T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİNEER BİFENİL ÜNİTELİ BÜKÜLMÜŞ MOLEKÜL GEOMETRİSİNE SAHİP SIVI KRİSTALLER

Merve GÜNDOĞDU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN

Eş Danışman

Prof. Dr. Hale OCAK

Ocak, 2021

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİNEER BİFENİL ÜNİTELİ BÜKÜLMÜŞ MOLEKÜL GEOMETRİSİNE SAHİP SIVI KRİSTALLER

Merve GÜNDOĞDU tarafından hazırlanan tez çalışması 22.01.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

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

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN,

Danışman Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Metin TÜLÜ, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Yeşim HEPUZER-GÜRSEL, Üye

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Lineer Bifenil Üniteli Bükülmüş Molekül Geometrisine Sahip Sıvı Kristaller 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.

Merve GÜNDOĞDU

İmza

TEŞEKKÜR

Bilimi, bilimsel çalışmayı ve araştırmayı sevdiren, her zaman daha iyiye odaklanmama ve sonuca ulaşmama yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, güler yüzünü ve desteğini her zaman hissettiğim değerli hocam Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans tez sürecimde her daim bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, yaşanılan olumsuzluklarda bana destek olan, her zaman daha iyiye ulaşmama yardımcı olan değerli eş danışmanım Prof. Dr. Hale OCAK'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübeeerini benimle paylaşan, görüş açımı arttıran değerli hocam Doç. Dr. Huriye AKDAŞ KILIÇ'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisans bitirme çalışmamdan bu yana aynı yolda ilerlediğimiz, aynı hisleri paylaştığımız ve her zaman yanımda olan sevgili Büşra YILDIZ'a, aynı laboratuvarı paylaştığımız, her zaman yardımlarıyla ve görüşleriyle yanımda olan arkadaşlarım Aykun ÖZKONSTANYAN'a, Deniz VARDAR'a, Yağmur BİNGÖL'e ve Umut BORA'ya teşekkür ederim.

Tez sürecimde her zaman bana moral veren, motivasyonumu her daim var tutmamı sağlayan, varlıklarıyla bana destek olan sevgili arkadaşlarım Gamze SULTAN'a, Gözde ÖZER'e ve Pelin Gül ÇINAR'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezimi "2210-A Genel Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı" kapsamında aldığım burs ile destekleyen TÜBİTAK-BİDEB'e (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu-Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı) teşekkür ederim.

Hayatım boyunca aldığım tüm kararlarda yanımda olan, beni her zaman destekleyen, üniversite başlangıç yıllarımdan itibaren benimle birlikte yaşadığımız özleme dayanan, canımdan çok sevdiğim aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Merve GÜNDOĞDU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vi

KISALTMA LİSTESİ vii

ŞEKİL LİSTESİ viii

TABLO LİSTESİ xii

ÖZET xiii

ABSTRACT xv

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 2

1.3 Hipotez 3

2 SIVI KRİSTALLER 5

2.1 Tarihçesi ve Gelişimi 5

2.2 Genel Bilgi 10

2.3 Sıvı Kristal Fazları 11

2.3.1 Termotropik Sıvı Kristaller 13

2.3.2 Liyotropik Sıvı Kristaller 19

2.4 Kiral Sıvı Kristaller 20

2.5 Muz Şekilli Sıvı Kristaller ve Fazları 25

3 MUZ ŞEKİLLİ SIVI KRİSTALLER 33

3.1 Muz Şekilli Sıvı Kristallerde Yapı-Mesogenite İlişkisi 33

3.1.1 Merkezi Ünite 33

3.1.2 Bağlayıcı Gruplar 38

3.1.3 Uç Zincirler 41

3.1.4 Yanal Sübstitüentler 47

4 MATERYAL 50

4.1 Deneysel Çalışmaların Aşamalarında Kullanılan Kimyasal Maddeler 50

4.2 Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler 54

4.2.1 Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR) 54

4.2.2 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) 54

4.2.3 Polarizasyon Mikroskobu (PM) 54

4.2.4 Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) 54

5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 55

5.1 Sentez ve Karakterizasyon 55

5.1.1 Karboksilik Asit Türevi Lineer Yan Ünitelerin Sentezi ve Karakterizasyonu 55
5.1.2 Merkezi Çekirdek Ünitesinin Sentezi ve Karakterizasyonu 81
5.1.3 Dallanmış Uç Zincir İçeren Kalamitik Ünitelerin Sentezi ve Karakterizasyonu 87
5.1.4 Siyanoresorsinol Esaslı Üç Halkalı Esterlerin Sentezi ve Karakterizasyonu 99
5.1.5 4-Siyanoresorsinol Esaslı Simetrik Olmayan Muz Şekilli Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu 121
5.2 Mesomorfik Özellikler 140
5.2.1 Etil 4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilat'ın (9) Optik ve Termal İncelemeleri 140
5.2.2 4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilik asitin (10) Mesomorfik Özellikleri 142
5.2.3 Muz Şekilli Bileşiklerin (14a-d) Mesomorfik Özellikleri 144
6 SONUÇLAR VE TARTIŞMA 149
6.1 Sentez ve Karakterizasyon 149
6.1.1 Kalamitik Molekül Geometrili Bileşiklerin Sentezi 149
6.1.2 Merkezi Çekirdek Ünitesinin Sentezi 152
6.1.3 2-Siyano-5-benziloksifenil 4-(4-n-alkoksibenzoiloksi)benzoat Bileşiklerinin Sentezi 152
6.1.4 Muz Şekilli Moleküllerin Sentezi 153
6.2 Mesomorfik Özellikler 158
7 SONUÇ VE ÖNERİLER 161
KAYNAKÇA 163
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 168

SİMGE LİSTESİ

M	Bilinmeyen faz
d	Dublet
dd	Dubletin dubleti
ΔH	Entalpi
Iso	İsotropik
J	Jiromanyetik sayı
δ	Kimyasal kayma değeri
N*	Kiral nematik (kolesterik) faz
Sm*	Kiral smektik faz
SmC*	Kiral smektik C fazı
Col	Kolumnar faz
Col_h	Kolumnar Hekzagonal faz
Col_{ob}	Kolumnar Oblik faz
Col_r	Kolumnar Rektangular faz
K	Kristal
q	Kuartet
m	Multiplet
N	Nematik faz
N_D	Nematik diskotik faz
N_{Col}	Nematik kolumnar faz
s	Singlet
Sm	Smektik faz
SmA	Smektik A fazı
SmB	Smektik B fazı
SmC	Smektik C fazı
t	Triplet
n	Yönlendirici vektör

KISALTMA LİSTESİ

APT	Attached Proton Test
Ar	Aromatik
ATR	Attenuated Total Reflection
BnO	Benziloksi
BP	Blue Phase
^{13}C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
C_2H_5OH	Etanol
CH_2Cl_2	Diklorometan
$CHCl_3$	Kloroform
$CDCl_3$	Dötero Kloroform
$(CH_3CO)_2O$	Asetik anhidrit
$(COCl)_2$	Okzalil klorür
$CaCl_2$	Kalsiyum klorür
DCC	N,N'-Disiklohekzilkarbodiimid
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
DMSO-d_6	Dimetilsülfoksit
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EA	Etil asetat
FT-IR	Fourier-transform infrared spectroscopy
^{1}H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
H_2O	Su
HCl	Hidroklorik asit
H_2SO_4	Sülfürik asit
KOH	Potasyum hidroksit
K_2CO_3	Potasyum karbonat
LCD	Liquid Crystal Display
MeOH	Metanol
NaOH	Sodyum hidroksit
$NaClO_2$	Sodyum klorit
$NaH_2PO_4.H_2O$	Sodyum dihidrojen fosfat mono hidrat
N	Normalite
$NH_2OH.HCl$	Hidroksilamin hidroklorür
Na_2CO_3	Sodyum karbonat
$NaHCO_3$	Sodyum bikarbonat
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
Ph	Fenil
Pd/C	Palladyum/Karbon
PM	Polarizasyon Mikroskobu
R-Br	Alkil bromür
t-BuOH	Tersiyer-bütanol
TLC	Thin Layer Chromatography
THF	Tetrahidrofuran
TMS	Tetrametilsilan
TGB	Twist-Grain Boundary

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Miyelin formları (Lehmann'ın çizimi). 5
Şekil 2.2 Friedrich Richard Kornelius Reinitzer. 6
Şekil 2.3 a) Kolesteril benzoat b) Kolesteril asetat bileşiğinin yapısı. 7
Şekil 2.4 Reinitzer'in makalesi. 7
Şekil 5.5 Reinitzer'in Lehmann'a yazdığı mektup. 8
Şekil 2.6 a) Otto Lehmann b) Otto Lehmann'ın Mikroskopu 9
Şekil 2.7 Sıvı kristal faz geçişleri. 11
Şekil 2.8 Sıvı kristallerin sınıflandırılması. 12
Şekil 2.9 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı. 13
Şekil 2.10 a) Nematik mesofazın şematik gösterimi b) Nematik fazın "Schlieren" tekstür örneği 15
Şekil 2.11 Smektik mesofazların şematik gösterimi ve tekstür görüntüleri 16
Şekil 2.12 Kristal smektik fazlar için şematik düzlem ve görünümleri 17
Şekil 2.13 Chandrasekhar tarafından sentezlenen ilk diskotik sıvı kristal bileşiğin yapısı 17
Şekil 2.14 Diskotik sıvı kristal yapıları için genel şablon 18
Şekil 2.15 Diskotik mesofazların şematik gösterimi 19
Şekil 2.16 Tipik liyotropik sıvı kristal yapıları 19
Şekil 2.17 a) Kiral nematik (Kolesterik) fazda heliksel adım uzunluğu b) Kiral nematik (kolesterik) fazın tekstür örneği 21
Şekil 2.18 a) BPI ve BPII fazlarının yapıları b) Kübik Blue faza ait tekstür görüntüsü 22
Şekil 2.19 a) TGBA* fazının yapısı b) TGBA* fazına ait tekstür görüntüsü 24
Şekil 2.20 a) TGBC1* b) TGBC2* c) TGBC3* fazlarının yapısı d) TGBC* fazına ait tekstür görüntüsü 24
Şekil 2.21 Muz şekilli sıvı kristallerin genel yapısı 25
Şekil 2.22 Muz şekilli bileşiklerin molekül yapılarının gösterilmesi 26
Şekil 2.23 a) B_1 fazının gözlendiği ilk bileşik b) B_1 mesofazına ait mozaik tekstür görüntüsü 27
Şekil 2.24 B_2 mesofazı için 4 farklı polar yapı örneği 28
Şekil 2.25 a) B_2 fazının gözlendiği ilk bileşik b) B_2 mesofazına ait fokal konik tekstür görüntüsü 29
Şekil 2.26 B_3 mesofazına ait fan benzeri tekstür görüntüsü 29
Şekil 2.27 B_4 mesofazına ait mavi tekstür görüntüsü 30
Şekil 2.28 a) B_5 fazının gözlendiği ilk bileşik b) B_5 mesofazına ait tekstür görüntüsü 30
Şekil 2.29 B_6 mesofazına ait "fan-shaped" tekstür görüntüsü 31
Şekil 2.30 a) B_7 mesofazının gözlendiği ilk bileşik b) B_7 mesofazına ait tekstür görüntüsü 31
Şekil 2.31 a) B_8 mesofazının gözlendiği ilk bileşik b) Bileşik III 'ün 181°C ve 175°C 'deki B_8 mesofazına ait tekstürler 32
Şekil 3.1 En çok kullanılan bağlayıcı gruplar 38

Şekil 5.1 4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoik asit bileşiği 4a-d'nin sentez şeması. 55
Şekil 5.2 Bileşik 1a'nın ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 59
Şekil 5.3 Bileşik 1b'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 59
Şekil 5.4 Bileşik 1c'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 60
Şekil 5.5 Bileşik 1d'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 60
Şekil 5.6 Bileşik 2a'nın ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) spektrumu. 64
Şekil 5.7 Bileşik 2b'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 64
Şekil 5.8 Bileşik 2c'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 65
Şekil 5.9 Bileşik 2d'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 65
Şekil 5.10 Bileşik 3a'nın ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 70
Şekil 5.11 Bileşik 3a'nın ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 70
Şekil 5.12 Bileşik 3b'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 71
Şekil 5.13 Bileşik 3b'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 71
Şekil 5.14 Bileşik 3c**'**nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 72
Şekil 5.15 Bileşik 3c'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 72
Şekil 5.16 Bileşik 3d'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 73
Şekil 5.17 Bileşik 3d'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 73
Şekil 5.18 Bileşik 4a'nın ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) spektrumu. 77
Şekil 5.19 Bileşik 4a'nın ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) spektrumu. 77
Şekil 5.20 Bileşik 4b'nin ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) spektrumu. 78
Şekil 5.21 Bileşik 4b'nin ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) spektrumu. 78
Şekil 5.22 Bileşik 4c'nin ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) spektrumu. 79
Şekil 5.23 Bileşik 4c'nin ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) spektrumu. 79
Şekil 5.24 Bileşik 4d'nin ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) spektrumu. 80
Şekil 5.25 Bileşik 4d'nin ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) spektrumu. 80
Şekil 5.26 Merkezi çekirdek ünitesinin (7) sentez şeması. 81
Şekil 5.27 Bileşik 7'nin ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) spektrumu. 86
Şekil 5.28 Bileşik 7'nin ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) spektrumu. 86
Şekil 5.29 Rasemik uçlu bifenil esaslı kalamitik ünitenin (11) sentez şeması. 87
Şekil 5.30 Bileşik 8'in ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 89
Şekil 5.31 Bileşik 9'un ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 92
Şekil 5.32 Bileşik 9'un ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 92
Şekil 5.33 Bileşik 10'un ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) spektrumu. 95
Şekil 5.34 Bileşik 10'un ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) *s*pektrumu. 96
Şekil 5.35 Bileşik 10'un FT-IR (ATR) spektrumu. 96
Şekil 5.36 Bileşik 11'in ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 98
Şekil 5.37 Siyanoresorsinol esaslı üç halkalı esterlerin (**13a-d**) sentez şeması.....99
Şekil 5.38 Bileşik 12a'nın ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 104
Şekil 5.39 Bileşik 12a'nın ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 104
Şekil 5.40 Bileşik 12b'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 105
Şekil 5.41 Bileşik 12b'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 105
Şekil 5.42 Bileşik 12c'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 106
Şekil 5.43 Bileşik 12c'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 106

Şekil 5.44 Bileşik 12d'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 107
Şekil 5.45 Bileşik 12d'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 107
Şekil 5.46 Bileşik 13a'nın ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 113
Şekil 5.47 Bileşik 13a'nın ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) *s*pektrumu..... 114
Şekil 5.48 Bileşik 13a'nın FT-IR (ATR) spektrumu. 114
Şekil 5.49 Bileşik 13b'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 115
Şekil 5.50 Bileşik 13b'nin ^{13}C-NMR (APT) ($CDCl_3$) spektrumu. 116
Şekil 5.51 Bileşik 13b'nin FT-IR (ATR) spektrumu. 116
Şekil 5.52 Bileşik 13c'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu..... 117
Şekil 5.53 Bileşik 13c'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 118
Şekil 5.54 Bileşik 13c'nin FT-IR (ATR) spektrumu. 118
Şekil 5.55 Bileşik 13d'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 119
Şekil 5.56 Bileşik 13d'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 120
Şekil 5.57 Bileşik 13d'nin FT-IR (ATR) spektrumu. 120
Şekil 5.58 4-Siyanoresorsinol esaslı simetrik olmayan muz şekilli moleküllerin (14a-d) sentez şeması. 121
Şekil 5.59 Bileşik 14a'nın ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 125
Şekil 5.60 Bileşik 14a'nın ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu..... 126
Şekil 5.61 Bileşik 14a'nın FT-IR (ATR) spektrumu. 127
Şekil 5.62 Bileşik 14b'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 129
Şekil 5.63 Bileşik 14b'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu..... 130
Şekil 5.64 Bileşik 14b'nin FT-IR (ATR) spektrumu. 131
Şekil 5.65 Bileşik 14c'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu..... 133
Şekil 5.66 Bileşik 14c'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 134
Şekil 5.67 Bileşik 14c'nin FT-IR (ATR) spektrumu. 135
Şekil 5.68 Bileşik 14d'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 137
Şekil 5.69 Bileşik 14d'nin ^{13}C-NMR (APT) ($CDCl_3$) spektrumu. 138
Şekil 5.70 Bileşik 14d'nin FT-IR (ATR) spektrumu. 139
Şekil 5.71 Bileşik 9'un 2. ısıtma ve 2. soğutma DSC termogramı. 141
Şekil 5.72 Bileşik 9'un soğutma sırasında 46°C ve 40°C'de gözlenen tekstürleri 141
Şekil 5.73 Bileşik 10'un 2. ısıtma ve 2. soğutma DSC termogramı. 143
Şekil 5.74 Bileşik 10'un soğutma sırasında 184°C ve 141°C'de gözlenen mesofaz tekstürleri. 143
Şekil 5.75 Bileşik 14a'nın 1. ısıtma ve 1. soğutma DSC termogramı. 145
Şekil 5.76 Bileşik 14a'nın soğutma sırasında 89°C'de gözlenen kristal tekstürü 145
Şekil 5.77 Bileşik 14b'nin 1. ısıtma ve 1. soğutma DSC termogramı. 146
Şekil 5.78 Bileşik 14b'nin soğuma sırasında gözlenen 73°C'de M mesofazı tekstürü ve 44°C-30°C'deki kristal tekstürleri. 146
Şekil 5.79 Bileşik 14c'nin 1. ısıtma ve 1. soğutma DSC termogramı. 147
Şekil 5.80 Bileşik 14c'nin soğuma sırasında gözlenen 62°C'de M mesofazı, 41°C'de N mesofazı ve 31°C'deki kristal tekstürleri..... 147
Şekil 5.81 Bileşik 14d'nin 1. ısıtma ve 1. soğutma DSC termogramı..... 148

Şekil 5.82 Bileşik 14d'nin soğuma sırasında gözlenen 65°C'de M mesofazı, 47°C'de N mesofazı ve 31°C'deki kristal tekstürleri..... 148
Şekil 6.1 4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoik asit 4a-d'nin sentez şeması. ... 150
Şekil 6.2 2-Etilhekziloksi zinciri içeren bifenil esaslı kalamitik ünitenin (11) sentez şeması. 151
Şekil 6.3 Merkezi çekirdek ünitesinin (7) sentez şeması..... 152
Şekil 6.4 Siyanoresorsinol esaslı benzoat bileşiklerinin (13a-d) sentez şeması 153
Şekil 6.5 Yeni muz şekilli bileşiklerin (14a-d) sentez şeması 154
Şekil 6.6 Bileşik 9 ve Bileşik 10'un mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı 158
Şekil 6.7 Bileşik 14a-d'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı 159
Şekil 6.8 Bileşik 14a-d'nin 1. soğutma DSC termogramlarının karşılaştırılması 160

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Muz şekilli sıvı kristallerin mesofazlarına ait özellikler 27
Tablo 3.1 Merkezi ünitenin (MÜ) yapısındaki değişimin mesomorfik özelliklerdeki etkisi 35
Tablo 3.2 Merkezi ünitenin (MÜ) yapısındaki değişimin mesomorfik özelliklerdeki etkisi 36
Tablo 3.3 Merkezi çekirdekte sübstitüent varlığının ve sübstitüentin konumunun mesomorfik özelliklerdeki etkisi 37
Tablo 3.4 Merkezi çekirdekte X_2 pozisyonunda $-CH_3$ ve $-NO_2$ sübstitüentlerinin mesomorfik özelliklerdeki etkisi 38
Tablo 3.5 Bağlayıcı grupların mesofaz üzerindeki etkisi 40
Tablo 3.6 Bağlayıcı grupların mesofaz üzerindeki etkisi 41
Tablo 3.7 Simetrik muz şekilli moleküllerde zincir uzunluğunun artmasının mesofaza etkisi 43
Tablo 3.8 Simetrik olmayan muz şekilli moleküllerde zincir uzunluğunun artmasının mesofaza etkisi 44
Tablo 3.9 Uç zincirlerdeki kiralitenin mesofaza etkisi. 45
Tablo 3.10 Uç zincirde dallanmanın etkisi. 46
Tablo 3.11 Uç zincir ve bağlantı gruplarının değiştirilmesinin etkisi 47
Tablo 3.12 Yanal sübstitüentlerin boyutları 48
Tablo 3.13 Flor atomunun yanal sübstitüsyon etkisi. 49
Tablo 4.1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları 50
Tablo 5.1 Bileşik 9'un ısıtma ve soğutma sırasındaki geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ/mol) değerleri 140
Tablo 5.2 Bileşik 10^b'un ısıtma ve soğutma sırasındaki geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ/mol) değerleri 142
Tablo 5.3 Muz şekilli bileşikler 14a-d'nin ısıtma ve soğutma sırasındaki geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ/mol) değerleri 144
Tablo 6.1 Bileşik 14a-d'nin $CDCl_3$'de alınan ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. 155
Tablo 6.2 Bileşik 14a-d'nin $CDCl_3$'de alınan ^{13}C-NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. 156
Tablo 6.3 Bileşik 13a-d'nin FT-IR spektrumlarında yapı için önemli fonksiyonel grupların gerilme değerleri. 157
Tablo 6.4 Bileşik 14a-d'nin FT-IR spektrumlarında yapı için önemli fonksiyonel grupların gerilme değerleri. 157

ÖZET

Lineer Bifenil Üniteli Bükülmüş Molekül Geometrisine Sahip Sıvı Kristaller

Merve GÜNDOĞDU

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN

Eş-Danışman: Prof. Dr. Hale OCAK

Sıvı kristaller, moleküler, supramoleküler ve makroskopik seviyelerde hem düzene, hem de hareketliliğe sahip olan malzemelerdir. Kendi kendine organize olabilme davranışları, uzun sıralı düzenleri, akışkanlıkları ve dikkat çekici elektro-optik özellikleriyle elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, sıvı kristallerin alışılmamış özellikleri, bu malzemeleri kontrollü ilaç salınım sistemleri, protein bağlama, fosfolipit etiketleme ve biyomedikal uygulamalarda kullanımları için çekici hale getirir.

Son yıllarda, çevrilme davranışına sahip ve geleneksel çubuksu moleküllerin sergilediği sıvı kristal fazlarından farklı mesofazlar gösteren muz şekilli moleküllerin sentezi ön plana çıkmıştır. Bu moleküllerin sahip olduğu mesofazlar, elektro-optik özellikler nedeniyle ilgi çekicidir. Bükülmüş şekillerinden dolayı muz şekilli sıvı kristal moleküller moleküler, tabaka düzlemi iinde ve molekln uzun eksenine dik bir dipol momente sahiptir. Genel olarak, muz şekilli bir molekül, bükülmüş merkezi çekirdek, bağlayıcı grup, uç zincir ve yanal sübstitüentlerden oluşur. Her birim mesomorfizm üzerinde etkili rol oynar.

Merkezi çekirdeğe bağlı sübstitüentlerin polaritesi ve büyüklüğü, simetrik olmayan yapı, uç zincirlerin türü ve uzunluğu gibi yapısal varyasyonlar, mesogenik özelliklerde önemli değişikliklere yol açar.

Bu çalışmada; 4-Siyanoresorsinol merkezi çekirdek, 2-(Etil)hekziloksi dallanmış uç zincirle sonlandırılmış bifenil esaslı çubuksu ünite ve alkoksi uç zincir taşıyan benzoat esaslı üniteden oluşan yeni simetrik olmayan muz şekilli moleküllerin dizaynı, sentezi, karakterizasyonu ve mesomorfik incelemesi gerçekleştirilmiştir. Moleküllerin alkoksi zinciri, zincir uzunluğunun mesogenik özellikler üzerindeki etkilerini araştırmak için sistematik olarak değiştirilmiştir. Yeni sentezlenen muz şekilli moleküllerin yapıları spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR) karakterize edilmiş, mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Sıvı Kristaller, Muz Şekilli Moleküller, 2-(Etil)hekziloksi dallanmış zincir, bifenil esaslı çubuksu ünite.

ABSTRACT

Bent-Core Molecular Shaped Liquid Crystals with Linear Biphenyl Unit

Merve GÜNDOĞDU

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Advisor: Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN

Co-advisor: Prof. Dr. Hale OCAK

Liquid crystals are materials that have both order and mobility at the molecular, supramolecular and macroscopic levels. They are widely used in electronic devices by their self-assemble behaviour, long-range order, fluidity and remarkable electro-optical properties. In addition, the extraordinary properties of liquid crystals make these materials an attractive to use in controlled drug delivery systems, protein binding, phospholipid labelling and biomedical applications.

In recent years, the synthesis of banana-shaped molecules, which have switching behaviour and exhibit different mesophases than those of exhibited by traditional rod-like molecules, has come to the fore. The mesophases of these type of molecules are attractive due to their electro-optical properties. Because of their bent-core shape, banana-shaped liquid crystal molecules have a dipole moment in the molecular layer plane and perpendicular to the long axis of the molecule. Generally, a banana-shaped molecule consists of a bent central core, linking group, terminal chain and lateral substituents. Each unit give rise to

drastic changes on the mesomorphism. The structural variations such as the polarity and size of substitutents attached to the central core, the non-symmetric structure, the type and length of terminal chains give rise to significant changes on mesogenic properties.

In this study, the design, synthesis, characterization and mesomorphic investigation of new non-symmetric banana-shaped molecules which are composed of a 4-Cyanoresorcinol central core, biphenyl based rod-like unit terminated with a 2-(Ethyl)hexyloxy branched chain and a benzoate based rod-like unit with alkoxy side chain have been carried out. The alkoxy chain of molecules have been changed systematically to investigate the effects of chain length on mesogenic properties. The structures of new banana-shaped molecules were characterized by spectroscopic methods (FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR), and their mesomorphic properties were investigated by polarization microscopy (PM) and differential scanning calorimetry (DSC).

Keywords: Liquid Crystals, Banana Shaped Molecules, 2-(Ethyl)hexyloxy branched chain, biphenyl based rod-like unit.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Maddenin uzun yıllardır bilinen katı, sıvı, gaz halinden farklı olarak katı gibi düzenli ve sıvı gibi akışkan özellik gösteren, keşfi 1880'li yıllara dayanan bir ara fazı daha mevcuttur. Bu ara faz, sıvı kristal olarak adlandırılır ve Yunanca "ara" anlamındaki "meso" kelimesinden türetilmiş olan "mesofaz" olarak isimlendirilir [1,2].

Sıvı kristaller "termotropik" ve "liyotropik" olarak iki şekilde gruplandırılırlar. Bu sınıflandırma mesofaz oluşturma şekillerinden yola çıkılarak yapılmıştır [3]. Termotropik sıvı kristaller ise moleküler geometrilerine göre kalamitik, diskotik ve muz şekilli olmak üzere üç grupta incelenirler [2].

Sıvı kristaller, moleküler, supramoleküler ve makroskopik seviyelerde hem düzene hem de hareketliliğe sahip olan malzemelerdir [3]. Kendi kendine organize olabilen yapısı, uzun menzilli düzen, gösterdiği akışkanlık ve dikkat çeken optik-elektriksel özellikleriyle elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [4,5]. Elektronik cihazlardan farklı olarak kontrollü ilaç verme, protein bağlama, fosfolipit etiketleme ve biyomedikal uygulamalarda da kullanılırlar [3].

Muz şekilli sıvı kristaller ilk sentezlendiğinde kararlı bir mesofaz göstermediği için kötü moleküller olarak adlandırılmalarına rağmen, zaman içinde bu bileşiklerde ferroelektrik davranışın keşfedilmesiyle ilgi odağı olmuşlardır [6].

Muz şekilli moleküller de diğer sıvı kristaller gibi dört ana parçadan oluşur (merkezi çekirdek, bağlayıcı gruplar, uç zincirler, yanal sübstitüentler). Her birim mesofaz çeşitliliğinde ve kararlılığında etkin rol oynar. 1,3-Fenilen merkezi çekirdeğinin 4 konumuna siyano grubu sübstitüsyonu ile kalamitik smektik mesofazlar ve klasik muz şekilli mesofazlar ilk defa birlikte gözlenmiştir. Bu grup aynı zamanda mesofaz kararlılığı sağlar. Yapının bütününde artan halka sayısı

ile mesofazın geçiş sıcaklıkları yükselir. Bağlayıcı gruplar, muz şekilli moleküllerde diğer molekül geometrilerindeki yapıları göre daha güçlü etki gösterirler. Genel olarak alkil ve alkoksi zincirleri uç zincir olarak kullanılır [7]. Kullanılan düz alkil-alkoksi zincirleri yerine aynı uzunlukta dallanmış bir yapı kullanıldığında geçiş sıcaklıklarında azalma gözlenir [8]. Yapıda 1,3-fenil birimleri yerine kullanılan bifenil üniteleri de katmanlı yapıların oluşmasına neden olur [9]. Moleküler yapıdaki asimetri erime ve berraklaşma noktası sıcaklıklarının düşmesini sağlar [10].

Merkezi çekirdek olarak 4-siyanoresorsinol ve farklı kalamitik ünitelerle oluşturulan simetrik olmayan muz şekilli bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu tez kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yeni bileşiklerin mesomorfik özellikleri optik ve termal yöntemlerle incelenerek, yapı-mesogenite ilişkisi araştırılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Sıvı kristallerde molekül yapısının yönelimsel ve konumsal düzenlenmeyi önemli derecede etkilediği bilindiğinden, merkezi çekirdek, çubuksu sert çekirdek ünitesinde veya uç zincirlerde yapılan küçük değişikliklerin farklı mesofazların oluşmasına sebep olabileceği ve uygulama açısından avantaj sağlayacak yeni malzemelerin ortaya çıkması beklenmektedir.

Yapılan literatür araştırması ve grubumuzun daha önceki çalışmalarından edinilen deneyimlerden yola çıkılarak, güçlü elektronegatifliği ve polaritesi nedeniyle ilginç mesofaz özelliklerine neden olan merkezi 4-siyanoresorsinol üniteye sahip muz şekilli moleküllerin tasarımı, sentezi, karakterizasyonu ve yapı-mesofaz özelliklerinin incelenmesini amaçlanmıştır.

Tezin amacı doğrultusunda sıvı kristal özellik gösterebilecek yeni simetrik olmayan muz şekilli moleküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla;

1) Alkoksi uç zincirine sahip benzoiloksibenzoik asit türevi çubuksu yan kanatların sentezi (**4a-d**),
2) 4-Siyanoresorsinol (**7**) merkezi çekirdeğinin sentezi,
3) Dallanmış uç zincire sahip bifenilkarboksilik asit türevi yan ünitenin sentezi (**11**),

4) 2-Siyano-5-benziloksifenil 4-(4-n-alkoksibenzoiloksi)benzoat (**13a-d**) bileşiklerinin sentezi,
5) Bükülmüş molekül geometrili bileşiklerin (**14a-d**) sentezi gerçekleştirilmiştir.

Hedeflenen molekülleri elde edebilmek amacıyla, kalamitik yan ünite Bileşik **4a-d** ile 4-Siyanoresorsinol (**7**) "Steiglich esterleşmesi" sonucu oluşan "hockey-stick" moleküllerin "deprotection" reaksiyonu sonucu Bileşik **13a-d** sentezlenmiştir. Bükülmüş molekül yapısına, Bileşik **11** ve Bileşik **13a-d**'nin ılımlı şartlarda "Steiglich esterleşmesi" sonunda Bileşik **14a-d**'nin eldesiyle ulaşılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen yeni moleküllerin yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR yöntemleriyle aydınlatılmış, sıvı kristal özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak belirlenmiştir.

1.3 Hipotez

Uzun eksenleri boyunca belirli bir sertliğe sahip olan çubuksu sıvı kristal moleküllerinde bu yapısal sertlik, birbirlerine direkt olarak veya bağlayıcı gruplarla bağlanan çeşitli halka yapılarıyla oluşturulur. Molekülün uç pozisyonunda bulunan zincirler ise akışkanlığa neden olur. Muz şekilli sıvı kristaller ise çubuksu ünitelerin bir merkezi çekirdek yardımıyla bağlanmasıyla ortaya çıkar. Bu moleküllerde bükülmüş çekirdeğin boyutu ve molekülün eğim açısı polar düzenli mesofazların oluşumu için önemlidir. Ayrıca, uç grup olarak kullanılan uzun alkoksi zincirleri, sert yapıya kazandırdığı esneklik sayesinde erime noktasını düşürme eğilimindedir ve sıvı kristal faz oluşumuna olanak sağlamaktadır.

Yapılan detaylı literatür araştırmalarının sonucu olarak, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen bükülmüş molekül geometrili bileşiklerde;

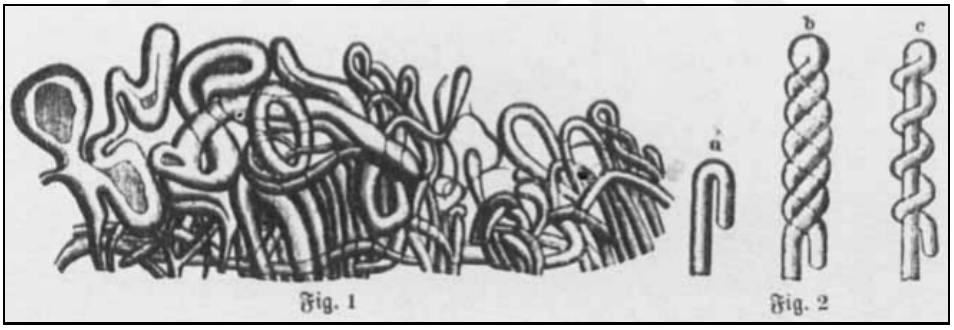
1. 4-Siyanoresorsinol merkezi çekirdeğinin moleküler istiflenmeye katkı sağlayarak mesofaz kararlılığına sebep olabileceği,
2. Muz şekilli molekülde bifenilkarboksilik asit türevi lineer ünitenin moleküler düzenlenmeye katkı sağlayabileceği,

3. Dallanmış uç zincirin faz geçiş sıcaklıklarında düşüşe neden olabileceği,
4. Muz şekilli bileşiklerde çeşitlendirilen uç zincir uzunluklarının mesomorfik özellikler üzerinde değişime sebep olabileceği,
5. Farklı çubuksu yan ünite kullanılarak elde edilen simetrik olmayan muz şekilli bileşiklerde faz geçiş sıcaklıklarında düşüş gözlemleneceği, düşünülmüştür.

2
SIVI KRİSTALLER

2.1 Tarihçesi ve Gelişimi

Uzun yıllar boyunca yoğun bir şekilde sıvı kristal alanında araştırmalara konu olan miyelini (bkz. Şekil 2.1) Rudolf Virchow, Lehmann'ın doğumundan bir yıl önce keşfetmiştir. Mikroskop altında sinir liflerinin kaplanması incelendiğinde, esnek ve akıcı şekiller oluşturduğu gözlemlenmiştir. Polarize ışık kullanıldığında alışılmadık davranışlar göstermiştir. Mettenheimer raporunda miyelinin çift kırınım özelliğini tarif etmiştir. Mettenheimer'ın yapmış olduğu gözlem, Valentin'in yazmış olduğu monografında yer almıştır. Virchow ve Mettenheimer'ın gözlemleri, sıvı kristallerin liyotropik sıvı kristallerin ilk gözlemleri olarak kabul edilmektedir [11-13].



Şekil 2.1 Miyelin formları (Lehmann'ın çizimi) [12]

Sıvı kristallerin keşfi Prag'daki Alman Üniversitesi Bitki Fizyolojisi Enstitüsü'nde botanikçi olan Avusturyalı Reinitzer (bkz. Şekil 2.2) ile gerçekleşmiştir. Reinitzer, havuçtan elde edilmiş olan açık renkli hidrokarotin ve koyu kırmızı renkli karotini incelemiştir. Yayınlardan hidrokarotinin kolesterol bileşiğine benzer olduğu biliniyordu. Aynı zamanda, Reinitzer, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin detaylı bir şekilde araştırılmadan hidrokarotin'in saf kolesterol olarak kabul edilmemesi gerektiğini düşünüyordu. Hidrokarotin, Reinitzer'in düşündüğü gibi, kolesterol bileşiklerinin veya türevlerinin bir karışımıydı. Durumu açıklığa kavuşturmak için, kimyasal formülü kesin olarak olarak

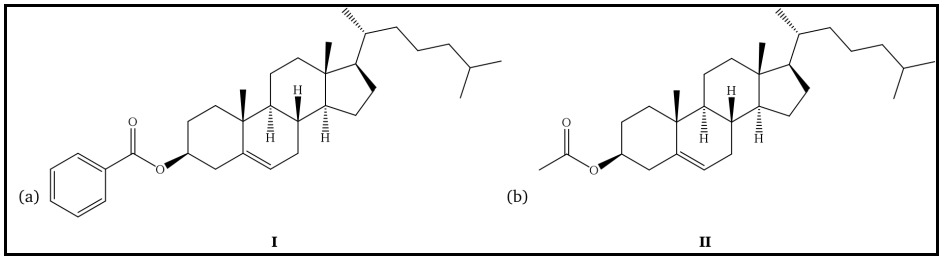
belirlenemeyen saf kolesterol türevlerini incelemeye karar vermiştir. Reinitzer'in bu çalışmaları bir buçuk yıl sürmüştür. Reinitzer çalışmaları esnasında endüstriyel kolesterol kullanmıştır ve dikkatlice rafine ederek fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemiştir. Elemental analiz yöntemlerini kullanarak kolesterolün kimyasal formülünü kesin olarak $C_{27}H_{46}O$ şeklinde türetmiştir [14].



Şekil 2.2 Friedrich Richard Kornelius Reinitzer [15]

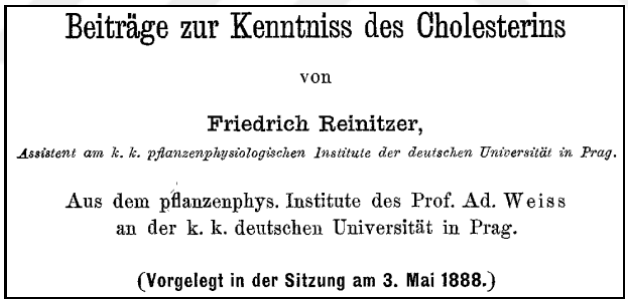
Reinitzer çalışmaları sırasında kolesterol asetat ve bromoasetata ek olarak, nitrokolesterol ve kolesterolbenzoat sentezlemiş ve incelemiştir. Bunlardan iki bileşik, kolesterolasetat ve kolesterolbenzoat, özel olarak ilgisini çekmiştir (bkz. Şekil 2.3). Katı fazda iki madde de beyaz ince kristal toz görünüme sahiptir. Reinitzer, bu maddelerin erime sıcaklığını saptamak için cam kılcal borularda eritirken renklendiklerini görmüştür. O zamanlarda hiç kimse erime sırasında rengi olmayan bileşiklerin renklenmesinin gerçeğine anlam veremiyordu. Reinitzer'in keşfinden çok önce Rusya'daki Planar ve Paris'teki Raymann'ın kolesteril klorürden yansıyan mor renklere sahip olduğunu ve Almanya'daki Lobisch'in kolesteril amin ve kolesteril klorür durumunda mavimsi-mor floresan gözlemlediğini yayınlamışlardır. Reinitzer bunu ayrıntılı bir şekilde incelediğinde; 145.5° C sıcaklıkta beyaz renkli kolesterolbenzoat tozunun bulanık, neredeyse şeffaf olmayan bir sıvıya dönüştüğünü keşfetmiştir. Başlangıçta görmüş olduğu bu bulanıklığın sebebinin yapıdaki safsızlıkların olduğunu düşündü, ancak yaptığı ek çalışmalar sonucunda yapıda hiçbir safsızlık gözlemleyemedi. Kolesterolbenzoat daha fazla ısıtıldıkça, bulanıklık aniden

kaybolmuş ve madde sıvıya dönüşmüştür, bu değişim ise 178.5°C'de meydana gelmiştir [15,16].



Şekil 2.3 a) Kolesteril benzoat b) Kolesteril asetat bileşiğinin yapısı

Reinitzer, kolesterollerin özellikleri üzerine yaptığı detaylı incelemenin sonuçlarını, Theile anderer Wissenschaften'in "Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" adlı dergiye gönderdi. Makalesi 3 Mayıs 1888'de kabul edildi (bkz. Şekil 2.4). Reinitzer, bu makalede kolesterik sıvı kristaller için karakteristik iki önemli özelliği açıkladı: Isı ile rengin değişimi ve kolesterik fazın sıcaklık aralığını sınırlayan iki geçiş noktası (erime noktası ve berraklaşma noktası) [17].


Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins

von

Friedrich Reinitzer,

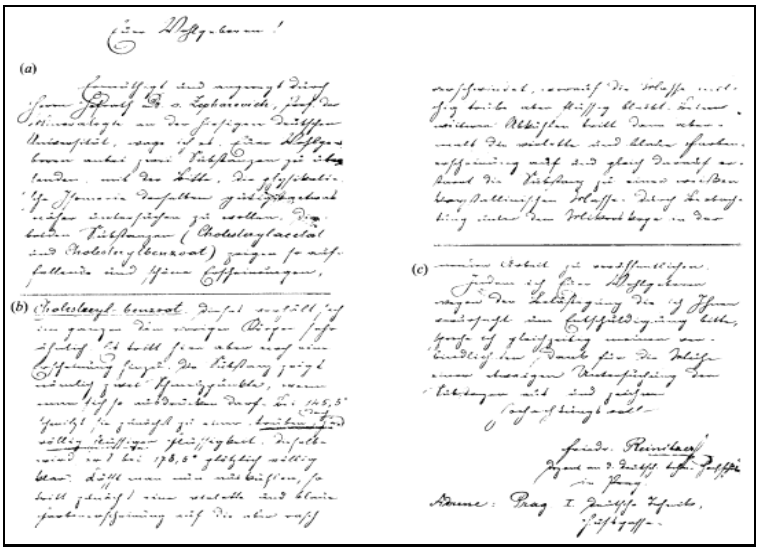
Assistent am k. k. pflanzenphysiologischen Institute der deutschen Universität in Prag.

Aus dem pflanzenphys. Institute des Prof. Ad. Weiss
an der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1888.)

Şekil 2.4 Reinitzer'in makalesi [18]

14 Mart 1888'de Reinitzer'in makalesi yayınlanmadan önce Reinitzer, Aachen Teknik Üniversitesi fizik profesörü Otto Lehmann'a gotik karakterlerle el yazısıyla yazılmış 16 sayfalık bir mektup göndermiştir (bkz. Şekil 2.5). Reinitzer bu mektupta, çalışmış olduğu yeni maddelerin iki örneğini gönderdi ve ekledi "bir dereceye kadar ilginizi çekeceklerini umduğum çarpıcı ve muhteşem görünümler sergiliyor". Reinitzer, mektubunu rahatsızlık verdiği için cana yakın bir özürle bitirdi [19].

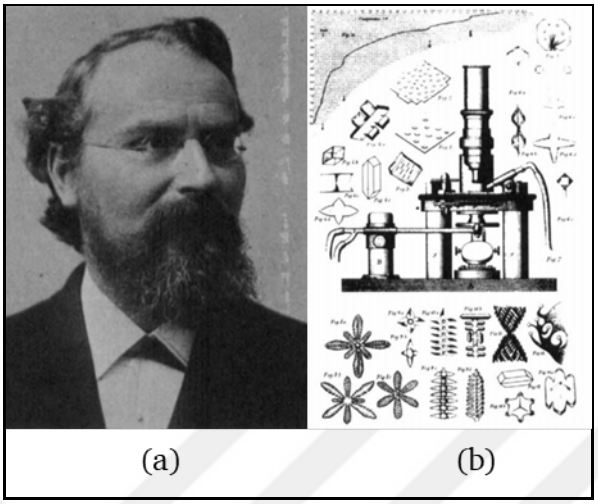


Şekil 2.5 Reinitzer'in Lehmann'a yazdığı mektup [19]

Lehmann, örneklerinin sıcaklığını tam olarak kontrol edebileceği polarize bir mikroskop icat etmiş ve farklı maddelerin kristalizasyon özelliklerini inceliyordu. Bu mikroskop, numunelerin kontrollü koşullar altında kristalleşmesinin gözlemlemesine izin veriyordu. Lehmann, Reinitzer'in göndermiş olduğu maddeleri kendi mikroskobu ile gözlemledi ve kendi örneklerinden bazılarına benzer olduğunu belirtti. Bu maddelere ilk olarak "yumuşak kristaller" dedi. Opak fazın, hem sıvıların hem de katıların madde paylaşma özelliklerinin muntazam bir fazı olduğuna ikna olduktan sonra, onları sıvı kristaller olarak adlandırdı [13]. Lehmann, Reinitzer ile olan yazışmalarını, 1889 yılında yayımladığı "Über fließende Kristalle" isimli makalesinde yazmıştır. Bugün yaşanmış olan bu olayların sonucunda Reinitzer sıvı kristallerin kaşifi, Lehmann ise sıvı kristal araştırmalarının kurucusu olarak kabul edilmektedir (bkz. Şekil 2.6). Reinitzer ve Lehmann'ın gözlemleri ve yaptıkları açıklamalar sonrasında şüpheler ortaya çıkmaya başladı, kullanılan sıvı kristal maddelerin saflığı sorgulandı. Dünyanın en eski ilaç ve kimya şirketi Merck, tanımlanmış özellikleri belirleyerek maddelerinin saflığını ilk kez garanti etti [15].

1905 yılında Almanya Karlsruhe'de gerçekleşen Alman Bunsen Topluluğu'nun kongresinde bir araya gelen araştırmacılar Lehmann'ın yayınlamış olduğu çalışmaların sonuçlarını tartıştılar. Kongrede Lehmann'ın "sıvı kristaller" terimine yönelik savunucular ve muhalifler vardı, en kuşkucu tavırda bulunan kişi ise

Tammann'dı ve düşüncesi "Yumuşak kristaller kesinlikle var, akan kristaller olabilir, ancak sıvı kristaller kesinlikle var olamaz" şeklindeydi. Bu kongrede sonuca varılamadı [15].



Şekil 2.6 a) Otto Lehmann b) Otto Lehmann'ın Mikroskopu [12]

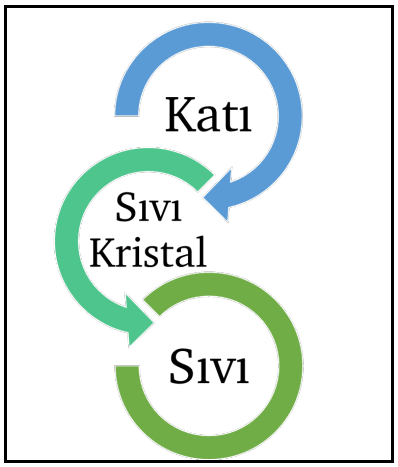
Doğal kökenli kolesteril esterlerden farklı olarak tamamen sentetik materyallere dönüldüğünde pek çok maddede sıvı kristal davranışına örnekler bulunmuştur. Bu örnekleri gösteren malzemeler Gattermann ve Ritschke tarafından hazırlanan azoksi eterlerdir. Daha sonrasında 1900'lü yılların başında Meyer ve Dahlem ilk smektik mesogen olan azoksibenzoik asit esteri sentezlemiştir [16].

Almanya Halle'de çalışmalarını sürdüren Vorländer, önde gelen sentez kimyacılarından olup 1906 yılında bir seri azoksibenzoat bileşiği sentezlemiştir. Vorländer, yanal sübstitüentleri değiştirerek çubuksu moleküllerin homolog serilerini incelemiştir. Bugün nematik olarak adlandıran sıvı kristal fazların meydana gelebilmesi için gerekli olan yapı-özellik korelasyonlarını önermiştir. Sıvı kristallerin anlaşılmasında önemli bir katkı, Fransız mineralog ve kristalograf Georges Friedel tarafından olmuştur. 1922 yılında "maddenin mesomorfik halleri" isminde 200 sayfalık bir makale yayınlamıştır. Çalışmalarında 42 adet sıvı kristal bileşiğini tanımlamıştır ve tarihteki ilk sınıflandırmayı yaparak bugünkü araştırmaların temelini oluşturmuştur. Friedel, smektik ve nematik fazların yanında, homojen ve homeotropik yönlenmelerdeki tekstürler aracılığıyla kolesterik fazları da karakterize etmiştir. Aynı zamanda sıvı kristallerin karışımlarını ve faz diyagramlarını araştırmış. Sıvı kristal maddelerin

ve karışımların ısıtıldığında mesofazlar arasındaki geçişleri açıklamıştır. 1927 yılında Rus fizikçi Vsevolod Konstantinovich Freedericksz tarafından sıvı kristallerin davranışları ve özellikle manyetik ve elektrik alanlardaki yönelimleri tanımlandı. Freedericksz'in teorisi, hem anizotropik diamanyetik ve dielektrik özelliklerinin bir sonucu olarak manyetik ve elektriksel alanlardaki yüzeyler üzerinde sıvı kristallerin paralel hizalanmasını hem de belirli bir eşiğin üzerinde artan alan gücüyle yeniden yönlenmelerini açıklar; bu geçiş, Freedericksz efekti veya Freedericksz eşiği olarak adlandırılır ve günümüzde kullanılan sıvı kristal ekranlarında (LCD'ler) uygulanır. 1957 yılında Glenn H. Brown'ın Chemical Reviews'da yayınlanan "Mesomorfik durum-sıvı kristaller" adlı makalesi, sıvı kristal alanındaki araştırmalara yeni bir soluk getirdi. Sıvı kristallerin ilk uygulamaları, Pennsylvania'daki Westinghouse Araştırma Laboratuvarlarında James Fergason tarafından yapılan araştırmanın sonucunda sıcaklık göstergesi için kolesterik sıvı kristaller kullanılmasıyla olmuştur. Fransız katı hal fizikçisi Pierre-Gilles de Gennes, Landau-de-Gennes Teorisi'nde, faz geçişlerini açıklamasının yanı sıra, düzen parametresi tensörünün girmesiyle sıvı kristallerin serbest enerjisini tam anlamıyla açıklayan ilk kişi olmuş ve çalışmaları ile 1991 yılında Reinitzer'in keşfinden 100 yıldan fazla bir süre sonra Nobel Fizik ödülüne değer görülmüştür [15].

2.2 Genel Bilgi

Maddenin iki yaygın fazı olan kristaller ve sıvılar arasındaki fark, bir kristaldeki moleküllerin düzenli olmasıdır, sıvılarda ise bu geçerli değildir. Bir kristaldeki düzen genellikle hem pozisyonel hem de yönelimseldir. Sıvılarda bulunan moleküller ise, içinde bulunduğu nesne boyunca gelişigüzel dağılır, böylelikle konumlarını ve yönelimlerini kolaylıkla değiştirebilirler. Sıvı kristaller, kristaller ve sıvılar arasındaki ara durumdur ve bu nedenle iki fazında belirli fiziksel özelliklerine sahiptir (sıvıların akışkanlığı ve kristallerin anizotropisi) (bkz. Şekil 2.7) [13, 20]. Sıvı kristal moleküller, supramoleküler ve makroskopik seviyelerde düzen ve hareket özelliğine sahip, kendiliğinden düzenlenebilen malzemelerdir [3].



Şekil 2.7 Sıvı kristal faz geçişleri

Sıvı kristal faz her madde için geçerli değildir. Yalnızca moleküler düzeni uygun maddeler sıvı kristal faz gösterir. Bu sebeple sıvı kristaller için katı, sıvı, gaz ve plazma fazları gibi maddenin bir hali değil, maddeler için bir ara faz olarak kabul edilir. Kristal katı ve isotropik sıvı hal arasında gözlemlenen ara faza ***mesofaz*** denir. Mesofaz terimi Yunanca "ara" anlamına gelen meso kelimesinden gelir. Mesofaz gösteren moleküllere ise mesogen adı verilir. Mesogenin gösterdiği özelliklere de ***mesomorfizm*** denir [2, 21, 22].

Maddenin katı halden mesofaza geçiş sıcaklığı “erime noktası”, mesofazdan isotropik sıvı hale dönüştüğü sıcaklık “berraklaşma noktası” olarak adlandırılmaktadır. Erime noktası ve berraklaşma noktası, mesofazın termodinamik olarak kararlı olduğu sıcaklık aralığını tanımlar [21, 22].

2.3 Sıvı Kristal Fazları

Sıvı kristal fazları tanımlayabilmek için; polarizasyon mikroskobu (POM), diferansiyel tarama kalorimetri (DSC), X-Ray kristalografisi, karıştırılabilirlik çalışmaları, nötron saçılma çalışmaları ve nükleer manyetik rezonans gibi çeşitli teknikler kullanılır. Sıvı kristallerde mesofazın belirlenmesinde polarizasyon mikroskobundan, mesofazın kesin geçiş sıcaklıkları ve entalpilerinin saptanmasında diferansiyel tarama kalorimetrisinden yararlanılır [23]. Sıvı kristal fazlarındaki temel yapısal bilgi ise; katı haldeki şeklinin analoğu olan tekstüründe mevcuttur. Tekstür, polarizasyon mikroskobuyla incelendiğinde görülebilecek yeterli derecede büyük topolojik elementlerin birleşimi olarak

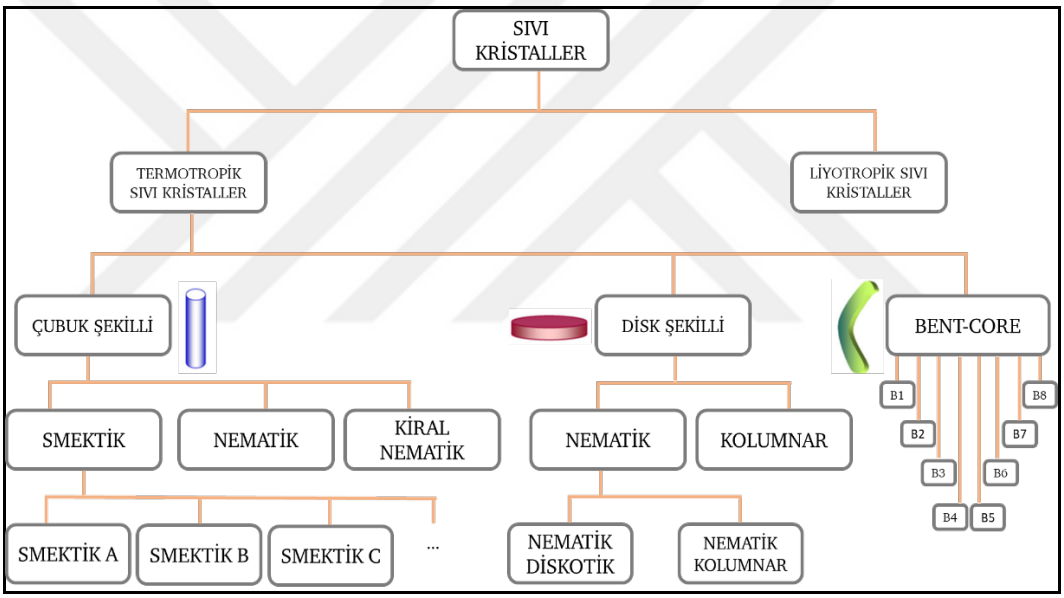
tanımlanabilir. Bütün tekstürler, molekülün yapısına bağlı olarak meydana gelen moleküler düzenlenmenin sonucudur [24].

Sıvı kristal moleküller, mesofaz oluşturma şekillerine göre iki temel başlıkta incelenirler (bkz. Şekil 2.8).

Bunlar;

1. Termotropik Sıvı Kristal: Faz geçişleri sadece sıcaklık etkisine bağlıdır.
2. Liyotropik Sıvı Kristal: Faz geçişleri konsantrasyon etkisine bağlıdır ama sıcaklık da önemli bir etkendir.

Bazı bileşikler hem termotropik hem de liyotropik sıvı kristal oluşturabilirler. Bu tür bileşiklere "amfotropik sıvı kristal" bileşikler denir [3, 13].



Şekil 2.8 Sıvı kristallerin sınıflandırılması

2.3.1 Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ortaya çıkar. İsotropik sıvıların, berraklaşma noktasının altında soğutulması veya katıların erime noktasının üstünde ısıtılmasıyla oluşurlar [24].

Termotropik sıvı kristaller iki sınıfa ayrılır. Hem ısıtma hem de soğutmayla sıvı kristal haline varıldığı, yani prosesin dönüşümlü olduğu termodinamik olarak kararlı olan faz "**enansiyotropik**" olarak adlandırılır.

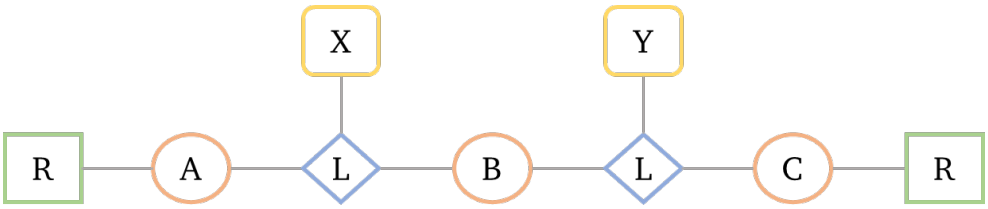
Sadece isotropik sıvının kristale giderken sıvı kristal halin gözlendiği, termal döngüde tek bir yönden oluşan, termodinamik olarak kararsız faz ise "**monotropik**" olarak adlandırılır [25].

Termotropik mesofazda, akışkanlığı sağlayan pozisyonel düzen kaybolurken, anisotropiyi sağlayan yönelimsel düzen ise korunur. Molekülün sahip olduğu anisotropinin sonucu, mesofazların iki farklı kırılma indisi, manyetik duyarlılık ve elektrik geçirgenliğine sahip olabilmesidir. Termotropik moleküller uygulanan elektrik veya manyetik alanlarla yönlendirilebilir olması uygulamalarda kullanılmalarının temelidir [24].

Termotropik sıvı kristaller molekül geometrilerine göre,

1. Kalamitik (çubuksu) sıvı kristaller,
2. Diskotik (disk benzeri) sıvı kristaller,
3. Bent core (muz şekilli) kristaller olarak sınıflandırılırlar.

2.3.1.1 Kalamitik (Çubuksu) Sıvı Kristaller



Şekil 2.9 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı

Genel yapısı Şekil 2.9'da verilen kalamitik sıvı kristallerde A, B ve C yapıya ait çekirdek birimlerini temsil eder. Bu çekirdek birimleri genellikle fenil, heteroaromatikler, heterosiklikler gibi halkalı yapılardır. Uzatılmış çekirdek yapısı molekülde erime sıcaklığının yükselmesine neden olur. Çekirdek birimleri

birbirlerine ve diğer birimlere direkt bağlanabilecekleri gibi, bağlayıcı grup da kullanılabilir. L ile ifade edilen birim ise bağlayıcı grupları temsil eder. Bağlayıcı gruplar moleküllerin faz geçişlerine ve fiziksel özelliklerine etki ederler. Bağlayıcı gruplara örnek olarak, imin (-CH=N-), ester (-COO-), azo (-N=N-), yapıları verilebilir. Çoğu zaman çekirdek birimleri tek başına sıvı kristal fazı meydana getirmek için yeterli değildir. Esneklik, düşük erime noktası elde etmek ve mesofaz yapıları arasında dengenin sağlanması için uç zincirlere (R) ihtiyaç vardır. En çok kullanılan uç zincirler, alkil (C_nH_{2n+1}), alkenil (C_nH_{2n-1}), alkiloksi (OC_nH_{2n+1}) ve alkeniloksi gruplarıdır (OC_nH_{2n-1}). Bir kalamitik sıvı kristaldeki son yapı ise yanal sübstitüentlerdir (X,Y). Bir yanal sübstitüent, sıvı kristal molekülün doğrusal eksenine bağlanır. Yanal sübstitüent olarak -H, -F, -Cl, -Br gibi elementler ve metil ($-CH_3$), siyano (-CN) gibi gruplar kullanılır [13].

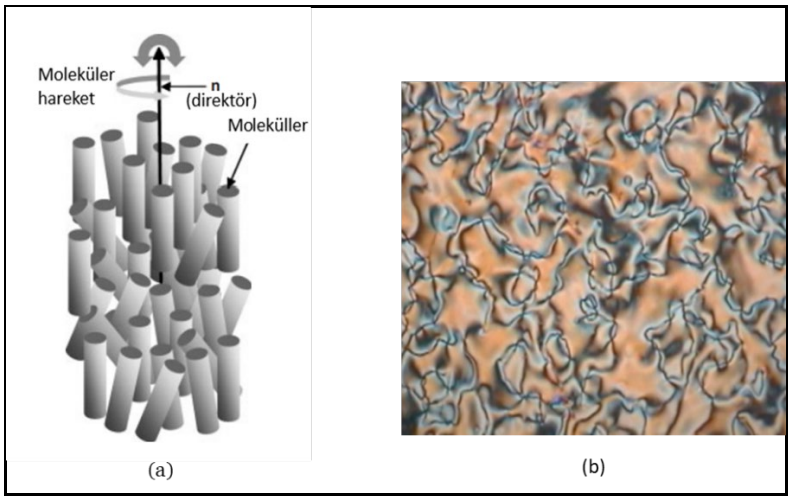
Kalamitik mesogenlerin sıvı kristal mesofazları üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar;

1. Nematik,
2. Smektik,
3. Kolesterik (kiral nematik, N*) fazlardır.

Nematik Faz (N);

Yunanca “ipliksi” anlamına gelen “nematos” kelimesinden gelmektedir. Tekstür gözlemleri sonucunda Friedel, ipliksi bir görünüme sahip olan sıvı kristal fazına nematik adını vermiştir. Bu faz polarizasyon mikroskobunda arka planda ipliklerin gözlemlenmesi ile karakterize edilir [13]. Sıvı kristal fazlar arasında en düzensiz fazdır. Düşük viskoziteli sıvı oluşturan nematik faz sadece yönelimsel düzen gösterir, pozisyonel düzen bulunmamaktadır (Şekil 2.10). Bu özellikleri sebebiyle isotropik sıvıya benzerlik göstermektedir.

Molekülün uzun eksenleri, makroskopik sıvı hacimleri içerisinde paralel olarak, direktör (n) adı verilen yönelimleri gösteren bir vektör boyunca hizalanırlar [13, 24, 26]. Nematik mesofazda moküllerin yönlenmeleri ve nematik mesofaza ait “Schlieren” tekstür örneği Şekil 2.10’da gösterilmiştir.



Şekil 2.10 a) Nematik mesofazın şematik gösterimi [16] b) Nematik fazın "Schlieren" tekstür örneği [2]

Süreklilik teorisi nematik fazı kendisine ait simetri, viskozite ve elastikiyet parametrelerine sahip olan anisotropik elastik homojen bir madde durumu olarak tanımlanır [2, 27].

Smektik Faz;

Yunanca "sabuna benzer" anlamına gelen "smectos" kelimesinden gelmektedir. Friedel smektik fazın sabuna benzeyen bir görüntüye sahip olduğunu fark etmiş ve smektik olarak adlandırmıştır. 1917 yılında Grandjean, smektik sıvı kristaller ile yapmış olduğu çalışmalar sırasında, bu fazın tabakalı bir yapıya sahip olduğunu gözlemlemiştir.

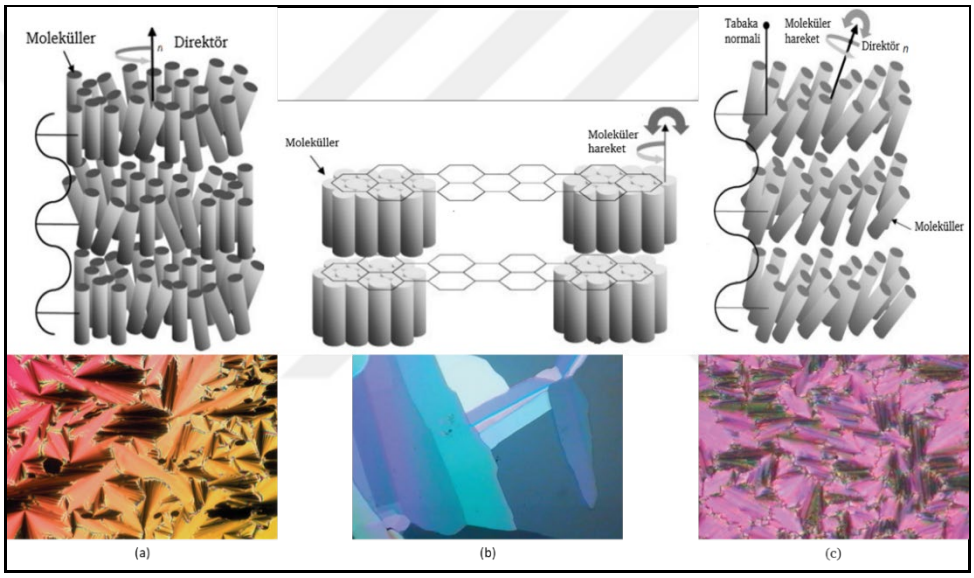
Smektik mesofaz, nematik fazdan daha fazla düzene sahiptir. Moleküllerin uzun eksenleri aynı yönde yönlenir, ek olarak, yönelme yönü normal katmana dik olacak şekilde diğer tabakalara bağlanır; bu düzen tabakalar içinde ve tabakalar arasında çeşitli moleküler korelasyonlar ve farklı türde smektik mesofazların oluşumuna sebep olmaktadır. Smektik mesofaz, akışkandır [13, 28].

Smektik A fazında moleküller, uzun eksenleri tabaka düzlemlerine dik olacak şekilde düzenlenir ve tabakaların düzlemlerinde veya tabakalar arasında dönüşümsel tekrarlanma olmayacak şekilde konumlanır [16].

Smektik B fazında moleküllerin uzun eksenleri tabaka düzlemlerine ortogonal olacak şekilde düzenlenir, bu düzen sebebiyle smektik A fazına yakındır. Moleküller bölgesel olarak hekzagonal paketler halindedir bu yüzden hekzatik

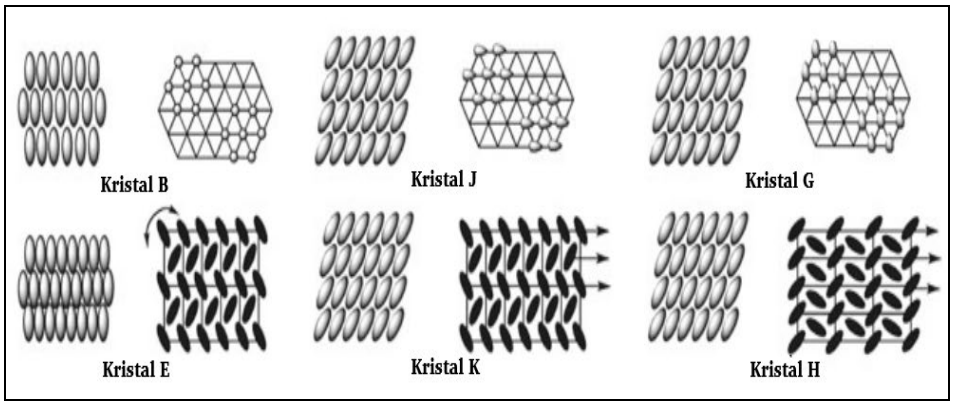
smektik faz olarak adlandırılır, uzun eksenleri etrafında ani olarak yönelimsel konumlarını değiştirebilirler. Hekzatik smektik B fazının kendisinden farklı iki eğimli fazı daha bulunmaktadır. Smektik I fazında moleküller hekzagonal yapının tepesine doğru eğilir, smektik F fazında ise moleküller hekzagonal yapının yan tarafına doğru eğilir [2, 16].

Smektik C fazında moleküller, smektik A fazına benzer tabaka yapıları oluştururlar. Smektik A'dan farklı olarak moleküller smektik tabakanın normaline göre belirli bir açıyla eğilirler. Bu eğim açısı sıcaklık, basınç gibi değişkenlerden etkilenir. Smektik A, smektik B ve smektik C mesofazlarında moleküllerin yönlenmeleri Şekil 2.11'de sunulmuştur [2].



Şekil 2.11 Smektik mesofazların şematik gösterimi ve tekstür görüntüleri [2, 16]

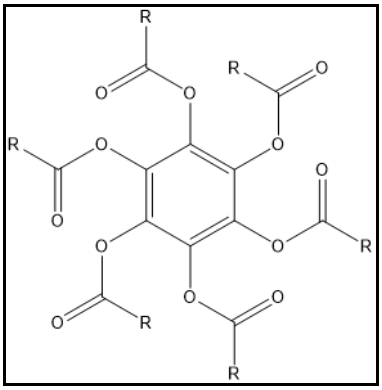
Smektik mesofazlar içinde kristal olarak adlandırılan bazı mesofazlar bulunmaktadır. Bunlardan kristal B ve kristal E fazları smektik benzeri olarak davranırlar ve yumuşak kristal modifikasyonlarıdır. Kristal J, G, H ve K (bkz. Şekil 2.12) fazlarında ise moleküller üç boyutlu yapıya sahiptir. Kristal J ve G, kristal B'nin, kristal H ve K ise kristal E'nin eğimli analoğu olarak tanımlanabilir. Bu kristal fazlar bilinen kristallerden biraz farklı özelliklere sahiptir [13, 16].



