**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# YENİ KİRAL KALAMİTİK SIVI KRİSTALLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BİYOMALZEME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Duygu CEYLAN ERDOĞAN**

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN

Eş Danışman

Prof. Dr. Hale OCAK

Ocak, 2021

**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# YENİ KİRAL KALAMİTİK SIVI KRİSTALLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BİYOMALZEME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Duygu CEYLAN ERDOĞAN tarafından hazırlanan tez çalışması 12.02.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Prof. Dr. Hale OCAK
Yıldız Teknik Üniversitesi
Eş-Danışman

**J□ri □yeleri**

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

Prof. Dr. YEŞİM HEPUZER GÜRSEL, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ ÖZKAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL, Üye

Danışmanım Prof. Dr. Belkıs Bilgin Eran sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Yeni Kiral Kalamitik Sıvı Kristallerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyomalzeme Özelliklerinin İncelenmesi başlıklı çalışmada 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.

Duygu CEYLAN ERDOĞAN

İmza

*Azra, Kerem ve Yiğit'e*

# TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince bana hep yol gösteren, güler yüzünü hiç eksik etmeyen, manevi desteğini her zaman hissettiğim, bilimsel çalışmayı bana öğreten, kendisini her alanda örnek aldığım çok değerli hocam Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte her zaman bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, yardımlarını hiçbir zaman esirgeyemeyen çok saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hale OCAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana her zaman çok büyük destek veren arkadaşlarım Pınar ÇAĞLAR, Yüksek Kimyager Aykun ÖZKONSTANYAN ve Yüksek Kimyager Deniz VARDAR başta olmak üzere bütün "LC Grup" üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı sürdürdüğüm, karakterizasyon çalışmalarımı yaptığım YTÜ Merkez Laboratuvar'a ve çalışma arkadaşlarıma bana verdikleri destekten ötürü çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında manevi desteklerini her zaman hissettiğim çok saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE ve Doç. Dr. Nelisa TÜRKOĞLU'na ayrıca en derin teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince bana her konuda yardım eden, beni sabırla ve güvenle destekleyen, bana güç veren annem, eşim ve çocuklarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Duygu CEYLAN ERDOĞAN

# İÇİNDEKİLER

**SİMGE LİSTESİ** **ix**

**KISALTMA LİSTESİ** **x**

**TABLO LİSTESİ** **xvi**

**□ZET** **xvii**

**ABSTRACT** **xix**

**1 GİRİŞ** **21**

1.1 Literatür Özeti ..... 21
1.2 Tezin Amacı ..... 23
1.3 Hipotez ..... 25

**2 SIVI KRİSTALLER** **26**

2.1 Tarihçe ..... 26
2.2 Genel Bilgi ..... 31
2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması ..... 33
2.3.1 Liyotropik Sıvı Kristaller ..... 34
2.3.2 Termotropik sıvı kristaller ..... 35

**3 BİYOMALZEMELER** **49**

3.1 Genel Bilgi ..... 49
3.2 Biyomalzemelerde Biyouyumluluk ..... 51
3.3 Biyomalzeme Türleri ..... 52
3.3.1 Metalik Biyomalzemeler ..... 54
3.3.2 Seramik Biyomalzemeler ..... 54
3.3.3 Polimer Biyomalzemeler ..... 55
3.4 Biyomedikal Uygulamalarda Sıvı Kristaller ..... 58

**4 MATERYAL** **62**

4.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler ..... 62
4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler ..... 63

4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) ..... 63
4.2.2 Polarizasyon Mikroskobu (PM):..... 63
4.2.3 Kütle spektroskopisi (MS): ..... 63
4.2.4 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC): ..... 63
4.2.5 Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR):..... 63
4.2.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ..... 64
4.2.7 Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Cihazı ..... 64
4.2.8 Raman Spektroskopi:..... 64
4.2.9 Elektro-optik İncelemeler: ..... 64
4.2.10 Dielektrik Ölçümler: ..... 64

**5 DENEYSEL ÇALIŞMA 65**

5.1 Sentez ve Karakterizasyon..... 65
5.1.1 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin'in Sentezi ve Karakterizasyonu: . 66
5.1.2 4-Alkoksibenzaldehit'in (5a-c) Sentezi ve Karakterizasyonu ..... 81
5.1.3 4-Alkoksi-2-hidroksibenzaldehit'in (6a-c) Sentezi ve Karakterizasyonu ..... 84
5.1.4 Kalamitik İmin Bileşiklerinin (7a-c) Sentezi ve Karakterizasyonu 87
5.1.5 2-Hidroksi-4-alkoksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (8a-c) Bileşiklerinin Sentezi..... 104
5.2 Kalamitik İmin Bileşiklerinin Sıvı Kristal Özellikleri ..... 121
5.2.1 4-Alkoksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (7a-c) Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri ..... 121
5.2.2 2-Hidroksi-4-alkoksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (8a-c) Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri ..... 126
5.3 Polimer/Sıvı Kristal Kompozit Membranlarının Hazırlanması ve Karakterizasyon Çalışmaları ..... 131
5.3.1 PHBHHx/7c Kompozit Membranın Hazırlanması ..... 131

5.3.2 PHBHHx/7c Kompozit Membranın Karakterizasyon Çalışmaları 132

5.3.3 PHBHHx/8c Kompozit Membranın Hazırlanması ..... 135

5.3.4 PHBHHx/8c Kompozit Membranın Karakterizasyon Çalışmaları 136

5.4 Elektro-optik İncelemeler (EO) ..... 140

5.4.1 Çevrilme Davranışı Hakkında Genel Bilgi ..... 140

5.4.2 Kalamitik İmin Bileşiklerinin Elektrooptik İncelemeleri ..... 141

5.5 Dielektrik Anizotropi ..... 145

5.5.1 Sıvı Kristallerin Dielektrik ve Optik Özellikleri ..... 145

5.5.2 Kalamitik İmin Bileşiklerinin Dielektrik ve Empedans Özelliklerinin İncelenmesi ..... 147

**6 SONUÇLAR VE TARTIŞMA 152**

6.1 Sentez ve Karakterizasyon ..... 152

6.1.1 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin Segmentinin Sentezi ..... 152

6.1.2 Benzaldehit ve Salisilaldehit Ünitelerinin Sentezi ..... 154

6.1.3 Yeni Kalamitik İmin ve Salisilaldimin Bileşiklerinin Sentezi ..... 155

6.2 Mesomorfik Özellikler ..... 162

6.2.1 Kalamitik İmin Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri ..... 162

6.2.2 Kalamitik Salisilaldimin Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri ... 162

6.3 PHBHHx/7c ve PHBHHx/8c Kompozit Membranlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu ..... 164

6.3.1 PHBHHx/7c ve PHBHHx/8c Kompozit Membranlarının Yüzey Morfolojilerinin Karşılaştırılması ..... 164

6.3.2 PHBHHx/7c ve PHBHHx/8c Kompozit Membranlarının Hücre Canlılık Testlerinin Karşılaştırılması ..... 165

6.3.3 PHBHHx/7c ve PHBHHx/8c Kompozit Membranlarının Mekanik Dayanımlarının Karşılaştırılması ..... 167

**7 SONUÇ VE ÖNERİLER 168**

**Kaynakça 172**

# SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| d | Dublet |
| Δε | Dielektrik Dayanımı |
| δ | Kimyasal kayma değeri |
| $\varepsilon_0$ | Vakumun Dielektrik Geçirgenliği |
| ε" | Sanal Dielektrik Sabiti |
| Iso | İsotropik |
| J | Jiromanyetik sayı |
| K | Kristal |
| m | Multiplet |
| n | Yönlendirici vektör |
| N | Nematik faz |
| N* (Ch) | Kiral nematik (kolesterik) faz |
| $N_{Col}$ | Nematik kolumnar faz |
| $N_D$ | Nematik diskotik faz |
| q | Kuartet |
| S | Singlet |
| Sm | Smektik faz |
| Sm* | Kiral smektik faz |
| SmA | Smektik A fazı |
| SmC | Smektik C fazı |
| SmC* | Kiral smektik C fazı |
| T | Triplet |
| ω | Açısal Frekans |

# KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| Ar | Aromatik |
| $^{13}$C-NMR | Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans |
| $CDCl_3$ | Dötero Kloroform |
| $CH_2Cl_2$ | Diklorometan |
| $CHCl_3$ | Kloroform |
| DMSO | Dimetilsülfoksit |
| DSC | Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi |
| EtOH | Etanol |
| FT-IR | Fourier Transform Infrared |
| $^{1}$H-NMR | Proton Nükleer Magnetik Rezonans |
| $K_2CO_3$ | Potasyum Karbonat |
| LCD | Liquid Crystal Display |
| MeOH | Metanol |
| MS | Mass Spectroscopy |
| MTT | 3-(4,5-Dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür |
| PHBHHx | Poly(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksihekzanoat) |
| PM | Polarizasyon Mikroskobu |
| THF | Tetrahidrofuran |
| TLC | Thin Layer Chromatography |
| TMS | Tetrametilsilan |

# ŞEKİL LİSTESİ

**Şekil 2.1** a) Friedrich Reinitzer, b) Otto Lehman .....26
**Şekil 2.2** Kolesteril benzoat .....27
**Şekil 2.3** Kolesterik sıvı kristalin 1889 yılında Otto Lehman tarafından yayınlanan ilk tekstür görüntüsü .....27
**Şekil 2.4** Ferroelektrikliğin keşfedildiği schiff bazı molekülünün yapısı .....30
**Şekil 2.5** Maddenin a) katı, b) sıvı, c) gaz halini gösteren model .....31
**Şekil 2.6** Katı, sıvı ve sıvı kristal faz arasındaki termal ilişki .....32
**Şekil 2.7** Bir sıvı kristal molekülün genel yapısı.....33
**Şekil 2.8** Liyotropik sıvı kristallerin yapısına örnekler a) sabun, b) deterjan..34
**Şekil 2.9** Liyotropik sıvı kristallerde en yaygın görülen fazlar a)kübik, b)hekzagonal ve c) lamellar fazlar .....35
**Şekil 2.10** Bir diskotik sıvı kristal modeli (d>t).....36
**Şekil 2.11** Chandrasekhar tarafından sentezlenen ilk diskotik sıvı kristal serisi.....36
**Şekil 2.12** Diskotik sıvı kristal fazları .....37
**Şekil 2.13** Kalamitik sıvı kristalin şekli .....37
**Şekil 2.14** Nematik fazın şematik olarak gösterimi. θi, mesogenin moleküler ekseninin direktörden sapma açısıdır.....38
**Şekil 2.15** a) Smektik A, b) Smektik B ve c) Smektik C mesofazlarının şekilsel gösterimi .....39
**Şekil 2.16** Kristal smektik fazların yönlenmeleri.....40
**Şekil 2.17** Kiral nematik (N*) fazda adım uzunluğu .....41
**Şekil 2.18** SmC* mesofazında adım uzunluğu.....42
**Şekil 2.19** Polarize optik mikroskop ile çekilmiş bir blue faz tekstürü .....42
**Şekil 2.20** BPI ve BPII fazlarının yapıları .....43
**Şekil 2.21** TGB fazının genel yapısı .....44
**Şekil 2.22** Ferroelektrik, antiferroelektrik ve ferrielektrik fazda molekülün yönlenmeleri.....45
**Şekil 2.23** Ferroelektrik ve ferrielektrik fazlardaki yönlenme farklılıkları [35].....45
**Şekil 2.24** Muz şekilli sıvı kristal molekülün yapısına bir örnek.....46

**Şekil 2.25** Muz şekilli moleküler yapıya sahip 1,3-fenilen-bis[4-(4-alkoksifeniliminometil)benzoat] bileşikleri .....47
**Şekil 2.26** B1 fazının iki boyutlu dikdörtgen örgü yapısının şematik gösterimi 47
**Şekil 3.1** Biyomalzemelere örnekler, a) koroner stent, b) kardiyovasküler yama, c) kemik içi çivileri .....50
**Şekil 3.2** Sentetik biyomalzemelere genel bakış .....51
**Şekil 3.3** Polihidroksialkanoatların genel moleküler yapısı .....56
**Şekil 3.4** Polihidroksi alkanoatlardan yapılmış bazı implant yapılara örnekler .....57
**Şekil 3.5** PHBHHx'in genel yapısı; a) 3-hidroksibutirat (3HB), b) 3-hidroksihekzanoat (3HHx) .....58
**Şekil 5.1** 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin'in sentez şeması. .....67
**Şekil 5. 2** Bileşik **1**'in $^{1}$H-NMR spektrumu. .....69
**Şekil 5.3** Bileşik **1**'in $^{13}$C-NMR spektrumu. .....70
**Şekil 5.4** Bileşik **2**'nin $^{1}$H-NMR spektrumu. .....72
**Şekil 5.5** Bileşik **2**'nin $^{13C}$-NMR spektrumu. .....72
**Şekil 5.6** Bileşik **3**'ün $^{1}$H-NMR spektrumu. .....75
**Şekil 5.7** Bileşik **3**'ün $^{13}$C-NMR spektrumu. .....76
**Şekil 5.8** Bileşik **4**'ün $^{1}$H-NMR spektrumu. .....79
**Şekil 5.9** Bileşik **4**'ün $^{13}$C-NMR spektrumu. .....80
**Şekil 5.10** Kalamitik imin bileşikleri **7a-c**'nin sentez şeması. .....87
**Şekil 5.11** Bileşik **7a**'nın $^{1}$H-NMR spektrumu. .....91
**Şekil 5.12** Bileşik **7a**'nın $^{13}$C-NMR spektrumu. .....92
**Şekil 5.13** Bileşik **7a**'nın FT-IR spektrumu. .....93
**Şekil 5.14** Bileşik **7a**'nın Raman spektrumu. .....93
**Şekil 5.15** Bileşik **7a**'nın MS spektrumu. .....93
**Şekil 5.16** Bileşik **7b**'nin $^{1}$H-NMR spektrumu. .....96
**Şekil 5.17** Bileşik **7b**'nin $^{13}$C-NMR spektrumu. .....97
**Şekil 5.18** Bileşik **7b**'nin FT-IR spektrumu. .....98
**Şekil 5.19** Bileşik **7b**'nin Raman spektrumu. .....98
**Şekil 5.20** Bileşik **7b**'nin MS spektrumu. .....98
**Şekil 5.21** Bileşik **7c**'nin $^{1}$H-NMR spektrumu. .....101
**Şekil 5.22** Bileşik **7c**'nin $^{13}$C-NMR spektrumu. .....102

**Şekil 5.23** Bileşik **7c**'nin FT-IR spektrumu.....103
**Şekil 5.24** Bileşik **7c**'nin Raman spektrumu. .....103
**Şekil 5.25** Bileşik **7c**'nin MS spektrumu. .....103
**Şekil 5.26** Kalamitik salisilaldimin bileşikleri **8a-c**'nin sentez şeması. .....104
**Şekil 5.27** Bileşik **8a**'nın $^{1}$H-NMR spektrumu. .....108
**Şekil 5.28** Bileşik **8a**'nın $^{13}$C-NMR spektrumu. .....109
**Şekil 5.29** Bileşik **8a**'nın FT-IR spektrumu. .....110
**Şekil 5.30** Bileşik **8a**'nın Raman spektrumu. .....110
**Şekil 5.31** Bileşik **8a**'nın MS spektrumu. .....110
**Şekil 5.32** Bileşik **8b**'nin $^{1}$H-NMR spektrumu. .....113
**Şekil 5.33** Bileşik **8b**'nin $^{13}$C-NMR spektrumu. .....114
**Şekil 5.34** Bileşik **8b**'nin FT-IR spektrumu. .....115
**Şekil 5.35** Bileşik **8b**'nin Raman spektrumu. .....115
**Şekil 5.36** Bileşik **8b**'nin MS spektrumu. .....115
**Şekil 5.37** Bileşik **8c**'nin $^{1}$H-NMR spektrumu. .....117
**Şekil 5.38** Bileşik **8c**'nin $^{13}$C-NMR spektrumu. .....119
**Şekil 5.39** Bileşik **8c**'nin FT-IR spektrumu. .....120
**Şekil 5.40** Bileşik **8c**'nin Raman spektrumu. .....120
**Şekil 5.41** Bileşik **8c**'nin MS spektrumu. .....120
**Şekil 5.42** Bileşik **7a**'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramları. .....123
**Şekil 5.43** Bileşik **7a**'nın soğutma sırasında a) 63 °C ve b) 72.5 °C'de gözlemlenen SmC* mesofaz tekstürleri. .....123
**Şekil 5.44** Bileşik **7b**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramları. .....124
**Şekil 5.45** Bileşik **7b**'nin soğutma sırasında 76 °C ve 76.5 °C'de gözlemlenen SmC* mesofaz tekstürleri. .....124
**Şekil 5.46** Bileşik **7c'**nin 2. ısıtma ve soğutma termogramları. .....125
**Şekil 5.47** Bileşik **7c**'nin soğutma sırasında 67 °C ve 76 °C'de gözlemlenen SmC* mesofaz tekstürleri .....125
**Şekil 5.48** Bileşik **8a**'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramları. .....127
**Şekil 5.49** Bileşik **8a**'nın soğutma sırasında 65.5 °C ve 79°C'de gözlemlenen SmC* mesofaz tekstürleri. .....127
**Şekil 5.50** Bileşik **8b**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramları. .....128
**Şekil 5.51** Bileşik **8b**'nin soğutma sırasında 57 °C ve 77 °C'de gözlemlenen SmC* mesofaz tekstürleri. .....128

**Şekil 5.52** Bileşik **8c**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramları. .....129

**Şekil 5.53** Bileşik **8c**'nin soğutma sırasında 62 °C ve 72.5 °C'de gözlemlenen SmC* mesofaz tekstürleri. .....129

**Şekil 5.54** Saf PHBHHx filmi ve PHBHHx/**7c** kompozit filminin fotoğrafları.132

**Şekil 5.55** a) saf PHBHHx film, b), c), d) PHBHHx/**7c** kompozit membranın farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....133

**Şekil 5.56** PHBHHx filmi ve PHBHHx/**7c** kompozit filminin stress/strain grafiği.....134

**Şekil 5.57** PHBHHx/**7c** kompozit membranın hücre canlılık testleri. .....135

**Şekil 5.58** a) saf PHBHHx film, b), c), d) PHBHHx/**8c** kompozit membranın farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....137

**Şekil 5.59** PHBHHx filmi ve PHBHHx/**8c** kompozit filminin stress/strain grafiği.....138

**Şekil 5.60** PHBHHx/**8c** kompozit membranın hücre canlılık testleri. .....139

**Şekil 5.61** Elektro optik incelemede kullanılan düzeneğin şematik gösterimi. .....140

**Şekil 5.62** AC alan altında elektro-optik inceleme; a) ferroelektrik çevrilme (fe switching), b) antiferroelektrik çevrilme (af switching) [39].....141

**Şekil 5.63** a) 80.0 °C, 260 Vpp, 50 Hz, 5 kΩ, PS= 220 nC cm-2, c) 75.0 °C, 280 Vpp, 100 Hz, 5 kΩ, PS= 102 nC cm-2 e) 70.0 °C, 280 Vpp, 100 Hz, 5 kΩ, PS= 118 nC cm-2, b), d) ve f) sırasıyla a), c) ve e)'nin deneysel şartları altında gözlenen optik tekstürler.....143

**Şekil 5.64** a) 60.0 °C, 280 Vpp, 100 Hz, 5 kΩ, PS= 105 nC cm-2, c) 55.0 °C, 280 Vpp, 100 Hz, 5 kΩ, PS= 130 nC cm-2 e) 45.0 °C, 280 Vpp, 100 Hz, 5 kΩ, PS= 118 nC cm-2, b), d) ve f) sırasıyla a), c) ve e)'nin deneysel şartları altında gözlenen optik tekstürler.....144

**Şekil 5.65** Sıvı kristallerde dielektrik anizotropinin şematik gösterimi [10]. .145

**Şekil 5.66** Sıvı kristal ortamdaki polarize olmayan ışığın yönü [10].....146

**Şekil 5.67** Bileşik **8b**'nin reel dielektrik sabitinin açısal frekansa göre değişim grafiği.....147

**Şekil 5.68** Bileşik **8b**'nin sanal dielektrik sabitinin açısal frekansa göre değişim grafiği.....148

**Şekil 5.69** Bileşik **8b**'nin farklı sıcaklıklardaki Cole-Cole grafiği.....149

**Şekil 5.70** Bileşik **8b**'nin ln($\sigma$)-ln ($\omega$) grafiği.....150

**Şekil 5.71** Bileşik **8b**'nin açısal frekansına karşı empedans grafiği. .....151

**Şekil 6.1** 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin (4) bileşiğinin sentez şeması.....153

**Şekil 6.2** 4-Alkoksibenzaldehit (5a-c) ünitelerinin sentezi.....154

**Şekil 6.3** 4-Alkoksisalisilaldehit (6a-c) ünitelerinin sentezi.....154
**Şekil 6.4** Kalamitik imin bileşikleri 7a-c'nin sentez şeması. .....155
**Şekil 6.5** Kalamitik salisilaldimin bileşikleri 8a-c'nin sentez şeması. .....156
**Şekil 6.6** Bileşik 7a'nın MS spektrumu.....160
**Şekil 6.7** Bileşik 8a'nın MS spektrumu.....161
**Şekil 6.8** Bileşik 7a-c'nin mesomorfik geçiş sıcaklıklarını gösteren bar diyagramı. .....162
**Şekil 6.9** Bileşik 8a-c'nin mesomorfik geçiş sıcaklıklarını gösteren bar diyagramı. .....163
**Şekil 6.10** a) ve b) PHBHHx/7c kompozit membranın, c) ve d) PHBHHx/8c kompozit membranın farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. .....165
**Şekil 6.11** Saf PHBHHx film ile PHBHHx/7c ve PHBHHx/8c kompozit membranlarının hücre canlılığı testlerinin karşılaştırmalı bar diyagramı. .....166
**Şekil 6.12** Saf PHBHHx film ile a) PHBHHx/7c ve b) PHBHHx/8c kompozit membranlarının mekanik özelliklerinin karşılaştırılması.....167

# TABLO LİSTESİ

**Tablo 3.1** Biyomedikal ürünlerde kullanılan doğal ve sentetik malzemeler. ...54

**Tablo 3.2** Sentetik polimerlerin kullanım alanları .....55

**Tablo 4.1** Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....62

**Tablo 5.1** Bileşik 7a-c'nin ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal, SmC*: Kiral smektik C mesofazı ve Iso: Isotropik faz.....122

**Tablo 5.2** Bileşik (8a-c)'nin ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal, SmC*: Kiral smektik C mesofazı ve Iso: Isotropik faz.....126

**Tablo 5.3** Bileşik **8b**'nin çeşitli sıcaklık değerlerindeki s parametresi.....150

**Tablo 6.1** Yeni kalamitik imin bileşiklerinin (7a-c) 1H-NMR spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....157

**Tablo 6 2** Yeni kalamitik imin bileşiklerinin (7a-c) 13C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri .....157

**Tablo 6.3** Yeni kalamitik salisilaldimin bileşiklerinin (8a-c) 1H-NMR spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri .....158

**Tablo 6.4** Yeni kalamitik salisilaldimin bileşiklerinin (8a-c) 13C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri .....159

# ÖZET

## Yeni Kiral Kalamitik Sıvı Kristallerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyomalzeme Özelliklerinin İncelenmesi

Duygu CEYLAN ERDOĞAN

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN

Eş-Danışman: Prof. Dr. Hale OCAK

Sıvı kristaller bir sıvının akışkanlığını ve bir katının moleküler düzene sahip olma özelliğini aynı anda gösterebilen eşsiz bir madde sınıfı olmalarından ötürü teknolojik olarak çok geniş bir yelpazede kullanım alanına sahiptirler. Uygulamalar için aranan sıvı kristal özelliklerin eldesinde kiralite büyük bir etkiye sahiptir. Çubuksu molekül geometrisine sahip sıvı kristallere kiral ünitenin girişi, kiral nematik (N*) ve kiral smektik C (Sm C*) gibi heliksel yapıların oluşumunu mümkün kılar. Ayrıca, kiral sıvı kristal fazlar, moleküler kiraliteye neden olan asimetrik karbon atomu taşıyan saf mesogenlerle kiral bir molekülün karıştırılmasıyla da elde edilebilirler.

Bu çalışmada kiral uç zincire sahip yeni imin ve salisilaldimin bileşiklerinin dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kiral bir grubun kalamitik molekül yapısına girişinin ve uç zincir uzunluğundaki değişimin mesomorfizm üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapıları

spektroskopik yöntemlerle ($^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, FT-IR, Raman ve MS) aydınlatılmıştır. Bileşiklerin mesomorfik ve dielektrik özellikleri, Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC), polarizasyon mikroskobu (PM) ve elektro-optik yöntemler ile belirlenmiştir. Mesomorfik incelemeler, moleküler kiralitenin yeni sıvı kristallerin mesofazları üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu ve enantiyotropik kiral smektik C mesofazının (SmC*) oluşumuna yol açtığını göstermektedir.

Yeni mesogenik malzemelerin biyomalzeme potansiyelini araştırmak amacıyla, seçilen bileşikler Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksihekzanoat) (PHBHHx) polimeri ile kompozit membran haline getirilmiş ve bu kompozitlerin yüzey morfolojik, mekanik ve sitotoksik özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan PHBHHx/sıvı kristal kompozit membranların yüzey morfolojileri ve mekanik özellikleri, sırasıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazı ile araştırılmıştır. Ayrıca PHBHHx/sıvı kristal kompozit membranların hücre uyumluluk testleri 3-(4,5-Dimetiltiyazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür (MTT) metodu ile yapılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Kiral sıvı kristaller, Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksihekzanoat), imin, salisilaldimin, kompozit membran.

# ABSTRACT

## Synthesis, Characterization and Investigation of Biomaterial Properties of New Chiral Calamitic Liquid Crystals

Duygu CEYLAN ERDOĞAN

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN

Co-advisor: Prof. Dr. Hale OCAK

Since liquid crystals are a unique class of substances that can show the fluidity of a liquid and the molecular order of a solid, they have a wide range of uses technologically. Chirality has a great effect on obtaining liquid crystal properties which are desired for applications. The introduction of the chiral unit into liquid crystals with rod-like molecular geometry enables the formation of helical structures such as chiral nematic (N *) and chiral smectic C (Sm C *). Additionally, chiral liquid crystal phases can also be obtained by mixing a chiral molecule with pure mesogens carrying asymmetric carbon atoms which lead to a molecular chirality.

In this study, the design, synthesis and characterization of new imine and salicylaldimine compounds with chiral end chains have been carried out. The effects of the introduction of a chiral group into the calamitic molecular structure and the change in end chain length on mesomorphism have been investigated.

The structures of the obtained compounds were illuminated by spectroscopic methods ($^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, FT-IR, Raman and MS). Mesomorphic and dielectric properties of the compounds were determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC), polarization microscopy (PM) and electro-optical methods. The mesomorphic investigations show that molecular chirality has a major effect on the mesophases of new liquid crystals and give rise to in the occurrence of enantiotropic chiral smectic C mesophase (SmC *).

In order to investigate the biomaterial potential of new mesogenic materials, selected compounds have been made into composite membranes with Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) polymer and surface morphological, mechanical and cytotoxic properties of these composites were investigated.

Surface morphologies and mechanical properties of PHBHHx / liquid crystal composite membranes were investigated by Scanning Electron Microscope (SEM) and h Dynamic Mechanical Analysis (DMA) device, respectively. In addition, cell compatibility tests of PHBHHx / liquid crystal composite membranes were performed by the 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) method.

**Keywords:** Chiral liquid crystals, Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), imine, salicylaldimine, composite membrane.

# 1
# GİRİŞ

## 1.1 Literat□r □zeti

Sıvı kristaller hem sıvı maddelerin akışkanlık özeliğini hem de katı maddelerin moleküler düzene sahip olma özelliğini gösterebilen benzersiz bir madde sınıfıdır [1]. Sıvı kristal terimi, kristal katı ile amorf sıvı arasında olan bir maddenin durumunu belirtmektedir. Bu, bir sıvı kristalin, bir sıvının mobilitesini ve ayrıca bir katının kristalitesini gösterdiği anlamına gelir. Sıvı kristal molekülleri, anizotropik elektrik ve manyetik duyarlılığa sahiptir ve sıvı kristallerin yönelimi, elektrik ve manyetik alanlar gibi dış uyaranların etkisiyle değiştirilebilir. Bu eşsiz özelliklerinden dolayı sıvı kristaller (LC), elektro-optik ekranlar ve sensörler [2] de dahil olmak üzere dinamik olarak işlevsel malzemelerde, manyetik alan, elektrik alanı ve sıcaklık gibi farklı dış ortamlardaki değişken moleküler düzenlemeleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [3-5].

Kalamitik sıvı kristaller, birbirlerine bağlantı grupları ile bağlanmış en az iki aromatik halkaya sahip bir sert çekirdek ve esnek yan zincirler içermektedirler. Bu bileşikler genellikle moleküler yapılarına bağlı olarak çeşitli mezofazlar sergilemektedirler. Moleküler kiralitenin varlığı, mesogenik çekirdeğin uzunluğu (aromatik halka sayısı), bağlantı grupları ve terminal zincirlerin yapısı mezofaz davranışında önemli rol oynamaktadır [1].

Kiral sıvı kristaller ferroelektriklik gibi eşsiz optik ve elektrik özelliklerinden dolayı elektrooptik cihazlarda potansiyel uygulama alanına sahiptirler. Kiral simektik fazlarda özellikle kiral smektik C (SmC*) fazında ferroelektrikliğin keşfi, sıvı kristal araştırmacılarının dikkatini çekmiş ve display teknolojisinde nematik fazlardan daha hızlı yanıt süresine (switching time) sahip smektik fazlar uygulama alanı bulmuştur [1].

Kolesterol türevlerinin keşfi ile sıvı kristaller biyologların ve biyomedikal mühendislerinin ilgisini çeken bir alan olmuştur. Biyomedikal bilimi ve teknolojisi fiziğin, kimyanın, biyoloji ve mühendisliğin temel görüşlerini içinde barındıran disiplinlerarası bir bilim dalıdır [6].

Biyomalzeme teknolojisi, biyolojiden malzeme bilimine kadar gelişmekte olan bir alandır. Araştırmacılar, kontrollü ilaç salınımı, teşhis, doku mühendisliği ve biyomedikal cihazlar da dahil olmak üzere bir dizi uygulama için biyomateryal geliştirmek üzere malzeme kimyası, biyomoleküler mühendislik, eczacılık bilimi ve mikro ve nanofabrikasyon alanlarında yenilikler yapmaktadırlar. Polimer bazlı biyomalzemeler, tıbbi yapıştırıcılar, tıbbi kanallar ve protez cerrahi malzemeleri gibi biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ne yazık ki, çoğu biyomalzemeler biyolojik sistemlere etkileşimde bulunma ve bunlara cevap verme işlevselliğinden yoksundur [7].

Dış uyaranlara yanıt verebilen polimerler, özellikle kontrollü ilaç salım araçları, ilaç dağıtım sistemleri ve hücre adezyon aracıları olarak tıpta büyük ilgi çekmektedir [8]. Ayrıca, biyo üretim teknolojisi, özellikle gelişmiş üç boyutlu biyomalzemelerin baskısı için uyaranlara duyarlı malzemeler kullanmaktadır [9].

Son yıllarda, sıvı kristaller polimer/LC kompozit membranlar şeklinde, kan damarları ve kalp gibi organlar için implante edilebilir materyaller dahil olmak üzere birçok biyomedikal uygulamada ilgi odağı olmuştur [14]. Tıbbi uygulamalarda kullanılan polimerik malzemeler iyi bir biyouyumluluğa sahip olabilir. Biyolojik uygulamalarda kullanılan polimerin kan uyumluluğunu iyileştirmek için bazı çabalar sarf edilmektedir [11]. Ranella ve arkadaşları [15], biyomateryal yüzeyinin membranın hücre uyumunda çok önemli bir rol oynadığını bildirmiştir. Zhou ve diğ. [16] biyomalzemelerin yüzey modifikasyonunun çok önemli olduğunu ve yüzey modifikasyonuyla biyolojik uyumluluğun arttırılması için birçok araştırma yapıldığını belirtti. LC'in polimer matriks içindeki büyüklüğü ve dağılımı, kompozit membranların yüzey özelliklerini etkiler ve membran yüzeyi üzerindeki protein adsorpsiyonuna etki ederek biyouyumluluğu arttırır [14].

Sıvı kristallerin polimerik malzemelerle fiziksel olarak jelleşmesi hem LC hem de polimerik malzemenin performansını arttırır [17]. Örneğin kanla temas ettiğinde trombusa neden olan silikon kauçuğun yüzeyi bir sıvı kristalle modifiye edildiğinde kan uyumluluğu artmaktadır [18]. Diğer taraftan, sıvı kristal katkılı polimerler, benzersiz elektriksel, fiziksel ve yapısal özellikleri açısından geniş bir biyoteknolojik uygulama alanına sahiptirler.

Polihidroksialkanoatlar (PHA'lar) doku mühendisliği uygulamaları için biyomateryal olarak popüler olan polyesterlerdir [19, 20]. Son yıllarda, PHA'lar özellikle poli3-hidroksibutirat (PHB), poli4-hidroksibutirat (P4HB), 3-hidroksibutirat ve 3-hidroksivalerat (PHBV) kopolimerleri ve poli-3-hidroksikotanoat (PHO) doku yamaları, cerrahi dikiş iplikleri, kemik iliği iskeleleri ve yara örtüleri gibi birçok biyomedikal uygulamalarda kullanılmıştır. PHBHHx olarak kısaltılmış olan poli (3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksiheksanoat), iyi bir biyouyumluluğa sahip yeni bir PHA üyesidir.
Diğer PHA'lardan daha iyi mekanik ve termal özelliklere sahip olması PHBHHx'i biyomateryal endüstrisi ve doku mühendisliği uygulamaları için ilginç kılmaktadır [19-22].

Dolayısıyla, sıvı kristalin polimer ile harmanlanması ve kompozit yüzeyin sıvı-kristal haliyle kaplanması durumunda kan uyumluluğunu geliştirebileceği düşünülmektedir. Bu durumda ise oldukça iyi pıhtılaşma önleyici biyomalzemeler elde edilebileceği öngörülmektedir.

Tez çalışmasında imin ve salisilaldimin esaslı kalamitik kiral sıvı kristallerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kalamitik molekül yapısındaki kiral grubun ve uç zincir uzunluğundaki değişimin mesomorfizm üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bileşiklerin mesomorfik özellikleri Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ve polarizasyon mikroskobu (PM) ile incelenmiş olup seçilen bir bileşiğin dielektrik ve elektro-optik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca seçilen iki bileşiğin PHBHHx polimeri ile kompozit membranları hazırlanıp, bu kompozitlerin yüzey morfolojik, mekanik ve sitotoksik özellikleri incelenmiştir.

## 1.2 Tezin Amacı

İleri organik malzeme teknolojilerinde özellikle gösterge endüstrisinde yaygın olarak kullanılan sıvı kristal malzemelerin, her geçen gün artan rekabet ortamı ve gelişmeler nedeniyle uygulamalarda aranan özelliklere sahip olabilecek şekilde yeni tasarımlarının yapılarak sentezi ve karakterizasyonun gerçekleştirilmesine büyük ihtiyaç duyulmaktadır. Kiral çubuksu yapıdaki sıvı kristaller, eşsiz özellikler sergilemeleri nedeniyle uygulama potansiyelleri yüksek bir sıvı kristal sınıfıdır.

Bu tez çalışmasında; çevrilme potansiyeline sahip kiral mesofazlar sergileyen kalamitik yapılı yeni optikçe aktif moleküllerin tasarımı, sentezi, karakterizasyonu, sıvı kristal özelliklerin belirlenmesi, elektro-optik davranışının açıklanması ve dielektrik özeliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca, yeni mesogenik malzemelerin biyomalzeme potansiyelini araştırmak amacıyla uygun sıvı kristal/biyopolimer ile kompozit membranların hazırlanması ve bu kompozitlerin yüzey morfolojik, mekanik ve sitotoksik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar başlıca dört bölümde toplanabilir. İlk bölümde kiral terminal zincir içeren iki farklı seri Schiff bazının sentezi ve yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen kalamitik molekül geometrili sıvı kristal bileşiklerde, temel olarak iki merkezi çekirdek kullanılmıştır:

1- Terminal grup olarak (*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi zinciri ve n-alkoksi zincirlerini (-$OC_8H_{17}$, -$OC_{10}H_{21}$, -$OC_{12}H_{25}$) içeren imin bileşikleri,
2- Terminal grup olarak (*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi zinciri ve n-alkoksi zincirlerini (-$OC_8H_{17}$, -$OC_{10}H_{21}$, -$OC_{12}H_{25}$) içeren salisilaldimin bileşikleri.

İkinci aşamada sentezi gerçekleştirilen imin ve salisilaldimin bileşiklerinin mezomorfik özellikleri optik ve termal yöntemlerle incelenmiş ve yapı-mesogenite ilişkisi araştırılmıştır.

Tezin üçüncü aşamasında sıvı kristallerin biyomalzeme potansiyelini araştırmak amacıyla, her seriden aynı uç zincir grubu içeren bir analog seçilerek PHBHHx polimeri ile kompozit membranları hazırlanmış ve bu kompozitlerin yüzey

morfolojik, mekanik ve sitotoksik özellikleri saf PHBHHx filmi ile karşılaştırılarak incelenmiştir.

Tezin dördüncü aşamasında sıvı kristal malzemelerin uygulama potansiyellerini belirlemek amacıyla, yeni mesogenlerden özellikleri uygun olan bileşiklerin elektro-optik özellikleri incelenmiş ve dielektrik özellikleri araştırılmıştır.

## 1.3 Hipotez

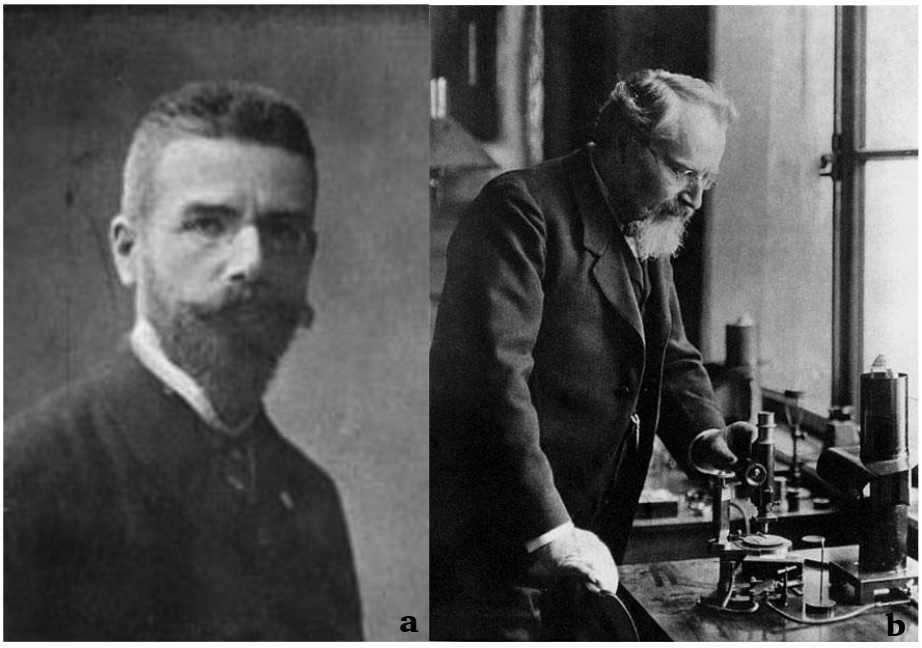
Teknolojik çalışmalarda ileri fonksiyonel malzemeler olarak yoğun kullanılan ve araştırılan sıvı kristal bileşiklerinde, molekülde yapılacak küçük bir yapısal değişikliğin mesomorfik özelliklerde büyük değişimlere yol açabileceği bilinmektedir. Sıvı kristalleri uygulamalar için çekici yapan moleküllerin kendiliğinden düzenlenmeleridir. Uygulamalarda en yaygın kullanılan kalamitik sıvı kristaller, birbirlerine bağlantı grupları ile bağlanmış en az iki aromatik halkaya sahip bir sert çekirdek ve hareketli yan zincirler içermektedirler. Yapılan literatür çalışmasının ve grubumuzdaki sıvı kristal araştırmalarının sonucundan yola çıkarak sentezi tasarlanan Schiff bazlarının termotropik sıvı kristal özellik göstereceği, ayrıca;

- Yan zincir aracılığıyla yapıya kazandırılan moleküler kiralitenin kiral mesofazlara sebep olabileceği,
- Dallanmış uç zincir nedeniyle faz geçiş sıcaklıklarının düşeceği,
- Kalamitik molekül yapısında salisilaldimin türevlerinde hidroksi grubunun mosefaz kararlılığına etkili olabileceği,
- Tasarlanan yeni sıvı kristallerin çevrilme potansiyeline sahip olabileceği,
- Yeni mesogenik bileşiklerin biyomalzemeler amaçlı kullanıma uygun olabileceği düşünülmektedir.

# 2
# SIVI KRİSTALLER

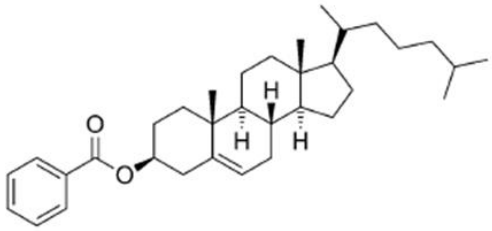
## 2.1 Tarihçe

1888'de, Prag'daki Alman Teknik Üniversitesi Bitki Fizyolojisi Enstitüsü'nde bir botanik profesörü olan Friedrich Reinitzer (1857-1927) (Şekil 2.1) havuç kökünden ekstrakte edilen kolesterol türevleri kristalleri üzerinde çalışıyordu ve yapılarını aydınlatmak istedi. Şaşırtıcı bir şekilde, kolesteril benzoat **"iki erime noktasına**" sahipti (Şekil 2.2). Bu tam olarak Reinitzer'in 14 Mart 1888 tarihinde Aachen Politeknik Okulu'nda bir fizikçi olan kristalograf Otto Lehmann'a (1855–1922) (Şekil 2.1) gönderdiği mektubunda geçen ifadeydi. Bu mektup, Aachen Politeknik Okulu'ndan bir fizikçi olan kristal malzemelerde faz geçişleri konusunda uzman olan kristalograf Otto Lehmann'a gönderildi [23].



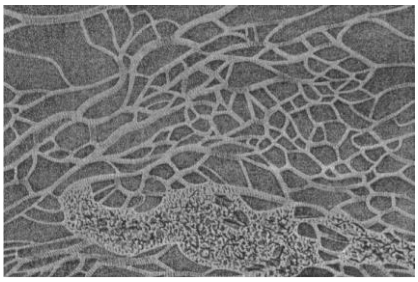

**Şekil 2.1** a) Friedrich Reinitzer, b) Otto Lehman [23]

Reinitzer'in gözlemlerine göre kristaller rijitliklerini 145.58 ℃'de yitiriyordu. Bu, katının sütümsü bir sıvıya dönüştüğü "ilk erime noktası" idi. 178.58 ℃'de ise madde tamamen saydamlaştı ve Reinitzer'e göre bu "ikinci erime noktası" idi [23, 24].




**Şekil 2.2** Kolesteril benzoat [24]

Soğuduktan sonra, malzeme mor ve mavi renkler sergilemiş, daha sonra bu renkler ortadan kaybolarak madde bulanık bir sıvı hale geçmiştir. Otto Lehman kristalleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemesini sağlayan bir mikroskop üretmişti. O dönemlerde bu tür mikroskoplara oldukça az rastlanırdı. 1888 yılında Otto Lehman Reiniztzer'in gönderdiği birçok maddeyi polarize ışık mikroskobuyla inceledi (Şekil 2.3).



**Şekil 2.3** Kolesterik sıvı kristalin 1889 yılında Otto Lehman tarafından yayınlanan ilk tekstür görüntüsü [23]

Lehmann, Reinitzerin gözlemlerini doğruladı. Bu maddenin zayıf mekanik özelliklere sahip bir kristal olduğunu varsayarak bilim dünyasını ilk kez 1890 yılında "sıvı kristal" sözcüğü ile tanıştırdı. Lehmann, Reinitzer ile olan yazışmalarını "über fliessende kristalle" isimli makalesinde yayımlamıştır. Bu süreçlerin bir sonucu olarak biyolog Reinitzer sıvı kristallerin kaşifi; Fizikçi Lehman ise sıvı kristal araştırmalarının kurucusu olarak kabul edilmektedir [24].

Bununla birlikte, birkaç yıl önce, 1854'te Rudolf Virchow, miyelin maddesi için benzer alışılmadık davranışlar tanımlamıştı ve miyelinin çift kırınımlı olduğunu göstermişti. Bu bilim insanları bilimsel literatürde bilinen bir sıvı kristalin ilk örneğini tanımlamışlardı, ancak bu durumu açıklayamamışlardı. 1861 ve 1887 arasında, kimyagerler ayrıca kolesterol esterlerinde garip renk etkileri gözlemlediler, ancak gözlemlerinin karmaşıklığı onları araştırmalarını sürdürmeleri için teşvik etmemiştir [23, 25].

1889 yılında Gatternan ve Ritschke, p-azoksianisol ve p-azoksifenol bileşiklerini sentezlemişler ve sıvı kristal özelliklerini incelemişlerdir [26].

1906 yılında Almanya'daki Halle üniversitesi'nde önde gelen sentetik kimyagerlerden biri olan Daniel Vorländer, bir dizi azobenzoat bileşiği sentezlemiştir. Vorländer, sübstitüentleri çeşitlendirip, çubuksu moleküllerin homolog serilerini sentezlemiş ve sıvı kristallerde yapı-özellik ilişkisini inceleyen ilk kişi olmuştur [24].

1911 yılında Fransız Mineralog Charles Victor Mauguin, p-azoksianisol sıvı kristalinin manyetik alandaki yönelimini araştırdı ve homojen olarak yönlenen daha yüksek tabaka kalınlıklı örneklerin, yüksek bir çift kırınım sergilediklerini gözlemledi. Bu çalışması ile Mauguin, sıvı kristallerin anizotropik fiziksel özelliklerini sistematik olarak ölçmeye başlamış oldu [24].

Sıvı kristallerin anlaşılmasında önemli katkılar sağlayan Strasbourg Üniversitesinden Jeoloji profesörü Georges Friedel 1922 yılında "maddenin mezomorfik halleri" başlıklı 200 sayfalık bir makale yayınlamıştır. Bu çalışmasında Friedel, 42 tane sıvı kristal bileşiği tanımlayarak smektik, nematik ve kolesterik fazları tekstürleri ile karakterize etmiştir [24, 25]. Friedel ayrıca sıvı kristal karışımlarını ve onların faz diyagramlarını araştırmış ve sıvı kristal maddeler ve karışımlar ısıtıldığında meydana gelen mezofazlar arasındaki geçişleri açıklamıştır.

Sıvı kristallerin elektrik ve manyetik alandaki yönlenmeleri ilk olarak 1927 yılında Rus fizikçi Vsevolod Konstantinovich Freedericksz tarafından açıklanmıştır. Freedericksz, sıvı kristallerin elektrik ve manyetik alan altında paralel

yönlenmelerini açıklamakla birlikte, belirli bir sınırın yukarısında artan alan şiddeti ile sıvı kristallerin yeniden yönlenmelerini de belirlemiştir. Ölümünden sonra bu geçiş *Freedericksz Etkisi* veya *Freedericksz Eşiği* olarak adlandırılmıştır ve günümüz LCD ekran teknolojisinde kullanılan bir teori olmuştur. 1933 yılında sıvı kristallerin elastik özelliklerini araştıran İsveçli fizikçi Carl Wilhelm Oseen, kendi geliştirdiği Elastik Serbest Enerji formülasyonuyla sıvı kristallerin anlaşılmasına önemli bir katkı sağlamıştır. 1944 yılında Fransız Mineralog Pierre Chatelain, cam üzerine sıvı kristal uygulamadan önce cama yapılan sürtme (rubbing) ve temizleme işlemlerinin sıvı kristalin yönlenmesine etki edeceğini göstermiştir [24].

İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra 1957'de Chemical Reviews'da yayınlanan Glenn H. Brown'un çok beğenilen derleme makalesi "mezomorfik durum — sıvı kristaller", sıvı kristal araştırmasına yeni bir soluk getirmiştir [24].

Sıvı kristallerin ilk uygulamaları Pensilvanya'daki Westinghouse Araştırma Laboratuvarı'nda James Fergason'ın sıcaklık göstergesi olarak kolesterik sıvı kristalleri kullanmasıyla ortaya çıkmıştır [26].

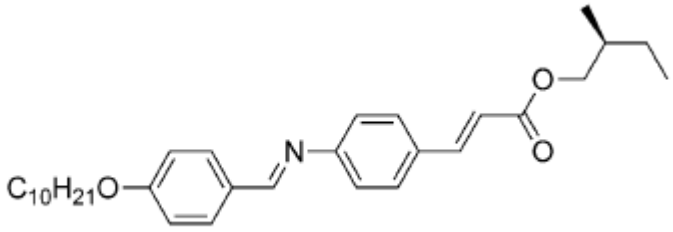
1960'larda Glenn H. Brown Kent State Üniversitesi'nde "Sıvı Kristal Enstitüsü"nü kurmuş ve 1965 ve 1968'de ilk iki "Sıvı Kristal Kongresi"ni bu enstitüde gerçekleştirmiştir [24].

Sıvı kristaller 1970'li yıllardan itibaren düz ekran göstergelerine sahip cihazlarda kullanılmaya başlanmıştır. 1973 yılında ilk kez Sharp firması sıvı kristal ekrana sahip hesap makineleri üretmiştir [24-26].

1970'lerin sonunda Wolfgang Helfrich ve Martin Schadt'ın Hoffmann-La Roche firmasında geliştirdikleri "*twisted*" nematik (TN) modunu geliştirmesiyle sıvı krsital göstergeler alanında bir çığır açılmıştır. TN hücresinde, pürüzsüz cam substratlar arasına sıkıştırılmış, pozitif dielektrik anizotropi sergileyen nematik sıvı kristaller bulunmaktadır. Bunlara dikey bir oryantasyonda küçük bir akım uygulandığında homojen bir yönelimden 90°'lik bir bükülmeye uğramaktadırlar. Böylece Sıvı kristal moleküller elektrik alan boyunca sıralanırlar ve belirli bir elektrooptik etki gösterirler [24-26].

1971 yılında Fransız katı hal fizikçisi Pierre-Gilles de Gennes, Landau-de-Gennes Teorisi'nde, faz geçişlerini açıklamış, bunun yanısıra sıvı kristallerin serbest enerjisini tam anlamıyla açıklayan ilk kişi olarak çalışmaları ile 1991 Nobel Fizik ödülünü almıştır [24].

1975 yılında Amerikalı fizikçi Robert B. Meyer kiral smektik C fazında ferroelektrikliği keşfederek bunu bir Schiff bazı molekülünde kanıtlamıştır [24] (bkz. Şekil 2.4).




**Şekil 2.4** Ferroelektrikliğin keşfedildiği schiff bazı molekülünün yapısı [24]

1977'de Hintli kimyacı S. Chandrasekhar, yalnızca çubuksu moleküllerin değil, aynı zamanda diskotik (disk benzeri) moleküllerin de belirtildiği gibi sıvı kristal fazları oluşturabileceğini göstermiştir [25, 27].

1982 yılında, Çinli fizikçi LIN Lei (Lui LAM) moleküllerin "boyutsallığını" göz önüne alarak ilk kez bowlic (kase benzeri) LC'ler konseptini önermiştir [27].

1970'lerde, sıvı kristal polimerlere ve düşük molekül ağırlığına sahip sıvı kristallere olan ilgi artmıştır [26].

1980'lerde polimerde dağılmış sıvı kristaller (PDLC) alanında çalışmalar yapılarak sıvı kristallerin yeni uygulamaları keşfedilmiştir. Yine 1980'li yıllarda basit segment sıvı kristal ekranların kullanımından matriks LCD'lere geçiş yapılmış ve bu ekranlar ilk laptop bilgisayarlarda kullanılmıştır [26].

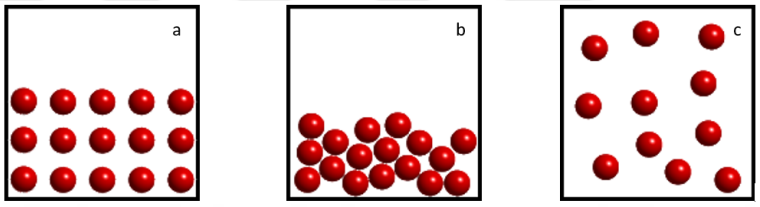
1990'ların başında dizüstü bilgisayar ekranlarında LCD'ler kullanılmaya başlanmıştır [24-27].

1990'lı yılların sonlarında ve 2000'li yılların başlarından itibaren sıvı kristaller biyolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaya başlanmışlardır [6].

Günümüzde sıvı kristaller, biosensörler ve doku mühendisliği de dahil olmak üzere, ilaç salınım sistemleri, biyomalzeme teknolojisi gibi birçok biyomedikal uygulamada kullanılmaktadırlar [6].

## 2.2 Genel Bilgi

Sıvı kristaller, maddenin anizotropik kristal ile izotropik sıvı arasındaki halidir [28]. Düşük sıcaklıkta madde moleküllerinin termal hareket kabiliyeti azalır, moleküller az miktarda titreşebilirler ve belirli bir konumda ve pozisyonda istiflenirler. Pozisyonel düzenlenmenin yanısıra yönelimsel düzenin de bulunduğu faza **katı faz** denir [29] (Şekil 2.5). Katı fazda moleküler eksen belli bir yönü göstermektedir.



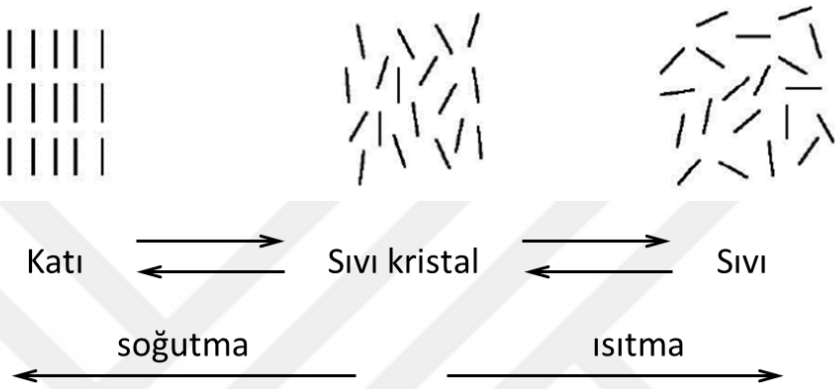

**Şekil 2.5** Maddenin a) katı, b) sıvı, c) gaz halini gösteren model [30]

Katı madde ısıtıldığında, termal hareketler artar, moleküller daha hızlı bir şekilde titreşirler. Yeterli enerji sağlandığında bu titreşimler molekülleri birarada tutan kuvvetleri yenerek rastgele hareket etmeye başlarlar [28, 29]. Bu faza sıvı faz denilmektedir ve sıvı fazda moleküler eksen gelişigüzel yönlenmektedir.

Gaz halde ise moleküllerarası kuvvetler molekülleri bir arada tutamayacak kadar zayıftır. Bu nedenle gaz haldeki moleküllerde düzen miktarı, sıvılara oranla çok daha azdır. Bu yüzden gaz halindeki moleküller bulundukları kabın her yerine yayılma eğilimi gösterirler [26].

İlginç olarak doğada bazı maddeler vardır ki sıvılardan daha fazla moleküler düzene sahipken, katılardan daha az moleküler düzen sergilemektedirler. Bu tür maddeler **sıvı kristal** olarak adlandırılmakta ve sıvılar ile katılar arasında özellikler göstermektedirler [29].

