

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ SIVI KRİSTAL SİSTEMLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve MESOMORFİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Kimyager Hale OCAK

**FBE Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 15 Ocak 2010
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa BULUT (MÜ)
: Doç. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL (İTÜ)
: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN (YTÜ)
: Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖNSÖZ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xvii
1 GİRİŞ	1
2 SIVI KRİSTALLER	3
2.1 Genel Bilgi	3
2.2 Sıvı Kristal Fazları	4
2.2.1 Liyotropik Sıvı Kristaller	5
2.2.2 Termotropik Sıvı Kristaller ve Fazları	6
2.2.2.1 Kalamitik (Çubuksu) Mesogenler ve Fazları	6
2.2.2.2 Diskotik Mesogenler ve Fazları	8
2.3 Ferroelektriklik ve Sıvı Kristallerde Kiralite	10
3 BANANA-SHAPED (MUZ ŞEKLİ) SIVI KRİSTALLER	14
3.1 Genel Bilgi	14
3.2 "Banana-shaped" Moleküllerde (Anti)ferroelektriklik ve "Switching"	17
3.3 "Banana-shaped" Moleküllerin Fazları	20
3.4 "Banana-shaped" Moleküllerde Kimyasal Yapı-Mesogenite İlişkisi	23
3.4.1 Merkezi Ünite	25
3.4.2 Bağlayıcı Gruplar	28
3.4.3 Yandan Gelen Sübstitüentler	29
3.4.4 Terminal Zincirler	30
4 MATERYAL	32
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	34
5 DENEYSEL ÇALIŞMA	37
5.1 Sentez ve Karakterizasyon	37
5.1.1 Lineer Çekirdek Ünitelerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	37
5.1.1.1 Olefinik Uçlu Lineer Çekirdek Ünitelerinin Sentezi	37
5.1.1.1.1 Etil-4-(alkeniloksi)benzoat Bileşiklerinin (1a,b) Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	38

5.1.1.1.2	4-(Alkeniloksi)benzoik asid Bileşiklerinin (2a,b) Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	41
5.1.1.1.3	4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiklerinin (3a,b) Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	44
5.1.1.1.4	4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid Bileşiklerinin (4a,b) Sentezi ve Spektroskopik Analizleri.....	47
5.1.1.2	Dallanmış Zincirli Lineer Çekirdek Ünitelerinin Sentezi.....	53
5.1.1.2.1	Alkiltosilat Bileşiklerinin (5a-d) Sentezi.....	54
5.1.1.2.2	Etil-4-(alkoksi)benzoat Bileşiklerinin (6a-d) Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	59
5.1.1.2.3	4-(Alkoksi)benzoik asid Bileşiklerinin (7a-d) Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	64
5.1.1.2.4	4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit (8a-d) Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	69
5.1.1.2.5	4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoik asid Bileşiklerinin (9a-d) Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	74
5.1.2	Merkezi Çekirdek Ünitesinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	84
5.1.2.1	1-Bromo-4-benziloksi-benzen Bileşiğinin (10) Sentezi ve Spektroskopik Analizi	85
5.1.2.2	4-Benziloksibenzen boronik asid Bileşiğinin (11) Sentezi ve Spektroskopik Analizi	87
5.1.2.3	3-Bromofenilasetat Bileşiğinin (12) Sentezi ve Spektroskopik Analizi.....	89
5.1.2.4	4'-Benziloksibifenil-3-ol Bileşiğinin (13) Sentezi ve Spektroskopik Analizi	91
5.1.3	Yeni "Banana-shaped" Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	93
5.1.3.1	4'-Benziloksi-3-[4-(S)-2-Metilbutoksi]benzoiloksi]bifenil Bileşiğinin (14) Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	96
5.1.3.2	4'-Benziloksi-3-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil Bileşiklerinin (15a-d) Sentezi ve Spektroskopik Analizleri.....	99
5.1.3.3	3'-[4-(S)-(2-Metilbutoksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol Bileşiğinin (16) Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	112
5.1.3.4	3'-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol Bileşiklerinin (17a-d) Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	115
5.1.3.5	Terminal Pozisyonun Birinde Alkenik Zincirin Yer Aldığı Merkezi Bifenil Üniteli Asimetrik "Banana-shaped" Bileşiklerin (18-28) Sentezi ve Spektroskopik Analizleri.....	128
5.1.3.6	Her İki Terminal Pozisyonunda Dallanmış Ünitelerin Yer Aldığı ve Bunların Farklı Kombinasyonlarına Sahip Merkezi Bifenil Üniteli "Banana-shaped" Bileşiklerin (29-37) Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	163
5.1.3.7	Siloksan Ünitesi İçeren Merkezi Bifenil Üniteli Asimetrik "Banana-shaped" Bileşiklerin (38-48) Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	192
5.2	Mesomorfik Özellikler	226
5.2.1	Lineer Çekirdek Ünitelerinin Mesomorfik Özellikleri	226
5.2.1.1	Olefinik Uçlu Lineer Çekirdek Ünitelerinin (4a,b) Mesomorfik Özellikleri.....	226
5.2.1.2	Dallanmış Zincirli Lineer Çekirdek Ünitelerinin (9a-d) Mesomorfik Özellikleri.....	228
5.2.2	Yeni "Banana-shaped" Bileşiklerin Mesomorfik Özellikleri.....	231
5.2.2.1	Terminal Pozisyonun Birinde Alkenik Zincirin Yer Aldığı Merkezi Bifenil Üniteli Asimetrik "Banana-shaped" Bileşiklerin (18-28) Mesomorfik Özellikleri	231

5.2.2.2	Her İki Terminal Pozisyonda Dallanmış Ünitelerin Yer Aldığı ve Bunların Farklı Kombinasyonlarına Sahip Merkezi Bifenil Üniteli "Banana-shaped" Bileşiklerin (29-37) Mesomorfik Özellikleri.....	242
5.2.2.3	Siloksan Ünitesi İçeren Merkezi Bifenil Üniteli Asimetrik "Banana-shaped" Bileşiklerin (38-48) Mesomorfik Özellikleri.....	251
6	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	264
6.1	Sentez ve Karakterizasyon.....	264
6.2	Mesomorfik Özellikler	275
6.2.1	Yeni "Banana-shaped" Bileşiklerin Polarizasyon Mikroskobu ve DSC İncelemeleri	275
6.2.2	Yeni "Banana-shaped" Bileşiklerin X-Ray Kırınımı.....	284
6.2.3	Elektrooptik İncelemeler (EO)	288
6.2.3.1	EO Hakkında Genel Bilgi.....	288
6.2.3.2	Yeni "Banana-shaped" Bileşiklerin EO İncelemeleri.....	292
	KAYNAKLAR.....	296
	ÖZGEÇMİŞ.....	301

SİMGE LİSTESİ

Col	Kolumnar faz
Col _h	Kolumnar hekzagonal faz
Col _r	Kolumnar rectangular faz
d	Dublet
<i>d</i>	Mesofaz tabakaları arasındaki uzaklık
α	Eğim açısı
δ	Kimyasal kayma değeri
E	Elektrik alan
Iso	İsotropik yapı
<i>J</i>	Jiromanyetik sayı
m	Multiplet
M	Bilinmeyen faz
N* (Ch)	Kiral nematik (kolesterik) faz
N	Nematik faz
N _{Col}	Nematik kolumnar faz
N _D	Nematik diskotik faz
Ps	Spontaneous polarizasyon
q	Kuartet
s	Singlet
Sm	Smektik faz
SmA	Smektik A fazı
SmC*	Kiral smektik C fazı
SmC	Smektik C fazı
SmCP	Polar Smektik C fazı
SmC _A	SmC fazında anticlinic düzenlenme
SmC _S	SmC fazında synclinic düzenlenme
SmC _S P _A	Antiferroelektrik polar smektik C fazında synclinic düzenlenme
SmC _S P _F	Ferroelektrik polar smektik C fazında synclinic düzenlenme
SmC _A P _A	Antiferroelektrik polar smektik C fazında anticlinic düzenlenme
SmC _A P _F	Ferroelektrik polar smektik C fazında anticlinic düzenlenme
SmX	Smektik bilinmeyen faz
t	Triplet
V _{pp}	Pikten pike uygulanan voltaj

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternative Current
AF	Antiferroelektrik
Ar	Aromatik
CDCl ₃	Dötero Kloroform
¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
DC	Direct Current
DCC	Disiklokarbodiimid
DMAP	N,N-Dimetilaminopiridin
DME	1,2-Dimetoksietan
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
EA	Elemental Analiz
EtOH	Etanol
FE	Ferroelektrik
FLCs	Ferroelectric Liquid Crystals
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
ITO	İndiyum Kalay Oksit
LCDs	Liquid Crystal Displays
MS	Kütle Spektrumu
p-TosCl	p-Toluen sülfonil Klorür
²⁹ Si-NMR	Silisyum 29 Nükleer Magnetik Rezonans
<i>t</i> -BuOH	Tersiyer Butanol
TLC	Thin Layer Chromatography

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Hareketlilik ve düzenin fonksiyonu olarak faz davranışı.....	3
Şekil 2.2 4-pentil-4'-siyanobifenil (5CB) bileşiğinin molekül yapısı ve faz geçiş sıcaklıkları.....	4
Şekil 2.3 Amfifilik bileşiklerin kimyasal yapısı ve misel modeli.....	5
Şekil 2.4 Kalamitik sıvı kristaller için yapısal model ($l \gg b$); b) diskotik sıvı kristaller için yapısal model ($d \gg t$).....	6
Şekil 2.5 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı.....	7
Şekil 2.6 Nematik fazın şematik diagramı.....	7
Şekil 2.7 a) SmA ve b) SmC mesofazında düzenlenme.....	8
Şekil 2.8 Keşfedilen diskotik sıvı kristallerin ilk serisinin moleküler yapısı: benzen-hekza-n-alkanoat türevleri.....	9
Şekil 2.9 Nematik diskotik (N_D) fazda moleküllerin düzeni.....	9
Şekil 2.10 a) Kolumnar fazların (Col) genel yapısı; b) kolumnar hekzagonal (Col_h) fazda moleküllerin düzeni.....	10
Şekil 2.11 a) <i>Kolesteril benzoat</i> 'ın yapısı; b) Kiral nematik (N^*) fazda düzenlenme.....	10
Şekil 2.12 Kiral nematik (N^*) fazdaki heliksel düzenlenme.....	11
Şekil 2.13 Kiral smektik C (SmC^*) fazında heliksel düzenlenme.....	11
Şekil 2.14 SmC^* fazında ferroelektrik düzenlenme.....	12
Şekil 2.15 SmC^* fazında ferroelektrik "switching" davranışı.....	13
Şekil 3.1 "Bent-core" yapıdaki 1,3-fenilen-bis[4-(4-alkoksifeniliminometil)benzoat] bileşikleri.....	14
Şekil 3.2 Banana-shaped molekül şekli.....	15
Şekil 3.3 İlk kez Niori tarafından "switching" davranışı incelenen "banana-shaped" bileşik serisi.....	15
Şekil 3.4 "Bent-core" moleküllerde moleküler kiralitenin gösterilmesi.....	16
Şekil 3.5 Kalamitik ve "bent-core" moleküllerin düzenlenmelerinin karşılaştırılması.....	17
Şekil 3.6 Elektrik alan etkisi altında "bistable switching".....	18
Şekil 3.7 "Bent-core" moleküllerde tabaka organizasyonunun iki tipi: a) ferroelektrik, b) antiferroelektrik.....	19
Şekil 3.8 AF "switching" davranışını gösteren akım cevabı eğrisi.....	19
Şekil 3.9 Polar "switching" davranışın iki tipi; a) koni etrafında, b) uzun moleküler eksen etrafında.....	20
Şekil 3.10 B_1 mesofazına ait X-ray modeli ve moleküler düzenlenme.....	21
Şekil 3.11 $SmCP$ (polar smektik C) mesofazı için altı izomerin şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.12 B_6 mesofazına ait X-ray modeli ve moleküler düzenlenme.....	23
Şekil 3.13 Banana-shaped (muz şekilli) moleküllerin genel gösterimi.....	24
Şekil 3.14 Terminal zincir uzunluğu ve mesofaz arasındaki ilişki.....	25
Şekil 3.15 "Banana-shaped" bileşiklerde merkezi ünite olarak kullanılan aromatik halka sistemleri.....	26
Şekil 3.16 "Bent-core" moleküllerde kullanılan merkezi üniteye ait yapılar.....	27
Şekil 3.17 Salisilidenimin türevi "banana-shaped" bileşik.....	29
Şekil 3.18 Olefinik uçlu ve siloksan üniteli "banana-shaped" bileşikler.....	31
Şekil 3.19 Siloksan türevli "banana-shaped" bileşiklerde segrage yapı.....	31
Şekil 5.1 Olefinik uçlu lineer çekirdek ünitelerinin sentez şeması.....	37
Şekil 5.2 Bileşik 1a'nın 1H -NMR spektrumu.....	40
Şekil 5.3 Bileşik 1b'nin 1H -NMR spektrumu.....	40
Şekil 5.4 Bileşik 2a'nın 1H -NMR spektrumu.....	43
Şekil 5.5 Bileşik 2b'nin 1H -NMR spektrumu.....	43
Şekil 5.6 Bileşik 3a'nın 1H -NMR spektrumu.....	46

Şekil 5.7 Bileşik 3b'nin ^1H -NMR spektrumu.....	46
Şekil 5.8 Bileşik 4a'nın ^1H -NMR spektrumu.....	49
Şekil 5.9 Bileşik 4a'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	50
Şekil 5.10 Bileşik 4a'nın MS spektrumu.....	50
Şekil 5.11 Bileşik 4b'nin ^1H -NMR spektrumu.....	51
Şekil 5.12 Bileşik 4b'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	52
Şekil 5.13 Bileşik 4b'nin MS spektrumu.....	52
Şekil 5.14 Dallanmış zincirli lineer çekirdek ünitelerinin sentez şeması.....	53
Şekil 5.15 Bileşik 5a'nın ^1H -NMR spektrumu.....	57
Şekil 5.16 Bileşik 5b'nin ^1H -NMR spektrumu.....	57
Şekil 5.17 Bileşik 5c'nin ^1H -NMR spektrumu.....	58
Şekil 5.18 Bileşik 5d'nin ^1H -NMR spektrumu.....	58
Şekil 5.19 Bileşik 6a'nın ^1H -NMR spektrumu.....	62
Şekil 5.20 Bileşik 6b'nin ^1H -NMR spektrumu.....	62
Şekil 5.21 Bileşik 6c'nin ^1H -NMR spektrumu.....	63
Şekil 5.22 Bileşik 6d'nin ^1H -NMR spektrumu.....	63
Şekil 5.23 Bileşik 7a'nın ^1H -NMR spektrumu.....	67
Şekil 5.24 Bileşik 7b'nin ^1H -NMR spektrumu.....	67
Şekil 5.25 Bileşik 7c'nin ^1H -NMR spektrumu.....	68
Şekil 5.26 Bileşik 7d'nin ^1H -NMR spektrumu.....	68
Şekil 5.27 Bileşik 8a'nın ^1H -NMR spektrumu.....	72
Şekil 5.28 Bileşik 8b'nin ^1H -NMR spektrumu.....	72
Şekil 5.29 Bileşik 8c'nin ^1H -NMR spektrumu.....	73
Şekil 5.30 Bileşik 8d'nin ^1H -NMR spektrumu.....	73
Şekil 5.31 Bileşik 9a'nın ^1H -NMR spektrumu.....	77
Şekil 5.32 Bileşik 9a'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	78
Şekil 5.33 Bileşik 9a'nın MS spektrumu.....	78
Şekil 5.34 Bileşik 9b'nin ^1H -NMR spektrumu.....	79
Şekil 5.35 Bileşik 9b'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	80
Şekil 5.36 Bileşik 9b'nin MS spektrumu.....	80
Şekil 5.37 Bileşik 9c'nin ^1H -NMR spektrumu.....	81
Şekil 5.38 Bileşik 9c'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	82
Şekil 5.39 Bileşik 9c'nin MS spektrumu.....	82
Şekil 5.40 Bileşik 9d'nin ^1H -NMR spektrumu.....	83
Şekil 5.41 Bileşik 9d'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	83
Şekil 5.42 Merkezi çekirdek ünitesinin sentez şeması.....	84
Şekil 5.43 Bileşik 10'un ^1H -NMR spektrumu.....	86
Şekil 5.44 Bileşik 11'in ^1H -NMR spektrumu.....	88
Şekil 5.45 Bileşik 12'nin ^1H -NMR spektrumu.....	90
Şekil 5.46 Bileşik 13'ün ^1H -NMR spektrumu.....	92
Şekil 5.47 Yeni "banana-shaped" bileşiklerin sentez şeması.....	94
Şekil 5.48 Siloksan türevlerinin (38-48) sentezi.....	95
Şekil 5.49 Bileşik 14'ün ^1H -NMR spektrumu.....	97
Şekil 5.50 Bileşik 14'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	98
Şekil 5.51 Bileşik 14'ün MS spektrumu.....	98
Şekil 5.52 Bileşik 15a'nın ^1H -NMR spektrumu.....	101
Şekil 5.53 Bileşik 15a'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	102
Şekil 5.54 Bileşik 15a'nın MS spektrumu.....	102
Şekil 5.55 Bileşik 15b'nin ^1H -NMR spektrumu.....	104
Şekil 5.56 Bileşik 15b'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	105
Şekil 5.57 Bileşik 15b'nin MS spektrumu.....	105

Şekil 5.58 Bileşik 15c'nin ^1H -NMR spektrumu.....	107
Şekil 5.59 Bileşik 15c'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	108
Şekil 5.60 Bileşik 15b'nin MS spektrumu.....	108
Şekil 5.61 Bileşik 15d'nin ^1H -NMR spektrumu.....	110
Şekil 5.62 Bileşik 15d'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	111
Şekil 5.63 Bileşik 15d'nin MS spektrumu.....	111
Şekil 5.64 Bileşik 16'nın ^1H -NMR spektrumu.....	113
Şekil 5.65 Bileşik 16'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	114
Şekil 5.66 Bileşik 16'nın MS spektrumu.....	114
Şekil 5.67 Bileşik 17a'nın ^1H -NMR spektrumu.....	117
Şekil 5.68 Bileşik 17a'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	118
Şekil 5.69 Bileşik 17b'nin ^1H -NMR spektrumu.....	120
Şekil 5.70 Bileşik 17b'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	121
Şekil 5.71 Bileşik 17b'nin MS spektrumu.....	121
Şekil 5.72 Bileşik 17c'nin ^1H -NMR spektrumu.....	123
Şekil 5.73 Bileşik 17c'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	124
Şekil 5.74 Bileşik 17c'nin MS spektrumu.....	124
Şekil 5.75 Bileşik 17d'nin ^1H -NMR spektrumu.....	126
Şekil 5.76 Bileşik 17d'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	127
Şekil 5.77 Bileşik 18'in ^1H -NMR spektrumu.....	131
Şekil 5.78 Bileşik 18'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	132
Şekil 5.79 Bileşik 18'in MS spektrumu.....	132
Şekil 5.80 Bileşik 19'un ^1H -NMR spektrumu.....	134
Şekil 5.81 Bileşik 19'un ^{13}C -NMR spektrumu.....	135
Şekil 5.82 Bileşik 19'un MS spektrumu.....	135
Şekil 5.83 Bileşik 20'nin ^1H -NMR spektrumu.....	137
Şekil 5.84 Bileşik 20'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	138
Şekil 5.85 Bileşik 20'nin MS spektrumu.....	138
Şekil 5.86 Bileşik 21'in ^1H -NMR spektrumu.....	140
Şekil 5.87 Bileşik 21'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	141
Şekil 5.88 Bileşik 21'in MS spektrumu.....	141
Şekil 5.89 Bileşik 22'nin ^1H -NMR spektrumu.....	143
Şekil 5.90 Bileşik 22'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	144
Şekil 5.91 Bileşik 22'nin MS spektrumu.....	144
Şekil 5.92 Bileşik 23'ün ^1H -NMR spektrumu.....	146
Şekil 5.93 Bileşik 23'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	147
Şekil 5.94 Bileşik 23'ün MS spektrumu.....	147
Şekil 5.95 Bileşik 24'ün ^1H -NMR spektrumu.....	149
Şekil 5.96 Bileşik 24'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	150
Şekil 5.97 Bileşik 24'ün MS spektrumu.....	150
Şekil 5.98 Bileşik 25'in ^1H -NMR spektrumu.....	152
Şekil 5.99 Bileşik 25'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	153
Şekil 5.100 Bileşik 25'in MS spektrumu.....	153
Şekil 5.101 Bileşik 26'nın ^1H -NMR spektrumu.....	155
Şekil 5.102 Bileşik 26'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	156
Şekil 5.103 Bileşik 26'nın MS spektrumu.....	156
Şekil 5.104 Bileşik 27'nin ^1H -NMR spektrumu.....	158
Şekil 5.105 Bileşik 27'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	159
Şekil 5.106 Bileşik 27'nin MS spektrumu.....	159
Şekil 5.107 Bileşik 28'in ^1H -NMR spektrumu.....	161
Şekil 5.108 Bileşik 28'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	162

Şekil 5.109 Bileşik 28'in MS spektrumu.....	162
Şekil 5.110 Bileşik 29'un ¹ H-NMR spektrumu.....	166
Şekil 5.111 Bileşik 29'un ¹³ C-NMR spektrumu.....	167
Şekil 5.112 Bileşik 29'un MS spektrumu.....	167
Şekil 5.113 Bileşik 30'un ¹ H-NMR spektrumu.....	169
Şekil 5.114 Bileşik 30'un ¹³ C-NMR spektrumu.....	170
Şekil 5.115 Bileşik 30'un MS spektrumu.....	170
Şekil 5.116 Bileşik 31'in ¹ H-NMR spektrumu.....	172
Şekil 5.117 Bileşik 31'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	173
Şekil 5.118 Bileşik 31'in MS spektrumu.....	173
Şekil 5.119 Bileşik 32'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	175
Şekil 5.120 Bileşik 32'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	176
Şekil 5.121 Bileşik 32'nin MS spektrumu.....	176
Şekil 5.122 Bileşik 33'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	178
Şekil 5.123 Bileşik 33'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	179
Şekil 5.124 Bileşik 33'ün MS spektrumu.....	179
Şekil 5.125 Bileşik 34'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	181
Şekil 5.126 Bileşik 34'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	182
Şekil 5.127 Bileşik 34'ün MS spektrumu.....	182
Şekil 5.128 Bileşik 35'in ¹ H-NMR spektrumu.....	184
Şekil 5.129 Bileşik 35'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	185
Şekil 5.130 Bileşik 35'in MS spektrumu.....	185
Şekil 5.131 Bileşik 36'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	187
Şekil 5.132 Bileşik 36'nın ¹³ C-NMR spektrumu.....	188
Şekil 5.133 Bileşik 36'nın MS spektrumu.....	188
Şekil 5.134 Bileşik 37'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	190
Şekil 5.135 Bileşik 37'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	191
Şekil 5.136 Bileşik 37'nin MS spektrumu.....	191
Şekil 5.137 Bileşik 38'in ¹ H-NMR spektrumu.....	194
Şekil 5.138 Bileşik 38'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	195
Şekil 5.139 Bileşik 38'in ²⁹ Si-NMR spektrumu.....	195
Şekil 5.140 Bileşik 39'un ¹ H-NMR spektrumu.....	197
Şekil 5.141 Bileşik 39'un ¹³ C-NMR spektrumu.....	198
Şekil 5.142 Bileşik 39'un ²⁹ Si-NMR spektrumu.....	198
Şekil 5.143 Bileşik 40'in ¹ H-NMR spektrumu.....	200
Şekil 5.144 Bileşik 40'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	201
Şekil 5.145 Bileşik 40'in ²⁹ Si-NMR spektrumu.....	201
Şekil 5.146 Bileşik 41'in ¹ H-NMR spektrumu.....	203
Şekil 5.147 Bileşik 41'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	204
Şekil 5.148 Bileşik 41'in ²⁹ Si-NMR spektrumu.....	204
Şekil 5.149 Bileşik 42'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	206
Şekil 5.150 Bileşik 42'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	207
Şekil 5.151 Bileşik 42'nin ²⁹ Si-NMR spektrumu.....	207
Şekil 5.152 Bileşik 43'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	209
Şekil 5.153 Bileşik 43'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	210
Şekil 5.154 Bileşik 43'ün ²⁹ Si-NMR spektrumu.....	210
Şekil 5.155 Bileşik 44'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	212
Şekil 5.156 Bileşik 44'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	213
Şekil 5.157 Bileşik 44'ün ²⁹ Si-NMR spektrumu.....	213
Şekil 5.158 Bileşik 45'in ¹ H-NMR spektrumu.....	215
Şekil 5.159 Bileşik 45'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	216

Şekil 5.160 Bileşik 45'in ^{29}Si -NMR spektrumu.....	216
Şekil 5.161 Bileşik 46'nin ^1H -NMR spektrumu.....	218
Şekil 5.162 Bileşik 46'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	219
Şekil 5.163 Bileşik 46'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	219
Şekil 5.164 Bileşik 47'nin ^1H -NMR spektrumu.....	221
Şekil 5.165 Bileşik 47'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	222
Şekil 5.166 Bileşik 47'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	222
Şekil 5.167 Bileşik 48'in ^1H -NMR spektrumu.....	224
Şekil 5.168 Bileşik 48'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	225
Şekil 5.169 Bileşik 48'in ^{29}Si -NMR spektrumu.....	225
Şekil 5.170 Bileşik 4a'nın ısıtma DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.....	227
Şekil 5.171 Bileşik 4b'nin ısıtma DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.....	227
Şekil 5.172 Bileşik 9a'nın ısıtma DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.....	229
Şekil 5.173 Bileşik 9b'nin ısıtma DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.....	229
Şekil 5.174 Bileşik 9c'nin ısıtma DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.....	230
Şekil 5.175 Bileşik 9d'nin ısıtma DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.....	230
Şekil 5.176 Bileşik 18'in ısıtma DSC termogramı.....	232
Şekil 5.177 Bileşik 18'in soğutma DSC termogramı ve monotropik B ₂ mesofaz tekstürü....	233
Şekil 5.178 Bileşik 19'un ısıtma DSC termogramı ve kristal görüntüsü.....	233
Şekil 5.179 Bileşik 20'nin ısıtma DSC termogramı.....	234
Şekil 5.180 Bileşik 20'nin soğutma DSC termogramı ve monotropik B ₁ mesofaz tekstürü..	234
Şekil 5.181 Bileşik 21'in ısıtma DSC termogramı.....	235
Şekil 5.182 Bileşik 22'nin ısıtma DSC termogramı.....	236
Şekil 5.183 Bileşik 22'nin soğutma DSC termogramı ve monotropik B ₁ mesofaz tekstürü..	237
Şekil 5.184 Bileşik 23'ün ısıtma DSC termogramı ve enansiyotropik B ₁ mesofaz tekstürü..	237
Şekil 5.185 Bileşik 24'ün ısıtma DSC termogramı.....	238
Şekil 5.186 Bileşik 24'ün soğutma DSC termogramı ve monotropik B ₁ mesofaz tekstürü....	238
Şekil 5.187 Bileşik 25'in ısıtma DSC termogramı.....	239
Şekil 5.188 Bileşik 25'in soğutma DSC termogramı ve monotropik B ₁ mesofaz tekstürü....	239
Şekil 5.189 Bileşik 26'nın ısıtma DSC termogramı ve enansiyotropik B ₁ mesofaz tekstürü..	240
Şekil 5.190 Bileşik 27'nin ısıtma DSC termogramı ve enansiyotropik B ₁ mesofaz tekstürü..	240
Şekil 5.191 Bileşik 28'in ısıtma DSC termogramı ve enansiyotropik B ₁ mesofaz tekstürü....	241
Şekil 5.192 Bileşik 28'in soğutma DSC termogramı.....	241
Şekil 5.193 Bileşik 29'un ısıtma DSC termogramı.....	244
Şekil 5.194 Bileşik 29'un soğutma DSC termogramı ve monotropik B ₆ mesofaz tekstürü....	244
Şekil 5.195 Bileşik 30'un ısıtma DSC termogramı.....	245
Şekil 5.196 Bileşik 30'un soğutma DSC termogramı ve monotropik B ₁ mesofaz tekstürü....	245
Şekil 5.197 Bileşik 31'in ısıtma DSC termogramı ve enansiyotropik B ₁ mesofaz tekstürü....	246
Şekil 5.198 Bileşik 32'nin ısıtma DSC termogramı.....	246
Şekil 5.199 Bileşik 32'nin soğutma DSC termogramı ve monotropik B ₁ mesofaz tekstürü..	247
Şekil 5.200 Bileşik 33'ün ısıtma DSC termogramı ve kristal görüntüsü.....	247
Şekil 5.201 Bileşik 34'ün ısıtma DSC termogramı.....	248
Şekil 5.202 Bileşik 34'ün soğutma DSC termogramı ve monotropik B ₁ mesofaz tekstürü....	248
Şekil 5.203 Bileşik 35'in ısıtma DSC termogramı ve enansiyotropik B ₁ mesofaz tekstürü....	249
Şekil 5.204 Bileşik 36'nın ısıtma DSC termogramı.....	249
Şekil 5.205 Bileşik 36'nın soğutma DSC termogramı ve monotropik B ₁ mesofaz tekstürü..	250
Şekil 5.206 Bileşik 37'nin ısıtma DSC termogramı ve enansiyotropik B ₁ mesofaz tekstürü..	250
Şekil 5.207 Bileşik 38'in ısıtma DSC termogramı.....	253
Şekil 5.208 Bileşik 38'in soğutma DSC termogramı.....	253
Şekil 5.209 Bileşik 39'un ısıtma DSC termogramı.....	254

Şekil 5.210 Bileşik 39'un soğutma DSC termogramı ve dark conglomerate mesofaz tekstürü.....	254
Şekil 5.211 Bileşik 40'ın ısıtma DSC termogramı.....	255
Şekil 5.212 Bileşik 40'ın soğutma DSC termogramı ve dark conglomerate mesofaz tekstürü.....	255
Şekil 5.213 Bileşik 41'in ısıtma DSC termogramı.....	256
Şekil 5.214 Bileşik 41'in soğutma DSC termogramı ve dark conglomerate mesofaz tekstürü.....	256
Şekil 5.215 Bileşik 42'nin ısıtma DSC termogramı.....	257
Şekil 5.216 Bileşik 42'nin soğutma DSC termogramı.....	257
Şekil 5.217 Bileşik 43'ün ısıtma DSC termogramı.....	258
Şekil 5.218 Bileşik 43'ün soğutma DSC termogramı ve SmCP mesofaz tekstürü.....	258
Şekil 5.219 Bileşik 44'ün ısıtma DSC termogramı.....	259
Şekil 5.220 Bileşik 44'ün soğutma DSC termogramı ve dark conglomerate mesofaz tekstürü.....	259
Şekil 5.221 Bileşik 45'in ısıtma DSC termogramı.....	260
Şekil 5.222 Bileşik 45'in soğutma DSC termogramı ve dark conglomerate mesofaz tekstürü.....	260
Şekil 5.223 Bileşik 46'nın ısıtma DSC termogramı.....	261
Şekil 5.224 Bileşik 46'nın soğutma DSC termogramı ve dark conglomerate mesofaz tekstürü.....	261
Şekil 5.225 Bileşik 47'nin ısıtma DSC termogramı.....	262
Şekil 5.226 Bileşik 47'nin soğutma DSC termogramı ve dark conglomerate mesofaz tekstürü.....	262
Şekil 5.227 Bileşik 48'in ısıtma DSC termogramı.....	263
Şekil 5.228 Bileşik 48'in soğutma DSC termogramı ve SmCP mesofaz tekstürü.....	263
Şekil 6.1 Olefinik uçlu lineer çekirdek ünitelerinin sentez şeması.....	265
Şekil 6.2 Dallanmış zincirli lineer çekirdek ünitelerinin sentez şeması.....	266
Şekil 6.3 Merkezi çekirdek ünitesinin sentez şeması.....	267
Şekil 6.4 Yeni "banana-shaped" bileşikler için örnek sentez şeması.....	268
Şekil 6.5 Siloksan türevlerinin (38-48) sentezi.....	269
Şekil 6.6 Bileşik 18-21'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diagramı.....	275
Şekil 6.7 Terminal pozisyonun birinde alkenik zincirin yer aldığı merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşik 22-28'in genel gösterimi.....	276
Şekil 6.8 Bileşik 22-28'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diagramı.....	277
Şekil 6.9 Her iki terminal pozisyonunda dallanmış ünitelerin yer aldığı ve bunların farklı kombinasyonlarına sahip merkezi bifenil üniteli "banana-shaped" bileşik 29-37'nin genel gösterimi	279
Şekil 6.10 Bileşik 29-37'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diagramı.....	279
Şekil 6.11 Terminal pozisyonunda hacimli siloksan ünitesi içeren "bent-core" mesogenler için üçlü tabaka düzeni.....	281
Şekil 6.12 Siloksan ünitesi içeren merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşik 38-48'in genel gösterimi.....	281
Şekil 6.13 Bileşik 38-48'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diagramı.....	282
Şekil 6.14 Bileşik 46 ve 48'in kontakt bölgesi ve "dark conglomerate" mesofazına ait tekstürü.....	283
Şekil 6.15 "Bent-core" moleküllerin polar smektik sıvı kristal fazlarının organizasyonu.....	283
Şekil 6.16 Bileşik 23'ün X-ray modelleri, kırınım diyagramları ve ölçüme ilişkin veriler....	284
Şekil 6.17 Bileşik 26'nın X-ray modelleri, kırınım diyagramları ve ölçüme ilişkin veriler....	285

Şekil 6.18 Bileşik 29'un X-ray modeli.....	286
Şekil 6.19 Bileşik Bileşik 36'nın X-ray modelleri.....	286
Şekil 6.20 Bileşik 36'nın X-ray kırınım diyagramı ve ölçüme ilişkin veriler.....	287
Şekil 6.21 Bileşik 46'nın X-ray modelleri.....	287
Şekil 6.22 Bileşik 46'nın X-ray kırınım diyagramları ve ölçüme ilişkin veriler.....	288
Şekil 6.23 Elektrooptik incelemede kullanılan cihazlar ve düzenek.....	289
Şekil 6.24 EO inceleme için hazırlanmış 6 µm kalınlığında non-coated cell.....	289
Şekil 6.25 AC alanda EO inceleme.....	290
Şekil 6.26 DC alan incelemesinde halkasal alanların görünümü ve karşılık gelen düzenlenme.....	291
Şekil 6.27 DC alanda EO inceleme.....	291
Şekil 6.28 Bileşik 18'in AC alan elektrooptik incelemesi.....	292
Şekil 6.29 Bileşik 18'in a) 220 Vpp, 92 °C'deki mesofaz tekstürü; b) voltaj kapalı durumda tekstürü c) kristallenme anı.....	292
Şekil 6.30 Bileşik 23'ün 149.8 °C'deki DC alan (Direct current field) incelemesinde mesofaz tekstürleri.....	293
Şekil 6.31 Bileşik 40'ın AC alan elektrooptik incelemesi.....	294
Şekil 6.32 Bileşik 46'nın AC alan elektrooptik incelemesi.....	294
Şekil 6.33 Bileşik 46'nın 120.8 °C'deki DC alan (Direct current field) incelemesinde SmCP mesofazına ait tekstürleri.....	295

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Merkezi ünitenin mesomorfik özellikler üzerindeki etkisi.....	27
Çizelge 3.2 Bağlayıcı grupların mesomorfik özellikler üzerindeki etkisi	28
Çizelge 4.1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları	32
Çizelge 5.1 Lineer çekirdek üniteleri 4a,b'nin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri	226
Çizelge 5.2 Lineer çekirdek üniteleri 9a-d'nin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri	228
Çizelge 5.3 Bileşik 18-21'in faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri	232
Çizelge 5.4 Bileşik 22-28'in faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri.....	236
Çizelge 5.5 Bileşik 29-37'nin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri.....	243
Çizelge 5.6 Bileşik 38-48'in faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri.....	252
Çizelge 6.1 Bileşik 18-21'in CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	270
Çizelge 6.2 Bileşik 22-28'in CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	271
Çizelge 6.3 Bileşik 29-37'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	272
Çizelge 6.4 Bileşik 38-48'in CDCl ₃ 'de alınan ²⁹ Si-NMR spektrumlarında Si atomlarına ait kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	274

ÖNSÖZ

Çalışmam süresince bana hep yol gösteren, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle bu çalışmanın ortaya çıkmasında emeği geçen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Belkız Bilgin Eran'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Martin-Luther Üniversitesi'nde (Halle / Almanya) bulunduğum zaman diliminde, doktora tez çalışmam boyunca bana sağladığı laboratuvar olanakları, sentezlediğim tüm bileşiklerin yapısının ve mesomorfik özelliklerinin belirlenmesiyle ilgili analiz imkanları, paylaştığı bilimsel fikirleri ve yorumları için Sayın Prof. Dr. Carsten Tschierske'ye ve bana yardımlarını esirgemeyen sıvı kristal grubundaki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Lisansüstü çalışmalarımda verdiği yurtiçi yüksek lisans-doktora bursları ve yurtdışı doktora araştırma bursuyla, çalışma azmimin daima yükselmesini sağlayan TÜBİTAK-BİDEB'e (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu-Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı) teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu çalışmaya 107T395 nolu araştırma projesi kapsamındaki desteğinden ötürü TÜBİTAK'a tekrar teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana verdikleri her türlü maddi ve manevi destekten dolayı canım aileme teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

ÖZET

Geniş teknolojik kullanımları ile yoğun ilgi gören sıvı kristaller, maddenin eşsiz bir halidir. Sıvı kristalleri eşsiz yapan alışılmadık özelliği, anisotropi ve hareketliliğin kombinasyonudur. Sıvı kristaller, sıvılar gibi akışkandır fakat belli bir yönde düzenlerini sürdürürler. Katı ve sıvı faz arasında özelliklere sahip yeni fazları kapsayan çeşitli geçişler gösterirler. Mesofaz olarak adlandırılan bu fazlar moleküler yapıya bağlı olarak, sıcaklığın (termotropik sıvı kristal fazlar) ve konsantrasyonun (lyotropik sıvı kristal fazlar) özel şartları altında meydana gelir.

Son zamanlarda, termotropik sıvı kristallerin yeni bir alt alanı olarak muz şekilli (banana-shaped) moleküller gelişmiştir. Bükülmüş çekirdeği ya da V- şekli nedeniyle ‘bananas’ olarak adlandırılan akiral bükülmüş molekül geometrilili bu moleküller, yeni ve ilginç mesofaz zenginliği sağlamaktadır. Bu fazların bazıları, pratik uygulamalardaki kullanım için ilginç imkanlar veren (anti)ferroelektriklik gibi alışılmadık fiziksel özellikler gösterir. Elektro-optiksel çevrilme davranışının keşfinden beri, moleküler yapı ve sergilenen mesofazların doğasını anlamak için, bükülmüş moleküler şekle sahip çok çeşitli bileşikler sentezlenmektedir. Polarite ve kiralitenin eşsiz özelliklerine sahip yeni bileşikler elde etmek için muz şekilli sıvı kristaller alanında sistematik bir araştırma yapılmalıdır.

Bu çalışmanın başlıca amacı, merkezi çekirdek olarak bifenil ünitesi içeren yeni muz şekilli moleküllerin dizaynı, sentezi ve mesofaz karakterizasyonudur. Mesomorfik özellikler ve geçiş sıcaklıkları üzerindeki yapısal çeşitliliğin etkisini araştırmak için muz şekilli moleküllerin farklı kısımları sistematik olarak (terminal zincirlerin uzunluğu ve türü, aromatik halka sayısı vb.) değiştirilmiştir. Bütün bu bileşiklerin yapıları klasik spektroskopik metodlar (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR ve MS) ve elemental analiz (EA) kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu bileşiklerin gösterdiği mesofazlar polarizasyon mikroskopu, diferansiyel tarama kalorimetrisi ve X-ray araştırmaları ile incelenmiştir. Ayrıca uygulamalarda aranan özellikleri için, elektrooptiksel çevrilme davranışları araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristaller, muz şekilli (banana-shaped) moleküller, mesomorfik özellikler, elektro-optiksel çevrilme, (anti)ferroelektriklik.

THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF NEW LIQUID CRYSTAL SYSTEMS AND INVESTIGATION OF THE MESOMORPHIC PROPERTIES

Liquid crystals which have gained considerable importance due to their wide technological applications are an unique state of matter. The unusual feature which makes liquid crystals unique is the combination of anisotropy and mobility. Liquid crystals (LCs) can flow like liquids, but maintain order in a certain direction. They show several transitions that involve new phases whose properties are between those of the solid and liquid phases. These phases, which are called “mesophases”, occur depending on molecular structure under special conditions of temperature (thermotropic LC phases) and concentration (lyotropic LC phases).

Recently, banana-shaped molecules have evolved as a new sub-field of thermotropic liquid crystals. These achiral bent-shaped molecules, which are called “bananas” because of their bent-core or V-shaped, provide a wealth of new and interesting mesophases. Some of these phases show unusual physical properties such as (anti)ferroelectricity for use in practical applications. Since the discovery of electro-optical switching, several compounds having a bent molecular shape have been synthesized to understand the relationship between molecular structure and nature of the mesophases exhibited. In order to get new compounds which unique properties of polarity and chirality, a systematic research has to be done in the field of banana-shaped liquid crystals.

The basic aim of this study is the design, synthesis and mesophase characterization of a number of new banana-shaped molecules containing biphenyl unit as central core. In order to study the influence of structure variations on the mesomorphic properties and the transition temperatures, different parts of the banana-shaped molecules were changed systematically (the type and length of the terminal chains, number of the aromatic rings etc). The structure of all these compounds were characterized using classical spectroscopic methods (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR and MS) and elemental analysis. The mesophases exhibited by these compounds were examined by a combination of polarization microscope, differential scanning calorimetry and X-ray investigations. Also, electro-optical switching behaviours were investigated for desirable properties in practical applications.

Keywords: Liquid crystals, banana-shaped molecules, mesomorphic properties, electro-optical switching, (anti)ferroelectricity.

1. GİRİŞ

Geniş teknolojik kullanım alanlarıyla yoğun ilgi gören sıvı kristal materyallerin dizaynında son yıllardaki araştırmalar; kalamitik ve diskotik mesogenler gibi klasik mesogen tiplerinden oldukça farklı olan, ilginç mesofaz zenginliğine sahip ve (anti)ferroelektriklik gibi alışılmadık fiziksel özellik gösteren muz şekilli (banana-shaped) moleküller üzerine yoğunlaşmıştır. Araştırılmakta olan bükülmüş molekül geometrilili bu bileşiklerin önemli bir özelliği kiral süperyapılar oluşturan akiral molekül oluşlarıdır. Muz şekilli moleküllerde yapı; merkezi ünite, lineer sert çekirdek ve terminal zincirlerden oluşur. Bent çekirdeğin boyutu ve molekülün eğim açısı polar düzenli mesofazların oluşumu için önemlidir. Elektro-optiksel "switching" davranışının keşfinden sonra, moleküler yapı ve ortaya çıkan mesofazlar arasındaki ilişkiyi anlamak için çok sayıda farklı muz şekilli bileşik sentezlenmiştir (Niori vd., 1996; Reddy vd., 2005a; Reddy ve Tschierske, 2006).

Bu çalışmada; kimyasal olarak kararlı ve geniş mesomorfik sıcaklık aralığına sahip olabilecek, merkezi ünite olarak bifenil çekirdeğinin ve ester bağlayıcı ünitelerinin moleküler yapıda yer aldığı ve mesogenlerin farklı kısımlarının sistematik olarak değiştirildiği üç seri yeni "banana-shaped" bileşik dizayn edilmiş ve bu moleküllerdeki terminal zincirlerin uzunluğu ve türünün, lineer sert çekirdek ünitesinde bulunan halka sayısının, hacimli siloksan ünitelerinin varlığının mesomorfizmdeki etkileri incelenerek yapı-mesogenite ilişkisi araştırılmıştır.

Çalışma kapsamında ilk olarak, terminal pozisyonunda olefinik zincir ya da dallanmış alkil zinciri taşıyan farklı lineer sert çekirdek ünitelerinin sentezi (Bileşik **4a,b** ve **9a-d**) gerçekleştirilmiştir. Yeni "banana-shaped" bileşiklerin merkezi ünitesini oluşturacak olan bifenil çekirdeği (Bileşik **13**) dört aşamalı bir reaksiyon dizisiyle Cross-Coupling (Suzuki Coupling) reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Merkezi bifenil çekirdeğine uygun lineer sert çekirdek ünitesinin takılmasıyla, elde edilen yeni "banana-shaped" bileşikler (Bileşik **18-37**), üç aşamalı bir reaksiyon dizisiyle sentezlenmiştir. İlk aşamada 4'-Benziloksibifenil-3-ol (Bileşik **13**) bileşiğinin, uygun dallanmış zincirli lineer çekirdek ünitesi ile esterleşme reaksiyonu sonucunda Bileşik **14** ve **15a-d** sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin katalitik indirgenme koşulları altındaki "deprotection" reaksiyonu sonucunda benzil grubu uzaklaştırılarak, Bileşik **16** ve **17a-d** elde edilmiştir. Sentezin son aşamasında, bu bileşiklerin uygun lineer çekirdek ünitesiyle esterifikasyonu, yeni "banana-shaped" Bileşik **18-37**'nin eldesini sağlamıştır. Dallanmış alkil zinciri ve hacimli Si-ünitesini birarada içeren asimetrik yeni "banana-shaped" bileşik serilerinin (Bileşik **38-48**) sentezi için ise; elde ettiğimiz

terminal alkenik zincirin bulunduğu merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşiklere, hidrosilasyon reaksiyonuyla siloksan üniteleri takılmıştır.

Sentezlenen tüm yeni bileşikler spektroskopik yöntemler (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR, MS) ve EA ile karakterize edilmiştir.

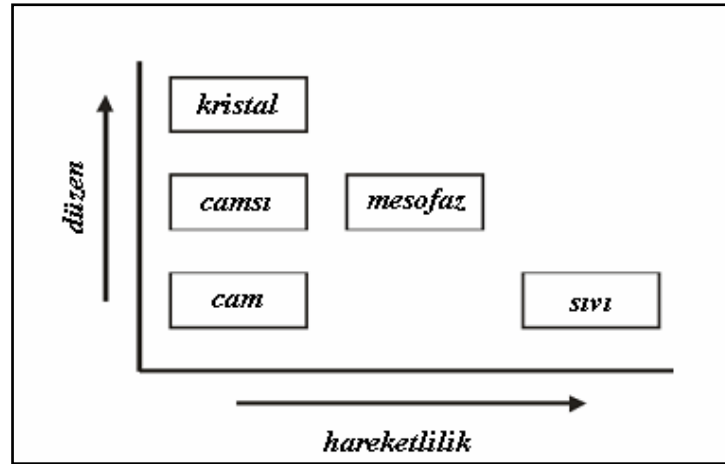
Sentezlenen yeni "banana-shaped" bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin belirlenmesi için polarizasyon mikroskobu, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC), mesofaz X-ray metodu ve elektrooptik incelemelerden yararlanılmıştır.

2. SIVI KRİSTALLER

2.1 Genel Bilgi

Sıvı kristallerle ilk çalışmalar, 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer tarafından yapılmıştır. Reinitzer, bitkilerdeki kolesterolün biyolojik işleviyle ilgilenirken, kolesterole benzer yapıdaki bir organik maddenin erime davranışını gözlemlemiştir. Bugün kolesteril benzoat olarak bilinen bu madde, 145.5 °C’de eriyerek bulanık bir sıvı oluşturur ve bulanık sıvı 178.5 °C’de saydam bir sıvı haline geçer. Reinitzer, maddenin bu yeni fazını “*sıvı kristal*” olarak tanımlamıştır (Reinitzer, 1888).

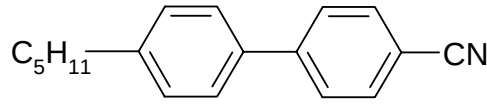
Sıvı kristal terimi gerçek katılar (kristaller) ve gerçek sıvılar (isotropik) arasındaki ara hali tanımlamak için kullanılır. “*Mesofaz*” ve “*mesomorfik hal*” terimleri de bu hali tarif etmek için kullanılabilir. Şekil 2.1, fazlarda hareketlilik ve düzen arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Mesofazda moleküller, kristallerin düzeni ile sıvıların hareketliliğini kombine ederken; camı hal durumunda, hareketsizdirler ve donmuş sıvı kristal ya da sıvı gibi davranırlar.



Şekil 2.1 Hareketlilik ve düzenin fonksiyonu olarak faz davranışı (Achten, 2006).

Sıvı kristal fazlar (mesofaz), kristallerdeki pozisyonel ve yönelimsel düzen ile isotropik sıvılarda bulunmayan düzen arasında bir ara moleküler düzene sahip olmakla, hem kristal ve hem de sıvı fazların özelliklerini paylaşır. Bu fazda moleküller, kafes içinde sınırlanmamıştır fakat moleküler eksenleri “*director*” adı verilen eksen doğrultusunda yönelim göstermektedir. Bundan dolayı sıvı kristal faz, yönelime bağlı olan anisotropik fiziksel özelliklere sahiptir. Elektrik ve manyetik alanda düzenlenme, çift kırınım (birefringence), elastikiyet, viskozite, iletkenlik anisotropik (isotropik olmayan) fiziksel özelliklere örneklerdir (Belloni, 2002).

Sıvı kristallerin oryantasyonunun elektrik alan veya yüzeyler tarafından kolayca etkilenmesi, onları “**LCDs (Liquid Crystal Displays)**” olarak bilinen göstergelerde kullanımlarını mümkün kılar. LC göstergelerde sıklıkla kullanılan sıvı kristaller, kiral ve kiral olmayan siyanobifenil bileşikleridir (Gray vd., 1973). Şekil 2.2’de *4-pentil-4’-siyanobifenil (5CB)* bileşiği örnek olarak gösterilmiştir. Bu tür bileşikler kimyasal kararlılığa ve uygun mesomorfik sıcaklık aralığına sahip olmaları sebebiyle, LCD’lerde çok uzun süre uygulama alanı bulmuştur. Bu tür materyaller günümüzde hesap makinaları ya da cep telefonları gibi basit gösterge aygıtlarında hala kullanılmaktadır.



5CB

K 24 °C N 35 °C Iso

Şekil 2.2 *4-pentil-4’-siyanobifenil (5CB)* bileşiğinin molekül yapısı ve faz geçiş sıcaklıkları.

Her geçen gün gelişen "display" teknolojisinin büyük bölümünde sıvı kristaller baskın rol oynamakta ve elektronik materyallerin özünü oluşturmaktadır. Sıvı kristal materyallerin kullanımına ilişkin güvenin artmasıyla, aygıt performansını arttıracak özelliklere sahip yeni sıvı kristal materyallerin eldesi için günümüzde büyük bir rekabet yaşanmaktadır. Son zamanlardaki göstergelerde; siyanobifenil bileşiklerinin yerini daha uygun optiksel ve dielektrik özellikleri, düşük viskoziteleri ve yüksek saflıklarından ötürü halojenli aromatik ve sikloalifatik bileşikler almıştır.

2.2 Sıvı Kristal Fazları

Sıvı kristal fazları tanımlayabilmek için, tipik yapı karakteristikleri ve morfolojisinin optiksel araştırmasında kullanılan polarizasyon mikroskobu gereklidir. Çoğunlukla iki özdeş mesofazın karıştırılabilir olmasından dolayı, bilinen bir mesofazla karıştırma da tayin edilecek mesofazı saptamayı sağlar. Mesofazın daha fazla ispatı ve tayini için; diferansiyel tarama kalorimetri (DSC) ve X-ray gereklidir. Sıvı kristallerdeki temel yapısal bilgi ise; katı haldeki şeklinin analoğu olan tekstüründe mevcuttur. Tekstür, polarizasyon mikroskobuyla bakıldığında yeterli derecede büyük topolojiksel elementlerin toplamı olarak tanımlanabilir.

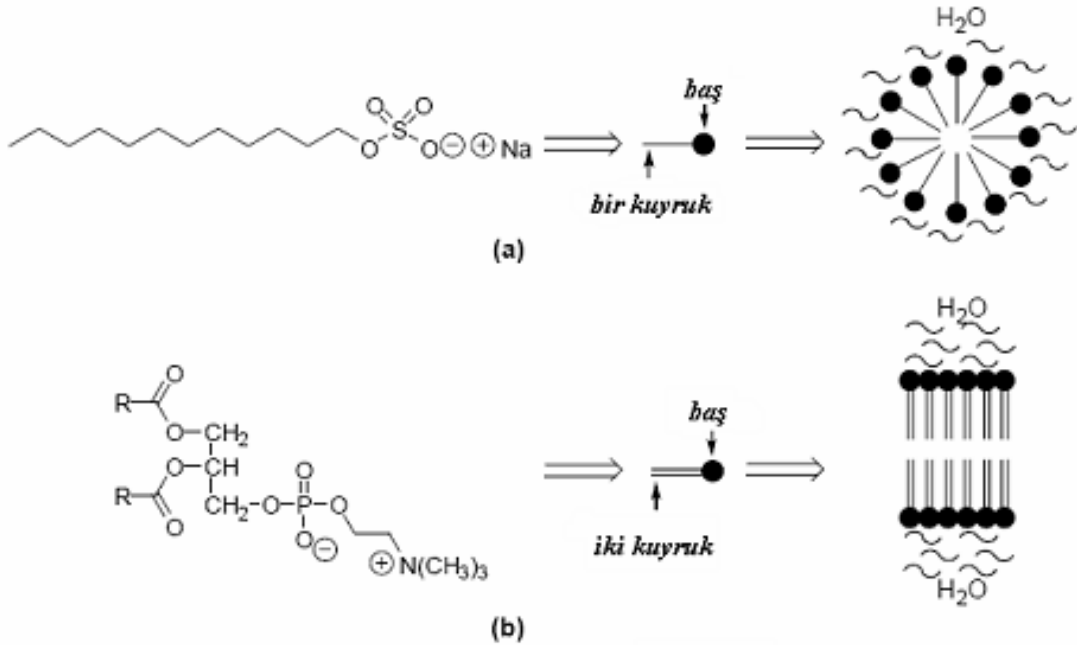
Bütün tekstürler, molekülün yapısına bağlı olarak meydana gelen moleküler düzenlenmenin sonucudur (Guittard vd., 1999).

Sıvı kristaller mesofazı oluşturma şekline göre iki ana sınıfa ayrılırlar:

- 1) Liyotropik Sıvı Kristaller: Mesofaz oluşumu solvante bağlıdır.
- 2) Termotropik Sıvı Kristaller: Mesofaz oluşumu sıcaklığa bağlıdır.