Şekil 2.12 Kristal smektik fazlar için şematik düzlem ve görünümleri [29]

2.3.1.2 Diskotik Sıvı Kristaller

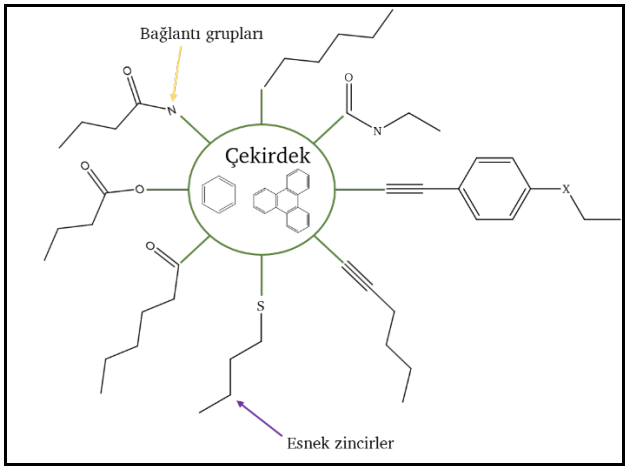
Diskotik sıvı kristallerin tartışılması, Vorländer'ın trifenilen ve perilen gibi düz yapılı molekülleri incelerken "Voltas sütunlarına" benzer bir paketlenme davranışı olan sıvı kristal fazların olasılığını önermiş olduğu 1923'te başlamıştır. Yıllar sonra birçok diskotik sıvı kristalin çekirdek birimleri olarak tanınan bu bileşikler için herhangi bir mesomorfizm gözlenmemiştir. Diskotik sıvı kristallerin keşfi Chandrasekhar'ın incelemiş olduğu benzen-heksa-*n*-alkanoatların (bkz. Şekil 2.13) mesomorfik özellikleri hakkındaki 1977'de yayınladığı çalışma ile gerçekleşmiştir [30].



Şekil 2.13 Chandrasekhar tarafından sentezlenen ilk diskotik sıvı kristal bileşiğin yapısı [31]

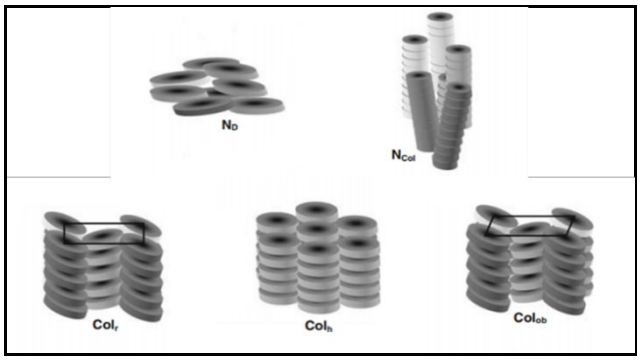
Diskotik sıvı kristallerin yapısı genellikle iki parçadan oluşur; genellikle her biri beş veya daha fazla atoma sahip, altı veya daha fazla esnek yan zincirler ve bu zincirlerin eter veya ester grubu ile bağlı olduğu sert bir aromatik çekirdek. Birbiri ile uyumlu olmayan bu iki parçanın varlığı mesomorfizme yol açar. Merkezi çekirdeğin şekli, boyutu ve doğasının yanı sıra bağlantı grubu ve bağlı

yan zincirlerin türünün değiştirilmesiyle farklı diskotik sıvı kristaller üretilebilir (bkz. Şekil 2.14) [16, 32, 33].



Şekil 2.14 Diskotik sıvı kristal yapıları için genel şablon [13]

Moleküler etkileşimlerin gücüne bağlı olarak, diskotik moleküller yönelimsel düzene sahip nematik fazlar ya da hem yönelimsel hem de pozisyonel düzene sahip kolumnar fazlar sergilerler. Nematik fazlar, kolumnar fazlardan daha zayıf moleküler etkileşimlere sahiptir. **Nematik diskotik fazda (N_D)** düz moleküller kısa eksenleri etrafında tam öteleme ve dönme özgürlüğüne sahipken, uzun eksenleri ortalama bir düzleme paralel olarak yönlendirilir ve akışkandırlar. **Kolumnar nematik mesofaz (N_{col})**, yapı taşları olarak kolonlardan oluşmuştur. Moleküldeki sıralı kolonlar, yük-transfer etkileşimlerinin bir sonucudur. Bu mesofazda kolonlar birbirine paralel olarak düzenlenmektedir ve bu nedenle pozisyonel kısa menzilli ve yönelimsel uzun menzilli düzen sergilemektedir. Kolonların iki boyutlu kafes içindeki düzenleri polimesomorfizm gösterirler. **Kolumnar mesofazlar (Col)** simetrilerine göre sınıflandırılırlar. Düzenli hekzagonal bir kafes Col_h, rektangular kafes Col_r, eğik bir kafes ise Col_{ob} olarak adlandırılır (bkz. Şekil 2.15) [16, 33, 34].

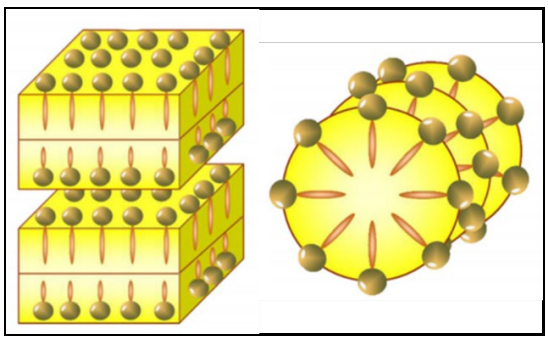


Şekil 2.15 Diskotik mesofazların şematik gösterimi [35]

2.3.2 Liyotropik Sıvı Kristaller

Sümerler, tekstillerini yıkamak ve tıbbi tarifler için kullandıkları deterjan çözeltilerini hazırlamak için çeşitli yağları ve alkalileri kaynatmıştır. Bu nedenle, insanlığın çok uzun zaman önce liyotropik sıvı kristallerle temas ettiği düşünülmelidir. Bu anlamda, liyotropik sıvı kristaller, termotropik sıvı kristallerden daha eskidir. "Liyotropik" terimi, Yunanca da çözmek anlamına gelmektedir. Liyotropik sıvı kristaller her zaman iki veya daha fazla bileşenli sistemlerdir. Bunun anlamı, bir liyotropik sıvı kristalin, çözücü değişimi ile faz geçişlerini deneyimlemesidir.

Amfifilik moleküller hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplardan oluşur. İyonik veya anyonik olabilen hidrofilik kısma genellikle "baş grup", hidrofobik olana ise "zincir" denir (bkz. Şekil 2.16). Dolayısıyla, aynı molekül içinde birbirinden farklı çözünürlük özellikleri olan iki bölüm vardır. Hidrofilik ve hidrofobik bölgeler arasında sınırlar olan çok sayıda iç yüzey oluşturulur. Amfifilik moleküllerin hidrofobik ve hidrofilik kısımlarının çözücü içerisinde yönlenmesiyle misel adı verilen yapılar oluşur.



Şekil 2.16 Tipik liyotropik sıvı kristal yapıları [36]

Liyotropik sıvı kristallerin uygulama alanları termotropik sıvı kristaller ile karşılaştırıldığında daha az olmasına rağmen, son yıllarda biyolojik sistemlerdeki uygulamalarda aranan malzemelerdir. Termotropik sıvı kristal fazlar, görüntüleme cihazlarında geliştirilmiş ekran teknolojisi, düşük güç tüketimi ve yıllarca hatasız çalışma avantajına sahiptir. Ancak bugüne kadar, liyotropik sıvı kristallerin görüntüleme cihazlarına uygulanması, ortak çözücünün nispeten büyük elektrik iletkenliğine sahip olan su olması nedeniyle başarısız olmaktadır. Her şeye rağmen, uygun şekilde hazırlanmış liyotropik sistemlerin kullanımı, ekonomik ve ekolojik sebeplerden dolayı daha çok tercih edilecektir. Liyotropik mesofazların etkin bir uygulaması, lipid çift katmanlarından oluşan biyolojik membranlarla olan ilişkilerinden kaynaklanmaktadır. Hücre zarlarının temel özellikleri sıvı kristal davranışlarından kaynaklanır. Bu anlamda seyreltik lamel fazları veya lamellerin su içerisindeki dispersiyonları biyolojik araştırmalar için önemli sistemlerdir. Diğer bir uygulama ise sıvı kristal konakçı fazda meydana gelen kimyasal reaksiyonların kontrol edilmesidir [37].

2.4 Kiral Sıvı Kristaller

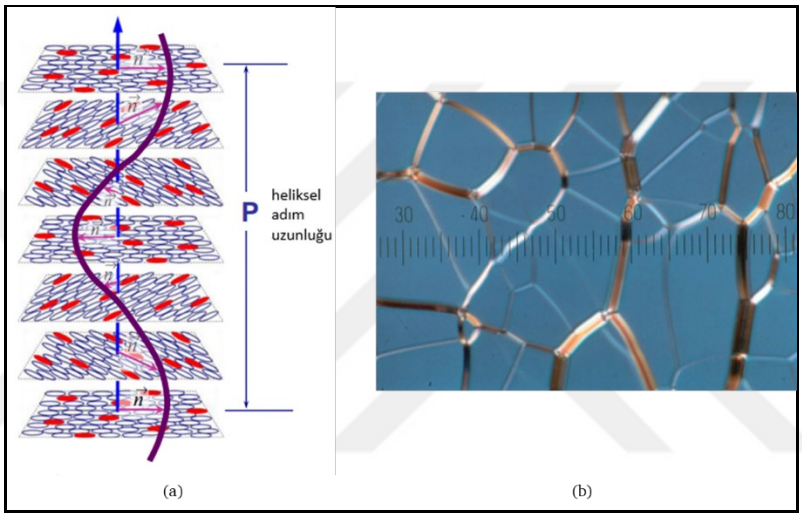
Kiralite, temel parçacıklardan makroskopik boyuttaki maddelere kadar çeşitli uzunluk birimlerinde ortaya çıkabilir [38]. Maddenin moleküler asimetriye ve ayna görüntüsüyle farklı görünüme sahip olmasına kiralite denir [2]. Moleküler kiralite genel olarak moleküler grupların asimetrisiyle, çoğunlukla asimetrik bir karbon atomuyla sağlanır. Buna kiral merkez denir [39]. Kiral bir molekül üç boyutlu bir yapıya sahip olmalıdır. Doğrusal, tek boyutlu, veya düzlemsel bir molekül kiral olamaz [40].

Sıvı kristal yapılara kiralite birkaç farklı yol ile eklenebilir. Bunlardan ilki kiralitenin, çoğunlukla kiral merkeze sahip grupların yapıya ilave edilmesiyle molekül içine doğrudan eklenmesi ya da biri kiral, diğeri akiral olmak üzere iki mesogenik malzemenin karışımlarının hazırlanmasıdır [2].

Kiral Nematik (Kolesterik) faz;

Bu fazı sergileyen ilk molekül sıvı kristallerin keşfinde büyük önemi olan kolesterol türevi kolesteril benzoattır, bu bileşiğin tarihteki ilk kolesterik fazı göstermesi sebebiyle bu faz kolesterik faz olarak adlandırılmıştır. Nematik faza

olan benzerliği sebebiyle aynı zamanda kiral nematik faz da denilmektedir. Bu faz optik olarak aktif moleküllerin yapıda bulunması ile meydana gelir. Burada yapıdaki direktör nematik fazdaki gibi sabit değildir, direktör uzun moleküler eksene dik durumda olan bir eksen etrafında dönerken heliksel bir yapı meydana getirir (bkz. Şekil 2.17). Direktörün heliks boyunca tam bir dönüş gerçekleştirebilmesi için gereken mesafeye, "heliksel adım uzunluğu" anlamına gelen *pitch* denilmektedir. Enantiyomer yapı sola doğru dönüşlü bir sarmal üretirken, ayna görüntüsü yapısı sağa doğru dönüşlü bir sarmal üretir [13, 22, 23, 39].



Şekil 2.17 a) Kiral nematik (Kolesterik) fazda heliksel adım uzunluğu [36] b) Kiral nematik (kolesterik) fazın tekstür örneği [2]

Kiral Smektik Faz;

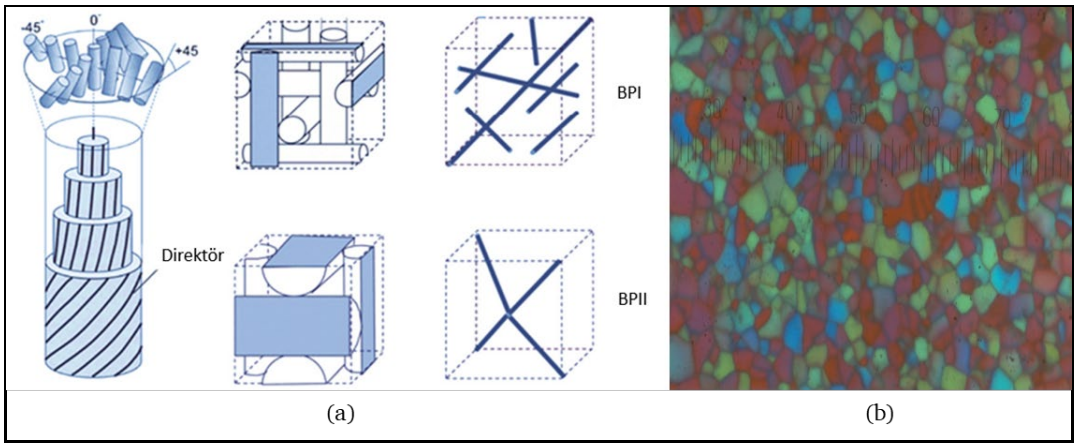
Birbirinden farklı smektik sıvı kristal fazları (SmA*, SmC*, SmI* ve SmF*) ve kristal smektik fazlar (J*, G* ve K*, H*) vardır. Tekstür görüntüsü olarak SmA ve kiral SmA* fazlarının görünüşte eşdeğerdir. Kiral smektik C* fazı, kiral smektik fazlar arasında en önemli olanıdır, sıvı kristal sistemlerde ferroelektriklik, ilk olarak bu mesofazda keşfedilmiştir. Kiral smektik C fazı, en az düzenli ve en az viskoz olanıdır, aynı zamanda hızlı geçiş, yüksek kontrast özellikleri sebebiyle ferroelektrik görüntüleme cihazlarında kullanılır [2, 13].

Kiralite, “Blue Faz” ve “Twist Grain Boundary” fazları gibi çok çeşitli diğer “engellenmiş” kiral yapılara yol açar.

Blue Fazlar (BP)

Blue fazlara ait ilk gözlem 1888 yılında Reinitzer kolesterik bileşikleri incelemesi ile yapılmıştır. Reinitzer ve Lehmann arasındaki mektup bile blue fazların varlığını düşündüren açıklamalar içeriyordu. Fakat blue fazların keşfi ilk sıvı kristallerin keşfinden 80 yıl sonra gerçekleşti. Bu keşfin gecikmesinin en önemli nedeni, blue fazların sıvı kristallerin en belirgin özelliği olan çift kırılma özelliğini sergilememesidir. Bu fazlar, isotropik sıvı faz ile kolesterik fazların arasında dar bir sıcaklık aralığına sahip, berraklaşma noktasının hemen altında bulunan fazlardır [41]. Blue fazlar sadece küçük heliksel adımların varlığında ortaya çıkar ve heliksel adım kritik bir değerden fazla olursa faz artık mevcut değildir [42].

Blue fazlar, sıvı kristalin kiralitesine bağlı olarak üç kategoriye (BPI, BPII ve BPIII) ayrılabilir (bkz. Şekil 2.18) [43]. 1979'da Bergmann ve Stegemeyer, DSC termogramları ile seçici yansıma ve optik rotasyon ölçümleri ile BPI ve BPII fazlarına ait kanıtlar elde etmiştir. [42]. **BPI** hacim merkezli kübik simetriye, **BPII** basit kübik simetriye sahip paketlenmiş çift bükümlü silindirlerden meydana gelir. Bu silindirlerin kesişme noktalarındaki boşluklar sebebiyle renkli gözükürler [44].



Şekil 2.18 a) BPI ve BPII fazlarının yapıları [43] b) Kübik Blue faza ait tekstür görüntüsü [2]

BPIII yapısı için moleküllerin yönelim sırası periyodik değildir, bölgesel olarak kübik yapıda olan ama makroskopik olarak amorf olan bir kafes oluşur. BPIII fazı diğer BP fazlarına oranla en yüksek sıcaklıklarda gözlenir ve bu sebeple isotropik

sıvıya benzer yapıdadır. Fazın optik mikroskop ile tespit edilmesi oldukça güçtür. Bu güçlük fazın aynı zamanda “sis fazı” veya “mavi sis” olarak adlandırılmasına da neden olmaktadır. BPIII dairesel polarize ışığı yansıtır [2, 39, 45].

Blue faza sahip sıvı kristaller, hızlı ışık modülatörleri, elektro-optik ve fotonik kristallerinde potansiyel olarak çok yararlı malzemelerdir [45]. Aynı zamanda dar bir sıcaklık aralığına sahip olması kullanım alanlarının kısıtlanmasına sebep olmaktadır. Bu fazların sıcaklık aralığını genişletmek için önemli araştırmalar yapılmış ve iki yol bulunmuştur. Bunlar, yapıya polimer veya nanoparçacıkların ilave edilmesidir [43].

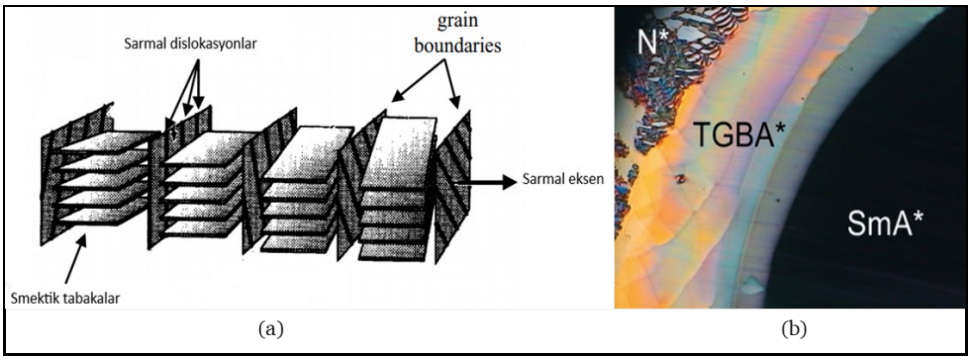
Twist Grain Boundary (TGB) Fazlar

Twist grain boundary fazları ilk olarak 1988 yılında Renn ve Lubensky tarafından sıvı kristaller ve süper iletkenler arasındaki benzerlikten yola çıkarak, kiral sistemlere genişleterek tahmin edilmiştir. Bir yıl sonra deneysel olarak gözlenmiştir. TGB fazları genellikle kiral kalamitik mesogenlerde meydana gelir ve birkaç derecelik sıcaklık aralığında var olur. Teorik olarak kiral nematik (N*) ve smektik (SmA*-SmC*) fazları arasında gözlenir. TGB fazlarının önemli özelliklerinden biri, dairesel polarize ışığı seçici yansıtmalarıdır.

TGB fazları üç temel temel yapısal özellik gösterir:

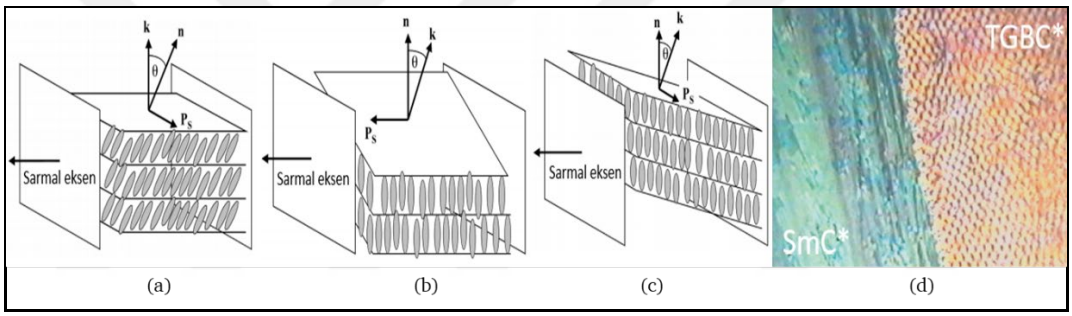
1. katmanlı yapı,
2. sarmal üst yapı,
3. smektik tabaka düzlemine paralel sarmal eksen [2, 39].

TGBA* fazı, ilk olarak Goodby ve arkadaşları tarafından hazırlanan fenilpropiolat esterlerinde gözlenmiştir [13]. Yapıdaki sarmal üst yapı oluşumuna eğilim çok fazla ise, büküm oluşumu ile smektik tabaka oluşumu arasındaki rekabet (bkz. Şekil 2.19), engellenmiş yapı oluşumu ile sonuçlanır. Bu düzenleme kiral nematik faz yapısına benzerdir [39].



Şekil 2.19 a) TGBA* fazının yapısı b) TGBA* fazına ait tekstür görüntüsü [2]

TGBC* fazı, teorik olarak Renn ve Lubensky tarafından tahmin edilmiştir. Bilinen smektik tabakaya göre moleküllerin bölgesel SmC* eğimi ve kendiliğinden oluşan polarizasyonun olması nedeniyle, birbirinden farklı TGBC* fazları oluşur (bkz. Şekil 2.20) [2].



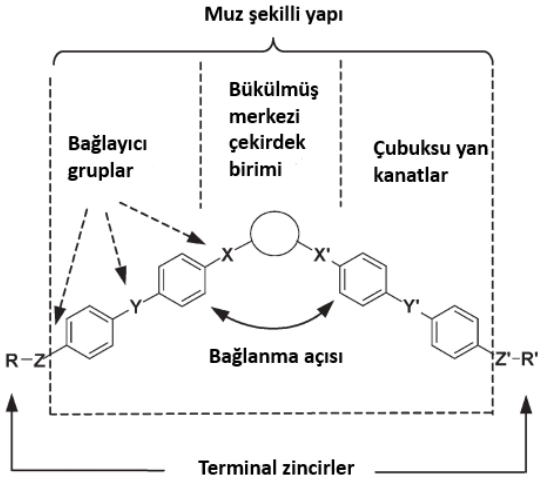
Şekil 2.20 a) TGBC1*b) TGBC2* c) TGBC3* fazlarının yapısı d) TGBC* fazına ait tekstür görüntüsü [2]

Antiferroelektrik TGB fazının ilk deneysel örneği ise **$TGBC_A$* fazı** olarak adlandırılmıştır. Bu faz, TGBA* ve $TGBC_3$* fazları ile karşılaştırıldığında smektik tane yapısındaki fark, çevrilme deneyleri ile gösterilmiş ve sonuç olarak lokal antiklinik düzene sahip bir yapı önerilmiştir.

2.5 Muz Şekilli Sıvı Kristaller ve Fazları

İlk muz şekilli sıvı kristaller 1929 yılında Vorländer ve meslektaşları tarafından sentezlenmiştir, fakat mesofaz tipi belirlenememiştir. Vorländer, sentezlenen bu bileşiklerin mesofaz kararlılığı olmadığı için "kötü" moleküller olarak adlandırır. 1990 yılında Matsunaga ve arkadaşlarının sentezlerine kadar muz şekilli yapılar ilgi çekmemiştir. Matsunaga bir dizi bükülmüş çekirdekli moleküllerin sentezlerini yapmış ve bunların smektik ve nematik özellikler sergilediğini rapor etmiştir, ancak muz şekilli sıvı kristal fazlarını fark edememişlerdir. 1996 yılında Niori, Matsunaga'nın incelemiş olduğu 1,3-fenilen bis [4- (4-n-oktilfenilimino) metil)] benzoatların mesomorfik davranışlarını yeniden araştırmıştır ve kiral olmayan bu moleküllerde ferroelektrik switching (çevirme) özelliğini keşfetmiştir. Bu keşif, sıvı kristal alanında yeni bir dönem başlatmıştır [6]. Makroskopik polar düzene ve kiraliteye giden bu yeni yol hemen büyük ilgi uyandırdı ve gerçek sıvı kristal araştırmasının ana konusu olarak ortaya çıktı [1].

Muz şekilli moleküllerin mesofazlarında gözlenen polarite, moleküler yapı ve moleküller arası etkileşimlere bağlıdır. Şekil 2.21'de muz şekilli sıvı kristallerin genel yapısı gösterilmektedir. Yapıda üç temel unsur vardır: bükülmüş yapıdaki yer alan merkezi çekirdek, merkezi çekirdeğe bağlı olan çubuksu yan kanatlar ve kanatların ucunda bulunan uç zincirler [1].

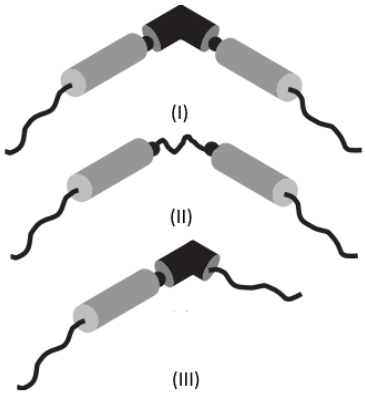


Şekil 2.21 Muz şekilli sıvı kristallerin genel yapısı [1]

Muz şekilli moleküllerde bükülmüş merkezi ünite olarak genellikle, 1,3-disubstitue benzen halkası, 2,6-disubstitue piridin halkası, 2,7-disubstitue naftalin ünitesi veya 1,3'-disubstitue bifenil ünitesi kullanılır. Çekirdek ve çubuksu kanatların bağlanması için bağlayıcı gruplar (CH_2, CO, S, O, CH_2OOC) kullanılır. Merkezi ünite, bağlayıcı gruplar ve kanatların birleştirilmiş olduğu yapı ise muz şekilli (bükülmüş) yapıyı oluşturur. Bu moleküllerde, iki çubuksu molekül arasındaki bükülme açısı 120°dir [1].

Muz şeklindeki mesogenlerin üç temel moleküler yapısı vardır (bkz. Şekil 2.22);

I. Oldukça sert bükülmüş aromatik çekirdek içeren moleküller (Bileşik I),
II. Tek sayılı siklik olmayan ara birimler ile oluşan mesogenik dimerler (Bileşik II),
III. Alkil zincirinin aromatik çekirdeğe meta pozisyonundan bağlı olduğu "hockey-stick" moleküller (Bileşik III)



Şekil 2.22 Muz şekilli bileşiklerin molekül yapılarının gösterilmesi [16]

Muz şekilli bileşiklerde tanımlanan mesogenik fazlar için sınıflandırma yapılırken faz yapıları sadece XRD ölçümleri ile değil, aynı zamanda NMR, dielektrik, elektrooptik ve optik çalışmaların sonuçlarına da dayanmaktadır. Muz şekilli sıvı kristallerin mesofazları isimlendirilirken kullanılan "B" harfi, İngilizce bükülmüş, muz, veya yay anlamına gelen kelimelerin baş harfinden gelmektedir. Alt simge olarak kullanılan n, farklı fazların keşif dizisine karşılık gelir. [20, 46, 47].

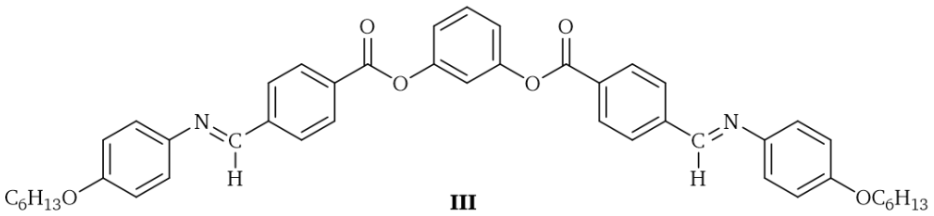
Tablo 2.1 Muz şekilli sıvı kristallerin mesofazlarına ait özellikler [48]

Mesofaz	Yapı	Polarite	Eğim
B_1	Kolumnar	Polar değil	Eğimli değil
B_2 (SmCP)	Smektik (katman içi düzen olmadan)	Polar	Eğimli
B_3 (SmIP)	Smektik (hekzagonal katman)	Polar değil	Eğimli
B_4	Optik olarak aktif katı	Polar değil	Eğimli değil
B_5	Yüksek viskoz SmCP	Polar	Eğimli
B_6	Birbirine kenetlenmiş tabakalar	Polar değil	Eğimli değil
B_7	Modüle faz (SmCP ya da SmCG)	Polar	Eğimli

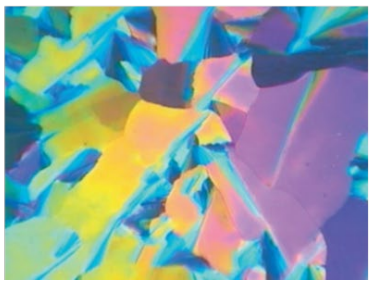
B_1 mesofazı

Aynı zamanda SmA_b' veya X_{B1} olarak adlandırılan B_1 fazı, polar olmayan, sütunlu ve eğik olmayan bir fazdır. Sütun yapısı sebebiyle kolumnar faz olarak kategorize edilir. İsotropik sıvının soğutulmasıyla birlikte mozaik doku ile birleşen dendritik çekirdekler olarak büyür (bkz. Şekil 2.23b). B_1 fazı, B_6 fazından daha düşük sıcaklıkta, B_2 fazından ise daha yüksek sıcaklıkta gözlemlenir [20, 47, 48].

(a)



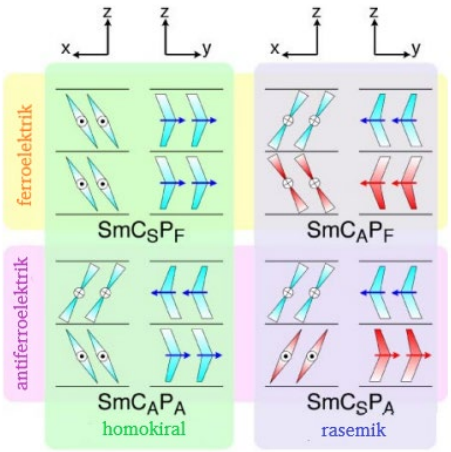
(b)



Şekil 2.23 a) B_1 fazının gözlendiği ilk bileşik [47] b) B_1 mesofazına ait mozaik tekstür görüntüsü [2]

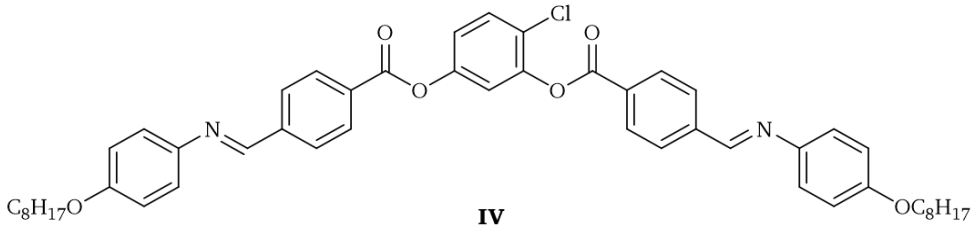
B_2 mesofazı

Muz şekilli moleküllerin oluşturduğu mesofazlardan en çok araştırılan faz, smektik benzeri B_2 fazıdır. Bu faz aynı zamanda SmA_b, S_{X1}, SmX_1, M1, veya $SmCP_A$ olarak da adlandırılır. B_2 fazı, çeşitli homolog serilerde gözlenmiştir (bkz. Şekil 2.25a). Bu fazına olan özel ilginin nedeni, Niori ve arkadaşları tarafından keşfedilen molekülün akiral olmasına rağmen kendiliğinden polarizasyona sahip olmasıyla sebebiyle gösterdiği ferroelektrik anahtarlamadır [47].

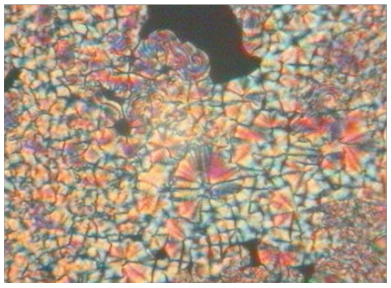


Şekil 2.24 B_2 mesofazı için 4 farklı polar yapı örneği [20]

Burada bükülmüş yöne ve eğim yönüne paralel olduğu varsayılan polarizasyonun katmanlar arası çeşitlerine göre birbirinden farklı dört ihtimal vardır (bkz. Şekil 2.24): $SmC_{s,A}P_{F,A}$. Bu adlandırmada S ve A alt indisleri sinklinik ve antikliniği, F ve A alt indisleri ise ferroelektrik ve antiferroelektriği temsil etmektedir. Tabakaların kiralitesi SmC_SP_A ve SmC_AP_F'de tabakadan tabakaya değişir ve bileşik rasemiktir. Diğer bir ihtimalde ise, tabaka SmC_AP_A ve SmC_SP_F içinde homokiraldir. SmC ve SmC_A fazlarındaki kutup düzeninden önemli farkı, eğim ve polarizasyonun birbiriyle ilişkili olmamasıdır. Ferroelektrik çevirmede kiralite değişimi polarizasyonun ters çevrilmesiyle ilişkilidir [20].

(a) 

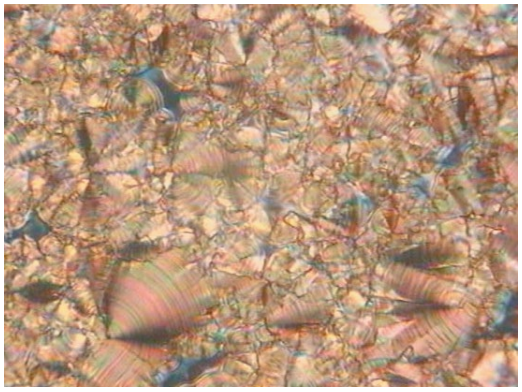
IV

(b) 

Şekil 2.25 a) B_2 fazının gözlendiği ilk bileşik [47] b) B_2 mesofazına ait fokal konik tekstür görüntüsü [2]

B_3 Mesofazı

B_3 fazı genel olarak B_2 fazının soğutmasıyla gözlenir (bkz. Şekil 2.26) ve tabakadaki moleküller eğimsiz smektik yapılar gibidir. Bu eğimsiz yapısı gereği hekzatik kristal fazdır. Aynı zamanda SmX_2, Hex B_b, XB_3 olarak da adlandırılır. Elektro-optik davranışı olmaması sebebiyle muz şekilli sıvı kristal fazları arasında az ilgi gören bir fazdır [47, 48].

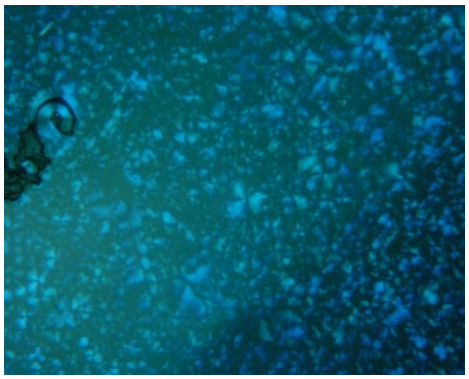


Şekil 2.26 B_3 mesofazına ait fan benzeri tekstür görüntüsü [2]

B_4 Mesofazı

Düzene sahip olmayan alkil zincirleri arasında düzenlenen aromatik çekirdeklerin kristalin sarmal şeritleri tarafından oluşturulan kiral yapıya sahiptir. Muz şekilli sıvı kristaller arasında en düşük sıcaklıkta gözlenen mesofazdır. Aynı zamanda SmX_3 olarak da adlandırılır. Genel olarak B_3 fazının

soğutulmasıyla, nadiren de B_2 fazının soğutulmasıyla ortaya çıkar. Bir polarizasyon mikroskobu altında B_4 fazına ait tekstür görüntüsü, yoğun mavi renktedir (bkz. Şekil 2.27) [20, 47].

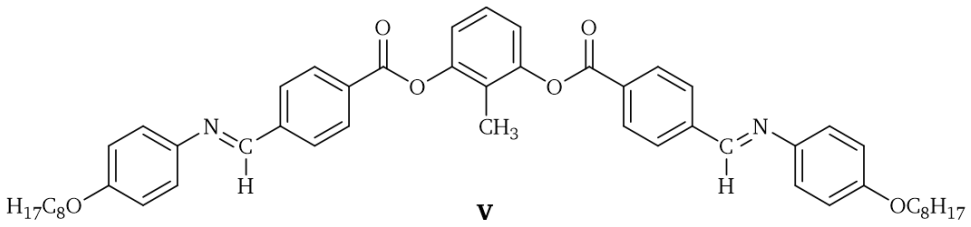


Şekil 2.27 B_4 mesofazına ait mavi tekstür görüntüsü [2]

B_5 Mesofazı

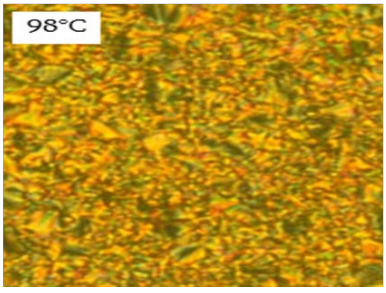
Bu faz B_2 fazının soğutulması sırasında meydana gelir. İlk olarak 2-metilresorsinol türevi bir muz şekilli bileşikle gözlenmiştir (bkz. Şekil 2.28a). Aynı zamanda M_2 olarak da adlandırılır. Bu faz B_2 fazı ile aynı simetriye sahiptir. Bu fazın elektro-optik davranışı da B_2'ye benzemektedir, ancak daha yüksek viskozite sergilemektedir [2, 47].

(a)



V

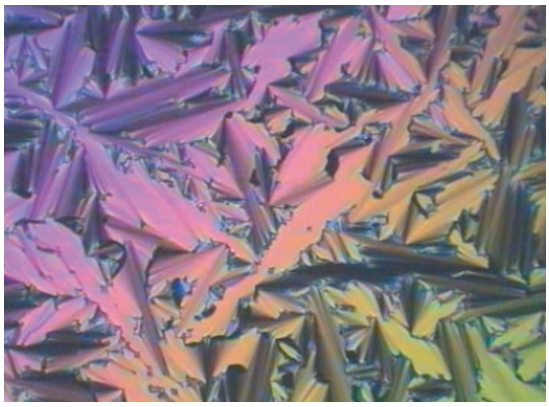
(b)



Şekil 2.28 a) B_5 fazının gözlendiği ilk bileşik [47] b) B_5 mesofazına ait tekstür görüntüsü [49]

B_6 Mesofazı

B_6 mesofazı, SmA fazı gibi yelpaze şeklinde ancak homeotropik dokusu olmayan bir tekstür sergiler (bkz. Şekil 2.29) [47].

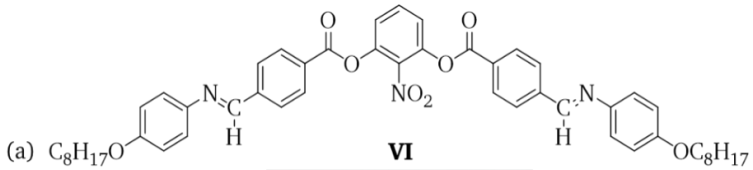


Şekil 2.29 B_6 mesofazına ait "fan-shaped" tekstür görüntüsü [2]

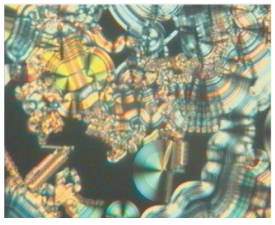
B_7 Mesofazı

B_7 fazı, ilk olarak 2-nitroresorsinol türevi muz şekilli bileşikte gözlenmiştir (bkz. Şekil 2.30a). Karakteristik dokusu sebebiyle dikkat çekmiştir. Soğutma sırasında karakteristik olarak sarmal ipliksi bir büyüme gösteren ve yüksek sıcaklıklarda gözlemlenen bir fazdır. B_7 fazının X-ışını çalışmaları sonucunda geniş dağınık saçılma yaptığı gözlenmiştir.

B_7 fazının yapısını anlamak için, SmC_G yapısının varlığı da tartışıldı. SmCG, triklinik simetriye sahiptir; alt indis olarak belirtilen G harfi "genel " anlamına gelir ve moleküller genel bir yöne eğilir. Tabaka polarizasyonları hem tabaka içi hem de tabaka dışı bileşenlere sahiptir [20, 48].

(a) 

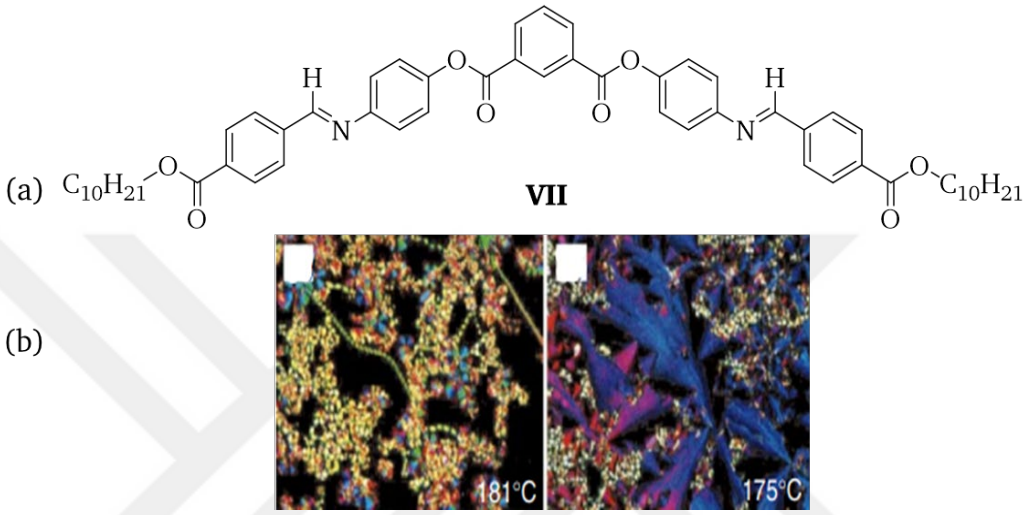
VI

(b) 

Şekil 2.30 a) B_7 mesofazının gözlendiği ilk bileşik [47] b) B_7 mesofazına ait tekstür görüntüsü [20]

B_8 Mesofazı

Bu faz diğer banana fazlarından daha geç bir tarihte keşfedilmiştir. B_8 fazını sergileyen bileşiklere bir örnek olarak Şekil 2.31a'da gösterilen desiloksi zincirleri olan simetrik molekül örnek verilebilir. İsotropik fazın soğutulmasıyla, spiral alanlarda büyüme gözlenir. Soğutulmaya devam edilmesiyle birlikte, yönlenme tabakaya paralel olur. Bu fazda antiferroelektrik özellik gözlenir [20].



Şekil 2.31 a) B_8 mesofazının gözlendiği ilk bileşik b) Bileşik III 'ün 181°C ve 175°C 'deki B_8 mesofazına ait tekstürler [20]

3
MUZ ŞEKİLLİ SIVI KRİSTALLER

3.1 Muz Şekilli Sıvı Kristallerde Yapı-Mesogenite İlişkisi

Sıvı kristal moleküller belirli sıcaklık aralıklarında spesifik sıvı kristal mesofazları oluştururlar. Mesofaz oluşumunda etkin olan mesogenin kimyasal yapısıdır. Sentezlenen moleküllerin birbirleriyle benzer olmalarına rağmen her bir molekülün farklı erime ve berraklaşma noktaları, geçiş sıcaklıkları ve faz morfolojileri vardır. Bu farklılığa neden olan yapıya ait parçalar ve bunların kombinasyonlarıdır. Bu parçalar dört ana başlıkta incelenir: merkezi ünite, bağlayıcı gruplar, uç zincirler ve yanal sübstitüentler. İstenilen özellikleri sağlamak için, sıvı kristal moleküllerin tasarımı ve sentezi öneme sahiptir [13].

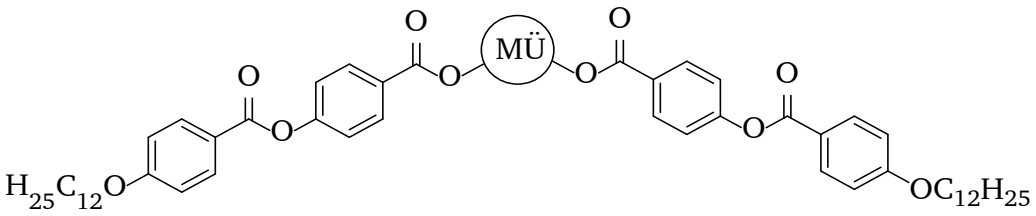
Bu bölümde muz şekilli moleküllerde mesofaz çeşitliliğini sağlayan dört ana grubun mesofazlara etkisi anlatılacaktır.

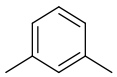
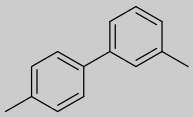
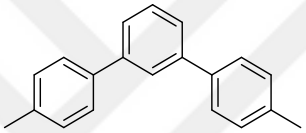
3.1.1 Merkezi Ünite

Muz şekilli sıvı kristallerde yapıya da ismini vermiş olan çekirdek, yapıdaki en önemli ünite olarak kabul edilir aynı zamanda yapıya polar sübsitüentlerin dahil edilmesi de yapıda önemli değişikliklere yol açar. Bu sübstitüentler yapının net polarizasyonuna katkıda bulunur ve mesofaz yapılarının çeşitliliğini sağlar. Muz şekilli sıvı kristal yapıları için en uygun açıları sağlayan çekirdek birimleri 1,3-fenilen, 2,7-naftalin ve 3,4-bifenilendir. Merkezi çekirdekte, birleşik yapıdaki iki halka (2,7-naftalin gibi) veya birbiriyle direkt bağlantılı iki halkanın (3,4-bifenil gibi) bulunması bükülme açısını korur ve bu yapılar sıvı kristal halin gözlendiği sıcaklık aralığının artmasına ve mesofaz kararlılığına neden olur. Geçiş sıcaklık aralığındaki bu yükselme, özellikle naftalin birimi için belirgindir, bifenilen halkasının merkezi çekirdek olması durumunda geçiş sıcaklıklarının aralığı naftalin birimindeki kadar yüksek değildir ama bifenilen yapıları mesofazlar arasındaki geçişler için geniş aralıklar sağlar. Merkezi çekirdeğin 1,3-fenilen olması durumunda yapıdaki optimum 120° açı, fenilen halkasının serbest

konumlarına bir veya daha fazla sübstitüentin eklenmesiyle kolayca değiştirilebilir. Fenil halkasının 2 pozisyonuna en çok eklenen gruplar nitro (–NO_2), siyano (–CN) ve metil (–CH_3)dir. Polar gruplar olan -NO_2 ve -CN grupları yapıya eklendiğinde, mesomorfizm için kalıcı sonuçlar oluşur. Yapıda bir –NO_2 grubunun varlığı, erime noktasını önemli ölçüde düşürür. –CN grubu ise mesofaz kararlılığında önemli bir etki sağlamaktadır. Polar olmayan bir grubunun eklenmesi, sıvı kristal fazlarında kararsızlığa bazen de bu fazların tamamen yok olmasına neden olur. 4 pozisyonuna eklenen gruplar ise halojenler (-Cl, -Br), polar gruplar (-CN) ve kısa alkil zincirleri olabilir. Genel olarak, bu pozisyonda kloro veya bromo yapılarının bulunmasının etkileri benzerdir ve brom'un, klor'a göre daha büyük boyutta olmasından dolayı geçiş sıcaklıklarında daha büyük düşüşe neden olur. Yapıya bu atomların eklenmesi mesofaz çeşitliliğine yol açar ve bu pozisyonu boş bulunan diğer analoglarına göre geniş mesofaz aralıkları sağlar. Mesofaz değişimleri 4. konuma -CN grubu eklendiğinde de gözlenir. Siyano grubu kalamitik ve muz şekilli moleküller arasında sınır çizgisi olan 140°lik bir açıyı sağlar. Fenil halkasının 5 pozisyonuna eklenen sübstitüentler ise, daha düşük sıcaklıklarda daha dar mesofaz aralıkları sağlar [16].

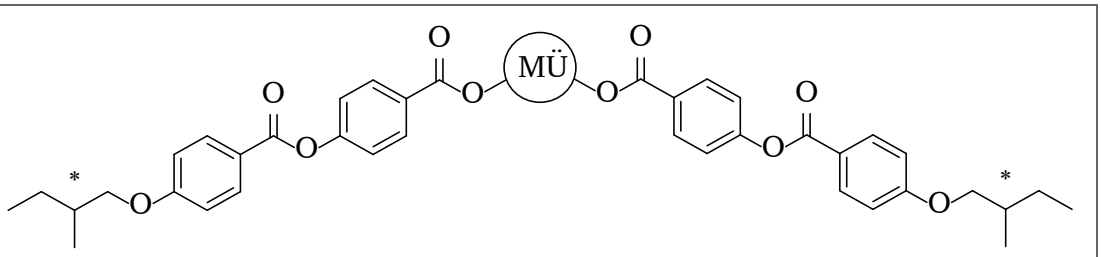
Tablo 3.1 Merkezi ünitenin (MÜ) yapısındaki değişimin mesomorfik özelliklerdeki etkisi [[b]16, [a]50]

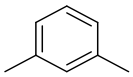
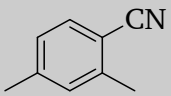
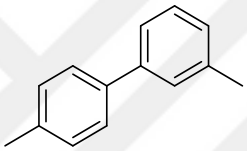


Bileşik	MÜ	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
IX-a[a]		K 109 $SmCP_A$ 119 Iso
IX-b[b]		K 106 $SmCP_A$ 159 Iso
IX-c[b]		K 165 Col_r 203 Iso

Tablo 3.1'de sübstitüente sahip olmayan merkezi ünitede halka sayısının artması incelenmiştir. **Bileşik IX-b**'de, **Bileşik IX-a**'ya göre erime sıcaklığında önemli bir değişim gözlenmiyorken, fenil halkası varlığında oluşan $SmCP_A$ mesofazının aralığı artmıştır. Yapıya bir halkanın daha eklendiği durumda geçiş sıcaklığı artmış, mesofazda değişim gözlenmiştir. Bu tabloya göre yapıdaki halka sayısının değişimindeki sonuçların doğrusal olmadığı gözlenmiştir.

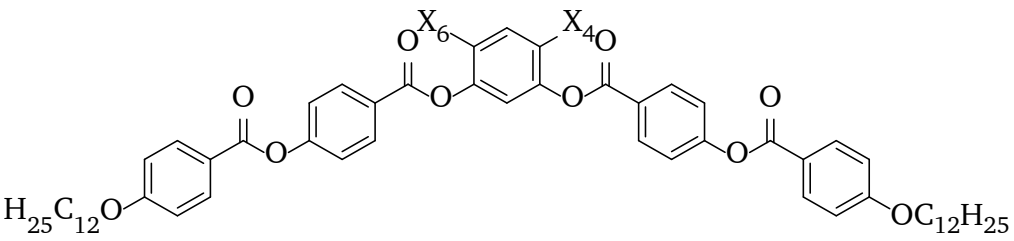
Tablo 3.2 Merkezi ünitenin (MÜ) yapısındaki değişimin mesomorfik özelliklerdeki etkisi [[d]8,[c]9]



Bileşik	MÜ	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
X-a[c]		K 145 Iso
X-b[c]		K 87 (M 45 $BPIII_{cybC*}$ 63) Iso
X-c[d]		K_1 127 K_2 157 (Col_{rec} 148) Iso

Tablo 3.2 incelendiğinde 1,3-fenil halkasına -CN gibi polar bir grup sübstitüe olduğunda geçiş sıcaklığı önemli ölçüde düşmüş ve mesofaz çeşitliliğinin arttığı gözlenmiştir. Merkezi çekirdekte bir grup sübstitüsyonu yerine, halka sayısı arttırıldığında geçiş sıcaklıklarındaki değişim sübstitüsyon varlığı kadar fark yaratmamıştır.

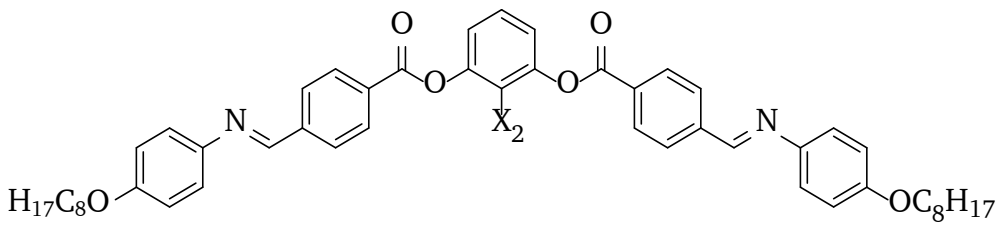
Tablo 3.3 Merkezi çekirdekte sübstitüent varlığının ve sübstitüentin konumunun mesomorfik özelliklerdeki etkisi [[a]50, [e]51]



Bileşik	X_4	X_6	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
XI-a[a]	CN	H	K 103 ($SmCP_A$" 68 $SmCP_A$" 75 $SmCP_A$ 94) SmC 109 N 129 Iso
XI-b[e]	Cl	H	K 98 (X 80) N 95 Iso
XI-c[e]	Br	H	K 92 (X 78 N 87) Iso
XI-d[e]	H	F	K 84 (N 93) Iso
XI-e[e]	H	Cl	K 98 (B_X 80) N 95 Iso
XI-f[e]	H	CH_3	K 71 Iso

Tablo 3.3 incelendiğinde merkezi ünitede iki farklı pozisyonda yer alan sübstitüentlerin etkisi görülmektedir. Tablo 3.2'de de görüldüğü gibi bu tabloda yer alan **Bileşik XI-a**'da polar bir grup olan -CN sübstitüsyonu diğer sübstitüentlere göre daha fazla mesofaz gözlenmesini sağlamıştır. X_4 pozisyonunda -Br ve -Cl atomları karşılaştırıldığında, -Br daha büyük atom çapı sebebiyle oluşturduğu sterik engel ile geçiş sıcaklığının düşmesine geçiş aralığının nispeten artmasına neden olmuştur. X_6 pozisyonunda -F yerine -Cl atomunun bağlanmasıyla geçiş sıcaklığı artmış, apolar bir grup olan -CH_3 grubunun bağlanmasıyla mesofaz kaybolmuştur.

Tablo 3.4 Merkezi çekirdekte X_2 pozisyonunda $-CH_3$ ve $-NO_2$ sübstitüentlerinin mesomorfik özelliklerdeki etkisi [e51]

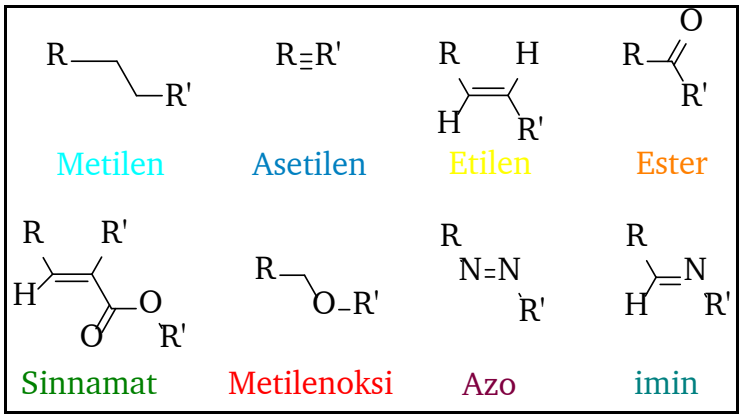


Bileşik	X_2	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
XII-a[e]	H	B_4 140 B_3 152 B_2 174 Iso
XII-b[e]	CH_3	K 161 B_5 165 B_2 172 Iso
XII-c[e]	NO_2	K 116 B_7 177 Iso

Tablo 3.4'de Bergquist'in çalışmaları incelendiğinde X_2 pozisyonunda -H atomu yerine apolar $-CH_3$ grubu bağlanmasıyla mesofaz çeşitliliğinde ise azalma gözlenmiştir. Yapıda $-NO_2$ bulunması durumunda **Bileşik-XII** serisinde en düşük geçiş sıcaklığı ve en geniş mesofaz aralığı gözlenmiştir.

3.1.2 Bağlayıcı Gruplar

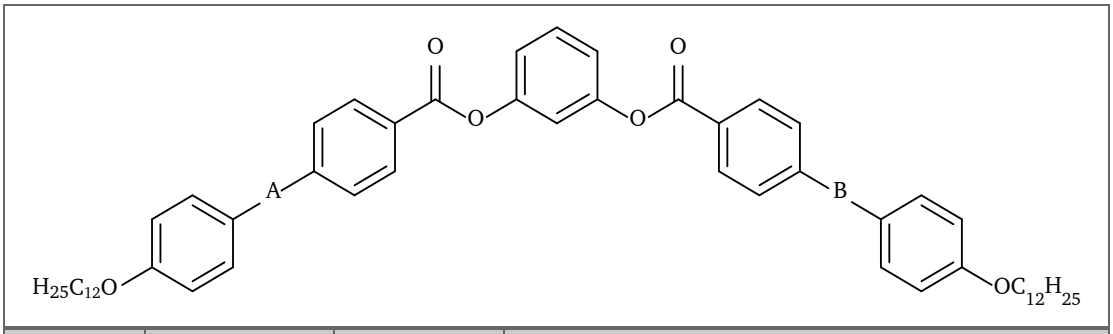
Muz şekilli moleküllerde bağlayıcı gruplar, normal bir bağdan farklı olarak genelde bir çekirdek ile diğerini birleştiren yapısal ünitelerdir. Bağlayıcı grupların sıvı kristal moleküllerin faz geçişlerine ve fiziksel özelliklerine olan etkileri nedeniyle oldukça önemlidirler. Ayrıca bu bağlayıcı grupların çeşidi ve grubun bağlantı yönünün faz çeşitliliği üzerinde farklı etkileri bulunmaktadır [13, 16].



Şekil 3.1 En çok kullanılan bağlayıcı gruplar [13]

Genel olarak, en sık kullanılan bağlayıcı gruplar ester ve imin gruplarıdır. Niori tarafından bildirilen muz şekilli moleküllerin ilk örneklerinde mevcut olan, imin bağlayıcı grupları yaygın olarak kullanılmıştır. Bu grubun, daha yüksek sıcaklıklarda geniş mesofaz sıcaklık aralıkları sağladığı bilinmektedir. Ester grupları, farklı nedenlerle bağlayıcı grup olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ester gruplu bileşikler, imin analoglarına kıyasla sıvı kristalin mesomorfik özelliklerini korurken daha düşük geçiş sıcaklıkları gösterme eğilimindedir. Ester grupları, çok sayıda muz şekilli molekülde, çeşitli pozisyonlarda ve diğer bağlayıcı gruplar ile farklı kombinasyonlarda bulunur. Tiyoester (–COS–) bağlayıcı grup içeren yapılarda, enansiyotropik mesofazların stabilizasyonu sağlanır. Amid grubu (–CONH–) ise nadir kullanılan bir gruptur. Azo (-N=N-) bağlayıcı grubunun kullanıldığı yapılarda genellikle mesofaz stabilizasyonu gerçekleşir, kısa mesofaz aralıklarına yol açar. Azoksi (–N=N(O)-) grubu Vorländer tarafından tanımlanan ve daha sonra Pelzl ve diğerleri tarafından incelenen orijinal muz şekilli yapılarda mevcuttur. Karbon-karbon çift bağları, sıvı kristallerde bağlayıcı olarak nadiren kullanılır. Genel olarak, çift bağların olduğu yapılar, imin ve ester türevleriyle kıyaslandığında geçiş sıcaklıklarında önemli bir artışa sebep olur. Ester ve imin bağları ile ilgili olarak, bağlayıcıların yönünün geçiş sıcaklıkları ve elde edilen supramoleküler düzenlemeler üzerindeki etkisi bulunmaktadır. Bu bağlayıcıların yönü, dipolar moment değerlerini, eğilme açılarını ve moleküler uzunlukları da etkilemektedir. Yön aynı zamanda yük yoğunluklarının farklı aromatik halkalar üzerindeki dağılımını ve mesomorfik davranışı da etkiler [13, 16].

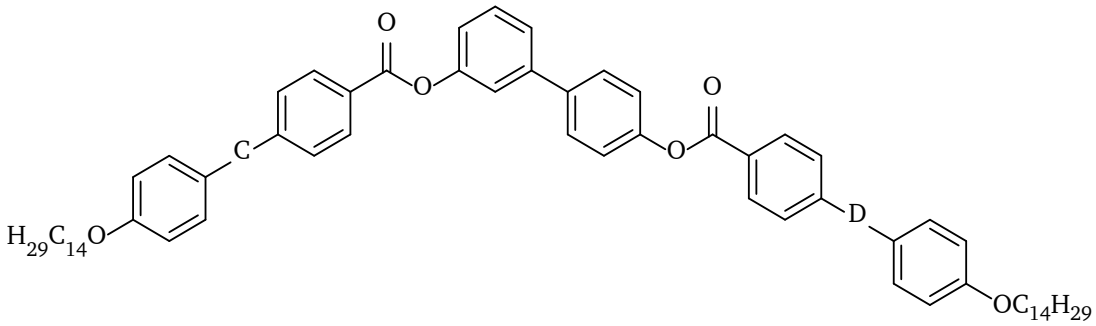
Tablo 3.5 Bağlayıcı grupların mesofaz üzerindeki etkisi [[a]50, [f]52, [g]53]



Bileşik	A	B	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
XIII-a[f]	-N=C-H-	-C-H=N-	K 65 $SMCP_A$ 122 SmC 141 SmA 188 Iso
XIII-b[a]	-COO-	-OOC-	K 103 ($SmCP_A$" 68 $SmCP_A$" 75 $SmCP_A$ 94) SmC 109 N 129 Iso
XIII-c[a]	-OOC-	-COO-	K 152 $USmCP_F$ 162 Iso
XIII-d[g]	-N=N-	-N=N-	K 71 (SmC_SP_A 70) M_1 75 SmC_SP_F 83 SmC_SP_R 96 SmC 127 N_{CybC} 137 Iso

Tablo 3.5'de incelendiğinde bağlayıcı grupların etkisi görülmektedir. Bağlayıcı grup olarak imin grubunun kullanılmasıyla geniş mesofaz aralığı elde edilmiştir. **Bileşik XIII** serisi içinde ester bağlayıcı grubunun kullanılması geçiş sıcaklığının artmasına ve mesofaz aralığında önemli bir azalmaya neden olduğu görülmektedir. Ester gruplarının bağlantı yönünün değişmesi (bkz. **Bileşik XIII-b** ve **Bileşik XIII-c**) mesofaz çeşitliliğinin azalmasına neden olmuştur.

Tablo 3.6 Bağlayıcı grupların mesofaz üzerindeki etkisi [[b]16]



Bileşik	C	D	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
XIV-a[b]	–COO–	–OOC–	K 85 $SmCP_A$ 162 Iso
XIV-b[b]	–N=CH–	–CH=N–	K 141 SmC_sP_A 207 Iso
XIV-c[b]	–N=N–	–N=N–	K 139 Col_{ob} 165 Iso
XIV-d[b]	–N=N(O)–	–(O)N=N–	K 120 $USmCP_A$ 207 Iso
XIV-e[b]	–CH=CH–COO–	–OOC–CH=CH–	K 119 $SmCP_A$ 154 Iso
XIV-f[b]	–CH=C(CH3)–COO–	–OOC–(CH3)C=CH–	K 100 $SmCP_A$ 132 Iso

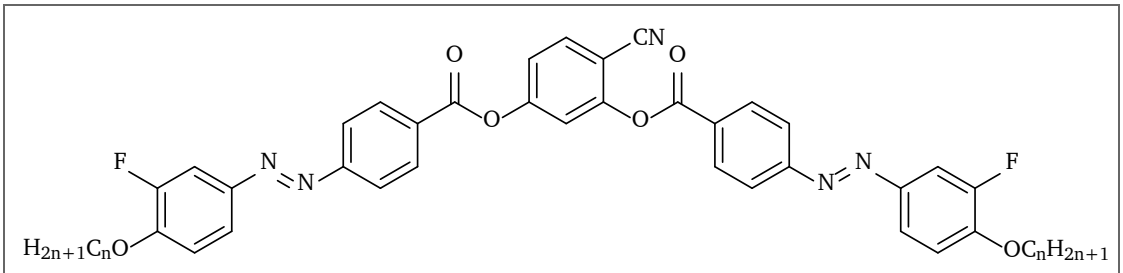
Tablo 3.6 incelendiğinde, **Bileşik-XIV** serisinde bifenil merkezi üniteye sahip bileşikte bağlayıcı grupların etkisi görülmüştür. **XIV-a** bileşiğinde kullanılan ester bağlayıcı grubu bu serideki en düşük geçiş sıcaklığının ve en geniş mesofaz aralığının gözlendiği bileşik olmuştur. **XIV-b** bileşiğinde, imin bağlayıcı grubu kullanılmasıyla geniş mesofaz aralığı oluşmuştur. İlgili bileşikler incelendiğinde azo grubunun kullanılmasıyla, smektik fazlar yerine kolumnar faz gözlendiği görülmektedir.

3.1.3 Uç Zincirler

Uç zincirler, makromoleküler yapılara ulaşmanın bir yolu olarak fonksiyonel gruplarla tasarlanabilir veya moleküler kiralitenin muz şekilli moleküllerin mesomorfizmi üzerindeki etkisini keşfetmek için kiral yapılar eklenebilir. Çubuksu moleküllere benzer şekilde, moleküllerin antiparalel paketlenmesi nedeniyle çift katmanlı smektik fazlar oluşturma eğilimi vardır. Hidrokarbon zincirleri, sıvı kristal yapılarda en çok kullanılan uç zincir grubudur. Alkoksi

zincirinde karbon sayısı değişimi ve yapıya farklı uzunluklarda iki uç zincirinin dahil edilmesi mesofaz çeşitliliğine yol açar. Uç zincirler ile aromatik çekirdekler arasındaki oran, bu parçaların mikro-kümelenmesini ve bununla elde edilen supramoleküler düzenlemeleri etkiler. Kısa uç zincirleri, moleküllerin iç içe geçmesine neden olur. Bu iç içe geçme durumu sonucunda mesofaz olarak B_6 veya nematik fazlar oluşur. Farklı uzunluklarda iki alkoksi uç zinciri taşıyan muz şekilli moleküllerde uç zincirlerdeki toplam karbon sayısına bağlı olarak kolumnar veya smektik mesomorfizm görülür. Her iki uçta farklı zincir uzunluklarının olduğu yapılar, simetrik bileşiklere göre erime ve berraklaşma sıcaklıklarını da düşürür. Hidrokarbon zincirleri genel olarak yapıya bir eter bağıyla bağlanır. Doğrudan aromatik çekirdeğe bağlanan hidrokarbon uç zincirleri, uzun sentez aşamaları sebebiyle daha az araştırılmıştır. Alkil ve alkiloksi zincirleri karşılaştırıldığında, alkil zincirleriyle bazen daha geniş aralıklarda ve daha düşük sıcaklıklarda aynı tipte mesofazlar gözlenir. uç zincirlerin yapıya bağlandığı eter oksijeni kükürt atomuyla değiştirildiğinde erime ve berraklaşma sıcaklıklarında düşüş gözlenir. Moleküler kiralitenin, muz şekilli moleküller tarafından sağlanan mesofazların supramoleküler kiralite üzerindeki etkisi, bu mesofazların karakteristik bir özelliği olan akiral simetrinin kendiliğinden bozulmasındandır. Kiral bir muz şekilli sıvı kristal elde etmek için, kiral merkezler taşıyan uç zincirleri yapıya eklenir. Genel olarak eklenen zincirlerde bulunan dallanma ile erime ve berraklaşma sıcaklıklarında azalma gözlenir. Bu etki, dallanma noktası muz şekilli yapının merkezine daha yakın olduğunda daha büyüktür [16].