Katı madde ısıtıldığında moleküller arası zayıf kuvvetler yenilir ancak güçlü kuvvetler molekülü hala bir arada tutmaktadırlar. Böylece bazı yönlerde rastgele bazı yönlerde ise düzenli bir moleküler düzen oluşur. Molekül pozisyonel düzenini sürdürürken, yönelimsel düzenini kaybeder. Böylece moleküller bir tabaka halinde olmalarına rağmen her tabakada gelişigüzel bir düzenlenme oluşur. Bu tabakalı yapılaşmadaki moleküler hareketlilik serbestliği sıvı kristale sıvıların karakteristiği olan hareketlilik özelliği kazandırmaktadır [26, 28] (Şekil 2.6).




**Şekil 2.6** Katı, sıvı ve sıvı kristal faz arasındaki termal ilişki [31]

Sıvı kristal terimi kristal katı ile amorf sıvı (isotropik) arasındaki bir agregasyon durumunu işaret etmektedir. Kural olarak, bu durumdaki bir maddenin bazı özellikleri güçlü anizotropiktir ve bazı durumlarda bir sıvınınki ile yarışabilen akışkanlık özelliği sergilemektedir. Sıvı kristaller hem katıların kristal düzenine hem de sıvıların hareketlilik özelliğine sahiptirler (Şekil 2.6). Katı ve sıvı arasındaki ara hali tanımlamak için sıvı kristallerden bahsederken “mesofaz” veya “mesomorfik hal” terimleri kullanılmaktadır [31]. Sıvı kristal fazda moleküller “direktör” adı verilen eksen doğrultusunda yönelim göstermektedirler.

Uygun sıcaklık, basınç ve/veya konsantrasyon altında mezofaz oluşturabilen maddelere **mesogen** denmektedir. Maddenin katı fazdan mezofaza geçtiği sıcaklık **erime noktası** (melting point); mezofazdan isotropik sıvı hale geçtiği sıcaklık ise **berraklaşma noktası**dır (clearing point) [31].

Organik moleküllerin bazı belirli sınıfları, yüzey aktif maddelerin misellar çözeltileri, ana zincir veya yan zincir polimerleri ve biyolojik sistemlerin büyük bir kısmının sıvı kristal özelliğe sahip olduğu bilinmektedir [31].

Tipik çubuksu sıvı kristal molekülü iki bölümden oluşmaktadır: i) mesogen olarak adlandırılan katı merkez parça ve ii) “spacer” olarak adlandırılan hareketli, esnek yan zincirler (Şekil 2.7).




**Şekil 2.7** Bir sıvı kristal molekülün genel yapısı [32]

Sıvı kristallerin karakteristik özelliği moleküllerin uzun menzilli yönelimsel düzene sahip olmalarıdır. Sıvı kristaller bir katı ve izotropik sıvının özelliklerini taşımalarına rağmen katı ve sıvılarda benzeri bulunmayan spesifik elektrooptik özellikler sergilemektedirler. Bir sıvı kristal ortamın fiziksel özellikleri bu ortamın yapıtaşını oluşturan anizotropik moleküllerin yönelimsel düzeni ile ilgilidir. Elektriksel ve manyetik özelliklerin anizotropik doğasından ötürü sıvı kristal moleküllerin yönelimleri zayıf elektrik ve manyetik alanda gözlemlenebilmektedir. Sıvı kristal moleküllerin yönlenmelerini değiştirerek ortamın mekanik ve optik özelliklerini değiştirmek mümkündür. Bütün bu faktörler, sıvı kristal esas alınarak yapılan LC göstergeler, dijital saatler, hesap makinaları gibi cihazların işleyişinde önemli role sahiptir [31].

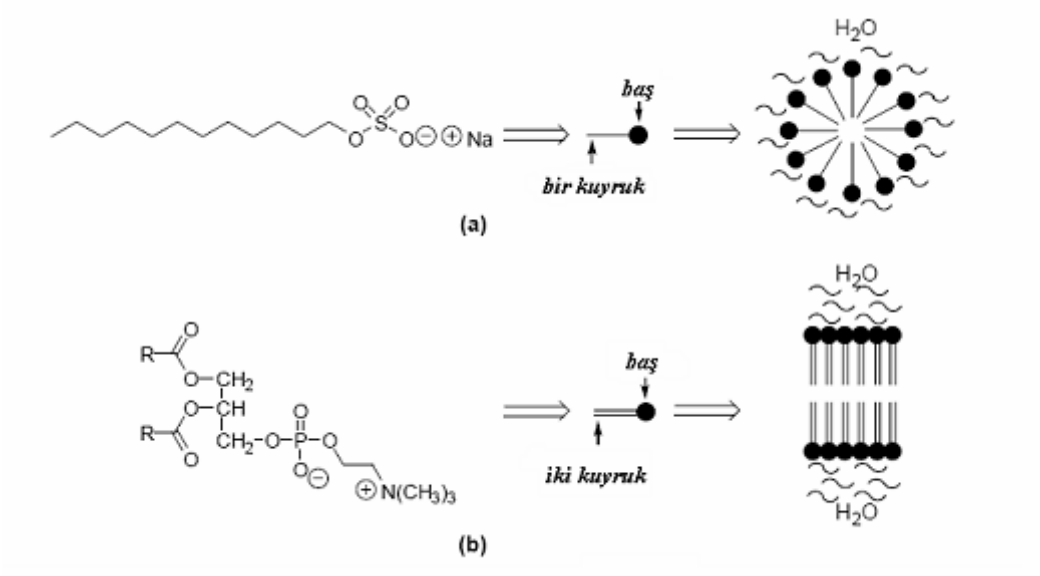
## 2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı Kristal özellik gösteren moleküller, mesofaz oluşturma şekline göre termotropik ve liyotropik olmak üzere iki grupta sınıflandırılırlar.

### 2.3.1 Liyotropik Sıvı Kristaller

Çözücü ile karıştırıldığı zaman sıvı kristal hale geçen moleküller liyotropik sıvı kristaller olarak adlandırılır [33]. Liyotropik sıvı kristaller bir ucu liyofilik (çözücü seven), diğer ucu ise liyofobik (çözücü sevmeyen) olan amfifilik moleküllerden oluşmaktadır [34]. Bir başka deyişle liyotropik sıvı kristaller bir solventte bir amfifilin çözündüğü iki komponentli sistemlerdir. Liyotropik sıvı kristallerde sıcaklığın etkisinden çok, çözeltinin konsantrasyonu sıvı kristal faza geçiş için önemlidir [35].

Amfifilik moleküllerin liyofilik olan polar baş kısımları genelde anyonik karboksilat tuzları veya katyonik kuaterner amonyum tuzlarından oluşurken, liyofobik olan apolar kuyruk kısımları ise uzun alkil zincirlerinden oluşmaktadır (Şekil 2.8). Amfifilik moleküllerin liyofilik ve liyofobik kısımlarının çözücü içerisinde yönlenmesiyle oluşan yapılara misel adı verilmektedir. Misel oluşumuna en iyi örnek olarak sabun ve sentetik deterjanlar (Şekil 2.8) verilebilir [29].

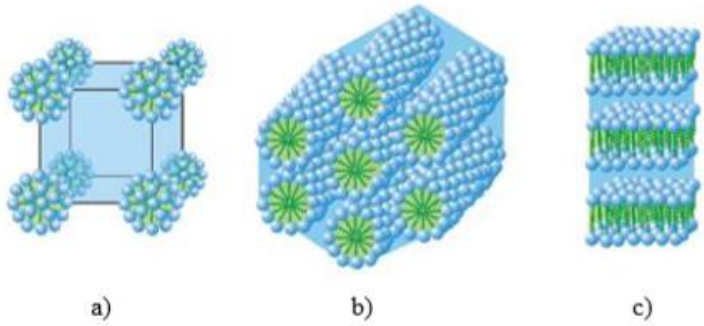



**Şekil 2.8** Liyotropik sıvı kristallerin yapısına örnekler a) sabun, b) deterjan [36]

Hem sıcaklığın etkisiyle, hem de çözücü etkisiyle sıvı kristal fazın ortaya çıktığı moleküllere ise amfotropik sıvı kristaller denir [35].

Liyotropik sıvı kristallerde en yaygın görülen fazlar, lamelar, kübik ve hekzagonal fazlardır [29] (Şekil 2.9). Liyotropik sıvı kristallerin mesofaz yapıları pH, sıcaklık,

amfifilik molekülün türü ve çözücü içeriğinden etkilenmektedir. Bu şartlar değiştirilerek istenilen mesofaz yapılara elde edilebilmektedir.




**Şekil 2.9** Liyotropik sıvı kristallerde en yaygın görülen fazlar a)kübik, b)hekzagonal ve c) lamellar fazlar [26]

Son yıllarda yapılan çalışmalarda liyotropik sıvı kristaller tıp alanında özellikle ilgi çekmektedir. Bunun bir sebebi de hücre membranları, polipeptitler, nükleik asitler, kan damarlarının iç yüzeyleri ve insan vücudundaki diğer biyomembranların yapısının liyotropik sıvı kristal olmasıdır [37].

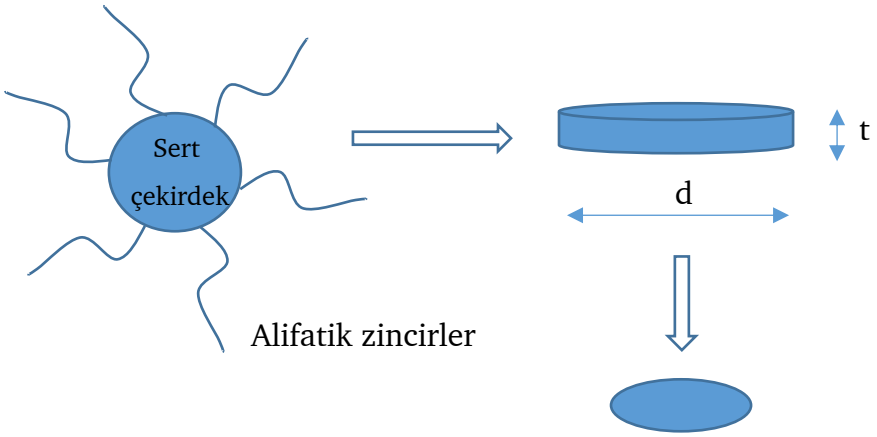
### 2.3.2 Termotropik sıvı kristaller

Termotropik sıvı kristaller sıcaklığın bir fonksiyonu olarak mesogenite gösteren moleküllerdir [33]. Bunlar isotropik sıvıların berraklaşma noktasının altına soğutulmasıyla ya da katı kristallerin erime noktasının yukarısına ısıtılmasıyla oluşurlar. Termotropik sıvı kristaller iki sınıfa ayrılır. Hem kristal katının ısıtılması hem de isotropik sıvının soğutulmasıyla meydana gelen faza, *"**enansiyotropik faz**"*, sadece isotropik sıvının soğutulmasıyla oluşan faza ise *"**monotropik faz**"* denir [34, 38]. Termotropik sıvı kristaller molekül geometrilerine göre ***kalamitik (çubuksu)***, ***diskotik (disk benzeri)*** *ve* ***bükülmüş (muz şekilli veya bent-core)*** olmak üzere üç alt sınıfa ayrılırlar.

#### 2.3.2.1 Diskotik (Disk Şekilli) Sıvı Kristaller

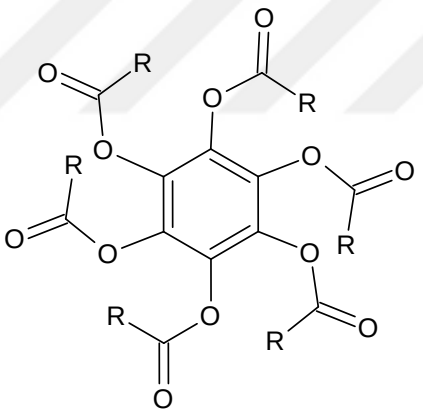
Diskotik sıvı kristaller molekül çapının molekül kalınlığından çok daha büyük olduğu disk benzeri moleküllerden oluşurlar [39] (Şekil 2.10). Bu moleküllerde disk şeklindeki yapıyı koruyabilmek için moleküllerin merkezi kısımları belirli

sertlikte olmalıdır. Bu sertlik genellikle benzen, trifenilen veya ftalosiyanin halkalarıyla sağlanmaktadır [32].




**Şekil 2.10** Bir diskotik sıvı kristal modeli (d>t)

1977 y[illegible] benzen türevleri ilk diskotik sıvı kristal molekül olarak kabul edilmektedir [39, 40] (Şekil 2.11).



R= $C_nH_{2n+1}$ n=1-

**Şekil 2.11** Chandrasekhar tarafından sentezlenen ilk diskotik sıvı kristal serisi [39]

Diskotik mesogenlerde sert çekirdeğin çapı, esnek yan zincirlerin türü ve uzunluğu, mesomorfik özelliklerin oluşması ve kararlılığın sağlanması açısından belirleyicidir Diskotik LC'ler organik yarı iletkenlerin üretimi konusunda gelecek vaat etmektedirler [27].

Diskotik sıvı kristaller yaygın olarak ***nematik*** ve ***kolumnar*** faz göstermektedirler (Şekil 2.12).

***Nematik diskotik faz ($N_D$)***, kalamitik nematik fazlarla özdeş optiksel özellik göstermektedir. Bu fazda moleküller konumsal düzen göstermemekle birlikte yönelimsel düzene sahiptirler [26].

**Kolumnar Faz (Col)** Moleküllerin silindirik yapılar şeklinde düzenlendiği mezofazlardır. Kolumnar LC'ler kolonların paketlenme biçimlerine göre gruplandırılırlar. Buna göre kolumnar faz, hekzagonal ($Col_h$), tetragonal ($Col_t$), rektangular ($Col_r$) ve oblik ($Col_{ob}$) olmak üzere dörde ayrılırlar [41].

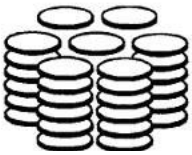
**Kolumnar nematik *($N_{Col}$)*** fazda ise moleküller kolon şeklinde topluluklar oluşturmazlar sadece birbirlerine paralel olarak kısa eksenleri boyunca kayarlar [29, 41].



Nematik-diskotik ($N_D$)



Nematik-kolumnar ($N_{col}$)



Kolumnar hekzagonal ($Col_h$)

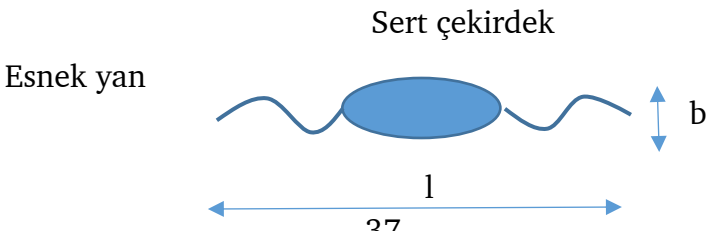


Kolumnar rektangular ($Col_r$)

**Şekil 2.12** Diskotik sıvı kristal fazları [42]

### 2.3.2.2 Kalamitik (Çubuksu) Sıvı Kristaller

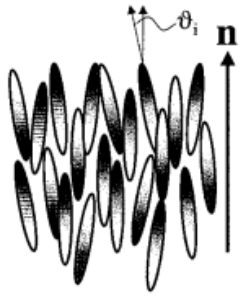
Kalamitik sıvı kristaller molekülün kararlılığını sağlayan merkezdeki bir sert çekirdek ile bu çekirdeğin uçlarında bulunan alkil ya da alkoksi gibi hareketli gruplardan oluşmaktadır (Şekil 2.13). Merkezdeki sert çekirdek genelde bir aromatik grup olmakla birlikte uçlardaki gruplar kiral bir merkez ya da polar bir grup içerebilmektedirler.




**Şekil 2.13** Kalamitik sıvı kristalin şekli [32]

Kalamitik sıvı kristaller temelde iki mesofaz sergilemektedirler; bunlar nematik ve smektik fazlardır.

**Nematik faz (*N*):** kalamitik sıvı kristallerin en basit halidir. Bir nematik mezofazda moleküller tercih edilen bir doğrultu boyunca bir moleküler eksenle hizalanmış bir yönelimsel düzene sahiptirler. Ancak moleküllerin kütle merkezlerinin konumlarında bir düzen yoktur. Yönelme için tercih edilen yön maddeye göre değişir ve "direktör" olarak adlandırılır, kısaca "n" ile gösterilir (Şekil 2.14). Bir nematik fazda moleküller uzun eksenleri boyunca dönebilirler ve molekül uçlarının bir yön düzeni yoktur. Bundan dolayı direktörün fiziksel bir önemi yoktur ve nematik molekül optik olarak bir simetri merkezli tek eksenli madde olarak davranış gösterirler. Bu faz en düzensiz fazdır ve LC molekülleri hareket etmekte serbesttir [31, 41, 43].



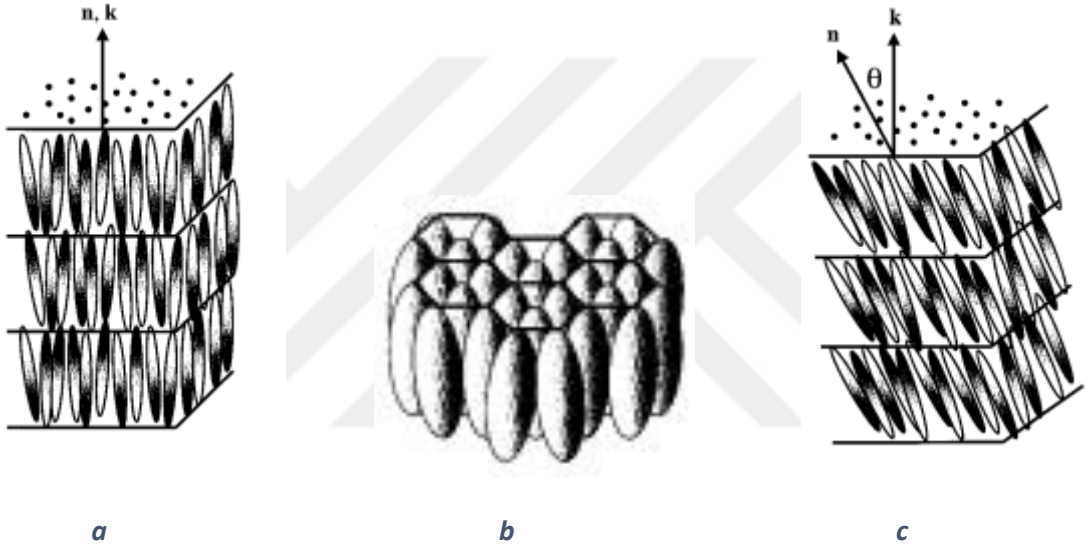

**Şekil 2.14** Nematik fazın şematik olarak gösterimi. θi, mesogenin moleküler ekseninin direktörden sapma açısıdır [43]

**Smektik faz** (*Sm*): nematik fazdan daha düzenli ve daha viskoz bir mesofaz yapısıdır. Smektik fazın nematik ve kolumnar fazdan farkı tabakalı yapıya sahip olmasıdır. Moleküller tabakalar halinde düzenlenir ve yönelimsel düzene ek olarak her tabaka kendi içinde konumsal düzene sahiptir. Tabakalar serbestçe birbirinin üzerinden kayabilirler [31].

Tabakalardaki moleküler düzene bağlı olarak farklı çeşit smektik fazlar görülebilir. Smektik A fazında moleküller tabakalara dik olarak yönlenirler (Şekil 2.15.), kendi içlerinde kristal düzen yoktur, bu yüzden en az düzenli smektik fazdır [41].

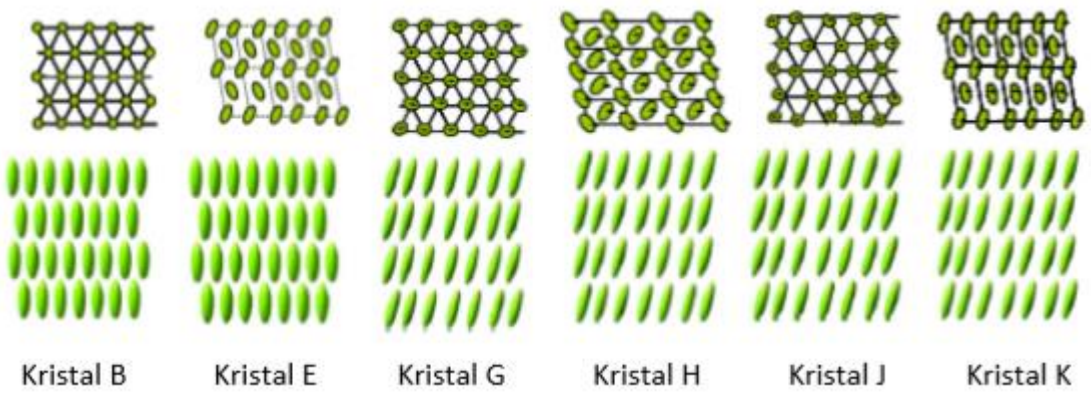
Smektik B fazında moleküller tabakalarda hekzagonal kristal bir düzen oluştururken Sm C fazında ise moleküler eksen tabakalara dik değildir, dolayısıyla biaksiyal bir faz oluştururlar. Moleküller tabakalar içinde belli bir açıyla yönlenirler [41] (Şekil 2.15.).

Bazı bileşikler hem nematik (kolesterik) hem de smektik faz gösterirler. Genel bir kural olarak düşük sıcaklıklarda fazlar daha düzenli bir kristal yapıya sahiptirler. Nematik fazlar smektik fazlara göre her zaman daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelirler. Smektik fazlar da sıcaklık düştükçe A B C sırasına göre oluşmaktadırlar [41].




**Şekil 2.15** a) Smektik A, b) Smektik B ve c) Smektik C mesofazlarının şekilsel gösterimi [29, 41]

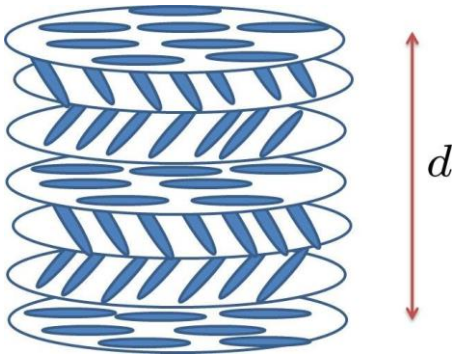
SmA, SmB ve SmC mezofazları dışında bir de yapıları ile üç boyutlu kristallere benzeyen smektik fazlar da bulunmaktadır. Bu fazlar B, E, G, H, J ve K fazlarıdır ve kristal smektik fazlar olarak adlandırılmaktadırlar (Şekil 2.16) [26].




**Şekil 2.16** Kristal smektik fazların yönlenmeleri [26]

**Kiral Nematik (Kolesterik, N*) Faz:** Bu faz ilk olarak 1888 yılında Reinitzer tarafından kolesterol türevlerinde keşfedildiği için kolesterik faz olarak da adlandırılmaktadır.

Kolesterik fazda da moleküller nematik fazdaki gibi yönelimsel düzene sahip olmalarına karşın konumsal düzenleri yoktur. Bu fazın nematik fazdan farkı direktörün molekül boyunca düzenli olarak bozulmadan değişmesidir. Direktörün heliks boyunca bir tam dönüş yapabilmesi için gereken mesafeye "heliksel adım uzunluğu" (pitch) denir. Aslında nematik faz, sonsuz adım uzunluğuna (d) sahip bir kolesterik faz olarak düşünülebilir. Bunun bir sonucu olarak da nematik faz ile kolesterik faz arasında bir faz geçişi söz konusu değildir. Genel olarak kolesterik fazlarda adım uzunluğu (Şekil 2.17) birkaç yüz nanometredir ki bu görünür ışığın dalga boyuyla yarışır bir uzunluktur. Bragg yansımasına göre kolesterik fazın periyodik spiral düzeni onun karakteristik renklenmesinin sebebidir. Adım uzunluğu, sıcaklık, kimyasal bileşenler ve uygulanan manyetik ve elektrik alana oldukça duyarlıdır [41].

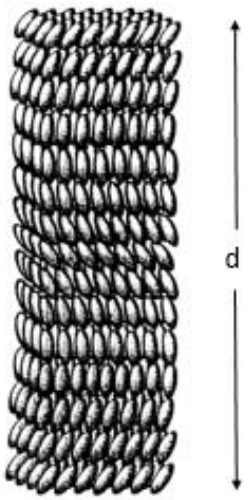



**Şekil 2.17** Kiral nematik (N*) fazda adım uzunluğu [44]

**Kiral Smektik C (SmC*) Fazı:**

Kiral smektik C fazı (SmC*), smektik C fazının bir benzeridir. SmC* fazı, tabakalı bir düzene sahip olmakla birlikte, moleküller sıcaklığa bağlı olarak tabakalara göre, belli bir eğim açısıyla dönerek sarmal bir yapı (Şekil 2.18) oluşturur. Tabakadan tabakaya doğru oluşan bu eğim bir heliks meydana getirir. Çoğu kiral fazda olduğu gibi bu fazda da heliks, sıcaklığa bağlı bir adım uzunluğuna sahiptir [29, 45]. Ferroelektriklik sıvı kristallerde ilk kez SmC* mezofazında keşfedildiği için ferroelektrik ve antiferroelektrik cihazlarda teknolojik olarak kullanımları açısından yeni SmC* mesofazına sahip sıvı kristallerin sentezlenmesi önem kazanmaktadır [26, 29].

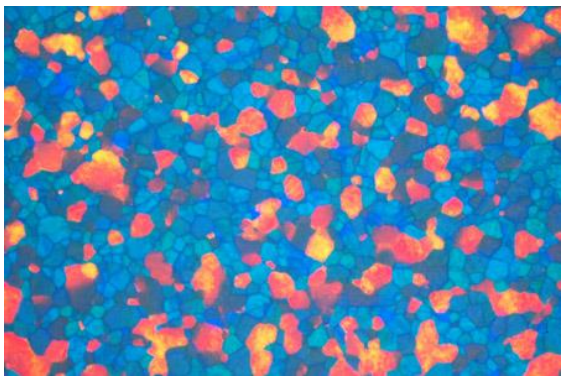
Kiral smektik I (SmI*) ve kiral smektik F (SmF*) fazları da SmC* mesofazının analogları olmalarına rağmen, düzen ve viskoziteleri SmC* fazından daha fazladır.




**Şekil 2.18** SmC* mesofazında adım uzunluğu [46]

**Blue Fazlar (*BPs*):**

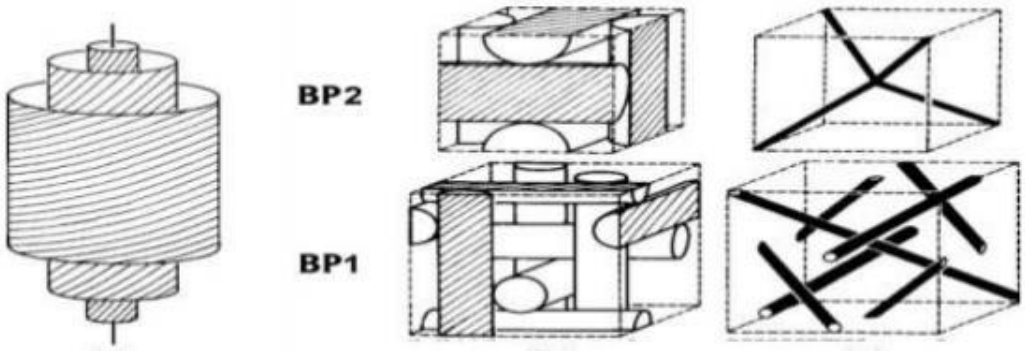
Sıvı kristal “mavi fazlar” kiral nematik sıvı kristallerde dar sıcaklık aralıklarında meydana gelen fazlar olup, oldukça akışkandırlar. Polarize ışığı seçici yansıtmasından dolayı karakteristik mavi renkli tekstür sergilemektedirler ve üç boyutlu kübik yapıya sahiptirler [47]. İlk olarak Reinitzer’in 1888 yılında kolesteril benzoatın soğutulması sırasında parlak mavi-mor renkleri görmesiyle keşfedilmiştir. 1956 yılında ise Gray, "Blue Faz" ismini vermiştir [48, 49]. İsotropik fazla kiral nematik faz arasında çok dar bir sıcaklık aralığında (0.5-2 ℃) varolan bir faz olmasından (Şekil 2.19) dolayı uygulama alanları sınırlıdır. Üç boyutlu blue faz lazerleri, bu tür sıvı kristallerin fotonik uygulamalarına örnek olarak verilebilmektedir [47].



**Şekil 2.19** Polarize optik mikroskop ile çekilmiş bir blue faz tekstürü [50]

Blue fazlar, bozuk hatlarıyla birbirinden ayrılmış olan çift bükülmüş (double-twisted) silindirler tarafından meydana getirilirler. Kusur hatlarının ağ yapısına göre üç çeşit blue faz bulunmakta olup, bunlar sıcaklık artışına bağlı olarak ***BPI, BPII*** ve ***BPIII*** şeklinde isimlendirilmektedirler. ***BPI*** ve ***BPII*** kübik simetrik yapı gösterirken, ***BPIII*** amorf yapı sergilemektedir. ***BPIII***'ün bulutlu ve amorf yapısından ötürü mikroskop altında gözlenmesi zordur. Bu yüzden bu faza **sis fazı** (fog phase) veya **mavi sis** (blue fog) denilmektedir [26]. Şekil 2.20'de ***BPI*** ve ***BPII*** faz yapıları gösterilmektedir.

Yüksek düzenli morfolojilerinden ötürü sahip oldukları yüksek vizkozite ve hızlı optiksel yanıt gibi özellikleri sayesinde blue fazlar fotonik materyaller, elektrooptik cihazlar ve biyolojik sensörler gibi alanlarda kullanılmaya elverişlidirler. Ancak dar bir sıcaklık aralığında ortaya çıkmaları bu uygulamalarda kullanımlarını kısıtlamaktadır. Son yıllarda sıcaklık aralığını genişletmeye yönelik çeşitli kompozit oluşturma gibi çalışmalar yapılmaktadır [47, 49].

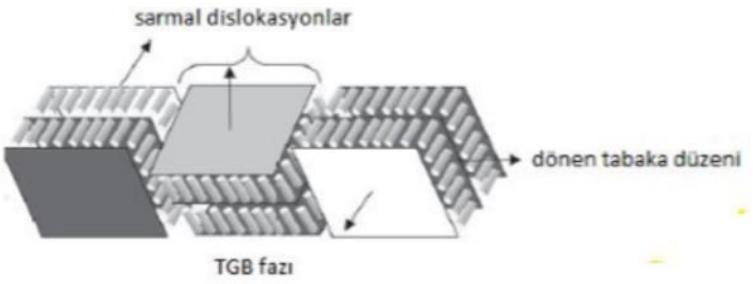



**Şekil 2.20** BPI ve BPII fazlarının yapıları [49]

**Twist Grain Boundary (TGB) Fazları:**

Kısa heliks adımlı kiral nematik faz (N*) ile tipik SmA ve SmC* fazları arasında ortaya çıkan Twist Grain Boundary (TGB) fazları 1988 yılından beri bilinmektedirler. TGB fazlarının en önemli özelliklerinden biri dairesel polarize ışığı seçici olarak yansıtmalarıdır [51, 52]. Bu özellik, direktör alanının kolesterik fazınkine benzer bir heliksel yapı sergilediğini göstermektedir (Şekil 2.21). Diğer taraftan TGB fazın X-ray incelemeleri smektik fazlarda meydana gelen bir tabakalı yapının da varlığına işaret etmiştir. TGB fazının oluşması için kiralite çok önemli

bir koşuldur. Kiral ve akiral molekül karışımlarında TGB fazlarının oluşabilmesi için kiral molekülün konsantrasyonunun fazla olması gerekmektedir.



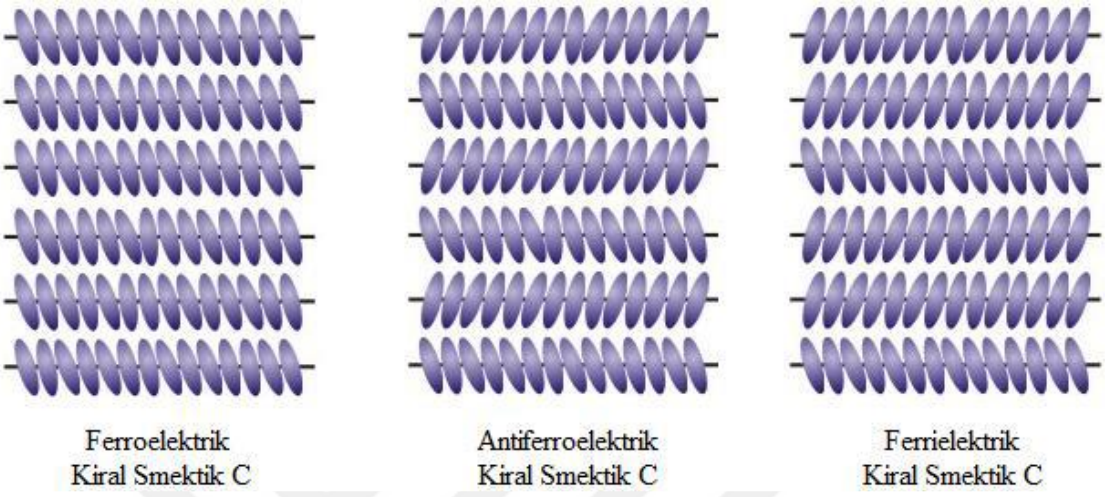

**Şekil 2.21** TGB fazının genel yapısı [26]

**Ferroelektrik, Antiferroelektrik ve Ferrielektrik Sıvı Kristaller**

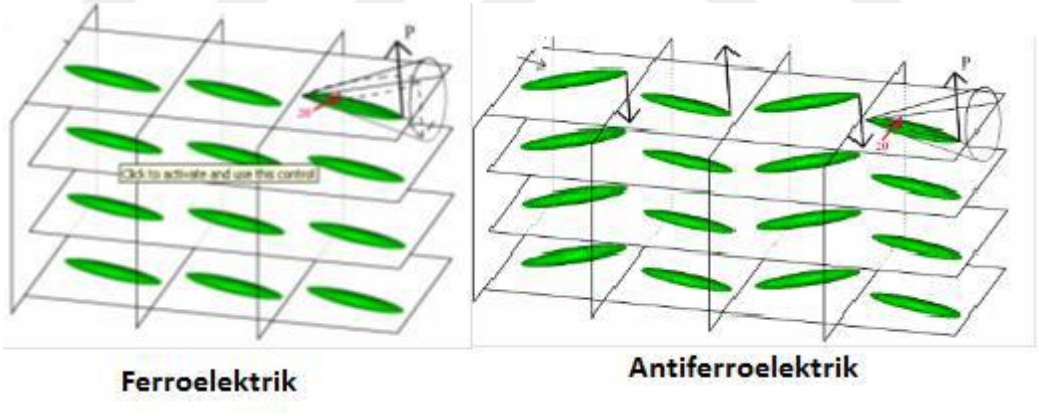
Ferroelektriklik, maddenin herhangi bir dış elektrik alan yokken kendiliğinden polarize olmasıdır. Ferroelektrik sıvı kristaller ilk olarak 1974 yılında Meyer tarafından kiral smektik C fazında (SmC*) gözlenmiştir. Bu fazı gösteren moleküller kiral olduklarından ve bunun sonucu olarak da heliksel düzene sahip olduklarından dolayı ferroelektrik özellik göstermektedirler [53]. Bu fazda molekül yapısı heliksin her 180 °de bir dönüşüyle tekrarlanmaktadır. 1980 yılında ilk olarak Clark and Lagerwall ferroelektrik özellik gösteren sıvı kristallerin display teknolojisinde kullanılabileceğini göstermişlerdir. Clark and Lagerwall indiyum-kalay oksit ile kaplanmış iki cam tabaka arasında bir SmC* sıvı kristali içeren bir elektrooptik cihaz yapmışlardır. 1980'lerde ferroelektrik sıvı kristal içeren cihazlar geleceğin teknolojisi olarak tanımlanmış ve bu alandaki çalışmalar hızlanmıştır [53].

Antiferroelektrik sıvı kristaller ise bir takım seri deneyler sonucunda tesadüf eseri keşfedilmiştir. Antiferroelektrik maddeler de kiraldir ve ferroelektrik fazda olduğu gibi kendiliğinden polarizasyon yeteneğine sahiptirler. Ancak ferroelektrik fazdan farklı olarak ferrielektrik fazda yapı heliksin her 360 °de bir dönüşüyle tekrarlanmaktadır. Diğer önemli fark ise, antiferroelektrik fazda moleküllerin eğim yönünün, ferroelektrik fazdaki moleküllerin eğim yönüne zıt olmasıdır [54].

Ferrielektrik sıvı kristal fazda ise, tabaka yapısındaki değişim simetrik değildir. Bir yöne eğimli tabaka sayısı ile diğer yöne eğimli tabaka sayısı birbirinden farklı olabilmektedir [55] (bkz. Şekil 2.22 ve Şekil 2.23).




**Şekil 2.22** Ferroelektrik, antiferroelektrik ve ferrielektrik fazda molekülün yönlenmeleri [53]



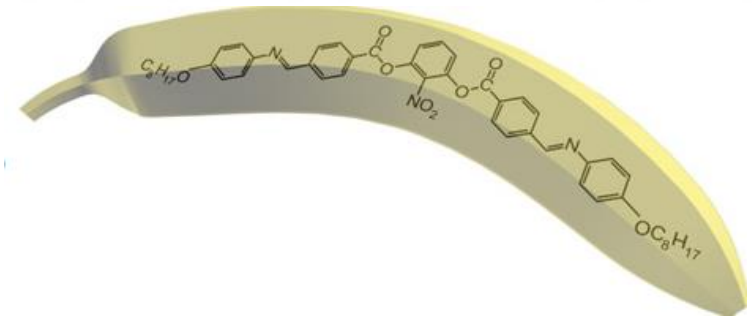

**Şekil 2.23** Ferroelektrik ve ferrielektrik fazlardaki yönlenme farklılıkları [35]

Ferroelektrik özellik gösteren SmC* fazı, yüksek çözünürlük, yüksek görüntü kalitesi ve geniş görüş açısı gibi özelliklere sahip düz panel ekranlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu teknolojik özelliklerinden dolayı ferroelektrik sıvı kristaller üzerine yapılan araştrmalar günümüzde yoğunluk kazanmıştır. Bunun bir nedeni de ferroelektrik malzemelerden üretilen ekranların nematik sıvı kristal malzemelerden üretilen klasik ekranlara (LCD) göre daha avantajlı olmasıdır.

Örneğin ferroelektrik sıvı kristal ekranlarda çevrilme zamanı (switching time) klasik LCD'lere oranla 1000 kat daha hızlıdır [26].

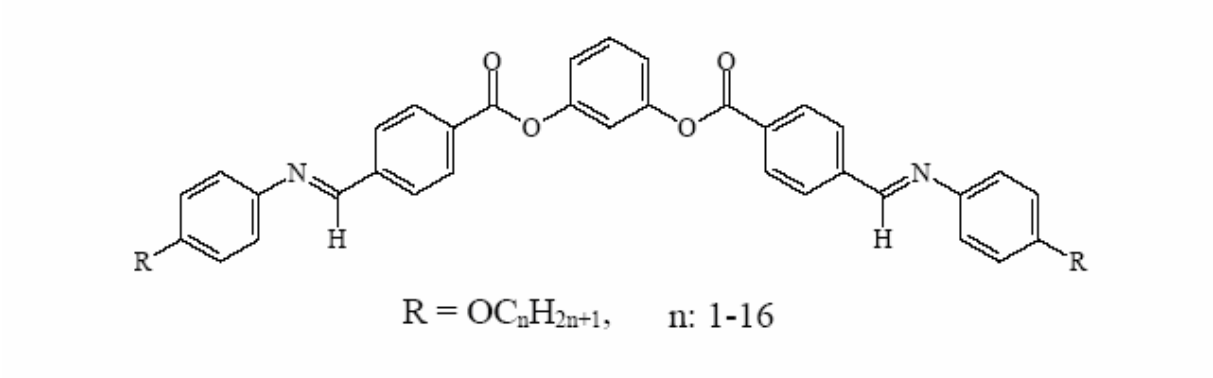
#### 2.3.2.3 Muz Şekilli (Banana Shaped) Sıvı Kristaller

Bükülmüş yapıda sert bir çekirdek içeren bu tür sıvı kristaller molekül geometrileri nedeniye "muz şekilli" ya da "bent core" olarak adlandırılırlar. Muz şekilli sıvı kristaller, çubuksu bir sert çekirdek ve iki terminal zincir içeren kalamitik sıvı kristaller ile karşılaştırıldığında, bent-core yapısına uygun bir merkezi ünite, iki çubuksu aromatik kanat (lineer sert çekirdek) ve iki esnek kuyruktan (terminal zincirler) oluşmaktadırlar (Şekil 2.24). Kendi uzun eksenleri etrafında serbestçe dönebilen çubuksu moleküllerin tersine muz şekilli moleküllerin bükülmüş eksenleri boyunca dönüşleri sınırlıdır; bu da kiral olmayan bu moleküllerin makroskopik polar yapılar oluşturmasına yol açmaktadır. Ayrıca bu moleküller ayrıca kiral karbon içermemelerine rağmen elektrooptik çevrilme (switching) özelliği göstermektedirler [56].




**Şekil 2.24** Muz şekilli sıvı kristal molekülün yapısına bir örnek [57]

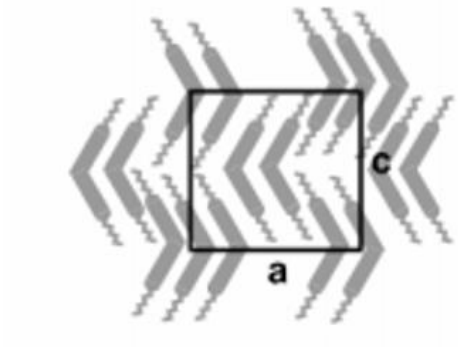
Muz şekilli moleküllerle ilgili ilk araştırma Vorländer tarafından 1929 yılında yayınlanmıştır. 1994 yılında Matsunaga ve grubu sentezledikleri *1,3-fenilen-bis[4-(4-alkoksifeniliminometil)benzoat]* bileşiğinin (Şekil 2.25) "bent core" moleküler yapıya sahip olduğunu bulmuşlardır [39, 58].




**Şekil 2.25** Muz şekilli moleküler yapıya sahip 1,3-fenilen-bis[4-(4-alkoksifeniliminometil)benzoat] bileşikleri [58]

Muz şekilli sıvı kristallerin B1-B7 olmak üzere yedi farklı mesofaz gösterdiği bilinmektedir. Ancak son yıllarda B8 fazından da bahsedilmektedir. Bu bileşikler de kolumnar faz gibi üst üste istiflenebilmektedirler. Bu mesofazları meydana getiren moleküller kiral olmamasına rağmen, sıvı kristal fazında polar düzen göstermektedirler [59]. Muz şekilli sıvı kristallerin sergiledikleri mesofazlar ($B_1$-$B_8$) aşağıda kısaca açıklanmaktadır.

**$B_1$ Fazı:** B1 fazı, kolumnar yapısından dolayı kolumnar faz (Col) olarak bilinmektedir. Mikroskop altında, diskotik sıvı kristallerdeki kolumnar fazına benzer şekilde tipik mozaik tekstürler sergileyen $B_1$ fazının iki boyutlu dikdörtgen örgü yapısına sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.26) [54].




**Şekil 2.26** $B_1$ fazının iki boyutlu dikdörtgen örgü yapısının şematik gösterimi [39]

**$B_2$ Fazı:** Farklı elektrooptik özelliklerinden dolayı **e**n çok çalışılan fazlardan biri olan $B_2$ fazı polar düzene sahip eğimli bir smektik mesofazdır [39, 54].

**$B_3$ Fazı:** $B_2$ fazının hızlı soğutulmasıyla elde edilen $B_3$ fazı genellikle $B_2$ ve $B_4$ fazları arasında ortaya çıkmaktadır. Yüksek düzene sahip kristal smektik faz olan $B_3$ fazı ferroelektrik "switching" davranışı gösteren bir fazdır [54].

**$B_4$ Fazı:** $B_3$ fazının soğutulmasıyla elde edilen $B_4$ fazı mikroskop altında yoğun mavi renk sergiler. Bunun nedeni yakın UV bölgedeki ışığın Rayleigh saçılmasıdır ve Blue faz ile karıştırılmamalıdır. $B_4$ fazı ferroelektrik çevrilme özelliği göstermeyen bir fazdır [39].

**$B_5$ Fazı:** $B_2$ fazının soğutulmasıyla elde edilen $B_5$ fazı eğimli smektik bir mesofazdır. Ferroelektrik ve antiferroelektrik özellik gösteren çok sayıda alt faza sahiptir [39].

**$B_6$ Fazı:** Genellikle kısa uç zincirli “bent-core” sistemlerde ortaya çıkan B6 fazı SmA mesofazına benzer şekilde uzun "fan-shaped" tekstürünü veya SmC mesofazında görülen "schlieren" tekstürünü sergiler [54].

**$B_7$ Fazı:** Bu faz diğer fazlarda görülmeyen türde tekstürler sergilemekte ve kiral olmamasına rağmen antiferroelektrik çevrilme davranışı göstermektedir [54].

**$B_8$ Fazı:** Bu faz bir Schiff bazı moleklünde bulunmuştur. İsotropik fazın kademeli olarak soğutulmasıyla B7 fazındaki gibi sarmal yapılar oluşmakta, daha fazla soğutmayla da "fan-shaped" tekstür meydana gelmektedir [54].

# 3
# BİYOMALZEMELER

## 3.1 Genel Bilgi

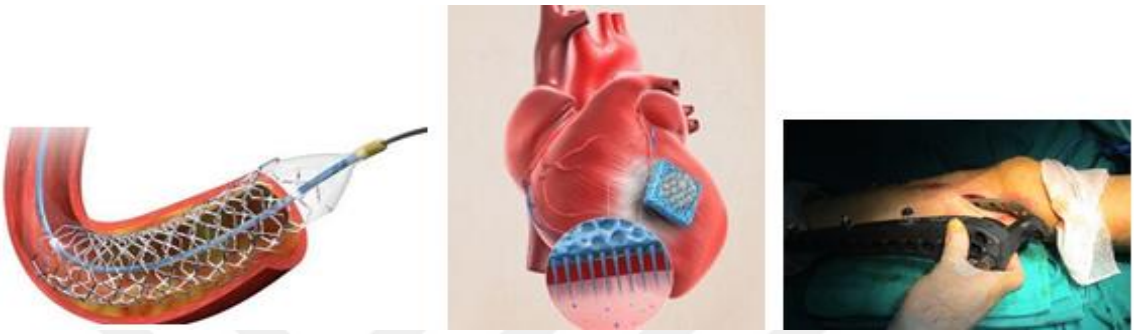
Günümüzde önemi ve uygulama alanı artan biyouyumlu, etkin ve güvenilir olan biyomalzemeler, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut sıvıları ile (örneğin kan) temas halindedirler [60]. Biyomalzemeler sadece vücut içinde değil vücut dışına yerleştirilen ama vücutla etkileşim halinde olan cihazlarda, çeşitli eczacılık ürünlerinde ve teşhis kitlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır [61].

Bilimsel anlamda yeni bir kavram olan biyomalzemelerin kullanımı, tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Diş hekimliğinde altının kullanımı, 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Milattan önce bronz ve bakır kemik protezi olarak kullanılmaktaydı. 19. yüzyıl ortalarına kadar daha uygun malzeme bulunamadığından bakır iyonunun vücudu zehirleyici etkisine rağmen bu protezlerin kullanımı devam etmiştir. 19. yüzyıl ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımıyla ilgili oldukça ilerleme kaydedilmiştir [60]. 1880'de fildişinden yapılmış protezler vücut içine yerleştirilmiştir [62].

İlk başarılı sentetik protezler kemik kırıklarının tedavisinde kullanılan metal plakalardır. Bunu 1950'lerde kan damarlarının değişimi ve yapay kalp vanalarının geliştirilmesi, 1960'larda da kalça protezleri izlemiştir. Kalp cihazlarında elastik yapılı sentetik bir polimer olan poliüretan tercih edilirken, kalça protezlerinde paslanmaz çelikler kullanılmıştır. Daha sonraları ilk olarak 1937'de diş hekimliğinde kullanılmış olan Polimetilmetakrilat (PMMA) ve yüksek molekül ağırlıklı polietilen de kalça protezi olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1945'ten sonra Poliamid, damar protezlerinde kullanılmıştır. 1970'lerde ilk sentetik, bozunur yapıdaki ameliyat ipliği, Poliglikolikasitten (PGA) üretilmiştir. Kısacası,

son 50 yılda yüzlerce metal, seramik ve polimer malzemeler, vücudun 40'dan fazla değişik parçasının onarımı ve yenilenmesi için kullanılmıştır (62).

Biyomalzemeler, sadece vücut içinde protez ve implant olarak değil, ekstrakorporeal cihazlarda (vücut dışına yerleştirilen fakat vücutla etkileşim halindeki cihazlar), teşhis kitlerinde ve cerrahi aletlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır [60, 62].



*a* *b* *c*

**Şekil 3.1** Biyomalzemelere örnekler, a) koroner stent, b) kardiyovasküler yama, c) kemik içi çivileri [63-65]

Vücut sıvıları protein ve oksijenli tuzlu çözeltilerden meydana geldiği için, vücut içinde veya vücuda temaslı kullanılan biyomalzemelerin vücut sıvılarını bünyelerine alıp şişmemeleri, deforme olmamaları, korozyona uğramamaları gerekmektedir. Bu şartlar altında bazı implant malzemeleri, vücut tarafından kabul edilmekte bazıları da reddedilmektedir. Ayrıca biyomalzemelerin, toksik ve kanserojen özellikte olmaması, mekanik dayanımlarının yeterli olması, vücutta meydana gelen reaksiyonlardan farklı reaksiyonlara sebep olmamaları ve korozyona uğramamaları da önemli birer koşuldur [62].

Biyomalzemelerin genel kullanım alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

1. Hasar görmüş organ veya dokuların yerine kullanmak (protezler, yapay kalp kapakçığı, yapay kan damarı, kemik iliği iskelesi),

2. İyileşmeye yardımcı olmak (ameliyat ipliği, vida, yara örtüsü, stent),

3. Bir organın fonksiyonelliğini artırmak için (lens, kalp pili, işitme cihazı),

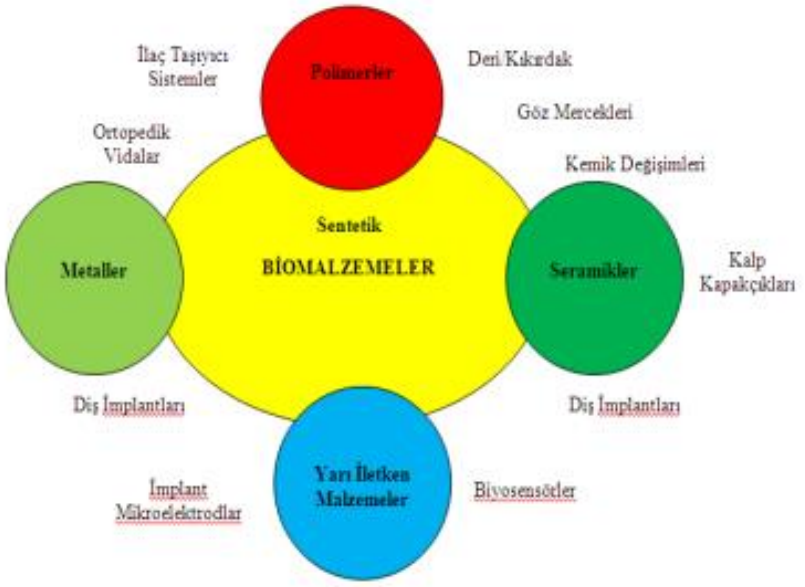
4. Organlardaki görünüş bozukluklarını düzeltmek için (diş teli, deri implantasyonu, silikon),

5. Tedaviye yardımcı olmak için (kateter, direnaj),

6. Teşhise yardımcı olmak için (biyosensörler, endoskopi, enjektör),

7. Fonksiyon bozukluklarını düzeltmek için (omurga fiksatörleri vb.) [62].

Son yıllarda, biyomalzemelerin doku, organlar ve kanla etkileşimleri üzerine önemli çalışmalar yapılmakta ve bu çalışmalar sonucunda biyouyumlu malzemelerin (vücut sıvıları ile uyumlu) geliştirildiği görülmektedir. Kullanılan ve geliştirilmekte olan biyouyumluluğu yüksek biyomalzemeler; metalik biyomalzemeler, biyoseramikler, polimer biyomalzemeler ve biyokompozitlerdir [60, 62].




**Şekil 3.2** Sentetik biyomalzemelere genel bakış [62]

## 3.2 Biyomalzemelerde Biyouyumluluk

Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal, biyolojik uyumu ve vücudun mekanik davranışına sağladığı uyumdur. Biyouyumlu bir malzeme, etrafını çevreleyen dokular üzerinde iltihaplanma, pıhtı oluşumu gibi olumsuz etki yapmayan malzemedir. Vücudun bu malzemelere karşı verdiği tepkiler son derece faklıdır. Biyomalzemelerden iyi mekanik özellikler,

biyouyumluluk (vücut ile uyuşabilirlik), korozyona dayanım, sürtünme ve aşınma dayanımı göstermesi istenmektedir. Ayrıca, biyomalzemelerin alerjik reaksiyonlara neden olmamaları, vücuda zararlı ürünler salgılamamaları, kolay şekillendirilebilir olmaları ve sterilizasyon işlemleri sırasında özelliklerini bozmamaları da büyük önem taşımaktadır. Biyomalzemelerin, üstün mekanik özelliklere ve biyouyumluluğa sahip olmaları gerektiği için, kullanım yerlerine göre uygun özelliklere sahip biyomalzeme seçimi oldukça önemlidir [66].

İmplant, protez gibi medikal uygulamalarda daha iyi kan uyumluluğu olan yüzeylere sürekli ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle uzun zaman vücutta kalan kardiyovasküler implantlar, damar içi kateter ve sensörler gibi vücut içi biyomalzemelerde biyouyumluluk çok daha büyük önem taşımaktadır. Kompozit malzemeler biyomedikal cihazların ve malzemelerin araştırılmasında önemli rol oynarlar. Biyouyumluluk özellikle kan uyumluluğu bu malzemelerde en çok önem verilen özelliktir. Malzemenin yüzeyi kanla temas ettiğinde kan proteinleri hızlıca malzeme üzerine adsorbe olurlar. Bunu pıhtılaşma faktörlerinin aktive olması ve sonunda damar içi pıhtı oluşumu izler. Bu yüzden biyomalzemelerin araştırma ve geliştirilmesinde dikkat edilen en önemli özellik yüksek kan uyumluluğudur. Pıhtılaşma sorununu çözmenin en iyi yolu maddenin yüzeyinin modifiye edilmesidir. Daha iyi kan uyumlu malzemeler yapmak amacıyla malzemenin yüzey modifikasyonu için çeşitli metotlar geliştirilmiştir [67].

## 3.3 Biyomalzeme T□rleri

Biyomalzemeler; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 gruba ayrılırlar. Ayrıca tıpta kullanılan biyomalzemeleri sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak iki grupta da toplayabiliriz. Ortopedi ve diş protezleri, genelde sert doku biyomalzemeleri sınıfına giren metal ve seramiklerden oluşurken, kalp damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri, ikinci grup biyomalzemeler kapsamına girmekte ve polimerlerden üretilmektedir [60]. Tablo 3.1'de çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemelere örnekler gösterilmektedir.