2.2.1 Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller, bir solventte amfifilin çözündüğü iki komponentli sistemlerdir. Liyotropik mesofazların kararlılığı; hem sıcaklığa hem de konsantrasyona bağlıdır. Bu mesofazlar, mesogenlerin çözücü taneciklerinin toplanması sonucunda misel yapısı oluşturmasıyla ortaya çıkar. Çözücü konsantrasyonun artması ve çözücünün soğutulmasıyla misellerin büyüklüğü artar. Amfifilik bileşikler, hidrofilik polar baş grup ve ona takılı hidrofobik kuyruktan oluşur. Sabun (Şekil 2.3a) ve çeşitli fosfolipidler (Şekil 2.3b) bu moleküllere örnektir. Amfifilik bileşikler geniş bir bilimsel alana ve özellikle biyolojide önemli yere sahip olurken, gösterdikleri mesofazlar biyolojik maddelerin çoğunda bulunur (Guittard vd., 1999; Collings ve Hird, 2001).

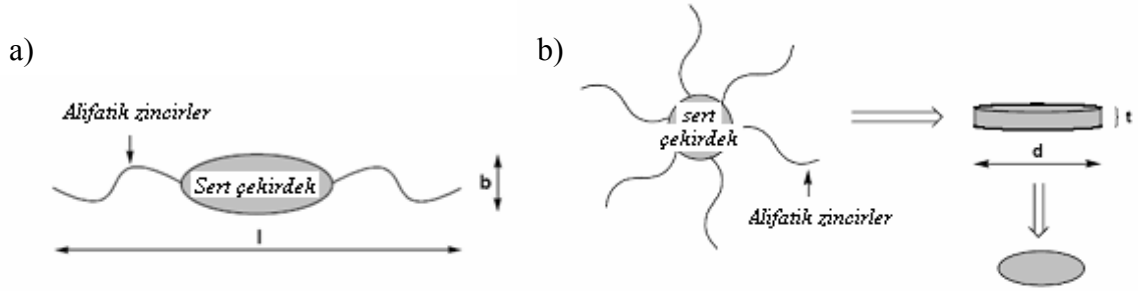


Şekil 2.3 Amfifilik bileşiklerin kimyasal yapısı ve misel modeli; a) sodyum dodesilsülfat (sabun), b) lesitin (hücre membranında bulunan fosfolipid) (Belloni, 2002).

2.2.2 Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller sıcaklığın etkisiyle ortaya çıkarlar. Bunlar isotropik sıvıların berraklaşma noktasının altına soğutulmasıyla ya da katı kristallerin erime noktasının yukarısına ısıtılmasıyla oluşurlar. Termotropik sıvı kristaller iki sınıfa ayrılır. Hem ısıtma hem de soğutmayla sıvı kristal haline varıldığı, yani prosesin dönüşümlü olduğu faz “*enansiyotropik*” olarak adlandırılır. Sadece isotropik sıvının soğutularak sıvı kristal faza termal dönüşüm içinde tek bir yönden varıldığı faz ise “*monotropik*” olarak adlandırılır (Guittard vd.,1999).

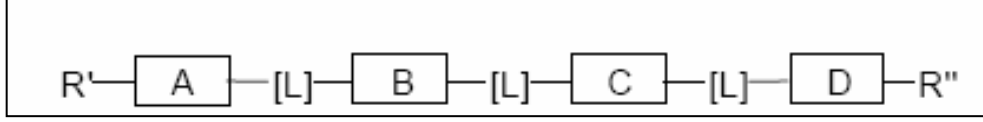
Termotropik sıvı kristaller de “*kalamitik (çubuksu)*” ve “*diskotik (disk benzeri)*” olmak üzere iki alt sınıfa ayrılırlar. Kalamitik sıvı kristallerde moleküllerin moleküler eksenlerinden biri diğerinden daha uzundur (Şekil 2.4a). Diskotik sıvı kristaller ise, molekül eksenini diğer ikisinden kısa olan disk benzeri moleküllerden oluşur (Şekil 2.4b).



Şekil 2.4 a) Kalamitik sıvı kristaller için yapısal model ($l > b$); b) diskotik sıvı kristaller için yapısal model ($d > t$) (Belloni, 2002).

2.2.2.1 Kalamitik (Çubuksu) Mesogenler ve Fazları

Genellikle kalamitik sıvı kristal özelliklerine sahip organik bileşiklerin kimyasal yapısı Şekil 2.5’de görüldüğü gibidir. Burada R' ve R'', en az bir R grubunun alkil ya da alkoksi zinciri olduğu esnek terminal ünitelerdir. Gerektiğinde bu üniteler kiral ya da polar bir grup olabilir. A, B, C ve D halka sistemlerini (fenil, sikloheksil, heteroaromatikler ve heterosiklikler) göstermektedir. [L] ile temsil edilen, molekülün esnekliğini ve uzunluğunu arttıran bağlayıcı üniteler (CH=N, COO ya da N=N vb.), mesofaz oluşumu için gerekli uygun lineer şekli sağlar.



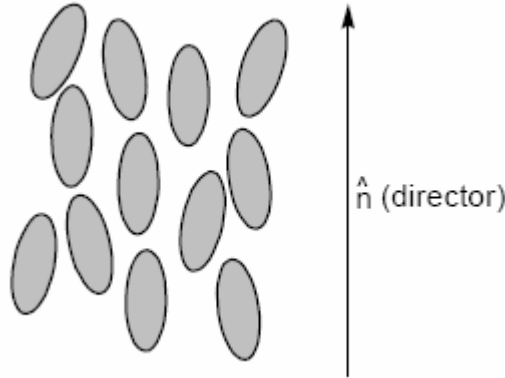
Şekil 2.5 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı (Belloni, 2002).

Sıvı kristallerde yapı-mesogenite ilişkisi çok önemlidir. Sıvı kristal fazların oluşumu ve davranışlarına, mesomorfik yapının bağlı olduğu şu faktörler sebep olmaktadır:

- 1) Lineer moleküler şekil,
- 2) Polar grupların kuvveti ve yapıdaki pozisyonu,
- 3) Molekülde kiral bir merkezin varlığı ya da yokluğu,
- 4) Dipol-dipol etkileşim ve hidrojen bağı gibi moleküler etkileşimler.

Geleneksel sıvı kristal fazların büyük çoğunluğu, kalamitik (çubuksu) moleküllerden oluşan nematik ve smektik fazlardır.

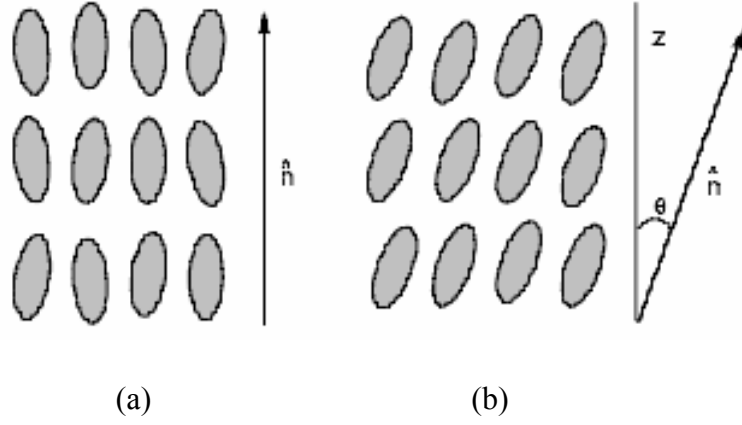
Nematik faz (N), kalamitik sıvı kristallerin en basit sıvı kristal fazıdır ve bu fazdaki moleküller yalnızca tercihli yönelimsel düzene sahiptir. Bu fazda pozisyonel düzen yoktur (Gennes, 1974). Nematik fazın şematik diagramı Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6 Nematik fazın şematik diagramı (Belloni, 2002).

Bir nematik sıvı kristal faz diskotik moleküllerden de meydana gelebilir. Fakat kalamitik nematik faz ve nematik diskotik faz aynı optiksel tekstürü göstermesine rağmen, bu iki nematik faz karıştırılmaz (Collings ve Hird, 2001).

Nematik fazdan daha düzenli olan **smektik faz (Sm)**; moleküller arası kuvvetlerin çekiminin, terminal kuvvetlerin çekiminden güçlü olması ve ısı etkisiyle terminal kuvvetlerin bozulmasıyla ortaya çıkar. Moleküller Şekil 2.7’de görüldüğü gibi tabakalı düzenlenirler.

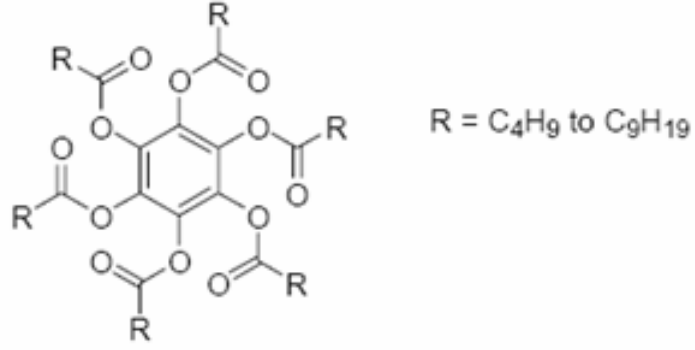


Şekil 2.7 a) SmA ve b) SmC mesofazında düzenlenme (Belloni, 2002).

Smektik fazlar, bileşiği oluşturan moleküllerin, normal tabakaya göre eğimli olup olmamasına göre de sınıflandırılabilir. *Smektik A*’yı meydana getiren moleküller eğimli değildir ve tabakalararası konumsal düzen yoktur. *Smektik C* fazı, *smektik A* fazının eğimli analogudur. *Smektik B* fazı, bileşiği meydana getiren moleküllerin hekzagonal şekilde düzenlenmelerinden dolayı, *smektik A* fazından daha düzenlidir. *Smektik B*, *smektik I* ve *smektik F* fazı olarak adlandırılan iki eğimli analog oluşturur. Bunlar, hekzagonal kafesin tepe ve kenarlara doğru eğilmesinden dolayı moleküllerin eğimli olduğu fazlardır (Collings ve Hird, 2001).

2.2.2.2 Diskotik Mesogenler ve Fazları

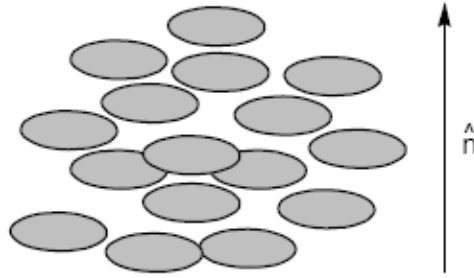
1977 yılında mesogenik yapının ikinci tipi olan disk benzeri moleküller keşfedilmiştir. Diskotik bileşiklerin mesofaz sergileyen ilk serisi Chandrasekhar tarafından sentezlenen (Chandrasekhar vd., 1977) hekzasüstitüe benzen türevleridir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Keşfedilen diskotik sıvı kristallerin ilk serisinin moleküler yapısı: *benzen-hekza-n-alkanoat* türevleri.

Diskotik mesofazların yaygın olarak bilinen iki temel tipi; **nematik** ve **kolumnar** fazlardır.

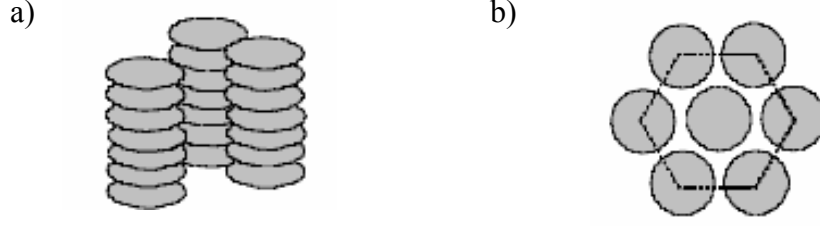
Nematik diskotik faz (N_D), kalamitik nematik fazlarla özdeş optiksel özellik göstermektedir. Buna rağmen iki faz tamamiyle farklıdır ve birbiri içinde karışmaz. N_D fazı, kalamitik analogları gibi daha az viskoz ve daha az sıvı kristal fazdır. N_D yapısı, çökmüş bir bozuk para kolonunun dağınık bir şekilde birbirinden ayrılmasına benzetilebilir (Şekil 2.9). **Nematik kolumnar faz (N_{Col})** ise; moleküllerin kısa kolonlar oluşturduğu ve bu kolonlarda nematik bir düzenlemenin olduğu fazdır.



Şekil 2.9 Nematik diskotik (N_D) fazda moleküllerin düzeni (Belloni, 2002).

Kolumnar faz (Col) daha düzenlidir ve diskotik moleküllerin kolonun iki boyutlu örgüsünde farklı simetrilerle (hexagonal, rectangular ve oblique) yığılmasından dolayı çeşitli şekilde (Col_h , Col_r ve Col_{ob}) sınıflandırılır (Şekil 2.10). Hekzagonal örgüde bir molekül ile ona komşu olan en yakın molekül arası uzaklık özdeştir. **Kolumnar hekzagonal fazın (Col_h)**, kolumnar sıralanıştaki moleküllerin düzenli ya da düzensiz olmasına büyük ölçüde bağlı olduğu düşünülür. Moleküllerin sütun içindeki sıralanışları düzenli ise **Col_{ho}** , düzensiz ise **Col_{hd}**

olarak simgelenir. **Kolumnar rectangular fazda (Col_r)**, örgüdeki bir molekülden komşu olan en yakın diğer bir molekül arası uzaklık eşit değildir (Collings ve Hird, 2001).

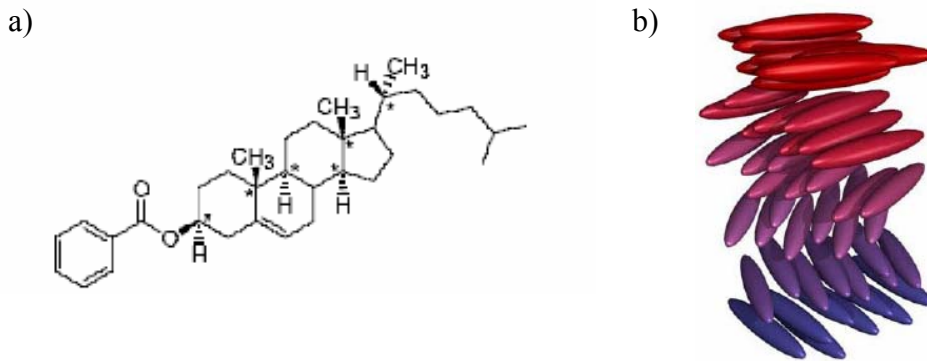


Şekil 2.10 a) Kolumnar fazların (Col) genel yapısı; b) kolumnar hekzagonal (Col_h) fazda moleküllerin düzeni (Belloni, 2002).

2.3 Ferroelektriklik ve Sıvı Kristallerde Kiralite

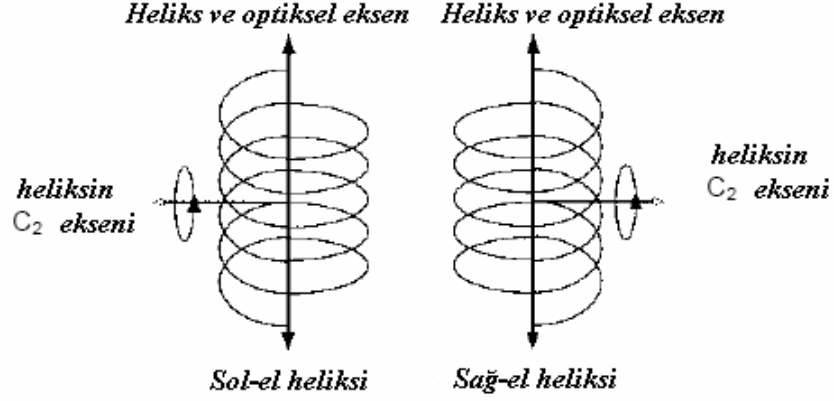
Sıvı kristallerde kiralite; karmaşık ve büyüleyici araştırma alanlarından biridir. Son yıllarda sıvı kristallerin; büyüklük, ağırlık, incelik ve güç tüketimi açısından TV ve bilgisayarlarda yer alan bir CRT'den (Catod Ray Tube) daha avantajlı olan sıvı kristal göstergelerde (Liquid Crystal Display, LCD) kullanımının yaygınlaşması, sıvı kristallerde kiraliteyi önemli teknolojik uygulamalardan sorumlu konuma getirmiştir (Aoki vd., 2003).

1888 yılında Avusturyalı botanikçi Reinitzer tarafından keşfedilen ve **kiral nematik faz (N^*)** gösteren kolesteril benzoat, kiral sıvı kristallerin ilk örneğidir. Bu bileşik toplam 6 kiral merkez taşımaktadır ve optikçe aktiftir (Şekil 2.11). Kiral nematik fazın varolduğu ilk maddeler kolesterol türevleri olduğundan, kiral nematik faz **kolesterik faz** olarak adlandırılmıştır (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.11 a) Kolesteril benzoat'ın yapısı; b) Kiral nematik (N^*) fazda düzenlenme.

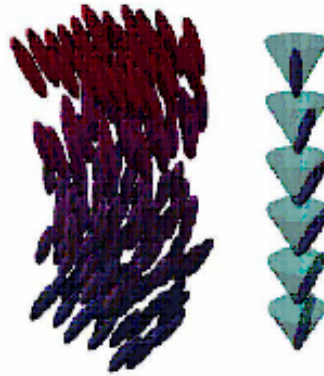
Kiral mesogenlerden oluşan mesofazların temel özelliği, moleküllerin heliksel yapı oluşturacak şekilde düzenlenmesidir. Heliksel düzen, heliksel adımın rotasyonuna bağlı olarak, sağ-el ve sol-el heliksi şeklinde tanımlanır (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.12 Kiral nematik (N^*) fazdaki heliksel düzenlenme (Belloni, 2002).

Heliks adım uzunluğu, spektrumun görünür bölgesindeki dalga boyuna (400-800 nm) karşılık geliyorsa, kiral mesofaz renkli görünür. Ayrıca heliks adımı sıcaklığa bağlı olduğundan, renkler de sıcaklığa bağlı olarak değişim gösterir. Termokromik termometre aygıtların ve sıcaklıkla rengi değişen tüm nesnelerin başarılı ticari kullanımının arkasında, kiral nematik (kolesterik) maddelerin bu özelliği yatmaktadır (Collings ve Hird, 2001).

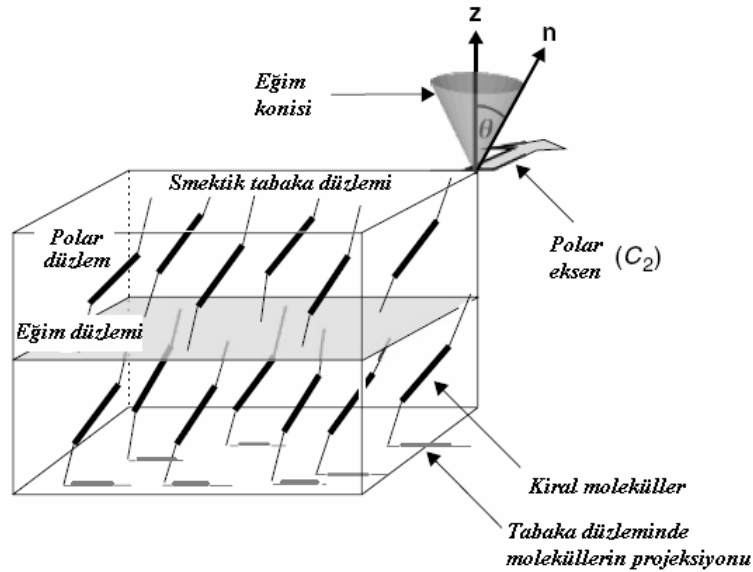
Kiral nematik faza ilaveten, çok sayıda farklı tipte kiral smektik fazlar (SmC^* , SmI^* ve SmF^*) mevcuttur. Bunlardan en ilgi çeken smektik C fazının kiral analogu olan, **kiral smektik C (SmC^*)** mesofazıdır. Smektik C fazının yapısı tabakalıdır ve tabakalar içindeki moleküller sıcaklığa bağımlı bir açıda eğimlidir. Bir tabakadan diğerine kademeli olarak eğim yönünün değişimi heliksel yapı meydana getirir (Collings ve Hird, 2001).



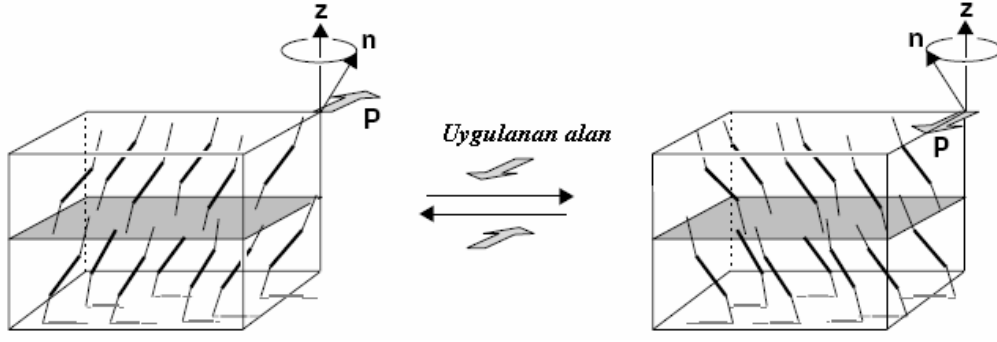
Şekil 2.13 Kiral smektik C (SmC^*) fazında heliksel düzenlenme (Achten, 2006).

1975 yılında Meyer tarafından kiral smektik C fazında ferroelektrikliğin keşfi ve 1980 yılında Clark ve Lagerwall tarafından ferroelektrik sıvı kristallerin elektrooptiksel aygıtlarda kullanılma teklifi, akademik ve endüstriyel araştırma alanında büyük bir ilgi yaratmıştır. Moleküler yapı ve mesomorfik özellikler arasındaki ilişkiyi incelemek suretiyle, istenen özellikte maddeler hazırlanmış, çeşitli moleküler dizaynlar yapılmış ve çok sayıda ferroelektrik sıvı kristaller sentezlenerek, uygulamaları üzerine yaygın çalışmalar yapılmıştır. Transistör ya da diğer aktif elemanlara ihtiyaç duyulmayan yüksek çözünürlüklü ekranlarda genellikle klasik nematik sıvı kristaller kullanılmaktadır. Günümüzde bilgisayar monitörleri ve renkli televizyonlarda kullanılan geniş düz panel göstergelerdeki sıvı kristal uygulamalara ilişkin başlıca problemlerden birisi, yaygın olarak kullanılan nematik sıvı kristallerin "switching" davranışının yavaş olmasıdır. Ayrıca, sıvı kristal fazların yüksek sıcaklığa sahip olması ya da bileşiklerin kimyasal olarak kararsız olan imin bağları içermesi gibi bazı durumlar, uygulamalarda problem oluşturmaktadır. Temeli kiral smektik C fazına dayanan ve sıvı kristal teknolojisi için büyük potansiyele sahip olan ferroelektrik sıvı kristaller (FLCs) ise, daha hızlı "switching" özelliğine sahiptir.

SmC* fazında ferroelektrik düzenlenmede, birbirine komşu smektik tabakalarda moleküller, tabaka düzleminde eğim yönleri aynı olacak şekilde organize olmuşlardır (Şekil 2.14). Ferroelektrik sıvı kristaller (FLCs) kendiliğinden polarizasyon özelliği sergilerler ve polarizasyonun büyüklüğü (P) moleküler faktörler tarafından belirlenir. Dipolün yönü bir elektrik alanı uygulandığında çevrilir (Şekil 2.15). Bu dipol switching display uygulamaları için gereklidir.



Şekil 2.14 SmC* fazında ferroelektrik düzenlenme (Walba, 2003).



Şekil 2.15 SmC* fazında ferroelektrik "switching" davranışı (Walba, 2003).

Kendiliğinden makroskopik elektrik polarizasyon anlamına gelen ferroelektriklik, son zamanlara kadar sıvı kristal tabakalarda homokiral moleküllerin eğimli düzenlenmesi temeline dayanmaktaydı (Ör. SmC* fazı). Son yıllarda, (anti)ferroelektrik sıvı kristaller "switching" özellikleri ve tekniksel uygulamalarından dolayı büyük ilgi çekmiş (örneğin elektro-optiksel göstergelerde hızlı "switching") ve (anti)ferroelektrikliğin kiral eğimli fazlarla sınırlandırılmaması teorisi öne sürülmüştür. Ferroelektrik özellikler için kiral merkezin şart olmadığı dikkat çekicidir. Çünkü muz şekilli (banana-shaped) sıvı kristallerde olduğu gibi, moleküler şekil de bu karaktere sahip olabilmektedir (Guittard vd., 1999). Halen FLC teknolojisi için çoğunlukla kiral moleküller kullanılır. Bununla beraber, ticari aygıtlar için kiral moleküllerin sentezi pahalıdır. Bu yüzden akiral moleküller üretim maliyetini azaltmak için dikkat çekicidir (Niori vd., 1996).

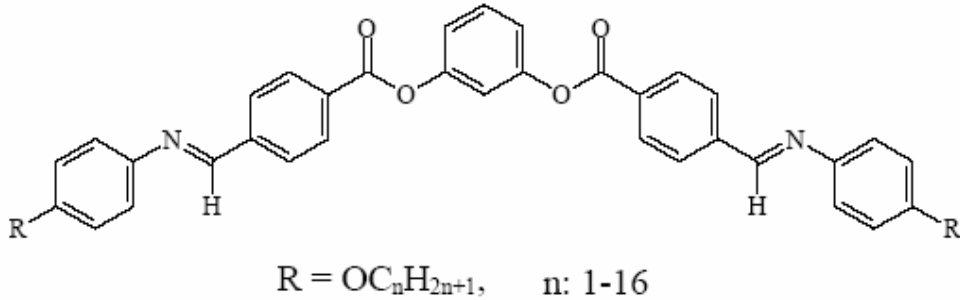
3. BANANA-SHAPED (MUZ ŞEKLİ) SIVI KRİSTALLER

3.1 Genel Bilgi

"Banana-shaped" mesogenler terimi ilk olarak, 1996 yılında gerçekleştirilen 6. Uluslararası Sıvı Kristal Kongresinde Takezoe tarafından tanıtılmıştır. Bu önceden kalamitik mesogenlerde rastlanılmamış yeni bir mesofaz çeşidi gösteren "bent-core" moleküllerin keşfiydi. Aslında "bent-core" moleküllerin sıvı kristal fazları gösterdiği 1925 yılından beri bilinmektedir. Bununla beraber, o yıllarda bu moleküller "bad-rods" olarak adlandırılmıştır. Fakat bu maddelerin polar switching özelliğinin (Niori vd., 1996) keşfi ile büyük merak uyandıran bir sıvı kristal alanı doğmuştur.

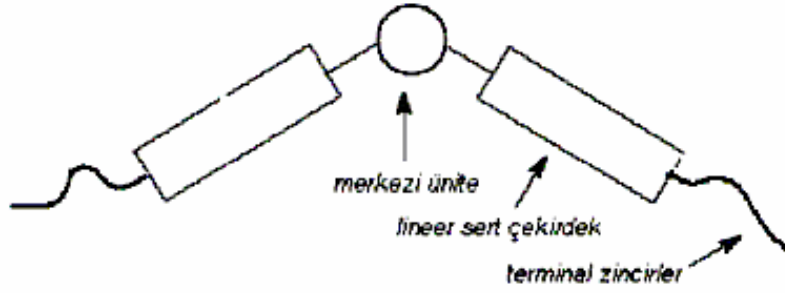
"Bent-core" moleküllerdeki ilk araştırma 1925 yılında Schröder ve Vorländer ile başlar (Vorländer, 1929). Vorländer 250 °C'nin yukarısında mesofazlara sahip isoftalik asidin 5 halkalı esterini araştırmıştır, fakat mesofaz türü aydınlatılamamıştır. Bu örnek, Vorländer'in mesogenik çekirdeğin merkezindeki kuvvetli lineer olmama durumunun, sıvı kristalliği gerçekleştirebileceği hipotezini doğrulamıştır (Vorländer ve Apel, 1932).

1994 yılında Matsunaga ve grubu "bent-core" moleküler yapısındaki *1,3-fenilen-bis[4-(4-alkoksifeniliminometil)benzoat]* ve homolog serilerini sentezlemişlerdir (Akutagawa vd., 1994).



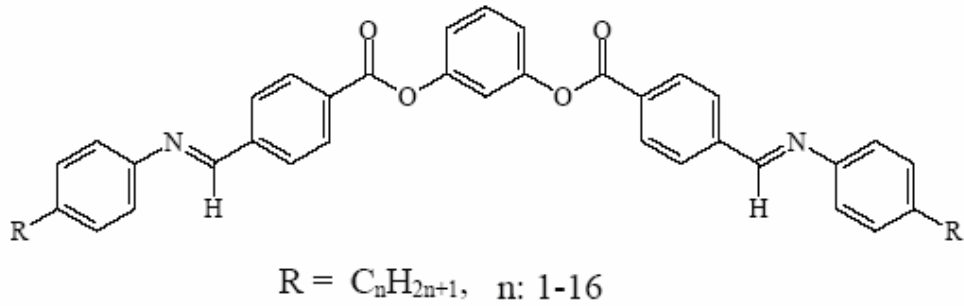
Şekil 3.1 "Bent-core" yapıdaki *1,3-fenilen-bis[4-(4-alkoksifeniliminometil)benzoat]* bileşikleri.

"**Bent-core**" bileşikleri, kalamitik bileşiklerden farklı olarak, düz yapı yerine bükülmüş yapıda sert çekirdek içermektedirler. Bükülmüş yapısı ya da V-şekli nedeniyle, bu bileşikler "*banana-shaped (muz şekilli) sıvı kristaller*" olarak adlandırılmışlardır. Bu moleküllerin yapılarının üç üniteden oluştuğu kabul edilir. Bunlar bir açılabilir merkezi ünite, iki lineer sert çekirdek ve terminal zincirlerdir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Banana-shaped molekül şekli.

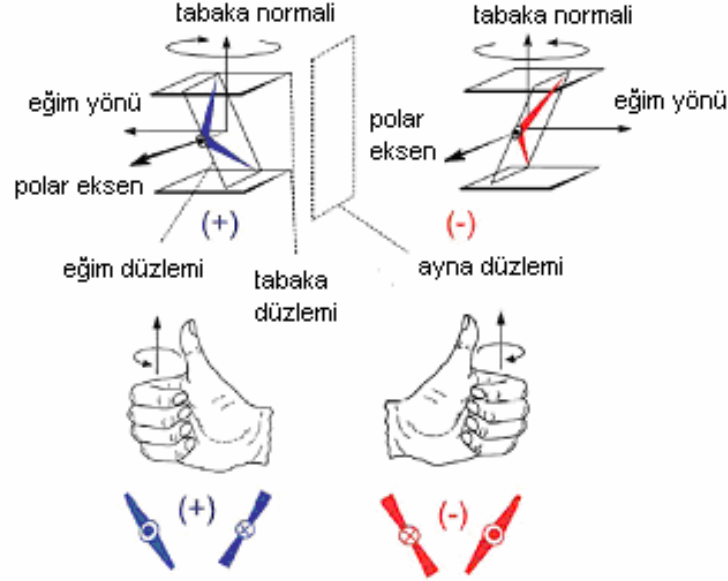
"Bent-core" moleküllere olan ilgi, 1996 yılında Niori'nin muz şekilli moleküllerin mesofazında ortaya çıkan ferroelektriklik araştırmalarıyla ilerlemiştir (Niori vd., 1996). Ferroelektrik özelliklere sahip *1,3-fenilen-bis[4-(4-alkilfeniliminometil)benzoat]* bileşiğinin "switching" davranışı araştırılmış (Şekil 3.3) ve uygulanan triangular voltajla yarım periyod boyunca bir akım piki kaydedilmiş, yüksek sıcaklıkta "switchable" smektik faz saptanmıştır. Akiral "bent-core" bileşiğin smektik fazında elektro-optik switching'in keşfi büyük ilgi uyandırmış ve bent-core yapıdaki daha karmaşık mesomorfik ve elektro-optiksel özelliklere sahip moleküllere yönelik çalışmalar yoğunlaşmıştır.



Şekil 3.3 İlk kez Niori tarafından "switching" davranışı incelenen "banana-shaped" bileşik serisi.

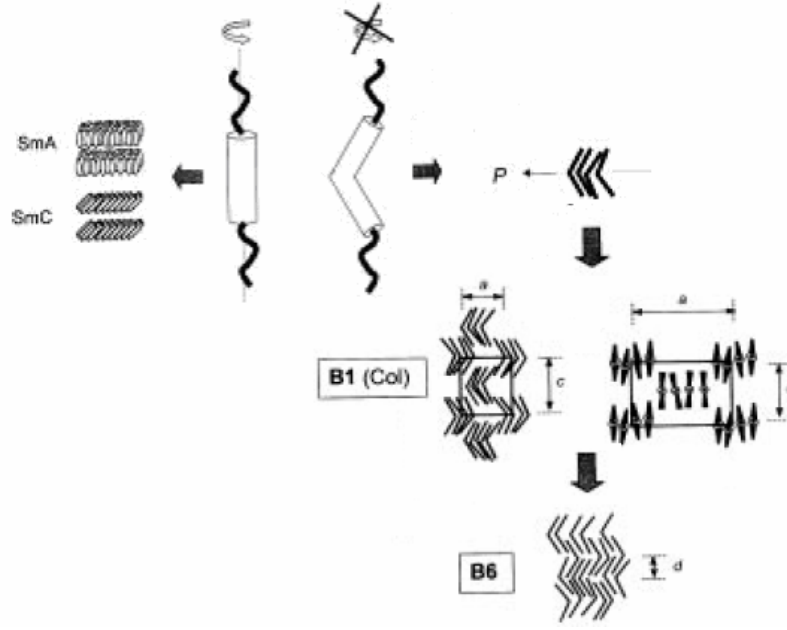
Muz şekilli sıvı kristal molekül, kalamitik ve diskotik mesogenler gibi klasik tiplerden farklı olmalarıyla termotropik sıvı kristallerin yeni bir alt grubunu temsil eder. Araştırılmakta olan bu bileşiklerin önemli bir özelliği, tabakalarda moleküllerin eğimli düzenlenmesi nedeniyle, kiral superyapılar oluşturan akiral molekül oluşlarıdır (Shreenivasa Murthy ve Sadashiva, 2002).

Bükülmüş şeklinden dolayı her molekül, moleküler tabaka düzlemi içinde ve molekülün uzun eksenine dik bir dipol momente sahiptir. Şekil 3.4’de görüldüğü gibi; tabaka normali, eğim yönü ve polar eksen sağ el koordinat sistemi ve bu vektörün ayna görüntüsü sol el sistemi ile tanımlanır. Polarizasyon yönünün (P) değişmesi kiraliteyi değiştirir (Reddy ve Tschierske, 2006).



Şekil 3.4 "Bent-core" moleküllerde moleküler kiralitenin gösterilmesi (Reddy ve Tschierske, 2006).

Polar düzenlenmeler sonucu mesofazlarında kiral yapı gösteren akiral moleküllerden, ferroelektrikliği meydana getirmek için; bileşiklerin molekülüçi hareketleri, polarite ve şekli önem taşımaktadır. Eğimli smektik fazlar da ferroelektriklik ya da antiferroelektrik polar yapılara, moleküler kiraliteye neden olurken, akiral "bent-shaped" moleküllerin eğimli smektik fazı da kendiliğinden polarizasyonla makroskopik kiral yapı gösterir. SmA ve SmC fazları geleneksel kalamitik moleküllerden oluşur. Bent molekül şekli ise, moleküler C_2 eksenini boyunca smektik tabakalarda kendiliğinden polarizasyona (P) yol açar ve tabaka içinde moleküllerin polar paketlenmesine neden olur (Şekil 3.5). Moleküller uzun eksenleri etrafında serbestçe dönemez. Bundan dolayı, çubuksu mesogenlerde asla görülmeyen çoğu yeni LC fazların ve yeni fiziksel özelliklerin "bent-shaped" mesogenlerde gözlenilmesi beklenir (Tschierske ve Dantlgraber, 2003).



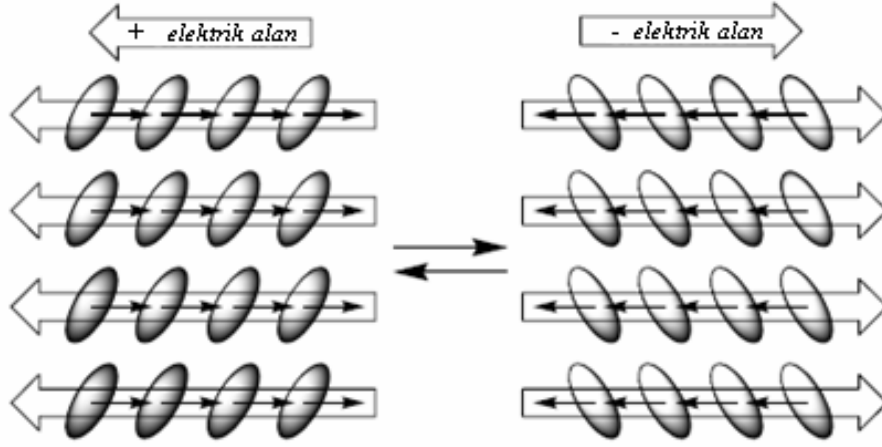
Şekil 3.5 Kalamitik ve "bent-core" moleküllerin düzenlenmelerinin karşılaştırılması (Tschierske ve Dantlgraber, 2003).

3.2 "Banana-shaped" Moleküllerde (Anti)ferroelektriklik ve "Switching"

Sıvı kristallerde ferroelektriklik keşfedilir keşfedilmez, potansiyel endüstriyel uygulamalardan dolayı büyük ilgi çekmiştir. İlk ferroelektrik sıvı kristaller SmC* fazındaki kiral moleküllerin düzenlenmesiyle elde edilmiş ve bu sonuçlardan yola çıkılarak, sıvı kristal moleküllerin ferroelektrik özelliklere sahip olması için kiralitenin gerekli olduğuna inanılmıştır. Bunun gerçek olmadığı, 1996 yılında Niori'nin sentezlemiş olduğu akiral "banana-shaped" molekülün ferroelektrik "switching" davranış gösterdiğini keşfetmesi ile anlaşılmıştır. Bu tür sıvı kristallerde ferroelektrikliğin gerekliliği polar düzenlenmedir, kiralite değildir (Shen, 2000a).

Elektrik alan uygulanmadığı halde sürekli yani kesintisiz polarizasyona sahip mesofaz, **"ferroelektrik mesofaz"** olarak tanımlanır. Büyük bir polarizasyona sahip olmak için, moleküllerin **"spontaneous polarizasyon (Ps)"** sergilemesi gerekmektedir. Ps'un ortaya çıkmasında, uzun moleküler eksen etrafındaki dönüş, önemli rol oynamaktadır. Spontaneous polarizasyona ait moleküler eksen, uygun elektrik alan uygulanmasıyla değişebilir. Geleneksel sıvı kristallerin çoğunda (N, SmA, SmC) simetri çok yüksektir, bu nedenle uzun moleküler eksen etrafındaki rahat rotasyonları ferroelektrik davranışı önler. Ferroelektrikliğin olması için tıpkı kiral eğimli smektiklerde (SmC*) olduğu gibi, simetrinin azaltılmış olması zorunludur (Achten, 2006).

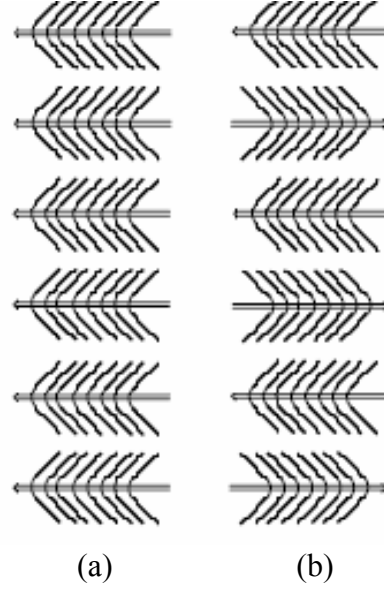
Ferroelektriklik önce 20. yy başlarında Valasek tarafından kristallerde ve sonra Meyer tarafından SmC^* fazında sıvı kristallerde keşfedilmiştir (Meyer vd., 1975). SmC^* fazının “*director*” adı verilen moleküler ekseninin tabakadan tabakaya rotasyonu, heliksel düzenleme meydana getirir ve bu nedenle sistem makroskopik polarizasyondan kurtulur. Dış elektrik alan uygulandığında, SmC fazı ferroelektrik hal oluşturur. Bu halde heliks bükülmez ve bütün tabakalardaki moleküller aynı yönde düzenlenir. Zıt yönde elektrik alan uygulandığında ise, polarizlenmiş faz (ferroelektrik) diğer ferroelektrik hale çevrilir (Şekil 3.6). Bu davranış “*bistable switching*” olarak tanımlanır.



Şekil 3.6 Elektrik alan etkisi altında "bistable switching" (Achten, 2006).

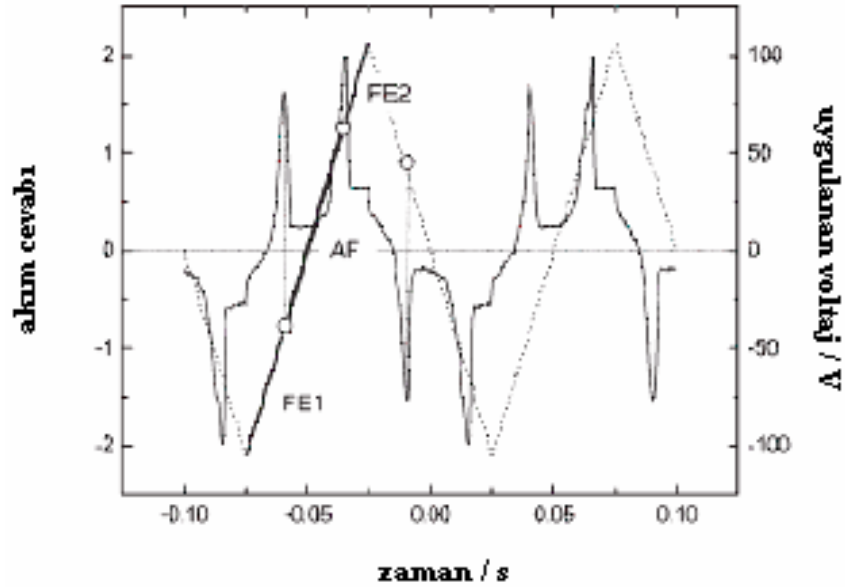
Geleneksel nematiklerle karşılaştırıldığında, smektik materyallerin başlıca avantajı "switching" davranışlarının hızlı olmasıdır (Heppke ve Moro, 1998). Ayrıca moleküllerin tekrar oryantasyonu için fazla enerji gerekmez. Bunun başlıca sebebi; moleküllerin toplu olarak koni etrafında dönüşüdür.

Ferroelektrik tabaka organizasyonu dışında, elektrik alan olmadığı halde tabakadan tabakaya eğimin değişim gösterdiği “*antiferroelektrik (tristable)*” yapı da vardır. Klasik SmC^* fazına benzer şekilde, "banana-shaped" bileşikler de Şekil 3.7’de görüldüğü gibi ferroelektrik ve antiferroelektrik düzenleme gösterebilir. Komşu tabakalardaki polar düzenin yönü paralel ise, ferroelektrik (FE), antiparalel ise antiferroelektrik (AF) düzenlenmedir.



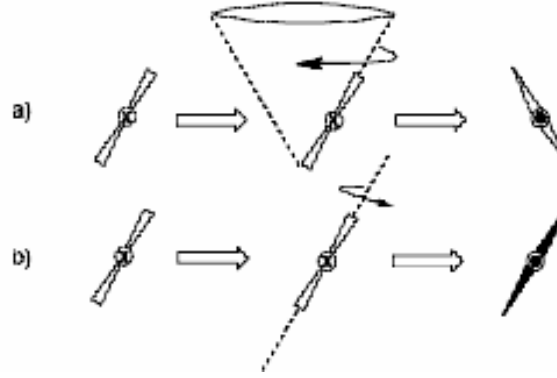
Şekil 3.7 "Bent-core" moleküllerde tabaka organizasyonunun iki tipi: a) ferroelektrik, b) antiferroelektrik.

Triangular dalga alanı altında bir "bent-core" molekülün AF fazına ait tipik akım eğrisi Şekil 3.8'de verilmiştir. Uygulanan triangular voltajın her yarım periyodunda iki pik varlığı, AF "switching" davranışın göstergesidir. Spontaneous polarizasyon (P_s), genellikle $500-800 \text{ nC/cm}^2$ olup, bu değer kiral çubuksu moleküllerin FE SmC^* ve AF SmC_A^* fazları için gözlenilenden ($P_s = 5-200 \text{ nC/cm}^2$) daha yüksektir (Reddy ve Tschierske, 2006).



Şekil 3.8 AF "switching" davranışını gösteren akım cevabı eğrisi (Shen vd., 2000b).

"Banana-shaped" bileşiklerde "switching" prosesin (elektrik alanın etkisi altında) uzun eksen boyunca sınırlı bir moleküler rotasyona neden olan aromatik çekirdeklerin π - π yoğunluğu ile bağlantılı olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle alan etkili yeni oryantasyon, eğim konisi etrafında moleküllerin rotasyonu yoluyla gerçekleşir ve kiralite tabakada aynı kalır (eğim ve polar yön tersine çevrilir) (Achten, 2006). Bununla beraber son zamanlarda, kiralitenin alan etkili çevrilmesi de saptanmıştır (Keith vd., 2004a; Weissflog vd., 2005; Reddy vd., 2005a; 2005b). Bu durumda polar "switching", eğim konisi etrafındaki rotasyon ile değil, moleküllerin uzun eksenleri etrafındaki toplu rotasyonuyla meydana gelir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 Polar "switching" davranışının iki tipi; a) koni etrafında, b) uzun moleküler eksen etrafında (açık ve koyu molekül sembolleri, zıt kiraliteyi temsil etmektedir) (Weissflog vd., 2005).

3.3 "Banana-shaped" Moleküllerin Fazları

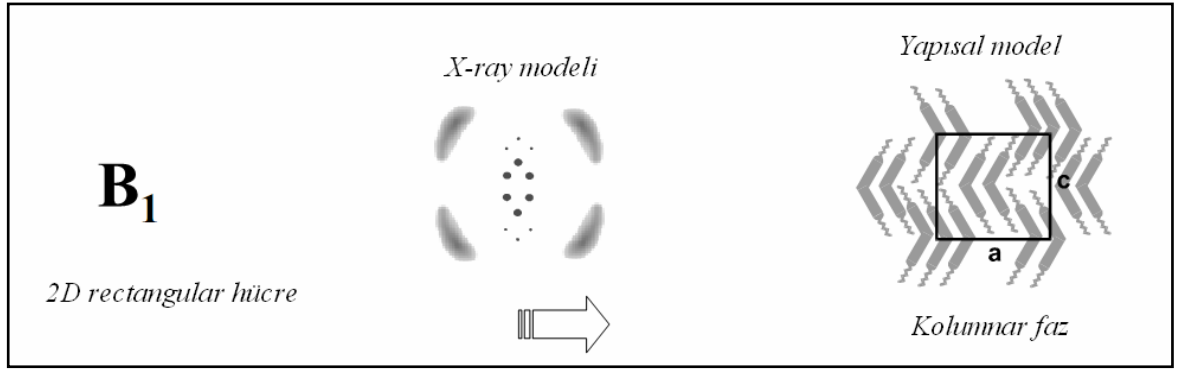
Literatürden bilindiği gibi, ilk bükülmüş molekül geometrili molekül D. Vorländer tarafından sentezlenmiştir. Bununla beraber, bu maddelerin sıvı kristal fazları hemen dikkati çekmemiştir. Ancak Niori tarafından 1996 yılında muz şekilli moleküllerden oluşan akiral bileşiklerde ferroelektrik fazın gözlenmesi, kalamitik mesogenlerden oluşturulan smektik fazlarla karşılaştırılamayacak yeni mesofaz özellikleri ve yapılarını araştırmak için bir çok yeni çalışmanın da başlangıcı olmuştur.

Bu moleküllerdeki bent şekil ve biaksiyelite düşüncesi, faz yapılarının da kalamitik moleküllerin smektik fazları kadar basit olmadığını göstermiştir. Bu nedenle, "bent-core" (banana-shaped) moleküller ve fazları termotropik sıvı kristallerin yeni bir alt fazı olarak temsil edilir ve mesofazlar B₁, B₂, B₃, B₄, B₅, B₆, B₇ olarak keşif sırasına göre sırayla belirtilirler (Shen, 2000a). Yeni fazların bu geniş çeşitliliğini arttıran, sıvı kristal haliyle sağlanan hareketlilik ile kombine olan bent moleküllerin polar düzenidir. Bu mesofazları

meydana getiren moleküller kiral olmamasına rağmen, bu moleküller LC fazlarında kiral süperyapılar ve polar düzen gösterirler (Keith vd., 2006).

Yaklaşık on senelik araştırma boyunca, yeni fazlar keşfedilmiştir, fakat hala çoğu faz yapısı tamamen net değildir. Şimdiye kadar karakterize edilen "bent-core" (banana-shaped) moleküllerin fazları, B_1 - B_7 olan kodlar verilerek adlandırılmışlardır (Shen vd., 1999; Weissflog vd., 2001; Sadashiva vd., 2001).

B_1 : Diskotik moleküllerin rectangular kolumnar (Col_r) fazında gözlenilene benzer bir rectangular kafesli 2 boyutlu bir mesofazdır (Şekil 3.10). B_2 fazıyla karşılaştırıldığında daha yüksek viskoziteye ve çiçek benzeri mozaik tekstüre sahiptir. Farklı kolumnar yapıları modifikasyonları içinde B_1 fazının alt gruplara ayrılmasının gerekli olacağı tartışmaları vardır.

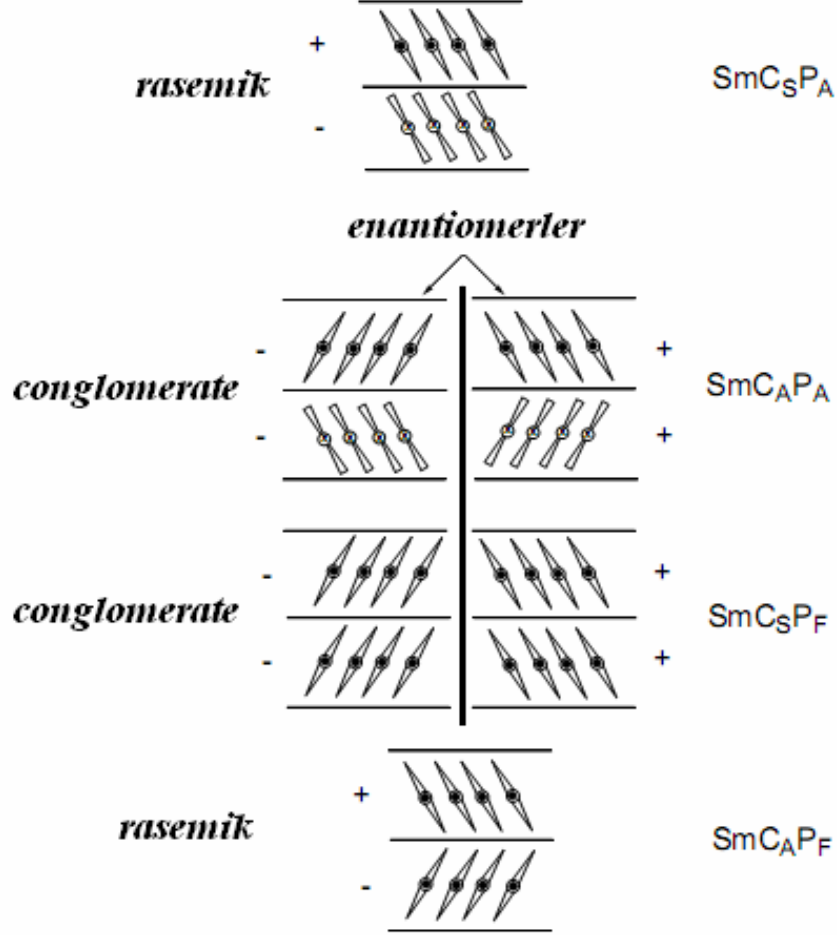


Şekil 3.10 B_1 mesofazına ait X-ray modeli ve moleküler düzenlenme (Watanabe vd., 1998).

B_2 : B_2 fazı, polar düzenli eğimli bir smektik mesofazdır. Spesifik olmayan Schlieren tekstürüne sahiptir. Viskozitesi SmA ya da SmC fazlarıyla karşılaştırılabilir. Muz şekilli moleküllerle oluşturulan en ilginç ve en sık araştırılan mesofaz farklı elektro-optik özelliklerinden dolayı B_2 fazıdır.

Şekil 3.11’de görüldüğü gibi, eğer moleküllerin eğim yönü bütün tabakalar için aynıysa “*synclinic (SmC_S)*”, farklıysa “*antclinic (SmC_A)*” faz olarak tanımlanır. Tabakalarda moleküllerin kiralitesi özdeş ise (sadece sağ el-(+) formu ya da sadece sol el formu(-)), bu durumda SmC fazı “*homokiral yapı*” olarak tanımlanır. Eğer tabakalarda moleküllerin kiralitesi değişiklik gösteriyorsa (sağ el-(+) formu ve sol el formu(-) birarada bulunuyorsa) bu durumda SmC fazı “*rasemik yapı*” olarak tanımlanır. Şekil 3.11’de polar SmC ($SmCP$) fazı için, mümkün olan 6 izomerik yapı gösterilmiştir. Bunlardan ikisi; makroskopik rasemik tabaka yapıları ($SmC_S P_A$ ve $SmC_A P_F$) ve ikisi makroskopik kiral (conglomerate) tabaka

yapılarıdır ($\text{SmC}_\text{A}\text{P}_\text{A}$ ve $\text{SmC}_\text{S}\text{P}_\text{F}$). Bunlardan her biri, iki enantiomerik yapıyı göstermektedir (Walba vd., 2000).



Şekil 3.11 SmCP (polar smektik C) mesofazı için altı izomerin şematik gösterimi (C_S = synclinic eğim, C_A = anticlinic eğim, P_F = FE polar düzen ve P_A = AF polar düzen) (Walba vd., 2000).

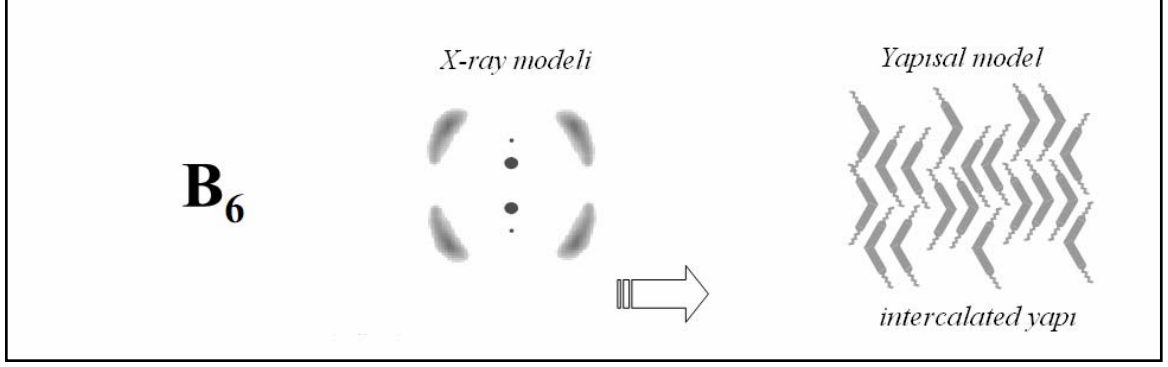
B₃: B₂ fazının altında düşük sıcaklıkta bulunan bir kristal fazdır. B₃ fazı ferroelektrik "switching" gösteren yüksek düzenli smektik faz gibi kabul edilir.