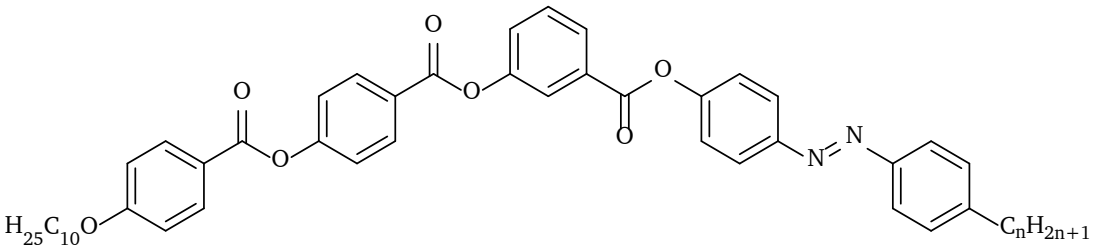
Tablo 3.7 Simetrik muz şekilli moleküllerde zincir uzunluğunun artmasının mesofaza etkisi [[h]54]



Bileşik	n	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
XV-a[h]	4	K 164 N_{cybA} 136 Iso
XV-b[h]	6	K 112 $SmAP_{AR}$ 101 $SmAP_{R}$ 117 N_{cybA} 128 Iso
XV-c[h]	8	K 112 SmC_aP_A 104 $SmAP_{AR}$ 110 $SmAP_{R}$ 137 Iso
XV-d[h]	10	K 108 SmC_aP_A 108 SmC_sP_{AR} 112 $SmAP_{R}$ 143 Iso
XV-e[h]	12	K 104 SmC_aP_A 98 SmC_sP_A 108 SmC_sP_{AR} ≈ 111 SmC_sP_R [*] 135 SmA 147 Iso
XV-f[h]	14	K 101 SmC_aP_A 98 SmC_sP_A 107 SmC_sP_{AR} ≈ 112 SmC_sP_R [*] 134 SmC_s [*] 142 SmA 147 Iso
XV-g[h]	16	K 101 SmC_aP_A 93 SmC_sP_A 105 SmC_sP_{AR} ≈ 112 SmC_sP_R [*] 126 SmC_s [*] 145 SmA 149 Iso

Tablo 3.7'de Ting ve arkadaşlarının çalışmaları incelendiğinde uç zincirler yapıda simetrik olarak bulunmaktadır. Zincirdeki karbon sayısının artışıyla, geçiş sıcaklıklarında azalma gözlenmiştir. En dikkat çeken azalma **Bileşik XV-a** ve **XV-b** arasında olmuştur. Serinin devamında, karbon sayısının artması ile geçiş sıcaklığında kayda değer bir düşüş gözlenmemiştir ama mesofaz stabilizasyonu ve çeşitliliği her bileşikte artmaktadır.

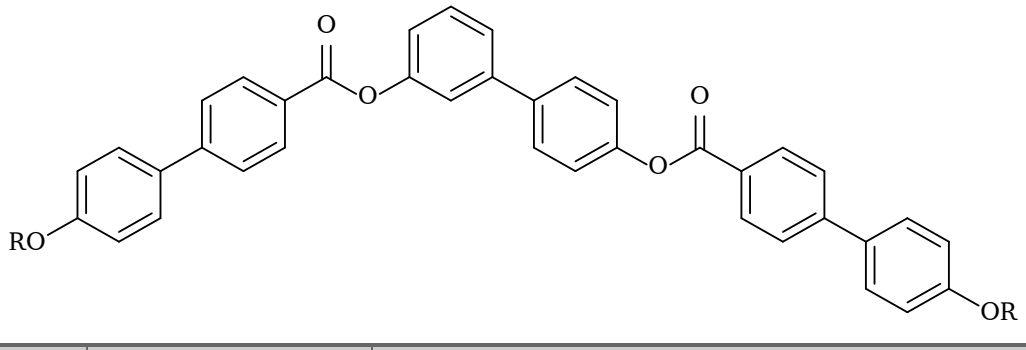
Tablo 3.8 Simetrik olmayan muz şekilli moleküllerde zincir uzunluğunun artmasının mesofaza etkisi [ı55]

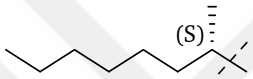
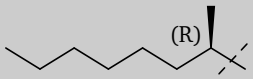
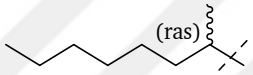


Bileşik	n	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
XVI-a[ı]	4	*Isıtma:* K 118.0 Iso *Soğutma:* Iso 106.8 B_1 89.4 K
XVI-b[ı]	6	*Isıtma:* K 117.4 Iso *Soğutma:* Iso 112.5 B_1 78.3 K
XVI-c[ı]	8	*Isıtma:* K 112.7 B_1 114.6 Iso *Soğutma:* Iso 113.8 B_1 71.0 K
XVI-d[ı]	10	*Isıtma:* K 110.1 B_1 111.0 Iso *Soğutma:* Iso 110.5 B_2 110.4 B_1^* 79.0 K
XVI-e[ı]	12	*Isıtma:* K 101.5 B_2 112.3 Iso *Soğutma:* Iso 110.4 B_2 80.0 K

Tablo 3.8'de yer alan Hegde ve arkadaşlarının çalışmaların simetrik olmayan bir yapıda uç zincirin sahip olduğu karbon sayısının artışı incelenmiştir. Simetrik bir yapıda zincirin uzamasının polimorfizme yol açtığı tablo 3.7'de incelenmişti. Simetrik olmayan yapıda ise zincir uzunluğu simetrik bir yapıdaki kadar çeşitli mesofaza ve geçiş sıcaklığında önemli bir düşüşe yol açmamıştır. İlgili bileşiklere bakıldığında 4,6 ve 10 karbonlu zincirlerde mesofazların monotropik olarak gözlendiği görülmektedir.

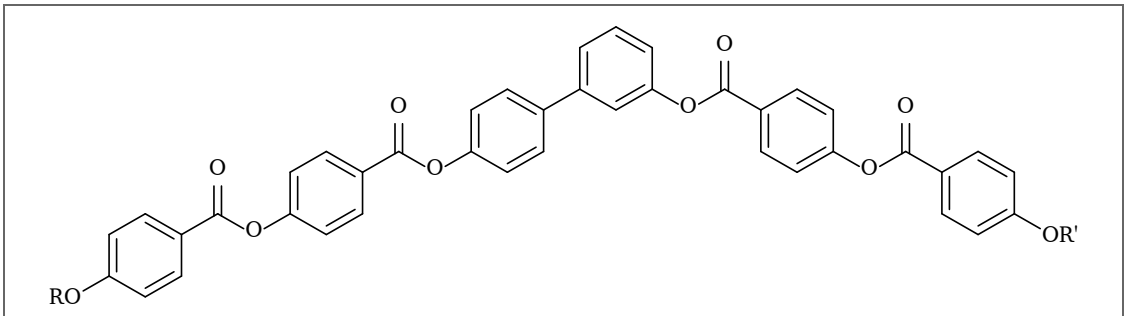
Tablo 3.9 Uç zincirlerdeki kiralitenin mesofaza etkisi [j56]

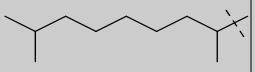
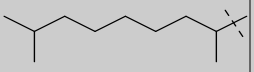
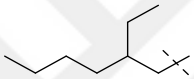
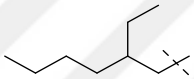
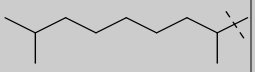
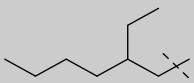


Bileşik	R	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
XVII-a[j]	C_7H_{15}	K 165.4 Col_r 189.8 Iso
XVII-b[j]	C_8H_{17}	B_4 170.5 Col_r 187.6 Iso
XVII-c[j]		K 94.2 B_4 120.7 Iso
XVII-d[j]		K 94.2 B_4 120.2 Iso
XVII-e[j]		K 81.3 Iso

Tablo 3.9'a bakıldığında bifenil çekirdek ve uç zincir üniteleri içeren Bileşik **XVII** serisinde birden fazla konuda inceleme yapılmıştır. **XVII-a** ve **XVII-b** arasında zincirdeki bir karbon artışıyla mesofaz aralığı artmıştır. **XVII-b** ve diğer ilgili bileşiklere bakıldığında, Li ve arkadaşları tarafından yapılan incelemede kapalı formül olarak aynı bileşiğe sahip olmalarına rağmen zincirde kiral-rasemik konumlar oluşturulmuş ve bunlar incelenmiştir. Kiral zincirde geçiş sıcaklığı önemli derece azalırken, enantiyomerler arasında önemli bir fark oluşmamıştır. Zincirin rasemik olması durumunda serideki en düşük geçiş sıcaklığı görülürken, mesofaz kaybolmuştur.

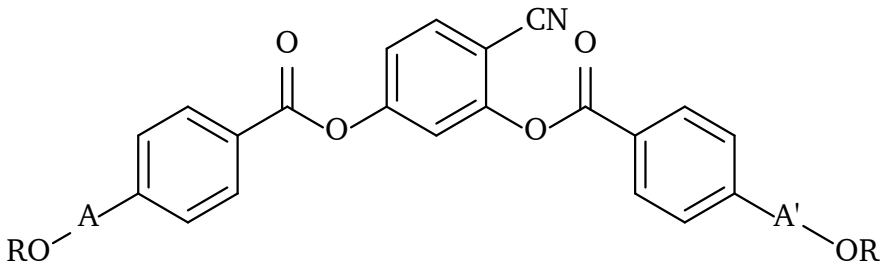
Tablo 3.10 Uç zincirde dallanmanın etkisi [[d]8, [e]51]

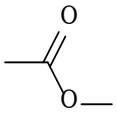
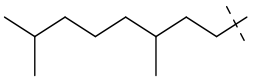
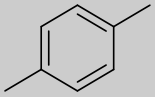
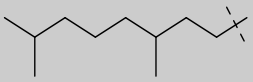
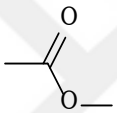
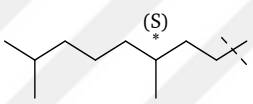
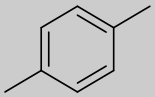
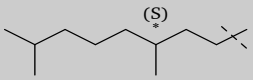


Bileşik	R	R’	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
XVIII-a[e]	$OC_{10}H_{21}$	$OC_{10}H_{21}$	K 119 B_1 169 Iso
XVIII-b[c]			K 90 Col_r 122 Iso
XVIII-c[c]			K 101 Iso
XVIII-d[c]			K 118 Col_r 96 Iso

Tablo 3.10 incelendiğinde **Bileşik XVIII-a** ve **Bileşik XVIII-b** kapalı formülleri aynı olan zincirlere sahiptir. Bu zincirin düz olduğu durumda muz şekilli moleküllerde gözlemlenen B_4 mesofazı ortaya çıkmıştır. Zincirin 3,7-dimetiloktanol olduğu durumda ise geçiş sıcaklığı düşmüş, mesofaz aralığı azalmıştır ve mesofaz olarak Col_r gözlenmiştir. Simetrik olarak 2-etil-hekziloksi zincirine sahip olan **Bileşik XVIII-c**’de ise mesofaz kaybolmuştur. Yapıda bir asimetrik durumun oluşturulduğu **Bileşik XVIII-d**’de 2-etilhekziloksi zinciri mesofaz göstermiyorken bir tarafa 3,7-dimetiloktanol bağlanmasıyla tekrar Col_r faz görülmüştür.

Tablo 3.11 Uç zincir ve bağlantı gruplarının değiştirilmesinin etkisi [c9]



Bileşik	A	R	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
XIX-a[c]			K 84 (N_{cybC} 60) Iso
XIX-b[c]			K 91 SmA 99 Iso Iso 97 SmA* 74 SmC 50 SmC_SP_A 38 M2' 35 M2
XIX-c[c]			K1 54 K2 80 (M1 42 $BPIII_{cybC}$*) Iso
XIX-d[c]			K 85 SmA* 99 Iso Iso 98 SmA* 73 SmC* 50 SmC_sP_A* 38 M2

Tablo 3.11'e bakıldığında 4-siyanoresorsinol türevi **Bileşik XIX** serisinde birden fazla konuda inceleme yapılmıştır. Zincirin rasemik olması durumunda (bkz. **Bileşik XIX-a** ve **Bileşik XIX-b**) A konumunda fenil halkası olmasıyla oluşan bifenil ünite düzenli tabakalar oluşturup monotropik olarak smektik fazların gözlenmesini ve mesofaz çeşitliliğini sağlamıştır. Zincirin kiral karbon atomu taşıdığı durumda da (bkz. Bileşik **XIX-d**) benzer sonuçlar görülmektedir.

3.1.4 Yanal Sübstitüentler

Yanal sübstitüentler (-F, -Cl, -CN, $-NO_2$, $-CH_3$, $-CF_3$, $-OCH_3$, -OH gibi) sıvı kristal sistemlerin farklı konumlarında yer alırlar. Bir yanal sübstitüent, molekülün doğrusal eksenine, genelliklede aromatik bir çekirdeğin üzerine bağlanır. Yanal sübstitüentler kimyasal yapısı veya molekül içindeki konumuna bağlı olarak moleküller arası etkileşimleri modifiye etmek için geniş olanaklar sunar. Böylece molekülün polaritesindeki, polarize edilebilirlik kontrol edilmiştir. Dış halkalarda

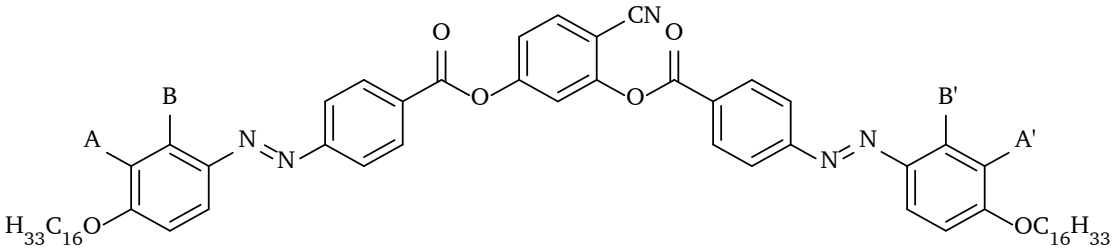
bulunan yanal sübstitüentler için, halojenin boyutunun arttırılması (F <Cl <Br <I), mesomorfizmin dengesizleşmesine yol açar; bazı durumlarda, genel yapının özelliklerine bağlı olarak iyot atomunun bağlandığı bileşikler için mesofazlar kaybolur. Hem -CH_3 hem de –CF_3'ün mesomorfik özellikler üzerinde olumsuz bir etkisi vardır, bu sübstitüentler çoğu durumda mesofaz oluşumunu engeller ya da sadece kısa aralıklarda mesofaz oluşumuna sebep olur. Yanal sübstitüsyon nematik ve smektik sistemler için önemlidir [13, 16].

Tablo 3.12 Yanal sübstitüentlerin boyutları [13]

Yanal Substitüent	Boyut (A°)
H	1.20
F	1.47
Cl	1.75
Br	1.85
I	1.98
C	1.70
N	1.55
O	1.52

En çok kullanılan yanal sübstitüent flordur. Flor sübstitüenti oldukça küçüktür (1.47 A°) ve kendisinden küçük olan tek element hidrojendir, karakter olarak elektronegatiftir. Dolayısıyla moleküller arası etkileşimler üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Yanal bir sübstitüent olarak flor atomunun sterik bir etki oluşturacağını söylemek doğru olabilir. Ayrıca polaritesi de oldukça yüksektir. Yanal sübstitüsyon, gösterge cihaz uygulamaları için geliştirilen fiziksel özellikler nedeniyle nematik karışımlarda ve ferroelektriklerde çok önemlidir. Klor sübstitüenti karbon bağının uzunluğu sebebiyle flor sübstitüentinden daha büyük bir dipol oluşturmaktadır. Bununla birlikte klor sübstitüentinin büyük boyutu, düşük sıvı kristal faz kararlılığı ve yüksek viskozitesinin bir sonucu olarak sıvı kristal bileşiklerde daha az kullanışlı hale getirmektedir [13, 16].

Tablo 3.13 Flor atomunun yanal sübstitüsyon etkisi [[h]54]



Bileşik	A-A’	B-B’	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
XX-a[h]	F	H	K 101 SmC_aP_A 93 SmC_sP_A 105 SmC_sP_{AR} ≈ 112 SmC_sP_R [*] 126 SmC_s [*] 145 SmA 149 Iso
XX-b[h]	H	F	K 92 SmC 102 N_{CbyC} 108 Iso
XX-c[h]	F	F	K1 83 K2 SmC_s[*] 140 Iso

Tablo 3.13 incelendiğinde -F atomunun yapıda yanal sübstitüent olarak bulanmasının moleküler istiflenmeye neden olduğu ve bunun sonucunda smektik fazların gözlendiği görülmektedir. A-A’ pozisyonunda florun bulunduğu **Bileşik XX-a** bu seri içinde en çok mesofazın gözlendiği yapı olmuştur. Flor atomun konumun bir karbon değişmesiyle mesofaz aralığı azalmıştır. İki pozisyonda da flor atomunun bulunmasıyla geçiş sıcaklığı düşmüş aynı zamanda en geniş mesofaz aralığı görülmüştür. Flor atomunun konumunun değişmesi ve iki farklı konumda bulunması mesofaz çeşitliliğinin giderek azalmasına sebep olmuştur.

4

MATERYAL

4.1 Deneysel Çalışmaların Aşamalarında Kullanılan Kimyasal Maddeler

Yüksek lisans tezinde hedeflenen ürünlerin sentez aşamalarında kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

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

Kimyasal Madde	**Firma Adı**	**Katalog Numarası**
1-Bromodekan	ABCR	AB108652
1-Bromododekan	ABCR	AB114483
1-Bromohekzan	Merck	8.01603.0500
1-Bromooktan	Merck	8.01969.0250
2-Butanon	Merck	1.06014.2500
2 Etil-1-hekzanol	Fluka	1314204
4-(Benziloksi)-2-hidroksibenzaldehit	ABCR	AB180014
4-(Dimetilamino)piridin (DMAP)	Merck	8.20499.0100
4-Hidroksibenzaldehit	Merck	8.04536.0250

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

Kimyasal Madde	**Firma Adı**	**Katalog Numarası**
Asetik anhidrit	Merck	1.00041.1000
Aseton	Merck	1.00013.2500
Dietileter	Teknik	TK.050130.01000
Dikolorometan	Teknik	TK.120330.02500
Dimetil sülfoksit-d_6	Merck	1.03591.0100
Etil 4'-hidroksi-4-bifenil karboksilat	Aldrich	50670-76-3
Etil 4-hidroksibenzoat	Alfa Aesar	A13172
Etil alkol	Merck	1.00983.2511
Etil asetat	Teknik	TK.050140.02500
Hidroklorik asit (%31)	Teknik	TK.080230.01000
Hidroksilamin hidroklorür	Alfa Aesar	A15398
Kloroform	Teknik	TK.090260.02500
Kloroform-d_6	Merck	1.03420.0100

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

Kimyasal Madde	**Firma Adı**	**Katalog Numarası**
Magnezyum sülfat	Merck	1.06067.1000
Metil alkol	Merck	1.13351.2500
N,N-Dimetilformamid (DMF)	Merck	8.22275.2500
N,N'-Disiklohekzilkarbodiimid (DCC)	Merck	8.02954.0250
n-Hekzan	Teknik	TK.080210.02500
Okzalil klorür	Merck	8.07066.0500
Paladyum karbon (%10)	Alfa Aesar	AB1188375
Piridin (extra dry)	ACROS	364420010
Potasyum hidroksit	Merck	1.05033.1000
Potasyum karbonat	Merck	1.04928.1000
p-Toluen sülfonil klorür	Merck	8.08326.1000
Resorsinol	Merck	107593
Seasand extra pure	Merck	1.07711.1000

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

Kimyasal Madde	**Firma Adı**	**Katalog Numarası**
Siklohekzen	Merck	8.02824.2500
Silica gel 60	Merck	1.09385.2500
Silica gel F_{254} TLC	Merck	1.05554.0001
Sodyum bikarbonat	Merck	1.06329.1000
Sodyum dihidrojen fosfat mono hidrat	Merck	1.06346.1000
Sodyum hidroksit	Merck	1.06462.1000
Sodyum karbonat	Merck	1.06392.1000
Sodyum klorit	Fluka	71390
Sodyum klorür	Teknik	-
Sodyum sülfat	Merck	1.06649.1000
Su	-	-
Sülfürik asit	Merck	1.00713.2500
ter-Butanol	Merck	8.22264.1000

4.2 Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler

Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen hedef ürünlerin yapılarının karakterizasyonu ve mesomorfik özellikleri aşağıda verilen cihazların kullanılması ile aydınlatılmıştır.

4.2.1 Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR)

Sentezi gerçekleşen ürünlerin Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları, Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvarı'nda bulunan "Perkin Elmer Spektrum One" spektrometresi kullanılarak çekilmiştir.

4.2.2 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Hedef ürünlerin karakterizasyonu ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları, tetrametilsilan (TMS) standardı ile kloroform-d_1 ($CDCl_3$) veya DMSO-d_6 içerisinde Yıldız Teknik Üniversitesi'nin bünyesinde yer alan "Bruker Avance III 500 MHz" ve Bezmialem Vakıf Üniversitesi'nin bünyesinde yer alan "Bruker Avance III Neo 500 MHz" spektrometresi kullanılarak alınmıştır.

4.2.3 Polarizasyon Mikroskobu (PM)

Karakterizasyonu gerçekleştirilen hedef moleküllerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz çeşitleri ve tekstür özellikleri Yıldız Teknik Üniversitesi Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda bulunmakta olan "Leica DM2700-P" polarizasyon mikroskobu ve "Leica DMC2900" dijital kamera, "Linkam TMS93" sıcaklık kontrol birimleri "Linkam TMS 600", "Mettler Toledo FP82HT" ısıtma tablaları aksesuarları kullanılarak incelenmiştir.

4.2.4 Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC)

Sıvı kristal özellik gösteren moleküllerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri Yıldız Teknik Üniversitesi Sıvı Kristal Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan "Perkin-Elmer DSC-4000" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10°C min^{-1}) elde edilmiştir.

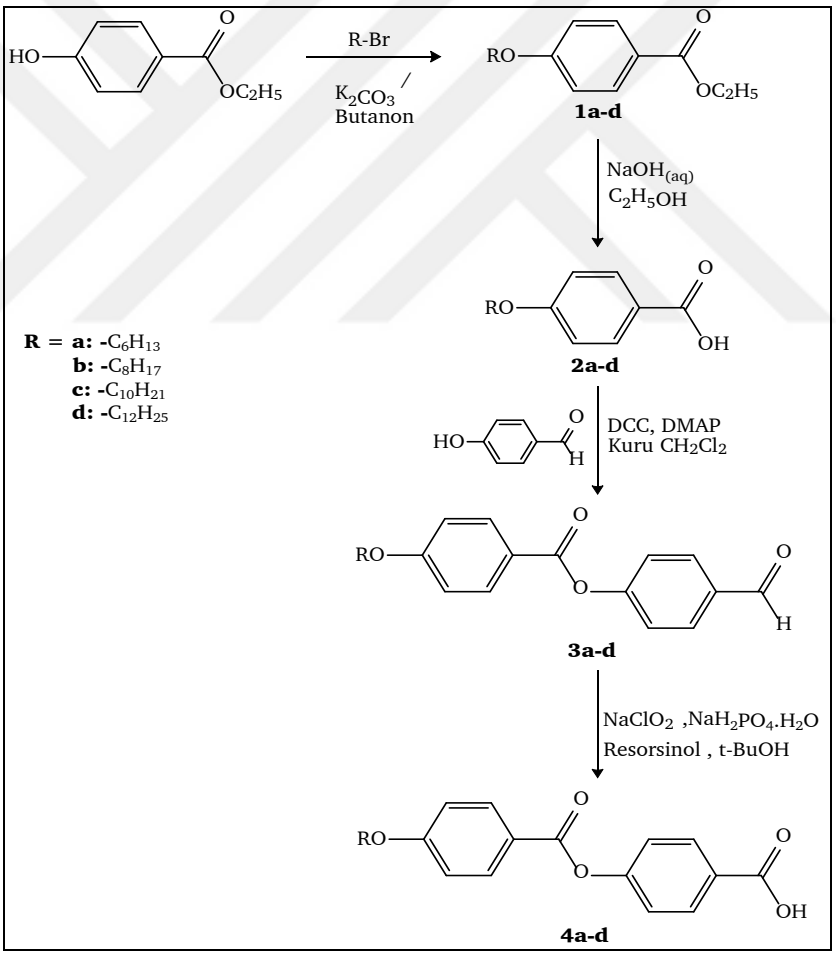
5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

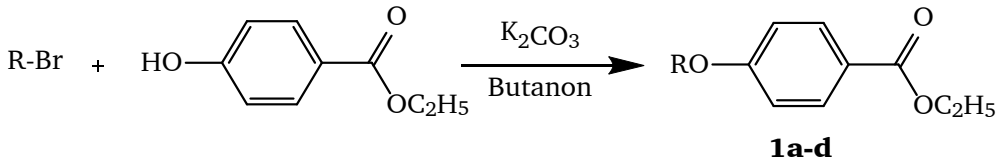
5.1.1 Karboksilik Asit Türevi Lineer Yan Ünitelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Karboksilik asit türevi lineer yan ünitelerin eldesi Şekil 5.1'de görülen sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşik **4a-d**'nin yapısı ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.



Şekil 5.1 4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoik asit bileşiği **4a-d**'nin sentez şeması

5.1.1.1 Etil 4-*n*-Alkoksibenzoat (1a-d) Bileşiklerinin Sentezi



1a-d

R = a: -C_6H_{13}
b: -C_8H_{17}
c: -$C_{10}H_{21}$
d: -$C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

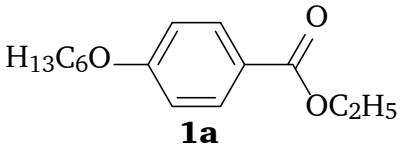
60 mmol	Alkil bromür
45 mmol	Etil 4-hidroksibenzoat
60 mmol	Potasyum karbonat
25 mL	Butanon

Yöntem:

Etil 4-*n*-Alkoksibenzoat (**1a-d**) bileşiklerinin eldesi için; etil 4-hidroksibenzoat, ilgili alkil bromür, K_2CO_3 ve 2-butanon içerisinde çözülerek iki boyunlu bir balona yerleştirilir. Karışım geri soğutucu altında argon atmosferinde 90°C'de 24 saat karıştırılır. Reaksiyon TLC (H:EA / 5:1) ile kontrol edilerek sonlandırılır. Karışım silikajel üzerinden $CHCl_3$ ile yıkanır. Elde edilen çözeltinin çözücüsü düşük basınçta evaporatörde uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA / 5:1).

Bileşik **1a-d**'nin yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

Etil 4-*n*-hekziloksibenzoat [57] **(1a):** ($C_{15}H_{22}O_3$: 250.34 g/mol)

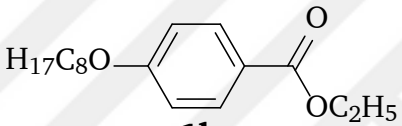


1a

Verim: 10.85 g (%96), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 7.98 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.34 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, $COOCH_2$), 4.00 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.82-1.77 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.49-1.43 (m; 2H, CH_2), 1.37 (d, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, $COOCH_2C\underline{H}_3$), 1.36-1.31 (m; 4H, 2 CH_2), 0.91 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, CH_3).

Etil 4-*n*-oktiloksibenzoat [57] **(1b):** ($C_{17}H_{26}O_3$: 278.39 g/mol)

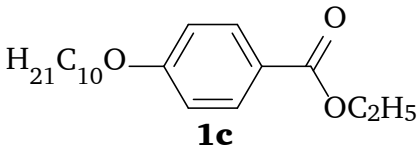


1b

Verim: 11.77 g (%94), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 7.99 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, $J \approx 8.9$ Hz, 2 Ar-H), 4.34 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, $COOCH_2$), 4.00 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.83-1.77 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.49-1.41 (m; 2H, CH_2), 1.38 (t, $J \approx 7.1$ Hz, 3H, $COOCH_2C\underline{H}_3$), 1.37-1.25 (m; 8H, 4 CH_2), 0.89 (t, $J \approx 7.0$ Hz, 3H, CH_3).

Etil 4-*n*-desiloksibenzoat [57] **(1c):** ($C_{19}H_{30}O_3$: 306.45 g/mol)

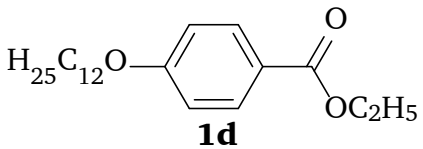


1c

Verim: 12.68 g (%92), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.05 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.41 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, $COOCH_2$), 4.07 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.90-1.82 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.56-1.47 (m; 2H, CH_2), 1.44 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, $COOCH_2C\underline{H}_3$), 1.42-1.27 (m; 12H, 6 CH_2), 0.95 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).

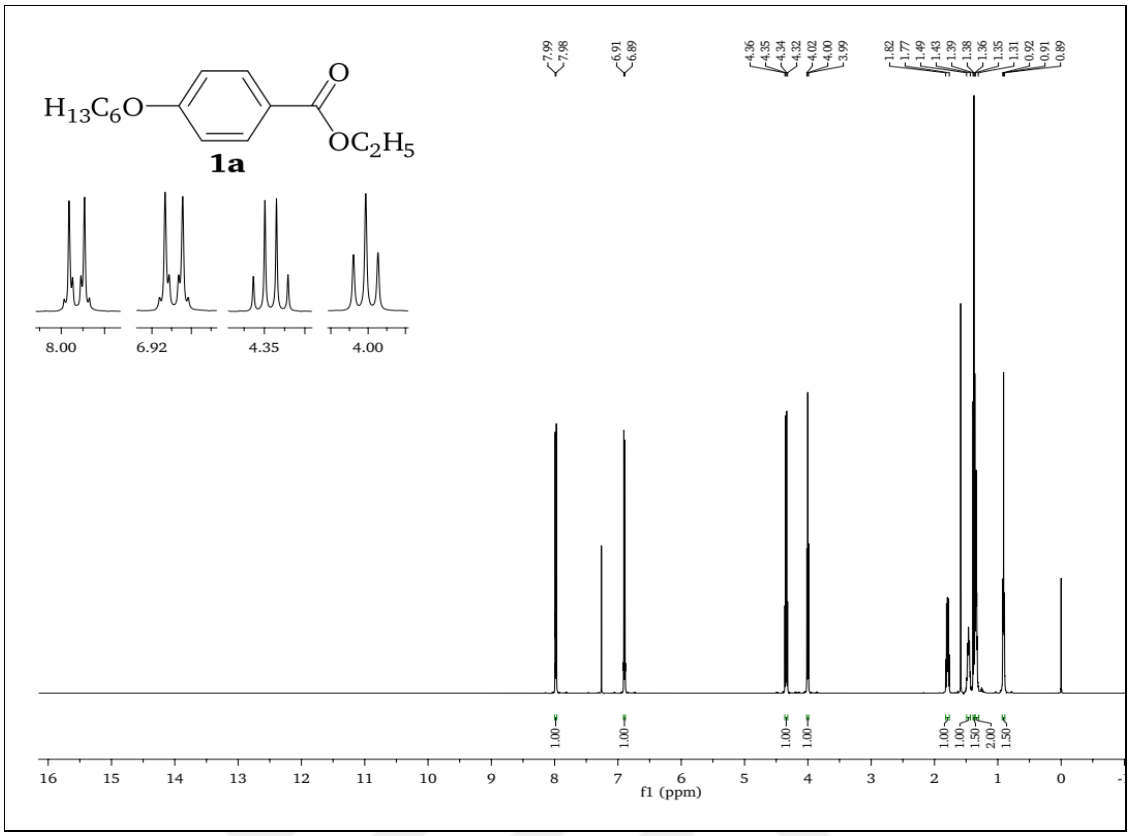
Etil 4-*n*-dodesiloksibenzoat [57] **(1d):** ($C_{21}H_{34}O_3$: 334.59 g/mol)



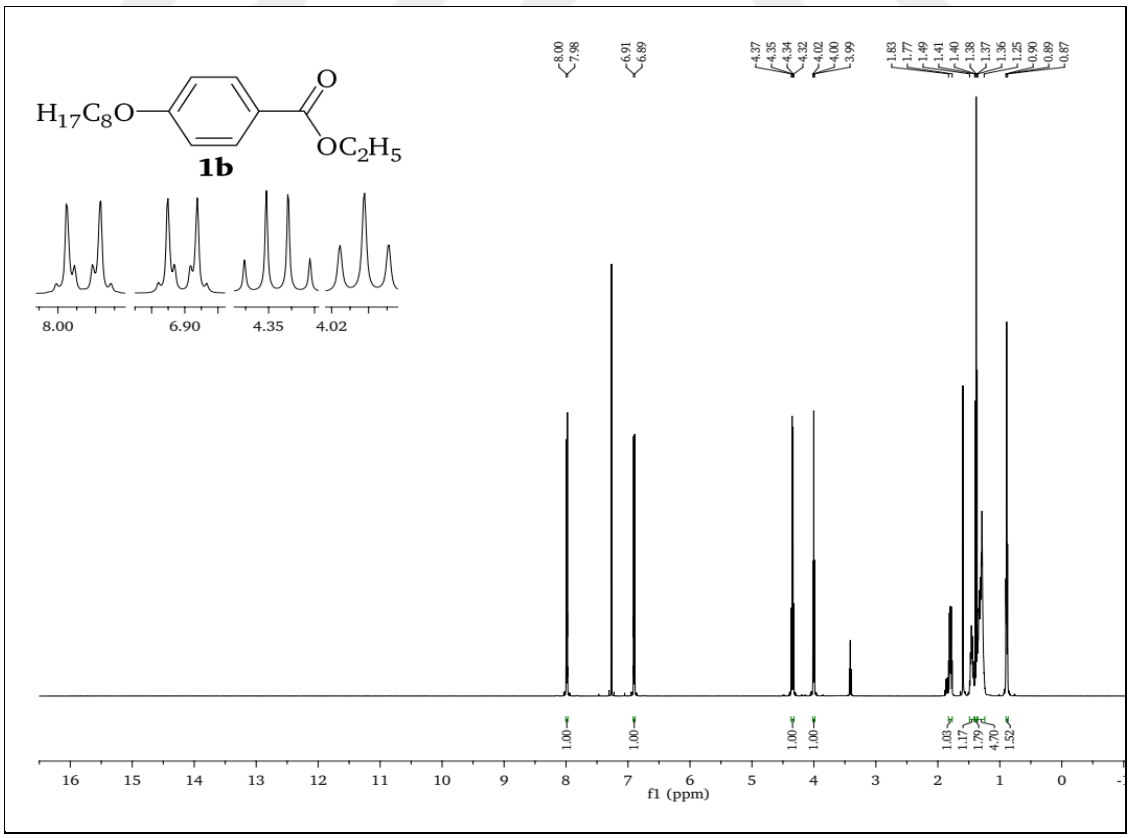
1d

Verim: 14 g (%93), beyaz kristal.

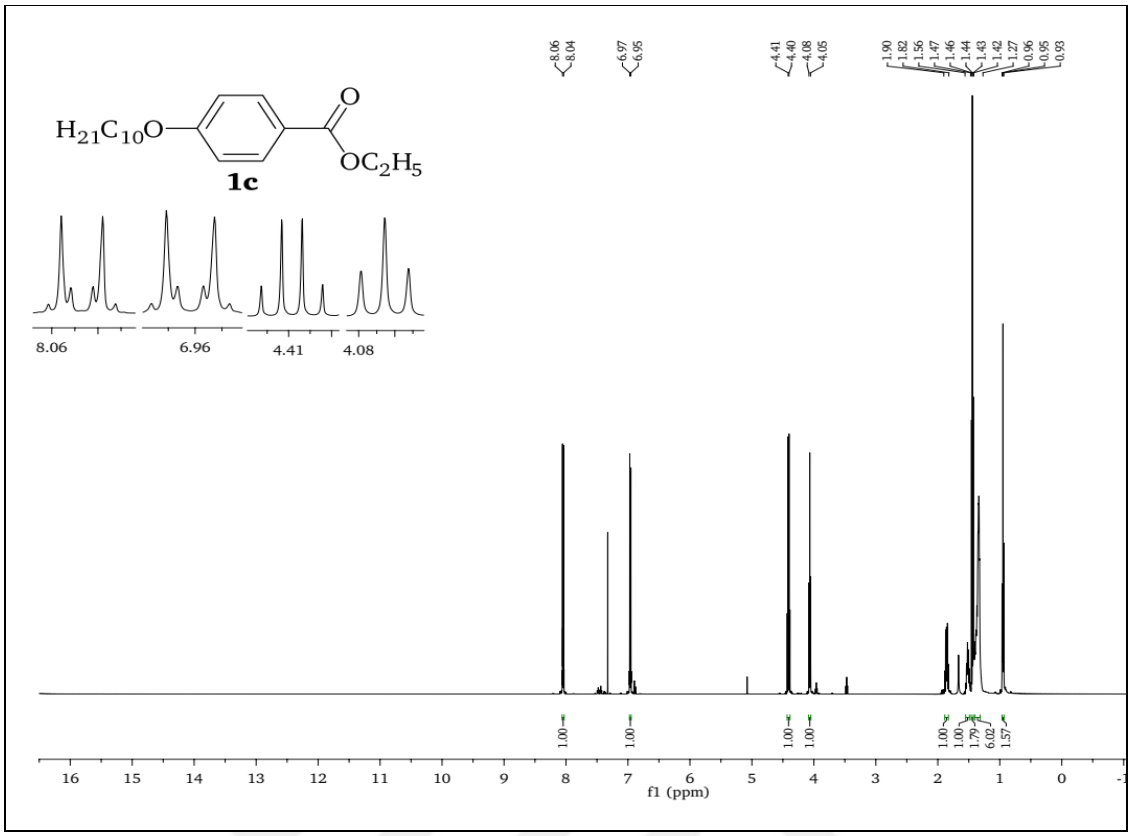
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.05 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.41 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, $COOCH_2$), 4.07 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.90-1.83 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.56-1.48 (m; 2H, CH_2), 1.44 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, $COOCH_2C\underline{H}_3$), 1.42-1.30 (m; 16H, 8 CH_2), 0.95 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).



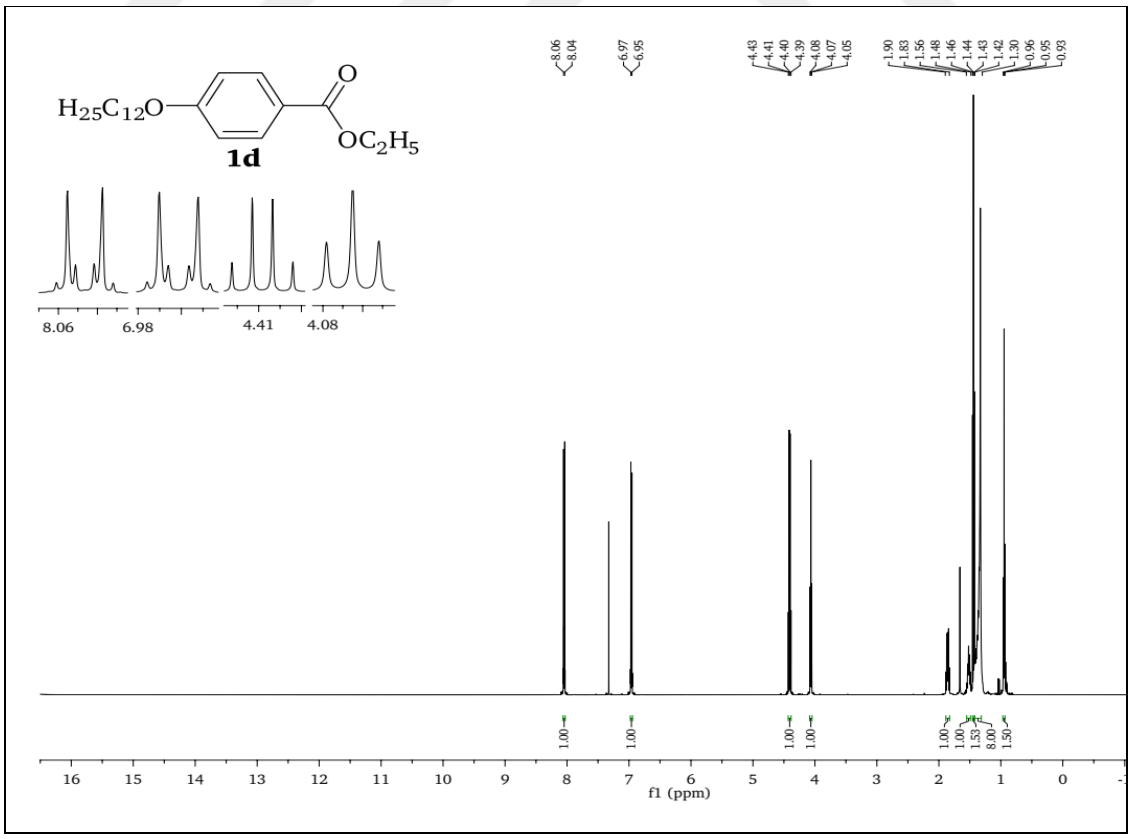
Şekil 5.2 Bileşik **1a**'nın ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



Şekil 5.3 Bileşik **1b**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

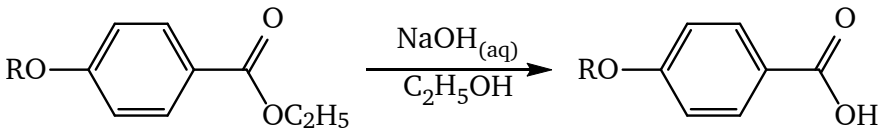


Şekil 5.4 Bileşik **1c**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



Şekil 5.5 Bileşik **1d**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

5.1.1.2 4-(*n*-Alkoksi)benzoik asit (2a-d) Bileşiklerinin Sentezi



1a-d **2a-d**

R = **a:** -C_6H_{13}
b: -C_8H_{17}
c: -$C_{10}H_{21}$
d: -$C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

40 mmol Etil 4-(*n*-alkoksi)benzoat (**1a-d**)

80 mmol 10 N NaOH çözeltisi

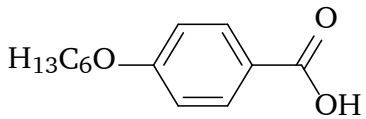
30 mL Etanol

Yöntem:

4-(*n*-Alkoksi)benzoik asit (**2a-d**) bileşiklerinin eldesi için, ilgili etil 4-(*n*-alkoksi)benzoat (**1a-d**) iki boyunlu bir balona alınarak etanolde çözülür. Reaksiyon karışımına NaOH çözeltisi ilave edilir ve geri soğutucu altında 90°C'de 12 saat karıştırılır. Reaksiyon TLC ($CHCl_3$) ile kontrol edilerek sonlandırılır. Reaksiyon karışımı suya dökülür ve karışımın pH'ı 1 N %10'luk HCl çözeltisi ile 1-2 civarına ayarlanır. Çökelti süzülür ve *n*-hekzan ile yıkanır. Ham ürün etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **2a-d**'nin yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

4-(*n*-Hekziloksi)benzoik asit [58] **(2a):** ($C_{13}H_{18}O_3$: 222.28 g/mol)

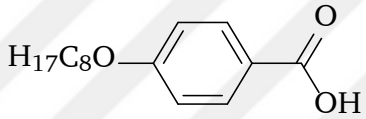


2a

Verim: 9.33 g (%96), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm)= 12.59 (s, 1H, OH), 7.87 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.00 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.75-1.69 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.44-1.38 (m; 2H, CH_2), 1.33-1.27 (m; 4H, 2 CH_2), 0.88 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, CH_3).

4-(*n*-Oktiloksi)benzoik asit [58] **(2b):** ($C_{15}H_{22}O_3$: 250.34 g/mol)

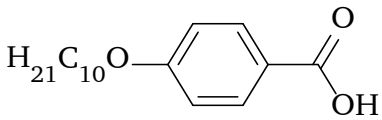


2b

Verim: 9.51 g (%95), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.00 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.09 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.91-1.84 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.57-1.50 (m; 2H, CH_2), 1.45-1.31 (m; 8H, 4 CH_2), 0.96 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).

4-(*n*-Desiloksi)benzoik asit [58] **(2c):** ($C_{17}H_{26}O_3$: 278.39 g/mol)

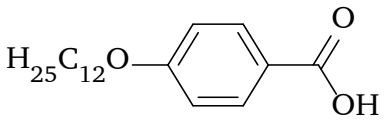


2c

Verim: 10.91 g (%98), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.00 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.09 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.90-1.84 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.57-1.48 (m; 2H, CH_2), 1.43-1.34 (m; 12H, 6 CH_2), 0.95 (t, $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH_3).

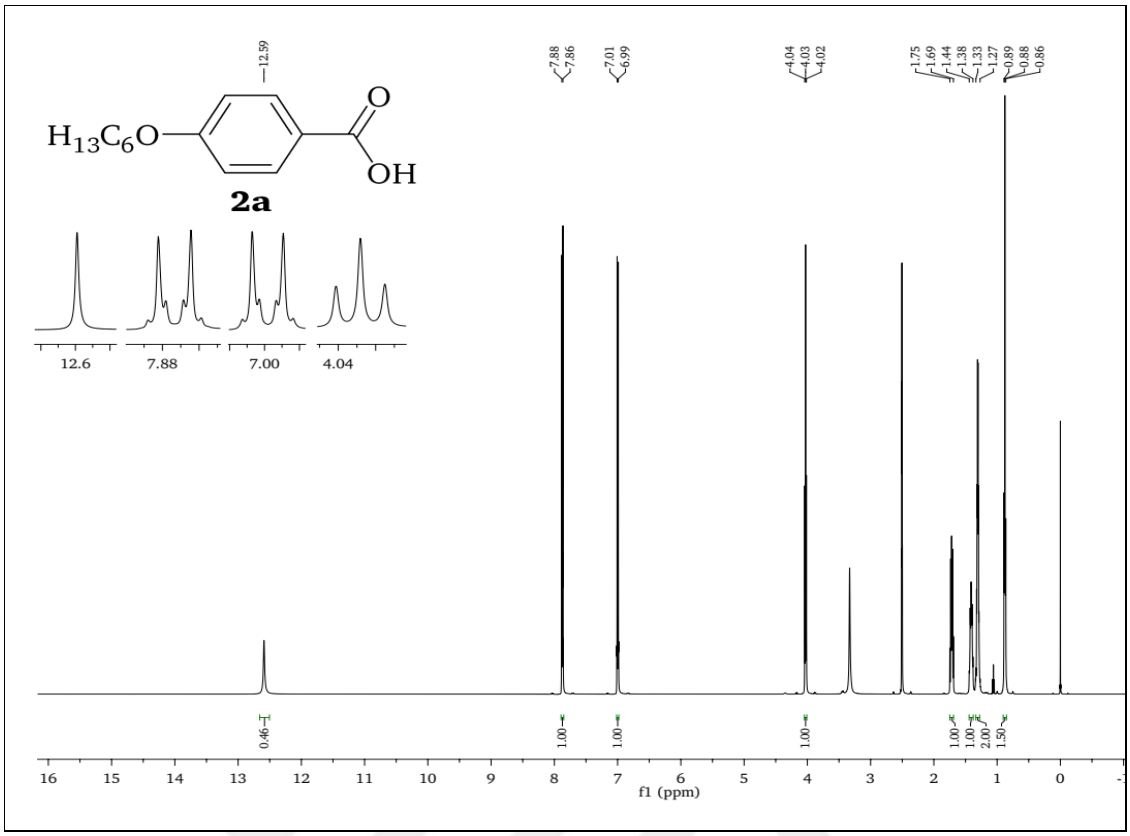
4-(*n*-Dodesiloksi)benzoik asit [58] **(2d) :** ($C_{19}H_{30}O_3$: 306.45 g/mol)



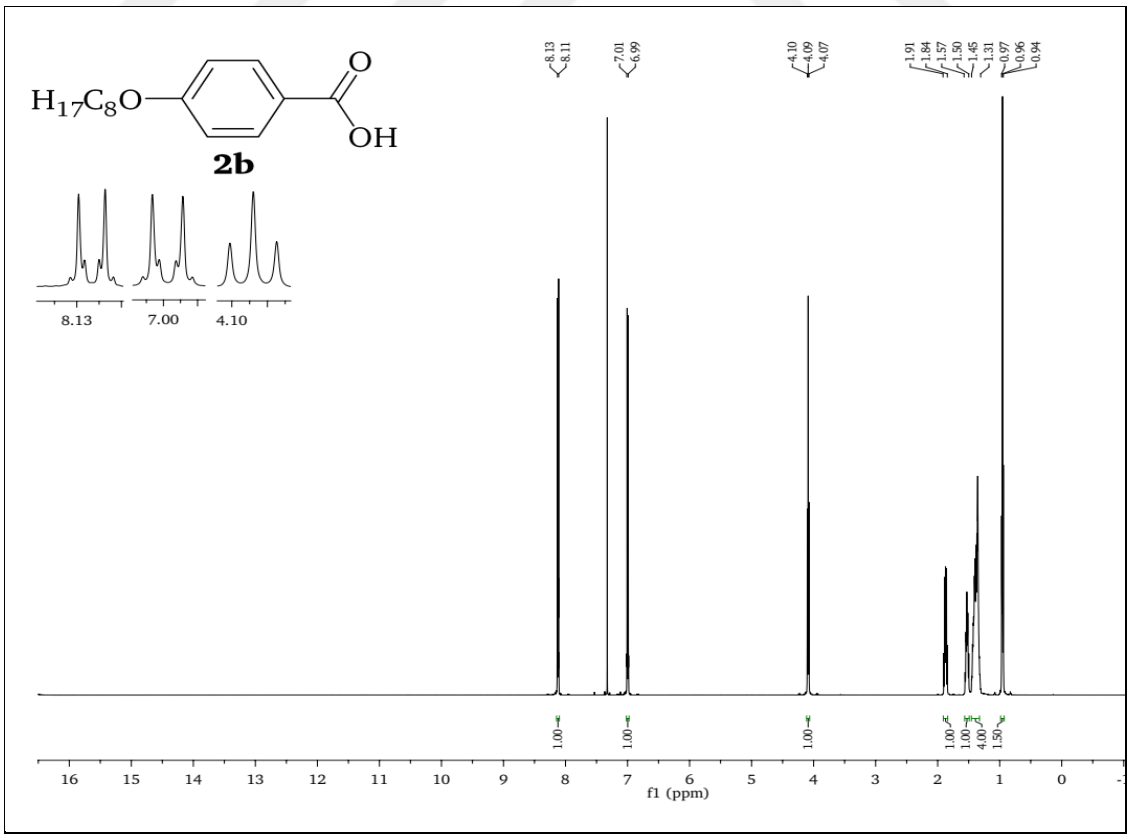
2d

Verim: 11.03 g (%90), beyaz kristal.

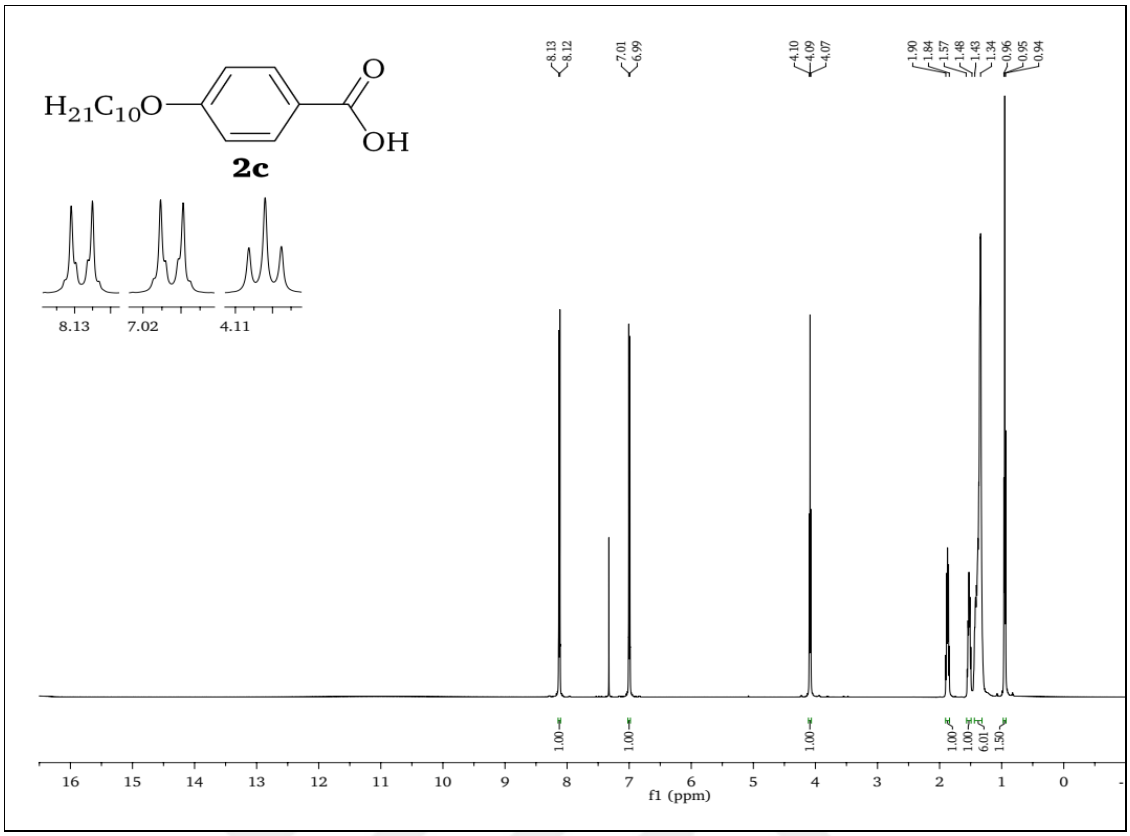
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.12 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.00 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.09 (t, $J \approx$ 6.6 Hz; 2H, OCH_2), 1.91-1.83 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.56-1.49 (m; 2H, CH_2), 1.46-1.30 (m; 16H, 8 CH_2), 0.95 (t, $J \approx$ 7.0 Hz; 3H, CH_3).



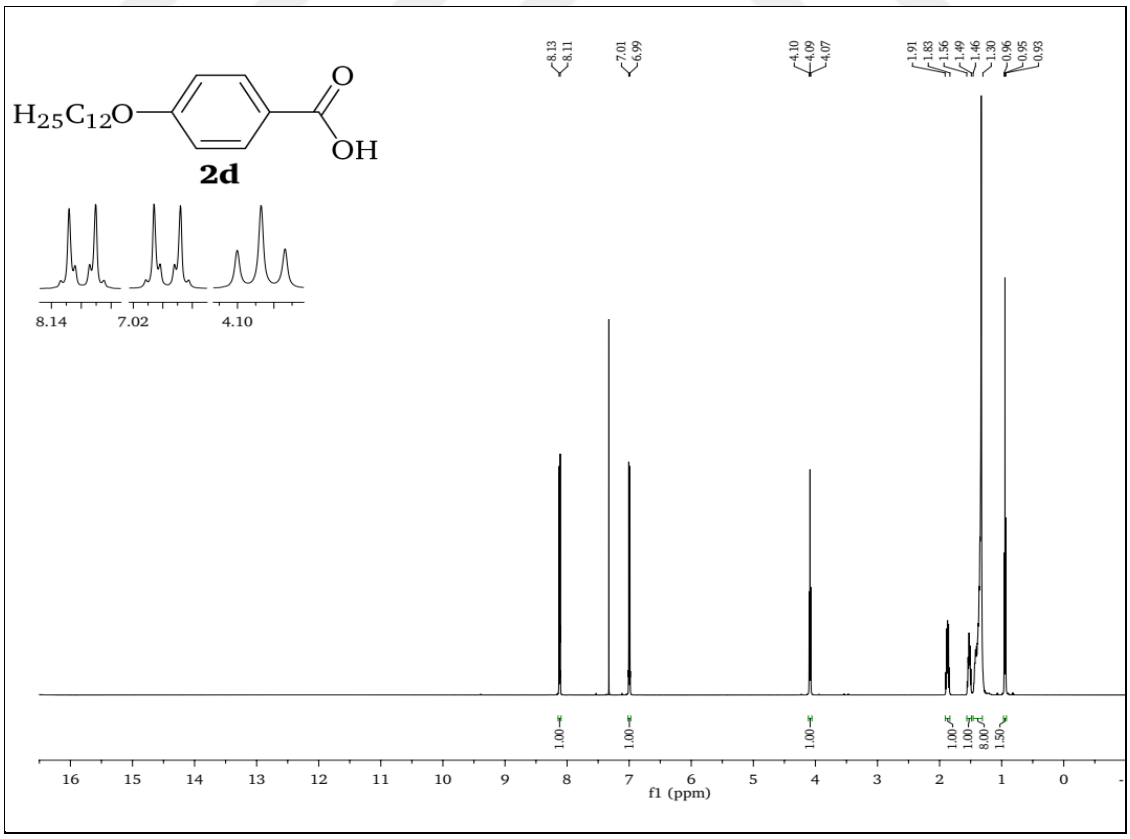
Şekil 5.6 Bileşik **2a**'nın ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) spektrumu



Şekil 5.7 Bileşik **2b**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

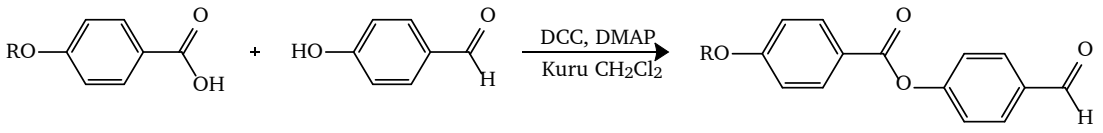


Şekil 5.8 Bileşik **2c**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



Şekil 5.9 Bileşik **2d**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

5.1.1.3 4-[4-(*n*-Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit (3a-d) Bileşiklerinin Sentezi



2a-d **3a-d**

R = a: -C_6H_{13}
b: -C_8H_{17}
c: -$C_{10}H_{21}$
d: -$C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

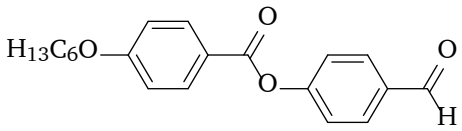
8 mmol	4-(*n*-Alkoksi)benzoik asit (**2a-d**)
9 mmol	4-Hidroksibenzaldehit
12.8 mmol	DCC
0.70 mmol	DMAP
30 mL	Kuru CH_2Cl_2

Yöntem:

4-[4-(*n*-Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3a-d**) bileşiklerinin eldesi için, ilgili 4-(*n*-alkoksi)benzoik asit (**2a-d**) iki boyunlu bir balona yerleştirilerek kuru CH_2Cl_2 ile çözülür ve üzerine sırasıyla 4-hidroksibenzaldehit, DCC ve DMAP eklenir. Reaksiyon karışımından argon gazı geçirilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon TLC (H:EA / 3:1) ile kontrol edilerek sonlandırılır. Karışım silikajel üzerinden diklorometan ile yıkanır. Elde edilen çözeltinin çözücüsü evaporatör ile uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA / 3:1).

Bileşik **3a-d**'nin yapısı ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

4-[4-(*n*-Hekziloksi)benzoiloksi]benzaldehit [59] **(3a):** ($C_{20}H_{22}O_4$: 326.39 g/mol)



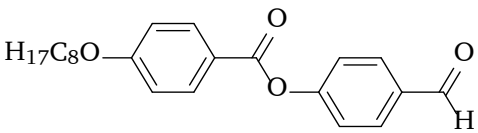
3a

Verim: 1.95 g (%75), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 9.93 (s, 1H, CHO), 8.07 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.90 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.33 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, $J \approx$ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 3.98 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.78–1.73 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.45-1.39 (m; 2H, CH_2), 1.32-1.27 (m; 4H, 2 CH_2), 0.85 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 191.02 (s; HCO), 164.27 (s; COO), 163.90, 155.94, 133.91, 120.82 (4s; 4 Ar-C), 132.45, 131.25, 122.63, 114.45 (4d; 8 Ar-CH), 68.42 (t; OCH_2), 31.54, 29.05, 25.66, 22.59 (4t; 4 CH_2), 14.03 (q; CH_3).

4-[4-(*n*-Oktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit [59] **(3b):** ($C_{22}H_{26}O_4$: 354.45 g/mol)



3b

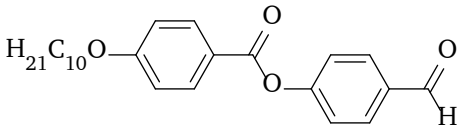
Verim: 1.78 g (%63), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 10.08 (s, 1H, HCO), 8.20 (d, $J \approx 9.0$ Hz; 2 Ar-H), 8.03 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.46 (d, $J \approx 9.0$ Hz; 2 Ar-H), 7.05 (d, $J \approx 8.6$ H; 2 Ar-H), 4.11 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.92-1.86 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.58-1.50 (m; 2H, CH_2), 1.47-1.33 (m; 8H, 4 CH_2), 0.96 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 191.08 (s; HCO), 164.29 (s; COO), 163.90, 155.96, 133.94, 120.83 (4s; 4 Ar-C), 132.48, 131.28, 122.66, 114.48

(4d; 8 Ar-CH), 68.45 (t; OCH_2), 31.85, 29.37, 29.27, 29.12, 26.03, 22.71 (6t; 6 CH_2), 14.16 (q; CH_3).

4-[4-(*n*-Desiloksi)benzoiloksi]benzaldehit [59] **(3c):** ($C_{24}H_{30}O_4$: 382.50 g/mol)



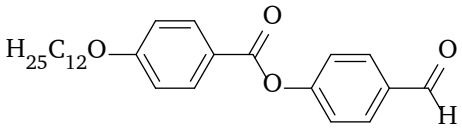
3c

Verim: 1.98 g (%65), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 10.08 (s, 1H, HCO), 8.20 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.03 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.47 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.05 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 4.11 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.92-1.86 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.57-1.51 (m; 2H, CH_2), 1.46-1.33 (m; 12H, 6 CH_2), 0.95 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 190.96 (s; HCO), 164.23 (s; COO), 163.99, 155.92, 133.91, 120.85 (4s; 4 Ar-C), 132.47, 131.27, 122.62, 114.49 (4d; 8 Ar-CH), 68.45 (t; OCH_2), 31.93, 29.59, 29.58, 29.39, 29.35, 29.12, 26.02, 22.72 (8t; 8 CH_2), 14.15 (q; CH_3).

4-[4-(*n*-Dodesiloksi)benzoiloksi]benzaldehit [59] **(3d):** ($C_{26}H_{34}O_4$: 410.55 g/mol)



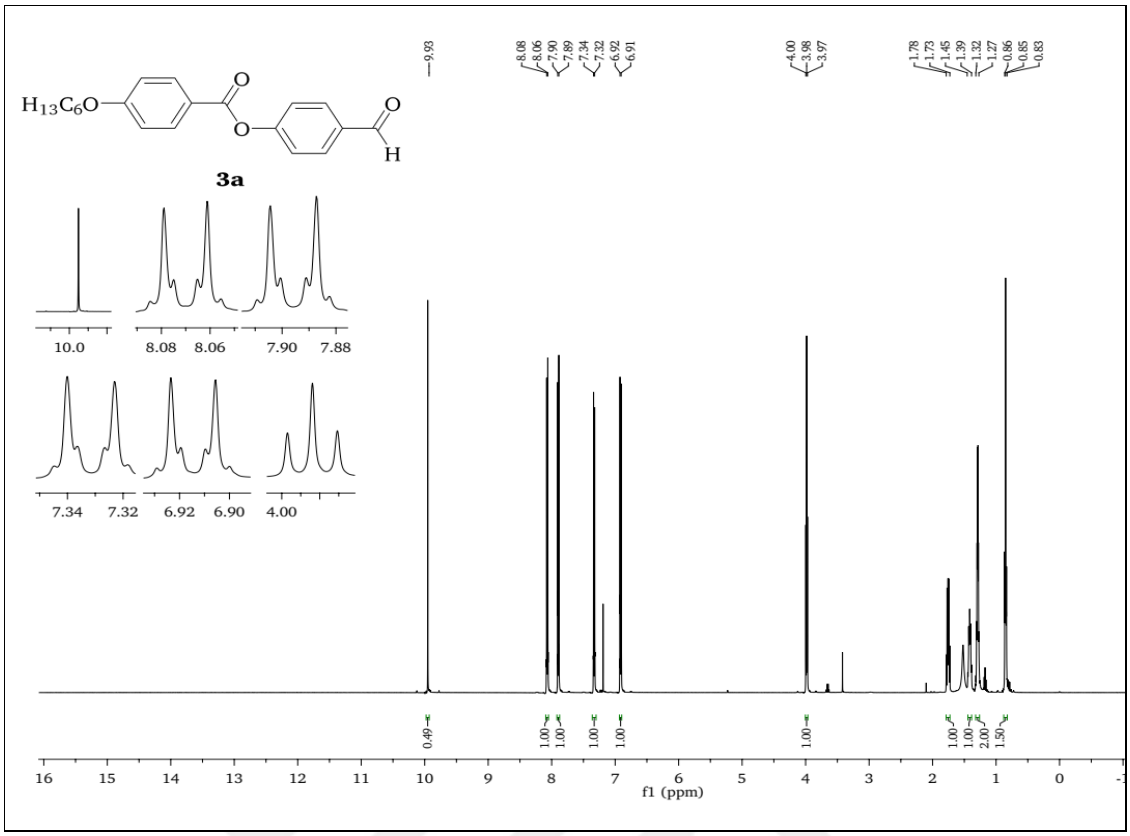
3d

Verim: 2.46 g (%75), beyaz kristal.

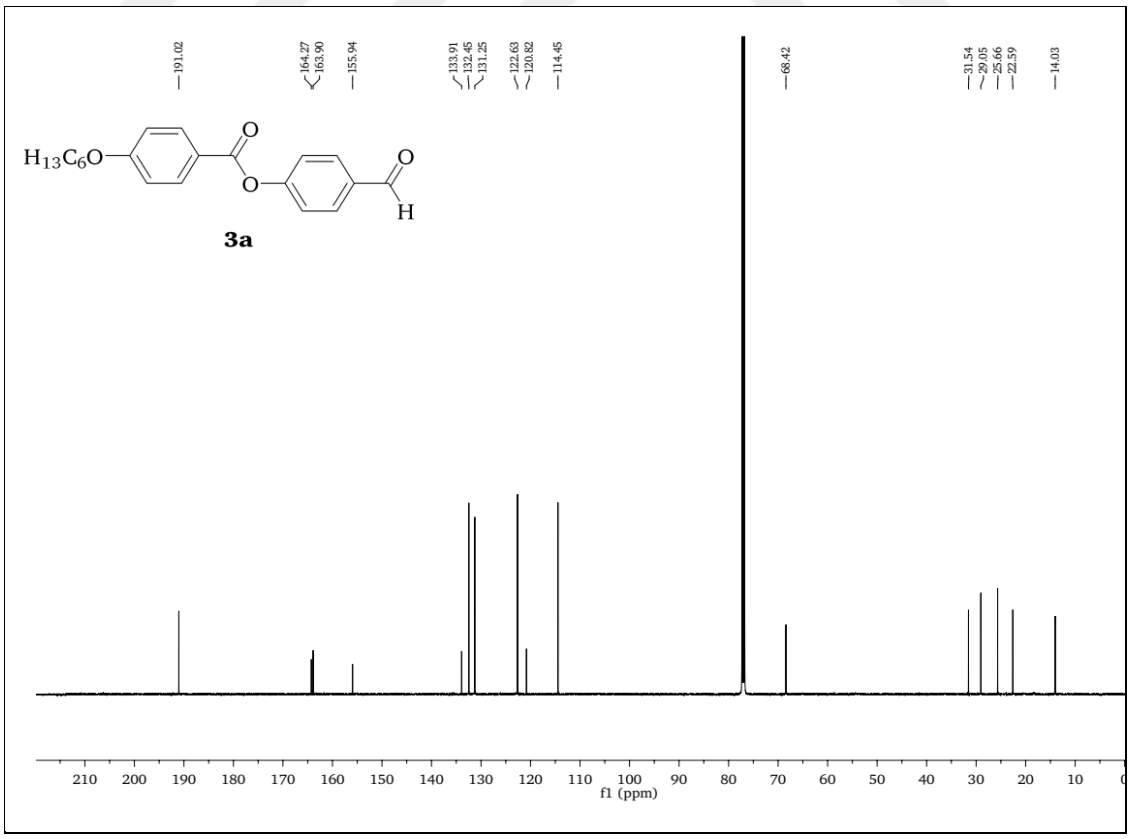
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 10.08 (s, 1H, HCO), 8.20 (d, $J \approx 9.0$ Hz; 2 Ar-H), 8.03 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.46 (d, $J \approx 9.0$ Hz; 2 Ar-H), 7.05 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 4.11 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.92-1.86 (m; 2H,

$OCH_2C\underline{H_2}$), 1.57-1.51 (m; 2H, CH_2), 1.46-1.33 (m; 16H, 8 CH_2), 0.95 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).

