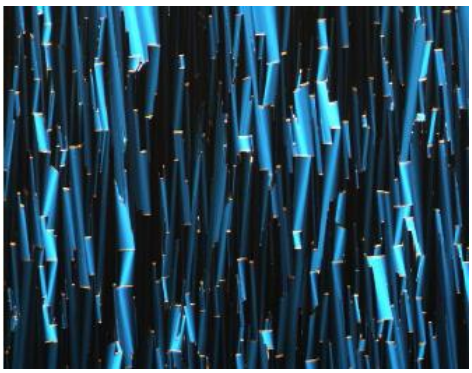


Şekil 3.8 Kiral nematik (N*) fazda düzenlenme ve tekstür görüntüsü [29][30].

3.2.3.2 Kiral Smektik Faz

- **Kiral Smektik A Mesofazı**

Bir smektik A mesofazı kiral moleküllerden oluştuğunda, uygulanan alana doğrudan moleküler bir eğim oluşturarak elektroklinik etki sergiler. Kiral smektik A fazındaki elektroklinik etkinin geçiş öncesi davranışı, ikinci dereceden, smektik A-smektik C faz geçişine yakın kritik davranışı incelemek için kullanılır. Bu davranış, elektroklinik etki, moleküllerin bir eğimine neden olduğundan, çift kırılmadaki değişimin izlenmesiyle ölçülür [34]. Kiral smektik A mesofazına ait bir tekstür örneği Şekil 3.9'da verilmektedir.

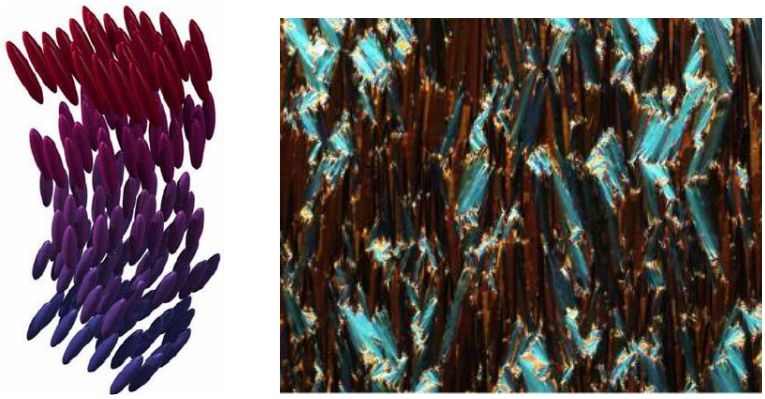


Şekil 3.9 Elektrik alanda uygulanan voltaj altında kiral smektik A mesofaz tekstürü [35].

Kiralite, yönelimsel bozukluğu olan fazlarda olağandışı etkilere yol açar. Garoff ve Meyer tarafından simetri argümanları kullanılarak belirtildiği üzere, eğer bir elektrik alan smektik A fazındaki bir kiral molekül sistemine uygulanırsa, ortalama bir moleküler eğim ve elektroklinik etki üretir. Bugüne kadar, iki mikroskobik model önerilmiştir. İlk olarak, moleküllerin uzun eksenlerinin smektik A fazındaki smektik katmanlara dik olduğu varsayılmaktadır. Elektrik alan, moleküllerin eğimli katman aralığındaki önemli bir değişiklikle birlikte eğilmesine neden olur. De Vries ve arkadaşlarının önerdiği ikinci tezde ise, smektik A fazının elektrik alan yokken bile yönlenebileceği, ancak düzensiz olduğu varsayılmaktadır. Elektrik alan daha sonra smektik katman aralığında önemli bir değişiklik olmadan yönelim sırasını indükler [36].

- **Kiral Smektik C Mesofazı**

Kiral smektik C mesofazı (SmC*) sarmal bir yapı sergiler. Kolesterik fazın aksine, yönelen moleküller ile takip eden katmanlar birbirine göre hafifçe döndürülür. Tipik bir SmC* malzemesinde, direktör yatırma konisi üzerinde bir kattan diğerine yaklaşık 1° döner. Bu malzemelerde, eğimin yönü bir elektrik alandan etkilenebilir ve bu nedenle bu faz teorik olarak geleneksel nematik göstergelere göre çok daha hızlı değiştirilebilen göstergelerde kullanılabilir. Smektik C (SmC) fazı ile karşılaştırıldığında, kiral smektik C (SmC*) fazı daha polardır [29]. Kiral smektik C mesofazına ait bir tekstür örneği Şekil 3.10'de verilmektedir. Kiral smektik C (SmC*) mesofazının yapısı esasen smektik C (SmC) mesofazın yapısı ile aynıdır. Kiral smektik C fazı, ferro-elektrik kiral smektik C fazı olarak da bilinir [22].



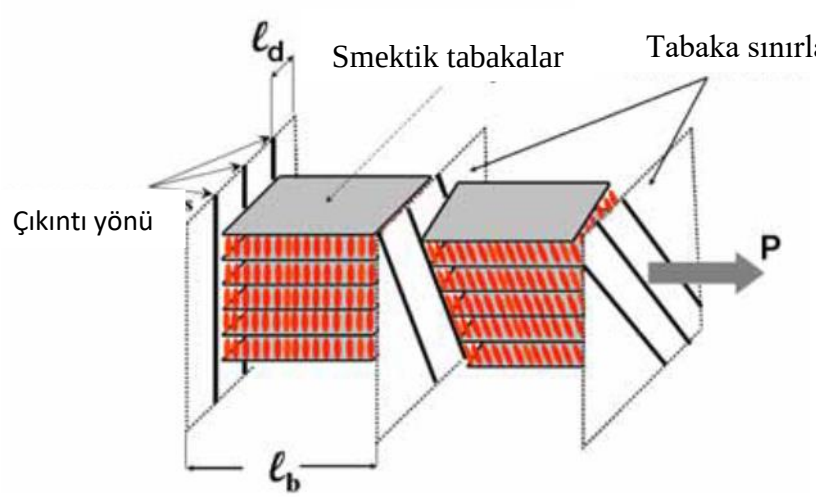
Şekil 3.10 Kiral smektik C (SmC*) mesofazında düzenlenme ve tekstür görüntüsü [29][35].

3.2.3.3 TGB Faz

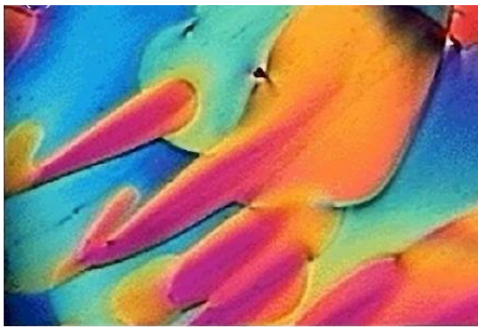
TGB (Twist Grain Boundary) fazı, kiral nematik (kolesterik) ve smektik faz arasında moleküler kiralite ile indüklenmiş bir ara fazdır. İlk kez teorik olarak Renn ve Lubensky tarafından tanımlanmıştır [37].

TGB fazı, optik olarak aktif sistemlerde bulunan fiziksel ve yapısal özelliklere sahiptir. TGB fazı 1988'den beri bilinmektedir ve son yirmi yılda büyük ilgi görmüştür. Kiral sıvı kristaller, heliksel bir direktör alanı gibi kolesterik bir yapı oluşturma eğilimindedir. Diğer yandan, moleküler etkileşimler bir smektik katman yapısını destekleyebilir. Bununla birlikte, hem kolesterik bir direktör alanını hem de smektik bir katman yapısını aynı anda sergileyen sürekli bir yapı oluşturmak imkansızdır. Bu iki yapısal özellik arasındaki rekabet, düzenli bir tabaka sınırı içeren yapılara neden olabilir [38].

Şekil 3.11'de gösterildiği gibi, TGB fazında moleküller, bükümlü çıkıntılardan oluşan tabaka sınırları ile ayrılan smektik tabakalardan oluşur. Smektik fazın tabaka kalınlığı (l_b), paralel çıkıntıların ortalama uzaklıkları (l_d) ve smektik tabakanın etrafında döndüğü eksen (P) Şekil 3.11'de gösterilmiştir [38]. TGB mesofazına ait bir tekstür örneği Şekil 3.12'de verilmektedir.



Şekil 3.11 Bir TGB fazının heliksel yapısının gösterimi [38].



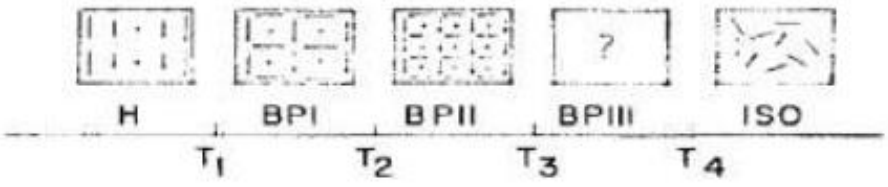
Şekil 3.12 TGB faza ait tekstür görüntüsü [39].

3.2.3.4 Blue (Mavi) Faz

Blue fazlar, yüksek kiraliteye sahip sıvı kristallerin, kiral nematik (kolesterik) faz ile isotropik faz arasındaki sıcaklık aralığında meydana gelen, termodinamik olarak ayrı fazlardan oluşan bir mesofazdır.

Blue (mavi) fazlar ilk olarak 1888'de Reinitzer tarafından kolesteril benzoatı soğuturken gözlemlenmiştir. Reinitzer bu fazı, küçük bir sıcaklık aralığında hızla ortaya çıkan ve kaybolan “parlak mavi-mor renk olgusu” olarak tarif etmiştir. 1975’te Armitage ve Price’ın çalışmalarında, blue (mavi) fazların sıvı kristallerin kararlı, belirgin, termodinamik fazları olduğu bulunmuştur. Blue fazlar mavi ışığı yansıttığı için “blue (mavi) fazlar” olarak adlandırılırlar.

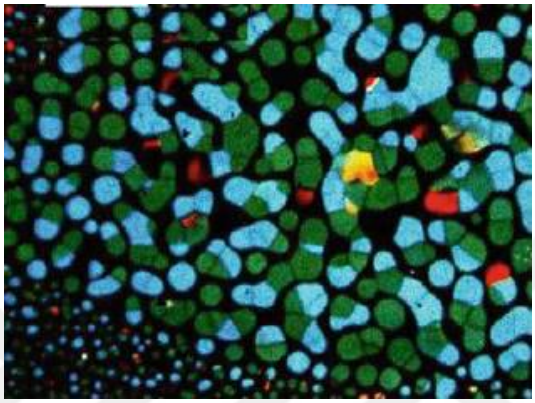
Yüksek kiraliteye sahip sıvı kristaller, kiral nematik fazdan isotropik faza ısıtıldıklarında bir veya daha fazla blue faz sergileyebilirler. Sıcaklığın artması ile ortaya çıkan "blue" fazlar sırasıyla BPI, BPII ve BPIII olarak adlandırılırlar (bkz. Şekil 3.13).



Şekil 3.13 Kiral nematik (kolesterik) faz ile isotropik fazın arasındaki sıcaklıklardaki blue faza ait üç mesofaz [40].

BPI ve BPII kübik simetriye sahip iken, BPIII isotropik faz ile aynı simetriye sahiptir. Daha spesifik olarak, BPI vücut merkezli bir kübiktir ve BPII basit kübiktir. BPIII, BPI ve BPII'nin aksine, sisli görünür ve genellikle “sis fazı” olarak adlandırılır. "Blue

fazlar", kiral nematik veya isotropik fazdan çok daha yüksek bir viskoziteye sahiptir. Viskozitelerinin, karşılık gelen kiral nematik (kolesterik) fazların viskozitesinden 106 kat daha büyük olduğu bulunmuştur [40]. Son zamanlarda "blue" fazın nematikler üzerinde üstün özelliklere sahip yeni ekran efektlerine yol açtığı bulunmuştur [39]. Polarize ışığı seçici yansıtması sebebiyle karakteristik olarak yoğun mavi renge sahip tekstür sergiler [41]. Şekil 3.14'te BPI'in mesofaz tekstürü görülmektedir.



Şekil 3.14 BPI fazına ait bir tekstür [40].

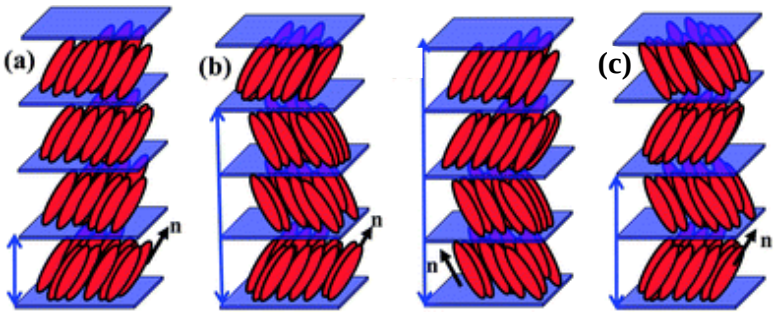
3.2.3.5 Ferroelektrik, Antiferroelektrik Ve Ferrielektrik Sıvı Kristaller

Ferroelektrik sıvı kristaller (FLC), 1975 yılında Meyer ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmesinden bu yana büyük ilgi görmüştür. Bu malzemeler, moleküllerin dipol momentlerinin aynı doğrultuda makroskopik olarak hizalandığı bir elektrik alandan etkilenebilir [42].

Ferroelektrik malzemeler, uygun bir yönde uygulanan yeterince güçlü bir elektrik alanıyla değiştirilebilir ve kendiliğinden elektriksel polarizasyona sahiptirler. Bu nedenle, bir materyalin ferroelektrik olabilmesi için polar olması gerekmektedir.

Antiferroelektrik (AF) malzemelerinin özellikleri ferroelektriklerin özelliklerinden farklıdır. Antiferroelektriklerin yapısı kutupsal değildir. Dipoller bitişik dipollerine antiparalel olarak yönlendirilir, bu da sıfır net polarizasyonuna neden olur [43].

Ferroelektrik, antiferroelektrik ve ferrielektrik kiral smektik C mesofazında moleküllerin düzeni Şekil 3.15'te gösterilmektedir [44].



Şekil 3.15 a) Ferroelektrik SmC* b) ferrielektrik SmC* c) antiferroelektrik SmC* fazların moleküler sıralaması [45].

3.3 Siyano Uçlu Kalamitik Sıvı Kristaller

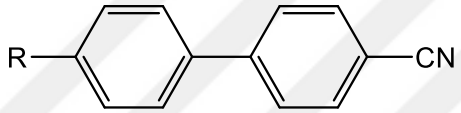
Sıvı kristal fazların ortaya çıkışında sterik etkiler ve polarite özellikleri etkilidir. Bir maddenin uygulamalarda kullanılabilir olması için; belli bir sıcaklık aralığı boyunca istenen sıvı kristal fazı oluşturmada uygun moleküler yapı ve fiziksel özelliklere bir arada sahip olması gerekir.

Yan sübstitüentler, genellikle sıvı kristal faz oluşumunu olumsuz etkilese de, yeni fiziksel özellikler kazandırmak üzere özel uygulamalar için gereklidir. Bu sübstitüentlerin birçok farklı türü bulunmakla birlikte (F, Cl, CN, CH_3 gibi), sıvı kristallerde küçük boyut ve yüksek elektronegativite tercih sebebidir. Sıvı kristal maddelerin çoğunda hem nematik hem de bir ya da daha fazla smektik fazın olduğu gözlenmektedir. Nematik faz, teknolojideki önemi sebebiyle üzerinde en çok araştırılan fazdır. Kısa uç zincirlerin kullanılması, çekirdeğin kısa tutularak yüksek polaritenin sağlanması ve/veya konjuge bağlayıcı grupların kullanılması nematik faz oluşumunu kolaylaştırır. Uç zincirlerin uzun olması ise moleküllerin tabakalı düzenlenmesine neden olur ve smektik fazlar gözlenir (bkz. Tablo 3.1).

Kalamitik mesogenlerde yanal sübstitüent olarak CN grubu kullanılması uygulamalar için gerekli pek çok özelliğin ortaya çıkmasını sağlar. Aromatik çekirdek ile uçtaki siyano grubu konjugasyonda pozitif bir dielektrik anisotropi ve yüksek optiksel anisotropi sağlar. Bu bileşikler kimyasal ve fotokimyasal açıdan kararlıdır ve düşük viskoziteye sahiptirler. Basit ekran ve hesap makinası seklindeki göstergelerde oldukça kullanılmaktadırlar. Buradaki çekirdek yüksek sıvı kristal faz kararlılığı sağlamayan 4,4'-disübstitüe fenil birimidir. Bundan dolayı küçük molekül uzunluğuna sahip bu maddeler yüksek T_{N-I} değeri gösterirler. Yüksek T_{N-I} değerinin

var olan antiparalel korelasyon ve sonuç olarak gerçek moleküler uzunluktaki artış sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Bunun nedeninin, önemli ölçüde siyano grubunun nematik düzen içerisindeki pozisyonu olduğu düşünülmektedir. Tablo 3.1'deki on bileşik aynı çekirdeğe sahip olmakla beraber geçiş sıcaklıkları yan zincirlerinin uzunluklarıyla değişmektedir. Uzun alkil zincirlerine sahip bu bileşikler nematik faza ilave olarak SmA fazı gösterirler. Bileşik I_j'de, alkil zincir uzunluğu SmA mesofaz kararlılığına ulaşmaya yeterli olacak şekilde yüksek bir değerdedir bu nedenle nematik faz göstermez. Farklı çekirdek yapılarına sahip, siyano sübstitüentli pek çok sıvı kristal madde sentezlenmiştir [46].

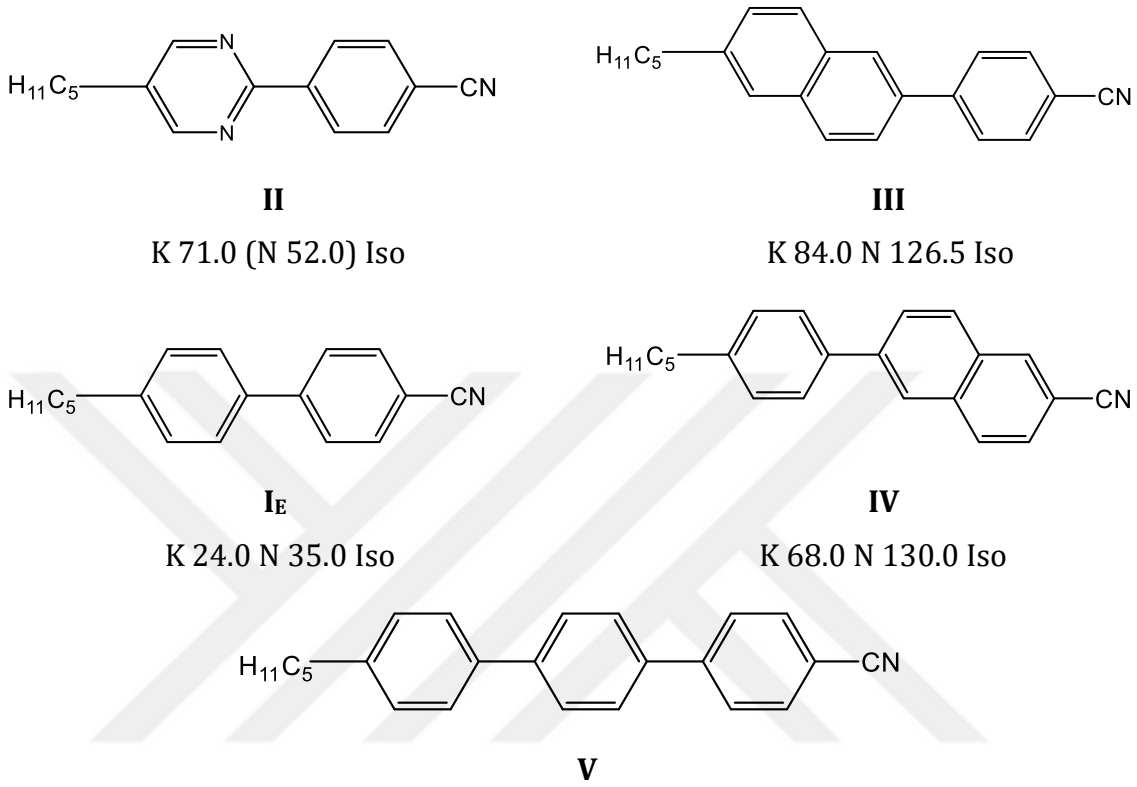
Tablo 3.1 Siyano uçlu kalamitik I bileşiğinin zincir uzunluğunun değişimi sonucu mesofaz değişimleri ve geçiş sıcaklıkları [46].



I

Bileşik		**Geçiş Sıcaklıkları**								
Bileşik No	R	K		SmA			N			Iso
I_A	CH_3	*	109.0	-			(*	45.0		*
I_B	C_2H_5	*	75.0	-			(*	22.0		*
I_C	C_3H_7	*	66.0	-			(*	25.5		*
I_D	C_4H_9	*	48.0	-			(*	16.5		*
I_E	C_5H_{11}	*	24.0	-			*	35.0		*
I_F	C_6H_{13}	*	14.5	-			*	29.0		*
I_G	C_7H_{15}	*	30.0	-			*	43.0		*
I_H	C_8H_{17}	*	21.5	*	33.5		*	40.5		*
$I_İ$	C_9H_{19}	*	42.0	*	48.5		*	49.5		*
I_J	$C_{10}H_{21}$	*	44.0	*	50.5		-			*

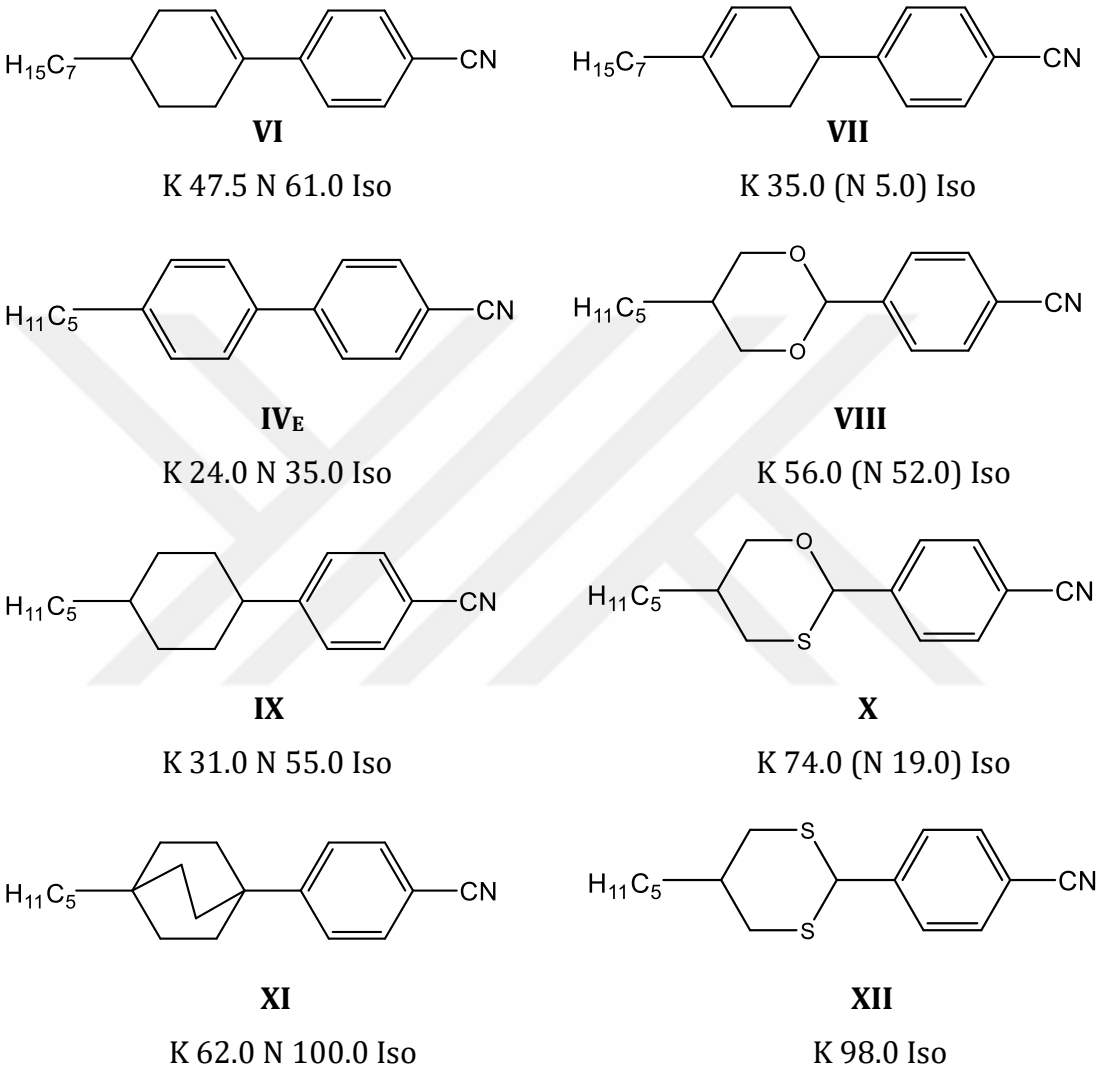
Tablo 3.1'deki I bileşiği gibi siyano uçlu kalamitik sıvı kristaller 1972 yılında Hull Üniversitesi'nde Gray ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. [46] Bu maddeler gösterge cihazlarına uygulanabilir ilk ticari amaçlı nematik sıvı kristallerdir. Maddeler, düşük erime noktaları ve yüksek T_{N-I} değerlerine sahiptir.



Şekil 3.16 Nematik mesofaz kararlılığına sahip siyano uçlu kalamitik sıvı kristaller.

Kalamitik yapıda heterosiklik bir pirimidin halkasının kullanımı, halka içi sterik engel nedeniyle artan polariteye ve bunun sonucu olarak da T_{N-I} değerinde artışa neden olur (II). Azot atomları sebebiyle artan polarite, erime noktasının yükselmesine yol açacağından bir dezavantaj olarak görülür. Bir aromatik halka ilavesi ile uzunluk oranı genişliğe göre daha da büyür. Böylece polarize olabilme anisotropisi ve T_{N-I} değeri artar. Artan T_{N-I} değeri erime noktasında aşırı bir yükselmeye neden olmaz (V). Bileşik III ve IV'de naftalen biriminin kullanımı moleküler çekirdek uzunluğunu arttırır fakat yapı doğrusallığını koruyarak basamaklı bir yapı oluşturur ve genişliğinin artmasına neden olur. Fenilnaftalen maddelerinin T_{N-I} değerleri, tüm bu küçük bifenil üniteleri ve geniş terfenil

maddelerinin T_{N-I} değerleri arasındadır. Naftalen ünitesi tarafından sağlanan doğrusal genişlik ve yoğun polarize olabilme özelliği T_{N-I} değerini arttırır. Uçta bulunan siyano sübstitüentinin, sıkıca paketlenmiş ve yüksek polariteye sahip naftalen ünitesine bağlandığı bileşiğin (IV) T_{N-I} değeri, alternatif olan yapının (III) T_{N-I} değerinden biraz daha yüksektir (bkz. Şekil 3.16).

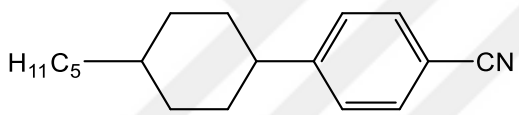


Şekil 3.17 Siyano uçlu kalamitik sıvı kristalin çekirdek değişimleri sonucu mesofazları ve geçiş sıcaklıkları.

Şekil 3.17 çekirdek yapısındaki fenil halkasına bağlı aromatik olmayan bir dizi halka (siklohekzan, bisiklooktan, dioksan gibi) değişiminin sıvı kristalite üzerindeki etkilerini göstermektedir. Nematik faz kararlılığı, bir fenil halkasının bir trans-siklohekzan halkası (IX) ile yer değiştirmesi sonucunda 20 °C ayrıca bisiklooktan halkası (XI) ile yer değiştirdiğinde ise 45 °C artmıştır. Bu sonuçlar T_{N-I} değerlerinin

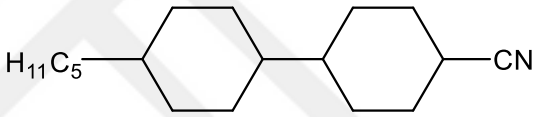
polarize olabilme anisotropisindeki artışı ile gerçekleştiği fikrini doğurmuştur ve bu faktör hala dikkate alınacak kadar önemlidir. Alisiklik halkaların sıvı kristal faz oluşturma yeteneği, konumsal düzenlenme sırasında hızlı ve etkin paketlenme kabiliyetleri ve boşluk doldurma tarzlarının bir sonucudur. Trans-1,4-siklohekzan ve bisiklooktan ünitesi hızlı ve etkin paketlenme sergiler. Doymuş heterosiklik halkalar aynı zamanda nematik faz oluşturmada kullanılır. İki oksijen kullanımı dioksan (VIII), siklohekzana (IX) göre T_{N-I} değerinde büyük bir farklılığa neden olur. Oksijenlerin boyutu nematik fazın ortaya çıkması için gerekli olan moleküler paketlenmeyi etkilemez.

Heterosiklik ünitede atomlardan biri oksijen diğeri kükürt olduğunda (X) molekül genişliği artar, artan polariteye rağmen T_{N-I} değeri azalır. Dayanıklı yapılarına rağmen, iki kükürtlü sistemlerde (XII) ise nematik faz oluşmaz çünkü iki kükürdün geniş boyutu nematik fazdaki paketlenmeyi bozmaktadır. Heterosiklik üniteler polariteyi arttırır, VIII ve XII numaralı bileşiklerde yüksek erime noktası gözlenir.



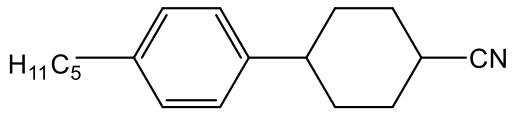
IX

K 31.0 N 55.0 Iso



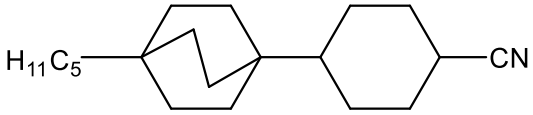
XIII

K 62.0 N 85.0 Iso



XIV

K<20.0 (N 25.0) Iso



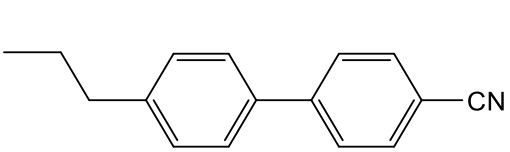
XV

K 104.0 N 129.0 Iso

Şekil 3.18 Siyano uçlu kalamitik sıvı kristaldeki iki fenil halkasının trans-siklohekzan halkası ile yer değiştirmesi sonucu mesofaz geçiş sıcaklık değişimleri.

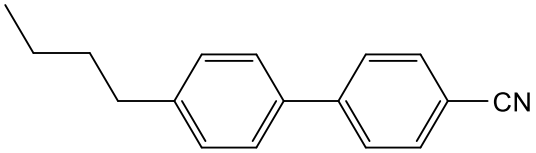
Her iki fenil halkasının trans-siklohekzan halkası ile yer değiştirmesi, polarizasyonda ani düşüşe rağmen nematik faz kararlılığına neden olur. Siklohekzan (SH) halkalarından birinin bisiklooktan (BSO) halkası ile yer değiştirmesi durumunda (XV) ise nematik faz daha da kararlı hale geçer. Bileşik I_e'den (Ph) bileşik IX'a (SH), bileşik XI'e (BSO) kadar uzanan T_{N-I} değerlerindeki değişim nematik fazı destekleyici nitelikte bir düzendedir Ph<SH<BSO. Bu genel düzen aynı

zamanda bileşik IX ve XV tarafından da desteklenmektedir. Genel kuralın temelinde Bileşik XIV'ün T_{N-I} değerinin, bileşik IX ile kıyaslandığında yüksek olması beklenirdi fakat XIV'te siklohekzanın siyano sübstitüenti ile yapısal kombinasyonu sonucu çok düşük T_{N-I} değeri oluşmuştur (bkz. Şekil 3.18).



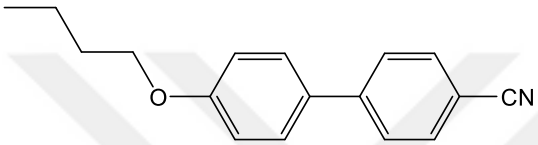
IC

K 66.0 (N 25.5) Iso



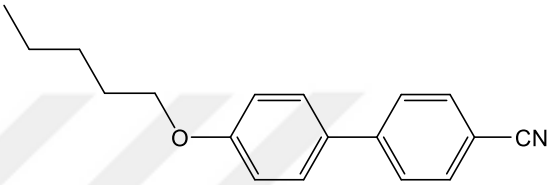
ID

K 48.0 (N 16.5) Iso



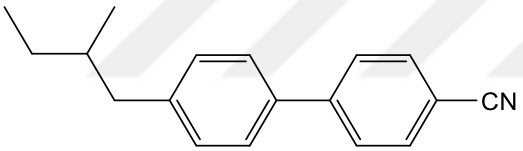
XVI

K 78.0 (N 75.5) Iso



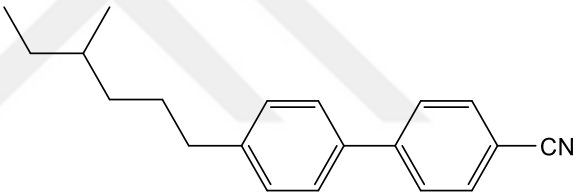
XVII

K 48.0 N 68.0 Iso



XVIII

K 4.0 (SmA – 50.0 N -30.0) Iso



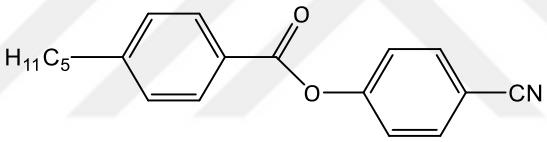
XIX

K 28.0 (SmA – 20.0 N -10.0) Iso

Şekil 3.19 Uçta bulunan grupların farklı olduğu bazı sıvı kristal bileşikler.

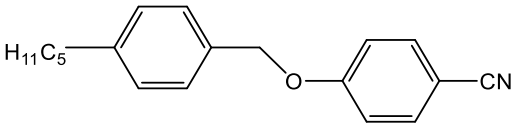
Sıvı kristal sistemlerde çok çeşitli uç gruplar kullanılır fakat fonksiyonelliği açısından siyano grubu en önemli küçük polar sübstitüenttir. Alkil ya da alkoksi içeren uzun ve düz bir hidrokarbon zinciri de aynı şekilde sıvı kristaller için önem arz eder. Uçta bulunan grupların sıvı kristal fazların oluşumundaki rolü tam olarak bilinmemektedir. Fakat uzun alkil ve alkoksi zincirleri sert çekirdek yapısına kazandırdığı esneklik ile erime noktasını düşürme eğilimindedir ve sıvı kristal faz oluşumuna olanak sağlamaktadır. Ayrıca alkil veya alkoksi zincirlerinin sıvı kristal faz oluşumu için gerekli olan moleküler düzenlenmeyi kararlı hale getirdiği düşünülmektedir.

Alkoksisiyanobifeniller, alkilsübstitüe analogları ile benzer mesofaz özellik gösterir. Bununla birlikte alkoksi analoglar bileşik XVI ve XVII'de olduğu gibi yüksek erime noktasına ve yüksek T_{N-I} değerine sahiptirler. Bileşik XIX, alkil serisinde yer alan bileşik I_F ile sterik anlamda karşılaştırıldığında erime noktası yaklaşık olarak 35 °C yüksek, T_{N-I} değeri ise yaklaşık 40 °C yüksektir. Bu fark oksijenin aromatik çekirdek ile konjugasyon içerisinde olmasından kaynaklanır. Sert çekirdeğin uzunluğunun artması ise polarize olabilme anizotropisini arttırır. Alkil dallanması, maddenin sıvı kristal mesofaz davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Dallanmış zincir, molekül içinde kiraliteye neden olur. Uç zincirdeki dallanma ise, bileşik XVIII ve XIX'da da görüldüğü gibi sıvı kristal mesofaz kararlılığını arttırarak moleküler paketlenmeyi bozar ve çoğunlukla erime noktasını düşürür. Dallanma çekirdeğe yakın olduğunda (XVIII), düşük erime noktası görülmektedir. Zincirin uzaması ve dallanmanın çekirdekten uzaklaşması, dallanmanın etkisini azaltmaktadır fakat çok düşük bir erime noktasına sahip olan bu bileşiğin sıvı kristal faz kararlılığı, dallanmamış bileşik I_F'e göre çok düşüktür (bkz Şekil 3.19).



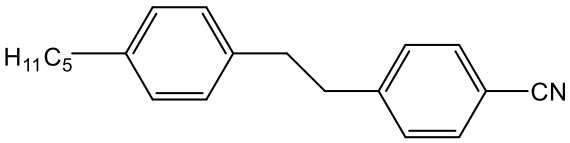
XX

K 64.5 (N 55.5) Iso



XXI

K 49.0 (N -20.0) Iso



XXII

K 62.0 (N -24.0) Iso

Şekil 3.20 Bağlayıcı grupların farklı olduğu bazı sıvı kristal bileşikler.

Ester birimi (-CO_2-), kararlı yapısı, düşük erime noktası sağlaması ve kolay sentezlenmesi sebebiyle; sıvı kristalleri kullanışlı kılar ve bu yönleriyle de sıvı kristallerde en çok kullanılan bağlayıcı gruptur. Bu bağlayıcı ester grup polarize olabilme açısına sahiptir. Ester bağı tamamen konjuge değildir fakat düzlemsel olup -elektronları ile karbonil grubunu birleştirir. Ester çok yönlü bağlayıcı bir birim

olması sebebiyle iki aromatik birimi ya da bir alisiklik birim ile bir aromatik birimi birleştirmek için de kullanılabilir.

Şekil 3.20'deki bileşik XX, analog I_E ile karşılaştırıldığında bileşik XX'deki ester bağı nematik faz kararlılığını arttırır fakat erime noktasının da yükselmesiyle monotropik bir bileşik görülür. Ester bağı doğrusallığı koruyarak basamaklı bir yapı oluşturur. Bu basamaklı yapı, moleküler genişliğin artması sonucu nematik faz kararlılığını azaltma eğilimindedir, fakat moleküler genişliğin fazla olması bu dezavantajı engellemiştir. Ester grubundan dolayı artan polarite yüksek erime noktasına sebep olur, fakat bu aynı zamanda küçük bir aralık da olsa nematik faz oluşumunu sağlar. Üç bileşiğin de erime noktaları birbirine yakındır. Bileşik XXI ve XXII ise metilenoksi ve dimetilen bağlayıcı grupları ile düşük nematik faz kararlılığı gösterir (bkz. Şekil 3.20) [46].

3.4 Siloksan Üniteleri İçeren Sıvı Kristaller

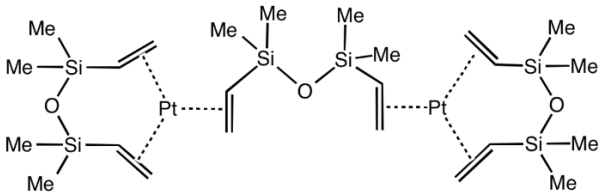
Karbon-silisyum (siloksan) bağları oluşturmanın en yaygın iki yolu, bir nükleofilin bir silil halojenür ile reaksiyonu veya geçiş metali katalizini (tipik olarak platin, örneğin, Karstedt katalizörü) kullanarak bir olefin boyunca bir silil hidrür ilavesidir. Siloksanların sıvı kristallere katılması, genellikle düşük erime noktalarına ulaşmak ve nematik sıvı kristal faz oluşumunu bastırarak smektik mesofaz oluşumunu sağlamak amacıyla gerçekleştirilir.

Sıvı kristal moleküllerin siloksan türevlerinin hazırlanmasındaki zorluklardan biri, reaksiyona girmemiş olefin ve silil hidrürün istenen üründen kromatografik olarak ayrılması ihtiyacıdır.

Siloksan/silanla sonlandırılmış malzemeler, oda sıcaklığında katı değildir ve yeniden kristalleştirmeyi karmaşıklaştırmaktadır. Sıvı kristal halinin kimyasal saflığa son derece duyarlı olduğu göz önüne alındığında, bu malzemelerin dikkatli kromatografik saflaştırılması bu nedenle genellikle kaçınılmazdır.