**Tablo 3.1** Biyomedikal ürünlerde kullanılan doğal ve sentetik malzemeler [60]

| UYGULAMA ALANI | MALZEME TÜRÜ |
|---|---|
| İskelet sistemi, eklemler, kırık kemikleri tespitte kullanılan ince metal levhalar | Titanyum, titanyum-Alüminyum-Vanadyum alaşımlar, paslanmaz çelik, kobalt-krom karışımları |
| Kemik dolgu malzemesi, kemik şekil bozuklukları tedavisinde kullanılan malzemeler | Polimetilmetakrilat (PMMA), polihidroksialkanoatlar (PHA), hidroksiapatit |
| Göz içi lensler, kontakt lensler, kornea bandajı | PMMA, silikon-kauçuk, hidrojeller, kolajen, silikon-akrilat |

Günümüzde en çok kullanılan biyomalzemeleri aşağıdaki gibi üç gruba ayırarak inceleyebiliriz.

### 3.3.1 Metalik Biyomalzemeler

Metalik biyomalzemelerin biyouyumluluklarının düşük olması, korozyana uğramaları ve vücuda metal iyonu salımı gibi dezavantajları olmasına rağmen güçlü metalik bağlarından dolayı üstün mekanik özellikler taşımaları nedeniyle tercih edilmektedirler. Titanyum ve alaşımları, paslanmaz çelikler, altın ve kobalt gibi metal ve metal alaşımları ortopedik uygulamalarda, çene-yüz cerrahisinde, diş implantlarında ya da kalp damar cerrahisinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Titanyum, biyouyumluluğunun iyi olması, hafif olması, vücuda enjekte edilen malzemelerle kimyasal reaksiyona girme olasılığının az olması ve hipoalerjik olması sebebiyle oldukça fazla kullanılmaktadır. Ayrıca altın ve altın alaşımları korozyon direnci, kararlılık ve uzun ömürlü oluşlarından dolayı diş tedavisinde tercih edilen metallerdir [60].

### 3.3.2 Seramik Biyomalzemeler

Alümina, zirkonya, hidroksiapatit gibi biyoseramikler sert doku implantı olarak iskeletteki sert bağ dokusunun tamiri ve yenilenmesinde ve dişçilikte dolgu malzemesi olarak oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Biyoseramiklerin kullanımını kısıtlayan sebeplerin başında düşük mekanik dayanıma sahip ve kırılgan olmaları ile işlenmelerinin zor olması gelmektedir. Bu biyomalzemelere olan ihtiyaç

özellikle ilerleyen yaşlarda ortaya çıkmaktadır. Bunun en önemli sebebi yaş ilerledikçe kemik erimesi oranının artması ve kemik üreten hücrelerin (osteoblast) yeni kemik üretiminde ve kemikte oluşan çatlaklarda işlevlerinin azalmış olmasıdır [60].

### 3.3.3 Polimer Biyomalzemeler

Son yıllarda polimerler ve polimer kompozitleri tıpta, biyomedikal ürünlerde, vücut içi ve dışı biyomalzemelerde ve ilaç salım malzemelerinde oldukça sık kullanılmaya başlanmışlardır. Tablo 3.2'de bazı sentetik polimerler ve biyomedikal alandaki uygulamalarına örnekler verilmiştir. Tıbbi uygulamalarda kullanılan polimerlere örnek olarak verebileceğimiz Polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), polilaktik asit (PLA) ve poliglikolik asit (PGA) gibi polimerler çok değişik bileşimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk, nanopartikül) hazırlanabilmeleri nedeniyle biyomalzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Ancak bazı uygulamalar için mekanik dayanımları zayıf olup, sıvıları yapısına alarak şişebilir ya da istenmeyen ve vücuda zararlı ürünler salgılayabilirler. Ayrıca sterilizasyon işlemleri (otoklavlama, etilen oksit, Co radyasyonu) sırasında polimer özellikleri etkilenebilir [60]. Bunun yanında en büyük dezavantajları biyobozunur olmamalarıdır [68].

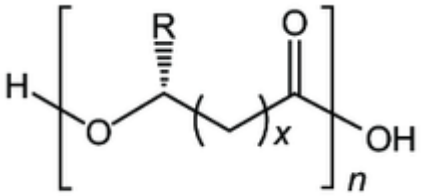
**Tablo 3.2** Sentetik polimerlerin kullanım alanları [68, 69]

| **Sentetik Polimerler** | **Uygulama Alanları** |
|---|---|
| Polivinilklorür (PVC) | Kan ve solüsyon torbası, sonda şişeleri, cerrahi paketleme, diyaliz cihazları |
| Polietilen (PE) | Eczacılığa ait şişeler, sonda, implant |
| Polipropilen (PP) | Şırınga, cerrahi dikiş ipi, yapay damar dokusu, kan membranları |
| Polimetilmetakrilat (PMMA) | Kan pompa ve rezervuarları, nakledilebilir göz lensleri, kemik çimentosu |
| Polistiren (PS) | Doku kültür kapları, filtre malzemeleri |
| Polietilenteraftalat (PET) | Cerrahi dikiş ipi, yapay damar dokuları ve kalp kapakçıları |
| Politetrafloretilen (PTFE) | Sonda ve yapay damar dokuları |

| | |
|---|---|
| Poliüretan (PU) | Film, tüpler ve tamamlayıcı parçaları |
| Poliamid (Naylon) | Sonda, cerrahi dikiş ipi ve küflendirme parçaları |

### 3.3.3.1 Polihidroksialkanoatlar (PHA)

Polihidoksiyalkanoatlar (PHA), dengesiz büyüme koşulları altında mikroorganizmalar tarafından üretilen polyesterlerdir. Genellikle biyolojik olarak parçalanabilen (biyodegradable) ve ısıl işlem görebilen (thermoprocessable) ürünler, hem geleneksel tıbbi cihazlardaki hem de doku mühendisliğindeki uygulamalar için biyomateryal olarak ilgi çekmektedirler. Geçtiğimiz yıllarda PHA (polihidroksialkanoat), özellikle poli 3-hidroksibutirat (PHB), 3-hidroksibutirat ve 3-hidroksivalerat kopolimerleri (PHBV), 3-hidroksibutirat (P4HB) kopolimerleri, 3-hidroksibutirat ve 3-hidroksiheksanoat (PHHHx) ve kopolimerleri poli 3-hidroksikotanoat (PHO) ve kompozitleri, ameliyat dikiş iplikleri, doku yamaları, kemik iliği iskeleleri, yara örtüleri, kolbağı (askı) malzemesi, kardiyovasküler yamalar, ortopedik pimler, stentler, doku onarımı/rejenerasyon gereçleri, eklem kıkırdak onarımı gereçleri dahil olmak üzere birçok medikal araç geliştirmek için kullanılmıştır. PHA bileşimleri değiştirilerek uygun mekanik özellikler, biyouyumluluk ve bozunma sürelerine sahip PHA türevleri geliştirilebilir [70]. Polihidroksialkanotların genel moleküler yapısı Şekil 3.3'de gösterilmektedir.




**Şekil 3.3** Polihidroksialkanoatların genel moleküler yapısı [71]

Son 20 yıldan bu yana polihidroksialkanoatlar eşsiz özelliklerinden (biyouyumluluk, biyobozunurluk) dolayı medikal alandaki farklı alanlarda özellikle doku mühendisliği uygulamalarında oldukça yüksek oranda

kullanılmaya başlanan ilginç bir biyomalzeme sınıfıdır [72, 73]. Şekil 3.4'de polihidroksialkanoatların kullanım alanlarına örnekler verilmiştir.

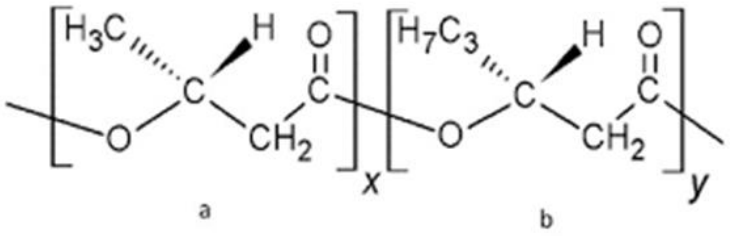


**Şekil 3.4** Polihidroksi alkanoatlardan yapılmış bazı implant yapılara örnekler [70]

Polihidroksialkanoatların düşük asidite ve biyoaktivitelerinden dolayı PLA ve PGA gibi polimerlerle karşılaştırıldığında minimal risk içeren polimerler oldukları görülmektedir. Polihidrosialkanoatların toksik olmayan bozunma ürünleri, biyouyumluluk ve istenen yüzey modifikasyonuna sahip olma gibi geniş yelpazadeki fiziksel ve kimyasal özellikleri onların özellikle kardiyovasküler yamalar, kemik grefti ve yapı iskeleleri gibi in vivo implantlar olarak kullanımlarını mümkün kılmıştır. Polihidrosialkanoatların diğer önemli kullanım alanı ise ilaç taşıma sistemleridir. Ayrıca polihidroksialkanoatların katalizör gerektirmeyen mikrobiyal sentezi, sentetik polimerlerin kimyasal sentezine karşı üstün bir özelliktir [73].

Polihidroksialkanoatlar sınıfının en tanınmış üyesi olan bakteriyel poli (3-hidroksibutirat) (PHB), toksisitesinin azlığı ve doku ve kanla temas halindeyken mükemmel biyouyumluluk sergilemesiyle tanınmış bir termoplastik polyesterdir. Son zamanlarda, poli (3-hidroksibutirat) (PHB) ve poli (3-hidroksiheksanoat)'ın (HHx) kopolimeri olan poli (3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksiheksanoat) (PHBHHx)'in PHB ile karşılaştırıldığında daha iyi bir potansiyel implant malzemesi olduğuna ilişkin birçok çalışma yayınlanmıştır. Mekanik özellikleri, farklı tip memeli hücrelerine afinitesi ve in vitro biyobozunurluğu gibi özelliklerinin PHBHHx'te PHB'ninkinden daha iyi olduğu kanıtlanmıştır. Yüksek HHx içeren PHBHHx filmlerinin, düz kas hücrelerinin farklılaşmasını arttırdığı ve ayrıca PHBHHx'in kan damarı doku mühendisliğinde kullanılması olasılığını ortaya çıkardığı tespit edilmiştir [74]. Ayrıca PHBHHx kardiyovasküler doku

uygulamaları için umut verici bir polimer olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 3.5) [72].




**Şekil 3.5** PHBHHx'in genel yapısı; a) 3-hidroksibutirat (3HB), b) 3-hidroksihekzanoat (3HHx) [75]

İdeal bir iskelenin geliştirilmesi ve seçilmesi doku mühendisliği için önemlidir. İskele sadece fiziksel bir destek olarak değil, aynı zamanda tohumlanmış hücrelerin farklılaşması, bağlanması ve proliferasyonuna (üremesi) katkıda bulunan bir yapay hücre dışı matris olarak da görev yapmaktadır. İyi biyouyumluluğu nedeniyle PHBHHx, doku mühendisliği için bir hücre iskelesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [76].

PHBHHx düz kas hücreleri, fibroblastlar, eklem kıkırdak türevi kondrositler, osteoblastlar ve kemik iliği hücreleri dahil olmak üzere birçok hücre tiplerine karşı oldukça fazla biyouyumluluk özelliklerine sahiptir. PHBHHx iskeleleri, in vivo olarak sıçanlarda tendon onarımında başarıyla uygulanmış ve tendon hareketini ve yük taşıma özelliğini kolaylaştırdığı kanıtlanmıştır. Ayrıca PHBHHx'in bozunma ürünleri olarak, ne HB ne de HHx'ın toksik olmadığı ve hatta bazı terapötikler faydalar da sağladığı bildirilmiştir [76, 77].

Farklı özelliklere sahip malzemelerin harmanlanması o malzemelerin kendi bireysel kusurlarını dengelemek için yaygın olarak kullanılan bir yaklaşımdır. PHBHHx fizikokimyasal özelliklerinin modifiye edilmesi için PHA grubundan diğer polimerlerle ya da hidrofilik özelliği fazla olan başka malzemelerle karıştırılıp kompozit haline getirilebilir ve bu şekilde bir yüzey modifikasyonuyla biyouyumluluğu arttırılabilir [76].

## 3.4 Biyomedikal Uygulamalarda Sıvı Kristaller

Günümüzde kan uyumlu malzeme yüzeyleri yapabilmek amacıyla biyomimetik (biyotaklit) dizayna dayalı yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri polimerlerin çeşitli malzemelerle kompozitlerinin hazırlanarak yüzey modifikasyonu sağlanması ve polimerin biyouyumluluğunun arttırılmasıdır.

Polimer/sıvı kristal kompozitler, ışık kapatıcılar (light shutters), akıllı camlar, LCD ekranlar gibi bilinen optik uygulamalarının yanında, kan sensörleri, yapay iris, kan sensörleri, sperm testleri ve ilaç salım sistemleri gibi biyomedikal uygulamalarda da oldukça fazla kullanılmaya başlanmıştır. Biyomedikal uygulamalarda önemli olan biyouyumluluk çalışmaları bugüne kadar polimer/sıvı kristal kompozit malzemelerde az yapılmasına rağmen son yıllardaki çalışmalar biyomedikal uygulamalarda bu tür kompozitlerin umut vaad edici olduklarını göstermiştir [78-80].

Biyomalzeme alanında ilk olarak kullanılan polimer/sıvı kristal kompozit örnekleri poliüretan/sıvı kristal kompozit membranlardır. Kanla temas eden biyomalzemeler olarak termoplastik poliüretan elastomerler kan uyumlulukları ve üstün mekanik özelliklerinden dolayı daha önce kullanılmaktaydılar [16]. Ancak biyomalzemelerin dizaynı konusunda gelişme kaydedilse de klinik uygulamalarda kan-biyomalzeme yüzeyi etkileşimleri hep bir problem olarak araştırmacıların karşısına çıkmaktaydı. Bu yüzden biyomalzemelerin kan uyumluluğunu yüzey modifikasyonuyla artırmak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bilindiği üzere hücre membranları, polipeptiler, nükleik asitler, kan damarlarının iç yüzeyleri ve vücuttaki kanla temas eden diğer membranlar özellikle hücre membranlarının yüzeyi mobil lipit sıvı kristallerdir. Zhou [16] yaptığı çalışmalarda sıvı kristalleri poliüretan içine katarak biyomalzemelerin kan uyumluluğunun görünür şekilde arttığını keşfetmiş ve kolesterik sıvı kristaller kullanılarak hazırlanan kompozit membranların, nematik sıvı kristal ile hazırlananlara oranla daha yüksek kan uyumluluğuna sahip olduğunu gözlemlemiştir.

Polidimetilsiloksan da kan uyumluluğu ve mükemmel mekanik özelliklerinden dolayı kanla temas eden biyomalzemelerde özellikle medical yapıştırıcılar ve cerrahi aletlerde kullanılmaktaydı. Ancak birçok çalışma göstermiştir ki

polidimetil siloksan kanla temas ettiğinde pıhtılaşmaya sebep olarak damar tıkanıklığı yapabilmektedir. Bu yüzden polisiloksanın yüzey uyumluluğunu artırmak amacıyla birçok yöntem denenmiştir. Li ve arkadaşları [37] bir lipit sıvı kristal olan kolesteriloleil karbonat ile yaptıkları çalışmalarda polisiloksanın kan uyumluluğunun arttığını gözlemlemişlerdir.

Polimer/sıvı kristal kompozitler, mikrometre boyutunda sıvı kristal damlacıklarının katı polimer matriksi içine emdirildiği iki fazlı sistemlerdir [78]. Bu sistemler, özel elektro-optik özellikleri nedeniyle ilginç, oldukça gelişmiş bir kompozit malzeme sınıfıdır. Optik özelliklerinin özgüllüğü, izotropik bileşiklerinkinden farklı olarak çift kırınımlı olmalarından ve polimer içindeki moleküllerinin özel hizalanma davranışı sergilemelerinden ileri gelmektedir. Sıvı kristal damlacıklarının oluşumuna olanak ve destek sağladığı ve kendisi içinde dağılan sıvı kristal taneciklerinin büyüklüğünü ve dağılımını etkiediği için bu sistemlerde polimer matrisin önemi büyüktür. Bu yüzden polimer/sıvı kristal kompozitlerde farklı kombinasyonlarda birçok polimerik malzeme matris olarak kullanılmaktadır. Polistiren, polidimetilsiloksan, polimetilmetakrilat, polivinil alkol, kitosan, selüloz ve daha birçok farklı polimer polimer/sıvı kristal sistemlerde kullanılan polimerlere örnek olarak verilebilir [80].

Bu tür bir kompozit yapı iki yöntemle elde edilmektedir: enkapsülasyon ve faz ayrımı. İlk yöntem sıvı kristal malzemenin polimer çözeltisi içinde mekanik olarak dağılmasını kapsar. Bu durumda polimer solvent, sıvı kristal malzemeyi çözmez, proses süresince sistem iki faz olarak kalır. Solventin buharlaşması polimerin katılaşmasına ve sıvı kristalin stabilize olmasına yol açmaktadır. Bu süreç nispeten uzun sürdüğü için sıvı kristal parçacıklarının bir araya toplanmasına sebep olur [78].

Faz ayrılma prosesinde ise ilk aşama sıvı kristal ile polimerin homojen karışımının oluşturulmasıyla başlamaktadır. Daha sonra proses şartları değiştirilerek sıvı kristalin sistem içindeki çözünürlüğü azaltılır ve sıvı kristal damlacıkların polimer içinde dağılımı gerçekleşir. Kullanılan sisteme bağlı olarak bu işlem solventin uçurulması, sıcaklığın azaltılması veya sisteme bir başka polimer eklenmesiyle

yapılır. Bu yöntemlere sırasıyla solvent-induced phase separation (SIPS), termally induced phase separation (TIPS) ve polymerization induced phase separation (PIPS) adı verilmektedir [78-80].

Polimer/sıvı kristal kompozitlerinin yanısıra termotropik nematik sıvı kristaller biyomedikal uygulamalarda özellikle biyosensör alanında önemli bir yere sahiptirler. Biyosensörlerde sensor olarak görev yapan sıvı kristal malzeme biyolojik materyaller için aktif bir substrat görevi yapar. Bu sistemlerde önemli olan biyolojik örneklerle sıvı kristal moleküller arasındaki arayüzey etkileşimleridir. Arayüzey etkileşimleri arayüzde bulunan sıvı kristal moleküllerinin yönelimsel değişimlerine sebep olur. Sonuç olarak sıvı kristalin optik özellikleri değişir ve sıvı kristalin oryantasyonundaki değişim polarize mikroskop altında gözlemlenerek okunabilir. Biyosensörlerde esas olan termotropik sıvı kristali katı bir yüzeyde sabitlemek ve biyolojik örnekler için bir sensor arayüzeyi meydana getirmektir. Bu tür sensörler sperm testleri ve insan serumundaki yüksek yoğunluklu lipoproteinin algılanmasında kullanılmıştır [81].

Bunların yanısıra liyofilik ve hidrofilik yapılara sahip kendi kendilerine düzenlenebilen (self assembly) sistemler olmaları sıvı kristallerin ilaç salım sistemlerinde ilaç taşıyıcılar olarak kullanılmaya başlanmasını sağlamıştır [82, 83].

# 4
# MATERYAL

## 4.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri (firmaları ve katalog numaraları) Tablo 4.1'de verilmiştir.

**Tablo 4.1** Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

| Madde Adı | Firma Adı | Katalog Numarası |
|---|---|---|
| 1-Bromodekan | Merck | 801676 |
| 1-Bromododekan | Merck | 8.03268 |
| 1-Bromooktan | Merck | 8.01969 |
| 1-(3-Dimetilaminopropil)-3-etilkarbodiimidhidroklorür | Alfa Aesar | A10807 |
| 2-Butanon | Teknik | - |
| Benzilklorür | Merck | 8.01809 |
| Dietileter | Teknik | - |
| Diklorometan | Teknik | - |
| Etil alkol | Teknik | - |
| Etil asetat | Teknik | - |
| n-Hekzan | Teknik | - |
| Hidrobromik asit | Merck | 10034 |
| Hidroklorik asit | Teknik | - |
| Kloroform | Teknik | - |
| Magnezyum sülfat | Merck | 106067 |
| Metanol | Teknik | - |
| Palladyum karbon (% 10) | Alfa-Aesar | A12012 |
| Poly(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksihekzanoat (PHBHHx) | Kaneka, Japan | - |
| Potasyum karbonat | Merck | 104924 |
| Seasand extra pure | Merck | 107711 |
| Silica gel 60 | Merck | 109385 |
| Silica gel 60 F254 TLC | Merck | M105554 |
| (S)-(-)- ß-Sitronellol | Aldrich | W509205 |
| Sodyum klorür | Teknik | - |
| Sülfürik asit | Merck | 100713 |
| Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat | Sigma-Aldrich | 155837 |

| | | |
|---|---|---|
| Tetrahidrofuran (THF) | Merck | K41207714 |

## 4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Deneysel çalışmalar sonucunda sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu ve mesomorfik özellikleri açısından incelenmesinde kullanılan analiz teknikleri aşağıda sıralanmıştır:

### 4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Sentezlenen bileşiklerin $^{1}$H-NMR ve $^{13}$C-NMR spektrumları, kloroform-D1 ($CDCI_3$) veya DMSO-D6 içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile Yıldız Teknik Üniversitesi NMR Laboratuvarında bulunan Bruker Avance III 500 spektrometresi kullanılarak alınmıştır.

### 4.2.2 Polarizasyon Mikroskobu (PM):

Sentezi gerçekleştirilen yeni mesogenlerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipleri ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda bulunan Mettler Toledo FP82H sıcaklık kontrol üniteli ve Leica DMC2900 dijital kameralı Leica DM2700-P polarizasyon mikroskobu ve DELL-PC ile belirlenmiştir.

### 4.2.3 Kütle spektroskopisi (MS):

Agilent 6530 spektrometresi ve iyonlaştırma tekniği olarak ESI (electrospray ionization) kullanılarak molekül ağırlığı 50-1000 g/mol olan bileşiklerin kütle spektrumları elde edilmiştir.

### 4.2.4 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC):

Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Perkin-Elmer Diamond DSC diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 °C $min^{-1}$) elde edilmiştir.

### 4.2.5 Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR):

Sentezlenen yeni mesogenlerin FT-IR spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresinde alınmıştır.

### 4.2.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan sıvı kristal/PHBHHx kompozitlerinin yüzey karakterizasyonları Zeiss Evo LS10 Taramalı Elektron Mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

### 4.2.7 Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Cihazı

Hazırlanan sıvı kristal/PHBHHx kompozitlerinin mekanik dayanımları Perkin Elmer DMA 8000 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### 4.2.8 Raman Spektroskopi:

Sentezlenen yeni mesogenlerin Raman spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Raman Station 400 F Raman spektrometresinde alınmıştır.

### 4.2.9 Elektro-optik İncelemeler:

Sentezi tamamlanan ve mesomorfik incelemeler sonucunda sıvı kristal özelliğe sahip olduğu belirlenen yeni bileşiklerden uygun olanların elektriksel alan altındaki davranışları, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda araştırılmıştır. Elektrooptik ölçümler, polarizasyon mikroskobu, ısıtma tablası ve dijital kamera ile bağlantılı olan; "AGILENT DSO3202A 2 Channel 200 MHz 1GSa/s Ossiloskop", amplifikatör, direnç kutusundan oluşan sistemde ölçülmüştür. Sisteme bağlı olan bilgisayar, bilgilerin toplanmasını ve detaylı olarak değerlendirilmesini sağlamıştır.

### 4.2.10 Dielektrik □l□□mler:

Dielektrik özellikler 25 ℃ ile 85 ℃ arasında değişen çeşitli sıcaklıklarda, 100 rad/s-106 rad/s frekans aralığında Labview isimli program ile bilgisayar tarafından kontrol edilen Novocontrol Empedans Analizörü kullanılarak yapıldı.

# 5
# DENEYSEL ÇALIŞMA

## 5.1 Sentez ve Karakterizasyon

Kalamitik molekül geometrisine sahip yeni kiral Schiff bazlarının sentezi, karakterizasyonu, mesomorfik ve dielektrik özeliklerinin incelenmesi, elektro-optik davranışının açıklanması ve biyomalzeme potansiyelininin araştırılmasını amaçlayan tez çalışması kapsamında tasarlanan imin ve salisilaldimin bileşiklerinin sentezi, temel olarak üç ana başlık altında toplanmış ve bu bileşiklerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

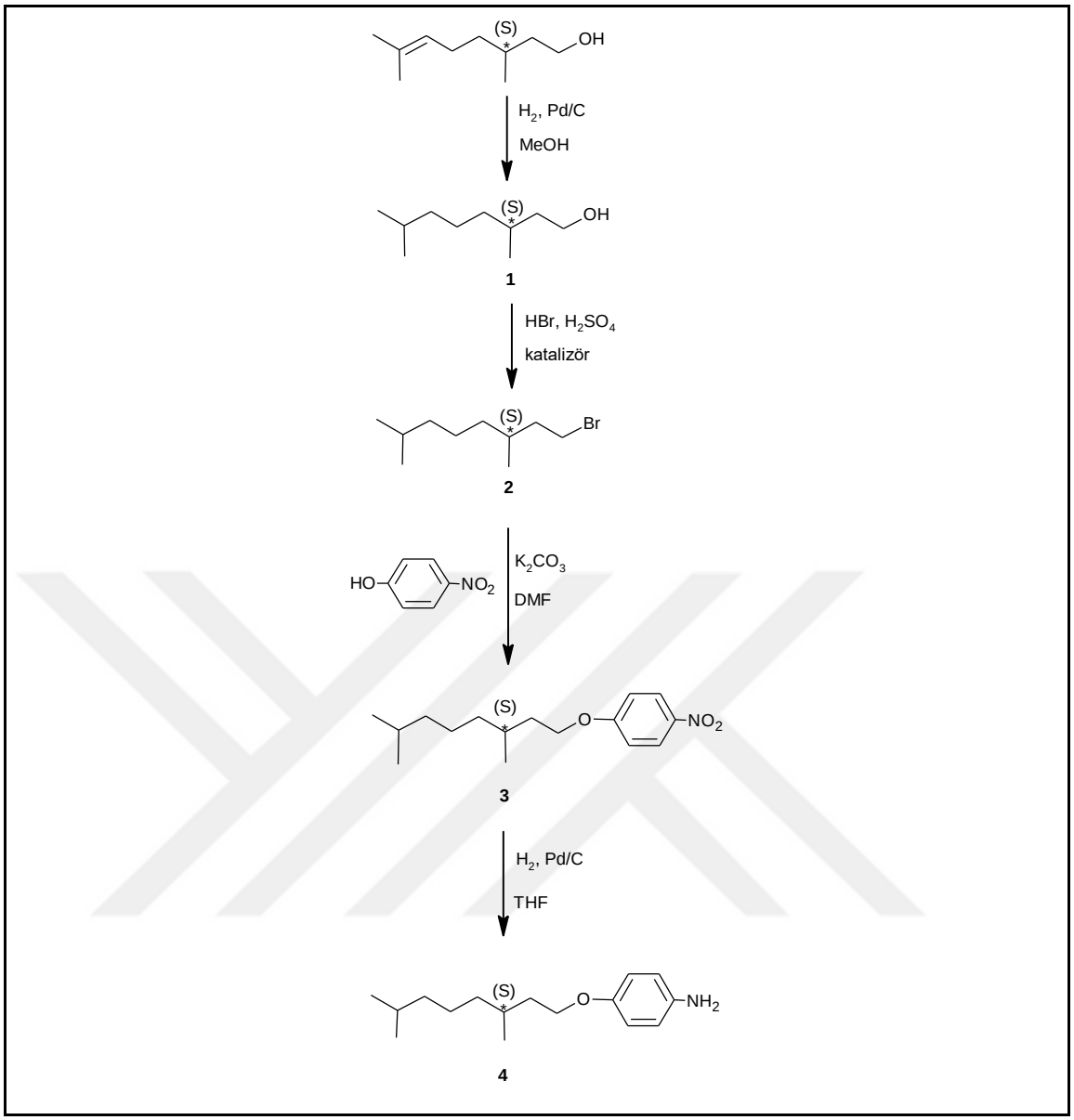
a) 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin (**4**) bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu,
b) 4-Alkoksibenzaldehit (**5a-c**) ve 4-Alkoksisalisilaldehit (**6a-c**) bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu,
c) Yeni imin bileşiği **7a-c** ve salisilaldimin **8a-c**'nin sentezi ve yapılarının aydınlatılması.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları, spektroskopik yöntemlerden (FT-IR, $^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR ve LCMSMS) yararlanarak karakterize edilmiştir.

### 5.1.1 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin'in Sentezi ve Karakterizasyonu:

Kalamitik azometin bileşiklerine kiralitenin girişi sitronellol ile gerçekleştirilir. Bu amaçla ilk aşamada kiral anilin bileşiği **4**, sitronellolden başlanarak Şekil 5.1'de görülen dört aşamalı sentez yolu ile elde edilir.

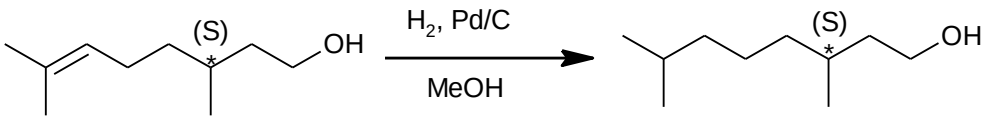
Ara basamaklarda sentezlenen bileşiklerin ve Bileşik **4**'ün yapısı $^{1}$H-NMR ve $^{13}$C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.




**Şekil 5.1** 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin'in sentez şeması

### 5.1.1.1 (S)-3,7-Dimetiloktanol'ün (1) [84] Sentezi

($C_{10}H_{22}O$; 158.28 g/mol)




**1**

**Reaktifler:**

30 mmol (S)-(-)-β-Sitronellol

Pd/C katalizörü (% 10 Pd)

15 ml MeOH

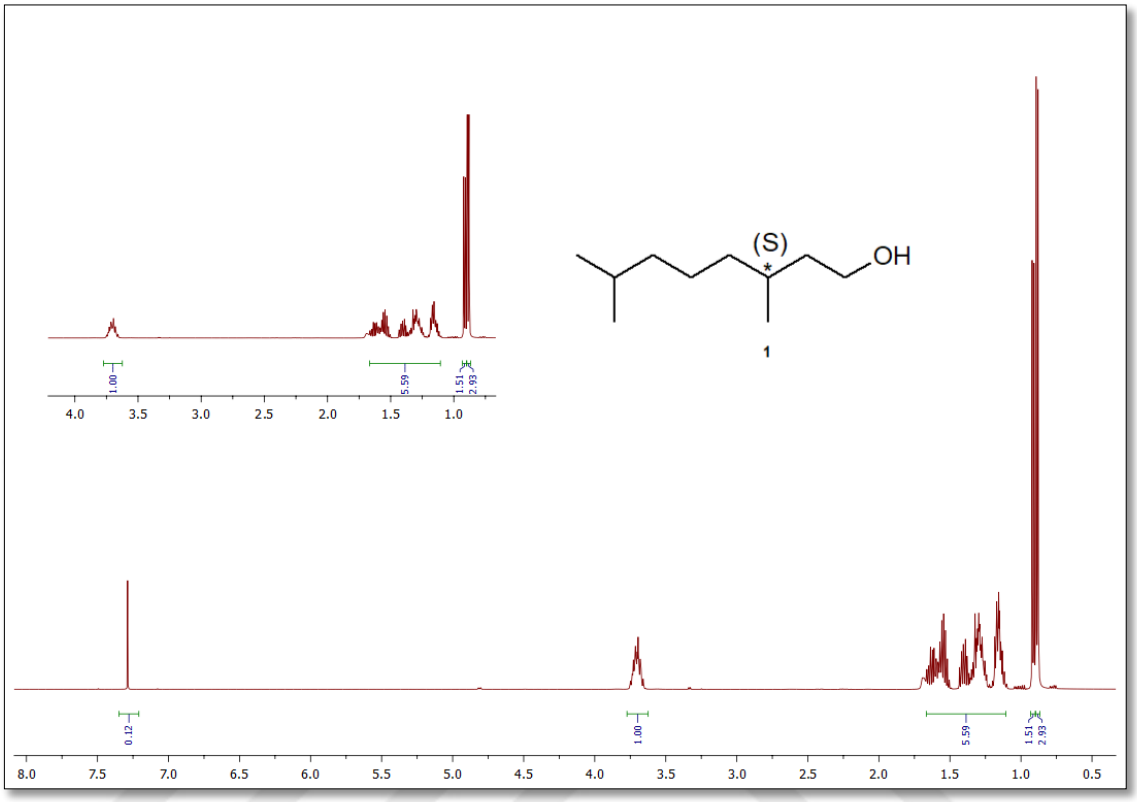
Metanolde çözülen (S)-(-)-β-sitronellol üzerine azot atmosferi altında katalitik miktar Pd/C katalizörü eklenir ve reaksiyon karışımından $H_2$ gazı geçirilir. Reaksiyon karışımı 40 °C'de ve $H_2$ atmosferinde (5 bar basınç altında) 24 saat karıştırılır. Reaksiyon TLC (H:EA (5:1)) kontrolü ile sonlandırılır. Reaksiyon karışımındaki katalizör, silikajel üzerinden süzülerek ayrılır ve çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırılır.

**Verim:** 4.62 g (% 97), açık sarı yağımsı sıvı.

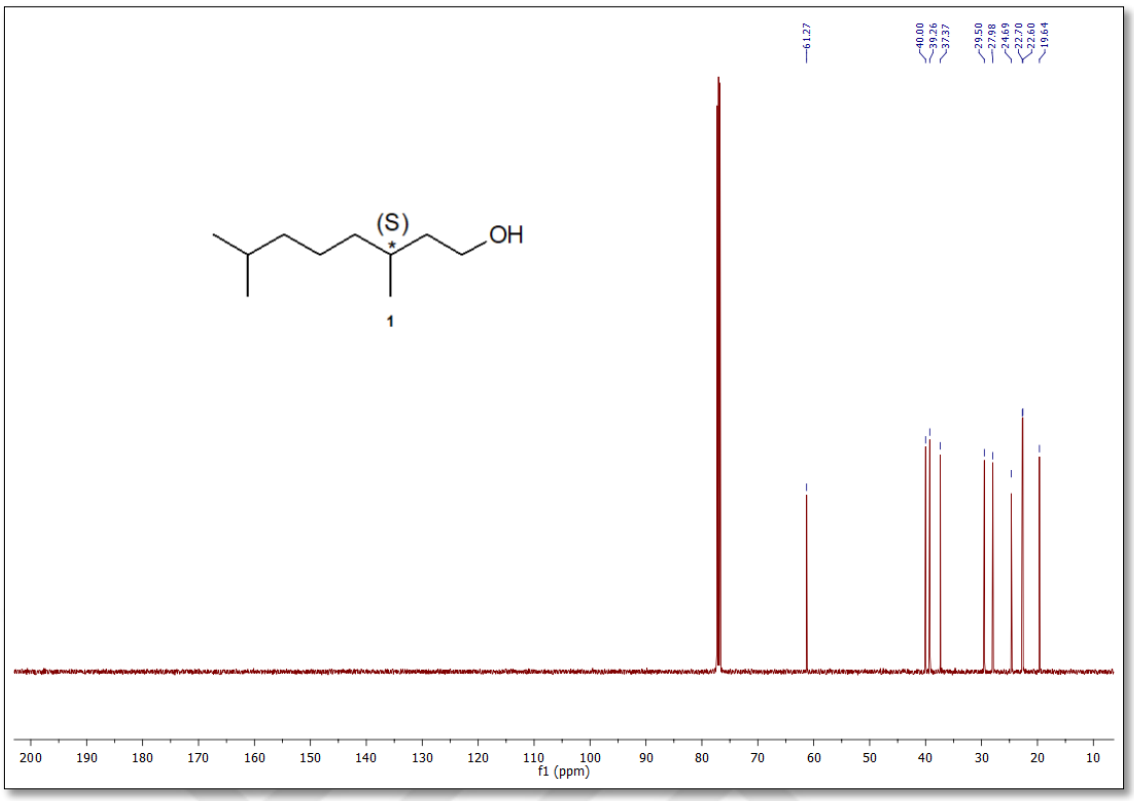
Bileşik **1**'in yapısı $^{1}$H-NMR ve $^{13}$C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.2 ve Şekil 5.3).

**$^{1}$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.29 (s; 1H, OH), 3.74-3.65 (m; 2H, $OCH_2$), 1.65-1.49, 1.42-1.23, 1.19-1.10 (3m; 10H, 4 $CH_2$, 2 CH), 0.90 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, $CH_3$), 0.88 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 $CH_3$).

**$^{13}$C NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 61.27, 40.00, 39.26, 37.37, 29.50 (5t; 5 $CH_2$), 27.98, 24.69 (2d; 2 CH), 22.70, 22.60, 19.64 (3q; 3 $CH_3$).



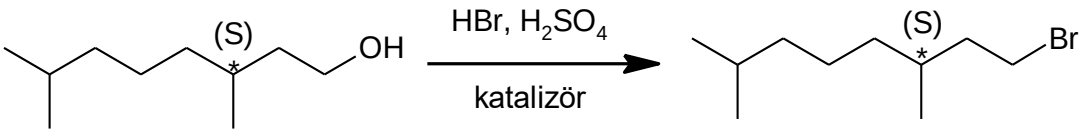

**Şekil 5.2** Bileşik **1**'in $^{1}$H-NMR spektrumu




**Şekil 5.3** Bileşik **1**'in $^{13}$C-NMR spektrumu

### 5.1.1.2 (S)-3,7-Dimetiloktilbromür'ün (2) [85] Sentezi

($C_{10}H_{21}Br$; 221.18 g/mol)




**1** **2**

**Reaktifler:**

30 mmol (S)-3,7-Dimetiloktanol (**1**)

1 ml $H_2SO_4$

6.5 ml % 48'lik HBr

0.08 g Tetra-n-butilamonyumhidrojensülfat

(S)-3,7-Dimetiloktanol (**1**) üzerine $H_2SO_4$, % 48'lik HBr ve tetra-n-butilamonyumhidrojensülfat katalizörü ilave edilerek geri soğutucu altında 20

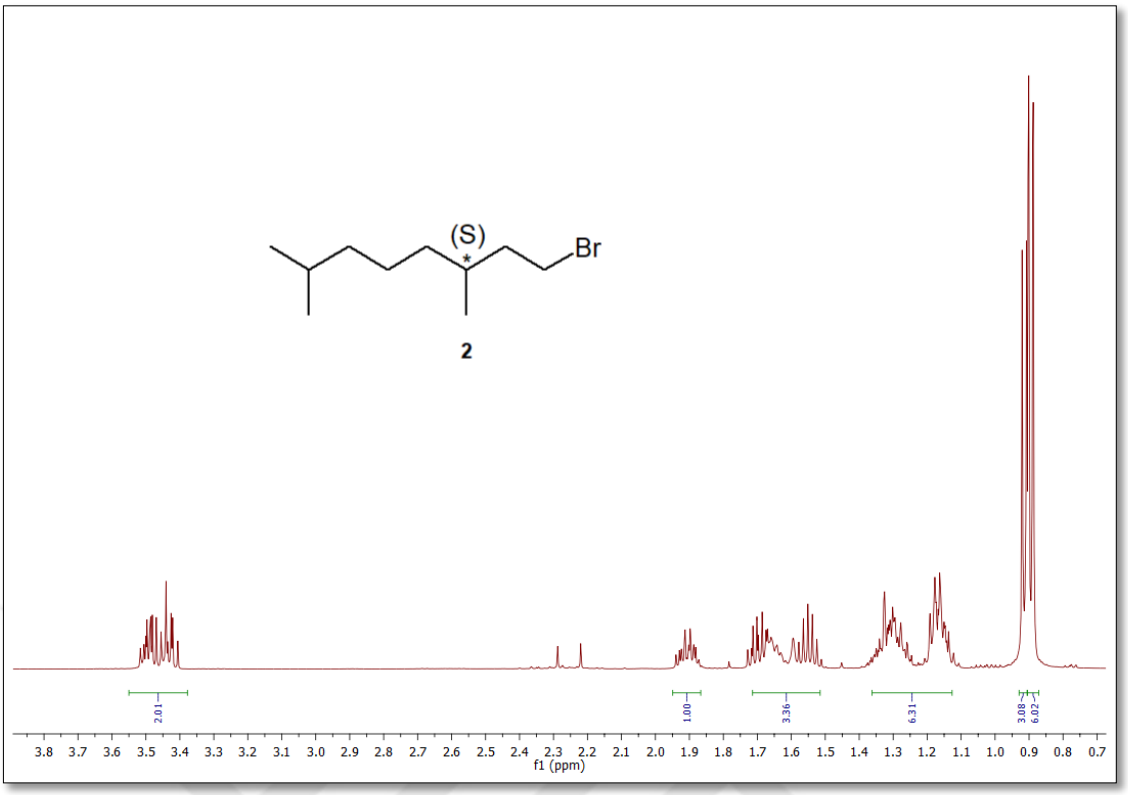
saat kaynatılmasıyla Bileşik 2'nin sentezi gerçekleştirilir. Reaksiyon TLC (H:EA (5:1)) kontrolüyle sonlandırılır. Ham ürün hekzan ile çözülerek alınır ve silikajel üzerinden süzülür, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Kalıntı kloroformda çözülerek doymuş NaCl çözeltisiyle üç kez ekstraksiyon yapılır. Organik fazlar $MgSO_4$ üzerinde kurutularak süzülür ve çözücü vakum altında uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi yapılarak saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan).

Verim: 5.7 g (% 85), açık sarı vizkoz sıvı.

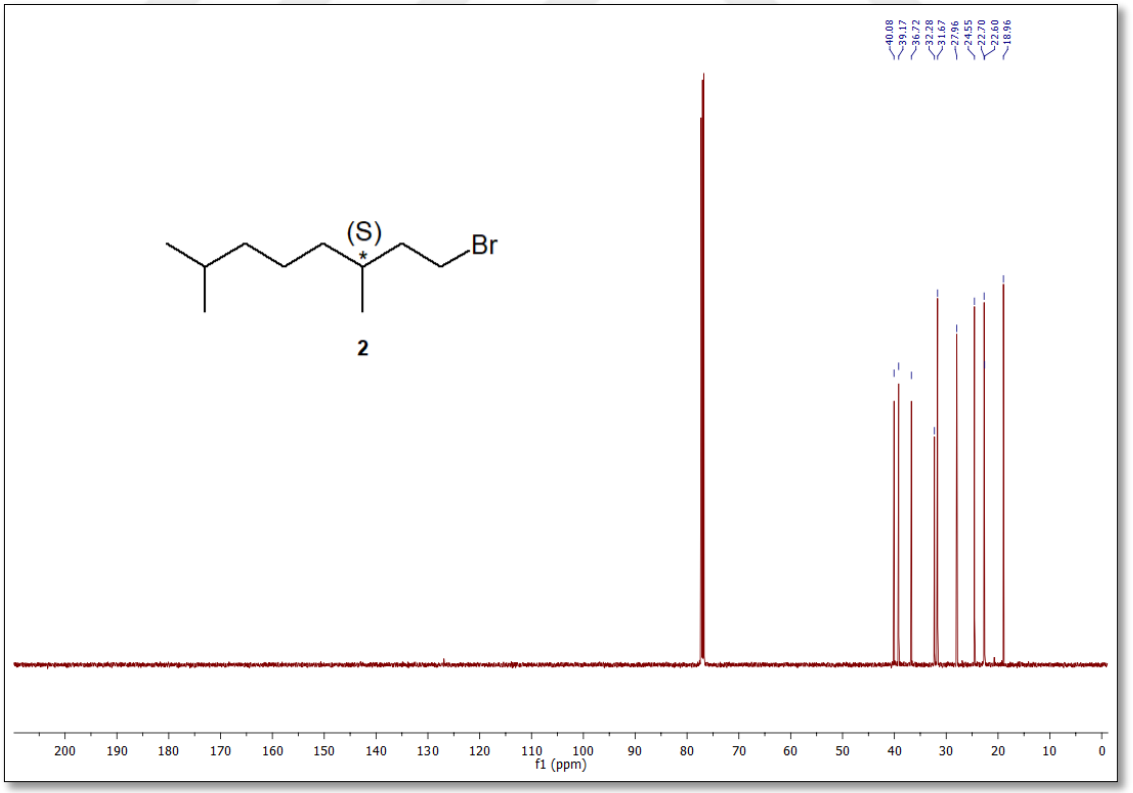
Bileşik **2**'nin yapısı $^{1}$H-NMR ve $^{13}$C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.4 ve Şekil 5.5).

**$^{1}$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.51-3.40 (m; 2H, $OCH_2$), 1.93-1.86 (m; 1H, CH), 1.73-1.51 (m; 3H, $CH_2$, CH), 1.38-1.11 (m; 6H, 3 $CH_2$), 0.91 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, $CH_3$), 0.90 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 $CH_3$).

**$^{13}$C NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 40.00, 39.17, 36.72, 32.28, 31.67 (5t; 5 $CH_2$), 27.96, 24.55 (2d; 2 CH), 22.70, 22.60, 18.96 (3q; 3 $CH_3$).



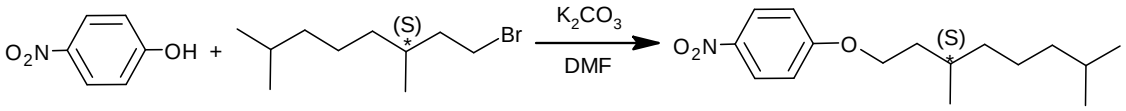

**Şekil 5.4** Bileşik **2**'nin $^{1}$H-NMR spektrumu




**Şekil 5.5** Bileşik **2**'nin $^{13C}$-NMR spektrumu

### 5.1.1.3 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)nitrobenzen'in (3) [86] Sentezi

($C_{16}H_{25}O_3N$; 279.38g/mol)




**2** **3**

**Reaktifler:**

30 mmol (S)-3,7-dimetiloktilbromür (**2**)

27 mmol 4-Nitrofenol

30 mmol $K_2CO_3$

30 ml DMF

Bileşik **3**'ün sentezi için, 4-nitrofenol iki boyunlu bir balona yerleştirilerek DMF'de çözülür, üzerine damla damla (S)-3,7-dimetiloktilbromür'ün DMF'deki çözeltisi eklenir. Reaksiyon karışımına $K_2CO_3$ eklenerek azot atmosferinde geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatılır. Reaksiyon TLC (H:EA (10:1)) kontrolü ile sonlandırılır. Soğutulan reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve çözücüsü düşük basınçta döner buharlaştırıcıda uçurulur.

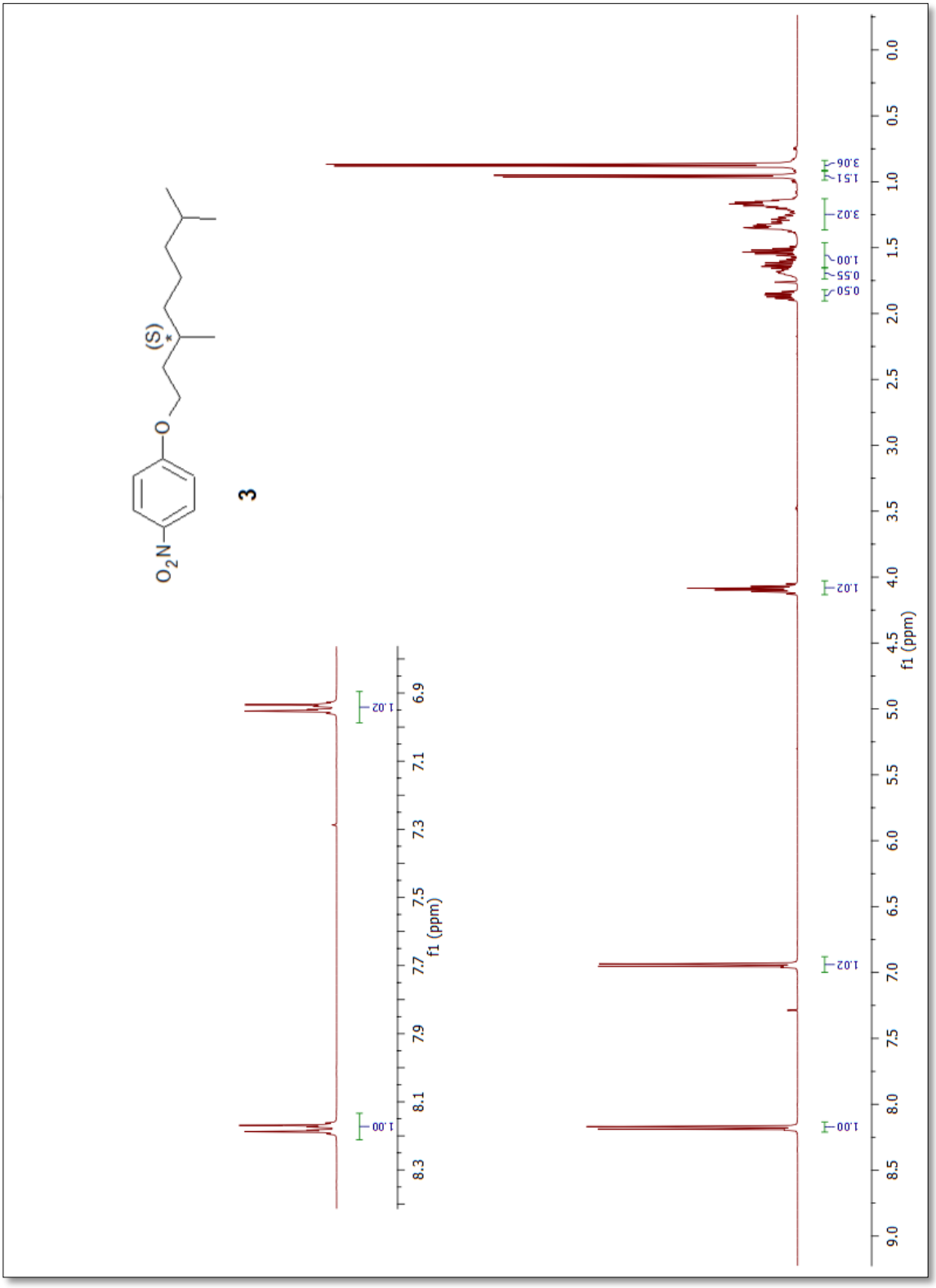
Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA (10:1)).

**Verim:** 6.99 g (% 90), sarı sıvı.

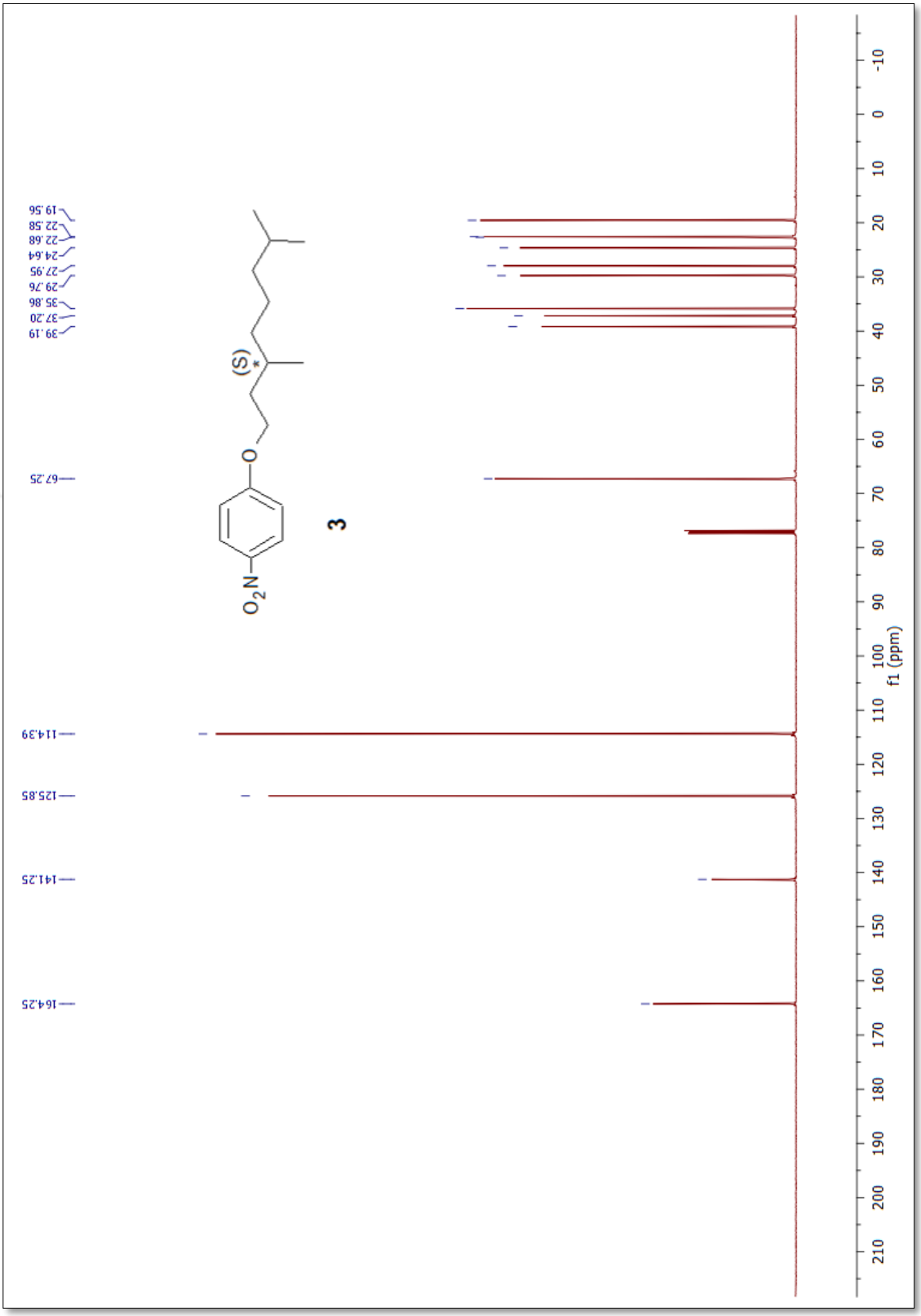
Bileşik **3**'ün yapısı $^1$H-NMR ve $^{13}$C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.6 ve Şekil 5.7).

**$^1$H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.17 (d, $J \approx 9.3$ Hz; 2 arom. H), 6.93 (d, $J \approx 9.3$ Hz; 2 arom. H), 4.12-4.04 (m; 2H, $OCH_2$), 1.89-1.82 (m; 1H, CH) 1.72-1.66 (m; 1H, CH), 1.65-1.48 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H_2}$) 1.37-1.13 (m; 6H, 3 $CH_2$), 0.95 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, $CH_3$), 0.87 (d, $J \approx 6.7$ Hz; 6H, 2 $CH_3$).

**$^{13}$C NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.25, 141.25 (2*s*; 2 arom. C), 125.85, 114.39 (2d; 2 arom. CH), 67.25 (t; $OCH_2$), 39.19, 37.20, 36.86, 24.64 (4t; 4 $CH_2$), 29.76, 27.95 (2d; 2 CH), 22.68, 22.58, 19.26 (3q; 3 $CH_3$).