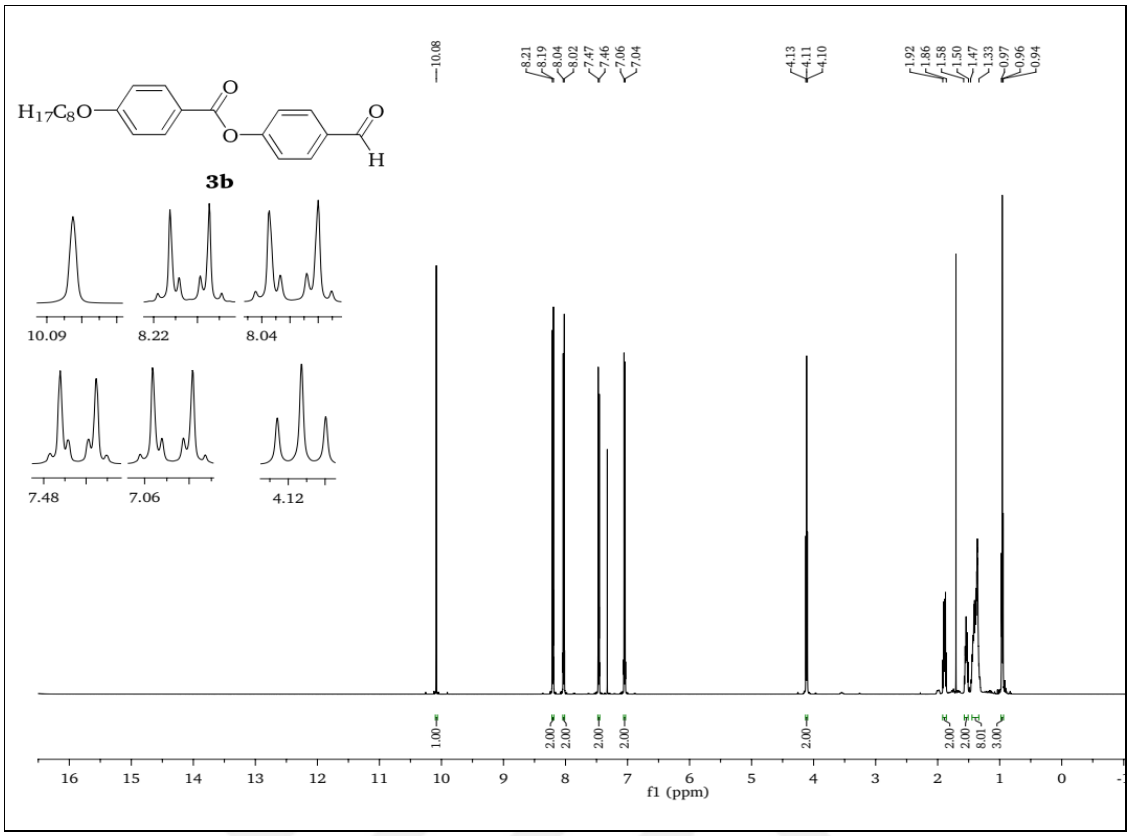
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 191.06 (s; HCO), 164.29 (s; COO), 163.92, 155.95, 133.90, 120.83 (4s; 4 Ar-C), 132.48, 131.29, 122.66, 114.47 (4d; 8 Ar-CH), 68.45 (t; OCH_2), 31.97, 29.71, 29.69, 29.64, 29.61, 29.41, 29.41, 29.12, 26.02, 22.75 (10t; 10 CH_2), 14.18 (q; CH_3).



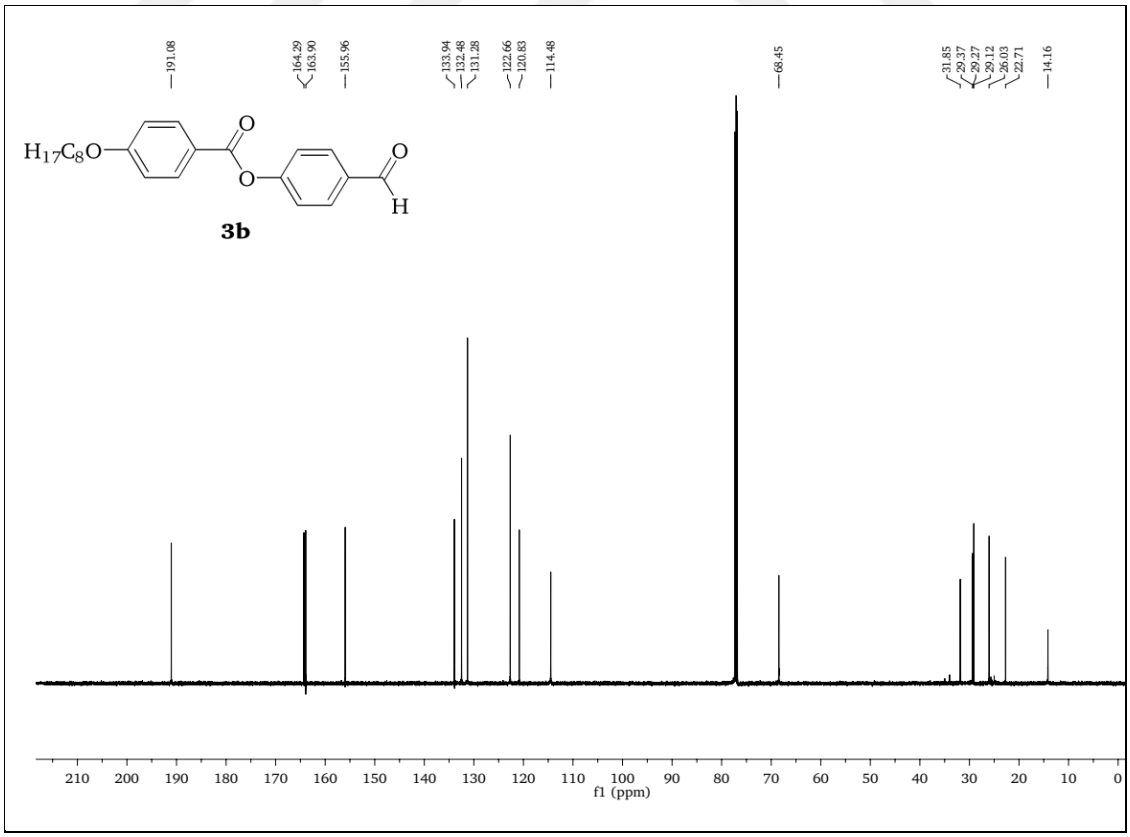
Şekil 5.10 Bileşik **3a**'nın ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



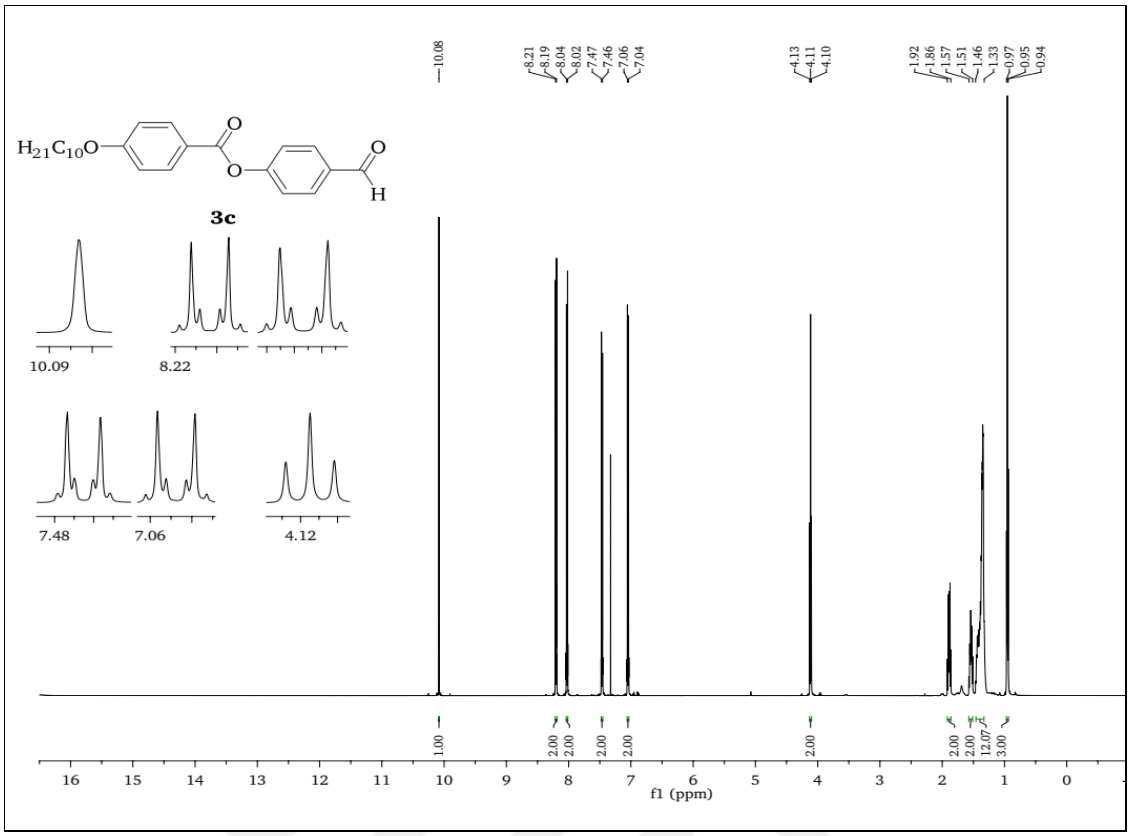
Şekil 5.11 Bileşik **3a**'nın ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



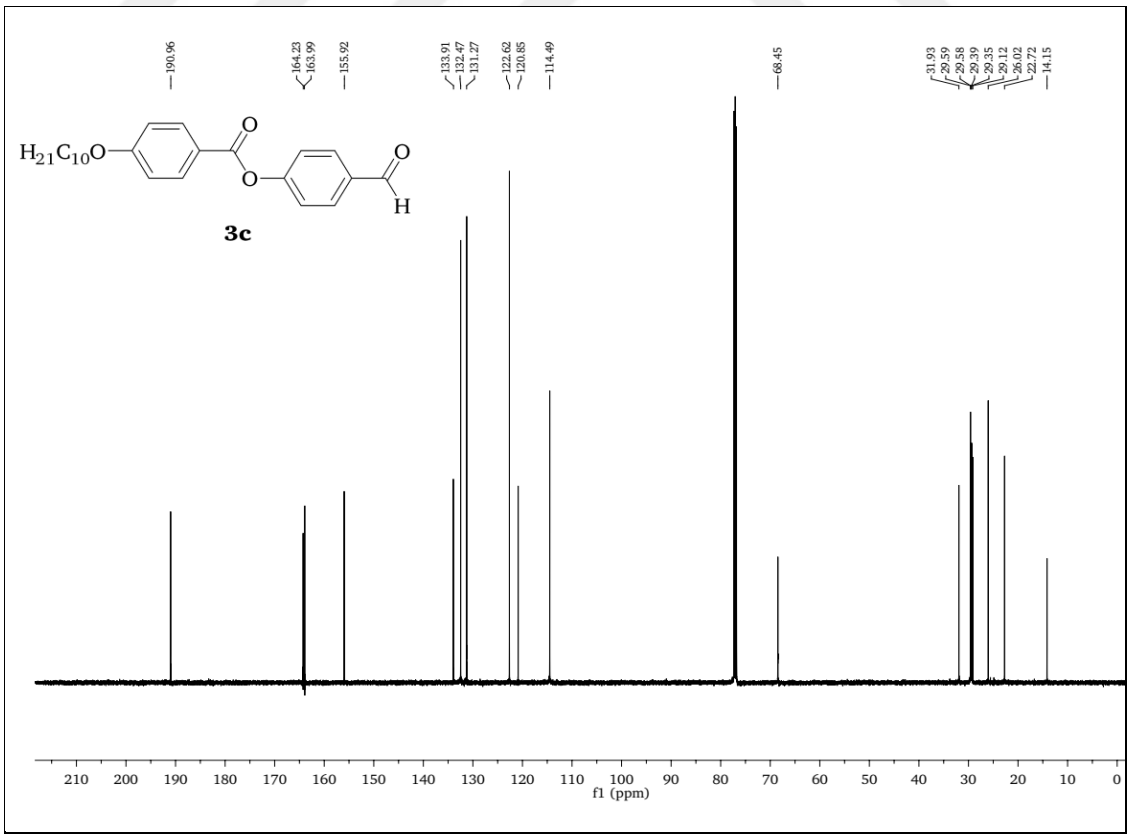
Şekil 5.12 Bileşik **3b**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



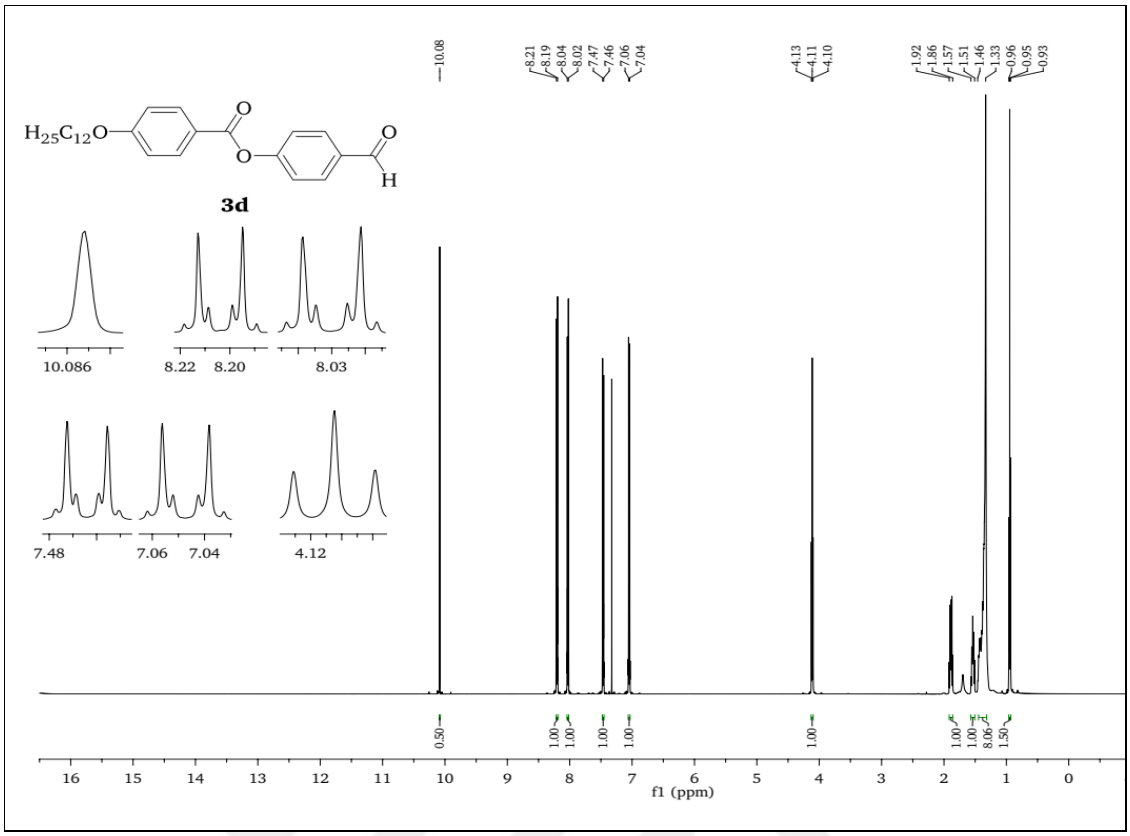
Şekil 5.13 Bileşik **3b**'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



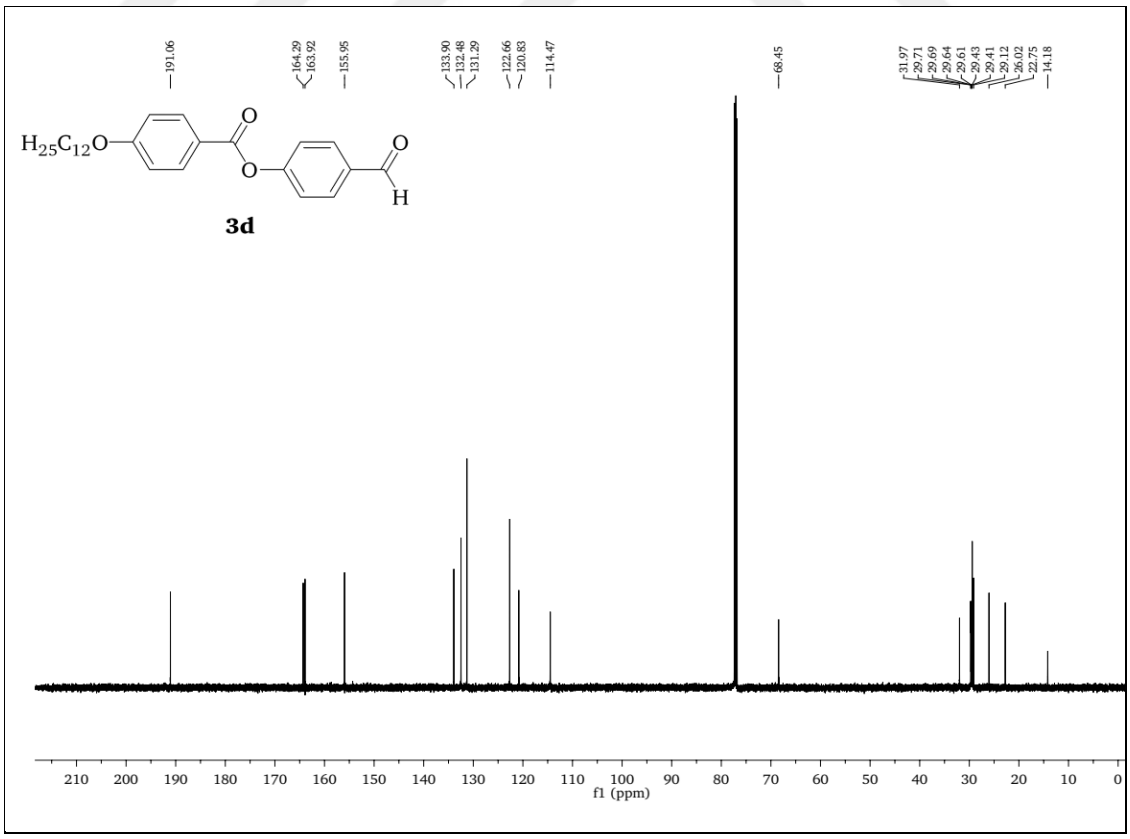
Şekil 5.14 Bileşik **3c'**nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



Şekil 5.15 Bileşik **3c**'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

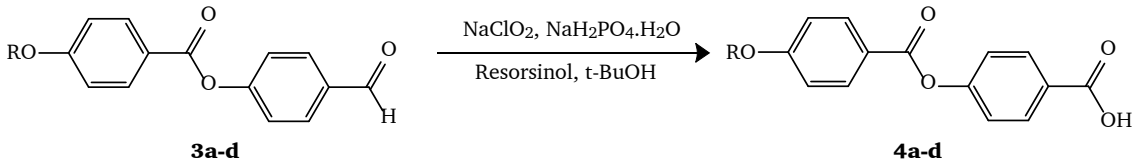


Şekil 5.16 Bileşik **3d**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



Şekil 5.17 Bileşik **3d**'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

5.1.1.4 4-[4-(*n*-Alkoksi)benzoiloksi]benzoik asit (4a-d) Bileşiklerinin Sentezi



3a-d **4a-d**

R = a: -C_6H_{13}
b: -C_8H_{17}
c: -$C_{10}H_{21}$
d: -$C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

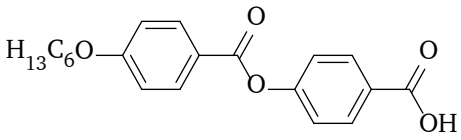
5 mmol	4-[4-(*n*-Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3a-d**)
6.46 mmol	Resorsinol
28.93 mmol	$NaClO_2$
15.04 mmol	$NaH_2PO_4.H_2O$
30 mL	t-BuOH
28 mL	H_2O

Yöntem:

4-[4-(*n*-alkoksi)benzoiloksi]benzoik asit (**4a-d**) bileşiklerinin eldesi için, ilgili 4-[4-(*n*-alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3a-d**) iki boyunlu bir balona yerleştirilerek t-BuOH'de çözülür ve üzerine resorsinol eklenir. $NaClO_2$ ve $NaH_2PO_4.H_2O$ suda çözülerek ve reaksiyon karışımına damlatma hunisi yardımıyla yaklaşık 15 dakikada ilave edilir ve karışım oda sıcaklığında 3 gün karıştırılır. Reaksiyon TLC (H:EA / 2:1) kontrolü ile sonlandırılarak suya dökülür ve karışımın pH'ı 1 N %10'luk HCl çözeltisi ile 1-2 civarına ayarlanır. Çökelti süzülür ve *n*-hekzan ile yıkanır. Ham ürün etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **4a-d**'nin yapısı ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

4-[4-(*n*-Hekziloksi)benzoiloksi]benzoik asit [59] **(4a):** ($C_{20}H_{22}O_5$: 342.39 g/mol)



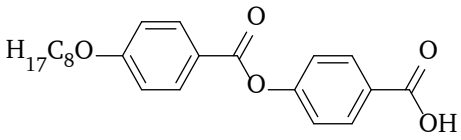
4a

Verim: 1.45 g (%85), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm)= 8.08 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.03 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.40 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.12 (d, J = 8.7 Hz; 2 Ar-H), 4.09 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.78-1.72 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.46-1.40 (m; 2H, CH_2), 1.35-1.30 (m; 4H, 2 CH_2), 0.89 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 167.13 (s; COOH), 164.31 (s; COO), 163.85, 154.64, 128.90, 120.97 (4s; 4 Ar-C), 132.61, 131.35, 122.69, 115.21 (4d; 8 Ar-CH), 68.50 (t; OCH_2), 31.43, 28.91, 25.46, 22.58 (4t; 4 CH_2), 14.37 (q; CH_3).

4-[4-(*n*-Oktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit [59] **(4b):** ($C_{22}H_{26}O_5$: 370.45 g/mol)



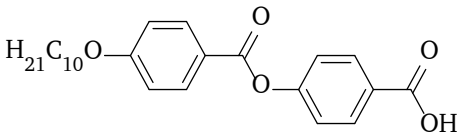
4b

Verim: 1.58 g (%86), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm)= 8.06 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.03 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.09 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 4.05 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.81-1.65 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.45-1.37 (m; 2H, CH_2), 1.28-1.21 (m; 8H, 4 CH_2), 0.85 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 171.89 (s; COOH), 169.06 (s; COO), 168.61, 159.44, 133.57, 125.64 (4s; 4 Ar-C), 137.39, 136.15, 127.50, 119.99 (4d; 8 Ar-CH), 73.26 (t; OCH_2), 36.49, 33.97, 33.91, 33.73, 30.68, 27.34 (6t; 6 CH_2), 19.20 (q; CH_3).

4-[4-(*n*-Desiloksi)benzoiloksi]benzoik asit [59] **(4c):** ($C_{24}H_{30}O_5$: 398.49 g/mol)



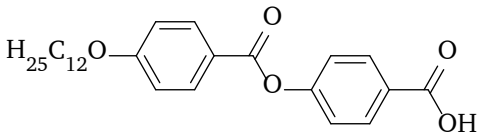
4c

Verim: 1.73g (%87), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm)= 8.08 (d, $J \approx 9.0$ Hz; 2 Ar-H), 8.03 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 7.40 (d, $J \approx 9.0$ Hz; 2 Ar-H), 7.12 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 4.09 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.78-1.68 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.45-1.37 (m; 2H, CH_2), 1.34-1.20 (m; 12H, 6 CH_2), 0.86 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 166.61 (s; COOH), 163.80 (s; COO), 163.38, 154.17, 128.30, 120.37 (4s; 4 Ar-C), 132.11, 130.86, 122.28, 114.81 (4d; 8 Ar-CH), 67.97 (t; OCH_2), 31.26, 28.90, 28.65, 28.43, 25.36, 25.28, 24.43, 22.06 (8t; 8 CH_2), 13.89 (q; CH_3).

4-[4-(*n*-Dodesiloksi)benzoiloksi]benzoik asit [59] **(4d):** ($C_{26}H_{34}O_5$: 426.55 g/mol)

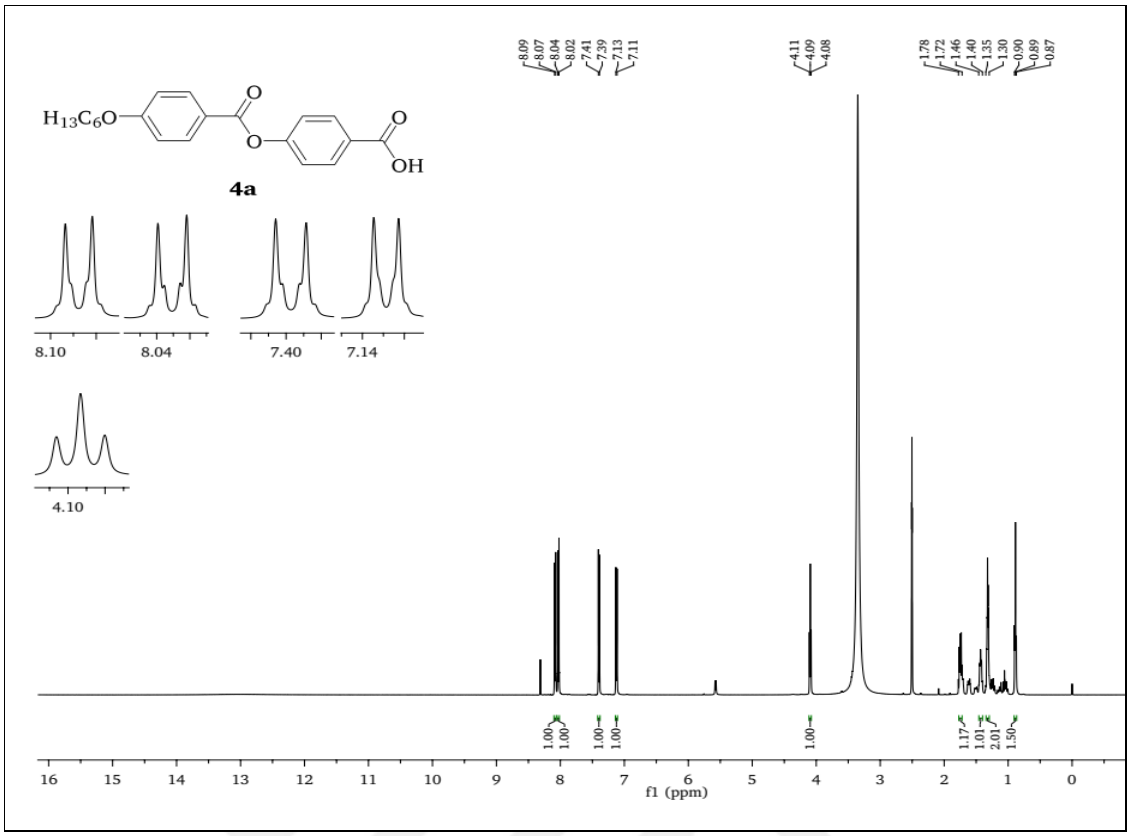


4d

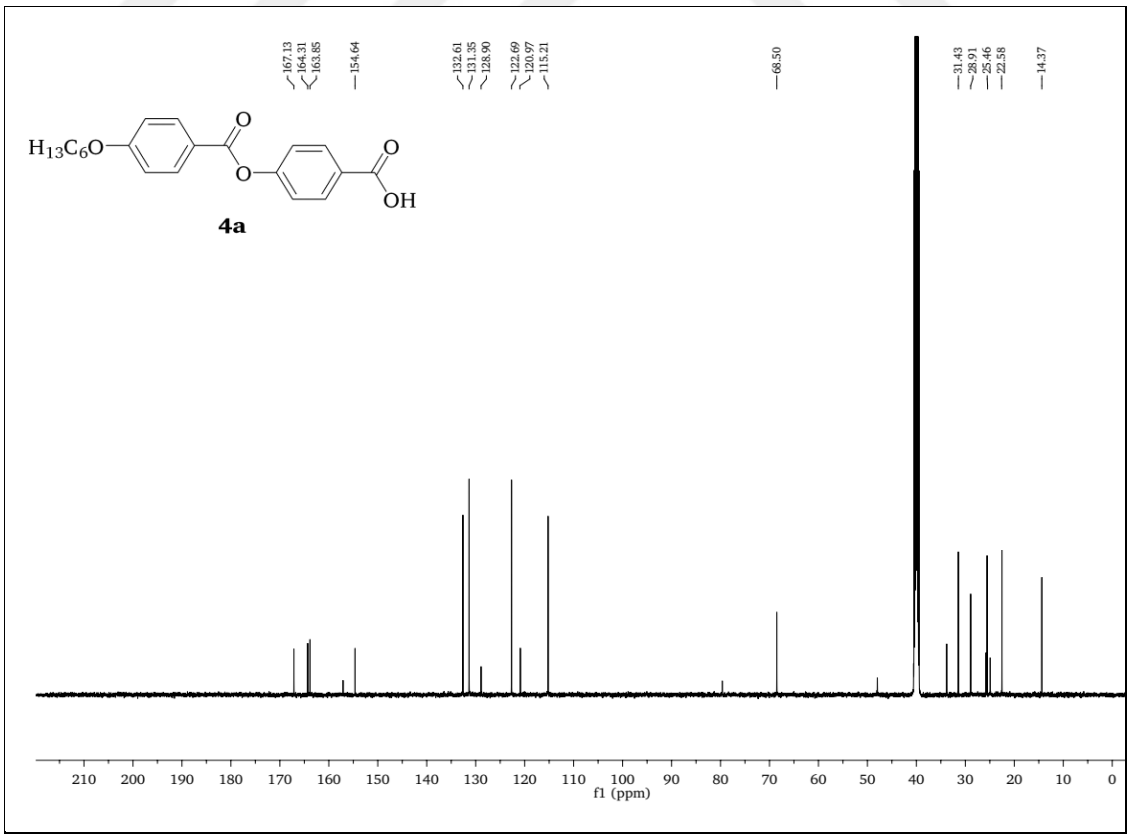
Verim: 1.74 g (%82), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm)= 8.09 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.04 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.39 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.12 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 4.11 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.80-1.71 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.47-1.39 (m; 2H, CH_2), 1.38-1.22 (m; 16H, 8 CH_2), 0.86 (t, $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH_3).

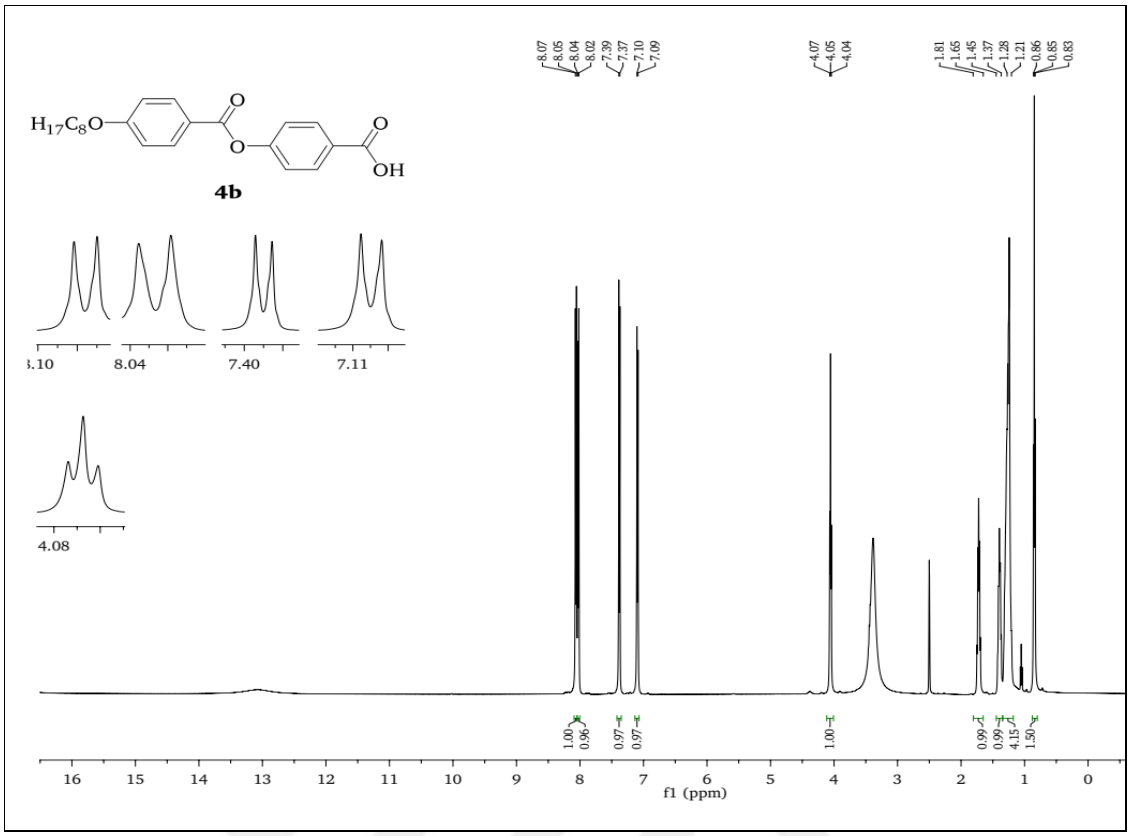
^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 167.10 (s; COOH), 164.29 (s; COO), 163.84, 154.60, 128.92, 120.92 (4s; 4 Ar-C), 132.58, 131.32, 122.59, 115.20 (4d; 8 Ar-CH), 68.50 (t; OCH_2), 31.74, 29.47, 29.45, 29.41, 29.15, 29.12, 28.92, 28.88, 25.85, 22.54 (10t; 10 CH_2), 14.38 (q; CH_3).



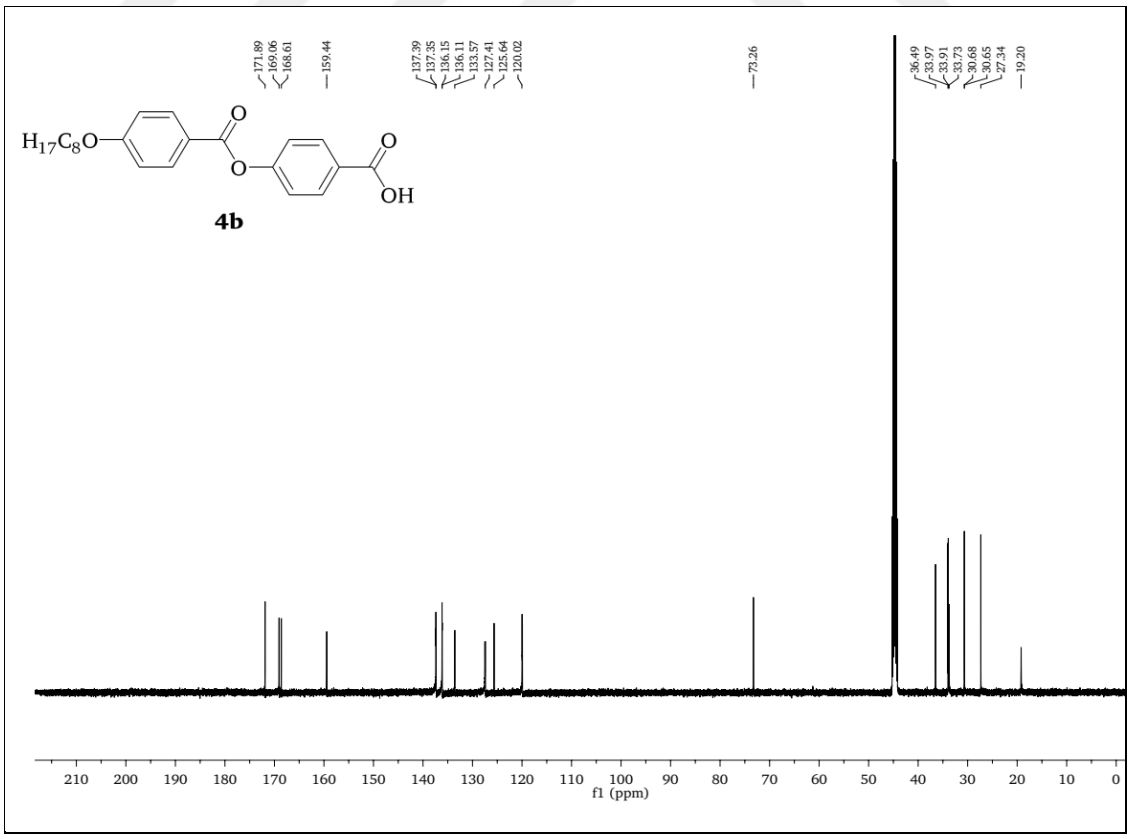
Şekil 5.18 Bileşik **4a**'nın ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) spektrumu



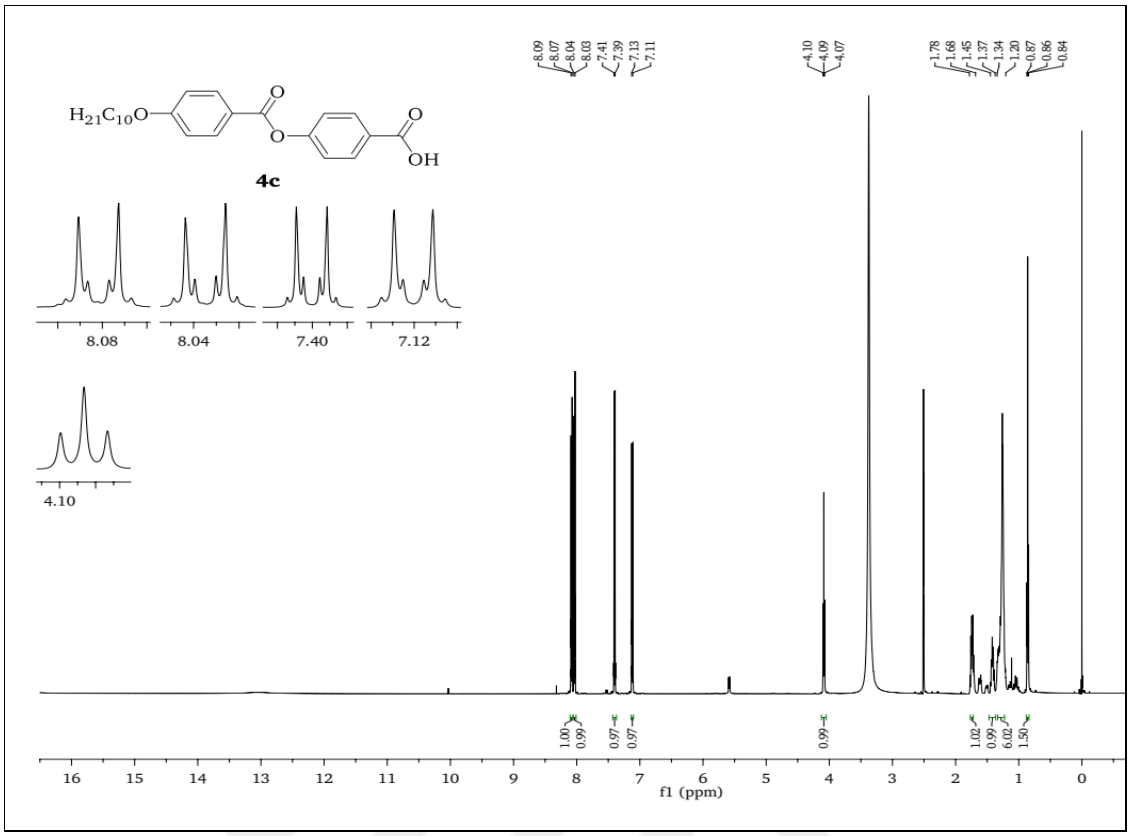
Şekil 5.19 Bileşik **4a**'nın ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) spektrumu



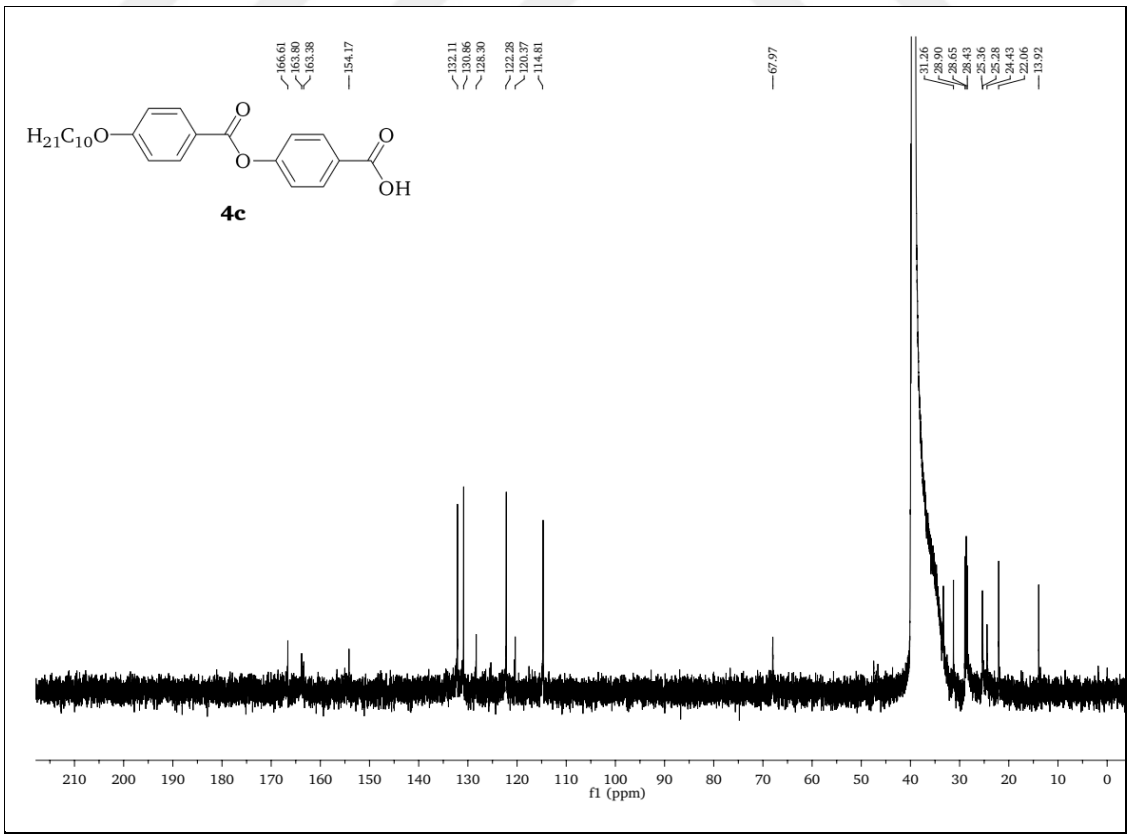
Şekil 5.20 Bileşik **4b**'nin ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) spektrumu



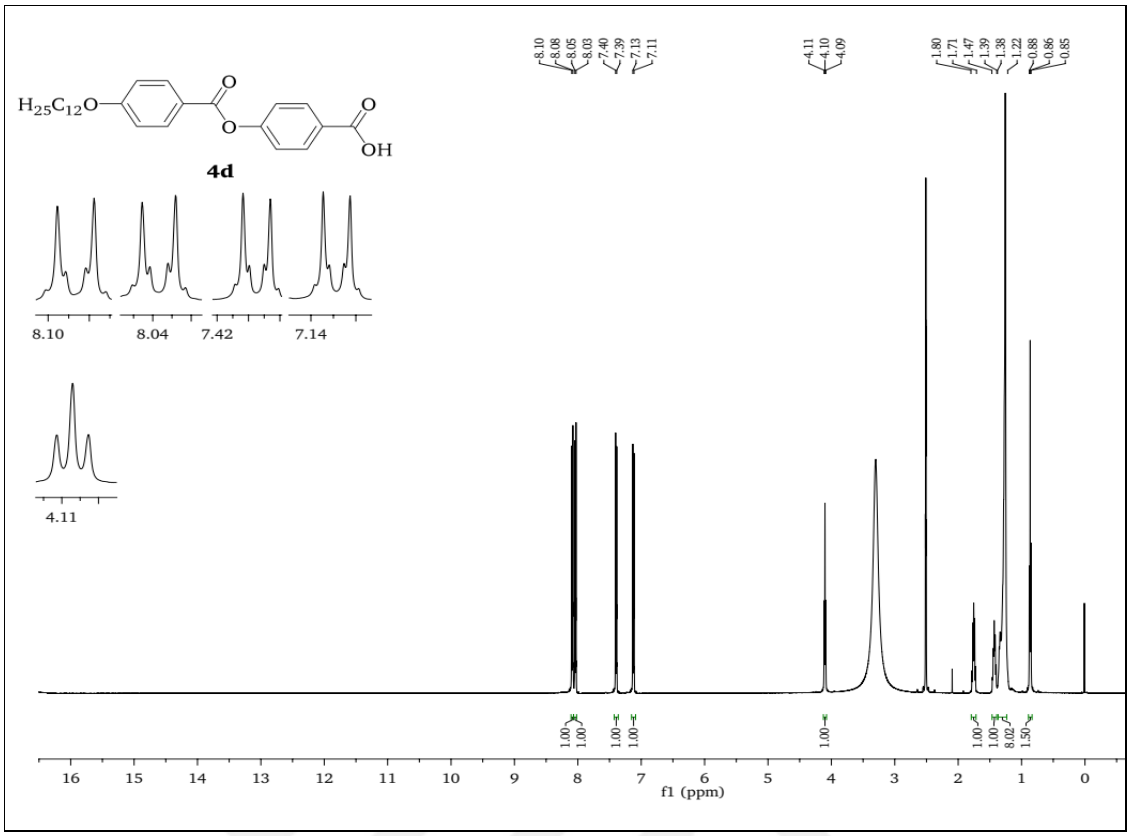
Şekil 5.21 Bileşik **4b**'nin ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) spektrumu



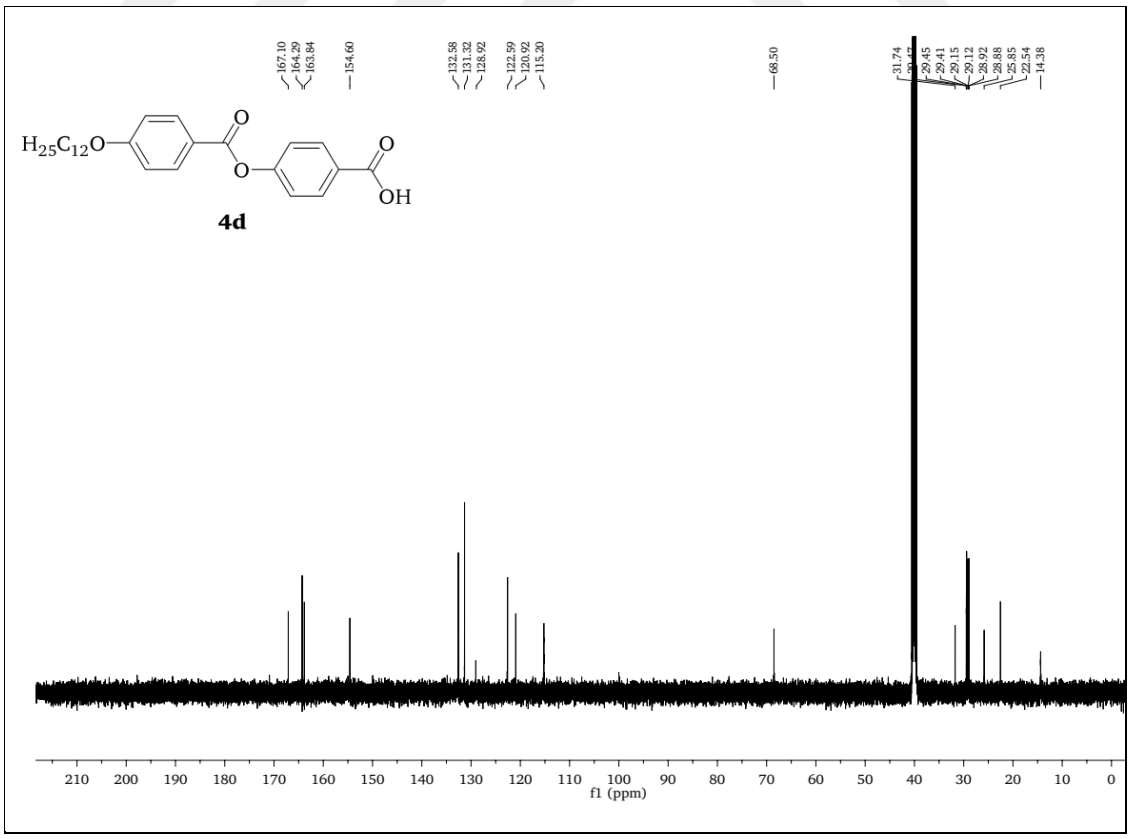
Şekil 5.22 Bileşik **4c**'nin ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) spektrumu



Şekil 5.23 Bileşik **4c**'nin ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) spektrumu



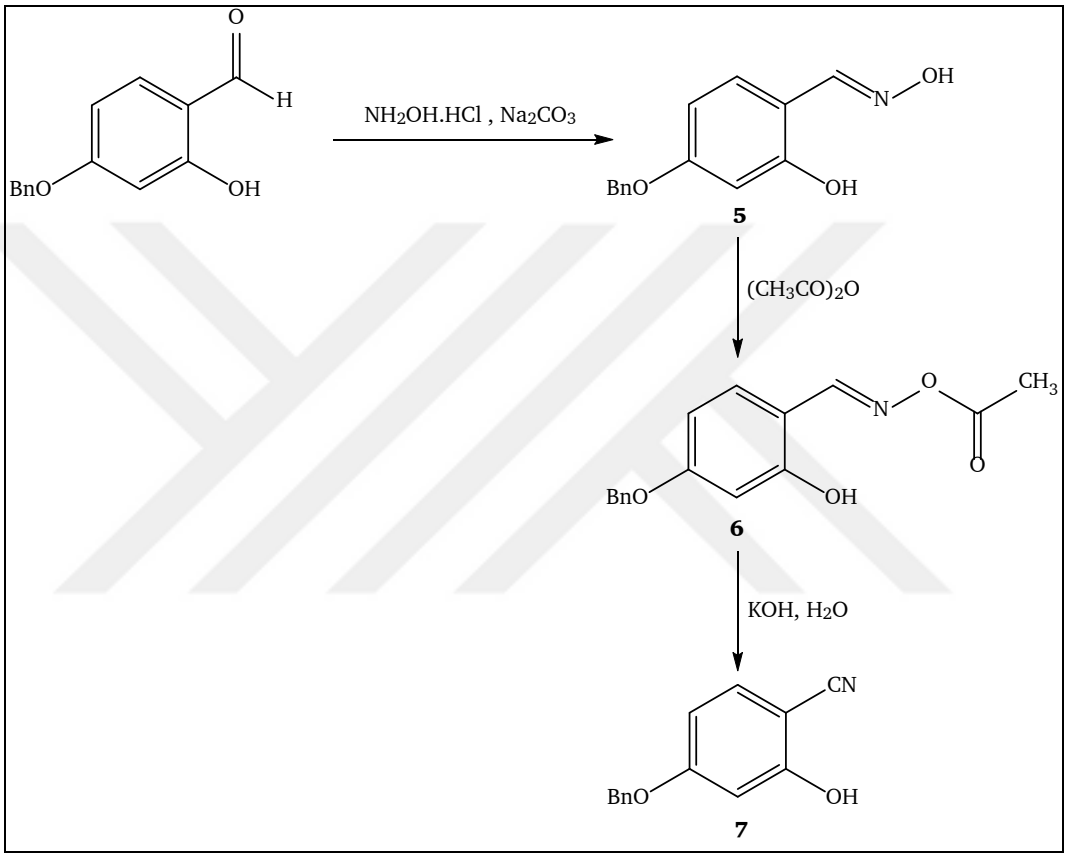
Şekil 5.24 Bileşik **4d**'nin ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) spektrumu



Şekil 5.25 Bileşik **4d**'nin ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) spektrumu

5.1.2 Merkezi Çekirdek Ünitesinin Sentezi ve Karakterizasyonu

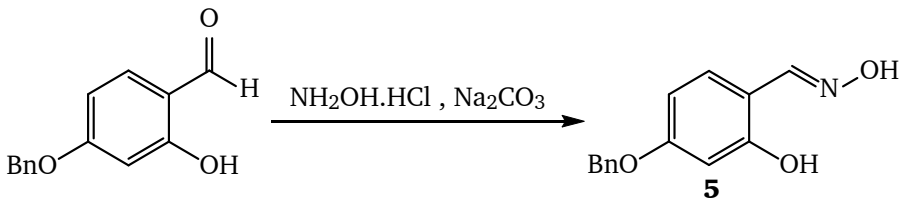
Hedeflenen simetrik olmayan muz şekilli bileşiğin merkez birimini oluşturan siyano sübstitüe 4-benziloksi-2-hidroksibenzonitril'in (**7**) eldesi Şekil 5.26'da gösterilen üç aşamalı sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiğin yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



Şekil 5.26 Merkezi çekirdek ünitesinin (**7**) sentez şeması

5.1.2.1 4-Benziloksi-2-hidroksibenzaldoksim [60] (5) Sentezi:

($C_{14}H_{13}O_3N$; 243.26 g/mol)



5

Reaktifler:

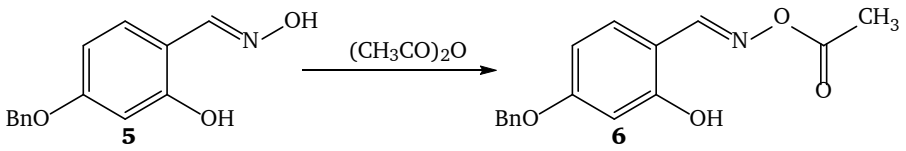
11 mmol	4-Benziloksi-2-hidroksibenzaldehit
16.5 mmol	$NH_2OH.HCl$
5.5 mmol	Na_2CO_3
20 mL	Etanol
10 mL	H_2O

Yöntem:

4-(Benziloksi)-2-hidroksibenzaldehit etanol içerisinde çözülerek iki boyunlu bir balona yerleştirilir ve üzerine $NH_2OH.HCl$ ve Na_2CO_3'in sudaki çözeltileri yavaş yavaş damlatılarak eklenir. Çökelti soğuk ortamda bekletilir. Oluşan kristaller krozeden süzülerek soğuk etanol ile yıkanır ve kurutulur. Ürün kontrolü TLC (H:EA / 2:1) ile yapılır.

Verim: 2.40 g (%90), krem katı.

5.1.2.2 Asetillenmiş Ara Ürün [60] **(6) Sentezi:** ($C_{16}H_{15}O_4N$; 285.29 g/mol)



Reaktifler:

10 mmol 4-Benziloksi-2-Hidroksibenzaldoksim (**5**)

6.2 mL $(CH_3CO)_2O$

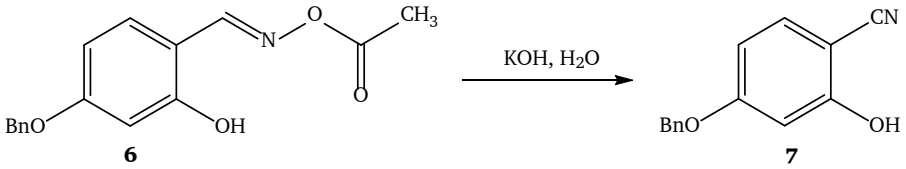
Yöntem:

Asetillenmiş ara ürünün (**6**) eldesi için, 10 mmol 4-(Benziloksi)-2-hidroksibenzaldoksim (**5**) 6.2 mL asetik anhidrit içerinde çözülerek geri soğutucu altında 8 saat karıştırılır. Reaksiyon TLC (H:EA / 2:1) ile kontrolü ile sonlandırılır. Asetik anhidrit düşük basınçta evaporatörde uçurulur. Reaksiyon balonuna CH_2Cl_2 ilave edilerek ham ürün çözülür ve doymuş $NaHCO_3$ çözeltisi ile üç kez ekstrakte edilir. Toplanan organik fazlar Na_2SO_4 üzerinden kurutulur ve çözücü evaporatör ile uçurulur.

Verim: 2.56 g (%90), krem katı.

5.1.2.3 4-Benziloksi-2-hidroksibenzonitril [60] (7) Sentezi:

$C_{14}H_{11}O_2N$; 225.24 g/mol)



6 7

Reaktifler:

9 mmol Asetillenmiş ara ürün (**6**)

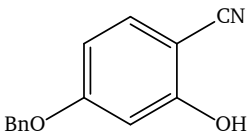
18 mmol KOH

4.5 mL H_2O

Yöntem:

Bileşik **6** üzerine KOH çözeltisi ilave edilerek oda sıcaklığında 5 gün karıştırılır. Reaksiyon TLC (H:EA / 2:1) ile kontrol edilerek sonlandırılır. Elde edilen karışım %20'lik H_2SO_4 çözeltisi ile pH'ı 1-2 olacak şekilde ayarlanır. Karışım üç kez etil asetat ile ekstrakte edilerek toplanan organik faz susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutulur ve silikajel üzerinden süzülerek etil asetat ile yıkanır. Elde edilen çözeltinin çözücüsü düşük basınçta evaporatörde uçurulur. Ham ürün $CHCl_3$ ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen 4-(Benziloksi)-2-hidroksibenzonitril'in (**7**) yapısı ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.



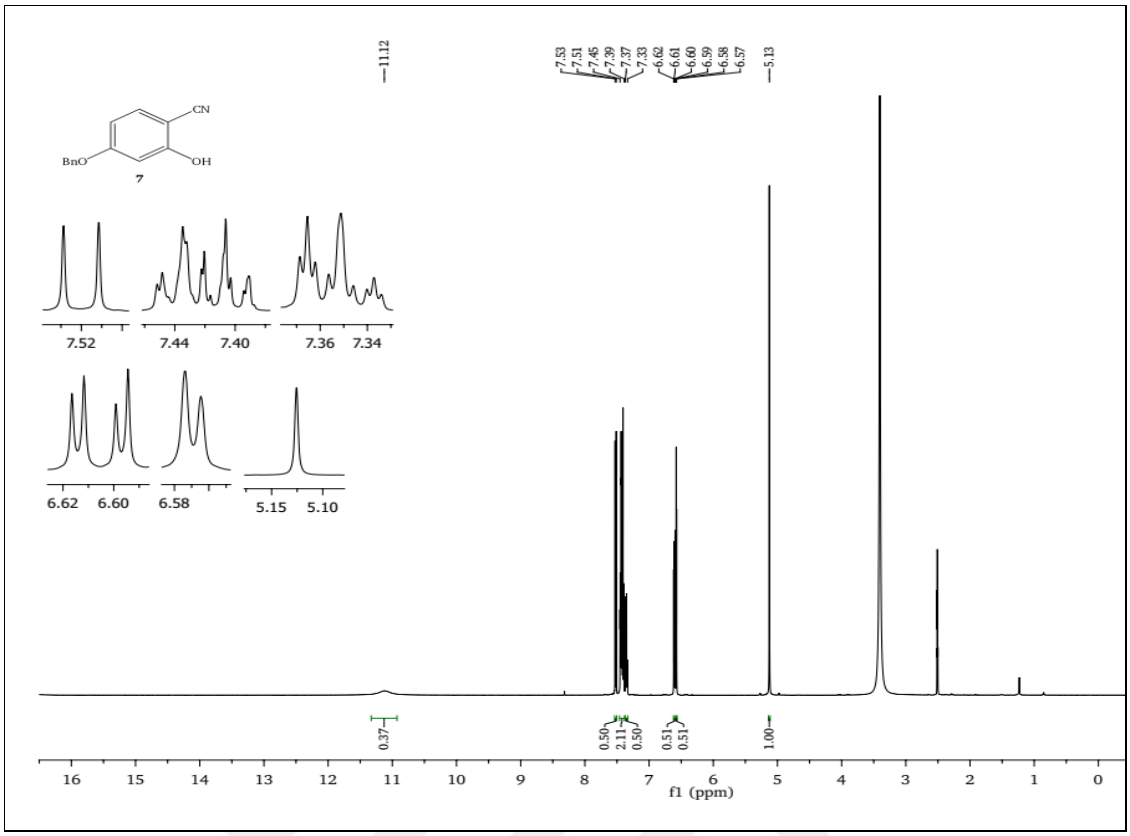
7

Verim: 1.35 g (%66), krem kristal.

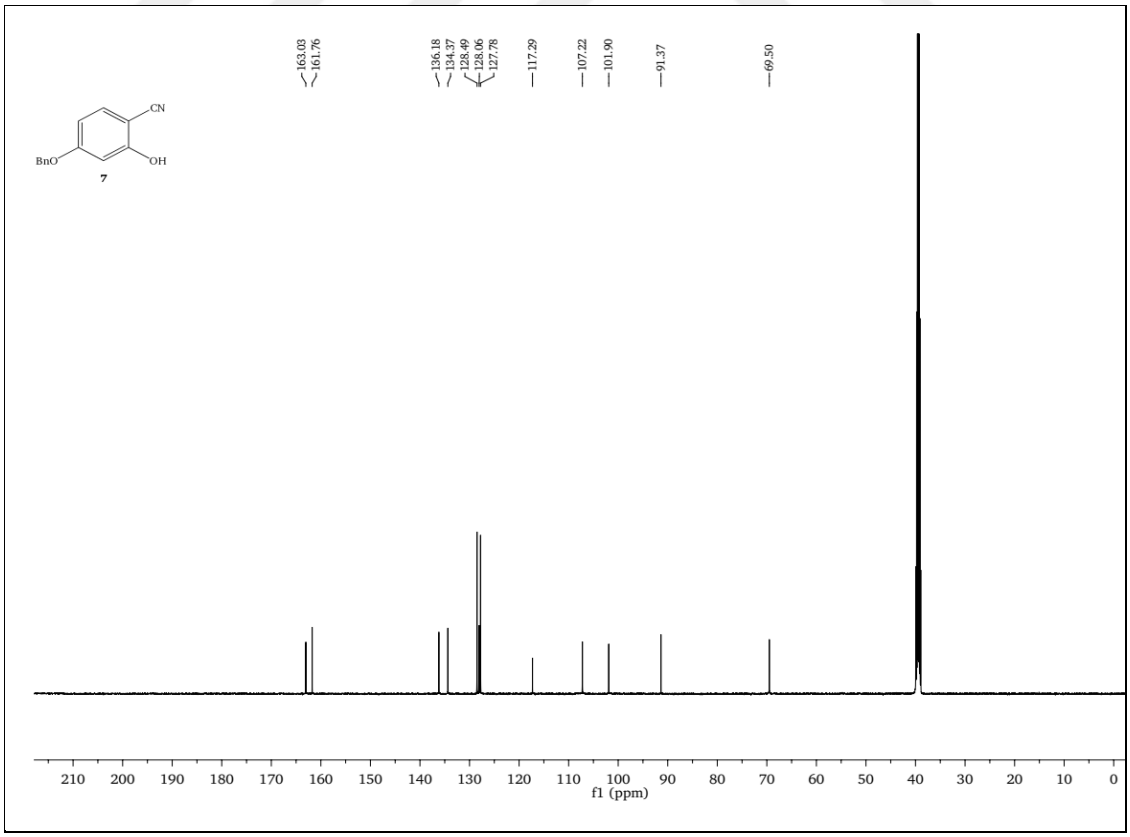
Erime noktası: 141-143°C

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm)= 11.12 (s, 1H, OH), 7.52 (d, $J \approx 8.7$ Hz; Ar-H), 7.45–7.39, 7.37-7.33 (2m; 5 Ar-H), 6.60 (dd, $J \approx 8.7$ Hz ve 2.4 Hz; Ar-H), 6.57 (d, $J \approx 2.4$ Hz; Ar-H), 5.13 (s, 2H, OCH_2).

^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm)= 163.03, 161.76, 136.18, 91.37 (4s; 4 Ar-C), 134.37, 128.49, 128.06, 127.78, 107.22, 101.90 (4d; 8 Ar-CH), 117.29 (s; CN), 69.50 (t; OCH_2).