B₄: Bu kristal faza genellikle B₃ fazının soğumasıyla erişilir. B₄ fazının varolduğu bileşikler, yakın UV bölgedeki ışığın Rayleigh benzeri saçılması nedeniyle, karakteristik bir mavi renk (blue banana phase) gösterir.

B₅: Bu faz başlıca merkezi çekirdeğinin 2 numaralı pozisyonunda metil grubu içeren bileşiklerde bulunmuştur. B₂ fazıyla aynı simetriye sahip fakat ek tabaka düzenli olan B₅ fazına, B₂ fazının soğumasıyla erişilir. B₂ fazından B₅'e geçiş entalpisi çok küçük ve tekstür

değişikliği de önemsizdir. B_5 fazının ferro- ve antiferroelektrik özellik gösteren çok sayıda alt fazı bulunmaktadır.

B_6 : "Fan-shaped" tekstür gösteren B_6 fazı, SmC fazı ile karşılaştırılabilir. Bu fazda tabaka aralıkları, bent molekülün uzunluğunun yarısından daha küçüktür (Şekil 3.12).



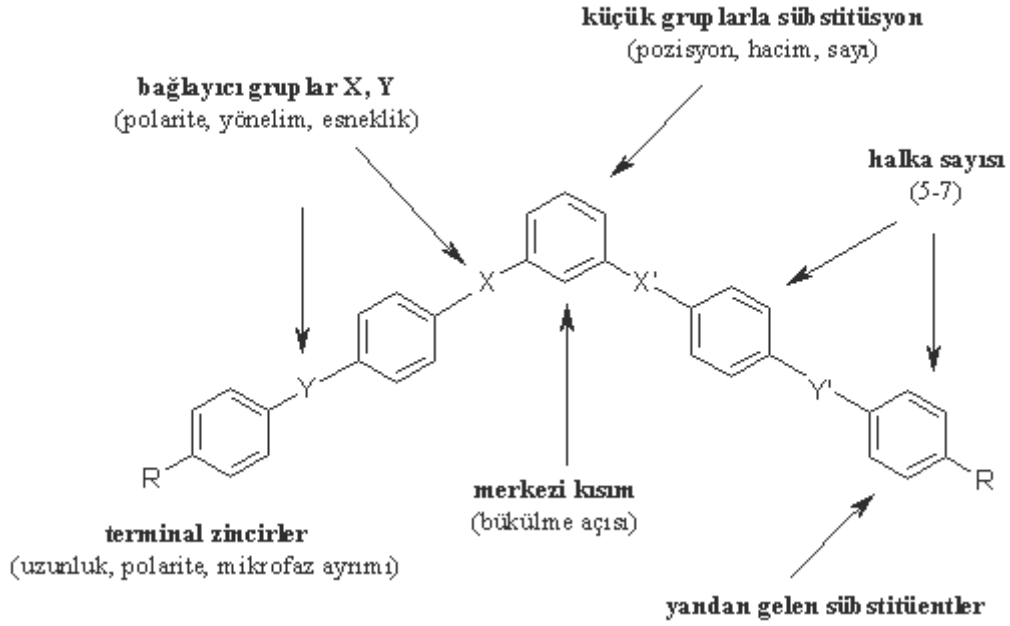
Şekil 3.12 B_6 mesofazına ait X-ray modeli ve moleküler düzenlenme (Pelzl vd., 1999).

B_7 : B_7 fazı diğer B fazlarının hiçbirinin göstermediği tuhaf tekstürler gösterir, antiferroelektrik switching davranışa da sahip olabilir. Fakat yapı hala net değildir.

Bu tanımlanan mesofazlardan başka, "banana-shaped" moleküller üzerinde yapılan araştırmaların hız kazanması nedeniyle, yeni mesofaz yapılarının aydınlatılarak bu listenin genişlemesi beklenmektedir.

3.4 "Banana-shaped" Moleküllerde Kimyasal Yapı-Mesogenite İlişkisi

Muz şekilli bileşiklerin moleküler yapısı ve gösterdiği mesofazlar arasındaki ilişkiyi anlamak ve istenen mesofaz davranışını gösteren yeni bileşiklerin dizaynını kolaylaştırmak için çok sayıda bileşiğin sistematik incelenmesi gereklidir. "Banana-shaped" mesogenlerin dizaynını gösteren Şekil 3.13'deki modelde kimyasal yapıyı çeşitlendirmek için farklı olasılıklar görülmektedir.



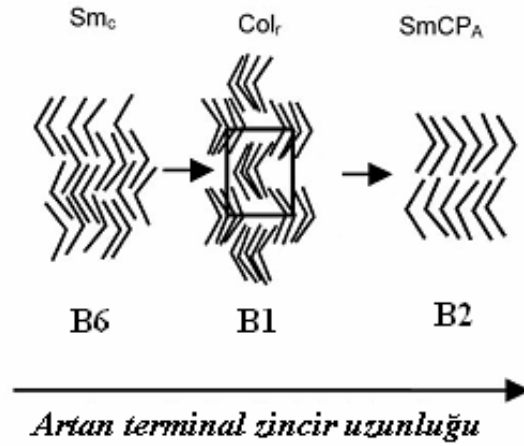
Şekil 3.13 Banana-shaped (muz şekilli) moleküllerin genel gösterimi (Weissflog vd., 2001).

Bükülmüş molekül geometrili mesogenlerin dizaynını gösteren yukarıdaki genel modelde; X, X', Y ve Y' polarlık, yönlenme ve esneklikten sorumlu olan bağlayıcı gruplardır. Moleküldeki halka sayısı 5-7 arasında olabilir ve halkalar sübstituent içerebilir. R ise; uzunluk, polarlık ve mikrofaz ayrımından sorumlu uç zincirdir.

"Bent-core" moleküllerde eğim açısı α (iki kanadın arasındaki açılma açısı) 120° civarındadır. Fakat iki çubuksu lineer ünite ile merkezi bent üniteyi bağlayan komşu bağlayıcı gruplar esnekliği ortaya çıkarabilir. Çoğu durumda bu bağlayıcı üniteler ester ya da Schiff bazı gruplarıdır. Fakat Schiff bazı ünitelerinin bağlayıcı grup olarak kullanılmasının sağladığı dezavantajlardan biri kararlılıklarının sınırlı oluşudur. Çift bağlar, üçlü bağlar ve eter bağları da, bağlayıcı üniteler olarak kullanılmaktadır. Bent çekirdeğin uzunluğu ve merkezi ünitenin eğim açısı polar düzenli mesofazların oluşumu için önemlidir. Polar düzeni elde etmek için gerekli minimum halka sayısı dört (iki kalamitik mesogenin dimerleri) ve beş (bent-core mesogenler) arasındadır (Shen, 2000a; Reddy ve Tschierske, 2006).

Sıvı kristal materyallerin çeşitliliği, fiziksel ölçümler için önemli bir ön koşuldur. Bent moleküllerde mesomorfik davranışlar ve kimyasal yapı arasındaki bağlantılar kalamitik mesogenlerdekinden oldukça farklıdır. Örneğin; muz şekilli mesogenlerde terminal grup olarak alkil ve alkoksi zincirlerinin kullanıldığı birkaç homolog serilerde berraklaşma noktasının eğilimi değişkendir. Zincirdeki karbon atomunun artan sayısı ile B fazından isotropik faza geçiş sıcaklıkları kuvvetli azaldığı gibi artabilir ya da hemen hemen zincir

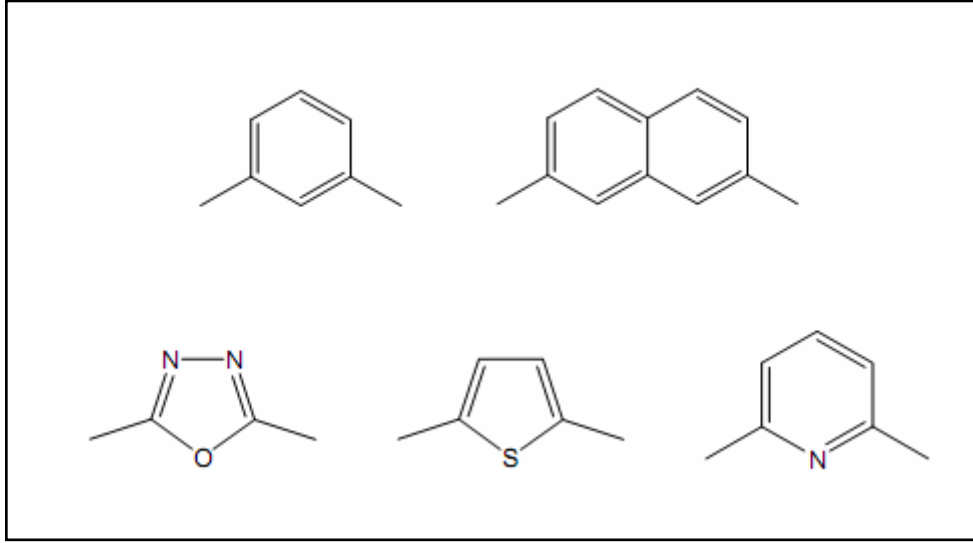
uzunluğundan da bağımsız olabilir. Yapılan sistematik araştırmalarda kısa zincirli homologların nematik faz, smektik faz ya da B₆ fazı gösterdiği, orta uzunluktaki terminal zincir türevlerinin B₁ ya da B₂ fazları sergilediği belirlenmiştir. Terminal grupların uzunluğundaki artışla B₂ fazının oluşumu muhtemeldir (Şekil 3.14). Daha geniş mesogenik çekirdek ve daha uzun alkil zincirleri B₂ fazının eldesi için olmak zorundadır (Weissflog vd., 2001; Reddy ve Tschierske, 2006).



Şekil 3.14 Terminal zincir uzunluğu ve mesofaz arasındaki ilişki (Reddy ve Tschierske, 2006).

3.4.1 Merkezi Ünite

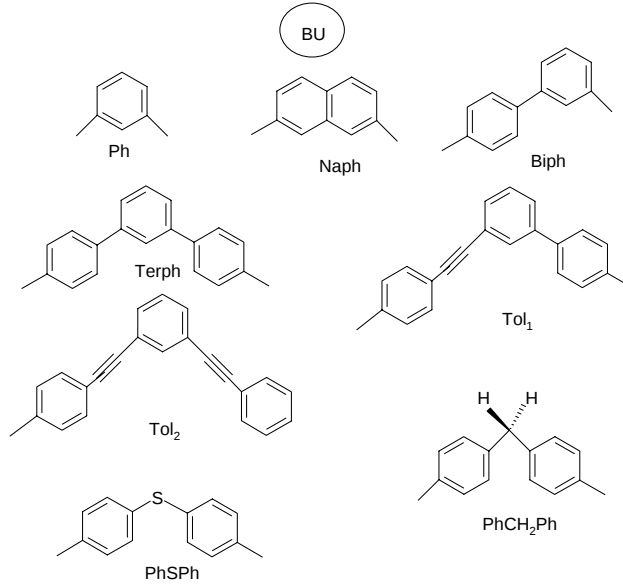
Banana mesogenlerde merkezi ünite, molekülün eğimi üzerinde anahtar rol oynamaktadır. Merkezi üniteye bağlı olan iki lineer çekirdek ünitesi (kanatlar) arasındaki açının değeri, bent yapıyı elde edebilmek için önemlidir. Literatürlerde merkezi ünite olarak en çok rastlanılan aromatik sistem, 1,3-disüstitüe benzen halkası ve 2,7-disüstitüe naftalen halkasıdır. Ayrıca 2,5-disüstitüe 1,3,4-okzadiazol ya da 2,5-disüstitüe tiyofen (Dingemans ve Samulski, 2000), 2,6-disüstitüe piridin (Shen vd., 1999; Matraszek vd., 2000; Mieczkowski vd., 2003) gibi heterosiklik halkaların da merkezi ünite olarak kullanıldığı çalışmalar vardır (Şekil 3.15). Bunlardan sadece piridin türevleri banana mesofazı göstermiştir. Heterosiklik türevli beş halkalı bileşikler, smektik ve nematik faz sergilemiştir.



Şekil 3.15 "Banana-shaped" bileşiklerde merkezi ünite olarak kullanılan aromatik halka sistemleri (Nadasi, 2004).

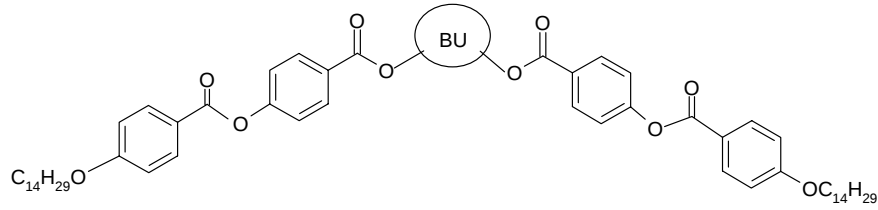
Molekölün kimyasal yapısına bağlı olarak eğim açısı (α), "bent-core" molekülün tipik özelliklerini yani tabaka polaritesini göstermesi için 105° ve 140° arasında değiştirilebilir. Eğim açısının modifikasyonu 6 üyeli yerine 5 üyeli heterosiklikler kullanılarak başılır ya da bağlayıcı grupların konformasyonunu etkileyen bent merkezi üniteye substituentlerle sağlanır (Reddy ve Tschierske, 2006).

Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi daha geniş mesomorfik aralık bifenil türevleri (Bileşik III) ile elde edilebilmesine karşın, en yüksek termal kararlı mesofazlar üç aromatik halkayı (Bileşik IV - VI) ve 2,7-disubstitue naftalen türevlerini (Bileşik II) kapsayan "bent-core" üniteleriyle (BU) gerçekleştirilebilir. Genel olarak sert bent ünitenin boyutunun artışı geçiş sıcaklıklarını artırır ve kolumnar fazlara (Col_r) bir stabilizasyon sağlar (fenil<bifenil<naftalen<m-terfenil< Tol_1 < Tol_2). Bu gibi bileşikler için daha uzun terminal zincirler polar smektik fazları elde etmek ve kolumnar fazları bastırmak için gereklidir (Reddy ve Tschierske, 2006).



Şekil 3.16 "Bent-core" moleküllerde kullanılan merkezi üniteye ait yapılar (Reddy ve Tschierske, 2006).

Çizelge 3.1 Merkezi ünitenin mesomorfik özellikler üzerindeki etkisi (Reddy ve Tschierske, 2006).

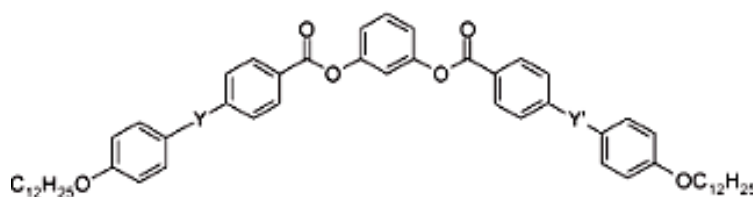


<i>Bileşik</i>	<i>BU</i>	<i>Faz geçişi (°C)</i>
I	Ph	K 105 SmCP _A 119 I
II (OC ₁₆ H ₃₃)	Naph	K 122 SmCP _A 173 I
III	Biph	K 85 SmCP _A 162 I
IV	Terph	K 158 SmCP _A 202 I
V	Tol ₁	K 137 Col _r 208 I
VI	Tol ₂	K 136 Col _r 204 I
VII	PhSPH	K 150 Col _r 156 I
VIII	PhCH ₂ Ph	K 110 SmCP _A 162 I

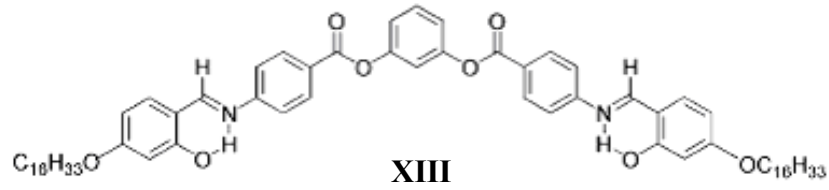
3.4.2 Bağlayıcı Gruplar

Bağlantı gruplarının muz şekilli bileşiklerin sıvı kristal davranışına etkisi kalamitik mesogenlerle karşılaştırıldığında alışılmadık derecede güçlüdür. "Bent-core"un çubuksu kanatları içindeki bağlayıcı gruplar (Y ve Y') çoğunlukla Schiff bazı ünitesidir (azometin üniteleri). Fakat son yıllarda yalnız ester bağlarını içeren bifenil türevi moleküller araştırılmış ve artan kimyasal kararlılıkları nedeniyle daha fazla ilgi çekmiştir. Çizelge 3.2’de görüldüğü gibi, Schiff bazı ünitelerinin bağlayıcı grup olarak kullanıldığı Bileşik IX’de polimorfizm ortaya çıkmaktadır. C=C çift bağlarının bağlayıcı grup olduğu Bileşik XII’de ise, geçiş sıcaklıklarının çok yükselmesiyle mesofaz tayini yapılamamıştır. Böyle bir dezavantajın üstesinden, erime noktasını genellikle azaltan yandan gelen süstituentlerin kullanılmasıyla gelinebilir. Schiff bazı ünitelerinin kararsızlığı için ise; salisilidenimin türevlerindeki (Bileşik XIII) hidrojen bağı olumlu rol oynar (Şekil 3.17). Ayrıca şimdiye kadar yapılan çalışmalar, sıvı kristal fazlarda organizasyonun gerçekleşmesi için, bağlayıcı gruplarla bent-core esnekliğinin korunmasının şart olduğunu göstermiştir (Reddy ve Tschierske, 2006).

Çizelge 3.2 Bağlayıcı grupların mesomorfik özellikler üzerindeki etkisi (Reddy ve Tschierske, 2006).



<i>Bileşik</i>	<i>Y, Y'</i>	<i>Faz geçişi (°C)</i>
IX	N=CH, CH=N	K ? B ₄ 139 B ₃ 152 SmCP _A 174 I
X	COO, OOC	K 106 SmCP _A 117 I
XI	COS, SOC	K 106 SmCP _A 114 I
XII	CH=CH, CH=CH	K 183 LC 200 bozunma



K 113 SmCP_A 173 Iso

Şekil 3.17 Salisilidenimin türevi "banana-shaped" bileşik (Reddy ve Tschierske, 2006).

3.4.3 Yandan Gelen Sübstitüentler

Yandan gelen (lateral) sübstitüentlerin kalamitik ve diskotik mesogenlerin farklı pozisyonlarına girişi, mesofazın yapısına ek olarak polimorfik davranışı değiştirmek için sıvı kristal alanındaki genel bir prosedürdür. Çubuksu moleküllere yandan gelen sübstitüentlerin takılması berraklaşma noktasını azaltır. Bununla beraber yandan gelen grupların büyümesi, smektik tabakalardaki geleneksel olmayan moleküler şekil nedeniyle, moleküllerin özel paketlenmesi sonucu yeni sıvı kristal fazlara yol açar (Weissflog vd., 2001).

"Banana-shaped" mesogenler ise, moleküler yapıdaki aromatik halkaların sayısına bağlı olarak, sadece küçük gruplar ya da atomlarla sübstitüe olabilir. Merkezi fenil halkası ve onun dışındaki halkalardaki sübstitüsyon arasındaki ayrım önemlidir çünkü bu iki sübstitüsyon temel olarak farklıdır. Her iki durumda da yandan gelen sübstitüentin pozisyonu, mesomorfik özellikler üzerinde büyük etkiye sahiptir. Çünkü merkezi parçanın bağlantı gruplarına yakın olan sübstitüentler molekülün iki kanadı arasındaki açıyı değiştirebilir. Merkezi üniteye takılan yandan gelen sübstitüentlere sahip bileşiklerdeki bu hassasiyeti, beş halkalı muz şekilli mesogenlerin benzer serilerindeki sistematik çalışmalar kanıtlar. Genellikle merkezi aromatik üniteye takılan sübstitüentler eğim açısını (α) çeşitlendirmeyi mümkün kılar. Mesogenik çekirdekteki aromatik halka sayısının artışıyla ise, sıvı kristal özellikleri kaybetmeden sübstitüsyon olasılıkları genişler (Weissflog vd., 2001).

Etil, asetil ve hekzil gibi hacimli sübstitüentler, mesofaz oluşumunu engellerken; metil, nitro, kloro, siyano gibi küçük gruplar sübstitüsyonun pozisyonuna bağlı olarak, sıvı kristal özellikleri olumlu yönde etkilemektedir. Halojen atomları özellikle flor atomu yandan gelen sübstitüent olarak oldukça sık kullanılır. "Bent-core" mesogenlerin mesomorfik özellikleri üzerinde flor sübstitüsyonunun çeşitli farklı etkileri vardır:

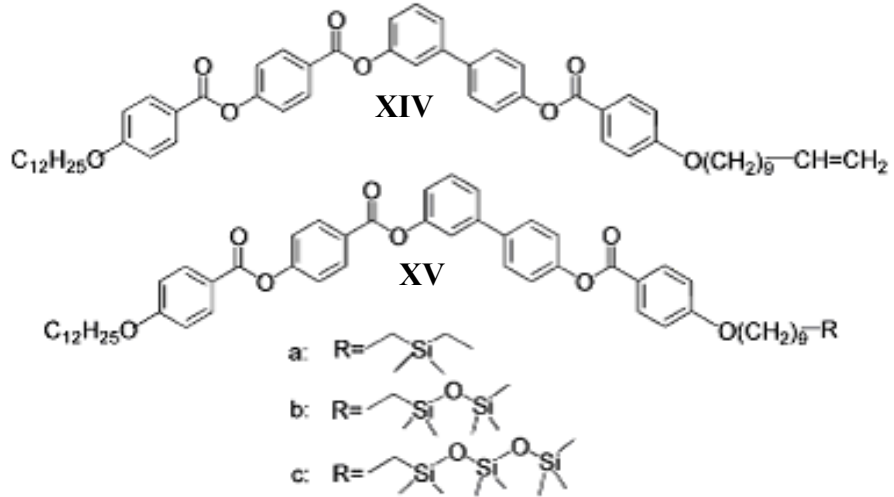
- i. Flor ($1.47 \text{ \AA}$) sterik moleküliçi etkileşimleri değiştiren hidrojen ($1.2 \text{ \AA}$) ölçü olarak daha geniştir.
- ii. Bu substitüentlerin elektronegatif karakteri, bütün konjuge π -sistemlerinin polarizasyonu ve polarize olabilirliği kabul eden moleküliçi etkileşimler üzerinde güçlü etkiye sahiptir.
- iii. Sterik ve polar etkilerden dolayı, flor süstitüsüyonu mesofazları kararsız kılabilir ya da elimine edebilir (Reddy ve Tschierske, 2006).

3.4.4 Terminal Zincirler

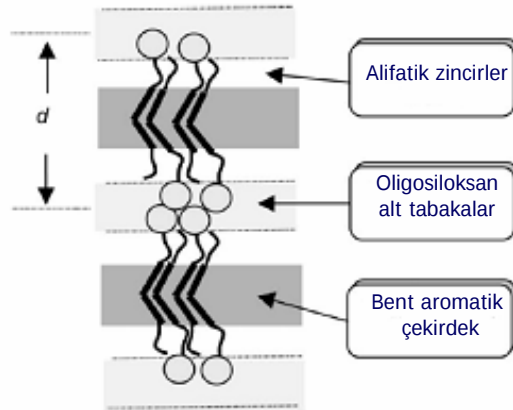
"Banana-shaped" moleküllerin moleküler organizasyonu, terminal zincirlerle sağlanan van der Waals etkileşimleri ve molekülün polar segmentiyle oluşan elektrostatik etkileşimlere bağlıdır. En yaygın kullanılan terminal zincirler alkil ve alkoksi zincirleridir. Özetle, banana-shaped moleküllerin kısa zincirli homologları B_1 mesofazı sergilerken, uzun zincirli homologlarında SmCP (B_2) mesofazı ortaya çıkmaktadır (Bedel vd., 2002; Reddy ve Sadashiva, 2003). Alkiloksikarbonil (Bedel vd., 2001) ve alkeniloksi (Fodor-Csorba vd., 2002; Lee vd., 2002) terminal zincirlerinin kullanıldığı "banana-shaped" bileşikler literatürlerde yer almaktadır. Olefinik zincirlerin yerini, alkiloksi zincirleri aldığında clear (berraklaşma) noktası $10-20 \text{ }^\circ\text{C}$ azalmıştır.

Heppke tarafından sentezlenen terminal alkiloksi zincirli "bent-core" bileşiklerde kristal B_3 fazı ve yüksek sıcaklıkta "switchable" mesofaz ortaya çıkmıştır (Heppke vd., 2000).

Dantlgraber, dodesiloksi zinciri ve esnek alkiloksi zinciriyle bağlantılı hacimli oligosiloksan ünitesine sahip, asimetrik "bent-core" moleküller sentezlemiştir (Reddy ve Tschierske, 2006). Bu bileşikler (Şekil 3.18) switching davranışa sahip SmCP mesofazı göstermiştir. X-ray araştırmaları, her bir kısmın (aromatik çekirdek, alifatik zincirler, oligosiloksan üniteler) alt tabakalar şeklinde organize olduğunu kanıtlamıştır (Şekil 3.19). Ayrıca, mesofaz kararlılığının siloksan ünitenin boyutundan hemen hemen bağımsız olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.18 Olefinik uçlu ve siloksan üniteli "banana-shaped" bileşikler (Reddy ve Tschierske, 2006).



Şekil 3.19 Siloksan türevli "banana-shaped" bileşiklerde segrage yapı (Reddy ve Tschierske, 2006).

Perflorlanmış zincirlere (R_F) sahip "banana-shaped" bileşiklerde ise; perfloroalkoksi zincirlerinin, molekülün alifatik ve aromatik kısmından segregasyonu SmCP_A mesofaz kararlılığını arttırmaktadır. Fakat bu etki aynı zamanda geçiş sıcaklıklarını da yükseltmektedir. Aromatik halka sayısının azaltılması ya da sübstituentlerin girişi, perfloroalkiloksi zincirli "bent-core" materyallerin geçiş sıcaklıklarını azaltabilir. Perflorlanma arttırıldığında ise, alkil zincirleri için daha fazla yer gerekir. Sterik etki bent ünitelerin paketlenmesini bozar ve yüksek sıcaklıklarda polar olmayan mesofazlar ortaya çıkabilir (Reddy ve Tschierske, 2006).

4. MATERYAL

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

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

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Asetik anhidrit	Merck	K26768741
Aseton	Teknik	-
Benzil klorür	Merck	801809
3-Bromofenol	Alfa Aesar	A14849
4-Bromofenol	Alfa Aesar	A14873
6-Bromo-1-hekzen	Fluka	17341
11-Bromo-1-undeken	Alfa Aesar	B21489
n-BuLi çözeltisi (1.6 M / hekzan)	Fluka	20160
<i>tert</i> -Butanol	Merck	822264
Dietileter	Teknik	-
Diklorometan	Teknik	-
4-Dimetilaminopiridin (DMAP)	Merck	820499
N,N-Dimetilformamid (DMF)	Merck	103053
3,7-Dimetil-1-oktanol	Aldrich	305774
1,2-Dimetoksietan	Merck	800856
N,N'-Disikloheksilkarbodiimid (DCC)	Merck	802954
Etil alkol	Teknik	-

Çizelge 4.1'in Devamı

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Etil asetat	Teknik	-
2-Etil-1-hekzanol	Fluka	04050
Etil 4-Hidroksibenzoat	Merck	100887
n-Hekzan	Teknik	-
1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan	ABCR	AB111159
1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan	Aldrich	370886
Hidroklorik asit	Teknik	-
4-Hidroksibenzaldehit	Merck	804536
Kloroform	Teknik	-
Magnezyum sülfat	Merck	106067
(S)-(-)-2-Metil-1-butanol	Fluka	65980
Palladyum karbon (%10)	Alfa-Aesar	A12012
1,1,1,3,3-Pentametildisiloksan	Fluka	76840
Piridin (extra dry)	Acros Organics	364420010
Potasyum karbonat	Alfa-Aesar	A16625
Pt(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloksan kompleks (Karstedt katalizörü)	Aldrich	479519
Resorsinol	Teknik	-
Seasand extra pure	Merck	107711
Silicajel 60	Merck	109385
Silicajel 60 F254 TLC	Merck	M105554
(S)-(-)- β -Sitronellol	Aldrich	W509205

Çizelge 4.1'in Devamı

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Sodyum bikarbonat	Teknik	-
Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat	Merck	106346
Sodyum hidroksit	Merck	106498
Sodyum klorit	Fluka	71390
Sodyum klorür	Teknik	-
Sodyum sülfat	Acros Organics	196640010
Tetrahidrofuran	Riedel de Hæn	33709
Tetrahidrofuran	Fluka	87370
Toluen (extra dry)	Acros Organics	364410010
p-Toluen sülfonil klorür	Merck	808326
Trietilamin	Merck	808352
Trimetilborat	Alfa-Aesar	B20215

4. 2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Sentezlenen tüm bileşiklerin NMR, MS, EA, DSC, X-Ray ölçümleri ve elektrooptik incelemeleri Martin-Luther Üniversitesi'nde (Halle-Wittenberg, Almanya) yapılmıştır. Polarizasyon mikroskobu ile yapılan çalışmalar, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı ve Martin-Luther Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları aşağıda verilen analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır:

1) Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR):

^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve ^{29}Si -NMR spektrumları, kloroform-D (CDCl_3) içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile, Varian Unity 500 ve Varian Unity 400 spektrometreleri kullanılarak alınmıştır.

2) Kütle spektroskopisi (MS):

Varian MAT 711 veya Inctectra GmbH, AMD 402 spektrometreleri kullanılarak, moleköl ağırlıkları 1000 g/mol'den büyük olmayan bileşiklerin kütle spektrumları (MS) elde edilmiştir.

3) Elemental Analiz (EA):

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

Merkezi bifenil üniteli yeni asimetrik “banana-shaped” bileşiklerin ve sıvı kristal özelliğe sahip bazı ara ürünlerin mesomorfik özelliklerini karakterize edebilmek için aşağıda verilen yöntemlerden yararlanılmıştır:

1) Polarizasyon Mikroskobu (PM):

Sentezlenen yeni mesogenlerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda “Leitz Laborlux 12 Pol” polarizasyon mikroskobu ve “Linkam TMS93” sıcaklık kontrollü “Linkam TMS 600” ısıtıcı tabla ve Martin-Luther Üniversitesi'nde “Nikon Optiphot Polarizasyon mikroskobu”, “Nikon Coolpix 995” dijital kamera, “Mettler FP 90” ısıtma plakası kullanılarak incelenmiştir.

2) Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC):

Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri “Perkin-Elmer DSC-7” diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin⁻¹) elde edilmiştir.

3) X-Ray (Röntgen Kırınım) yöntemi:

Mesofaz X-ray incelemeleri Cu K α ışınım (Ni-filtered CuK α radiation) kullanılarak yapılmıştır. Toz örneklerin kapiler tüpler (çap:1mm) içerisine yerleştirilmesiyle Guinier goniometresi (HUBER Diffractionstechnik, Germany) kullanılarak kırınım modelleri alınmış ve bir Guinier film kamera (Huber, Germany) kullanılarak bu modeller kaydedilmiştir. Düzenlenmiş örneklerin X-ray modelleri bir alan detektör ile (HISar, Siemens/Bruker, Germany) saptanmıştır.

4) Elektrooptik İncelemeler:

Elde edilen yeni mesogenlerin sergilediği mesofaz tipi dikkate alınarak, incelenmesi uygun olanların elektriksel alanda “switching” davranışının (ferro- veya antiferroelektrik) araştırılması için; öncelikle sıvı kristal bileşik ITO kaplı iki cam plakadan oluşan 1 cm² yüzey alanına sahip ve 6µm kalınlığındaki hücreler içerisine kapiler kuvvet etkisiyle doldurularak örnek hazırlanmış ve polarizasyon mikroskobu, ısıtma tablası ve dijital kamera ile bağlantılı

olan; ‘‘TDS 2014 Tektronix osiloskop’’, ‘‘33220 A Agilent Fonksiyon Jeneratörü (AC/DC)’’ ve ‘‘Typ 1425 FLC Elektronik’’ rezistanstan oluşan sistem kullanılmıştır. Böylece sıvı kristal numunesinin optik değişimleri eř zamanlı olarak gözlemlenmiş ve bu sisteme bağlı olan bilgisayar, bilgilerin toplanmasını ve ayrıntılı değerlendirilmesini sağlamıştır.

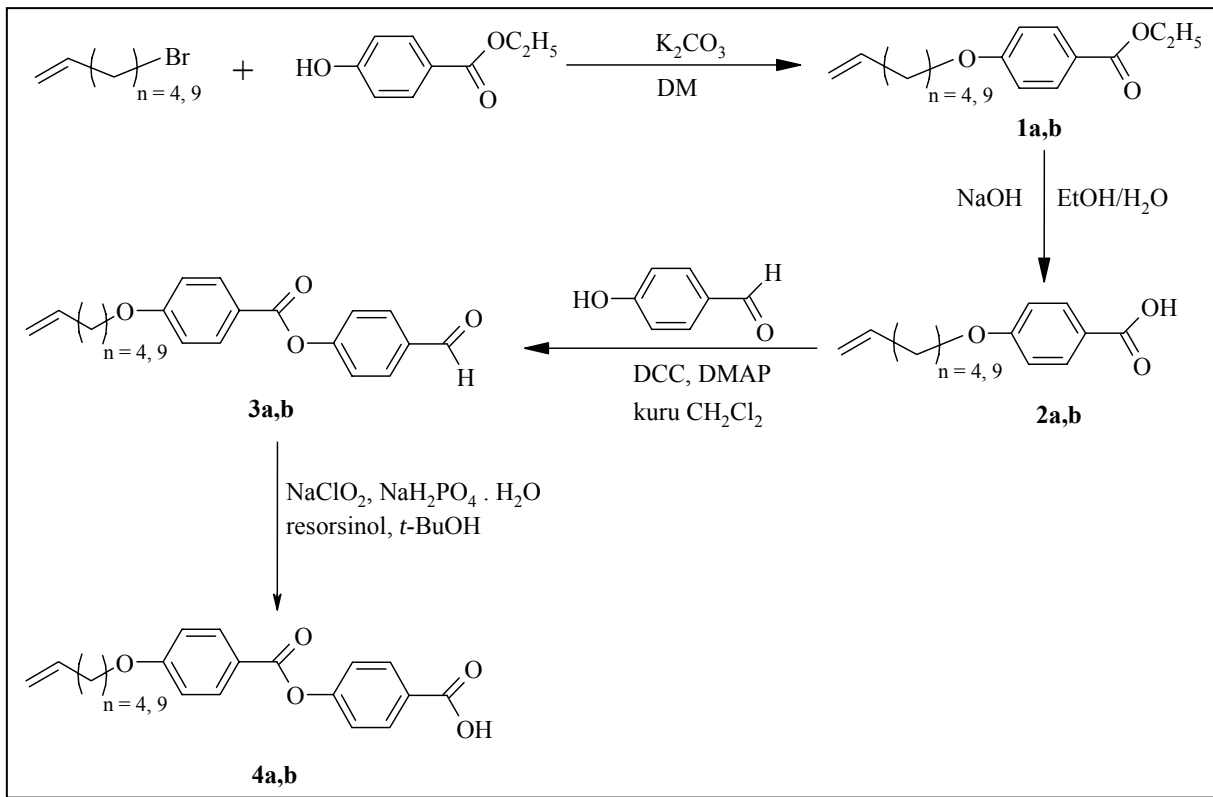
5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

5.1.1 Lineer Çekirdek Ünitelerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

5.1.1.1 Olefinik Uçlu Lineer Çekirdek Ünitelerinin Sentezi

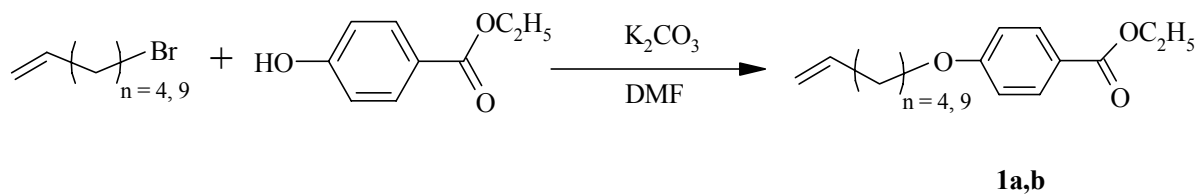
Asimetrik yeni banana-shaped bileşiklerin lineer sert çekirdek ünitesini oluşturacak olan olefinik uçlu bileşiklerin eldesi, Şekil 5.1’de sunulan sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (bkz. Şekil 5.1).



Şekil 5.1 Olefinik uçlu lineer çekirdek ünitelerinin sentez şeması.

Olefinik uçlu lineer çekirdek üniteleri 4a,b ve ara ürünlerin yapısı (1a,b, 2a,b ve 3a,b), ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 5.2-Şekil 5.13).

5.1.1.1.1 Etil-4-(alkeniloksi)benzoat Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

90 mmol Alkenilbromür

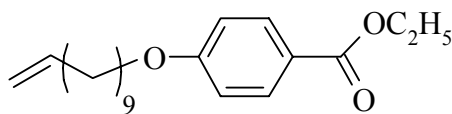
105 mmol Etil-4-hidroksibenzoat

124 mmol K₂CO₃

110 mL DMF

Etil-4-(alkeniloksi)benzoat (**1a,b**) bileşiklerinin sentezi için; uygun alkenilbromür bileşiği, Etil-4-hidroksibenzoat ve K₂CO₃, DMF’de çözülerek Ar atmosferinde geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA / 5:1) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1)). Sentezlenen **1a,b** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.2, Şekil 5.3).

Etil-4-(10-undekeniloksi)benzoat (1a) (Hempenius vd., 1997) (C₂₀H₃₀O₃; 318.45 g/mol)

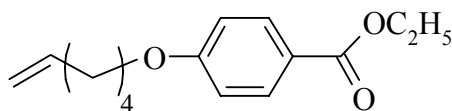


1a

Verim: 23.2 g (% 81), sarı sıvı.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.84-5.74 (m; 1H, CH₂=CH), 5.00-4.89 (m; 2H, CH₂=CH), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 2.05-1.99 (m; 2H, CH₂=CH-CH₂), 1.81-1.74 (m; 2H, CH₂), 1.36 (t, *J* ≈ 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.47-1.24 (m; 12H, 6 CH₂).

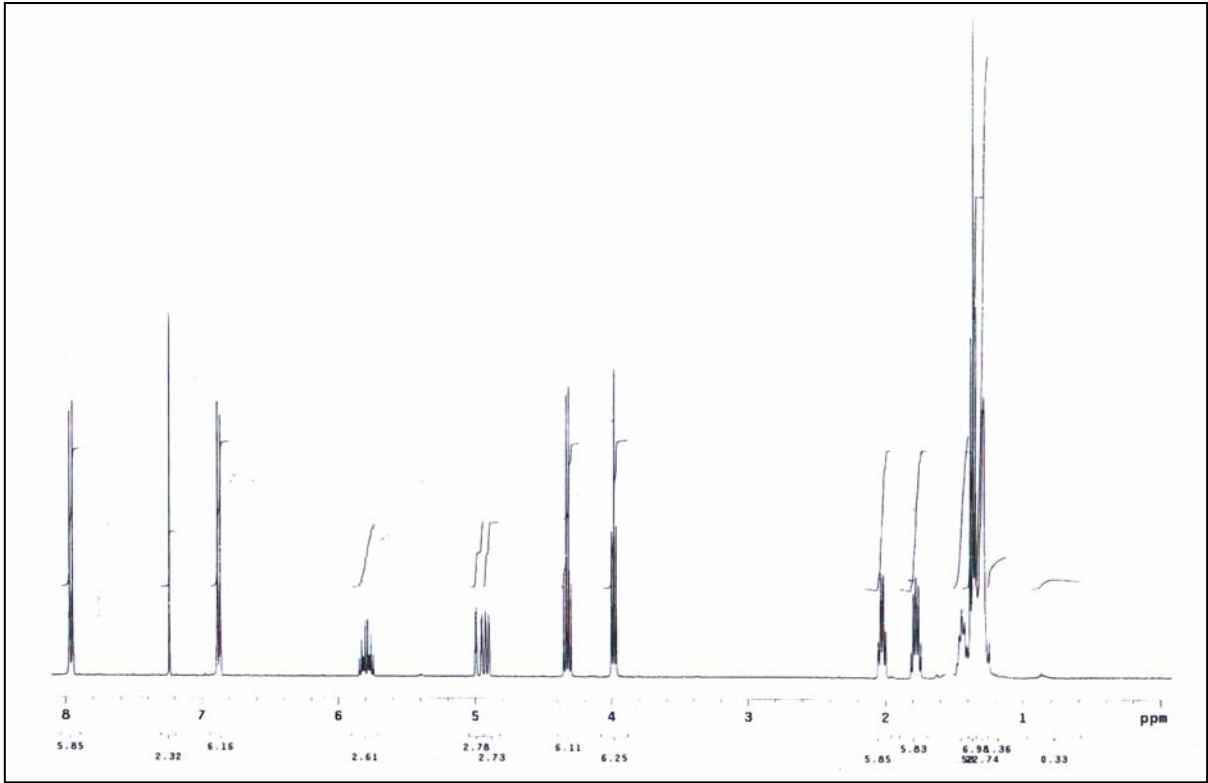
Etil-4-(5-hekzeniloksi)benzoat (1b) (Arehart ve Pugh, 1997) (C₁₅H₂₀O₃; 248.32 g/mol)



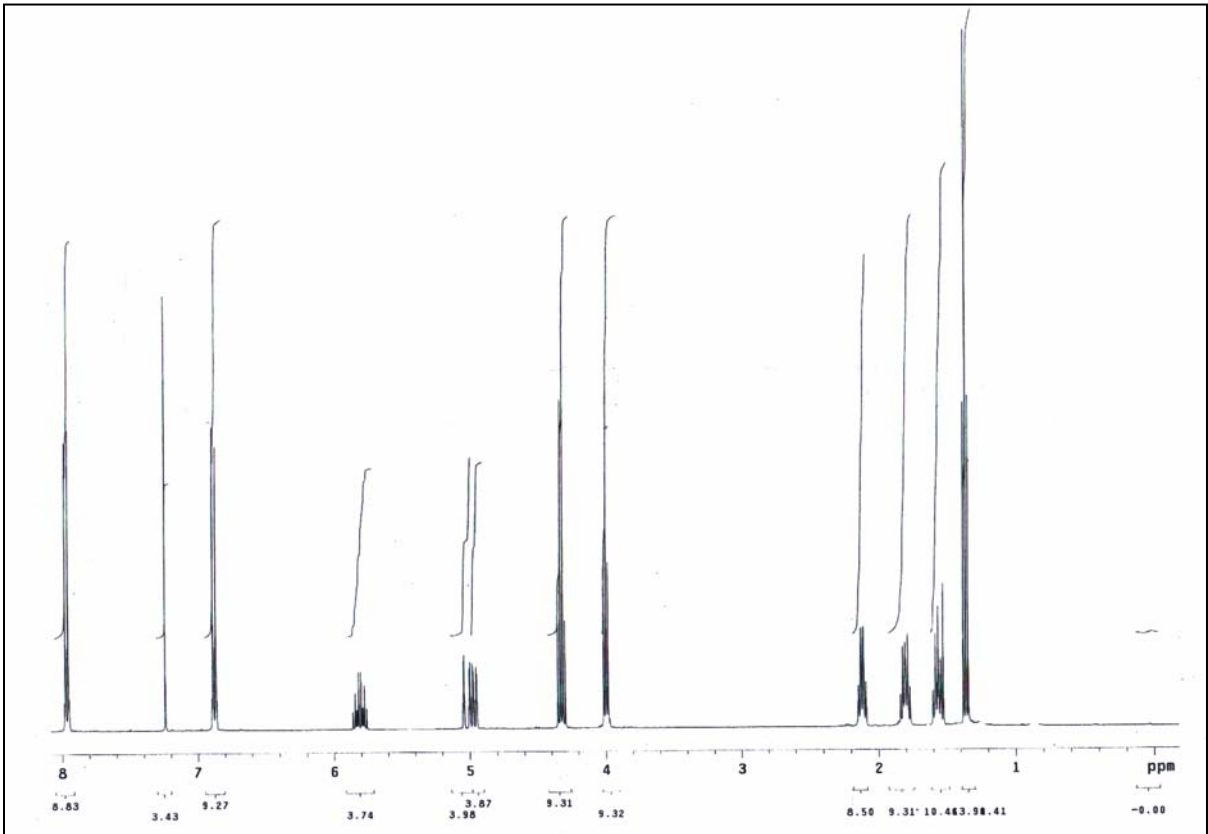
1b

Verim: 18.8 g (% 84), sarı sıvı.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.86-5.75 (m; 1H, CH₂=CH), 5.05-4.94 (m; 2H, CH₂=CH), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 3.99 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH₂), 2.15-2.08 (m; 2H, CH₂=CH-CH₂), 1.84-1.76 (m; 2H, CH₂), 1.60-1.52 (m; 2H, CH₂), 1.36 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH₂CH₃).

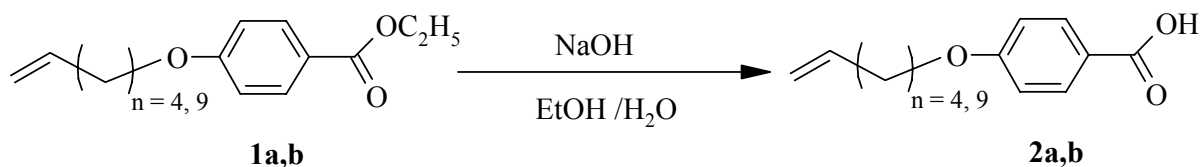


Şekil 5.2 Bileşik **1a**'nın ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.3 Bileşik **1b**'nin ¹H-NMR spektrumu.

5.1.1.1.2 4-(Alkeniloksi)benzoik asid Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

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

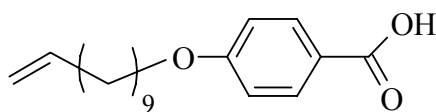
100 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

70 mL EtOH

4-(Alkeniloksi)benzoik asid (**2a,b**) bileşiklerinin sentezi için, uygun Etil-4-(alkeniloksi)benzoat (**1a,b**), EtOH'de çözülür ve üzerine NaOH çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında 80 °C'de 2-3 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Sıcak çözelti suya dökülür ve % 10'luk HCl ilavesi ile pH'ı 1-2 civarına ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozeden süzülür ve EtOH'den kristallendirilir.

Sentezlenen **2a,b** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.4, Şekil 5.5).

4-(10-Undekeniloksi)benzoik asid (2a) (Hempenius vd., 1997) ($C_{18}H_{26}O_3$; 290.40 g/mol)

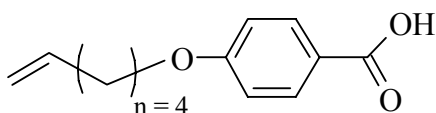


2a

Verim: 10.9 g (% 75), beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.03 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.85-5.74 (m; 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.00-4.90 (m; 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 4.00 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 2.05-2.00 (m; 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$), 1.82-1.75 (m; 2H, CH_2), 1.46-1.24 (m; 12H, 6 CH_2).

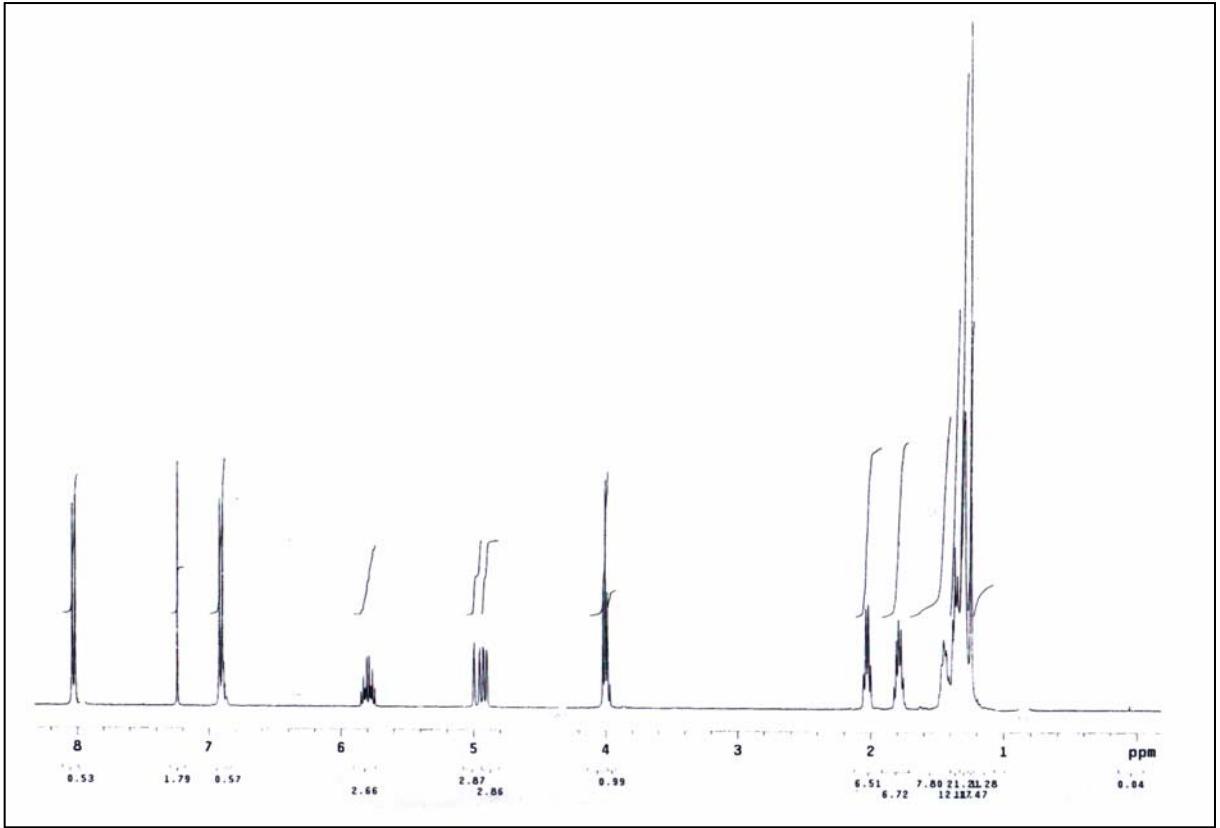
4-(5-Hekzeniloksi)benzoik asid (2b) (Bispo vd., 2008) ($C_{13}H_{16}O_3$; 220.27 g/mol)



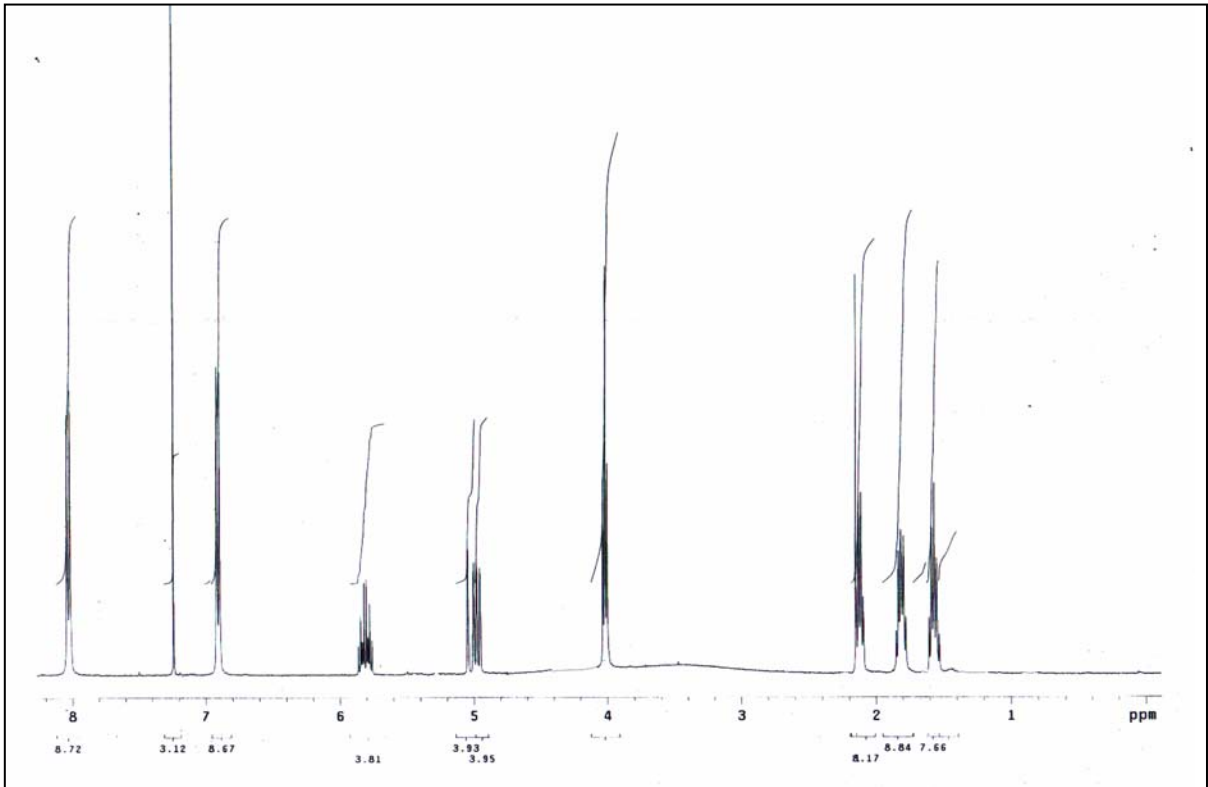
2b

Verim: 8.9 g (% 81), krem kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.03 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.86-5.75 (m; 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.05-4.95 (m; 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 4.02 (t, $J \approx 6.4$ Hz; 2H, OCH_2), 2.15-2.09 (m; 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$), 1.85-1.77 (m; 2H, CH_2), 1.60-1.52 (m; 2H, CH_2).

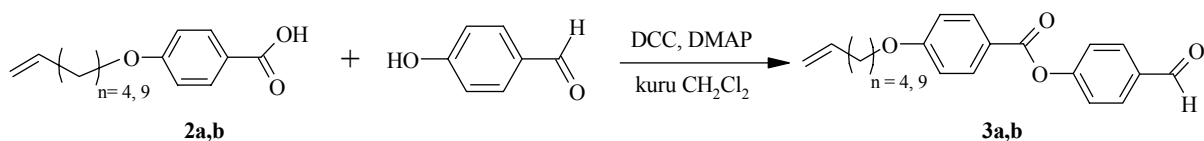


Şekil 5.4 Bileşik **2a**'nın ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.5 Bileşik **2b**'nin ¹H-NMR spektrumu.