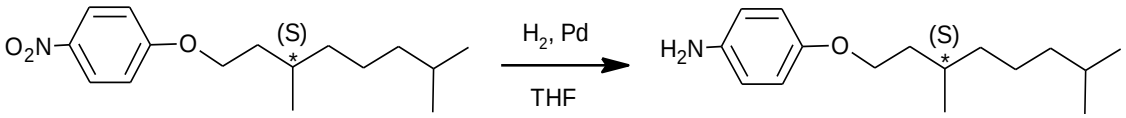

**Şekil 5.6** Bileşik **3**'ün $^{1}$H-NMR spektrumu




**Şekil 5.7** Bileşik **3**'ün $^{13}$C-NMR spektrumu

### 5.1.1.4 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)anilin'in (4) [86] Sentezi

($C_{16}H_{27}ON$; 249.39 g/mol)




**3** **4**

**Reaktifler:**

10 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)nitrobenzen (**3**)

Pd/C katalizörü (% 10 Pd)

35 ml kuru THF

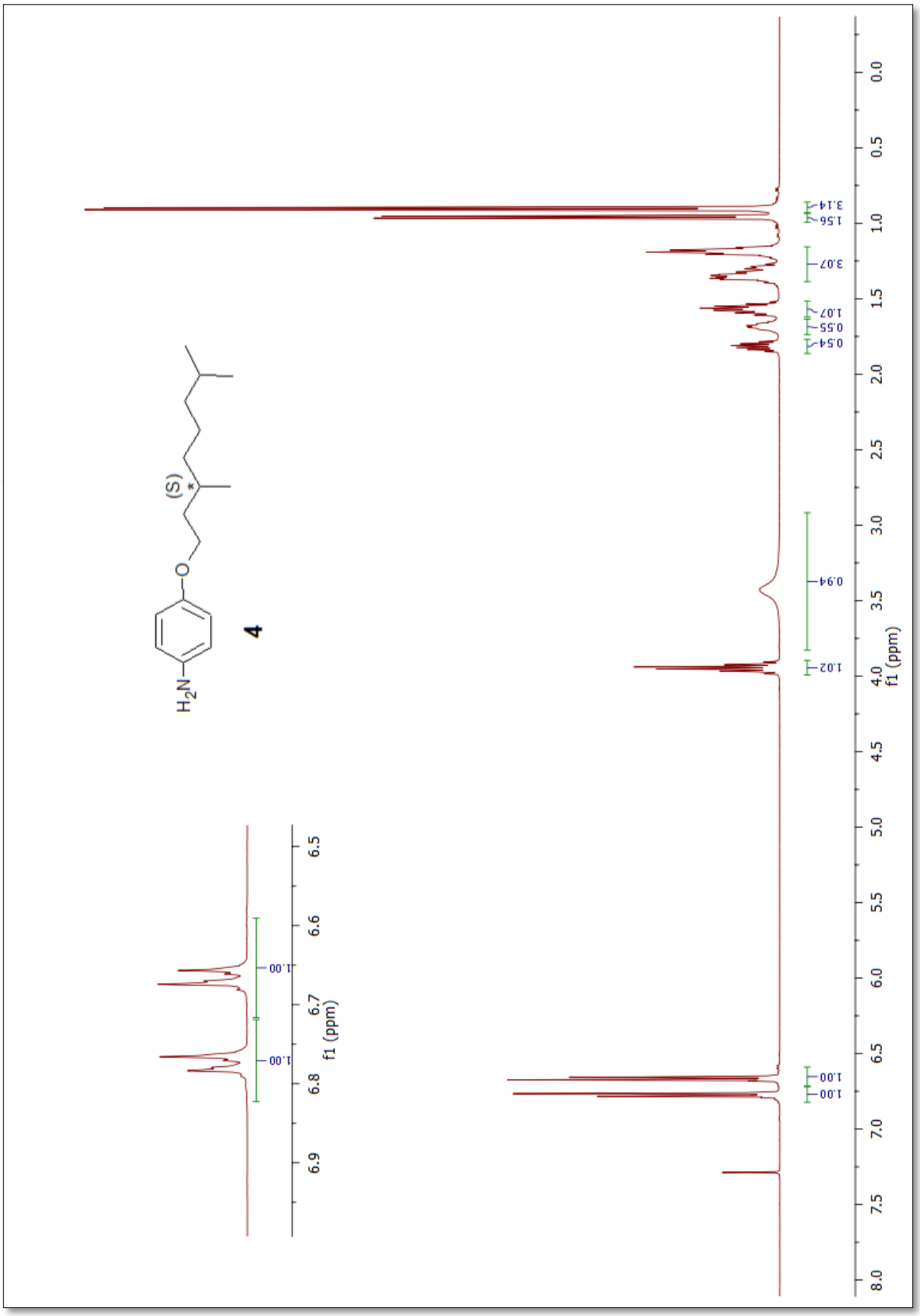
Bileşik **4**'ün sentezi için, 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)nitrobenzen (**3**) kuru THF'de çözülerek reaksiyon tüpüne yerleştirilir ve azot atmosferi altında katalitik miktar Pd/C katalizörü eklenir ve reaksiyon karışımından $H_2$ gazı geçirilir. Reaksiyon karışımı $H_2$ gazı ile doyurularak 40 °C'de ve 5 bar basınçta 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Soğutulan karışımdaki katalizör, mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülür ve THF ile yıkanır. Çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silikajel 60, H:EA/20:1) ile saflaştırılır

**Verim:** 2.37 g (% 95), sarı sıvı.

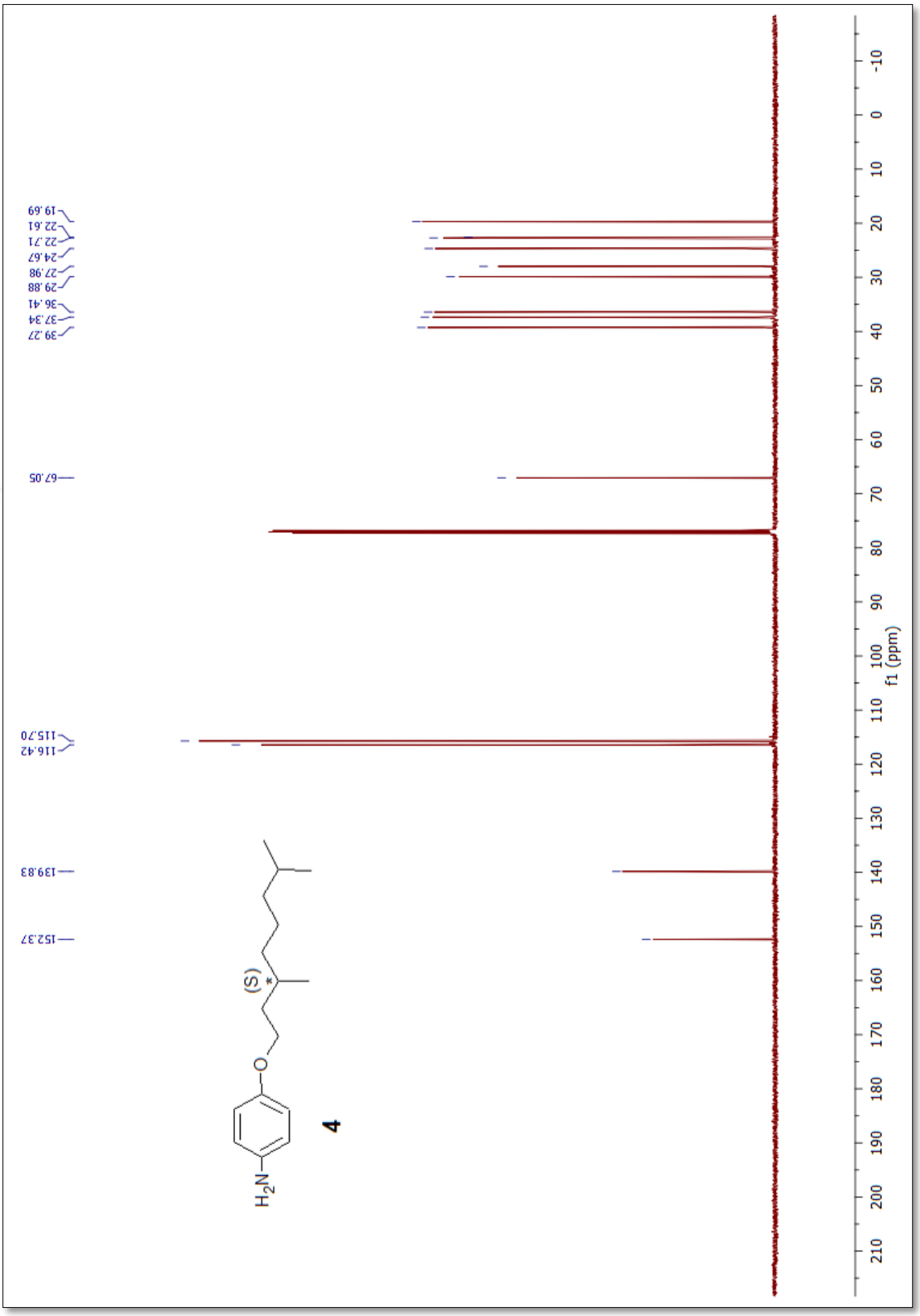
Bileşik **4**'ün yapısı $^{1}$H-NMR ve $^{13}$C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.8 ve Şekil 5.9).

**$^{1}$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.76 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 arom. H), 6.65 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 arom. H), 3.97-3.90 (m; 2H, $OCH_2$), 3.42 (geniş s; $NH_2$), 1.84-1.77 (m; 1H, CH) 1.70-1.64 (m; 1H, CH), 1.60-1.51 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H_2}$), 1.38-1.15, (m; 6H, 3 $CH_2$), 0.95 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, $CH_3$), 0.90 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 $CH_3$).

**$^{13}$C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 152.37, 139.83 (2s; 2 arom. C), 116.42, 115.70 (2d; 4 arom. CH), 67.05 (t; $OCH_2$), 39.27, 37.34, 36.41, 24.67 (4t; 4 $CH_2$), 29.88, 27.98 (2d; 2 CH), 22.71, 22.61, 19.69 (3q; 3 $CH_3$).

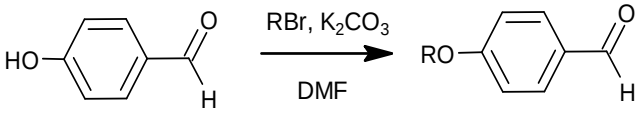



**Şekil 5.8** Bileşik **4**'ün $^{1}$H-NMR spektrumu




**Şekil 5.9** Bileşik **4**'ün $^{13}$C-NMR spektrumu

### 5.1.2 4-Alkoksibenzaldehit'in (5a-c) Sentezi ve Karakterizasyonu




**5a-c**

**a:** R= $C_8H_{17}$

**b:** R= $C_{10}H_{21}$

**c:** R= $C_{12}H_{25}$

**Reaktifler:**

10 mmol 4-Hidroksibenzaldehit

11 mmol Alkil bromür

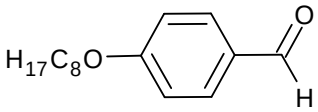
11 mmol $K_2CO_3$

30 ml DMF

4-Alkoksibenzaldehit (**5a-c**) bileşiklerinin sentezi, 4-hidroksi benzaldehit, uygun alkilbromür ve $K_2CO_3$'ın, DMF'de çözülerek azot atmosferinde ve geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatılmasıyla gerçekleştirilir. Reaksiyon TLC (H:EA (10:1)) ile kontrol edilerek sonlandırılır. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülerek kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcıda vakum altında çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA (10:1)).

Bileşik **5a-c**'nin yapısı, $^1$H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

**4-Oktiloksibenzaldehit** (**5a**) [87] ($C_{15}H_{22}O_2$; 234.33 g/mol)

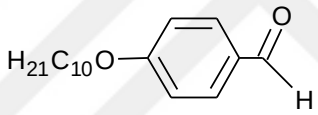



**5a**

**Verim:** 1.66 g (%70), sarı viskoz sıvı.

**$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.87 (s; C<u>H</u>O), 7.81, 6.98 (2d, $J \approx$ 8.8 Hz; 4 aromatik H), 4.03 (t, $J \approx$ 6.6 Hz; $OCH_2$), 1.87-1.76, 1.48-1.26 (2m; 6 $CH_2$), 0.89 (t, $J \approx$ 6.6 Hz; $CH_3$).

**4-Desiloksibenzaldehit** (**5b**) [88] ($C_{17}H_{26}O_2$; 262.39 g/mol)

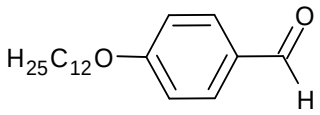



**5b**

**Verim:** 1.92 g (%72), sarı viskoz sıvı.

**$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.85 (s; C<u>H</u>O), 7.79, 6.96 (2d, $J \approx$ 8.7 Hz; 4 aromatik H), 4.01 (t, $J \approx$ 6.5 Hz; $OCH_2$), 1.82-1.75, 1.46-1.16 (2m; 8 $CH_2$), 0.86 (t, $J \approx$ 6.5 Hz; $CH_3$).

**4-Dodesiloksibenzaldehit** (**5c**) [89] ($C_{17}H_{30}O_2$; 290.43g/mol)

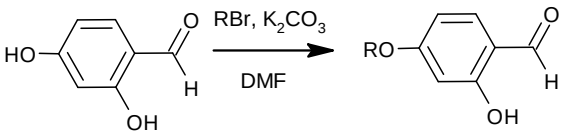



**5c**

**Verim:** 2.19 g (%77), sarı viskoz sıvı.

**$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.94 (s; C<u>H</u>O), 7.89, 7.05 (2d, $J \approx$ 8.7 Hz; 4 aromatik H), 4.10 (t, $J \approx$ 6.6 Hz; $OCH_2$), 1.90-1.84, 1.55-1.31 (2m; 10 $CH_2$), 0.94 (t, $J \approx$ 6.6 Hz; $CH_3$).

### 5.1.3 4-Alkoksi-2-hidroksibenzaldehit'in (6a-c) Sentezi ve Karakterizasyonu




**6a-c**

**a:** R= $C_8H_{17}$

**b:** R= $C_{10}H_{21}$

**c:** R= $C_{12}H_{25}$

**Reaktifler:**

10 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldehit

11 mmol Alkil bromür

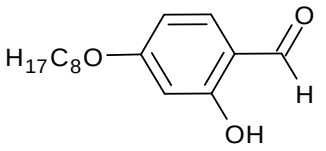
11 mmol $K_2CO_3$

30 ml kuru DMF

Bileşik (**6a-c**)'nin sentezi için, kuru DMF'de çözünmüş olan 2,4-dihidroksi benzaldehit üzerine $K_2CO_3$ eklenerek uygun alkil bromürün DMF'deki çözeltisi damlatılarak karıştırılır. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında azot atmosferinde 5-6 saat kaynatılır. Reaksiyon TLC (H:EA (10:1)) kontrolü ile sonlandırılır. Soğutulan karışım silikajel üzerinden süzülerek kloroform ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda düşük basınçta uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA (10:1)).

Bileşik **6a-c**'nin yapısı, $^1$H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

**4-Oktiloksi-2-hidroksibenzaldehit** (**6a**) [90] ($C_{15}H_{22}O_3$; 250.33 g/mol)

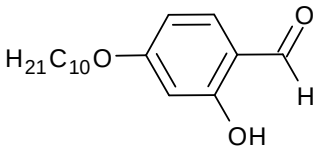



**6a**

**Verim:** 1.9 g (% 76), sarı yağımsı sıvı.

**$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.38 (d, $J \approx$ 8.7 Hz; 1 arom. H), 6.50 (dd, $J \approx$ 8.7 Hz, $J \approx$ 2.3 Hz; 1 arom. H), 6.38 (d, $J \approx$ 2.3 Hz; 1 arom. H), 3.99 (t, $J \approx$ 7 Hz; $OCH_2$), 1.8-1.6, 1.6-1.0 (2m; 6 $CH_2$), 0.90 (t; $CH_3$).

**4-Desiloksi-2-hidroksibenzaldehit** (**6b**) [90] ($C_{17}H_{26}O_3$; 278.39 g/mol)

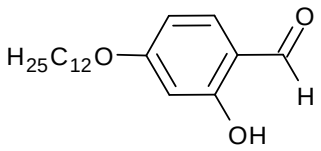



**6b**

**Verim:** 1.38 g (%75), beyaz kristal.

**$^1$H-NMR** (500 MHz, CDCl3): δ (ppm) = 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.38 (d, $J \approx$ 8.7 Hz), 6.51 (dd, $J \approx$ 8.7 Hz, J ≈ 2.3 Hz), 6.37 (d, $J \approx$ 2.3 Hz), 3.99 (t, $J \approx$ 7 Hz; $OCH_2$), 1.81-1.6, 1.6-1.0 (2m; 8 $CH_2$), 0.89 (t; $CH_3$).

**4-Dodesiloksi-2-hidroksibenzaldehit** (**6c**) [90] ($C_{17}H_{30}O_3$; 306.43g/mol)



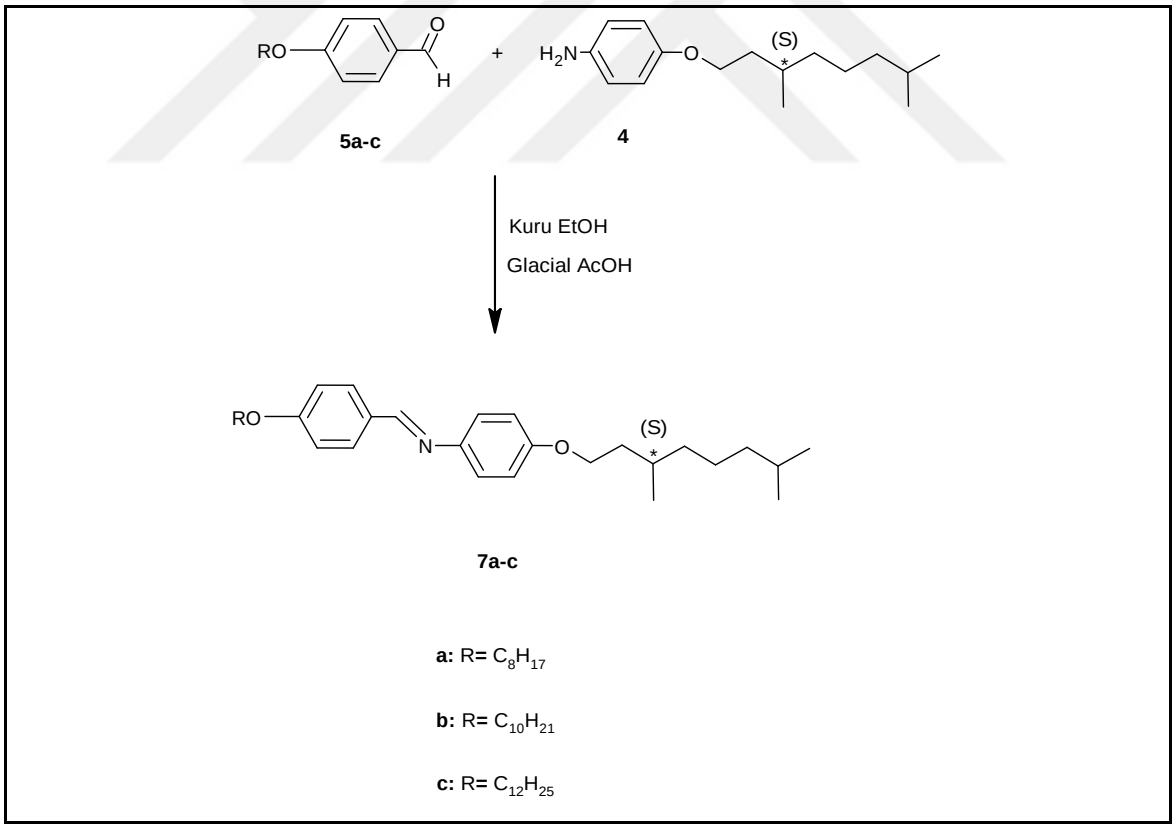

**6c**

**Verim:** 1.55 g (%76), beyaz kristal.

**$^1$H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.39 (d, $J \approx$ 8.7 Hz), 6.51 (dd, $J \approx$ 8.7 Hz, $J \approx$ 2.3 Hz), 6.7 (d, $J \approx$ 2.3 Hz), 3.99 (t, $J \approx$ 6.5Hz; $OCH_2$), 1.81-1.6, 1.6-1.0 (2m;10 $CH_2$), 0.89 (t; $CH_3$).

### 5.1.4 Kalamitik İmin Bileşiklerinin (7a-c) Sentezi ve Karakterizasyonu

Kalamitik molekül geometrili imin bileşiklerinin sentezi, zayıf asidik ortamda ilgili aldehit (**5a-c**) ve Bileşik **4**'ün kondenzasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.10).




**Şekil 5.10** Kalamitik imin bileşikleri **7a-c**'nin sentez şeması

**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-Alkoksibenzaldehit (**5a-c**)

3 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)anilin (**4**)

50 ml kuru etanol

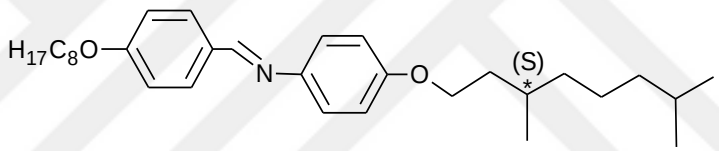
3-4 damla glasiyel asetik asit

İmin bileşiği **7a-c**'nin sentezi için, kuru etanolde çözülen ilgili 4-alkoksibenzaldehit (**5a-c**) iki boyunlu bir balona yerleştirilir, üzerine 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilinin (**4**) kuru etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda glasiyel asetik asit damlatılarak azot atmosferinde ve geri soğutucu altında 5 saat kaynatılır. Soğutulan karışım buzdolabında 24 saat bekletilir. Çökelti süzülerek etanolle yıkanır. Ham ürün kloroform/etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **7a-c**'nin yapısı $^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, FT-IR, Raman ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.11- Şekil 5.25).

**4-Oktiloksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (7a)**

($C_{31}H_{47}O_2N$; 465.71 g/mol)




**7a**

Verim: 0.71 g (%25), sarı kristal.

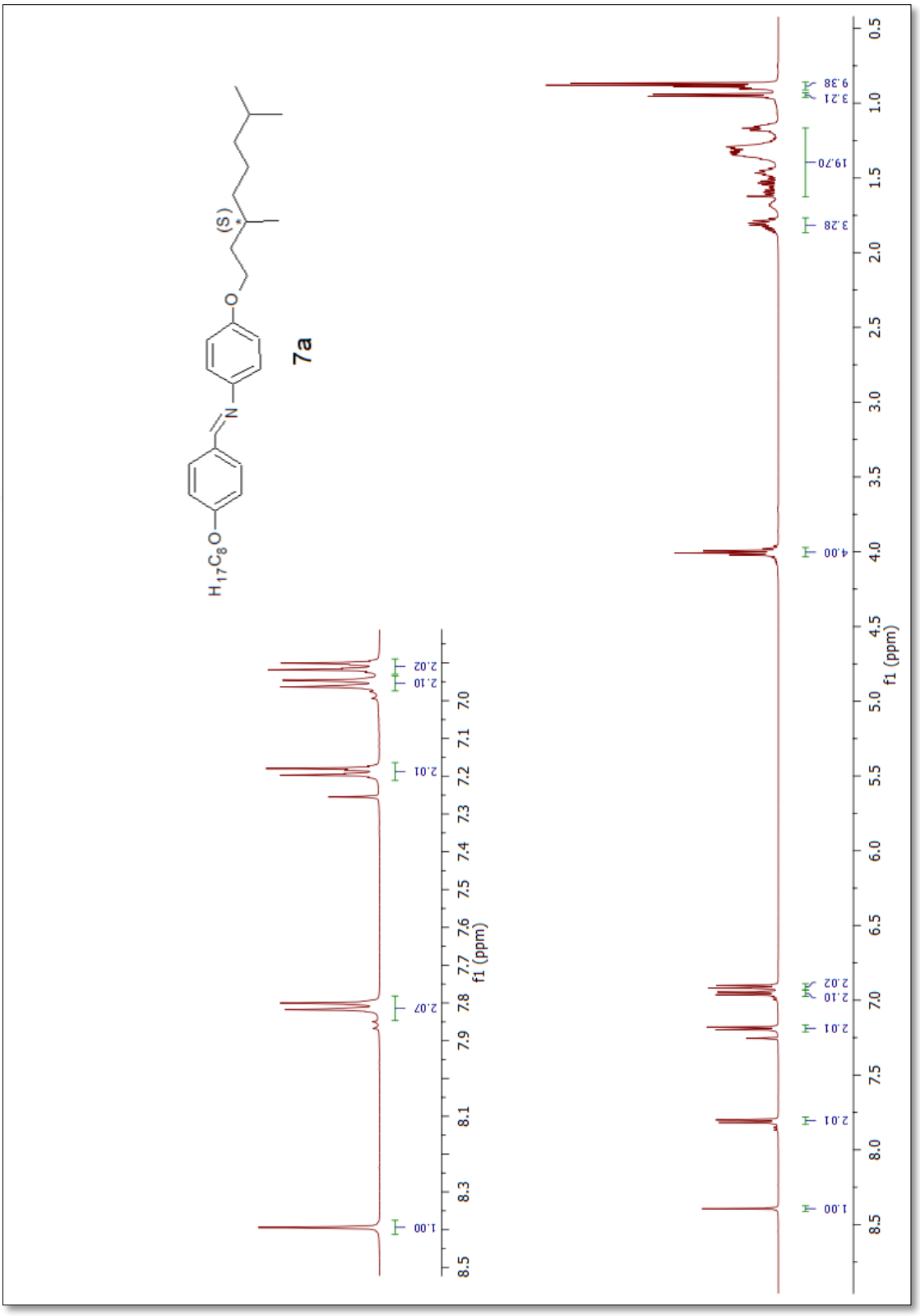
**$^1$H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.39 (s; H=CN), 7.81 (d; $J \approx$ 8.7 Hz, 2 arom. H), 7.19 (d; $J \approx$ 8.9 Hz, 2 arom. H), 6.95 (d; $J \approx$ 8.7 Hz, 2 arom. H), 6.91 (d; $J \approx$ 8.9 Hz, 2 arom. H), 4.05–3.96 (m; 4H, 2 $OCH_2$), 1.87–1.77 (m; 3H, $CH_2$, CH), 1.63–1.15 (m; 19H, 9 $CH_2$, 1CH), 0.95 (d; $J \approx$ 6.6 Hz, 3H, $CH_3$), 0.91–0.86 (m; 9H, 3 $CH_3$).

**$^{13}$C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 157.83 (H=<u>C</u>N), 161.59, 157.51, 145.13, 129.29 (4s; 4 arom. C), 130.19, 122.02, 114.95, 114.65 (4d; 4 arom. C), 68.18, 66.60 (2t; 2 $OCH_2$), 39.25, 37.31, 36.26, 31.81, 29.35, 29.23, 29.19, 26.02, 24.66, 22.71 (10t; 10 $CH_2$), 29.86, 27.97 (2d; 2 CH), 22.66, 22.61, 19.68, 14.10 (4q; 4 $CH_3$).

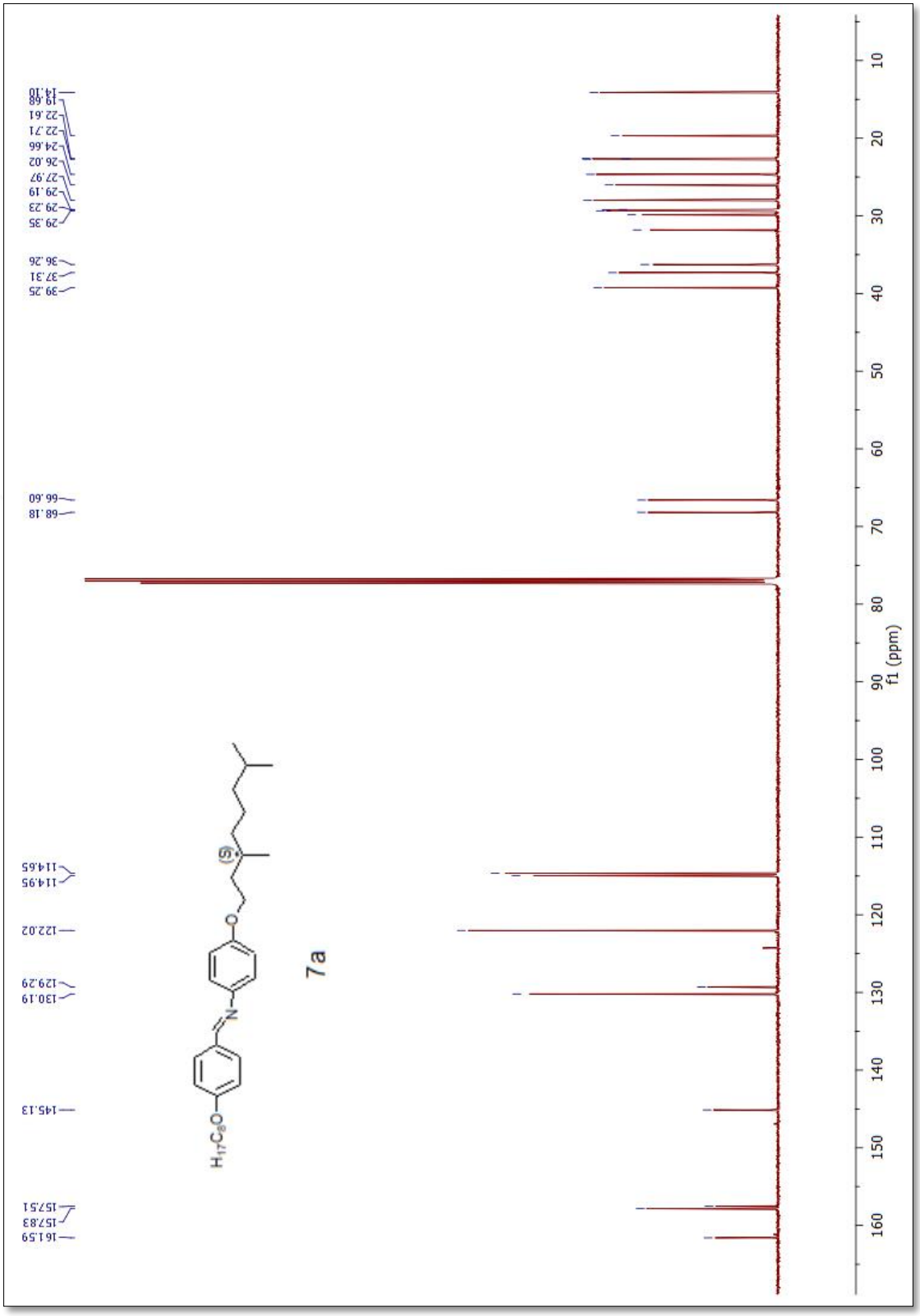
**FTIR:** γ ($cm^{-1}$)= 1618.90 (C=N), 2926.37 ($-CH_3$), 2855.49 ($-CH_2$), 1248.25 (-CO).

**Raman:** γ ($cm^{-1}$)= 1591.66 (C=N).

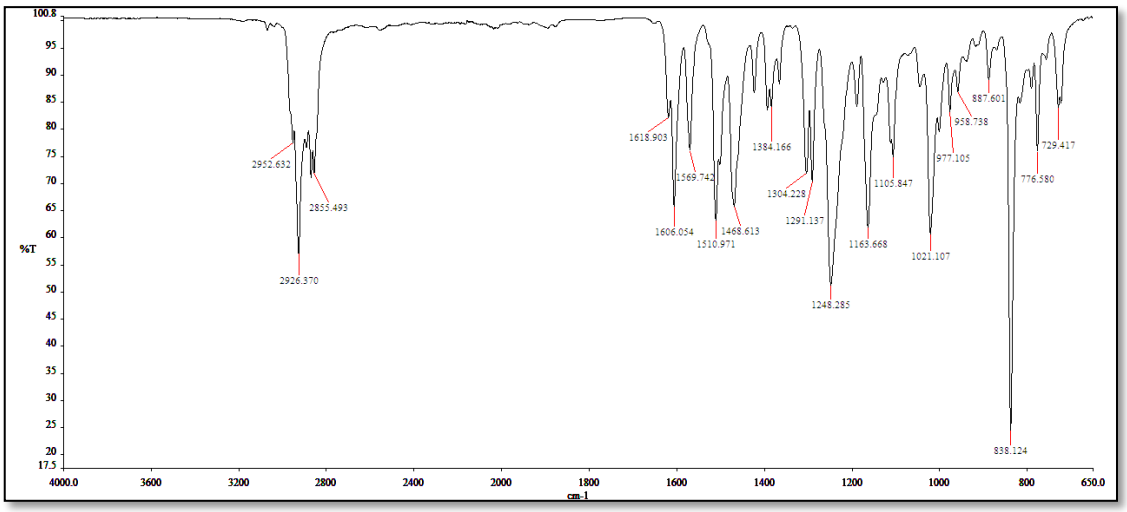
**MS (ESI) (+):** m/z (%) = 466 (100) [$M^+$], 354 (16) [$M^+ - C_8H_{17}+2H$], 214 (6) [$M^+ - C_8H_{17}$ ve $-C_{10}H_{21}+3H$].



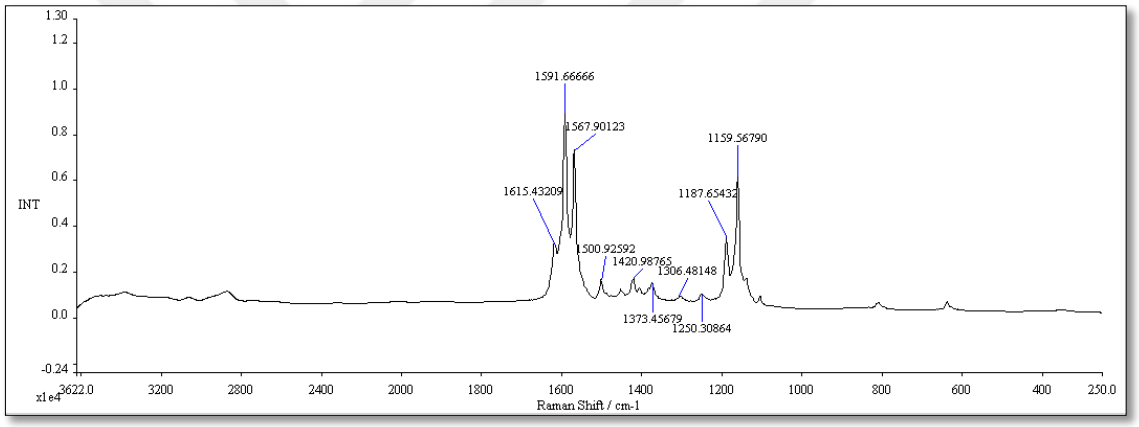

**Şekil 5.11** Bileşik **7a**'nın $^{1}$H-NMR spektrumu



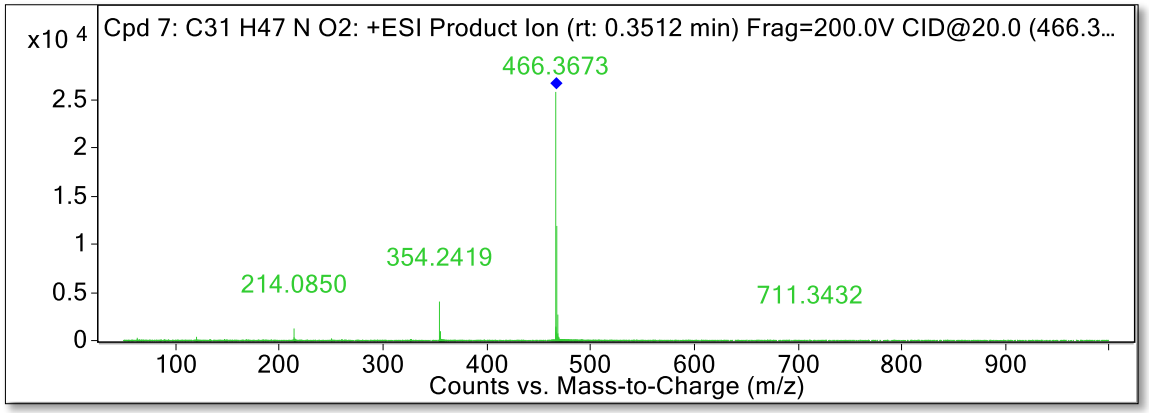

**Şekil 5.12** Bileşik **7a**'nın $^{13}$C-NMR spektrumu




**Şekil 5.13** Bileşik **7a**'nın FT-IR spektrumu



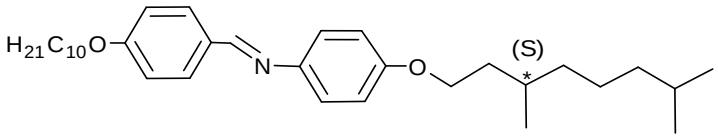

**Şekil 5.14** Bileşik **7a**'nın Raman spektrumu




**Şekil 5.15** Bileşik **7a**'nın MS spektrumu

**4-Desiloksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (7b)**

($C_{33}H_{51}O_2N$; 493.75 g/mol)




**7b**

**Verim:** 0.28 (%22), sarı kristal.

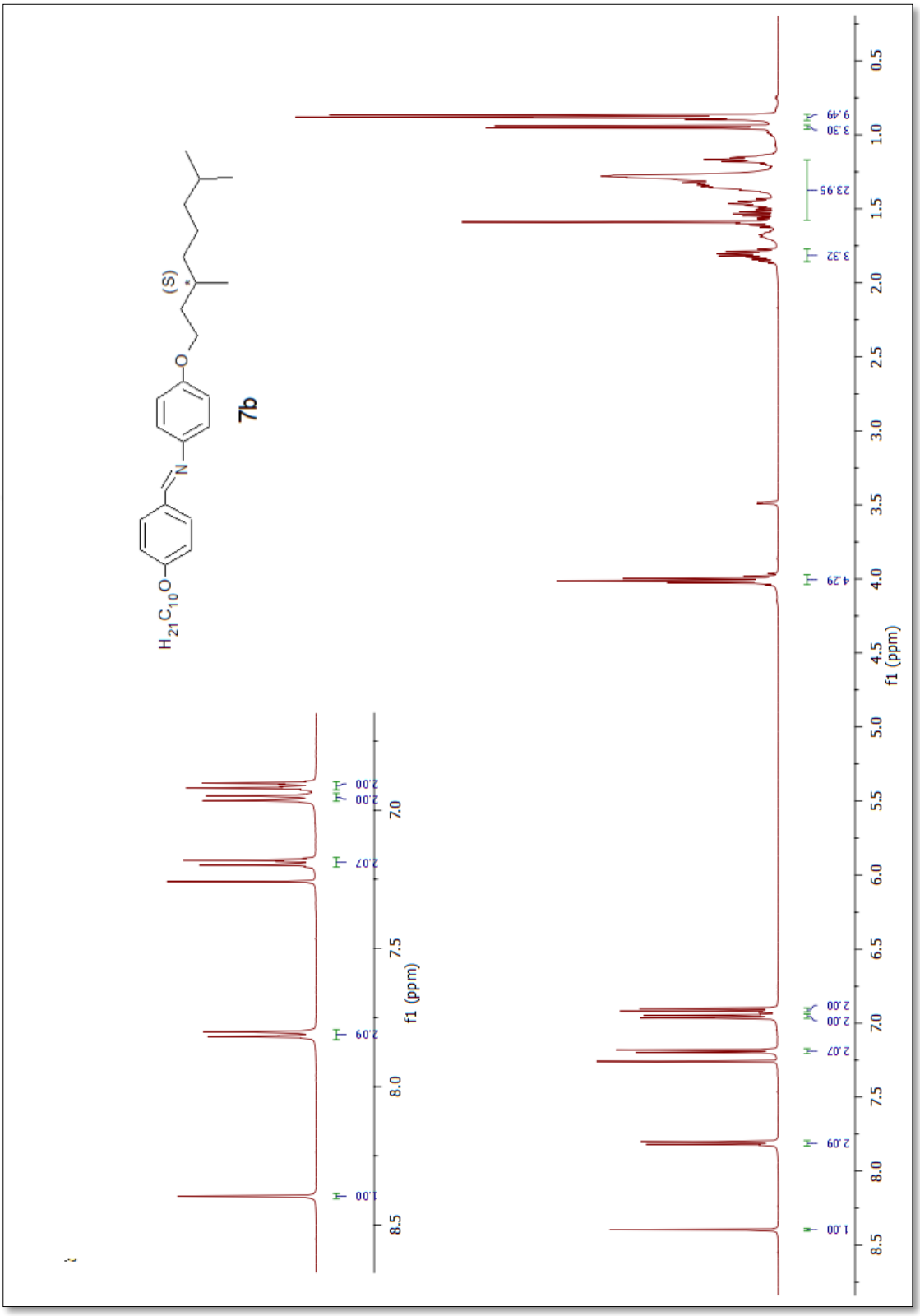
**$^1$H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.40 (s; H=CN), 7.81 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 arom. H), 7.19 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 arom. H), 6.95 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 arom. H), 6.91 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 arom. H), 4.04-3.97 (m; 4H, 2 $OCH_2$), 1.86–1.77 (m; 3H, $CH_2$, CH), 1.61–1.16 (m, 23H, 11 $CH_2$, 1 CH), 0.95 (d, $J \approx$ 6.6 Hz, 3H, $CH_3$), 0.92-0.84 (m; 9H, 3 $CH_3$).

**$^{13}$C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 157.85 (H=CN), 161.61, 157.52, 145.14, 129.30 (4s; 4 arom. C), 130.21, 122.03, 114.97, 114.66 (4d; 4 arom. C), 68.19, 66.61 (2t; 2 $OCH_2$), 39.25, 37.31, 36.26, 31.90, 29.55, 29.39, 29.32, 29.19, 26.02, 24.67, 22.71 (11t; 12 $CH_2$), 29.87, 27.98 (2d; 2 CH), 22.68, 22.61, 19.69, 14.12 (4q; 4 $CH_3$).

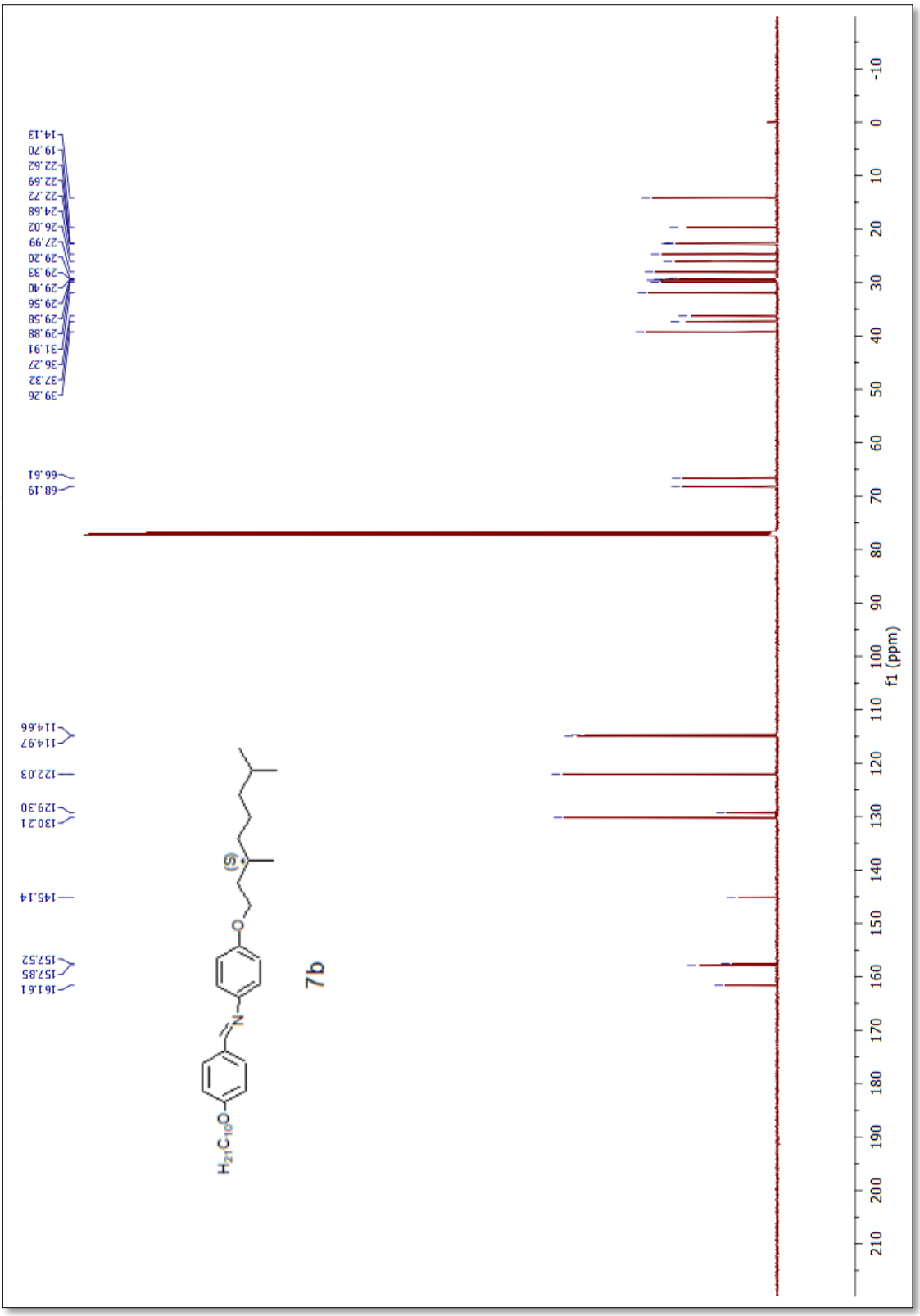
**FTIR:** γ ($cm^{-1}$)= 1609.83 (C=N), 2923.16 (-$CH_3$), 2850.56 (-$CH_3$), 1245.97 (-CO).

**Raman:** γ ($cm^{-1}$)= 1594.54 (C=N).

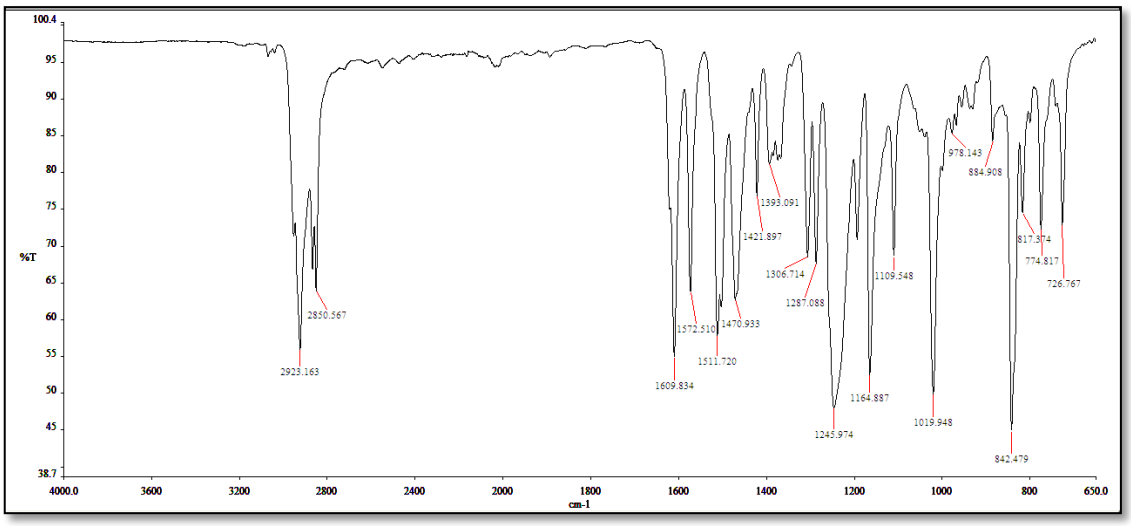
**MS (ESI) (+):** m/z (%) = 494 (100) [$M^+$], 354 (8) [$M^+$ -$C_{10}H_{21}$+2H], 214 (3) [$M^+$ -$C_{10}H_{21}$ ve - $C_{10}H_{21}$+3H].



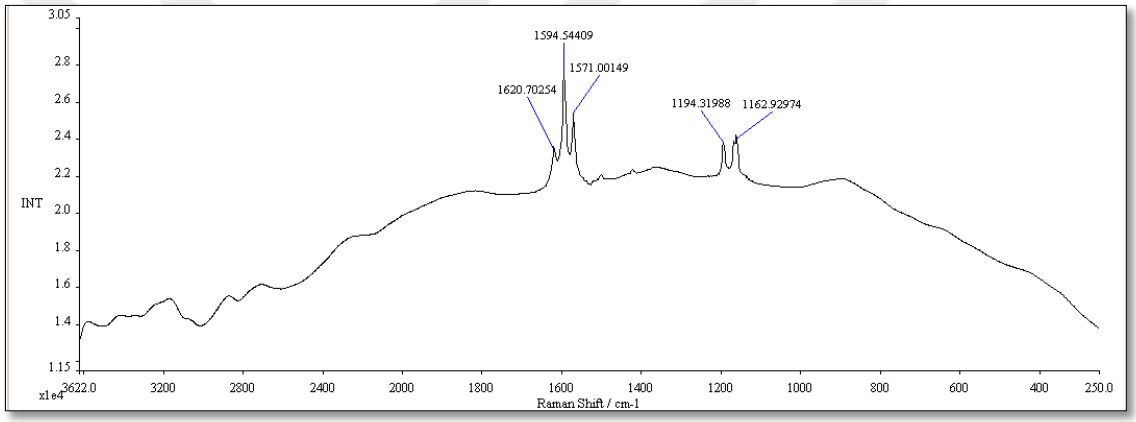

**Şekil 5.16** Bileşik **7b**'nin $^{1}$H-NMR spektrumu



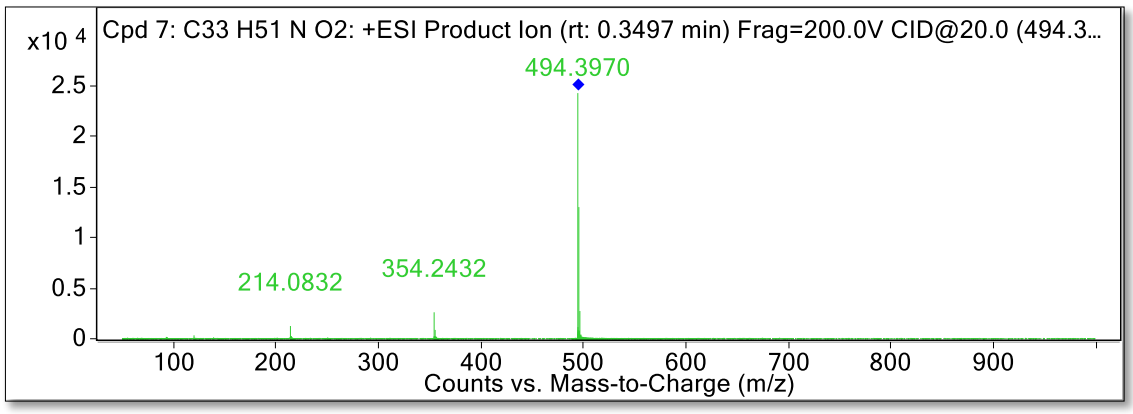

**Şekil 5.17** Bileşik **7b**'nin $^{13}$C-NMR spektrumu




**Şekil 5.18** Bileşik **7b**'nin FT-IR spektrumu



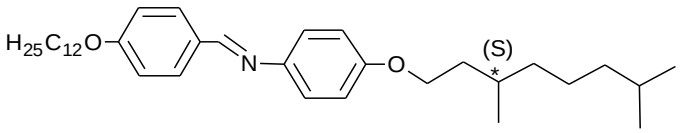

**Şekil 5.19** Bileşik **7b**'nin Raman spektrumu




**Şekil 5.20** Bileşik **7b**'nin MS spektrumu

**4-Dodesiloksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (7c)**

($C_{35}H_{55}O_2N$; 521.80 g/mol)




**7c**

Verim: 0.87 g (%65), sarı kristal.

Bileşik **7c**'nin yapısı $^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, IR, Raman ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

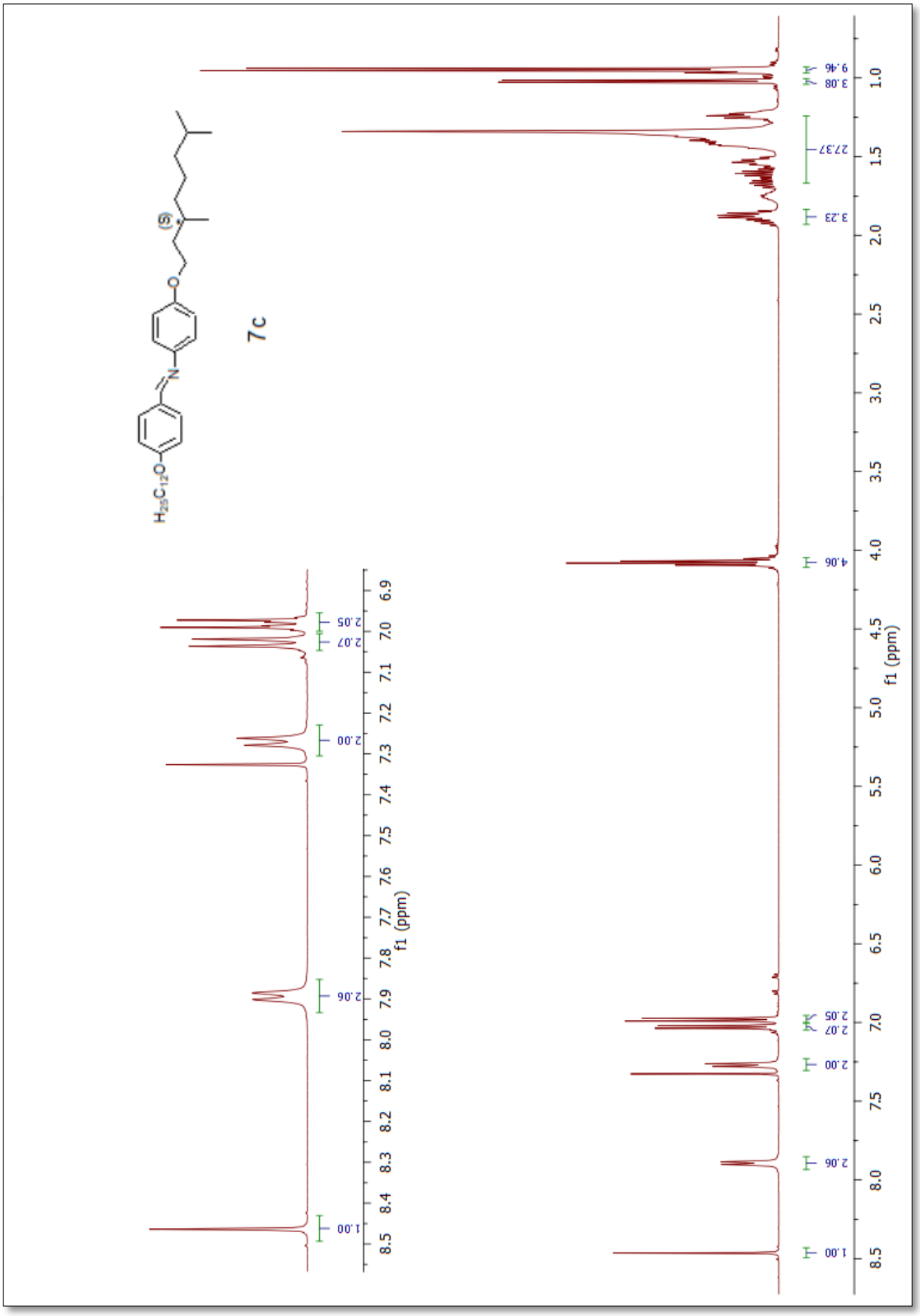
**$^{1}$H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.46 (s; H=CN), 7.89 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 arom. H), 7.27 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 arom. H), 7.03 (d; $J \approx$ 8.8 Hz; 2 arom. H), 6.98 (d; $J \approx$ 8.9 Hz; 2 arom. H), 4.12–4.03 (m; 4H, 2 $OCH_2$), 1.94–1.83 (m; 3H, $CH_2$, CH), 1.57–1.20 (m, 27H, 13 $CH_2$, 1 CH), 1.02 (d, J ≈ 6.6 Hz, 3H, $CH_3$), 0.94–0.97 (m; 9H, 3$CH_3$).