Yüksek maliyetlerine ve yeniden kullanılabilirlik eksikliklerine ek olarak, Karstedt katalizörü (bkz. Şekil 3.21) gibi homojen katalizörler, sonuçta ortaya çıkan

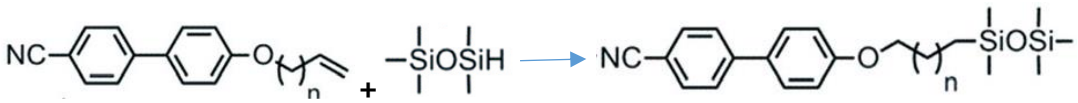
malzemeyi, kendileri için katalitik aktiviteye sahip olmasının yanı sıra, elde edilen malzemelerin özelliklerini etkileyebilirler.



Şekil 3.21 Karstedt Katalizörü (Platin(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloksan kompleks) [47].

Sıvı kristallerdeki siloksanlar, daha düşük erime noktaları vermek ve toplu malzeme özelliklerini değiştirmek için popüler bir uç gruptur, ancak hidrosililasyon reaksiyonları değişken verimler verebilir, zayıf seçicilik sağlayabilir ve saf malzemeleri elde etmek için kapsamlı kromatografi gerektirebilir.

Richard J. Mandle ve grubu yaptığı çalışmalarda ω-alkeniloksi-4′-siyanobifenil madde serisinin pentametildisiloksan ile hidrosililasyon sonucunda, %99 saflıkta elde etmeyi başarmışlardır (bkz. Şekil 3.22). Bir sıvı kristalin siloksan serisini (n= 1-9) hazırlamışlar ve geçiş sıcaklıkları ve smektik katman boşluklarının genellikle literatür değerlerinden daha üstün olduğunu gözlemlemişlerdir. Elde ettikleri bu sıvı kristal maddelerde smektik A mesofazı gözlemlemişlerdir.

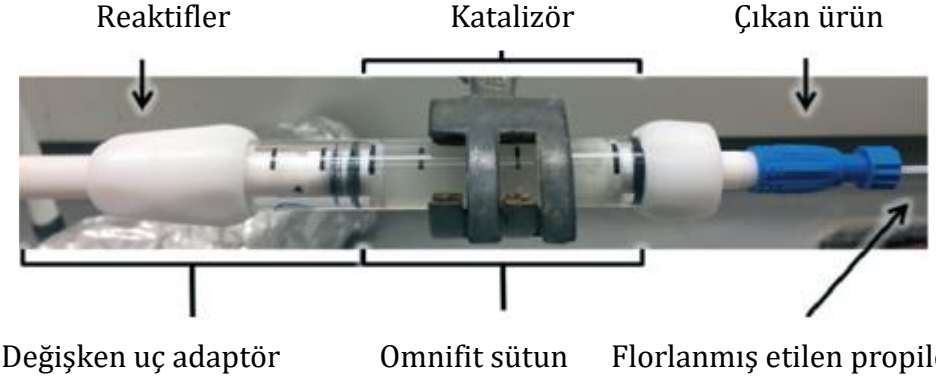


n=1-9

Şekil 3.22 Richard J. Mandle ve çalışma grubunun yaptığı hidrosililasyon reaksiyonu [48].

Richard J. Mandle ve çalışma grubu, toluen içinde bir alken ve siloksan çözeltisini, düşük basınçlı bir pompa kullanarak katalizör yatağından geçirmişlerdir. Yüksek katalizör yüklemesinin kullanılması, siloksanın alkene kantitatif β-katılmasına neden olduğundan, uçucu maddelerin (toluen ve siloksan) uzaklaştırılması ile saflaştırma yapmışlardır. Ayrıca, akış kaynaklı sıvı kristal malzemelerin uygulama potansiyelini gösteren tek bir piksel prototip iyon katkılı SmA görüntüleme cihazı tasarlamışlardır (bkz. Şekil 3.23). Bu tekniğin, LCD teknolojileri için yüksek saflıkta

malzemelerin üretilmesinde faydalı olduğu gösterilmişler ve dendrimerler, oligomerler, polimerler vb. için başka uygulamaları da olabileceğine dikkat çekmişlerdir [48].



Şekil 3.23 Richard J. Mandle ve çalışma grubunun tasarladığı akış kaynaklı sıvı kristal malzemelerinin uygulama potansiyelini gösteren tek bir piksel prototip iyon katkılı smektik A (SmA) görüntüleme cihazı [48].

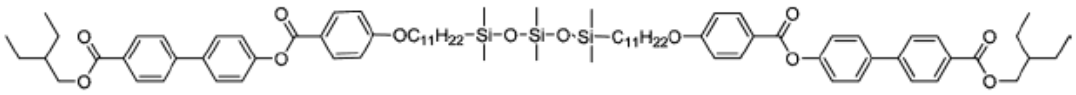
Chien-Tung Liao ve grubu, siloksan içeren düşük molar kütleli sıvı kristal maddelerin uygulamalar için yüksek potansiyelleri olan hızlı elektro-optik tepkileri sebebiyle, bifenil üniteli kiral ve kiral olmayan grup içeren moleküllerin siloksan türevlerini sentezlemiş, mesomorfik ve elektro-optik özelliklerini incelenmişlerdir. Kiral üniteli monomoleküler siloksan (XXIV) bileşiğinin, dimer (XXIII) bileşiği ile karışım oranının, kiral smektik C (SmC*) fazının oluşumu üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Siloksan zincir olarak uç kısma $C_7H_{22}O_2Si_3$ bileşiğini, dimer elde etmek amacıyla da $C_6H_{20}O_2Si_3$ bileşiğini kullanmışlardır. Siloksan türevleri XXIII ve XXIV, hidrosilasyon reaksiyonu ile elde edilmiştir. (bkz. Şekil 3.24).

Polarize optik mikroskobu ile yapılan incelemelerde kiral grup içermeyen dimer (XXIII)'in, sadece SmC mesofazı sergilediği, kiral üniteli monomoleküler siloksan türevinin (XXIV) ve farklı sıcaklıklarda belli oranlarda hazırlanan karışımların SmC* mesofazı gösterdiği saptanmıştır (bkz. Tablo 3.2). Sonuç olarak karışımların aynı mesofazlara sahip oldukları ve karışımların hepsinin enansiyotropik mesomorfik davranış sergilediği ve sadece bir mesofaz (SmC*) sergiledikleri belirlenmiştir. Mesofazlar polarize optik mikroskobu (POM), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve elektro-optik deneyler ile incelenmiştir.

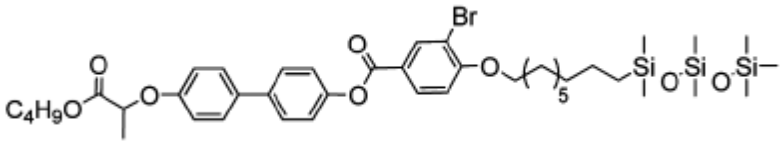
Dimer (XXIII) bileşiğine az miktarda bir kiral özellikli siloksan molekülü (XIV) eklendiğinde, (XXIV) molekülünün büyüklüğü ve esnekliği sebebiyle ara katmanın zayıfladığını ve ara katman ara yüzünü bozduğu gözlemlenmiştir. Karışım daha fazla kiral üniteli monomoleküler siloksan (XXIV) molekülüne sahip olduğunda, karışımın berraklaşma noktasının (Clearing Point) sıcaklığı düşmüştür. Dolayısıyla, (XXIV) moleküllerinin boyut ve esneklik etkileri, mesomorfik davranışları üzerinde derin etkilere sahiptir.

Son olarak, bu moleküllerin karışım halinde bulunmalarının, birbirinin özelliklerini iyileştirdiklerini ve karışım oranındaki dimer (XXIII) bileşiğinin artışıyla SmC* mesofaz aralığının arttığı gözlemlenmiştir. Düşük molar kütleli organosiloksan sıvı kristalleri siloksan ünitesinin esnekliği ile uygulamalardaki kolaylığı ve özellikle SmC* fazının hızlı çevrilme (switching) özelliği sebebiyle şu anda yoğun araştırmaların hedefidir. Bileşik XXIII ve XXIV'e ait mesofaz tekstürleri Şekil 3.25'te verilmiştir [49].



XXIII

K -9.3 °C SmC 154.1 °C Iso



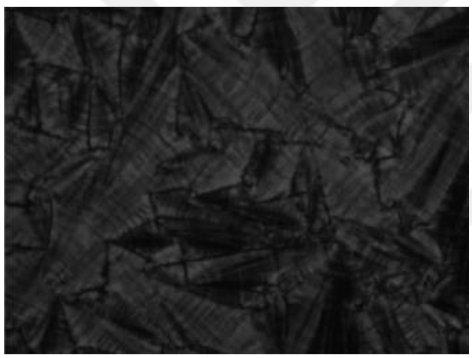
XXIV

K -20 °C SmC* 59.5 °C Iso

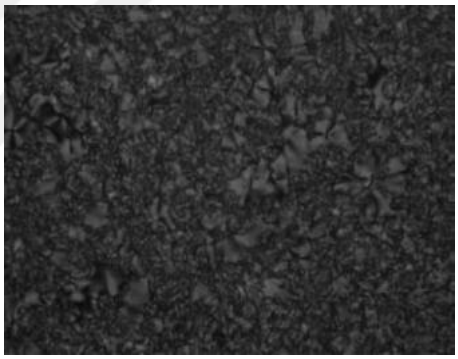
Şekil 3.24 Chien-Tung Liao ve grubunun sentezlediği siloksan içerikli bileşikler ve geçiş sıcaklıkları [49].

Tablo 3.2 XXIIIve XXIV bileşiklerinin farklı sıcaklıklardaki tekstürleri ve karışım oluşturulduktan sonraki tekstürleri.

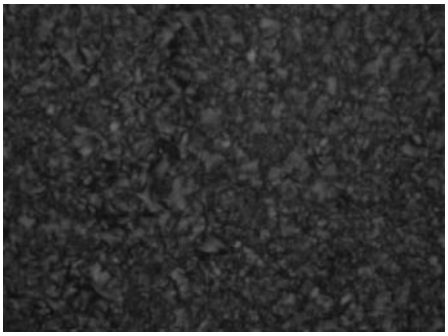
Karışım	Iso	T °C	SmC	T °C	SmC*	T °C	K
100 XXIV/ 0 XXIII	*			59.5	*	< -20	*
80 XXIV/ 20 XXIII	*			69.6	*	< -20	*
60 XXIV/ 40 XXIII	*			100.2	*	< -20	*
40 XXIV/ 60 XXIII	*			113.5	*	< -20	*
20 XXIV/ 80 XXIII	*			130.2	*	< -20	*
0 XXIV/ 100 XXIII	*	154.1	*			-9.3	*
Kısaltma: *= faz geçişi							



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.25 Polarizasyon mikroskobundaki tekstür görüntüleri şunlardır: a) XXIII bileşiğinin 132°C'deki SmC mesofazına ait kırık yelpaze tekstürü, b) XXIV bileşiğinin 40°C'deki SmC* Schlieren ve kırık yelpaze tekstürü, c) 110°C'de %20 XXIV - %80 XXIII karışımının SmC* mesofazına ait Schlieren ve kırık yelpaze tekstürü [49].

Bir başka ilgi çekici araştırma konusu da poli-siloksanlardır. Poli-siloksanlar, yüksek zincir esneklikleri ve sıradışı yüzey özellikleri nedeniyle ilginç yumuşak malzemeler olarak temsil edilirler. Siloksan bazlı elastomerik ağlar, yüzeylerin nano-mikrometre ölçeği modellemesi için kullanılan yumuşak litografi için özellikle ilgi çekicidir. Ayrıca, oligo-siloksan yapı taşlarının küçük fonksiyonel moleküllere dahil edilmesi, kendi kendine bağlanma yerlerini değiştirmek için sıklıkla kullanılır. Sıvı kristal malzemelerde, kalamitik, diskotik ve bent-core çekirdekli mesogenlere, oligo-siloksan birimleri eklenmiş ve oligo-siloksanların diğer mesogenik molekül yapı bloklarıyla uyuşmazlığının, faz yapıları ve faz geçişleri üzerinde büyük etkisi olduğu bulunmuştur. Örneğin, oligo-siloksan birimlerinin kalamitik veya bükülmüş çekirdekli mesogenlere dahil edilmesi, ferroelektrik maddeyi antiferroelektrik maddelere değiştirebilir ve bunun tersi de mümkün olabilmektedir.

Ayrıca, poli-siloksanlar ile doğrusal, dallanmış ve siklik oligo-siloksanlar, LC polimerleri, dendrimerler ve oligomerler gibi daha büyük supramoleküler yapılar için önemli yapı taşlarını temsil eder. Kalamitik mesogenlerin yanal pozisyonundan bağlanmaları durumunda, yanal olarak bağlı oligomesogenler için daha önce rapor edildiği gibi ilave yeni mesofazlar elde edilebilmektedir.

Si-O-Si bağlarının Si-$(CH_2)_n$-Si birimleri (n=1,2,3) ile değiştirildiği karbosilan birimleri oligo-siloksanlar ile benzer bir etkiye sahiptir ve daha büyük bir kimyasal stabilite sağlamaktadır.

Tschierske ve grubu, sübstitüe edilmemiş bir bifenil çekirdek ve yanal olarak bağlı oligo-siloksan ve karbosilan birimleri içeren uç diol gruplarından oluşan T-şekilli bolaamfifiller sentezlemiş ve sıvı kristal yapılarına kendiliğinden birleşmeleri bakımından incelemişlerdir. Aynı gliserol grubuna sahip iki farklı bolaamfifil türü araştırılmıştır: biri bifenil çekirdeğinin her iki ucunda eter bağları ile bağlanan, diğeri ise eter bağlarından birinin bir amid grubu ile değiştirildiği bileşiklerdir. Yanal grupların bifenil çekirdek üzerindeki pozisyonları da değişmiştir.

Altıgen bir silindir fazı ve üç farklı tipte lamellar fazı gözlenmiştir ve yanal sübstitüentin boyutu arttırılarak bir faz dizisi Col_{hex}-Lam_{Sm}-Lam_{N}-Lam_{Iso} bulunmuştur (bkz. Şekil 3.26). Siloksan ünite içeren moleküller sütunlar içinde veya katmanlar arasında farklı bölümler halinde düzenlenmektedir. Ayrıca, siloksan

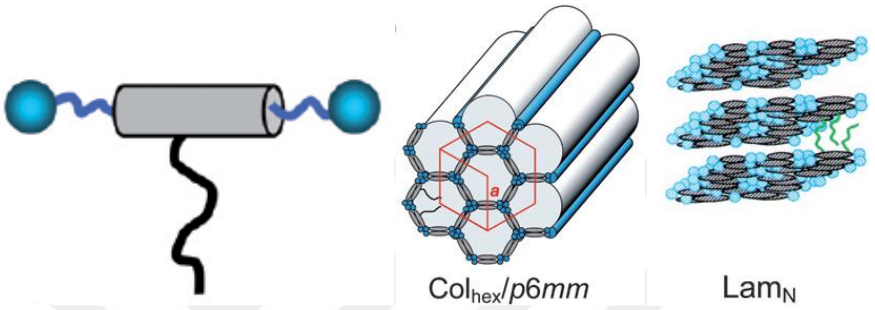
içeren birimlerinin doğrusal alkil zincirlerine ve perflorlu zincirlere kıyasla artan esnekliği, uygun sıcaklık aralıklarında faz geçişli malzemelere yol açmaktadır. Karbosilanlardan biri için alışılmadık derecede geniş bir LamN mesofaz bölgesi elde edilmiştir. Ek bir amid grubunun, intramoleküler ve moleküllerarası hidrojen bağları arasındaki bir rekabete atfedilen önemli bir mesofaz stabilizasyonuna yol açtığı ortaya çıkmıştır. Yanal zincirin konumu da önemlidir, çünkü hidrojen bağını ve bifenil biriminin konformasyonunu etkilemektedir.

Oligo-siloksan ve karbosilan birimlerinin, T şeklindeki üçlü bolaamfifillerin moleküler tasarımı için faydalı yeni yapı taşları olduğu gösterilmiştir. Yanal sübstitüentlerin ebatı arttırılarak bir faz dizisi $Col_{hex/p6mm}$-Lam_{Sm}– Lam_{N}-Lam_{Iso} oluşturulmuştur ve bu dizi, semiperflorlanmış yan zincirlerle ilgili bolaamfifillerde gözlenen ile aynı olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle, T-biçimli bolaamfifiller için genel bir faz dizisi olduğu teyit edilmiştir. Florlu segmentlere benzer şekilde, siloksan ünitelerinin sütunlar içinde veya katmanlar arasında farklı alt alanlarda organize edildiği görülmektedir.

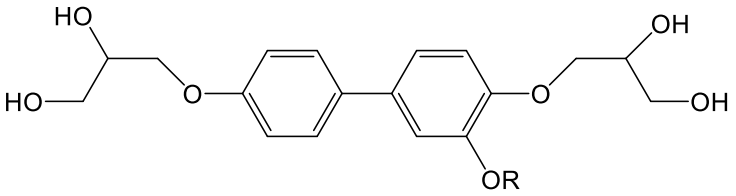
Siloksan ünite içeren bileşiklerin en büyük avantajı, benzer florlu bileşiklerdekine kıyasla geçiş sıcaklıklarını düşürmeleridir. Bu, araştırmaları kolaylaştırmakta ve potansiyel uygulamalar için daha uygun hale getirmektedir. Karbosilanlar, kimyasal stabiliteleri ve daha geniş mesomorfik aralıkları nedeniyle siloksan analoglarına göre üstündür. Karbosilanlardan biri için Lam_{N} fazının özellikle geniş bir bölgesi elde edilmiştir.

Tschierske ve grubu, alkil ve semiperfloroalkil zincirlerinin, oligo-siloksan ve karbosilan zincirleri ile değiştirilmesinin etkisinin incelenmesine ek olarak, bir hidrofilik grubun yapısının değiştirilmesinin bolaamfifilik kısım üzerindeki etkisini araştırmışlardır (bkz. Şekil 3.27). Muhtemel konformasyonların sayısının artması nedeniyle, amid bazlı polar gruplar, etkili moleküler uzunluğunu, gliserol gruplarından çok daha güçlü bir şekilde değiştirme imkanı sunmuştur ve bu nedenle sonuçta ortaya çıkan silindir dizileri çok daha yumuşaktır ve silindirlerin belirgin bir şekilde genişlemesine izin vermektedir. Üstelik CONH grubu tarafından sağlanan ilave hidrojen bağlama bölgeleri otomatik olarak daha yüksek mesofaz stabilitelerine yol açmamaktadır. Bunun yerine, bu bileşikler için molekül içi

hidrojen bağlarının, mesofaz stabilizasyonu için gerekli olan moleküller arası hidrojen bağı ile rekabet halinde olduğu görülmektedir (bkz. Tablo 3.3 – 3.4). İntramoleküler ve moleküllerarası hidrojen bağları arasındaki oran, yanal sübstitüentlerin eter oksijenleri tarafından sağlanan sübstitüent etkilerinden etkilenebilmektedir. XXV ve XXVI bileşiklerine ait Col_{hex} - Lam_{Sm} mesofaz tekstürleri Şekil 3.28'de, XXXII bileşiğine ait Lam_{Iso} ve Lam_{Sm} mesofaz tekstürleri ise Şekil 3.29'da verilmiştir [50].

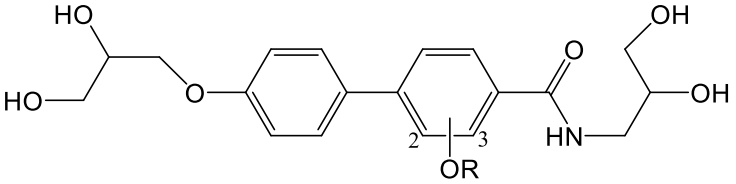


Şekil 3.26 (a) T şeklindeki bolaamfifillerin temel yapısı ve (b) altıgen silindir fazının modeli ($Col_{hex/p6mm}$ mesofazı); (c) yanal alkil veya semiperfloroalkil zincirleri ile bolaamfifiller tarafından oluşturulan lamel mesofazı (Lam_N) [50].



C4-6: R= $-(CH_2)_3[SiMe_2(CH_2)_3]_{1,2,3}SiMe_3$

C7: R= $-(CH_2)_{11}[SiMe_2(CH_2)_3]_3SiMe_3$



Si1-3, C1-3, H1-3: 3-sübstitüsyon; **Si4-6, H4-6:** 2-sübstitüsyon

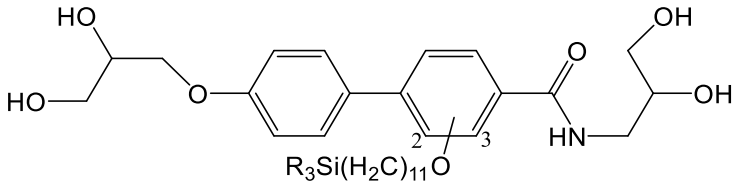
Si1,2,3,4,5: R= $-(CH_2)_{11}(SiMe_20)_3]_{1,2}SiMe_3$; **Si3,6:** R= $-(CH_2)_{11}SiMe(OSiMe_3)_2$

C1: R= $-(CH_2)_{11}SiMe_2Et$; **C2,3:** R= $-(CH_2)_{11}[SiMe_2(CH_2)_3]_{2,3}SiMe_3$

H1-6: R= $-C_nH_{2n+1}$ (n= 14, 16,18)

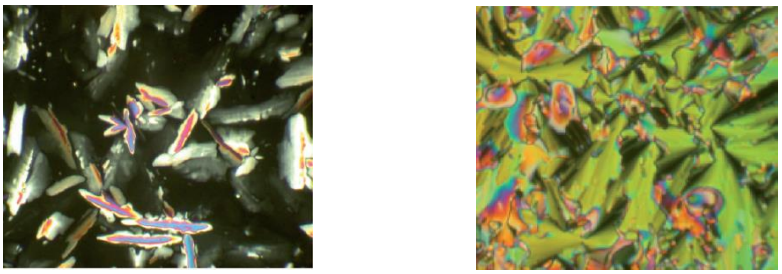
Şekil 3.27 Tschierske ve grubunun sentezlediği siloksan içerikli bileşikler.

Tablo 3.3 XXV…XXX bileşiklerinin farklı siloksan grupları ve farklı bağlanma yerleri (pozisyonları) sonucu mesofaz geçiş sıcaklıkları.



(XXV … XXX)

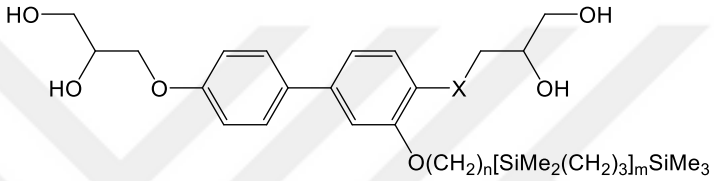
Bileşik/ Madde/ Pozisyon	**-SiR$_3$**	**Iso**	**T °C**	**Mesofaz**	**T °C**	**K**
XXV/ Si1/ 3	-SiMe$_2$OSiMe$_3$	*	112	Col$_{hex}$/ p6mm	121	*
XXVI/ Si2/ 3	-SiMe$_2$OSiMe$_2$OSiMe$_3$	*	107	Lam$_{Sm}$	109	*
XXVII/ Si3/ 3	-SiMe(OSiMe$_3$)$_2$	*	112	Lam$_{Sm}$	108	*
XXVIII/ Si4/ 2	-SiMe$_2$OSiMe$_3$	*	101	M	109	*
XXIX/ Si5 /2	-SiMe$_2$OSiMe$_2$OSiMe$_3$	*			91	*
XXX/ Si6 / 2	-SiMe(OSiMe$_3$)$_2$	*		M 76	84	*
Kısaltma : * = faz geçişi						



(a) (b)

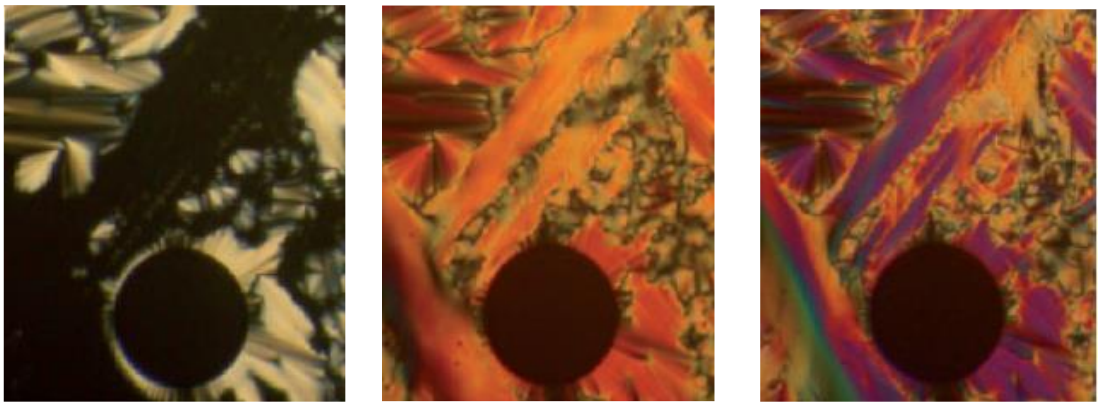
Şekil 3.28 Polarize optik mikroskop altında tekstürler: (a) XXV bileşiğinin 110°C'deki Col_{hex} mesofaz tekstürü, koyu alanlar homeotropik olarak hizalanmış bölgeleri temsil eder; (b) XXVI bileşiğinin 107 °C'de Lam_{Sm} mesofaz tekstürü [50].

Tablo 3.4 XXXI…XXXVI bileşiklerinin farklı siloksan grupları, farklı zincir uzunlukları ve farklı bağlanma grupları sonucu tekstürleri.



(XXXI…XXXVI)

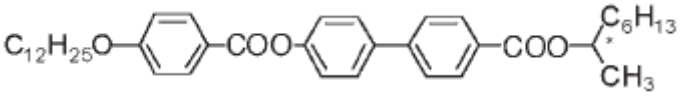
Bileşik / Madde / X	**n/m**	**Iso**	**T°C**	**M**	**T°C**	**M**	**T°C**	**M**	**T°C**	**K**
XXXI / C1 / CONH	11/ 0[b]	*					117	$Col_{hex/p6mm}$	97	*
XXXII / C2 / CONH	11/ 2	*					115	Lam_{Sm}	104	*
XXXIII / C3 / CONH	11/ 3	*	132	Lam_{Iso}	128	Lam_N	121	Lam_{Sm}	81	*
XXXIV / C4 / O	3/1	*					117	$Col_{hex/p6mm}$	70	*
XXXV / C5 / O	3/2	*					126	Lam_{Sm}	65	*
XXXVI / C6 / O	3/3	*					131	Lam_{Sm}	69	*
XXXVII / C7 / O	11/ 3	*					144	Lam_{Nc}	117	*
Kısaltma : * = faz geçişi ; M = Mesofaz										



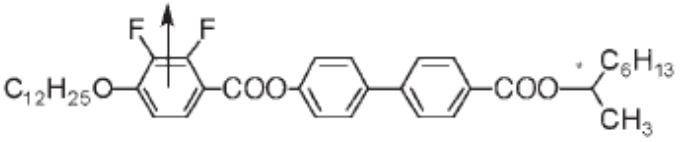
(a) (b) (c)

Şekil 3.29 XXXIII molekülüne ait mesofaz tekstürleri (a)130°C'deki Lam_{Iso} mesofaz tekstürü, (b) 125°C'deki Lam_{N} mesofaz tekstürü (c) 110°C'deki Lam_{Sm} mesofaz tekstürü [50].

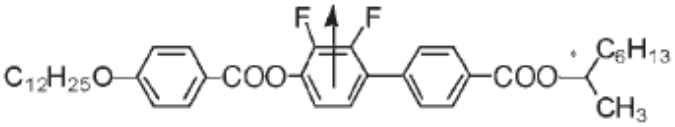
John W. Goodby ve çalışma grubu, bir bifeniloksi benzoat bazlı malzeme yapısının, sinklinik ferroelektrik veya antiklinik antiferroelektrik fazları oluşturmak için, çekirdek ve uç gruplarda değişikliklere gitmiştir (bkz. Şekil 3.30). Aromatik merkezi ünitenin kimyasal yapısı, floro-sübstitüentler gibi kutupsal grupların dahil edilmesiyle sinklinik özellikler ortaya çıkmaktadır. Kutupsal gruplar çekirdek yapının merkezine doğru yerleştirildiğinde, hem ferri hem de antiferroelektrik fazları bastırılmakta ve böylece kararlı ferroelektrik özellikler ortaya çıkmaktadır. Alternatif olarak, uzunlamasına dipol momentleri dahil ederek, böylece dörtlü sistemler oluşturarak, antiferroelektrik fazlar stabilize edilmektedir. Bununla birlikte, basitçe uç grubu değiştirerek, siloksan birimlerinin dahil edilmesiyle sinklinik faz hariç diğer tüm smektik fazlar bastırılmıştır. Sadece kiral smektik C mesofazı gözlemlenmiştir.



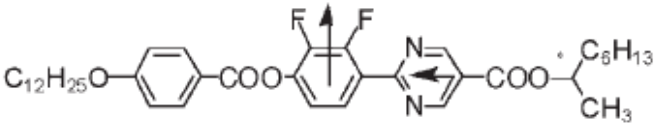
K 77.3 (SmC_A*69.8 °C $SmC_{\gamma 2}$*71.2 $SmC_{\gamma 1}$*) 77.2 SmC* 108.7 SmA* 118.9 °C Iso



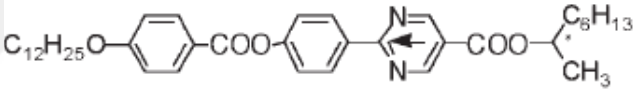
K 52.5 SmC_A*65.8 $SmC_{\gamma 2}$*66.4 $SmC_{\gamma 1}$* 72.2 SmC* 99.8 SmA* 107.3 TGB 107.3 °C Iso



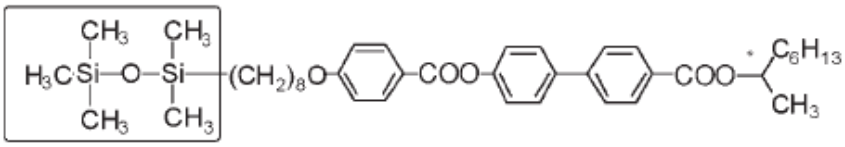
K 43.9 SmC* 59.8 SmA* 79.5 TGB 79.7 °C Iso



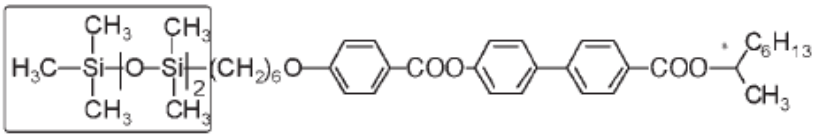
K 50.9 SmC_A* 45.4 BP 47.0 °C Iso



K 86.4 SmC_A* 91.6 TGB 93.0 Iso



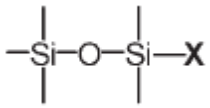
K 60.3 SmC* 88.7 Iso



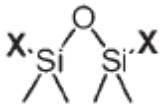
K 28.2 SmC* 69.3 Iso

Şekil 3.30 John W. Goodby ve çalışma grubunun sentezlediği bifeniloksi benzoat esaslı moleküller ve mesofaz geçiş sıcaklıkları [51].

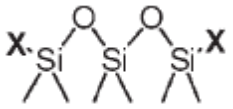
Siloksan içerikli bazı örnek bileşikler ve mesofaz geçiş sıcaklıkları Şekil 3.31'de görülmektedir.



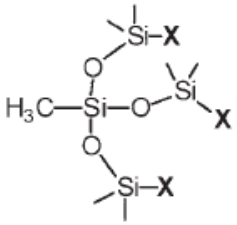
K 45.4 °C SmC* 64.5 °C Iso



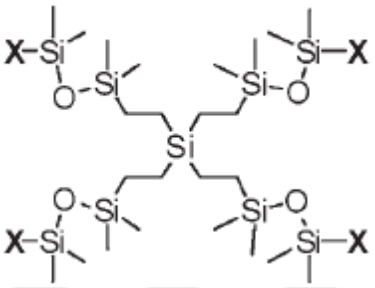
K 76.4 °C SmC* 106.4 °C Iso



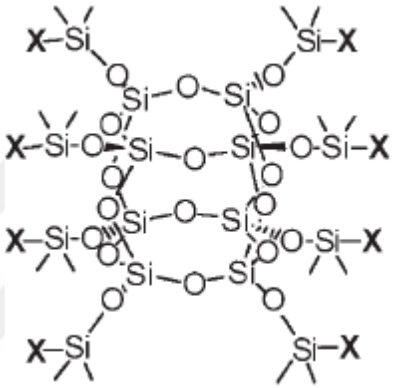
K 50.1 °C SmC_A* 103.7 °C Iso



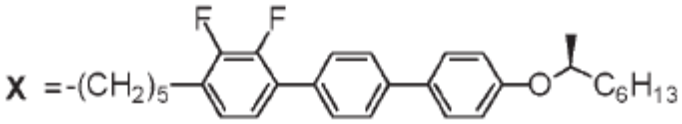
K 59.5 °C SmC* 117.2 °C Iso



K 31.9 °C SmC* 109.8 °C Iso

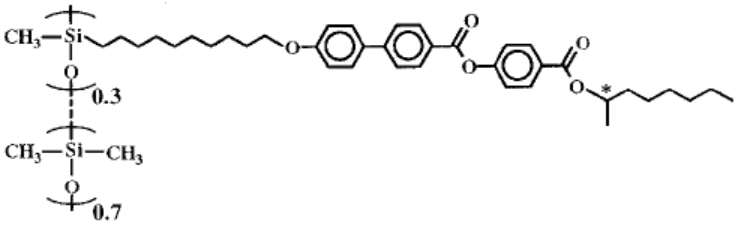


K 130.2 °C SmC* 131.4 °C SmA* 139.3 Iso

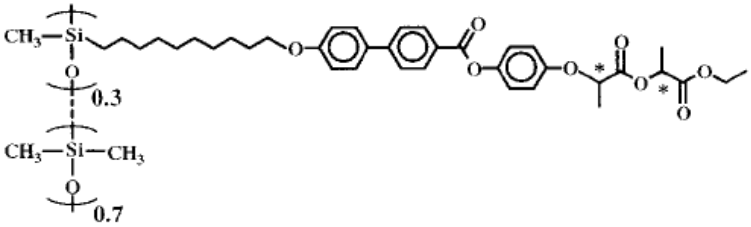


Şekil 3.31 Siloksan içerikli bazı örnek bileşikler ve mesofaz geçiş sıcaklıkları [51].

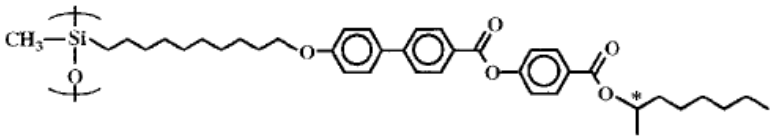
S. Mery ve grubu yaptığı araştırmada, yan zincirli polimerler için, sadece bir homopoliakrilat omurgasına sahip olan makromoleküller büyük olasılıkla SmC_A * (antiferroelektrik kiral smektik C) fazını sergilerken, bir kopolisiloksan veya homopolisiloksan omurgasına sahip olan polimerler sadece klasik antiferroelektrik mesofaz fazını kuvvetlendirerek stabilize edilmiş ferroelektrik SmC *(smektik C) fazını göstermiştir. Diğer yandan, hiçbir polimerde SmC_γ* (ferrielectric kiral smectic C) fazı bulunamamıştır (bkz. Şekil 3.32) [52].



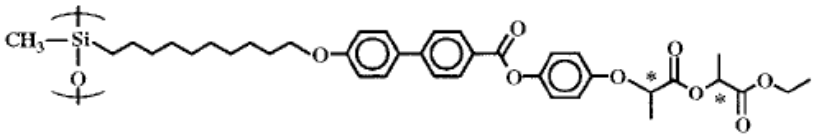
(g -7°C Sm^{b} 9°C SmC* 136°C SmA 155°C Iso)



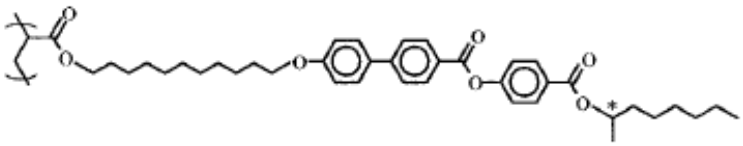
(g -12°C Sm^{b} 58°C SmC* 91°C SmA 122°C Iso)



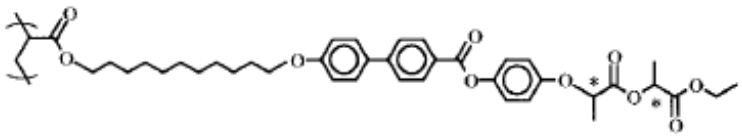
(g 33°C K^{a} 52 Sm^{b} 44°C SmC* 189°C SmA 213°C Iso)



(g 12°C SmC* 172°C Iso)



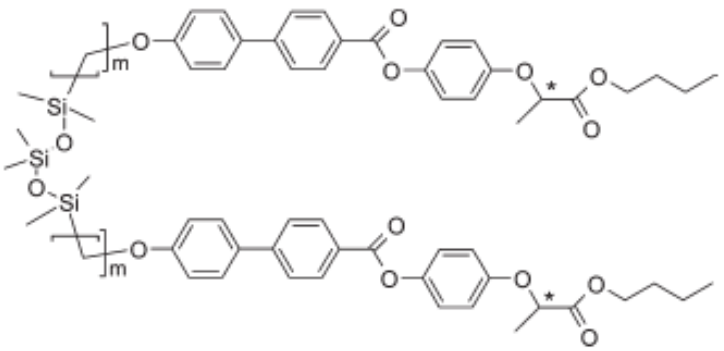
(K^{a} 85 SmC$_{A}$* 159°C SmA 191°C Iso)



(K^{a} 80 SmC$_{A}$* 127°C SmC* 129°C SmA 161°C Iso)

Şekil 3.32 S. Mery ve grubunun sentezlediği bileşikler ve geçiş sıcaklıkları [52].

Lachezar Komitov ve grubu, bimesogenik siloksanların uygulanan bir elektrik alan altındaki davranışlarını incelemişlerdir. Bu çalışmanın kapsamı, bir dizi antiferroelektrik dimerik veya bimesogenik siloksanın, ön davranışlarına ve alan kaynaklı antiferro-ferroelektrik (AF-F) geçişine odaklanan bir uygulamalı elektrik alanına yanıtıdır. Bu bileşiklerin çoğu, 45° ye yakın bir moleküler eğime ve alan kaynaklı ferroelektrik (F) fazda kendiliğinden polarizasyona sahiptir. Ara segment uzunluğu beş karbonu aşan dimerlerde, alan kaynaklı AF-F geçişinin birinci-ikinci sırasına göre sıcaklık dönüşümü bulunur. Antiferroelektrik bimesogenik siloksanların yüksek kontrastlı görüntüler ve gri tonlama kabiliyeti gösterme potansiyeli incelenmiştir. İkinci dereceden alan kaynaklı AF -F geçişi ile birlikte 45° ye yakın büyük moleküler eğim, bu malzemelerin en çekici özellikleri gibi görünmektedir.



(XXXVIII…XXXXIII)

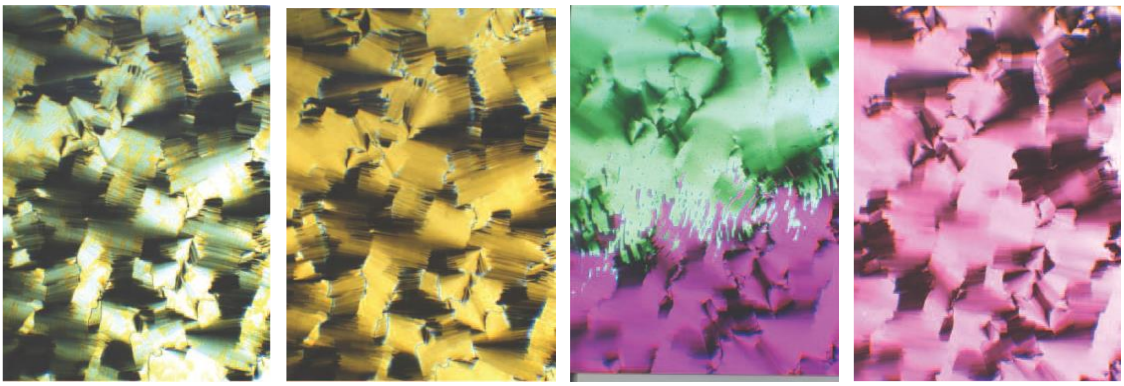
Şekil 3.33 Lachezar Komitov ve grubunun sentezlediği bimesogenik siloksanların genel yapısı.