5.1.1.1.3 4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

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

22 mmol 4-Hidroksibenzaldehid

25 mmol DCC

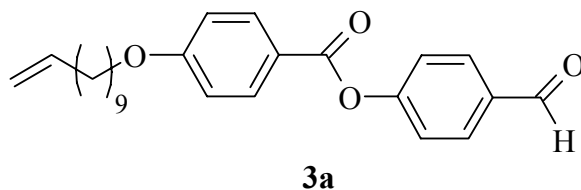
1.86 mmol DMAP

160 mL CH_2Cl_2

4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3a,b**) bileşiklerinin sentezi için, uygun 4-(Alkeniloksi)benzoik asid (**2a,b**), CH_2Cl_2 'de çözülerek üzerine 4-hidroksibenzaldehid, DCC ve DMAP ilave edilir ve Ar atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA / 5:1) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH_2Cl_2 ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, CH_2Cl_2) ile saflaştırılır.

Sentezlenen **3a,b** bileşiklerinin yapısı $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.6, Şekil 5.7).

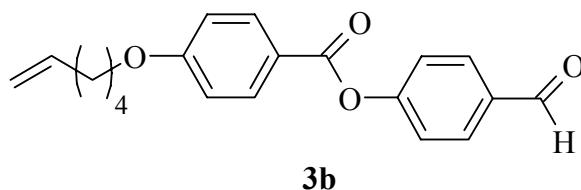
4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3a) (Marx vd., 2008) (C₂₅H₃₀O₄; 394.51 g/mol)



Verim: 6.1 g (% 77), beyaz kristal.

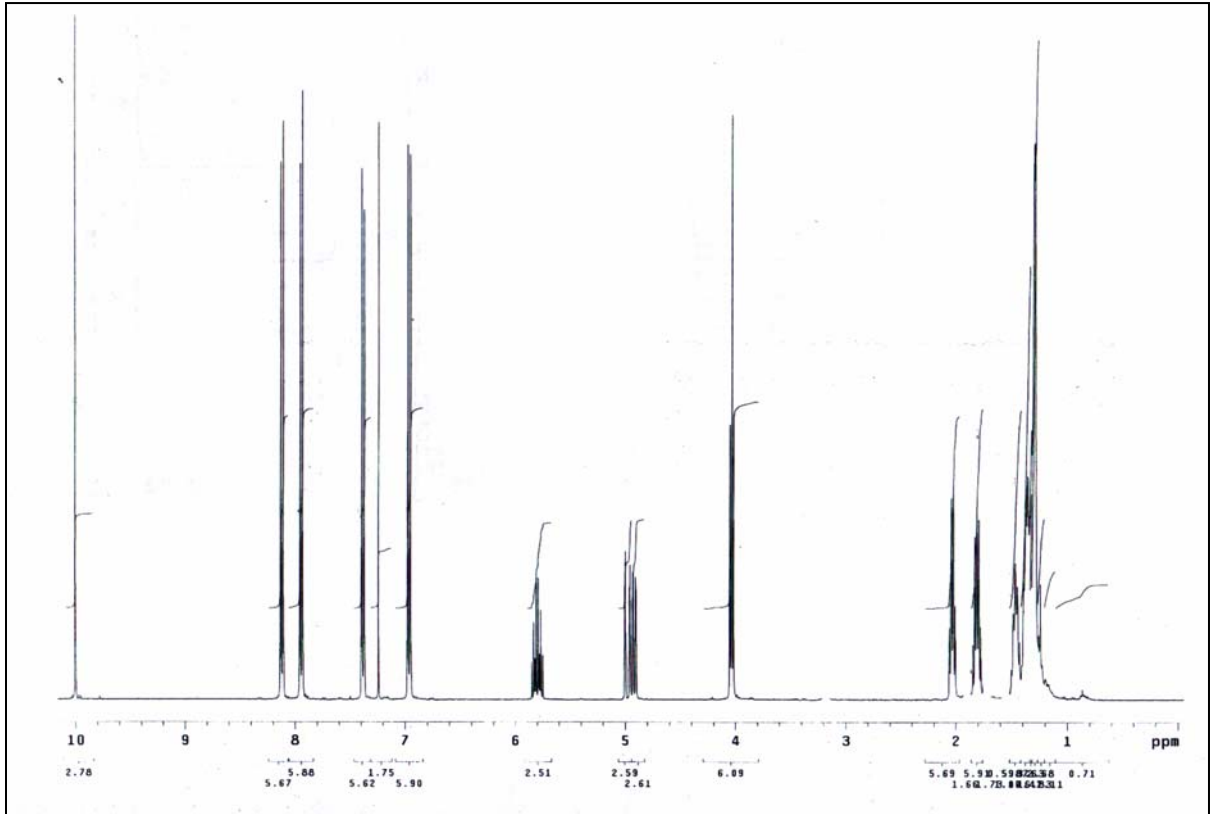
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.00 (s; 1H, CHO), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.85-5.74 (m; 1H, CH₂=CH), 5.00-4.89 (m; 2H, CH₂=CH), 4.03 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 2.06-2.00 (m; 2H, CH₂=CH-CH₂), 1.87-1.74 (m; 2H, CH₂), 1.50-1.24 (m; 12H, 6 CH₂).

4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3b) (Day vd., 1999) (C₂₀H₂₀O₄; 324.37 g/mol)

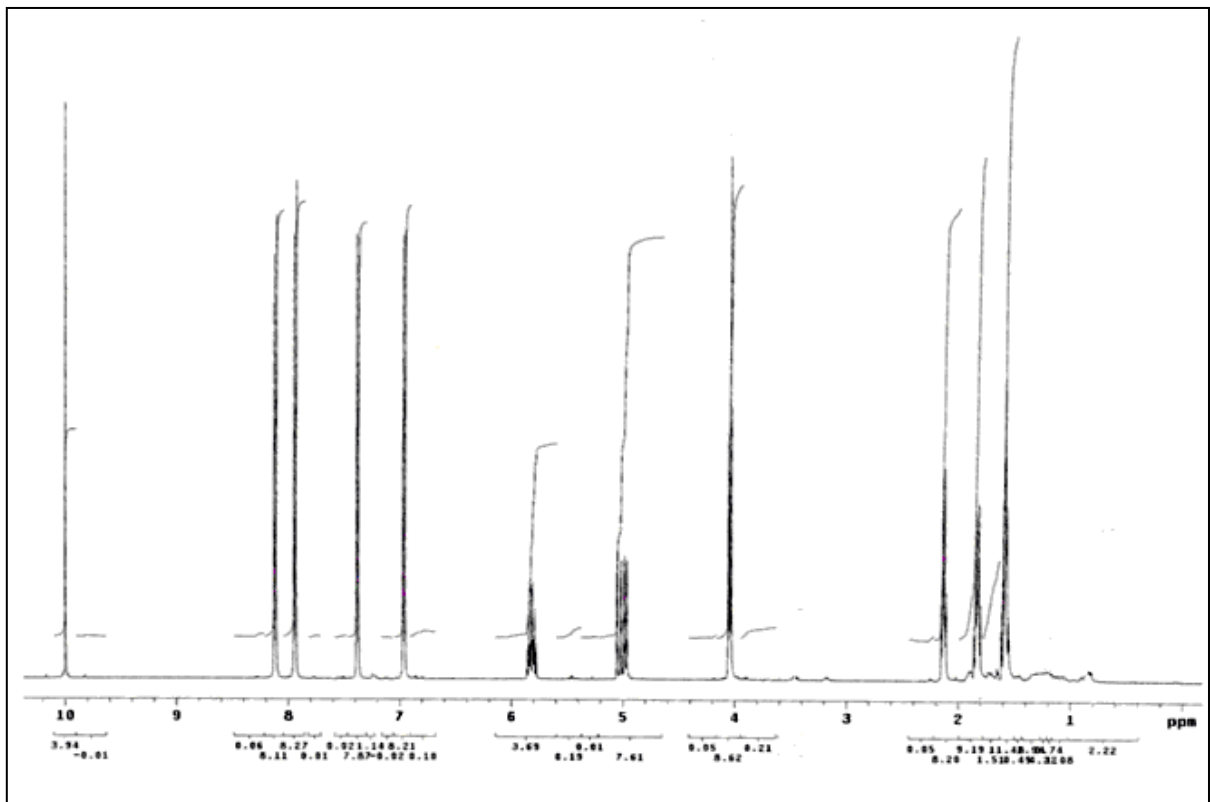


Verim: 3.6 g (% 56), beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.00 (s; 1H, CHO), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.87-5.76 (m; 1H, CH₂=CH), 5.06-4.96 (m; 2H, CH₂=CH), 4.05 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH₂), 2.16-2.10 (m, 2H, CH₂=CH-CH₂), 1.85-1.77 (m; 2H, CH₂), 1.60-1.52 (m; 2H, CH₂).

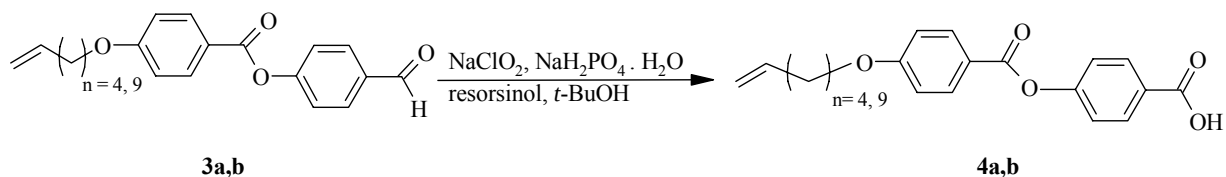


Şekil 5.6 Bileşik **3a**'nin ^1H -NMR spektrumu.



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

5.1.1.1.4 4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

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

12.87 mmol Resorsinol

57.69 mmol Sodyum klorit

29.99 mmol Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat

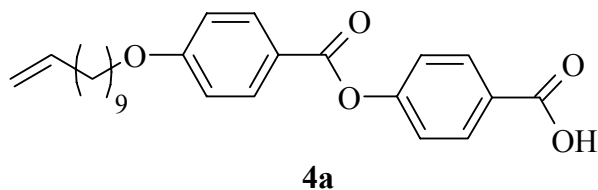
160 mL *t*-Butanol

55 mL H₂O

4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4a,b**) bileşiklerinin sentezi için, uygun 4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3a,b**) bileşiği ve resorsinol, *t*-BuOH'de çözülür. NaClO₂ ve NaH₂PO₄·H₂O reaktiflerinin sudaki çözeltisi hazırlanır ve karışmakta olan reaksiyon karışımına 15 dakikalık periyod boyunca damlatma hunisi yardımıyla ilave edilir. Çözeltinin ilavesinden sonra elde edilen açık sarı reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında bir gece karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilir. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve geriye kalan kısım suya dökülür. Çözeltinin pH'ı 1 M HCl ilavesiyle 3'e ayarlanır ve çöken beyaz kalıntı krozedden süzülür, su ve hekzan ile yıkanır. Ürün birkaç kez kristalizasyon (EtOH) ile saflaştırılır.

Sentezlenen **4a,b** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.8-Şekil 5.13).

4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik acid (4a) (Marx vd., 2008) (C₂₅H₃₀O₅; 410.51 g/mol)



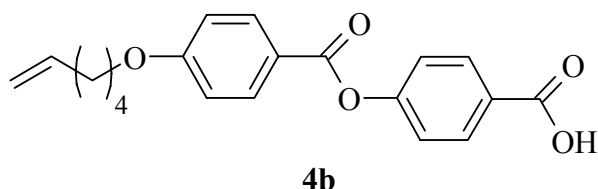
Verim: 3.7 g (% 90), beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.16 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.85-5.74 (m; 1H, CH₂=CH), 5.00-4.89 (m; 2H, CH₂=CH), 4.03 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 2.06-2.00 (m; 2H, CH₂=CH-CH₂), 1.84-1.77 (m; 2H, CH₂), 1.49-1.24 (m; 12H, 6CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.14 (s; COOH), 164.20 (s; CO), 163.74, 155.47, 126.56, 121.02 (4s; 4 Ar-C), 139.11 (d; CH₂=CH), 132.37, 131.81, 121.96, 114.44 (4d; 8 Ar-CH), 114.12 (t; CH=CH₂), 68.48 (t; OCH₂), 33.91, 29.61, 29.53, 29.46, 29.23, 29.07, 26.11 (7t; 8 CH₂).

MS (EI): m/z (%) = 410 (2) [M⁺], 273 (100) [M⁺-C₇H₅O₃], 121 (100) [C₁₁H₂₁].

4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik acid (4b) (Schiewe vd., 1996) (C₂₀H₂₀O₅; 340.37 g/mol)

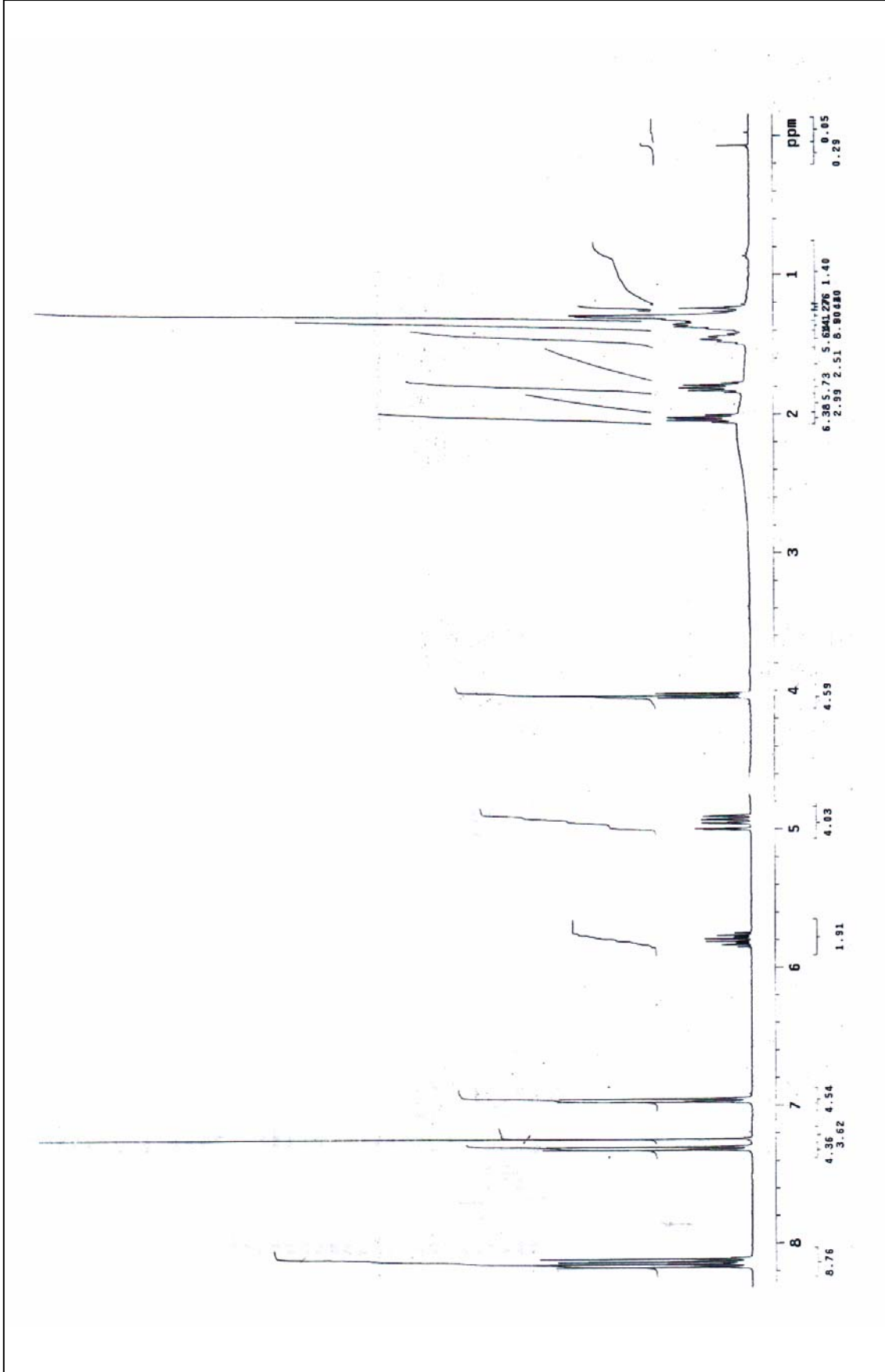


Verim: 3.0 g (% 88), krem kristal.

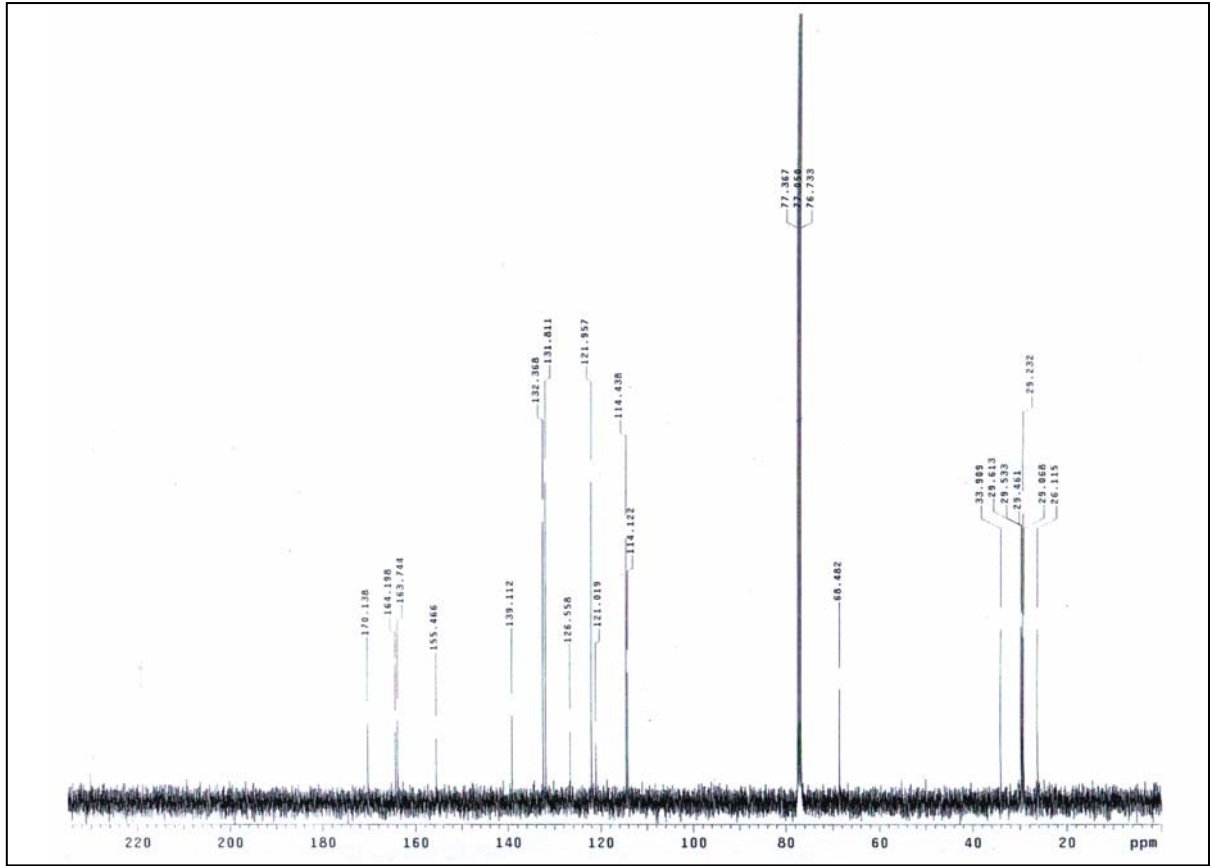
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.14 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.85-5.78 (m; 1H, CH₂=CH), 5.05-4.96 (m; 2H, CH₂=CH), 4.04 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH₂), 2.15-2.10 (m; 2H, CH₂=CH-CH₂), 1.87-1.79 (m; 2H, CH₂), 1.60-1.54 (m; 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz): δ (ppm) = 170.46 (s; COOH), 164.24 (s; CO), 163.73, 155.53, 126.57, 121.09 (4s; 4 Ar-C), 138.30 (d; CH₂=CH), 132.40, 131.85, 121.97, 114.43 (4d; 8 Ar-CH), 114.90 (t; CH=CH₂), 68.20 (t; OCH₂), 33.40, 28.57, 25.31 (3t; 3 CH₂).

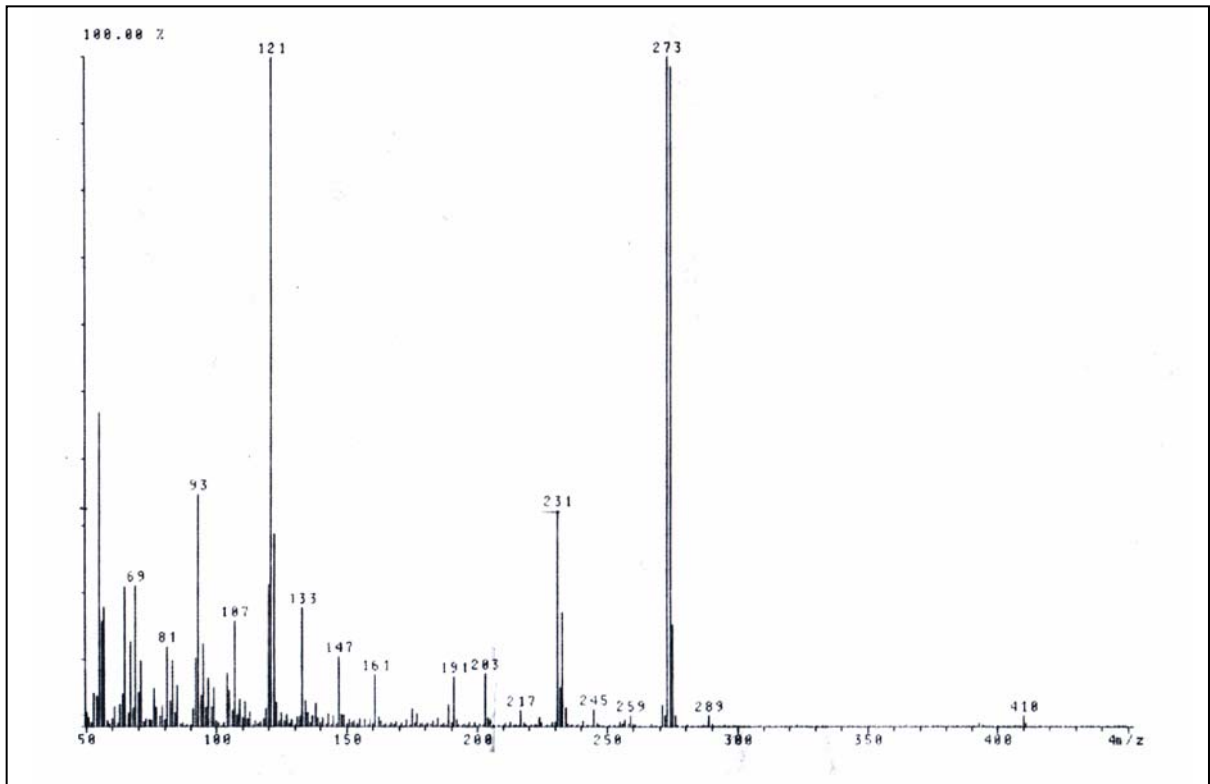
MS (EI): m/z (%) = 340 (5) [M⁺], 203 (100) [M⁺-C₇H₅O₃], 121 (100) [C₆H₁₁].



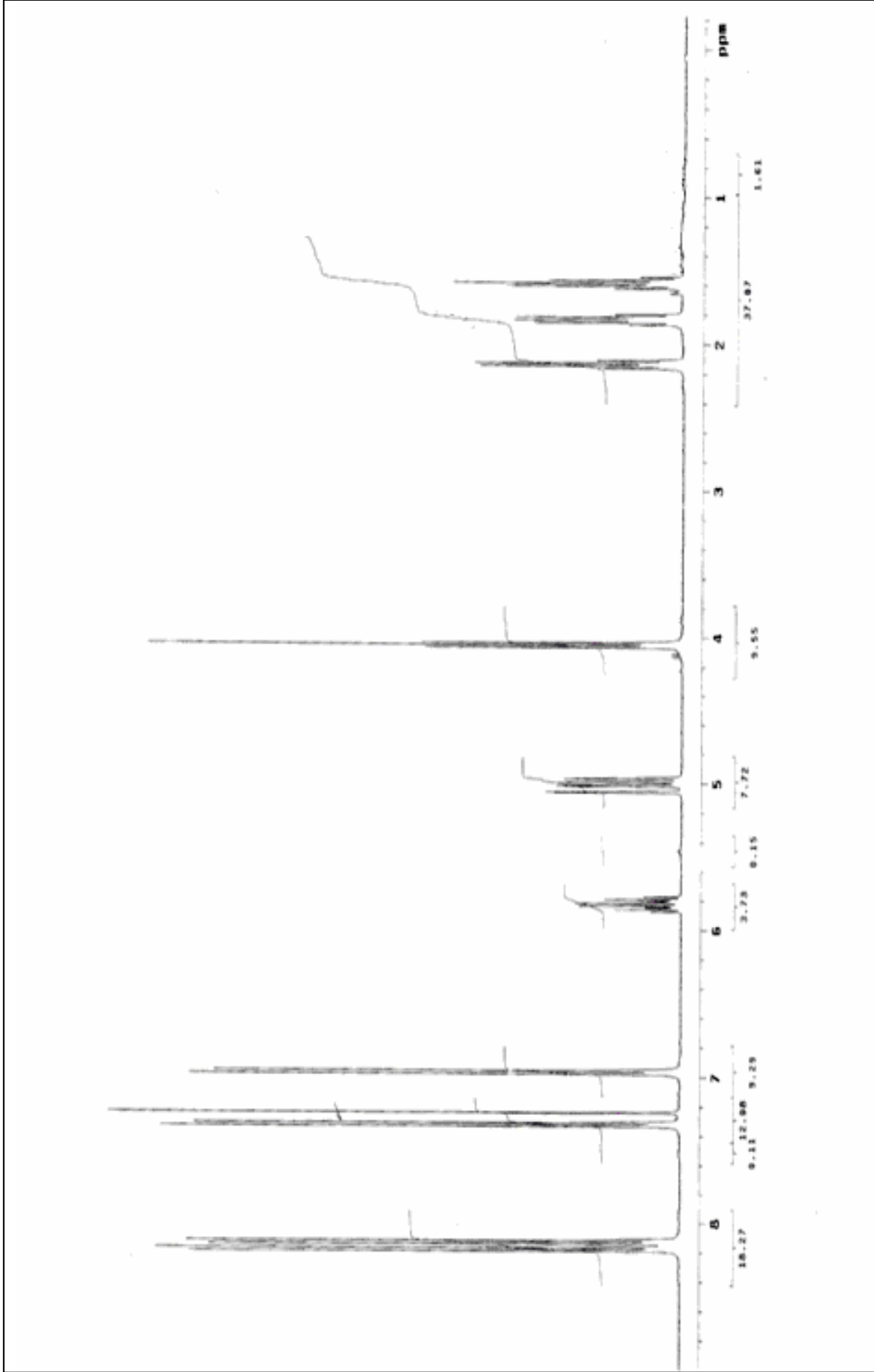
Şekil 5.8 Bileşik **4a**'nın ¹H-NMR spektrumu.



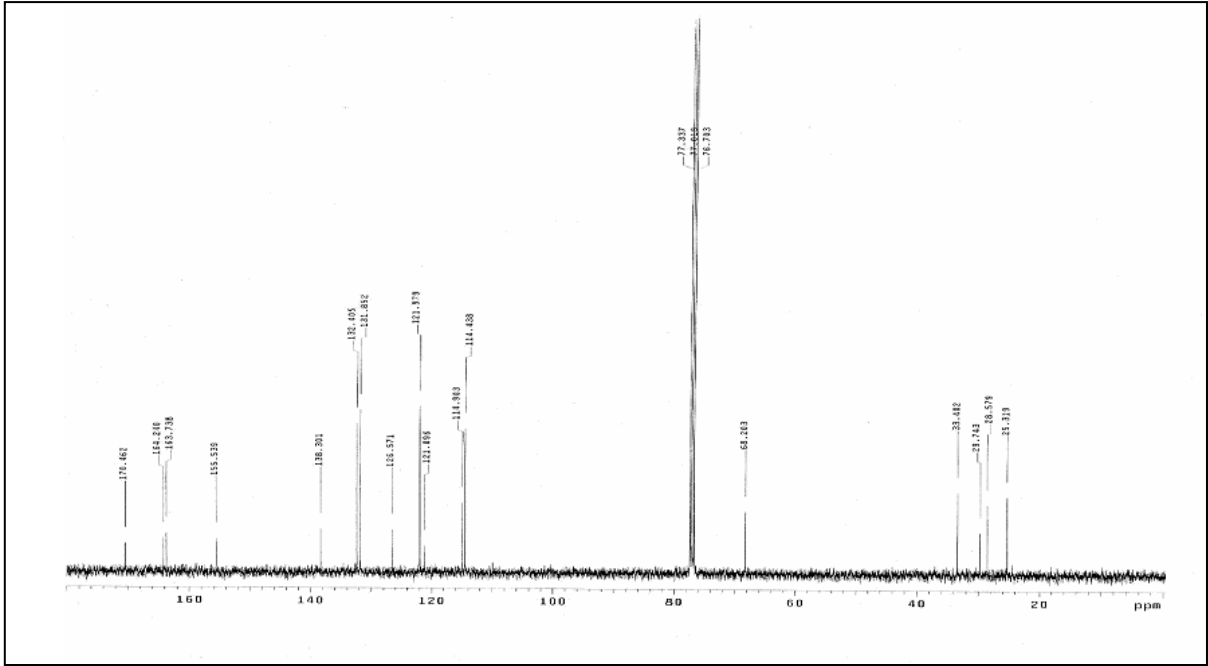
Şekil 5.9 Bileşik **4a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu.



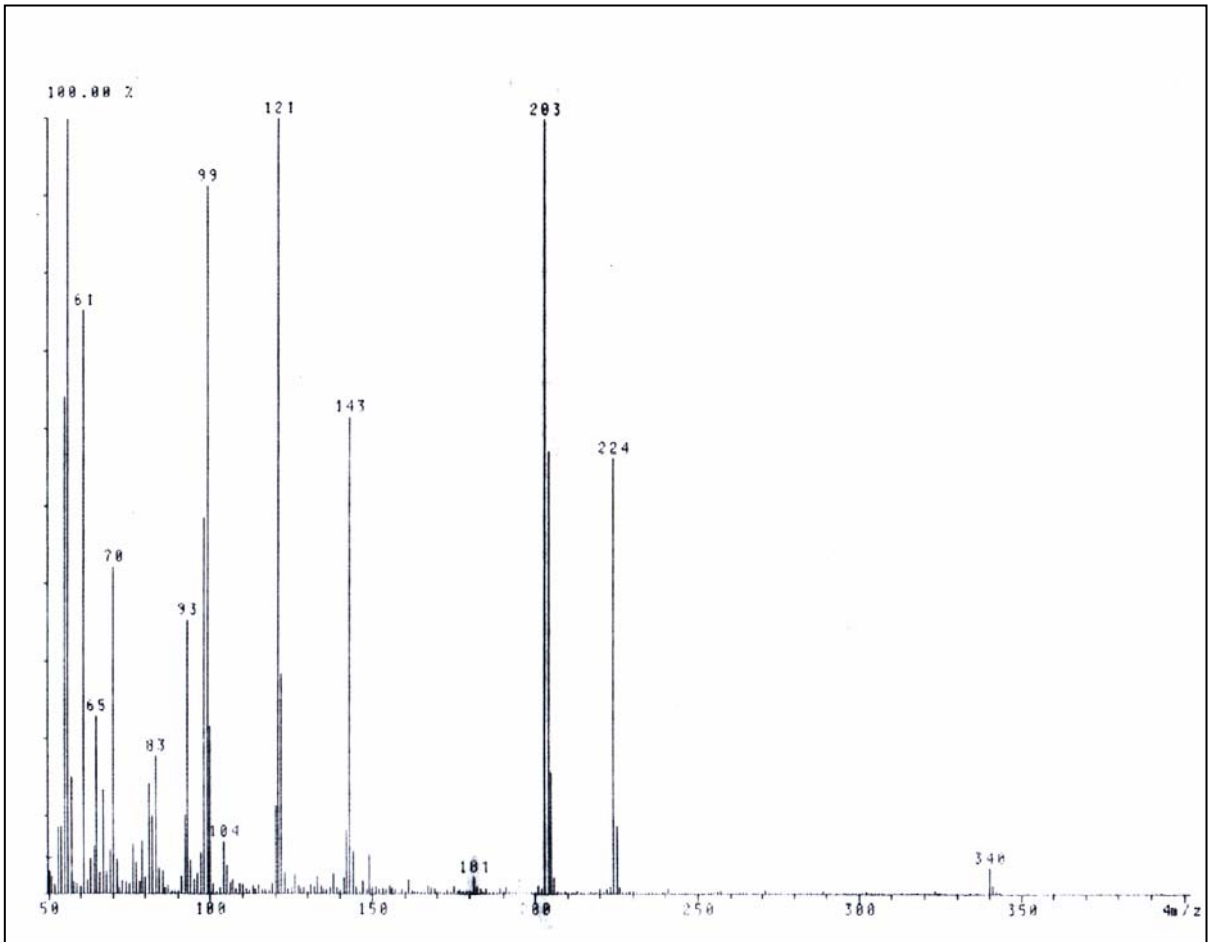
Şekil 5.10 Bileşik **4a**'nın MS spektrumu.



Şekil 5.11 Bileşik **4b**'nin ^1H -NMR spektrumu.



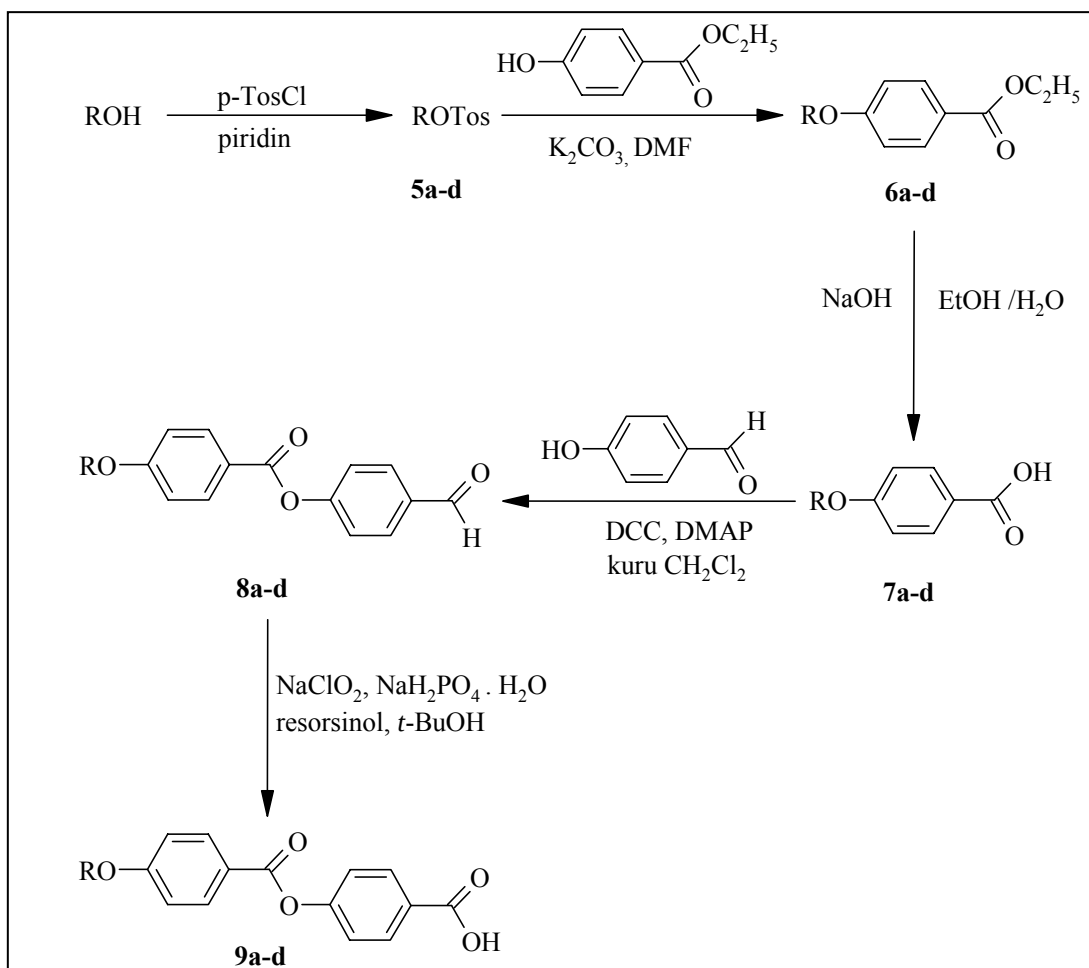
Şekil 5.12 Bileşik **4b**'nin ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.13 Bileşik **4b**'nin MS spektrumu.

5.1.1.2 Dallanmış Zincirli Lineer Çekirdek Ünitelerinin Sentezi

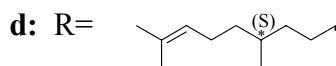
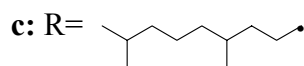
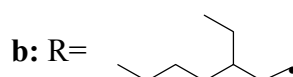
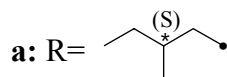
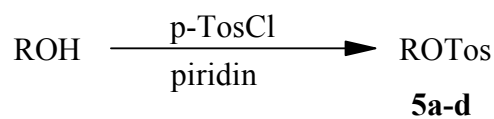
Asimetrik veya simetrik yeni "banana-shaped" bileşiklerin lineer sert çekirdek ünitesini oluşturacak olan dallanmış zincirli bileşiklerin eldesi, Şekil 5.14'de sunulan sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.14 Dallanmış zincirli lineer çekirdek ünitelerinin sentez şeması.

Dallanmış zincirli lineer çekirdek üniteleri (**9a-d**) ve ara ürünlerin (**5a-d**, **6a-d**, **7a-d** ve **8a-d**) yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 5.15-Şekil 5.41).

5.1.1.2.1 Alkiltosilat Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

160 mmol Dallanmış alkol

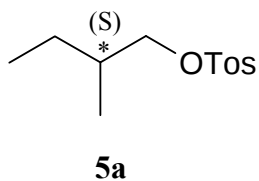
192 mmol p-Toluensülfonil klorür

200 mL Piridin

Alkiltosilat (**5a-d**) bileşiklerinin sentezi için, uygun alkol'ün piridin içerisindeki çözeltisi buz banyosuna alınır ve üzerine 0 °C'de kısım kısım p-toluensülfonil klorür eklenir ve 3 gün karıştırılır. Elde edilen madde beher içindeki buzlu su karışımına dökülerek, HCl çözeltisi ile karışımın pH'ı 7'ye ayarlanır. Karışım üç kez dietil eter ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş sodyum klorür çözeltisi ile yıkanarak, susuz magnezyum sülfat üzerinden kurutulur ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen alkil tosilat bileşiklerinin yapısı (**5a-d**) ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.15-Şekil 5.18).

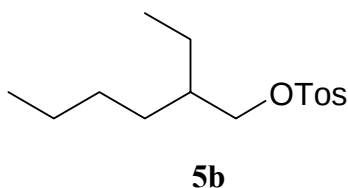
(S)-2-Metil-butil-4-metilbenzensülfonat (5a) (Otterholm vd., 1987) ($C_{12}H_{18}O_3S$; 242.33 g/mol)



Verim: 23.6 g (% 61), açık sarı sıvı.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.75 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2 Ar-H), 3.85, 3.79 (dd, her biri $J \approx 9.3$ Hz ve $J \approx 6.4$ Hz; 2H, OCH_2), 2.42 (s; 3H, CH_3), 1.72-1.61 (m; 1H, CH), 1.41-1.30, 1.17-1.06 (2m; 2H, CH_2), 0.85 (d, $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH_3), 0.80 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3).

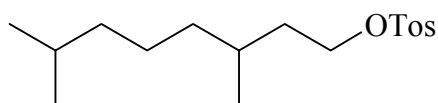
2-Etil-hekzil-4-metilbenzensülfonat (5b) (Cid vd., 2009) ($C_{15}H_{24}O_3S$; 284.41 g/mol)



Verim: 28.2 g (% 62), açık sarı sıvı.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.76 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2 Ar-H), 3.90 (d, $J \approx 5.4$ Hz; 2H, OCH_2), 2.42 (s; 3H, CH_3), 1.57-1.41 (m; 1H, CH), 1.40-1.06 (m; 8H, 4 CH_2), 0.81 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3), 0.77 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3).

3,7-Dimetil-oktil-4-metilbensensülfonat (5c) (Yelamaggad vd., 2003) ($C_{17}H_{28}O_3S$; 312.47 g/mol)

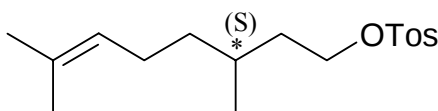


5c

Verim: 20.2 g (% 40), açık sarı sıvı.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.74 (d, $J \approx 8.1$ Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, $J \approx 8.1$ Hz; 2 Ar-H), 3.59-3.48 (m; 2H, OCH_2), 2.43 (s; 3H, CH_3), 1.81-1.70 (m; 1H, CH), 1.69-1.40, 1.39-1.07 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.92 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.87 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3).

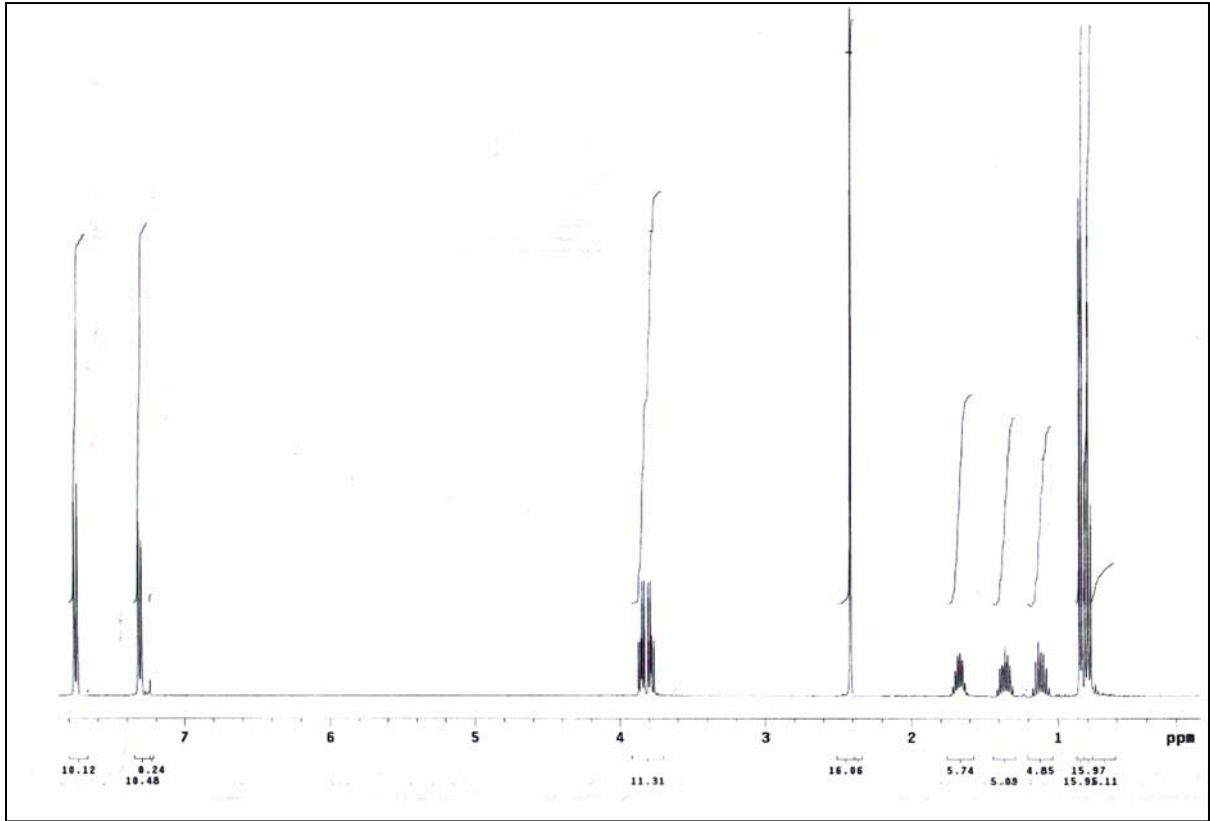
(S)-Sitronellil-4-metilbensensülfonat (5d) ($C_{17}H_{26}O_3S$; 310.45 g/mol)



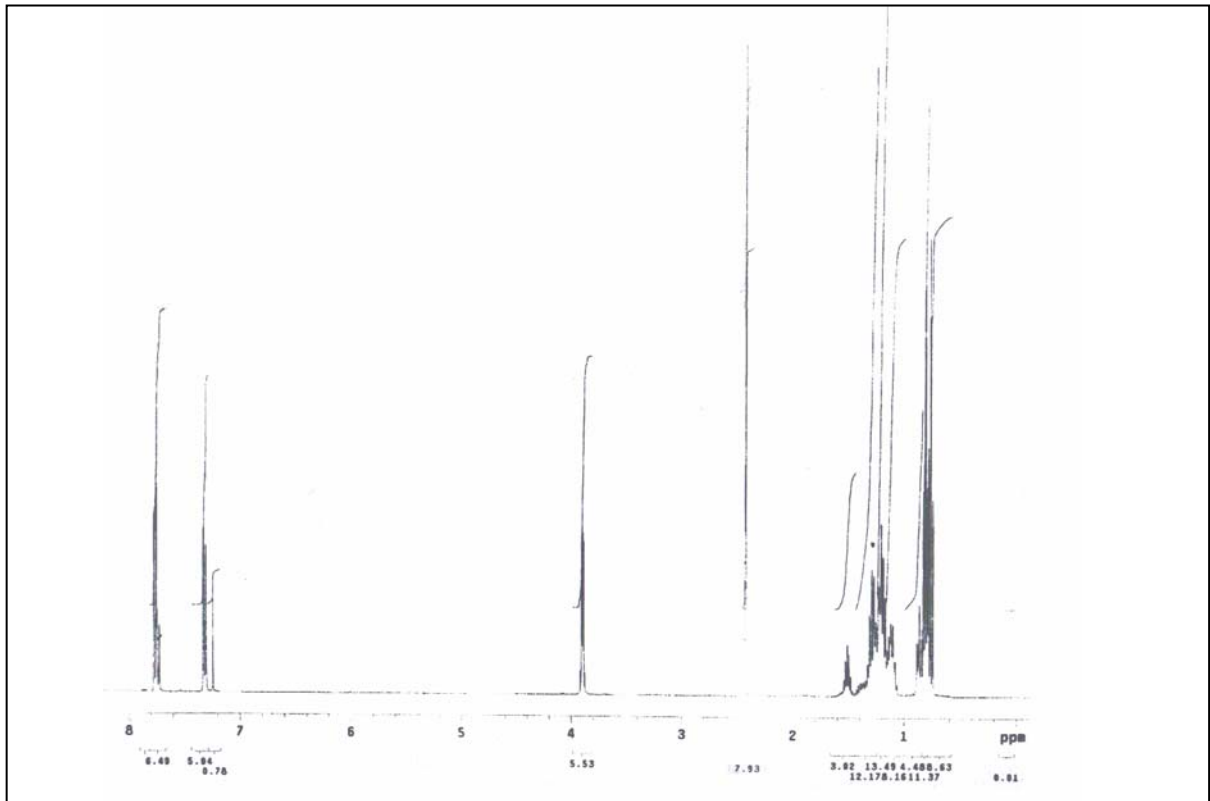
5d

Verim: 38.4 g (% 79), koyu sarı sıvı.

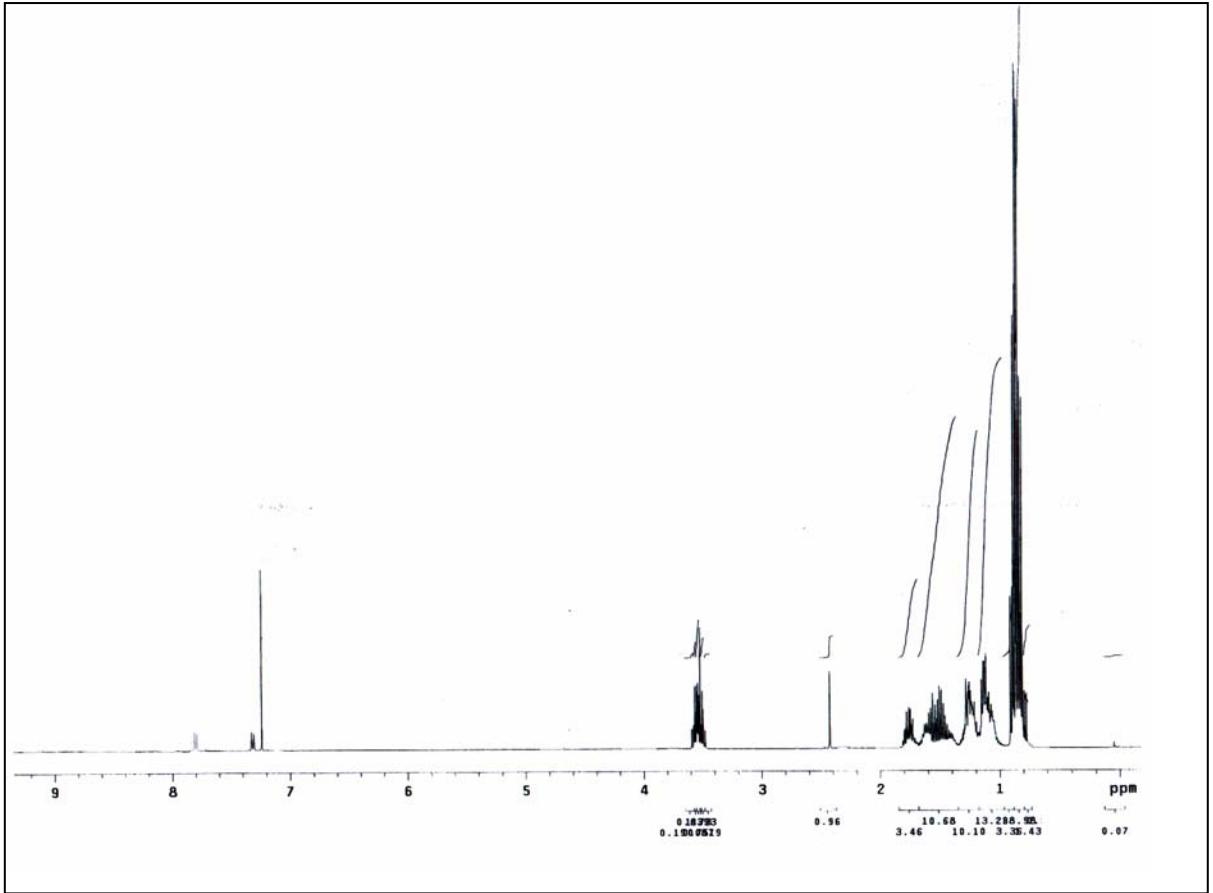
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.74 (d, $J \approx 8.1$ Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, $J \approx 8.1$ Hz; 2 Ar-H), 5.09-5.05 (m; 1H, $CH=C(CH_3)_2$), 3.59-3.48 (m; 2H, OCH_2), 2.33 (s; 3H, CH_3), 1.99-1.94 (m; 2H, $CH_2-CH=C(CH_3)_2$), 1.82-1.74 (m; 1H, CH), 1.67-1.53 (m; 8H, CH_2 , 2 CH_3), 1.34-1.15 (m; 2H, $CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2$), 0.89 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH_3).



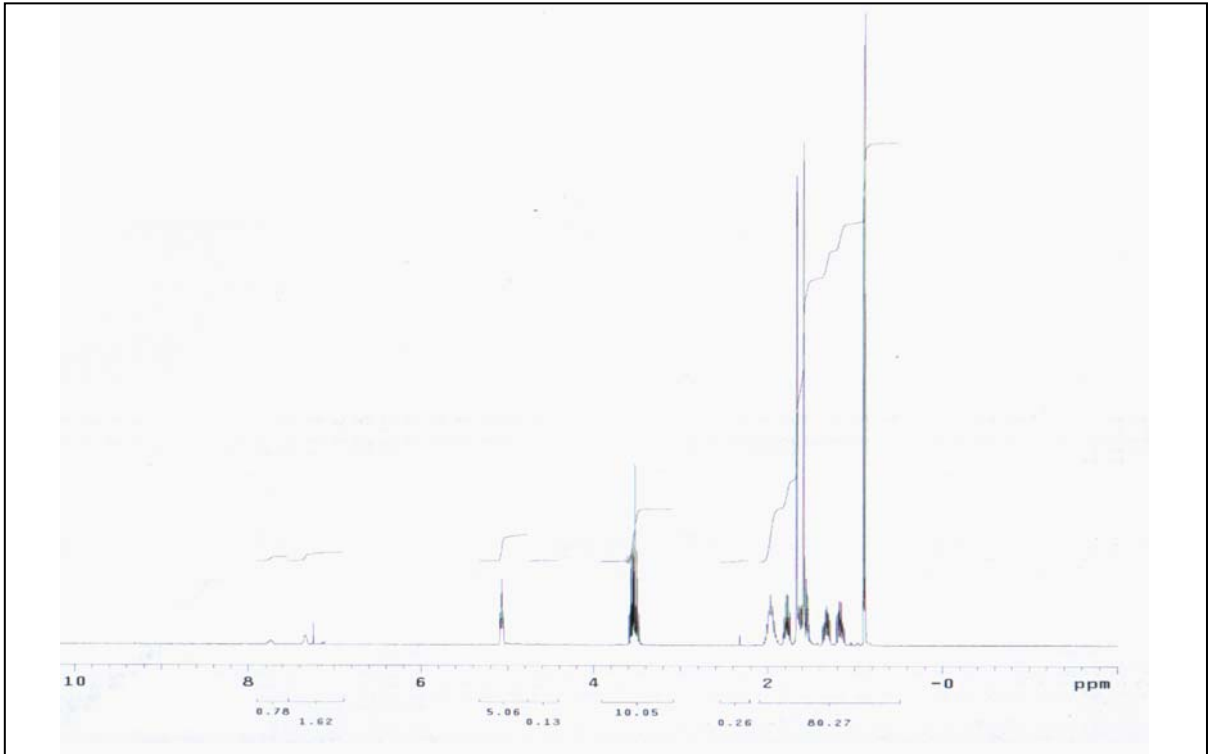
Şekil 5.15 Bileşik **5a**'nın ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.16 Bileşik **5b**'nin ¹H-NMR spektrumu.