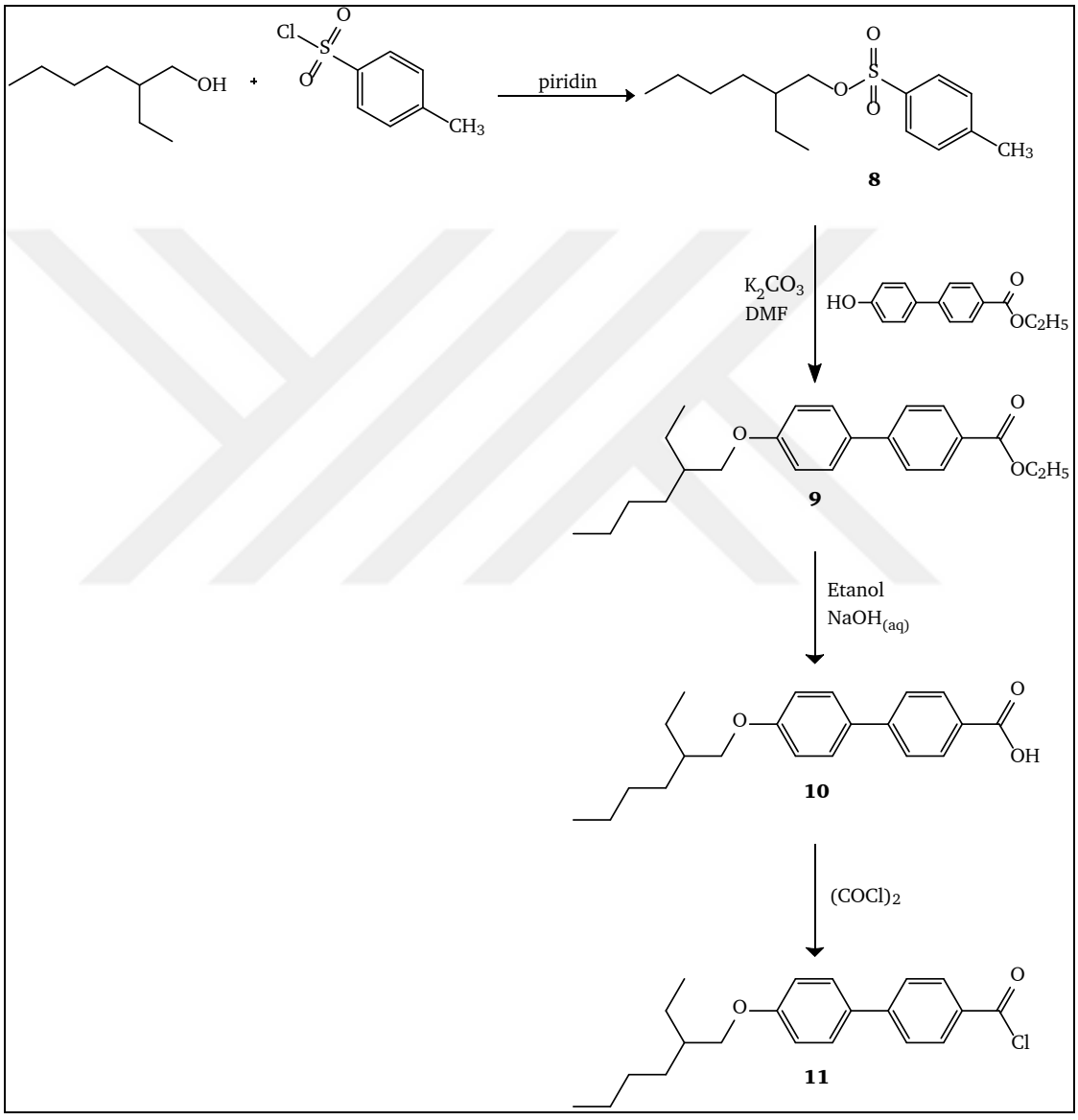
Şekil 5.27 Bileşik **7**'nin ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) spektrumu



Şekil 5.28 Bileşik **7**'nin ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) spektrumu

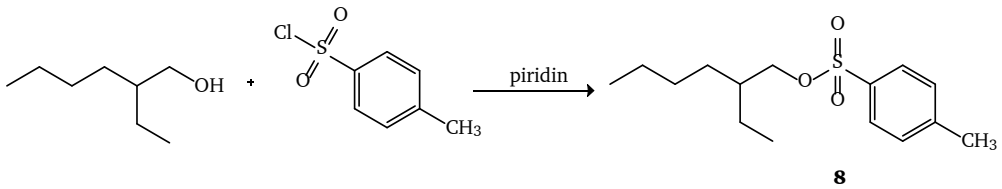
5.1.3 Dallanmış Uç Zincir İçeren Kalamitik Ünitelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Simetrik olmayan muz şekilli bileşikleri elde etmek amacıyla gerekli olan rasemik uçlu bifenil ünitesinin sentezi Şekil 5.29'da gösterilen sentez yolu üzerinden gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



Şekil 5.29 Rasemik uçlu bifenil esaslı kalamitik ünitenin (**11**) sentez şeması

5.1.3.1 2-Etil hekzil-4-metilbenzensülfonat [61] **(8) Bileşiğinin Sentezi:** ($C_{15}H_{24}O_3S$: 284.41 g/mol)



8

Reaktifler:

40 mmol 2-Etil-1-Hekzanol

48 mmol p-Toluensülfonil klorür

50 mL Piridin

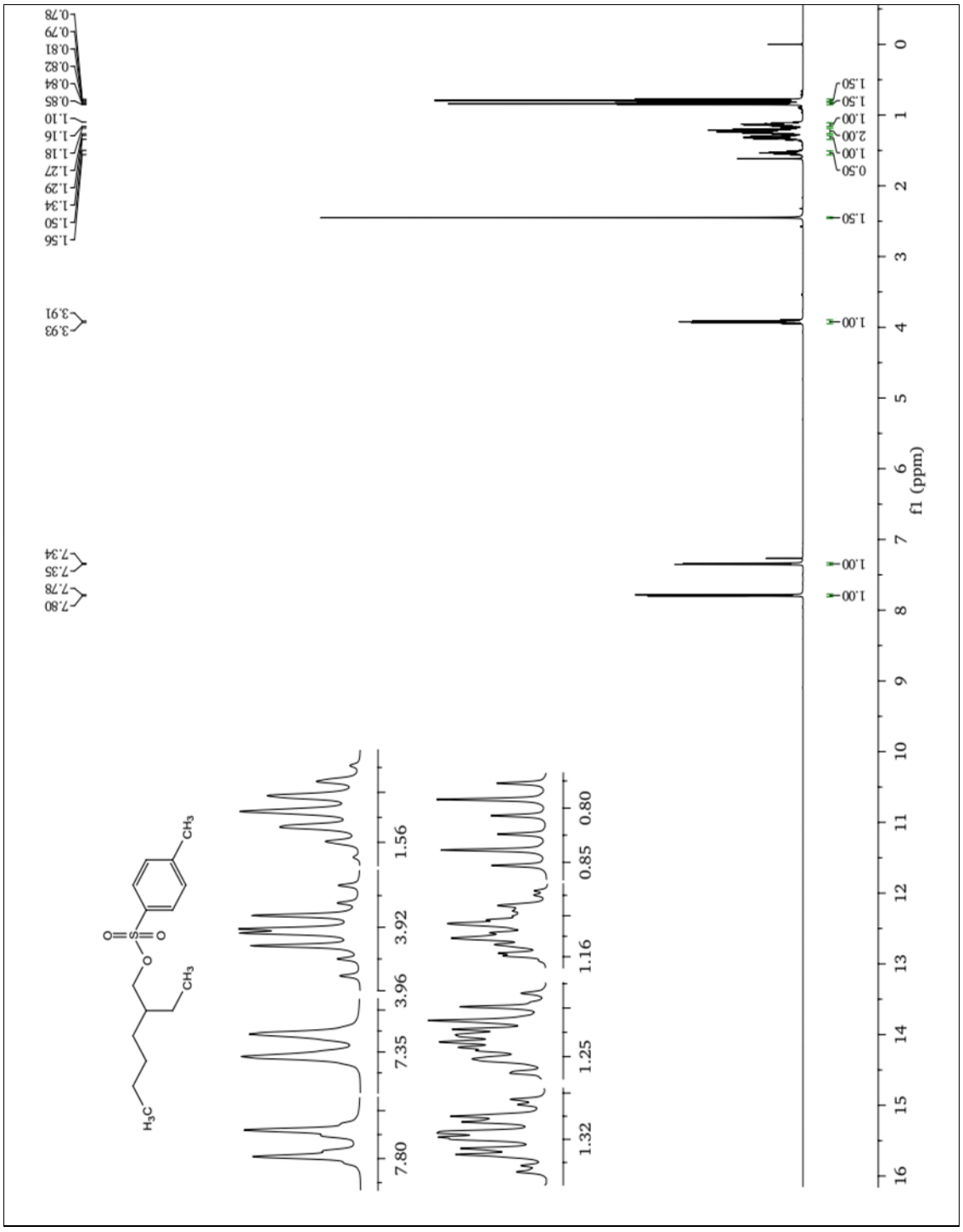
Yöntem:

2-etil-1-hekzanol'ün piridin içindeki çözeltisi üç boyunlu bir balona alınarak dewar kabı içerisinde hazırlamış olan buz banyosunda karıştırılır. Balonun boyunlarından birisine $CaCl_2$ tüpü takılır. Diğer bir boyunda yer alan termometre ile ortam sıcaklığı ölçülür. Reaksiyon karışımı 0°C'nin altına soğutulur ve üzerine kısım kısım p-toluensülfonil klorür eklenir. Sıcaklığı 0°C'nin altında sabitlenen karışım oda sıcaklığına getirilerek 72 saat karıştırılır. Reaksiyon TLC ($CHCl_3$) ile kontrolü ile izlenir. Karışım buzlu suya dökülerek, 1 N %10'luk HCI çözeltisi ile karışımın pH'ı 5 olacak şekilde ayarlanır. Karışım üç kez dietil eter ile ekstrakte edilerek organik fazlar birleştirilir ve doymuş sodyum klorür çözeltisi ile yıkanır, susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutularak ve çözücüsü evaporatör ile uçurulur.

Bileşik **8**'in yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

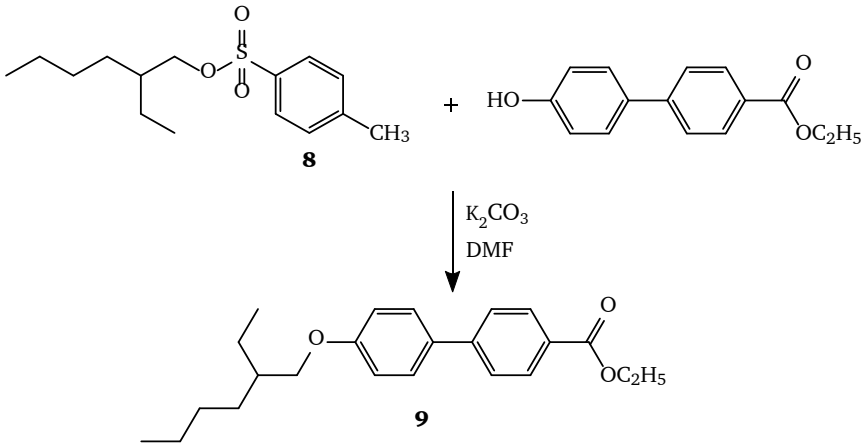
Verim: 7.43 g (%77), viskoz açık sarı sıvı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 7.79 (d, $J \approx$ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 7.35 (d, $J \approx$ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 3.95-3.89 (m; 2H, OCH_2), 2.45 (s, 3H, CH_3), 1.56-1.50 (m; 1H, $OCH_2C\underline{H}$), 1.34-1.10 (m; 8H, 4 CH_2), 0.84 (t, $J \approx$ 7.2 Hz; 3H, CH_3), 0.79 (t, $J \approx$ 7.5 Hz; 3H, CH_3).



Şekil 5.30 Bileşik **8**'in ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

5.1.3.2 Etil 4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilat (9) Bileşiğinin Sentezi: ($C_{23}H_{30}O_3$: 354.49 g/mol)



Reaktifler:

5 mmol	Etil 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilat
10 mmol	2-Etil hekzil-4-metilbenzensülfonat (**8**)
10 mmol	K_2CO_3
20 mL	DMF

Yöntem:

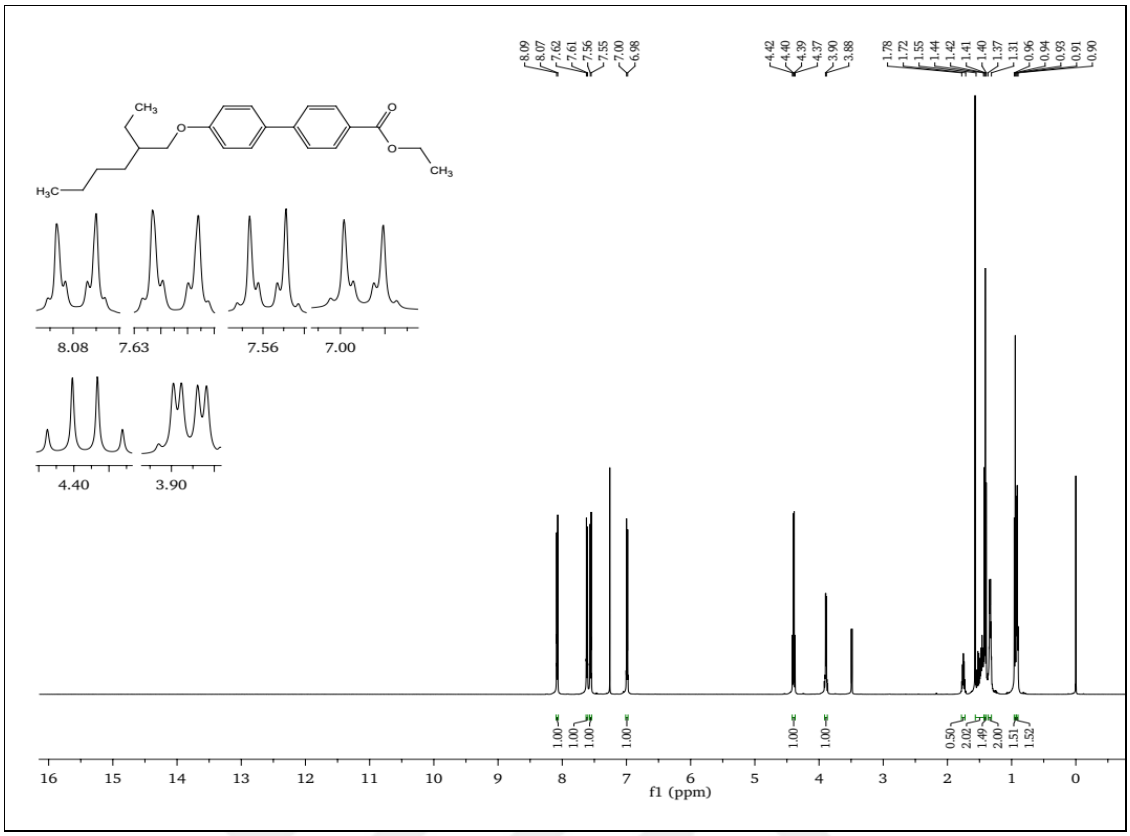
Etil 4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilat (**9**) bileşiğini elde etmek amacıyla; etil 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilat DMF içerisinde çözülerek iki boyunlu bir balona alınır ve K_2CO_3 ilave edilerek 40°C'de geri soğutucu altında 2 saat karıştırılır, bu süre sonunda çözelti oda sıcaklığına soğutularak Bileşik **8**'in DMF'deki çözeltisi tek seferde karışıma eklenir. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında argon gazı geçirilerek 2 saat boyunca 150°C'de karıştırılır. Reaksiyon TLC (H:EA / 3:1) ile kontrol edilir. Karışımın sıcaklığı 70°C'deyken silikajel üzerinden süzülerek CH_2Cl_2 ile yıkanır. Elde edilen çözeltinin çözücüsü evaporatör ile uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA / 3:1).

Sentezlenen etil 4'-(2-etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilat'ın (**9**) yapısı ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

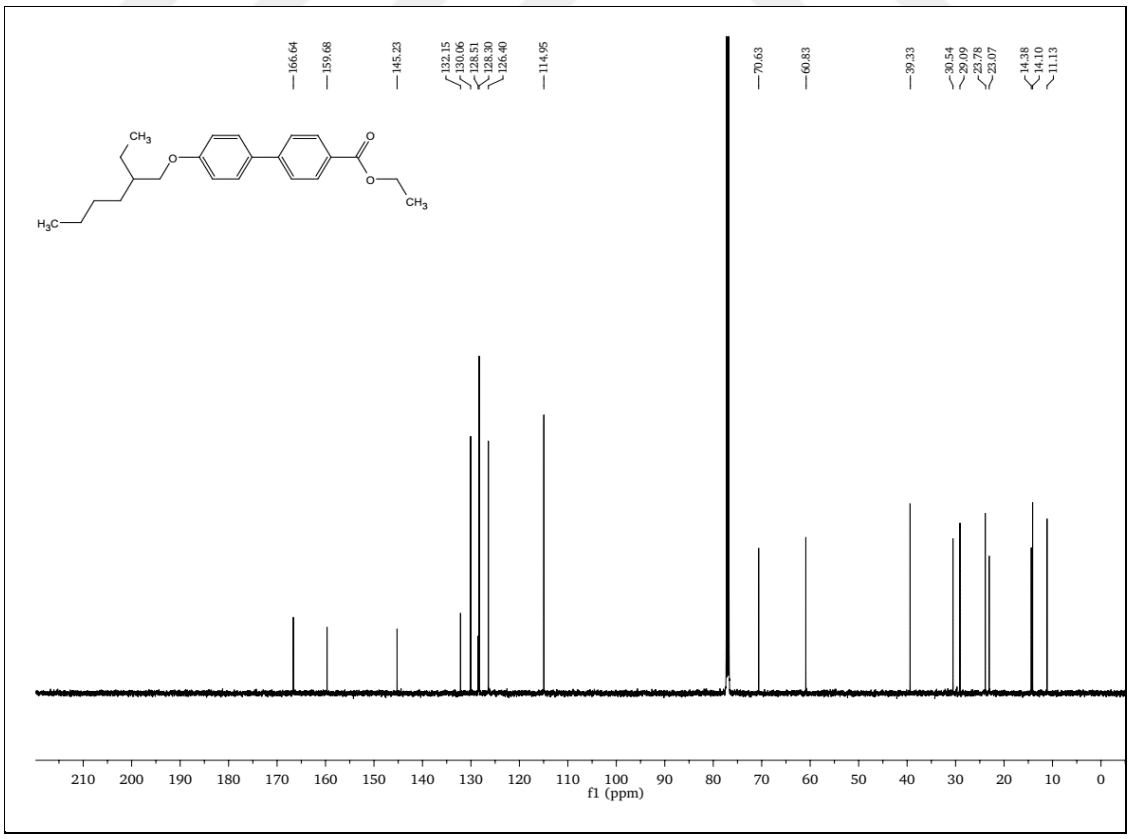
Verim: 1.75 g (%98), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.08 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.61 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.56 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 4.39 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, $COOCH_2$), 3.94-3.86 (m; 2H, OCH_2), 1.78-1.72 (m; 1H, $OCH_2C\underline{H}$), 1.55-1.44 (m; 4H, 2 CH_2), 1.42 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, $COOCH_2C\underline{H_3}$), 1.37-1.31 (m; 4H, 2 CH_2), 0.95 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3), 0.92 (t, $J \approx 7.6$ Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.64 (s; COO), 159.68, 145.23, 132.15 128.51 (4s; 4 Ar-C), 130.06, 128.30, 126.40, 114.95 (4d; 8 Ar-CH), 70.63, 60.83 (2t; 2 OCH_2), 39.33 (d; $OCH_2\underline{C}H$), 30.54, 29.09, 23.78, 23.07 (4t; 4 CH_2), 14.38, 14.10, 11.13 (3q; 3 CH_3).

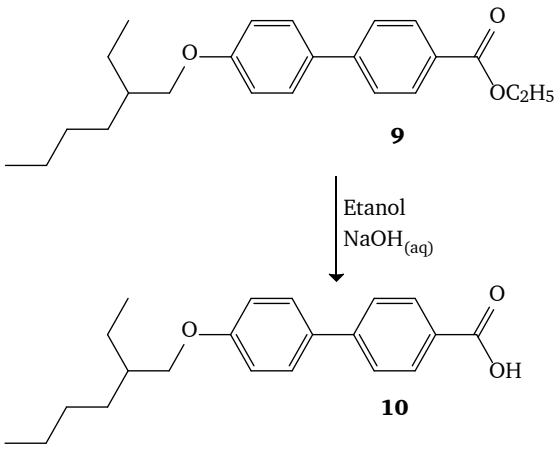


Şekil 5.31 Bileşik **9**'un ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



Şekil 5.32 Bileşik **9**'un ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

5.1.3.3 4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilik asit [62] (10) Bileşiğinin Sentezi: ($C_{21}H_{26}O_3$: 326.44 g/mol)



Reaktifler:

4.93 mmol	Etil 4'-(2-etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilat (**9**)
9.86 mmol	10 N NaOH çözeltisi
7 mL	Etanol

Yöntem:

4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilik asit'in (**10**) sentezi için; etil 4'-(2-etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilat (**9**) bileşiği iki boyunlu bir balona alınarak etanolde çözülerek reaksiyon karışımına NaOH çözeltisi ilave edilir ve geri soğutucu altında 90°C'de 9 saat karıştırılır. Reaksiyon TLC ($CHCl_3$) ile kontrolü sonlandırılır. Reaksiyon karışımı suya dökülür ve karışımın pH'ı 1 N %10'luk HCl çözeltisi ile 1-2 civarına ayarlanır. Çökelti süzülür ve *n*-hekzan ile yıkanır. Ham ürün etanol ile kristallendirilerek ürün saflaştırılır.

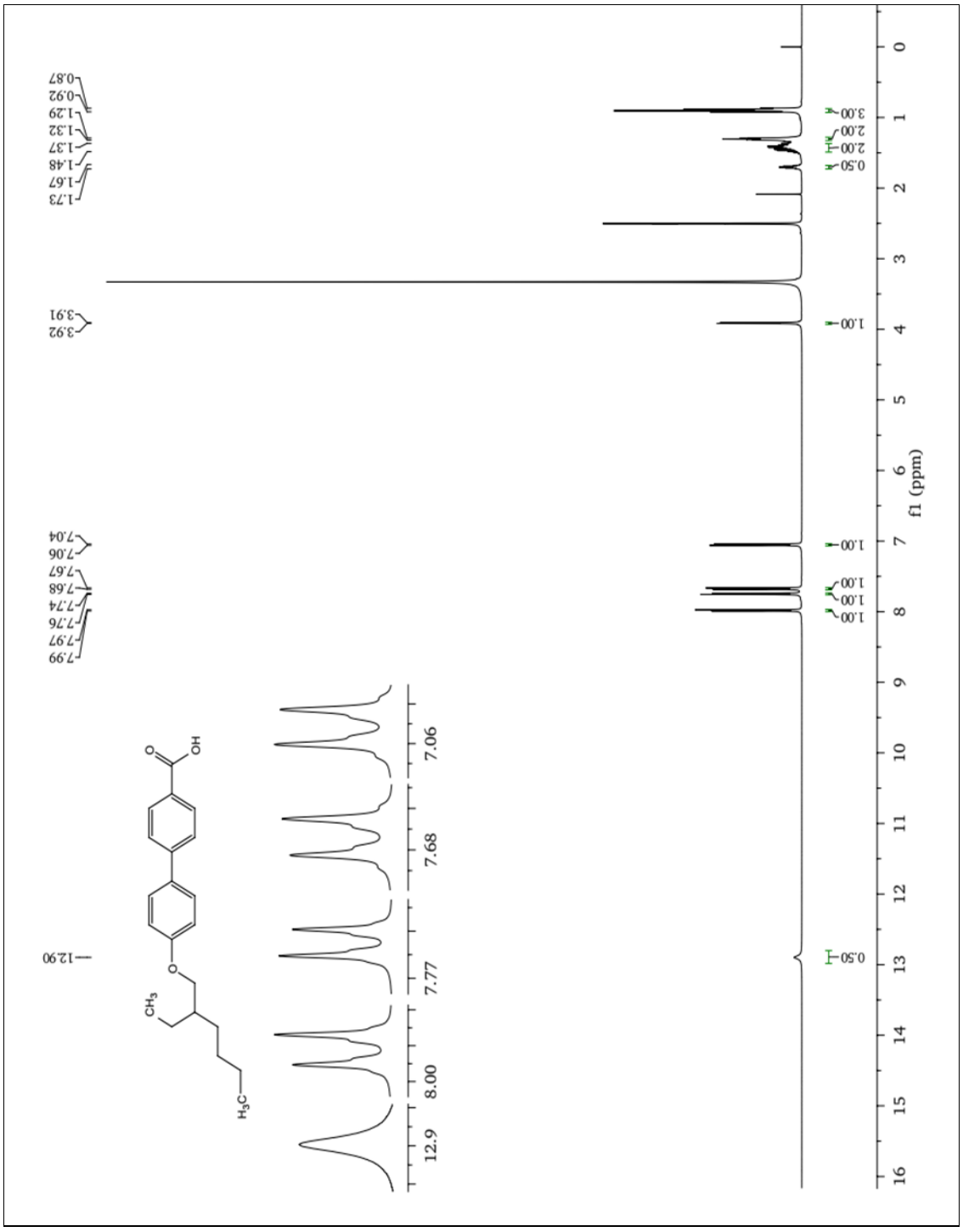
Sentezlenen 4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilik asit'in (**10**) yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Verim: 1.51 g (%94), beyaz kristal.

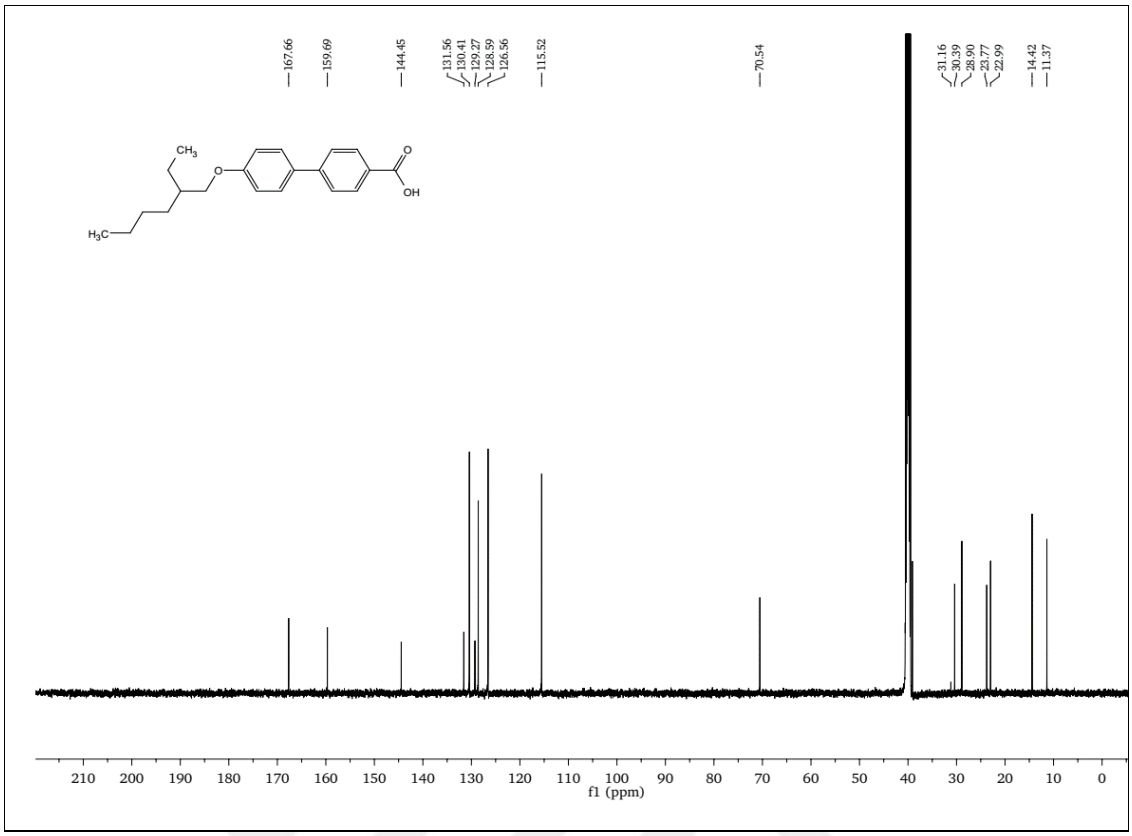
^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm)= 12.90 (s, 1H, COOH), 7.98 (d, $J \approx$ 8.4 Hz; 2 Ar-H), 7.75 (d, $J \approx$ 8.4 Hz; 2 Ar-H), 7.67 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.05 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 3.94-3.86 (m; 2H, OCH_2), 1.73-1.67 (m; 1H, $OCH_2C\underline{H}$), 1.48-1.37 (m; 4H, 2 CH_2), 1.32-1.29 (m; 4H, 2 CH_2), 0.92-0.87 (m; 6H, 2 CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 167.66 (s; COOH), 159.69, 144.45, 131.56, 129.27 (4s; 4 Ar-C), 130.41, 128.59, 126.56, 115.52 (4d; 8 Ar-CH), 70.54 (t; OCH_2), 31.16 (d; $OCH_2\underline{C}H$), 30.39, 28.90, 23.77, 22.99 (4t; $4CH_2$), 14.42, 11.37 (2q; $2CH_3$).

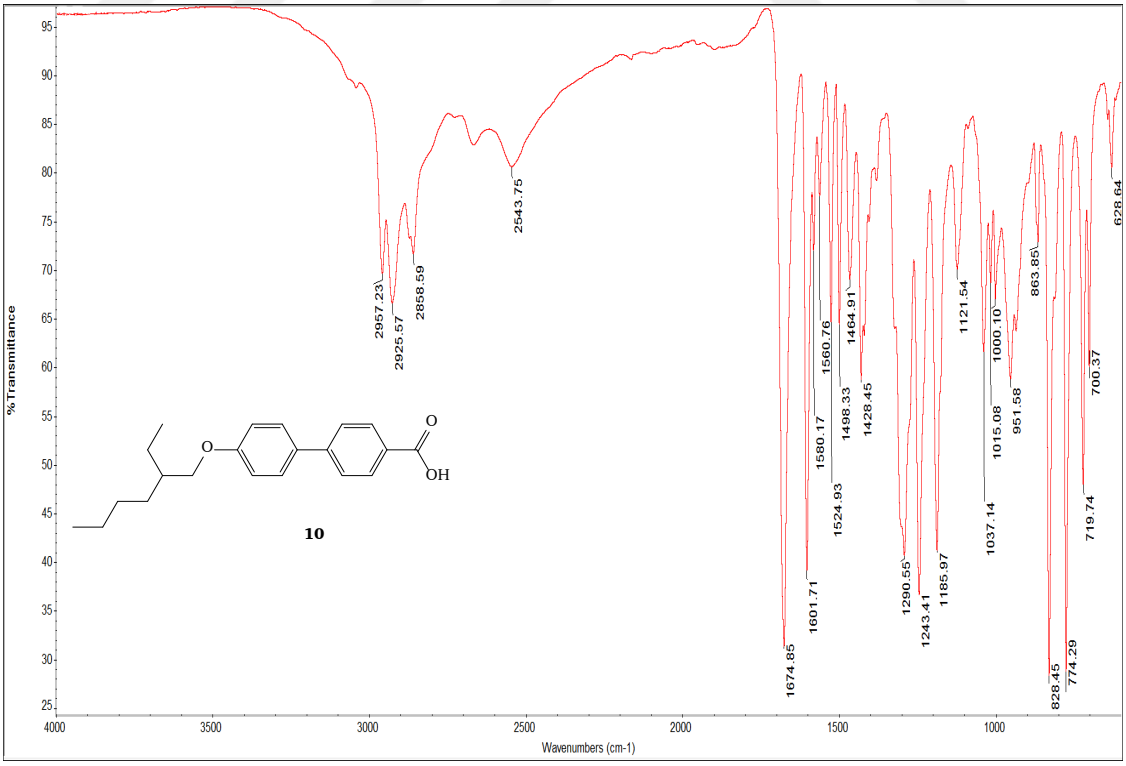
FT-IR (ATR): γ (cm^{-1}) = 2957, 2925 (Alifatik -CH_3 gerilmeleri), 2858 (Alifatik -CH_2 gerilmeleri), 1674 (C=O gerilmeleri), 1358 (simetrik metil -CH eğilmesi), 1200 (Ar-C-O gerilmesi), 951 (Ar-CH düzlem içi eğilmesi).



Şekil 5.33 Bileşik **10**'un ^{1}H-NMR (DMSO-d_6) spektrumu

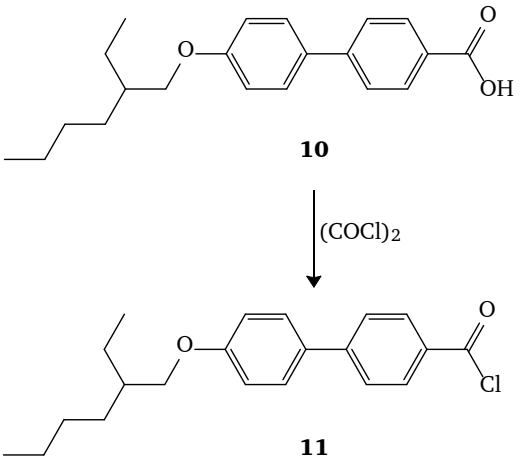


Şekil 5.34 Bileşik **10**'un ^{13}C-NMR (DMSO-d_6) *s*pektrumu



Şekil 5.35 Bileşik **10**'un FT-IR (ATR) spektrumu

5.1.3.4 4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarbonil klorür (11) Bileşiğinin Sentezi: ($C_{21}H_{25}O_2Cl$: 344.88 g/mol)



Reaktifler:

2 mmol 4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilik asit (**10**)

20 mL Okzalil klorür

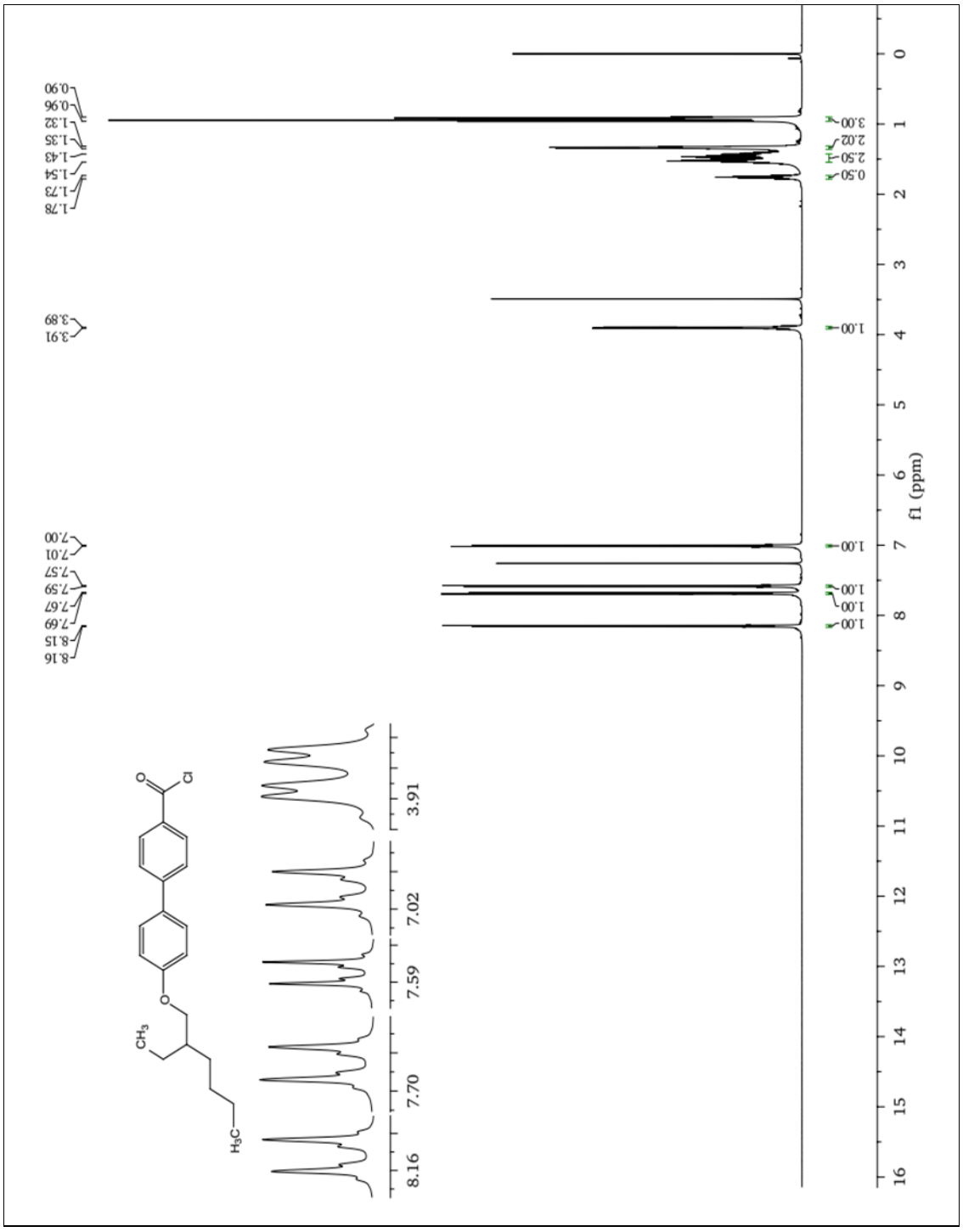
Yöntem:

4'-(2-etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilik asit (**10**) tek boyunlu bir balona alınarak okzalil klorür eklenir. Reaksiyon karışımı $CaCl_2$ tüpü takılmış geri soğutucu altında 60°C'de 2 saat karıştırılır. Okzalil klorür vakum destilasyonu altında uçurulur, madde kurutularak katı bileşik elde edilir. Ürün kontrolü TLC ($CHCl_3$:MeOH / 9:1) ile yapılır.

4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarbonil klorür'ün (**11**) yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

Verim: 0.68 g (%97), beyaz kristal.

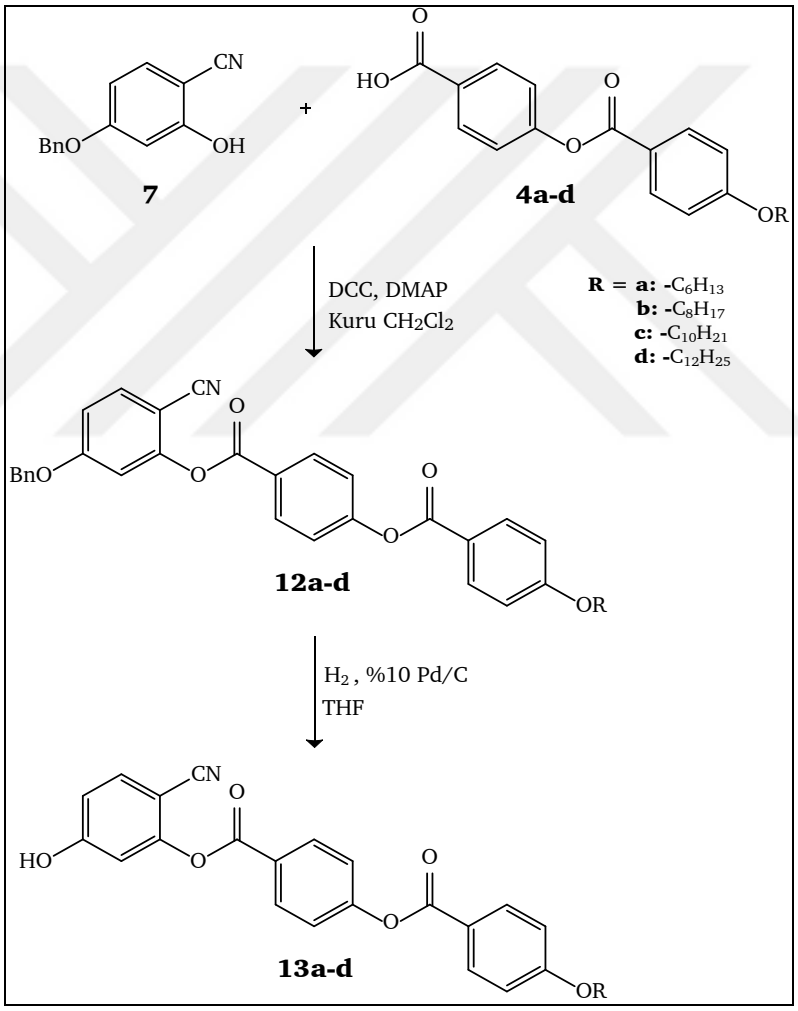
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.15 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 7.68 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 7.58 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 7.01 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 3.94-3.86 (m; 2H, OCH_2), 1.78-1.73 (m; 1H, $OCH_2C\underline{H}$), 1.54-1.43 (m; 4H, 2 CH_2), 1.35-1.32 (m; 4H, 2 CH_2), 0.96-0.90 (m; 6H, 2 CH_3).



Şekil 5.36 Bileşik **11**'in ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

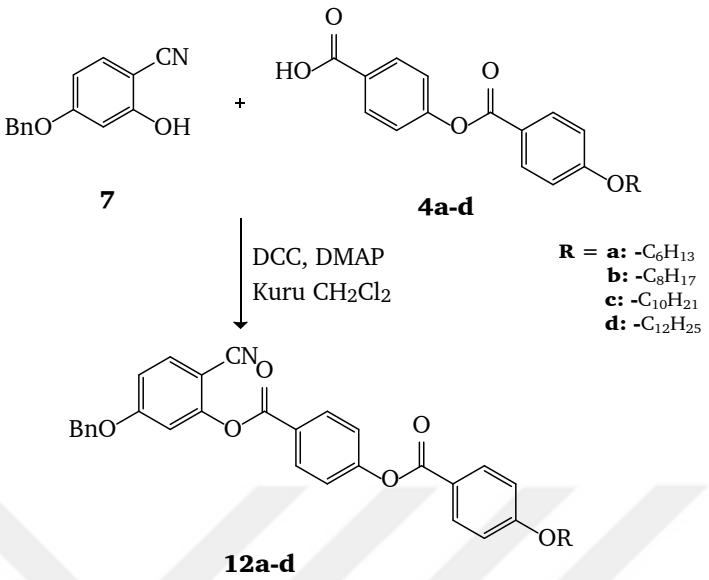
5.1.4 Siyanoresorsinol Esaslı Üç Halkalı Esterlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Tez kapsamında tasarlanan CN-sübstitüe merkezi çekirdeğe sahip simetrik olmayan muz şekilli bileşikleri sentezlemek amacıyla hareketli düz zincirlere sahip çubuksu üniteler Bileşik **4a-d** ile benziloksi grupla korunmuş siyanoresorsinol merkezi çekirdeği ile esterleştirilir. Ardından benzil grubu otoklavda H_2 atmosferi altında %10'luk Pd ile uzaklaştırılır. Bileşik **13a-d**'nin sentez şeması Şekil 5.37'de verilmiştir. Yeni bileşiklerin yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.



Şekil 5.37 Siyanoresorsinol esaslı üç halkalı esterlerin (**13a-d**) sentez şeması

5.1.4.1 2-Siyano-5-benziloksifenil 4-(4-*n*-alkoksibenzoiloksi)benzoat (12a-d) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

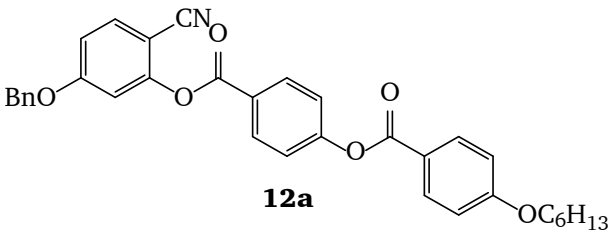
3 mmol	4-[4-*n*-Alkoksi)benzoiloksi]benzoik asit (**4a-d**)
3.5 mmol	4-Benziloksi-2-hidroksibenzonitril (**7**)
5.08 mmol	DCC
0.26 mmol	DMAP
30 mL	kuru CH_2Cl_2

Yöntem:

2-Siyano-5-benziloksifenil 4-(4-*n*-alkoksibenzoiloksi)benzoat'ın (**12a-d**) eldesi için, ilgili 4-[4-(*n*-alkoksi)benzoiloksi]benzoik asit (**4a-d**) iki boyunlu bir balona alınarak kuru CH_2Cl_2 ile çözülür üzerine sırasıyla 4-benziloksi-2-hidroksibenzonitril, DCC ve DMAP eklenir. Reaksiyon karışımından argon gazı geçirilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon TLC ($CHCl_3$) ile izlenerek sonlandırılır. Karışım silikajel üzerinden süzülerek CH_2Cl_2 ile yıkanır. Elde edilen çözeltinin çözücüsü evaporatör ile uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, $CHCl_3$) yardımıyla saflaştırılır.

Bileşik **12a-d**'nin yapısı ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

2-Siyano-5-benziloksifenil 4-(4-*n*-hekziloksibenzoiloksi)benzoat [63] **(12a):** ($C_{34}H_{31}O_6N$: 549.62 g/mol)



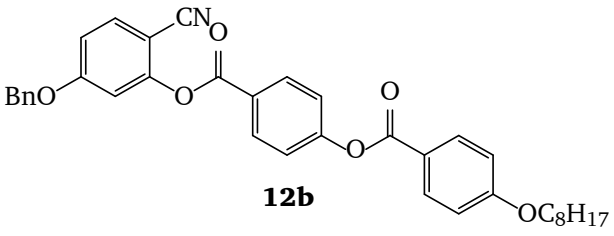
12a

Verim: 1.35 g (%82), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.24 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.08 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.55 (d, $J \approx$ 8.7 Hz; Ar-H), 7.36-7.33 (m; 5 Ar-H), 7.31 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.04 (d, $J \approx$ 2.4 Hz; Ar-H), 6.92 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (dd, $J \approx$ 8.7 Hz ve 2.4 Hz; Ar-H), 5.06 (s; 2H, OC$\underline{H_2}$Ph), 3.99 (t, $J \approx$ 6.6 Hz; 2H, OCH_2), 1.79-1.73 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H_2}$), 1.45–1.39 (m; 2H, CH_2), 1.31-1.27 (m; 4H, 2 CH_2), 0.85 (t, $J \approx$ 7.1 Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.25, 163.22 (2s; 2 COO), 163.88, 163.04, 155.94, 154.13, 135.32, 125.63, 120.88, 98.83 (8s; 8 Ar-C), 134.23, 132.47, 132.21, 128.83, 128.57, 127.61, 122.36, 114.45, 113.37, 109.85 (10s; 16 Ar-CH), 115.58 (s; CN), 70.76, 68.41 (2t; 2 OCH_2), 31.55, 29.06, 25.67, 22.60 (4t; 4 CH_2), 14.04 (q; CH_3).

2-Siyano-5-benziloksifenil 4-(4-*n*-oktiloksibenzoiloksi)benzoat [64] **(12b):** ($C_{36}H_{35}O_6N$; 577.68 g/mol)



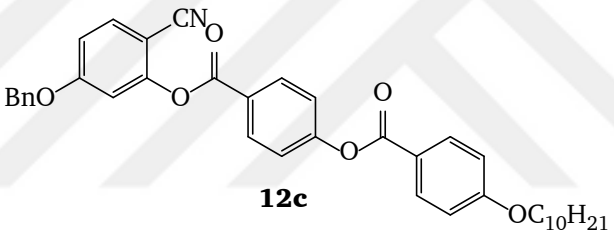
12b

Verim: 1.34 g (%93), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.38 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.22 (d, $J \approx$ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.69 (d, $J \approx$ 8.7 Hz; Ar-H), 7.51-7.47 (m; 5 Ar-H), 7.46 (d, $J \approx$ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.17 (d, $J \approx$ 2.4 Hz; Ar-H), 7.06 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.02 (dd; $J \approx$ 8.7 Hz ve 2.4 Hz; Ar-H), 5.20 (s; 2H, $OC\underline{H_2}Ph$), 4.12 (t, $J \approx$ 6.6 Hz; 2H, OCH_2), 1.93-1.87 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H_2}$), 1.59-1.51 (m; 2H, CH_2), 1.47-1.31 (m; 8H, 4 CH_2), 0.96 (t, $J \approx$ 7.0 Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.28, 163.24 (2s; 2 COO), 163.88, 163.05, 155.96, 154.15, 135.31, 125.66, 120.80, 98.87 (8s; 8 Ar-C), 134.24, 132.51, 132.25, 128.81, 128.58, 127.61, 122.40, 114.47, 113.38, 109.88 (10s; 16 Ar-CH), 115.64 (s; CN), 70.79, 68.45 (2t; 2 OCH_2), 31.83, 29.38, 29.28, 29.14, 26.04, 22.68, (6t; 6 CH_2), 14.17 (q; CH_3).

2-Siyano-5-benziloksifenil 4-(4-*n*-desiloksibenzoiloksi)benzoat [65] **(12c):** ($C_{38}H_{39}O_6N$; 605.73 g/mol)



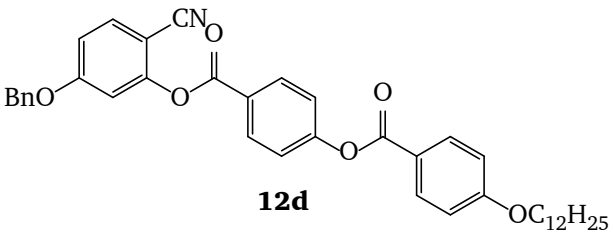
12c

Verim: 1.52 gram (%83), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.38 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.22 (d, $J \approx$ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.69 (d, $J \approx$ 8.7 Hz; Ar-H), 7.51-7.48 (m; 5 Ar-H), 7.46 (d, $J \approx$ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.17 (d, $J \approx$ 2.4 Hz; Ar-H), 7.06 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.01 (dd, $J \approx$ 8.7 Hz ve 2.4 Hz; Ar-H), 5.20 (s; 2H, $OC\underline{H_2}Ph$), 4.12 (t, $J \approx$ 6.6 Hz; 2H, OCH_2), 1.92-1.86 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H_2}$), 1.58-1.51 (m; 2H, CH_2), 1.40-1.31 (m; 12H, 6 CH_2), 0.96 (t, $J \approx$ 7.0 Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.26, 163.25 (2s; 2 COO), 163.91, 163.07, 155.96, 154.15, 135.34, 125.67, 120.88, 98.82 (8s; 8 Ar-C), 134.27, 132.51, 132.25, 128.86, 128.61, 127.60, 122.37, 114.52, 113.35, 109.87 (10s; 16 Ar-CH), 115.60 (s; CN), 70.79, 68.45 (2t; 2 OCH_2), 31.94, 29.60, 29.42, 29.35, 29.13, 26.03, 25.50, 22.72 (8t; 8 CH_2), 14.17 (q; CH_3).

2-Siyano-5-benziloksifenil 4-(4-*n*-dodesiloksibenzoiloksi)benzoat [60] **(12d):** ($C_{40}H_{43}O_6N$; 633.79 g/mol)

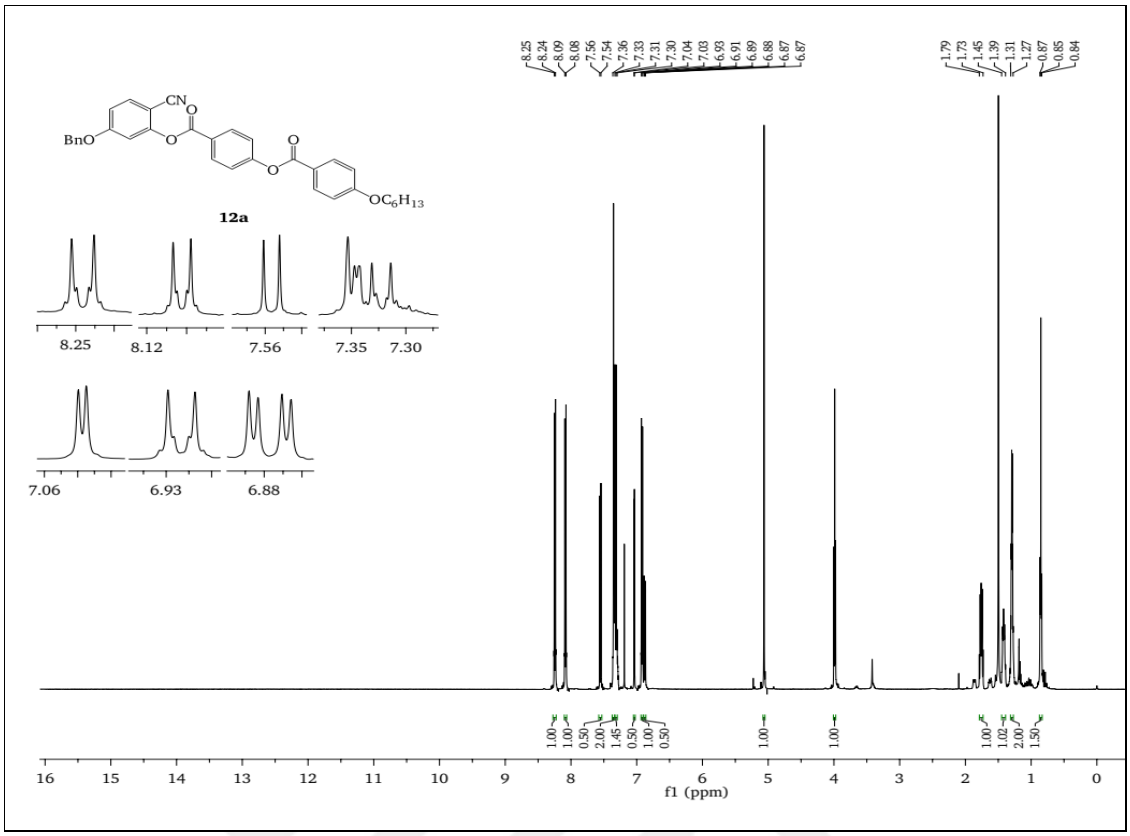


12d

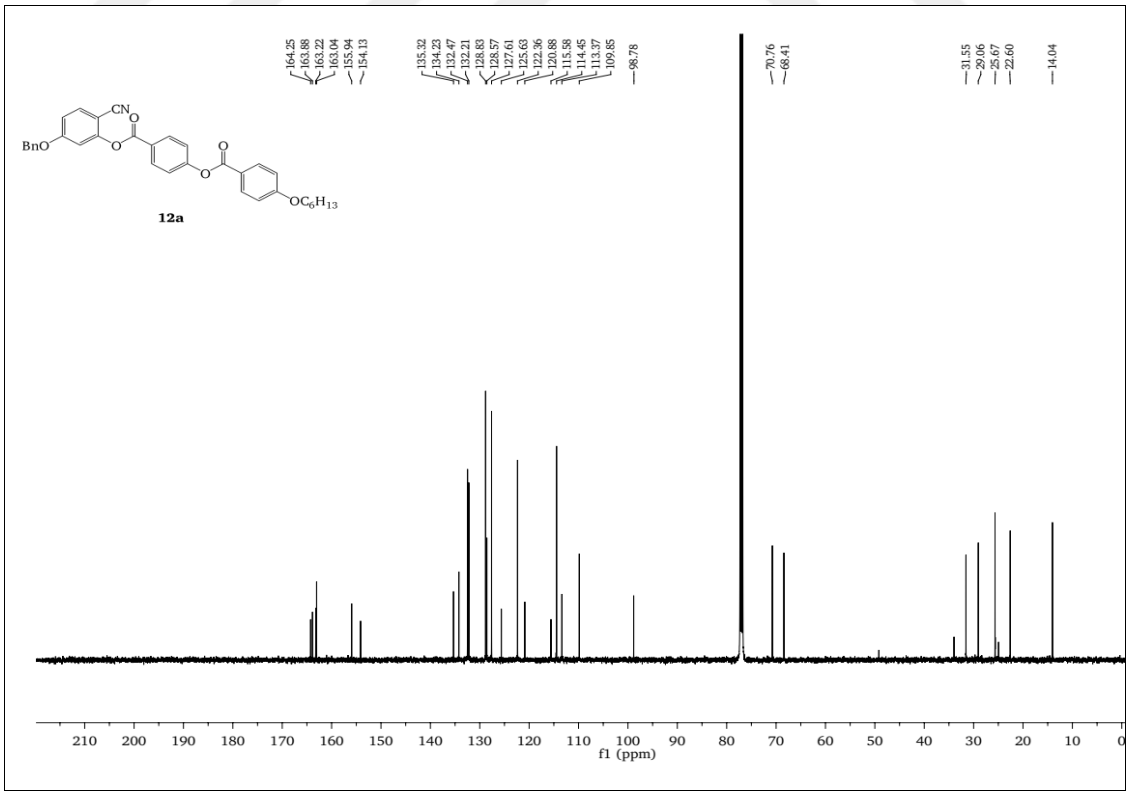
Verim: 1.39 g (%75), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.38 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.22 (d, $J \approx$ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.69 (d, $J \approx$ 8.7 Hz; Ar-H), 7.51-7.48 (m; 5 Ar-H), 7.46 (d, $J \approx$ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.17 (d, $J \approx$ 2.4 Hz; Ar-H), 7.06 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.01 (dd, $J \approx$ 8.7 Hz ve 2.4 Hz; Ar-H), 5.20 (s; 2H, OC$\underline{H_2}$Ph), 4.12 (t, $J \approx$ 6.6 Hz; 2H, OCH_2), 1.92-1.86 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H_2}$), 1.58-1.51 (m; 2H, CH_2), 1.40-1.31 (m; 16H, 8 CH_2), 0.95 (t, $J \approx$ 7.0 Hz; 3H, CH_3).

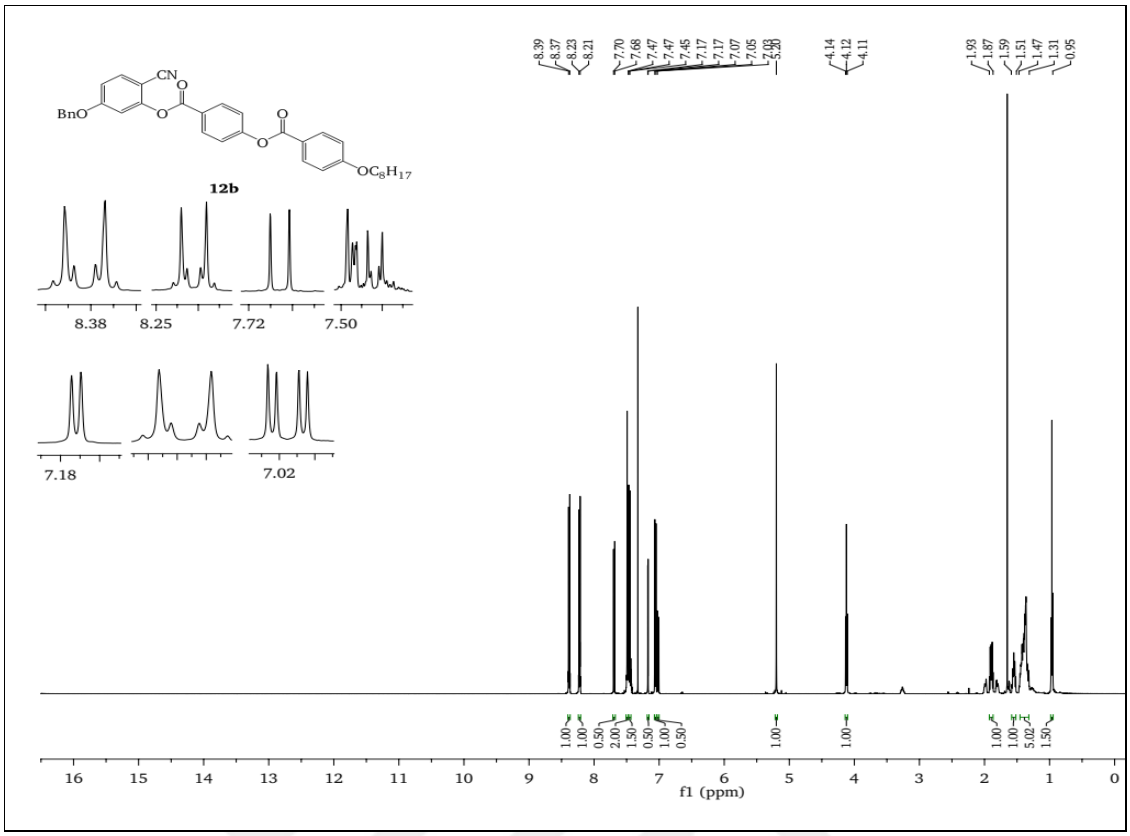
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.25, 163.22 (2s; 2 COO), 163.91, 163.07, 155.97, 154.17, 135.40, 125.67, 120.90, 98.90 (8s; 8 Ar-C), 134.26, 132.51, 132.23, 128.84, 128.60, 127.70, 122.38, 114.44, 113.41, 109.89 (10s; 16 Ar-CH), 115.54 (s; CN), 70.81, 68.40 (2t; 2 OCH_2), 32.03, 29.69, 29.62, 29.56, 29.39, 29.13, 26.02, 25.47, 24.73, 22.73 (10t; 10 CH_2), 14.18 (q; CH_3).



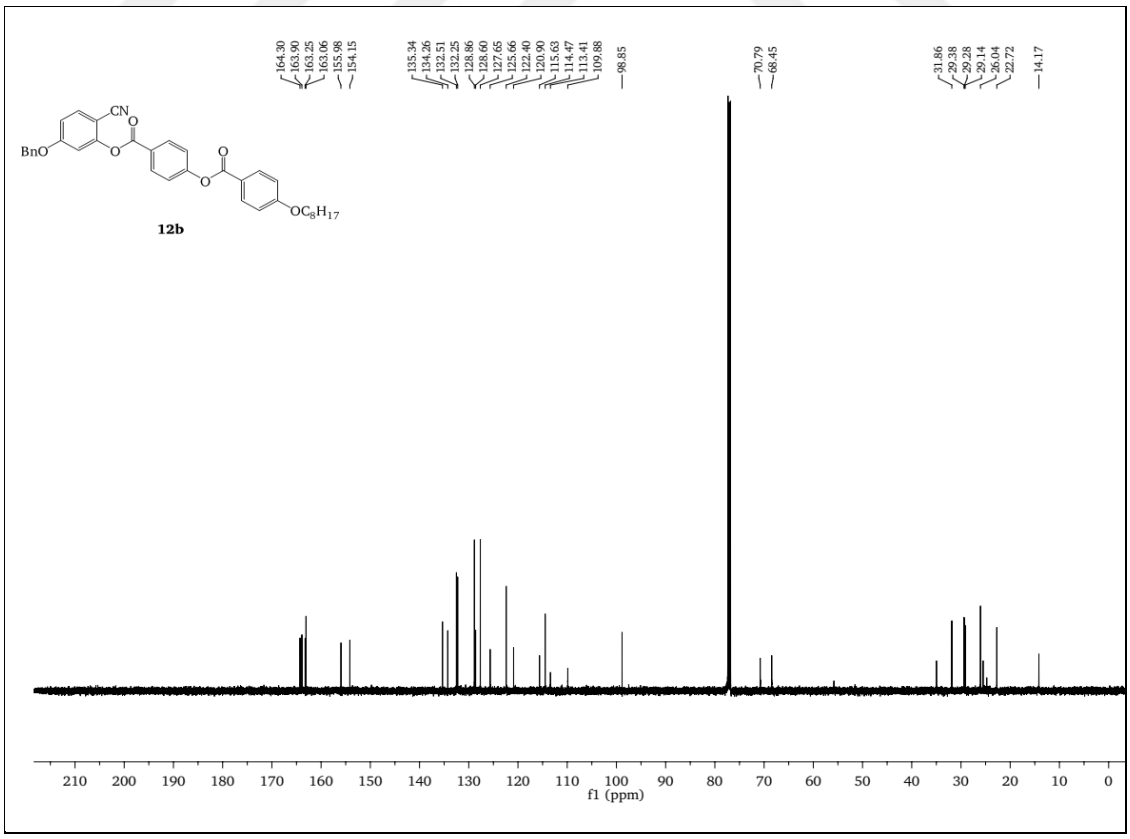
Şekil 5.38 Bileşik **12a**'nın ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



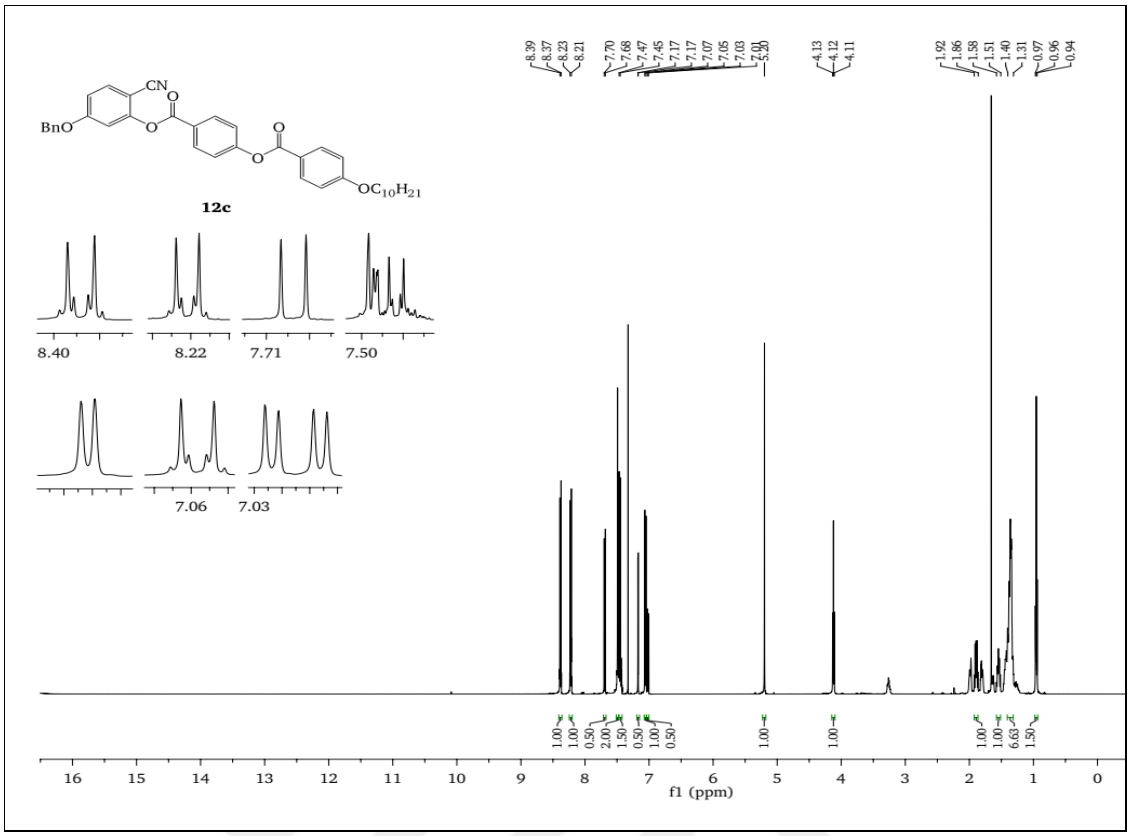
Şekil 5.39 Bileşik **12a**'nın ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



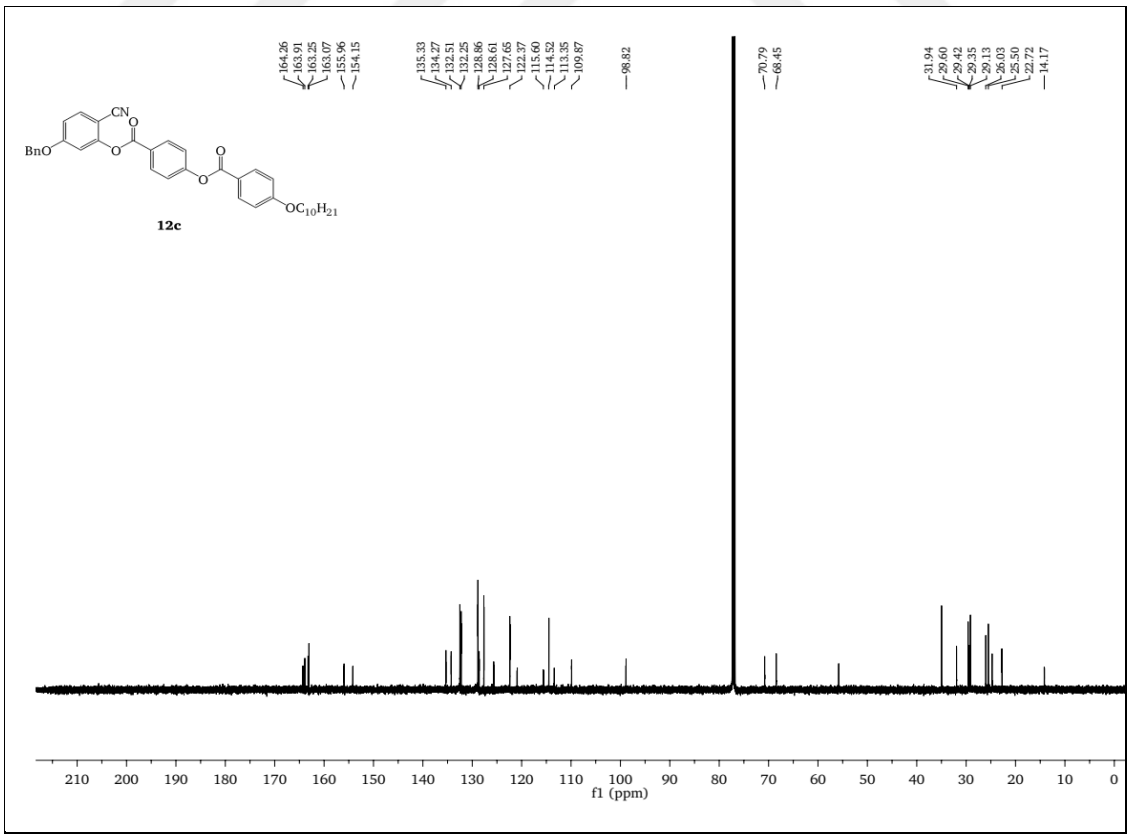
Şekil 5.40 Bileşik **12b**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



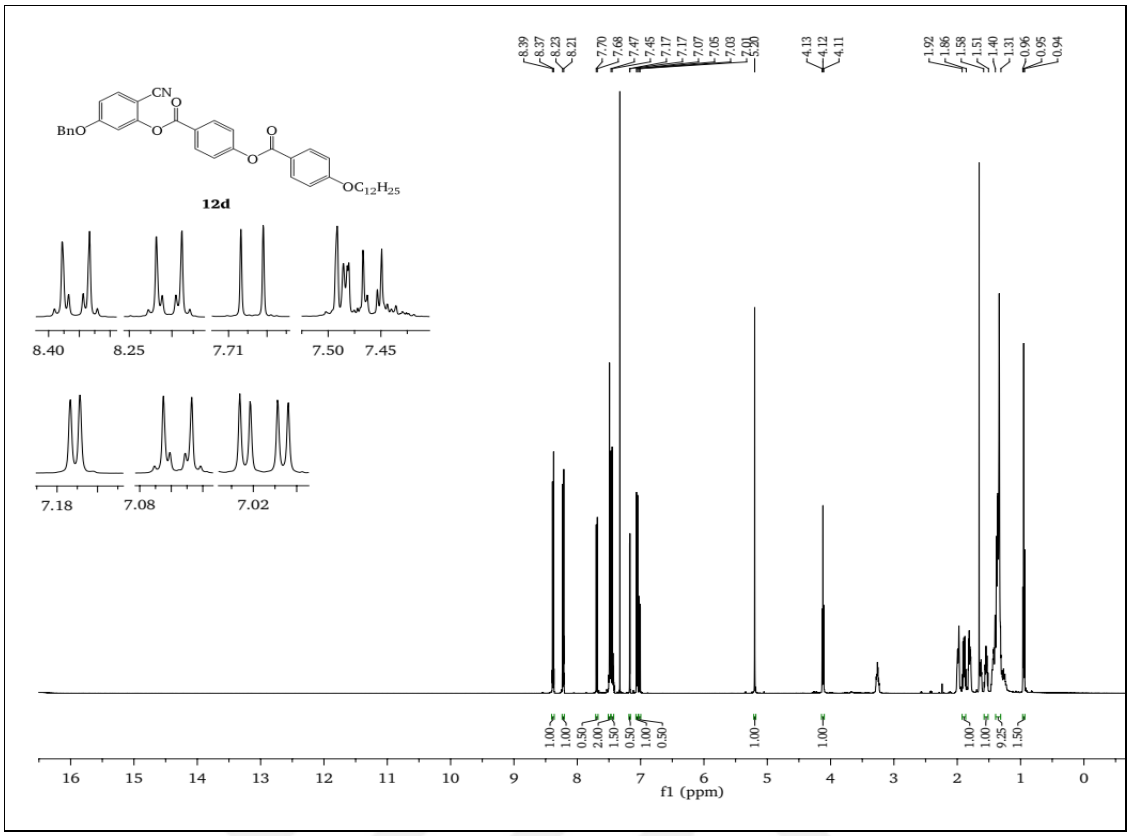
Şekil 5.41 Bileşik **12b**'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



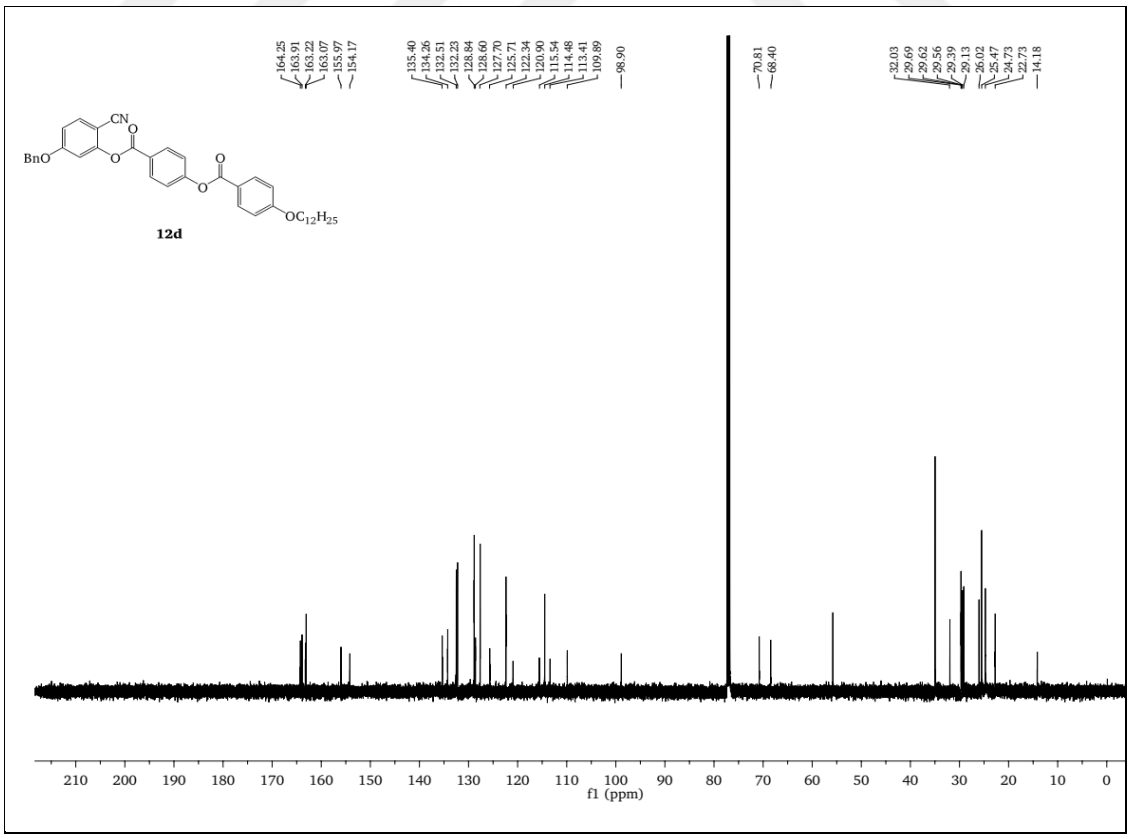
Şekil 5.42 Bileşik **12c**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



Şekil 5.43 Bileşik **12c**'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

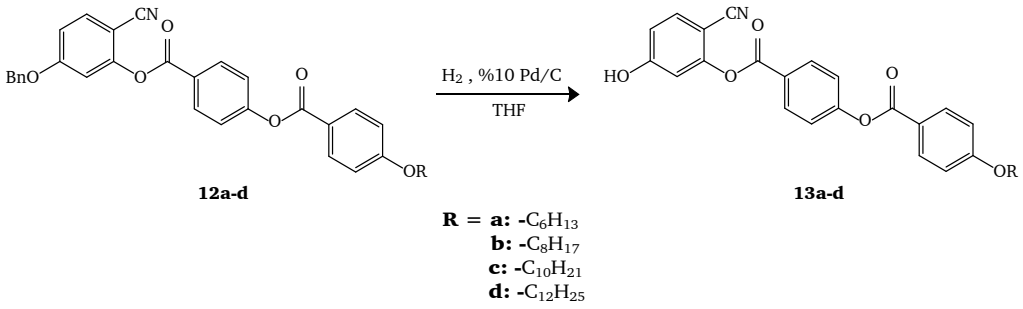


Şekil 5.44 Bileşik **12d**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



Şekil 5.45 Bileşik **12d**'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

5.1.4.2 2-Siyano-5-hidroksifenil 4-(4-*n*-alkoksibenzoiloksi)benzoat (13a-d) Bileşiklerinin Sentezi



R = a: -C_6H_{13}
b: -C_8H_{17}
c: -$C_{10}H_{21}$
d: -$C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

2.5 mmol 2-Siyano-5-benziloksifenil 4-(4-*n*-alkoksibenzoiloksi)benzoat (**12a-d**)

Katalitik miktar Pd/C (%10)

20 mL THF

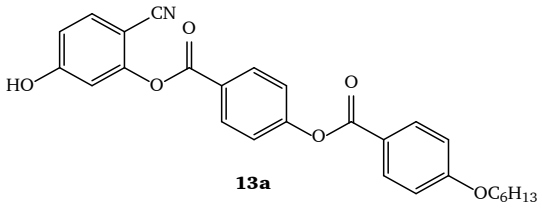
0.5 mL Siklohekzen

Yöntem:

Bileşik **13a-d**'nin sentezi için ilgili 2-Siyano-5-benziloksifenil 4-(4-*n*-alkoksibenzoiloksi)benzoat (**12a-d**) otoklav tüpüne alınarak THF içerisinde çözülür, üzerinden argon gazı geçirilir ve argon atmosferinde katalitik miktarda Pd/C (%10) ve siklohekzen eklenir. Reaksiyon karışımı H_2 atmosferinde otoklavda 5 bar basınç altında 45°C'de 5 saat karıştırılır. Reaksiyon TLC ($CHCl_3$:EA / 10:1) ile kontrolü ile izlenir. Karışımdaki katalizör, mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülme işlemiyle uzaklaştırılır, elde edilen çözeltinin çözücüsü düşük basınçta evaporatörde uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60; $CHCl_3$:EA / 10:1) yardımıyla saflaştırılır.