Tablo 3.5 Siloksan üniteli dimerik maddenin faz dizileri (Bileşik XXXIX ve XXXX sadece monotropik bir AF fazına sahiptir, bu nedenle geçiş sıcaklıkları soğutmada verilmektedir).

Madde/ İşlem	**m**	**Iso**	**T °C**	**SmA***	**SmC***	**T °C**	**SmC_A**	**T °C**	**K/ X**
XXXVIII/ Isıtma	3	*						79	*
XXXIX/ Soğutma	3	*				59		33	*
XXXX/ Soğutma	4	*				68	*	>25	*
XXXXI/ Isıtma	5	*				91	*	76	*
XXXXII/ Isıtma	6	*	96		*	90	*	17	*
XXXXIII/ Isıtma	11	*	122	*		108	*	30	*
Kısaltma: *= faz geçişi									

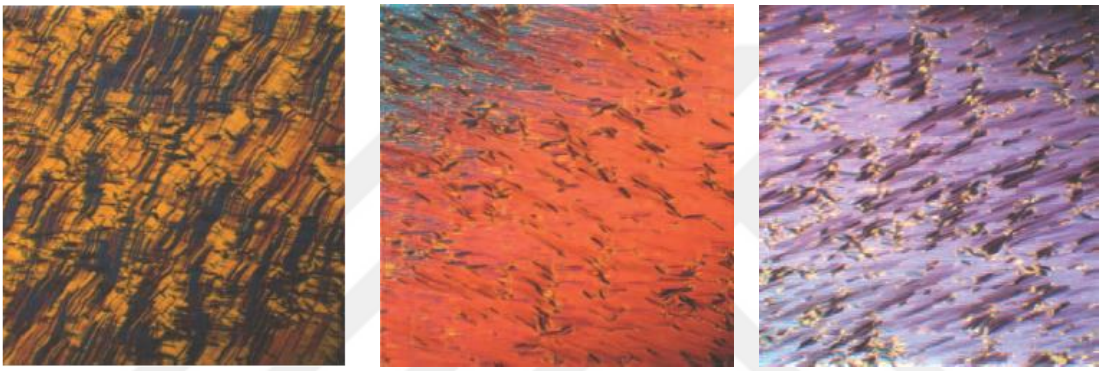
Bu bileşiklerin bazıları, geniş sıcaklıkta bir AF fazına ve / veya 45°'ye yakın büyük moleküler bir eğime sahiptir. Bileşiklerden biri, XXXXII, mesogenleri dimerlerde bağlayan orta uzunlukta zincirlere sahip, ikinci dereceden bir alan kaynaklı AF-F geçişi sergilemek için düşük sıcaklıkta bulunmuştur; en uzun zincire sahip olan bileşik benzer eğilimler göstermiştir, ancak AF-F geçişinin birinci ile ikinci dereceden dönüşümü tamamlanmadan önce kristallenmiştir.

Bu alan kaynaklı ferroelektrik durum ilk önce Chandani ve arkadaşları tarafından ve çok geçmeden büyük bilimsel ve teknoloji dünyasının ilgi alanı olmuştur [53].



(a) (b) (c) (d)

Şekil 3.34 Bileşik XXVII, (a) voltaj yokken, (b) ön-geçiş bölgesi, (c) F durumu ile alanın neden olduğu AF-F geçişi, (d) F durum.



(a) (b) (c)

Şekil 3.35 Dimerik siloksanların alan kaynaklı AF-F geçişine ait tipik tekstür değişiklikleri.

4
Materyal

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları.

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan	ABCR	AB111159
1,1,1,3,5,5-Heptametiltrisiloksan	ABCR	AB1196925
1,1,1,3,3-Pentametildisiloksan	ABCR	AB1000223
1,1,3,3-Tetrametildisiloksan	ABCR	AB111418
4-Dimetilaminopiridin (DMAP)	Alfa Aesar	A10807
4-Hidroksibenzaldehit	Merck	804536
4-Siyanofenol	Aldrich	
6-Bromo-1-hekzen	Fluka	17341
11-Bromo-1-undeken	Alfa Aesar	B21489
Aseton	Teknik	-
t-Butanol	Merck	822264
Butanon		
Diklorometan	Teknik	-
N,N'-Disiklohekzilkarbodiimid (DCC)	Merck	802954
Etil alkol	Teknik	-
Etil asetat	Teknik	-

Tablo 4.1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları (devamı).

Etil 4-Hidroksi benzoat	Alfa Aesar	A13172
n-Hekzan	Teknik	-
Hidroklorik asit	Teknik	-
Kloroform	Teknik	-
Potasyum karbonat	Merck	104924
Pt(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloksan kompleks (Karstedt katalizörü)	Aldrich	479519
Resorsinol	Merck	8.22303.0250
Seasand extra pure	Merck	107711
Silicajel 60	Merck	109385
Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat	Merck	106349
Sodyum hidroksit	Merck	106498
Sodyum klorit	Fluka	71390
Toluen (extra dry)	Merck	108326

4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Sentezlenen bileşiklerin yapıları aşağıda belirtilen analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları, kloroform-D ($CDCI_3$) DMSP-d6 içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile Bruker Avance III 500 (Yıldız Teknik Üniversitesi) spektrometresi kullanılarak alınmıştır.

4.2.2 Elemental Analiz (EA)

Mikro analizler (EA) için Leco CHNS-932 Elemental Analiz Cihazı (Yıldız Teknik Üniversitesi) kullanılmıştır.

4.2.3 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Sentezlenen bileşiklerin Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları, Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuar'ında ''Perkin Elmer Spektrum One'' spektroskopisinde alınmıştır.

Sıvı kristal özelliğe sahip ürünlerin mesomorfik özelliklerinin karakterizasyonu için aşağıda verilen yöntemlerden yararlanılmıştır:

4.2.4 Polarize Optik Mikroskobu (POM)

Sentezlenen yeni sıvı kristal bileşiklerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuarı'nda "LEICA DM2700P" polarize optik mikroskobu ve aksesuarları olan "LEICA DMC2900" dijital kamera ve ''METTLER TOLEDO FP90" sıcaklık kontrol ünitesi, "METTLER TOLEDO FP82HT" ısıtma plakaları, "DELL" bilgisayar ve 23" monitör kullanılarak incelenmiştir.

4.2.5 Diferansiyel Tarama Kalorimetre (DSC)

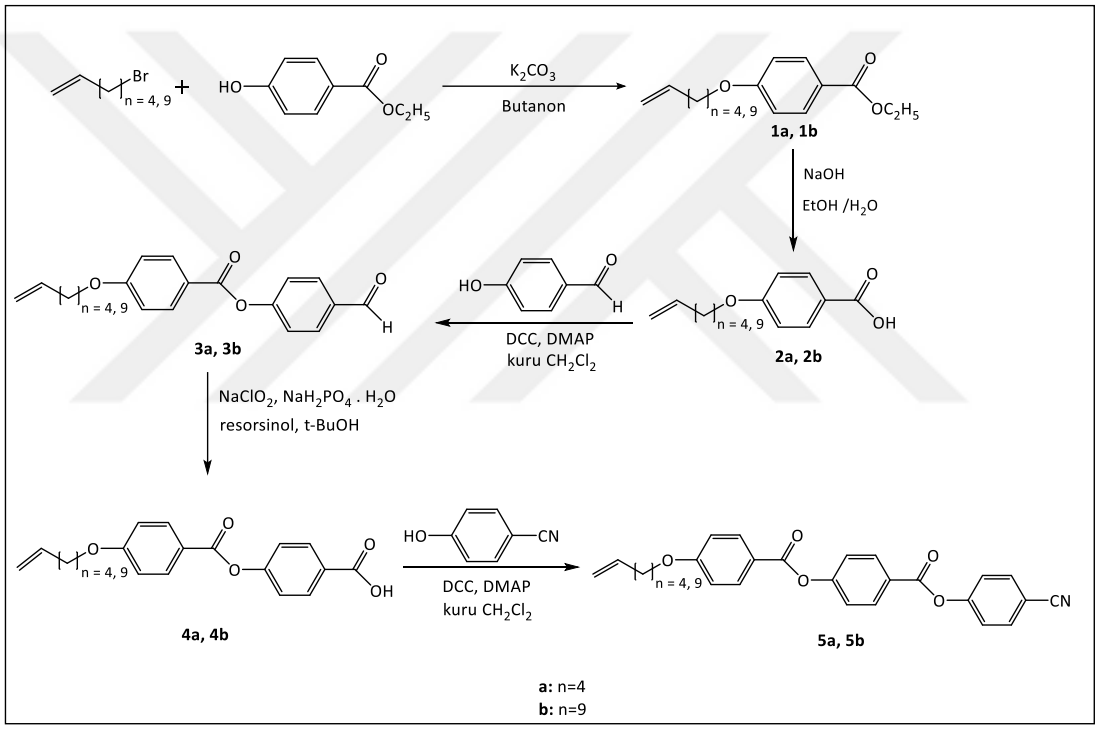
Sentezlenen sıvı kristallerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri ''Perkin-Elmer DSC-6'' diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10°C min^{-1}) elde edilmiştir.

5
Deneysel Çalışma

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

5.1.1 Alkenik Terminal Zincirli Siyano Sübstitüe Kalamitik Esterlerin Sentezi

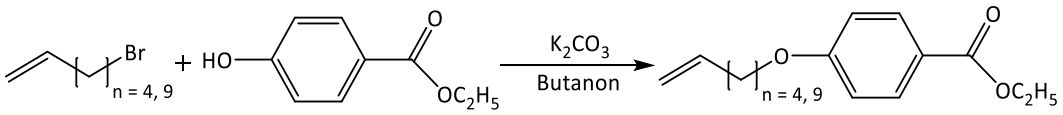
Çubuksu molekül geometrisine sahip mesogenik polar siyano grubu içeren esterlerin eldesi, Şekil 5.1'de sunulan sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 Siyano sübstitüe kalamitik esterlerin sentez şeması.

Kalamitik ester 5a ve 5b ve ara ürünlerin yapısı (1a ve 1b, 2a ve 2b, 3a ve 3b, 4a ve 4b), ^{1}H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 5.1).

5.1.1.1 Etil 4-(alkeniloksi)benzoat Bileşiklerinin Sentezi



1a, 1b

Reaktifler:

45 mmol Alkenilbromür

30 mmol Etil 4-hidroksibenzoat

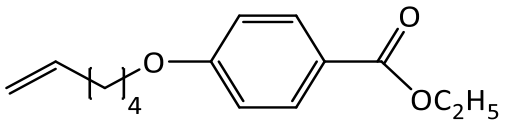
45 mmol K_2CO_3

70 ml Butanon

Etil 4-(alkeniloksi)benzoat (1a, 1b) bileşiklerinin sentezi için; alkenilbromür, Etil 4-hidroksibenzoat ve K_2CO_3, butanon'da çözülerek Ar atmosferinde geri soğutucu altında 22-24 saat kaynatılır. Reaksiyon sonucu TLC (H:EA / 5:1) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcıda vakum altında çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, $CHCl_3$).

Bileşik 1a ve 1b'nin yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.2-5.3).

Etil 4-(5-hekzeniloksi)benzoat (1a) [54] ($C_{15}H_{20}O_3$; 248.32 g/mol)

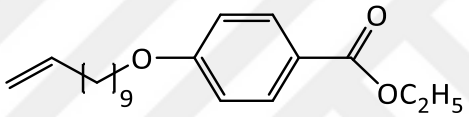


1a

Verim: 5.96 g (% 80), sarı sıvı.

^{1}H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.99 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.88-5.77 (m; alkenik 1H, =CH), 5.04-4.92 (m; alkenik 2H, $=CH_2$), 4.35 (q, J ≈ 7.1 Hz; 2H, $COOCH_2$), 4.01 (t, J ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 2.10-2.01 (m; 2H, $H_2C=CH-CH_2$), 1.85-1.77 (m; 2H, CH_2), 1.51-1.28 (m; 2H, CH_2), 1.39 (t, J ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH_2CH_3).

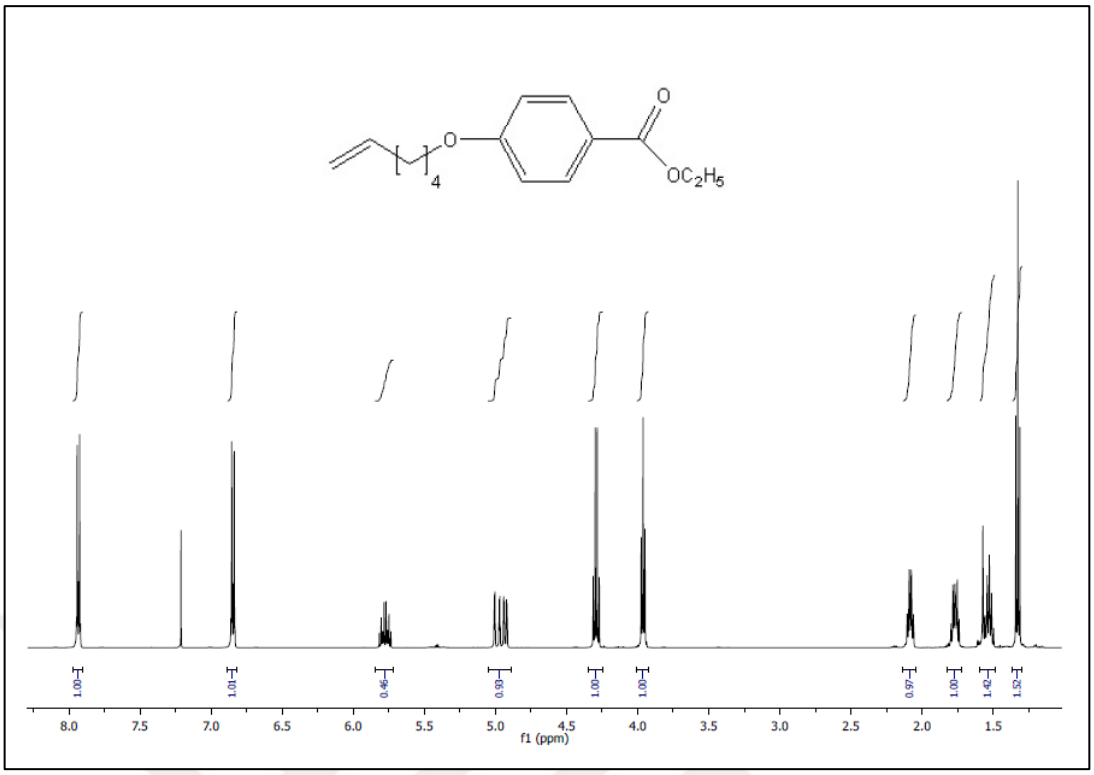
Etil 4-(10-undekeniloksi)benzoat (1b) [55] ($C_{20}H_{30}O_3$; 318.46 g/mol)



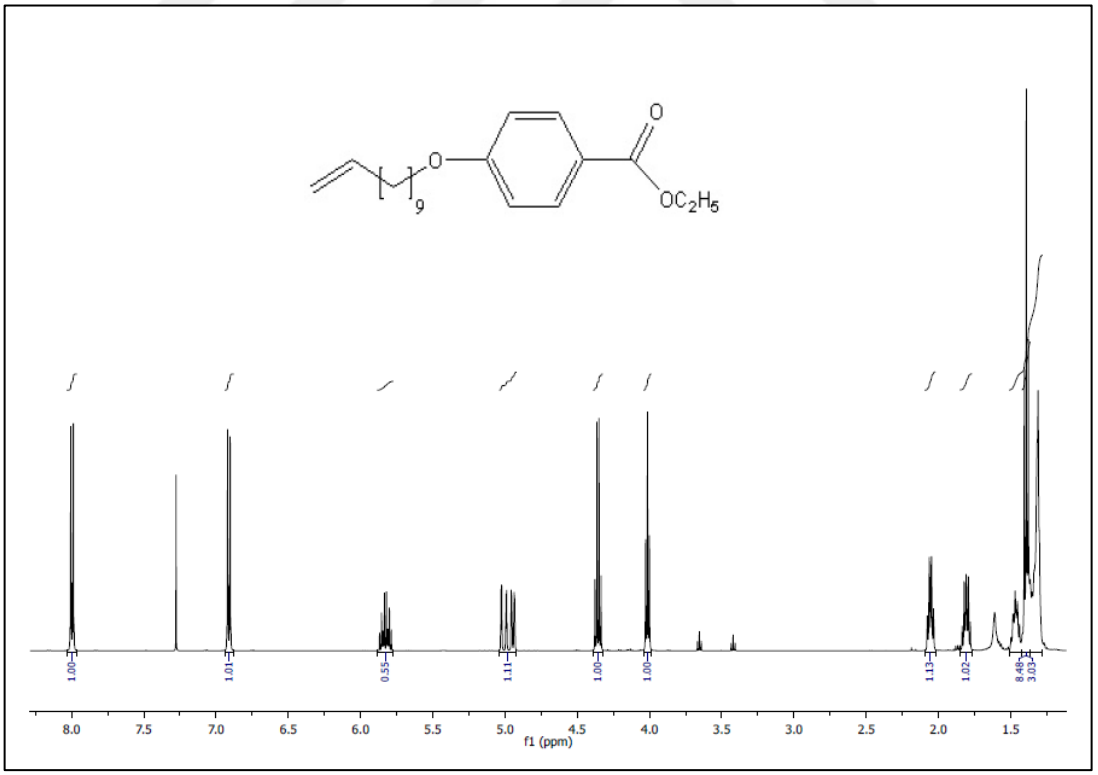
1b

Verim: 7.83 g (% 82), sarı sıvı.

^{1}H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.93 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.84 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.83-5.72 (m; alkenik 1H, =CH), 5.04-4.90 (m; alkenik 2H, $=CH_2$), 4.29 (q, J ≈ 7.1 Hz; 2H, $COOCH_2$), 3.96 (t, J ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH_2), 2.12-2.04 (m; 2H, $H_2C=CH-CH_2$), 1.81-1.73 (m; 2H, CH_2), 1.60-1.48 (m; 12H, 6 CH_2), 1.33 (t, J ≈ 7.1 Hz, 3H, OCH_2CH_3).

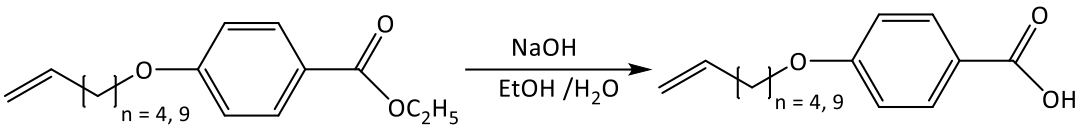


Şekil 5.2 Bileşik 1a'nın ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 5.3 Bileşik 1b'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

5.1.1.2 4-(Alkeniloksi)benzoik asid Bileşiklerinin Sentezi



1a, 1b **2a, 2b**

Reaktifler:

30 mmol Etil 4-(alkeniloksi)benzoat (1a, 1b)

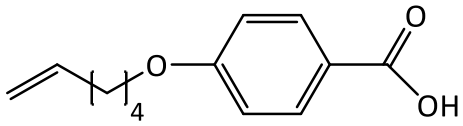
60 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

60 ml EtOH

4-(Alkeniloksi)benzoik asid 2a ve 2b, uygun Etil 4-(alkeniloksi)benzoat'ın (1a, 1b), EtOH'deki çözeltisi üzerine 10 N NaOH çözeltisinin eklenmesi ve geri soğutucu altında 80°C'de 24 saat kaynatılması sonucu elde edilir. Reaksiyon sonu TLC ($CHCl_3$) ile kontrol edilir. Sıcak reaksiyon karışımı suya dökülür ve % 10'luk HCl ilavesi ile pH'ı 1-2 civarına ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozeden süzülerek hekzan ile yıkanır ve EtOH'den kristallendirilir.

Bileşik 2a ve 2b' nin yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 5.4-5.5).

4-(5-Hekzeniloksi)benzoik asid (2a) [56] ($C_{13}H_{16}O_3$; 220.26 g/mol)

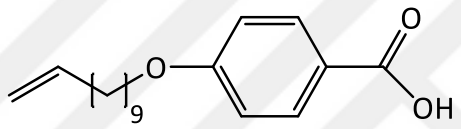


2a

Verim: 6.1 g (% 92), krem kristal.

^{1}H -NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 7.87 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.84-5.73 (m; alkenik 1H, =CH), 5.03-4.90 (m; alkenik 2H, =CH_2), 4.03 (t, J ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH_2), 2.05-1.96 (m; 2H, CH_2=CH-CH_2), 1.77-1.67 (m; 2H, CH_2), 1.46-1.19 (m; 2H, CH_2).

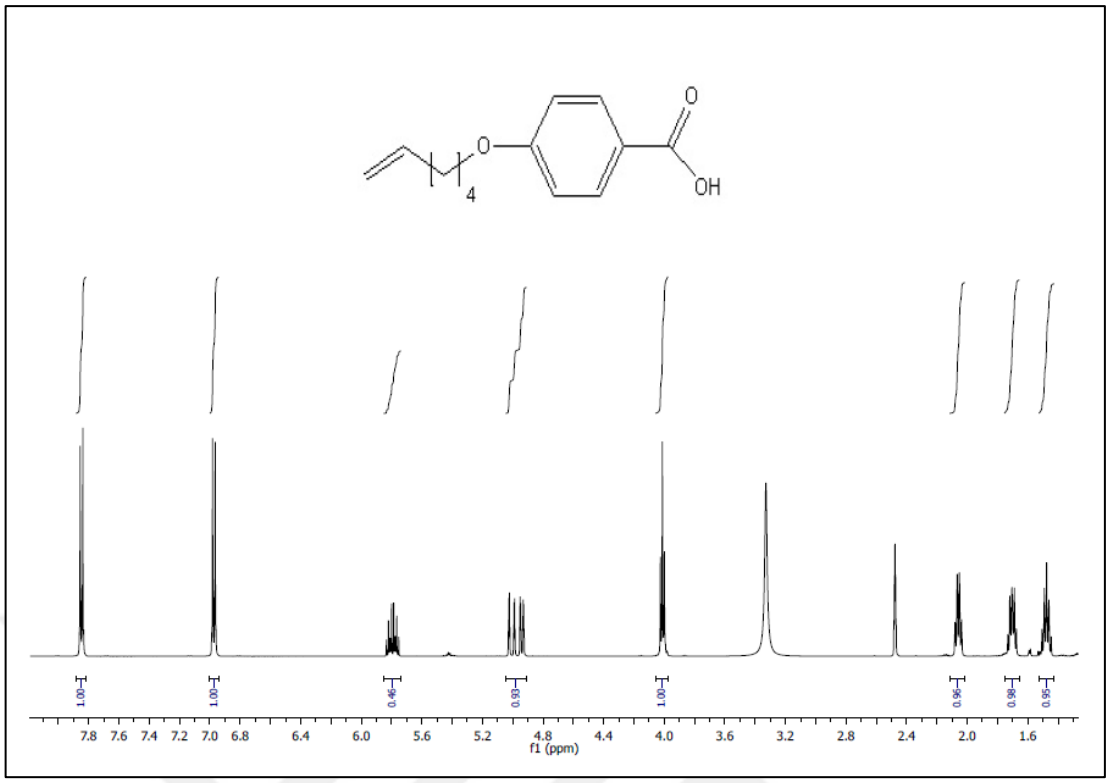
4-(10-Undekeniloksi)benzoik asid (2b) [55] ($C_{18}H_{26}O_3$; 290.37 g/mol)



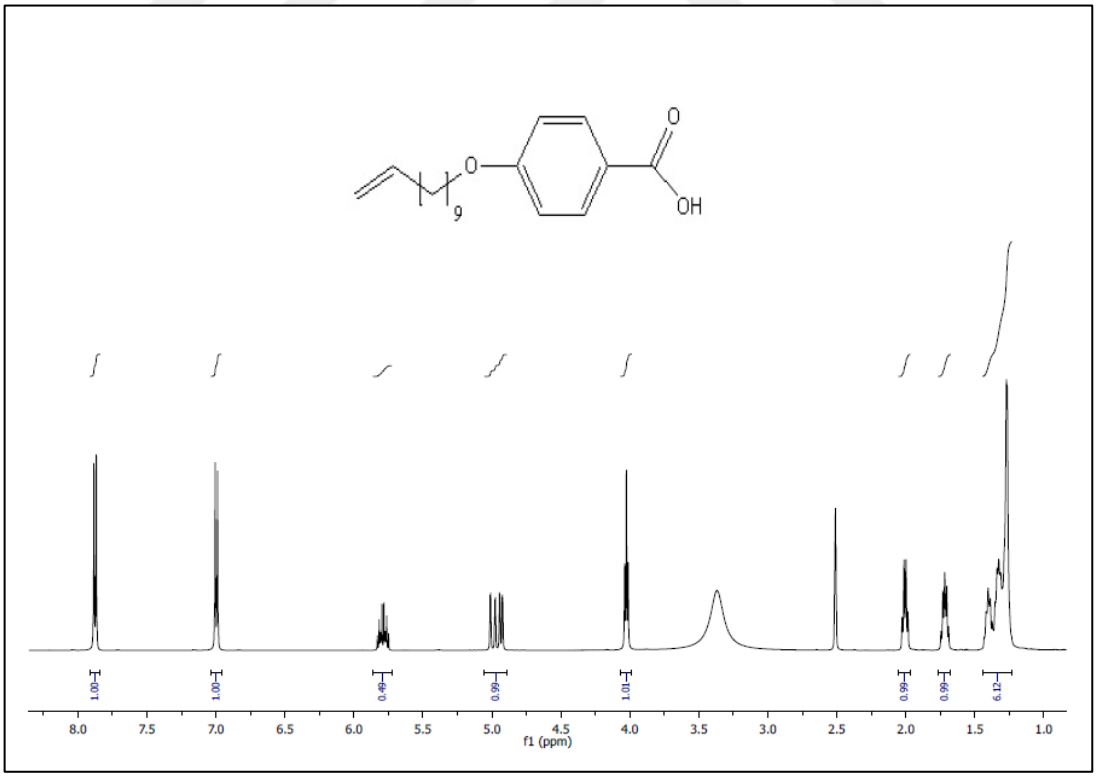
2b

Verim: 7.49 g (% 86), beyaz kristal.

^{1}H -NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 7.85 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.84-5.74 (m; alkenik 1H, =CH), 5.05-4.90 (m; alkenik 2H, =CH_2), 4.01 (t, J ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 2.11-2.01 (m; 2H, CH_2=CH-CH_2), 1.74-1.66 (m; 2H, CH_2), 1.52-1.42 (m; 12H, 6 CH_2).

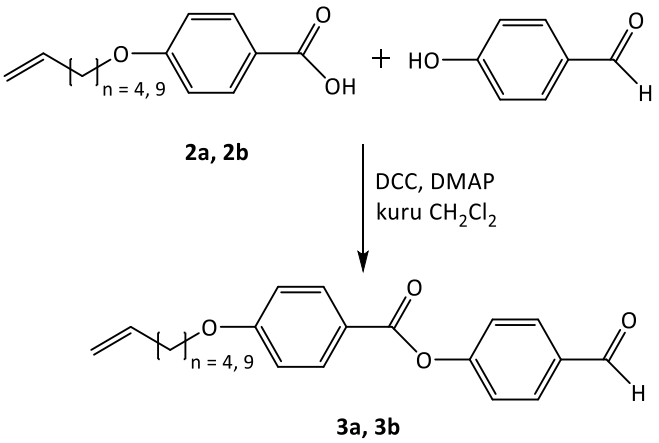


Şekil 5.4 Bileşik 2a'nın ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 5.5 Bileşik 2b'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

5.1.1.3 4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

10 mmol 4-(Alkeniloksi)benzoik asid (2a, 2b)

11 mmol 4-Hidroksibenzaldehid

16.6 mmol DCC

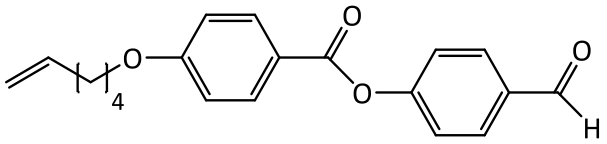
0.88 mmol DMAP

50 ml CH_2Cl_2

4-[4-(alkeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3a, 3b) bileşiklerinin sentezi, Ar atmosferi altında ilgili 4-(alkeniloksi)benzoik asid'in (2a, 2b), CH_2Cl_2'deki çözeltisine 4-hidroksibenzaldehid, DCC ve DMAP ilavesi ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak gerçekleştirilir. Reaksiyon sonucu TLC ($CHCl_3$) ile kontrol edilir. Soğutulan reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH_2Cl_2 ile yıkanır ve çözücüsü vakum altında buharlaştırılır. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, $CHCl_3$) ile saflaştırılır.

Bileşik 3a ve 3b'nin yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi kullanılarak aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.6-5.7).

4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3a) [57] ($C_{20}H_{20}O_4$; 324.37 g/mol)

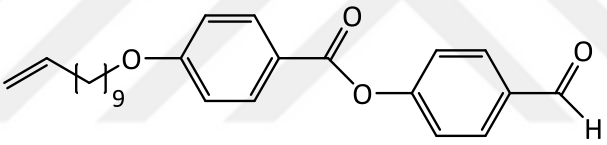


3a

Verim: 2.0 g (% 62), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.03 (s; 1H, CHO), 8.15 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.98 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.41 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.88-5.78 (m; alkenik 1H, =CH), 5.05-4.92 (m; alkenik 2H, $=CH_2$), 4.06 (t, J ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 2.10-2.02 (m, 2H, CH_2=CH-CH_2), 1.89-1.80 (m; 2H, CH_2), 1.54-1.29 (m; 2H, CH_2).

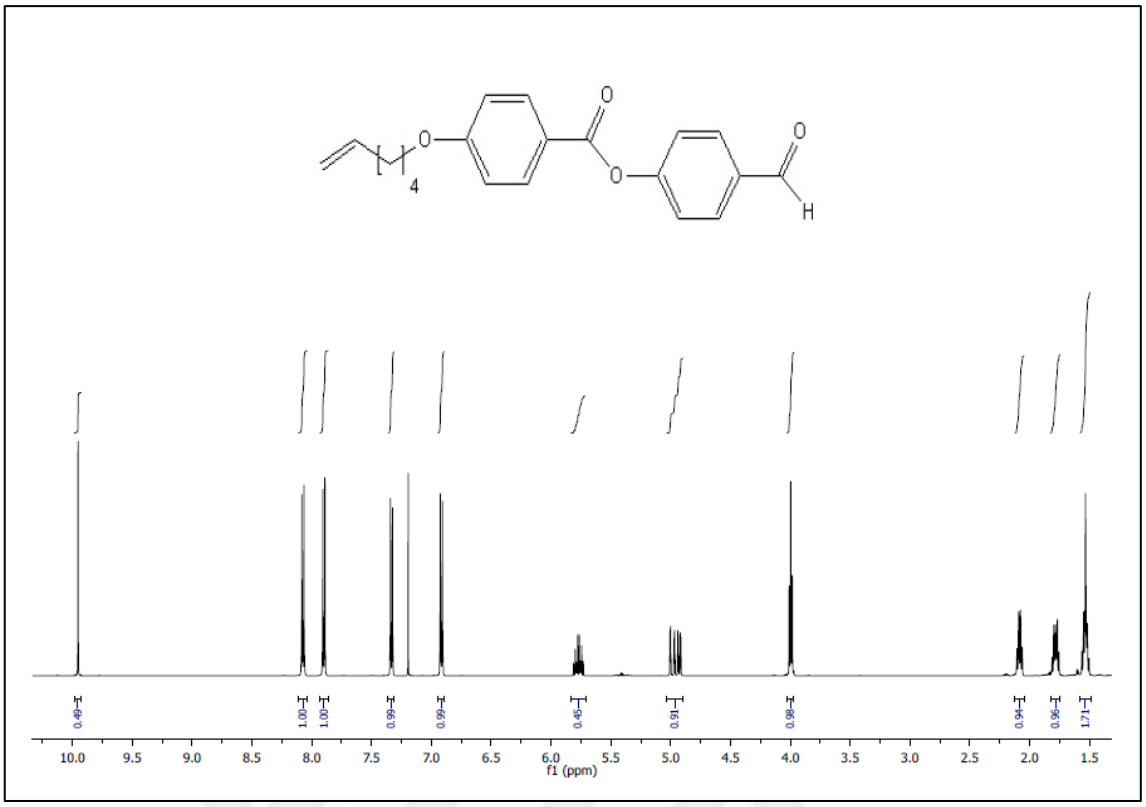
4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3b) [58] ($C_{25}H_{30}O_4$; 394.51 g/mol)



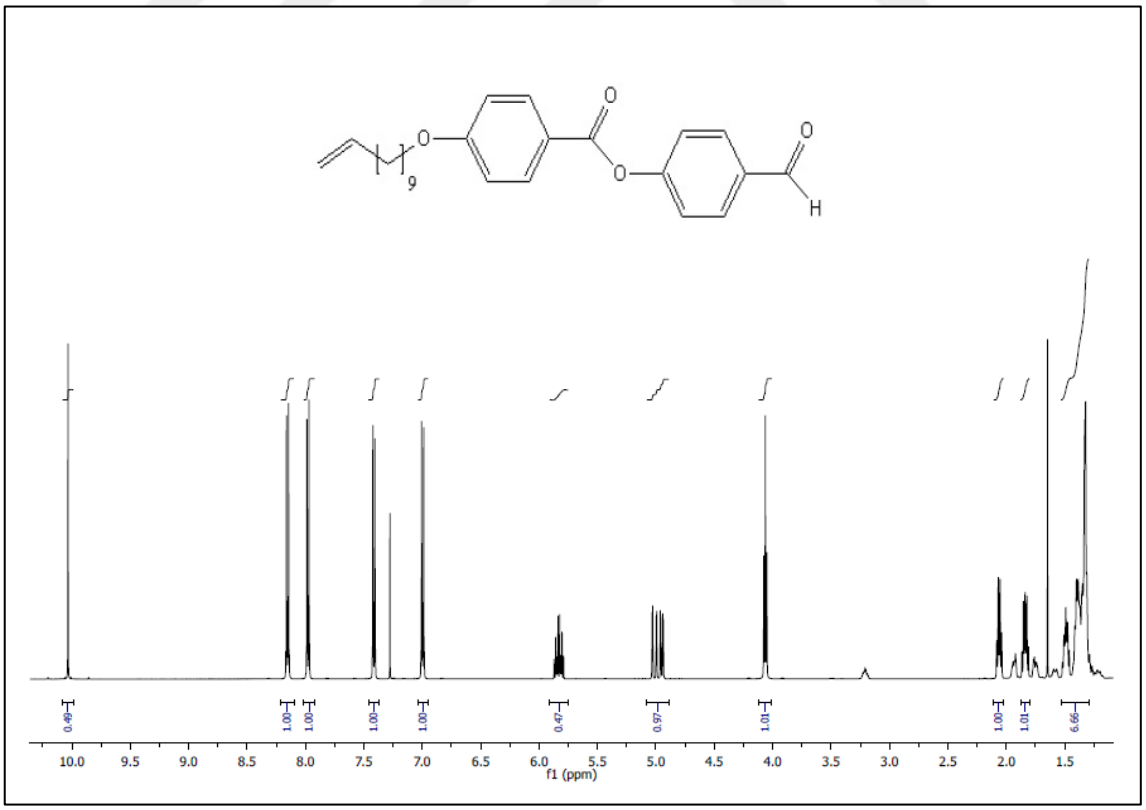
3b

Verim: 3.4 g (% 87), beyaz kristal.

^{1}H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.95 (s; 1H, CHO), 8.07 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.9 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.33 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.82-5.72 (m; alkenik 1H, =CH), 5.02-4.90 (m; alkenik 2H, $=CH_2$), 4.00 (t, J ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH_2), 2.12-2.05 (m; 2H, CH_2=CH-CH_2), 1.83-1.75 (m; 2H, CH_2), 1.58-1.48 (m; 12H, 6 CH_2).

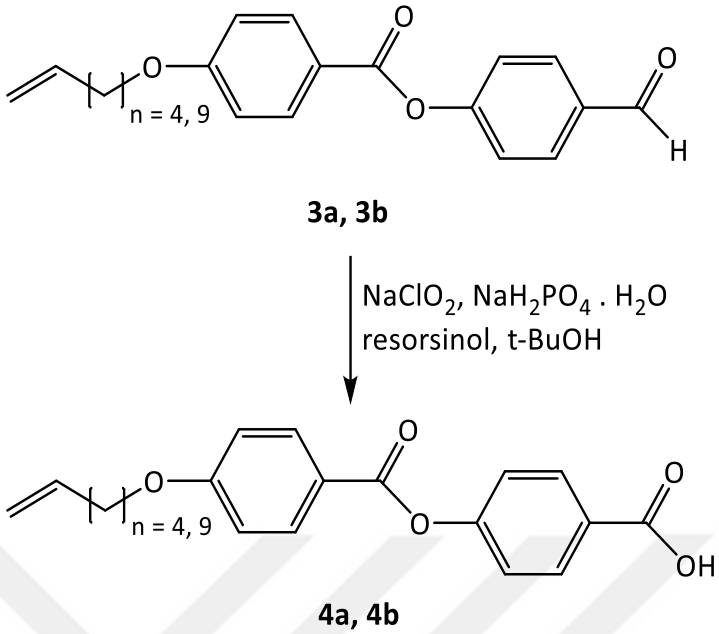


Şekil 5.6 Bileşik 3a'nın ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 5.7 Bileşik 3b'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

5.1.1.4 4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

10 mmol 4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3a, 3b)

12.87 mmol Resorsinol

57.69 mmol Sodyum klorit

29.99 mmol Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat

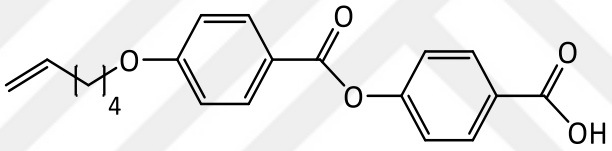
70 ml t-Butanol

55 ml H_2O

4-[4-(alkeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (4a ve 4b) bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmek için, 4-[4-(alkeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3a ve 3b) bileşiği ve resorsinol, t-BuOH'de karıştırılarak çözülür. $NaClO_2$ ve $NaH_2PO_2.H_2O$ reaktiflerinin sudaki çözeltisi hazırlanarak reaksiyon karışımına 15 dakika boyunca damlatılarak eklenir. Açık sarı reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum altında uçurularak kalıntı su ile behere alınır. Çözeltiye damla damla 1 M HCI ilave edilerek pH 3'e ayarlanır, çöken beyaz kalıntı krozeden süzülür, kalıntı su ve hekzan ile yıkanır. Ürün birkaç kez etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik 4a ve 4b'nin bileşiklerinin yapısı ^{1}H–NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemlerinden yararlanılarak karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 5.8-5.11).

4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (4a) [59] ($C_{20}H_{20}O_5$; 340.37 g/mol)



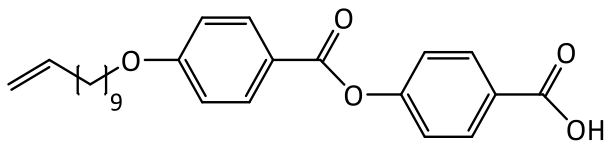
4a

Verim: 3.17 g (% 93), krem kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 8.04 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.99 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.35 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.08 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.85-5.73 (m; alkenik 1H, =CH), 5.04-4.89 (m; alkenik 2H, $=CH_2$), 4.06 (t, J ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 2.10-2.01 (m; 2H, CH_2=CH-CH_2), 1.76-1.65 (m; 2H, CH_2), 1.53-1.43 (m; 2H, CH_2).

^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO): δ (ppm) = 166.70 (s; COOH), 163.80 (s; CO), 163.30, 154.11, 128.48, 120.41 (4s; 4 Ar-C), 138.44 (d; CH_2=CH), 132.09, 130.84, 122.12, 114.70 (4d; 8 Ar-CH), 114.95 (t; CH=CH_2), 67.81 (t; OCH_2), 32.75, 27.90, 24.59 (3t; 3 CH_2).