**$^{13}$C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 157.86 (H=CN), 161.74, 157.62, 145.09, 129,34 (4s; 4 arom. C), 130.35, 122.07, 115.04, 114.74 (4d; arom. C), 68.25, 66.67 (2t; 2$OCH_2$), 39.30, 37.36, 36.32, 31.96, 29.70, 29.68, 29.64, 29.61, 29.43, 29.39, 29.24, 26.06, 24.71 (13t; 14 $CH_2$), 29.93, 28.03 (2d; 2 CH), 22.74, 22.65, 19.74, 14.16 (4q; 4 $CH_3$).

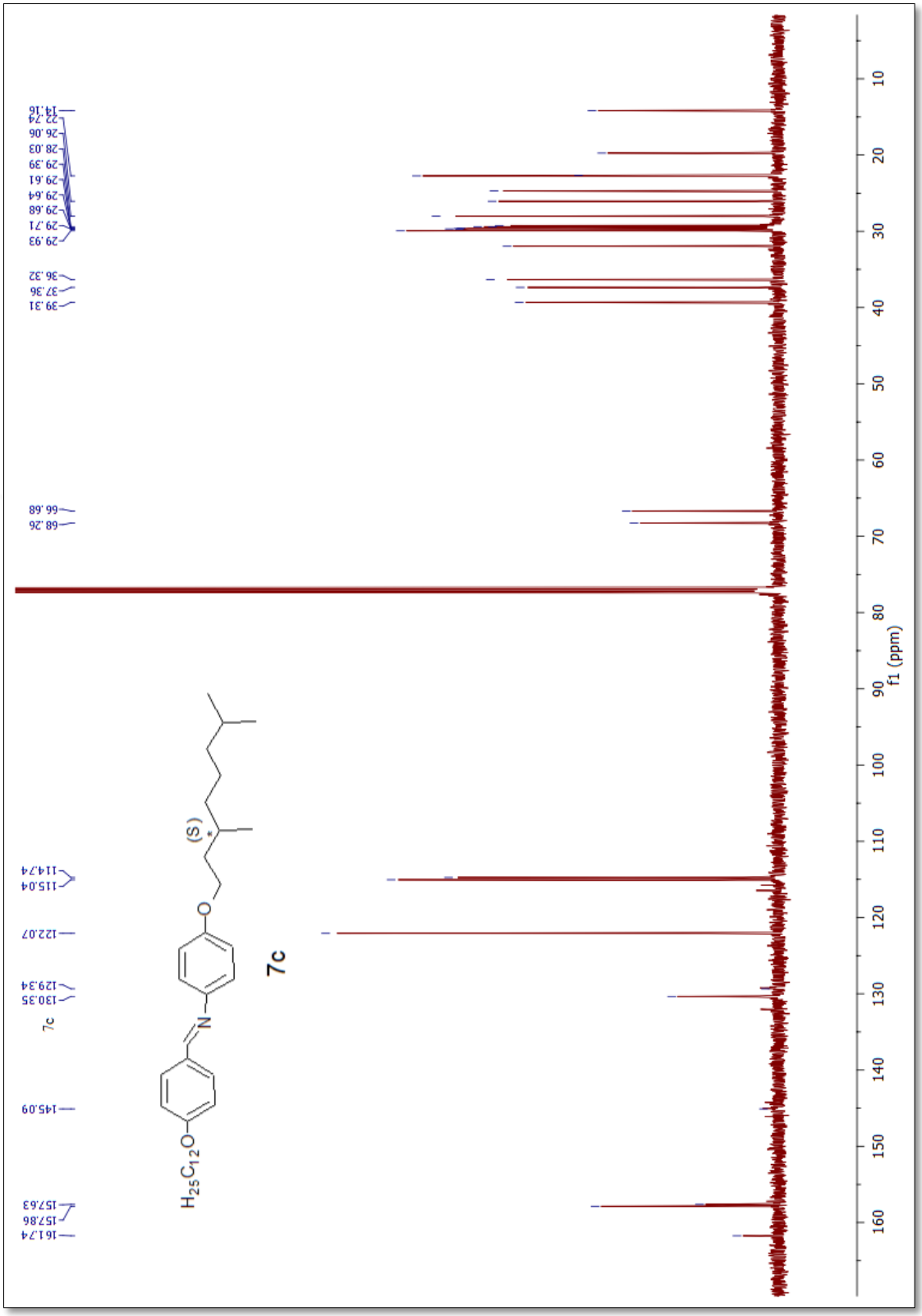
**FTIR:** γ ($cm^{-1}$)= 1607.72 (C=N), 2920.85 (-$CH_3$), 2850.13 (-$CH_2$), 1243.91 (-CO).

**Raman:** γ ($cm^{-1}$)= 1591.66 (C=N).

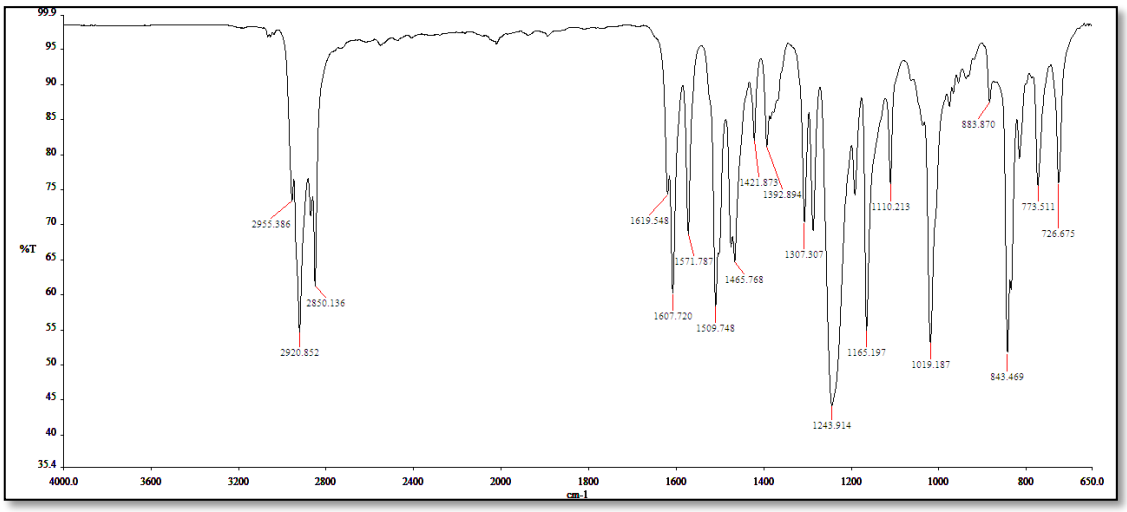
**MS (ESI) (+):** m/z (%) = 522 (100) [$M^+$], 354 (8) [$M^+$ -$C_{12}H_{25}$+2H], 214 (3) [$M^+$ -$C_{12}H_{25}$ ve -$C_{10}H_{21}$+3H].



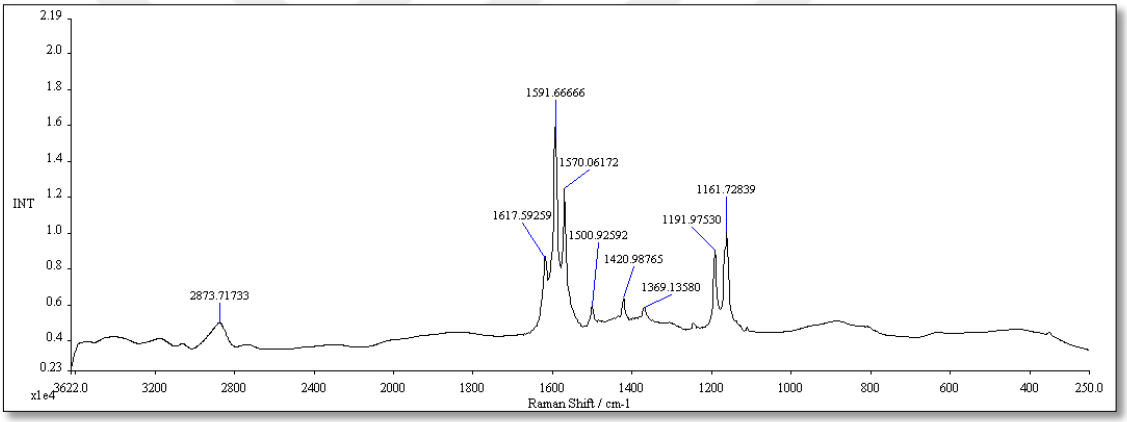

**Şekil 5.21** Bileşik **7c**'nin $^{1}$H-NMR spektrumu



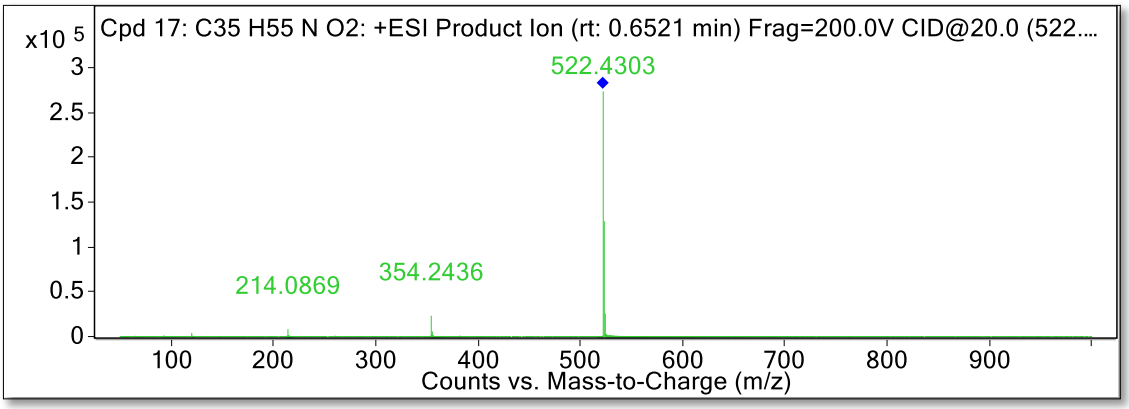

**Şekil 5.22** Bileşik **7c**'nin $^{13}$C-NMR spektrumu




**Şekil 5.23** Bileşik **7c**'nin FT-IR spektrumu



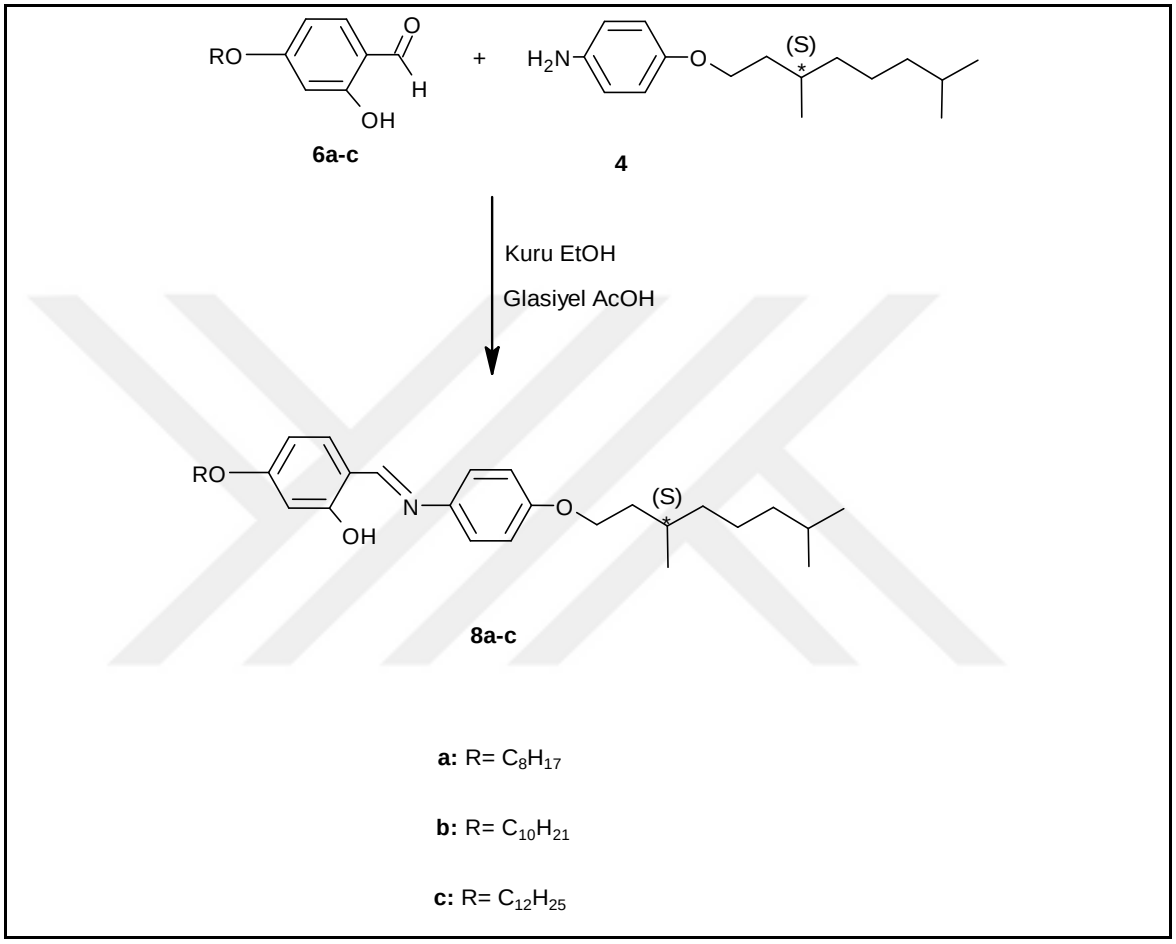

**Şekil 5.24** Bileşik **7c**'nin Raman spektrumu




**Şekil 5.25** Bileşik **7c**'nin MS spektrumu

### 5.1.5 2-Hidroksi-4-alkoksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (8a-c) Bileşiklerinin Sentezi

Kalamitik molekül geometrili salisilaldimin bileşiklerinin sentezi, zayıf asidik ortamda uygun salisilaldehit (**6a-c**) ve 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)anilin'in (**4**) kondenzasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.26).




**Şekil 5.26** Kalamitik salisilaldimin bileşikleri **8a-c**'nin sentez şeması

**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-Alkoksisalisilaldehit (**6a-c**)

3 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)anilin (**4**)

50 ml kuru etanol

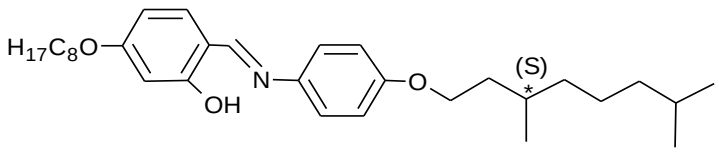
3-4 damla glasiyel asetik asit

2-Hidroksi-4-alkoksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (**8a-c**) bileşiğinin sentezi için, uygun salisilaldehit (**6a-c**) kuru etanolde çözülerek iki boyunlu bir balona yerleştirilir ve üzerine kuru etanolde çözünmüş olan 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)anilin (**4**) ilave edilir. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda glasiyel asetik asit eklenerek azot atmosferinde geri soğutucu altında yaklaşık 5 saat kaynatılır. TLC (H:EA/2:1) kontrolü ile sonlandırılan reaksiyon soğutulur, karışım 24 saat buzdolabında bekletilir. Oluşan çökelti süzülür, soğuk etanol ile yıkanır. Ham ürün kloroform/etanol ile kristalendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **8a-c**'nin yapısı $^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, FT-IR, Raman ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.27- Şekil 5.41).

**2-Hidroksi-4-oktiloksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (8a)**

($C_{31}H_{47}O_3N$; 481.70 g/mol)




**8a**

**Verim:** 0.56g (%47), açık sarı kristal.

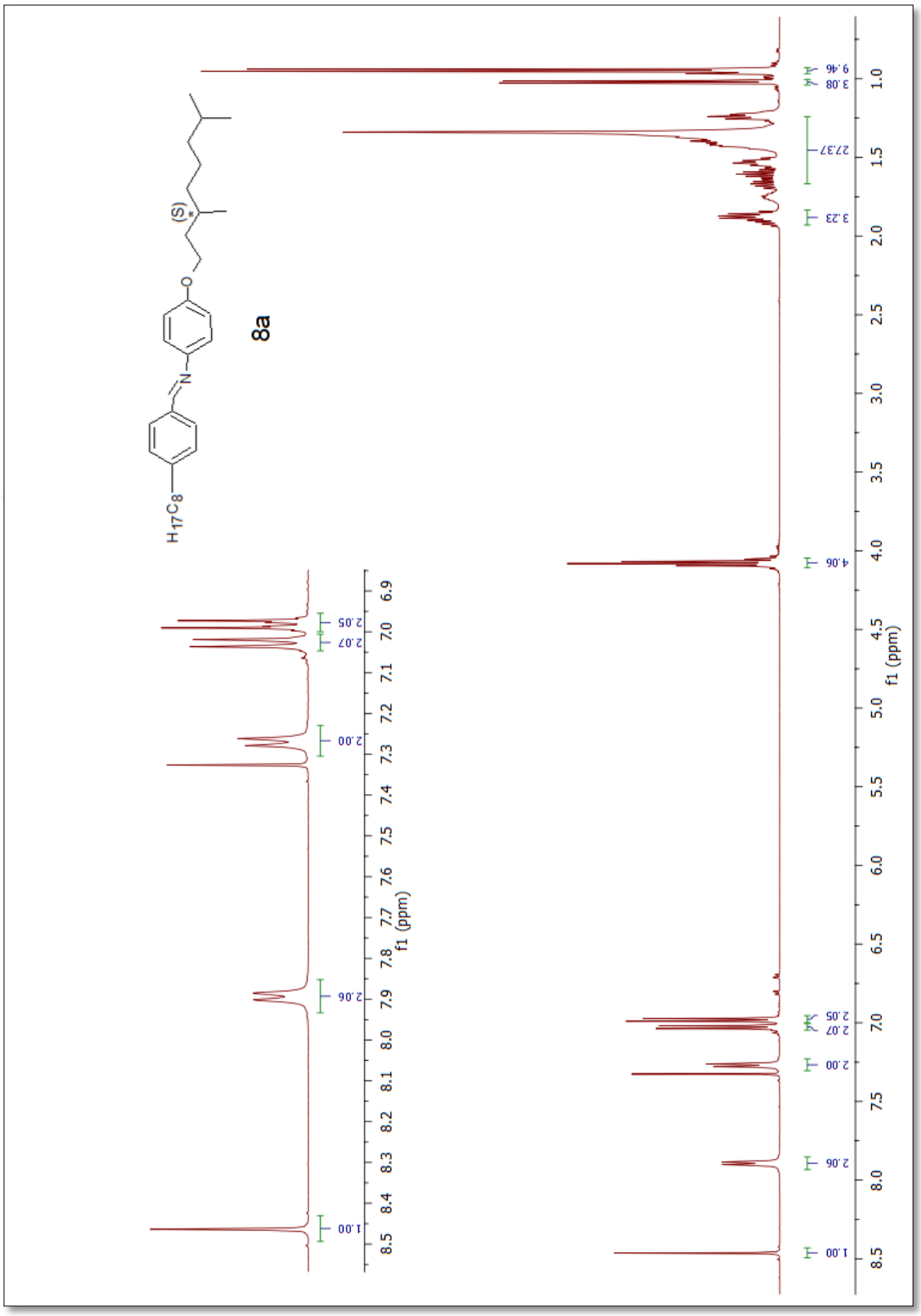
**$^1$H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 13.91 (geniş s; 1 H, OH), 8.51 (s; H=CN), 7.27 (d, $J \approx$ 8.6 Hz; 1 arom. H), 7.24 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 arom. H), 6.94 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 arom. H), 6.54 (geniş s; 1 arom. H), 6.48 (dd, $J \approx$ 8.6 ve 2.1 Hz; 1 arom. H) 4.07–3.97 (m; 4H, 2 $OCH_2$), 1.88–1.76 (m; 3H, $CH_2$, CH), 1.62–1.15 (m; 19H, 9 $CH_2$, 1 CH), 0.96 (d, $J \approx$ 6.6 Hz; 3H, $CH_3$), 0.93–0.86 (m, 9H; 3 $CH_3$).

**$^{13}$C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 159.47 (H=CN), 163.73, 163.22, 157.97, 141.23, 113.09 (5s; 5 arom. C), 133.09, 121.96, 115.17, 107.38, 101.57 (5d; 5 arom. C), 68.21, 66.66 (2t; 2$OCH_2$), 39.24, 37.29, 36.20, 31.81, 29.33, 29.23, 29.09, 26.00, 24.66, 22.71 (10t; 10$CH_2$), 29.85, 27.98 (2d; 2 CH), 22.66, 22.61, 19.67, 14.10 (4t; 4 $CH_3$).

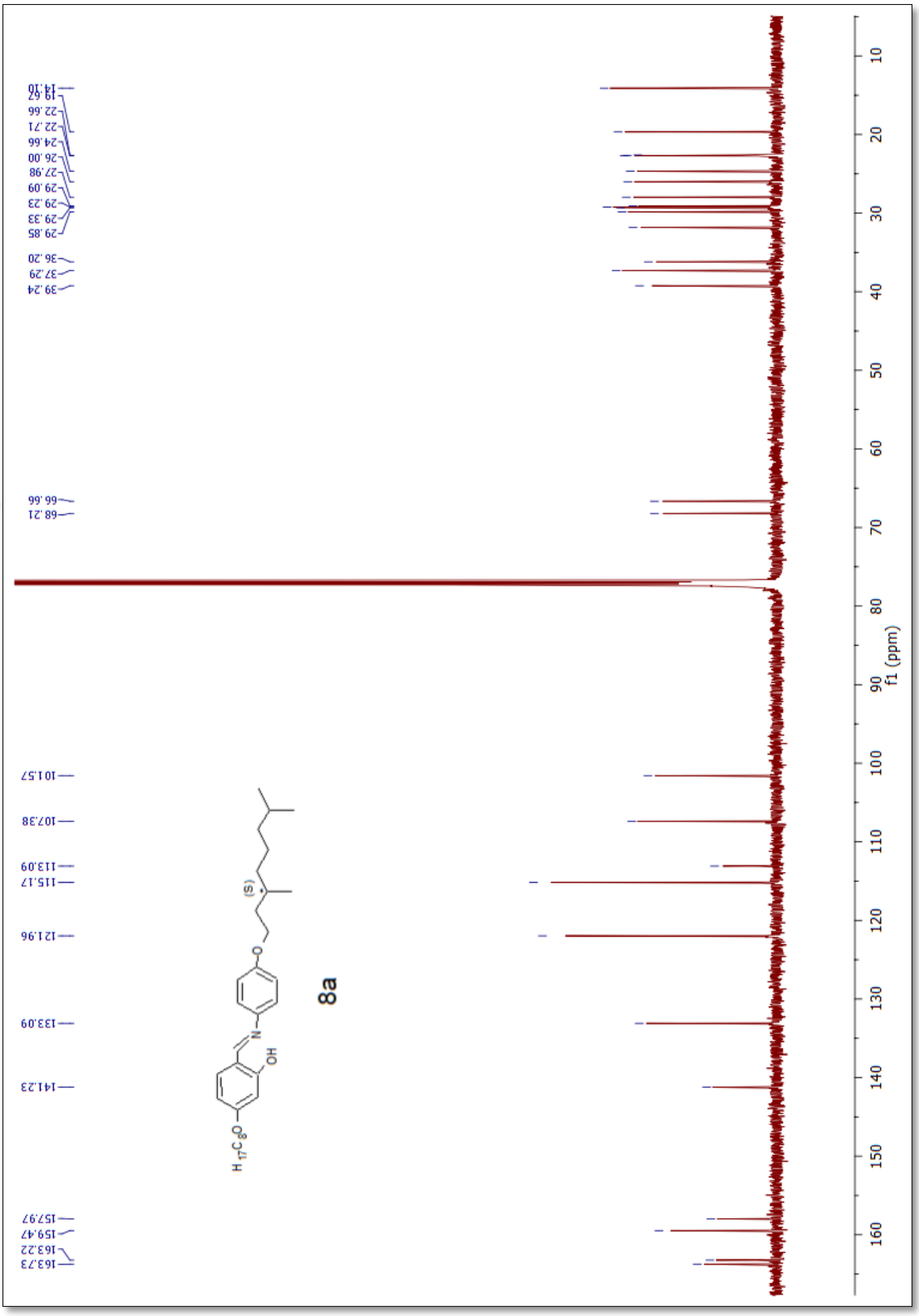
**FTIR:** γ ($cm^{-1}$)= 1619.01 (C=N), 2925.02 (-$CH_3$), 2855.52 (-$CH_2$), 1296.50 (-CO).

**Raman:** γ ($cm^{-1}$)= 1593.82 (C=N).

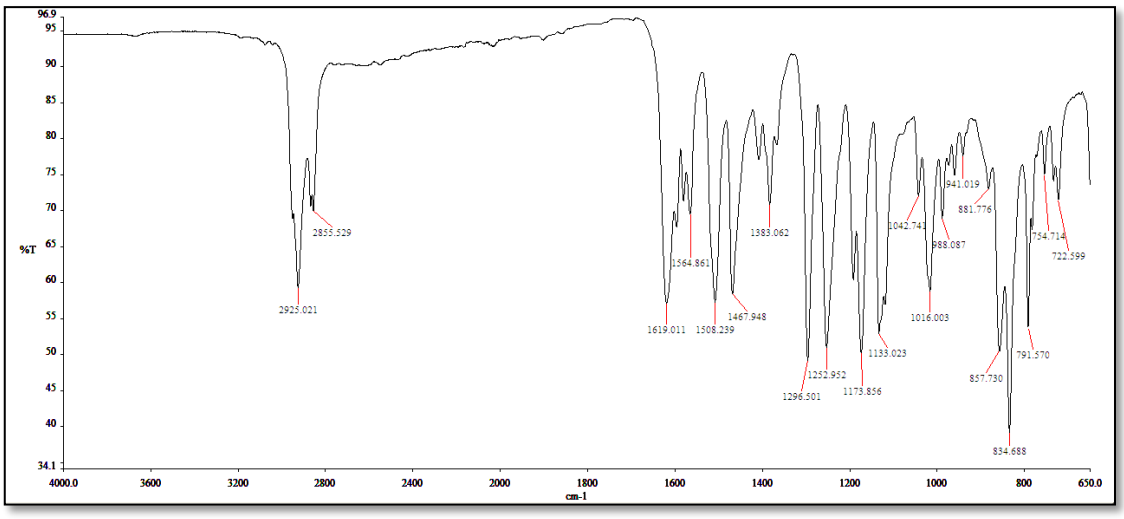
**MS (ESI) (+):** m/z (%) = 482 (100) [$M^+$], 370 (8) [$M^+$ -$C_8H_{17}$+2H], 230 (3) [$M^+$ -$C_8H_{17}$ ve -$C_{10}H_{21}$+3H].



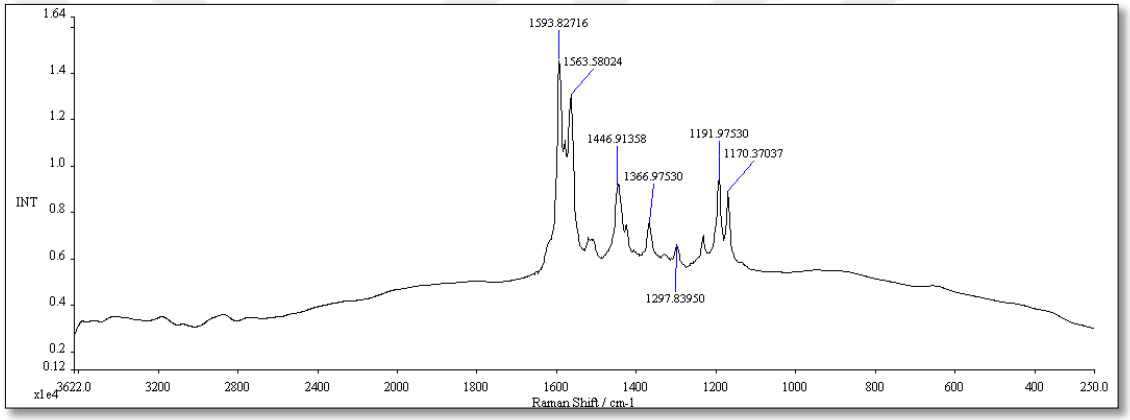

**Şekil 5.27** Bileşik **8a**'nın $^{1}$H-NMR spektrumu



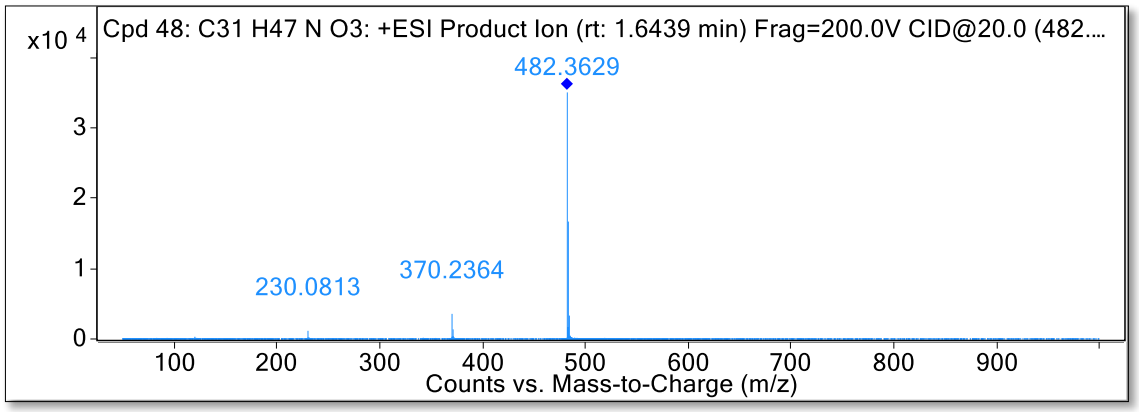

**Şekil 5.28** Bileşik **8a**'nın $^{13}$C-NMR spektrumu




**Şekil 5.29** Bileşik **8a**'nın FT-IR spektrumu



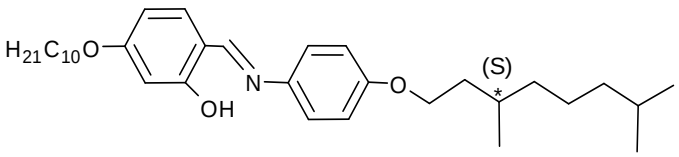

**Şekil 5.30** Bileşik **8a**'nın Raman spektrumu




**Şekil 5.31** Bileşik **8a**'nın MS spektrumu

**2-Hidroksi-4-desiloksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (8b)**

($C_{33}H_{51}O_3N$; 509.75 g/mol)




**8b**

**Verim:** 0.75 g (%59), açık sarı kristal.

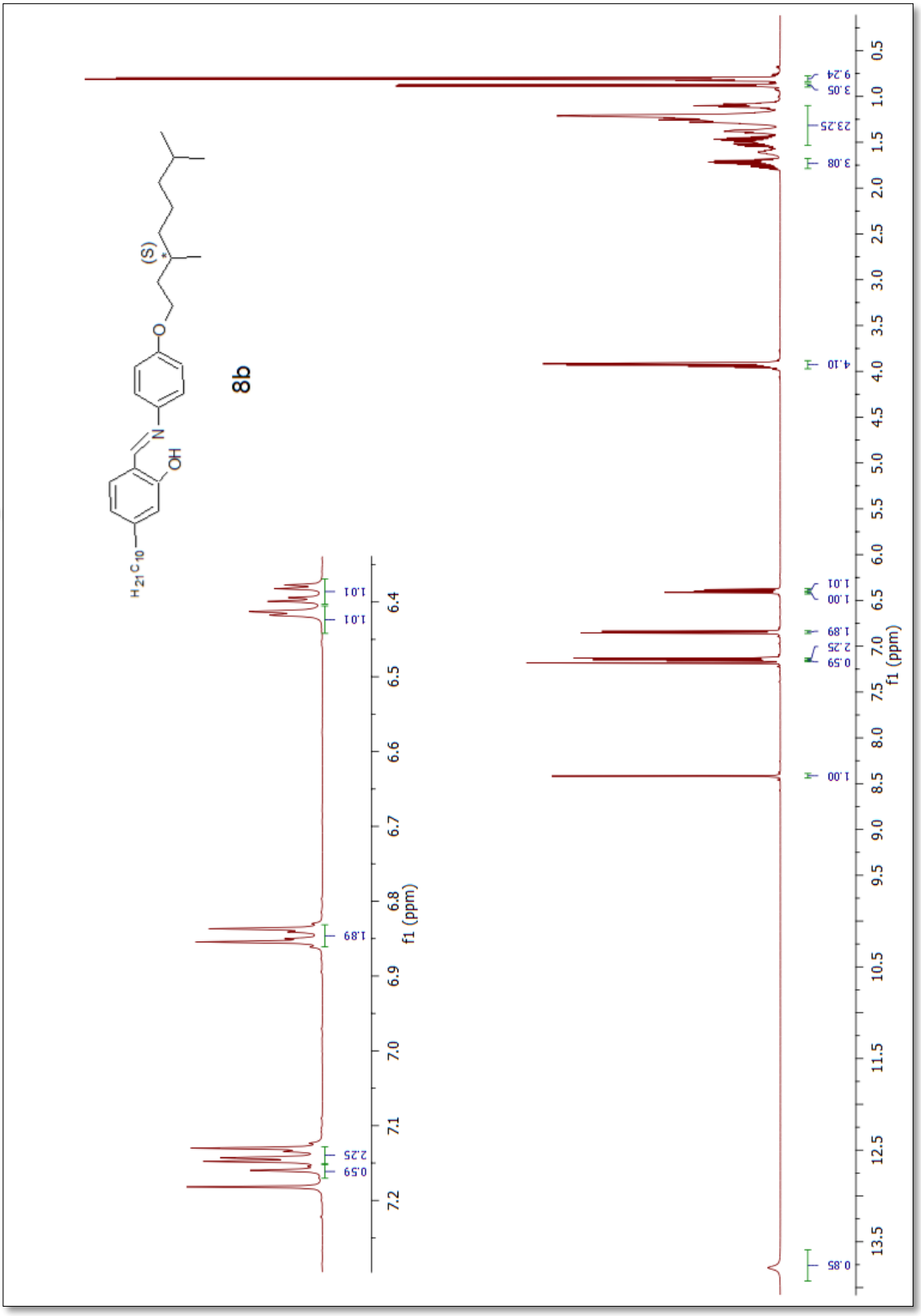
**$^1$H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 13.78 (s; 1 H, OH), 8.42 (s; H=CN), 7.16 (d, $J \approx$ 8.4 Hz; 1 arom. H), 7.14 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 arom. H), 6.85 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 arom. H), 6.42 (d, $J \approx$ 2.3 Hz; 1 arom. H), 6.39 (dd, $J \approx$ 8.4 Hz ve 2.3 Hz; 1 arom. H) 3.97–3.89 (m; 4H, 2 $OCH_2$), 1.80–1.67 (m; 3H, $CH_2$, CH), 1.56–1.06 (m, 23 H, 11 $CH_2$, 1 CH), 0.88 (d, $J \approx$ 6.6 Hz; 3H, $CH_3$), 0.84–0.78 (m; 9H, 3 $CH_3$).

**$^{13}$C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 159.46 (H=CN), 163.78, 163.31, 158.02, 141.27, 113.12 (5s; 5 arom. C), 133.10, 121.91, 115.26, 107.38, 101.68 (5d; 5 arom. C), 68.23, 66.74 (2t; 2 $OCH_2$), 39.24, 37.29, 36.22, 31.86, 29.51, 29.32, 29.26, 29.09, 25.97, 24.62, 22.62 (11t; 12$CH_2$), 29.90, 27.94 (2d; 2 CH), 22.62, 19.66, 19.63, 14.01 (4t; 4 $CH_3$).

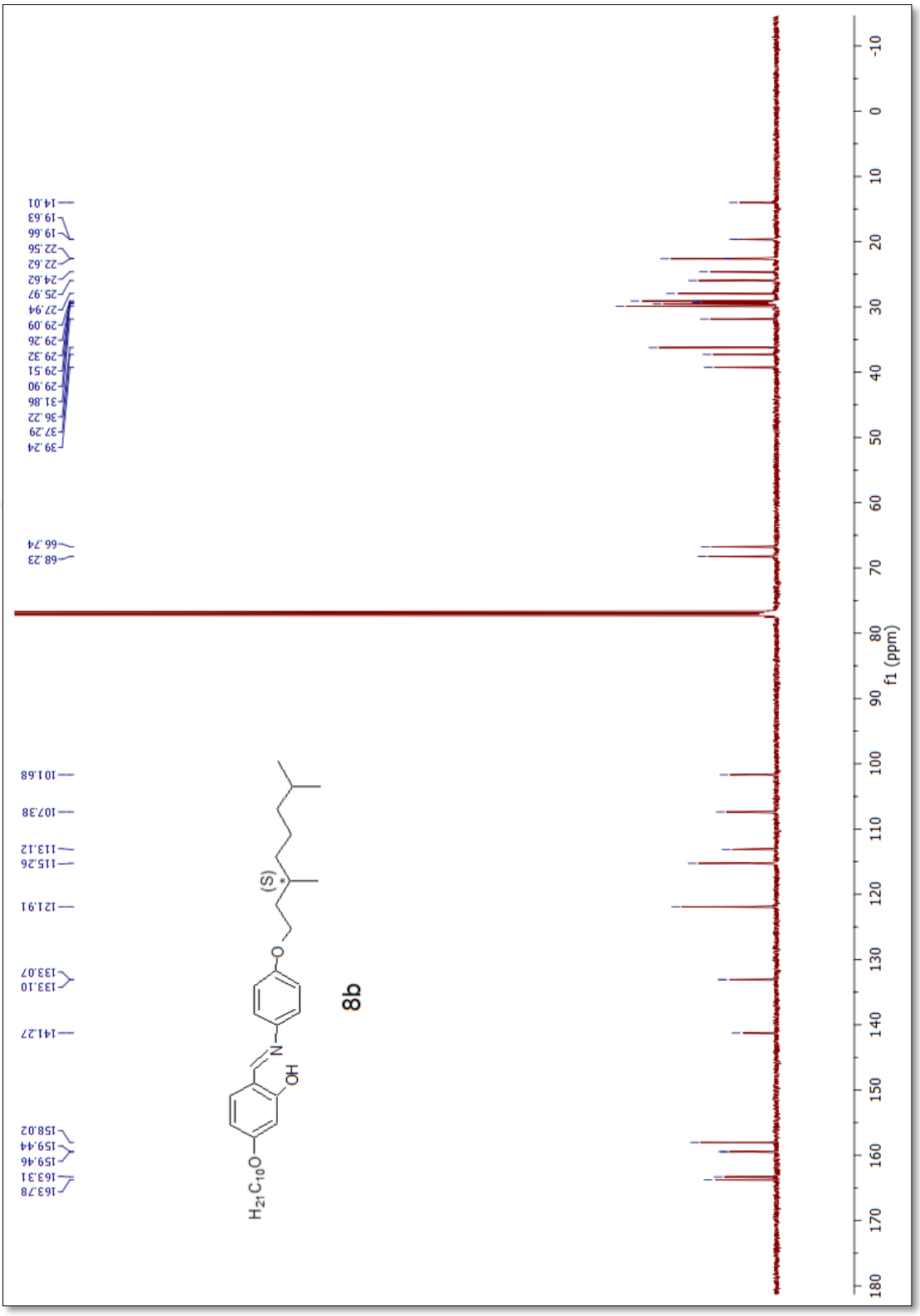
**FTIR:** γ ($cm^{-1}$)= 1619.52 (C=N), 2923.09 (-$CH_3$), 2853.48 (-$CH_2$), 1296.70 (-CO).

**Raman:** γ ($cm^{-1}$)= 1593.82 (C=N).

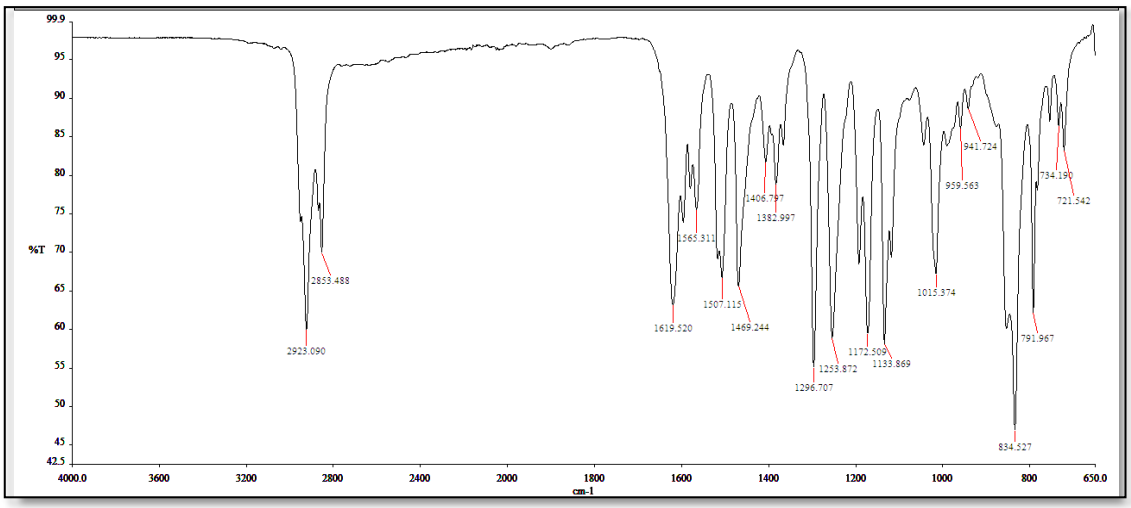
**MS (ESI) (+):** m/z (%) = 510 (100) [$M^+$], 370 (6) [$M^+$-$C_{10}H_{21}$+2H], 230 (3) [$M^+$-$C_{10}H_{21}$ ve -$C_{10}H_{21}$+3H].



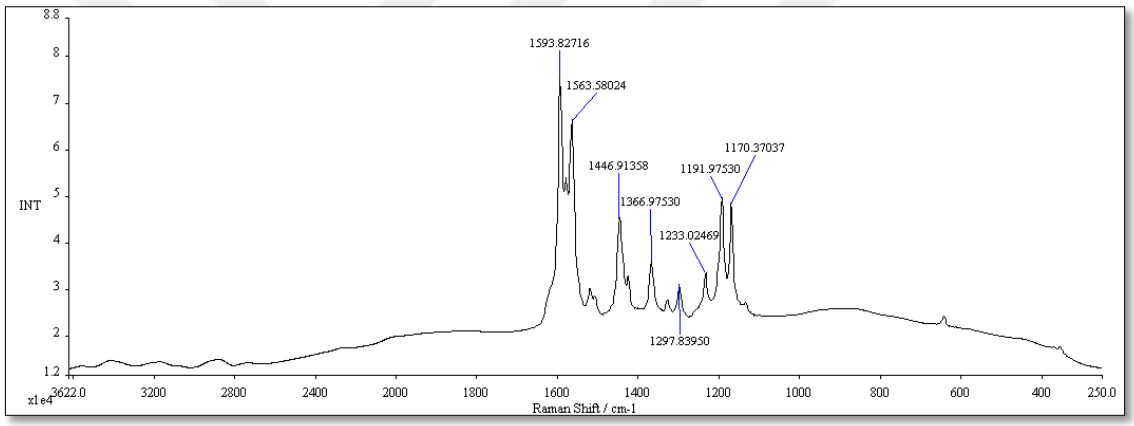

**Şekil 5.32** Bileşik **8b**'nin $^{1}$H-NMR spektrumu



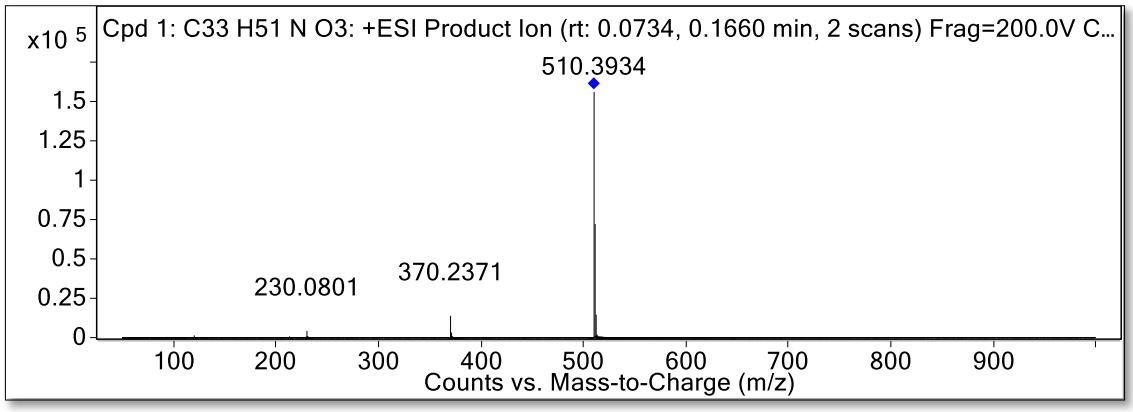

**Şekil 5.33** Bileşik **8b**'nin $^{13}$C-NMR spektrumu




**Şekil 5.34** Bileşik **8b**'nin FT-IR spektrumu



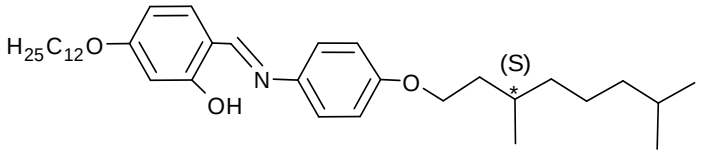

**Şekil 5.35** Bileşik **8b**'nin Raman spektrumu




**Şekil 5.36** Bileşik **8b**'nin MS spektrumu

**2-Hidroksi-4-dodesiloksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (8c)**

($C_{35}H_{55}O_3N$; 537.82 g/mol)




**8c**

**Verim:** 0.53g (%40), açık sarı kristal

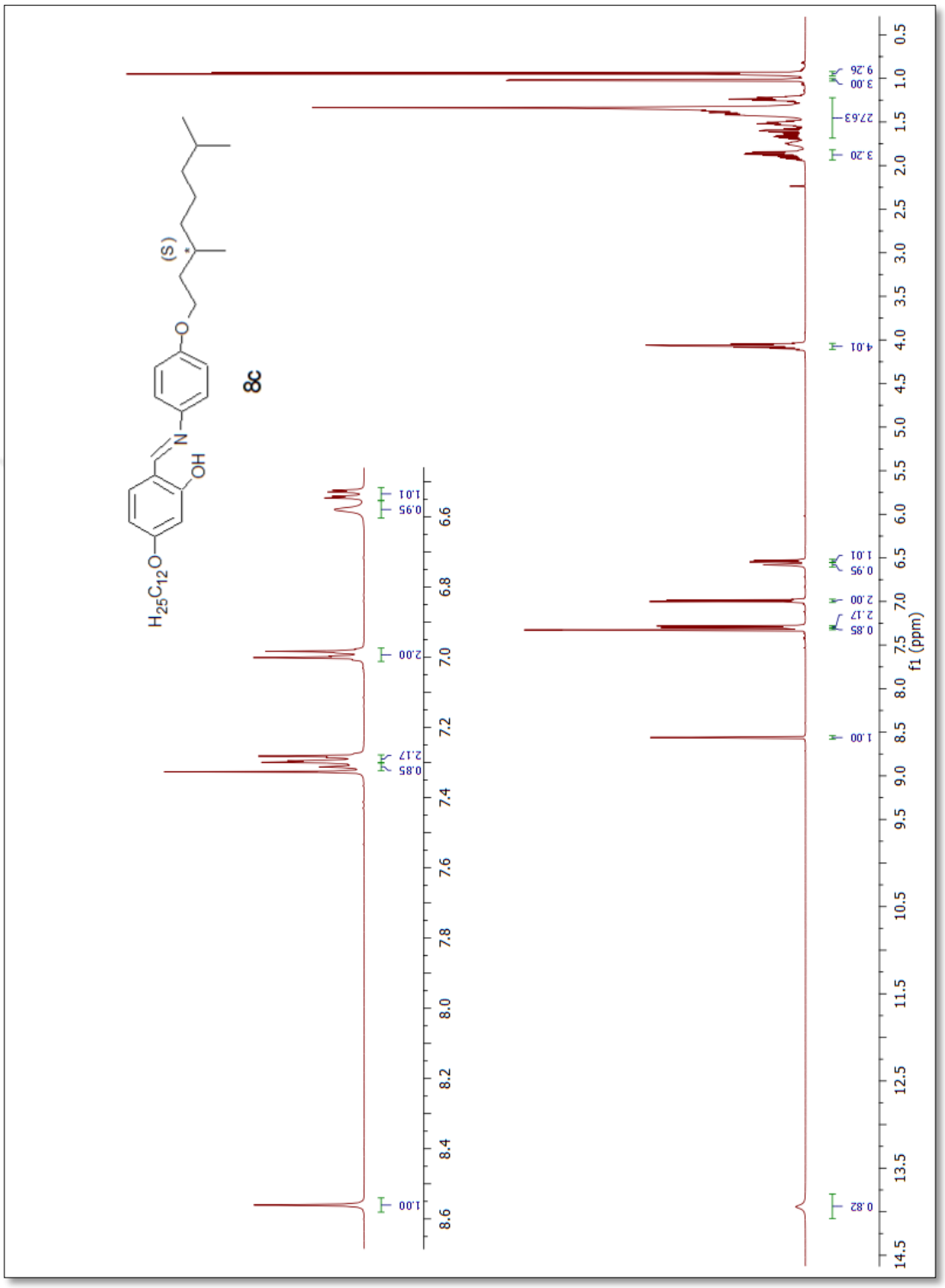
**$^1$H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 13.94 (s; 1 H, OH), 8.56 (s; H=CN), 7.31 (d, $J \approx$ 8.6 Hz; 1 arom. H), 7.29 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 arom. H), 6.99 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 arom. H), 6.58 (geniş s; 1 arom. H), 6.54 (dd, $J \approx$ 8.6 Hz ve 2.3 Hz; 1 arom. H) 4.12–4.02 (m; 4H, 2 $OCH_2$), 1.94–1.81 (m; 3H, $CH_2$, CH), 1.71–1.19 (m; 27H, 13 $CH_2$, 1 CH), 1.02 (d, $J \approx$ 6.6 Hz; 3H, $CH_3$), 0.97-0.93 (m; 9H, 3 $CH_3$).

**$^{13}$C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 159.43 (H=CN), 163.89, 163.80, 158.08, 140.88, 113.01(5s; 5 arom. C) 133.25, 121.97, 115.25, 107.57, 101.64 (5d; 5 arom. C), 68.31, 66.73 (2t; 2 $OCH_2$), 39.29, 37.34, 36.25, 31.97, 29.71, 29.68, 29.64, 29.61, 29.41, 29.40, 29.14, 26.04, 24.71, 22.74 (14t; 14 $CH_2$), 29.91, 28.02 (2d; 2 CH), 22.65, 19.72, 14.16 (3t; 4 $CH_3$).

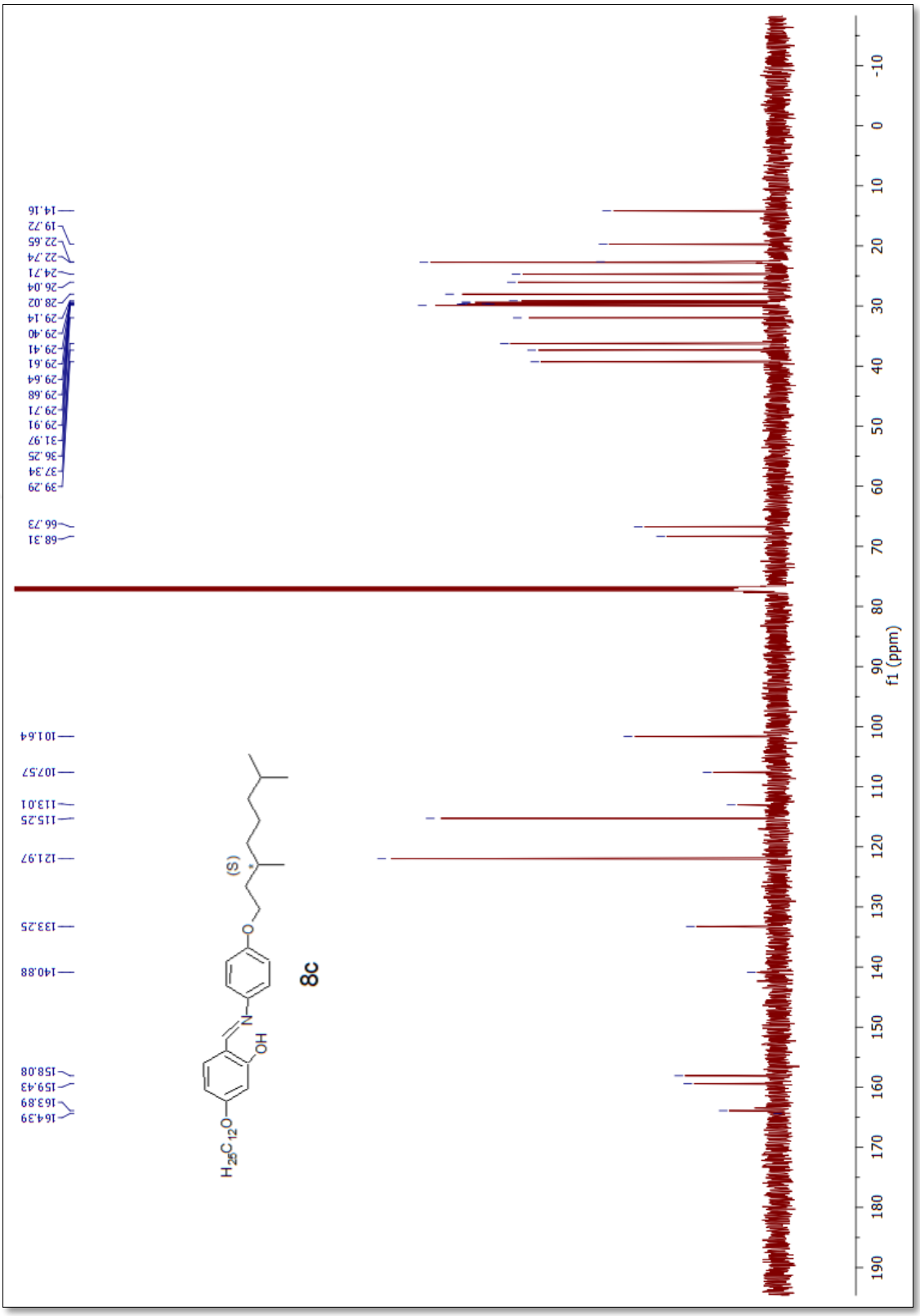
**FTIR:** γ ($cm^{-1}$)= 1619.33 (C=N), 2920.54 (-$CH_3$), 2847.62 (-$CH_2$), 1293.71 (-CO).

**Raman:** γ ($cm^{-1}$)= 1598.14 (C=N).

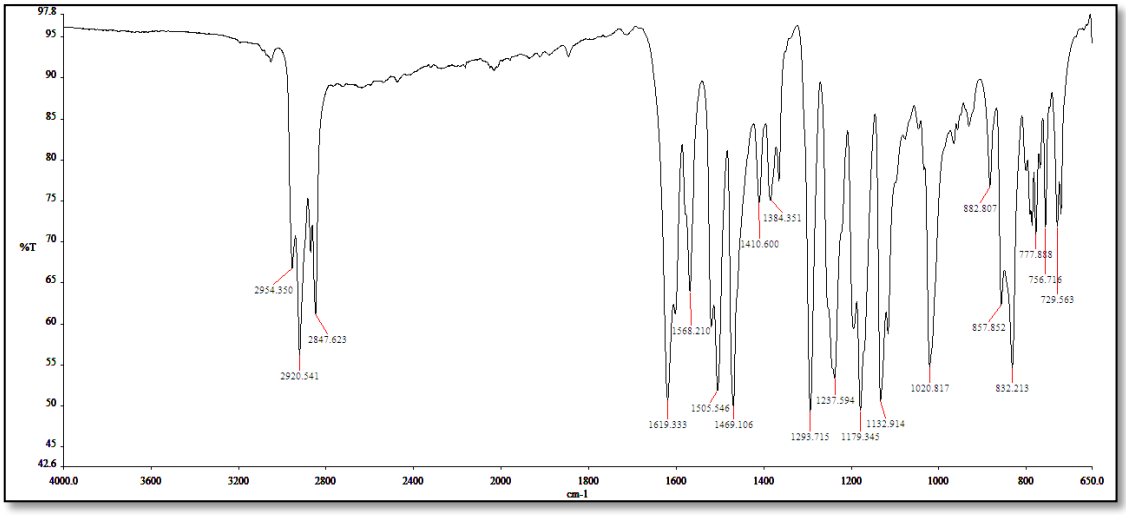
**MS (ESI) (+):** m/z (%) = 538 (100) [$M^+$], 370 (10) [$M^+$ -$C_{12}H_{25}$+2H], 230 (3) [$M^+$ -$C_{12}H_{25}$ ve -$C_{10}H_{21}$ + 3H].