Bileşiklerin (**13a-d**) yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

2-Siyano-5-hidroksifenil 4-(4-*n*-hekziloksibenzoiloksi)benzoat [63] **(13a):** ($C_{27}H_{25}O_6N$: 459.50 g/mol)



13a

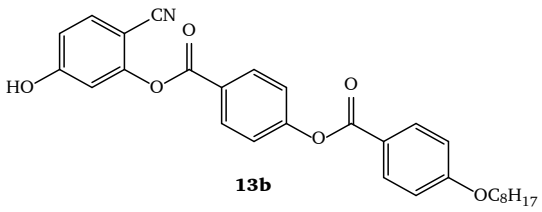
Verim: 1.02 g (%90), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.30 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.16 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.57 (d, $J \approx$ 8.6 Hz; Ar-H), 7.39 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx$ 2.3 Hz; Ar-H), 6.79 (dd, $J \approx$ 8.6 Hz ve 2.3 Hz; Ar-H), 6.21 (s; 1H, OH), 4.06 (t, $J \approx$ 6.6 Hz; 2H, OCH_2), 1.86-1.80 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H_2}$), 1.52-1.46 (m; 2H, CH_2), 1.38-1.34 (m; 4H, 2 CH_2), 0.92 (t, $J \approx$ 7.1 Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.47, 163.24 (2s; 2 COO), 163.94, 160.85, 155.91, 154.06, 125.63, 120.76, 98.29 (7s; 7 Ar-C), 134.56, 132.51, 132.22, 122.38, 114.46, 114.00, 110.72 (7s; 11 Ar-CH), 115.66 (s; CN), 68.42 (t; OCH_2), 31.54, 29.04, 25.65, 22.59 (4t; 4 CH_2), 14.03 (q; CH_3).

FT-IR (ATR): γ (cm^{-1}) = 3252 (-OH gerilmesi), 2951, 2936 (Alifatik -CH_3 gerilmeleri), 2869 (Alifatik -CH_2 gerilmeleri), 2237 (CN gerilmesi), 1741 (C=O gerilmeleri), 1603-1430 (Aromatik C=C gerilmeleri), 1358 (Simetrik metil -CH eğilmesi), 1254 (Ar-C-O gerilmesi), 960 (Ar-CH düzlem içi eğilmesi).

2-Siyano-5-hidroksifenil 4-(4-*n*-oktiloksibenzoiloksi)benzoat [64] **(13b):** ($C_{29}H_{29}O_6N$; 487.55 g/mol)



13b

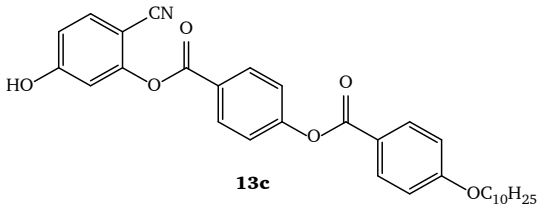
Verim: 1.36 g (%93), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.30 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.16 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.57 (d, $J \approx$ 8.6 Hz; Ar-H), 7.39 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx$ 2.3 Hz, Ar-H), 6.79 (dd, $J \approx$ 8.6 Hz ve 2.3 Hz; Ar-H), 6.28 (s; 1H, OH), 4.06 (t, $J \approx$ 6.6 Hz; 2H, OCH_2), 1.86-1.80 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.52-1.45 (m; 2H, CH_2), 1.38-1.28 (m; 8H, 4 CH_2), 0.90 (t, $J \approx$ 7.1 Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.53, 163.29 (2*s*; 2 COO), 163.94, 160.69, 155.98, 154.08, 125.65, 120.81, 98.50 (7*s*; 7 Ar-C), 134.55, 132.55, 132.27, 122.43, 114.52, 114.01, 110.76 (7*s*; 11 Ar-CH), 115.64 (s; CN), 68.47 (t; OCH_2), 31.84, 29.36, 29.25, 29.12, 26.02, 22.73 (6t; 6 CH_2), 14.13 (q; CH_3).

FT-IR (ATR): γ (cm^{-1}) = 3253 (-OH gerilmesi), 2958, 2923 (Alifatik -CH_3 gerilmeleri), 2858 (Alifatik -CH_2 gerilmeleri), 2238 (CN gerilmesi), 1741 (C=O gerilmeleri), 1603-1430 (Aromatik C=C gerilmeleri), 1361 (Simetrik metil -CH eğilmesi), 1252 (Ar-C-O gerilmesi), 960 (Ar-CH düzlem içi eğilmesi).

2-Siyano-5-hidroksifenil 4-(4-*n*-desiloksibenzoiloksi)benzoat [65] **(13c):** ($C_{31}H_{33}O_6N$; 515.61 g/mol)



13c

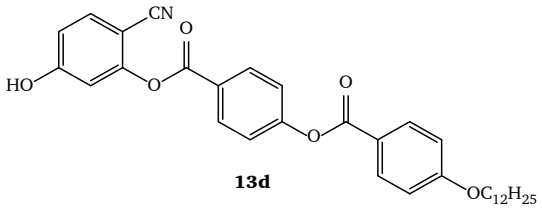
Verim: 2.18 g (%87), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.30 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.16 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.59 (d, $J \approx$ 8.6 Hz; Ar-H), 7.39 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx$ 2.3 Hz; Ar-H), 6.79 (dd, $J \approx$ 8.6 Hz ve 2.3 Hz; Ar-H), 6.03 (s; 1H, OH), 4.06 (t, $J \approx$ 6.6 Hz; 2H, OCH_2), 1.86-1.80 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.52-1.45 (m; 2H, CH_2), 1.38-1.22 (m; 12H, 6 CH_2), 0.89 (t, $J \approx$ 7.1 Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.35, 163.22 (2s; 2 COO), 163.99, 161.25, 155.99, 154.18, 125.82, 120.99, 98.18 (7s; 7 Ar-C), 134.39, 132.49, 132.18, 122.30, 114.57, 114.07, 110.81 (7s; 11 Ar-CH), 115.66 (s; CN), 68.49 (t; OCH_2), 31.88, 29.53, 29.28, 29.11, 25.98, 25.52, 24.81, 22.64 (8t; 8 CH_2), 14.04 (q; CH_3).

FT-IR (ATR): γ (cm^{-1}) = 3249 (-OH gerilmesi), 2959, 2923 (Alifatik -CH_3 gerilmeleri), 2855 (Alifatik -CH_2 gerilmeleri), 2238 (CN gerilmesi), 1741 (C=O gerilmeleri), 1603-1430 (Aromatik C=C gerilmeleri), 1360 (Simetrik metil -CH eğilmesi), 1254 (Ar-C-O gerilmesi), 960 (Ar-CH düzlem içi eğilmesi).

2-Siyano-5-hidroksifenil-4-(4-*n*-dodesiloksibenzoiloksi)benzoat [60] **(13d):** ($C_{33}H_{37}O_6N$; 543.66 g/mol)



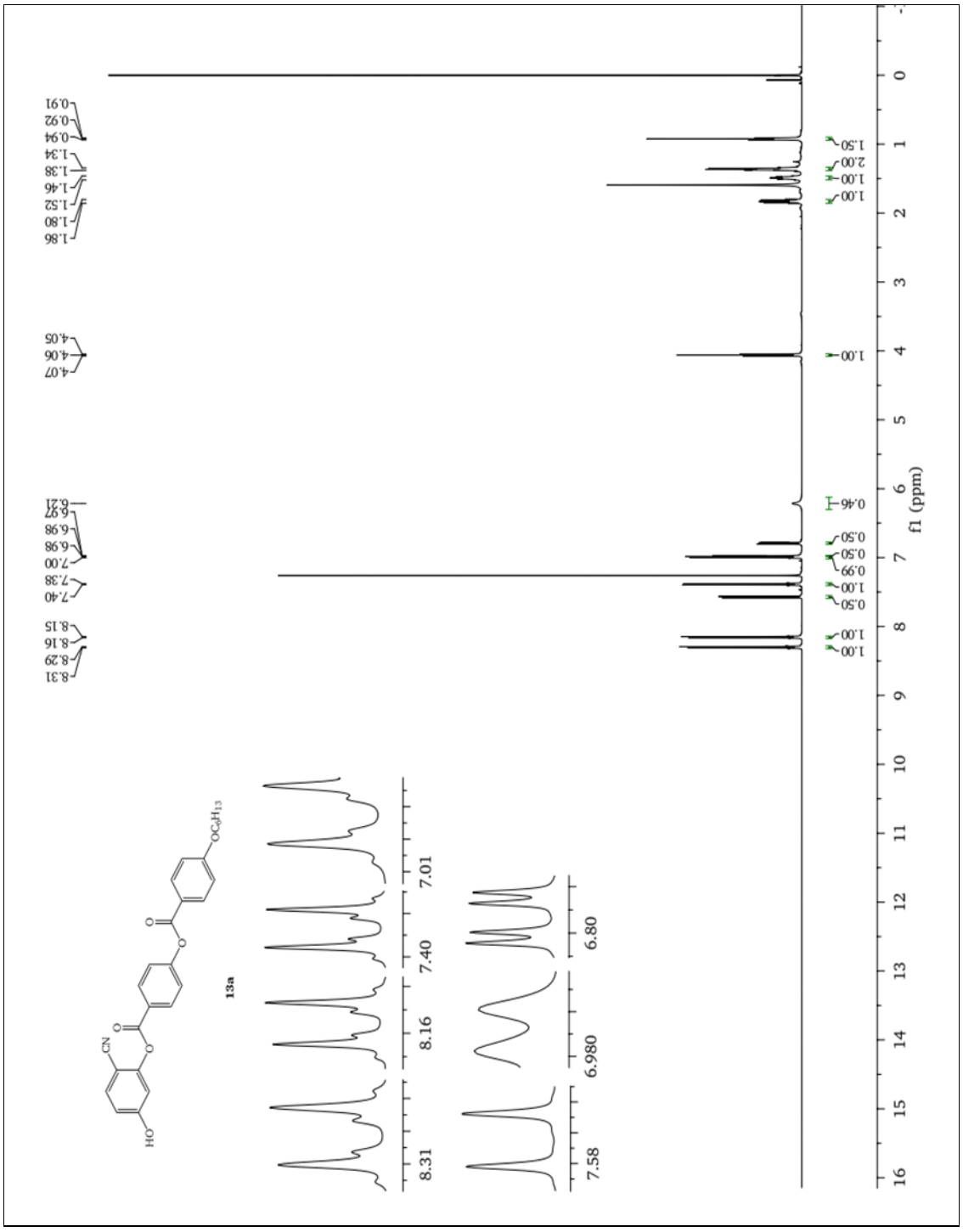
13d

Verim: 1.09 (%92), beyaz kristal.

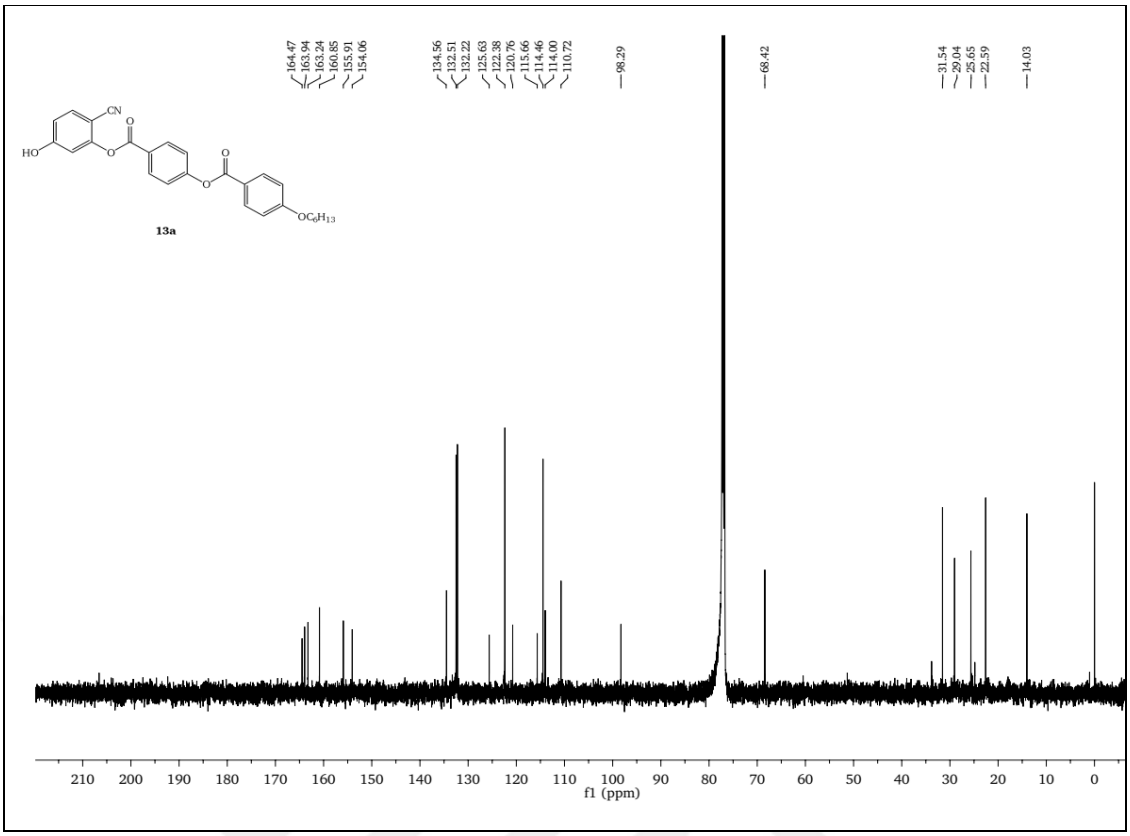
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.30 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.16 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.57 (d, $J \approx$ 8.6 Hz; Ar-H), 7.39 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx$ 2.3 Hz; Ar-H), 6.79 (dd, $J \approx$ 8.6 Hz ve 2.3 Hz; Ar-H), 6.01 (s; 1H, OH), 4.06 (t, $J \approx$ 6.6 Hz; 2H, OCH_2), 1.86-1.80 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.53-1.45 (m; 2H, CH_2), 1.35-1.25 (m; 16H, 8 CH_2), 0.88 (t, $J \approx$ 7.1 Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.32, 163.16 (2s; 2 COO), 164.00, 160.51, 156.05, 154.22, 125.70, 120.99, 98.54 (7s; 7 Ar-C), 134.51, 132.49, 132.20, 122.33, 114.53, 113.86, 110.78 (7s; 11 Ar-CH), 115.46 (s; CN), 68.16 (t; OCH_2), 31.89, 29.64, 29.62, 29.56, 29.54, 29.34, 29.32, 29.11, 25.98, 22.65 (10t; 10 CH_2), 13.99 (q; CH_3).

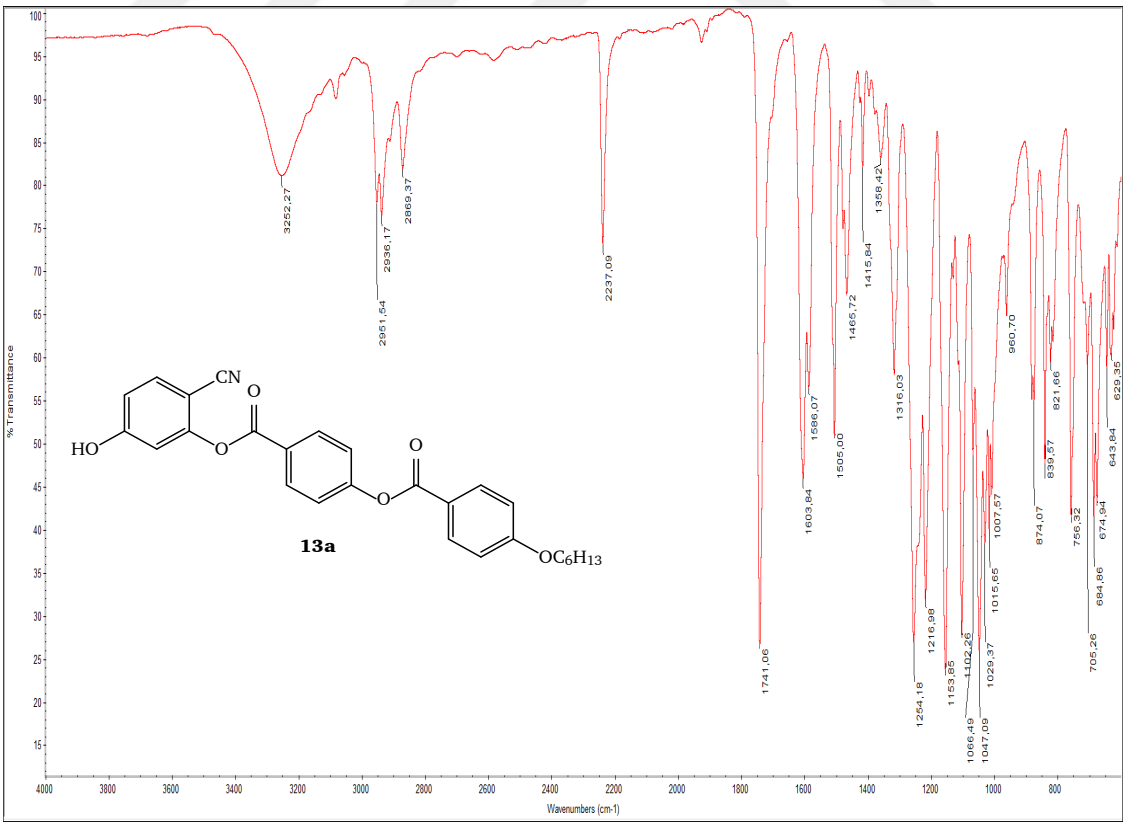
FT-IR (ATR): γ (cm^{-1}) = 3278 (-OH gerilmesi), 3079 (Aromatik -CH gerilmesi), 2916 (Alifatik -CH_3 gerilmeleri), 2853 (Alifatik -CH_2 gerilmeleri), 2233 (CN gerilmesi), 1740 (C=O gerilmeleri), 1603-1430 (Aromatik C=C gerilmeleri), 1352 (Simetrik metil -CH eğilmesi), 1254 (Ar-C-O gerilmesi), 961 (Ar-CH düzlem içi eğilmesi).



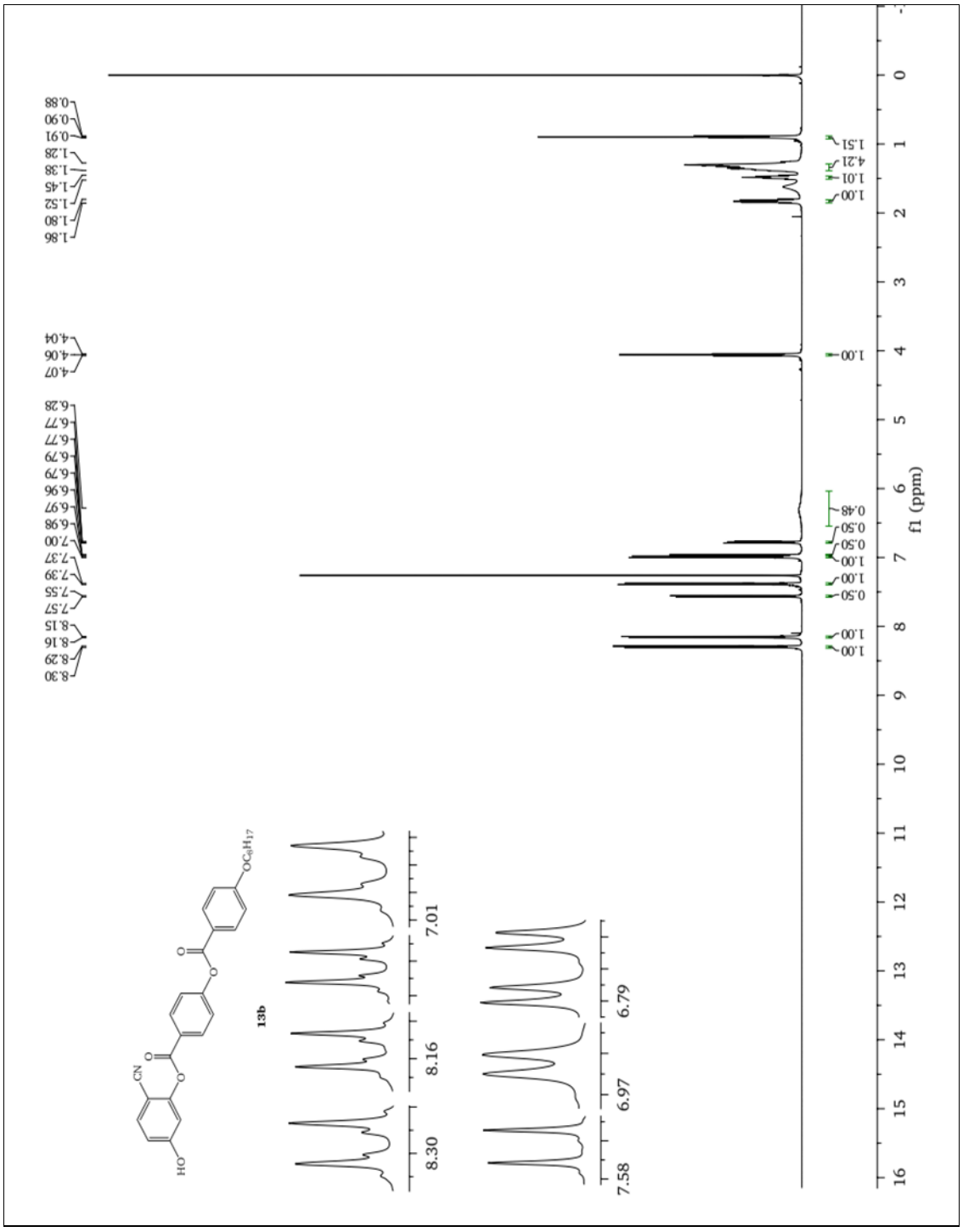
Şekil 5.46 Bileşik **13a**'nın ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



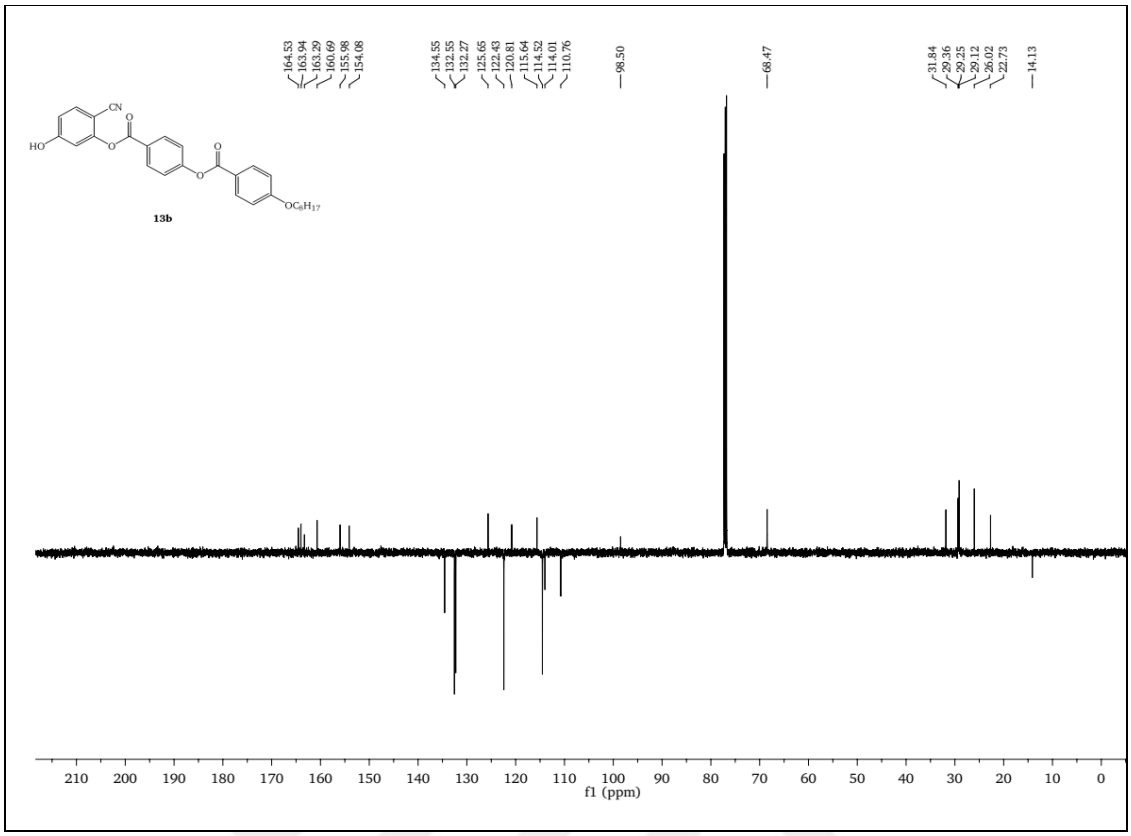
Şekil 5.47 Bileşik **13a**'nın ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) *s*pektrumu



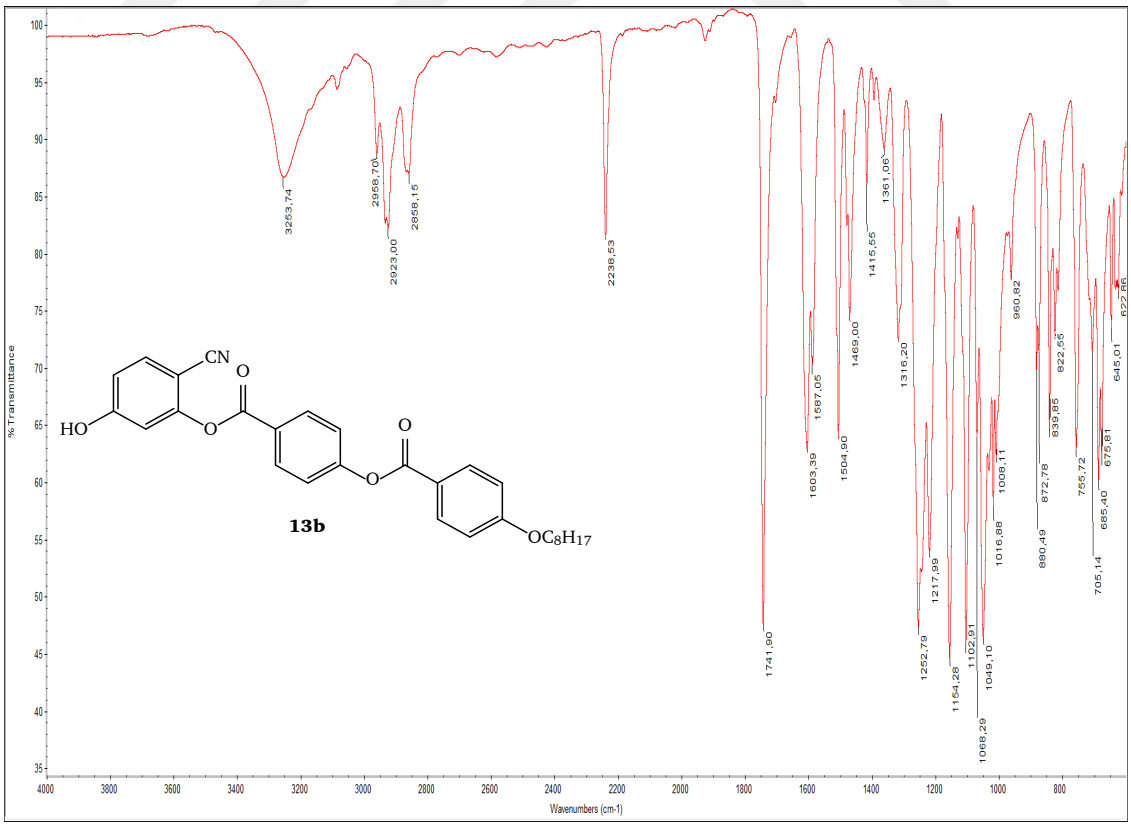
Şekil 5.48 Bileşik **13a**'nın FT-IR (ATR) spektrumu



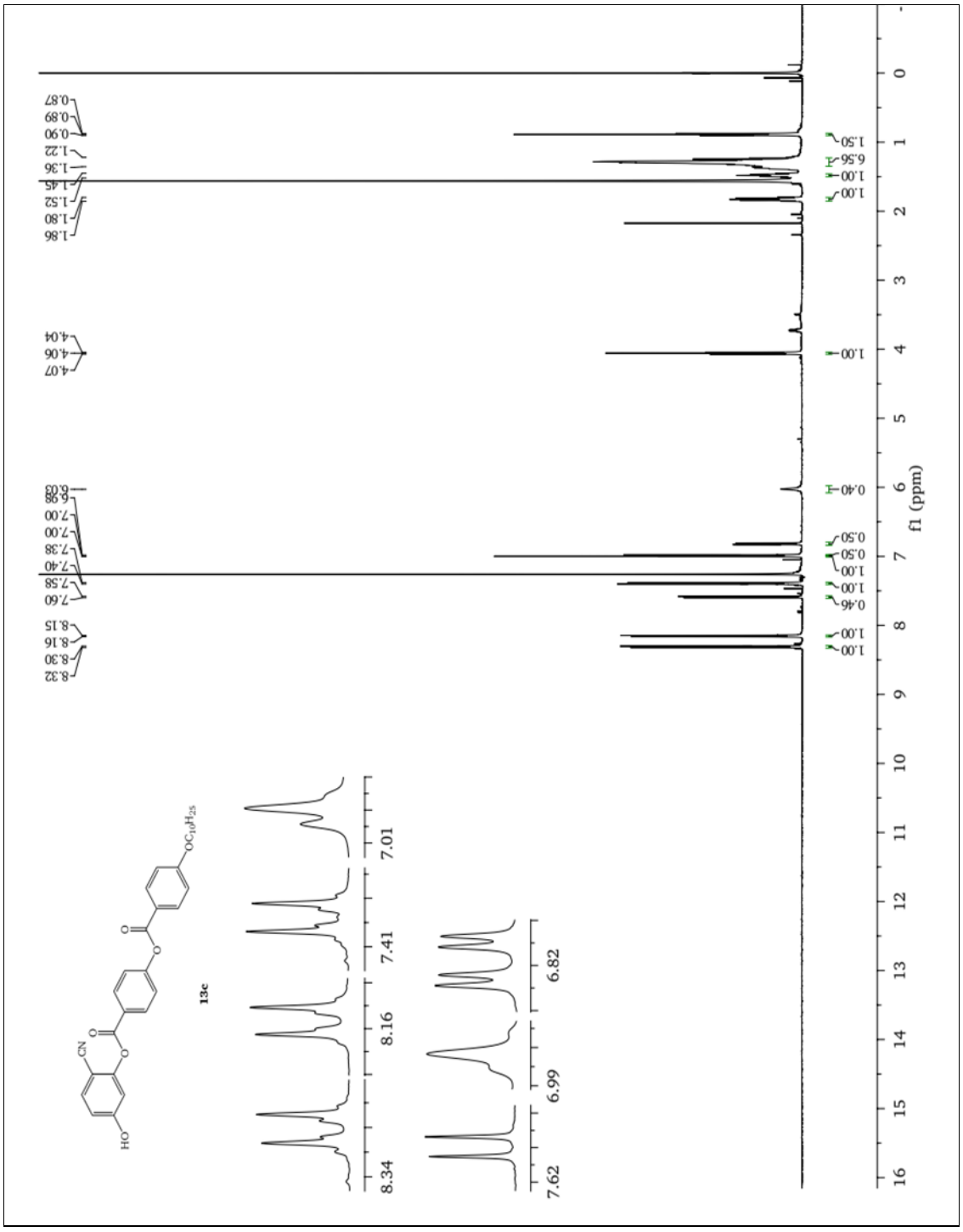
Şekil 5.49 Bileşik **13b**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



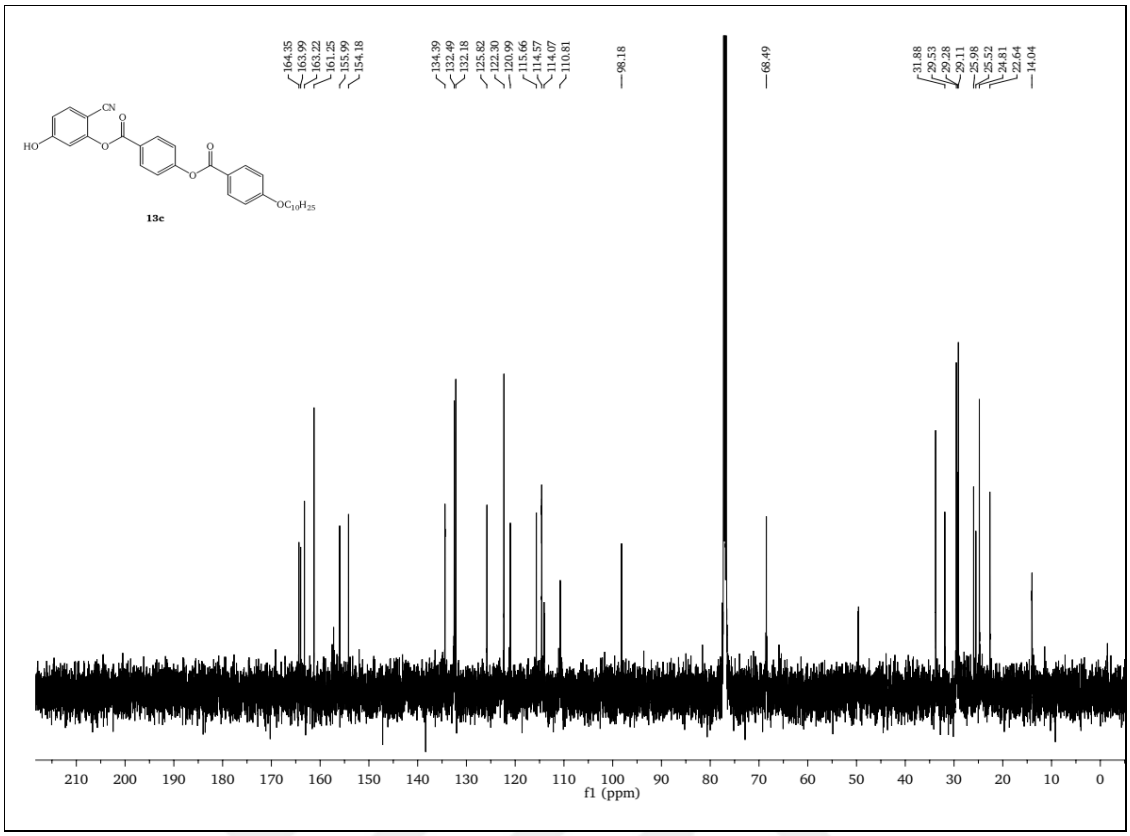
Şekil 5.50 Bileşik **13b**'nin ^{13}C-NMR (APT) ($CDCl_3$) spektrumu



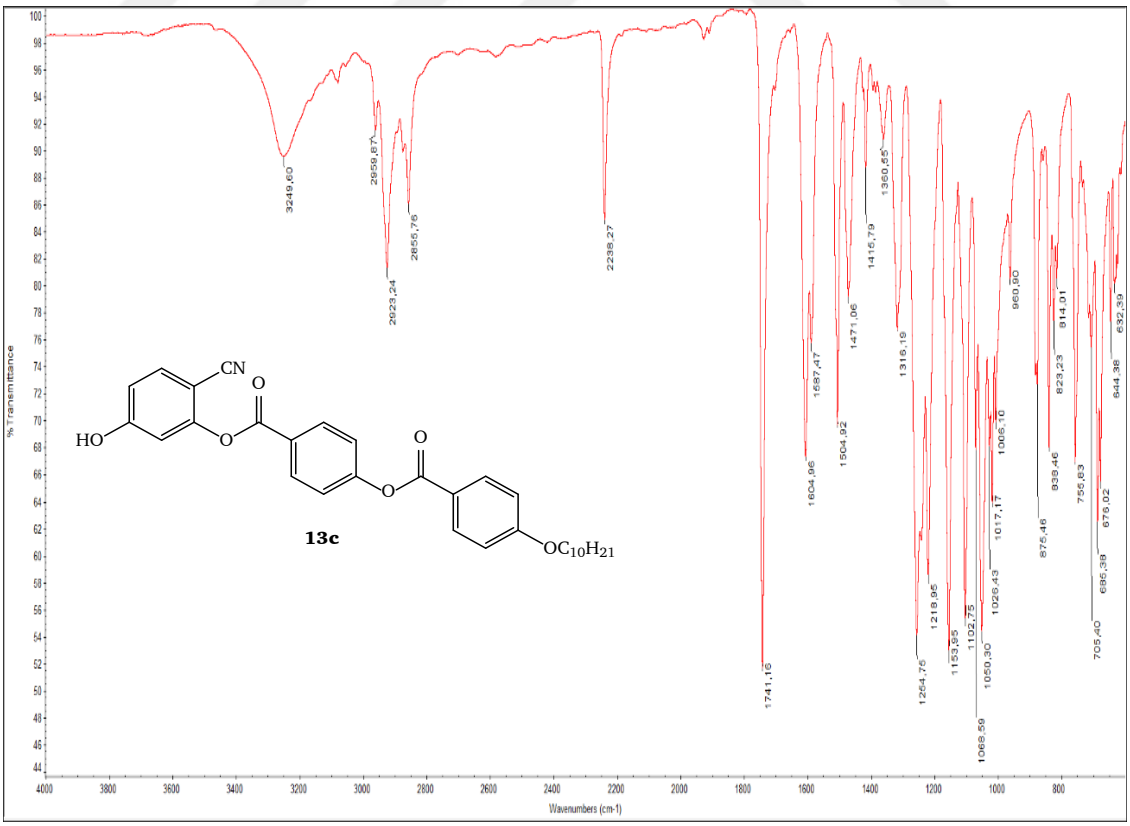
Şekil 5.51 Bileşik **13b**'nin FT-IR (ATR) spektrumu



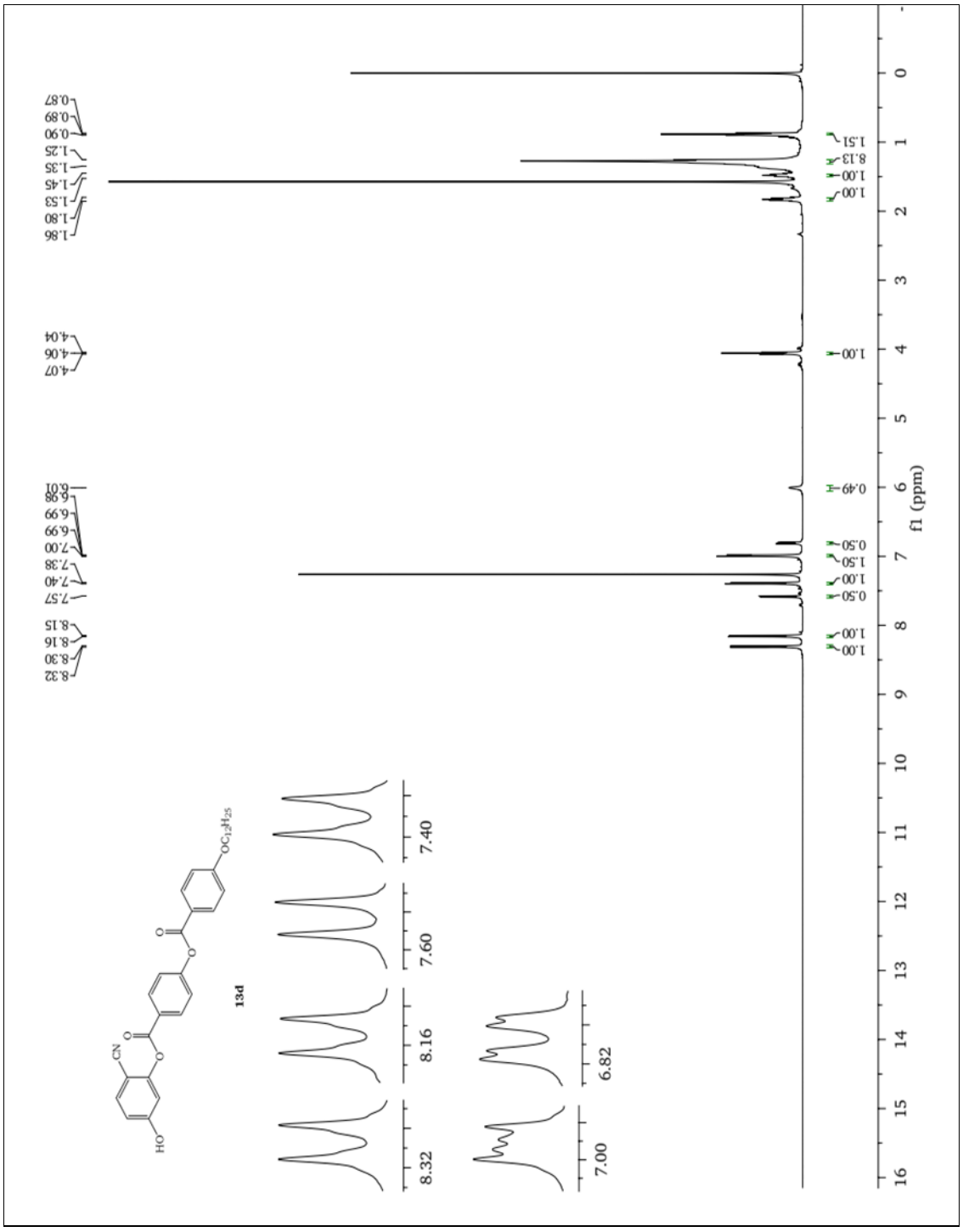
Şekil 5.52 Bileşik **13c**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



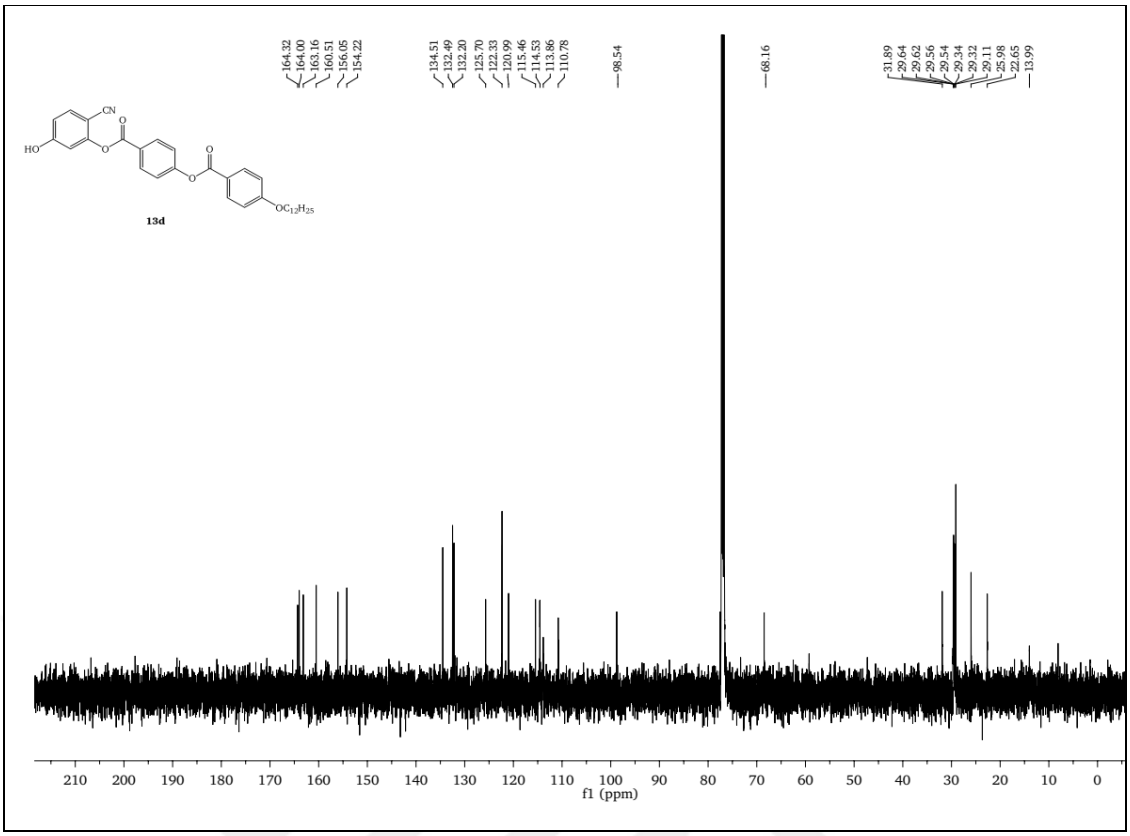
Şekil 5.53 Bileşik **13c**'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



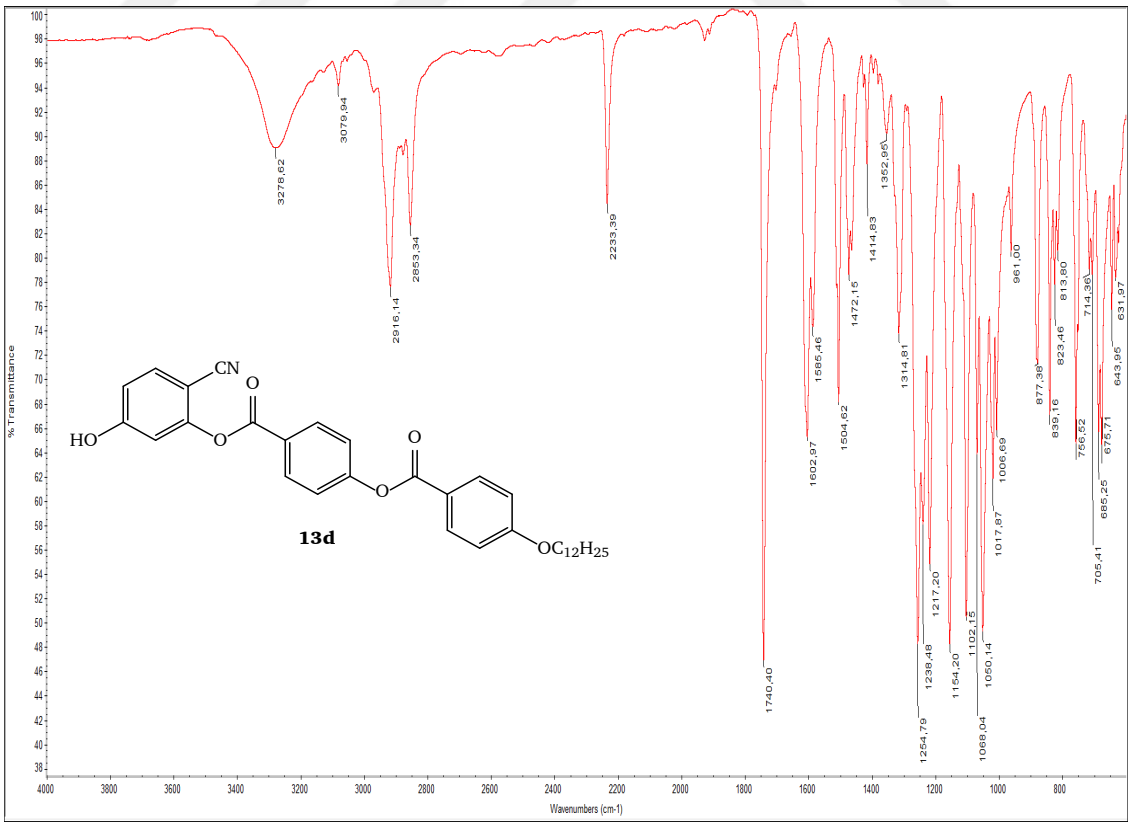
Şekil 5.54 Bileşik **13c**'nin FT-IR (ATR) spektrum



Şekil 5.55 Bileşik **13d**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



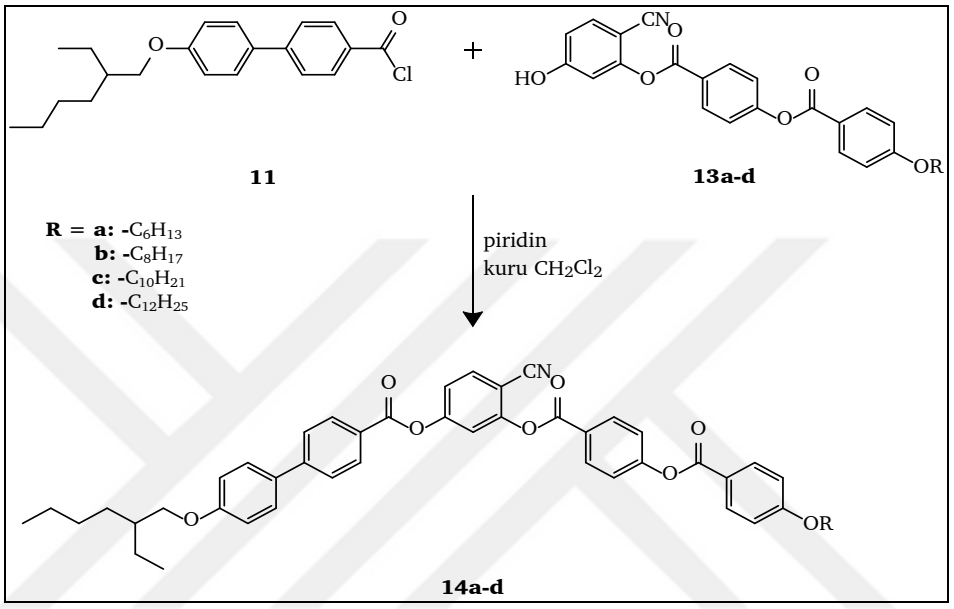
Şekil 5.56 Bileşik **13d**'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



Şekil 5.57 Bileşik **13d**'nin FT-IR (ATR) spektrumu

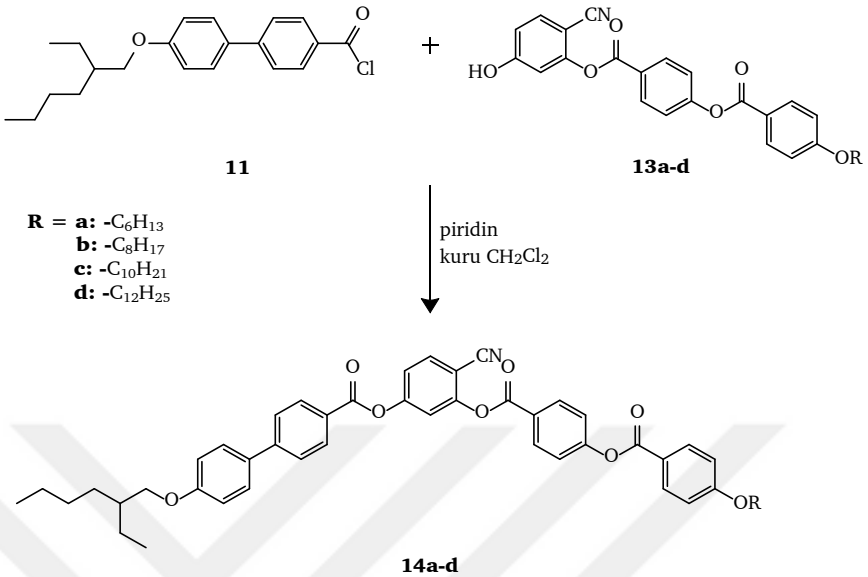
5.1.5 4-Siyanoresorsinol Esaslı Simetrik Olmayan Muz Şekilli Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu

4-Siyanoresorsinol esaslı üç halkalı esterlerin (**13a-d**), kalamitik rasemik uçlu bifenil ünitesi (**11**) ile esterleşmesiyle elde edilen simetrik olmayan muz şekilli moleküllerin (**14a-d**) sentez şeması Şekil 5.58'de gösterilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



Şekil 5.58 4-Siyanoresorsinol esaslı simetrik olmayan muz şekilli moleküllerin (**14a-d**) sentez şeması

5.1.5.1 2-Siyano-5-[[[4'-(2-etilhekziloksi)]-4-bifenilkarbonil]oksi]fenil 4-[4-(*n*-alkoksi)benzoiloksi]benzoat (14a-d) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

1 mmol 2-Siyano-5-hidroksifenil 4-(4-*n*-alkoksibenzoiloksi)benzoat (**13a-d**)

2 mmol 4'-(2-etilhekziloksi)-4-bifenilkarbonil klorür (**11**)

2 mL Piridin

10 mL Kuru CH_2Cl_2

Yöntem:

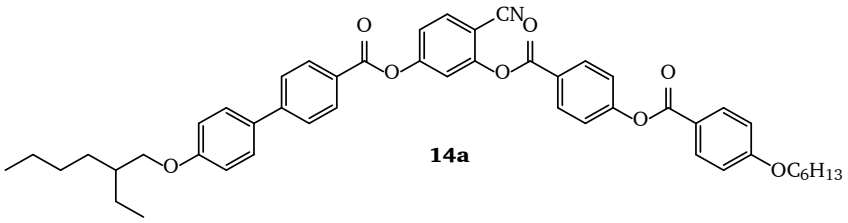
Simetrik olmayan muz şekilli Bileşik **14a-d**'nin sentezi için uygun 2-Siyano-5-hidroksifenil 4-(4-*n*-alkoksibenzoiloksi)benzoat (**13a-d**) iki boyunlu bir balona alınarak kurutulmuş CH_2Cl_2 ile çözülür üzerine piridin içerisinde çözülmüş 4'-(2-etilhekziloksi)-4-bifenilkarbonil klorür (**11**) karıştırılarak ilave edilir. Reaksiyon karışımından argon gazı geçirilir ve 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon TLC (H:EA / 2:1) ile kontrol edilerek izlenir. Karışımın pH'ı 1 N %10'luk HCl ile nötralize edildikten sonra silikajel üzerinden CH_2Cl_2 ile yıkanır. Elde edilen çözeltinin çözücüsü evaporatör ile uçurulur. Çözücüsü uçurulan balona CH_2Cl_2 ilave edilerek ham ürün çözülür ve doymuş $NaHCO_3$ çözeltisi ile

üç kez ekstrakte edilir. Toplanan organik fazlar susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutulur ve çözücü evaporatör ile uçurulur.

Ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60; $CHCl_3$:EA / 10:0.25) yardımıyla saflaştırılır. Ham ürün etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **14a-d**'nin yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

2-Siyano-5-[[[4'-(2-etilhekziloksi)]-4-bifenilkarbonil]oksi]fenil 4-[4-(*n*-hekziloksi)benzoiloksi]benzoat (14a): ($C_{48}H_{49}O_8N$: 767,92 g/mol)



14a

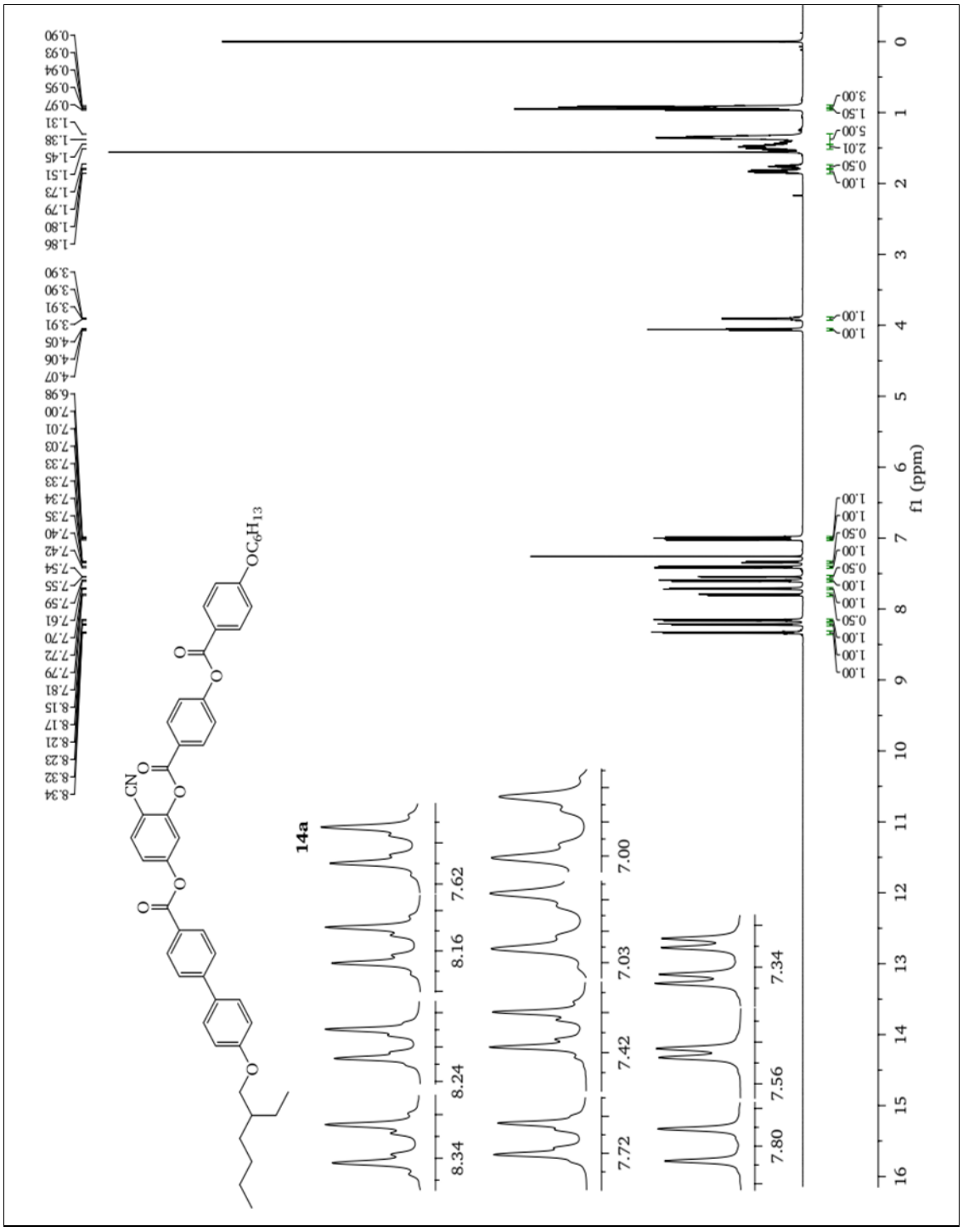
Verim: 0.65 g (%50), beyaz kristal.

R_f değeri: 0.69.

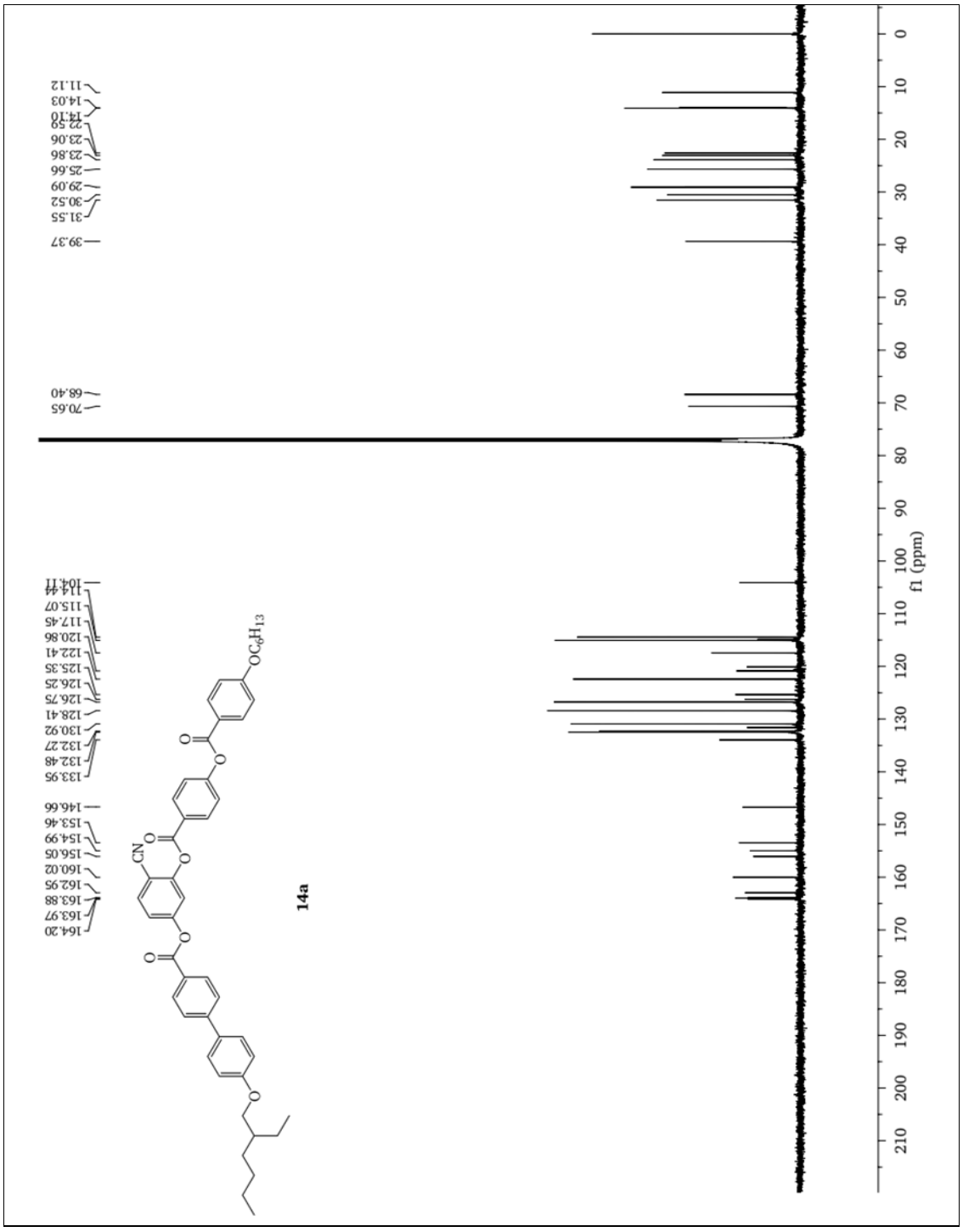
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.33 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.22 (d, $J \approx$ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 8.16 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.80 (d, $J \approx$ 8.5 Hz; Ar-H), 7.71 (d, $J \approx$ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.60 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.55 (d, $J \approx$ 2.2 Hz, Ar-H), 7.41 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.34 (dd, $J \approx$ 8.5 Hz ve 2.2 Hz; Ar-H), 7.02 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, $J \approx$ 8.9 Hz, 2 Ar-H), 4.06 (t, $J \approx$ 6.6 Hz, 2H; OCH_2), 3.94-3.88 (m; 2H, $OC\underline{H}_2CH$), 1.86-1.80 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.79-1.73 (m; 1H, $OCH_2C\underline{H}$), 1.51-1.45 (m; 4H, 2 CH_2), 1.38-1.30 (m; 10H, 5 CH_2), 0.96 (t, $J \approx$ 7.5 Hz; 3H, CH_3), 0.93-0.90 (m; 6H, 2 CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.20, 163.97, 163.88 (3s; 3 COO), 162.95, 160.02, 156.05, 154.99, 153.46, 146.66, 131.61, 126.25, 125.35, 120.86, 104.11 (11s; 11 Ar-C), 133.95, 132.48, 132.27, 130.92, 128.4, 126.75, 122.41, 120.10, 117.45, 115.0, 114.44 (11d; 19 Ar-CH), 114.85 (1s; CN), 70.65, 68.40 (2t; 2 OCH_2), 39.37 (d; $OCH_2\underline{C}H$), 31.55, 30.52, 29.09, 29.05, 25.66, 23.86, 23.06, 22.59 (8t; 8 CH_2), 14.10, 14.03, 11.12 (3q; 3 CH_3).