4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (4b) [58] ($C_{25}H_{30}O_5$; 410.50 g/mol)

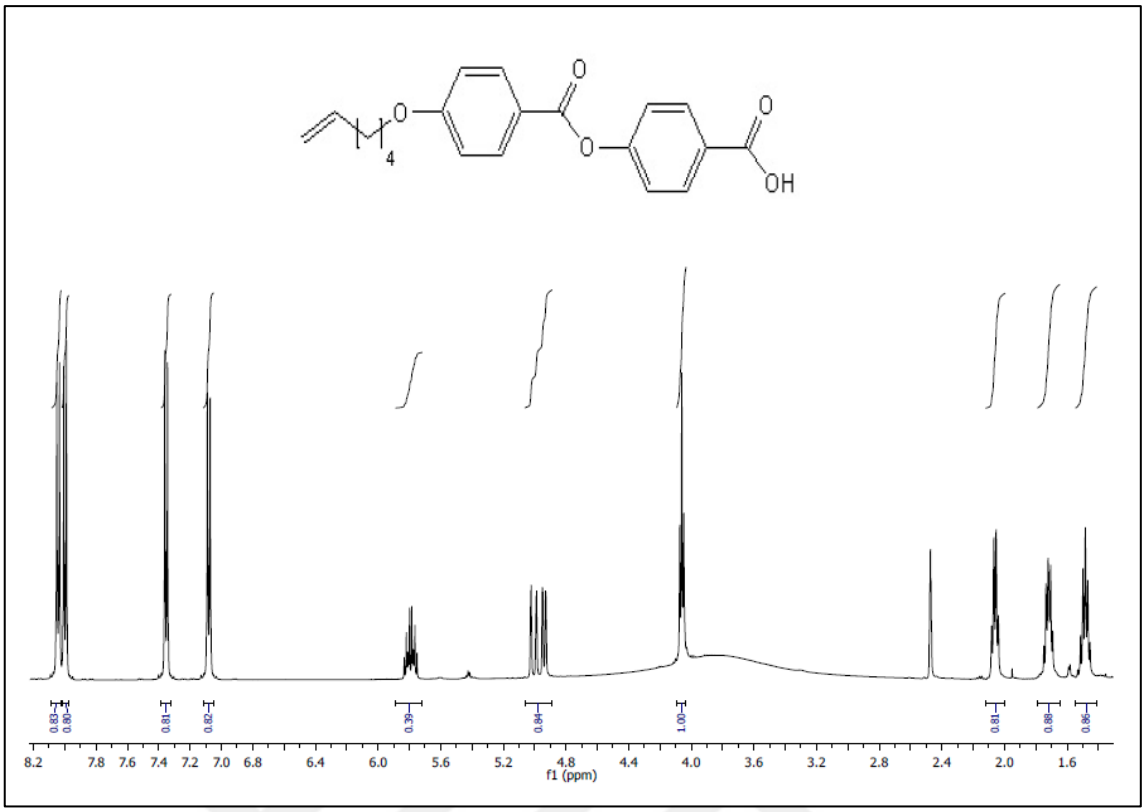


4b

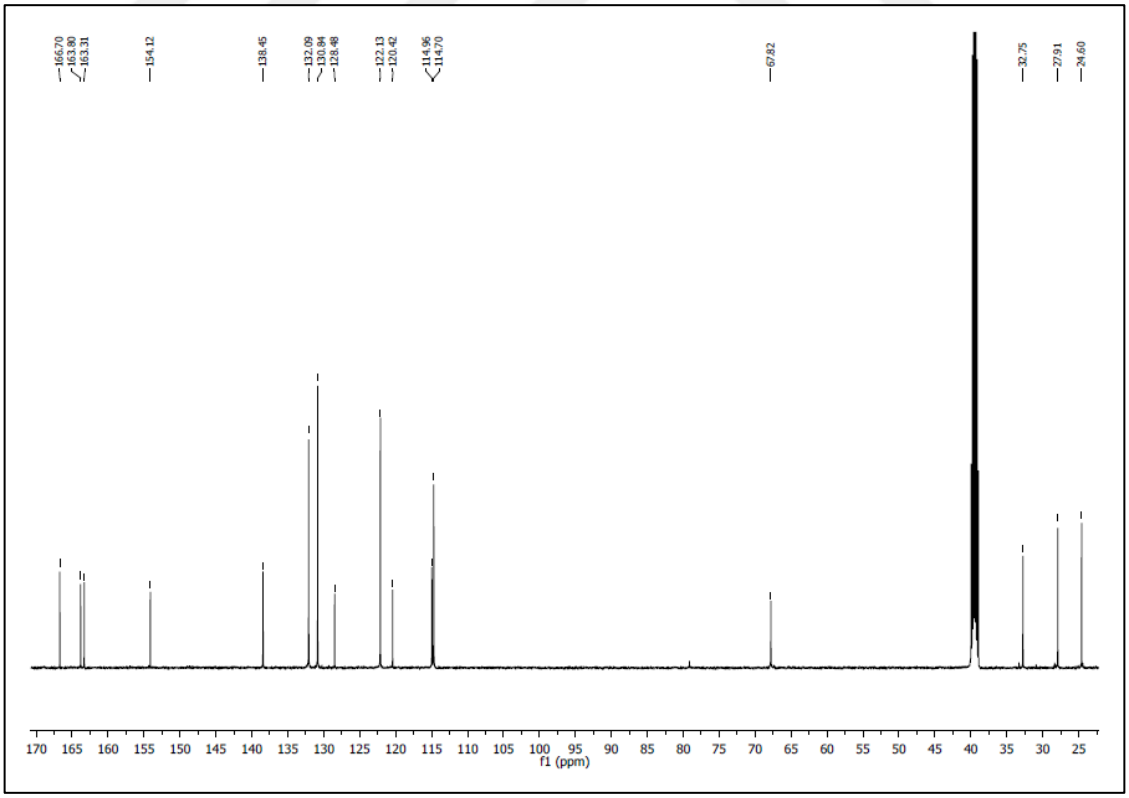
Verim: 2.87 g (% 70), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 8.07 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.03 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.39 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.11 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.83-5.73 (m; alkenik 1H, =CH), 5.02-4.90 (m; alkenik 2H, $=CH_2$), 4.07 (t, J ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 2.05-1.95 (m; 2H, CH_2=CH-CH_2), 1.78-1.68 (m; 2H, CH_2), 1.46-1.21 (m; 12H, 6 CH_2).

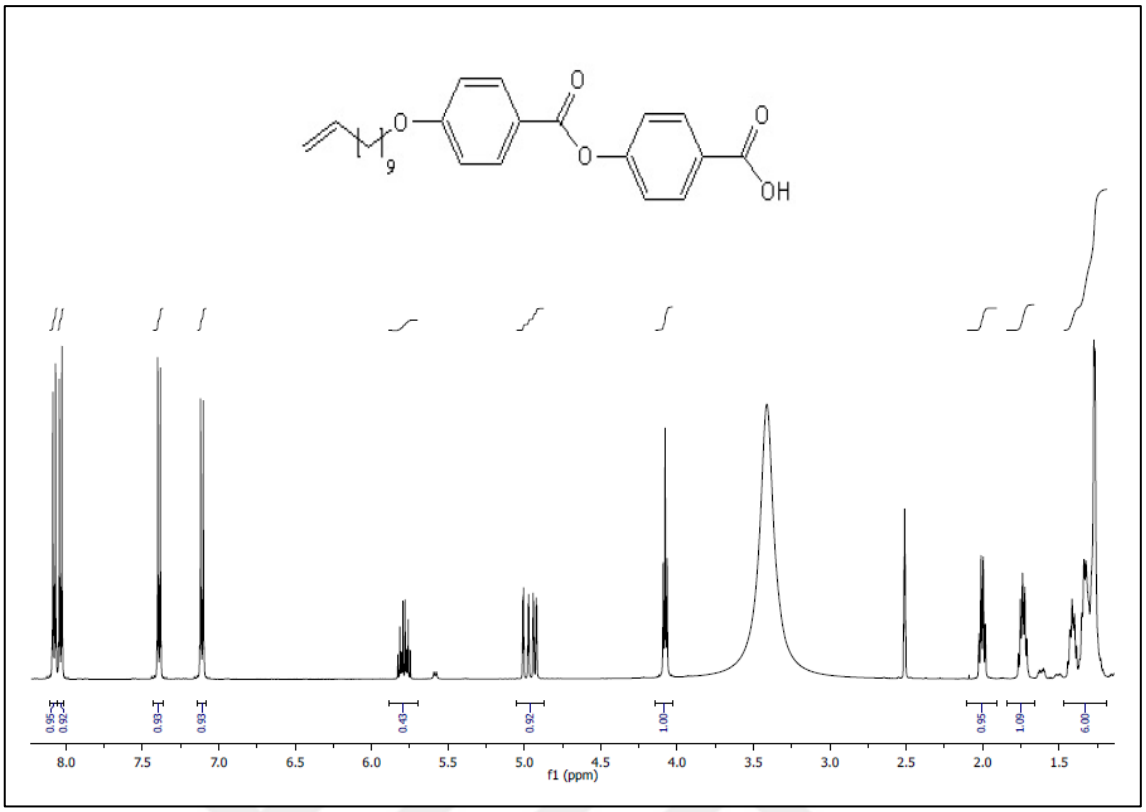
^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO): δ (ppm) = 166.62 (s; COOH), 163.80 (s; CO), 163.33, 154.16, 128.29, 120.35 (4s; 4 Ar-C), 138.79 (d; CH_2=CH), 132.10, 130.86, 122.17, 114.68 (4d; 8 Ar-CH), 114.59 (t; CH=CH_2), 67.98 (t; OCH_2), 33.14, 28.90, 28.75, 28.67, 28.46, 28.42, 28.23, 25.36 (8t; 8 CH_2).



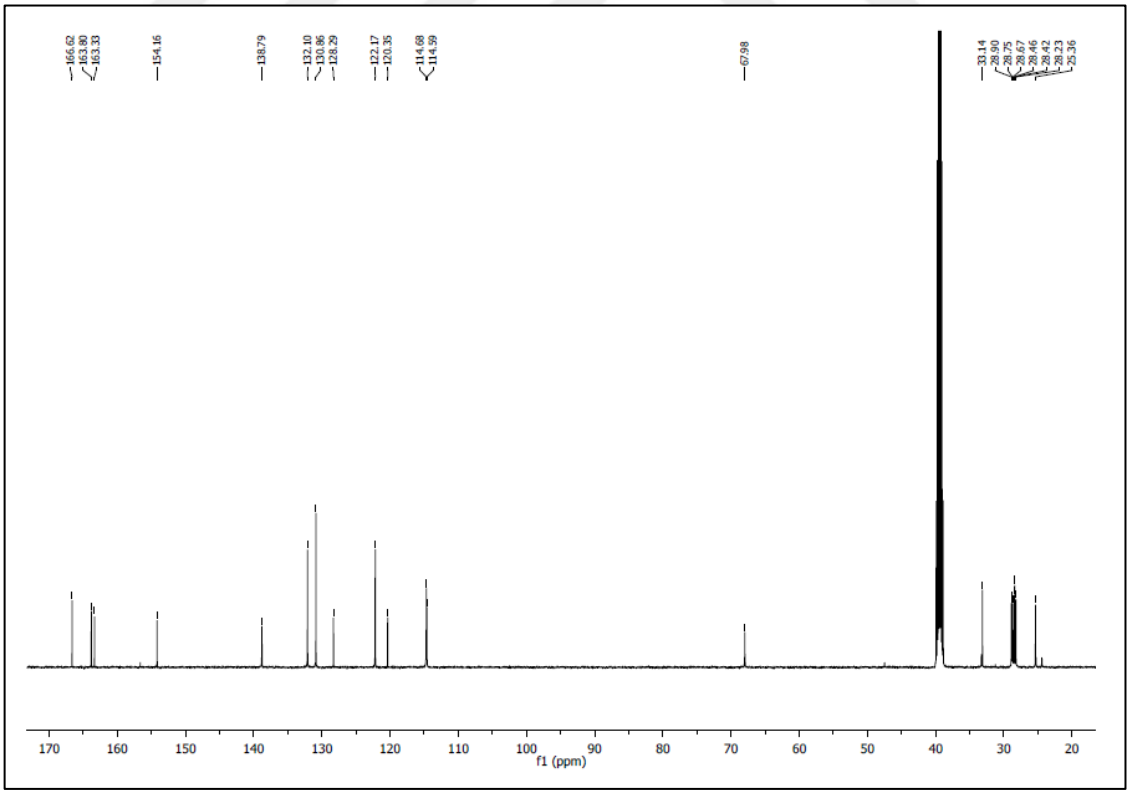
Şekil 5.8 Bileşik 4a'nın ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 5.9 Bileşik 4a'nın ^{13}C-NMR spektrumu.

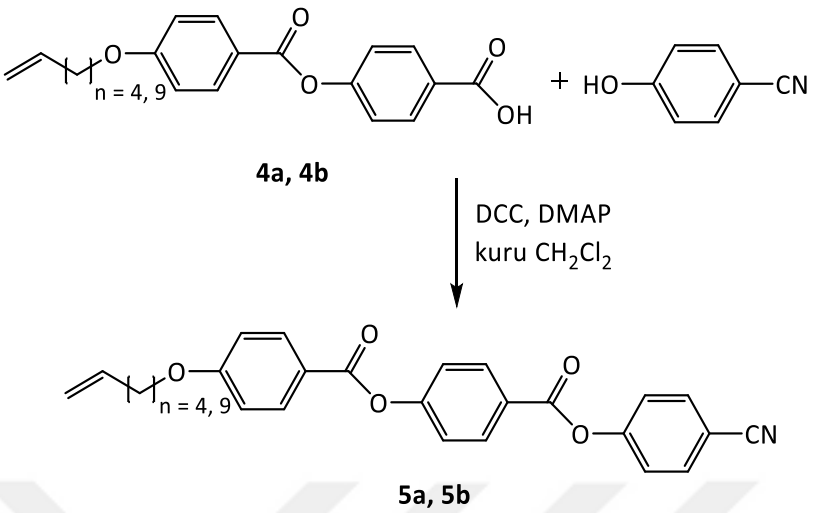


Şekil 5.10 Bileşik 4b'nin ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 5.11 Bileşik 4b'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

5.1.1.5 4-Siyanofenil 4-[4-alkeniloksi)benzoiloksi]benzoat Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

10 mmol 4-(Alkeniloksi)benzoik asid (4a, 4b)

11 mmol 4-Siyanofenol

16.6 mmol DCC

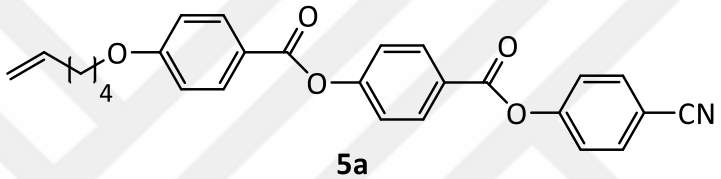
0.88 mmol DMAP

50 ml CH_2Cl_2

4-Siyanofenil 4-[4-Alkeniloksi)benzoiloksi]benzoat (5a ve 5b) bileşikleri, ilgili 4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid'in (4a ve 4b), diklorometandaki çözeltisine 4-siyanofenol, DCC ve DMAP ilavesi ile oluşan reaksiyon karışımının Ar atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılması sonucu sentezlenir. Reaksiyon TLC ($CHCl_3$) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülerek, diklorometan ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, $CHCl_3$) yardımıyla saflaştırılır.

Bileşik 5a ve 5b'nin yapısı ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemlerinden yararlanılarak karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 5.12-5.15).

4-((4-Siyanofenoksi)karbonil)fenil 4-(hek-5-en-1-iloksi)benzoat (5a)
($C_{27}H_{23}O_5N$; 441.48 g/mol)



5a

Verim: 2.56 g (% 58), beyaz kristal.

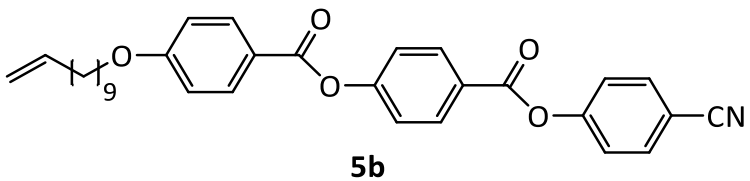
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.33 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.22 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.82 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.46 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.45 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.06 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.96-5.85 (m; alkenik 1H, =CH), 5.17-5.03 (m; alkenik 2H, $=CH_2$), 4.13 (t, J ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH_2), 2.26-2.18 (m; 2H, CH_2=CH-CH_2), 1.97-1.88 (m; 2H, CH_2), 1.73-1.62 (m; 2H, CH_2).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.31, 163.89 (2s; 2 CO), 163.69, 155.87, 154.24, 125.98, 120.89, 109.95 (6s; 6 Ar-C), 133.83, 132.51, 132.02, 123.00, 122.39, 114.50 (6d; 12 Ar-CH), 138.39 (d; CH_2=CH), 115.00 (t; CH=CH_2), 118.33 (s; C≡N), 68.22, (t; OCH_2), 33.42, 28.55, 25.28 (3t; 3 CH_2).

Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C, 73.46; H, 5.25; N, 3.17; Bulunan (%): C, 73.25; H, 5.31; N, 3.15.

4-((4-Siyanofenoksi)karbonil)fenil 4-(undek-10-en-1-iloksi)benzoat (5b)

($C_{32}H_{33}O_5N$; 511.61 g/mol)



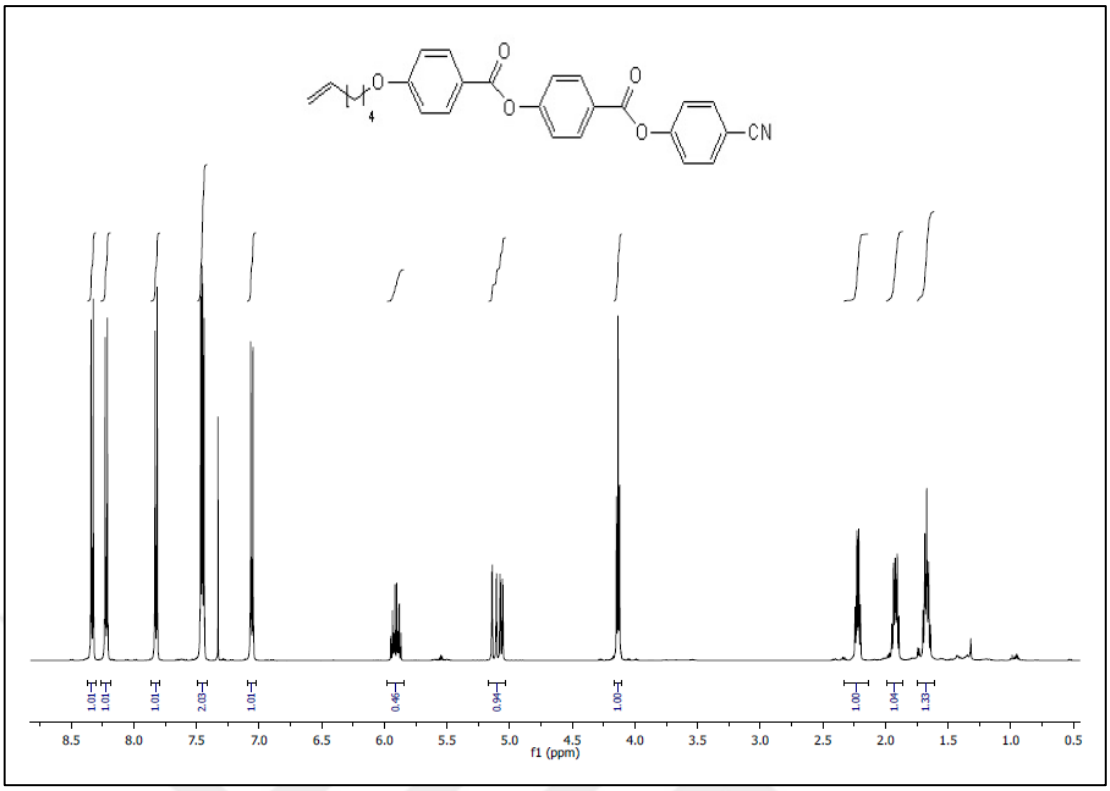
5b

Verim: 3.4 g (% 67), beyaz kristal.

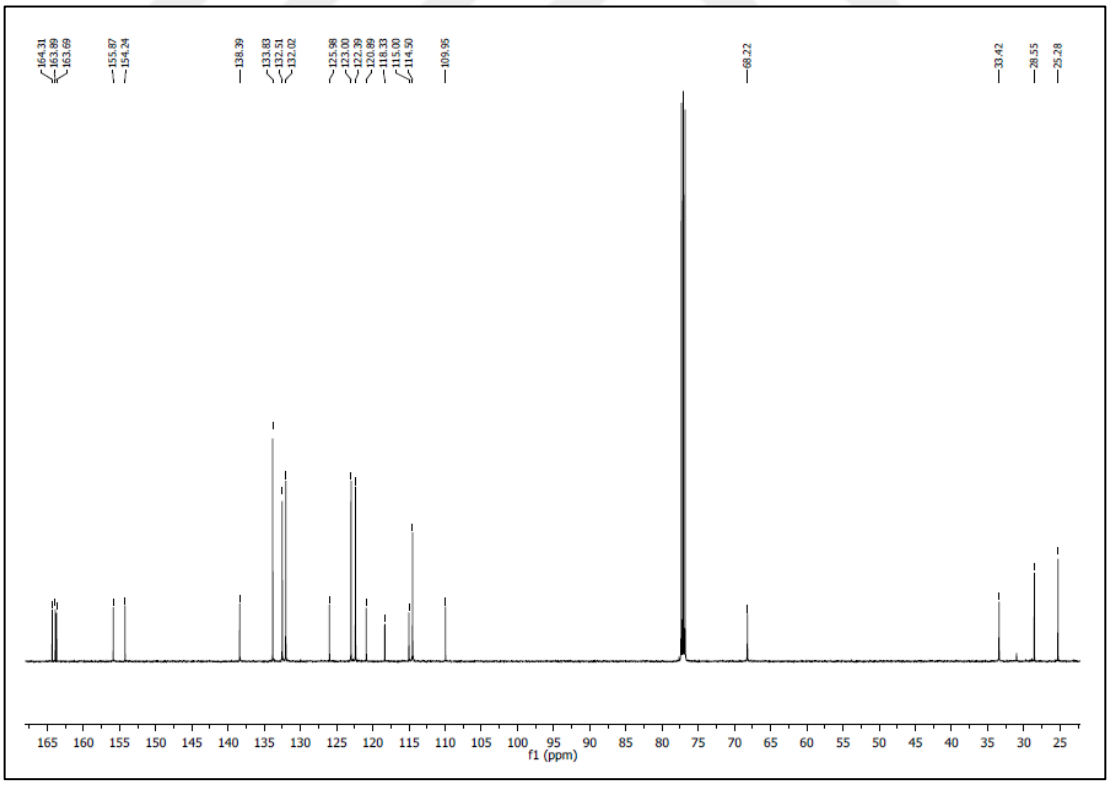
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.33 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.22 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.82 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.46 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.44 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.06 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.94-5.83 (m; alkenik 1H, =CH), 5.10-4.98 (m; alkenik 2H, $=CH_2$), 4.12 (t, J ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 2.15-2.07 (m; 2H, CH_2=CH-CH_2), 1.94-1.84 (m; 2H, CH_2), 1.60-1.32 (m; 12H, 6 CH_2).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.32, 163.95 (2s; 2 CO), 163.69, 155.87, 154.23, 125.98, 120.83, 109.95 (6s; 6 Ar-C), 133.83, 132.50, 132.02, 123.00, 122.39, 114.50 (6d; 12 Ar-CH), 139.25 (d; CH_2=CH), 114.22 (t; CH=CH_2), 118.33 (s; C≡N), 68.45, (t; OCH_2), 33.86, 29.54, 29.46, 29.39, 29.16, 29.12, 28.97, 26.02 (8t; 8 CH_2).

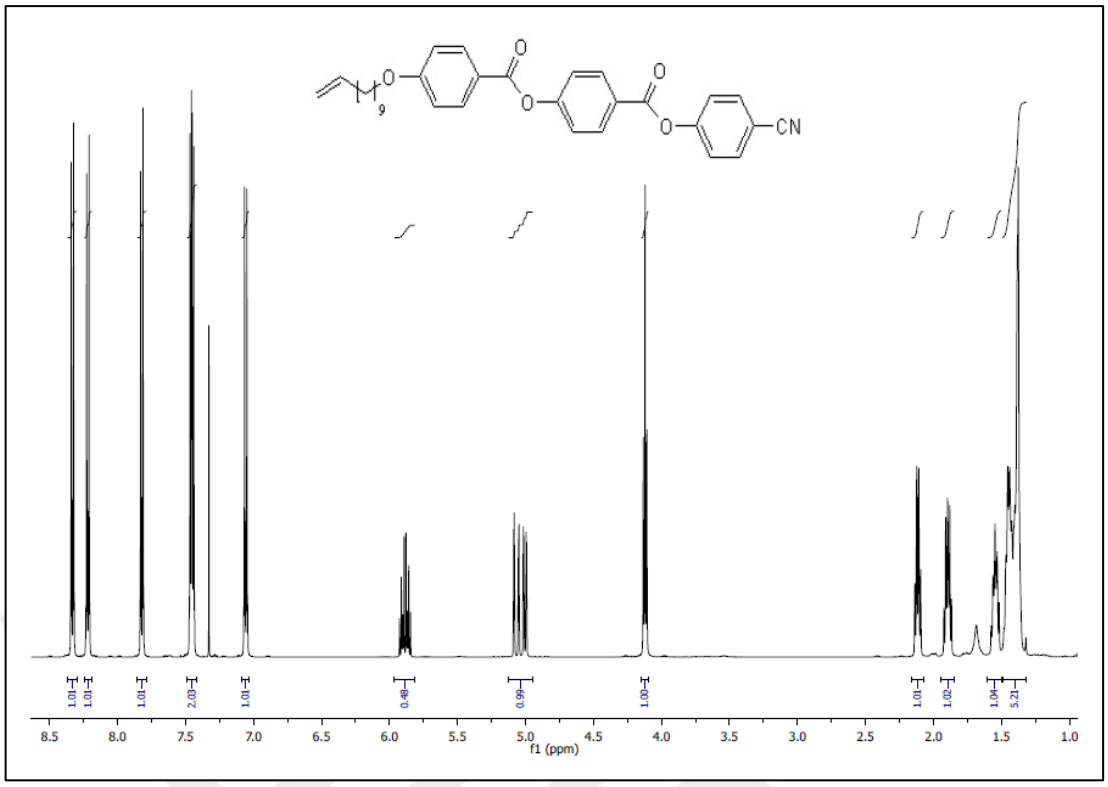
Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C, 75.12; H, 6.50; N, 2.74; Bulunan (%): C, 75.17; H, 6.72; N, 2.84.



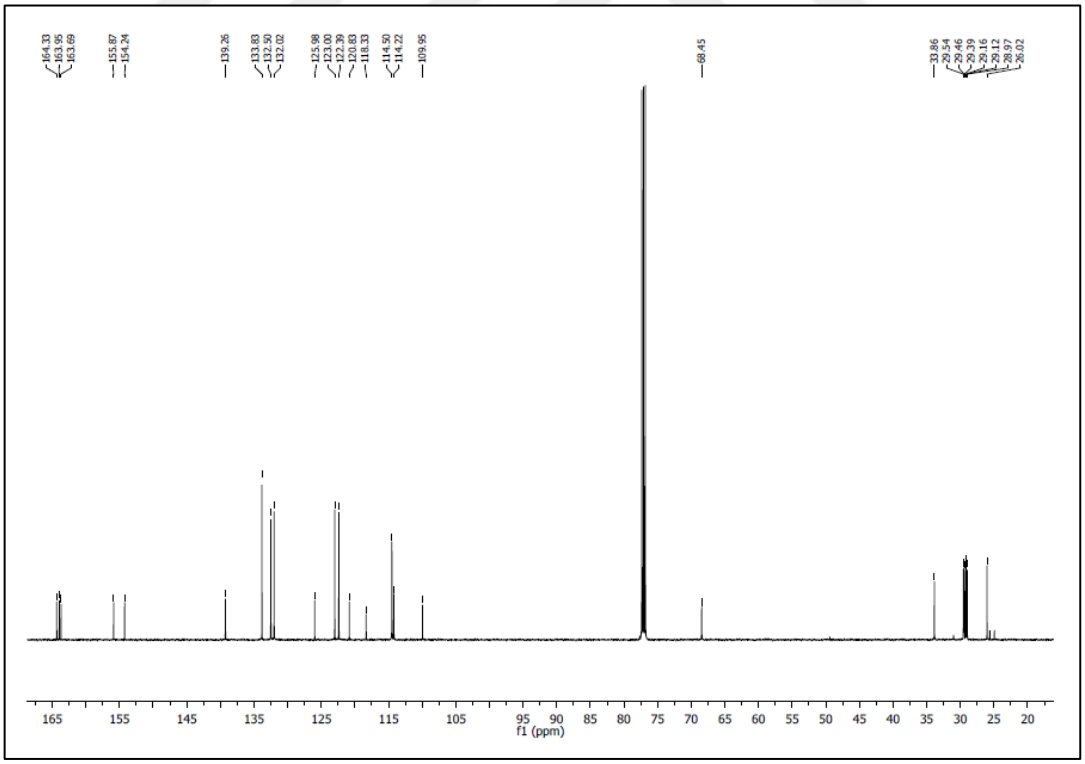
Şekil 5.12 Bileşik 5a'nın ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 5.13 Bileşik 5a'nın ^{13}C-NMR spektrumu.

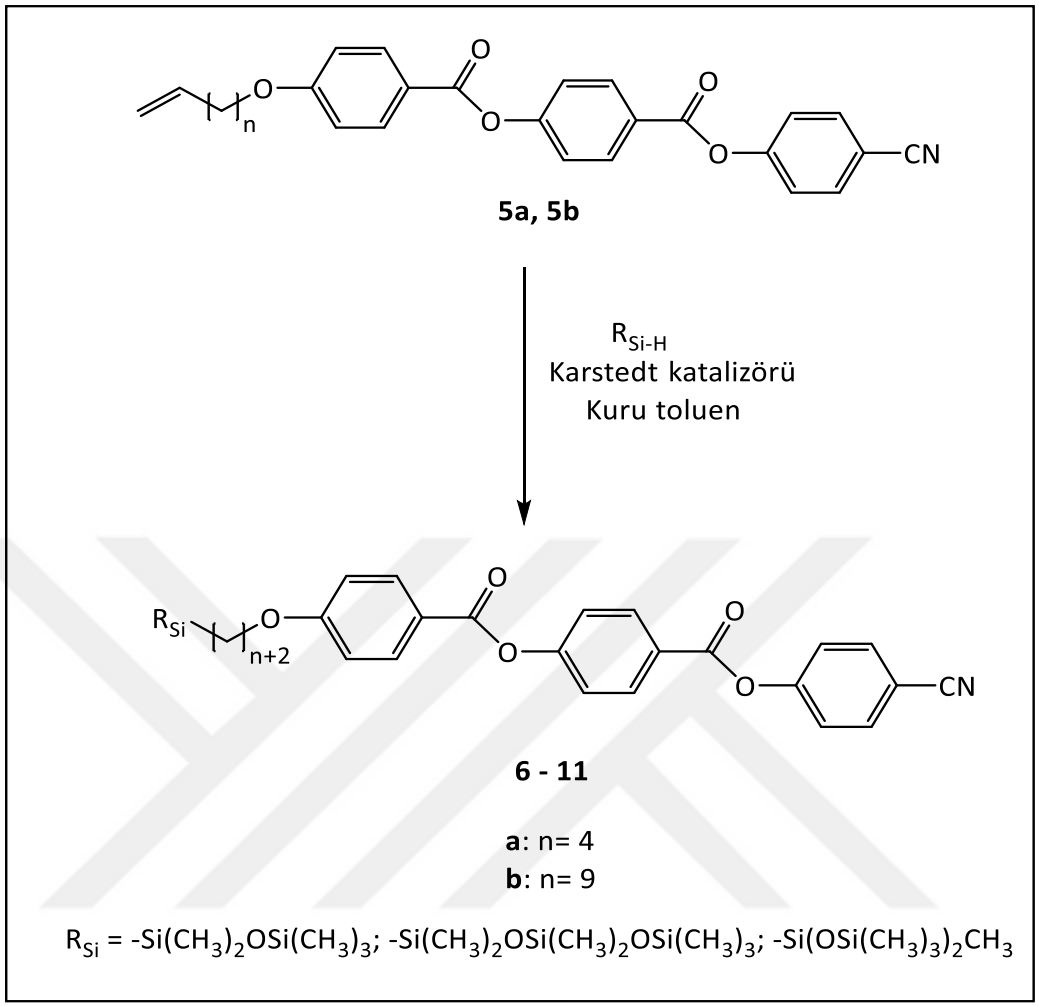


Şekil 5.14 Bileşik 5b'nin ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 5.15 Bileşik 5b'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

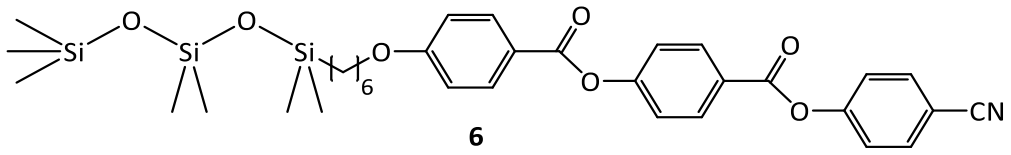
5.1.2 Siloksan Zincirine Sahip Siyano Sübstitüe Kalamitik Esterlerin Sentezi



Şekil 5.16 Siloksan zincirine sahip siyano sübstitüe kalamitik esterlerin sentez şeması.

Siloksan ünitesi içeren siyano sübstitüe kalamitik esterlerin (6-11) sentezi için, alkenik uç zincire sahip Bileşik 5a veya 5b, kuru toluen içerisinde çözülür. Reaksiyon karışımına uygun siloksan bileşiği ve Karstedt katalizörü (ksilende çözülmüş platin-diviniltetrametil-siloksan kompleksi) eklenerek Ar atmosferi altında oda sıcaklığında 3 gün karıştırılır. Reaksiyon TLC (H/EA: 2/1) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülerek etilasetat ile yıkanır. Çözücü uçurulur ve ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel-60, H/EA: 2/1) ile saflaştırılır. Elde edilen bileşikler (6-11), ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 5.17-5.30).

5.1.2.1 4-((4-Siyanofenoksi)karbonil)fenil 4-((6-(1,1,3,3,5,5,5 heptametiltrisiloksan-1-il) hekz-1-iloksi)benzoat (6) ($C_{34}H_{45}O_7NSi_3$; 618.62 g/mol)



6

Reaktifler:

1.5 mmol Bileşik 5a

3.5 mmol 1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan

18 ml Toluen

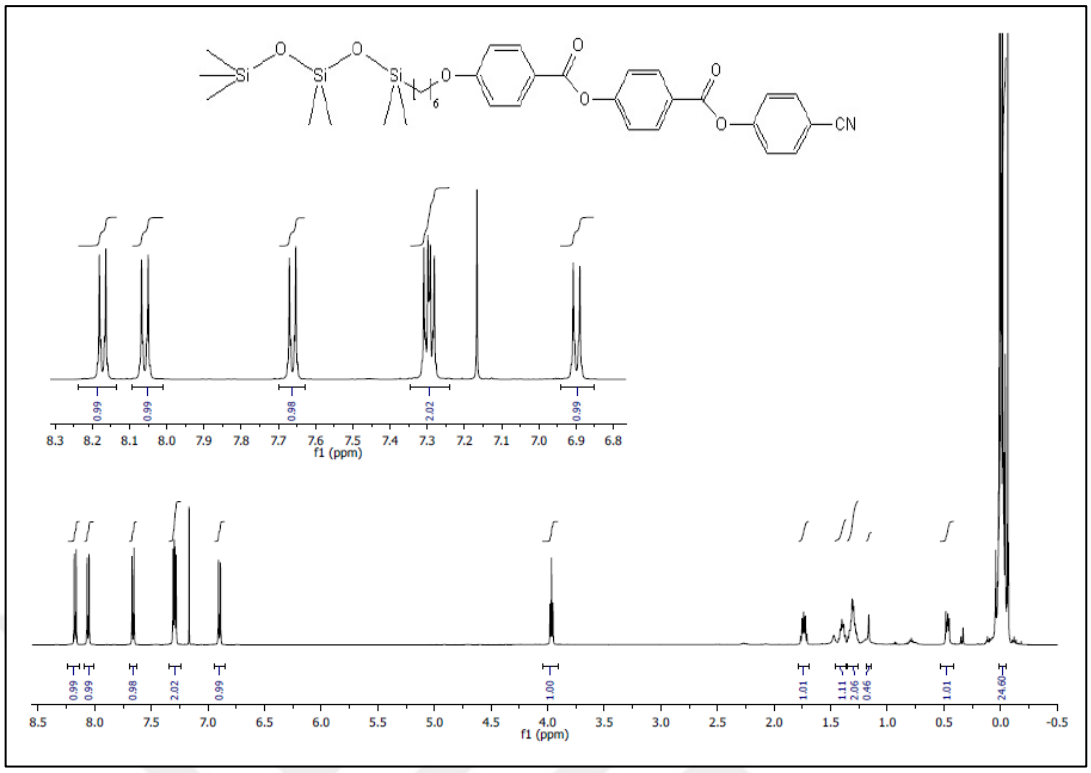
6 damla (0.15ml) Karstedt katalizörü

Verim: 0.68 g (% 68), krem kristal.

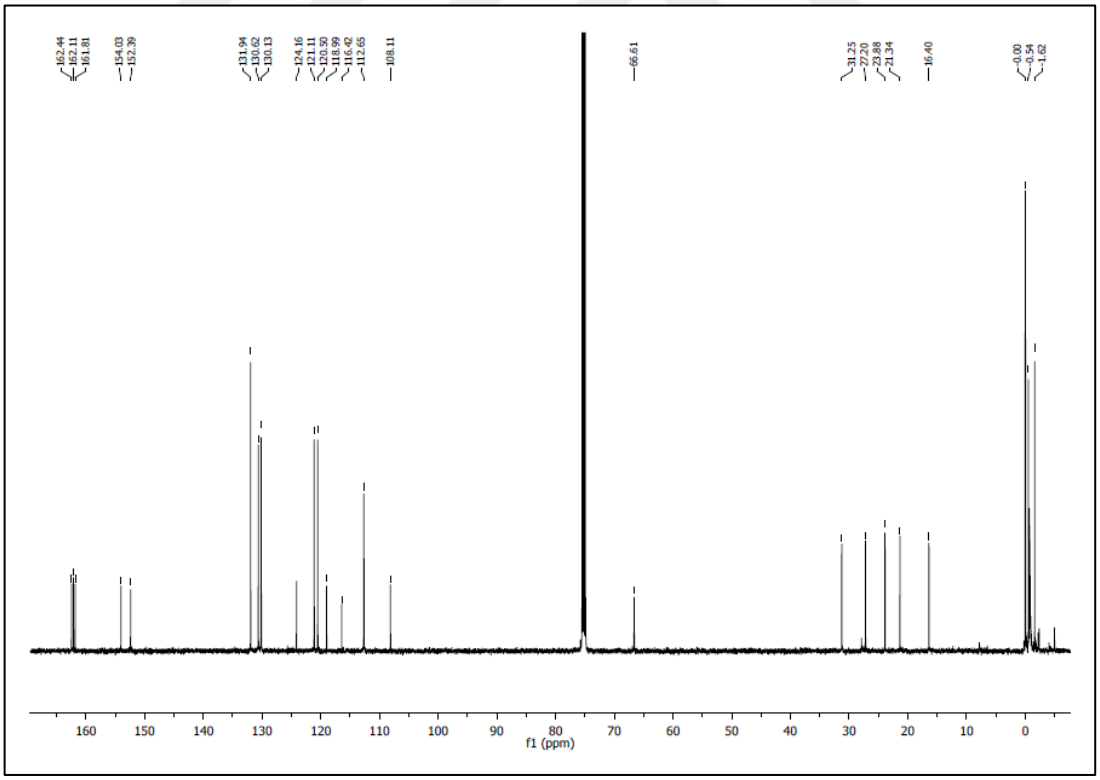
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.17 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.06 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.66 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.29 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.97 (t, J ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 1.77-1.69 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.43-1.37 (m; 2H, CH_2), 1.35-1.25 (m; 4H, 2 CH_2), 0.46 (t, J ≈ 7.9 Hz; 2H, $SiCH_2$), 0.00 (s; 9H, Si-$(CH_3)_3$), -0.02 (s; 6H, Si-$(CH_3)_2$), -0.06 (s; 6H, Si-$(CH_3)_2$).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 162.44, 162.11 (2s; 2 CO), 161.81, 154.03, 152.39, 124.16, 118.99, 108.11 (6s; 6 Ar-C), 131.94, 130.62, 130.13, 121.11, 120.50, 112.65 (6d; 12 Ar-CH), 116.42 (s; C≡N), 66.61 (t; OCH_2), 31.25, 27.20, 23.88, 21.34 (4t; 4 CH_2), 16.40 (t; $SiCH_2$), 0.00, -0.54, -1.62 (3q; 7 CH_3).

Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C, 66.01; H, 7.33; N, 2.26; Bulunan (%): C, 65.85; H, 7.53; N, 1.97.

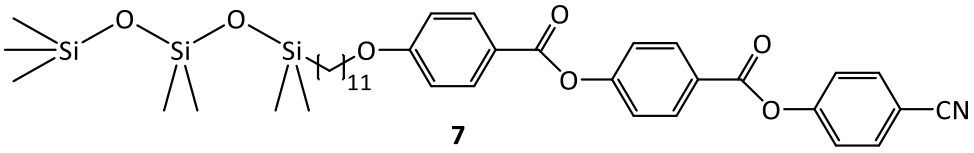


Şekil 5.17 Bileşik 6'nın ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 5.18 Bileşik 6'nın ^{13}C-NMR spektrumu.

5.1.2.2 4-((4-Siyanofenoksi)karbonil)fenil 4-((11-(1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan-1-il)undek-1-iloksi)benzoat (7) ($C_{39}H_{55}O_7NSi_3$; 734.11 g/mol)



7

Reaktifler:

1.5 mmol Bileşik 5b

3.5 mmol 1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan

18 ml Toluen

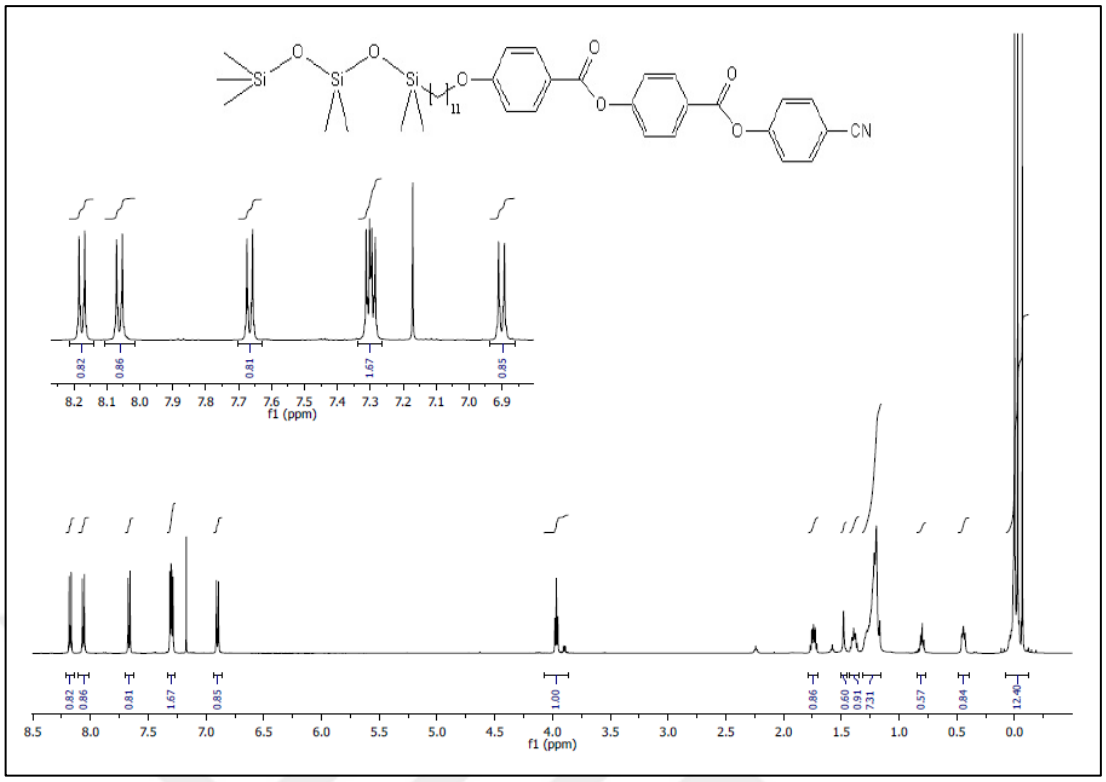
6 damla (0.15 ml) Karstedt katalizörü

Verim: 0.44 g (% 40), beyaz kristal.

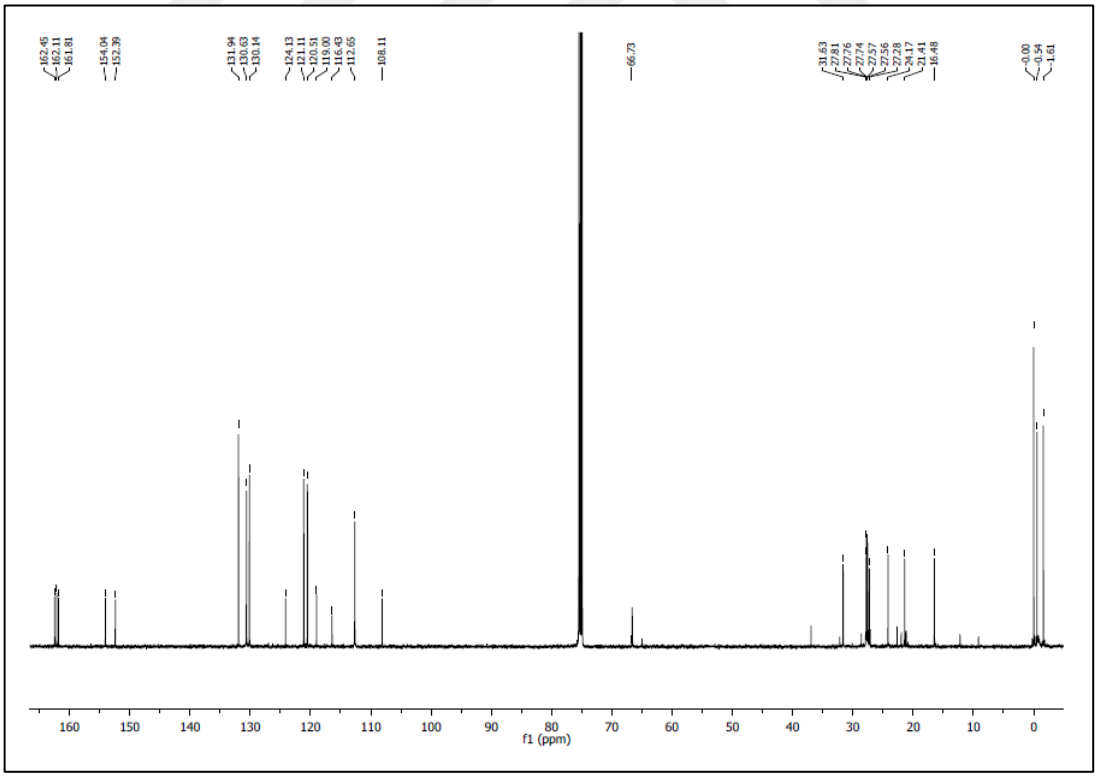
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.17 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.06 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.66 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.29 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.28 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.96 (t, J ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 1.79-1.69 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.43-1.35 (m; 2H, CH_2), 1.32-1.14 (m; 14H, 7 CH_2), 0.44 (t, J ≈ 7.7 Hz; 2H, $SiCH_2$), 0.00 (s; 9H, Si-$(CH_3)_3$), -0.02 (s; 6H, Si-$(CH_3)_2$), -0.06 (s; 6H, Si-$(CH_3)_2$).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 162.45, 162.11 (2s; 2 CO), 161.81, 154.04, 152.39, 124.13, 119.00, 108.11 (6s; 6 Ar-C), 131.94, 130.63, 130.14, 121.11, 120.51, 112.65 (6d; 12 Ar-CH), 116.43 (s; C≡N), 66.73, (t; OCH_2), 31.63, 27.81, 27.76, 27.74, 27.57, 27.56, 27.28, 24.17, 21.41 (9t; 9CH_2), 16.48 (t; $SiCH_2$), 0.00, -0.54, -1.61 (3q; 7 CH_3).

Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C, 63.81; H, 7.55; N, 1.91; Bulunan (%): C, 63.85; H, 7.83; N, 1.86.

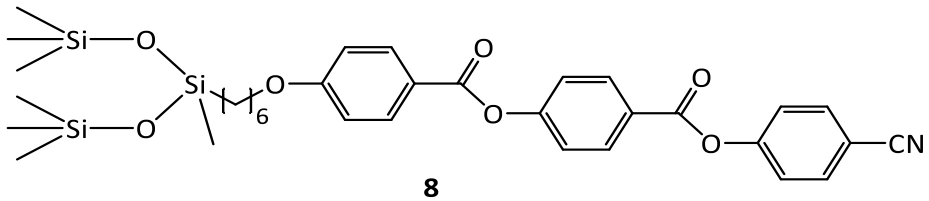


Şekil 5.19 Bileşik 7'nin ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 5.20 Bileşik 7'nin 13C-NMR spektrumu.

5.1.2.3 4-((4-Siyanofenoksi)karbonil)fenil 4-((6-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan -3-il)hekz-1-iloksi)benzoat (8) ($C_{34}H_{45}O_7NSi_3$; 618.62 g/mol)



8

Reaktifler:

1.5 mmol Bileşik 5a

3.5 mmol 1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan

18 ml Toluen

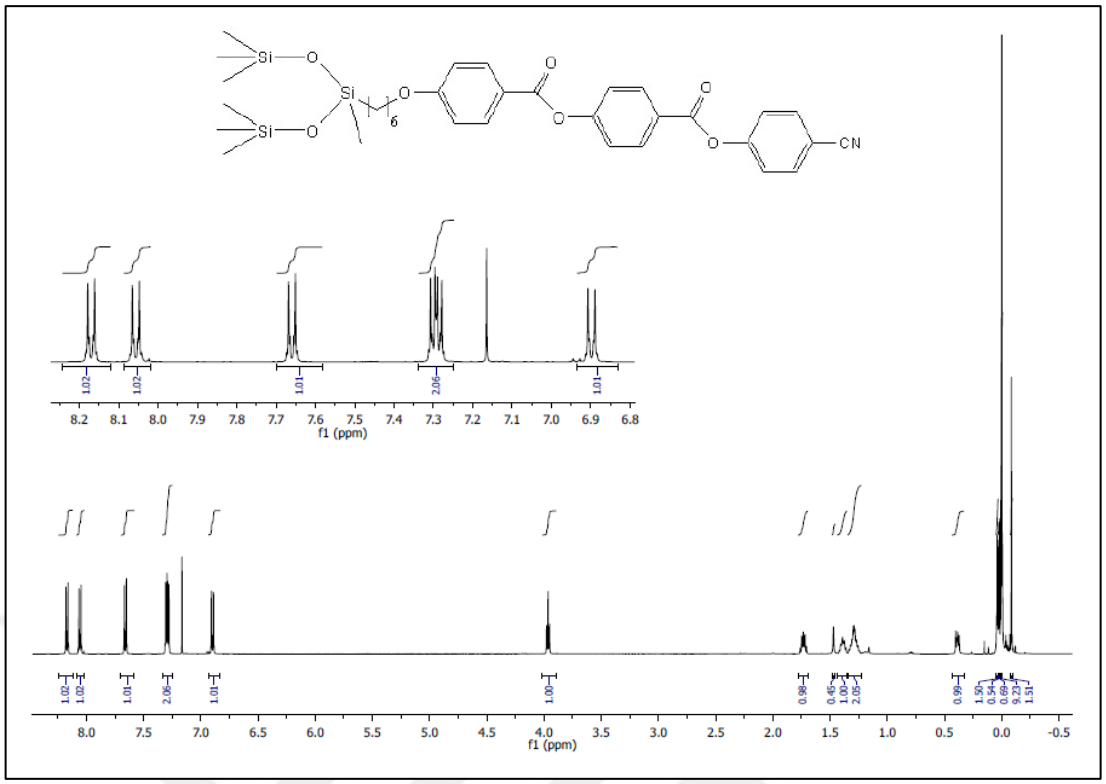
6 damla (0.15ml) Karstedt katalizörü

Verim: 0.65 g (% 65), beyaz kristal.

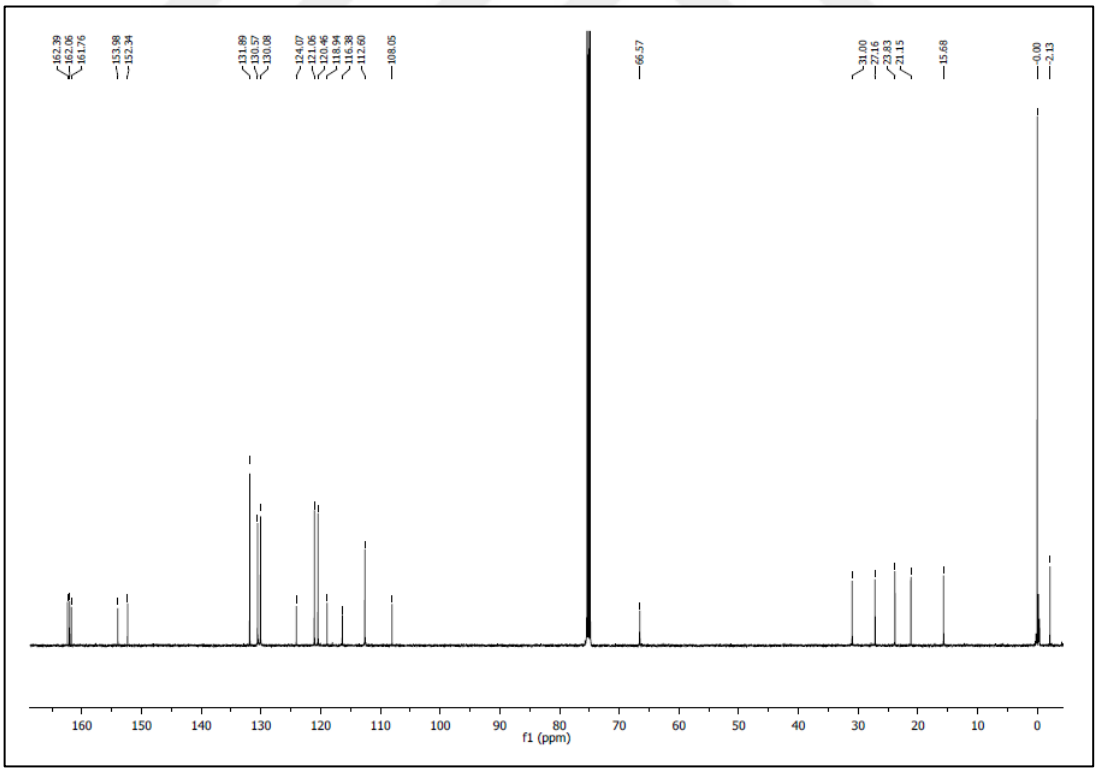
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.17 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.05 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.66 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.29 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.28 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.96 (t, J ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 1.77-1.69 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.43-1.36 (m; 2H, CH_2), 1.34-1.23 (m; 4H, 2 CH_2), 0.38 (t, J ≈ 7.9 Hz; 2H, $SiCH_2$), 0.00 (s; 18H, 2 Si-$(CH_3)_3$), -0.08 (s; 3H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 162.39, 162.06 (2s; 2 CO), 161.76, 153.98, 152.34, 124.07, 118.94, 108.05 (6s; 6 Ar-C), 131.89, 130.57, 130.08, 121.06, 120.46, 112.60 (6d; 12 Ar-CH), 116.38 (s; C≡N), 66.57, (t; OCH_2), 31.00, 27.16, 23.83, 21.15 (4t; 4CH_2), 15.68 (t; $SiCH_2$), 0.00, -2,13 (2q; 7 CH_3).

Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C, 66.01; H, 7.33; N, 2.26; Bulunan (%): C, 65.95; H, 7.07; N, 1.99.

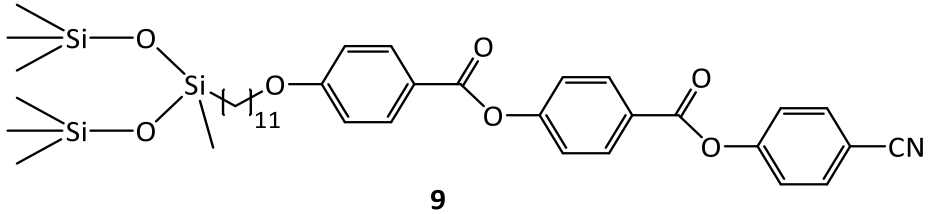


Şekil 5.21 Bileşik 8'in ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 5.22 Bileşik 8'in ^{13}C-NMR spektrumu.

5.1.2.4 4-((4-Siyanofenoksi)karbonil)fenil 4-((11-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan-3-il)undek-1-iloksi)benzoat (9) ($C_{39}H_{55}O_7NSi_3$; 734.11 g/mol)



9

Reaktifler:

1.5 mmol Bileşik 5b

3.5 mmol 1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan

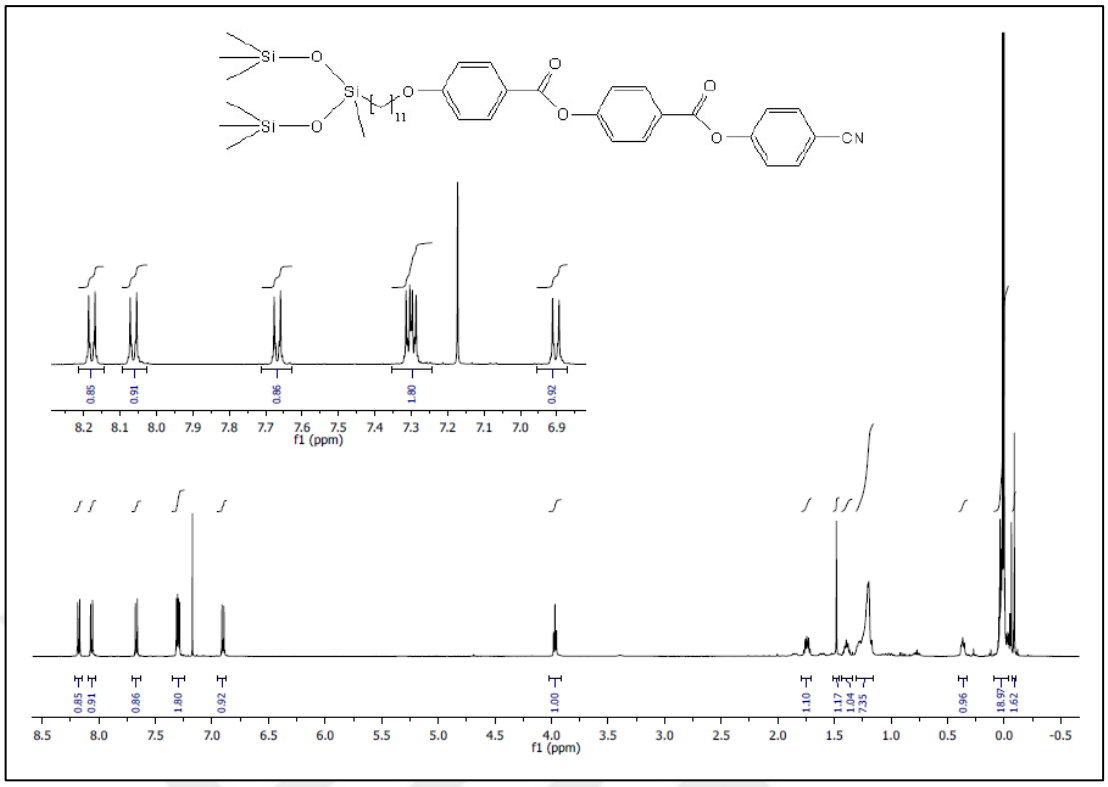
18 ml Toluen

6 damla (0.15ml) Karstedt katalizörü

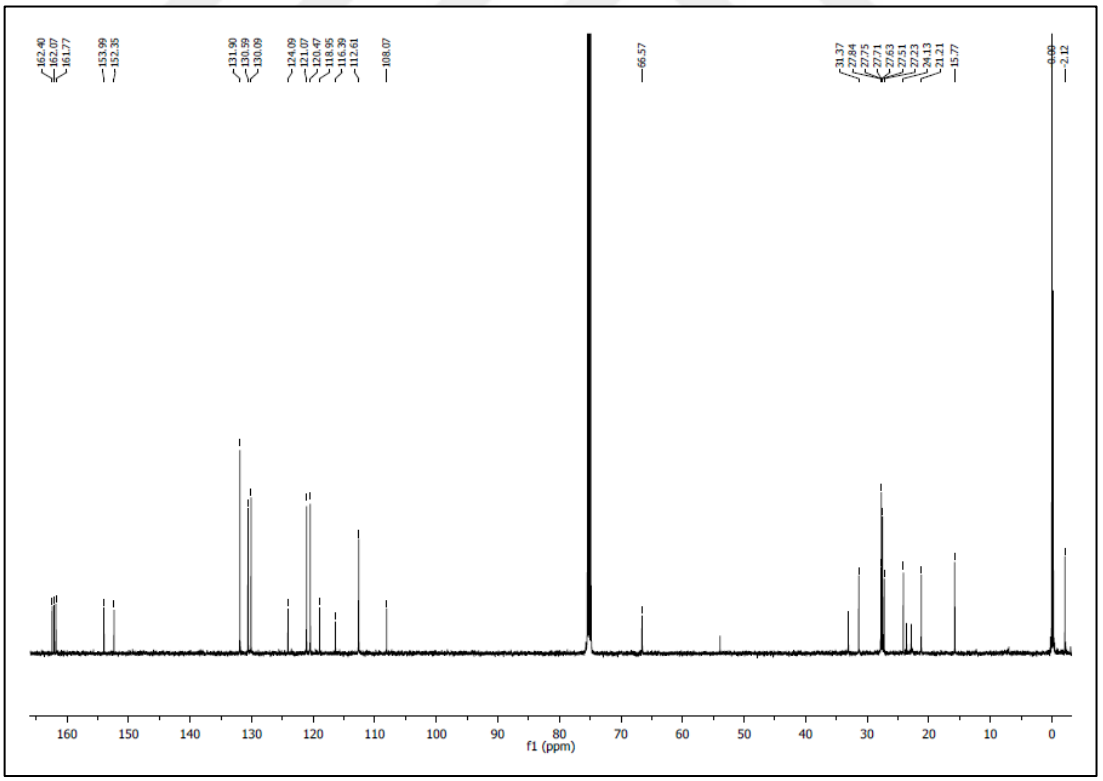
Verim: 0.57 g (% 52), krem kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.18 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.06 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.67 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.29 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.97 (t, J ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 1.78-1.71 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.42-1.34 (m; 2H, CH_2), 1.30-1.16 (m; 14H, 7 CH_2), 0.37 (t, J ≈ 7.6 Hz; 2H, $SiCH_2$), 0.00 (s; 18H, 2 Si-$(CH_3)_3$), -0.08 (s; 3H, Si-CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 162.40, 162.07 (2s; 2 CO), 161.77, 153.99, 152.35, 124.09, 118.95, 108.07 (6s; 6 Ar-C), 131.90, 130.59, 130.09, 121.07, 120.47, 112.61 (6d; 12 Ar-CH), 116.39 (s; C≡N), 66.57, (t; OCH_2), 31.37, 27.84, 27.75, 27.71, 27.63, 27.51, 27.23, 24.13, 21.21 (9t; 9 CH_2), 15.77 (t; $SiCH_2$), 0.00, -2.12 (2q; 7 CH_3).

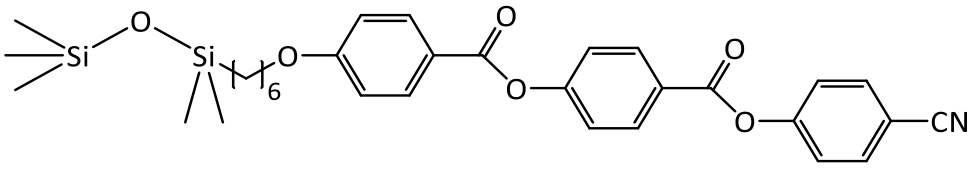


Şekil 5.23 Bileşik 9'un ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 5.24 Bileşik 9'un ^{13}C-NMR spektrumu.

5.1.2.5 4-((4-Siyanofenoksi)karbonil)fenil 4-((6-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan-1-il) hekz-1-iloksi)benzoat (10) ($C_{32}H_{39}O_6NSi_2$; 589.83 g/mol)



10

Reaktifler:

1.5 mmol Bileşik 5a

3.5 mmol 1,1,1,3,3-Pentametildisiloksan

18 ml Toluen

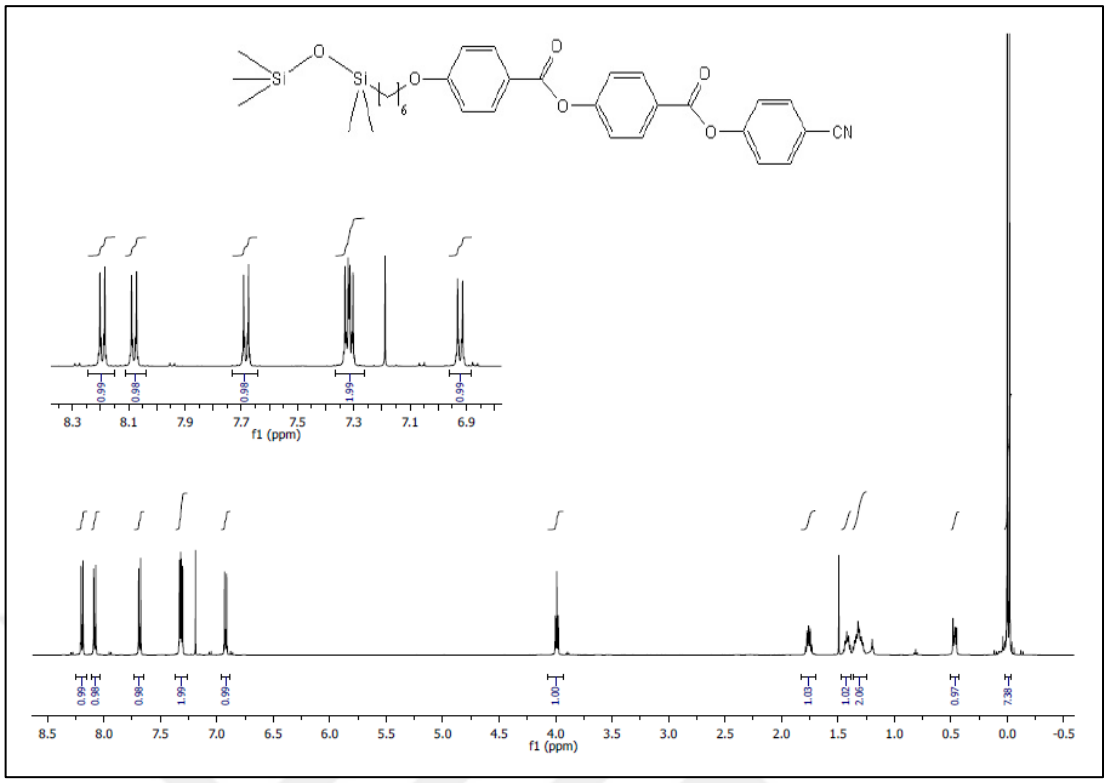
6 damla (0.15 ml) Karstedt katalizörü

Verim: 0.51 g (% 58), beyaz kristal.

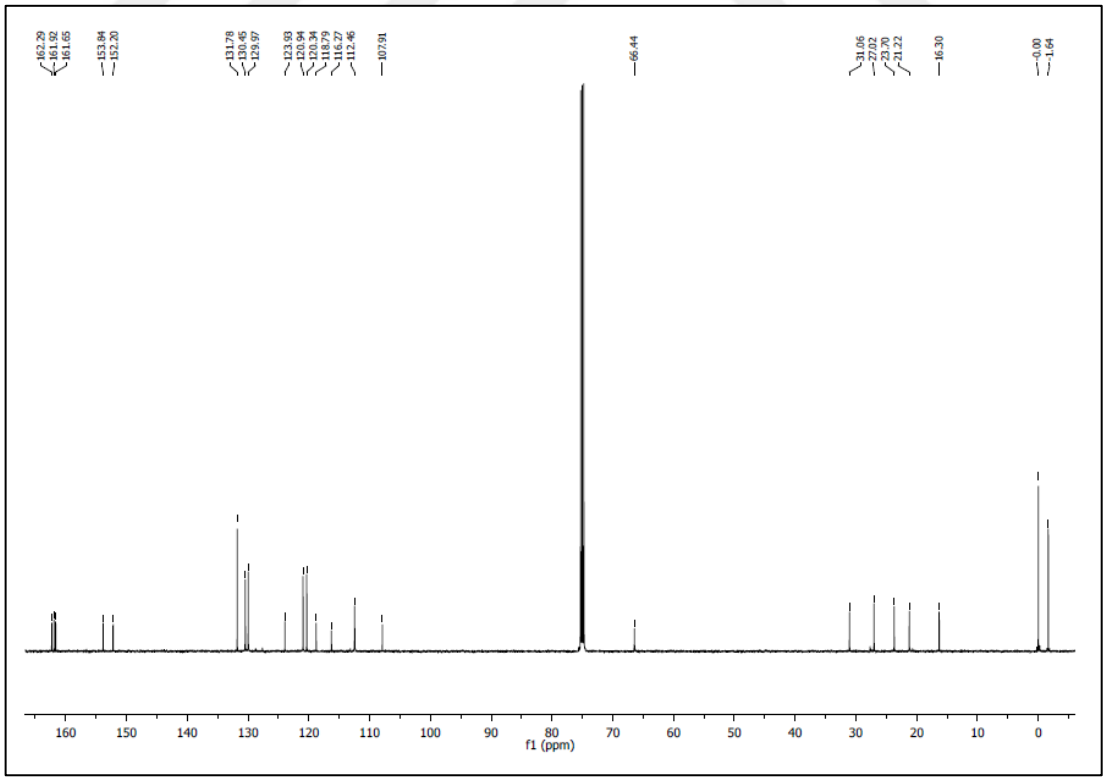
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.19 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.08 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.68 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.98 (t, J ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 1.79-1.72 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.46-1.39 (m; 2H, CH_2), 1.37-1.26 (m; 4H, 2 CH_2), 0.46 (t, J ≈ 8 Hz; 2H, $SiCH_2$), 0.00 (s; 9H, Si-$(CH_3)_3$), -0.02 (s; 6H, Si-$(CH_3)_2$).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 162.29, 161.92 (2s; 2 CO), 161.65, 153.84, 152.20, 123.93, 118.79, 107.91 (6s; 6 Ar-C), 131.78, 130.45, 129.97, 120.94, 120.34, 112.46 (6d; 12 Ar-CH), 116.27 (s; C≡N), 66.44, (t; OCH_2), 31.06, 27.02, 23.70, 21.22 (4t; 4 CH_2), 16.30 (t; $SiCH_2$), 0.00, -1.64 (2q; 5 CH_3).

Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C, 65.16; H, 6.66; N, 2.37; Bulunan (%): C, 64.95; H, 6.82; N, 2.13.

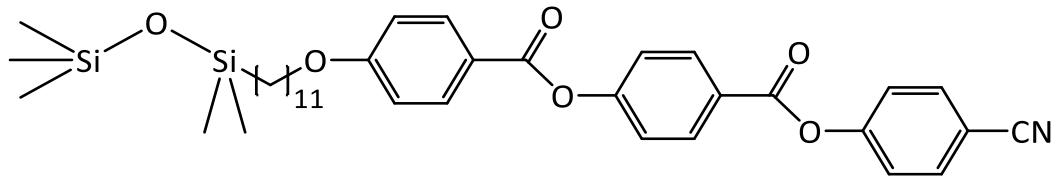


Şekil 5.25 Bileşik 10'un ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 5.26 Bileşik 10'un ^{13}C-NMR spektrumu.

5.1.2.6 4-((4-Siyanofenoksi)karbonil)fenil 4-((11-(1,1,3,3,3 pentametildisiloksan-1-il) undek-1-iloksi)benzoat (11) ($C_{37}H_{49}O_6NSi_2$; 659.96 g/mol)



11

Reaktifler:

1.0 mmol Bileşik 5b

2.67 mmol 1,1,1,3,3-Pentametildisiloksan

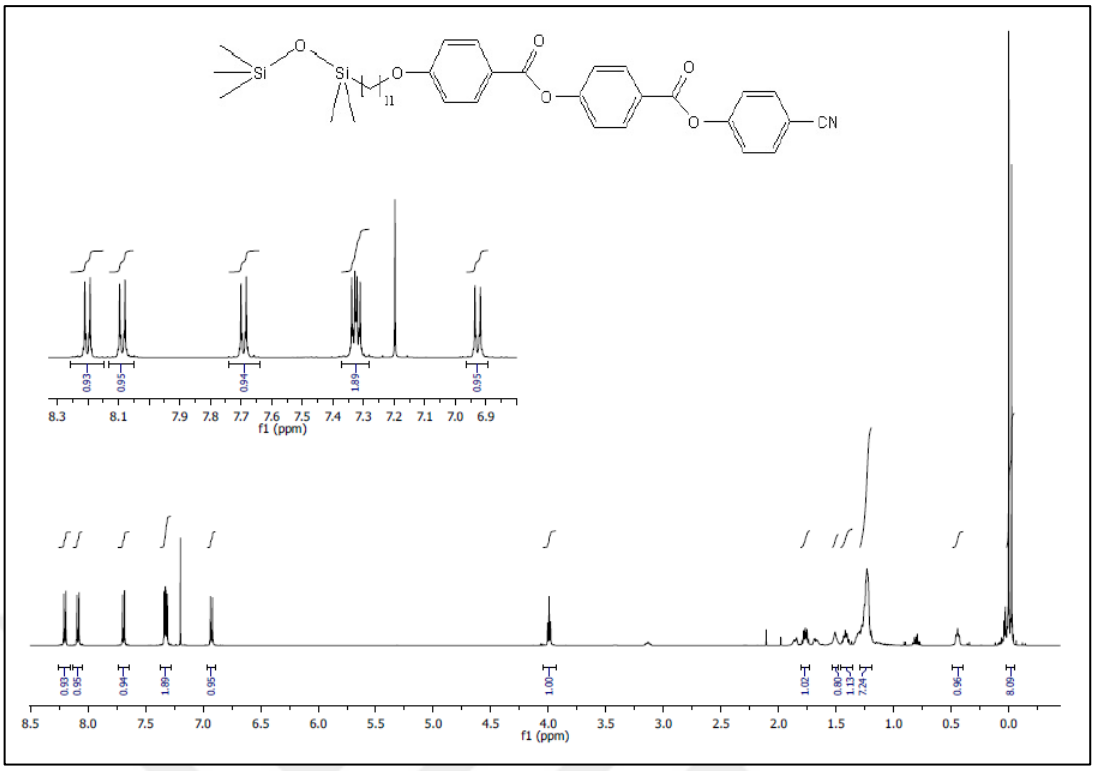
12 ml Toluen

14 damla (0.25 ml) Karstedt katalizörü

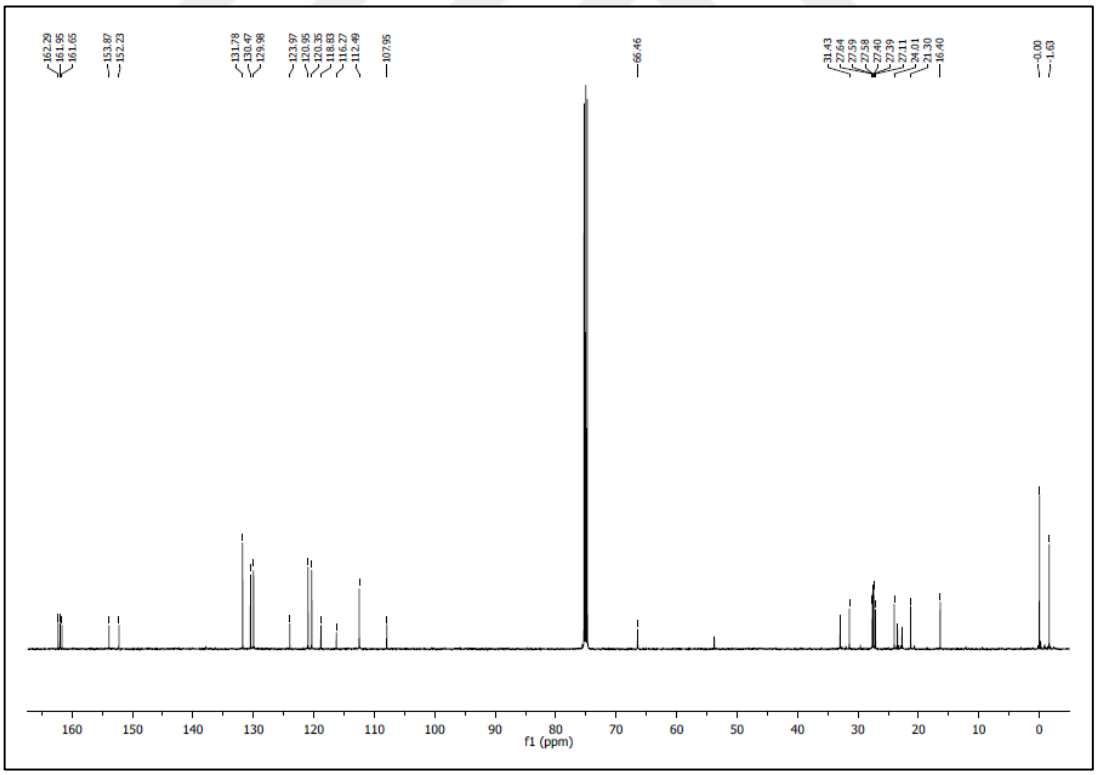
Verim: 0.58 g (% 58), krem kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.20 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.09 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.69 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.33 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.93 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.99 (t, J ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 1.81-1.74 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.45-1.36 (m; 2H, CH_2), 1.29-1.19 (m; 14H, 7 CH_2), 0.44 (t, J ≈ 7.6 Hz; 2H, $SiCH_2$), 0.00 (s; 9H, Si-$(CH_3)_3$), -0.02 (s; 6H, Si-$(CH_3)_2$).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 162.29, 161.95 (2s; 2 CO), 161.65, 153.87, 152.23, 123.97, 118.83, 107.95 (6s; 6 Ar-C), 131.78, 130.47, 129.98, 120.95, 120.35, 112.49 (6d; 12 Ar-CH), 116.27 (s; C≡N), 66.46, (t; OCH_2), 31.63, 27.64, 27.59, 27.58, 27.40, 27.39, 27.11, 24.01, 21.30 (9t; 9 CH_2), 16.40 (t; $SiCH_2$), 0.00, -1.63 (2q; 5 CH_3).