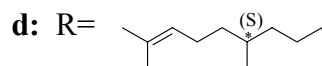
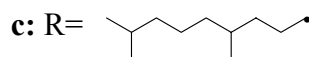
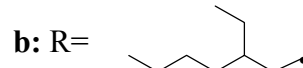
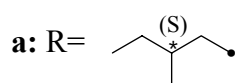
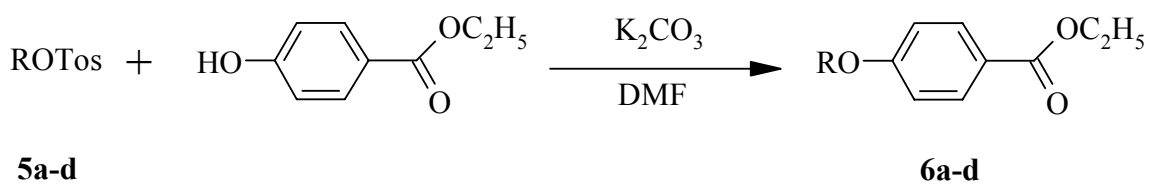


Şekil 5.17 Bileşik **5c**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.18 Bileşik **5d**'nin ^1H -NMR spektrumu.

5.1.1.2.2 Etil-4-(alkoksi)benzoat Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

90 mmol Alkiltosilat (**5a-d**)

60 mmol Etil-4-hidroksibenzoat

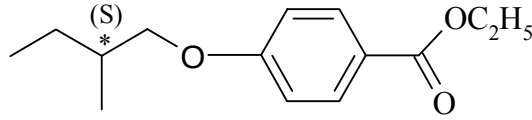
90 mmol K₂CO₃

300 mL DMF

Etil-4-(alkoksi)benzoat (**6a-d**) bileşiklerinin sentezi için; uygun alkil tosilat (**5a-d**), Etil-4-hidroksibenzoat ve K₂CO₃, DMF’de çözülerek Ar atmosferinde geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA / 5:1) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1)).

Sentezlenen **6a-d** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.19-Şekil 5.22).

Etil-4-((S)-2-metilbutoksi)benzoat (6a) (Slaney vd., 1995) ($C_{14}H_{20}O_3$; 236.31 g/mol)

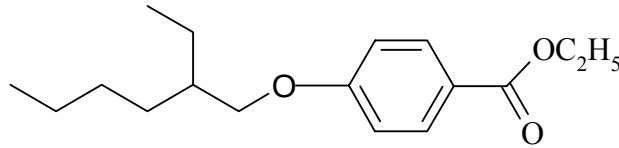


6a

Verim: 9.8 g (% 69), açık sarı sıvı.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, COOCH_2), 3.85, 3.76 (2dd, her biri $J \approx 9.0$ Hz ve $J \approx 6.4$ Hz; 2H, OCH_2), 1.89-1.83 (m; 1H, CH), 1.60-1.52, 1.30-1.23 (2m; 2H, CH_2), 1.36 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 1.00 (d, $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH_3), 0.93 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3).

Etil-4-(2-etilhekziloksi)benzoat (6b) ($C_{17}H_{26}O_3$; 278.39 g/mol)

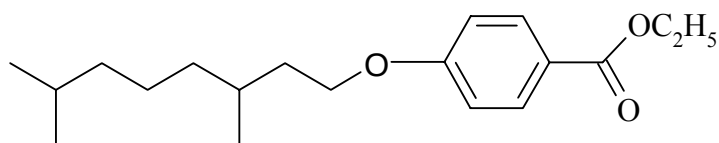


6b

Verim: 13.0 g (% 78), açık sarı sıvı.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, COOCH_2), 3.86 (d, $J \approx 5.8$ Hz; 2H, OCH_2), 1.77-1.66 (m; 1H, CH), 1.52-1.24 (m; 8H, 4 CH_2), 1.35 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 0.92-0.86 (m; 6H, 2 CH_3).

Etil-4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (6c) (C₁₉H₃₀O₃; 306.44 g/mol)

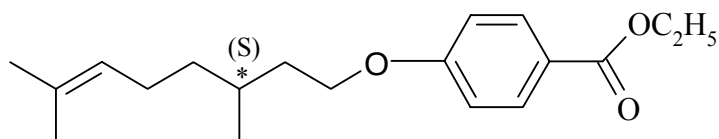


6c

Verim: 13.4 g (% 73), açık sarı sıvı.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, COOCH₂), 4.06-3.97 (m; 2H, OCH₂), 1.86-1.80 (m; 1H, CH), 1.79-1.40, 1.33-1.09 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 1.36 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH₂CH₃), 0.93 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH₃), 0.85 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH₃).

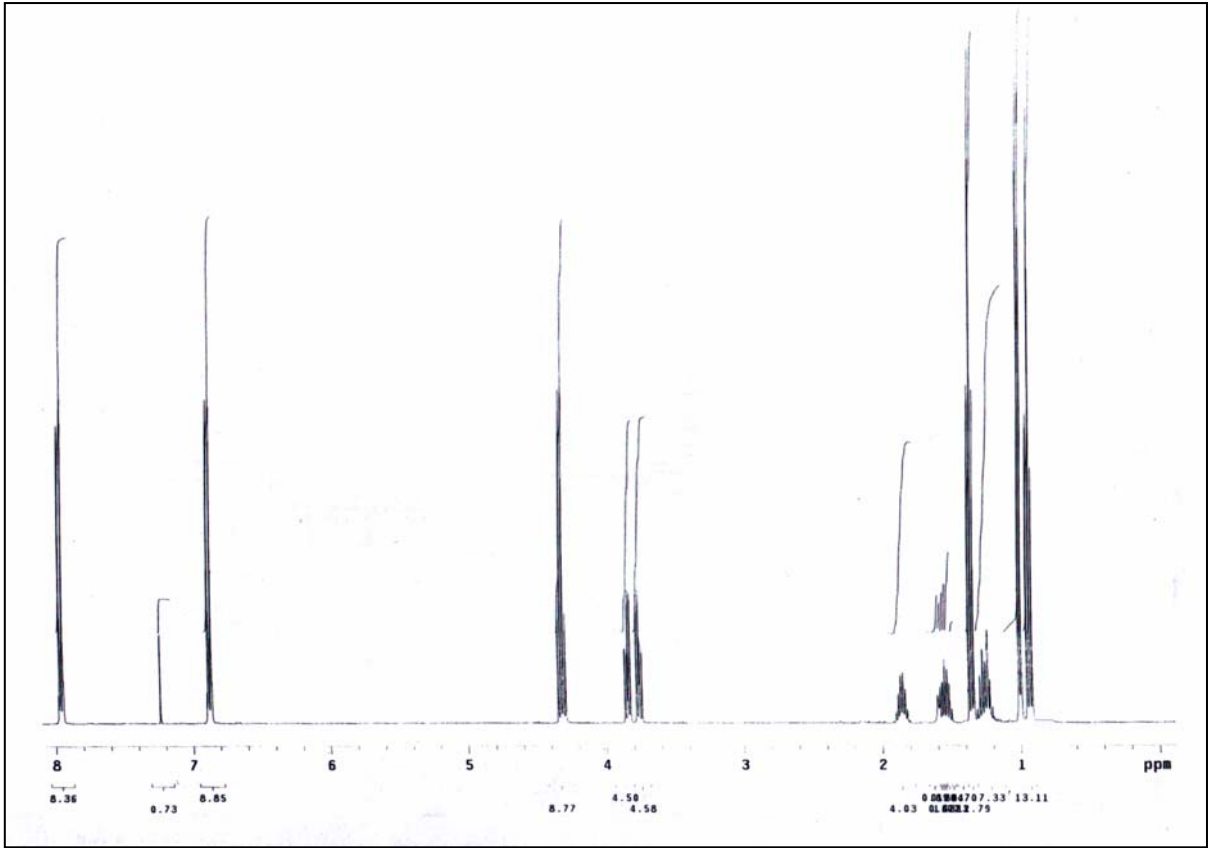
Etil-4-((S)-sitronelliloksi)benzoat (6d) (C₁₉H₂₈O₃; 304.43 g/mol)



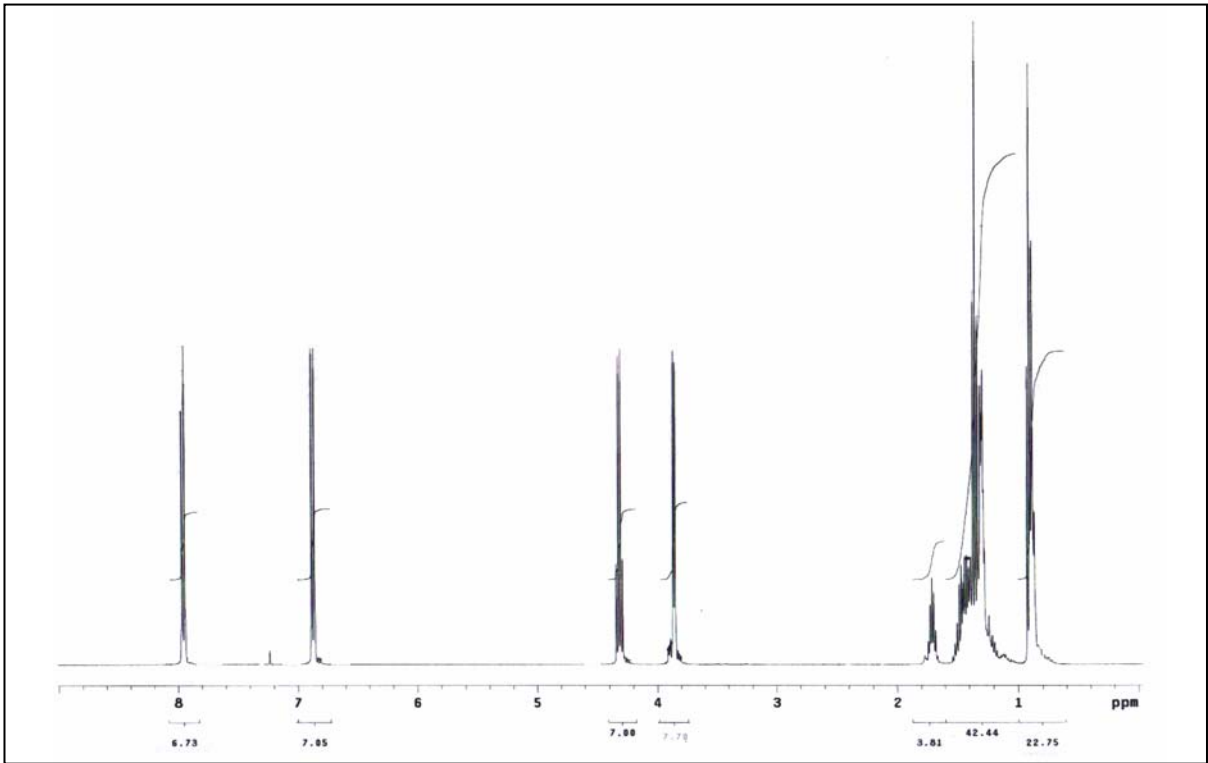
6d

Verim: 14.9 g (% 81), açık sarı sıvı.

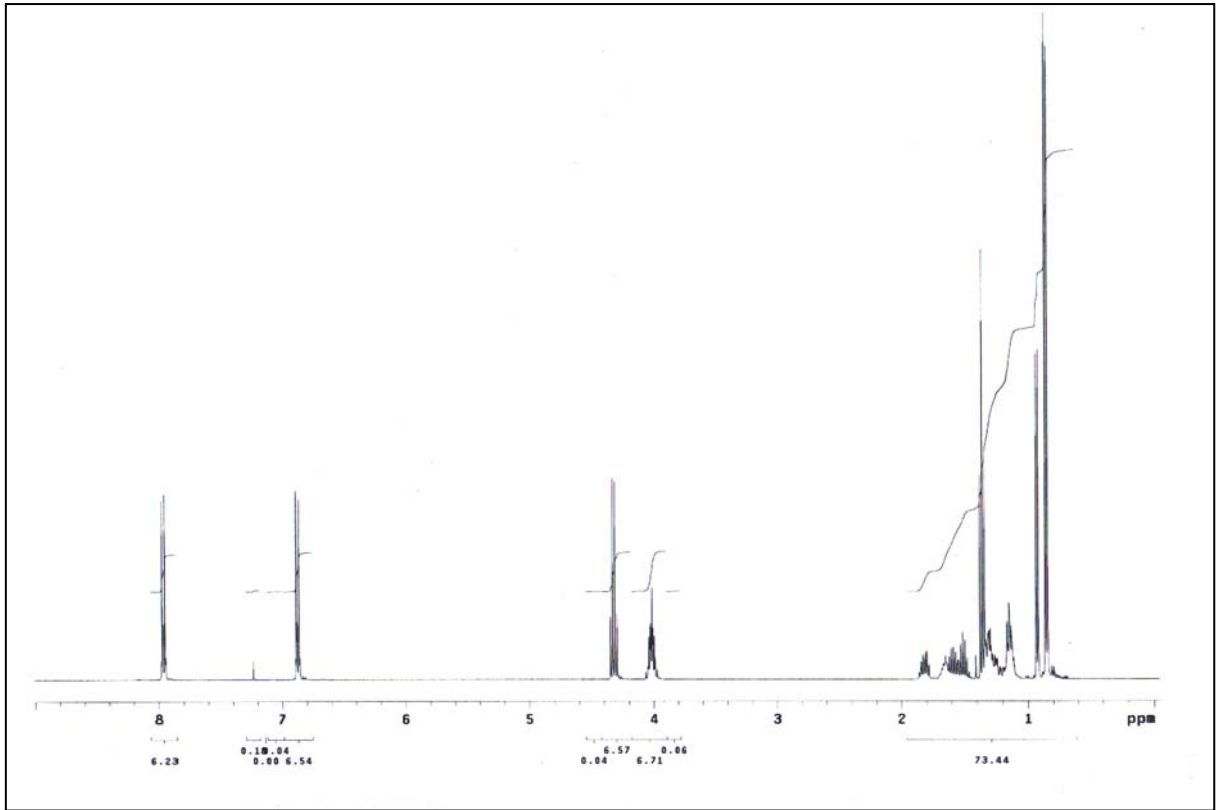
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.96 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 5.08 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 1H, CH=C(CH₃)₂), 4.32 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, COOCH₂), 4.07-3.97 (m; 2H, OCH₂), 2.07-1.91 (m; 2H, CH₂-CH=C(CH₃)₂), 1.87-1.73 (m; 1H, CH), 1.72-1.54 (m; 8H, CH₂, 2 CH₃), 1.36 (t; $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.43-1.17 (m; 2H, CH₂CH₂CH=C(CH₃)₂), 0.94 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH₃).



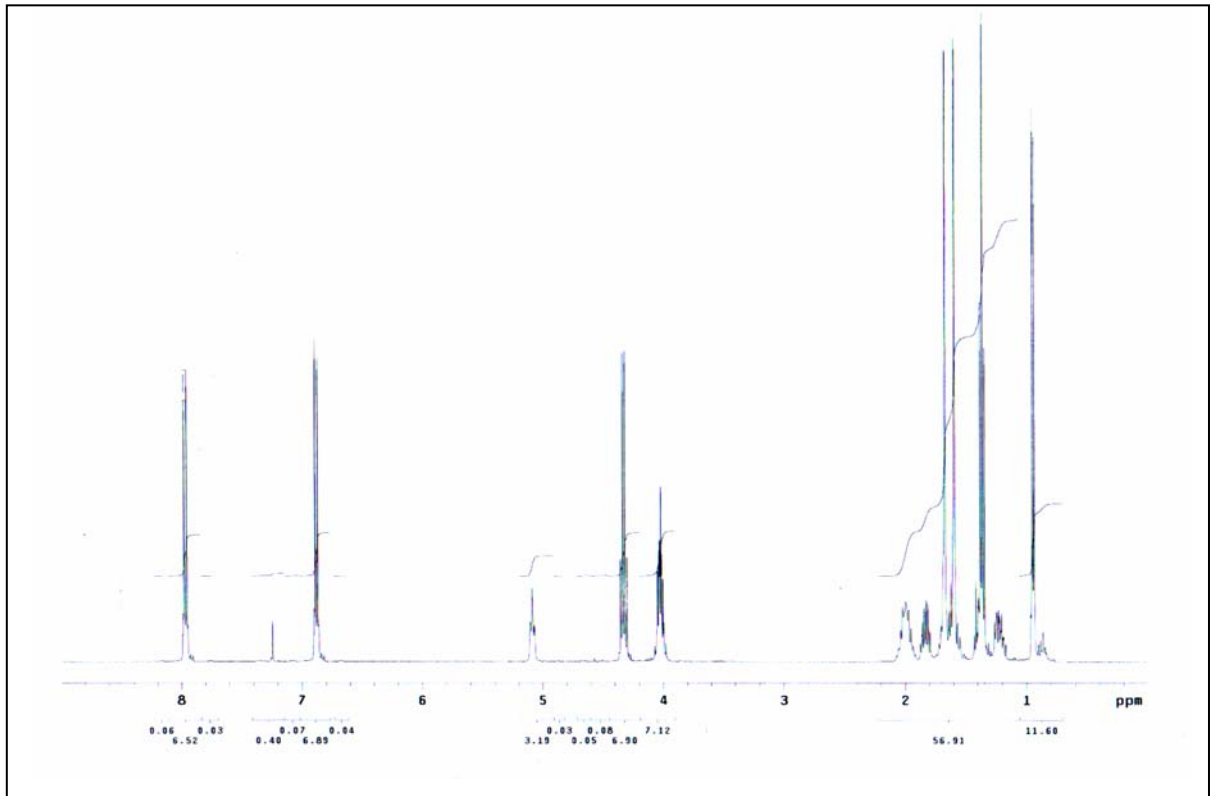
Şekil 5.19 Bileşik **6a**'nın ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.20 Bileşik **6b**'nin ¹H-NMR spektrumu.

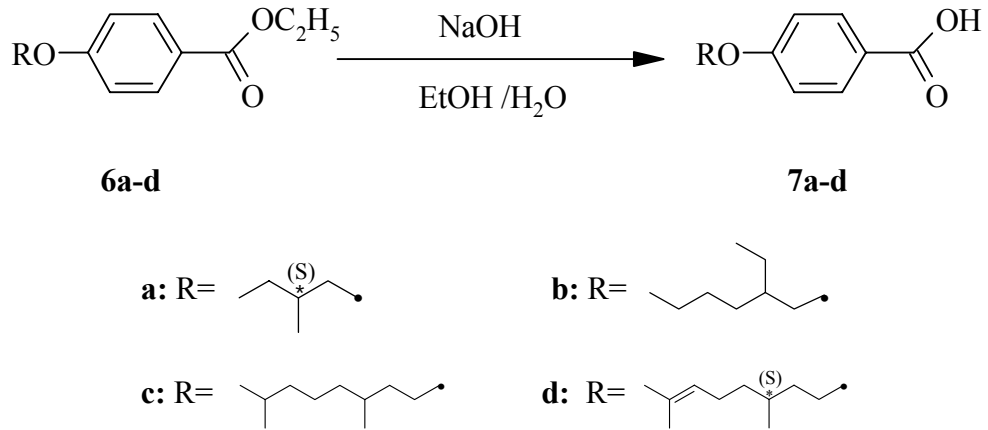


Şekil 5.21 Bileşik **6c**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.22 Bileşik **6d**'nin ^1H -NMR spektrumu.

5.1.1.2.3 4-(Alkoksi)benzoik asid Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

50 mmol Etil-4-(alkoksi)benzoat (**6a-d**)

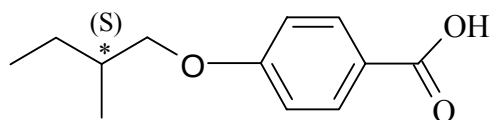
100 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

70 mL EtOH

4-(Alkoksi)benzoik asid (**7a-d**) bileşiklerinin sentezi için, uygun Etil-4-(alkoksi)benzoat (**6a-d**), EtOH'de çözülür ve üzerine NaOH çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında 80 °C'de 2-3 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Sıcak çözelti suya dökülür ve % 10'luk HCl ilavesi ile pH'ı 1-2 civarına ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozedden süzülür ve EtOH'den kristallendirilir.

Sentezlenen **7a-d** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.23-Şekil 5.26).

4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoik asid (7a) (Kaeding-Koppers vd., 2008) ($C_{12}H_{16}O_3$; 208.26 g/mol)

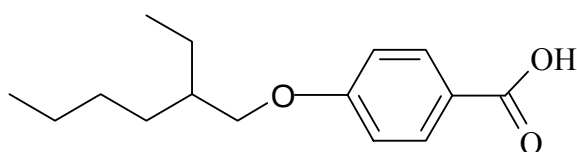


7a

Verim: 8.6 g (% 83), beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.02 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 3.87, 3.79 (2dd, her biri $J \approx 9.0$ Hz ve $J \approx 6.4$ Hz; 2H, OCH_2), 1.92-1.83 (m; 1H, CH), 1.59-1.50, 1.33-1.21 (2m; 2H, CH_2), 1.01 (d, $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH_3), 0.94 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3).

4-(2-Etilhekziloksi)benzoik asid (7b) (Pinchas, 1951) ($C_{15}H_{22}O_3$; 250.34 g/mol)

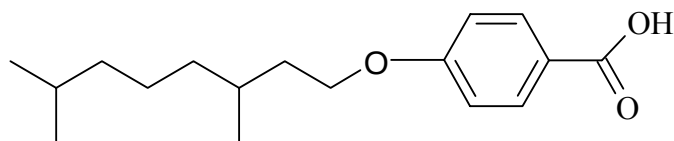


7b

Verim: 9.5 g (% 76), krem kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.03 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 3.90 (d, $J \approx 5.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.77-1.70 (m; 1H, CH), 1.54-1.24 (m; 8H, 4 CH_2), 0.94-0.86 (m; 6H, 2 CH_3).

4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoik acid (7c) (Parker vd., 1977) ($C_{17}H_{26}O_3$; 278.39 g/mol)

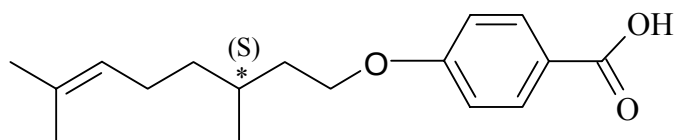


7c

Verim: 13.4 g (% 96), beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.03 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.07-4.02 (m; 2H, OCH_2), 1.85-1.79 (m; 1H, CH), 1.67-1.48, 1.34-1.12 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.93 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH_3), 0.85 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3).

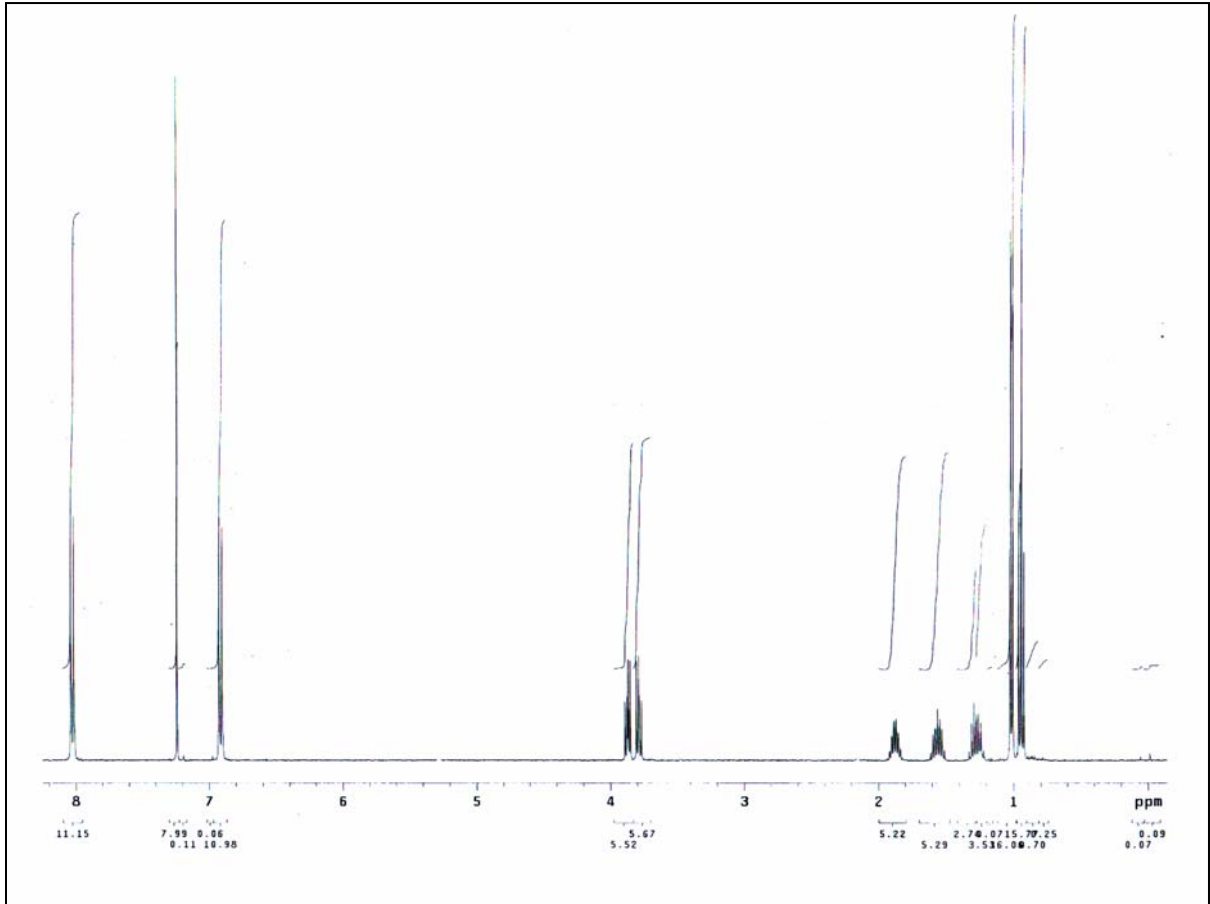
4-((S)-Sitronelliloksi)benzoik acid (7d) ($C_{17}H_{24}O_3$; 276.37 g/mol)



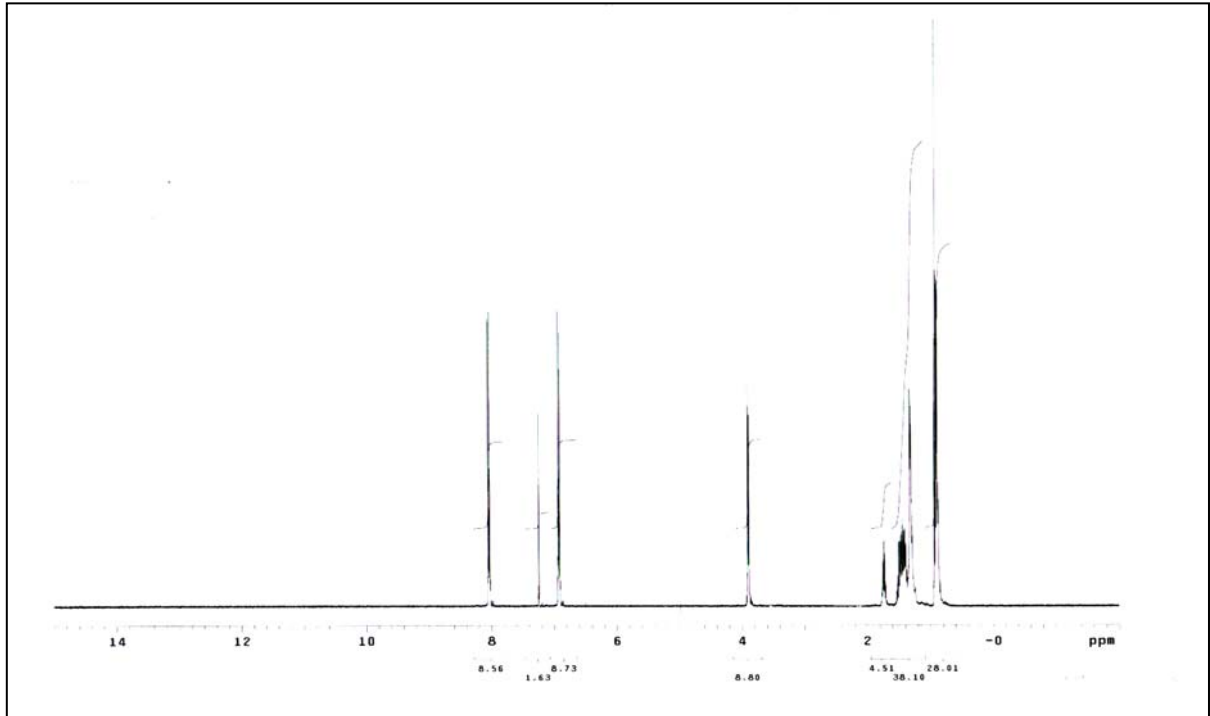
7d

Verim: 12.8 g (% 93), krem kristal.

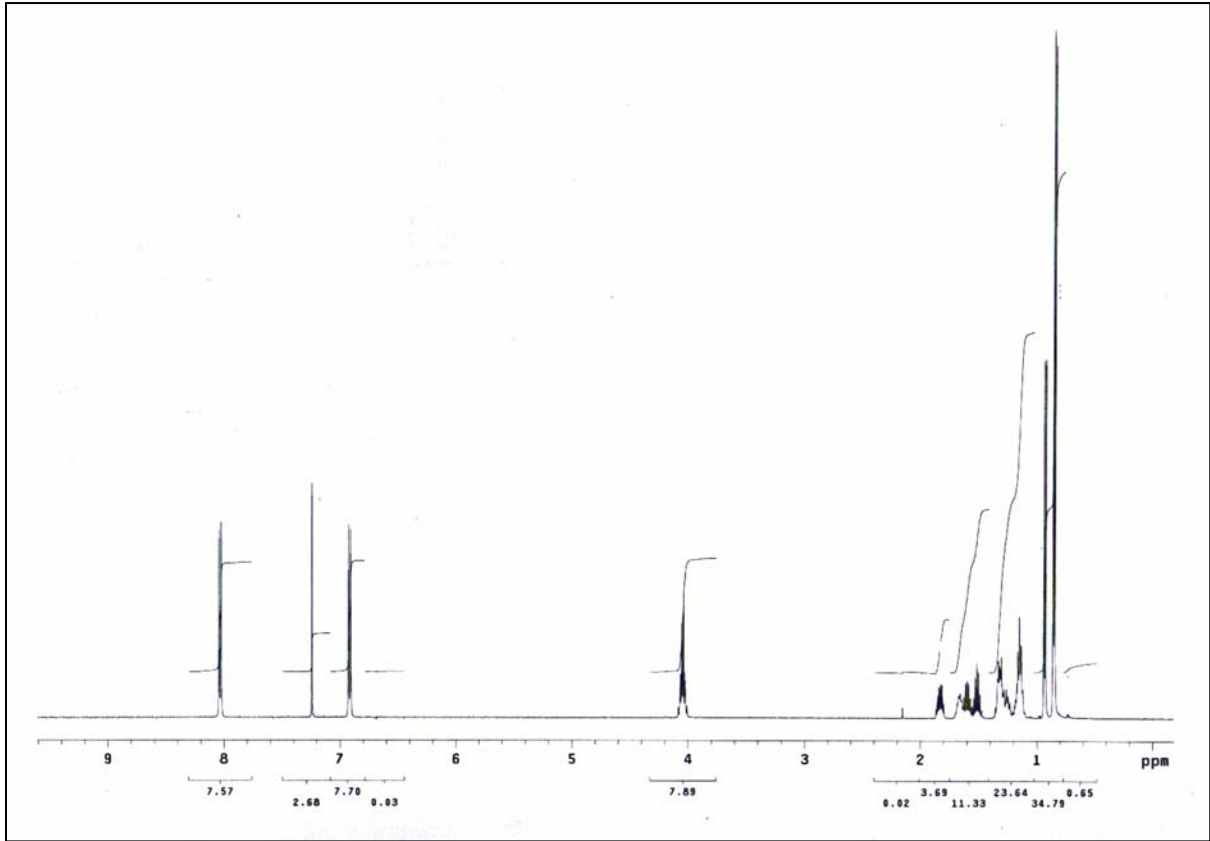
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.03 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.09 (t, $J \approx 7.2$ Hz; 1H, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 4.09-4.00 (m; 2H, OCH_2), 2.04-1.94 (m; 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.89-1.79 (m; 1H, CH), 1.75-1.54 (m; 8H, CH_2 , 2 CH_3), 1.43-1.17 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.95 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH_3).



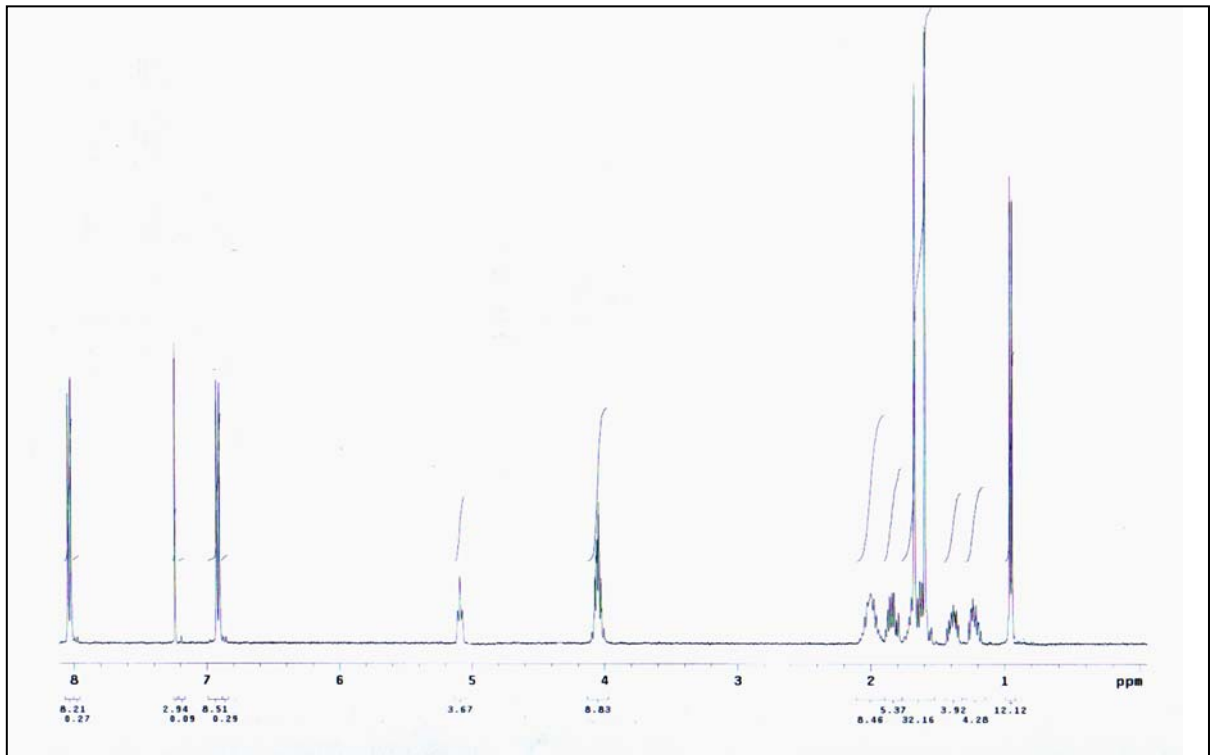
Şekil 5.23 Bileşik **7a**'nın ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.24 Bileşik **7b**'nin ^1H -NMR spektrumu.

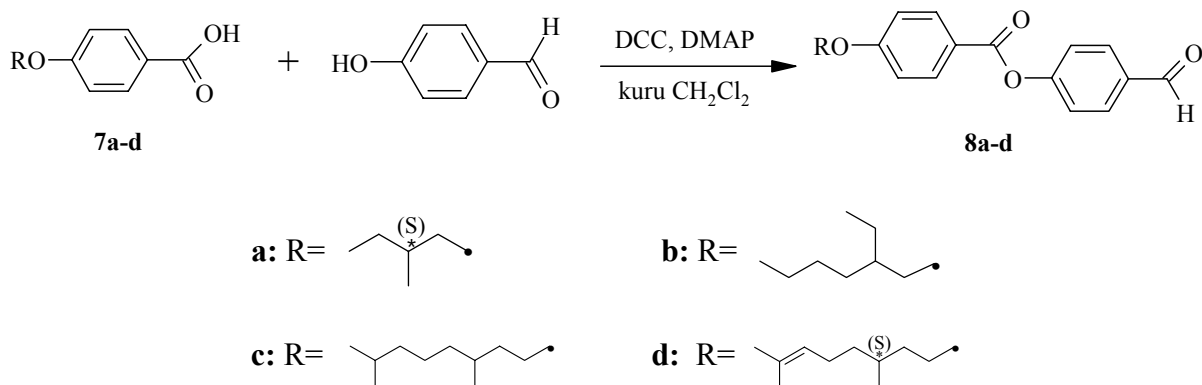


Şekil 5.25 Bileşik 7c'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.26 Bileşik 7d'nin ^1H -NMR spektrumu.

5.1.1.2.4 4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

20 mmol 4-(Alkoksi)benzoik asid (**7a-d**)

22 mmol 4-Hidroksibenzaldehid

25 mmol DCC

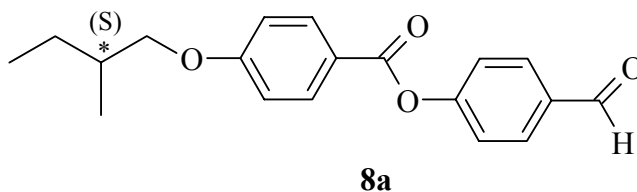
1.86 mmol DMAP

160 mL CH₂Cl₂

4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit (**8a-d**) bileşiklerinin sentezi için, uygun 4-(Alkoksi)benzoik asid (**7a-d**), CH₂Cl₂'de çözülerek üzerine 4-hidroksibenzaldehid, DCC ve DMAP ilave edilir ve Ar atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA / 5:1) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, CH₂Cl₂) ile saflaştırılır.

Sentezlenen **8a-d** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.27-Şekil 5.30).

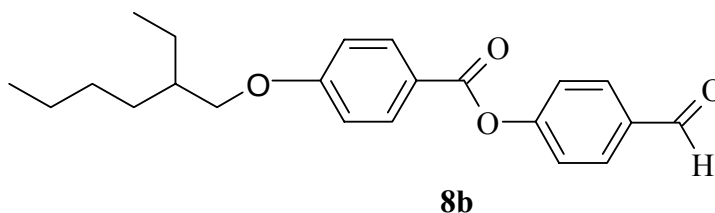
4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzaldehit (8a) ($C_{19}H_{20}O_4$; 312.36 g/mol)



Verim: 5.0 g (% 80), beyaz kristal.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.00 (s; 1H, CHO), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.95 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 3.90, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 9.1$ Hz ve $J \approx 6.4$ Hz; 2H, OCH_2), 1.94-1.85 (m; 1H, CH), 1.61-1.52, 1.34-1.22 (2m; 2H, CH_2), 1.03 (d, $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3).

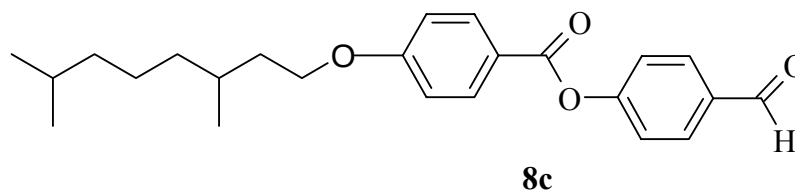
4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzaldehit (8b) ($C_{22}H_{26}O_4$; 354.44 g/mol)



Verim: 6.7 g (% 95), krem kristal.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 9.99 (s; 1H, CHO), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 3.92 (d, $J \approx 5.8$ Hz; 2H, OCH_2), 1.78-1.70 (m; 1H, CH), 1.57-1.28 (m; 8H, 4 CH_2), 0.95-0.86 (m; 6H, 2 CH_3).

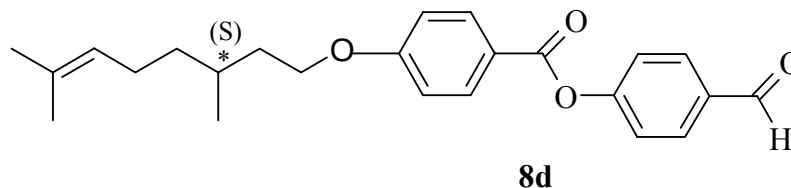
4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (8c) (C₂₄H₃₀O₄; 382.49 g/mol)



Verim: 6.7 g (% 88), beyaz kristal.

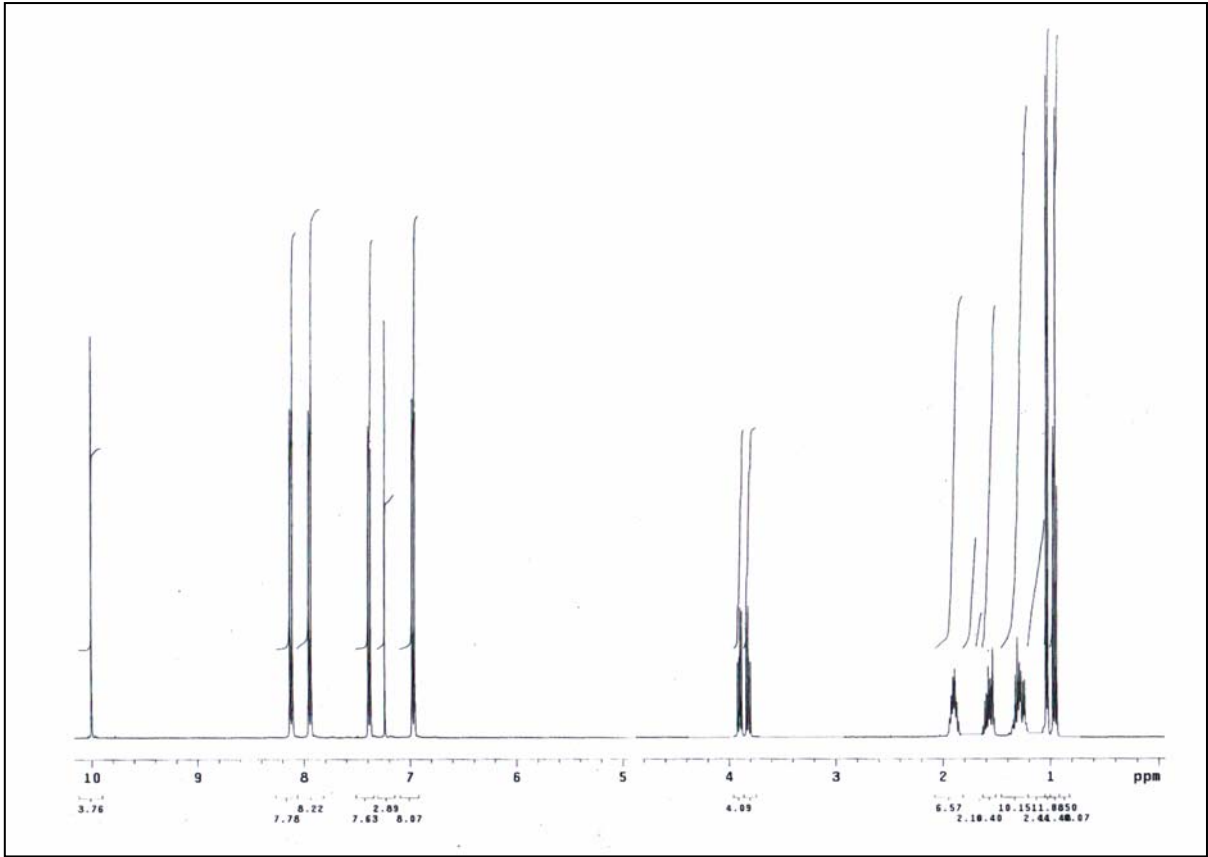
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.00 (s; 1H, CHO), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.10-4.05 (m; 2H, OCH₂), 1.88-1.81 (m; 1H, CH), 1.69-1.49, 1.35-1.13 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

4-[4-(S)-Sitronelliloksi]benzoiloksi]benzaldehit (8d) (C₂₄H₂₈O₄; 380.48 g/mol)

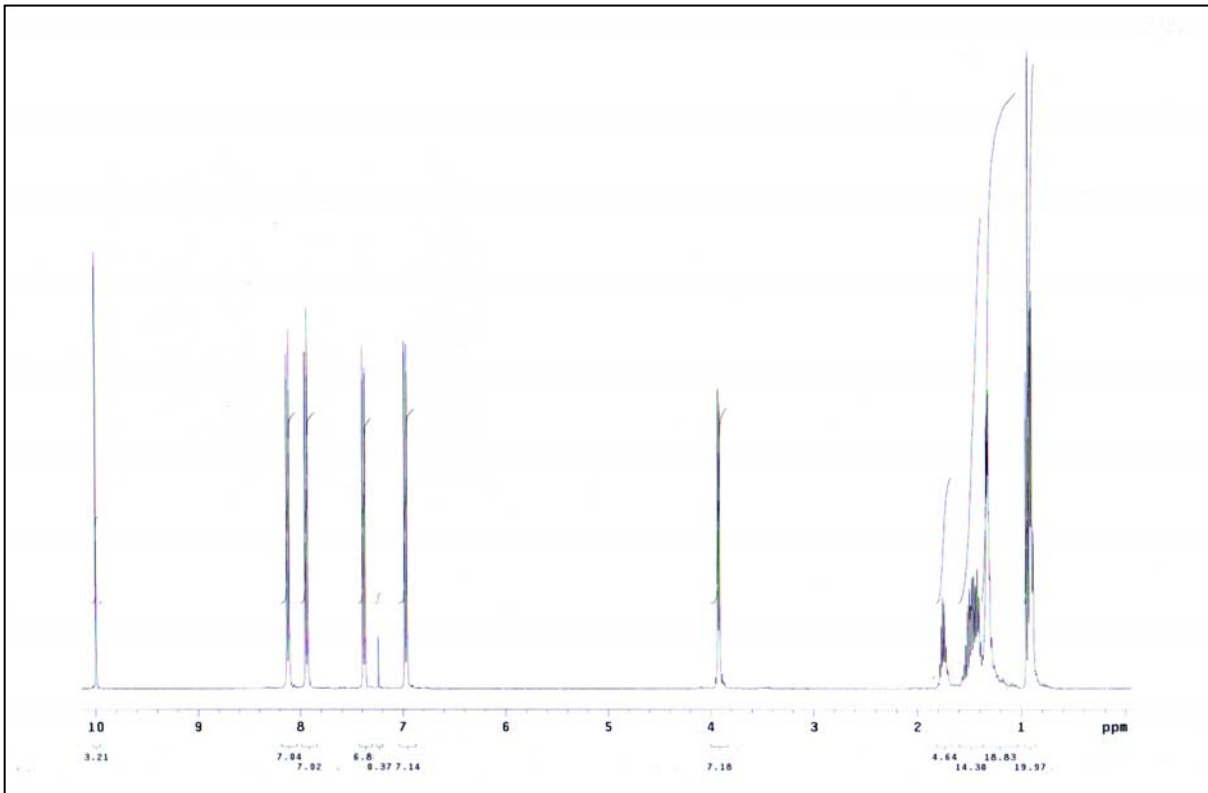


Verim: 5.7 g (% 75), krem kristal.

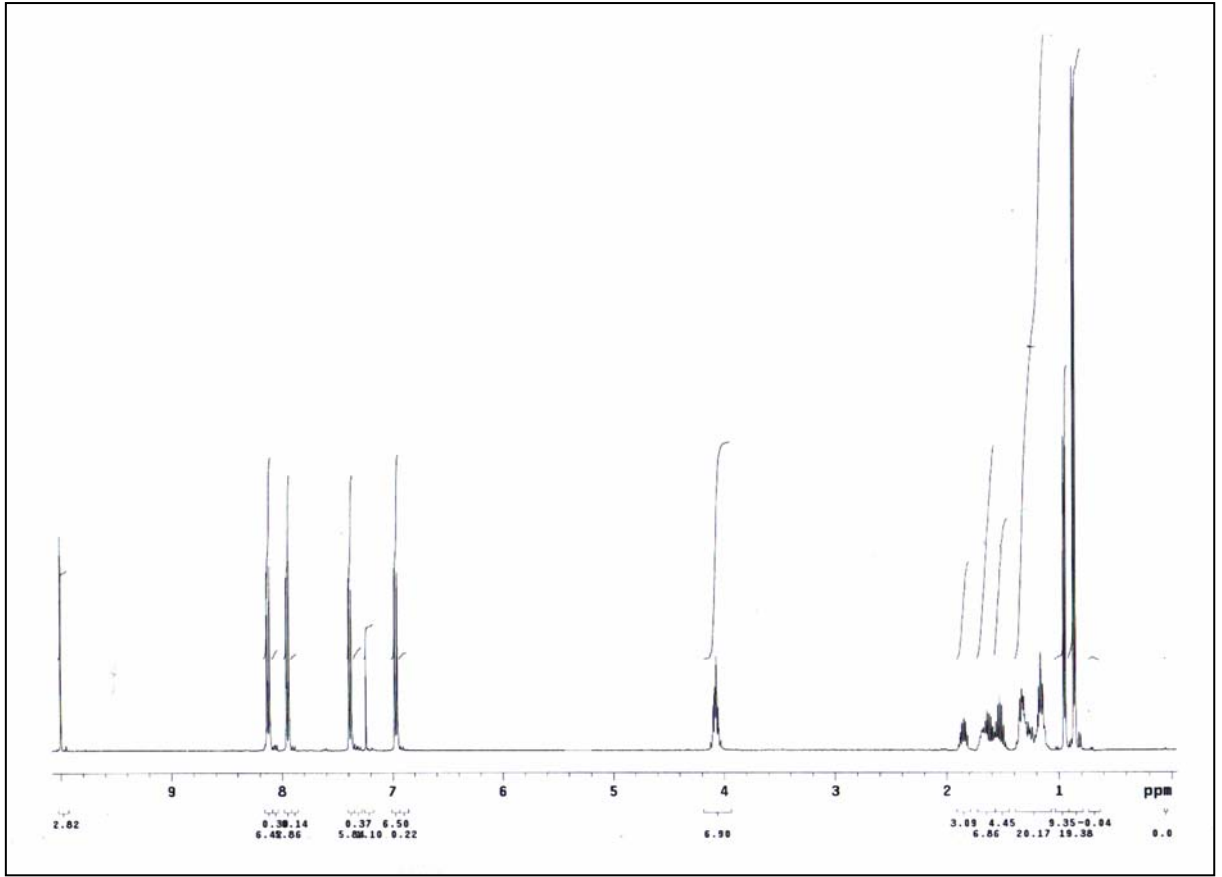
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.99 (s; 1H, CHO), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.09 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 1H, CH=C(CH₃)₂), 4.10-4.05 (m; 2H, OCH₂), 2.05-1.93 (m; 2H, CH₂-CH=C(CH₃)₂), 1.90-1.79 (m, 1H, CH), 1.75-1.52 (m; 8H, CH₂, 2 CH₃), 1.44-1.18 (m; 2H, CH₂CH₂CH=C(CH₃)₂), 0.96 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃).



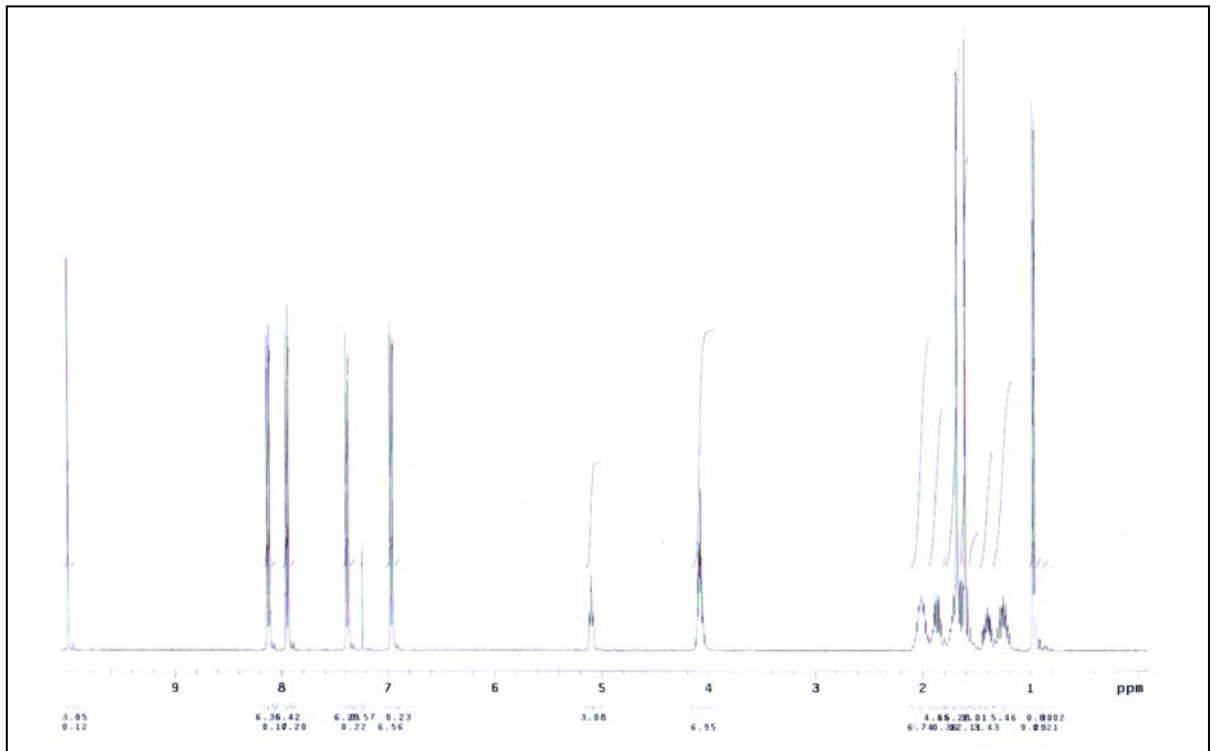
Şekil 5.27 Bileşik **8a**'nın ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.28 Bileşik **8b**'nin ¹H-NMR spektrumu.