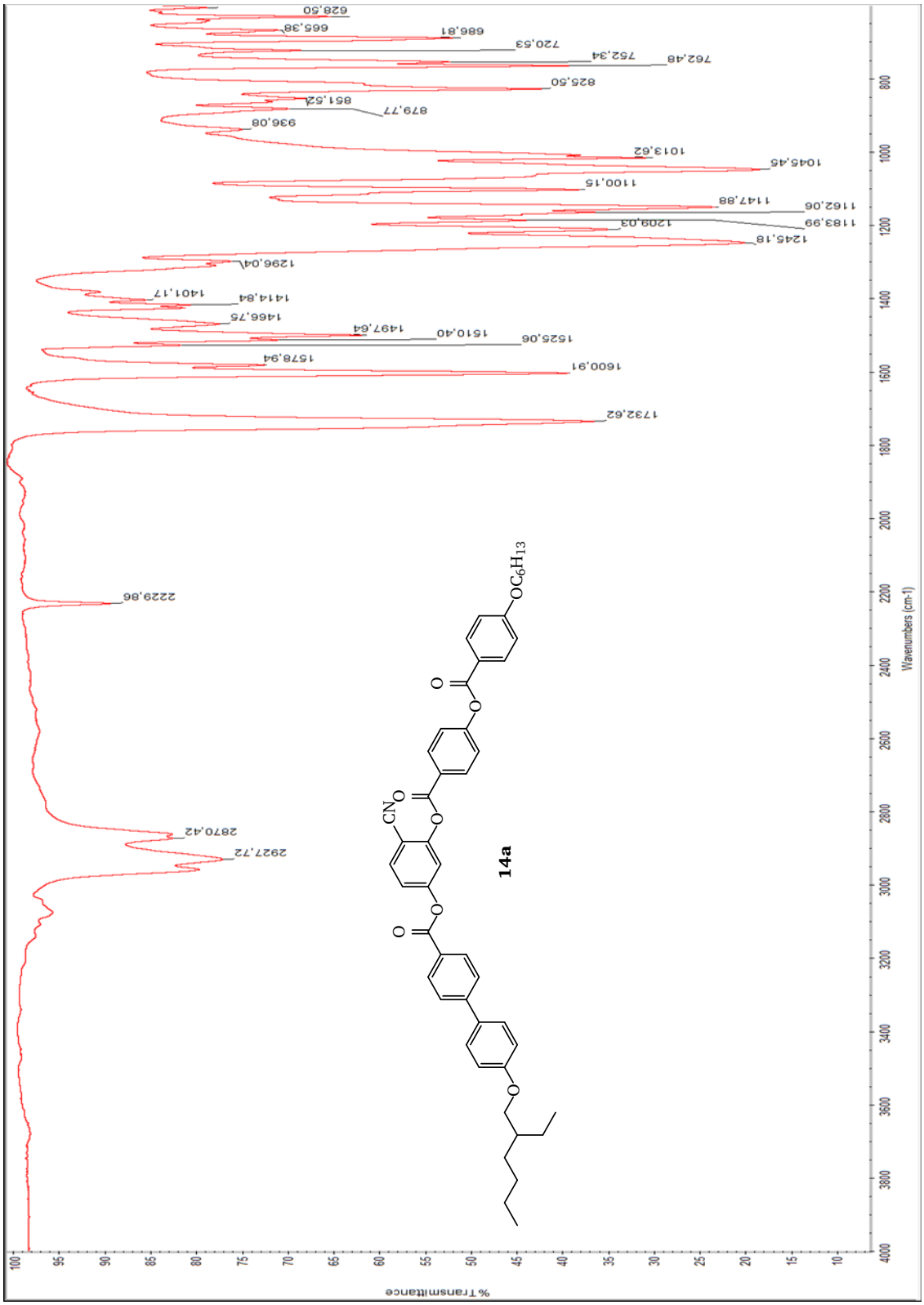
FT-IR (ATR): γ (cm^{-1}) = 2927 (Alifatik -CH_3 gerilmeleri), 2870 (Alifatik -CH_2 gerilmeleri), 2229 (CN gerilmesi), 1732 (C=O gerilmeleri), 1600-1467 (Aromatik C=C gerilmeleri), 1401 (Simetrik metil -CH eğilmesi), 1246 (Ar-C-O gerilmesi).



Şekil 5.59 Bileşik **14a**'nın ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

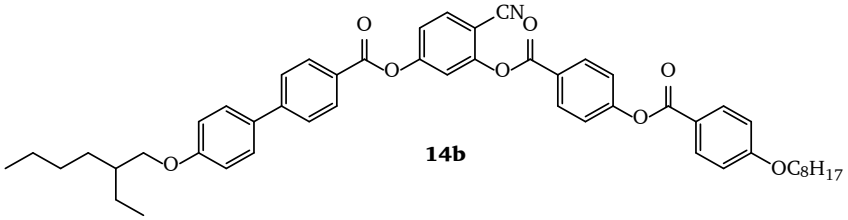


Şekil 5.60 Bileşik **14a**'nın ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



Şekil 5.61 Bileşik **14a**'nın FT-IR (ATR) spektrumu

2-Siyano-5-[[[4'-(2-etilhekziloksi)]-4-bifenilkarbonil]oksi]fenil 4-[4-(*n*-oktiloksi)benzoiloksi]benzoat (14b): ($C_{50}H_{53}O_8N$: 795,97 g/mol)



14b

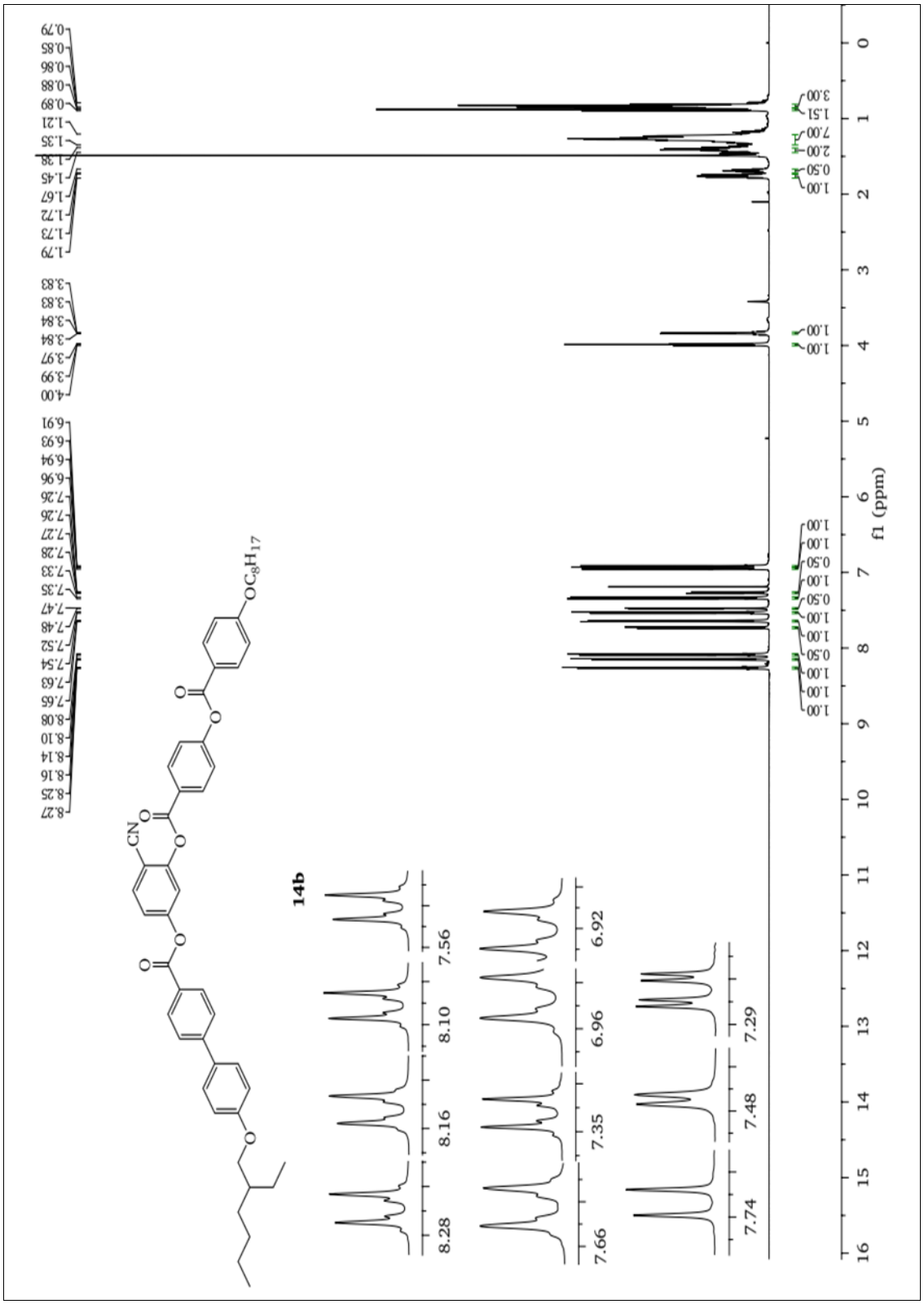
Verim: 0.32 g (%45), beyaz kristal.

R_f değeri: 0.71.

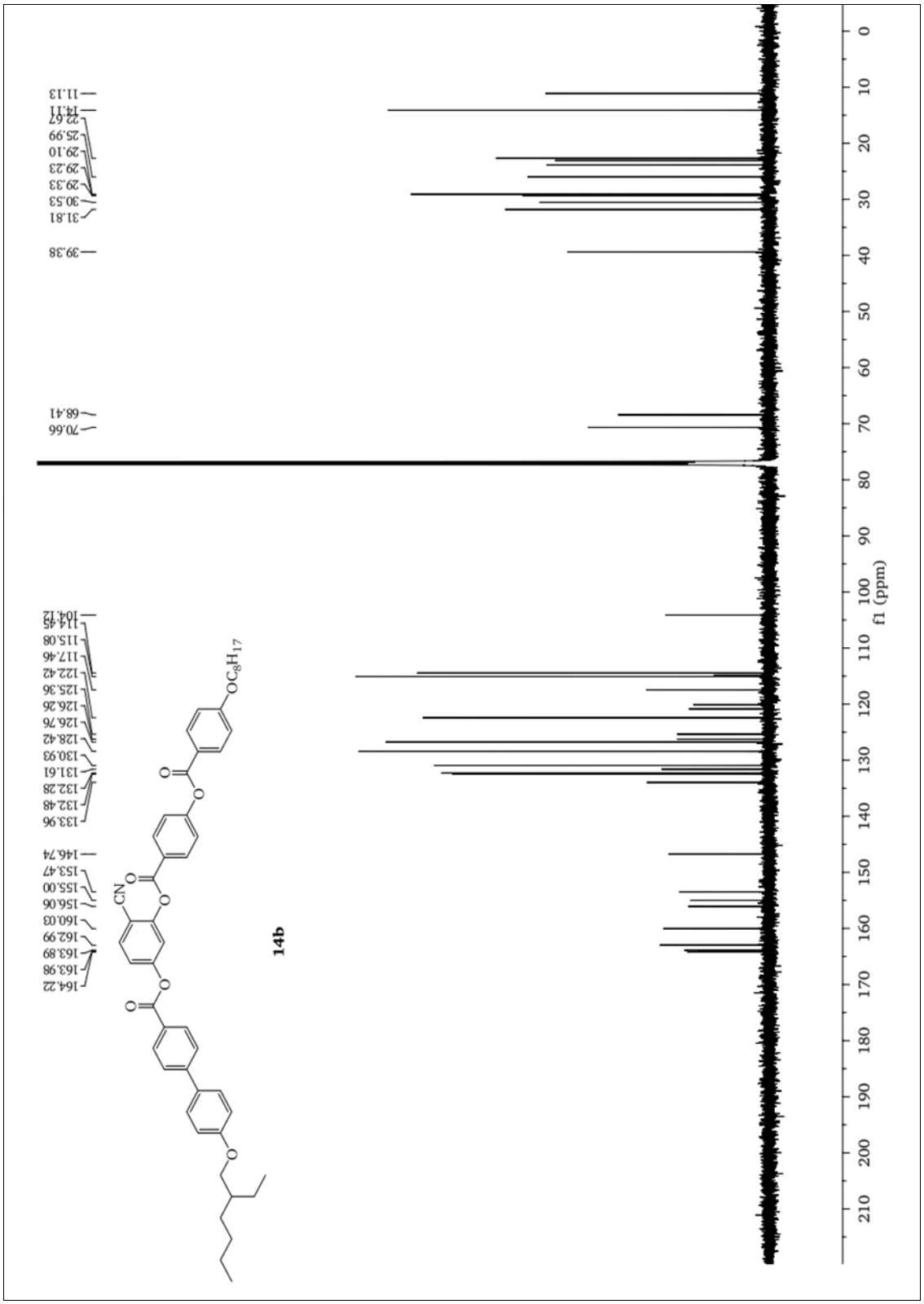
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.26 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 8.09 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.73 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; Ar-H), 7.64 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.53 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.47 (d, *J* ≈ 2.2 Hz, Ar-H), 7.34 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.27 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz ve 2.2 Hz; Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2 Ar-H), 3.99 (t, *J* ≈ 6.6 Hz, 2H; OCH_2), 3.87-3.81 (m; 2H, $OC\underline{H}_2CH$), 1.79-1.73 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.72-1.67 (m; 1H, $OCH_2C\underline{H}$), 1.45-1.38 (m; 4H, 2 CH_2), 1.35-1.21 (m; 14H, 7 CH_2), 0.88 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH_3), 0.85-0.79 (m; 6H, 2 CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.22, 163.98, 163.93 (3s; 3 COO) 162.99, 160.03, 156.06, 155.00, 153.47, 146.74, 131.61, 126.26, 125.36, 120.86, 104.12 (11s; 11Ar-C), 133.96, 132.48, 132.28, 130.93, 128.42, 126.76, 122.42, 120.11, 117.46, 115.08, 114.45 (11d; 19 Ar-CH), 114.86 (1s; CN), 70.66, 68.41 (2t; 2 OCH_2), 39.38 (d; $OCH_2\underline{C}H$), 31.81, 30.53, 29.33, 29.23, 29.10, 25.99, 23.87, 23.06, 22.67 (10t; 10 CH_2), 14.11, 14.04, 11.13 (3q; 3 CH_3).

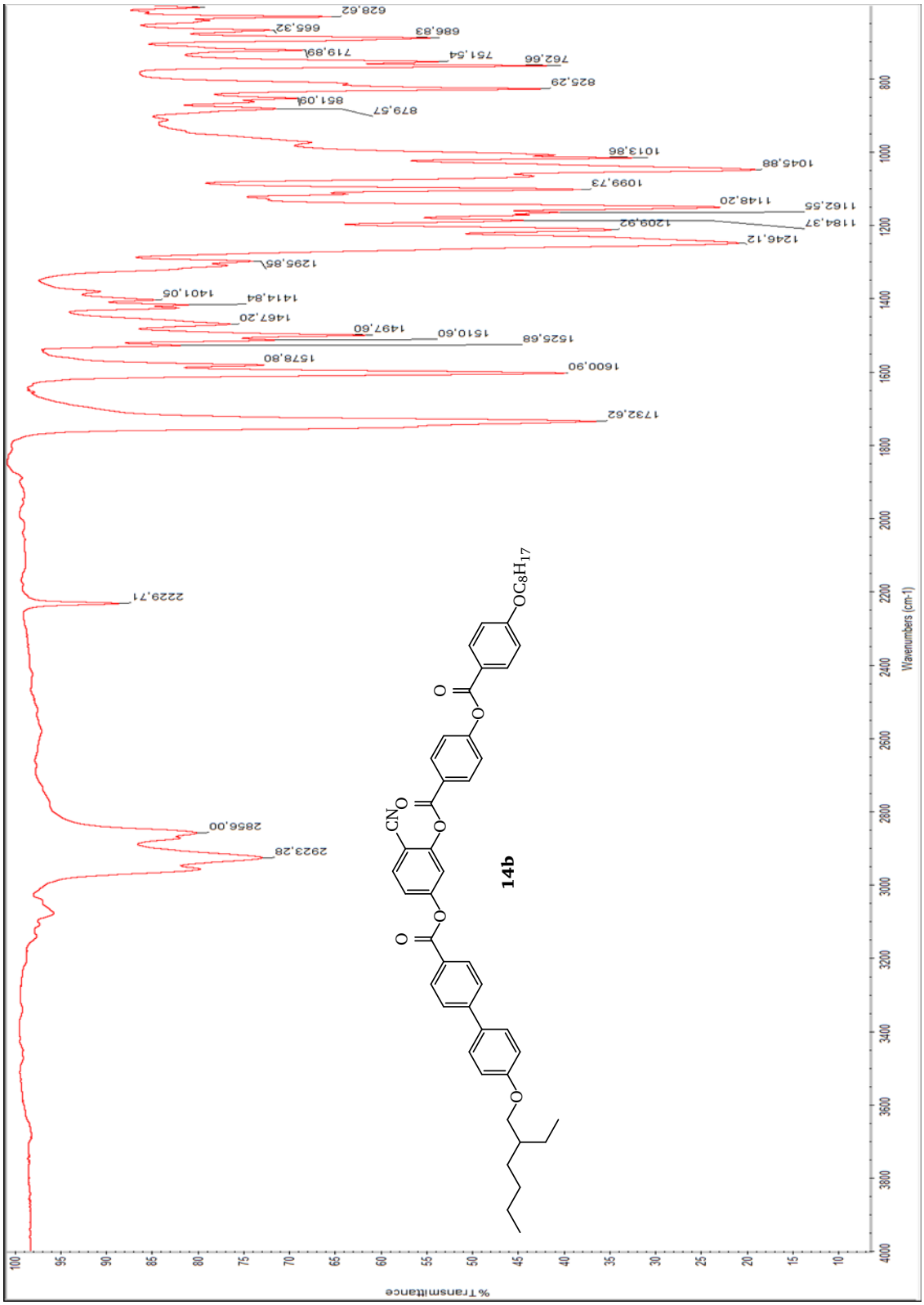
FT-IR (ATR): γ (cm^{-1}) = 2923 (Alifatik -CH_3 gerilmeleri), 2856 (Alifatik -CH_2 gerilmeleri), 2229 (CN gerilmesi), 1732 (C=O gerilmeleri), 1600-1467 (Aromatik C=C gerilmeleri), 1401 (Simetrik metil -CH eğilmesi), 1246 (Ar-C-O gerilmesi).



Şekil 5.62 Bileşik **14b**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

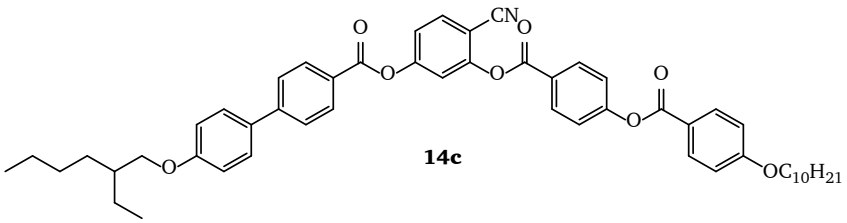


Şekil 5.63 Bileşik **14b**'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrum



Şekil 5.64 Bileşik **14b**'nin FT-IR (ATR) spektrumu

2-Siyano-5-[[[4'-(2-etilhekziloksi)]-4-bifenilkarbonil]oksi]fenil 4-[4-(*n*-desiloksi)benzoiloksi]benzoat (14c): ($C_{52}H_{57}O_8N$: 824.03 g/mol)



14c

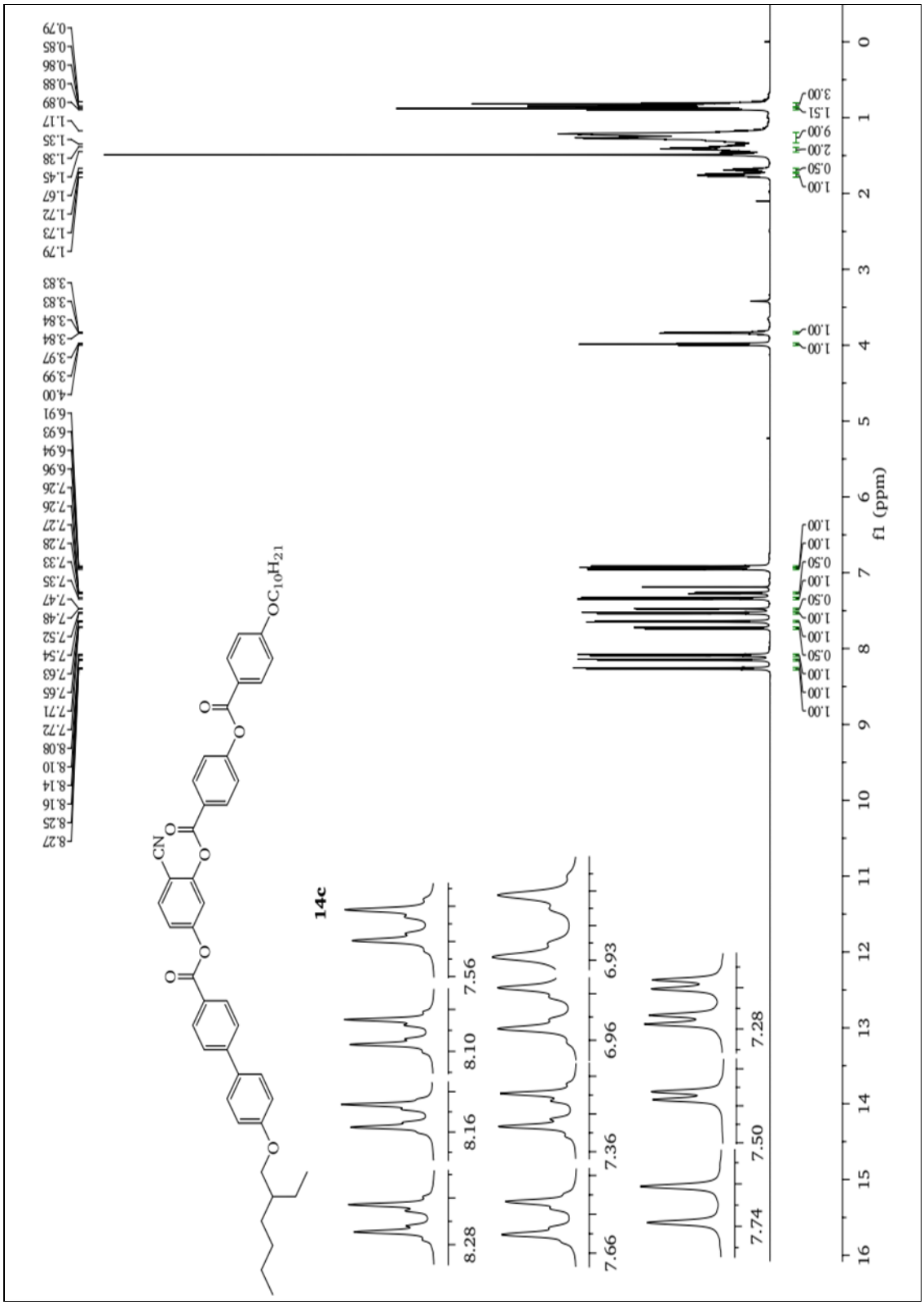
Verim: 0.45 g (%55), beyaz kristal.

R_f değeri: 0.66.

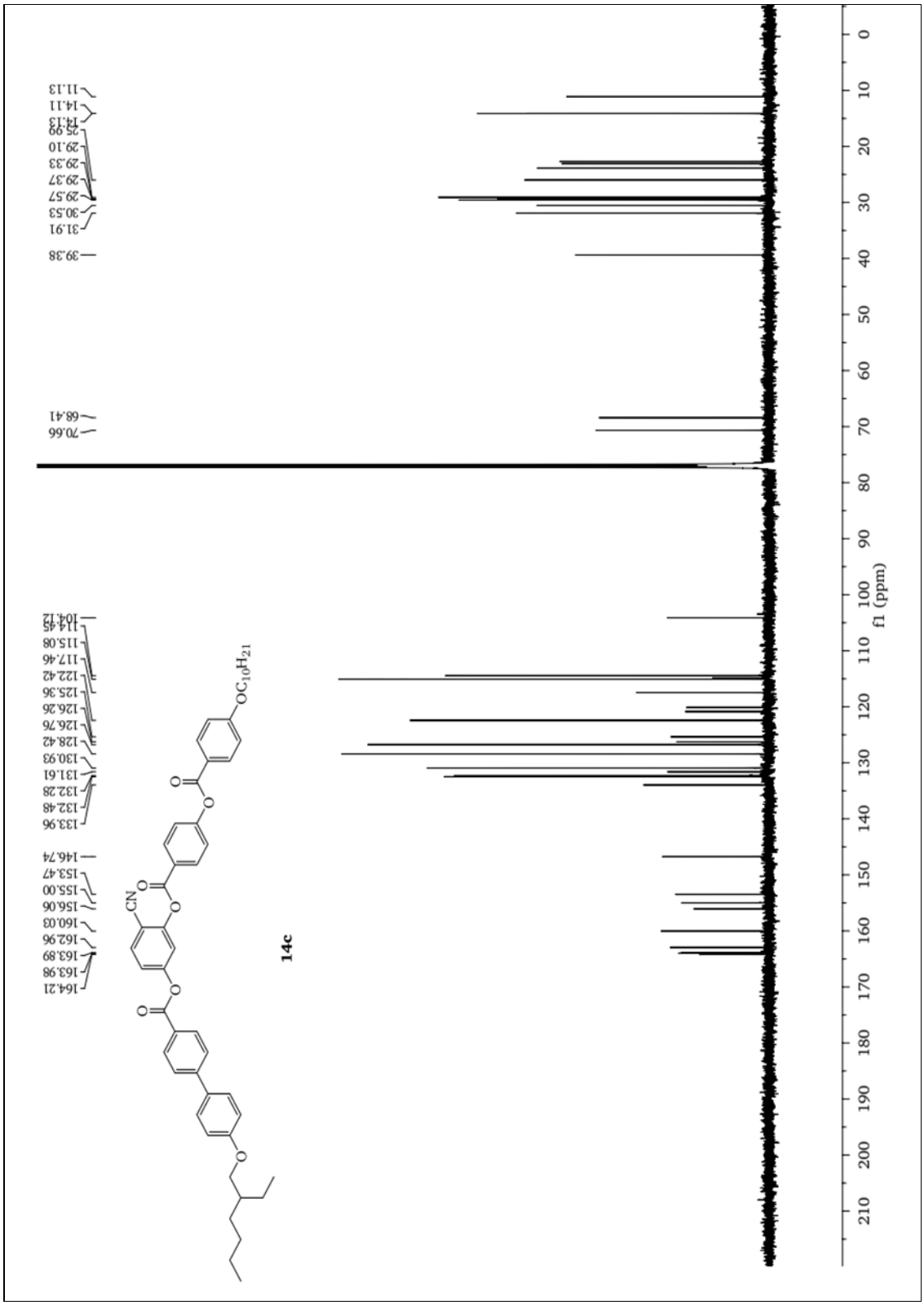
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.26 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 8.09 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.73 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; Ar-H), 7.64 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.53 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.47 (d, *J* ≈ 2.2 Hz, Ar-H), 7.34 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.27 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz ve 2.2 Hz; Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2 Ar-H), 3.99 (t, *J* ≈ 6.6 Hz, 2H; OCH_2), 3.87-3.81 (m; 2H, $OC\underline{H}_2CH$), 1.79-1.73 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.72-1.67 (m; 1H, $OCH_2C\underline{H}$), 1.45-1.38 (m; 4H, 2 CH_2), 1.35-1.17 (m; 18H, 9 CH_2), 0.88 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH_3), 0.85-0.79 (m; 6H, 2 CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.21, 163.98, 163.89 (3s; 3 COO), 162.96, 160.03, 156.06, 155.00, 153.47, 146.74, 131.61, 126.26, 125.36, 120.86, 104.12 (11s; 11 Ar-C), 133.96, 132.48, 132.28, 130.93, 128.42, 126.76, 122.42, 120.11, 117.46, 115.08, 114.45 (11d; 11 Ar-CH), 114.86 (s; CN), 70.66, 68.41 (2t; 2 OCH_2), 39.38 (d; $OCH_2\underline{C}H$), 31.91, 30.53, 29.57, 29.37, 29.33, 29.10, 25.99, 23.87, 23.07, 22.69, (12t; 12 CH_2), 14.13, 14.11, 11.13 (3q; 3CH_3).

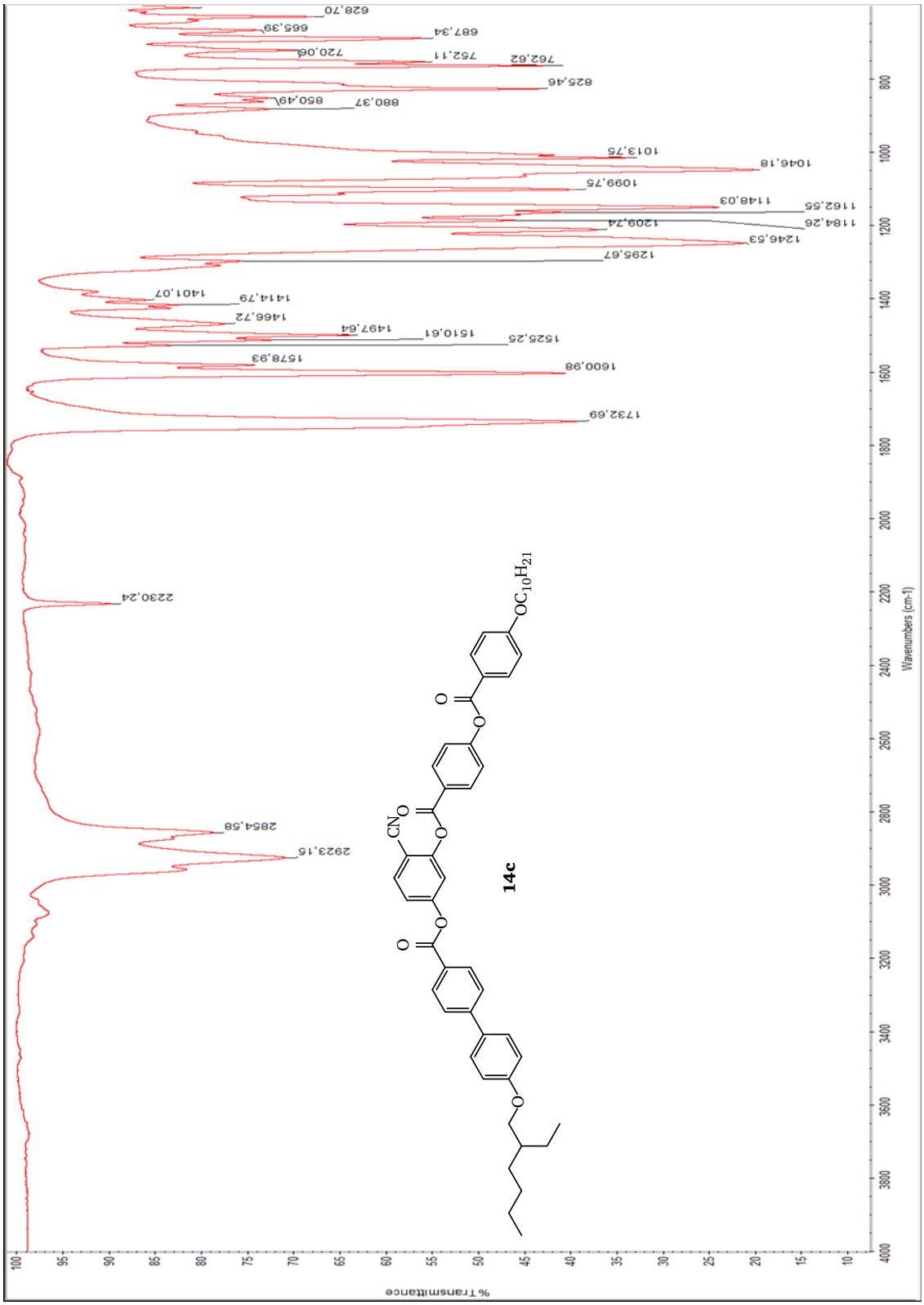
FT-IR (ATR): γ (cm^{-1}) = 2923 (Alifatik -CH_3 gerilmeleri), 2854 (Alifatik -CH_2 gerilmeleri), 2230 (CN gerilmesi), 1732 (C=O gerilmeleri), 1600-1467 (Aromatik C=C gerilmeleri), 1401 (Simetrik metil -CH eğilmesi), 1246 (Ar-C-O gerilmesi).



Şekil 5.65 Bileşik **14c**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

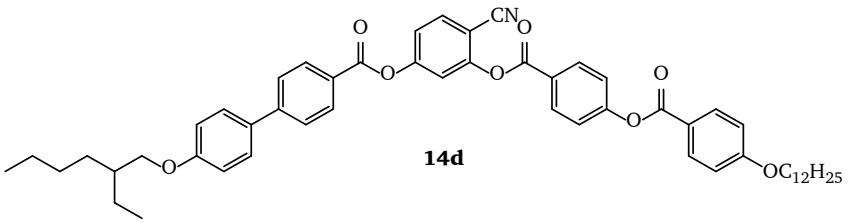


Şekil 5.66 Bileşik **14c**'nin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



Şekil 5.67 Bileşik **14c**'nin FT-IR (ATR) spektrumu

2-Siyano-5-[[[4'-(2-etilhekziloksi)]-4-bifenilkarbonil]oksi]fenil 4-[4-(*n*-dodesiloksi)benzoiloksi]benzoat (14d): ($C_{54}H_{61}O_8N$: 852.08 g/mol)



14d

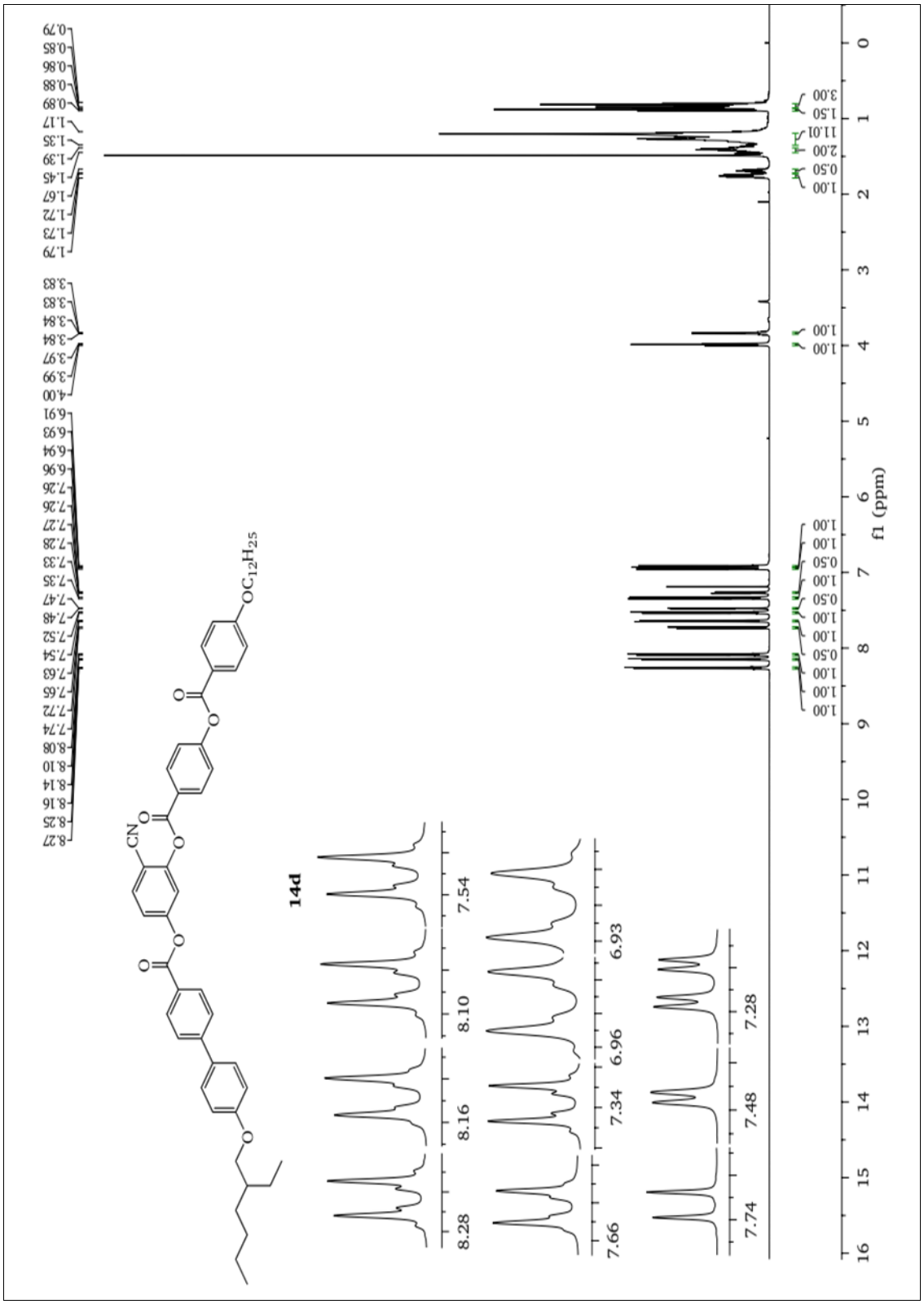
Verim: 0.61 g (%52), beyaz kristal.

R_f değeri: 0.66.

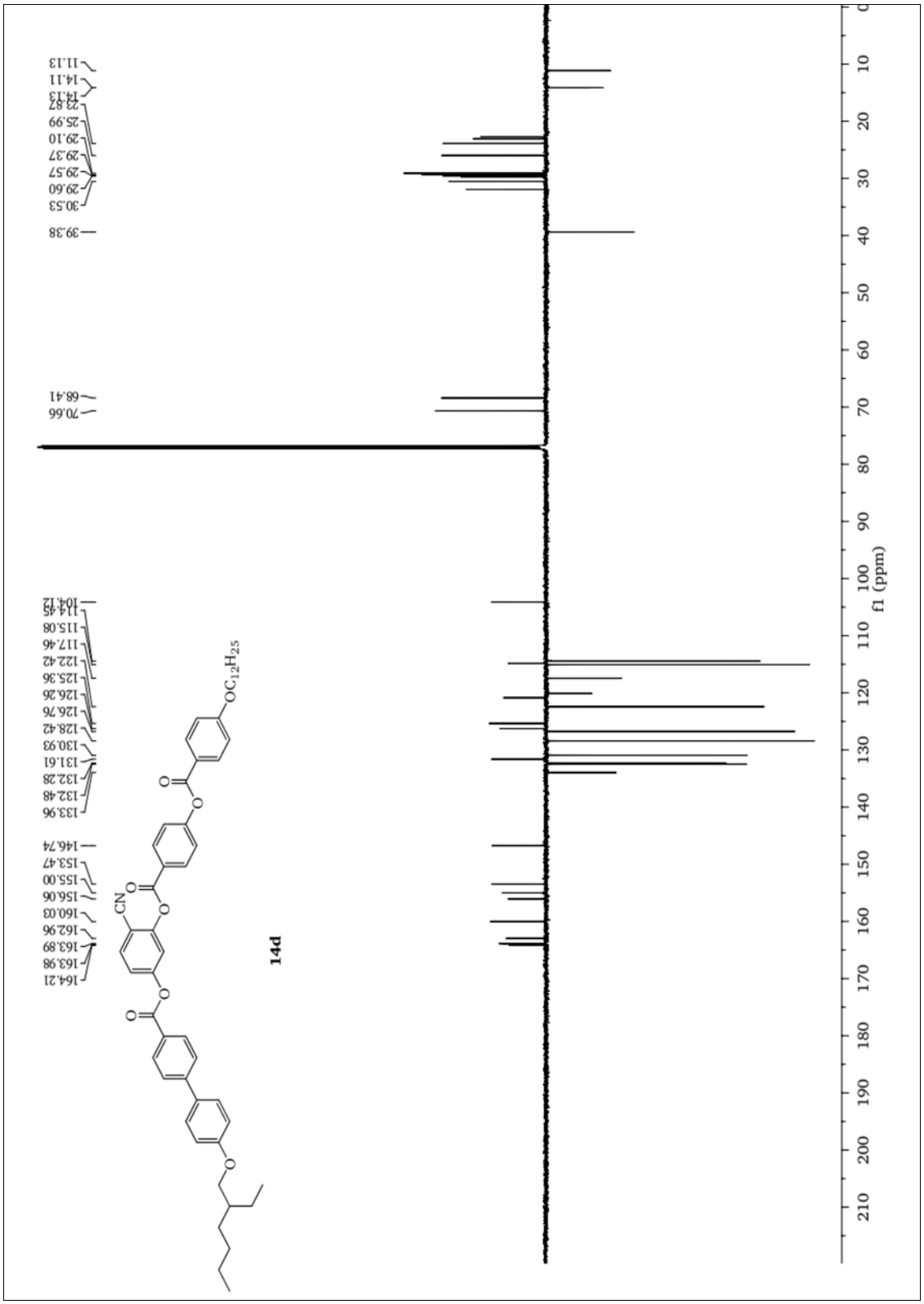
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.26 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, $J \approx$ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 8.09 (d, $J \approx$ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.73 (d, $J \approx$ 8.5 Hz; Ar-H), 7.64 (d, $J \approx$ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.53 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.47 (d, $J \approx$ 2.2 Hz, Ar-H), 7.34 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.27 (dd, $J \approx$ 8.5 Hz ve 2.2 Hz; Ar-H), 6.95 (d, $J \approx$ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, $J \approx$ 8.9 Hz, 2 Ar-H), 3.99 (t, $J \approx$ 6.6 Hz, 2H; OCH_2), 3.87.3-81 (m; 2H, $OC\underline{H}_2CH$), 1.79-1.73 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.72-1.67 (m; 1H, $OCH_2C\underline{H}$), 1.45-1.39 (m; 4H, 2 CH_2), 1.35-1.17 (m; 22H, 11 CH_2), 0.88 (t, $J \approx$ 7.5 Hz; 3H, CH_3), 0.85-0.79 (m; 6H, 2 CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.21, 163.98, 163.89 (3s; 3 COO), 162.96, 160.03, 156.06, 155.00, 153.47, 146.74, 131.61, 126.26, 125.36, 120.86, 104.12 (11s; 11 Ar-C), 133.96, 132.48, 132.28, 130.93, 128.42, 126.76, 122.42, 120.11, 117.46, 115.08, 114.45 (11d; 11 Ar-CH), 114.86 (s; CN), 70.66, 68.41 (2t; 2 OCH_2), 39.38 (d; $OCH_2\underline{C}H$), 31.93, 30.53, 29.72, 29.67, 29.65, 29.60, 29.57, 29.37, 29.10, 25.99, 23.87, 23.07, 22.70 (14t; 14 CH_2), 14.13, 14.11, 11.13 (3q; 3 CH_3).

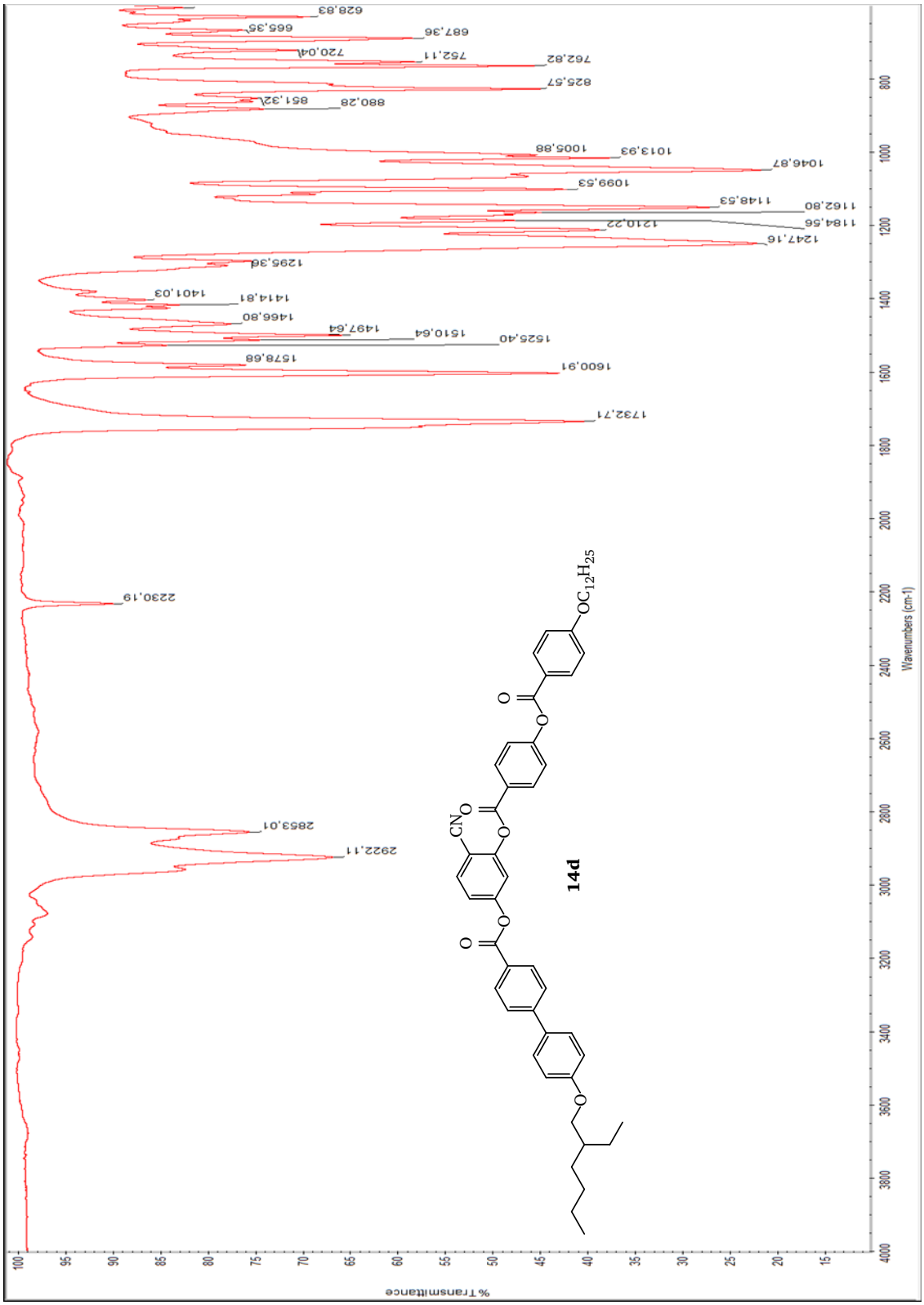
FT-IR (ATR): γ (cm^{-1}) = 2922 (Alifatik -CH_3 gerilmeleri), 2853 (Alifatik -CH_2 gerilmeleri), 2230 (CN gerilmesi), 1732 (C=O gerilmeleri), 1600-1467 (Aromatik C=C gerilmeleri), 1401 (Simetrik metil -CH eğilmesi), 1247 (Ar-C-O gerilmesi).



Şekil 5.68 Bileşik **14d**'nin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu



Şekil 5.69 Bileşik **14d**'nin ^{13}C-NMR (APT) ($CDCl_3$) spektrumu



Şekil 5.70 Bileşik **14d**'nin FT-IR (ATR) spektrumu

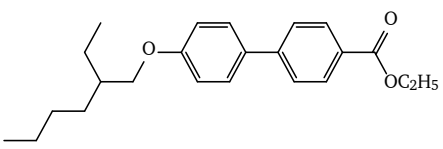
5.2 Mesomorfik Özellikler

Simetrik olmayan bükülmüş molekül geometrili 4-siyanoresorsinol merkezi çekirdeğine sahip moleküllerin tasarımı, sentezi, karakterizasyonu ve yapı-mesofaz özelliklerinin incelenmesini amaçlayan tez çalışması kapsamında elde edilen yeni bileşiklerin geçiş sıcaklıkları, faz davranışları ve tekstür özellikleri Yıldız Teknik Üniversitesi Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda bulunmakta olan "Leica DM2700-P" polarizasyon mikroskobu ve "Leica DMC2900" dijital kamera, "Linkam TMS93" sıcaklık kontrol birimleri "Linkam TMS 600", "Mettler Toledo FP82HT" ısıtma tablaları aksesuarları kullanılarak incelenmiştir. Moleküllerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri Yıldız Teknik Üniversitesi Sıvı Kristal Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan "Perkin-Elmer DSC-4000" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10.0°C min^{-1}) elde edilmiştir.

5.2.1 Etil 4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilat'ın (9) Optik ve Termal İncelemeleri

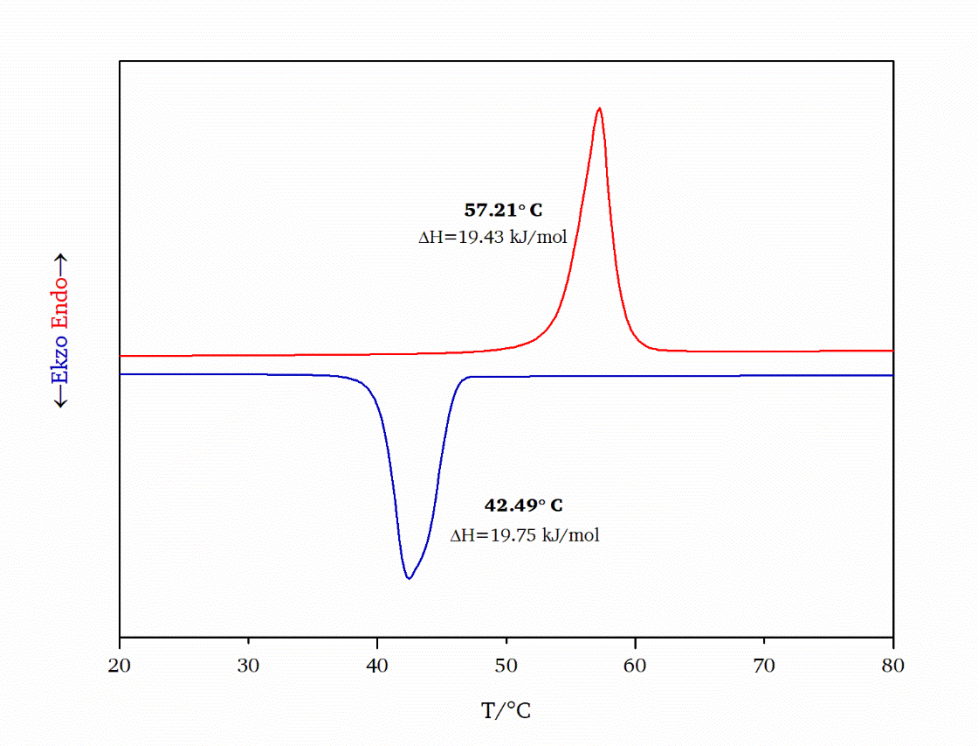
Yeni sentezlenen kalamitik molekül geometrisine sahip bifenil sert çekirdeği ve 2-etilhekziloksi uç zinciri içeren Bileşik **9**, optik ve termal yöntemlerle incelendiğinde, sert çubuksu bifenil çekirdeğinin mesofaz oluşturacak şekilde istiflenmesi için dallanmış 2-etilhekziloksi zincirinin yeterli olamadığı moleküllerin kristal oluşturacak şekilde düzenlendiği gözlenmiştir. Bileşik **9**'un polarizasyon mikroskobu ve DSC ile belirlenen geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Bileşik **9**'un ısıtma ve soğutma sırasındaki geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ/mol) değerleri[a]; K: Kristal, Iso: İsotropik faz

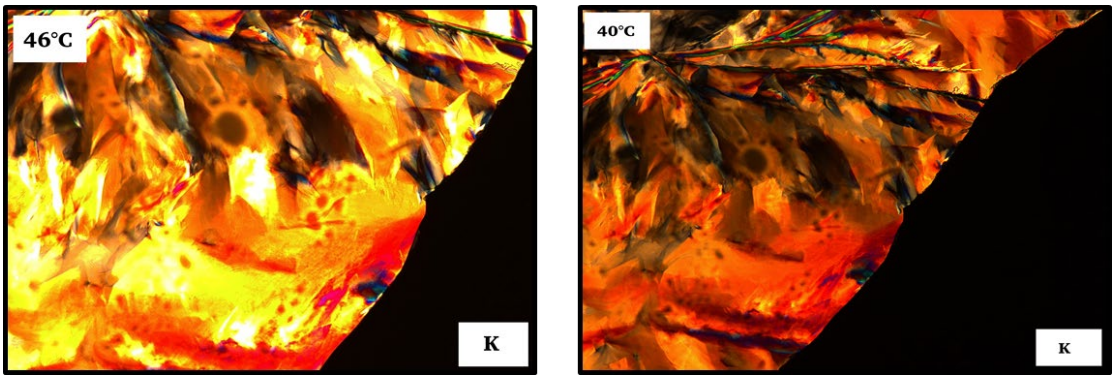
Bileşik 9	T (°C) (ΔH kJ/mol)
	*Isıtma:* K 57.21 [19.43] Iso *Soğutma:* Iso 42.29 [19.75] K

[a]Isıtma ve soğutma prosesleri 10.0°C min^{-1} oranında "Perkin-Elmer DSC-4000" cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Entalpi değerleri parantez ([..]) içerisindedir.

Bileşik **9**'un 10.0°C min^{-1} oranında ısıtma ve soğutma ile alınan DSC termogramı Şekil 5.71'de ve isotropik fazdan soğutulmaları sırasında gözlenen faz tekstürleri Şekil 5.72'de verilmiştir.



Şekil 5.71 Bileşik **9**'un 2. ısıtma ve 2. soğutma DSC termogramı

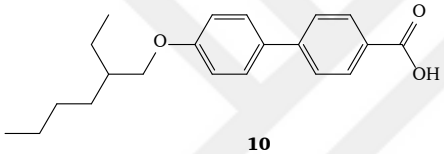


Şekil 5.72 Bileşik **9**'un soğutma sırasında 46°C ve 40°C'de gözlenen tekstürleri

5.2.2 4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilik asitin (10) Mesomorfik Özellikleri

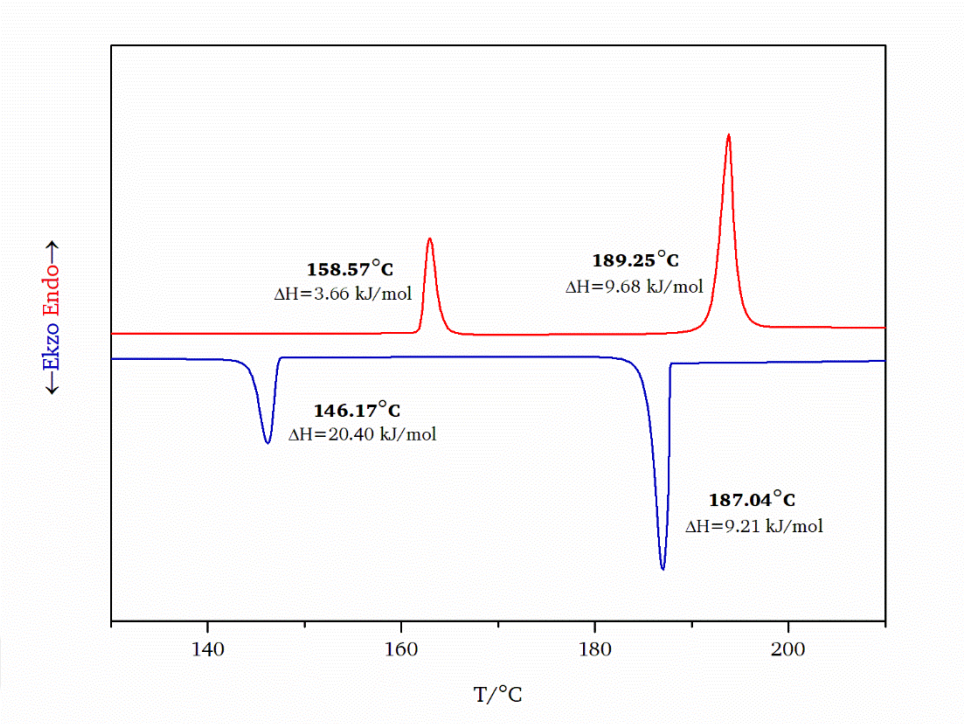
Bileşik **9**'un hidrolizi ile elde edilen Bileşik **10** optik ve termal yöntemlerle incelendiğinde, çubuksu yapıyı 2-etilhekziloksi uç zinciri ve bifenil sert çekirdeği ile oluşturan karboksilik asitin soğutma sırasında (monotropik) sıvı kristal özellik gösterdiği belirlenmiştir. Isotropik fazın soğutulmasıyla smektik G mesofazının tekstürü gözlenmiştir. Bileşik **10**'un polarizasyon mikroskobu ve DSC ile belirlenen geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2 Bileşik **10**'un ısıtma ve soğutma sırasındaki geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ/mol) değerleri[a]; K: Kristal, SmG: Smektik G mesofazı, Iso: İsotropik faz [62]

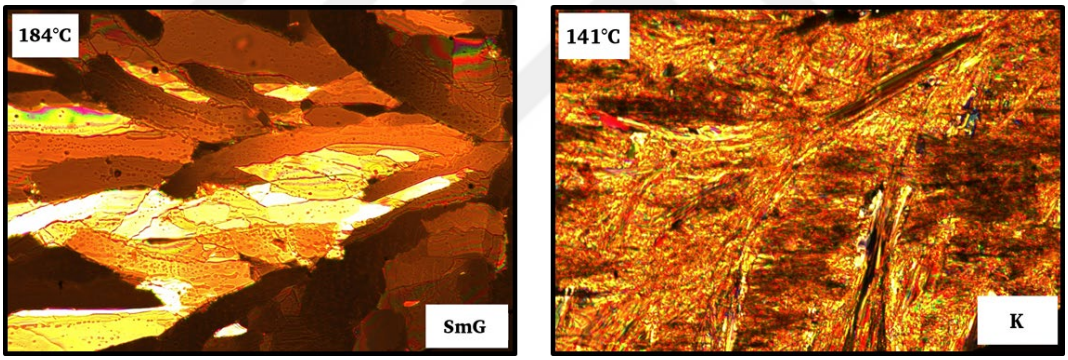
Bileşik 10	**T (°C) (ΔH kJ/mol)**
 **10**	*Isıtma:* K_1 158.57 [3.66] K_2 189.25 [9.68] Iso *Soğutma:* Iso 187.04 SmG [9.21] 146.17 [20.40] K

[a]Isıtma ve soğutma prosesleri 10.0°C min^{-1} oranında "Perkin-Elmer DSC-4000" cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Entalpi değerleri parantez ([..]) içerisindedir.

Bileşik **10**'un 10.0°C min^{-1} oranında ısıtma ve soğutma ile alınan DSC termogramı Şekil 5.73'de ve isotropik fazdan soğutulmaları sırasında gözlenen mesofaz tekstürleri Şekil 5.74'de verilmiştir.



Şekil 5.73 Bileşik **10**'un 2. ısıtma ve 2. soğutma DSC termogramı

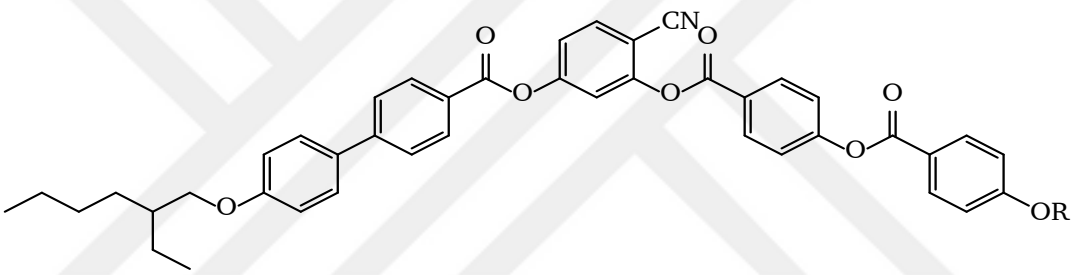


Şekil 5.74 Bileşik **10**'un soğutma sırasında 184°C ve 141°C'de gözlenen mesofaz tekstürleri

5.2.3 Muz Şekilli Bileşiklerin (14a-d) Mesomorfik Özellikleri

4-Siyanoresorsinol merkezi çekirdeği, bifenilkarboksilik asit ve benzoiloksibezoik asit türevleri ile oluşturulan kalamitik üniteler ile oluşturulmuş ve dallanmış/düz uç zincirler ile çerçevelenmiş yeni "bent-core" bileşikleri **14a-d**'nin mesomorfik özellikleri incelendiğinde, Bileşik **14a** moleküllerinin sıvı kristal davranış gösterecek şekilde düzenlenmediği belirlenmiştir. Bileşik **14b-d**'nin isotropik fazdan soğutulmaları sırasında mesofazlara sahip oldukları gözlenmiştir. Bileşik **14a-d**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC ile belirlenen geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3 Muz şekilli bileşikler **14a-d**'nin ısıtma ve soğutma sırasındaki geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ/mol) değerleri[a]; K: Kristal, M: Karakterize edilemeyen mesofaz, N: Nematik mesofaz, Iso: İsotropik faz

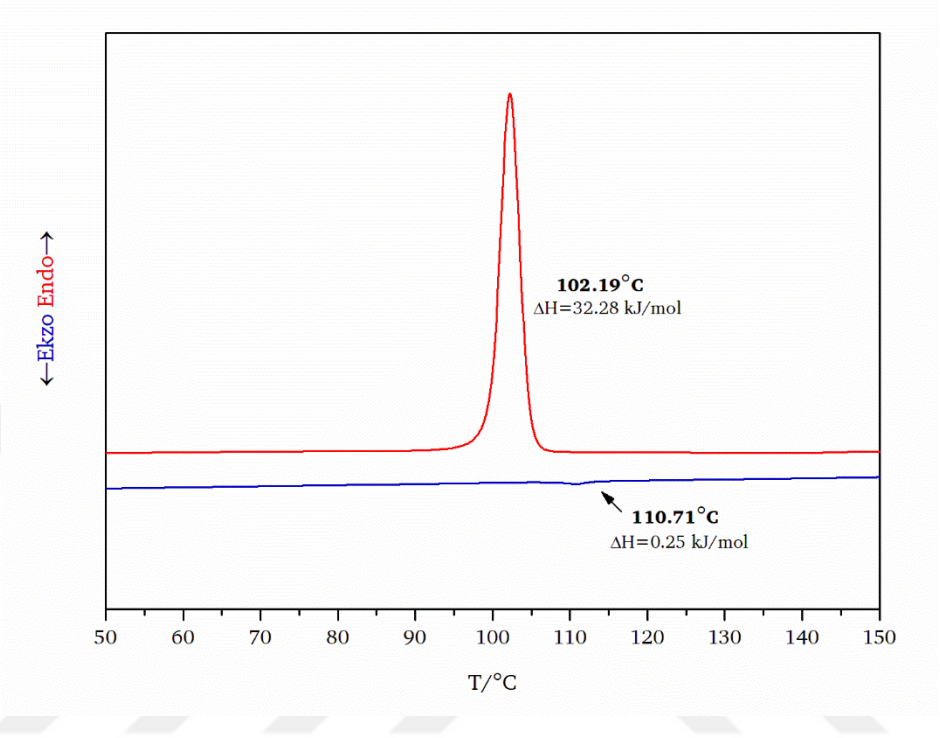


Bileşik	R	T (°C) (ΔH kJ/mol)
14a	$-OC_6H_{13}$	*Isıtma:* K 102.19 [32.28] Iso *Soğutma:* Iso 110.71 [0.25] K
14b	$-OC_8H_{17}$	*Isıtma:* K 102.88 [21.34] Iso *Soğutma:* Iso 79[b] M 44.89 [0.02] K_2 34.73 [0.28] K_1
14c	$-OC_{10}H_{21}$	*Isıtma:* K 99.39 [35.36] Iso *Soğutma:* Iso 88[b] M 43.58 [0.52] N 35[b] K_2 16.28 [2.29] K_1
14d	$-OC_{12}H_{25}$	*Isıtma:* K 94.55 [26.05] Iso *Soğutma:* Iso 88[b] M 49.05 [0.51] N 38.71 [0.04] K_2 31.58 [1.65] K_1

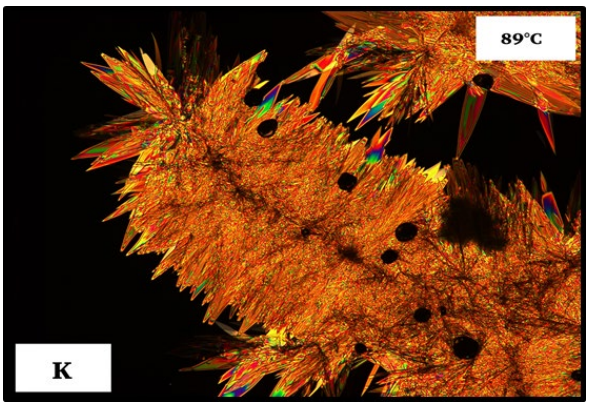
[a]Isıtma ve soğutma prosesleri 10.0°C min^{-1} oranında "Perkin-Elmer DSC-4000" cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Entalpi değerleri parantez ([..]) içerisindedir.

[b]Polarizasyon mikroskobuyla belirlenmiştir.

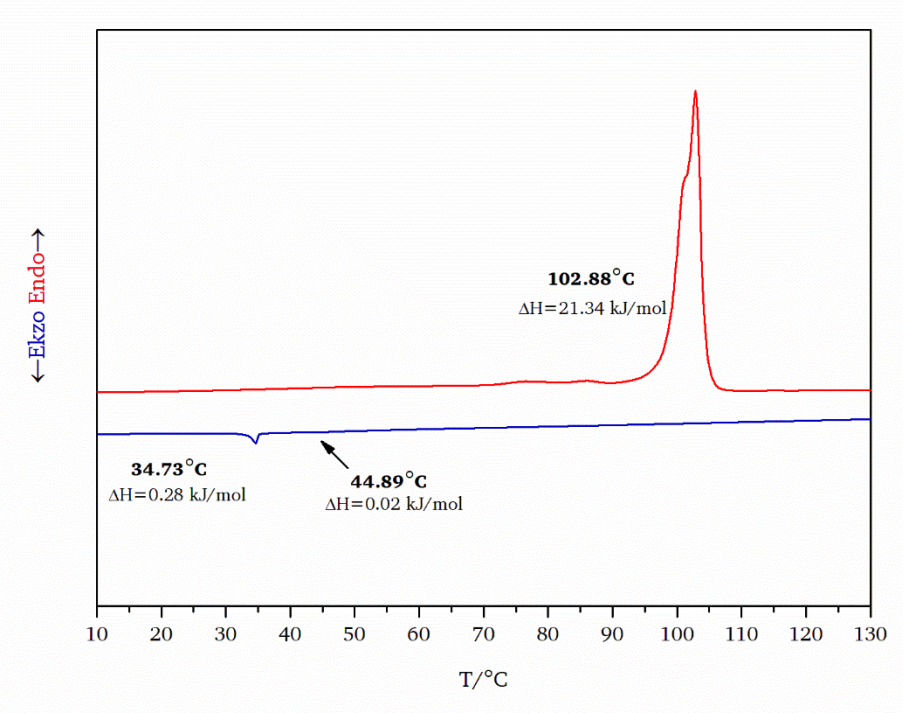
Muz şekilli bileşikler **14a-d**'nin 10.0°C min^{-1} oranında ısıtma ve soğutma ile alınan DSC termogramları Şekil 5.75, Şekil 5.77, Şekil 5.79 ve Şekil 5.81'de ve isotropik fazdan soğutulmaları sırasında gözlenen mesofaz tekstürleri Şekil 5.76, Şekil 5.78, Şekil 5.80 ve Şekil 5.82'de verilmiştir.