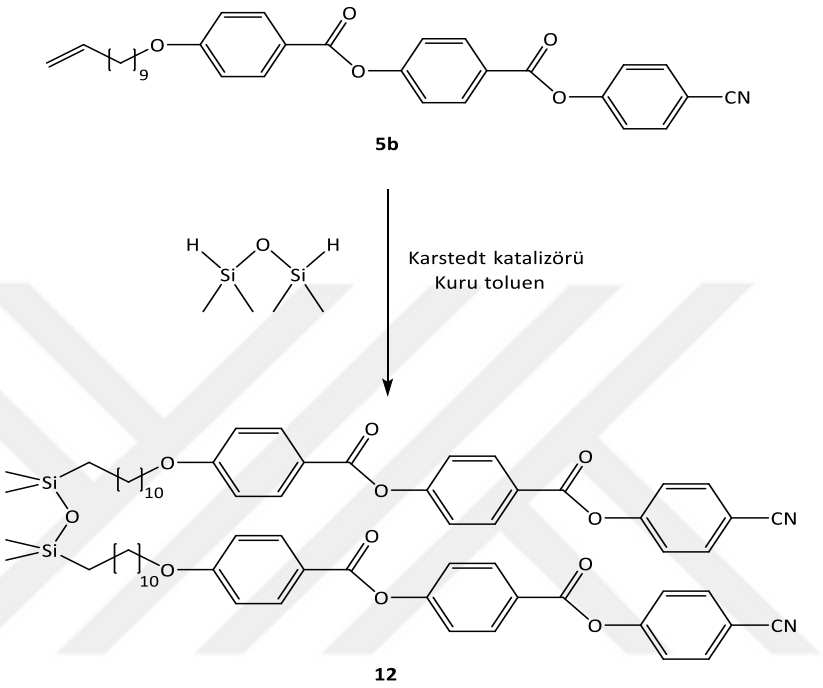
Şekil 5.27 Bileşik 11'in ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 5.28 Bileşik 11'in ^{13}C-NMR spektrumu.

5.1.3 Siloksan Ünite İçeren Dimer Sentezi

5.1.3.1 1,3-Di[4-((4-Siyanofenoksi)karbonil)fenil 4-(undek-10-en-1-iloksi)benozat] 1,1,3,3-terametildisiloksan (12) ($C_{64}H_{68}O_{11}N_2Si_2$; 1097.40 g/mol)



Reaktifler:

2.3 mmol Bileşik 5b

4.6 mmol 1,1,3,3-Tetrametildisiloksan

18 ml Toluen

15 damla (0.37ml) Karstedt katalizörü

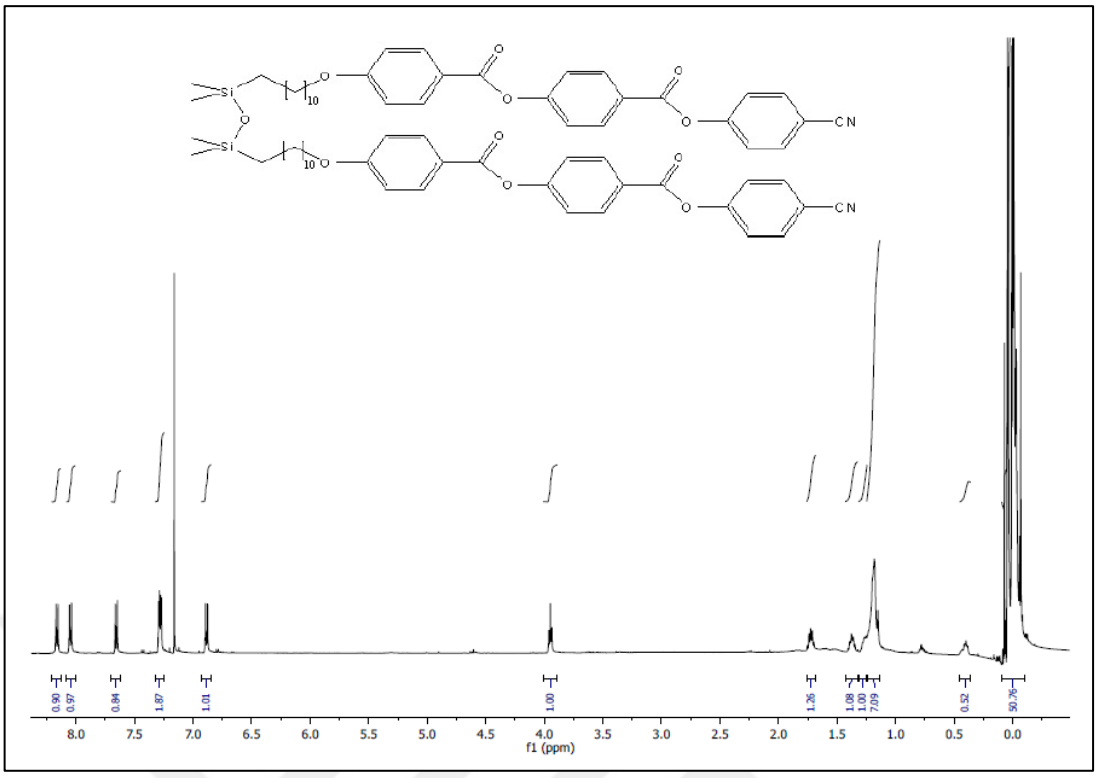
1,3-Di[4-((4-Siyanofenoksi)karbonil)fenil 4-(undek-10-en-1-iloksi)benozat] 1,1,3,3-terametildisiloksan (12) bileşiğinin sentezi için, Bileşik 5b Ar atmosferi altında kuru toluen içerisinde çözülür. Üzerine 1,1,1,3,3-Pentametildisiloksan bileşiği ve 5 damla Karstedt katalizörü (ksilende çözülmüş platin-diviniltetrametil-siloksan kompleksi) eklenerek Ar atmosferi altında oda sıcaklığında 3 gün karıştırılır. Reaksiyon TLC (H/EA: 2/1) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülerek etilasetat ile yıkanır. Çözücü vakum altında döner

buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen bileşik Ar atmosferi altında kuru toluen içerisinde tekrar çözülür. Üzerine 3.6 mmol 1,1,1,3,3-Pentametildisiloksan bileşiği ve 10 damla Karstedt katalizörü (ksilende çözülmüş platin-diviniltetrametil-siloksan kompleksi) ilave edilerek argon atmosferi altında 40 °C'de 2 gün karıştırılır. Reaksiyon TLC (H/EA: 2/1) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülerek etilasetat ile yıkanır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (silikajel 60, (H/EA: 2/1)) ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

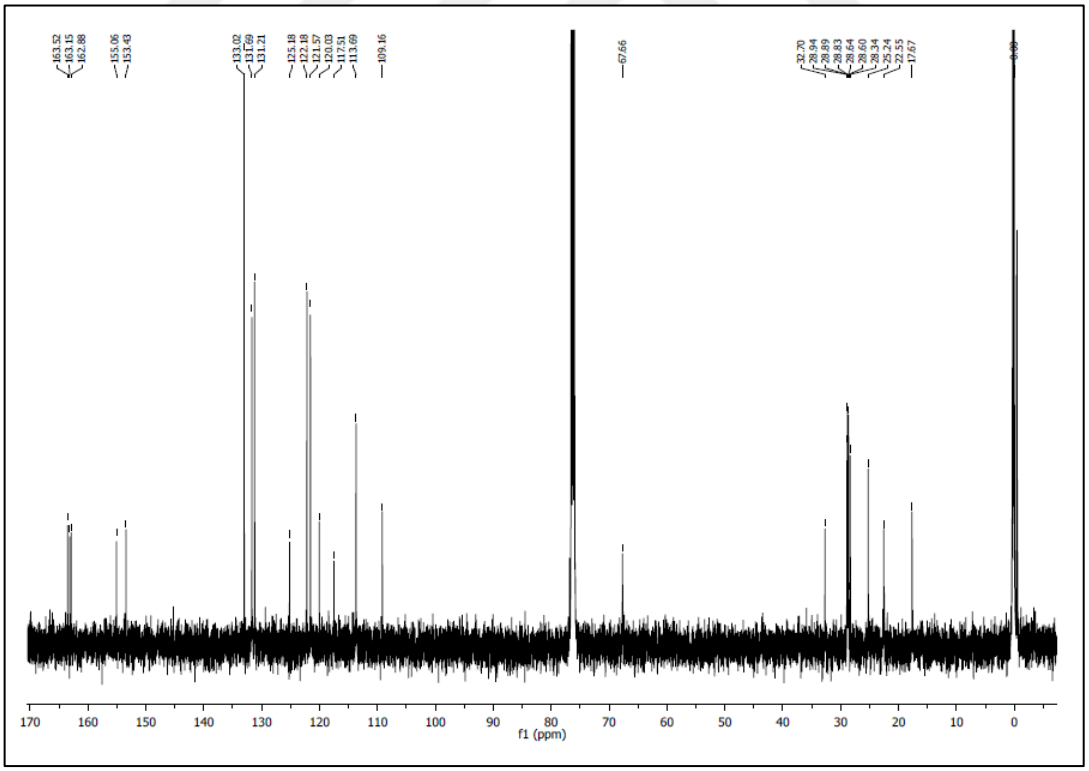
Verim: 0.2g (%8), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.16 (d, J ≈ 8.7 Hz; 4H, 4 Ar-H), 8.04 (d, J ≈ 8.9 Hz; 4H, 4 Ar-H), 7.65 (d, J ≈ 8.7 Hz; 4H, 4 Ar-H), 7.28 (d, J ≈ 8.8 Hz; 4H, 4 Ar-H), 7.27 (d, J ≈ 8.8 Hz; 4H, 4 Ar-H), 6.88 (d, J ≈ 8.9 Hz; 4H, 4 Ar-H), 3.94 (t, J ≈ 6.5 Hz; 4H, 2 OCH_2), 1.75-1.69 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.41-1.32 (m; 4H, 2 CH_2), 1.25-1.12 (m; 28H, 14 CH_2), 0.40 (t, J ≈ 7.5 Hz; 4H, 2 $SiCH_2$), 0.04-0.00 (m; 12H, 2 Si-$(CH_3)_2$).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.52, 163.15 (2s; 4 CO), 162.88, 155.06,153.43, 125.18, 120.03, 109.16 (6s; 12 Ar-C), 133.02, 131.69, 131.21, 122.18, 121.57, 113.69 (6d; 24 Ar-CH), 67.66 (t; 4 OCH_2), 32.70, 28.94, 28.89, 28.83, 28.64, 28.60, 28.34, 25.24, 22.55, 17.67 (10t; 20 CH_2), 0.00 (2q; 4 CH_3).



Şekil 5.29 Bileşik 12'nin ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 5.30 Bileşik 12'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

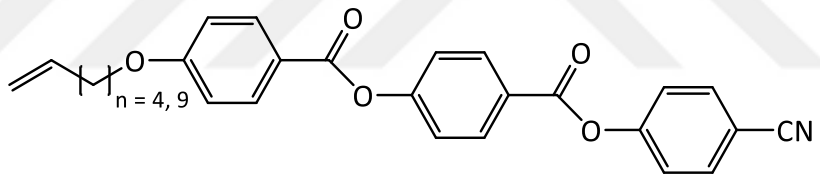
5.2 Mesomorfik Özellikler

Yeni polar siyano grubu içeren kalamitik molekül geometrili esterlerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda bulunan Leica DM2700-P polarizasyon mikroskobu, Leica DMC2900 dijital kamera ve DELL-PC ile Mettler Toledo FP82H sıcaklık kontrol ünitesiyle belirlenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin termal değişimleri, Perkin-Elmer DSC-6 diferansiyel tarama kalorimetresi ile belirlenerek, DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10°C dk^{-1}) elde edilmiştir.

5.2.1 Alkenik Terminal Zincirli Siyano Sübstitüe Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri

Siyano sübstitüe kalamitik ester 5a ve 5b'nin polarize optik mikroskobu (POM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) incelemeleri sonucunda belirlenen mesomorfik özellikleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

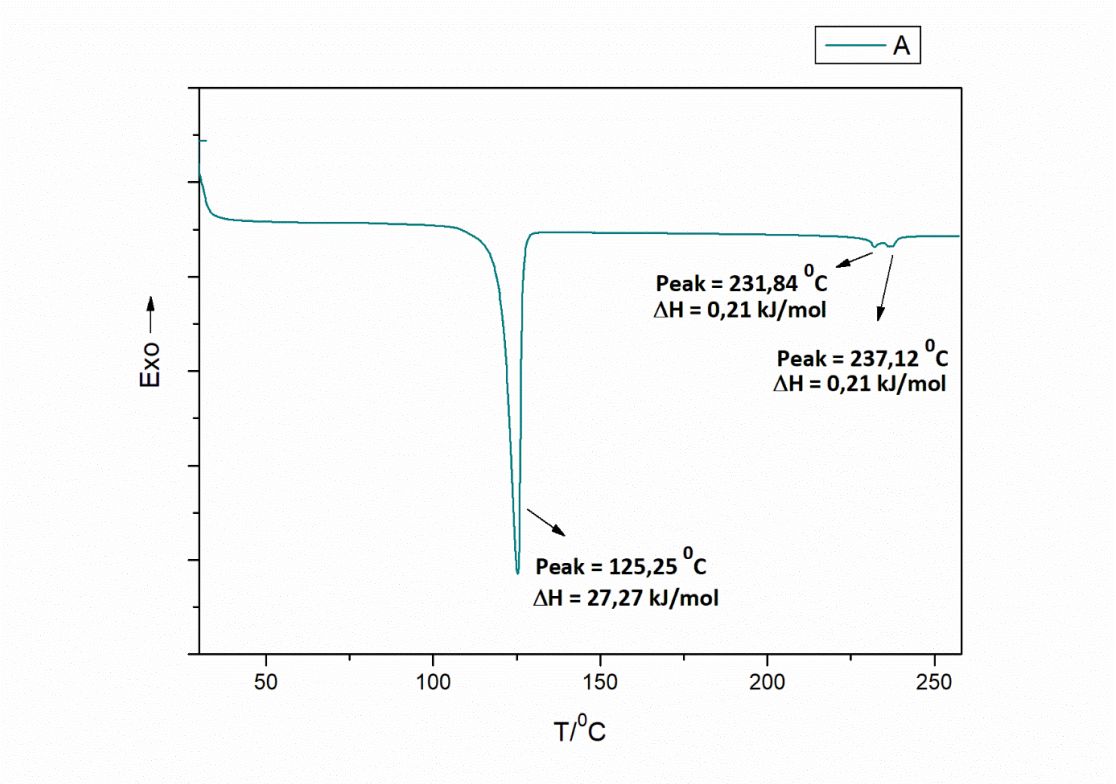
Tablo 5.1 Bileşik 5a ve 5b'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi ($kJmol^{-1}$) değerleri: K: kristal, N: nematik, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.



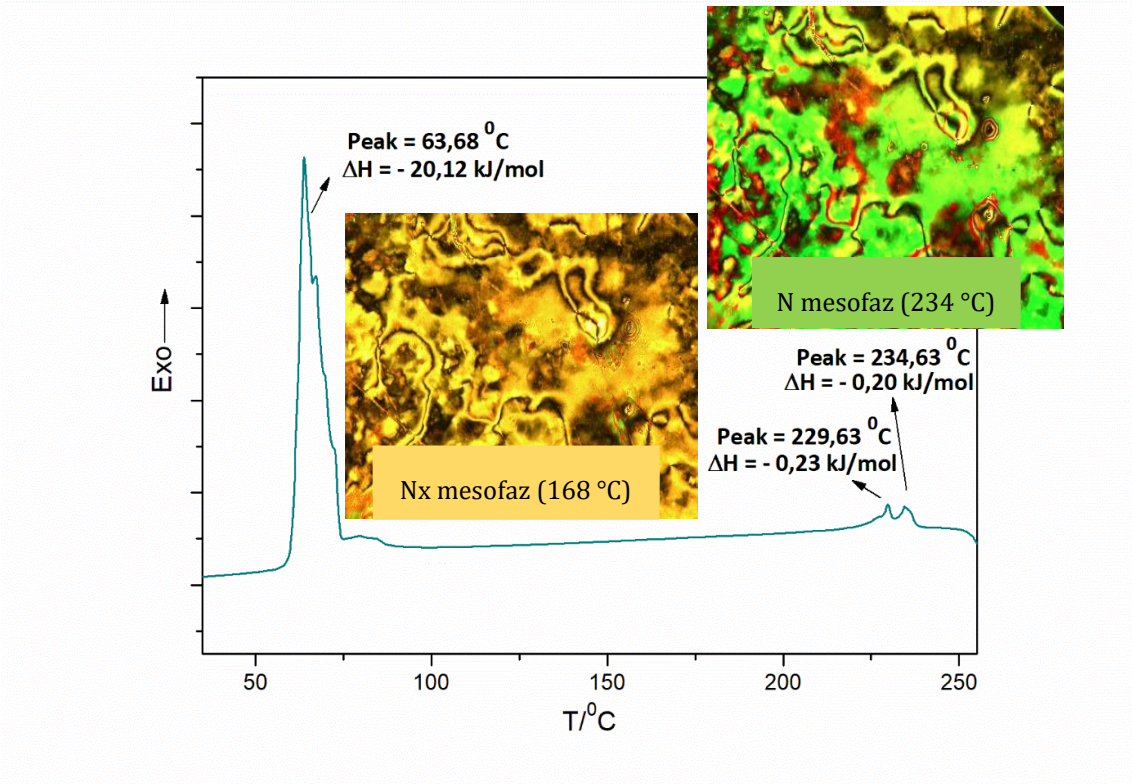
5a, 5b

Bileşik No	n	T °C (ΔH kJ/mol)
5a	4	**Isıtma →**: K 125.25 (27.27) Nx 231.84 (0.21) N 237.12 (0.21) Iso K 63.68 (20.12) Nx 229.63 (0.23) N 234.63 (0.20) Iso: **←Soğutma**
5b	9	**Isıtma →**: K 96.66 (19.13) SmA 193.54 (0.18) N 200.79 (0.37) Iso K 57.62 (24.62) SmA 191.25 (0.20) N 199.10 (0.48) Iso: **←Soğutma**

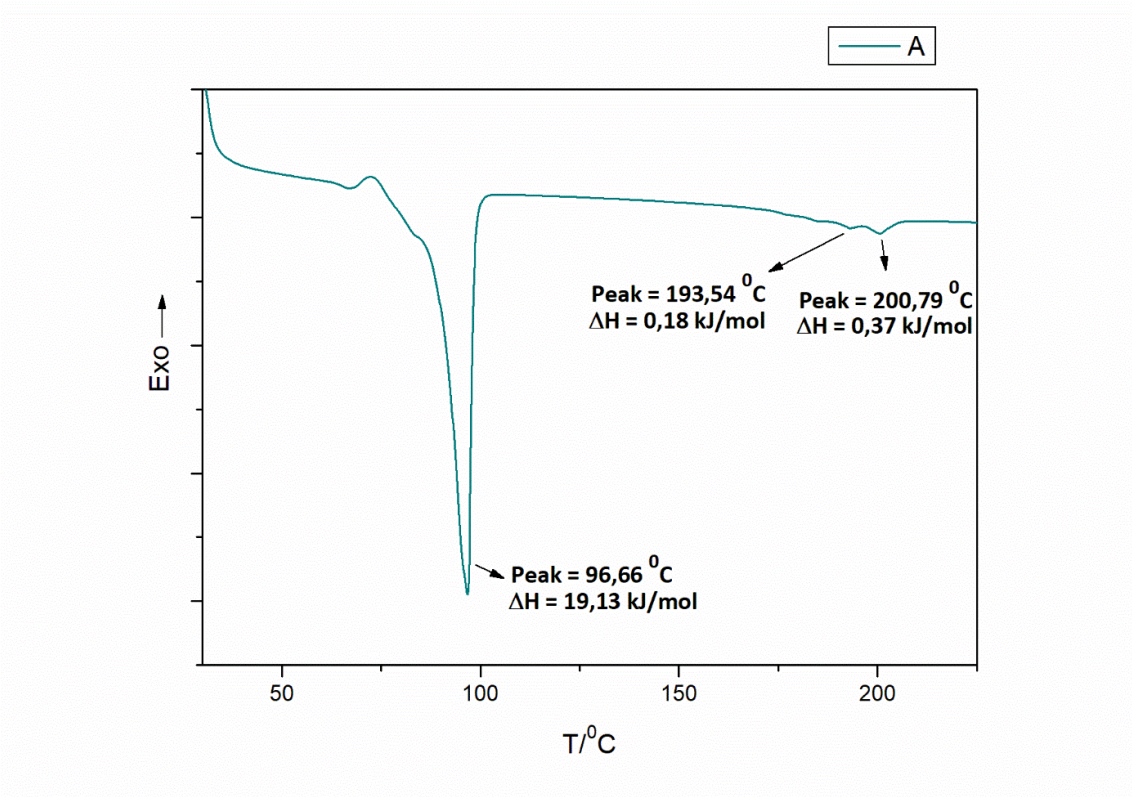
[a]DSC, Perkin Elmer-6, erime ve ''clear'' (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 °C /dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.



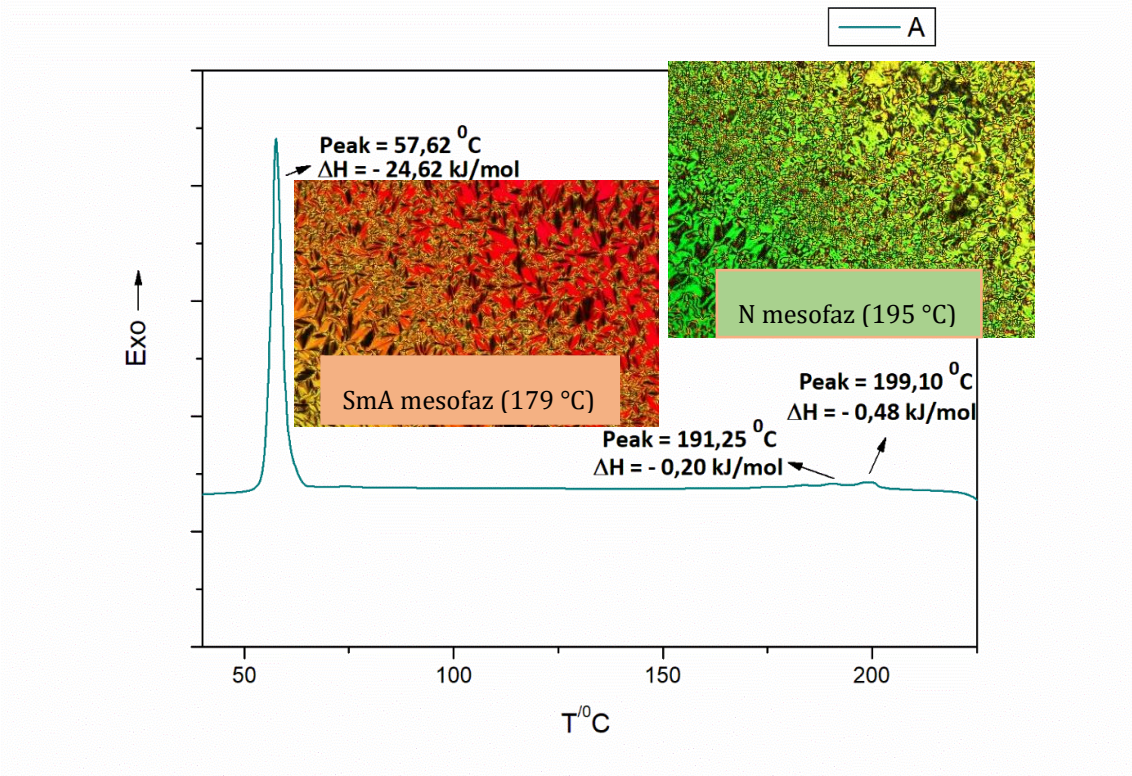
Şekil 5.31 Bileşik 5a'nın DSC termogramı (ısıtma).



Şekil 5.32 Bileşik 5a'nın DSC termogramı (soğutma) ve mesofaz tekstürü.



Şekil 5.33 Bileşik 5b'nin DSC termogramı (ısıtma).

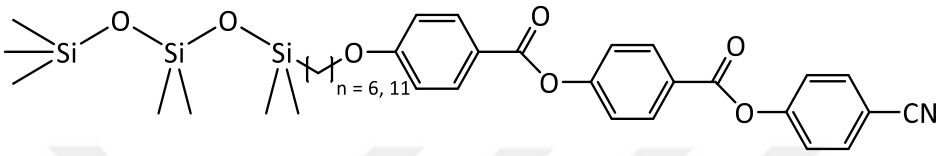


Şekil 5.34 Bileşik 5b'nin DSC termogramı (soğutma) ve mesofaz tekstürü.

5.2.2 Trisiloksan Uçlu Terminal Zincire Sahip Siyano Sübstitüe Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri

Trisiloksan uçlu terminal zincire sahip siyano sübstitüe kalamitik ester 6 ve 7'nin polarize optik mikroskobu (POM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) incelemeleri sonucunda belirlenen mesomorfik özellikleri Tablo 5.2'de verilmiştir.

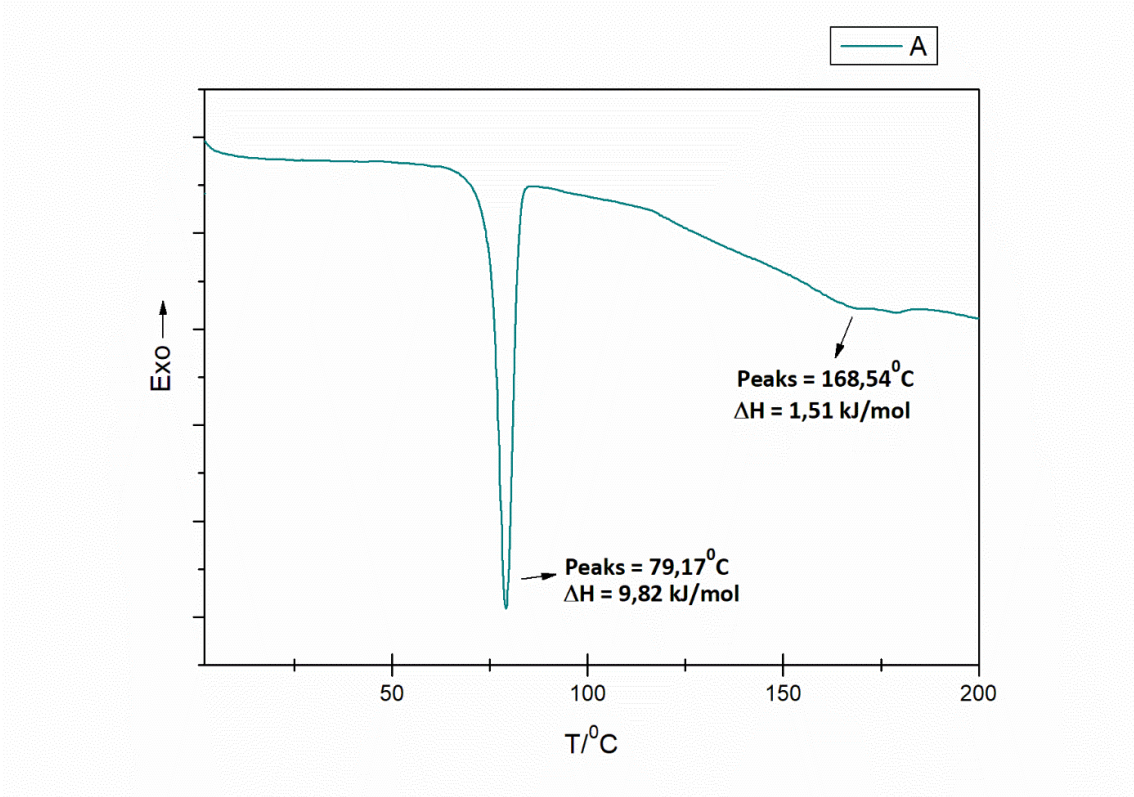
Tablo 5.2 Trisiloksan uçlu siyano sübstitüe kalamitik ester 6 ve 7'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJmol^{-1}) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.



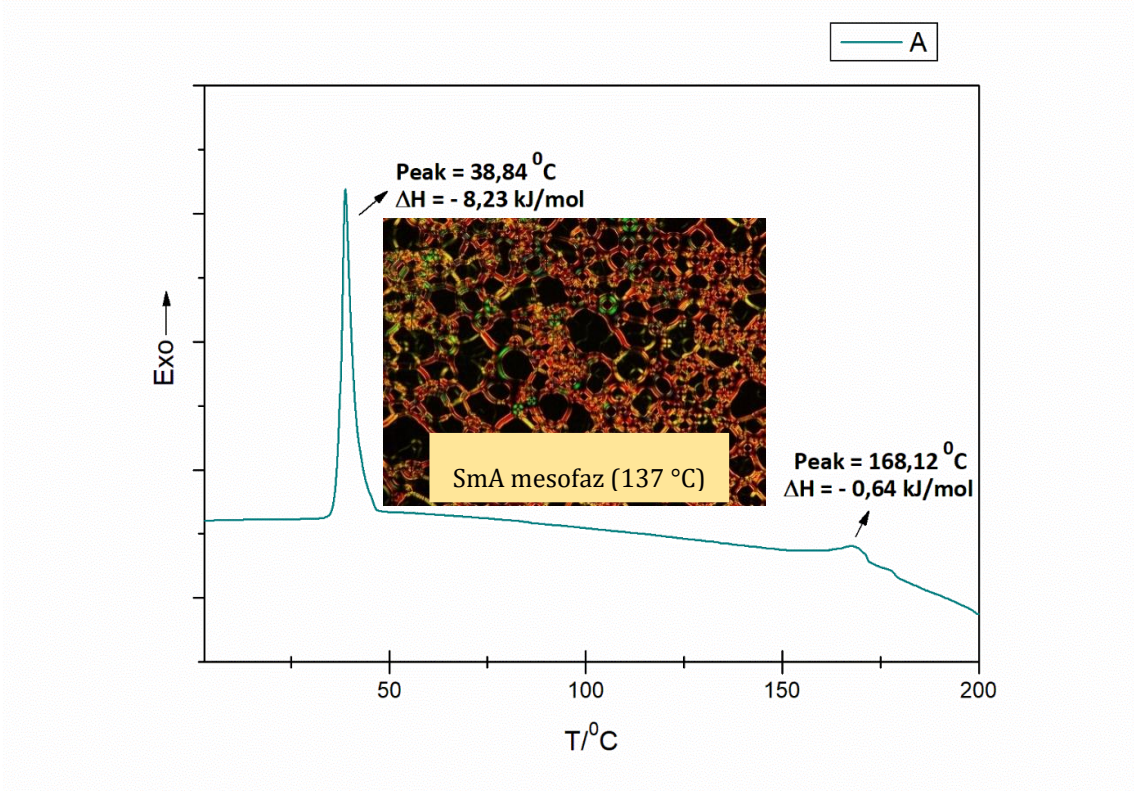
6, 7

Bileşik No	n	T °C (ΔH kJ/mol)
6	6	**Isıtma →**: K 79.17 (9.82) SmA 168.54 (1.51) Iso K 38.84 (8.23) SmA 168.12 (0.64) Iso: ← **Soğutma**
7	11	**Isıtma →**: K1 61.82 (2.13) K2 79.25 (28.14) SmA 195.79 (6.01) Iso K1 51.61 (1.03) K2 61.44 (25.90) SmA 193.03 (5.73) Iso: ← **Soğutma**

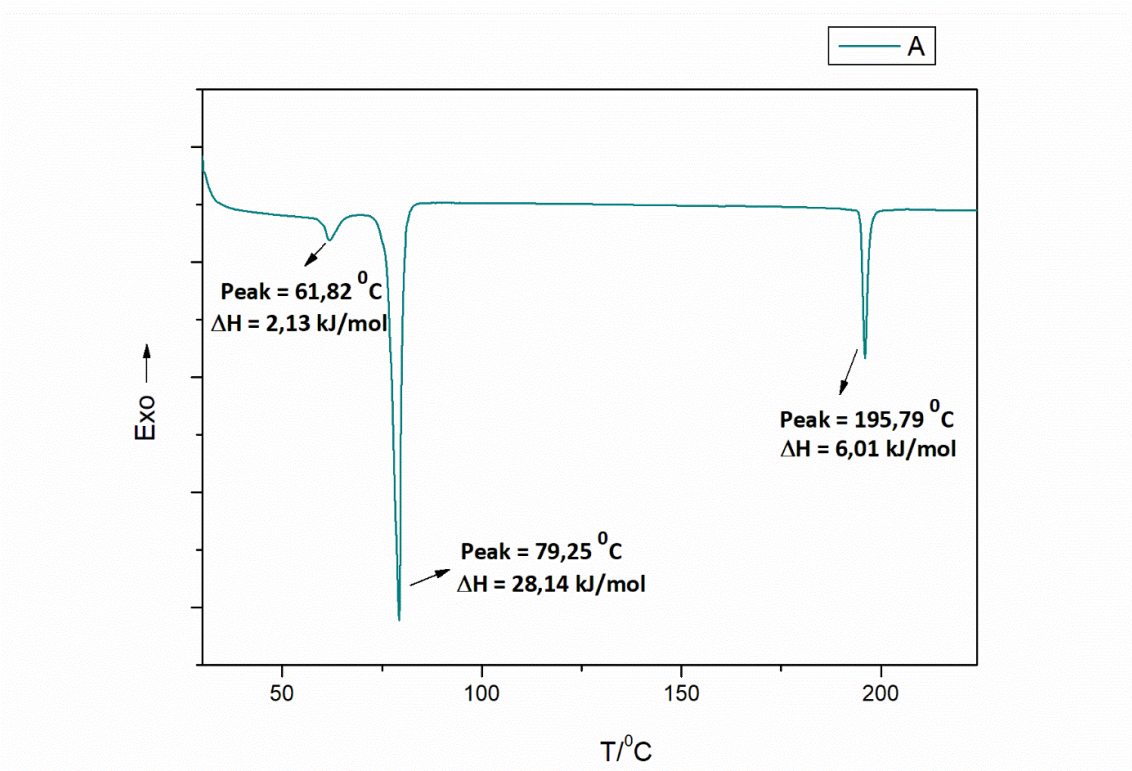
[a]DSC, Perkin Elmer-6, erime ve ''clear'' (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 °C /dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.



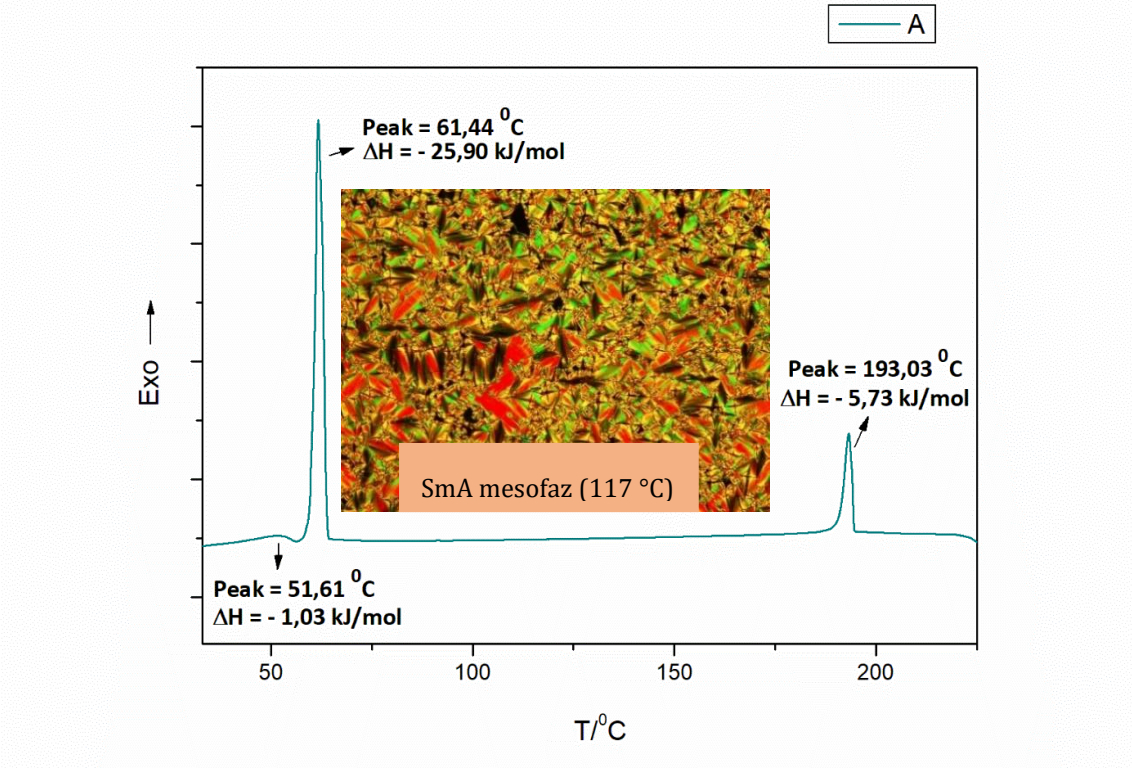
Şekil 5.35 Bileşik 6'nın DSC termogramı (ısıtma).



Şekil 5.36 Bileşik 6'nın DSC termogramı (soğutma) ve mesofaz tekstürü.



Şekil 5.37 Bileşik 7'nin DSC termogramı (ısıtma).

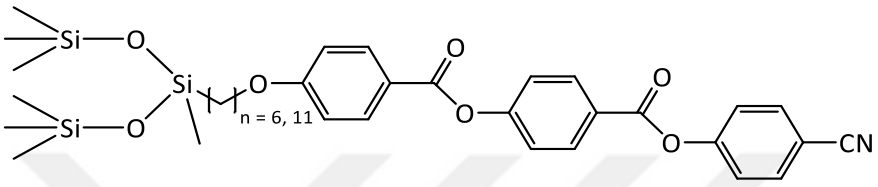


Şekil 5.38 Bileşik 7'nin DSC termogramı (soğutma) ve mesofaz tekstürü.

5.2.3 İso-trisiloksan Uçlu Terminal Zincire Sahip Siyano Sübstitüe Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri

İso-trisiloksan uçlu siyano sübstitüe kalamitik ester 8 ve 9'un polarize optik mikroskobu (POM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) incelemeleri sonucunda belirlenen mesomorfik özellikleri Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3 İso-trisiloksan uçlu siyano sübstitüe kalamitik ester 8 ve 9'un faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJmol^{-1}) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.

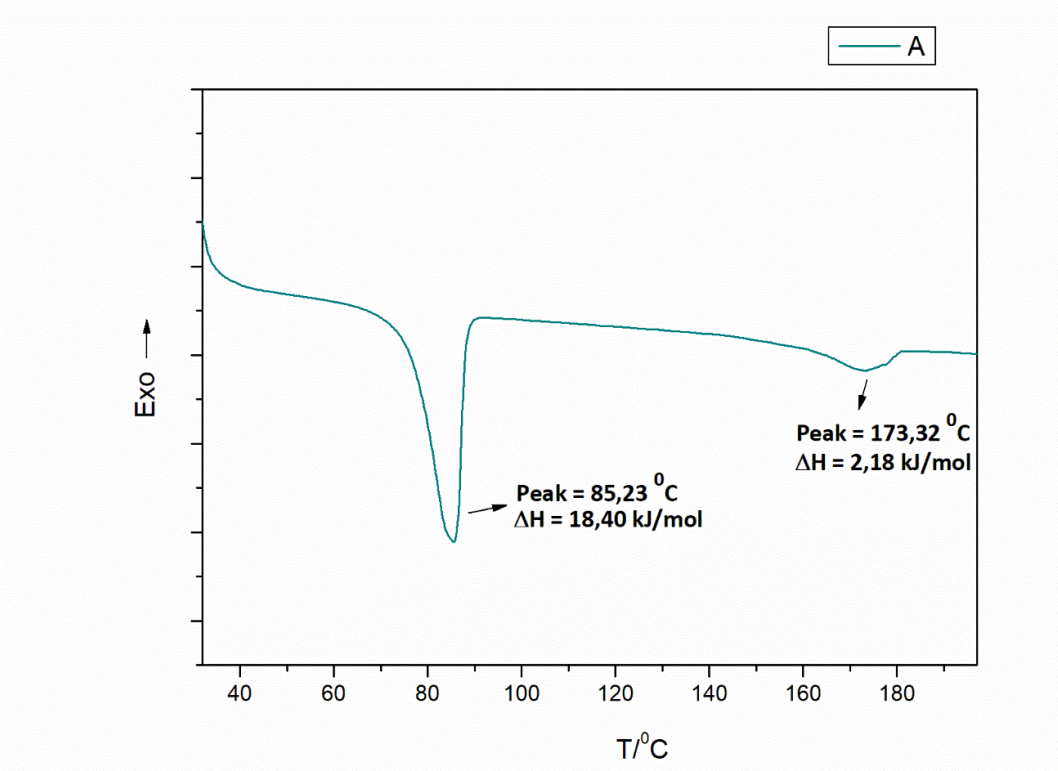


8, 9

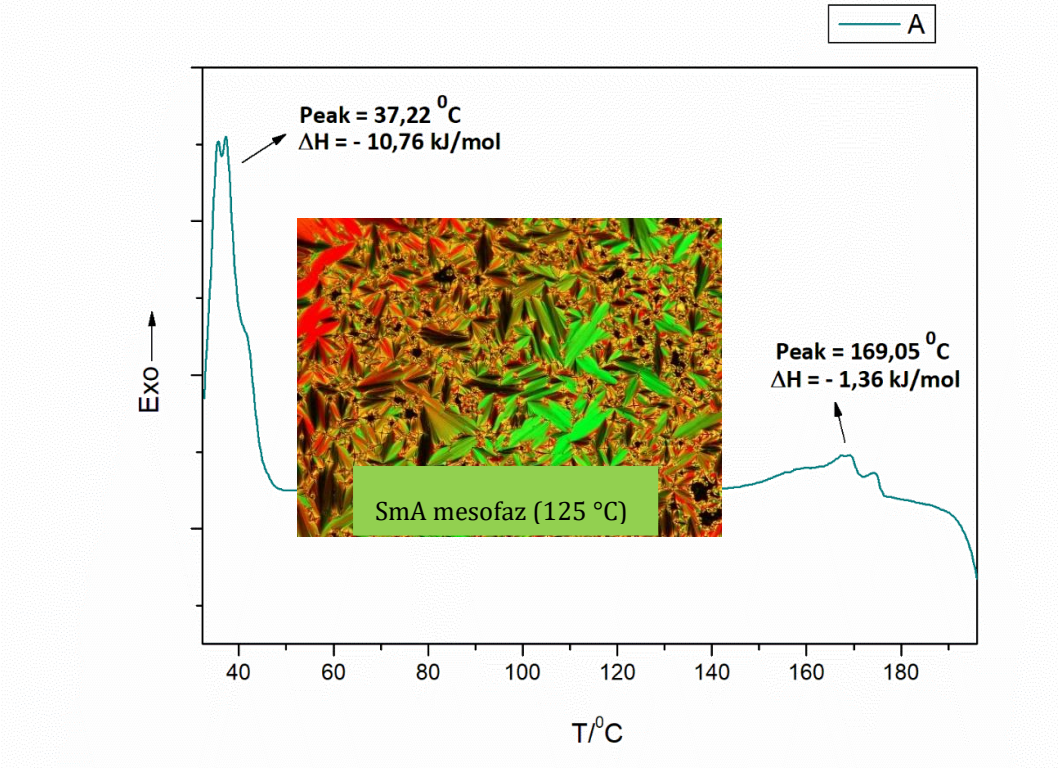
Bileşik No	n	T °C (ΔH kJ/mol)
8	6	**Isıtma →**: K 85.23 (18.40) SmA 173.32 (2.18) Iso K 37.22 (10.76) SmA 169.05 (1.36) Iso: ← **Soğutma**
9	11	**Isıtma →**: K 56.72 (13.70) SmA 176.52 (0.50) Iso K< 36[b] SmA 166[b] Iso: ← **Soğutma**

[a]DSC, Perkin Elmer-6, erime ve ''clear'' (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 °C /dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.