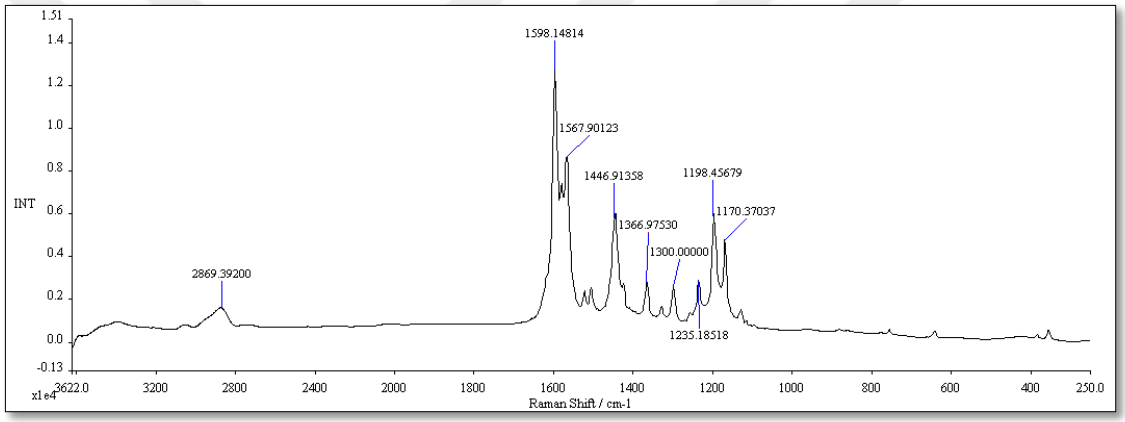

**Şekil 5.37** Bileşik **8c**'nin $^{1}$H-NMR spektrumu



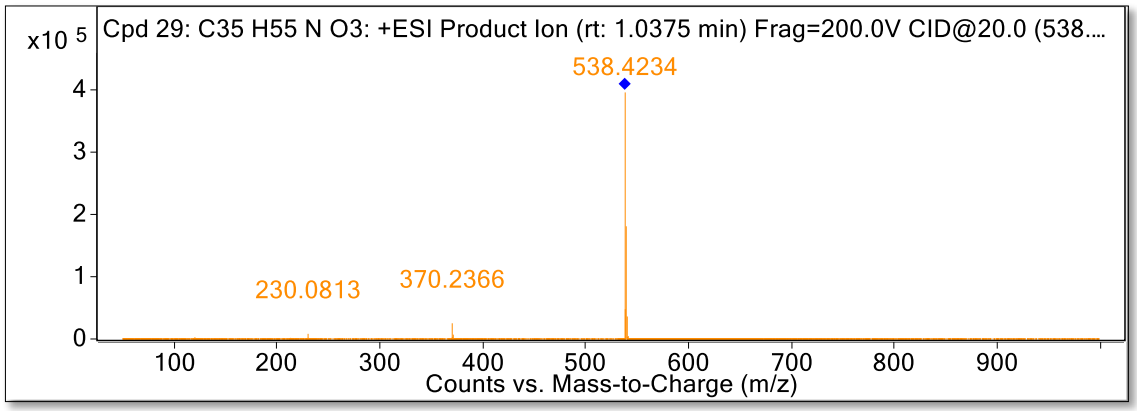

**Şekil 5.38** Bileşik **8c**'nin $^{13}$C-NMR spektrumu




**Şekil 5.39** Bileşik **8c**'nin FT-IR spektrumu




**Şekil 5.40** Bileşik **8c**'nin Raman spektrumu




**Şekil 5.41** Bileşik **8c**'nin MS spektrumu

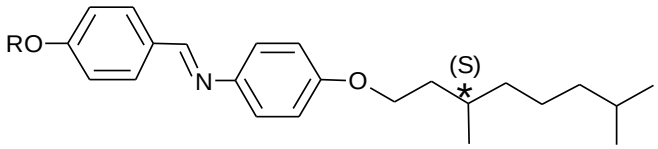
## 5.2 Kalamitik İmin Bileşiklerinin Sıvı Kristal Özellikleri

Doktora tezi kapsamında sentezlenen yeni kalamitik bileşiklerin mesomorfik geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda bulunan Mettler Toledo FP82H sıcaklık kontrol üniteli ve Leica DMC2900 dijital kameralı Leica DM2700-P polarizasyon mikroskobu ve DELL-PC ile belirlenmiştir. Bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri Perkin-Elmer Diamond DSC diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek (ısıtma ve soğutma oranı 10 °C/ dakika) DSC termogramları elde edilmiştir.

### 5.2.1 4-Alkoksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (7a-c) Bileşiklerinin Mesomorfik □zellikleri

Ilımlı şartlarda kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen yeni imin bileşikleri **7a-c** saflaştırılmış ve yapısı spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bileşik **7a-c**'nin polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemeleri ve ardından DSC analizleri sonucu elde edilen veriler Tablo 5.1'de sunulmuştur. Çubuksu molekül geometrileri sonucu ısı etkisiyle tabakalı düzende istiflenen Bileşik **7a-c**'nin geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Tablo 5.1'de görülmekte olup DSC termogramları ve faz tekstürleri aşağıda verilmiştir (Şekil 5.42-Şekil 5.43).

**Tablo 5.1** Bileşik **7a-c**'nin ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal, SmC*: Kiral smektik C mesofazı ve Iso: Isotropik faz

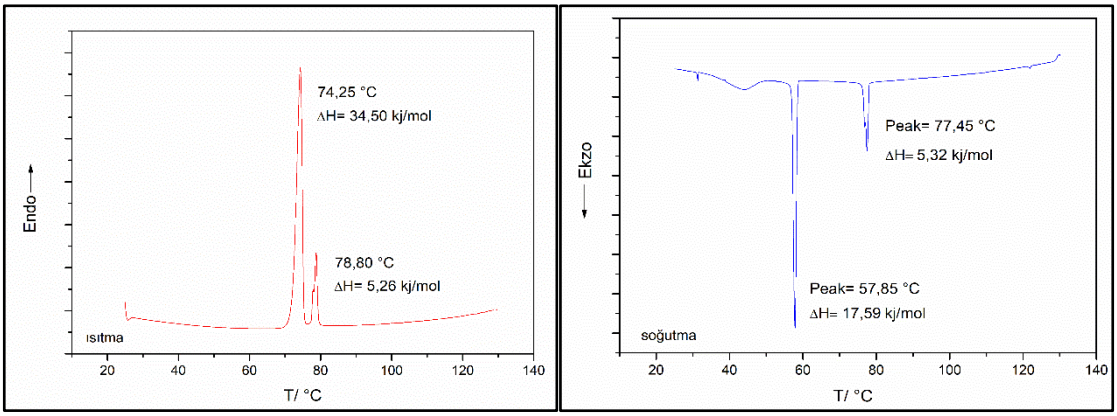



**7a-c**

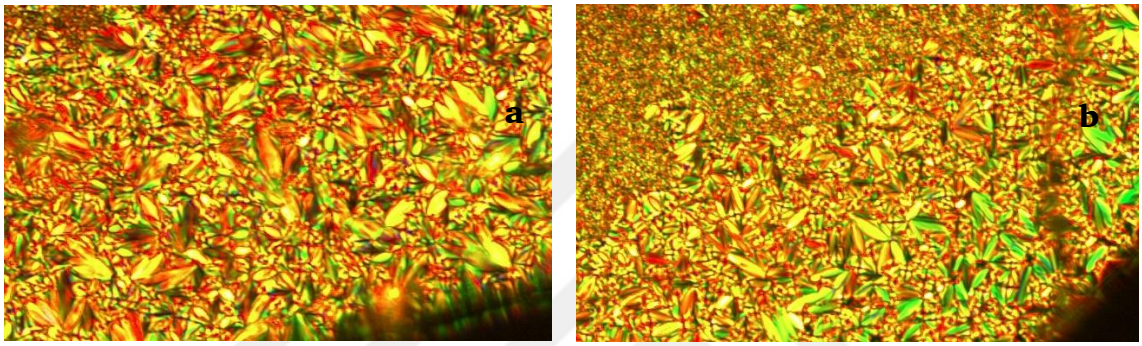
| Bileşik | -R | T/ °C [ΔH/kJ mol$^{-1}$][a] |
|---|---|---|
| **7a** | **-$C_8H_{17}$** | **I : ⟶ K 74.25 [34.50] SmC* 78.80 [5.26] Iso**<br>**K 57.85 [17.59] SmC* 77.45 [5.32] Iso**<br>**:S** |
| **7b** | **-$C_{10}H_{21}$** | **I : ⟶ K 77.14 [36.59] SmC* 81.69 [7.49] Iso**<br>**K 58.60 [34.67] SmC* 79.90 [7.52] Iso**<br>**: S** |
| **7c** | **-$C_{12}H_{25}$** | **I : ⟶ K1 62.04 [3.29] K2 72.78 [34.13] SmC* 81.03 [7.98] Iso**<br>**K 60.54 [33.43] SmC* 78.56 [7.40] Iso**<br>**:S** |

[a]Perkin Elmer Diamond DSC, ısıtma ve soğutma hızı 10 °C/dakika olarak gerçekleştirilmiştir.

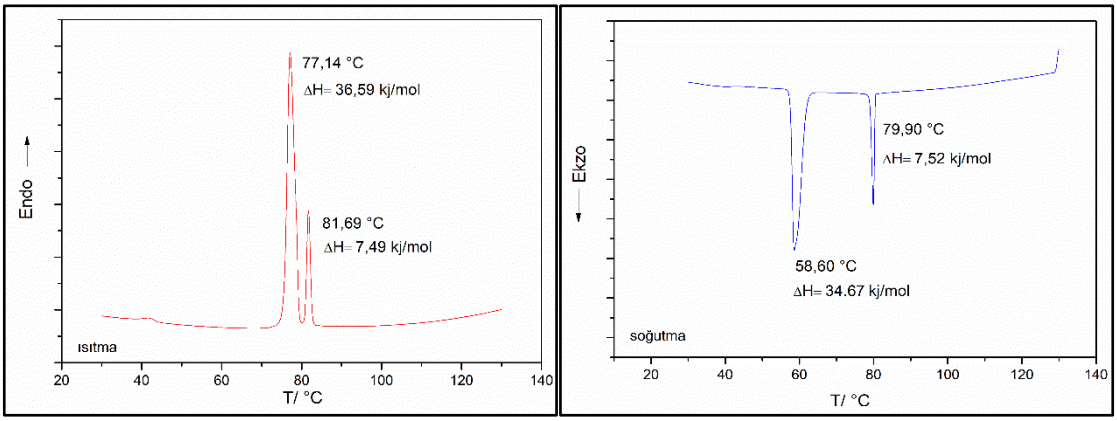
Bileşik **7a**, **7b** ve **7c**'nin DSC termogramları sırasıyla Şekil 5.42, Şekil 5.44 ve Şekil 5.46'de ve soğutma esnasında çekilen mesofaz tekstürleri Şekil 5.43, Şekil 5.45 ve Şekil 5.47'de verilmiştir.



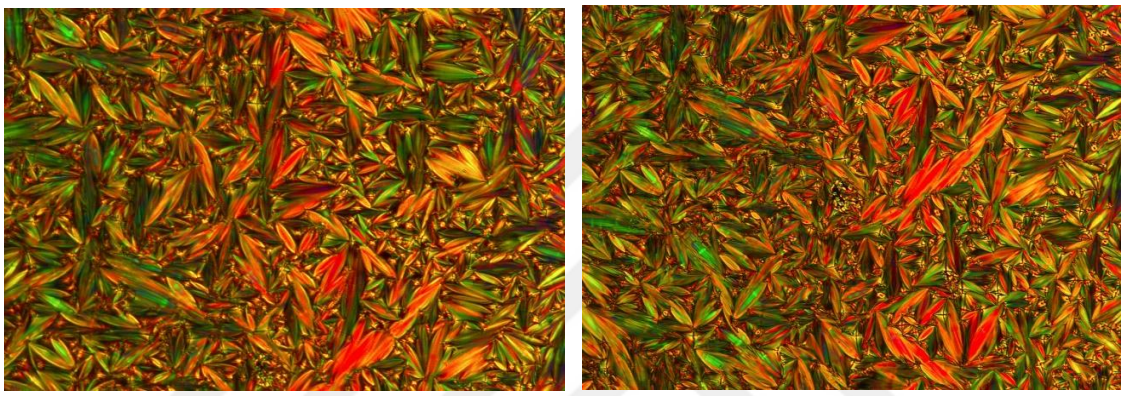

**Şekil 5.42** Bileşik **7a**'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramları



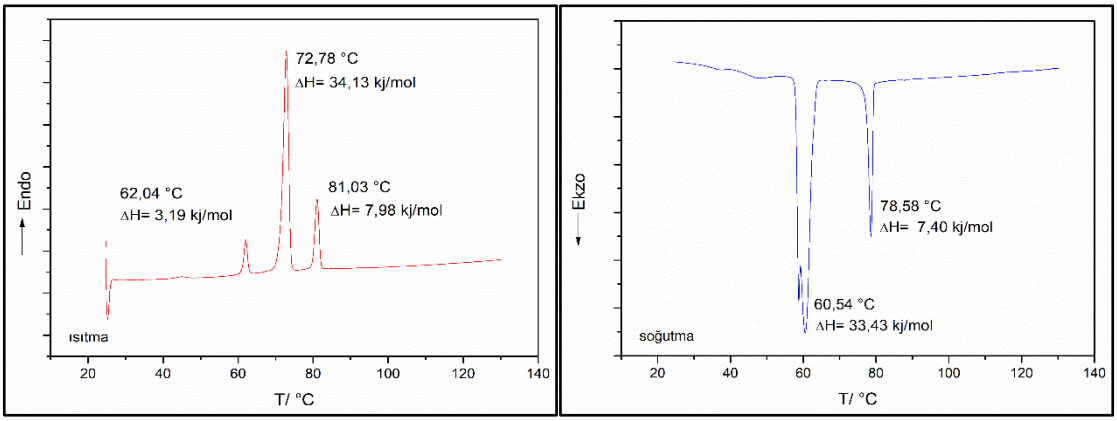

**Şekil 5.43** Bileşik **7a**'nın soğutma sırasında a) 63 °C ve b) 72.5 °C'de gözlemlenen SmC* mesofaz tekstürleri



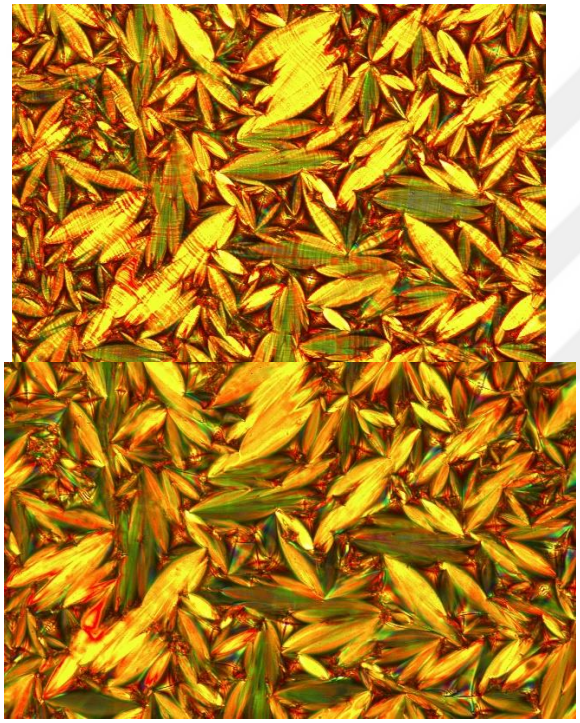

**Şekil 5.44** Bileşik **7b**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramları



**Şekil 5.45** Bileşik **7b**'nin soğutma sırasında 76 °C ve 76.5 °C'de gözlemlenen SmC* mesofaz tekstürleri




**Şekil 5.46** Bileşik **7c'**nin 2. ısıtma ve soğutma termogramları

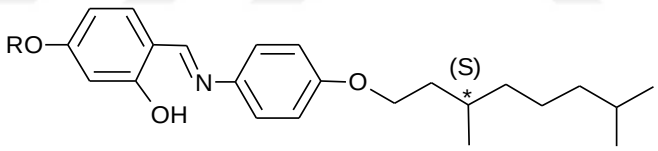


**Şekil 5.47** Bileşik **7c**'nin soğutma sırasında 67 °C ve 76 °C'de gözlemlenen SmC* mesofaz tekstürleri

### 5.2.2 2-Hidroksi-4-alkoksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (8a-c) Bileşiklerinin Mesomorfik □zellikleri

Yapısal analogları Bileşik **7a**-**c**'ye benzer şekilde sentezlenen salisilaldimin bileşikleri **8a-c** saflaştırılmış ve yapısı spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bileşik **8a-c**'nin polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemeleri ve DSC analizleri sonucunda bileşiklerin çubuksu molekül geometrileri nedeniyle ısı etkisiyle tabakalı düzende istiflendiği gözlenmiştir. Bileşik **8a-c**'nin geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Tablo 5.2'de görülmekte olup DSC termogramları ve faz tekstürleri aşağıda verilmiştir.

**Tablo 5.2** Bileşik **8a-c**'nin ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal, SmC*: Kiral smektik C mesofazı ve Iso: Isotropik faz



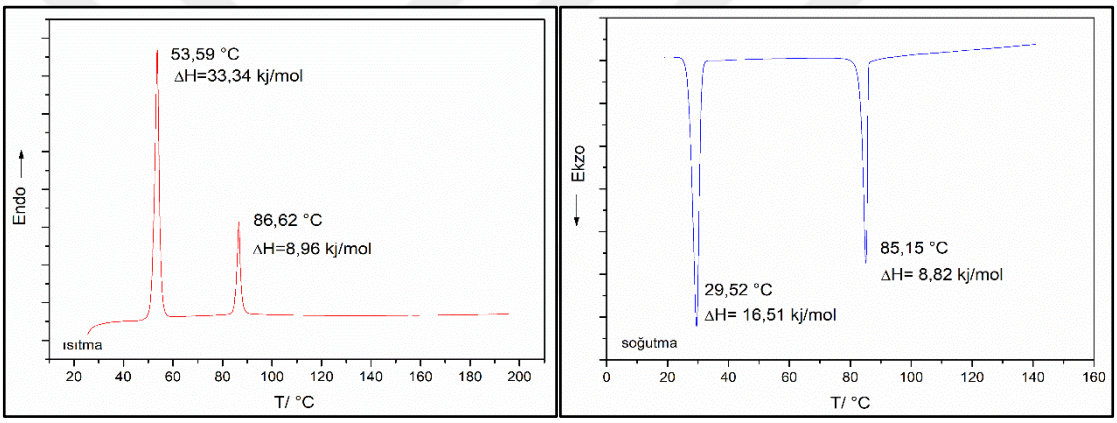

**8a-c**

| Bileşik | -R | T/ □C [ΔH/kJ mol$^{-1}$]$^{a}$ |
|---|---|---|
| **8a** | **-$C_8H_{17}$** | **I :⟶ K 53.59 [33.34] SmC* 86.62 [8.96] Iso**<br>**K 29.52 [16.51] SmC* 85.15 [8.82] Iso⟵**<br>**:S** |
| **8b** | **-$C_{10}H_{21}$** | **I :⟶ K 47.64 [14.13] SmC* 88.87 [7.23] Iso**<br>**K 36.62 [13.29] SmC* 86.67 [7.17] Iso** |

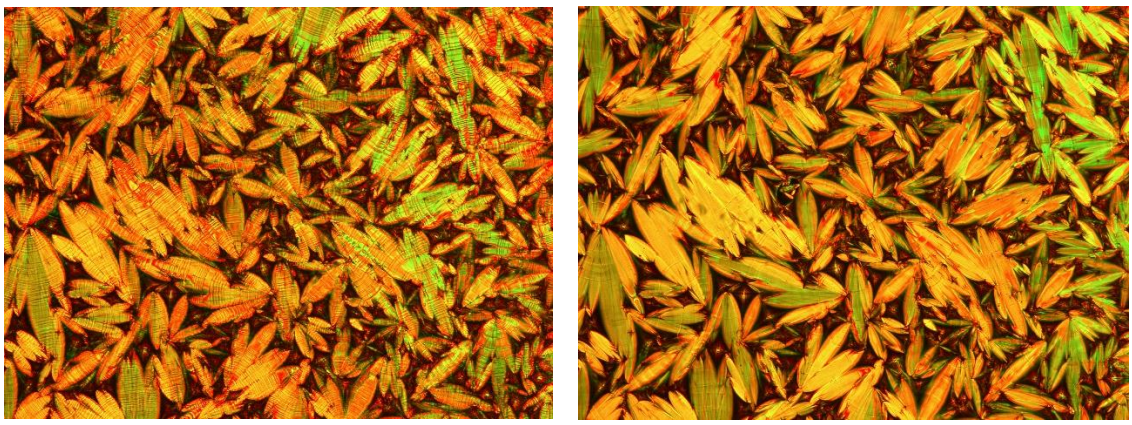
| | | |
|---|---|---|
| | | **:S** |
| **8c** | **-$C_{12}H_{25}$** | **I :⟶ K1 43.56 [1.86] K2 55.29 [33.11] SmC* 87.45 [8.13] Iso**<br>**K 39.56 [29.92] SmC* 85.76 [8.07] Iso**<br>**:S** |

[a]Perkin Elmer Diamond DSC, ısıtma ve soğutma hızı 10 °C/dakika olarak gerçekleştirilmiştir.

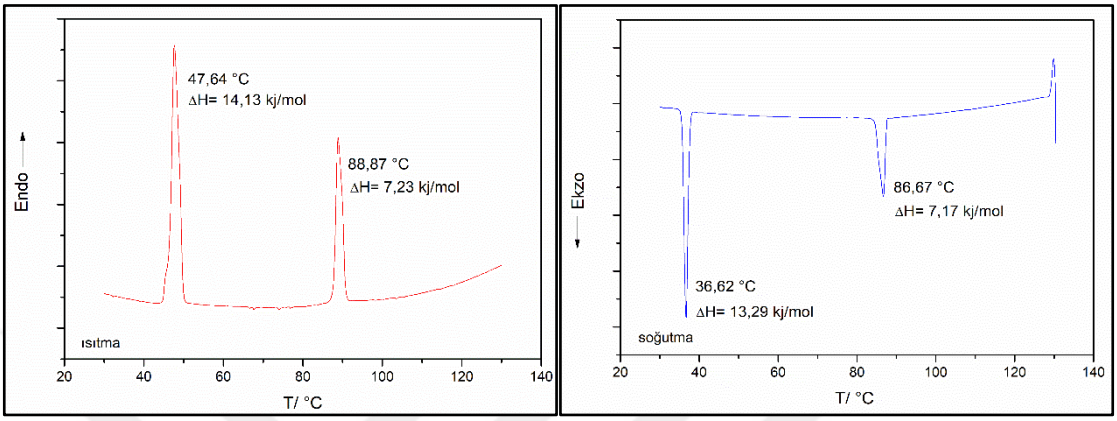
Bileşik **8a**, **8b** ve **8c**'nin DSC termogramları sırasıyla Şekil 5.48, Şekil 5.50 ve Şekil 5.52'de ve soğutma esnasında çekilen mesofaz tekstürleri Şekil 5.49, Şekil 5.51 ve Şekil 5.53'de verilmiştir.



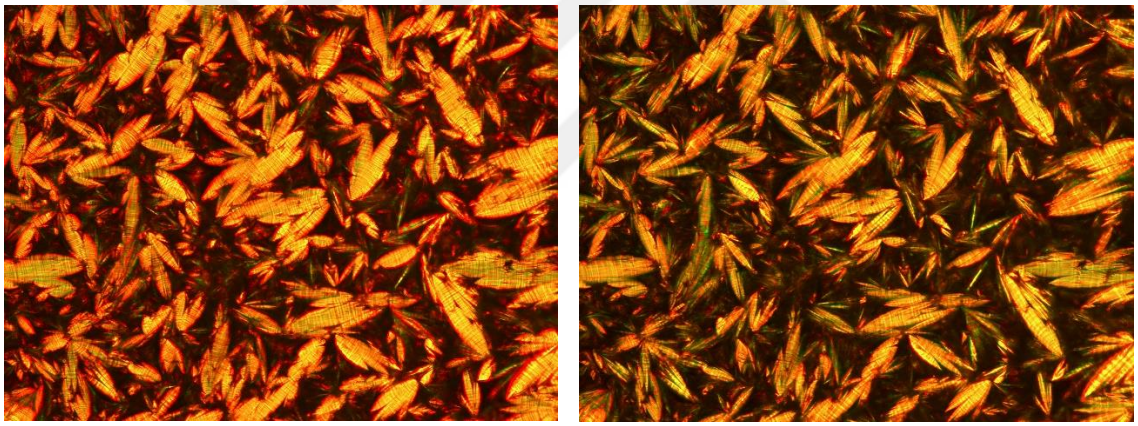

**Şekil 5.48** Bileşik **8a**'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramları



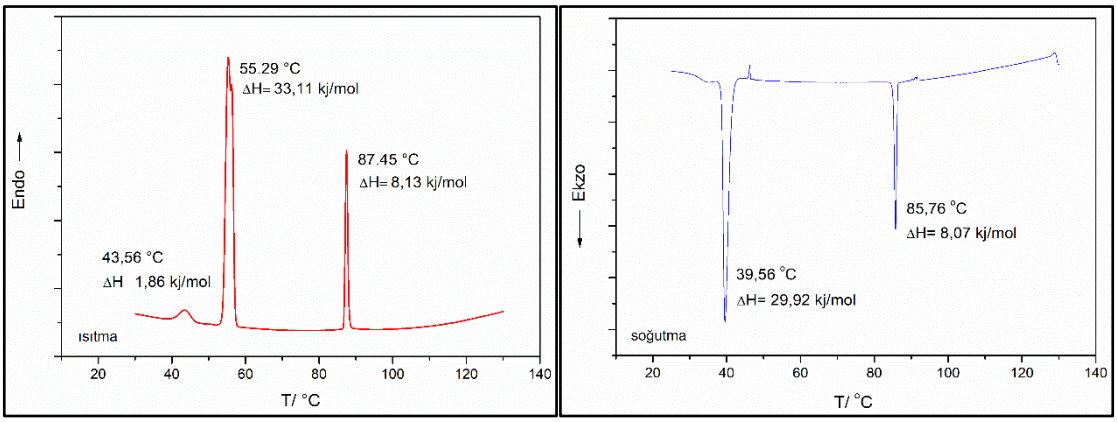
**Şekil 5.49** Bileşik **8a**'nın soğutma sırasında 65.5 °C ve 79°C'de gözlemlenen SmC* mesofaz tekstürleri



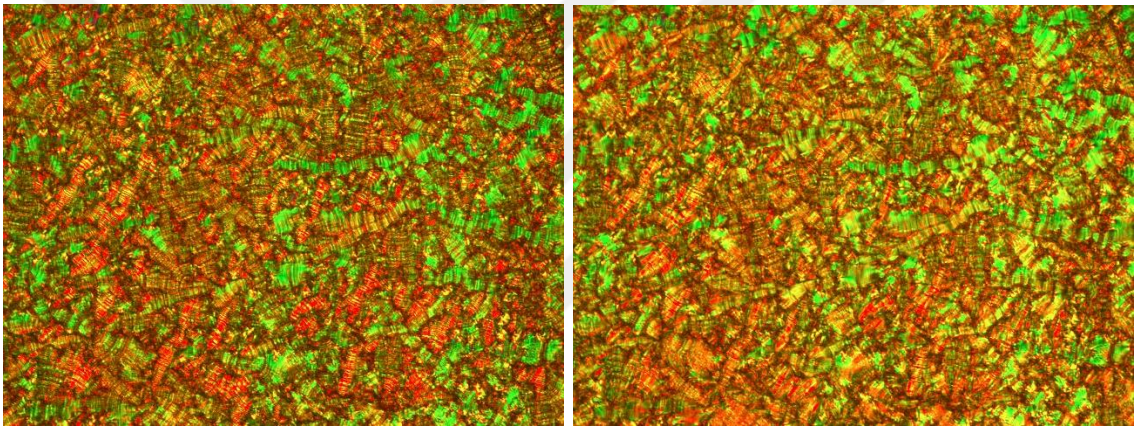

**Şekil 5.50** Bileşik **8b**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramları



**Şekil 5. 51** Bileşik **8b**'nin soğutma sırasında 57 °C ve 77 °C'de gözlemlenen SmC* mesofaz tekstürleri




**Şekil 5.52** Bileşik **8c**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramları



**Şekil 5.53** Bileşik **8c**'nin soğutma sırasında 62 °C ve 72.5 °C'de gözlemlenen SmC* mesofaz tekstürleri

## 5.3 Polimer/Sıvı Kristal Kompozit Membranlarının Hazırlanması ve Karakterizasyon Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında sentezi ilk kez gerçekleştirilen kalamitik imin bileşiği 7c ve salisilaldimin analoğu 8c Poly(3-hidroxybutyrate-ko-3-hydroxyhexanoate (PHBHHx) polimeri ile uygun oranlarda karıştırılarak kompozit membranlar elde edilmiştir. Elde edilen kompozit membranların yüzey özellikleri ve mekanik özellikleri incelenerek ayrıca sitotoksisite testleri ile hücre canlılığına etkileri araştırılmıştır.

### 5.3.1 PHBHHx/7c Kompozit Membranın Hazırlanması

#### 5.3.1.1 Malzemeler

Polimer olarak PHBHHx ve sıvı kristal olarak, sentez yöntemi bölüm **5.1.4**'de anlatılan 4-Dodesiloksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (**7c**) bileşiği kullanılmıştır.

#### 5.3.1.2 Y□ntem

PHBHHx ve Bileşik **7c** oda sıcaklığında kloroformda çözülerek kütlece 9:1 oranında PHBHHx/**7c** olacak şekilde homojen ve berrak bir çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti bir petri kabına dikkatlice dökülerek kabın tabanına homojen olarak yayılması sağlandı (solution-casting method). Hazırlanan çözelti 72 saat oda sıcaklığında bekletilerek çözücüsü uçuruldu. Daha sonra kalan çözücünün de uçması için vakum altında 35 °C'de bir gece bekletildi. Elde edilen kompozit membran karakterizasyon çalışmaları için hazırlandı. Şekil 5.54'de saf PHBHHx polimerinden hazırlanan membran ile PHBHHx/**7c** kompozit malzemesinden hazırlanan membranın fotoğrafları görülmektedir.



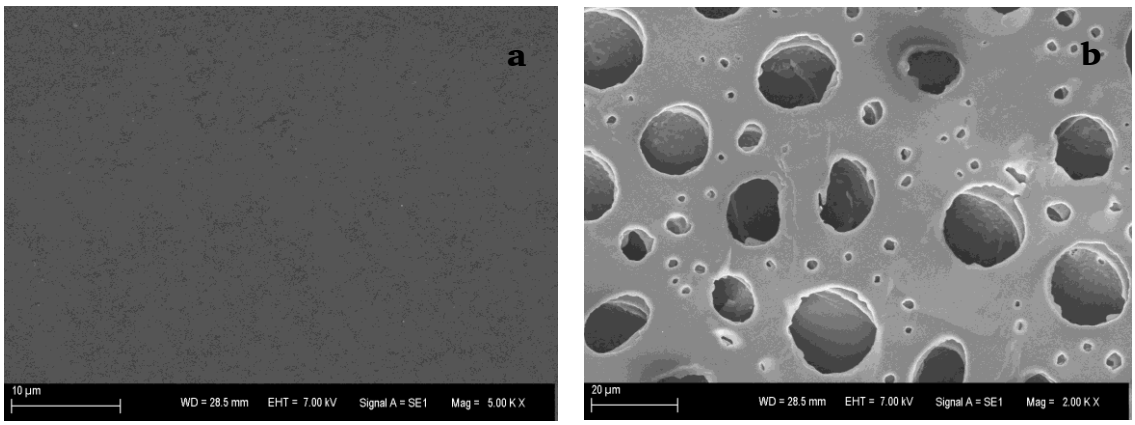
**Şekil 5.54** Saf PHBHHx filmi ve PHBHHx/**7c** kompozit filminin fotoğrafları

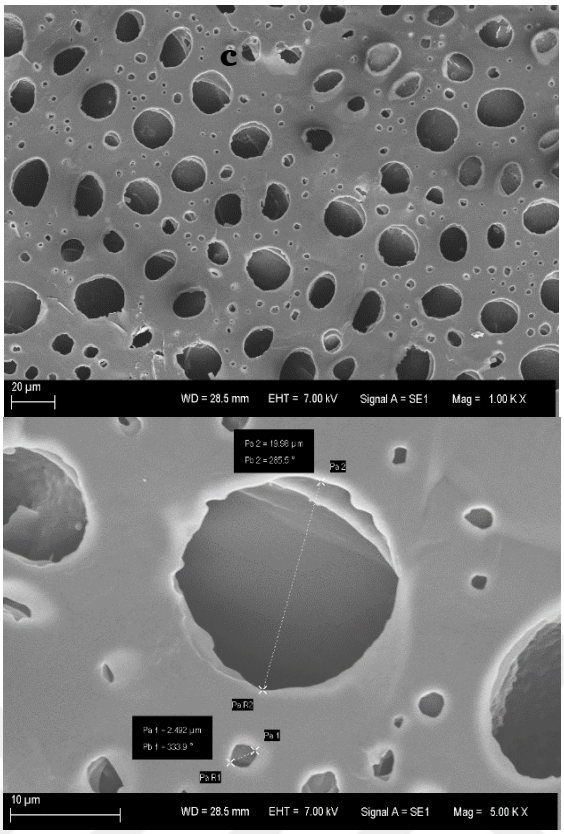
### 5.3.2 PHBHHx/7c Kompozit Membranın Karakterizasyon Çalışmaları

PHBHHx/**7c** kompozit membranının yüzey özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile, mekanik özellikleri Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazı ile incelendi. Membranların sitotoksisite çalışmaları ise MTT kalorimetrik testleri ile yapılmıştır.

#### 5.3.2.1 Yüzey Morfolojisi

Polimer/**7c** kompozit membranın yüzey morfolojisi incelemeleri Zeiss Evo LS 10 SEM cihazı ile çekilmiştir. SEM görüntülerine göre saf PHBHHx filmi düz bir yüzeye sahipken, PHBHHx/**7c** kompozit membranı oldukça gözenekli bir yapı göstermektedir. Membranın gözenekleri çapları 1-20 $\mu$m arasında değişen homojen olarak dağılmış gözeneklerden oluşmaktadır (Şekil 5.55).





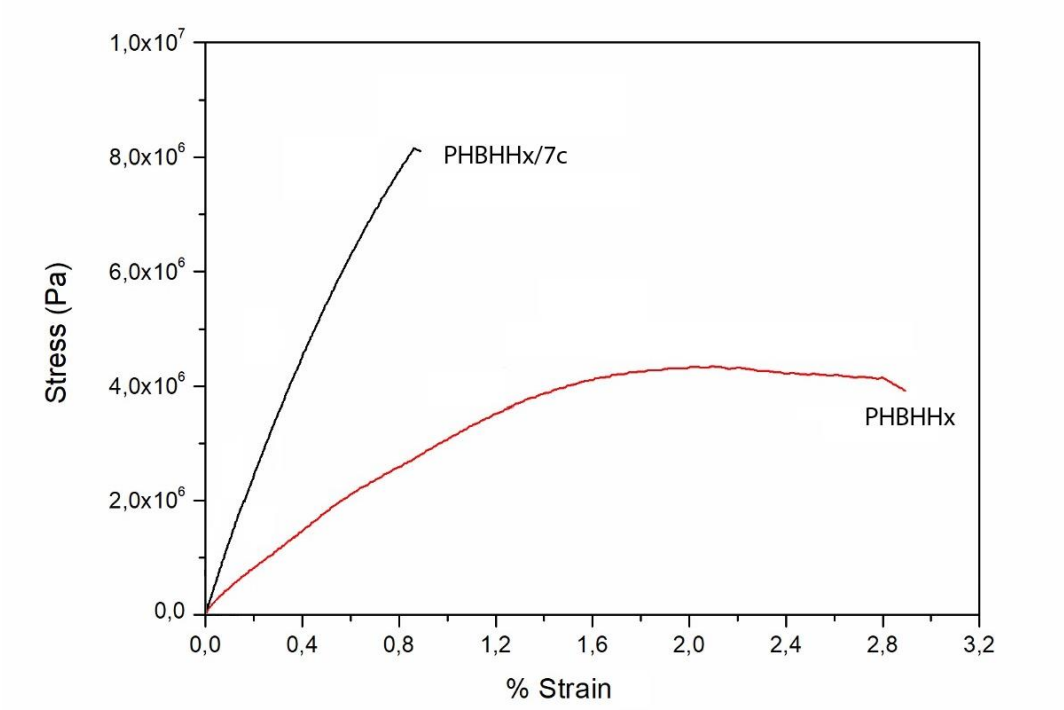

**Şekil 5.55** a) saf PHBHHx film, b), c), d) PHBHHx/**7c** kompozit membranın farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

### 5.3.2.2 Mekanik Dayanım Testleri

PHBHHx/**7c** kompozit membranı ve saf PHBHHx filmin mekanik özellikleri Perkin Elmer DMA 8000 Dinamik Mekanik Analiz cihazı ile incelenmiştir. Numuneler 100 $\mu$m kalınlığında 10 mm eninde olacak şekilde dikdörtgen olarak kesilmiştir. Ölçümler, 1Hz'lik sabit frekansta oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.56'daki stress/strain (gerilim/gerinim) verileri, PHBHHx/**7c** kompozitinin saf PHBHHx filminkinden daha yüksek nihai gerilme mukavemetine sahip olduğunu göstermektedir. En yüksek stress/strain oranına sahip PHBHHx/**7c** kompozit, saf PHBHHx filmden daha sert olarak belirlenirken; saf PHBHHx filmin, PHBHHx/**7c** kompozit membrandan daha yüksek viskoelastisiteye sahip olduğu gözlenmiştir.

Bu, polimer matrisindeki sıvı kristal takviyenin, polimerik bağlar arasına girerek polimerin viskoelastisitesini azalttığı anlamına gelmektedir. Diğer taraftan, sıvı kristalin rijit çekirdek gruplarının kristal yapısı polimere sertlik kazandırdığından, kompozit uygulanan gerilime karşı daha dirençli hale gelmektedir.

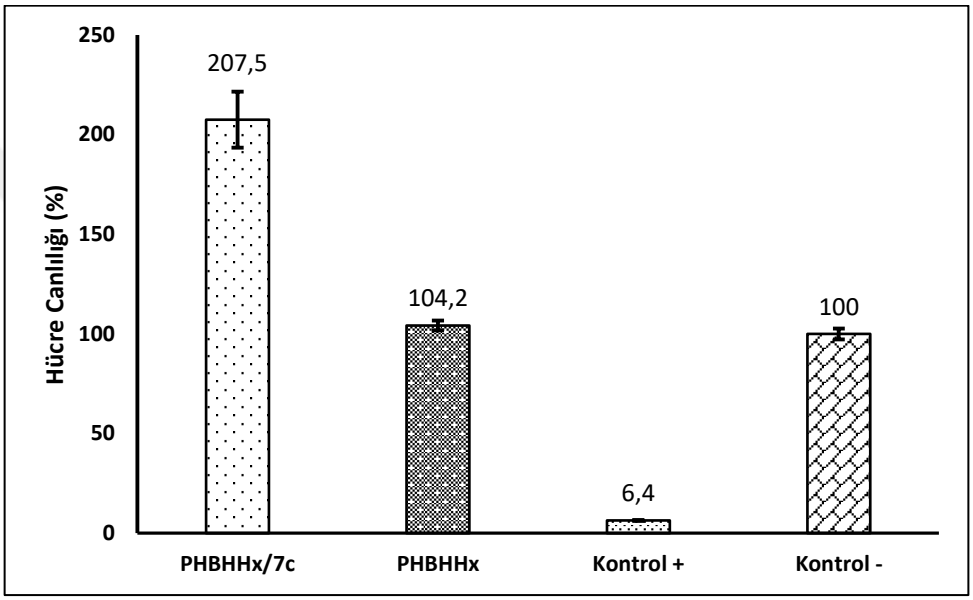



**Şekil 5.56** PHBHHx filmi ve PHBHHx/**7c** kompozit filminin stress/strain grafiği

### 5.3.2.3 Hücre Canlılık Testleri

Hücre canlılığı testleri, MTT kolorimetrik deneyleri ile yapılmıştır. Test edilecek membranlardan alınan 5 mm çaplı parçaların her iki yüzeyleri 1 saat UV ışığa maruz bırakıldıktan sonra 96 kuyucuklu test plakalarına yerleştirilmiştir. Hücreler % 0.025 tripsin/EDTA çözeltisi içinde toplanmış ve membranların sitotoksisitesini belirlemek için L929 fare fibroblast hücreleri kullanılmıştır. L929 hücreleri, % 10 $CO_2$ atmosferi altında 37 °C'de %10 FBS ve %1 L-glutamin içeren DMEM F-12 ortamında kültürlendi (10000 hücre / kuyucuk olacak şekilde). Sitotoksisite testleri, sekiz tekrarlı MTT deneyi ile yapılmıştır. Pozitif kontrol olarak % 1 fenol ve negatif kontrol olarak DMEM-F12 ortamı kullanılmıştır.

Aşağıdaki Şekil 5.57'ye göre PHBHHx/**7c** kompozit membranın L929 fibroblast hücreleri üzerindeki hücre canlılığı % 207,5±14% iken saf PHBHHx filmin hücre canlılığı % 104,2±2,5 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre saf PHBHHx filmi ve PHBHHx/**7c** membranın hücre canlılık değerleri arasında oldukça büyük fark görülmektedir. Ayrıca PHBHHx/**7c** kompozit ve negatif kontrol arasında anlamlı bir fark varken ($P<0.05$), PHBHHx ile negatif kontrol arasında önemli bir fark bulunmamıştır ($P> 0.05$).




**Şekil 5.57** PHBHHx/**7c** kompozit membranın hücre canlılık testleri

### 5.3.3 PHBHHx/8c Kompozit Membranın Hazırlanması

#### 5.3.3.1 Malzemeler

Polimer olarak PHBHHx (Poly(3-hidroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)) ve sıvı kristal olarak sentez yöntemi bölüm **5.1.5**'de anlatılan 2-Hidroksi-4-dodesiloksibenziliden-4'-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)anilin (**8c**) bileşiği kullanılmıştır.

#### 5.3.3.2 Y□ntem

PHBHHx ve sıvı kristal **8c** oda sıcaklığında kloroformda çözülerek kütlece 9:1 oranında PHBHHx/**8c** olacak şekilde homojen ve berrak bir çözelti hazırlanmıştır.

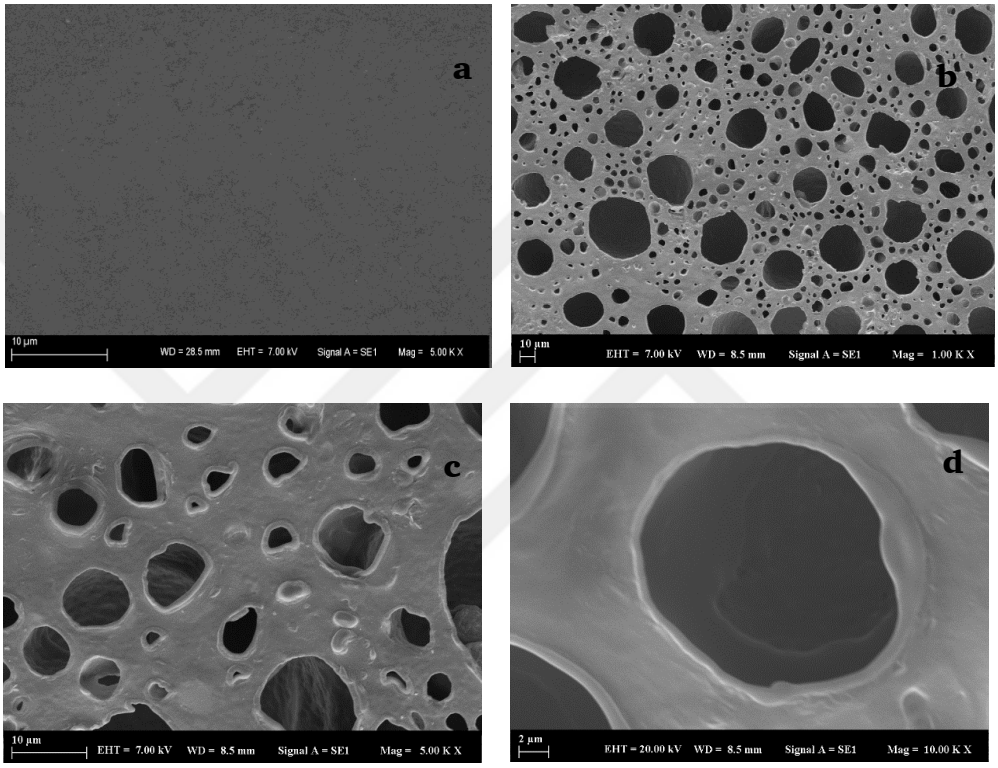
Hazırlanan çözelti bir petri kabına dikkatlice dökülerek kabın tabanına homojen olarak yayılması sağlanmıştır (solution-casting method). Hazırlanan çözelti 72 saat oda sıcaklığında bekletilerek çözücüsü uçurulmuş ve daha sonra kalan çözücünün de uçması için vakum altında 35 °C'de bir gece bekletilmiştir. Elde edilen kompozit membran karakterizasyon çalışmaları için hazırlanmıştır.

### 5.3.4 PHBHHx/8c Kompozit Membranın Karakterizasyon Çalışmaları

PHBHHx/**8c** kompozit membranının yüzey özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile mekanik özellikleri Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazı incelenmiş ve membranların sitotoksisite çalışmaları ise MTT kalorimetrik testleri ile yapılmıştır.

#### 5.3.4.1 Y□zey Morfolojisi

Polimer/**8c** kompozit membranın yüzey morfolojisi incelemeleri Zeiss Evo LS 10 SEM cihazı ile çekilmiştir. SEM görüntülerine göre saf PHBHHx filmi ile PHBHHx/**8c** kompozit membranı arasında yüzey morfolojisi bakımından farklılıklar görülmektedir. Saf PHBHHx filmi çok düz bir yüzeye sahipken, PHBHHx/**8c** kompozit membranı oldukça gözenekli bir yapı göstermektedir. Membranın yüzeyinde 1-20 $\mu$m büyüklükteki gözeneklerin homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmektedir (bkz. Şekil 5.58).

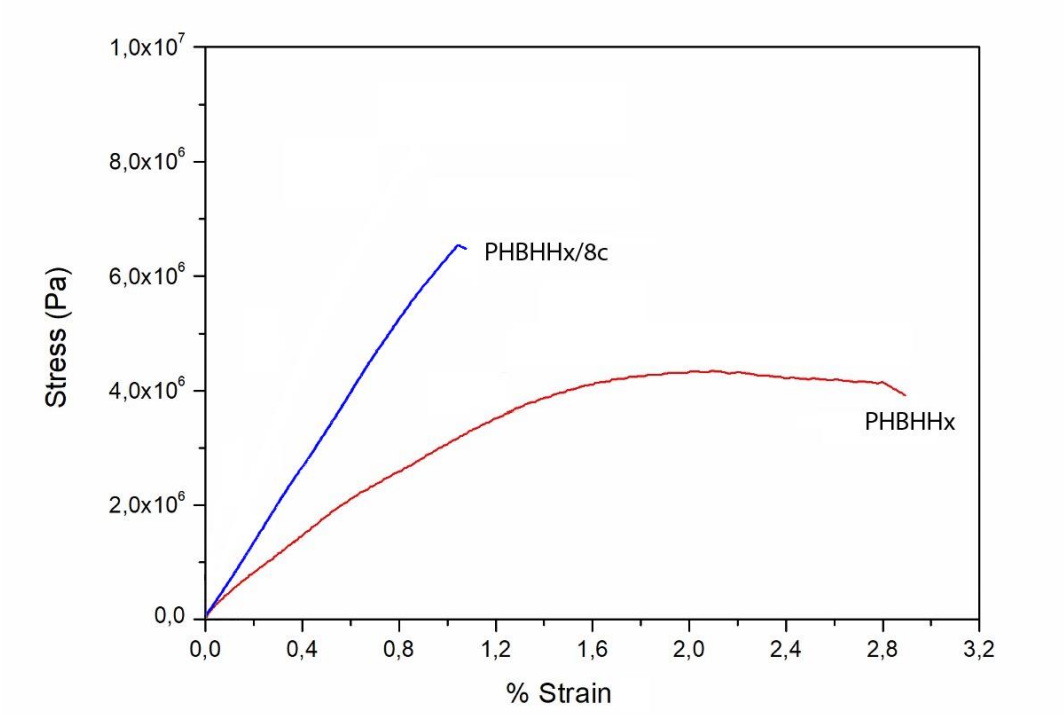



**Şekil 5.58** a) saf PHBHHx film, b), c), d) PHBHHx/**8c** kompozit membranın farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

### 5.3.4.2 Mekanik Dayanım Testleri

PHBHHx/**8c** kompozit membranı ve saf PHBHHx filmin mekanik özellikleri Perkin Elmer DMA 8000 Dinamik Mekanik Analiz cihazı ile incelenmiştir. Numuneler 100 $\mu$m kalınlığında 10 mm eninde olacak şekilde dikdörtgen olarak kesilmiştir. Ölçümler, 1Hz'lik sabit frekansta oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir.

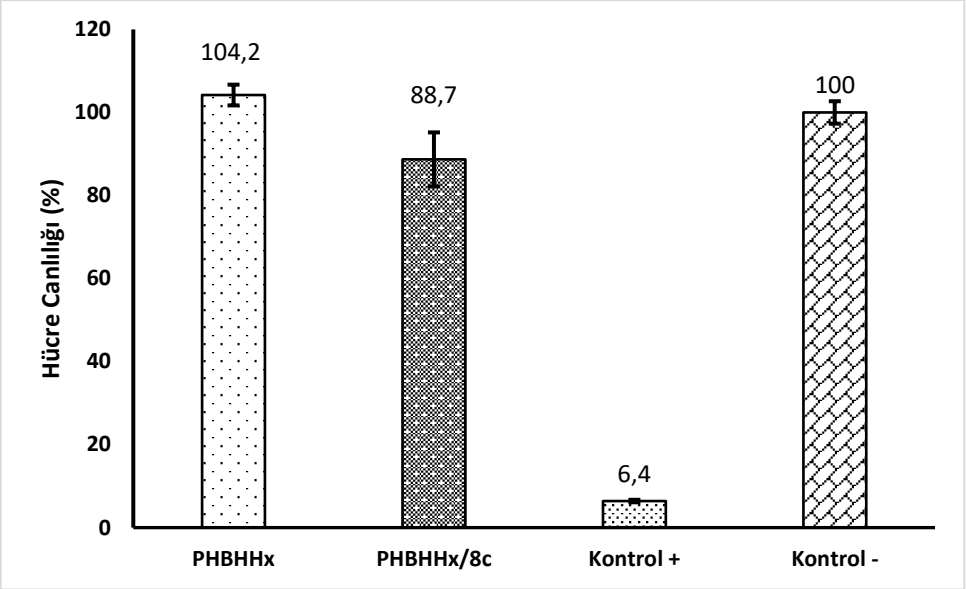
Şekil 5.59'daki stress/strain grafiğine göre PHBHHx/8c kompozit filminin mekanik dayanımı saf PHBHHx filminkinden daha fazladır. Diğer taraftan saf PHBHHx filme uygulanan gerilime (stress) karşı oluşan gerinim (strain) değeri, PHBHHx/8c kompozit filme uygulanan aynı miktardaki gerilime karşı oluşan gerinim değerinden daha büyüktür. Bu da saf PHBHHx filmin, PHBHHx/8c kompozit filminden daha elastik olduğunu göstermektedir.




**Şekil 5.59** PHBHHx filmi ve PHBHHx/**8c** kompozit filminin stress/strain grafiği

### 5.3.4.3 Hücre Canlılık Testleri

Hücre canlılığı testleri bölüm 5.3.2.3'de anlatıldığı şekilde MTT kolorimetrik deneyleri ile yapılmıştır. Aşağıdaki grafiğe göre PHBHHx/**8c** kompozit membranın L929 fibroblast hücreleri üzerindeki hücre canlılığı % 88,7±14% iken saf PHBHHx filmin hücre canlılığı % 104,2±2,5 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre saf PHBHHx filmi ve PHBHHx/**8c** membranın hücre canlılık değerleri arasında büyük bir fark görülmemektedir (bkz. Şekil 5.59).

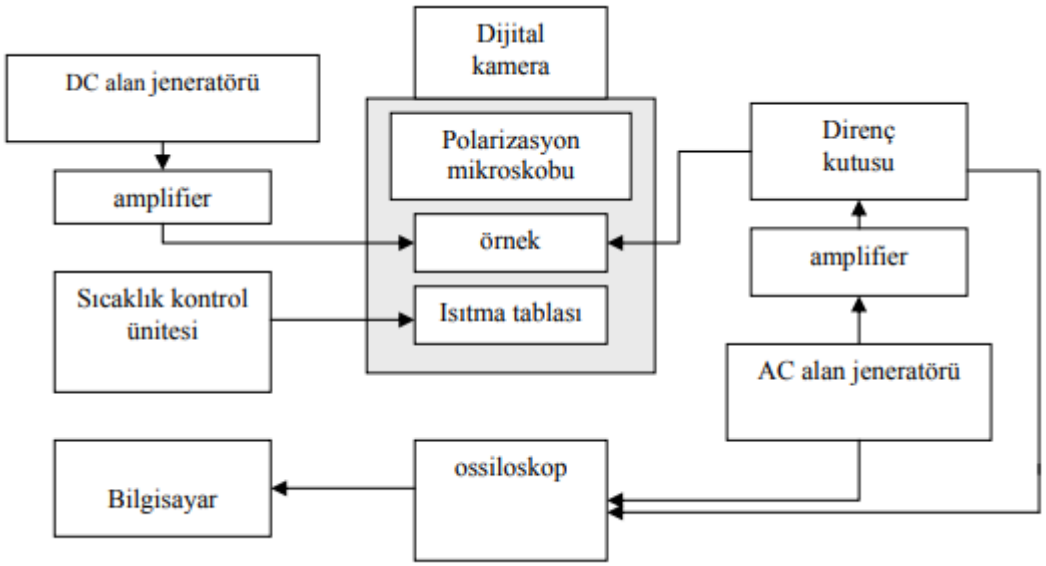



**Şekil 5.60** PHBHHx/**8c** kompozit membranın hücre canlılık testleri

## 5.4 Elektro-optik İncelemeler (EO)

### 5.4.1 Çevrilme Davranışı Hakkında Genel Bilgi

Kiral kalamitik sıvı kristallerin polar çevrilebilme (switching) davranışlarının incelenmesi amacıyla, polarizasyon mikroskobu, ısıtma ünitesi, osiloskop, jeneratör ve amplifikatörden oluşan bir düzenek kullanılır (Şekil 5.61). Bu sisteme bağlanan bir bilgisayar ile sıvı kristal numunesinde ortaya çıkan optik değişimlere karşılık gelen bilgilerin toplanması ve ayrıntılı değerlendirilmesi sağlanır. Başka bir deyişle bu sistem sayesinde ilgili sıvı kristal numunesinin optiksel değişimleri eş zamanlı olarak gözlemlenebilir. Elektro-optik incelemelerle, kiral kalamitik sıvı kristallerin mesofazdaki düzeni hakkında bilgilere ulaşılır ve polarizasyon değerinin büyüklüğü (Ps) saptanır.