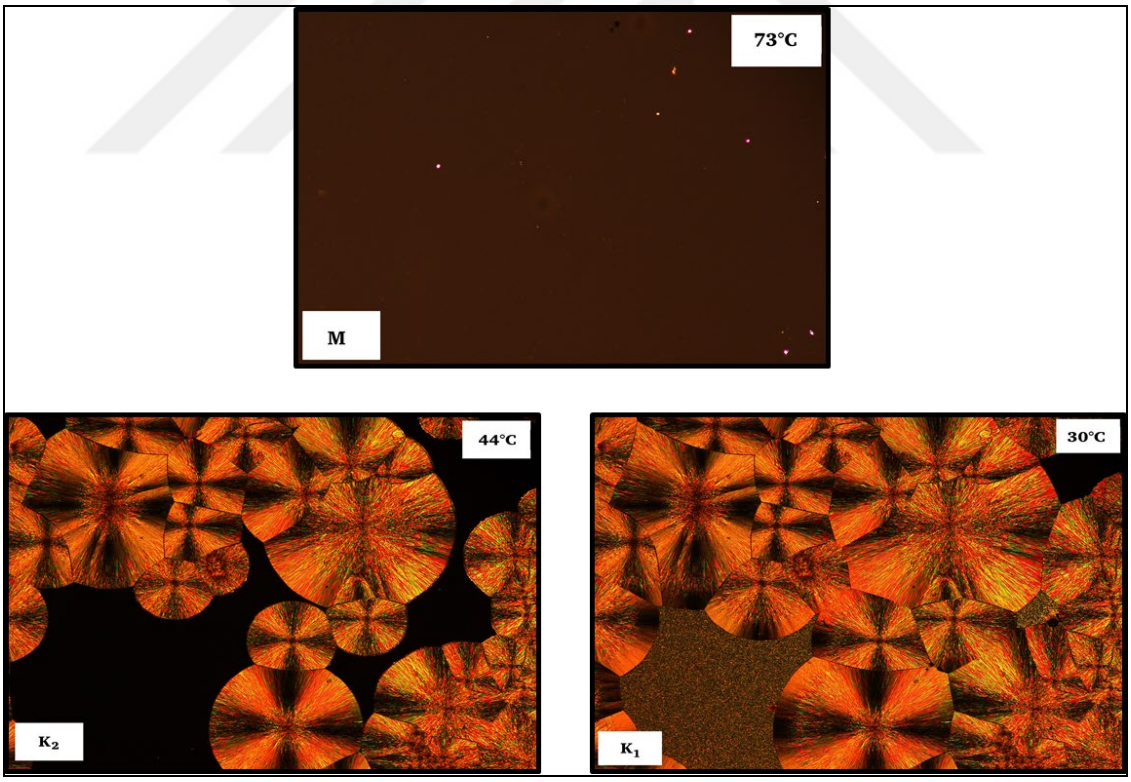
Şekil 5.75 Bileşik **14a**'nın 1. ısıtma ve 1. soğutma DSC termogramı



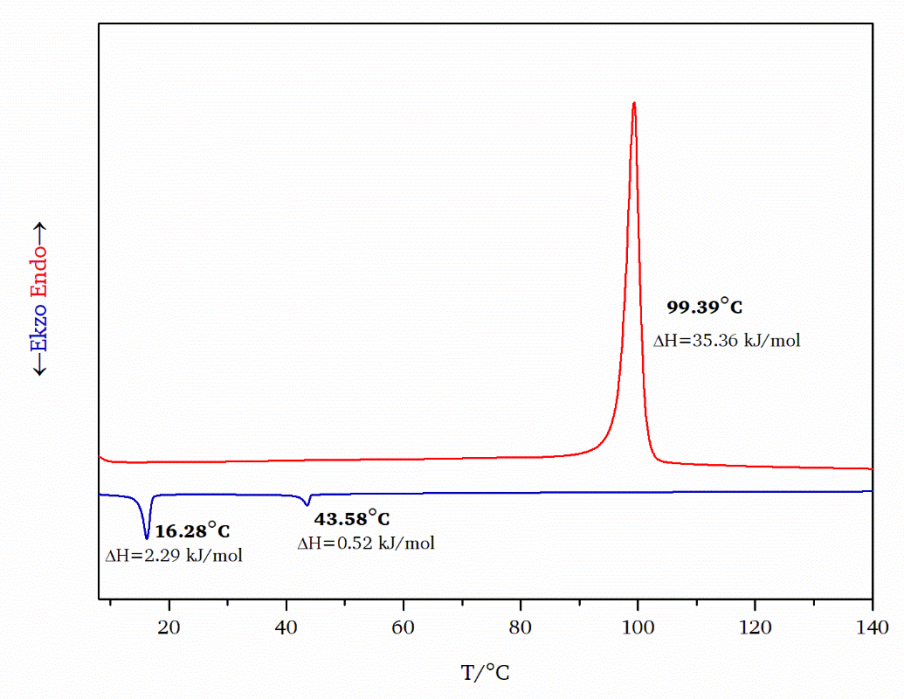
Şekil 5.76 Bileşik **14a**'nın soğutma sırasında 89°C'de gözlenen kristal tekstürü



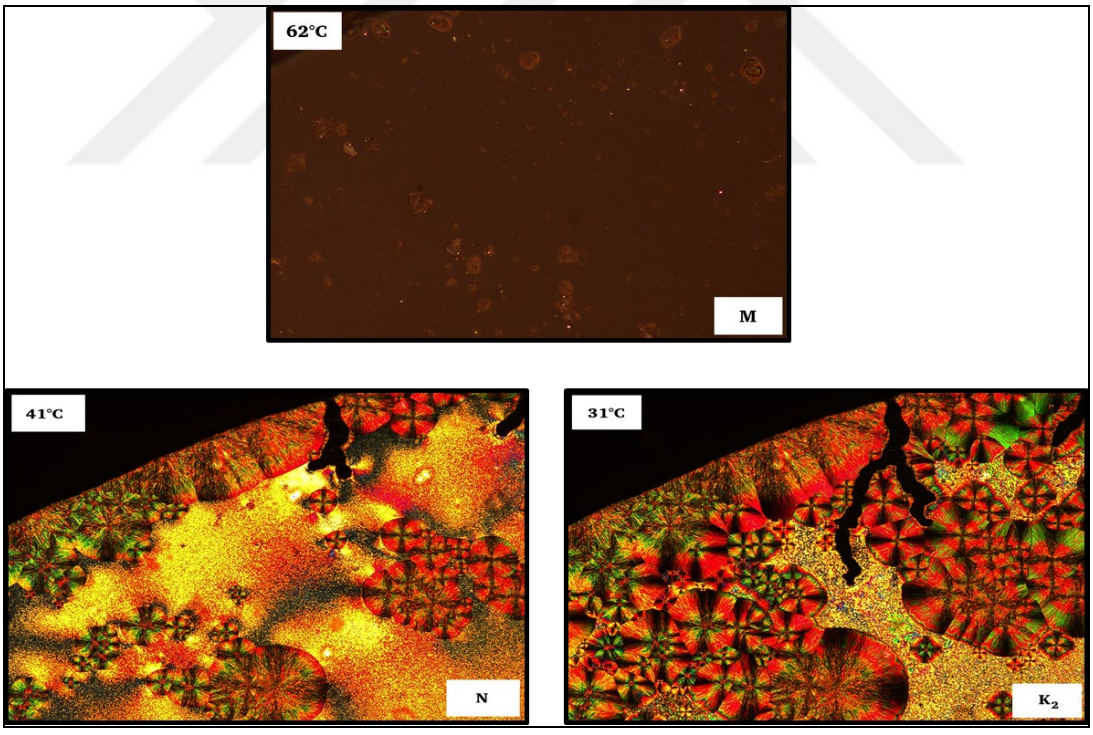
Şekil 5.77 Bileşik **14b**'nin 1. ısıtma ve 1. soğutma DSC termogramı



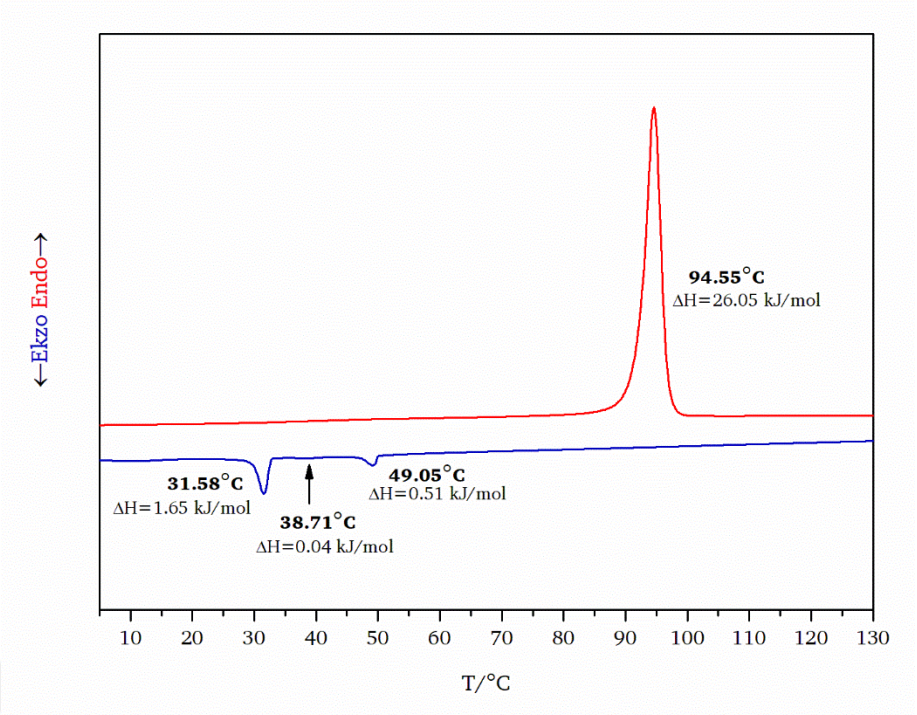
Şekil 5.78 Bileşik **14b**'nin soğuma sırasında gözlenen 73°C'de M mesofazı tekstürü ve 44°C-30°C'deki kristal tekstürleri



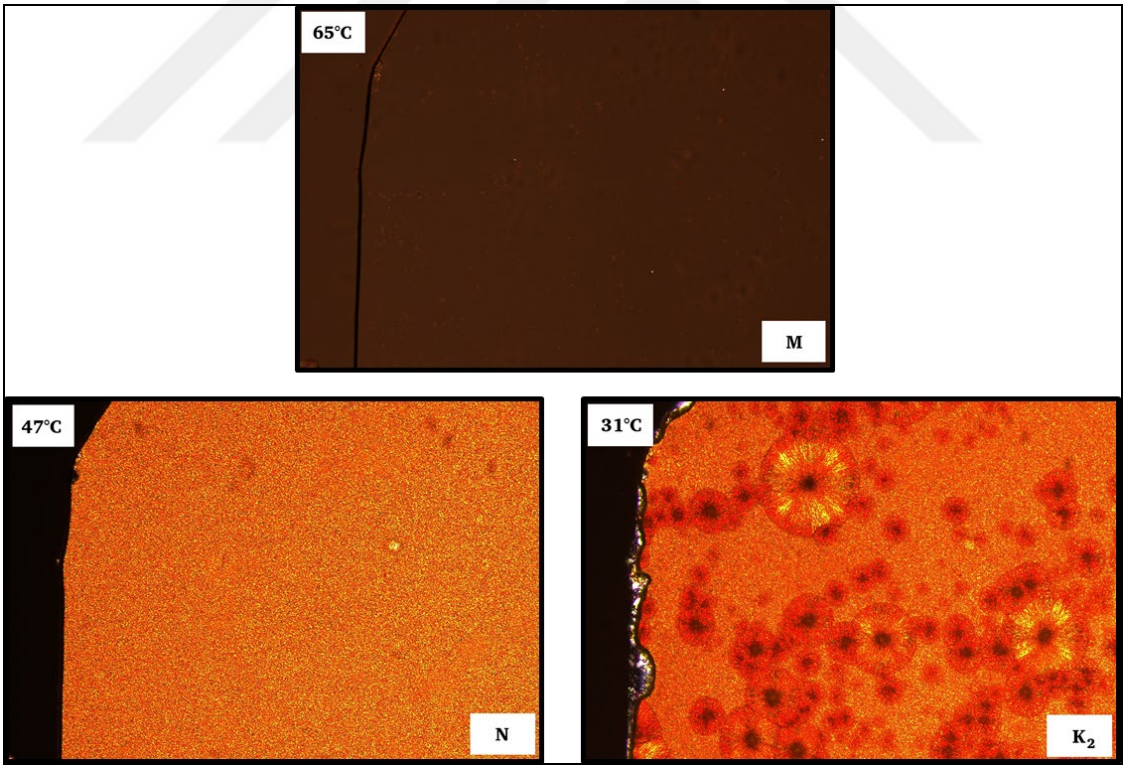
Şekil 5.79 Bileşik **14c**'nin 1. ısıtma ve 1. soğutma DSC termogramı



Şekil 5.80 Bileşik **14c**'nin soğuma sırasında gözlenen 62°C'de M mesofazı, 41°C'de N mesofazı ve 31°C'deki kristal tekstürleri



Şekil 5.81 Bileşik **14d**'nin 1. ısıtma ve 1. soğutma DSC termogramı



Şekil 5.82 Bileşik **14d**'nin soğuma sırasında gözlenen 65°C'de M mesofazı, 47°C'de N mesofazı ve 31°C'deki kristal tekstürleri

6

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Sentez ve Karakterizasyon

Yüksek lisans tezi kapsamında, moleküler düzeyde sahip olduğu eşsiz özelliklerden dolayı ileri organik materyaller sınıfına dahil olan ve çok çeşitli teknolojik uygulamalarda kendilerine genişçe yer bulan sıvı kristallerle ilgili tasarım, sentez, yapısal ve mesomorfik karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan muz şekilli bileşikler, 4-siyanoresorsinol merkezi çekirdeği, farklı uzunlukta alkoksi uç zincir taşıyan benzoat esaslı ünite ve 2-(etil)hekziloksi dallanmış uç zincirle sonlandırılmış bifenil esaslı çubuksu üniteden oluşturulmuştur. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel taramalı kalorimetre ile incelenmiştir.

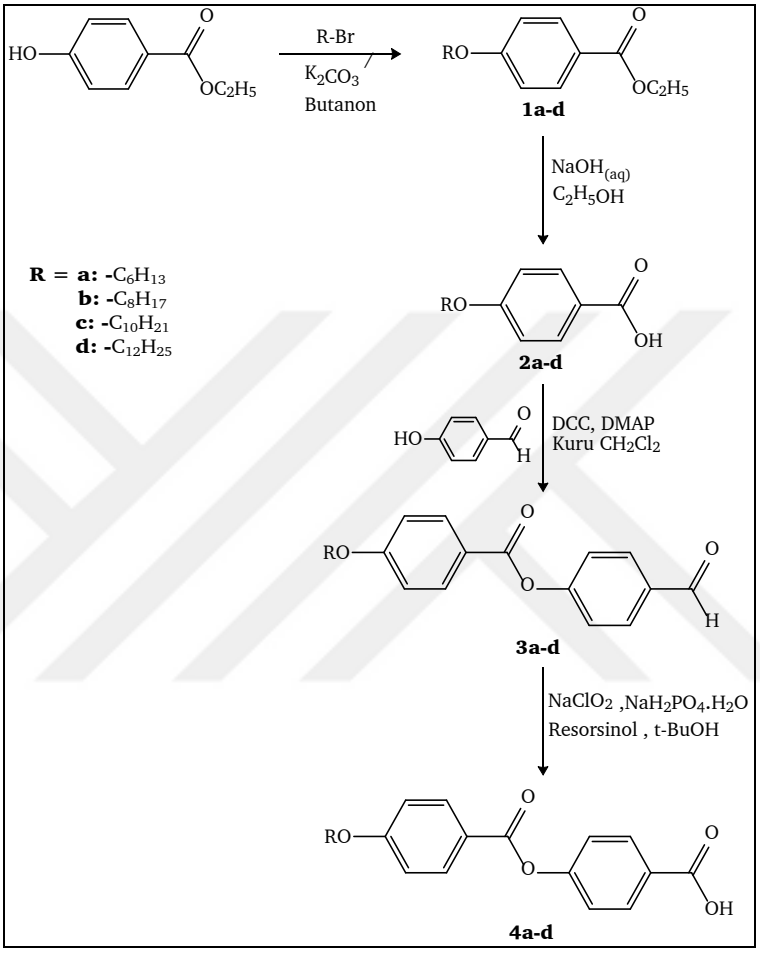
Muz şekilli bileşiklerin elde edilmesi için gerekli olan aşamalar genel sentez aşamaları aşağıda verilmiştir.

6.1.1 Kalamitik Molekül Geometrili Bileşiklerin Sentezi

Muz şekilli molekülün iki tarafında bulunan, iki ayrı kalamitik ünitenin genel sentez aşamaları Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de verilmiştir.

Alkoksi uç zincir taşıyan benzoat esaslı kalamitik ünitenin eldesi için dört basamaklı bir sentez yolu uygulanmıştır. İlk adım olarak, ticari olarak temin edilmiş 1-Bromohekzan, 1-Bromooktan, 1-Bromodekan, 1-Bromododekan bileşiklerinden ilgili olan alkil bromür, Etil-4-hidroksibenzoat ile "Williamson eterleşme reaksiyonu" mekanizması üzerinden gerçekleşen reaksiyon sonucunda Etil 4-*n*-Alkoksibenzoat (**1a-d**) bileşikleri elde edilmiştir. Bu bileşikler, NaOH çözeltisi ile geri soğutucu altında kaynatılarak hidroliz reaksiyonunun sonucu olarak 4-(*n*-Alkoksi)benzoik asit (**2a-d**) bileşiklerini verir. Bileşik **2a-d**'nin DCC ve DMAP katalizörü varlığında ticari olarak temin edilmiş 4-hidroksibenzaldehit

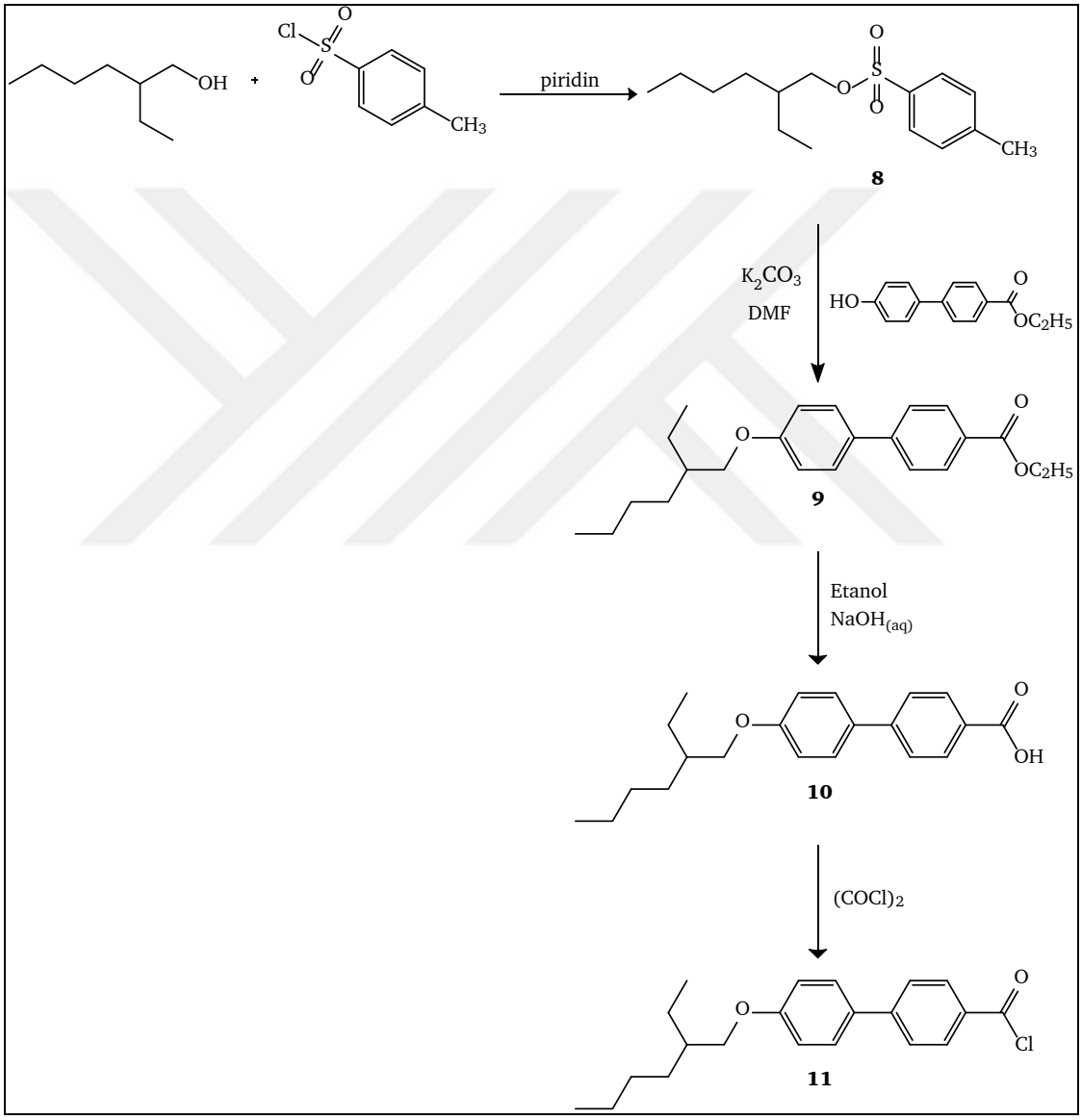
ile “Steiglich esterleşmesi” reaksiyonu üzerinden gerçekleşen esferifikasyonu sonucunda 4-[4-(*n*-Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3a-d**) bileşiklerine ulaşılır ve bu bileşiklerin “Pinnick yükseltgenmesi” reaksiyonu sonucunda alkoksi benzoat türevi olan 4-[4-(*n*-Alkoksi)benzoiloksi]benzoik asit (**4a-d**) bileşikleri sentezlenmiş olur.



Şekil 6.1 4-[4-(*n*-Alkoksi)benzoiloksi]benzoik asit **4a-d**’nin sentez şeması

2-Etilhekziloksi zinciri ve bifenil üniteye sahip kalamitik molekül geometrili molekülün eldesi için ticari olarak temin edilmiş 2-etil-1-hekzanol ve p-toluensülfonil klorür, piridin varlığında gerçekleşen tosilleme reaksiyonu sonucunda 2-Etil-hekzil-4-metilbenzensülfonat (**8**) bileşiğini verir. Tosilat grubunun kolay ayrılan grup olması nedeniyle tercih edilen bu reaksiyon sonrasında, ticari olarak temin edilmiş Etil 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilat bileşiği ve **8** numaralı bileşik “Williamson eterleşme reaksiyonu” mekanizması üzerinden gerçekleşen reaksiyon sonucunda Etil 4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilat

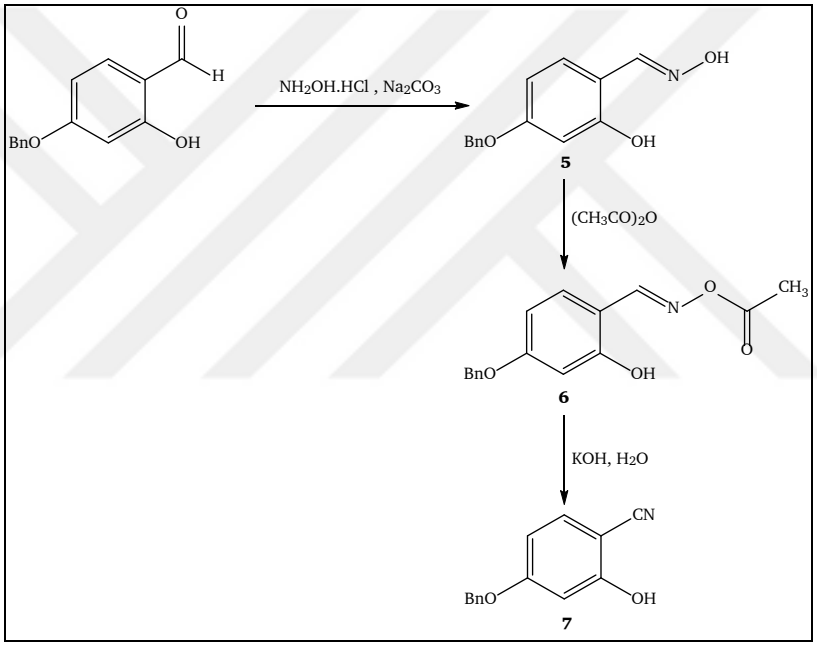
(**9**) bileşiğinin eldesini sağlar. Bu bileşiğin, NaOH çözeltisi ile geri soğutucu altında ısı ile birlikte karıştırılmasıyla hidroliz reaksiyonunun sonucu olarak 4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarboksilik asit (**10**) bileşiğine ulaşılır. Muz şekilli molekülün oluşacağı reaksiyonda yan ürün ve çözünürlük problemlerinin azalması için Bileşik **10** okzalil klorür varlığında açil klorür türevine dönüştürülür, bu reaksiyon sonucunda 4'-(2-Etilhekziloksi)-4-bifenilkarbonil klorür (**11**) bileşiği sentezlenmiş olur.



Şekil 6.2 2-Etilhekziloksi zinciri içeren bifenil esaslı kalamitik ünitenin (**11**) sentez şeması

6.1.2 Merkezi Çekirdek Ünitesinin Sentezi

Sentezlenen muz şekilli moleküllerin bükülme açısını ve mesofaz çeşitliliğini sağlayacak olan merkezi çekirdek ünitesi 3 aşamalı sentez yoluyla elde edilmiştir (bkz. Şekil 6.3). Ticari olarak temin edilen 4-Benziloksi-2-hidroksibenzaldehit bileşiğinin $NH_2OH.HCl$ ve Na_2CO_3'in sulu çözeltileri ile reaksiyonu sonucunda 4-Benziloksi-2-hidroksibenzaldoksim (**5**) bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşiğin asetik anhidrit ile geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırılmasıyla asetilenmiş bir ara ürüne (**6**) ulaşılır ve bu ürünün KOH'ın sulu çözeltisi ile oda sıcaklığında karıştırılmasıyla birlikte hidroliz reaksiyonunun sonucu olarak hedef ürün olan 4-Benziloksi-2-hidroksibenzonitril (**7**) sentezlenmiş olur.

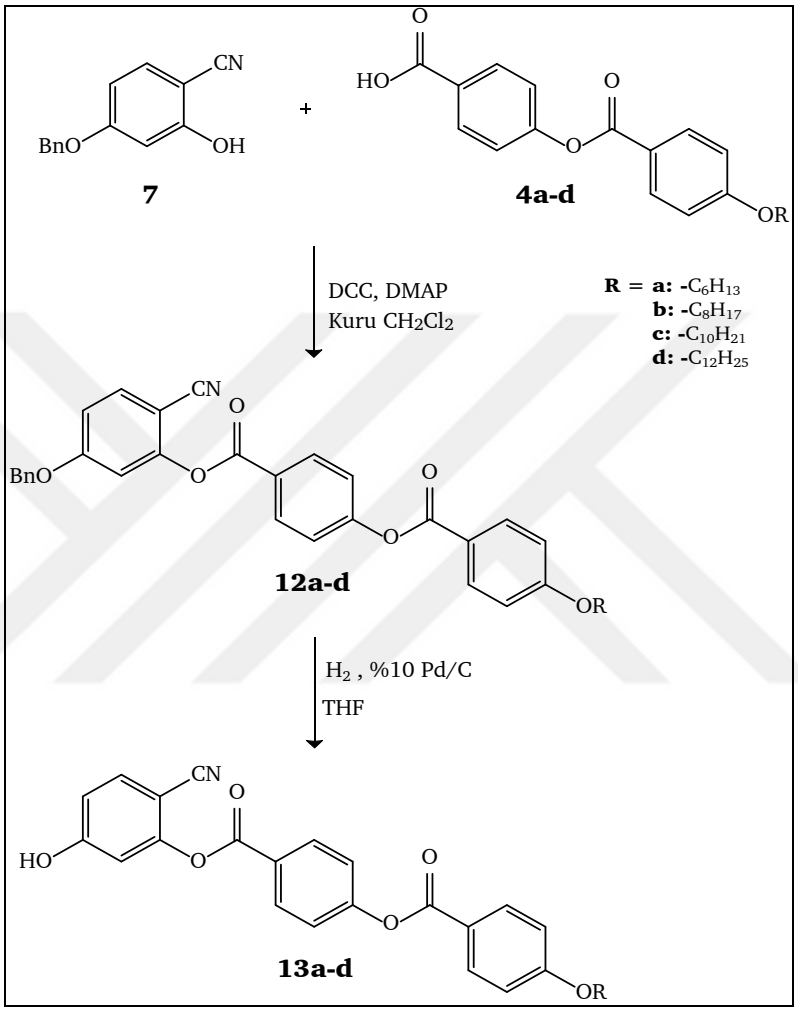


Şekil 6.3 Merkezi çekirdek ünitesinin (**7**) sentez şeması

6.1.3 2-Siyano-5-benziloksifenil 4-(4-*n*-alkoksibenzoiloksi)benzoat Bileşiklerinin Sentezi

Muz şekilli bileşiğin oluşması için gerekli olan iki ana üründen birisini oluşturan hidroksi uçlu "hockey-stick" moleküllerinin sentez aşamaları Şekil 6.4'de verilmiştir. Bu sentezler iki aşamada oluşturulmuştur. İlk olarak, tez kapsamında sentezlenmiş olan **4a-d** ve **7** numaralı bileşikler DCC ve DMAP katalizörü varlığında "Steiglich esterleşmesi" reaksiyonu üzerinden gerçekleşen esferifikasyonu sonucunda birleştirilmiş olup 2-Siyano-5-benziloksifenil 4-(4-*n*-

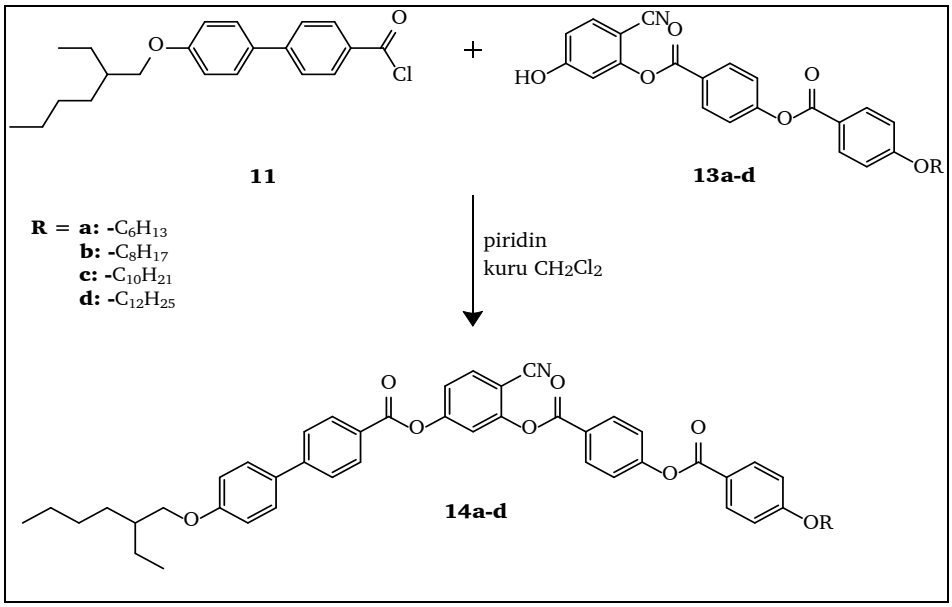
alkoksibenzoiloksi)benzoat (**12a-d**) bileşikleri elde edilmiştir. Yapıda koruma grubu olarak bulunan benziloksi grubunun uzaklaştırılması için elde edilen bu bileşikler H_2 atmosferi altında otoklavda ısıtılarak 45°C'de karıştırılır ve "deprotection" reaksiyonu sonucunda 2-Siyano-5-hidroksifenil 4-(4-*n*-alkoksibenzoiloksi)benzoat (**13a-d**) bileşikleri sentezlenmiş olur.



Şekil 6.4 Siyanoresorsinol esaslı benzoat bileşiklerinin (**13a-d**) sentez şeması

6.1.4 Muz Şekilli Moleküllerin Sentezi

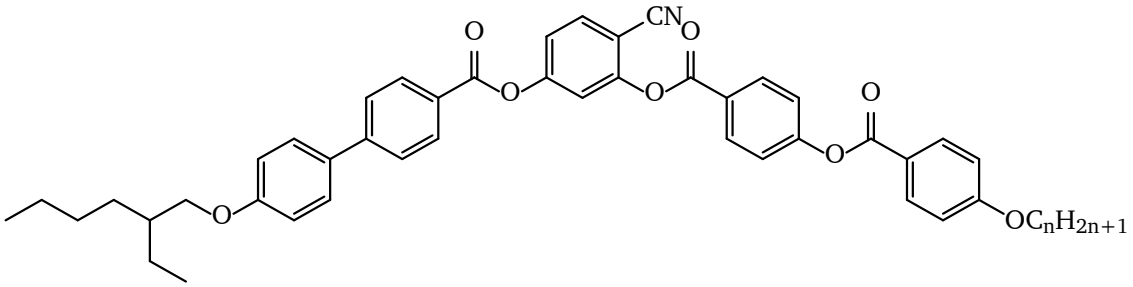
Muz şekilli bileşiğin elde edilmesi için son aşama Şekil 6.5'de verilmiştir. Sentez aşamaları daha önce anlatılmış olan Bileşik **11** piridin ile çözülerek, Bileşik **13a-d** serisinden ilgili ürünün kuru CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisine ilave edilir ve oda sıcaklığında iki saat karıştırılarak gerçekleştirilen esterifikasyon sonucu hedef ürün olan 2-Siyano-5-[[[4'-(2-etilhekziloksi)]-4-bifenilkarbonil]oksi]fenil 4-[4-(*n*-alkoksi)benzoiloksi]-benzoat (**14a-d**) bileşikleri elde edilmiştir.



Şekil 6.5 Yeni muz şekilli bileşiklerin (**14a-d**) sentez şeması

Sentezlenen yeni bükülmüş molekül geometrili moleküllerin karakterizasyonu ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Bileşik **14a-d**'nin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{1}H-NMR spektrumları incelendiğinde, spektrumlarda gözlemlenen yapıya ait protonların kimyasal kayma değerleri ve spin-spin etkileşimleri sonucu ortaya çıkan yarılmalar beklenen yapı ile uyum içerisindedir. Bileşiklerin ^{13}C-NMR spektrumlarda yapıya ait karbonların kimyasal kayma değerleri beklenen yapıyı desteklemektedir. Yapıda bulunan önemli proton ve karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri Tablo 6.1 ve Tablo 6.2'de verilmiştir.

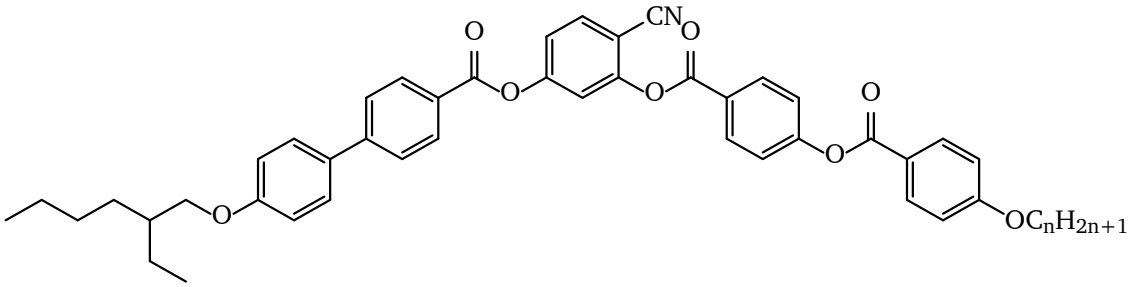
Tablo 6.1 Bileşik **14a-d**'nin $CDCl_3$'de alınan ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



Bileşik no	**n**	**Merkezi Çekirdek $\delta_{arom.H}$**	**$\delta_{arom.H}$**	**δ_{OCH2}**
14a*	6	d, 7.80; d, 7.55; dd, 7.34	d, 8.33; d, 8.22; d, 8.16; d, 7.71; d, 7.60; d, 7.41; d, 7.02; d, 6.99	t, 4.06; m, 3.94-3.88
14b	8	d, 7.73; d, 7.47; dd, 7.27	d, 8.26; d, 8.15; d, 8.09; d, 7.64; d, 7.53; d, 7.34; d, 6.95; d, 6.92	t, 3.99; m, 3.87-3.81
14c	10	d, 7.73; d, 7.47; dd, 7.27	d, 8.26; d, 8.15; d, 8.09; d, 7.64; d, 7.53; d, 7.34; d, 6.95; d, 6.92	t, 3.99; m, 3.87-3.81
14d	12	d, 7.73; d, 7.47; dd, 7.27	d, 8.26; d, 8.15; d, 8.09; d, 7.64; d, 7.53; d, 7.34; d, 6.95; d, 6.92	t, 3.99; m, 3.87-3.81

*Bezmialem Vakıf Üniversitesi'nin bünyesinde bulunan "Bruker Avance III Neo 500 MHz" spektrometresi kullanılarak çekimi yapılan ^{1}H-NMR spektrumunda cihaz kalibrasyonundan dolayı tüm proton değerlerinde yaklaşık 0.07 ppm kayma gözlemlenmiştir.

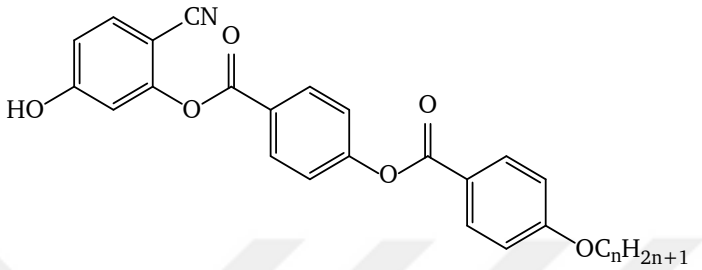
Tablo 6.2 Bileşik **14a-d**'nin $CDCl_3$'de alınan ^{13}C-NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



Bileşik no	n	$\delta_{\underline{C}=O}$	δ_{CN}	$\delta_{Ar\text{-}C}$	$\delta_{Ar\text{-}\underline{C}H}$	$\delta_{O\underline{C}H2}$
14a	6	164.20, 163.97, 163.88	114.85	162.95, 160.02, 156.05, 154.99, 153.46, 146.66, 131.60, 126.25, 125.35, 120.86, 104.11	133.95, 132.48, 132.27, 130.92, 128.41, 126.75, 122.41, 120.10, 117.45, 115.07, 114.44	70.65, 68.40
14b	8	164.22, 163.98, 163.93	114.86	162.99, 160.03, 156.06, 155.00, 153.47, 146.74, 131.61, 126.26, 125.36, 120.86, 104.12	133.96, 132.48, 132.28, 130.93, 128.42, 126.76, 122.42, 120.11, 117.46, 115.08, 114.45	70.60, 68.41
14c	10	164.21, 163.98, 163.89	114.86	162.96, 160.03, 156.06, 155.00, 153.47, 146.74, 131.61, 126.26, 125.36, 120.86, 104.12	133.96, 132.48, 132.28, 130.93, 128.42, 126.76, 122.42, 120.11, 117.46, 115.08, 114.45	70.66, 68.41
14d	12	164.21, 163.98, 163.89	114.86	162.96, 160.03, 156.06, 155.00, 153.47, 146.74, 131.61, 126.26, 125.36, 120.86, 104.12	133.96, 132.48, 132.28, 130.93, 128.42, 126.76, 122.42, 120.11, 117.46, 115.08, 114.45	70.66, 68.41

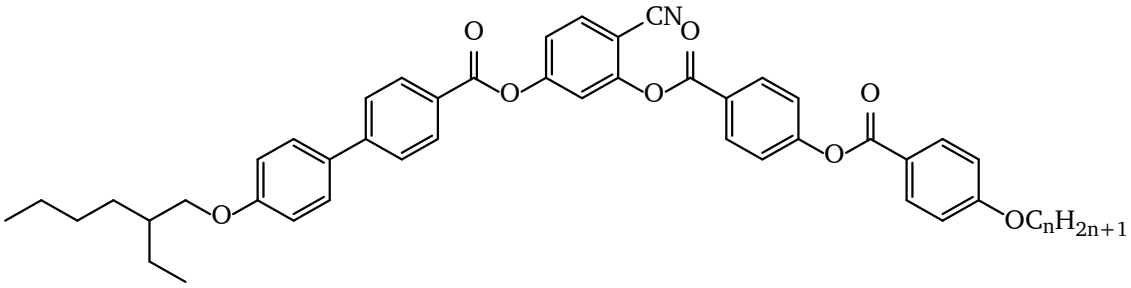
Sentezlenen hidroksi uçlu “hockey-stick” moleküller Bileşik **13a-d** ve muz şekilli moleküller Bileşik **14a-d** için yapıda önemli olan fonksiyonel grupların gerilme değerleri FT-IR spektroskopisi ile belirlenmiş olup değerler Tablo 6.3 ve Tablo 6.4’de verilmiştir.

Tablo 6.3 Bileşik **13a-d**’nin FT-IR spektrumlarında yapı için önemli fonksiyonel grupların gerilme değerleri



Bileşik no	n	-OH	-CN	-C=O
13a	**6**	3252	2237	1741
13b	**8**	3253	2238	1741
13c	**10**	3249	2238	1741
13d	**12**	3278	2233	1740

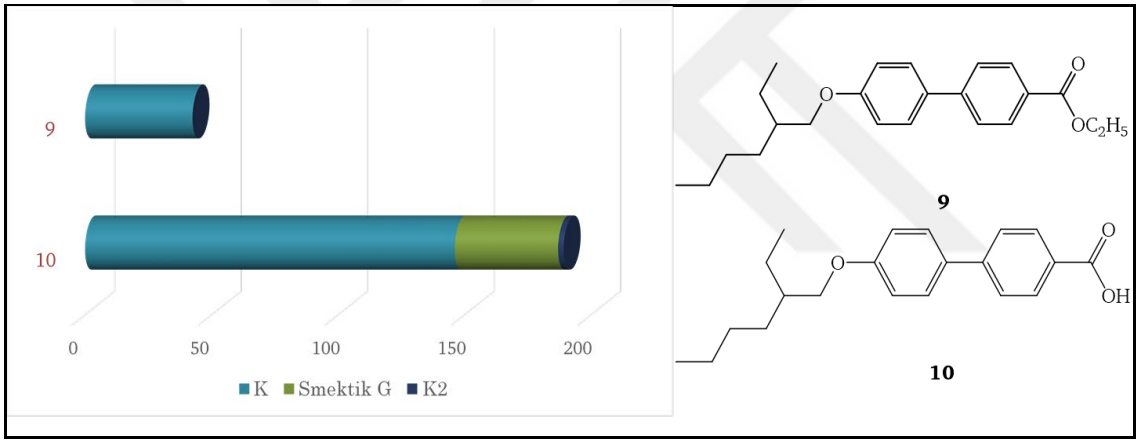
Tablo 6.4 Bileşik **14a-d**’nin FT-IR spektrumlarında yapı için önemli fonksiyonel grupların gerilme değerleri



Bileşik no	n	-CN	-C=O
14a	**6**	2229	1732
14b	**8**	2229	1732
14c	**10**	2230	1732
14d	**12**	2230	1732

6.2 Mesomorfik Özellikler

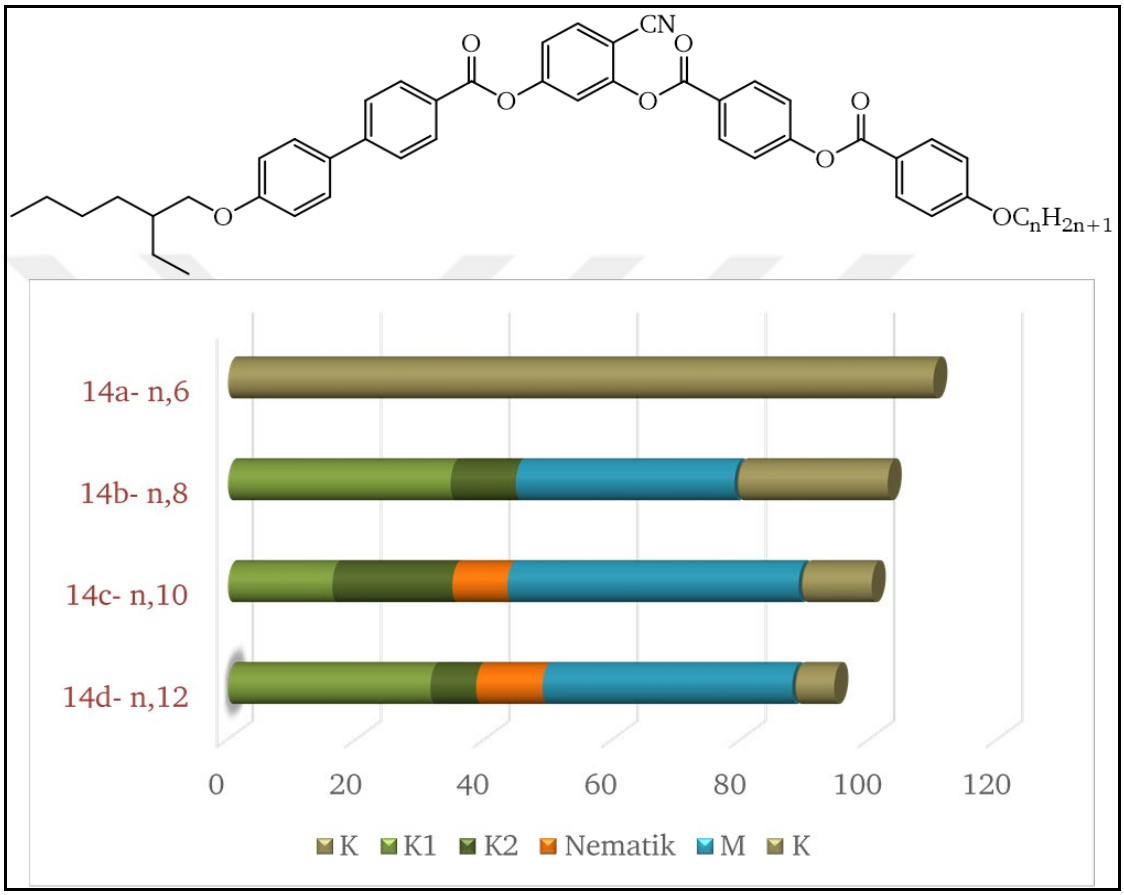
2-(Etil)hekziloksi dallanmış uç zincirine sahip bifenil esaslı çubuksu ünite Bileşik **9**'un kontrollü ısı tablasında polarizasyon mikroskobu altında yapılan incelemeleri sonucu, tek bir geçiş sıcaklığına sahip olduğu ve bileşiğin kristal halden sıvı faza geçtiği belirlenmiştir. Bileşik **9**'da sert çubuksu bifenil çekirdeğinin mesofaz oluşturacak şekilde istiflenmesi için dallanmış 2-etilhekziloksi zincirinin yeterli olamadığı moleküllerin kristal oluşturacak şekilde düzenlendiği gözlenmiştir. Bileşik **9**'un hidrolizi sonucu elde edilen karboksilik asitte (Bileşik **10**) soğutma sırasında yüksek sıcaklıklarda smektik G mesofazı (monotropik) ortaya çıkmıştır. Moleküllerin tabakalı düzende istiflenmesinde moleküllerarası hidrojen köprü bağlarının etkin olabileceği düşünülmektedir. Mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.6'da verilmiştir.



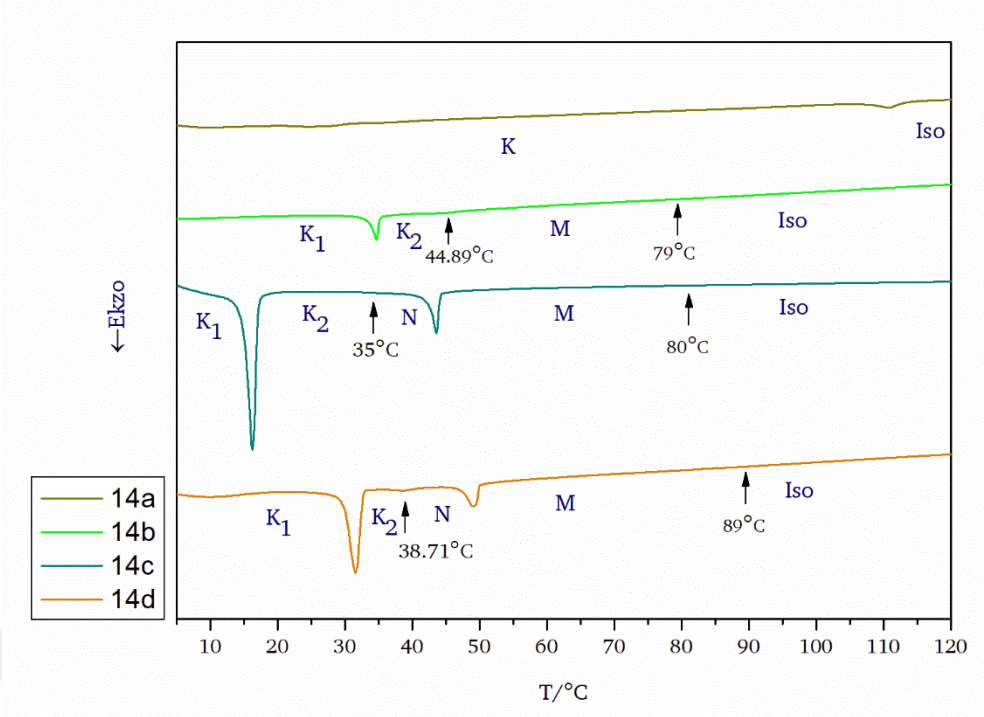
Şekil 6.6 Bileşik **9** ve Bileşik **10**'un mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı

4-Siyanoresorsinol merkezi çekirdeği, bifenilkarboksilik asit ve benzoiloksibenzoik asit türevleri ile oluşturulmuş ve dallanmış/düz uç zincirler ile çerçevelenmiş yeni muz şekilli molekül geometrisine sahip Bileşik **14a-d**'nin mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile detaylı olarak incelenmiş ve mesofazın monotropik olarak ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bileşik **14a**'da moleküllerin hem ısıtma hem soğutma sırasında mesofaz oluşturacak şekilde paketlenemedikleri gözlenmiştir. Bileşik **14a**'nın analoglarından farklı olarak sahip olduğu hekziloksi zincir uzunluğunun sıvı kristal düzenlenme için yeterli olamadığı düşünülmektedir.

Serinin devamında isotropik fazdan soğutma sırasında yapısı tabakalı düzende olabileceği düşünülen, fakat karakterize edilemeyen bir mesofaz ortaya çıkmıştır. Uç zincir uzunluğu arttıkça desiloksi ve dodesiloksi zincirlere sahip olan Bileşik **14c-d**'de aynı zamanda monotropik olarak nematik faz varlığı da gözlenmiştir. Şekil 6.7'de Bileşik **14a-d**'nin mesofaz türü ve geçiş sıcaklıklarını gösteren bar diyagramları verilmiştir.



Şekil 6.7 Bileşik **14a-d**'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı



Şekil 6.8 Bileşik **14a-d**'nin 1. soğutma DSC termogramlarının karşılaştırılması

Bileşik **14a-d**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC ile belirlenen geçiş sıcaklıklarının ve fazlarının, 10.0°C min^{-1} oranında soğutma ile alınan DSC termogramlarının karşılaştırılması Şekil 6.8'de görülmektedir. Seride uç zincir uzunluğundaki artış beklenilen tabakalı düzenlenmiş mesofazın altında nematik fazın ortaya çıkışına sebep olmuştur.

7

SONUÇ VE ÖNERİLER

1880'li yıllardaki keşfinden bu yana giderek artan araştırmaların sonucunda geniş uygulama alanlarına sahip sıvı kristaller konusunda üretilen bu tez çalışmasında, daha önce sentezlenmemiş muz şekilli bileşiklerin tasarımı, sentezi, karakterizasyonu ve mesomorfik davranışlarının incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla oluşturan tasarımda bükülmüş molekül geometrili bir seri molekül sentezlenmiş ve yapı-mesogenik özellikler açısından incelenmiştir. Yapı-mesogenite ilişkinin incelenmesi amacıyla bir polar grup (siyano) sübstitüeli merkezi çekirdeğe iki farklı kalamitik geometrili kanat bağlanmıştır. Bu kanatlardan birisi dallanmış zincire ve bifenil üniteye sahiptir. Ester bağlayıcı gruplarıyla elde edilen diğer kanat ise farklı karbon sayıları olan uç zincirlere sahip benzoat türevleridir.

Tez çalışması kapsamında merkezi çekirdekteki sübstitüsyonun, kanatlarda yer alan bifenil ünite ve dallanmış zincirin, benzoat türevi yapılarda artan zincir uzunluğunun mesomorfik özelliklere etkisi incelenmiştir. Elde edilecek moleküllerin düşük geçiş sıcaklığına sahip olması hedeflenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen yeni muz şekilli bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler yardımıyla aydınlatılmış, sıvı kristal özelliklerinin incelemesi polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen "bent-core" bileşikler monotropik mesomorfizm göstermektedir.

Yeni bileşiklerde yapı-mesogenite ilişkisi incelendiğinde, bükülmüş molekül geometrili moleküllerde, serideki en kısa karbon zincirli molekülde yan zincirin hareketliliği sıvı kristal özellik oluşturmada etkin olamamış fakat artan zincir uzunluğu ile tabakalı düzenli bir istiflenme ve düşük sıcaklıklarda nematik mesofaz ortaya çıkmıştır. Merkezi çekirdekteki siyano grubu beklenildiği gibi termal olarak daha kararlı yapıların ortaya çıkmasına sebep olurken, muz şekilli geometride kanatlardan birini oluşturan bifenil esaslı ünite nedeniyle, esnek uç

zincirlerin varlığına rağmen moleküllerin enansiyotropik mesofaz oluşturacak şekilde paketlenemediği gözlenmiştir. Sıvı kristal sistemlerinde aranan düzen ve dinamiğin keskin dengesi, sentezlenen yeni sıvı kristal sisteminde monotropik düzenlenme ile sonuçlanmıştır. Hareketli yan uç zincirler ve ester bağlı benzoat esaslı ünite geçiş sıcaklıklarında düşüşe sebep olmuştur.

Tez kapsamında sentezlenen sıvı kristal bileşiklerin yapı-mesogenite açısından incelenmesiyle elde edilen sonuçların yardımıyla, uygulamalarda istenilen özelliklere sahip yeni sıvı kristal bileşik tasarımları ve sentezine, yeni malzemelerin optik ve termal incelemelerine devam edilecektir.

KAYNAKÇA

[1] R. A. Reddy ve C. Tschierske, “Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems,” J. Mater. Chem., vol. 16, no. 10, pp. 907–961, 2006.

[2] I. Dierking, “Textures of Liquid Crystals,” 2013.

[3] H. K. Bisoyi ve S. Kumar, “Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly,” Chem. Soc. Rev., vol. 40, no. 1, pp. 306–319, 2011.

[4] T. Ikeda, “Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic applications,” Journal of Materials Chemistry, vol. 13, no. 9, pp. 2037–2057, 2003.

[5] N. Podoliak, O. Buchnev, D. V. Bavykin, A. N. Kulak, M. Kaczmarek ve T. J. Sluckin, “Magnetite nanorod thermotropic liquid crystal colloids: Synthesis, optics and theory,” Journal of Colloid and Interface Science, vol. 386, no. 1, pp. 158–166, 2012.

[6] S. Kumar ve A. N. Gowda, “The chemistry of bent-core molecules forming nematic liquid crystals,” Liquid Crystals Reviews, vol. 3, no. 2, pp. 99–145, 2015.

[7] W. Weissflog, H. Nãidasi, U. Dunemann, G. Pelzl, S. Diele, A. Eremin ve H. Kresse, “Influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped mesogens,” Journal of Materials Chemistry, vol. 11, no. 11, pp. 2748–2758, 2001.

[8] H. Ocak, B. Bilgin-Eran, M. Prehm ve C. Tschierske, “Bent-core compounds with two branched chains: evidence of a new dark conglomerate mesophase,” Soft Matter, vol. 9, no. 18, pp. 4590–4597, 2013.

[9] H. Ocak, B. Bilgin-Eran, M. Prehm, S. Schymura, J. P. F. Lagerwall ve C. Tschierske, “Effects of chain branching and chirality on liquid crystalline phases of bent-core molecules: blue phases, de Vries transitions and switching of diastereomeric states,” Soft Matter, vol. 7, no. 18, pp. 8266–8280, 2011.

[10] M. Hird, “Banana-shaped and other bent-core liquid crystals,” Liquid Crystals Today, vol. 14, no. 2, pp. 9–21, 2005.

[11] H. Kelker, “History of Liquid Crystals,” Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 21, no. 1-2, pp. 1–48, 1973.

[12] H. Sackmann, “Plenary Lecture. Smectic liquid crystals. A historical review,” Liquid Crystals, vol. 5, no. 1, pp. 43–55, 1989.

[13] P. J. Collings ve M. Hird, “Introduction to liquid crystals chemistry and physics,” 1997.

[14] S. Ermakov, A. Beletskii, O. Eismont ve V. Nikolaev, “Liquid Crystals in Biotribology: Synovial Joint Treatment,” 2015.

[15] T. Geelhaar, K. Griesar ve B. Reckmann, “125 Years of Liquid Crystals-A Scientific Revolution in the Home,” Angewandte Chemie International Edition, vol. 52, pp. 2-14, 2013.

[16] J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson ve P. Raynes, “Handbook of Liquid Crystals,” 2014.

[17] L. Lejček, M. Glogarová ve E. Těšínská, “Commemorative plaque of Prof. Friedrich Reinitzer installed in Prague,” Liquid Crystals Today, vol.26, no.3, 66-68, 2017.

[18] F. Reinitzer, “Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins,” Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, vol. 9, no. 1, pp. 421–441, 1888.

[19] H. Stegemeyer, “Centenary of the discovery of liquid crystals,” Liquid Crystals, vol.5, no.1, 5-6, 1989.

[20] H. Takezoe ve Y. Takanishi, “Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World,” Japanese Journal of Applied Physics, vol. 45, pp. 597-625, 2006.

[21] A. Fernandez-Nieves ve A. M. Pertas, ”Fluids, Colloids and Soft Materials: An Introduction to Soft Matter Physics,” 2016.

[22] F. P. Schafer, “Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals,” 1988.

[23] S. Mohanty, “Liquid crystals — The ‘fourth’ phase of matter,” Resonance, vol. 8, no. 11, pp. 52–70, 2003.

[24] F. Guittard, E. T. D. Givenchy, S. Geribaldi ve A. Cambon, “Highly fluorinated thermotropic liquid crystals: an update,” Journal of Fluorine Chemistry, vol. 100, no. 1-2, pp. 85–96, 1999.

[25] P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano ve E. Sola, “Transition metal liquid crystals: advanced materials within the reach of the coordination chemist,” Coordination Chemistry Reviews, vol. 117, pp. 215–274, 1992.

[26] I. Sage, “Liquid Crystals,” Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 21, pp. 215–247, 2000.

[27] J. Chen, W. Cranton, ve M. Fihn, “Handbook of visual display technology,” 2016.

[28] B. Donnio and D. W. Bruce, “Metallomesogens,” Liquid Crystals II Structure and Bonding, pp. 193–247, 1999.

[29] J. I. Hanna, A. Ohno, ve H. Iino, “Charge carrier transport in liquid crystals,” Thin Solid Films, vol. 554, pp. 58–63, 2014.

[30] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann ve S. Lascha, “Discotic Liquid Crystals,” Chem. Rev., vol. 116, no. 3, pp. 1139–1241, 2015.

[31] S. Chandrasekhar, “Discotic liquid crystals. A brief review,” Liquid Crystals, vol. 14, no 1, pp. 3-14, 1993.

[32] M. Kumar, A. Gowda ve S. Kumar, “Discotic Liquid Crystals with Graphene: Supramolecular Self-assembly to Applications,” Part. Part. Syst. Charact., vol. 34, no. 9, pp. 1700003-1700028, 2017.

[33] R. J. Bushbya ve K. Kawata, “Liquid crystals that affected the world: discotic liquid crystals,” Liquid Crystals, vol. 38, no. 11-12, pp. 1415–1426, 2011.

[34] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel ve M. Tosoni, “Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics,” Angewandte Chemie International Edition, vol. 46, no. 26, pp. 4832–4887, 2007.

[35] T. Hegmann, H. Qi ve V. M. Marx, “Nanoparticles in Liquid Crystals: Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications,” Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, vol. 17, no. 3, pp. 483–508, 2007.

[36] V. Shibaev, “Liquid Crystalline Polymers,” Polymer Science: A Comprehensive Reference, vol. 1, pp. 259–285, 2012.

[37] K. Hiltrop, “Lyotropic Liquid Crystals,” Liquid Crystals, pp. 143–171, 1994.

[38] C. Tschierske ve G. Ungar, “Mirror Symmetry Breaking by Chirality Synchronisation in Liquids and Liquid Crystals of Achiral Molecules,” ChemPhysChem, vol. 17, no. 1, pp. 9–26, 2015.

[39] I. Dierking, “Chiral Liquid Crystals: Structures, Phases, Effects,” Symmetry, vol. 6, no. 2, pp. 444–472, 2014.

[40] T. C. Lubensky, A. B. Harris, R. D. Kamien ve G. Yan, “Chirality in liquid crystals: From microscopic origins to macroscopic structure,” Ferroelectrics, vol. 212, no. 1, pp. 1–20, 1998.

[41] H. Kikuchi, “Liquid Crystalline Blue Phases,” 2007.

[42] H. Stegemeyer, T. Blümel, K. Hiltrop, H. Onusseit, and F. Porsch, “Thermodynamic, structural and morphological studies on liquid-crystalline blue phases,” Liquid Crystals, vol. 1, no. 1, pp. 3–28, 1986.

[43] M. D. A. Rahman, S. M. Said ve S. Balamurugan, “Blue phase liquid crystal: strategies for phase stabilization and device development,” Science and Technology of Advanced Materials, vol. 16, no. 3, pp. 1–21, 2015.

[44] G. Singh, S. Kumar ve S. W. Kang, “Structures: Liquid Crystals,” Encyclopedia of Condensed Matter Physics, pp. 111–120, 2005.

[45] N. Kasch, I. Dierking ve M. Turner, “Stabilization of the liquid crystalline blue phase by the addition of short-chain polystyrene,” Soft Matter, vol. 9, no. 19, pp. 4789–4793, 2013.

[46] R. Achten, “Banana-shaped Liquid Crystals,” Doctoral Thesis, Wageningen University, Gelderland, 2006.

[47] G. Pelzl, S. Diele ve W. Weissflog, “Banana-Shaped Compounds—A New Field of Liquid Crystals,” Advanced Materials, vol. 11, no. 9, pp. 707–724, 1999.

[48] A. Ramamoorthy, A. Jákli, C. Bailey ve J. Harden, “Physical Properties of Banana Liquid Crystals,” in Thermotropic Liquid Crystals Recent Advances, Dordrecht, Kent: Springer Netherlands, 2007, pp. 59–84.

[49] R. S. Hegde, J. Kumar, V. Prasad, and M. Monika, “The first examples of V-shaped compounds exhibiting a B 5 mesophase and a direct transition from the isotropic to a polar biaxial smectic A mesophase,” Journal of Molecular Liquids, vol. 249, pp. 97–105, 2018.

[50] L. Kovalenko, M. W. Schröder, R. A. Reddy, S. Diele, G. Pelzl ve W. Weissflog, “Unusual mesomorphic behaviour of new bent-core mesogens derived from 4-cyanoresorcinol,” Liquid Crystals, vol. 32, no. 7, pp. 857–865, 2005.

[51] L. E. Bergquist, “Chirality in Liquid Crystals – From Bent-Cores To Chromonics,” Doctoral Thesis, Kent State University, Kent, 2007.

[52] G. Pelzl and W. Weissflog, “Mesophase Behaviour at the Borderline between Calamitic and ‘Banana-shaped’ Mesogens,” Thermotropic Liquid Crystals, pp. 1–58, 2007.

[53] M. Alaasar, M. Prehm, K. May, A. Eremin ve C. Tschierske, “4-Cyanoresorcinol-Based Bent-Core Mesogens with Azobenzene Wings: Emergence of Sterically Stabilized Polar Order in Liquid Crystalline Phases,” Advanced Functional Materials, vol. 24, no. 12, pp. 1703–1717, 2013.

[54] T. X. Ting, M. S. Sarjadi ve M. L. Rahman, “Influences of Central Units and Terminal Chains on the Banana-Shaped Liquid Crystals,” Crystals, vol. 10, no. 10, 2020.

[55] R. S. Hegde, B. Sunil, G. Hegde ve V. Prasad, “Influence of alkyl and alkoxy groups on photoresponsive behaviour of bent-core azo mesogens: Synthesis, mesomorphic and photoswitching properties,” Journal of Molecular Liquids, vol. 309, p. 113091, 2020.

[56] L. Li, M. Salamonczyk, A. Jákli ve T. Hegmann, “A Dual Modulated Homochiral Helical Nanofilament Phase with Local Columnar Ordering Formed by Bent Core Liquid Crystals: Effects of Molecular Chirality,” Small, vol. 12, no. 29, pp. 3944–3955, 2016.

[57] S. Tantrawong, P. Styring ve J. W. Goodby, “Discotic mesomorphism in oxovanadium(IV) complexes possessing four alkyl substituents,” Journal of Materials Chemistry, vol. 3, no. 12, pp. 1209–1216, 1993.

[58] R. Vadnais, M. A. Beaudoin, A. Beaudoin, B. Heinrich ve A. Soldera, “Study of the influence of ester orientation on the thermal stability of the smectic C phase: experimental investigation,” Liquid Crystals, vol. 35, no. 3, pp. 357–364, 2008.

[59] K. Muhammad, S. Hameed, J. Tan ve R. Liu, “Facile synthesis and mesomorphic properties of 4-hydroxybutyl 4-(4-alkoxybenzoyloxy) benzoate mesogens,” Liquid Crystals, vol. 38, no. 3, pp. 333–348, 2011.

[60] C. Keith, A. Lehmann, U. Baumeister, M. Prehm ve C. Tschierske, “Nematic phases of bent-core mesogens,” Soft Matter, vol. 6, no. 8, pp. 1704–1721, 2010.

[61] J. J. Cid, C. Ehli, C. Atienza-Castellanos, A. Gouloumis, E. M. Maya, P. Vázquez, T. Torres ve D. M. Guldi, “Synthesis, photophysical and electrochemical characterization of phthalocyanine-based poly(p-phenylenevinylene) oligomers,” Dalton Transactions, no. 20, pp. 3955–3963, 2009.

[62] T. Niori, J. Yamamoto ve H. Yokoyama, “New Mesogenic Compounds Exhibiting a Thermotropic Optically Isotropic Phase,” Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 364, no. 1, pp. 843–850, 2001.

[63] G. Shanker, M. Prehm ve C. Tschierske, “Laterally connected bent-core dimers and bent-core-rod couples with nematic liquid crystalline phases,” J. Mater. Chem., vol. 22, pp. 168–174, 2012.

[64] B. Kosata, G.-M. Tamba, U. Baumeister, K. Pelz, S. Diele, G. Pelzl, G. Galli, S. Samaritani, E. V. Agina, N. I. Boiko, V. P. Shibaev ve W. Weissflog, “Liquid-Crystalline Dimers Composed of Bent-Core Mesogenic Units,” Chemistry of Materials, vol. 18, no. 3, pp. 691–701, 2006.

[65] A. Özkonstanyan, “4-Siyanoresorsinol Esaslı Muz Şekilli Sıvı Kristallerde Yapısal Segmentlerin Mesomorfizmdeki Rolünün İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2018.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

İletişim Bilgisi: mmervegundogduu@gmail.com

Kongre Bildirileri

1. M. Gündoğdu, B. Bilgin-Eran, "Bifenil Çubuksu Ünite İçeren Yeni Muz Şekilli Sıvı Kristal Sentezi ve Mesomorfik İncelemeleri," 32. Ulusal Kimya Kongresi, 17-19 Eylül, 2020, ss. 247: P-074. [Online] Erişim linki: https://www.kimya2020.com/webinar/