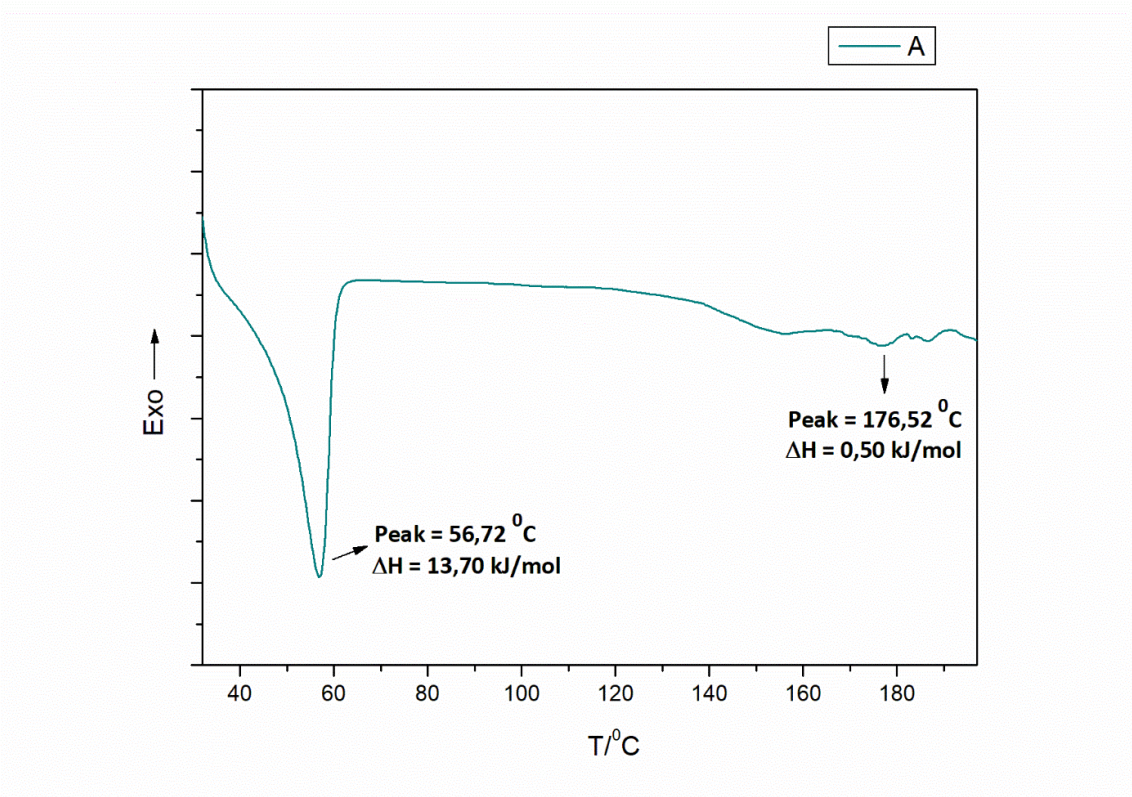
[b]Bu geçişler POM tarafından belirlenmiştir.



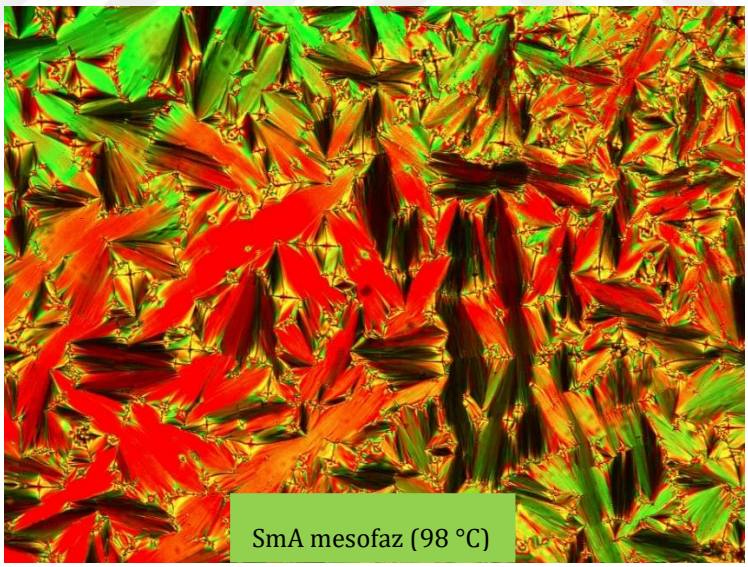
Şekil 5.39 Bileşik 8'in DSC termogramı (ısıtma).



Şekil 5.40 Bileşik 8'in DSC termogramı (soğutma) ve mesofaz tekstürü.



Şekil 5.41 Bileşik 9'un DSC termogramı (ısıtma).

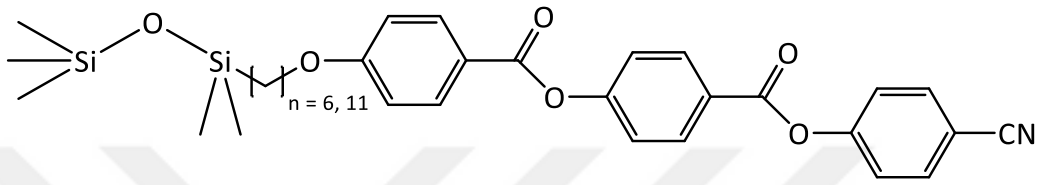


Şekil 5.42 Bileşik 9'un mesofaz tekstürü.

5.2.4 Disiloksan Uçlu Terminal Zincir İçeren Siyano Sübstitüe Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri

Disiloksan uçlu siyano sübstitüe kalamitik ester 10 ve 11'in polarize optik mikroskobu (POM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) incelemeleri sonucunda belirlenen mesomorfik özellikleri Tablo 5.4'de verilmiştir.

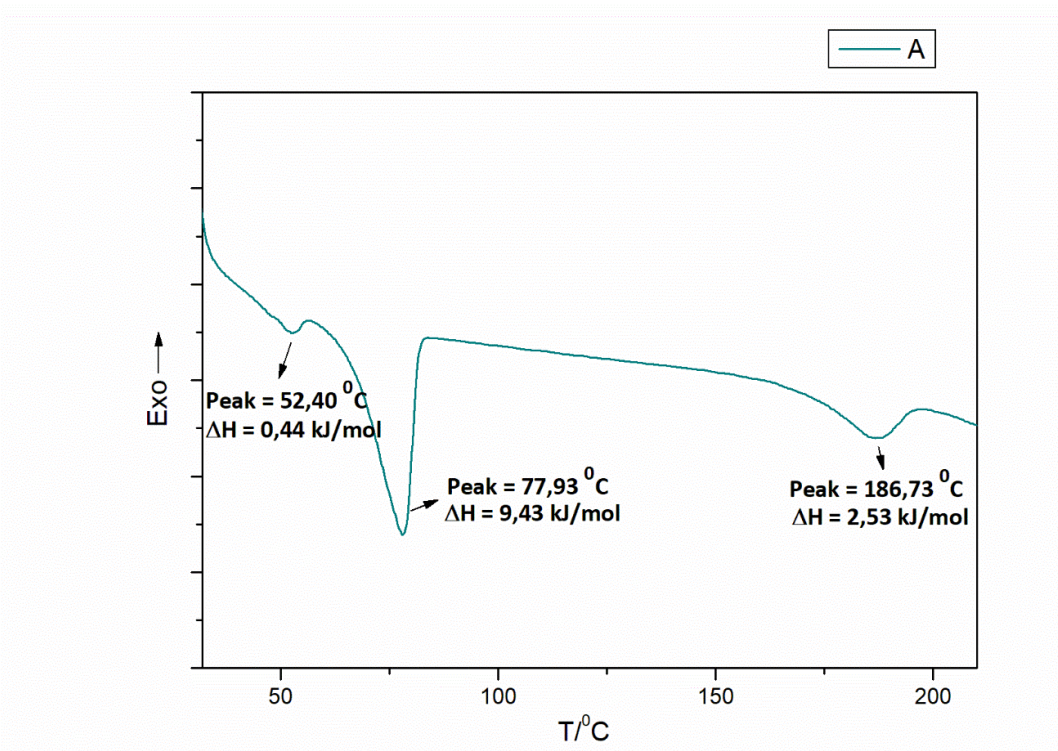
Tablo 5.4 Disiloksan uçlu siyano sübstitüe kalamitik ester 10 ve 11'in faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi ($kJmol^{-1}$) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.



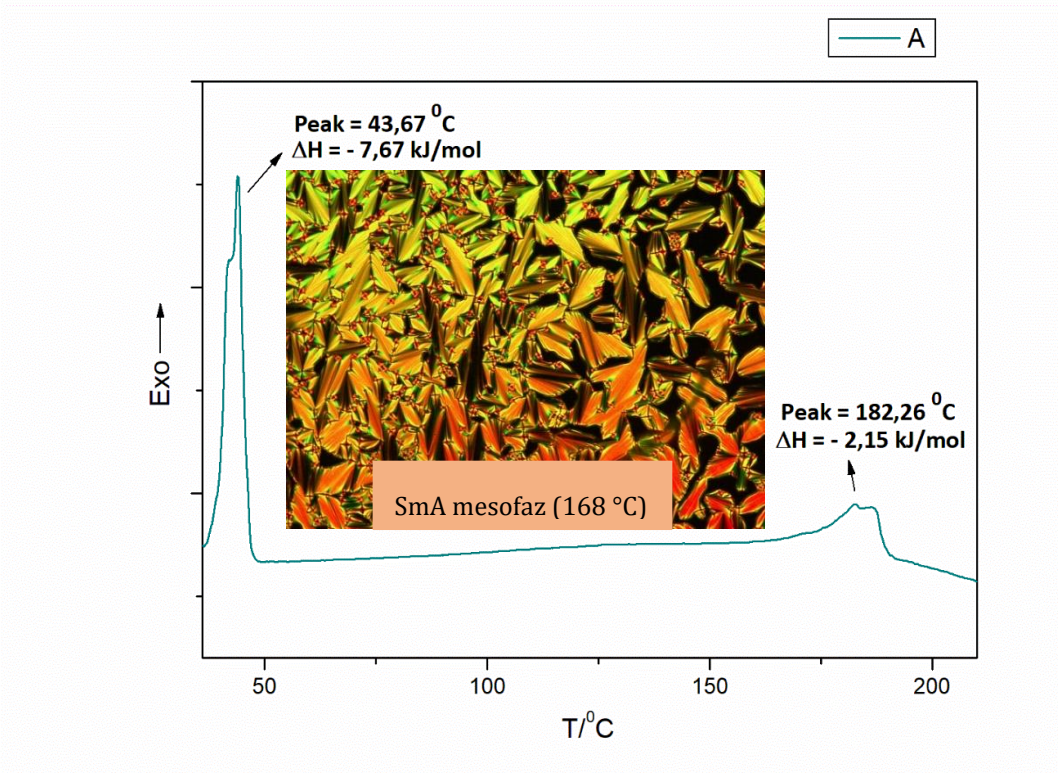
10, 11

Bileşik No	n	T °C (ΔH kJ/mol)
10	6	**Isıtma →**: K1 52.40 (0.44) K2 77.93 (9.43) SmA 186.73 (2.53) Iso K 43.67 (7.67) SmA 182.26 (2.15) Iso: **← Soğutma**
11	11	**Isıtma →**: K 77.64 (17.49) SmA 165.36 (2.05) Iso

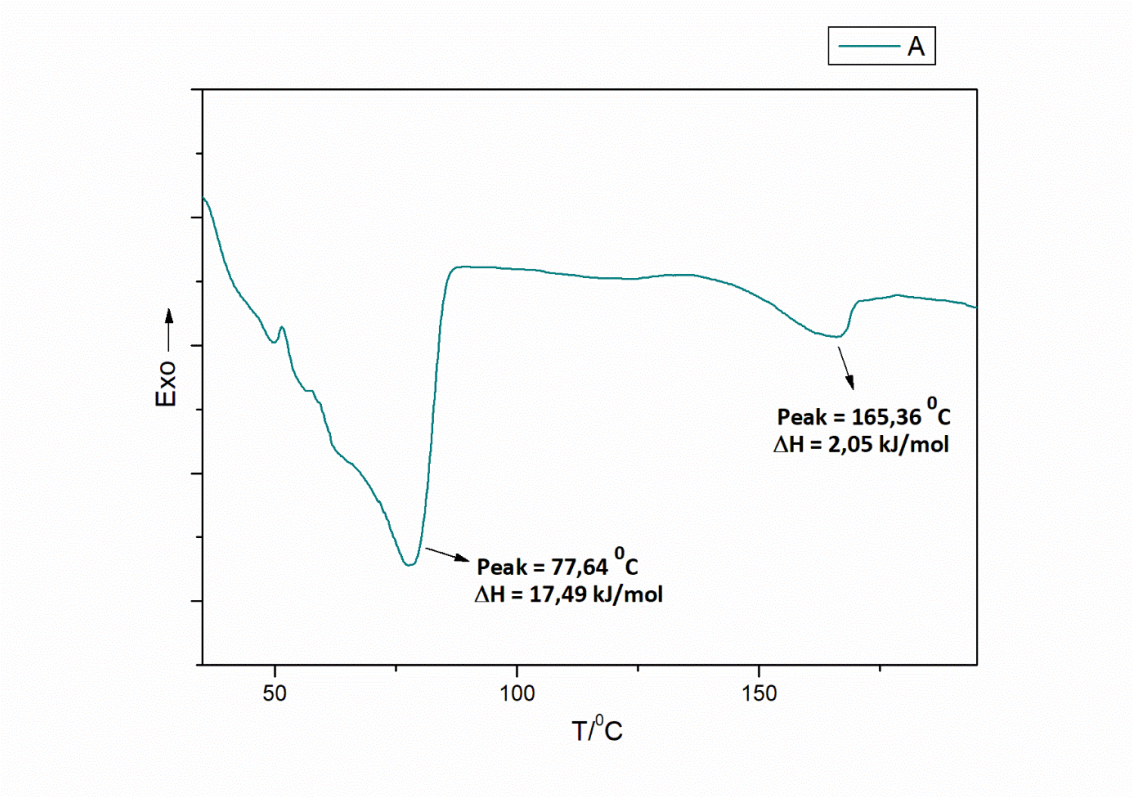
[a]DSC, Perkin Elmer-6, erime ve ''clear'' (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 °C /dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.



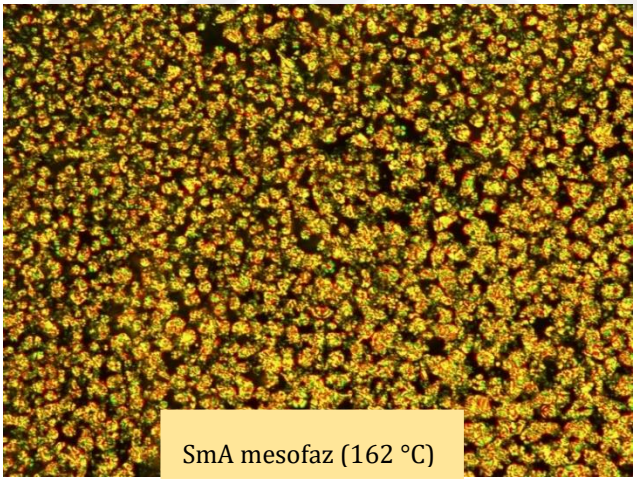
Şekil 5.43 Bileşik 10'un DSC termogramı (ısıtma).



Şekil 5.44 Bileşik 10'un DSC termogramı (soğutma) ve mesofaz tekstürü.



Şekil 5.45 Bileşik 11'in DSC termogramı (ısıtma).

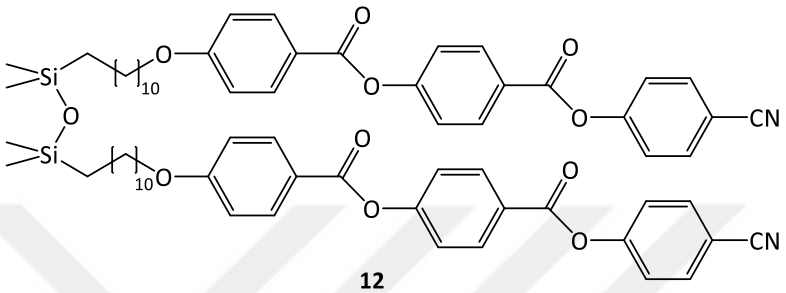


Şekil 5.46 Bileşik 11'in mesofaz tekstürü

5.2.5 Siloksan Ünite İçeren Dimer Bileşik 12'nin Mesomorfik Özellikleri

Bileşik 12'nin polarize optik mikroskobu (POM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) incelemeleri sonucunda belirlenen mesomorfik özellikleri Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5 Siloksan dimere sahip siyano sübstitüe kalamitik esterler 12'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJmol^{-1}) değerleri. Kısaltmalar: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.

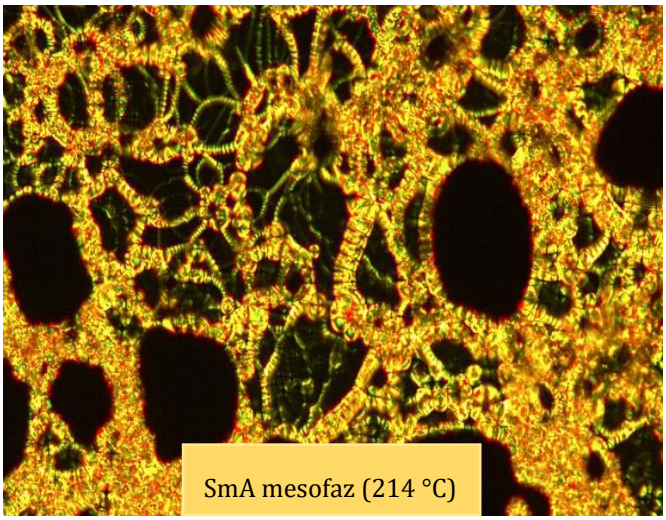


12

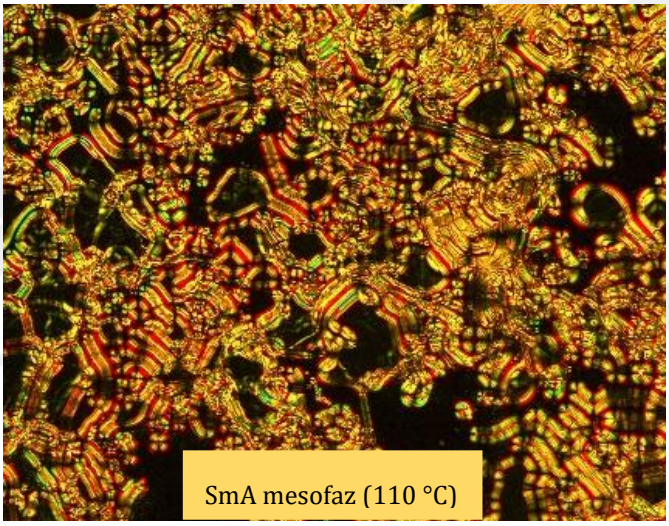
Bileşik No	T °C (ΔH kJ/mol)
12	**Isıtma** →: K 107.98 (4.05) SmA 240.00[b] Iso K 55.55 (15.74) SmA 229.00[b] Iso: ← **Soğutma**

[a]DSC, Perkin Elmer-6, erime ve ''clear'' (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 °C /dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.

[b]Bu geçişler POM tarafından belirlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.47 Bileşik 12'nin polarizasyon mikroskobunda (a) ısıtma sırasında 214 °C, (b) soğutma sırasında 110 °C mesofaz tekstürleri.

6
Sonuçlar ve Öneriler

6.1 Sentez ve Karakterizasyon

Alkenik uçlu alifatik yan zincir taşıyan siyano sübstitüe kalamitik bileşiklerin ve siloksan türevlerinin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonunun amaçlandığı bu çalışmada, mesofaz kararlılığını sağlayan siyano uçlu moleküller ve mesofazda moleküler düzende tabakalaşmayı sağlayarak smektik mesofaz oluşumunu destekleyen hacimli siloksan grupları içeren moleküller tasarlanmıştır.

Bu amaçla, tez çalışmasının kapsamında; molekülde mesofaz stabilitesini sağlayarak, uygulamalarda fonksiyonelliği açısından geniş smektik mesofaz aralığına sahip 3 farklı yeni seri hacimli siloksan grupları içeren moleküller, ayrıca bir kalamitik siloksan türevi dimer ve iki farklı uzunlukta alkenik uç zincir içeren siyano sübstitüe kalamitik ester sıvı kristaller sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni mesogen yapılarındaki uç zincir uzunluğunun ve hacimli siloksan ünitelerinin varlığının sıvı kristal özelliklere etkileri incelenerek yapı ve mesomorfik özellikler arasındaki ilişkiler araştırılmıştır.

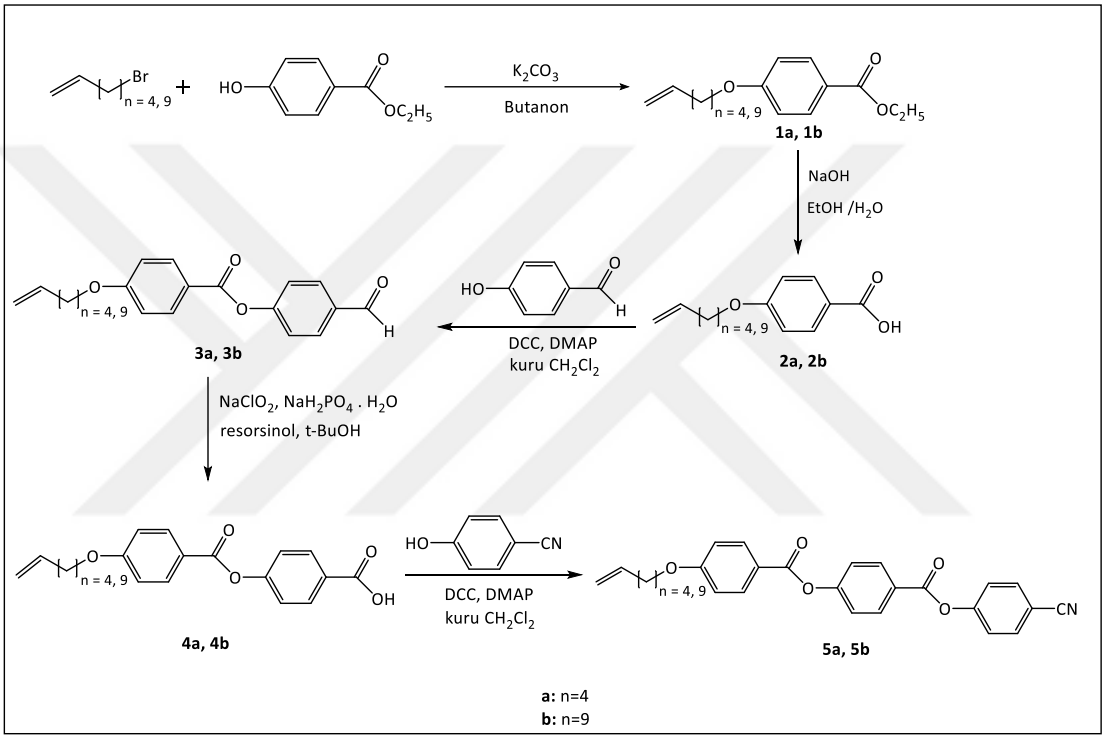
Yeni bileşiklerin yapıları klasik spektroskopik yöntemler (^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR) ve EA kullanılarak karakterize edilmiş, mesomorfik özellikleri polarize optik mikroskobu (POM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi ile incelenmiştir. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları, kloroform-D ($CDCI_3$) içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile Yıldız Teknik Üniversitesi'nde Bruker Avance III 500 spektrometreleri kullanılarak alınmıştır.

Tez çalışması kapsamında sentezlenen yeni mesogenik bileşikler için genel sentez şemaları Şekil 6.1, 6.4 ve Şekil 6.5'te verilmiştir.

6.1.1 Alkenik Uç Zincir Taşıyan Kalamitik Mesogenler

Kalamitik mesogenlerde hareketliliği sağlayan uç zincir uzunluklarının mesofaz üzerine etkisini incelemek amacıyla; iki farklı uzunlukta olefinik uç zincir seçilmiştir. Alkenilbromür'ün (5-Hekzenilbromür ve 10-Undekenilbromür) Etil 4-

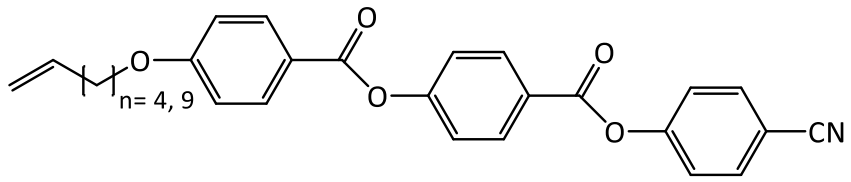
hidroksibenzoat ile Williamson Eter Sentezi reaksiyonu sonucu Etil 4-alkoksibenzoat (1a ve 1b) bileşikleri elde edilmiştir. Bileşik 1a ve 1b'nin hidrolizi ile oluşan karboksilik asitlerin (2a ve 2b), 4-Hidroksibenzaldehit ile esterleşmesi sonucu 4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3a ve 3b) sentezlenmiştir. Bileşik 3a ve 3b'nin Pinnick oksidasyonu ile yükseltgenmesi sonucu 4-[4 (Alkeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (4a ve 4b) bileşikleri elde edilmiştir. Yeni kalamitik sıvı kristal bileşikler 5a ve 5b, Bileşik 4a ve 4b'nin 4-Siyanofenol ile esterleşmesi sonucu sentezlenmiştir (bkz. Şekil 6.1).



Şekil 6.1 Alkenik uç zincir içeren kalamitik esterlerin (5a ve 5b) sentez şeması.

Sentezlenen yeni bileşikler, spektroskopik yöntemler (^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR) ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir. Polar siyano grubuna sahip mesogenik esterler 5a ve 5b'nin ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1 Bileşik 5a ve 5b'nin $CDCl_3$'da alınan ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



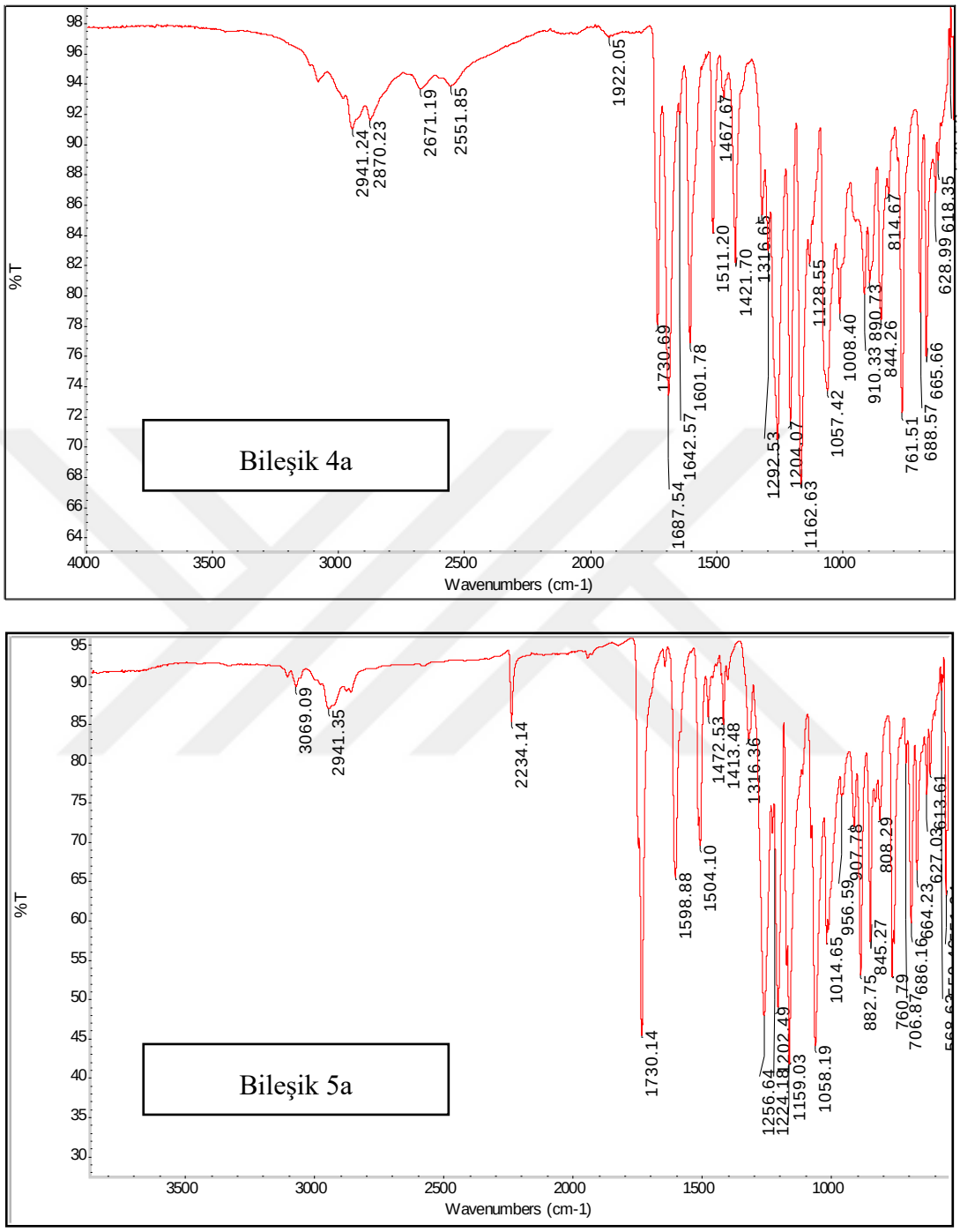
5a, 5b

Bileşik	**n**	**$\delta_{\text{Aromatik H}}$**	**$\delta_{\text{alkenik 1H, =CH,}}$ $\delta_{\text{alkenik 2H, =CH}_2}$**	**δ_{OCH_2}**
5a	4	d; 8.33, 8.22, 7.82, 7.46, 7.45, 7.06	m; 5.96- 5.85 m; 5.17- 5.03	t; 4.13 (OCH_2)
5b	9	d; 8.33, 8.22, 7.82, 7.46, 7.44, 7.06	m; 5.94- 5.83 m; 5.10- 4.98	t; 4.13 (OCH_2)

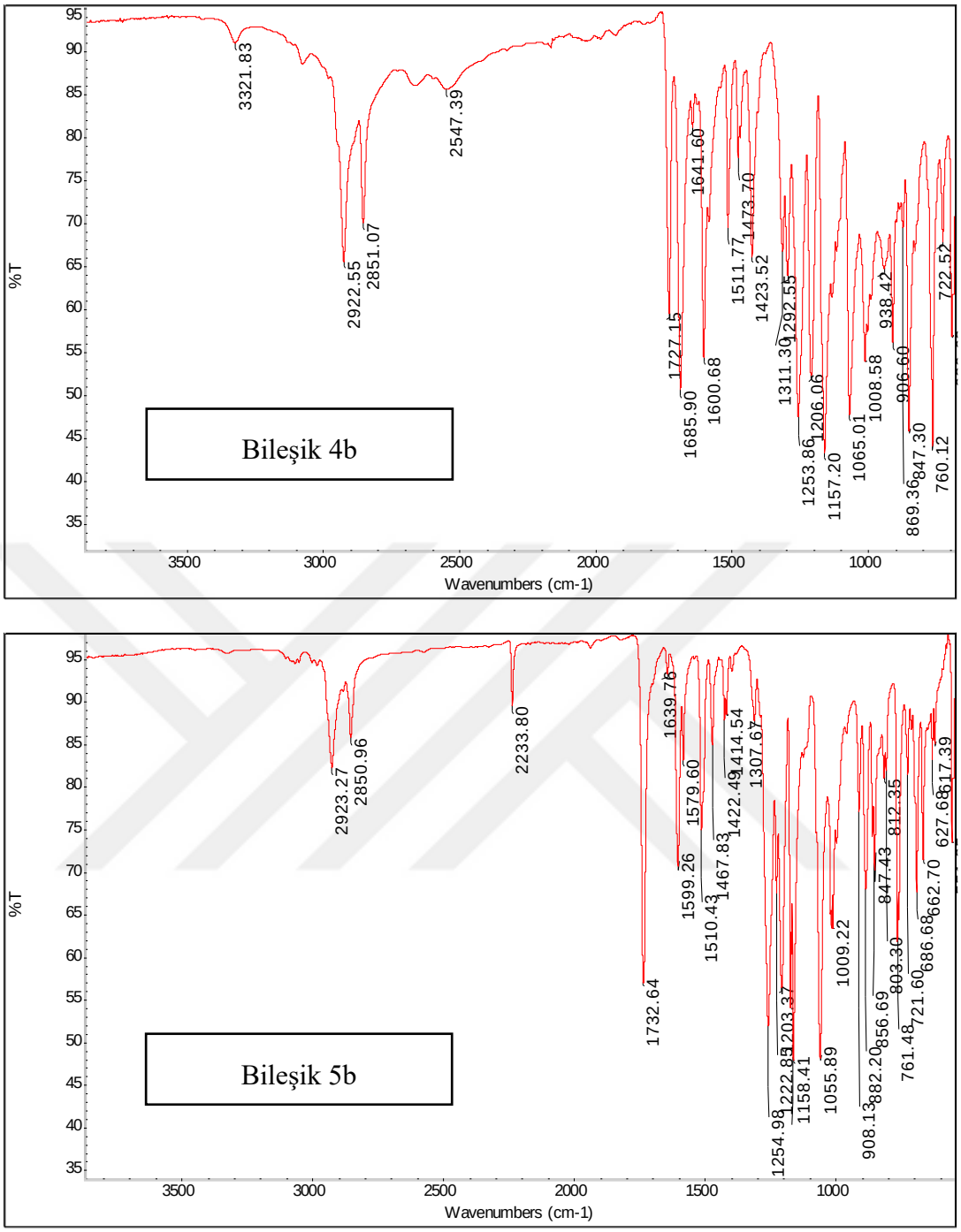
Tablo 6.1'de 5a ve 5b'nin mesogenik yapısında önemli rol oynayan çubuksu sert çekirdeği oluşturan aromatik halkalara ait protonların, uç zincirde yer alan alkenik yapının ve OCH_2 protonlarının kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Uç zincirde yer alan alkenik yapıya ait protonlar Bileşik 5a'da 5.03-5.96 ppm aralığında, Bileşik 5b'de 4.98-5.94 ppm aralığında gözlemlenen iki multiplet şeklinde rezonans olmuşlardır. Kısa ve uzun uç zincirleri halkaya bağlayan OCH_2 grubuna ait protonlar, 4.13 ppm'de triplet olarak görülmektedir. Aromatik protonların kimyasal kaymaları beklenildiği gibi 7.06-8.33 ppm aralığında rezonans olmuştur.

Bileşik 4a ve 4b ile 5a ve 5b'nin FT-IR spektrumu alınmıştır (bkz. Şekil 6.2-6.3). Bileşik 4a ve 4b'de sırasıyla 1730 ve 1727 cm^{-1}'de estere ait C=O gerilmesi, 1687 ve 1685 cm^{-1} civarında ise karboksilik asid uca ait C=O gerilmesi görülmektedir. Karboksilik aside ait keskin C=O gerilmesi (4a: 1687 cm^{-1} ve 4b: 1685 cm^{-1}), esterleşmeyle birlikte kaybolmakta ve iki tane ester bağlantı ünitesine ait C=O gerilmeleri sırasıyla bileşik 5a için 1730 cm^{-1}'de ve bileşik 5b için 1732 cm^{-1}'de şiddeti artmış olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca siyanofenol ünitenin yapıya girişiyle, bileşik 5a için 2234 cm^{-1}'de ve bileşik 5b için 2233 cm^{-1}'de, aromatik C≡N grubuna ait orta şiddette keskin pik ortaya çıkmaktadır. Bileşiklerin FT-IR spektrumlarında ayrıca beklenen başlıca bantlar; 3000 cm^{-1} civarında =C-H

simetrik ve asimetrik gerilmeleri, 2918 ve 2850 cm^{-1} civarında -CH_2 simetrik ve asimetrik gerilmeleridir.



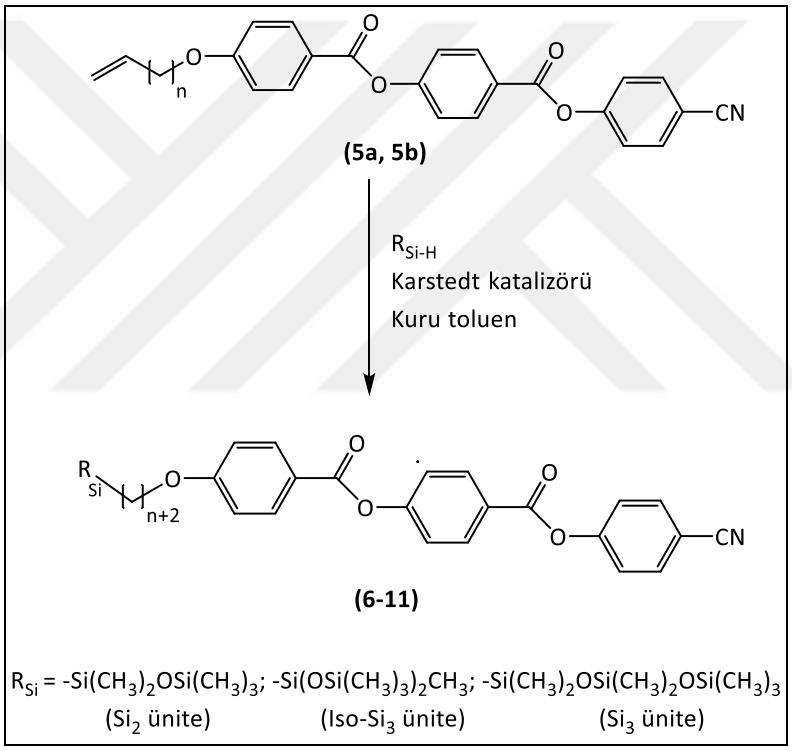
Şekil 6.2 Bileşik 4a ve 5a 'nın FT-IR spektrumları.