**Şekil 5.61** Elektro optik incelemede kullanılan düzeneğin şematik gösterimi

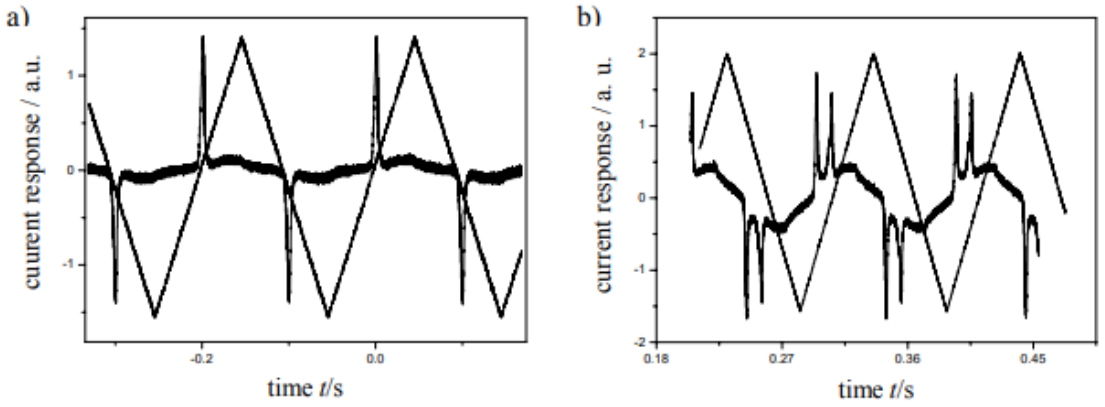
Elektro-optik incelemeler için isotropik haldeki sıvı kristal numune, ticari olarak temin edilen özel hücreler (cell) içerisine, kapiler kuvvet etkisiyle doldurulur. Bu hücreler, 1cm$^2$ yüzey alanına sahip ve farklı kalınlıklarda olabilen (5, 6, 10 µm vb.) ITO kaplı iki cam plakadan oluşur. EO incelemede, numuneye farklı voltaj, direnç, frekans değerleri uygulanarak, numuneden elde edilen akım cevabı ve numunenin mikroskop altında tekstüründe meydana gelen optiksel değişim

birlikte değerlendirilir ve bileşiğin polar çevrilme özelliği hakkında sonuca varılır [26]. Optiksel davranışın araştırılmasında genel olarak iki yöntemden yararlanılır:

a) AC alan (Alternative current field),

b) DC alan (Direct current field).

AC alan yönteminde akım cevabı eğrisi elde edilir ve akım cevabı piklerinin integrasyonundan polarizasyonun büyüklüğü (Ps) hesaplanır. Akım cevabı eğrisinde her yarı periyotta saptanan iki pik antiferroelektrik çevrilmeyi (af switching) işaret ederken, tek pik ferroelektrik çevrilmeyi (fe switching) işaret eder (Şekil 5.61). DC alan yönteminde ise, sıvı kristal numune yavaşça soğutulur ve elde edilen halkasal alanlar (circular domains) incelenir. Moleküller, halkasal alanlar üzerinde optiksel eksene paralel ve dikey çaprazlara neden olan bir düzenlenme gösterir [26].




**Şekil 5.62** AC alan altında elektro-optik inceleme; a) ferroelektrik çevrilme (fe switching), b) antiferroelektrik çevrilme (af switching) [39]

### 5.4.2 Kalamitik İmin Bileşiklerinin Elektrooptik İncelemeleri

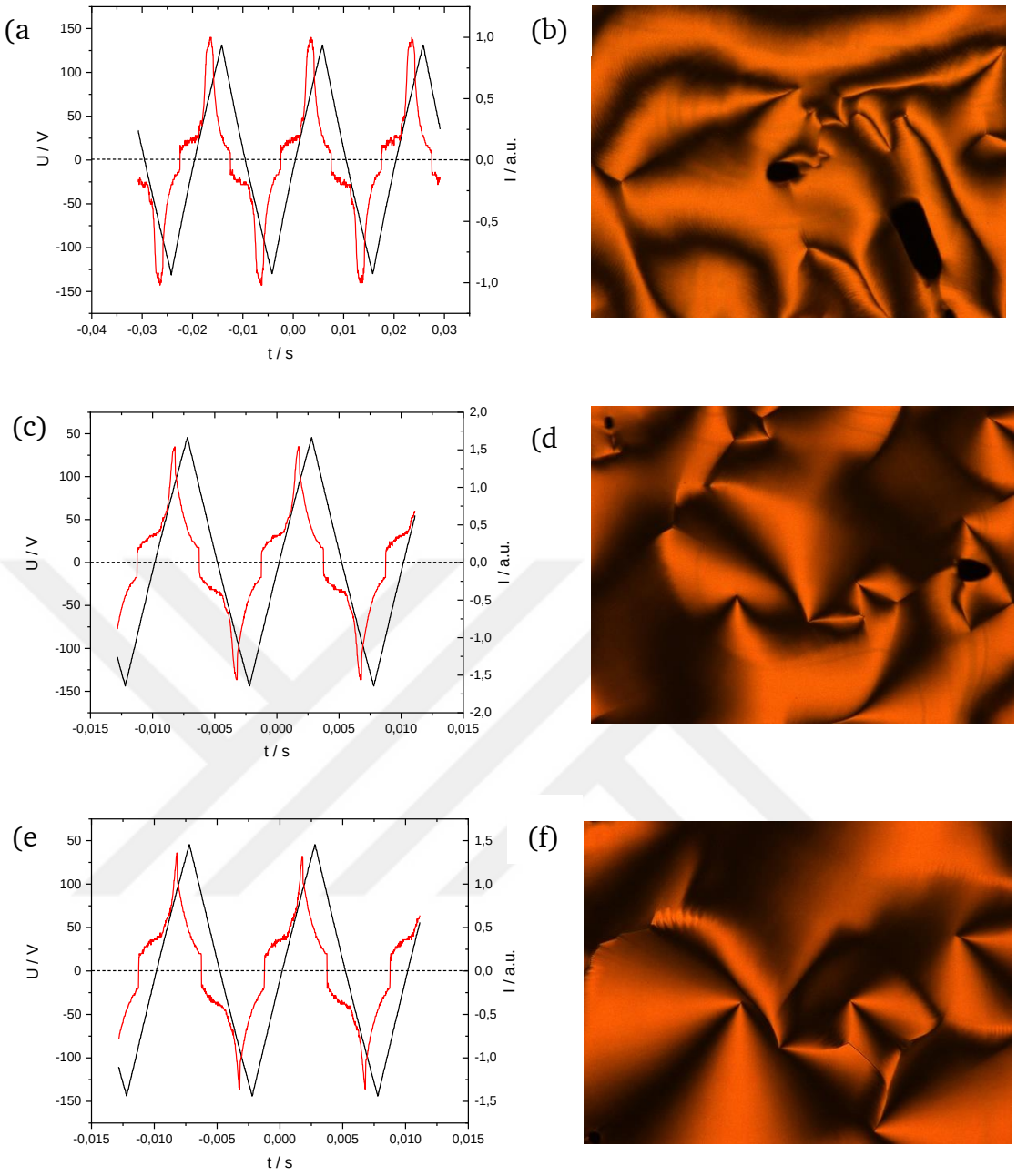
Mesomorfik incelemeler sonucunda belirlenen SmC* mesofazının polar özelliklerinin incelenmesi amacıyla, kiral zincir içeren yeni kalamitik Schiff bazı bileşiği 2-Hidroksi-4-desiloksibenziliden-4'-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)anilin (**8b**) örnek olarak seçilmiş ve SmC* mesofaz aralığında elektrooptik incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

Elektrooptik incelemeler 10 $\mu$m kalınlığında indiyum kalay oksit (ITO) kaplı hücrede gerçekleştirilmiştir. Bileşik **8b** izotropik haldeyken kapiler etki yoluyla

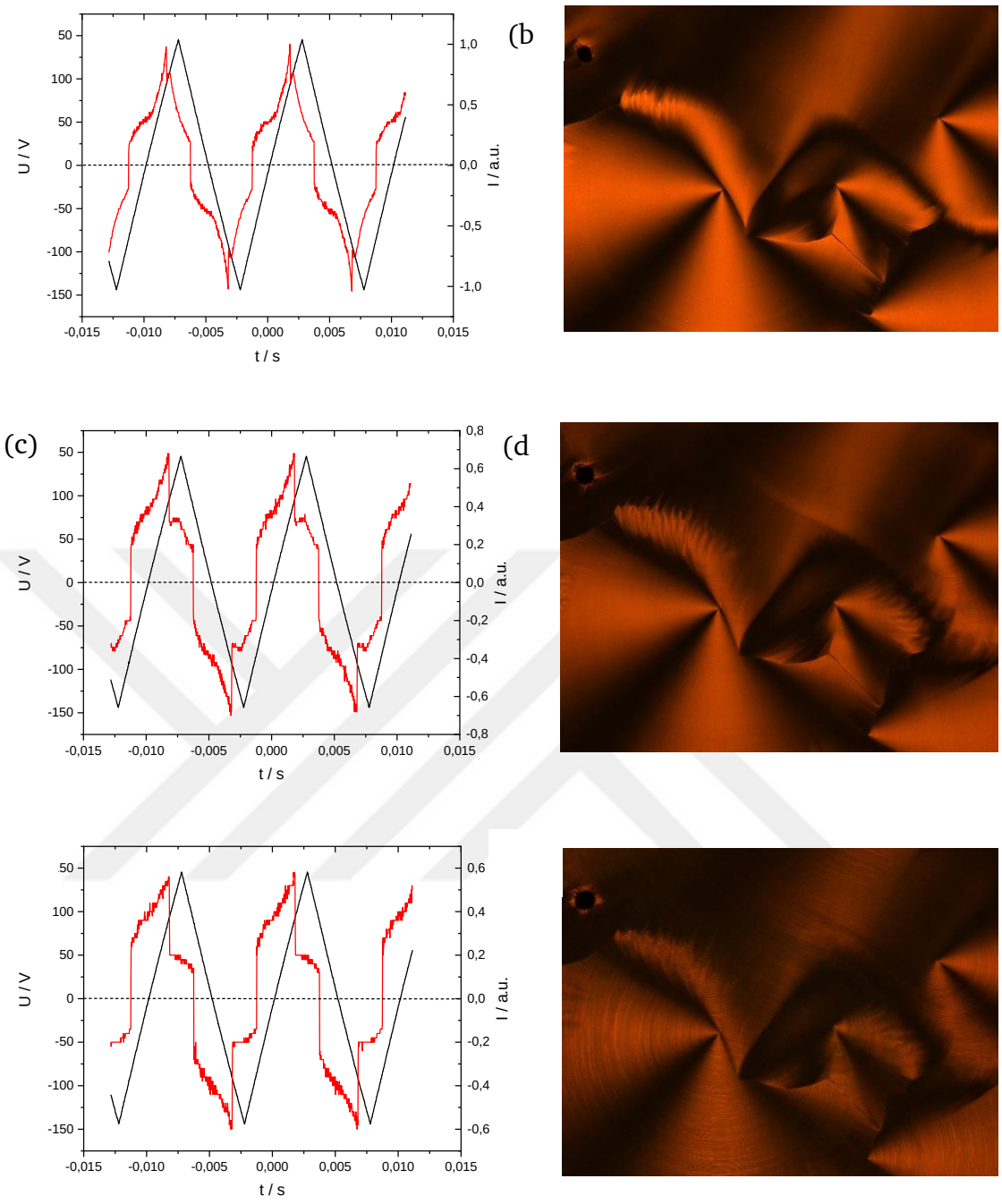
hücreye doldurulduu ve izotropik durumdan SmC* mezofazına yavaşça soğutulmuştur. Enantiotropik SmC* fazının polar özellikleri 80-45 °C sıcaklık aralığında belirlenmiştir. 280 Vpp'ye kadar AC üçgen dalga voltajı uygulanmış ve SmC* mesofaz aralığında, ferroelektrik "switching" davranışa işaret eden, "switching" akım eğrilerinde, farklı sıcaklıklarda farklı polarizasyon akım pikleri saptanmıştır.

Şekil 5.60'da gösterildiği gibi 80 °C'de, uygulanan üçgen dalga alanının her yarım periyodunda tek bir keskin polarizasyon akımı piki, bir ferroelektrik "switching" davranışını gösterir. Pikin altındaki alanın integralinin alınmasıyla elde edilen kantitatif analiz sonucunda 220-100 nC $cm^{-2}$ civarında polarizasyon değerleri (PS) ortaya çıkar. 60 °C'nin altında, sıcaklık kristalleşme noktasına ulaştığında mevcut pik yayılmaya başlar ve kaybolur.

80.0 °C, 75.0 °C, 70.0 °C, 60.0 °C, 55.0 °C ve 45.0 °C'de üçgen dalga alanı altında elde edilen "switching" akımı eğrileri ve aynı deneysel koşullar altında elde edilen SmC* mezofazının optik tekstürleri Şekil 5.63 ve Şekil 5.64'te gösterilmektedir.




**Şekil 5.63** a) 80.0 °C, 260 Vpp, 50 Hz, 5 kΩ, PS= 220 nC cm-2, c) 75.0 °C, 280 Vpp, 100 Hz, 5 kΩ, PS= 102 nC cm-2 e) 70.0 °C, 280 Vpp, 100 Hz, 5 kΩ, PS= 118 nC cm-2, b), d) ve f) sırasıyla a), c) ve e)'nin deneysel şartları altında gözlenen optik tekstürler




**Şekil 5.64** a) 60.0 °C, 280 Vpp, 100 Hz, 5 kΩ, PS= 105 nC cm-2, c) 55.0 °C, 280 Vpp, 100 Hz, 5 kΩ, PS= 130 nC cm-2 e) 45.0 °C, 280 Vpp, 100 Hz, 5 kΩ, PS= 118 nC cm-2, b), d) ve f) sırasıyla a), c) ve e)'nin deneysel şartları altında gözlenen optik tekstürler

## 5.5 Dielektrik Anizotropi

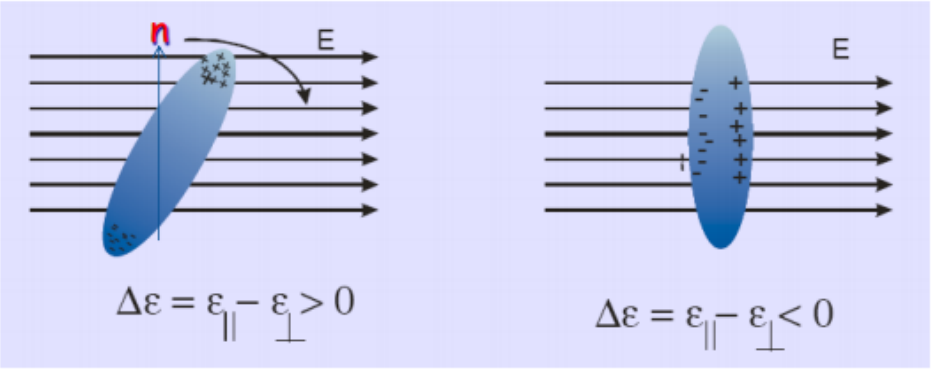
### 5.5.1 Sıvı Kristallerin Dielektrik ve Optik Özellikleri

Sıvı kristaller çift kırıcı özellikte olup, doğrultu ve buna dik yönde ölçülen kırılma indisleri arasında belirgin bir fark bulunmaktadır. Sıvı kristallerin optik özellikleri elektrik ve manyetik alan gibi dış etkilere karşı oldukça hassastır ve sahip oldukları moleküler yönelim, uygulanan bir elektrik alanla değişebilmektedir. Sıvılarda moleküllerin düzensiz hareketleri alan boyunca yönelme şansını ortadan kaldırır. Katılarda moleküller arası bağ kuvvetli olduğundan dolayı uygulanan elektrik alanla yönelimin gerçekleşmesi oldukça zordur. Sıvı kristal ortamdaki moleküller ise uygulanan dış alana karşı tepki göstermektedirler. Dielektrik sabiti; uygulanan alan ile sıvı kristal madde arasındaki etkileşmenin ölçüsüdür [91]. Bu sebeple ortamın dielektrik anizotropisi eşitlik (5.1) ile tanımlanmaktadır.

$$\Delta\varepsilon=\varepsilon_{||}-\varepsilon_{\perp} \tag{5.1}$$

$\varepsilon_{||}$ ve $\varepsilon_{\perp}$ sırasıyla elektrik alana paralel ve dik yönde ölçülen dielektrik sabitleridir. $\Delta\varepsilon>0$ ise yönelim elektrik alana paraleldir ve buna pozitif dielektrik anizotropi veya p-tipi dielektrik anizotropi denir. $\Delta\varepsilon<0$ ise sıvı kristallerin yönelimi alana dik olur ve bu da negatif veya n-tipi dielektrik anizotropi olarak isimlendirilir [91] (bkz Şekil 5.65).

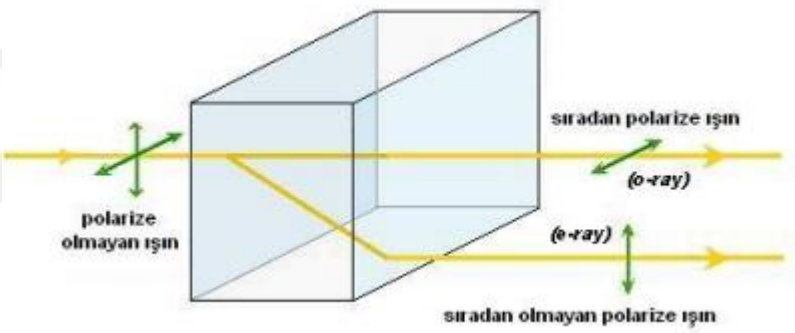
Bir sıvı kristalin dielektrik anizotropisi pozitif ise moleküllerin alan yönünde yönlenimi düşük frekanslarda daha kolay olur. Bu durumda düşük frekanslarda daha büyük anizotropik özellik sergilemektedir [91].




**Şekil 5.65** Sıvı kristallerde dielektrik anizotropinin şematik gösterimi [10]

Optik anizotropi ($\Delta n = n_2 - n_1$) olarak adlandırılan çifte kırınım (birefringence) sıvı kristallerin karakterizasyonunda önemli rol oynar. Eğer optik eksene paralel yayılan demetin kırılma indisi diğer bileşenlerden daha büyükse optik anizotropi pozitiftir. Aksi taktide optik anizotropi negatiftir.

Polarize olmayan bir ışın demeti sıvı kristal hücresinden geçirildiğinde iki ışın demetine ayrılarak ortaya çıkar. Çıkan ışın demetleri düzlemle polarizedir. Sıvı kristal ortam gelen ışının farklı hızlarda yayılmasını ve uyarılmasını sağladığı için ışın $n_o$ ve $n_e$ olmak üzere iki farklı kırılma indisine olur. Şekil 5.66'da sıvı kristal ortama giren ışının izlediği yol görülmektedir.




**Şekil 5.66** Sıvı kristal ortamdaki polarize olmayan ışığın yönü [10]

Çift kırıcılık sıvı kristallerin karakterizasyonunda önemli bir parametredir. Optik eksene paralel yayılan demetin kırılma indisi diğer bileşenden daha büyükse "pozitif optik anizotropi", küçük ise "negatif optik anizotropi" olarak adlandırılır. Optik anizotropik özeliklerinden dolayısıvı kristallerin optik anahtarlamada, LCD ekranlarda veya holografik bilgi kaydediciler gibi birçok cihazda kullanılabilir olduğu bilinmektedir [91].

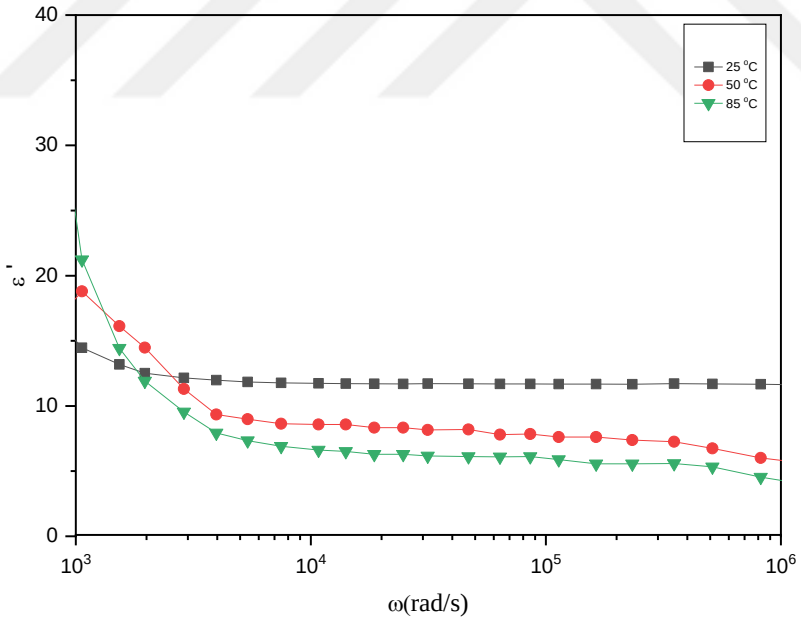
### 5.5.2 Kalamitik İmin Bileşiklerinin Dielektrik ve Empedans Özelliklerinin İncelenmesi

Kiral İmin Bileşiği **8b**'nin dielektrik ve empedans ölçümleri, 25 ℃ ile 85 ℃ arasında değişen çeşitli sıcaklıklarda, 100 rad/s-106 rad/s frekans aralığında Labview isimli program ile bilgisayar tarafından kontrol edilen Novocontrol Empedans Analizörü kullanılarak yapıldı. İndiyum-kalay oksit kaplı cam plakalarla 5 $\mu$m kalınlığında sandviç tipi hücre hazırlandı. Bileşik **8b** kılcal hareket ile ITO hücresine doldurulduru.

Karmaşık dielektrik sabiti (ε*(ω)) eşitlik (5.2) ile formüle edilir.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega)\varepsilon''(\omega) \tag{5.2}$$

Bu eşitlikte ε′(ω) reel dielektrik sabiti, ε′′(ω) ise sanal dielektrik sabitidir. Şekil 5.64 ve şekil 5.65'de logaritmik açısal frekansa (ω=2πf) bağlı olarak ε′(ω) ve ε′′(ω) değerlerinin ölçümleri verilmiştir.




**Şekil 5.67** Bileşik **8b**'nin reel dielektrik sabitinin açısal frekansa göre değişim grafiği

Şekil 5.67'de görüldüğü gibi reel dielektrik sabiti oda sıcaklığında hemen hemen hiç değişmez. Ancak 50 ℃'de faz geçiş sıcaklığından sonra 4000 rad/s'ye kadar

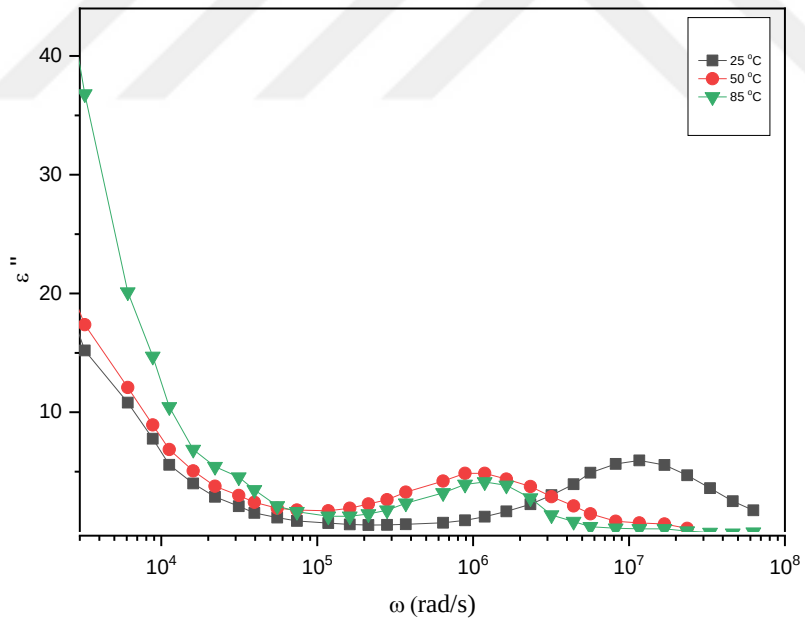
düşmektedir. Frekans arttığında reel dielektrik sabiti $4x10^3$ rad/s-$1x10^6$ rad/s frekans aralığında tüm sıcaklıklar için neredeyse sabittir.

Dielektrik dayanımı ($\Delta\varepsilon$), her sıcaklık için düşük frekansta $\varepsilon_0$ dielektrik sabiti değeri ile yüksek frekansta $\varepsilon_\infty$ dielektrik sabiti değeri arasındaki fark ile hesaplanmıştır (eşitlik 5.3).

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty \qquad (5.3)$$

Bileşik **8b**'nin dielektrik dayanım değerleri 50 ℃'ye kadar, kristal yapının stabilitesinden dolayı küçük bir değişiklik gösterir. Sıcaklığın artışıyla bileşik **8b** SmC* faza geçtiğinden dolayı dielektrik kuvveti artar. Bunun sebebi sıcaklık arttıkça bileşik **8b**'nin molekül dipol yapılarının oluşmasıdır. 85 ℃'den sonra bileşik isotropik faza geçer.

Şekil 5.68, bileşik **8b**'nin sanal dielektrik sabitinin açısal frekansa karşı değişimini göstermektedir.

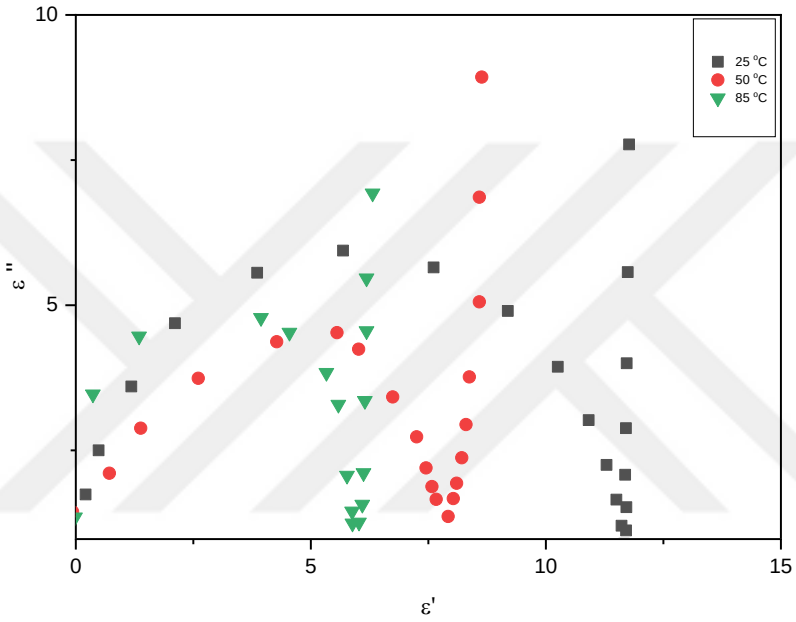



**Şekil 5.68** Bileşik **8b**'nin sanal dielektrik sabitinin açısal frekansa göre değişim grafiği

Sanal dielektrik sabiti, dielektrik relaksasyona karşılık gelen bir pik gösterir. Sıcaklık arttıkça, sanal dielektrik sabitinin tepe noktası düşük frekansa doğru kaymakta ve pik şiddetleri azalmaktadır. Ayrıca 50 ℃'nin üzerindeki sıcaklıklarda

relaksasyon frekansının düşmesi, malzemenin SmC* fazından isotropik faza geçişiyle ilgilidir. Tüm sıcaklıklar için, Bileşik **8b**'nin sanal dielektrik sabiti en yüksek frekanslarda neredeyse sabittir.

Bileşik **8b**'nin dielektrik mekanizmasının anlaşılması için, Şekil 5.69'da Cole-Cole grafiği verilmiştir. Bu grafikte bileşik **8b** yarım daire ve düz bir çizgi sunmaktadır. Cole-Cole özelliklerinde sıcaklık değişimi, yarım dairelerin çapında gözle görülür bir azalma olarak kendini gösterir.

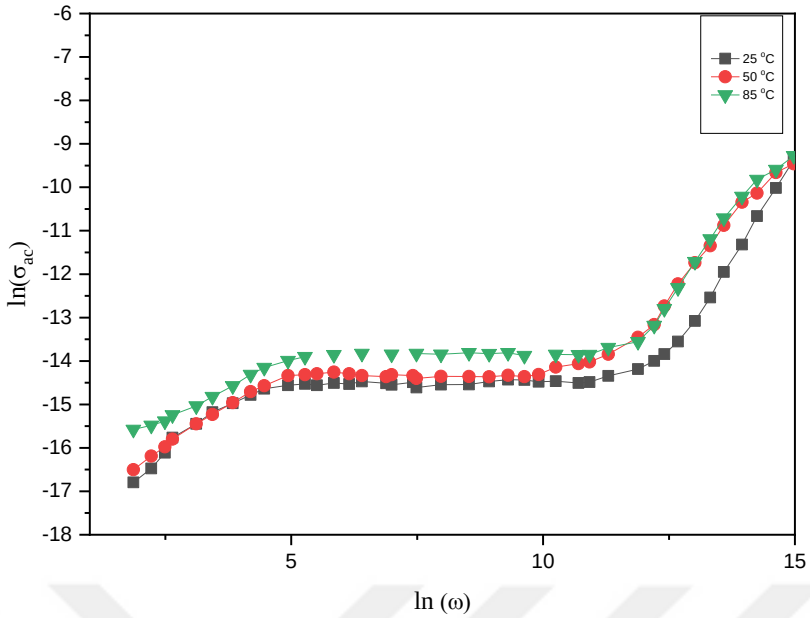



**Şekil 5.69** Bileşik **8b**'nin farklı sıcaklıklardaki Cole-Cole grafiği

Sıcaklığın bileşik **8b**'nin elektriksel özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için alternatif akım (ac) iletkenliği şu şekilde formüle edilmiştir [92]:

$$\sigma ac = \omega \varepsilon 0 \varepsilon'' \qquad (5.4)$$

Burada $\sigma_{ac}$, ω, $\varepsilon_0$ ve ε'' sırasıyla alternatif akım iletkenliği (ac iletkenlik), açısal frekans, vakumun dielektrik geçirgenliği ve sanal dielektrik sabitidir. Joncher Yasası'na göre ($\sigma(\omega, T) = \sigma_{dc} + A\omega^s$); $\sigma_{dc}$, doğru akım bileşenidir; s frekans üssü ve $A\omega^s$ alternatif akım bileşenidir [93]. s parametresi, ln ($\sigma$)-ln (ω) grafiğinin eğimi ile hesaplanmaktadır (Şekil 5.70). Çeşitli sıcaklıklar için bileşik **8b**'nin s parametreleri Tablo 5.3'de verilmiştir.




**Şekil 5.70** Bileşik **8b**'nin ln(σ)-ln (ω) grafiği

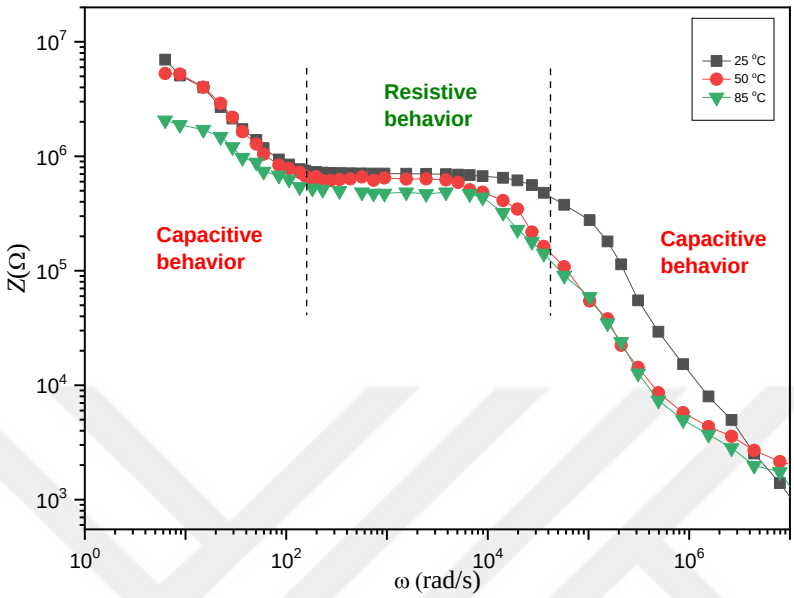
**Tablo 5. 3** Bileşik 8b'nin çeşitli sıcaklık değerlerindeki s parametresi

| Sıcaklık ( ℃ ) | s (düşük açısal frekansta) | s (orta açısal frekansta) | s (yüksek açısal frekansta) |
|---|---|---|---|
| 25 | 0.86 | 0.01 | 1.58 |
| 50 | 0.92 | 0.02 | 1.35 |
| 85 | 0.53 | 0.01 | 1.49 |

Şekil 5.70'de gösterildiği gibi, s parametresi düşük açısal frekans bölgesinde 0.53 ile 0.92 arasında değişmektedir ve bu frekans aralığında $0<s<1$ olduğu için iletkenlik mekanizması CBH (Correlated Barrier Hoping) modeli ile gösterilir. Orta açısal frekans bölgesinde, iletkenlik mekanizması sıfıra çok yakın olduğu için ($0.01<s<0.07$) NDC (Nearly Direct Current) model ile ve daha yüksek açısal frekans bölgesinde ise $s>1$ olduğu için iletkenlik mekanizması SLPL (Super Linear Power Law model) modeli ile gösterilir [94-98].

Bileşik **8b** için açısal frekans ile empedans değerlerinin değişimi Şekil 5.71'de verilmiştir. En düşük empedans değeri, bileşik **8b**'nin izotropik faz geçiş sıcaklığı

olan 85˚C'de gösterilmiştir. Empedans davranışı için üç frekans bölgesi (düşük, orta ve yüksek) vardır. Düşük ve yüksek frekanslı bölgelerde, bileşik **8b** kapasitif davranış gösterirken, orta frekans bölgesinde dirençli davranış sergilemektedir.




**Şekil 5.71** Bileşik **8b**'nin açısal frekansına karşı empedans grafiği

# 6
# SONUÇLAR VE TARTIŞMA

## 6.1 Sentez ve Karakterizasyon

Bu tez çalışmasında bir ucunda terminal zincir olarak (S)-3,7-Dimetiloktiloksi grubunun yer aldığı kalamitik molekül geometrisine sahip kiral imin ve salisilaldimin bileşikleri sentezlenmiş ve karakterizasyonları gerçekleştirilerek mesomorfik özellikleri incelenmiştir.

Literatüre kazandırılan yeni mesogenik bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerden ($^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, MS, FT-IR ve Raman) yararlanılarak karakterize edilmiş, sıvı kristal özellikleri polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile belirlenmiştir. Tez kapsamında elde edilen bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu üç başlık altında incelenmiştir.

- 4-(*S*)-3,7-Dimetiloktiloksianilin Segmentinin Sentezi
- Aldehit ve Salisilaldehit Ünitelerinin Sentezi
- Yeni Kalamitik İmin ve Salisilaldimin Bileşiklerinin Sentezi

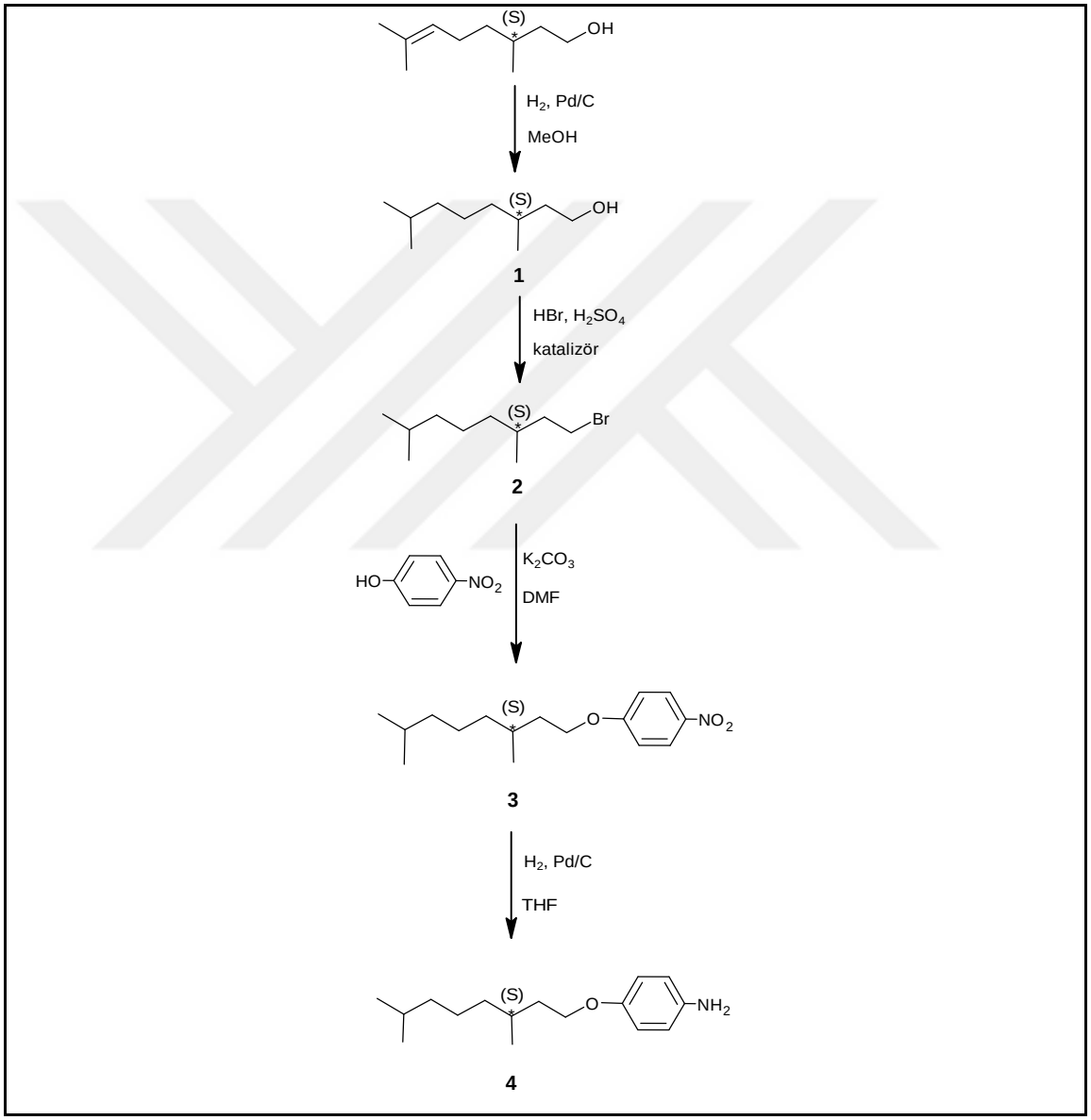
### 6.1.1 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin Segmentinin Sentezi

Hedef ürün olarak elde edilen kiral kalamitik Schiff bazı bilşiklerinin herbirinin içerdiği 4-(*S*)-3,7-Dimetiloktiloksianilin segmenti Şekil 6.1'deki şemada sunulan sentez yolu izlenerek sentezlenmiştir.

Kiralitenin molekül yapısına girişinin sağlanması amacıyla uç pozisyonda kiral (*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi zinciri içeren amin bileşiğinin eldesi için öncelikle (*S*)-3,7-Dimetiloktilbromür bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sentez iki aşamalıdır. İlk aşamada ticari olarak satın alınan (*S*)-(-)-β-Sitronellol bileşiği, Pd/C katalizörü ile hidrojenasyona tabi tutularak indirgenmiş ve (*S*)-3,7-Dimetiloktanol (**1**) bileşiği elde edilmiştir. İkinci aşamada bu bileşik $H_2SO_4$ ve HBr (%48) varlığında katalizör olarak tetra-n-butilamonyum hidrojen sülfat

kullanılarak bromlanmış ve kiral alkil bromür bileşiği (*S*)-1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (**2**) bileşiği elde edilmiştir.

Anilin bileşiğinin sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiş olup, birinci aşamada (*S*)-1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (**2**) ve 4-Nitrofenol bileşiklerinden Williamson Eter reaksiyonu ile 4-(*S*)-3,7-Dimetiloktiloksinitro benzen (**3**) elde edilmiştir. İkinci aşamada bu bileşiğin THF ortamında katalitik hidrojenasyonu ile 4-(*S*)-3,7-Dimetiloktiloksianilin (**4**) elde edilmiştir.

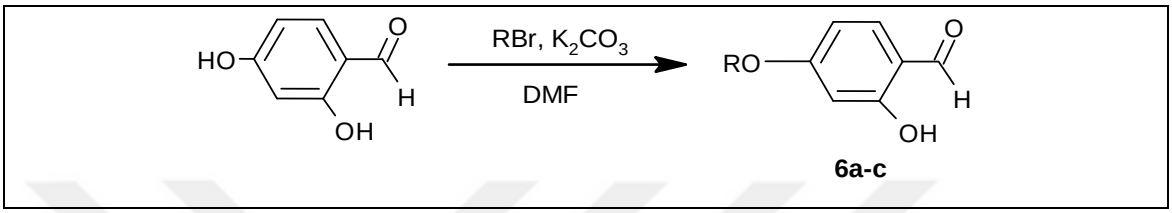



**Şekil 6.1** 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin (**4**) bileşiğinin sentez şeması

### 6.1.2 Benzaldehit ve Salisilaldehit □nitelerinin Sentezi

#### 6.1.2.1 Benzaldehit □nitelerinin Sentezi

Kalamitik Schiff bazı bileşiklerinde uç zincirlerin mesomorfik özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla üç farklı uç zincire sahip benzaldehit türevi sentezlenmiştir. 4-Alkoksibenzaldehit (**5a-c**) bileşiklerinin eldesi Şekil 6.2'de verilen sentez yöntemi izlenerek gerçekleştirilmiştir.

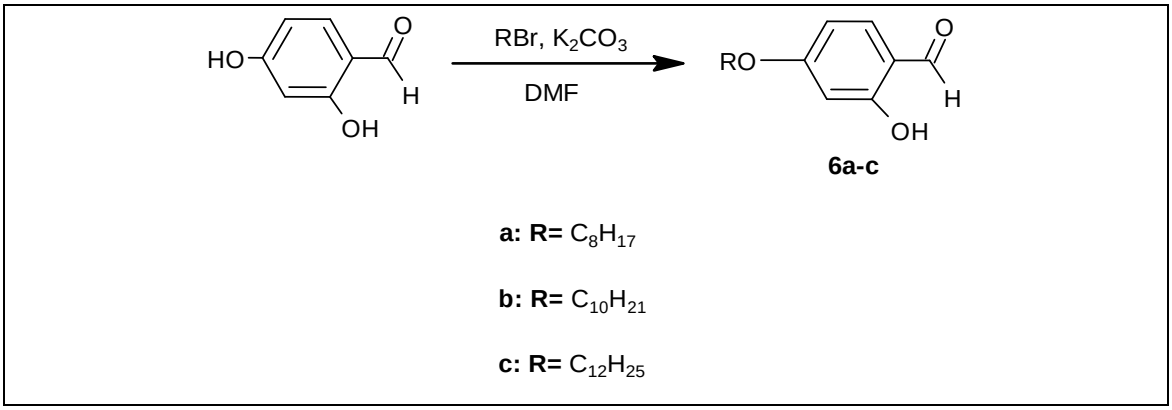



**Şekil 6.2** 4-Alkoksibenzaldehit (**5a-c**) ünitelerinin sentezi

4-Alkoksibenzaldehit (**5a-c**) bileşikleri, ilgili alkil bromür ile 4-hidroksibenzaldehitin $K_2CO_3$ varlığında ve DMF çözücüsünde Williamson Eter Reaksiyonu ile sentezlenmiştir.

#### 6.1.2.2 Salisilaldehit □nitelerinin Sentezi

Kalamitik sıvı kristal molekül geometrisine sahip ve mesofazda moleküler düzenlenmede etkin rolü olduğu bilinen o-pozisyonunda hidroksi grubu içeren salisilaldimin mesogenlerini elde etmek amacıyla üç farklı uç zincire sahip salisilaldehit türevleri sentezlenmiştir. 4-Alkoksisalisilaldehit (**6a-c**) bileşiklerinin eldesi Şekil 6.3'de verilen sentez yöntemi izlenerek gerçekleştirilmiştir.

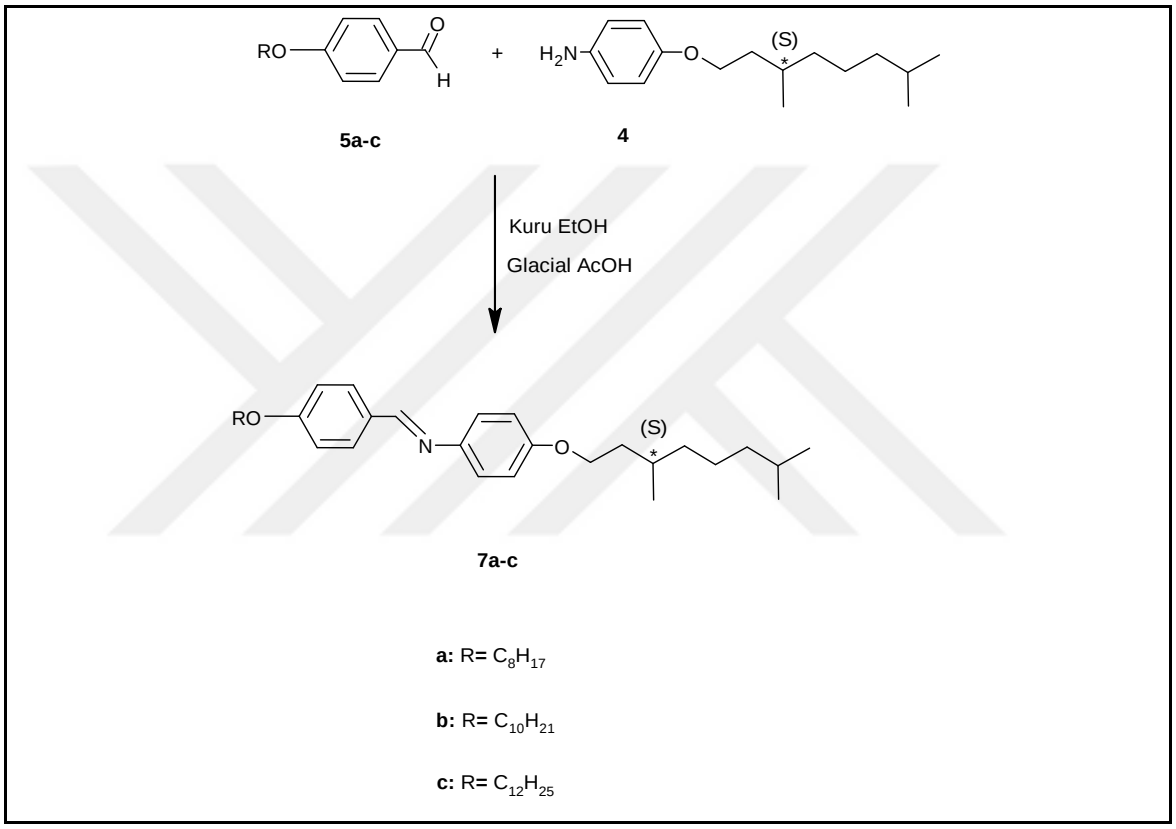



**Şekil 6.3** 4-Alkoksisalisilaldehit (**6a-c**) ünitelerinin sentezi

### 6.1.3 Yeni Kalamitik İmin ve Salisilaldimin Bileşiklerinin Sentezi

#### 6.1.3.1 İmin Bileşiklerinin Sentezi

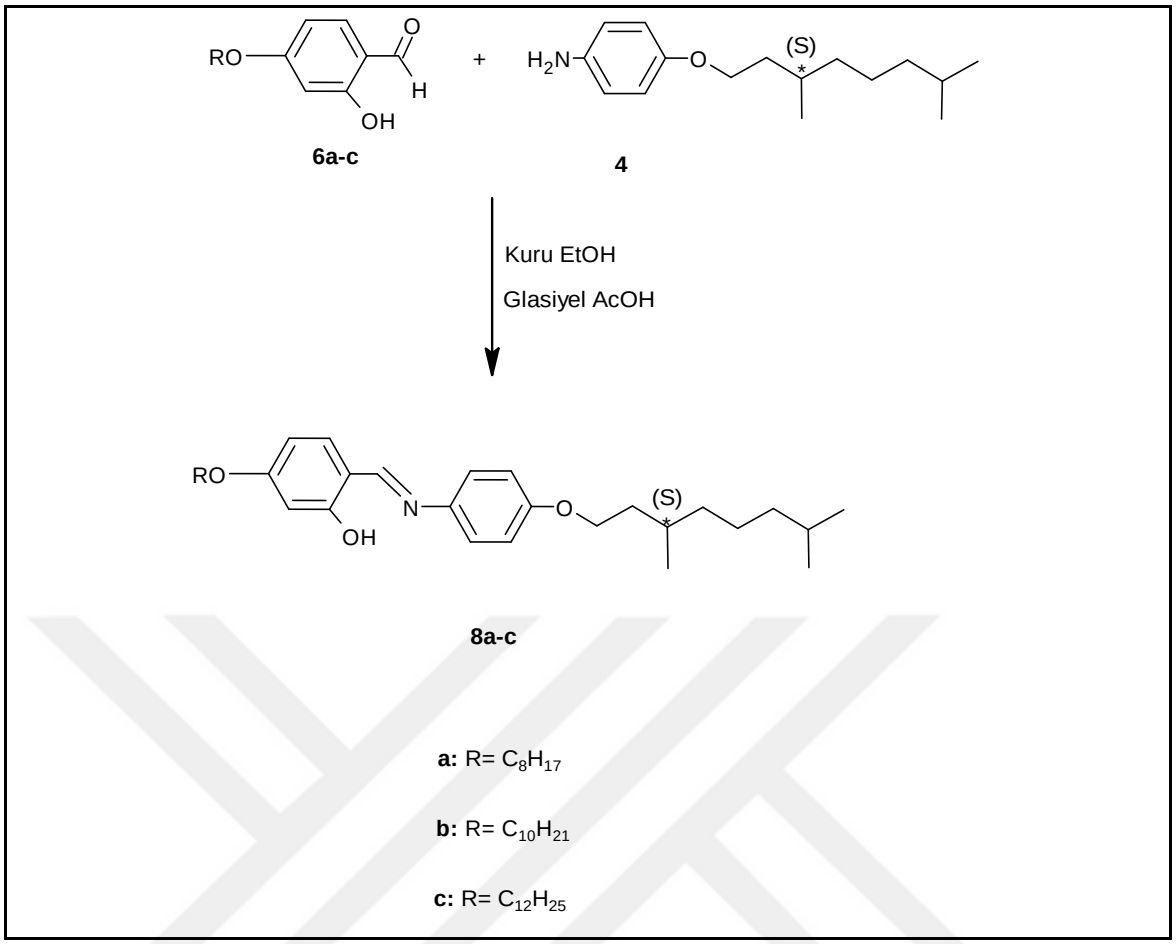
Yeni kalamitik imin bileşiklerinin (**7a-c**) eldesi için Şekil 6.4'te gösterilen sentez yöntemi izlenmiştir. Hedeflenen mesogenik imin bileşikleri (**7a-c**) ilgili 4-Alkoksibenzaldehit (**5a-c**) ile 4-(*S*)-3,7-Dimetiloktiloksianilinin (**4**) kuru etanollü ortamda birkaç damla glasiyel asetik asit damlatılarak geri soğutucu altında kaynatılmasıyla elde edilmiştir.




**Şekil 6.4** Kalamitik imin bileşikleri **7a-c**'nin sentez şeması

#### 6.1.3.2 Salisilaldimin Bileşiklerinin Sentezi

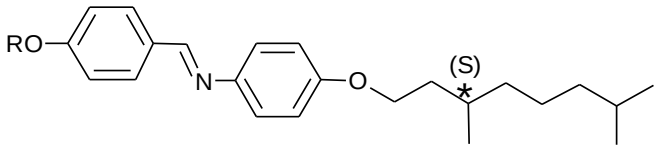
Yeni kalamitik salisilaldimin bileşiklerinin (**8a-c**) sentezi, ilgili 4-Alkoksisalisilaldehit (**6a-c**) ile 4-(*S*)-3,7-Dimetiloktiloksianilinin (**4**) kuru etanollü ortamda birkaç damla glasiyel asetik asit damlatılarak geri soğutucu altında kaynatılmasıyla gerçekleştirilmiştir (bkz. Şekil 6.5).




**Şekil 6.5** Kalamitik salisilaldimin bileşikleri **8a-c**'nin sentez şeması

Yeni kalamitik imin bileşiklerinin $^{1}$H-NMR ve $^{13}$C-NMR spektrumları yorumlandığında beklenen molekül yapıları ile uyumlu olduğu görülmüş olup, molekül yapılarındaki önemli protonların ve karbonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 6.1 - Çizelge 6.4'te verilmiştir.