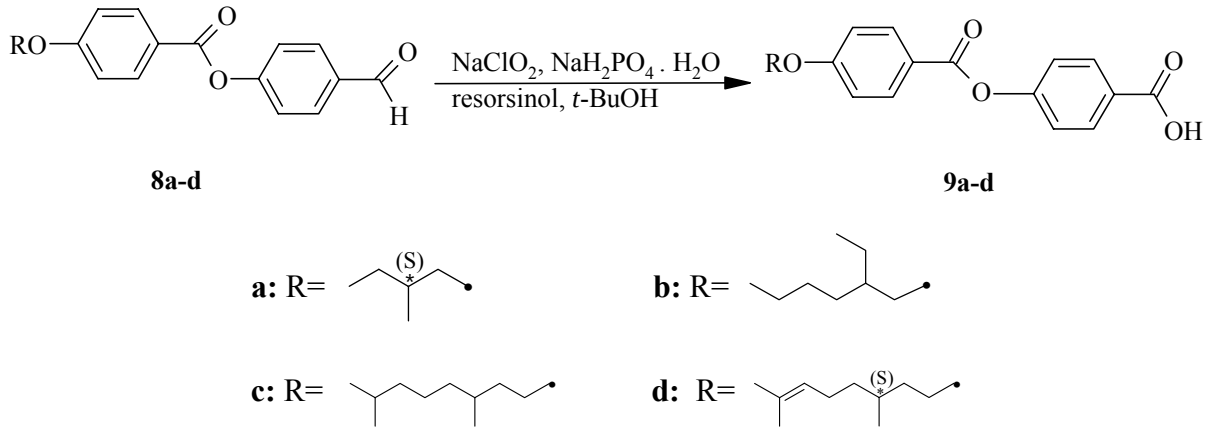


Şekil 5.29 Bileşik **8c**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.30 Bileşik **8d**'nin ^1H -NMR spektrumu.

5.1.1.2.5 4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoik asid Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

10 mmol 4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit (**8a-d**)

12.87 mmol Resorsinol

57.69 mmol Sodyum klorit

29.99 mmol Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat

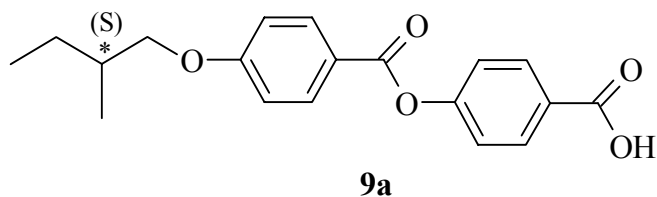
160 mL *t*-Butanol

55 mL H₂O

4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9a-d**) bileşiklerinin sentezi için, uygun 4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit (**8a-d**) bileşiği ve resorsinol, *t*-BuOH'de çözülür. NaClO₂ ve NaH₂PO₄·H₂O reaktiflerinin sudaki çözeltisi hazırlanır ve karışmakta olan reaksiyon karışımına 15 dakikalık periyod boyunca damlatma hunisi yardımıyla ilave edilir. Çözeltinin ilavesinden sonra elde edilen açık sarı reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında bir gece karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilir. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve geriye kalan kısım suya dökülür. Çözeltinin pH'ı 1 M HCl ilavesiyle 3'e ayarlanır ve çöken beyaz kalıntı krozedden süzülür, su ve hekzan ile yıkanır. Ürün, birkaç kez kristalizasyon (EtOH) ile saflaştırılır.

Sentezlenen **9a-d** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.31-Şekil 5.41).

4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoik asid (9a) (Xie vd., 1992) (C₁₉H₂₀O₅; 328.36 g/mol)



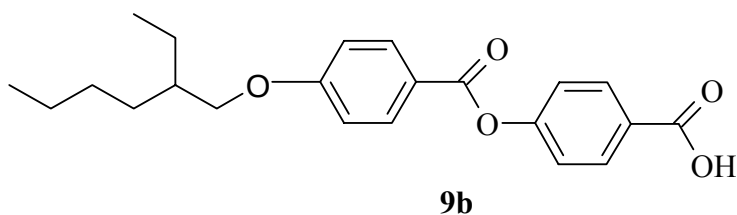
Verim: 2.1 g (% 64), krem kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.16 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.90, 3.82 (2dd, her biri *J* ≈ 9.1 Hz ve *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH₂), 1.94-1.85 (m; 1H, CH), 1.61-1.52, 1.35-1.24 (2m; 2H, CH₂), 1.03 (d, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH₃), 0.95 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.96 (s; COOH), 164.35 (s; CO), 163.97, 155.37, 126.84, 120.97 (4s; 4 Ar-C), 132.39, 131.80, 121.94, 114.43 (4d; 8 Ar-CH), 73.16 (t; OCH₂), 34.63 (d; CH), 26.08 (t; CH₂), 16.47, 11.28 (2q; 2 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 328 (2) [M⁺], 191 (76) [M⁺-C₇H₅O₃], 121 (100) [C₅H₁₁].

4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoik asid (9b) (C₂₂H₂₆O₅; 370.44 g/mol)



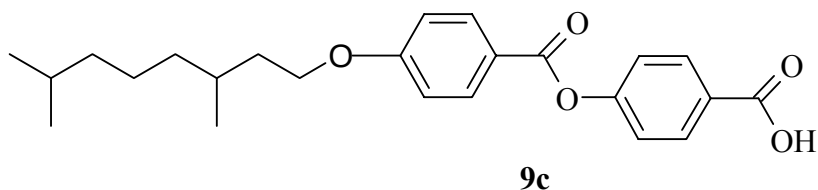
Verim: 2.8 g (% 76), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.92 (d, *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH₂), 1.78-1.72 (m; 1H, CH), 1.55-1.24 (m; 8H, 4 CH₂), 0.95-0.88 (m; 6H, 2 CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.02 (s; COOH), 164.33 (s; CO), 164.06, 155.52, 126.49, 120.90 (4s; 4 Ar-C), 132.39, 131.86, 122.01, 114.45 (4d; 8 Ar-CH), 70.87 (t; OCH₂), 39.29 (d; CH), 30.47, 29.06, 23.83, 23.01 (4t; 4 CH₂), 14.06, 11.09 (2q; 2 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 370 (4) [M⁺], 191 (76) [M⁺-C₇H₅O₃], 121 (100) [C₅H₁₁].

4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (9c) (C₂₄H₃₀O₅; 398.49 g/mol)



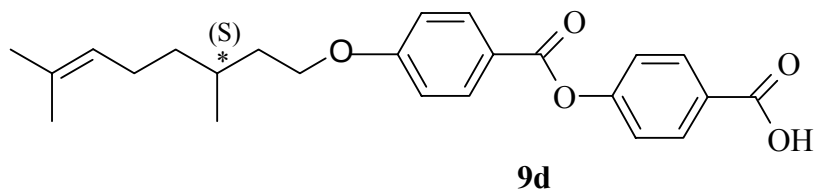
Verim: 3.1 g (% 78), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.12-4.05 (m; 2H, OCH₂), 1.92-1.81 (m; 1H, CH), 1.70-1.47, 1.38-1.13 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.95 (s; COOH), 164.31 (s; CO), 163.80, 155.49, 126.53, 120.98 (4s; 4 Ar-C), 132.41, 131.85, 121.99, 114.43 (4d; 8 Ar-CH), 66.74 (t; OCH₂), 39.22 (t; CH₂), 37.25, 35.98 (2d; 2 CH), 29.83, 27.97, 24.64 (3t; 3 CH₂), 22.68, 22.59, 19.63 (3q; 3 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 398 (1) [M⁺], 261 (100) [M⁺-C₇H₅O₃], 121 (57) [C₁₀H₂₁].

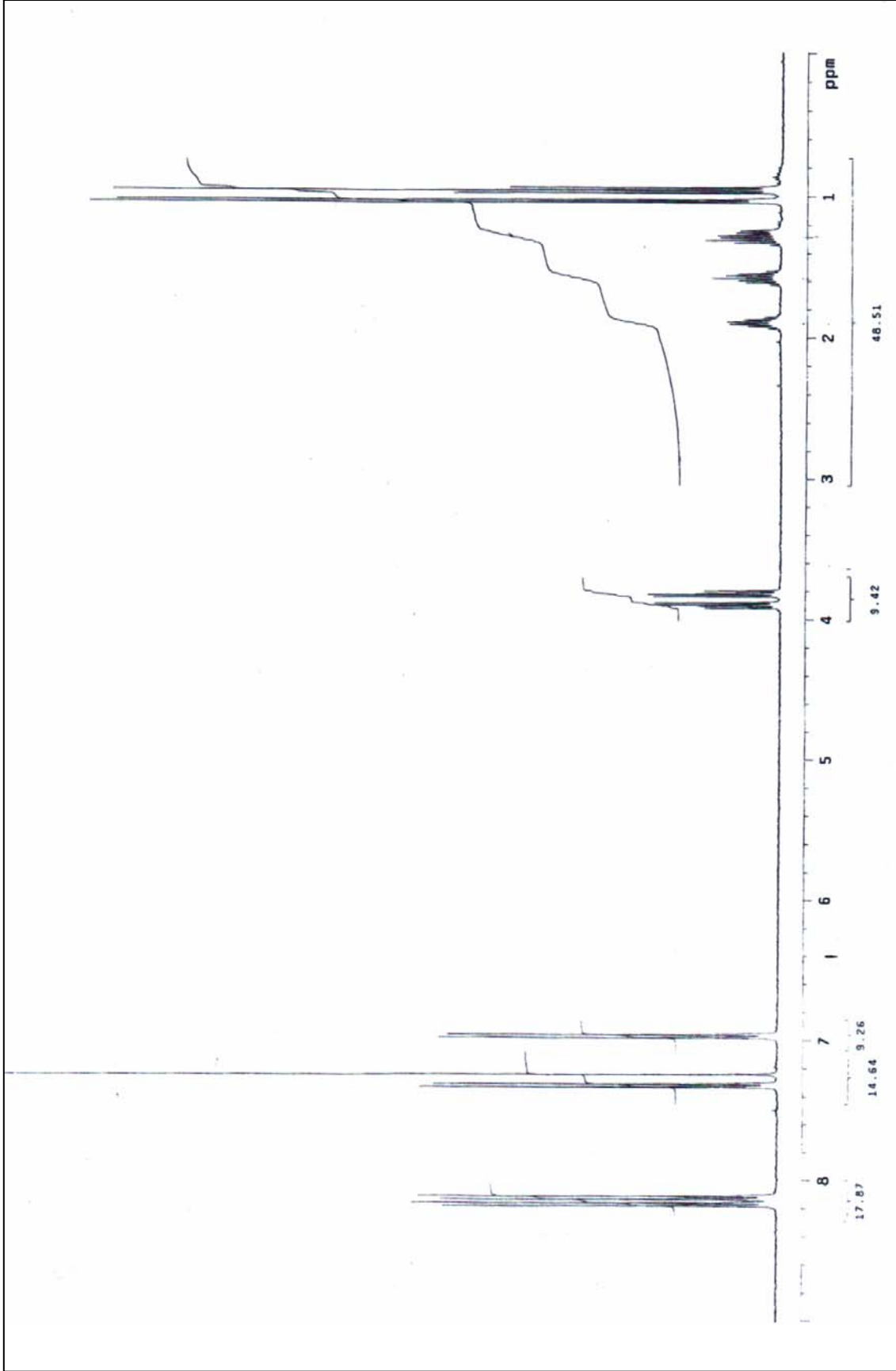
4-[4-((S)-Sitronelliloksi)benzoiloksi]benzoik asid (9d) (C₂₄H₂₈O₅; 396.48 g/mol)



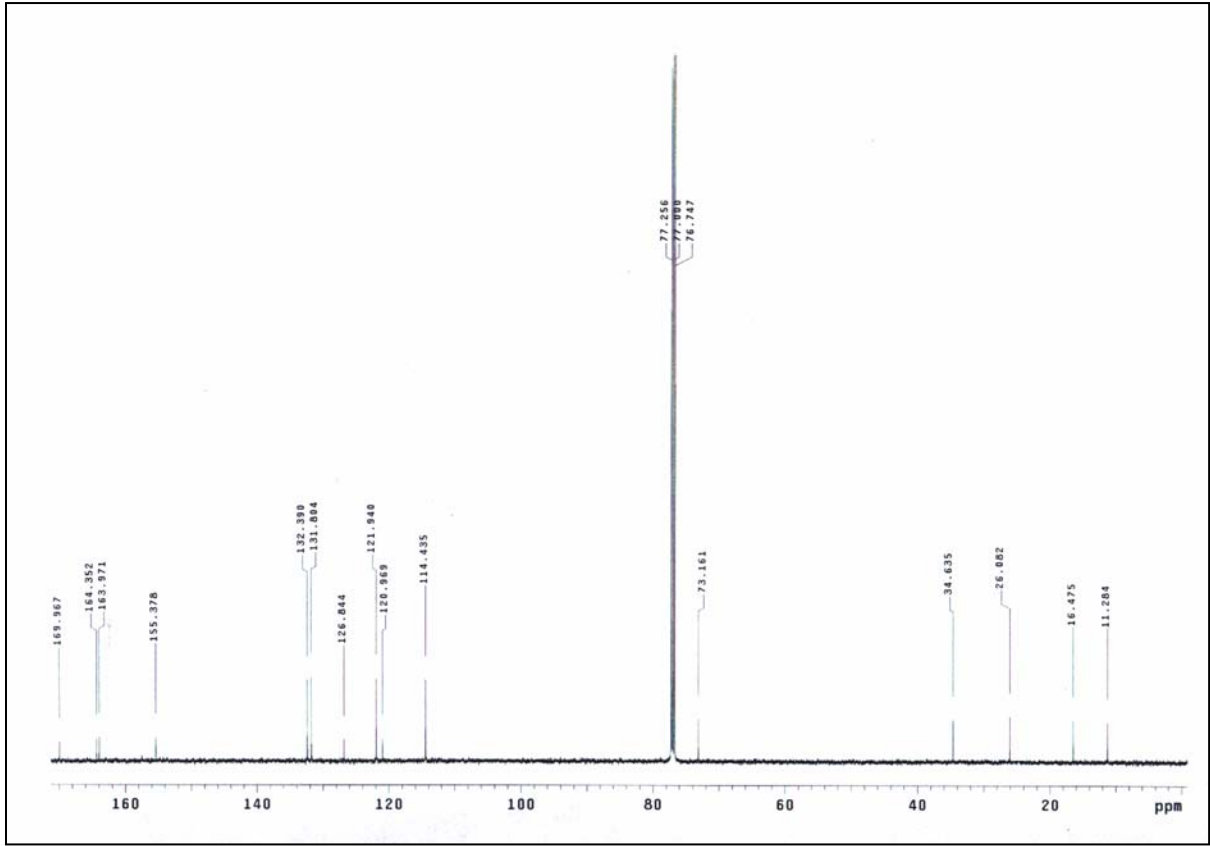
Verim: 3.4 g (% 86), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.09 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 1H, CH=C(CH₃)₂), 4.12-4.03 (m; 2H, OCH₂), 2.05-1.96 (m; 2H, CH₂-CH=C(CH₃)₂), 1.89-1.79 (m; 1H, CH), 1.72-1.55 (m; 8H, CH₂, 2 CH₃), 1.44-1.18 (m; 2H, CH₂CH₂CH=C(CH₃)₂), 0.96 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃).

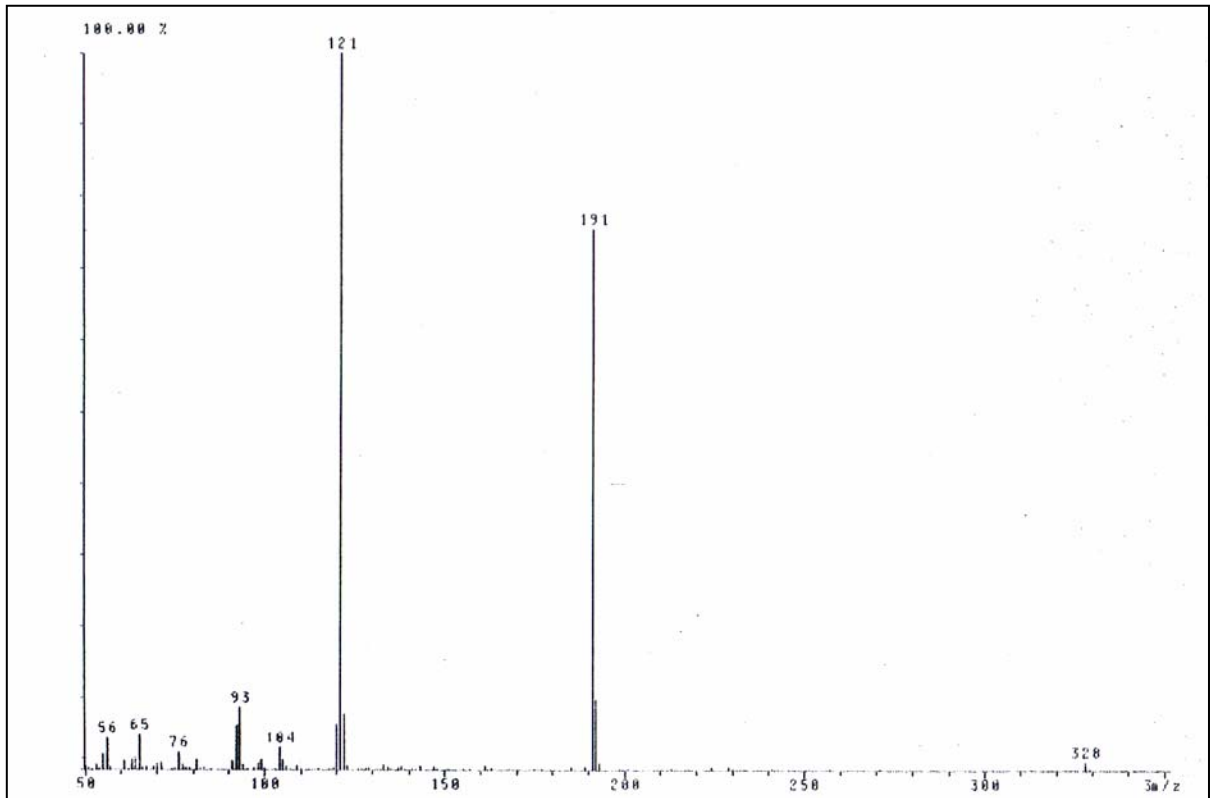
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.81 (s; COOH), 164.14 (s; CO), 163.65, 155.39, 126.43, 120.95 (4s; 4 Ar-C), 132.31, 131.76, 121.91, 114.38 (4d; 8 Ar-CH), 131.33 (s; CH=C(CH₃)₂), 124.46 (d; CH=C(CH₃)₂), 66.73 (t; OCH₂), 37.17 (d; CH), 36.01, 29.62, 25.79 (3t; 3 CH₂), 25.54, 19.65, 17.77 (3q; 3 CH₃).



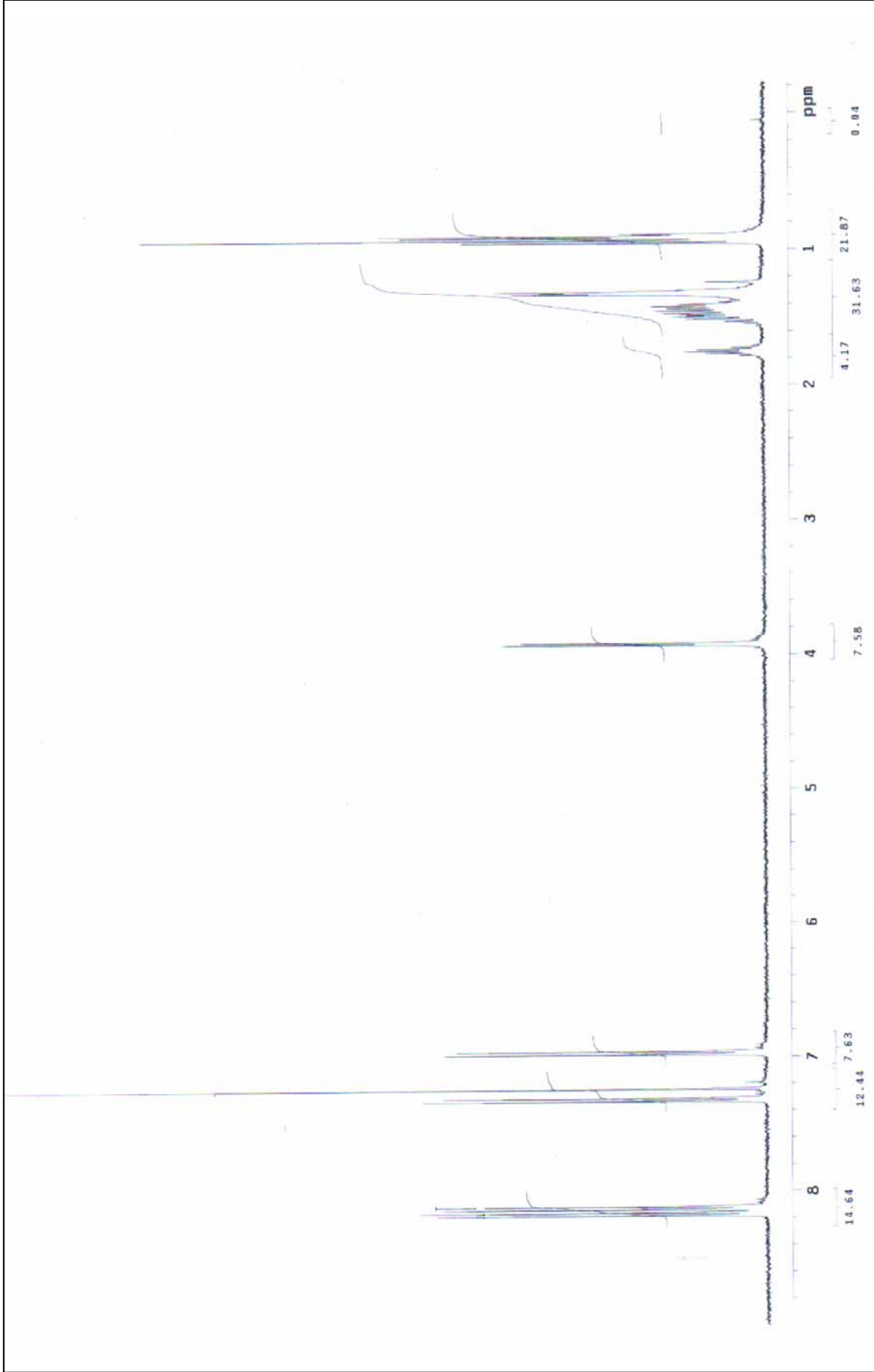
Şekil 5.31 Bileşik **9a**'nın ^1H -NMR spektrumu.



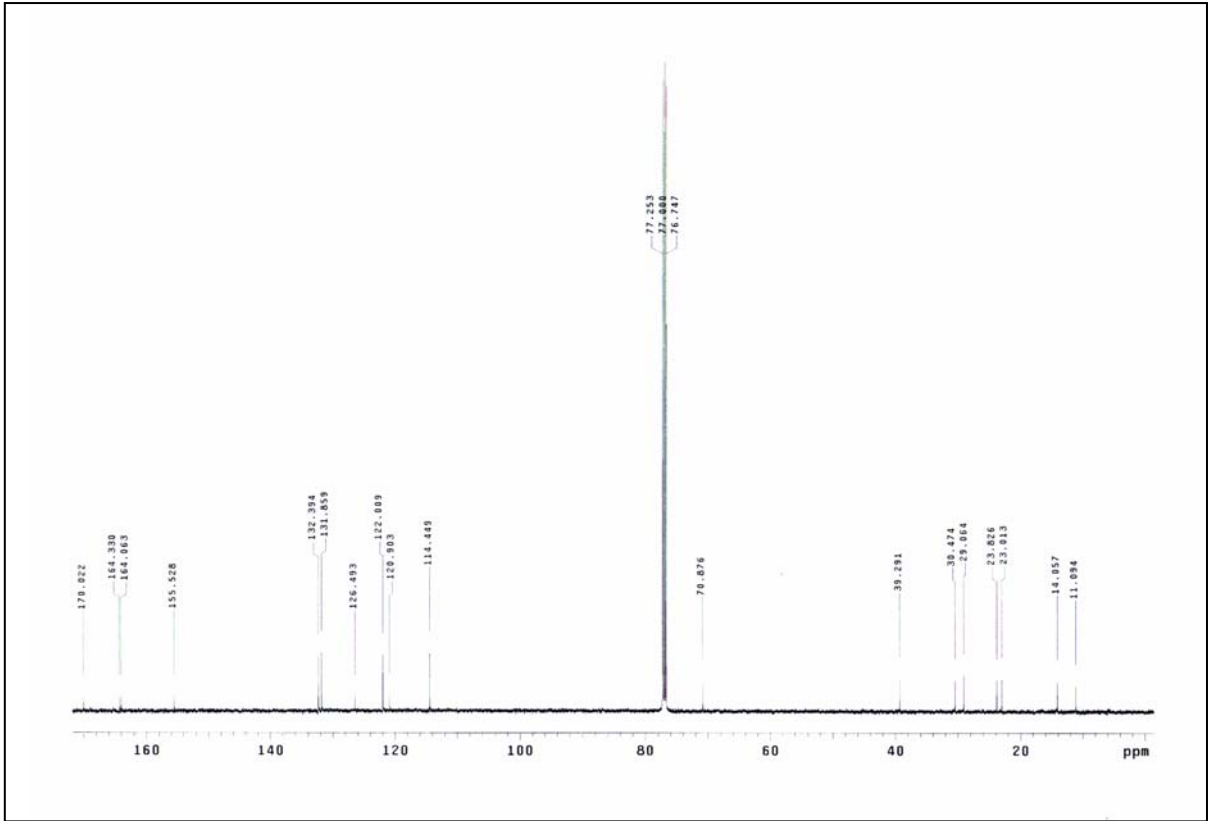
Şekil 5.32 Bileşik **9a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu.



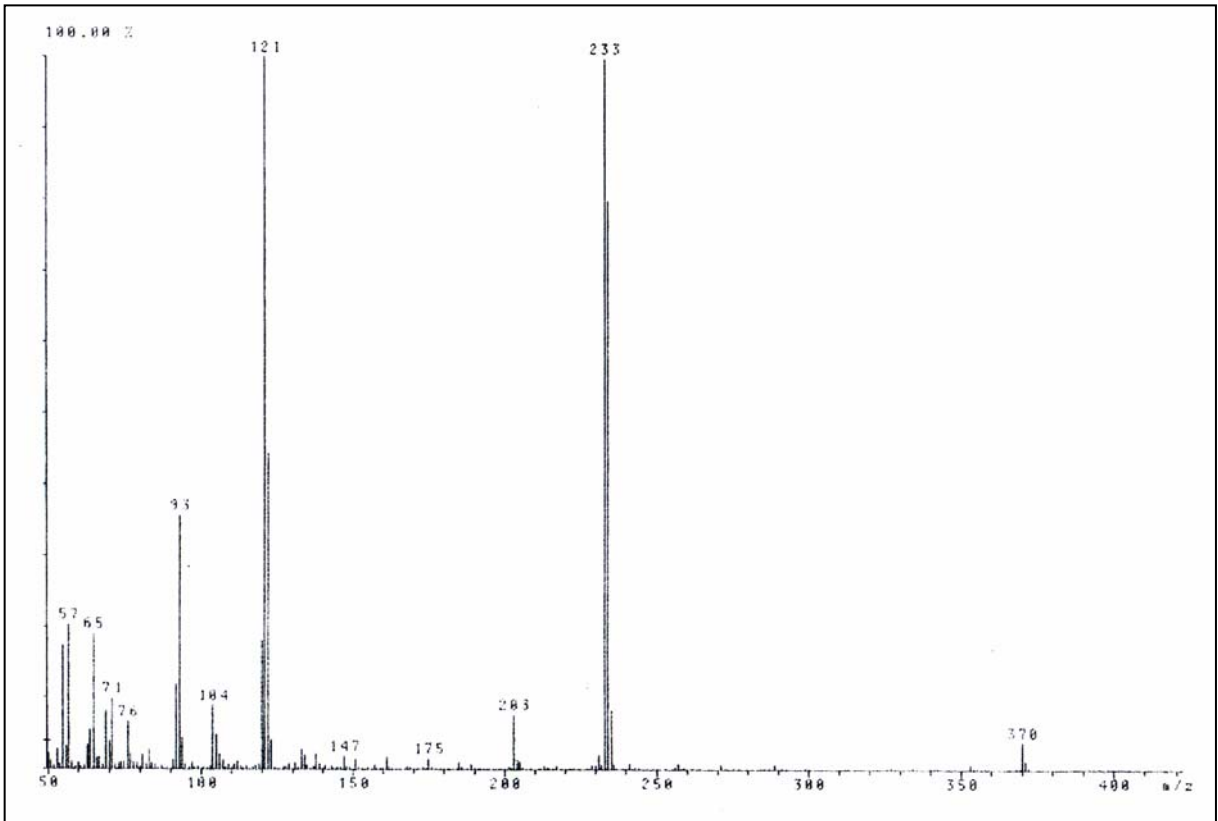
Şekil 5.33 Bileşik **9a**'nın MS spektrumu.



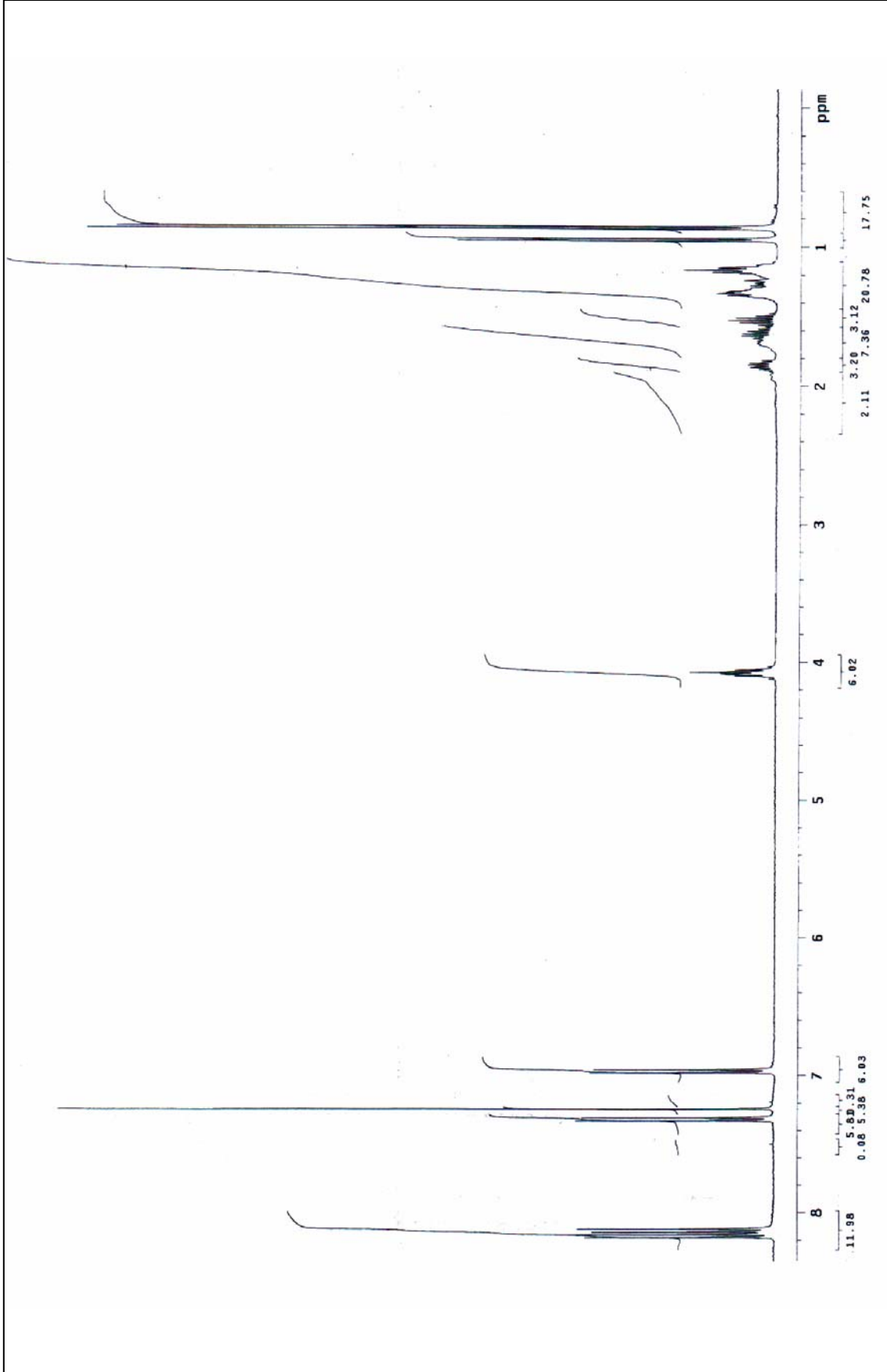
Şekil 5.34 Bileşik **9b**'nin ^1H -NMR spektrumu.



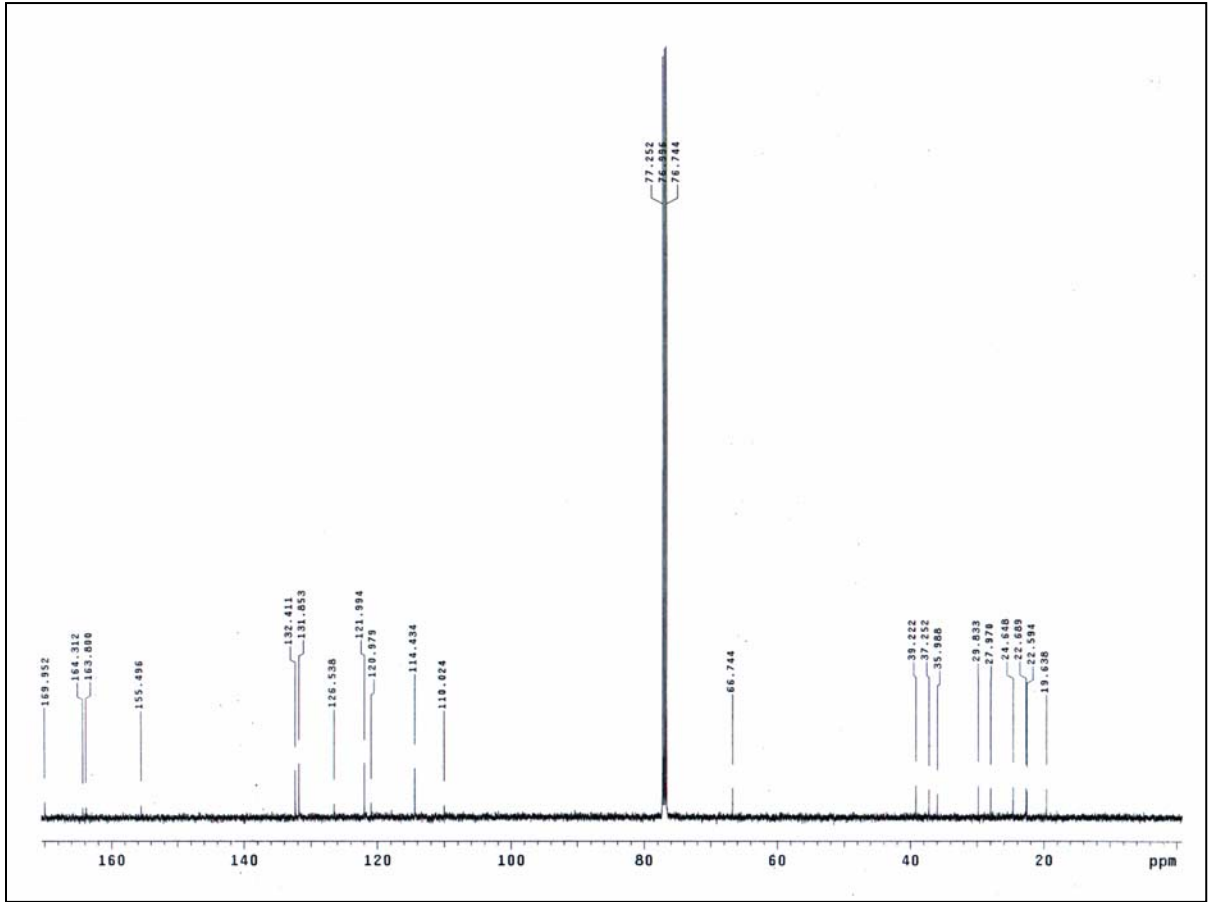
Şekil 5.35 Bileşik **9b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



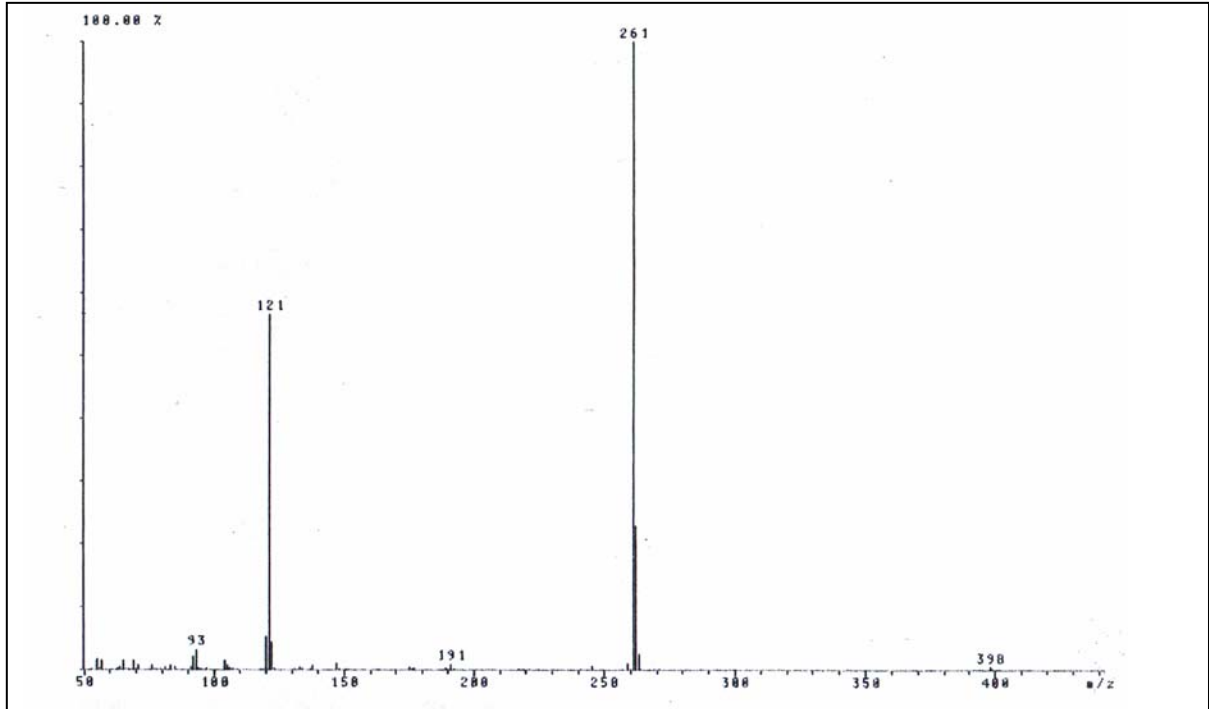
Şekil 5.36 Bileşik **9b**'nin MS spektrumu.



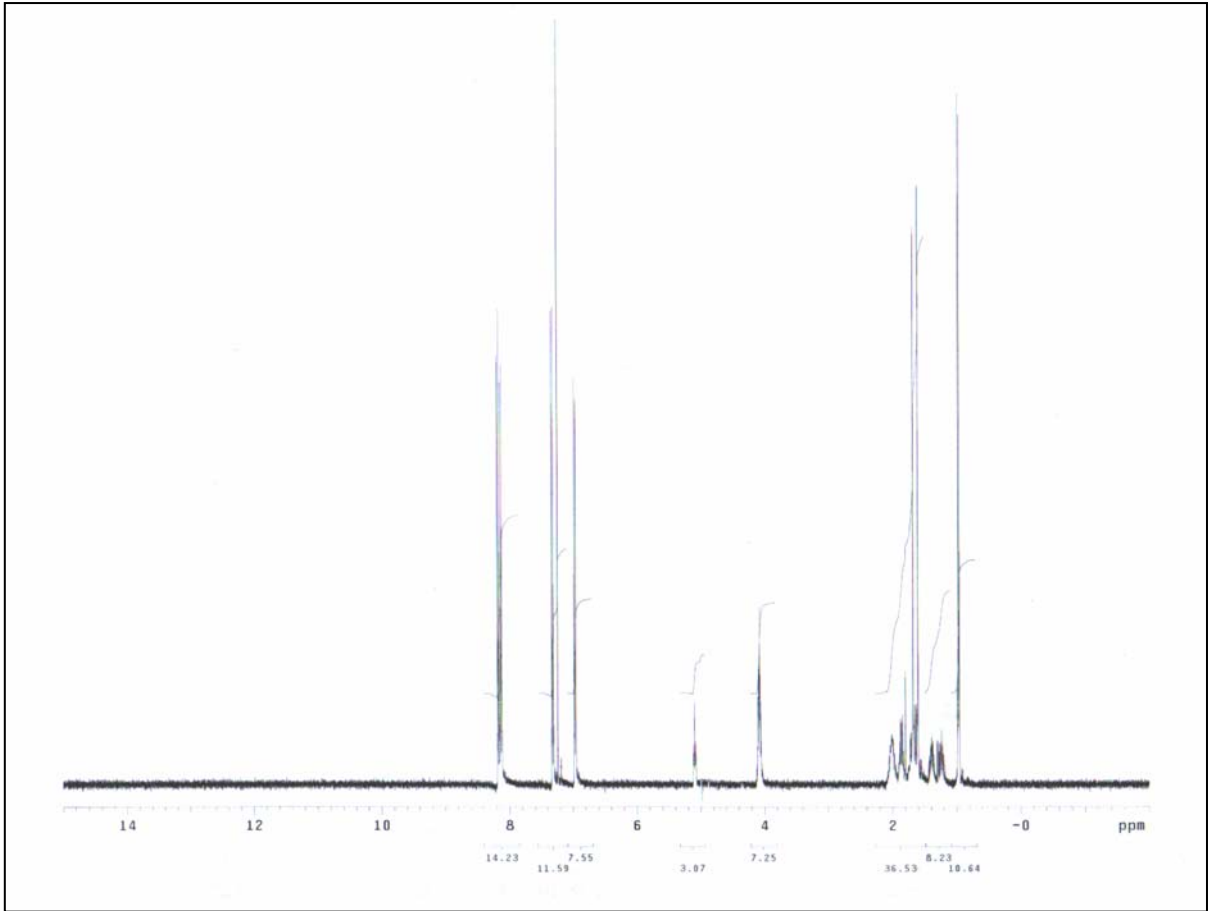
Şekil 5.37 Bileşik **9c**'nin ¹H-NMR spektrumu.



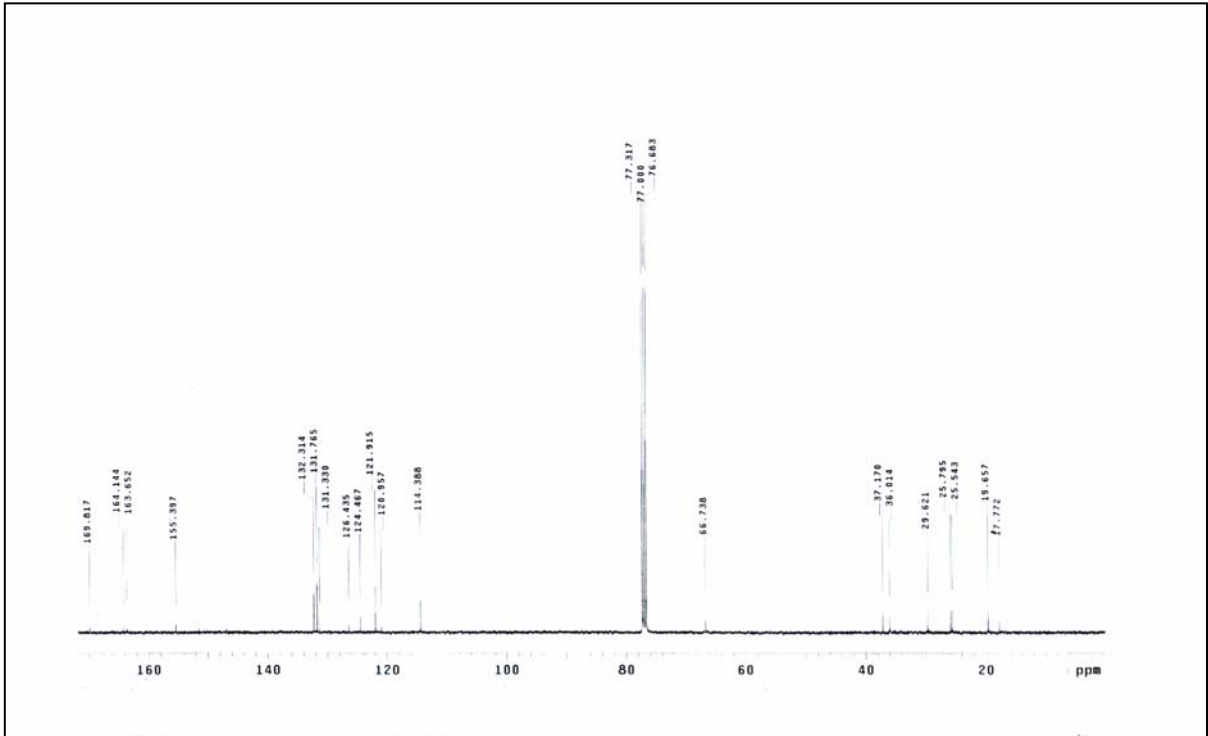
Şekil 5.38 Bileşik **9c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.39 Bileşik **9c**'nin MS spektrumu.



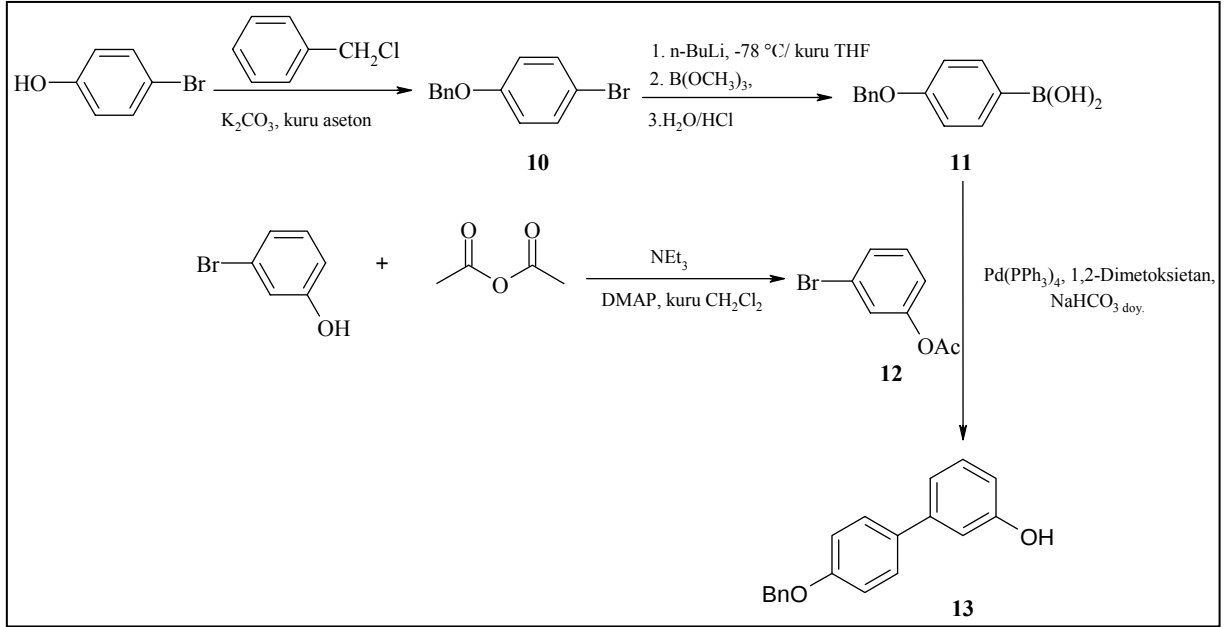
Şekil 5.40 Bileşik **9d**'nin ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.41 Bileşik **9d**'nin ¹³C-NMR spektrumu.

5.1.2 Merkezi Çekirdek Ünitesinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Asimetrik veya simetrik yeni "banana-shaped" bileşiklerin merkezi ünitesini oluşturacak olan bifenil çekirdeğinin sentezi, Şekil 5.42’de sunulan sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

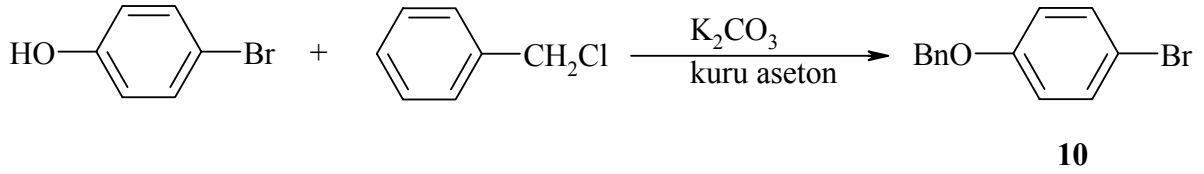


Şekil 5.42 Merkezi çekirdek ünitesinin sentez şeması.

Merkezi bifenil ünitesi (13) ve ara ürünlerin yapısı (10-12) ^1H -NMR spektroskopik yöntemi ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 5.43-Şekil 5.46).

5.1.2.1 1-Bromo-4-benziloksi-benzen Bileşiğinin Sentezi

1-Bromo-4-benziloksi-benzen (10) (Sharma vd., 2003) ($C_{13}H_{11}OBr$; 263.13 g/mol)



Reaktifler:

120 mmol 4-Bromofenol

132 mmol Benzil klorür

156 mmol K_2CO_3

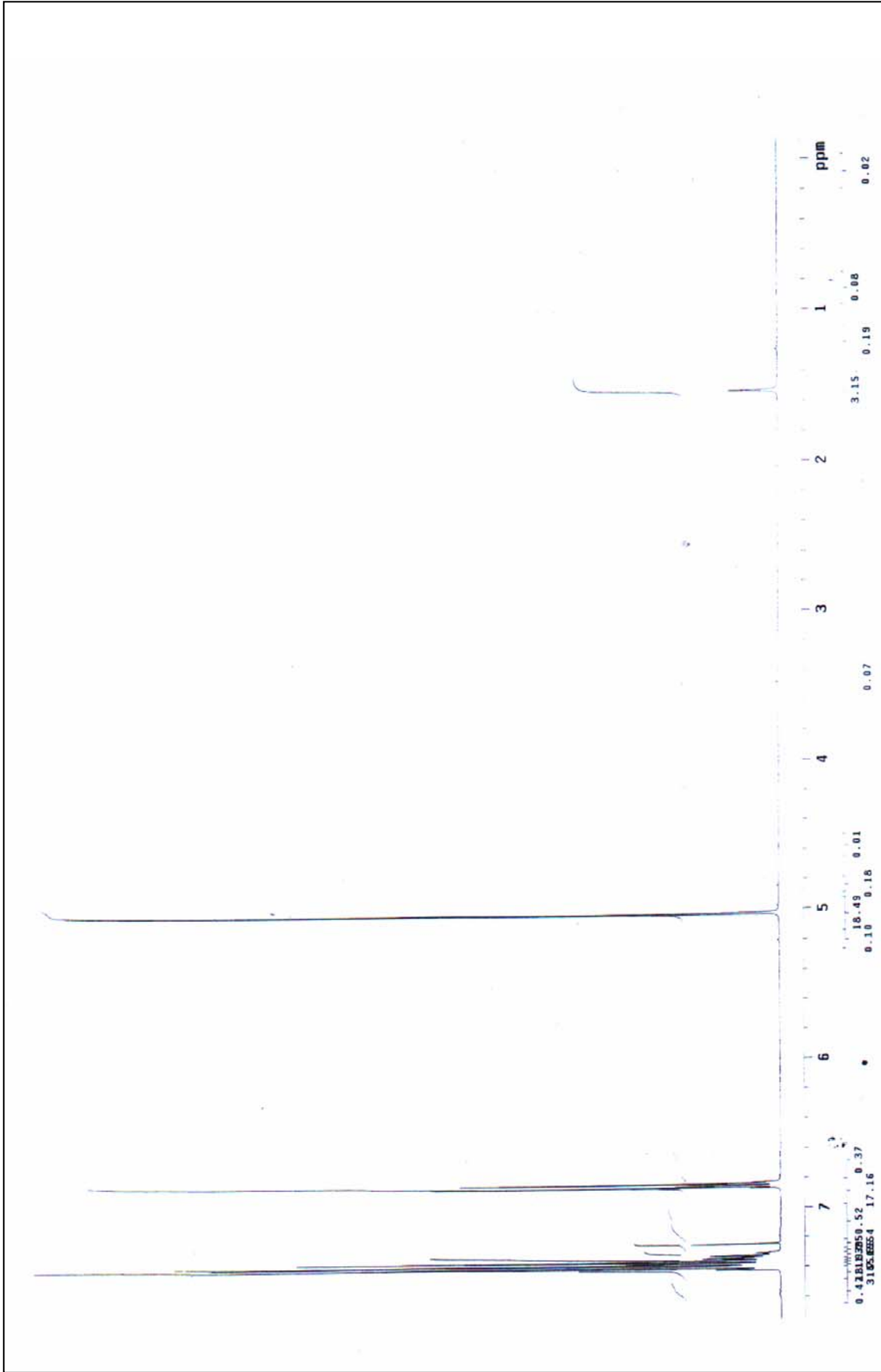
100 mL kuru aseton

1-Bromo-4-benziloksi-benzen (**10**) bileşiğinin sentezi için; 120 mmol 4-Bromofenol, 132 mmol Benzil klorür ve 156 mmol K_2CO_3 'ın kuru asetondaki karışımı, üzerinde nem tutucu olan geri soğutucu altında 9-10 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC ($CHCl_3$) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve uçucu komponentler döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen karışıma soğuk su eklenir ve sulu faz 3 kez dietileter ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır ve susuz $MgSO_4$ üzerinden kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ürün birkaç kez EtOH ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Verim: 18.1 g (% 57), beyaz kristal.

Erime noktası: 61 °C.

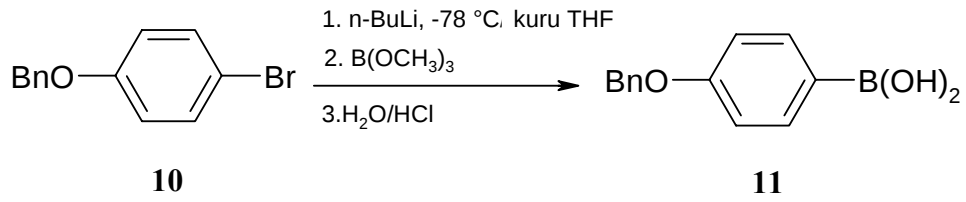
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.42-7.30 (m, 7 Ar-H), 6.84 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.03 (s, 2H, OCH_2).



Şekil 5.43 Bileşik **10'**ün ^1H -NMR spektrumu.