Şekil 6.3 Bileşik 4b ve 5b'nin FT-IR spektrumları.

6.1.2 Siloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Mesogenler

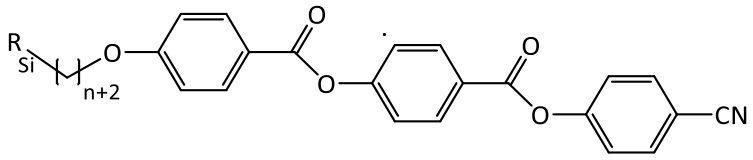
Polar siyano grubu ve hacimli siloksan ünitesinin aynı moleküler yapıda yer aldığı yeni çubuksu sıvı kristal bileşik serilerinin (Bileşik 6-11) sentezi için, Şekil 6.3'de verilen sentez yönteminden yararlanılarak Bileşik 5a ve 5b'nin hidrosililasyonu ile mesogenik çekirdeğe siloksan üniteleri takılmıştır. Tez çalışması kapsamında, sentezi gerçekleştirilen alkenik uçlu kalamitik mesogen 5a ve 5b, 1,1,1,3,3,5,5 Heptametiltrisiloksan ile argon atmosferinde Karsted katalizörü varlığında toluen içerisinde hidrosililasyon reaksiyonu sonucu Bileşik 6 ve 7, 1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan ile 8 ve 9, 1,1,1,3,3-Pentametildisiloksan ile 10 ve 11 bileşikleri sentezlenmiştir (bkz. Şekil 6.4).



Şekil 6.4 Siloksan ünitesi içeren siyano sübstitüe mesogenlerin (6-11) sentez şeması.

Siloksan türevi mesogenlerin (6-11) yapıları spektroskopik yöntemler (^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR) ve EA kullanılarak karakterize edilmiştir. Spektroskopik veriler, bileşiklerin yapıları ile uyumludur. Bileşik 6-11'in ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri Tablo 6.2'de, ^{13}C-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri ise Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.2 Bileşik 6-11'in $CDCl_3$'da alınan ^1H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



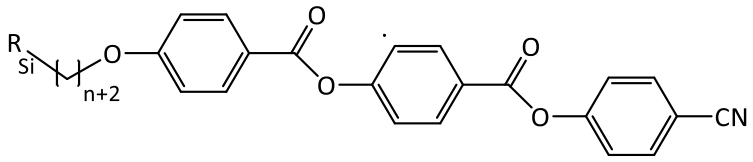
6-11

I: $-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ **II**: $-Si(OSi(CH_3)_3)_2CH_3$ **III**: $-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$

Bileşik	**n**	**Si ünite**	**$\delta_{Aromatik\ H}$**	**δ_{OCH_2}**	**δ_{SiCH_2}, δ_{SiCH_3}**
6	4	I	d; 8.17, 8.06, 7.66, 7.30, 7.29, 6.90	t; 3.97	t; 0.46 ($SiCH_2$), s; 0.00 s; -0.02 s; -0.06
7	9	I	d; 8.17, 8.06, 7.66, 7.29, 7.28, 6.90	t; 3.96	t; 0.44 ($SiCH_2$), s; 0.00 s; -0.02 s; -0.06
8	4	II	d; 8.17, 8.05, 7.66, 7.30, 7.29, 6.90	t; 3.96	t; 0.38 ($SiCH_2$), s; 0.00 s; -0.08
9	9	II	d; 8.18, 8.06, 7.67, 7.30, 7.29, 6.90	t; 3.97	t; 0.37 ($SiCH_2$), s; 0.00 s; -0.08
10	4	III	d; 8.19, 8.08, 7.68, 7.32, 7.31, 6.92	t; 3.98	t; 0.46 ($SiCH_2$), s; 0.00 s; -0.02
11	9	III	d; 8.20, 8.09, 7.69, 7.33, 7.32, 6.93	t; 3.99	t; 0.44 ($SiCH_2$), s; 0.00 s; -0.02

Tablo 6.2'de molekül yapısının aydınlatılması için önemli olan polar siyano sübstitüe aromatik sert çekirdeğe ait aromatik protonların, çubuksu yapıya siloksan uçlu zincirleri bağlayan OCH_2 ve siloksan ünitesinin yapıya bağlandığının göstergesi olan -$SiCH_2$- ve –$SiCH_3$- protonlarının kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

Tablo 6.3 Bileşik 6-11'in $CDCl_3$'da alınan ^{13}C-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



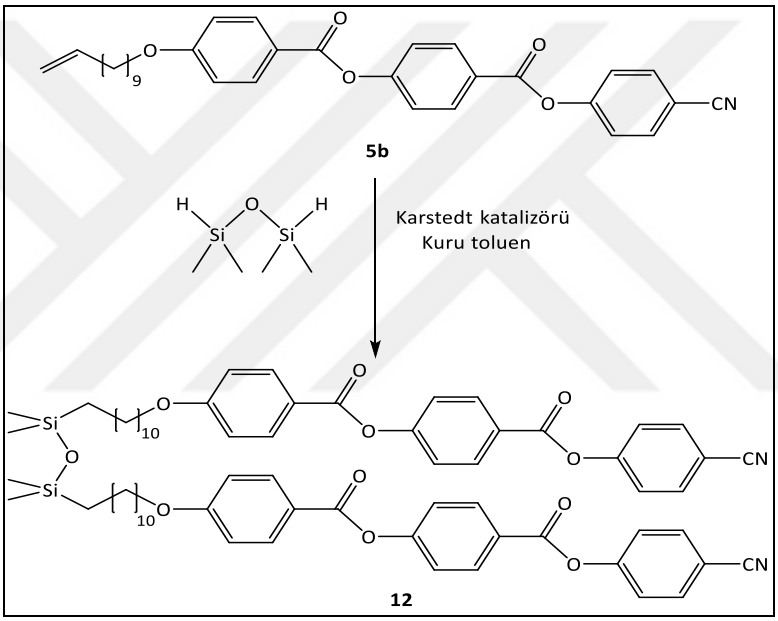
6-11

I: -$Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ **II**: -$Si(OSi(CH_3)_3)_2CH_3$ **III**: -$Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$

Bileşik	**δ_{CO}**	**$\delta_{Ar\text{-}C}$**	**$\delta_{Ar\text{-}CH}$**	**δ_{CN}**	**$\delta_{OCH_2\text{-}}$**	**$\delta_{Si\text{-}CH_2}$, $\delta_{Si\text{-}CH_3}$**
6 (n: 4, I)	162.44, 162.11	161.81, 154.03, 152.39, 124.16, 118.99, 108.11	131.94, 130.62, 130.13, 121.11, 120.50, 112.65	116.42	66.61	16.40 ($SiCH_2$), 0.00 ($SiCH_3$), -0.54 ($SiCH_3$), -1.62 ($SiCH_3$)
7 (n: 9, I)	162.45, 162.11	161.81, 154.04, 152.39, 124.13, 119.00, 108.11	131.94, 130.63, 130.14, 121.11, 120.51, 112.65	116.43	66.73	16.48 ($SiCH_2$), 0.00 ($SiCH_3$), -0.54 ($SiCH_3$), -1.61 ($SiCH_3$)
8 (n: 4, II)	162.39, 162.06	161.76, 153.98, 152.34, 124.07, 118.94, 108.05	131.89, 130.57, 130.08, 121.06, 120.46, 112.60	116.38	66.57	15.68 ($SiCH_2$), 0.00 ($SiCH_3$), -2.13 ($SiCH_3$).
9 (n: 9, II)	162.40, 162.07	161.77, 153.99, 152.35, 124.09, 118.95, 108.07	131.90, 130.59, 130.09, 121.07, 120.47, 112.61	116.39	66.57	15.77 ($SiCH_2$), 0.00 ($SiCH_3$), -2.12 ($SiCH_3$).
10 (n: 4, III)	162.29, 161.92	161.65, 153.84, 152.20, 123.93, 118.79, 107.91	131.78, 130.43, 129.97, 120.94, 120.34, 112.46	116.27	66.44	16.30 ($SiCH_2$), 0.00 ($SiCH_3$), -1.64 ($SiCH_3$).
11 (n: 9, III)	162.29, 161.95	161.65, 153.87, 152.23, 123.97, 118.83, 107.95	131.78, 130.47, 129.98, 120.95, 120.35, 112.49	116.27	66.46	16.40 ($SiCH_2$), 0.00 ($SiCH_3$), -1.63 ($SiCH_3$).

Tablo 6.3'te moleküler yapının aydınlatılması için önemli olan aromatik birimlere ait karbonların, aromatik halkaları bağlayıcı ester gruplarına ait karbonil karbonlarının, yapıda yer alan siyano karbonlarının, yan zincirleri çubuksu sert üniteye bağlayan OCH_2 karbonlarını ve siloksan gruplarına ait karbonlarının kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Spektrumlarda gözlemlenen karbonların kimyasal kayma değerleri beklenen yapı ile uyum içerisindedir.

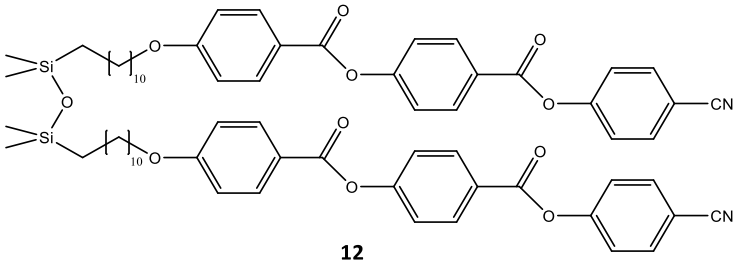
Kalamitik siloksan türevi mesogenlerde dimerizasyonun sıvı kristal özelliklere etkisini incelemek amacıyla, Bileşik 5b'nin Karstedt katalizörü kullanılarak toluen içerisinde 1,1,3,3-Tetrametildisiloksan ile reaksiyonu sonucu Bileşik 12 elde edilmiştir (bkz. Şekil 6.5).



Şekil 6.5 Siloksan dimer Bileşik 12'in sentez şeması.

Dimer yapıya sahip siyano sübstitüe kalamitik mesogenin (12) yapısı spektroskopik yöntemler (^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR) kullanılarak karakterize edilmiş olup, elde edilen spektroskopik veriler ve molekül yapısı uyum içerisindedir. Tablo 6.4'te Bileşik 12'nin ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

Tablo 6.4 Bileşik 12'nin $CDCl_3$'da alınan ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



12

Bileşik	$\delta_{\text{Aromatik H}}$	δ_{OCH_2}	$\delta_{Si\text{-}(CH_3)_2}$, $\delta_{Si\text{-}(CH_2)}$
12	d; 8.16, 8.04, 7.65, 7.28, 7.27, 6.88	t; 3.94	m; 0.04-0.00 Si-$(CH_3)_2$, t; 0.40 Si-(CH_2)

Hidrosililasyon reaksiyonu sonucu elde edilen dimer bileşiği 12'nin Tablo 6.4'de yapısının aydınlatılması için önemli olan aromatik halkalara ait protonların, esnek zincirleri sert üniteye bağlayıcı OCH_2 grubunun ve siloksan ünitesinin yapıya bağlandığının göstergesi olan -Si-(CH_2)- ve –Si-$(CH_3)_2$- protonlarının kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

6.2 Mesomorfik Özellikler

6.2.1 Siyano Sübstitüe Kalamitik Ester Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

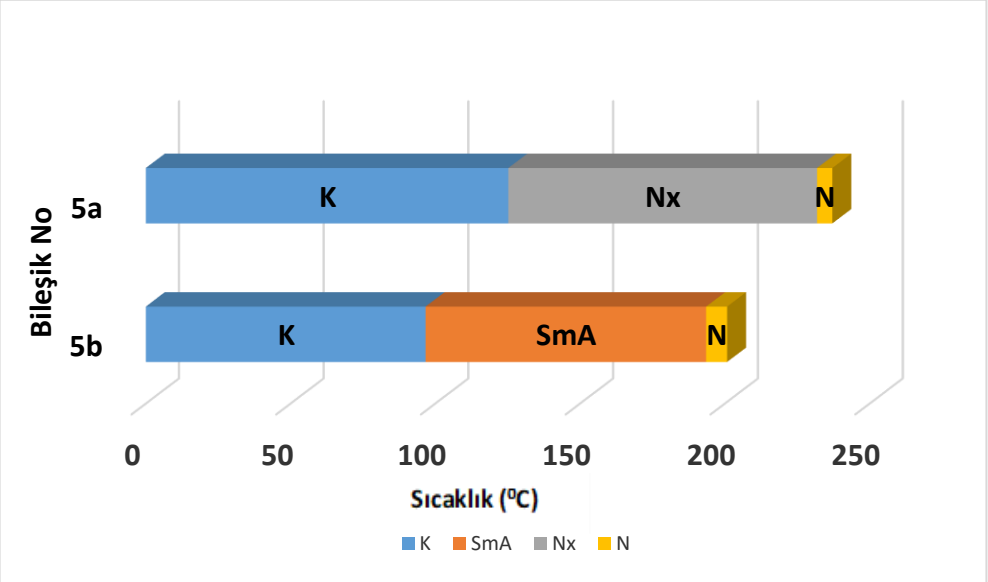
Moleküllerin alışılmamış şekilde istiflenerek sıvı kristal faz düzenine ulaşmasında etkin rol oynayan parametrelerden biri olan mikro-segregasyon için siloksan üniteleri en çok kullanılan yapılardır. Siloksan türevlerini elde edebilmek amacıyla sentezi gerçekleştirilen alkenik uçlu esnek zincir içeren kalamitik Bileşik 5a ve 5b'nin de mesomorfik davranış sergilediği gözlemlenmiştir. İlk kez sentezlenen Bileşik 5a ve 5b'nin sıvı kristal özellikleri, Polarize Optik Mikroskobu (POM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi ile ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Bileşik 5a geniş bir sıcaklık aralığında enansiyotropik nematik mesofaz gözlemlenirken, uzun esnek zincirli yapısal analoğu Bileşik 5b'de geniş bir sıcaklık aralığında smektik A mesofazı ve berraklaşma noktasından önce dar bir aralıkta nematik mesofaz ortaya çıkmıştır. Bileşik 5a ve 5b'nin geçiş sıcaklıkları

karşılaştırıldığında, zincir artışının erime ve berraklaşma noktasında düşüşe sebep olduğu gözlemlenmiştir.

Kısa uç zincir içeren Bileşik 5a'da çok ilginç olan; moleküllerin hem ısıtma ve soğutma sırasında DSC ile de belirlenen, yaklaşık 0.20 kJ/mol entalpi değerinde geçişlere sahip iki farklı nematik mesofaz oluşturacak şekilde düzenlenmiş olmalarıdır. Bir nematik fazdan diğer nematik faza geçiş çok nadir rastlanılan bir durumdur fakat ikili "re-entrant" faz karışımlarında, "frustrated" kiral çubuksu sistemlerde, ana zincir sıvı kristal polimerlerde bu tür geçişler literatürde rapor edilmiştir [60]. Bileşik 5a için soğutma (N-Nx) ve ısıtma sırasında (Nx-N) geçişi gözlenmiştir. Bu iki nematik faz geçişi arasındaki optiksel farklılık, tekstürdeki "fluctuation" yani renk dalgalanması şeklinde karşımıza çıkmakta, tipik Schlieren tekstür "four-brush disclination" (nematik unaxial (Nu)-tek eksenli faz) şeklinde oluşum göstermektedir. Literatürde bu tür geçişler "uniaxial nematik (N_u) - biaxial nematik (N_b) geçişler" olarak tanımlanmakla beraber Nematik biaksiyal faz tekstürü ''two-brush disclination'' ile tanınmakta fakat iki fazın kesin ayrımı için konoskopik analiz gerekmektedir [61]. Bütün bu verilere dayanarak Bileşik 5a için POM ve DSC verileri temelinde fazlar N ve Nx olarak tanımlanmıştır.

Bileşiklerin 5a ve 5b'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.5'te sunulmuştur.



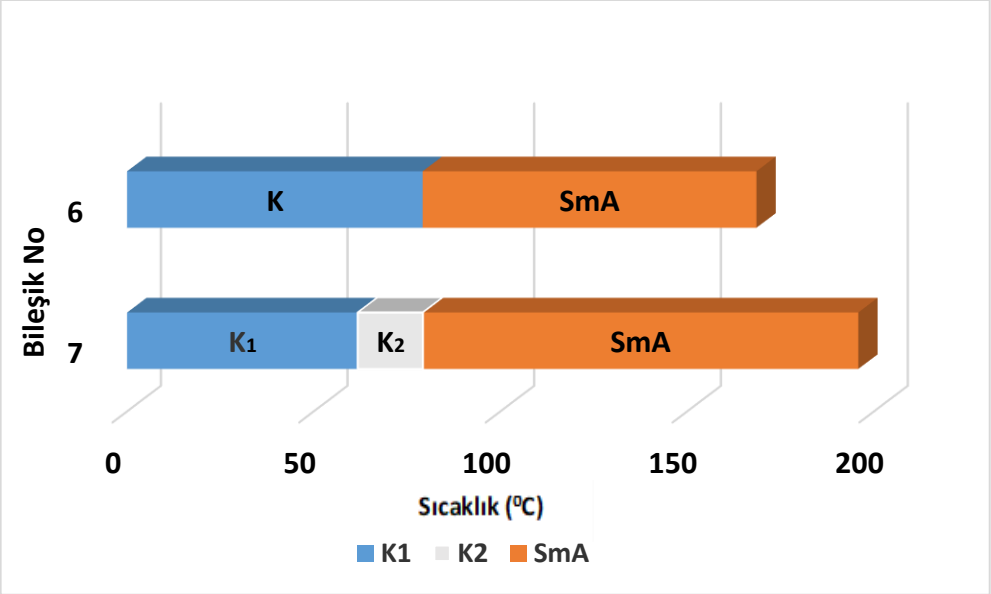
Şekil 6.6 Bileşik 5a ve 5b'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

6.2.2 Trisiloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri

Polar siyano ve aynı zamanda hacimli trisiloksan gruplarına sahip kalamitik ester 6 ve 7'nin, POM ve DSC ile yapılan incelemeleri sonucu, her iki bileşiğin enansiyotropik mesomorfizm gösterdiği saptanmıştır. Sıvı kristal tasarımlarında, siloksan segmentinin kullanılmasıyla mikro-segregasyonun ortaya çıktığı ve bu sayede tabakalı bir düzenlenmenin oluştuğu literatürde bilinmektedir [62].

Bileşik 5a ve 5b'ye trisiloksan ünitesinin eklenmesiyle, literatür ile uyumlu olarak Bileşik 6 ve 7'de geçiş sıcaklıklarında düşüş gözlemlenirken, mesofazda stabilizayon gerçekleşmiş ve smektik A mesofazı ortaya çıkmıştır. Bileşik 6 ve 7'nin mesofaz davranışları karşılaştırıldığında, esnek zincirlerdeki karbon sayısı artışının, erime ve berraklaşma noktasında yükselmeye sebep olmuştur.

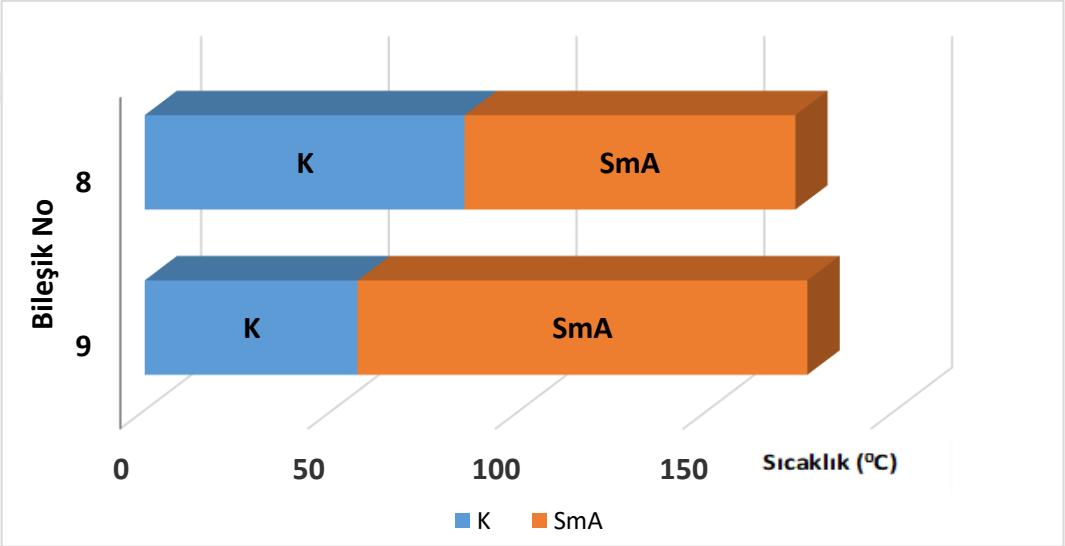
Bileşik 6 ve 7'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.7'de sunulmuştur.



Şekil 6.7 Bileşik 6 ve 7'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

6.2.3 İso-Siloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri

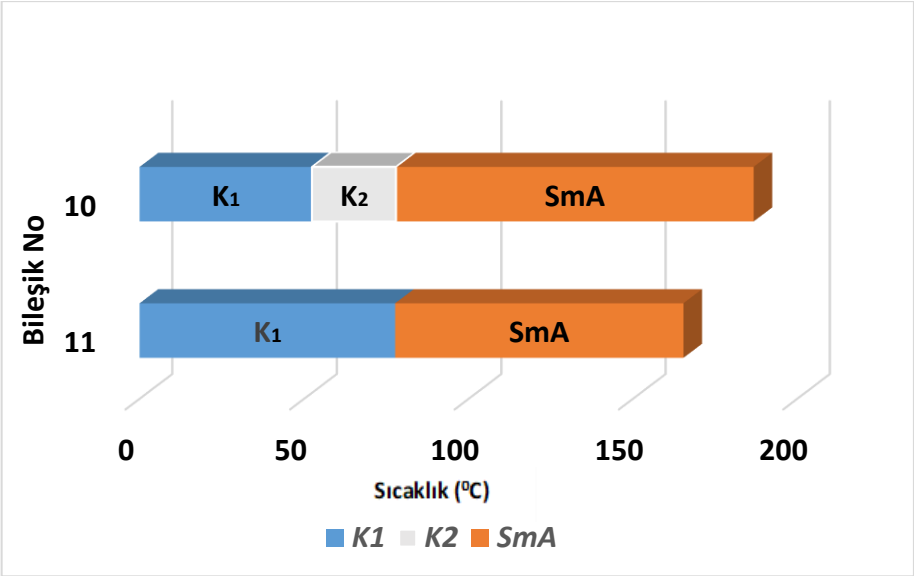
Kalamitik molekül geometrisine sahip mesogen 5a ve 5b'ye iso-siloksan ünitesinin girişiyle, beklenildiği gibi Bileşik 8 ve 9'da moleküllerin tabakalı mesofazda düzenlenmesi gerçekleşmiş ve smektik A mesofaz ortaya çıkmıştır. Bileşik 8 ve 9'un mesofaz davranışları karşılaştırıldığında, zincir uzaması ile erime noktası düşmüş ve berraklaşma noktası yükselmiştir. Mesofaz türünde bir farklılık gözlenmemiştir. Bileşik 8 ve 9'un mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.8'de sunulmuştur.



Şekil 6.8 Bileşik 8 ve 9'un mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

6.2.4 Disiloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri

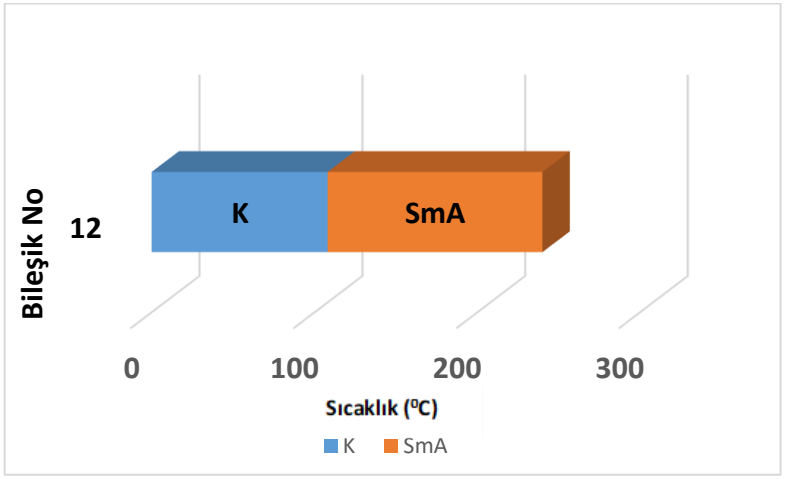
POM ve DSC ile yapılan incelemeleri sonucu, disiloksan ünitesi içeren Bileşik 10 ve 11'in geniş bir sıcaklık aralığında enansiyotropik sıvı kristal özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Bileşiklerin soğutulması sırasında smektik A mesofazının tipik tekstürü (fan-shaped) gözlenmiştir. Bileşik 10 ve 11'in mesofaz davranışları karşılaştırıldığında, zincir uzaması ile smektik A fazı - isotropik faz geçişlerinde düşüş ortaya çıkmıştır. Bileşik 10 ve 11'in mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.9'da yer almaktadır.



Şekil 6.9 Bileşik 10 ve 11'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

6.2.5 Mesogenik Siloksan Dimerlerinin Mesomorfik Özellikleri

Bileşik 5b'nin dimerizasyon oluşturacak şekilde hidrosililasyonu sonucu elde edilen Bileşik 12'nin polarizasyon mikroskobunda incelenmesiyle, ısıtma ve soğutulması sırasında smektik A mesofazının ortaya çıktığı gözlenmiştir. Sıvı kristal halinde moleküllerin tabakalı olarak istiflendiği ve mesofazda stabilizasyonun gerçekleştiği tipik Smektik A tekstürünün gözlenmesiyle anlaşılmıştır. Bileşik 12'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.10'da sunulmuştur.



Şekil 6.10 Bileşik 12'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

Kaynakça

[1] Tschierske, C., ve Photinos, D.J., (2010). "Biaxial Nematic Phases", Journal of Materials Chemistry, 20: 4263–4294.

[2] Geerts, Y.H., Sergeyev, S., Pisula, W., (2007). "Discotic Liquid Crystals: A New Generation of Organic Semiconductors", Chemical Society Reviews, 36: 1902–1929.

[3] Collings, P.J. ve Hird, M., (2001). Introduction to Liquid Crystals, Taylor&Francis, London.

[4] Palffy-Muhoray, P., (2007). "The Diverse World of Liquid Crystals", Physics Today, 60(9): 54-60

[5] Knowles, L., (2017). "The Evolution of Myelin: Theories and Application to Human Disease", Journal of Evolutionary Medicine, 5: 1-23

[6] Hoogboom, J., Elemans, J. A. A. W., Rowan, E. A., Rasing T. H. M. ve Nolte, R. J. M., (2007). "The Development of Self-assembled Liquid Crystal Display Alignment Layers", Philosophical Transactions of the Royal Society, 365:1553-1576.

[7] Mitov, M., (2014). "Liquid-Crystal Science from 1888 to 1922: Building a Revolution", ChemPhysChem, 15: 1245-1250.

[8] Binnemans, K., Gorller-Walrand, C., (2002). "Lanthanide-Containing Liquid Crystals and Surfactants", Chemical Reviews, 102: 2303-2345.

[9] Bunjes, H., Rades, T., (2005). "Thermotropic liquid crystalline drugs", Journal of Pharmacy and Pharmacology, 57: 807–816.

[10] Cepic, M., (2012). "Liquid Crystals In Education-The Basics", European J of Physics Education, 1309-7202: 27-38.

[11] Singh, R.K., Singh B., Nandi, R., Singh, H.K., Singh, S.K., (2013). "Synthesis, Characterisation, Mesomorphic İnvestigation and Temperature-Dependent Raman Study of a Novel Calamitic Liquid Crystal: Methyl 4-(4_-n Alkoxybenzylideneamino)benzoate", Liquid Crystals, 40(7): 884–899.

[12] Paraskos, A.J., (2004). Unusual Molecular Architectures in Liquid Crystals and Polymer Chemistry, Doctoral Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Boston.

[13] University of Cambridge Department of Engineering, Introduction to Liquid Crystals, http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/lcintro3.html, 10 Ocak 2019.

[14] Singh, S., (2000). "Phase Transitions in Liquid Crystals", Physics Reports, 324: 107-269.

[15] Binnemans, K., Gorller-Walrand, C., (2002). "Lanthanide-Containing Liquid Crystals and Surfactants", Chemical Reviews, 102: 2303-2345.

[16] University of Cambridge Department of Engineering, Chemistry of Liquid Crystalline Molecules, http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/lcintro3.html, 5 Şubat 2019.

[17] Kawamoto, H., (2002). "The History of Liquid Crystal Displays", Proceedings of the IEEE, 90(4): 460-500.

[18] He, W.L., Huang, Q., Yang, Z., Cao, H., Wang, D., Yang, H., (2015). "Effect of Bent-Shape and Calamitic-Shape of Hydrogen-Bonded Mesogens on the Liquid Crystalline Properties", Liquid Crystals, 42(8): 1191–1200.

[19] Kosa, T., White, T.J., Sukhomlinova, L., Su, L., Taheri, B., Bunning, T.J., (2012). "Light-Induced Liquid Crystallinity", Letter, 485: 347-349.

[20] Bushby, R. J. ve Lozman, O.R., (2002). "Discotic Liquid Crystals 25 Years on", Current Opinion in Colloid & Interface Science, 7: 343-354.

[21] Hu, N., (2013). Ferroelectric and Antiferroelectric Odd-Even Behavior in a Tricarbosilane-Terminated Liquid Crystal Homologous Series and An Electric-Field-Responsive Discotic Columnar Liquid Crystal, Doctoral Thesis, Colorado University, Denver.

[22] Baron, M., (2001). "Definitions of Basic Terms Relating to Low-Molar-Mass and Polymer Liquid Crystals", Pure and Applied Chemistry, 73(5): 845–895.

[23] Kumar, S., (2004). "Recent Developments in the Chemistry of Triphenylene-Based Discotic Liquid Crystals", Liquid Crystals, 31(8): 1037-1059

[24] Axenov, K.V., and Laschat, S., (2011). "Thermotropic Ionic Liquid Crystals", Materials, 4: 206-259.

[25] Ocak, H., ve Bilgin-Eran, B., (2010). "Kiral Grup İçeren Merkezi Bifenil Üniteli ''Bent-Core'' Moleküllerde Yapı - Mesogenite İlişkisi", 24. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran-2 Temmuz 2010, Zonguldak.

[26] Salamon, P., Eber, N., Buka, A., (2010). "Dielectric Properties of Mixtures of a Bent-Core and a Calamitic Liquid Crystal", PHYSICAL REVIEW E, 81: 031711-1- 031711-11.

[27] Chuang, W.T., Lin, H.C, Chen, W.H., Jeng, U.S., Sheu, H.S., (2011). "New SmCG Phases in a Hydrogen-Bonded Bent-Core Liquid Crystal Featuring a Branched Siloxane Terminal Group", Journal of the American Chemical Society, 133: 15674–15685.

[28] Çınar, Z., Kılıç, M., (2007). "Structures and Mesomorphic Properties of Cyano-Containing Calamitic Liquid Crystal Molecules", Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 808: 53-61.

[29] Achten, R., (2006). Banana-Shaped Liquid Crystals, Doctoral Thesis, Wageningen University, Gelderland.

[30] Andrienko D., (2018). "Introduction to Liquid Crystals", Journal of Molecular Liquids, 267: 520–541.

[31] Karaağaç, B., (2012). Kiral Sıvı Kristallerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Faz Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[32] Leadbetter, A. J. vd., (1979). "Structure of the Smectic-B Phase and the Nature of the Smectic-B to -H Transition in the N-(4-n-Alkoxybenzylidene)-4′-Alkylanilines", Phys. Rev. Lett., 43: 630-633.

[33] Chilaya, G., (1981). "Induction of Chirality in Nematic Phases", Revue de Physique Appliquee, 16(5): 193-208.

[34] Garoff, S., ve Meyer, R.B., (1977). "Electroclinic Effect at the A–C Phase Change in a Chiral Smectic Liquid Crystal", Physical Review Letters, 38(15): 848-851.

[35] Wrobel, S., Marzec, M., Fitas, J., Tykarska, M., Dabrowski, R., (2013). "Ferroelectric Liquid Crystal for Use in a New Generation of LCDs", Acta Physica Polonica A, 124(6): 954-958.

[36] Meyer, R.B, Pelcovits, R.A., (2002). "Electroclinic Effect and Modulated Phases in Smectic Liquid Crystals", Physical Review E, 65(061704): 1-6.

[37] Novotna, V., Kaspara, M., Hamplova, V., Glogarovaa, M., Bilkova, P, Domenici, V. ve Pociechac, D., (2008). "Synthesis and Mesomorphic Properties of New Compounds Exhibiting TGBA and TGBC Liquid Crystalline Phases, Liquid Crystals", 35(3): 287–298.

[38] Pandey, A.S., Dhar, R., Achalkumar, A.S., Yelamaggad, C.V., (2011). "Electrical Behaviour of Twist Grain Boundary Phases of 4-n-dodecyloxy- 4'-(cholesteryloxycarbonyl-1-butyloxy) chalcone", The Open Crystallography Journal, 4: 49-58.

[39] Dierking, I., (2014). "Chiral Liquid Crystals: Structures, Phases, Effects", Symmetry, 6: 444-472.

[40] Blue Phases in Liquid Crystals,http://guava.physics.uiuc.edu/~nigel/courses/569/Essays_Fall2011/Files/murphy.pdf, 12 Şubat 2019.

[41] Karanlık, G., (2013). Farklı Terminal Uçlu Kiral Kalamitik Mesogenler, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[42] Tsai, W.L., Kuo, H.L., Yang, S.H., (1994). "Fast Switching Ferroelectric Liquid Crystal Side Chain Polymer", Journal of Polymer Research, 1(2) 191-196.

[43] Huo, S., (2014). Synthesis and Characterization of Ferroelectric and Antiferroelectric Complex Perovskite Systems, Master Thesis, Simon Fraser University, Burnaby.

[44] Mery, S., Lotzsch, D., Heppke, G., Shashidhar, R., (1997). "Antiferroelectric and Ferrielectric Liquid Crystalline Low Molar Mass Materials and Polymers", Liquid Crystals, 23(5): 629-644.

[45] Hiremath, U.S., Menezes, H.M., Nair, G.G., Shankar-Rao, D.S., Prasad, S.K., (2013). "Observation of a Chiral Smectic C Phase over a Wide Thermal Range with Novel Phase Sequences in Rigid, Bulky Chiral Dimers", Journal of Materials Chemistry C, 1: 5799-5806.

[46] Collings, P.J. ve Hird, M., (2001). Introduction to Liquid Crystals, Chemistry and Physics, Taylor&Francis Ltd., London.

[47] Karstedt's catalyst, http://www.wikizeroo.net/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvS2Fyc3RlZHQnc19jYXRhbHlzdA, 15 Şubat 2019.

[48] Mandle, R.J. ve Goodby, J.W., (2018). "Inexpensive, Operationally Simple Flow Reactor for Rapid, Chromatography Free Synthesis of Siloxane Based Liquid Crystals", Reaction Chemistry & Engineering, 3: 515-519.

[49] Liao, C.T., Wu, Z.L., Wu, N.C., Liu, J.Y., Jiang, M.H., Zou, S.F., Lee,J.Y., (2010). "Low-Temperature and Wide Ferroelectric Phase in Mixtures of Chiral and Non-Chiral Tilted Smectic C Type Liquid Crystals", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 533: 3–15.

[50] Tschierske, C., Goran Ungar, G., Kieffer, R., Prehm, M., Pelz, K., Baumeister, U., Liu, F., Hahn, H., Lang, H., (2009). "Siloxanes and Carbosilanes as New Building Blocks for T-Shaped Bolaamphiphilic LC Molecules", Soft Matter, 5: 1214–1227.

[51] Goodby,J.W., Saez, I.M., Cowling, S.J., Görtz, V., Draper, M., Hall, A.W., Sia,S., Cosquer,G., Lee, S.E., Raynes, E.P., (2008). "Transmission and Amplification of Information and Properties in Nanostructured Liquid Crystals", Angewandte Chemie International Edition, 47: 2754-2787.

[52] Mery,S., Lotzsch, D., Heppke, G., Shashidhar, R., (1997). "Antiferroelectric and Ferrielectric Liquid Crystalline Low Molar Mass Materials and Polymers", Liquid Crystals, 23(5): 629-644.

[53] Komitov, L., Olsson, N., Andersson, G., Helge, B., (2005). "Antiferroelectric Siloxane Liquid Crystal Dimers with Large Molecular Tilt Under an Applied Electric Field", Liquid Crystals, 32(9): 1125–1138.

[54] Arehart, S. V. ve Pugh, C. (1997), ''Induction of Smectic Layering in Nematic Liquid Crystals Using Immiscible Components. 1. Laterally Attached Side-Chain Liquid Crystalline Poly(norbornene)s and Their Low Molar Mass Analogs with Hydrocarbon/Fluorocarbon Substituents'', Journal of the American Chemical Society, 119(13): 3027-3037.

[55] Hempenius, M. A.; Lammertink, R. G. H. ve Vancso, G. J., (1997), ''Side-Chain Liquid-Crystalline Polysiloxanes via Anionic Polymerization: (n-Undecyloxyarenecarboxylic Acid Mesogens Linked to Poly(dimethylsiloxane-co-methylvinylsiloxane)'', Macromolecules 30(2): 266-272.

[56] Bispo, M., Guillon, D., Donnio, B. ve Finkelmann, H., (2008), ''Main-Chain Liquid Crystalline Elastomers: Monomer and Cross-Linker Molecular Control of the Thermotropic and Elastic Properties'', Macromolecules, 41(9): 3098-3108.

[57] Day, G. M., Kim, H. J., Jackson, W. R. ve Simon, G. P., (1999), ''Synthesis and Characterization of Novel Chiral Liquid Crystalline Polysiloxanes'', Acta Polymerica 50(2-3): 96-104.

[58] Marx, V. M., Girgis, H., Heiney, P. A. ve Hegmann, T., (2008), ‘‘Bent-Core Liquid Crystal (LC) Decorated Gold Nanoclusters: Synthesis, Self-assembly, and Effects in Mixtures with Bent-Core LC Hosts’’, Journal of Materials Chemistry 18(25): 2983-2994.

[59] Schiewe, B., Hohmuth, A., Weissflog, W. ve Kresse, H., (1996), ‘‘Molecular Zip-Fasteners’’, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Section A: 287: 115-127.

[60] Mandle, R.J., Goodby, J.W., Cowling, S.J., (2017). “Rational Design of Rod-Like Liquid Crystals Exhibiting Two Nematic Phases”, Chemistry a European Journal, 23: 14554-14562.

[61] Praefcke, K., Blunk, D., Chandrasekhar, S., Nair, G.G., Shankar-Rao, D.S., Krishna Prasad, S., (1998). “A thermotropic biaxial nematic liquid crystal”, Current Science, 75(10): 1042-1046.

[62] Coles, H. J. vd., (1998). “Ferroelectric and antiferroelectric low molar mass organosiloxane liquid crystals”, Liquid Crystals, 25: 301 – 307.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: esra.ozdemir@outlook.com

Konferans Bildirileri

1. Ozdemir E., Karanlık G., Ocak H., Bilgin Eran B., (2017). "Farklı Uç Zincirlere Sahip Siyano Çekirdekli Kalamitik Sıvı Kristaller" 29. Ulusal Kimya Kongresi, ANKARA, TÜRKİYE, P-12 1313, ss.324-324.
2. Deprem E., Karanlık G., Ocak H., Bilgin-Eran B., (2018). "Cyano Substituted Rod-like Liquid Crystals with an Olefin End Group" 20th JCF-Frühjahrssymposium, Konstanz, ALMANYA, P-41, ss.41-41.