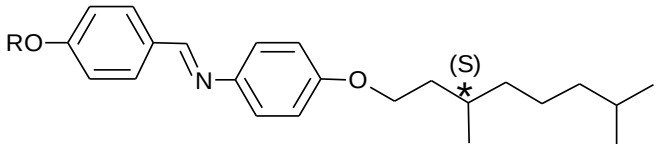
**Tablo 6.1** Yeni kalamitik imin bileşiklerinin (**7a-c**) $^{1}$H-NMR spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri




**7a-c**

| Bileşik | -R | δ CH=N | δ Aromatik H | δ OCH2 |
|---|---|---|---|---|
| **7a** | -$C_8H_{17}$ | s; 8.39 | d; 7.81, d; 7.19, d; 6.95, d; 6.91 | m; 4.05-3.96 |
| **7b** | -$C_{10}H_{21}$ | s; 8.40 | d; 7.81, d; 7.19, d; 6.95, d; 6.91 | m; 4.04-3.97 |
| **7c** | -$C_{12}H_{25}$ | s; 8.46 | d; 7.89, d; 7.27, d; 7.03, d; 6.98 | m; 4.12-4.03 |

**Tablo 6.2** Yeni kalamitik imin bileşiklerinin (**7a-c**) $^{13}$C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri

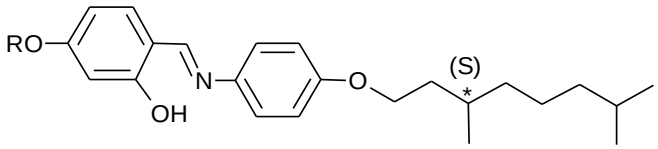



**7a-c**

| Bileşik | -R | δ CH=N | δ Aromatik C | δ Aromatik CH | δ OCH2 |
|---|---|---|---|---|---|
| **7a** | -$C_8H_{17}$ | 157.83 | 161.59, 157.51, 145.13, 129.29 | 130.19, 122.02, 114.95, 114.65 | 68.18, 66.60 |
| **7b** | -$C_{10}H_{21}$ | 157.85 | 161.61, 157.52, | 130.21, 122.03, | 68.19, |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 145.14, 129.30 | 114.97, 114.66 | 66.61 |
| **7c** | $-C_{12}H_{25}$ | 157.86 | 161.74, 157.62, 145.09, 129.34 | 130.35, 122.07, 115.04, 114.74 | 68.25, 66.67 |

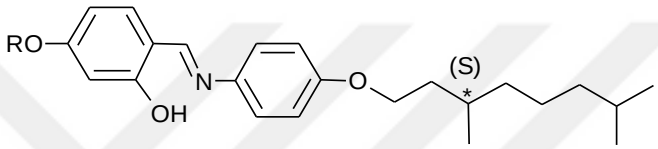
**Tablo 6.3** Yeni kalamitik salisilaldimin bileşiklerinin (**8a-c**) $^{1}$H-NMR spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri




**8a-c**

| **Bileşik** | **-R** | **δ OH** | **δ CH=N** | **δ Aromatik H** | **δ OCH2** |
|---|---|---|---|---|---|
| **8a** | $-C_8H_{17}$ | s; 13.91 | s; 8.51 | d; 7.27, d; 7.24, d; 6.94, geniş s; 6.54, dd; 6.48 | m; 4.07-3.97 |
| **8b** | $-C_{10}H_{21}$ | s; 13.78 | s; 8.42 | d; 7.16, d; 7.14, d; 6.85, d; 6.42, dd; 6.39 | m; 3.97-3.89 |
| **8c** | $-C_{12}H_{25}$ | s; 13.94 | s; 8.56 | d; 7.31, d; 7.29, d; 6.99, geniş s; 6.58, dd; 6.54 | m; 4.12-4.02 |

**Tablo 6.4** Yeni kalamitik salisilaldimin bileşiklerinin (**8a-c**) $^{13}$C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



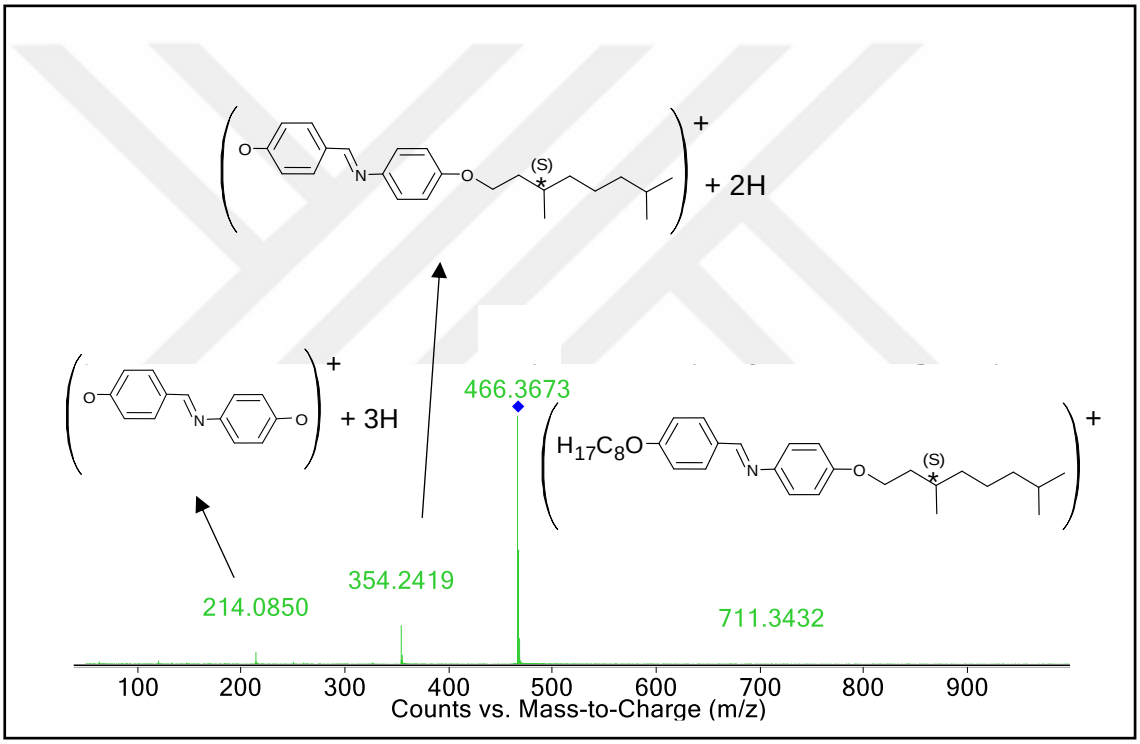

**8a-c**

| Bileşik | -R | δ CH=N | δ Aromatik C | δ Aromatik CH | δ OCH2 |
|---|---|---|---|---|---|
| **8a** | -$C_8H_{17}$ | 159.47 | 163.73, 163.22, 157.97, 141.23, 113.09 | 133.09, 121.96, 115.17, 107.38, 101.57 | 68.21, 66.66 |
| **8b** | -$C_{10}H_{21}$ | 159.46 | 163.78, 163.31, 158.02, 141.27, 113.12 | 133.10, 121.91, 115.26, 107.38, 101.68 | 68.23, 66.74 |
| **8c** | -$C_{12}H_{25}$ | 159.43 | 163.89, 163.80, 158.08, 140.88, 113.01 | 133.25, 121.97, 115.25, 107.57, 101.64 | 68.31, 66.73 |

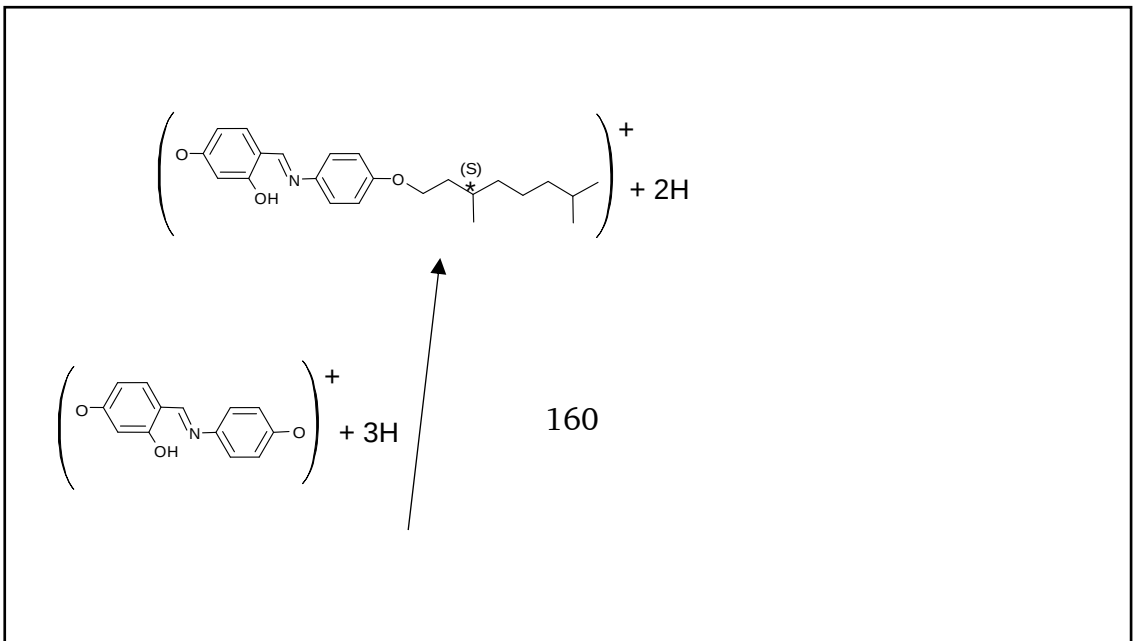
Yeni mesogenik Schiff bazlarının yapılarının aydınlatılmasında kütle spektroskopisinden de yararlanılmıştır. Hedef bileşiklerin MS(ESI) ölçümleri

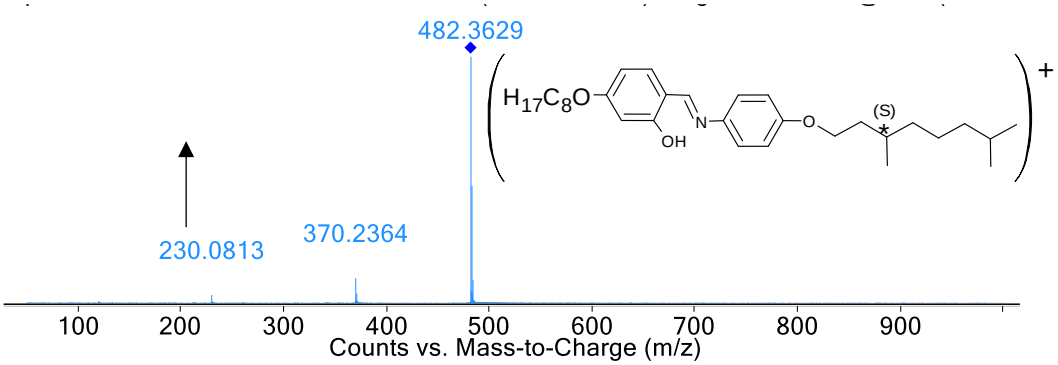
sonucunda moleküler iyon pikleri ($M^+$) ve parçalanma ürünleri belirlenmiştir ve bu bilgilerin elde edilen bileşiklerin yapılarını doğruladığı görülmüştür.

Çubuksu molekül geometrili imin ve salisilaldimin bileşiklerinin MS(ESI) spektrumları incelendiğinde, başlıca parçalanma ürünlerinin, uç zincirlerin molekülden ayrılması ile ortaya çıktığı anlaşılmıştır. Bileşik serisi **7a-c** ve hidroksi sübstitüe analoğu seri **8a-c** arasında parçalanma sonrası elde edilen fragmantasyonların benzer olduğu görülmüştür. Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'de herbir seriye örnek olarak sırasıyla Bileşik **7a** ve Bileşik **8a**'nın MS(ESI) spektrumu verilmiş ve parçalanma ürünleri gösterilmiştir.




**Şekil 6.6** Bileşik **7a**'nın MS spektrumu





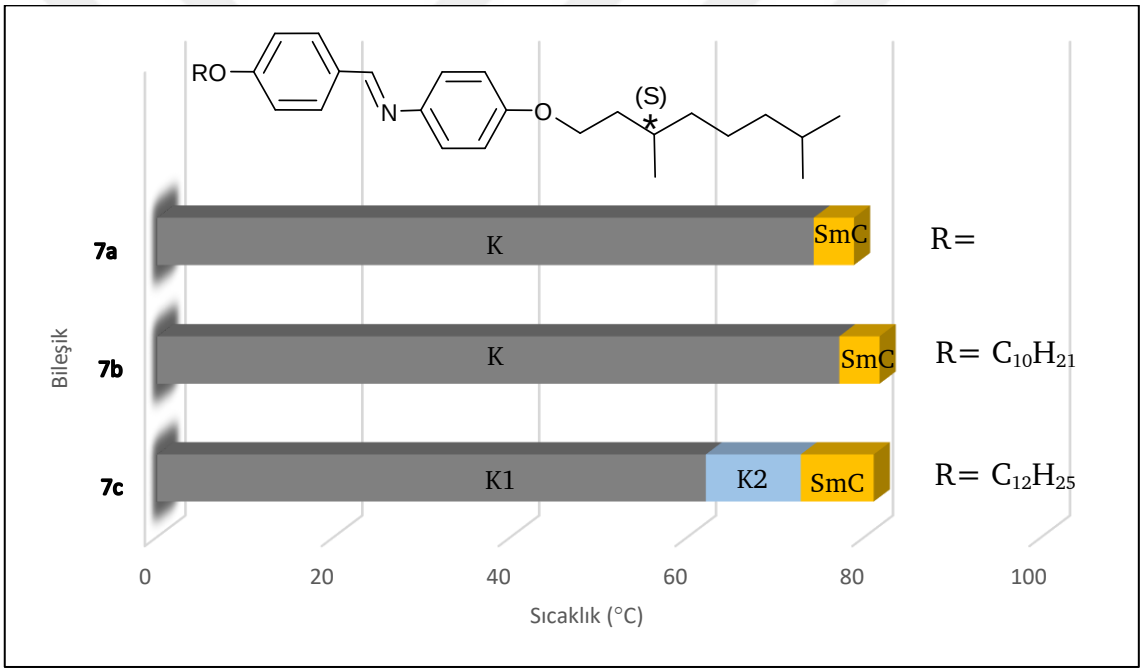

**Şekil 6.7** Bileşik **8a**'nın MS spektrumu

## 6.2 Mesomorfik □zellikler

### 6.2.1 Kalamitik İmin Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

Kalamitik imin bileşikleri **7a-c**'nin mesomorfik özellikleri Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile incelenmiş ve bileşiklerin sıvı kristal özelliğe sahip olduğu saptanmıştır. Uç pozisyonlarından birinde kiral grup içeren **7a-c**'nin kiral smektik C (SmC*) mesofazı sergilediği gözlemlenmiştir. İmin (CH=N) bağlantı grubunun ve 1,4 disubstitüe benzen halkalarının moleküle termal stabilite sağladığı görülmüştür.

Kalamitik imin bileşiklerinin faz geçiş sıcaklıklarına ait bar diyagramları Şekil 6.8'de sunulmuştur.



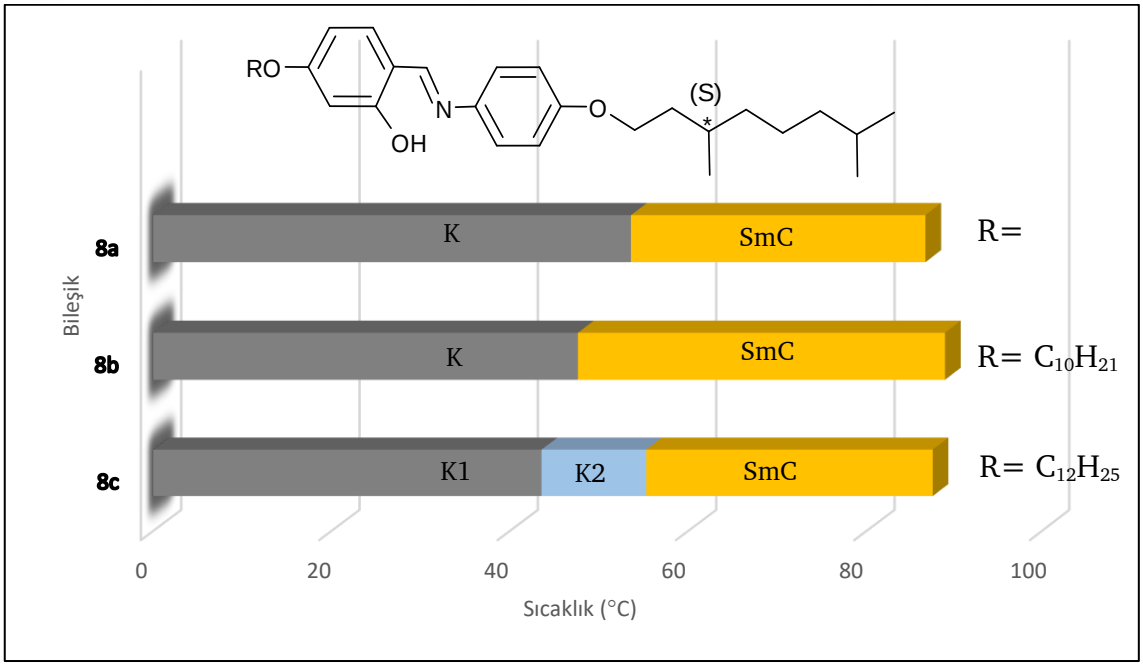

**Şekil 6.8** Bileşik **7a-c**'nin mesomorfik geçiş sıcaklıklarını gösteren bar diyagramı

### 6.2.2 Kalamitik Salisilaldimin Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

Kalamitik salisilaldimin bileşikleri **8a-c**'nin mesomorfik özellikleri Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile incelenmiş ve bileşiklerin sıvı kristal özelliğe sahip olduğu saptanmıştır. Çubuksu molekül

geometrisi biri kiral olan uzun zincirlerle çevrelenen ve Bileşik **7a-c**'nin hidroksi sübstitüe analoğu olan Bileşik **8a-c**'nin tabakalı düzenlendiği ve daha geniş bir mesofaz aralığına sahip olduğu gözlenmiştir. Salisilaldimin **8a-c,** imin **7a-c** ile karşılaştırıldığında Bileşik **8a-c**'nin daha düşük sıcaklıkta SmC* mesofazına geçiş yaptığı belirlenmiştir. Daha geniş faz aralığı ve düşük sıcaklıkta ortaya çıkan kiral SmC* fazı Bileşik **8a-c**'nin imin grubuna orto pozisyonunda sahip oldukları –OH grubunun sıvı kristal moleküllerindeki istiflenmeyi kolaylaştırması ile açıklanabilmektedir.

Kalamitik salisilaldimin bileşiklerinin faz geçiş sıcaklıklarına ait bar diyagramları Şekil 6.9'da sunulmuştur.




**Şekil 6.9** Bileşik **8a-c**'nin mesomorfik geçiş sıcaklıklarını gösteren bar diyagramı

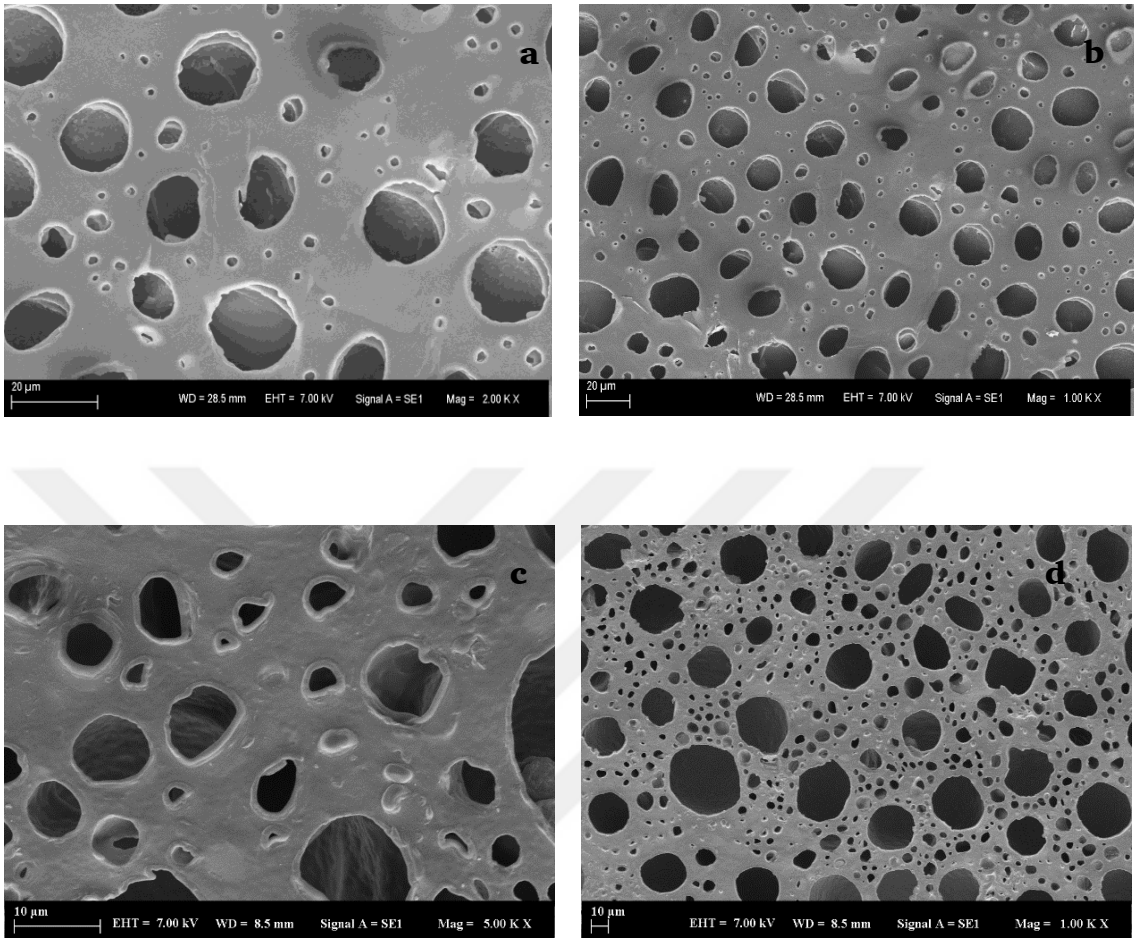
## 6.3 PHBHHx/7c ve PHBHHx/8c Kompozit Membranlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu

İlk kez sentezi gerçekleştirilen yeni Bileşik **7c** ve **8c**'nin ve ticari olarak satın alınan Poly(3-hidroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate (PHBHHx) polimerinin kloroformda çözülerek ve kütlece 1:9 oranında karıştırılıp, petri kabına yayılması (solution casting method) ve çözücünün uçurulmasıyla (solvent evaporation technique) yaklaşık 100 μm kalınlığında kompozit membranları hazırlanmıştır. Ayrıca saf PHBHHx'in kloroformda çözülüp, çözücünün uçurulması ile yaklaşık 100 μm kalınlığında saf PHBHHx polimer filmi hazırlanmıştır.

Saf PHBHHx polimer filmi ile PHBHHx/**7c** ve PHBHHx/**8c** kompozit membranlarının mekanik özellikleri, yüzey morfolojileri ve hücre canlılık testi sonuçları karşılaştırılmıştır.

### 6.3.1 PHBHHx/7c ve PHBHHx/8c Kompozit Membranlarının Yüzey Morfolojilerinin Karşılaştırılması

PHBHHx/**7c** ve PHBHHx/**8c** kompozit membranlarının ve saf PHBHHx filmin yüzey görüntüleri Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve PHBHHx/**7c** ve PHBHHx/**8c** kompozit membran yapılarında sıvı kristalin polimer matriksine katılması PHBHHx'in polimerik yapısını bozduğu gözlenmiştir. Esnek yan zincirlerden dolayı sıvı kristal molekülü polimer yapı içinde farklı bir fazda agrege olma eğiliminde olup polimer matriksi içinde farklı boyutlarda homojen dağılmış gözenekler meydana getirmiştir. Gözeneklerin artması yüzey alanının artmasını sağlamıştır. Saf PHBHHx filmin yüzeyi düz ve pürüzsüzken PHBHHx/**7c** ve PHBHHx/**8c** kompozit membranlarının her ikisinde de boyutları 1-20 μm arasında değişen homojen dağılımlı gözenekler oluşmuştur (bkz. Şekil 6.10). Şekil 6.10b ve Şekil 6.10d karşılaştırıldığında PHBHHx/**8c** kompozit membranının birim yüzeyindeki küçük gözeneklerin miktarının PHBHHx/**7c** kompozit membranından fazla olduğu görülmektedir.




**Şekil 6.10** a) ve b) PHBHHx/**7c** kompozit membranın, c) ve d) PHBHHx/**8c** kompozit membranın farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

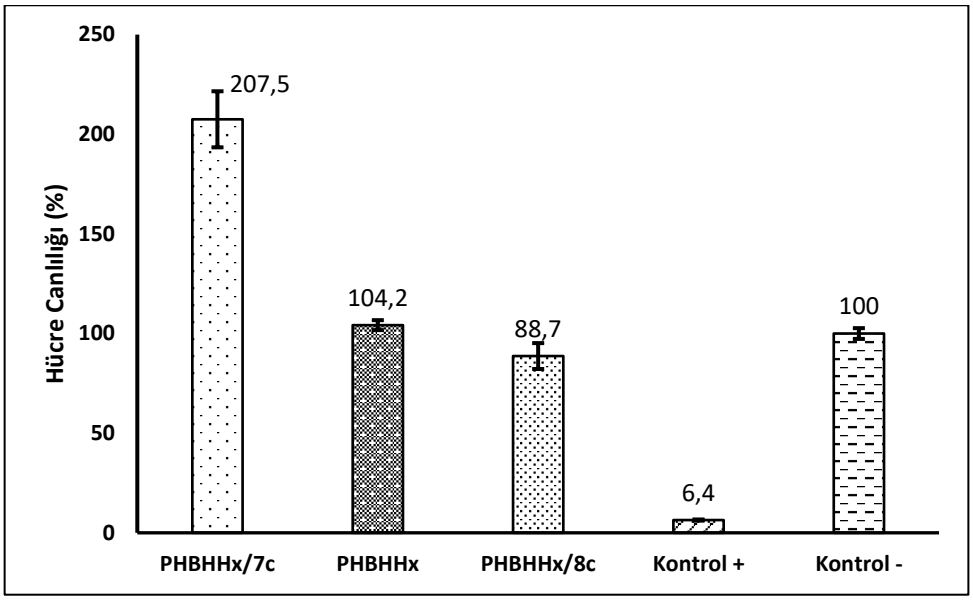
### 6.3.2 PHBHHx/7c ve PHBHHx/8c Kompozit Membranlarının Hücre Canlılık Testlerinin Karşılaştırılması

Saf PHBHHx polimer film ile PHBHHx/**7c** ve PHBHHx/**8c** kompozit membranlarının hücre canlılığı testleri MTT kolorimetrik deneyleri ile yapılmıştır. Pozitif kontrol olarak % 1 fenol ve negatif kontrol olarak DMEM-F12 besi ortamı kullanılmıştır. Membranların sitotoksisitesini belirlemek için L929 fare fibroblast hücreleri ile çalışılmıştır.

Şekil 6.11'de Saf PHBHHx film ile PHBHHx/**7c** ve PHBHHx/**8c** kompozit membranlarının hücre canlılığı testlerinin karşılaştırmalı grafiği verilmiştir. Şekle

göre PHBHHx/**7c** kompozit membranın L929 fibroblast hücreleri üzerindeki hücre canlılığı % 207,5±14% iken saf PHBHHx filmin hücre canlılığı % 104,2±2,5 olarak bulunmuş olup saf PHBHHx filmi ve PHBHHx/**7c** membranın hücre canlılık değerleri arasında oldukça büyük fark gözlenmiştir. Bu fark PHBHHx/**7c** membranın hücre uyumluluğunun saf PHBHHx filminden daha yüksek olduğunu göstermektedir. Yani sıvı kristalin polimer matriksine katılması kompozitin hücre uyumluluğunu arttırmıştır. SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi PHBHHx/**7c** membranın yüzeyi PHBHHx filminden farklı olarak oldukça gözeneklidir, bu da PHBHHx membranının yüzey alanının artmasını sağlamıştır. L929 fare fibroblast hücrelerinin gözeneklerde daha çok yerleşmesi ve çoğalması hücre canlılık değerini arttırmıştır.

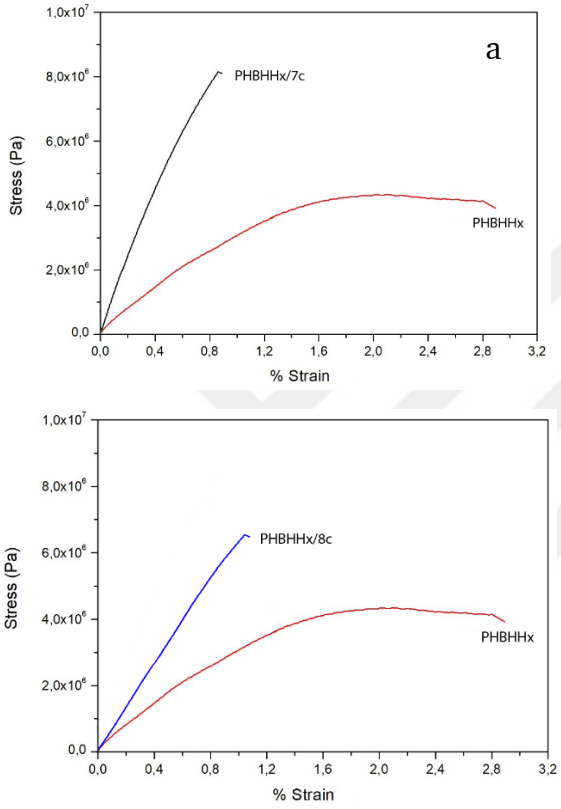
Şekil 6.11'e göre PHBHHx/**8c** kompozit membranın L929 fibroblast hücreleri üzerindeki hücre canlılığı % 88,7±14% iken saf PHBHHx filmin hücre canlılığı % 104,2±2,5 olarak bulunmuştur. PHBHHx/**8c** kompozit membranındaki hücre tutunması saf PHBHHx filminkinden daha düşüktür. Bunun sebebinin Bileşik **8b**'de bulunan –OH grubunun hücreye sitotoksik etki yapması olduğu düşünülmektedir.




**Şekil 6.11** Saf PHBHHx film ile PHBHHx/**7c** ve PHBHHx/**8c** kompozit membranlarının hücre canlılığı testlerinin karşılaştırmalı bar diyagramı

### 6.3.3 PHBHHx/7c ve PHBHHx/8c Kompozit Membranlarının Mekanik Dayanımlarının Karşılaştırılması

PHBHHx/**7c** ve PHBHHx/**8c** kompozit membranlarının ve saf PHBHHx filmin mekanik testleri DMA cihazında incelenmiştir.




**Şekil 6.12** Saf PHBHHx film ile a) PHBHHx/**7c** ve b) PHBHHx/**8c** kompozit membranlarının mekanik özelliklerinin karşılaştırılması

Şekil 6.12'de görüldüğü gibi saf PHBHHx film PHBHHx/**7c** ve PHBHHx/**8c** kompozit membranlara göre daha elastik bir yapıya sahiptir. Saf PHBHHx filmin yapısına **7c** ve **8c** sıvı kristallerini katılması filmin elastik özelliğinin azalmasına yol açarken diğer taraftan çekme dayanımının artmasını sağlamıştır. Bunun sebebi ise sıvı kristaldeki rijit merkez çekirdek kısmının polimere sertlik kazandırmasıdır.

Diğer taraftan daha yüksek stress/strain oranına (Young modülüs) sahip olan PHBHHx/**7c** membranının çekme dayanımının PHBHHx/**8c** kompozit membranınkinden daha fazla olduğu söylenebilmektedir.

# 7
# SONUÇ VE ÖNERİLER

Hem sıvı maddelerin akışkanlık özelliği hem de katı maddelerin moleküler düzene sahip olma özelliklerini gösteren eşsiz maddeler olarak keşfedildikleri günden beri büyük bir merakla araştırılan ve özellikle son yıllarda teknolojik uygulamalarda oldukça sık kullanılan sıvı kristallerle ilgili olan bu tez çalışmasında yeni sıvı kristal bileşiklerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

İmin (-C=N) bağlantı grubu içeren sıvı kristaller son yıllarda büyük ilgi görmektedirler. Moleküle lineer bir geometri ve polarize olabilme yeteneği kazandırmak için 1,4 disübstitüe fenil halkası kullanılır. Tezin birinci kısmında sentezi gerçekleştirilen ve literatüre kazandırılan kiral zincir içeren imin ve salisilaldimin bileşiklerinin yapıları, spektroskopik yöntemlerle ($^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, FT-IR, Raman ve MS) karakterize edilmiş ve sıvı kristal özellikleri diferansiyel tarama kalorimetresi ve polarizasyon mikroskobu ile incelenmiştir.

İmin ve salisilaldimin bileşiklerinin herbirinin molekül geometrilerinden beklenildiği şekilde tabakalı düzende istiflendiği ve kiral zincirin etkisi ile bu

tabakaların SmC* mesofazı oluşturacak şekilde düzenlendiği gözlenmiştir. Her iki seride de isotropik fazın soğtulması sonucu kırık yelpaze motiflerine sahip parmak izi tekstürleri ortaya çıkmıştır. İmin **7a**-**c**'nin polarizasyon mikroskobu altında kontrollü ısıtılmaları sırasında 72-77°C civarlarında sıvı kristal faza geçtikleri ve dar bir mesofaz aralığında kiral smektik faz (SmC*) sergiledikleri gözlenmiştir. Salisilaldimin bileşikleri **8a**-**c** ise o-pozisyonunda hidroksi grubu ile farklandırıldıkları analogları Bileşik **7a**-**c** ile karşılaştırıldıklarında daha düşük sıcaklıklarda (en yüksek 55.29 °C) sıvı kristal faza geçtiği ve daha geniş bir sıcaklık aralığında (33-41 °C) SmC* mesofaz oluşturacak şekilde düzenlendikleri belirlenmiştir. Salisilaldehit'den başlanarak elde edilen Salisilaldimin **8a**-**c**'nin sahip olduğu hidroksi grubunun oluşturduğu molekül içi hidrojen bağları sonucu moleküllerin üst üste istiflenmesini kolaylaştırdığı ve moleküle termal stabilite kazandırdığı anlaşılmaktadır.

Tez kapsamında sentezlenen yeni smektogenik imin bileşiklerinin *elektro-optik* incelemeleri sonucunda, moleküllerin elektriksel alanda yönlendiği saptanmış olup, terminal pozisyonlarından birinde (*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi kiral birimi taşıyan bu bileşiklere örnek olarak seçilen Bileşik **8b**'nin moleküler kiralite gösterdiği ve ferroelektrik davranış sergilediği gözlenmiştir. Bileşik **8b**'nin 80 °C'de, uygulanan üçgen dalga alanının her yarım periyodunda tek bir keskin polarizasyon akımı piki, bir ferroelektrik "switching" davranışını gösterir. Pikin altındaki alanın integralinin alınmasıyla elde edilen kantitatif analiz sonucunda 220-100 nC $cm^{-2}$ civarında polarizasyon değerleri (PS) ortaya çıkar. 60 °C'nin altında sıcaklık kristalleşme noktasına ulaştığında mevcut pik yayılmaya başlar ve kaybolur. Yeni mesogenik iminlerde ortaya çıkan SmC* mesofazı, kiral mesofazlar arasında hızlı anahtarlama göstergelerinin ve yeni teknolojik uygulamaların geliştirilmesinde önemli bir potansiyele sahiptir.

Mesomorfik özellikleri belirlenen yeni sıvı kristal imin bileşiklerinin dielektrik özelliklerini incelenmek amacıyla her seri için birer örnek (Bileşik **7b** ve Bileşik **8b**) seçilmiştir. Bileşik **8b**'nin dielektrik dayanım değerleri 50 ℃'ye kadar, kristal yapının stabilitesinden dolayı küçük bir değişiklik göstermiştir. Sıcaklığın artışıyla Bileşik **8b**'nin SmC* mesofazına geçişi nedeniyle dielektrik kuvveti artar. Bunun

sebebi sıcaklık arttışıyla Bileşik **8b**'nin molekül dipol yapılarının oluşmasıdır, 85 ℃'den sonra bileşik isotropik faza geçmiştir.

Biyomedikal uygulamalarda önemli olan biyouyumluluk çalışmalarına polimer/sıvı kristal kompozit malzemelerde az rastlanılmasına rağmen son yıllardaki araştırmalar biyomedikal uygulamalarda bu tür kompozitlerin umut vaad edici olduklarını göstermiştir [80]. Tez kapsamında tasarlanarak sentezi gerçekleştirilen yeni sıvı kristal malzemelerin PHBHHx polimeri ile kompozit membran haline getirilerek, kompozitlerin yüzey morfolojik, mekanik ve sitotoksik özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla her seriden birer örnek olarak seçilen Bileşik **7c** ve **8c**'nin PHBHHx polimeri ile kompozit membranları hazırlanmıştr. Saf polimer filme Bileşik **7c** ve **8c** sıvı kristallerinin katılması ile polimerin pürüzsüz yapısının bozulduğu, üstüste istiflenen sıvı kristal moleküllerin gözenekli bir yapı meydana getirdiği gözlenmiştir. Bu gözenekli yapı malzemenin yüzey alanının artmasını sağlamıştır.

Polimer matrise sıvı kristalin katılması polimerin viskoelastik yapısında bozulmaya sebep olurken, diğer taraftan da polimer/sıvı kristal kompozit membranın daha yüksek çekme dayanımına sahip olmasını sağlamıştır.

Polimer/sıvı kristal kompozit membranlarının hücreye sitotoksik etki yapmadığı, aksine PHBHHx/**7c** kompozit membranında hücre canlılığını daha da arttırdığı gözlenmiştir. Bunun nedeninin kompozit membranlarda gözenekliliğin ve yüzey alanının artması ve L929 fare fibroblast hücrelerinin bu yüzeylerde daha iyi yerleşip çoğalması (proliferation) olarak görülmüştür. Bunun yanısıra PHBHHx/**8c** kompozit membranında böyle bir hücre çoğalmasının görülmemesinin nedeninin salisilaldimin bileşiklerindeki -OH gruplarının hücrelere toksik etki yaparak üremelerini engelleme olasılığı olduğu düşünülmektedir.

Uygulamalarda aranan özelliklere sahip olabilecek yeni sıvı kristal malzemelerin arayışıyla iki seri imin bileşiği tasarlanarak sentezi ve yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yeni sıvı kristallerin mesomorfik ve elektro-optik davranışı incelenmiş ve dielektrik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca yeni mesogenik

malzemelerin biyomalzeme potansiyelini araştırmak amacıyla, seçilen bileşikler PHBHHx polimeri ile kompozit membran haline getirilmiş ve bu kompozitlerin yüzey morfolojik, mekanik ve sitotoksik özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlardan yararlanılarak yeni molekül yapı tasarımlarına, sentez, elektrooptik ve dielektrik özellik araştırmaları ile biyomalzeme çalışmalarına devam edilecektir.

# Kaynakça


[1] Karanlık G., Ocak H., Bilgin Eran B., (2019). "Imine based chiral liquid crystals: Effect of varying the terminal substituent and orientation of ester linking unit", J. Mol. Liq., 275: 567-577.

[2] Hwang, J. J., Iyer, S. N., Li, L. S., Claussen, R., Harrington, D. A., Stupp, S. I., (2002). "Self-assembling biomaterials: Liquid crystal phases of cholesteryl oligo(l-lactic acid) and their interactions with cells", PNAS, 99(15): 9662–9667.

[3] Ignés-mullol, J., Schwartz, A. K. (2001). "Shear-induced molecular precession in a hexatic Langmuir monolayer", Nature, 410: 348–351.

[4] Kaneko, T., Yamaoka, K., Osada, Y., Gong, J. P. (2004). "Thermoresponsive shrinkage triggered by mesophase transition in liquid crystalline physical hydrogels", Macromolecules, 37: 5385–5388.

[5] Matsusaki, M., Thi, T. H., Kaneko, T., Akashi, M. (2005). "Enhanced effects of lithocholic acid incorporation into liquid-crystalline biopolymer poly(coumaric acid) on structural ordering and cell adhesion", Biomaterials, 26: 6263–6270.

[6] Woltman, S. J., Jay, G. D., Crawford, G. P. (2007). "Liquid crystal materials find a new order in biomedical applications", Nature Materials, 6: 929-938.

[7] Caldorera-Moore, M., Peppas, N. A. (2009). "Micro-and nanotechnologies for intelligent and responsive biomaterial-based medical systems", Adv. Drug Deliv. Rev., 61(15): 1391-1401.

[8] De las Heras Alarcón, C., Pennadam, S., Alexander, C. (2005). "Stimuli-responsive polymers for biomedical applications", Chem. Soc. Rev., 34(3): 276-285.

[9] Li, Y. C., Zhang, Y. S., Akpek, A., Shin, S. R., Khademhosseini, A. (2016). "4D bioprinting: the next-generation technology for biofabrication enabled by stimuli-responsive materials", Biofabrication, 9(1): 1-16.

[10] An, J.G., Hina, S., Yang, Y., Xue, M., Liu, Y.S. (2016). “Characterization of liquid crystals: A literature review”, Rev. Adv. Mater. Sci., 44: 398-406.

[11] Mei-Fen, S., Shau, M.D., Chang, M.Y., Chiou S.K., Chang, J.K., Cherng, J.Y. (2006). “Platelet adsorption and hemolytic properties of liquid crystal/composite polymers”. Int. J. Pharm., 327: 117-125.

[12] Karanlık, G., Alptekin, Y., Yılmaz-Canlı, N., Ocak, H., Okutan, M., (2019). “The analysis of temperature effect on frequency dependent dielectric parameters of semifluorinated liquid crystalline biphenylcaboxylic acid”, Physica B Condens. Matter, 555: 85-90.

[13] Wabata, K., Sugai, U., Seki, Y., Furue, H., Sakaguchi, K. (2013). “Applications of biomaterials to liquid crystals”, Molecules, 18(4): 4703-4717.

[14] Han, W., Tu, M., Zeng, R., Zhao, J., Zhou, C. (2012). “Preparation, characterization and cytocompatibility of polyurethane/cellulose based liquid crystal composite membranes”, Carbohydr. Polym., 90(3): 1353-1361.

[15] Ranella, A., Barberoglou, M., Bakogianni, S., Fotakis, C., & Stratakis, E. (2010). “Turning cell adhesion by controlling the roughness and wettability of 3D micro/nano silicon structures”, Acta Biomaterialia, 6: 2711–2720.

[16] Zhou, C. R., and Yi, Z. J. (1999). “Blood-compatibility of polyurethane/liquid crystal composite membranes”, Biomaterials, 20: 2093–2099.

[17] Iwabata, K., Sugai, U., Seki, Y., Furue, H. Sakaguchi, K. (2013). “Applications of Biomaterials to Liquid Crystals”, Molecules, 18(4): 4703-4717.

[18] Li, L., Tu, M., Mou, S. Zhou, C. (2001). “Preparation and blood compatibility of polysiloxane/liquid-crystal composite membranes”, Biomaterials, 22(19): 2595-2599.

[19] Chen, G.Q. and Wu, Q. (2005). “The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering Materials”, Biomaterials, 26(33): 6565-6578.

[20] Wu, S., Liu, Y., Cui, B., Tang, Y., Wang, Q., Qu, X. Chen, G., (2008). “Intravascular Biocompatibility of Poly(3- hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate, (PHBHHx) for Cardiovascular Tissue Engineering”, Chin. J. Biotechnol, 24(4): 610-616.

[21] Qu, X.H., Wu, Q., Zhang, K.Y., Chen, G.Q., (2006). “In vivo studies of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) based polymers: Biodegradation and tissue reactions”, Biomaterials, 27(19): 3540-3548.

[22] Freier, T., Kunze, C., Nischan, C., Kramer, S., Sternberg, K., Sass, M., Hopt, U.T., Schmitz, K.P., (2002). “In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate)”, Biomaterials, 23(13): 2649-2657.

[23] Mitov, M. (2014). “Liquid-Crystal Science from 1888 to 1922: Building a Revolution”, Chem.Phys.Chem, 15: 1245-1250.

[24] Gelhaar, T., Griesar, K., Reckmann, B., (2013). “125 years of Liquid Crystals-A Scientific Revolution in the Home”, Angew. Chem. Int. Ed., 52:8798-8809.

[25] Pallfy-Muhoray, P., (2007). “The Diverse world of Liquid Crystals”, Phys. Today, 60(9): 54-60.

[26] Karanlık, G., (2019). “Heteroatom içeren yeni sıvı kristal sistemler: sentez, yapısal ve mesomorfik karakterizasyon”, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[27] Wang, L., Huang, D., Lam, L., Cheng, Z., (2017). “Bowlics: history, advances and applications”, Liq. Cryst. Today, 26(4): 85-111.

[28] Ekici, Z., (2014). “Sıvı kristaller, genel özellikleri, sıvı kristallerin sentezi ve uygulama alanları”, Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman.

[29] Collings, P. J. ve Hird, M., (1997), Introduction to Liquid Crystals, Chemistry and Physics, Taylor&Francis Ltd., London.

[30] Liquid Crystal Science, The States of Matter – What are LCs?, http://www.lc-science.info/lcscience/liquid-crystals/, 03 Kasım 2020.

[31] An, J.G., Hina, S., Yang, Y., Xue, M., Liu, Y., (2016). “Characterization of LCs: a literature review”, Rev. Adv. Mater. Sci., 44:398-406.

[32] Güzeller, D., (2007). “Bükülmüş Molekül Geometrili Asimetrik Sıvı Kristallerin Sentezi ve Karakterizasyonu,” Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[33] Yaşa, Ö., (2005). “Mesogenik bakır(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[34] Chandrasekhar, S., (1992), Liquid Crystals, Cambridge University Pres., Cambiridge.

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

[36] Belloni, M., (2002). “New Cores for LCs - Design and Synthesis of Novel Mesogenic Compounds”, PhD Thesis, The University of Birmingham.

[37] Li, L., Tu, M., Mou, S., Zhou, C., (2001). “Preparation and blood compatibility of polysiloxane/liquid-crystal composite membranes”, Biomaterials, 22(19): 2595-2599.

[38] Guittard, F., Givenchy, E. T., Geribaldi, S., Cambon, A., (1999). “Highly Fluorinated thermotropic liquid crystals: An update”, Journal of Fluorine Chemistry, 100: 85-96.

[39] Ocak, H., (2010). “Yeni Sıvı Kristal Sistemlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Mesomorfik Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[40] Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K., Suresh, K. A., (1977). “Liquid crystals of disc-like molecules”, Pramana, 9(5): 471-480.

[41] Andrienko, D., (2018). “Introduction of liquid crystals”, J.Mol.Liq., 267:520-541.

[42] Classification of discotic liquid crystalline phases, http://translatorchineseenglish.blogspot.com/2010_10_01_archive.html, 16 Nisan 2012.

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

[44] Ball, J. M., Feireisl, E., Otto, F., (2015). Mathematical Thermodynamics of Complex Fluids, Springer, Italy.

[45] Hird, M., (2011). “Ferroelectricity in liquid crystals – materials, properties and applications”, Liquid Crystals, 38(11-12): 1467-1493.

[46] Baron, M., (2001). “Definitions of basic terms relating to Low-molar-mass and polymer liquid Crystals”, Pure Appl. Chem., 73(5): 845–895.

[47] Coles, H.J., Pivnenko, M., (2005). “Liquid crystal ‘blue phases’ with a wide temperature range”, Nature, 436(7053): 997-1000.

[48] Kikuchi, H. (2007). Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular Structures, Springer, Berlin.

[49] Blue Phases in Liquid Crystals, https://guava.physics.uiuc.edu/~nigel/courses/569/Essays_Fall2011/Files/murphy.pdf, 02 Aralık 2014.

[50] Textures of Liquid Crystals, http://www.personal.kent.edu/~bisenyuk/liquidcrystals/textures2.html, 26 Aralık 2020.

[51] Twist Grain Boundary Phases, http://image.sciencenet.cn/olddata/kexue.com.cn/upload/blog/file/2010/1/2010114183431852868.pdf, 07 Ağustos 2019.

[52] Bahr, C., (2001). Chirality in Liquid Crystals, Springer-Verlag, New York.

[53] Hird, M. (2011). “Ferroelectricity in liquid crystals—materials, properties and applications”, Liq. Cryst., 38: 1467-1493.

[54] Karanlık, G., (2013). “Farklı terminal uçlu kiral kalamitik mesogenler”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[55] Radini, I.A.M., (2010). “The Synthesis and Properties of Liquid Crystals with Bulky Terminal Groups for Bookshelf Geometry Ferroelectric Mixtures, Doctoral Thesis, University of Hull, Hull

[56] Li, Q. (2013). “Intelligent Stimuli-Responsive Materials: From Well-Defined Nanostructures to applications”, Wiley, Hoboken, New Jersey.

[57] What are Liquid Crystals, https://www.personal.kent.edu/~bisenyuk/liquidcrystals/intro.html, 26 Aralık 2020.

[58] Akutagawa, T., Matsunaga, Y. ve Yasuhara, K., (1994). “Mesomorphic behaviour of 1,3-phenylene bis[4-(4-alkoxyphenyliminomethyl)benzoates] and related compounds ”, Liq. Cryst., 17(5): 659-666.

[59] Walba, D. M., (2004). “Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerates”, J. Am.Chem. Soc., 24: 457 – 518.

[60] Pasinli, A., (2004). “Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler”, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 4: 25-34.

[61] Afyon Kocatepe Üniversitesi, http://blog.aku.edu.tr/evcin/yayinlar/uluslararasi-makaleler, 29 Aralık 2020.

[62] Güven, Ş. Y., (2014). “Biyouyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi”, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 2(3): 303-311.

[63] Koroner Stentler, https://hastaneeczacisi.blogspot.com/2017/03/koroner-stentler.html, 31 Ekim 2019.

[64] Yeni implante edilebilir yama kalp krizinden kurtulanlarin iyilesmesine yardimci olabilir, http://www.ntboxmag.com/2018/11/30/, 30 Kasım 2018.

[65] Kırıkların cerrahi tedavisinde minimal invazif plaklama, https://www.cankayaortopedi.com/hastalar, 25 Eylül 2020.

[66] Güven, Ş.Y., 2010, Ortopedik malzemelerin biyouyumlulukları ve mekanik özelliklerine göre seçimi, Ulusal Tasarım İmalat ve Analiz Kongresi, 11-12 Kasım, Balıkesir, 472-484

[67] Tu, M., Cha, Z.G., Zhao, J.H., Feng, B.H., Zhou, C.R., (2007). “Effects of substrate and orientational property of liquid crystals domains on the blood compatibility of polymer/liquid crystal composite membranes”, IET Nanobiotechnol., 1(6): 87-93.

[68] Ray, S. ve K, V.C., (2017). “Biomedical applications of polyhydroxyalkanoates”, Ind. J. Microbiol, 57(3): 267-1-269.

[69] Polimer Malzemeler, blog.aku.edu.tr/evcin/files/2016/10/polimerik.pdf, 09 Ağustos 2020.

[70] Chen, G.Q. ve Wu, Q., (2005). “The applications of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials”, Biomaterials, 26: 6565-6578.

[71] Li, Z., Yang, J., Loh, X.J., (2016). “Polyhydroxyalkanoates: opening doors for a sustainable future”, NPG Asia Materials, 8: 1-20.

[72] Wu, S., Liu, Y., Cui, B., Tang, Y., Wang, Q., Qu, X., Chen, G., (2008). "Intravascular Biocompatibility of poly(3hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate, PHBHHx) for Cardiovascular Tissue Engineering", Chin. J. Biotech., 24(4): 610-616.

[73] Ali, I. ve Jamil, N., (2016). "Polyhydroxyalkanoates: current applications in the medical field", Front. Biol., 11(1): 19-27.

[74] Qu, H.X., Wu, Q., Zhang, K.Y., Chen, G.Q., (2006). "In vivo studies of poly(3hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) based polymers: biodegradation and tissue reactions", Biomaterials, 27: 3540-3548.

[75] Microbial Degradation Behavior in Seawater of Polyester Blends Containing Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx)

[76] Chang, H.M., Wang, Z.H., Luo, H.N., Xu, M., Ren, X.Y., Zheng, G.X., Wu, B.J., Zhang, X.H., Lu, X.Y., Chen, F., Jing, X.H., Wang, L., (2014). "Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)-based scaffolds for tissue engineering", Braz. J. Med. Biol. Res., 47(7): 533-539.

[77] Webb, WR., Dale, T.P., Lomas, A.J., Zeng, G., Wimpenny, I., El Haj, A.J., Forsyth, N.R., Chen, G.Q., (2013). "The application of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) scaffolds for tendon repair in the rat model", Biomaterials, 34: 6683-6694.

[78] Zhao, H., (2012). "Polymer-Liquid Crystal Composites and Applications", Appl. Mech. Mater., 130-134: 879-882.

[79] Mutlu Yaniç, S., Ocak, H., Çakar, F., Bilgin-Eran, B., Güzeller, D., Cankurtaran, Ö., (2017). "Morphology and preparation of polymer dispersed liquid crystals by solvent-induced phase separation method", J. Optoelectron. Adv. Mater., 11(1-2): 77-81.

[80] Perju, E., Paslaru, E., Marin, L., (2015). "Polymer-dispersed liquid crystal composites for bio-applications: thermotropic, surface and optical properties", Liq. Cryst., 42(3): 370-382.

[81] Lin, H.Y., (2015). "Liquid crystals for biomedical applications", Top. Appl. Phys., 129: 337-353.

[82] Rajak, P., Nath, L., Bhuyan,B., (2019). “Liquid Crystals: An Approach in Drug Delivery”, Ind. J. Pharmaceut. Sci., 81(1): 11-21.

[83] Guo, C., Wang, J., Cao, F., Lee, R.J., (2010). “Lyotropic liquid crystal systems in drug delivery”, Drug Discov. Today, 15(23-24): 1032-1040.

[84] Jocelyn, P. C., Polgar, N. (1953). “Methyl-substituted αβ-unsaturated acids. Part I”, J. Chem. Soc., 132–137.

[85] Güzeller, D., Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Prehm, M., Tschierske, C. (2015)., “Development of tilt, biaxiality and polar order in bent-core liquid crystals derived from 4′ -hydroxybiphenyl-3-carboxylic acid”, J. Mater. Chem. C., 3: 4269–4282.

[86] Ceylan-Erdoğan, D., Türkoğlu, N., Ocak, H., Bilgin-Eran, B., (2020). “A novel imine based-liquid crystal/PHBHHx composite: synthesis and characterization”, Chemistry Select, 5: 4235-4238.

[87] Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Tschierske, C., Baumeister, U., Pelzl, G., (2009). “Effect of fluorocarbon chains on the mesomorphic properties of chiral imines and their complexes with copper(II)”, J. Mater. Chem., 19: 6995-7001.

[88] Yelamaggad, C.V., Hiremath, U. S., Nagamani, A. S., Shankar Rao, D.S., Prasad, S. K. (2001). “A switchable salicylaldimine-based achiral bent-shaped mesogen: synthesis and characterization”, J. Mater. Chem. C., 11: 1818–1822.

[89] Güzeller, D., (2007). “Metalomesogenlerde floroalkil zincirlerinin mesomorfik özelliklere etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[90] Kahveci, Ç., (2011). “Termotropik sıvı kristal sistemlerin dizaynı sentezi ve mesofaz geçişlerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[91] Okutan, M., (2010). “Fulleren ve azo boya katkılı nematik sıvı kristal sistemlerde dielektrik ve optik spektroskopi yöntemleri ile moleküler durulma zamanlarının ve kırılma indisi Değişimlerinin incelenmesi”,

Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimler Enstitüsü, Gebze.

[92] Korkmaz, B., Gursel, Y. H., Canli, N. Y., Özdemir, Z. G., Okutan, M., Senkal, B. F. (2017). Synthesis of chalcone- containing methacrylate- based hydrogen bonded side chain liquid crystalline polymer and its dielectric properties. Polymers for Advanced Technologies, 28(11), 1351-1356.

[93] Jonscher, A. K., AK, J. (1980). The universal dielectric response: A review of data and their new interpretation.

[94] Tiwari, J. P., Shahi, K. (2005). Ion dynamics in mechanochemically synthesized amorphous fast ionic conductor $Ag_2S$–$Sb_2S_3$. Solid State Ionics, 176(13-14), 1271-1280.

[95] Ke, S., Huang, H., Yu, S., Zhou, L. (2010). Crossover from a nearly constant loss to a superlinear power-law behavior in Mn-doped Bi (Mg 1/2 Ti 1/2) O 3–PbTiO 3 ferroelectrics. Journal of applied physics, 107(8), 084112.

[96] Cramer, C., & Buscher, M. (1998). Complete conductivity spectra of fast ion conducting silver iodide/silver selenate glasses. Solid State Ionics, 105(1-4), 109-120.

[97] Elliott, S. R. (1994). Frequency-dependent conductivity in ionically and electronically conducting amorphous solids. Solid State Ionics, 70, 27-40.

[98] Lunkenheimer, P., Götzfried, T., Fichtl, R., Weber, S., Rudolf, T., Loidl, A., Ebbinghaus, S. G. (2006). Apparent giant dielectric constants, dielectric relaxation, and ac-conductivity of hexagonal perovskites La1. 2Sr2. 7BO7. 33 (B= Ru, Ir). Journal of Solid State Chemistry, 179(12), 3965-3973.

# Tezden Üretilmiş Yayınlar

**Makale**

1. Ceylan-Erdoğan, D., Türkoğlu, N., Ocak, H., Bilgin-Eran, B., (2020). “A novel imine based-liquid crystal/PHBHHx composite: synthesis and characterization”, Chemistry Select, 5: 4235-4238.