5.1.2.2 4-Benziloksibenzen boronik asid Bileşiğinin Sentezi

4-Benziloksibenzen boronik asid (11) (Keith vd., 2006) ($C_{13}H_{13}O_3B$; 228.05 g/mol)



Reaktifler:

55 mmol 1-Bromo-4-benziloksi-benzen (**10**)

60.5 mmol n-BuLi

110 mmol $B(OCH_3)_3$

145 mL kuru THF

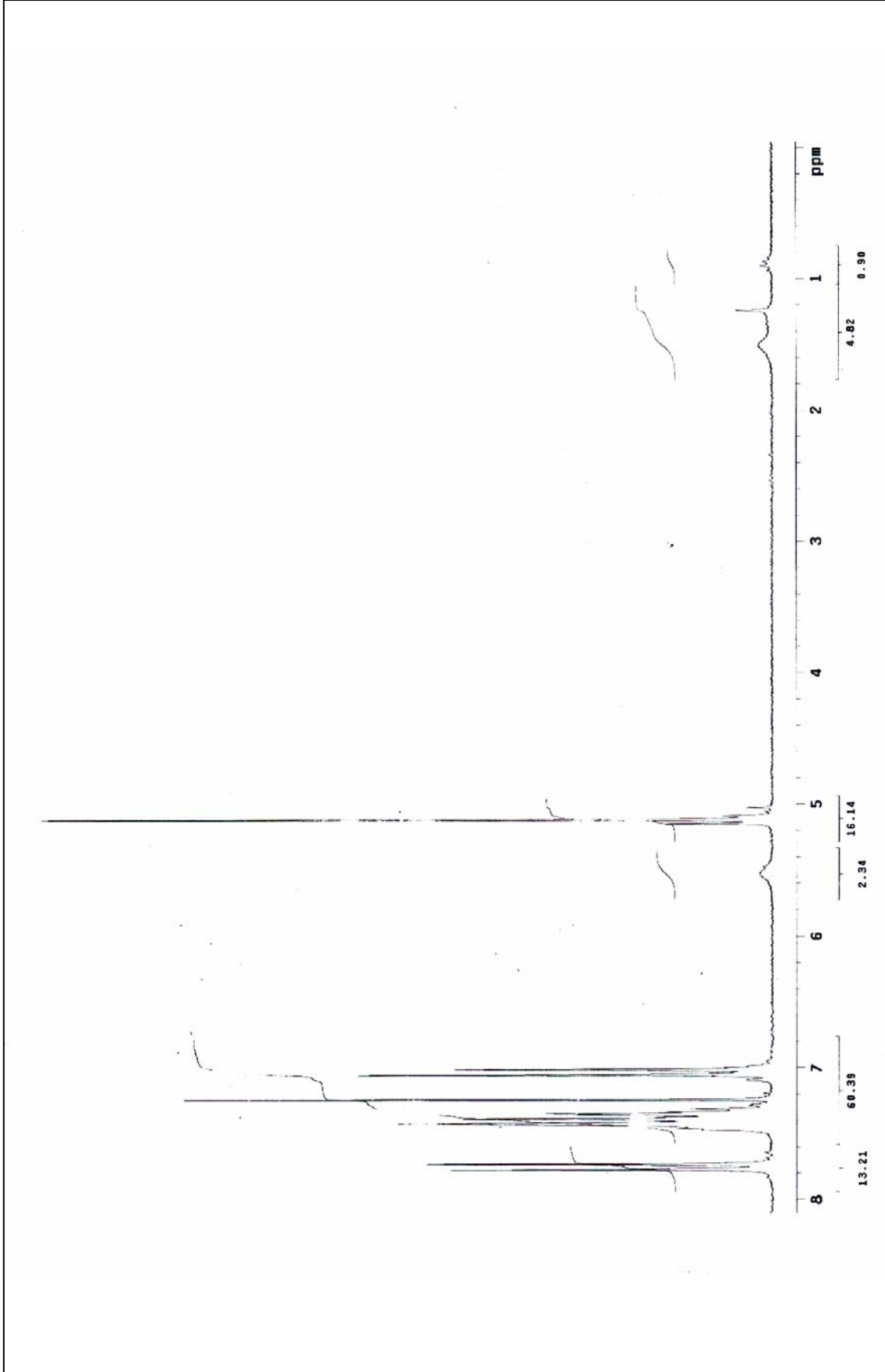
36 mL %10 HCl çözeltisi

4-Benziloksibenzen boronik asid (**11**) bileşiğinin sentezi için; azot atmosferi altında 55 mmol 1-Bromo-4-benziloksi-benzen (**10**) bileşiği sıvı N_2 ile sağlanan -78°C sıcaklıkta 145 mL kuru THF’de çözülür. Bu karışıma n-BuLi’un hekzandaki çözeltisi (1.6 M) septumdan verilir ve ilave tamamlandığında karışım limon sarısı rengini alır. Reaksiyon 1 saat karıştıktan sonra, 110 mmol $B(OCH_3)_3$ aynı yöntemle reaksiyon ortamına hızlıca damlatılır. Reaksiyon karışımı 1 saat daha karıştıktan sonra, 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakılır. %10’luk 36 mL HCl çözeltisi eklenir ve 2 saat karıştırılır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur, kalıntı 3 kez dietileter ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır ve susuz $MgSO_4$ üzerinden kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ürün birkaç kez toluen ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Verim: 5.3 g (% 42), beyaz kristal.

Erime noktası: 176°C .

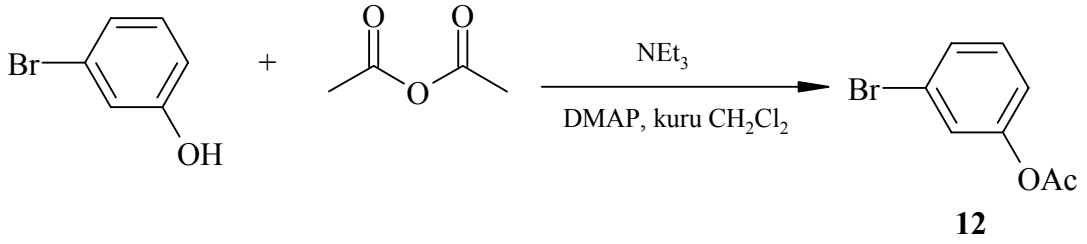
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.75 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.46-7.31 (m, 5 Ar-H), 7.03 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 5.15 (s, 2H, 2 OH), 5.12 (s, 2H, OCH_2).



Şekil 5.44 Bileşik **11**'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

5.1.2.3 3-Bromofenilasetat Bileşığının Sentezi

3-Bromofenilasetat (12) (Keith vd., 2007) ($C_8H_7BrO_2$; 215.04 g/mol)



Reaktifler:

80 mmol 3-Bromofenol

88 mmol Asetik anhidrit

96 mmol NEt_3

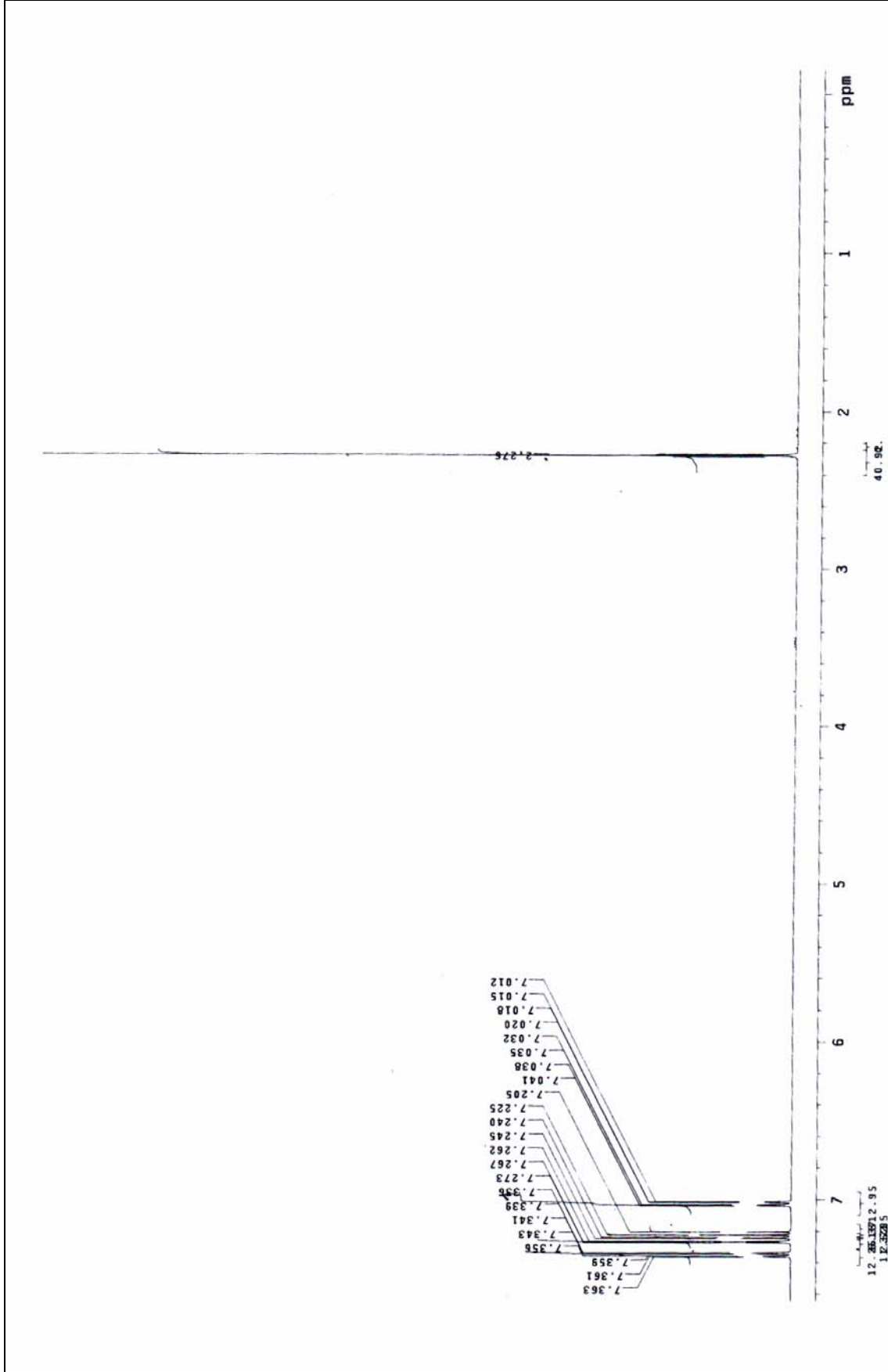
Katalitik miktar DMAP

70 mL kuru CH_2Cl_2

3-Bromofenilasetat (**12**) bileşığının sentezi için; 80 mmol 3-Bromofenol, 88 mmol asetik anhidrit, 96 mmol NEt_3 ve katalitik miktardaki DMAP'nin, 70 mL kuru CH_2Cl_2 'daki karışımı, üzerinde nem tutucu olan geri soğutucu altında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC ($CHCl_3$) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı 1:1 oranında su eklenir ve %10'luk HCl ile pH 7'ye ayarlanır. Ekstrakte edilen organik fazlar Na_2SO_4 üzerinden kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Verim: 15.1 g (% 88), sarı sıvı.

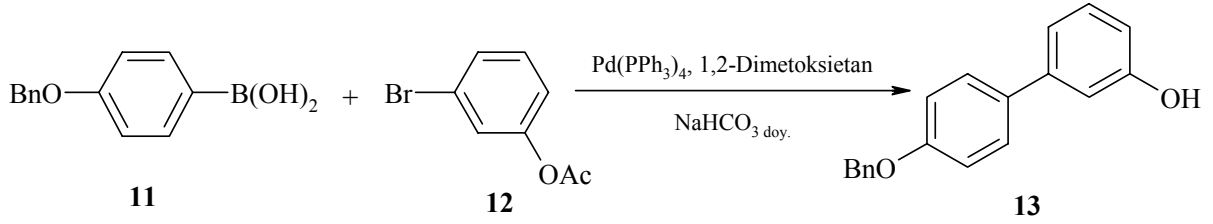
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.36-7.33 (m, 1 Ar-H), 7.27-7.26 (m, 1 Ar-H), 7.23 (d, $J \approx 8.0$ Hz; 1 Ar-H), 7.04-7.01 (m, 1 Ar-H), 2.28 (s, 3H, CH_3).



Şekil 5.45 Bileşik 12'nin ^1H -NMR spektrumu.

5.1.2.4 4'-Benziloksibifenil-3-ol Bileşiğinin Sentezi

4'-Benziloksibifenil-3-ol (13) (Miyaura vd., 1981) ($C_{19}H_{16}O_2$; 276.33 g/mol)



Reaktifler:

20 mmol 4-Benziloksibenzen boronik asid (**11**)

20 mmol 3-Bromofenilasetat (**12**)

0.88 mmol $\text{Pd(PPh}_3)_4$

60 mL 1,2-Dimetoksietan

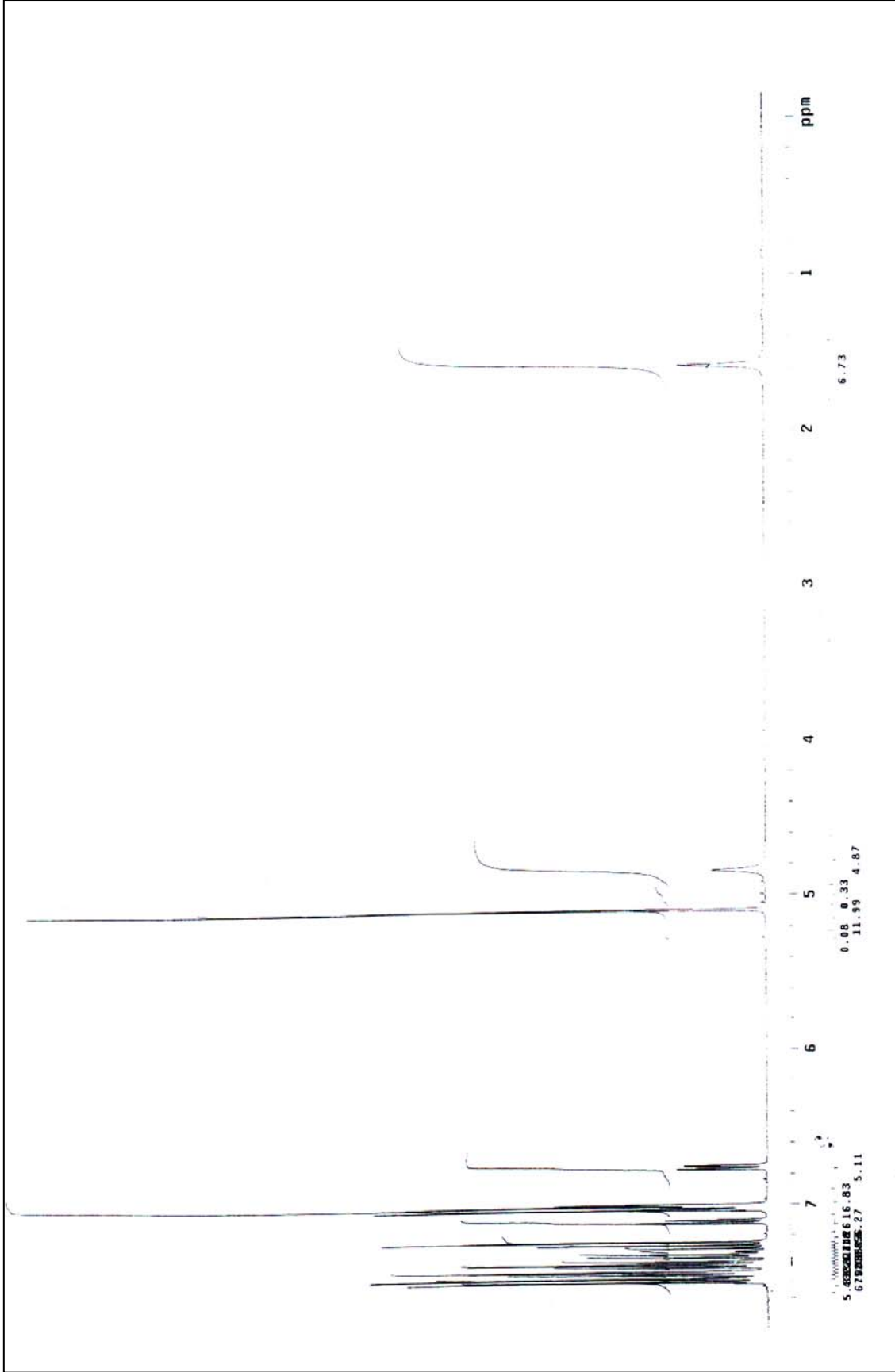
30 mL doymuş NaHCO_3 çözeltisi

4'-Benziloksibifenil-3-ol (**13**) bileşiğinin sentezi için; Ar atmosferi altında 20 mmol 4-Benziloksibenzen boronik asid (**11**), 20 mmol 3-Bromofenilasetat (**12**) ve 0.88 mmol $\text{Pd(PPh}_3)_4$, 60 mL 1,2-Dimetoksietan içerisinde çözülür ve üzerine 30 mL doymuş NaHCO_3 çözeltisi eklenerek reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 8-10 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl_3) ile kontrol edilir. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen karışım 3 kez CHCl_3 ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır ve Na_2SO_4 üzerinden kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Katalizörü uzaklaştırmak amacıyla, kalıntı kloroformda çözülür ve silikajel üzerinden süzülür. Döner buharlaştırıcıda çözücü uçurulduktan sonra elde edilen ürün birkaç kez CHCl_3 ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Verim: 2.3 g (% 42), beyaz kristal.

Erime noktası: 146 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.49 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.45-7.30 (m, 5 Ar-H), 7.27 (d, $J \approx 7.9$ Hz; 1 Ar-H), 7.11 (d, $J \approx 7.9$ Hz; 1 Ar-H), 7.03-6.99 (m, 3 Ar-H), 6.75 (dd, $J \approx 7.9$ Hz ve $J \approx 2.5$ Hz; 1 Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH_2), 4.83 (s, 1H, OH) .



Şekil 5.46 Bileşik **13**'ün ¹H-NMR spektrumu.

5.1.3 Yeni "Banana-shaped" Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Merkezi bifenil üniteli yeni "banana-shaped" bileşikler üç ana başlık altında incelenebilir:

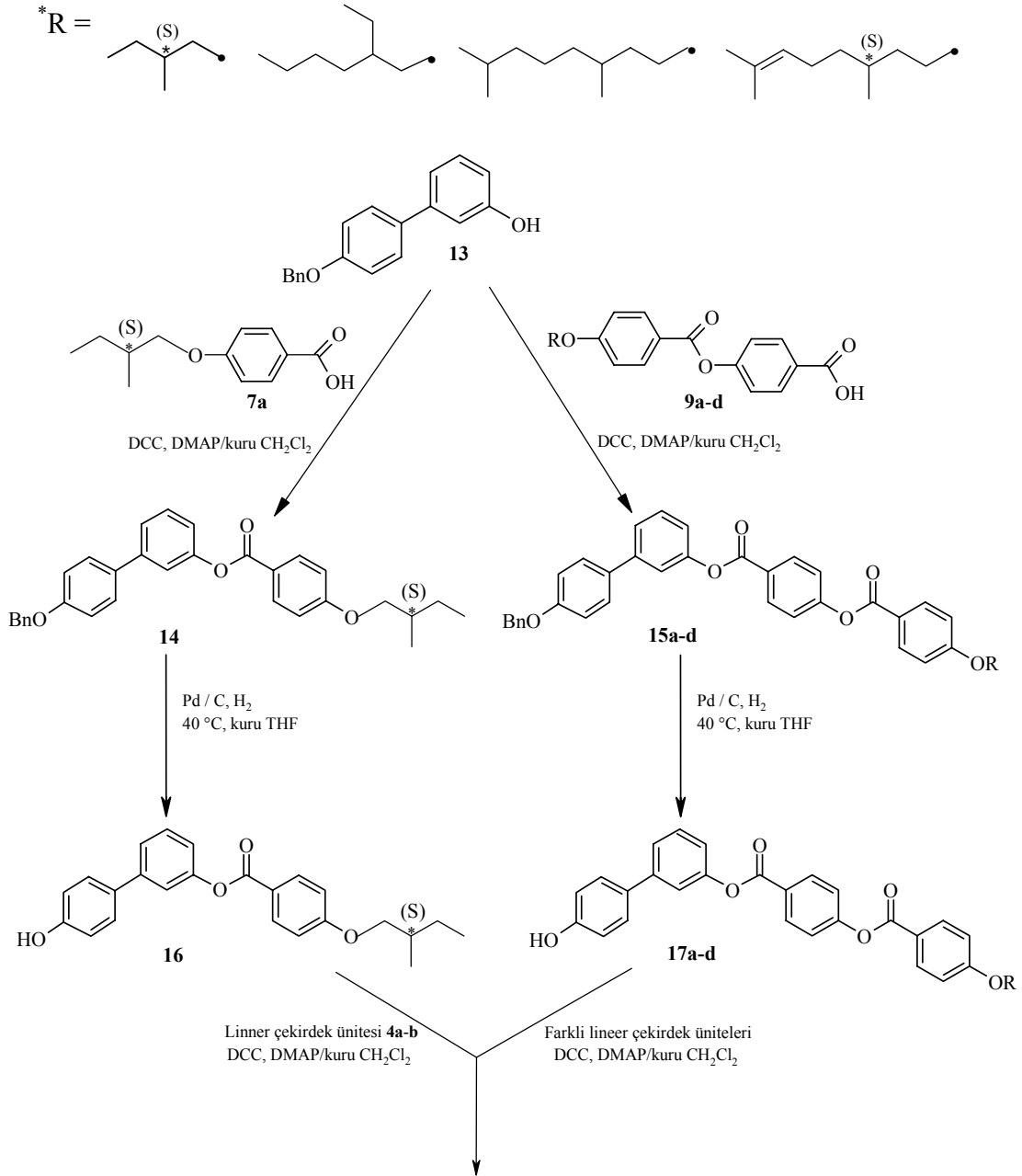
- 1) Terminal pozisyonun birinde alkenik zincirin yer aldığı merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşikler (**18-28**),
- 2) Her iki terminal pozisyonda dallanmış ünitelerin yer aldığı ve bunların farklı kombinasyonlarına sahip merkezi bifenil üniteli "banana-shaped" bileşikler (**29-37**),
- 3) Siloksan ünitesi içeren merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşikler (**38-48**).

Yeni "banana-shaped" bileşiklerin (Bileşik **18-37**) eldesi, Şekil 5.47'de sunulan sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada; merkezi bifenil çekirdeğinin, dallanmış zincirli lineer çekirdek üniteleri **7a** ve **9a-d** ile esterleşme reaksiyonu sonucu, sırasıyla bileşik **14** ve **15a-d** sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin katalitik indirgenme koşulları altındaki "deprotection" reaksiyonu sonucu, sırasıyla bileşik **16** ve **17a-d** elde edilmiştir. Sentezin son aşamasında, farklı lineer çekirdek ünitelerinin bu bileşiklerle esterifikasyonu yeni "banana-shaped" bileşiklerin eldesini sağlamıştır.

Dallanmış alkil zinciri ve hacimli Si-ünitesini birarada içeren (Bileşik **38-48**) asimetrik yeni "banana-shaped" bileşik serilerinin sentezi için, Şekil 5.48'de sunulan sentez yönteminden yararlanılmıştır. Terminal alkenik zincir içeren merkezi bifenil üniteli yeni asimetrik "banana-shaped" bileşiklere, hidrosilasyon reaksiyonuyla siloksan üniteleri takılmıştır (bkz. Şekil 5.48).

Sentezlenen ara ürünler **14**, **15a-d**, **16** ve **17a-d**; $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve MS gibi spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir. (bkz. Şekil 5.49-Şekil 5.76).

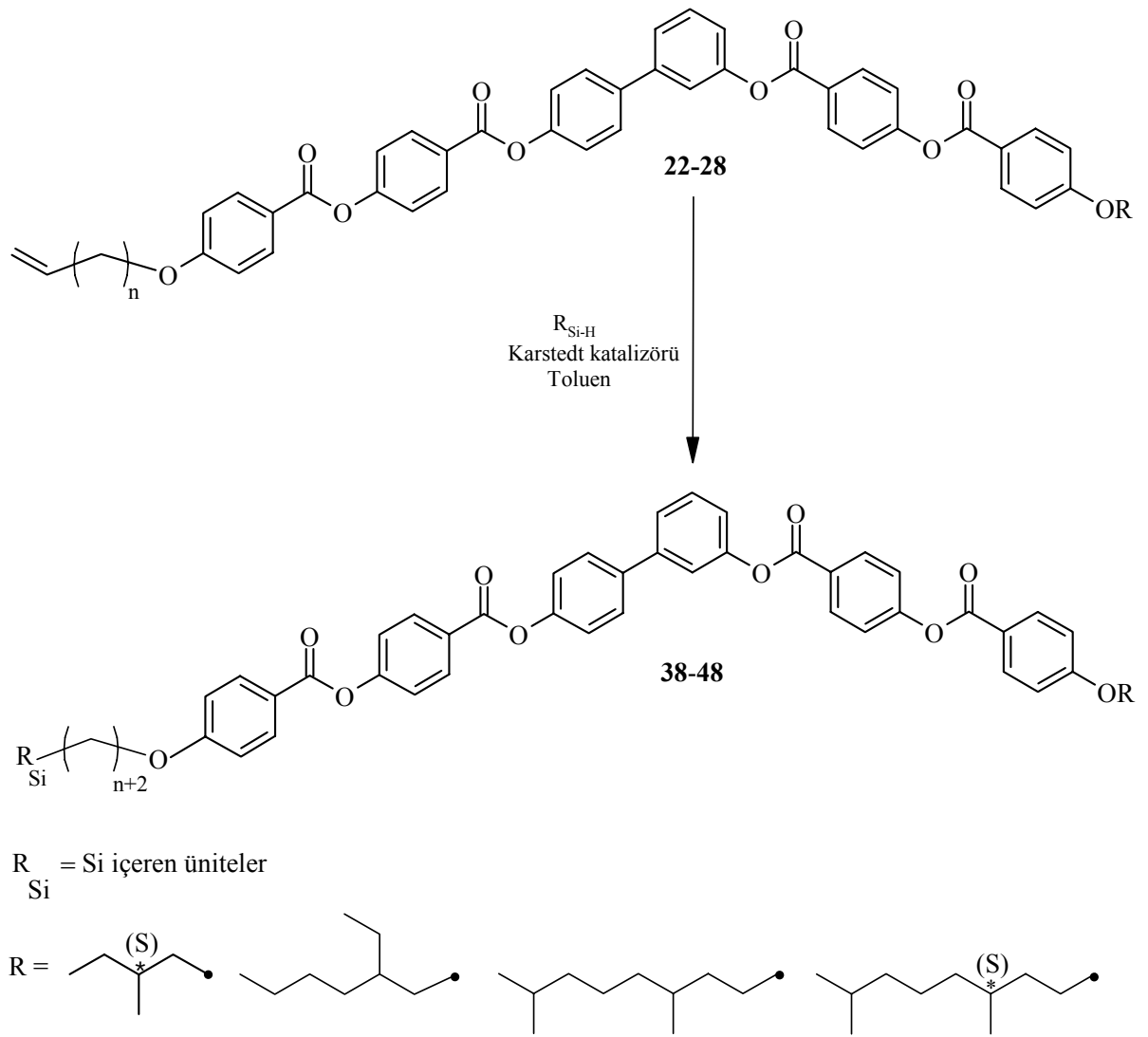
Elde edilen tüm yeni "banana-shaped" bileşikler spektroskopik yöntemler ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{29}\text{Si-NMR}$, MS) ve EA ile karakterize edilmiştir.



1. Terminal pozisyonun birinde alkenik zincirin yer aldığı merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşikler (**18-28**)
2. Her iki terminal pozisyonda dallanmış ünitelerin yer aldığı ve bunların farklı kombinasyonlarına sahip merkezi bifenil üniteli "banana-shaped" bileşikler (**29-37**)
3. Siloksan ünitesi içeren merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşikler (**38-48**)

Şekil 5.47 Yeni "banana-shaped" bileşiklerin sentez şeması.

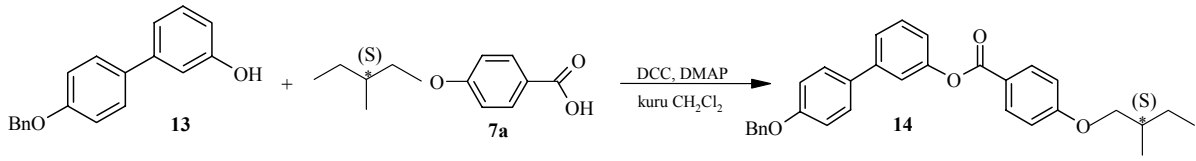
* Olefinik bağa sahip R grubunun "deprotection" basamağında katalitik indirgeme şartları altında indirgenmesi amaçlanmıştır.



Şekil 5.48 Siloksan türevlerinin (**38-48**) sentezi.

5.1.3.1 4'-Benziloksi-3-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]bifenil Bileşiğinin Sentezi

4'-Benziloksi-3-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]bifenil (14) (C₃₁H₃₀O₄; 466.57 g/mol)



Reaktifler:

4 mmol 4'-Benziloksibifenil-3-ol (**13**)

4 mmol 4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoik asit (**7a**)

4.65 mmol DCC

0.88 mmol DMAP

40 mL kuru CH₂Cl₂

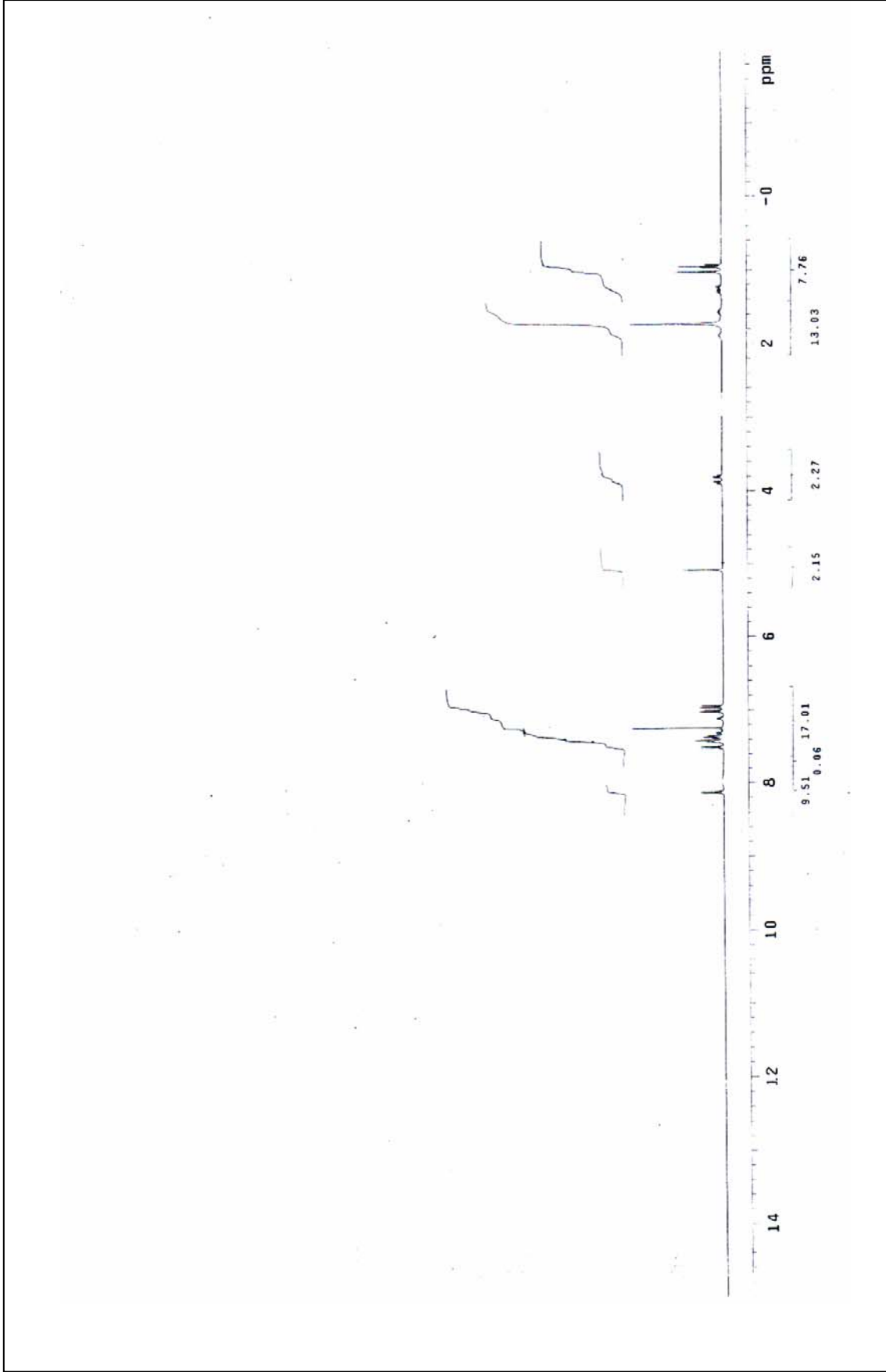
4'-Benziloksi-3-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]bifenil (**14**) bileşiğinin sentezi için; 4 mmol 4'-Benziloksibifenil-3-ol (**13**), 4 mmol 4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoik asit (**7a**), 4.65 mmol DCC ve 0.88 mmol DMAP, 40 mL kuru CH₂Cl₂ içerisinde çözülür ve Ar atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır ve döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçurulur. Ürün birkaç kez DMF + EtOH ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Verim: 1.45 g (% 78), beyaz kristal.

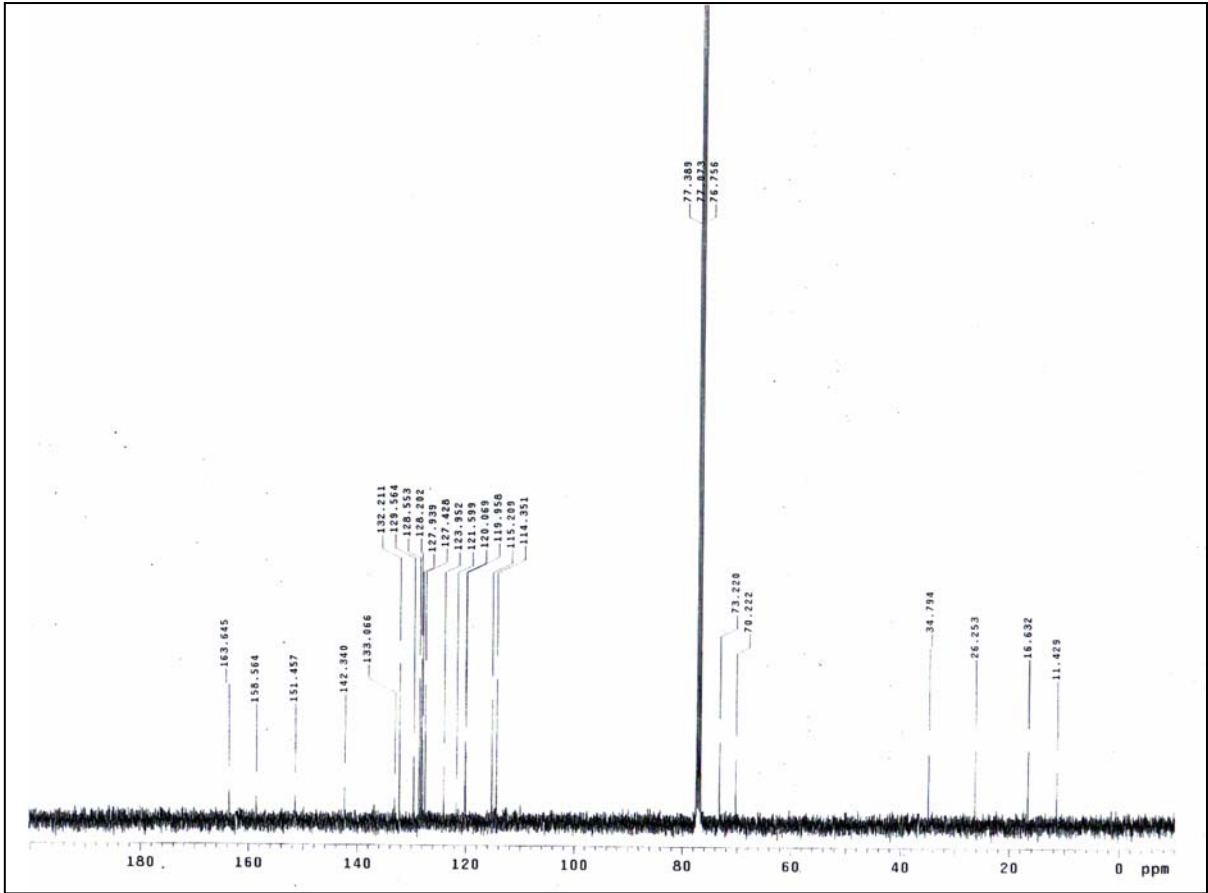
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.12 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 7.50 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.45-7.41 (m, 4 Ar-H), 7.39-7.30 (m, 4 Ar-H), 7.12-7.09 (m, 1 Ar-H), 7.01 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 5.08 (s, 2H, OCH₂Bn), 3.88, 3.80 (2dd, her biri *J* ≈ 9.0 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH₂, kiral alkil zinciri), 1.92-1.85 (m, 1H, CH), 1.60-1.19 (m, 2H, CH₂), 1.02 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.94 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 163.64 (s; CO), 158.56, 151.45, 142.34, 136.89, 133.06, 121.59 (6s; 7 Ar-C), 132.21, 129.56, 128.55, 128.20, 127.93, 127.42, 123.95, 120.06, 119.95, 115.20, 114.35 (11d; 17 Ar-CH), 73.22, 70.22 (2t; 2 OCH₂), 34.79 (d, CH), 26.25 (t; CH₂), 16.63, 11.42 (2q; 2 CH₃).

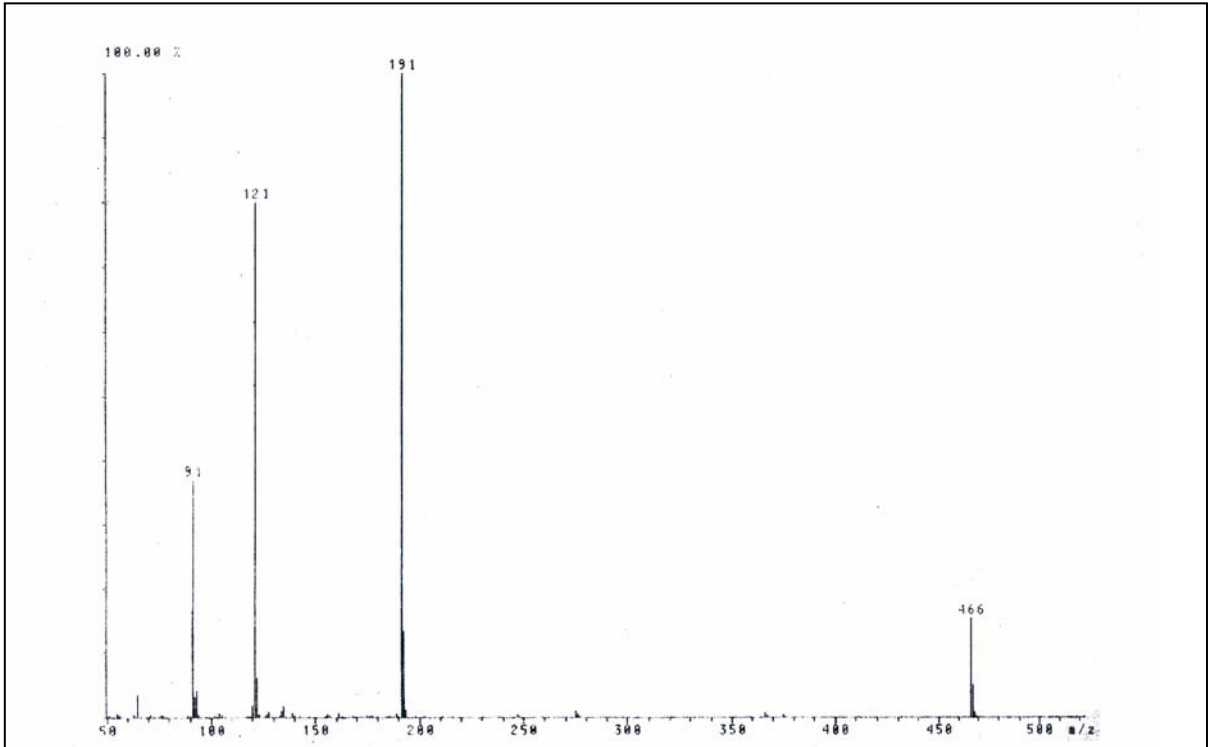
MS (EI): *m/z* (%) = 466 (16) [M⁺], 191 (100) [M⁺-C₁₉H₁₅O₂], 121 (80) [C₅H₁₁], 91 (37) [C₂H₆].



Şekil 5.49 Bileşik **14**'ün ^1H -NMR spektrumu.

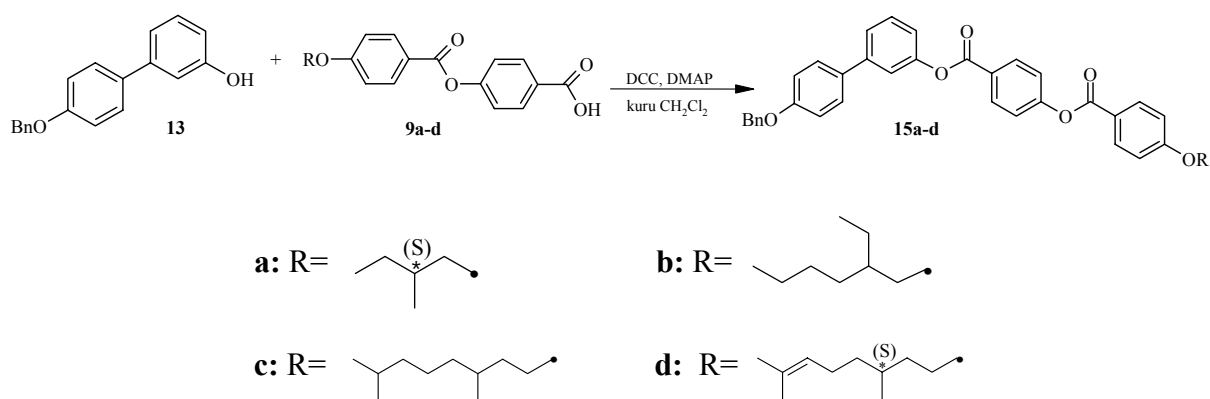


Şekil 5.50 Bileşik 14'ün ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.51 Bileşik 14'ün MS spektrumu.

5.1.3.2 4'-Benziloksi-3-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

5 mmol 4'-Benziloksibifenil-3-ol (**13**)

5 mmol 4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9a-d**)

5.82 mmol DCC

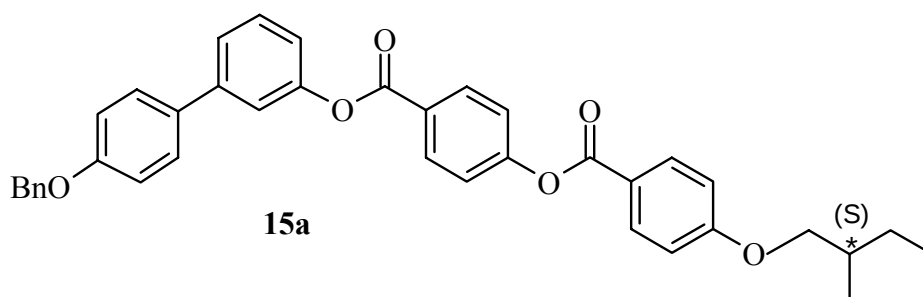
1.1 mmol DMAP

50 mL kuru CH_2Cl_2

4'-Benziloksi-3-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil (**15a-d**) bileşiklerinin sentezi için; 5 mmol 4'-Benziloksibifenil-3-ol (**13**), 5 mmol 4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9a-d**) bileşiği, 5.82 mmol DCC ve 1.1 mmol DMAP, 50 mL kuru CH_2Cl_2 içerisinde çözülür ve Ar atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl_3) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, CH_2Cl_2 ile yıkanır ve döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçurulur. Ürün birkaç kez DMF + EtOH ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Elde edilen **15a-d** bileşikleri $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve MS spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 5.52-Şekil 5.63).

4'-Benziloksi-3-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil (15a) ($C_{38}H_{34}O_6$; 586.68 g/mol)

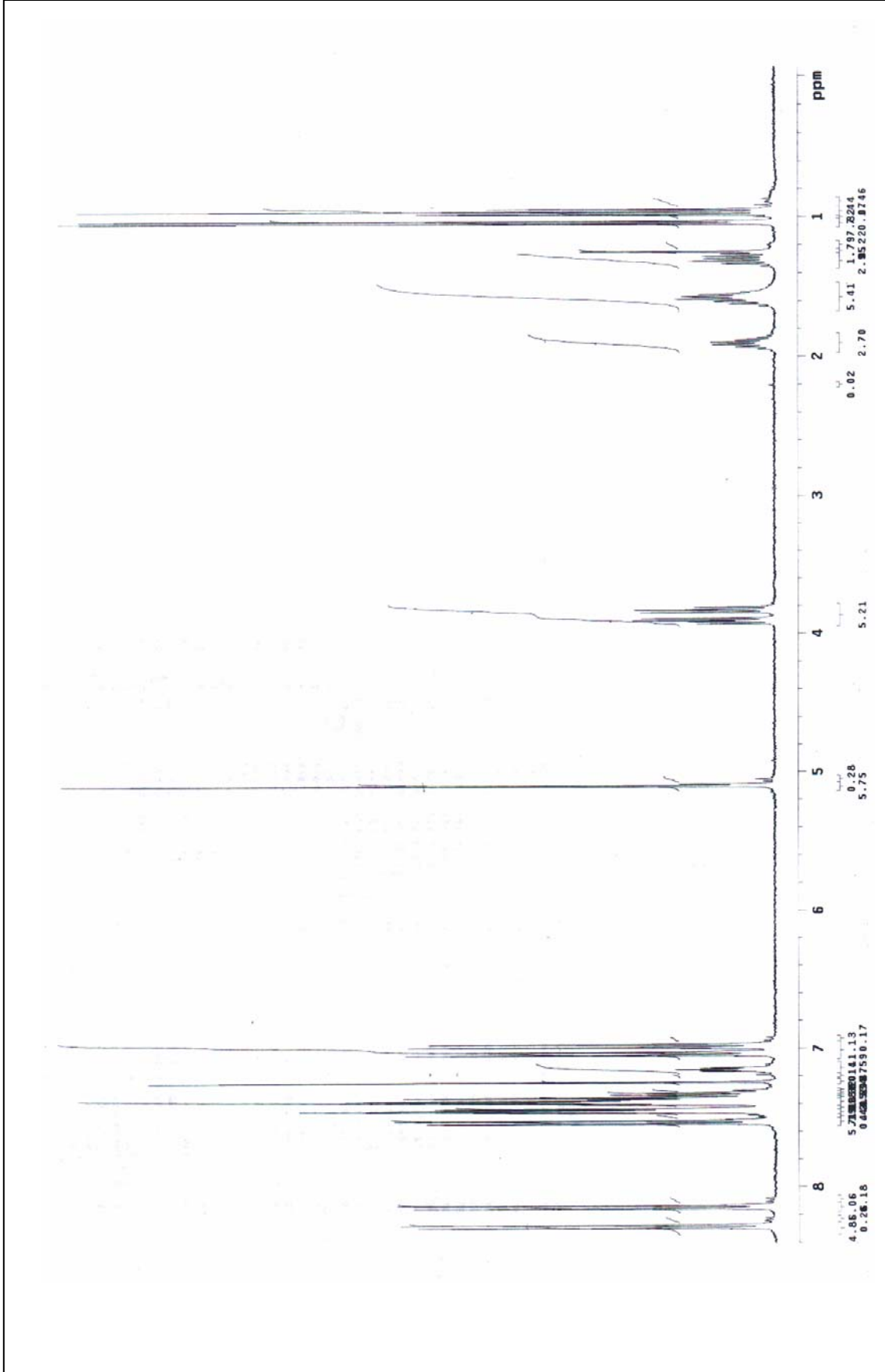


Verim: 2.1 g (% 72), beyaz kristal.

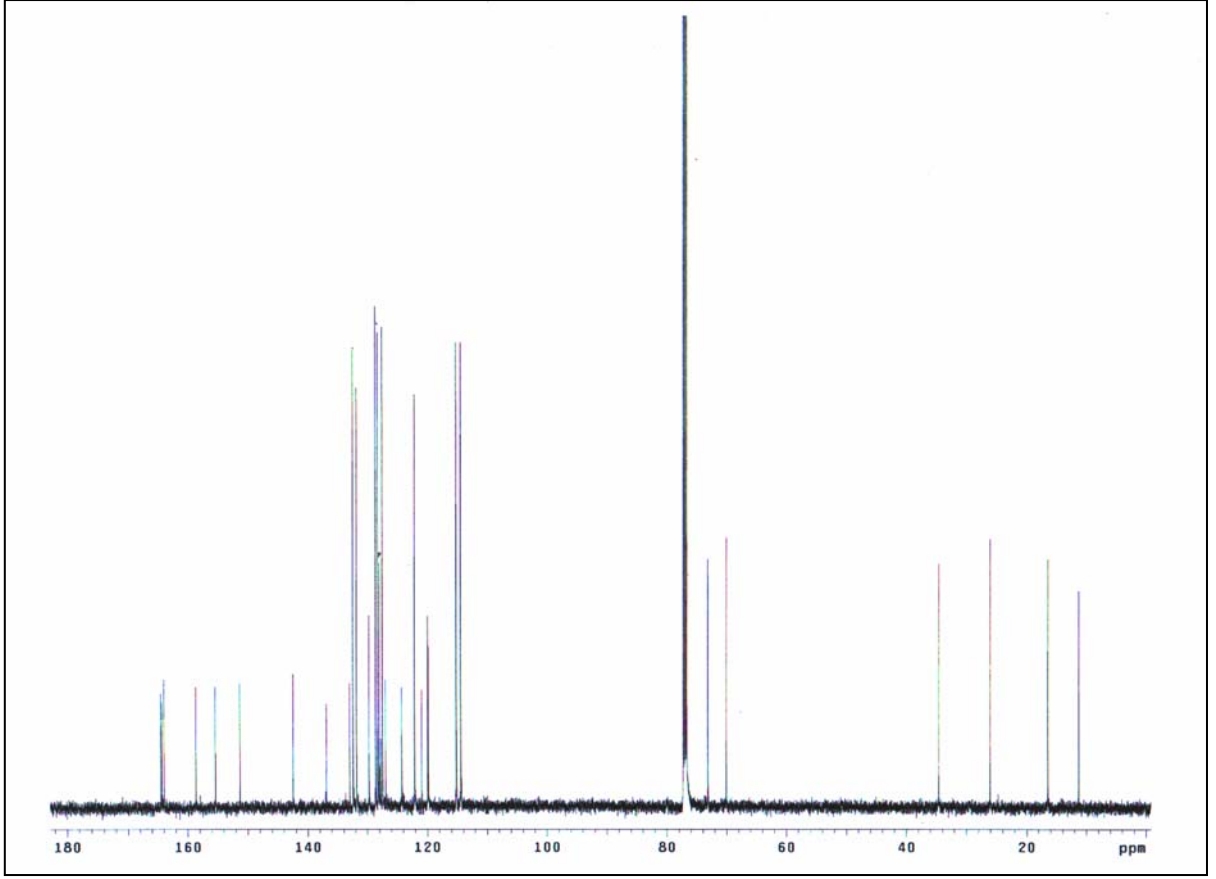
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.53 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.45-7.43 (m, 4 Ar-H), 7.40-7.30 (m, 6 Ar-H), 7.16-7.14 (m, 1 Ar-H), 7.03 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.10 (s, 2H, OCH_2Bn), 3.91, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 9.1$ Hz ve $J \approx 6.0$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.94-1.85 (m, 1H, CH), 1.63-1.24 (m, 2H, CH_2), 1.04 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.51, 164.35 (2s; 2 CO), 163.99, 158.66, 155.40, 151.31, 142.50, 136.90, 132.96, 126.94, 120.94 (9s; 9 Ar-C), 132.40, 131.80, 129.72, 128.61, 128.25, 128.00, 127.48, 124.24, 122.10, 119.97, 119.85, 115.20, 114.45 (13d; 21 Ar-CH), 73.16, 70.10 (2t; 2 OCH_2), 34.63 (d, CH), 26.08 (t; CH_2), 16.47, 11.28 (2q; 2 CH_3).

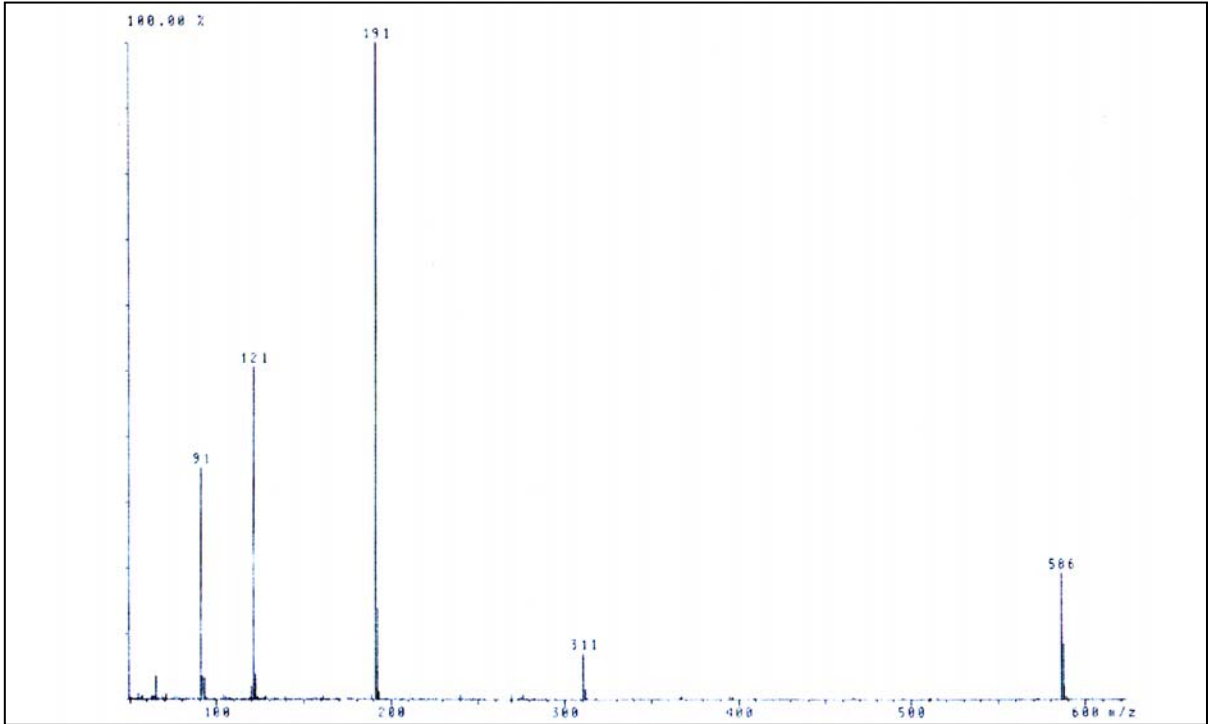
MS (EI): m/z (%) = 586 (19) [M^+], 311 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2$], 191 (100) [$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2$], 121 (50) [C_5H_{11}], 91 (40) [C_2H_6].



Şekil 5.52 Bileşik **15a**'nın ^1H -NMR spektrumu.

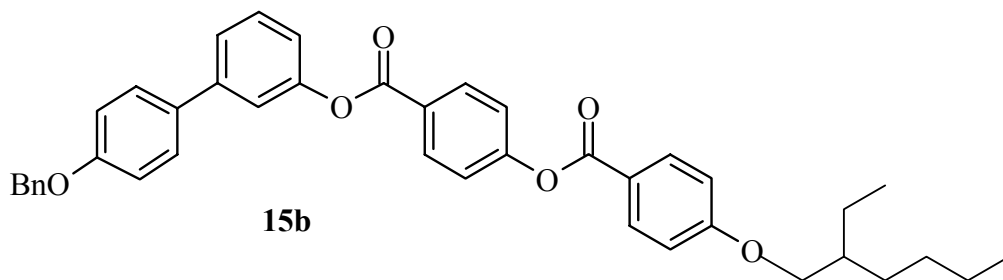


Şekil 5.53 Bileşik **15a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.54 Bileşik **15a**'nın MS spektrumu.

4'-Benziloksi-3-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil (15b) ($C_{41}H_{40}O_6$; 628.76 g/mol)

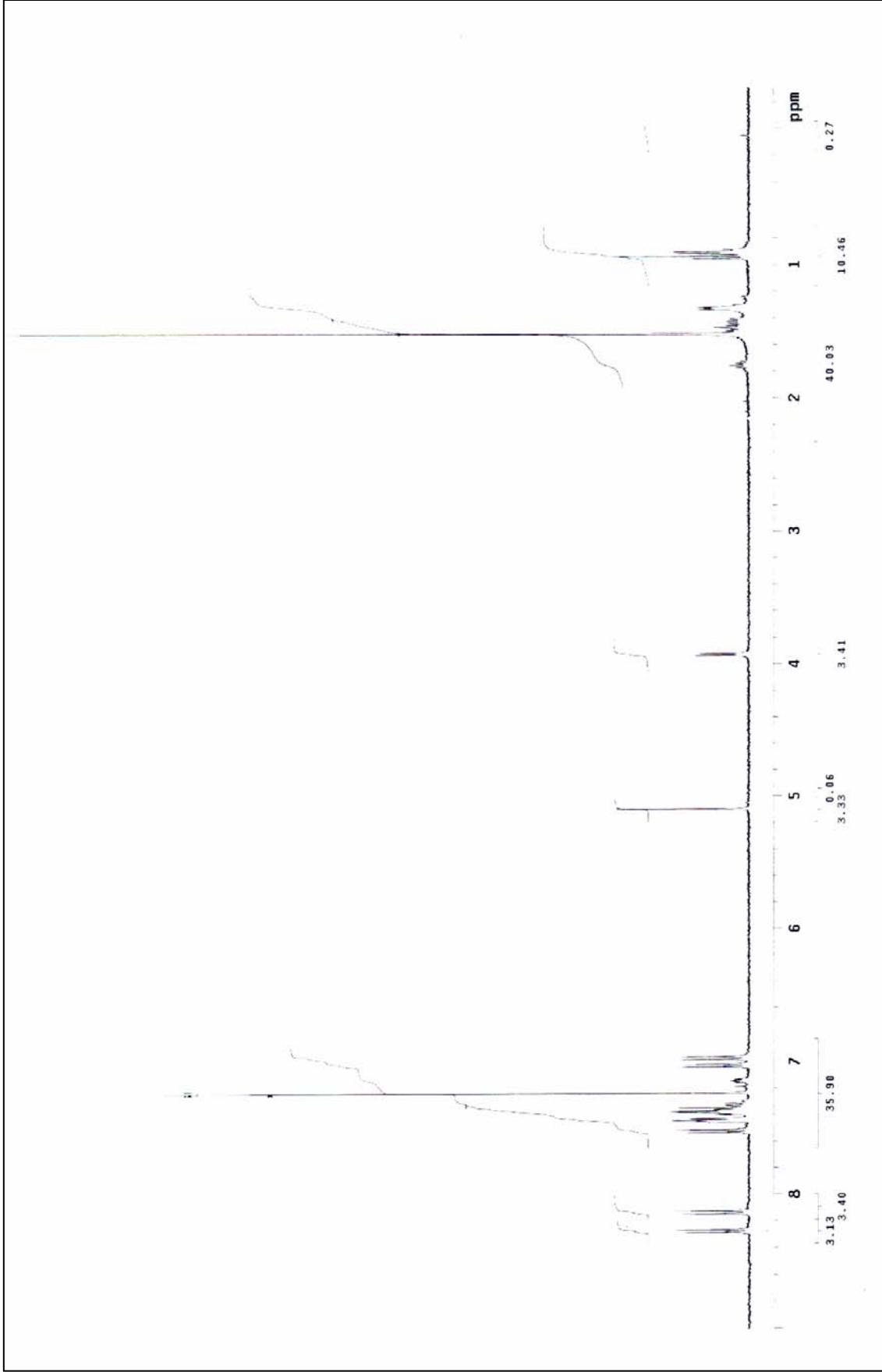


Verim: 1.95 g (% 62), beyaz kristal.

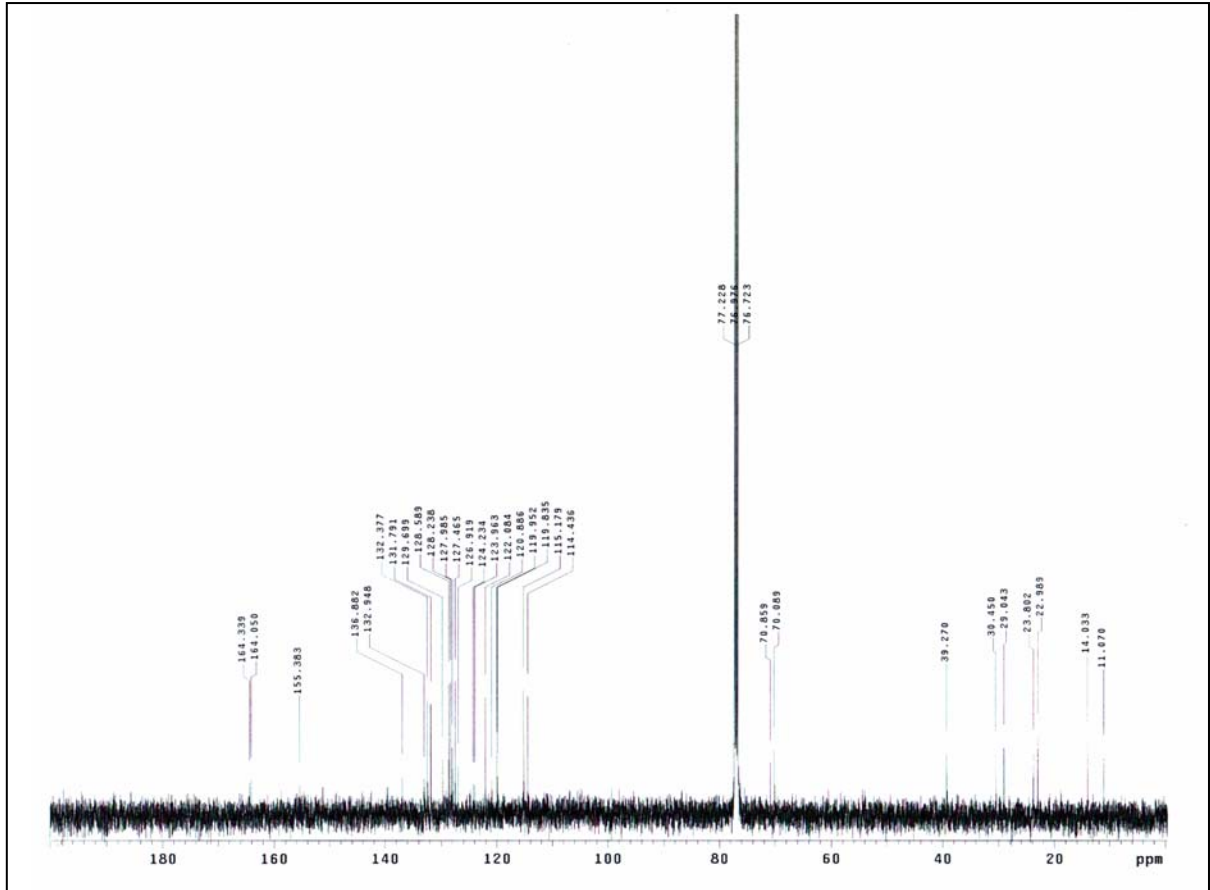
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.52 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.45-7.43 (m, 4 Ar-H), 7.40-7.29 (m, 6 Ar-H), 7.18-7.13 (m, 1 Ar-H), 7.03 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH_2Bn), 3.93 (d, $J \approx 6.0$ Hz; 2H, OCH_2), 1.77-1.73 (m, 1H, CH), 1.52-1.24 (m, 8H, 4 CH_2), 0.95-0.90 (m, 6H, 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.49, 164.33 (2s; 2 CO), 164.05, 158.62, 155.38, 151.27, 142.47, 136.88, 132.94, 126.91, 120.88 (9s; 9 Ar-C), 132.38, 131.79, 129.70, 128.59, 128.24, 127.98, 127.46, 124.23, 122.08, 119.95, 119.84, 115.18, 114.43 (13d; 21 Ar-CH), 70.86, 70.08 (2t; 2 OCH_2), 39.27 (d, CH), 30.45, 29.04, 23.80, 22.98 (4t; 4 CH_2), 14.03, 11.07 (2q; 2 CH_3).

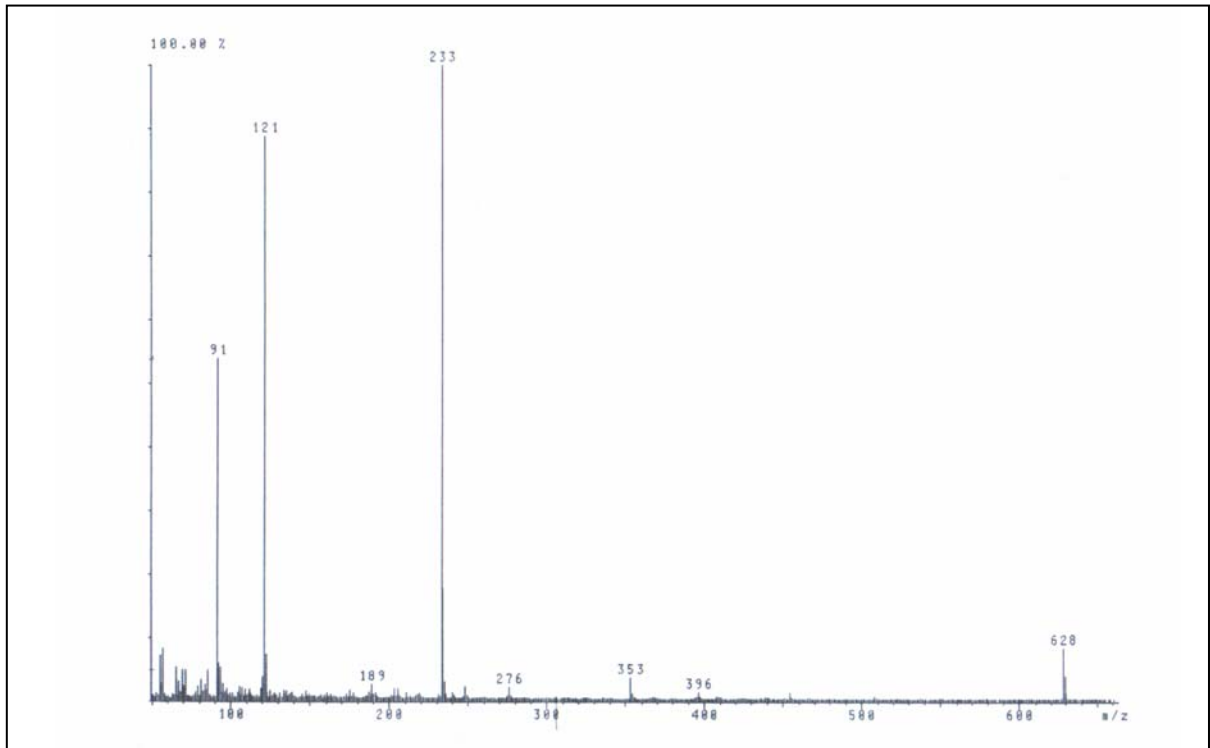
MS (EI): m/z (%) = 628 (10) [M^+], 353 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2$], 233 (100) [$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2$], 121 (89) [C_8H_{17}], 91 (54) [C_2H_6].



Şekil 5.55 Bileşik **15b**'nin ^1H -NMR spektrumu.

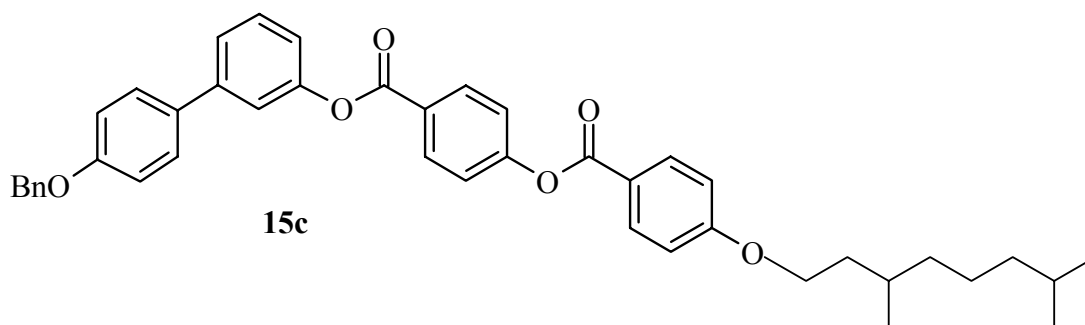


Şekil 5.56 Bileşik **15b**'nin ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.57 Bileşik **15b**'nin MS spektrumu.

4'-Benziloksi-3-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil (15c) (C₄₃H₄₄O₆; 656.82 g/mol)

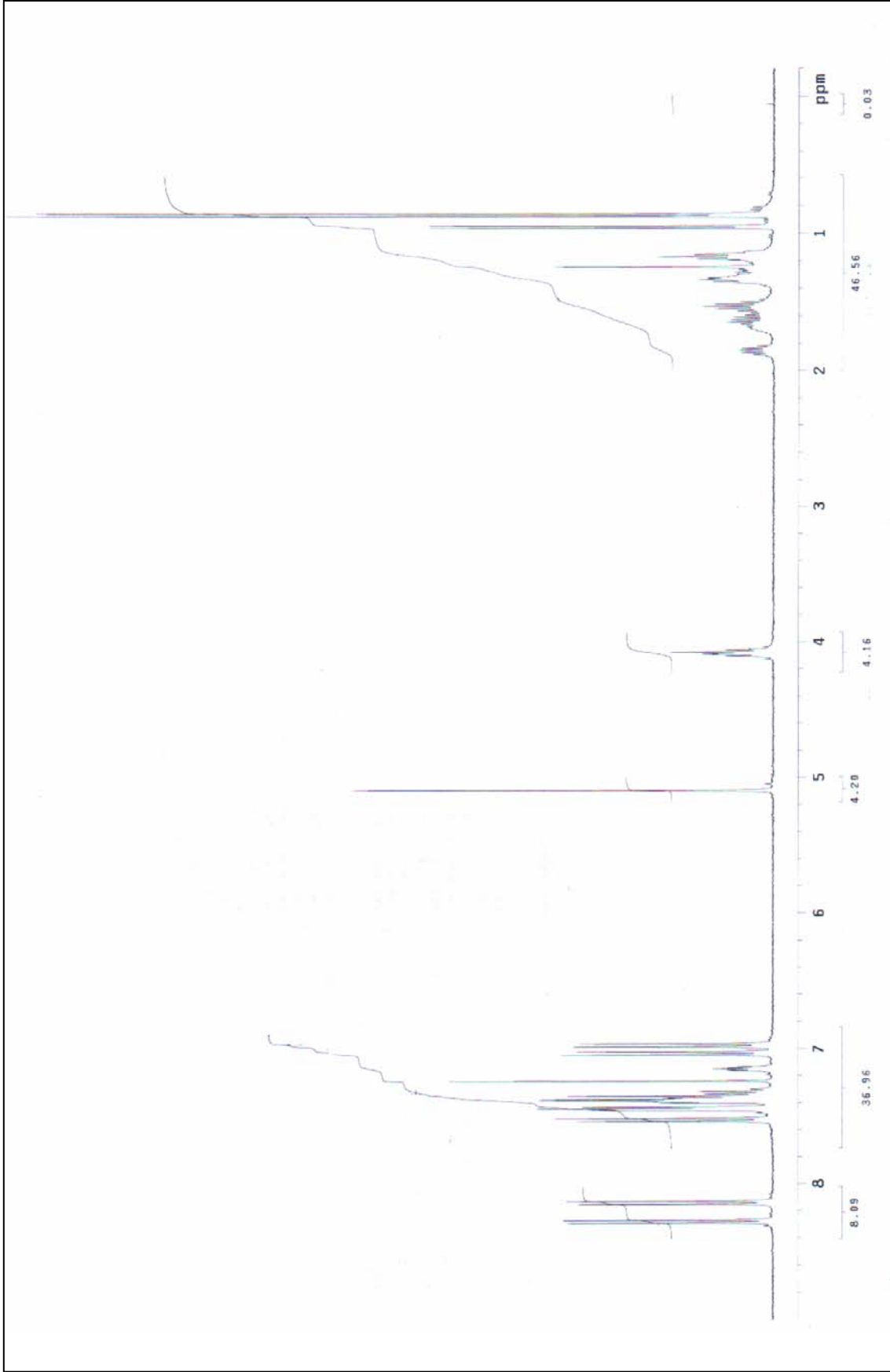


Verim: 2.52 g (% 77), beyaz kristal.

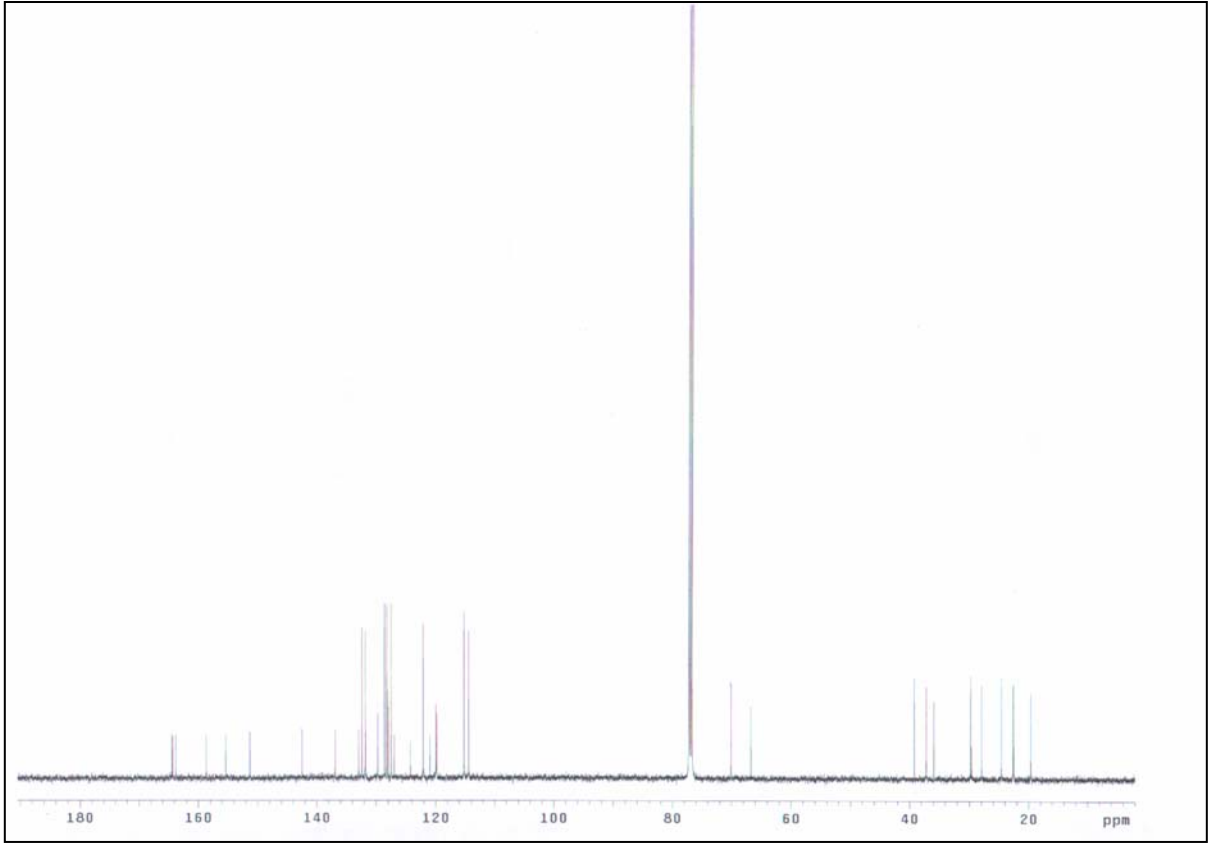
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.28 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.52 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.45-7.43 (m, 4 Ar-H), 7.40-7.29 (m, 6 Ar-H), 7.16-7.13 (m, 1 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 5.09 (s, 2H, OCH₂Bn), 4.10-4.04 (m, 2H, OCH₂), 1.90-1.81 (m; 1H, CH), 1.68-1.47, 1.38-1.15 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.94 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃), 0.87 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.49, 164.31 (2s; 2 CO), 163.79, 158.64, 155.37, 151.29, 142.49, 136.88, 132.94, 126.92, 120.95 (9s; 9 Ar-C), 132.40, 131.79, 129.70, 128.59, 128.24, 127.98, 127.46, 124.23, 122.08, 119.95, 119.84, 115.18, 114.42 (13d; 21 Ar-CH), 70.09, 66.72 (2t; 2 OCH₂), 39.20, 29.81, 27.95, 24.62 (4t; 4 CH₂), 37.23, 35.97 (2d; 2 CH), 22.67, 22.57, 19.62 (3q; 3 CH₃).

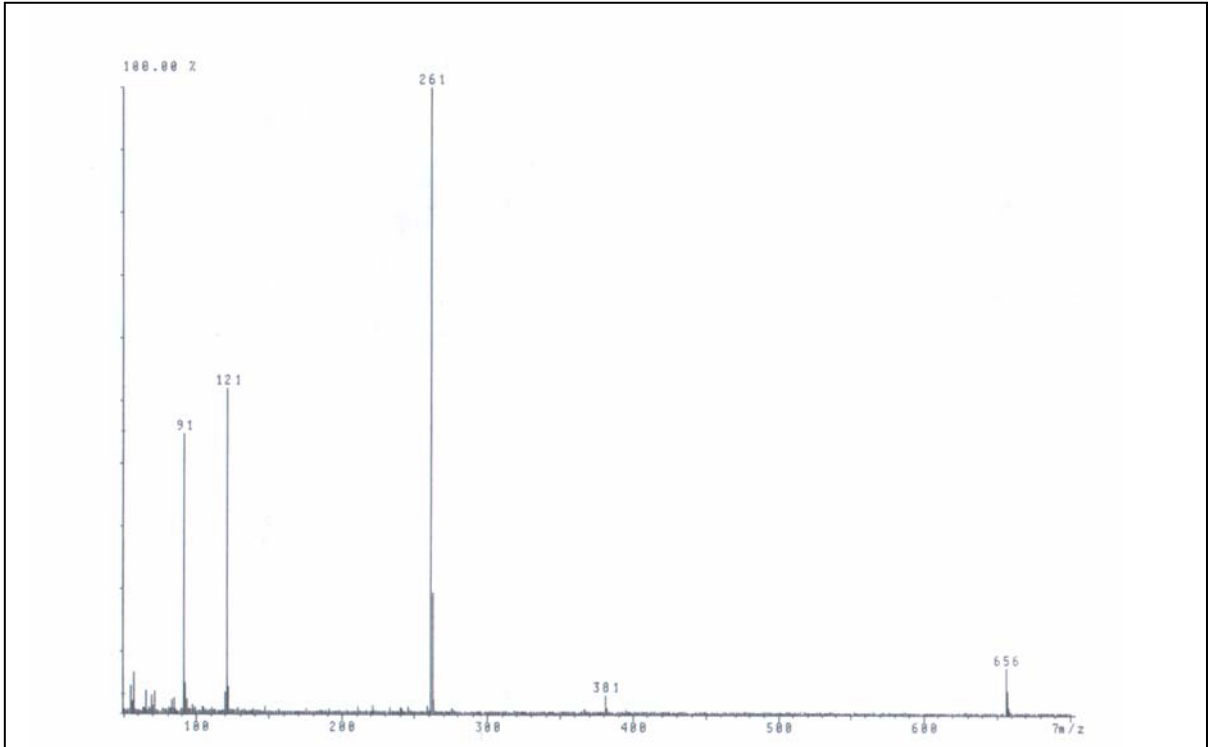
MS (EI): *m/z* (%) = 656 (7) [M⁺], 381 (3) [M⁺-C₁₉H₁₅O₂], 261 (100) [C₇H₄O₂], 121 (52) [C₁₀H₂₁], 91 (45) [C₂H₆].



Şekil 5.58 Bileşik **15c**'nin ^1H -NMR spektrumu.

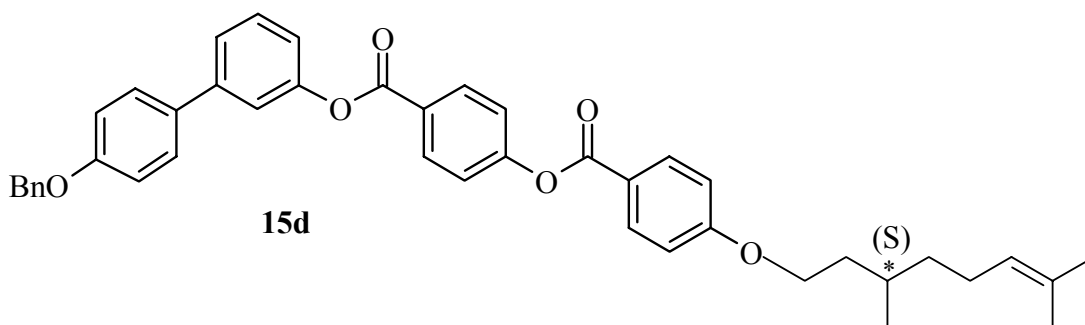


Şekil 5.59 Bileşik **15c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.60 Bileşik **15c**'nin MS spektrumu.

4'-Benziloksi-3-[4-((S)-Sitronelliloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil (15d) (C₄₃H₄₂O₆; 654.80 g/mol)

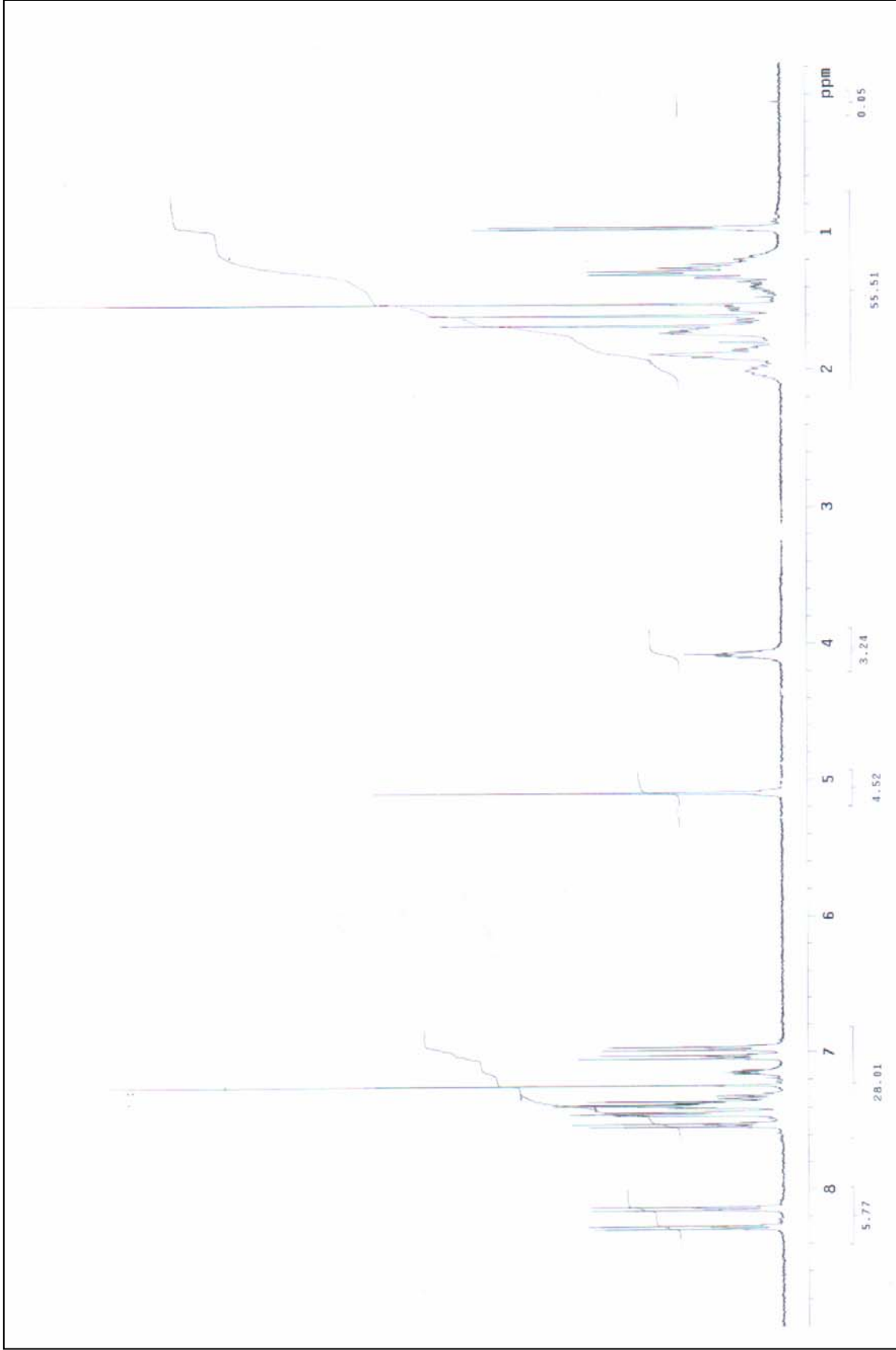


Verim: 1.37 g (% 42), beyaz kristal.

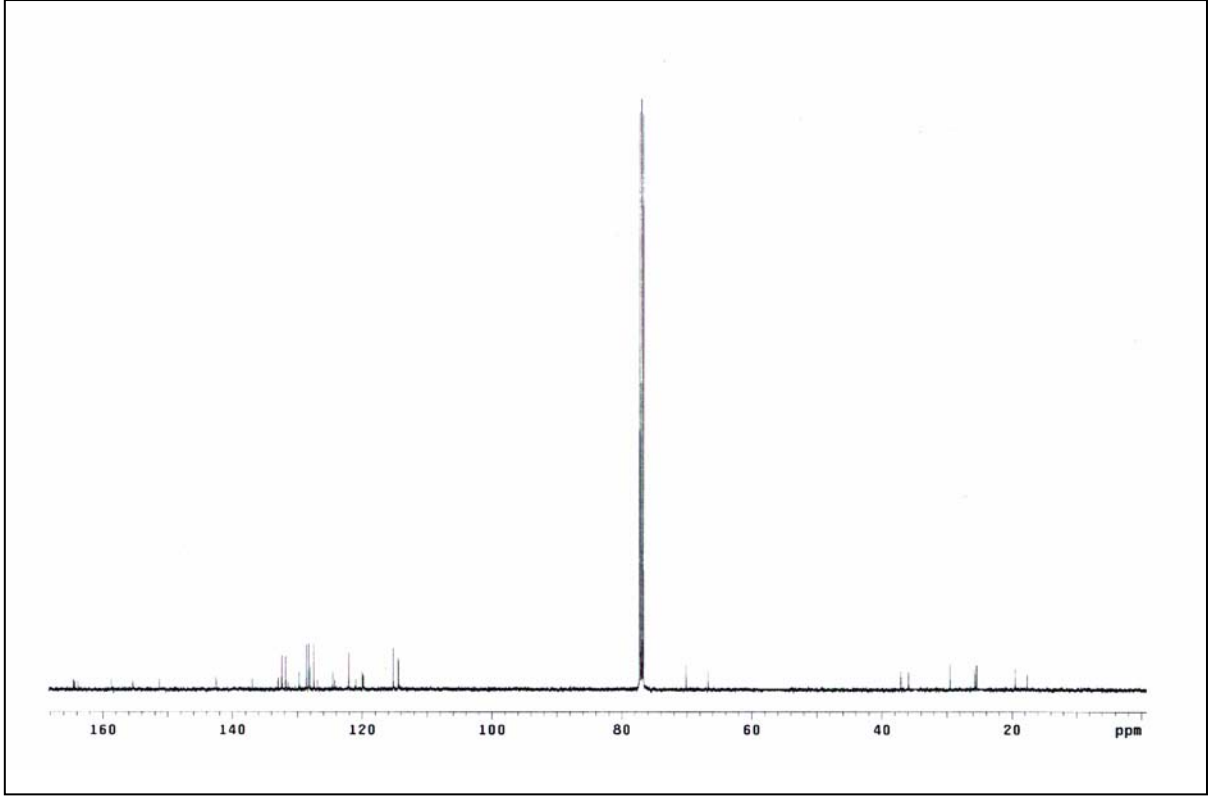
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.28 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.52 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.45-7.43 (m, 4 Ar-H), 7.40-7.29 (m, 6 Ar-H), 7.16-7.13 (m, 1 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.09 (s, 3H, OCH₂Bn, CH=C(CH₃)₂), 4.10-4.05 (m, 2H, OCH₂), 2.05-1.96 (m, 2H, CH₂-CH=C(CH₃)₂), 1.91-1.79 (m, 1H, CH), 1.73-1.53 (m, 8H, CH₂, 2 CH₃), 1.44-1.17 (m, 2H, CH₂CH₂CH=C(CH₃)₂), 0.96 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.51, 164.33 (2s; 2 CO), 163.79, 158.66, 155.39, 151.31, 142.51, 136.90, 132.97, 126.94, 120.99 (9s; 9 Ar-C), 132.42, 131.81, 129.72, 128.60, 128.25, 128.00, 127.48, 124.25, 122.09, 119.97, 119.85, 115.20, 114.44 (13d; 21 Ar-CH), 131.43 (s; CH=C(CH₃)₂), 124.53 (d; CH=C(CH₃)₂), 70.11, 66.69 (2t; 2 OCH₂), 37.08 (d; CH), 35.92, 29.49, 25.71 (3t; 3 CH₂), 25.43, 19.54, 17.67 (3q, 3 CH₃).

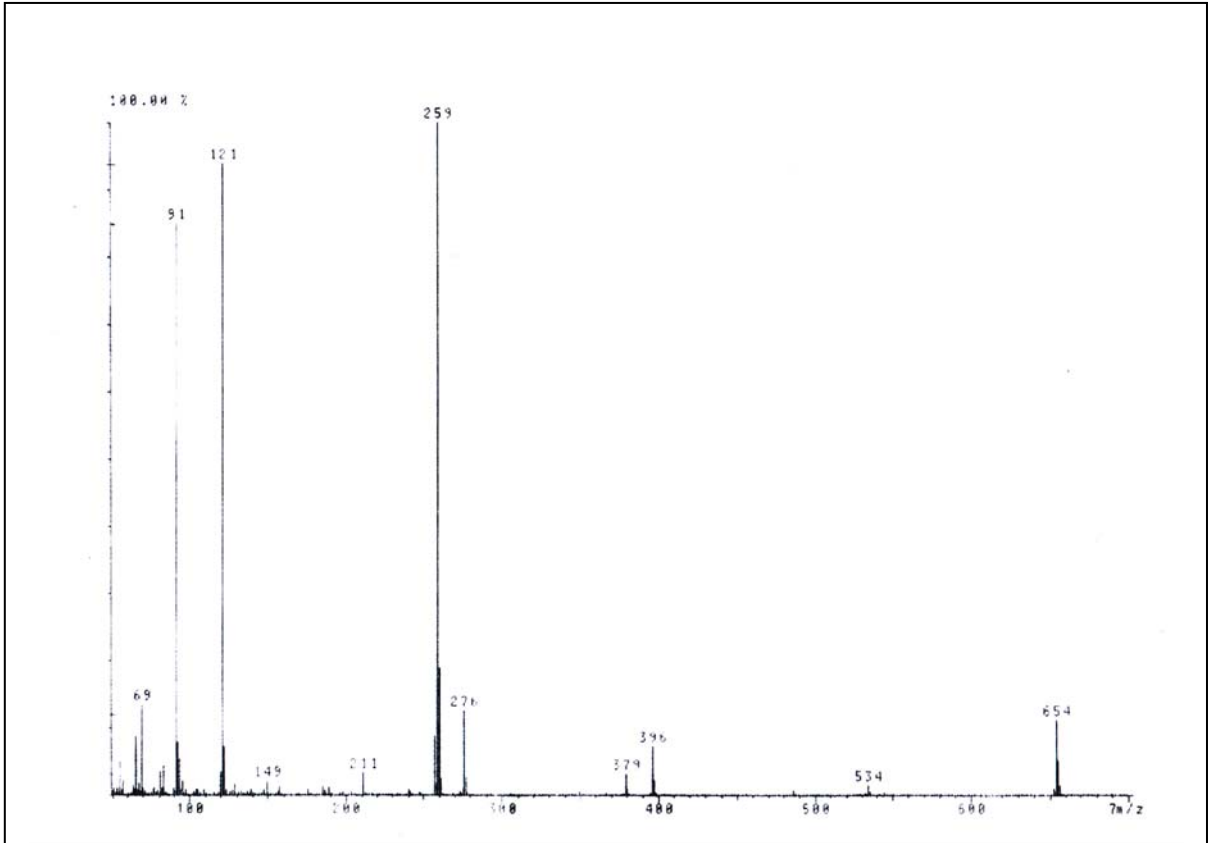
MS (EI): *m/z* (%) = 654 (12) [M⁺], 379 (3) [M⁺-C₁₉H₁₅O₂], 259 (100) [C₇H₄O₂], 121 (94) [C₁₀H₁₉], 91 (85) [C₂H₆].



Şekil 5.61 Bileşik **15d**'nin ^1H -NMR spektrumu.



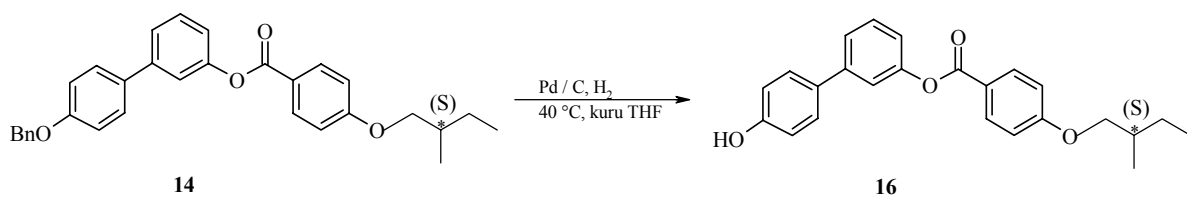
Şekil 5.62 Bileşik **15d**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.63 Bileşik **15d**'nin MS spektrumu.

5.1.3.3 3'-[4-(S)-(2-Metilbutoksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol Bileşiğinin Sentezi

3'-[4-(S)-(2-Metilbutoksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol (**16**) (C₂₄H₂₄O₄; 376.45 g/mol)



Reaktifler:

3 mmol 4'-Benziloksi-3-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]bifenil (**14**)

0.17 g Pd/C (10 % Pd)

50 mL kuru THF

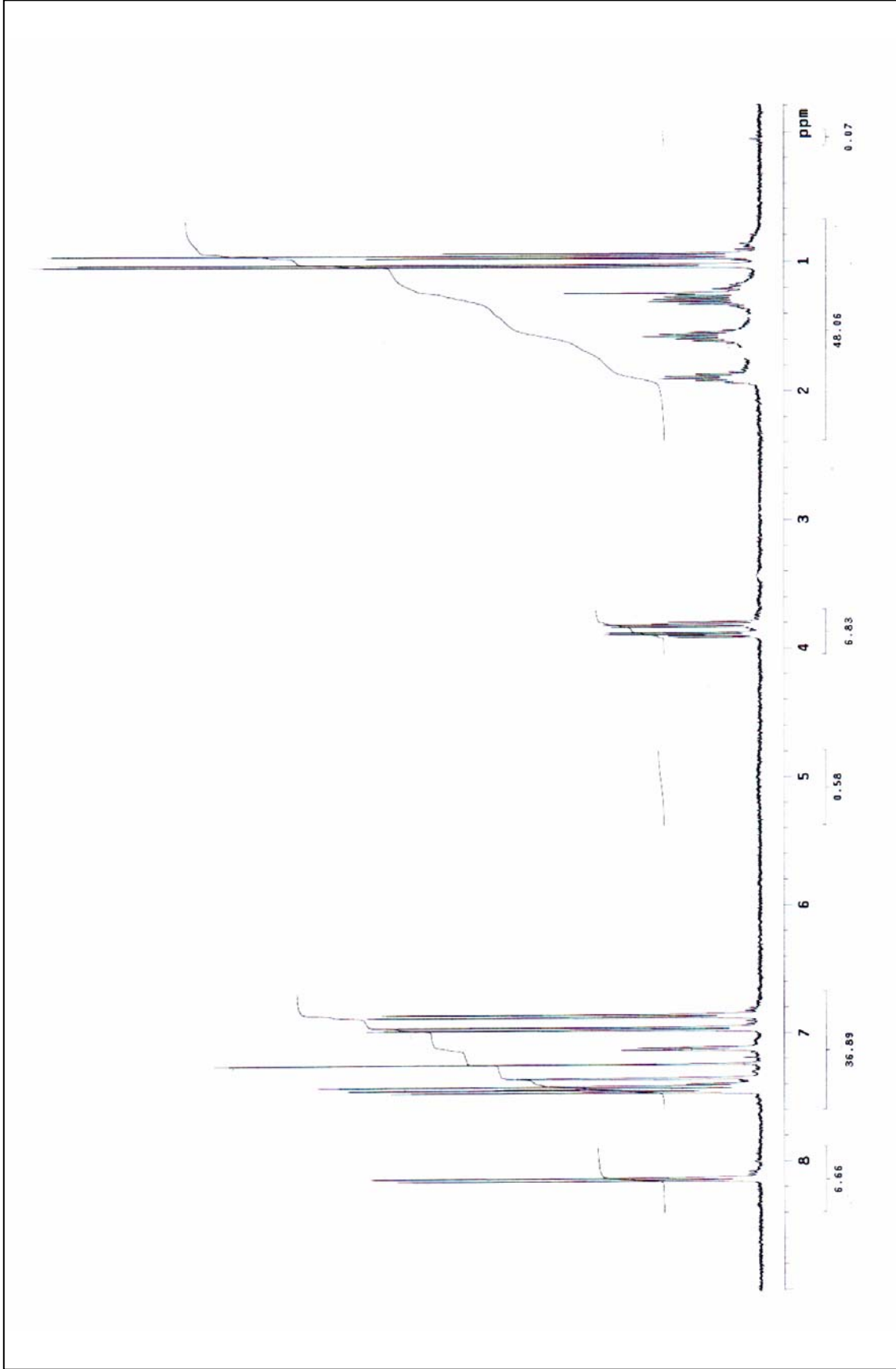
3'-[4-(S)-(2-Metilbutoksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol (**16**) bileşiğinin sentezi için; 3 mmol 4'-Benziloksi-3-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]bifenil (**14**), 50 mL kuru THF içinde çözülür. Ar atmosferi altında, 0.17 g Pd/C (10 % Pd) eklenir ve reaksiyon karışımından H₂ gazı geçirilir. Reaksiyon karışımı H₂ atmosferinde, 40 °C ve 2.7 bar basınçta (hidrojen basıncı) 2 gün karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Elde edilen karışımdaki katalizör, süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırılır ve döner buharlaştırıcıda çözücü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, CH₂Cl₂) ile saflaştırılır.

Verim: 0.53 g (% 47), beyaz kristal.

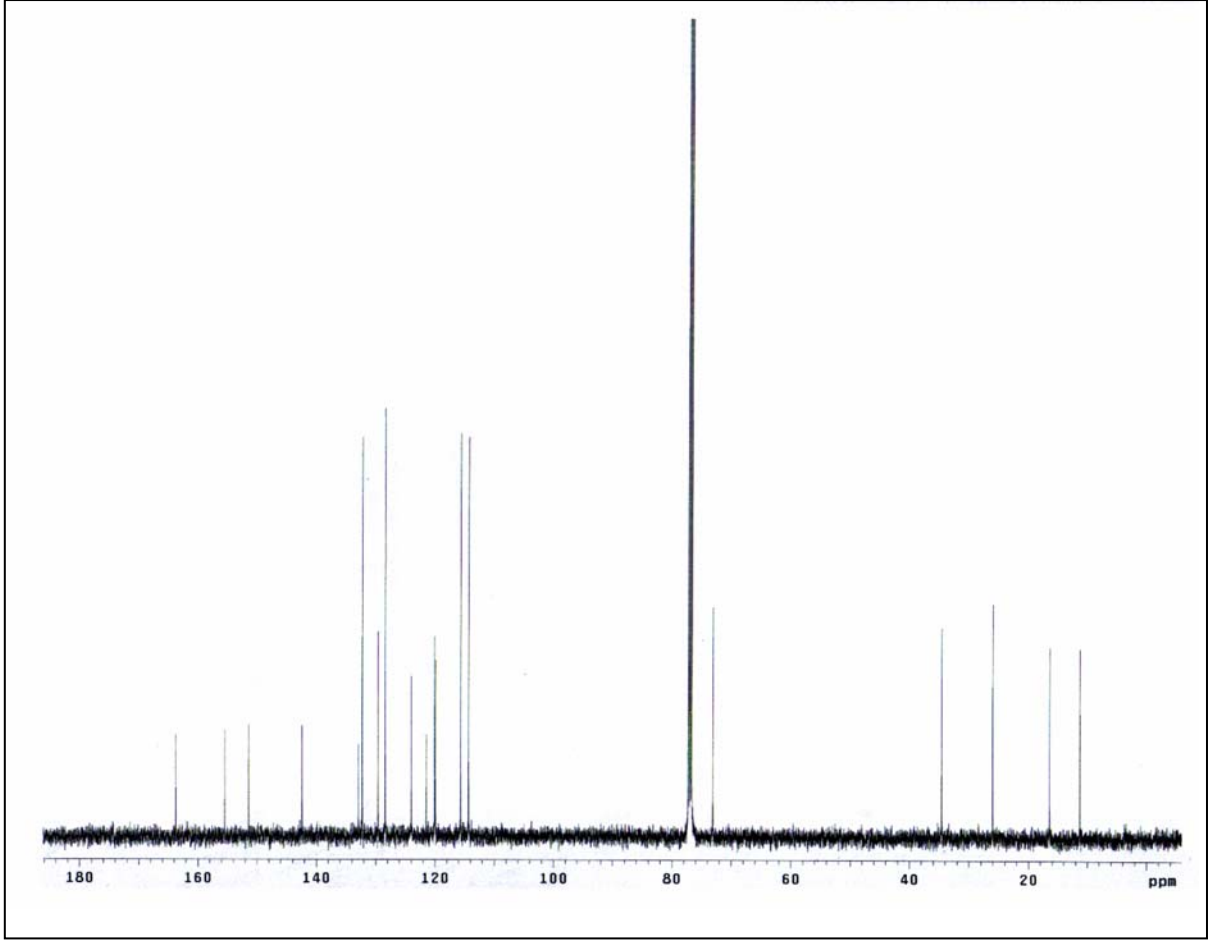
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.14 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.45-7.39 (m, 4 Ar-H), 7.37-7.35 (m, 1 Ar-H), 7.13-7.10 (m, 1 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.86 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 3.89, 3.81 (2dd, her biri *J* ≈ 8.9 Hz ve *J* ≈ 6.2 Hz; 2H, OCH₂, kiral alkil zinciri), 1.93-1.85 (m, 1H, CH), 1.60-1.20 (m, 2H, CH₂), 1.03 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.95 (t, *J* ≈ 7.3 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 163.74 (s; CO), 155.46, 151.43, 142.39, 132.90, 121.46 (5s; 5 Ar-C), 132.26, 129.62, 128.41, 123.99, 120.07, 119.93, 115.65, 114.33 (8d; 12 Ar-CH), 73.10 (t; OCH₂), 34.62 (d, CH), 26.06 (t; CH₂), 16.46, 11.26 (2q; 2 CH₃).

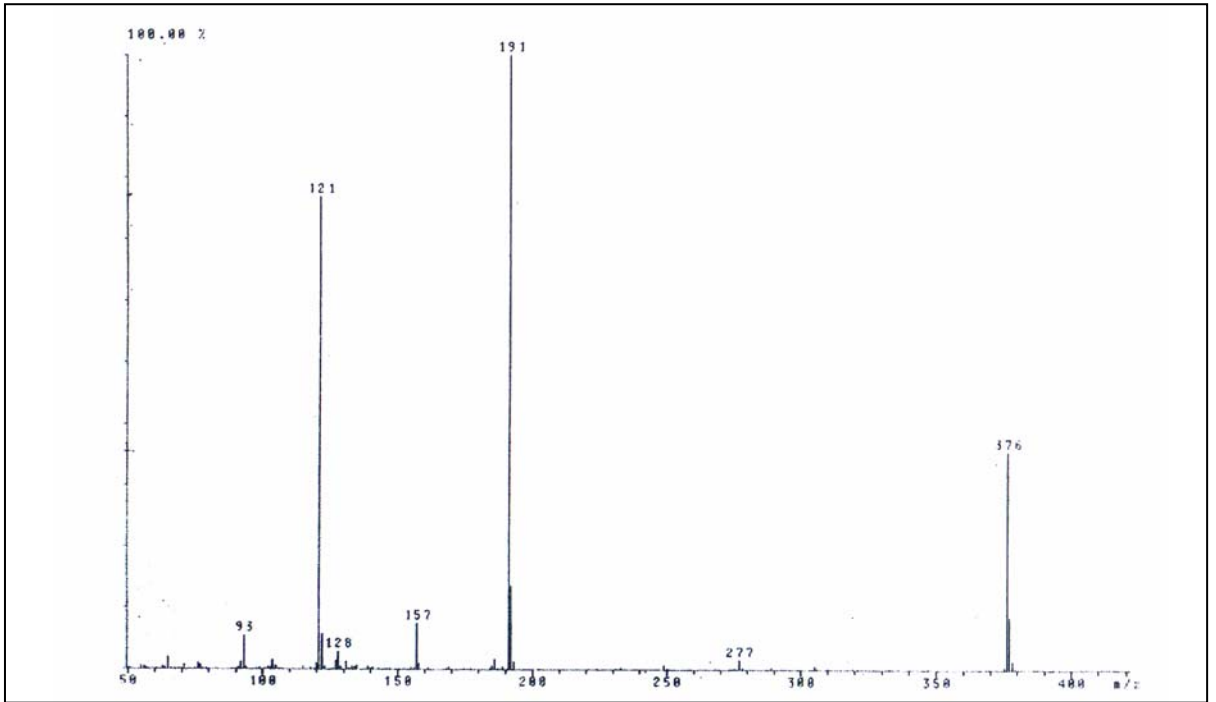
MS (EI): m/z (%) = 376 (36) [M⁺], 191 (100) [M⁺-C₁₂H₉O₂], 121 (77) [C₅H₁₁].



Şekil 5.64 Bileşik **16**'nın ^1H -NMR spektrumu.

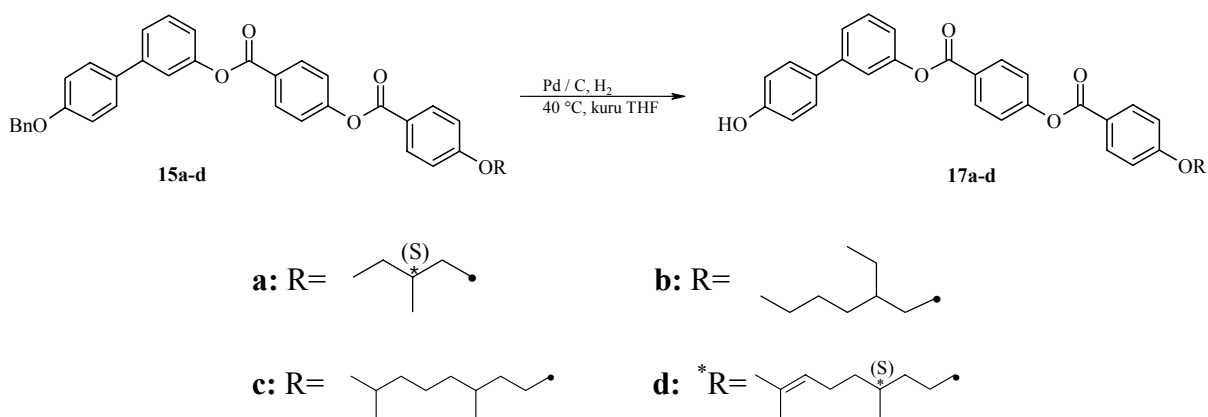


Şekil 5.65 Bileşik **16**'nın ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.66 Bileşik **16**'nın MS spektrumu.

5.1.3.4 3'-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

3 mmol 4'-Benziloksi-3-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil (**15a-d**)

0.17 g Pd/C (10 % Pd)

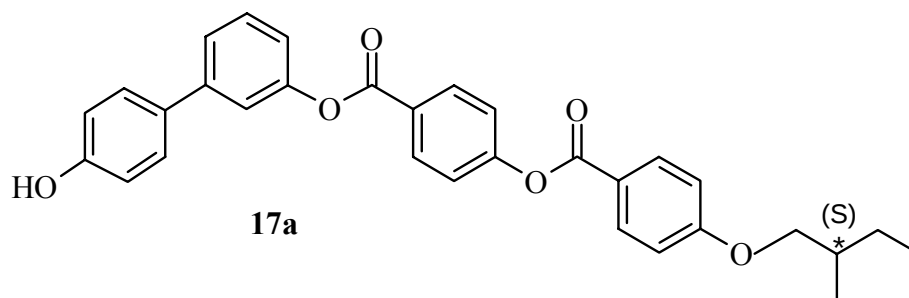
50 mL kuru THF

3'-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17a-d**) bileşiklerinin sentezi için; 3 mmol 4'-Benziloksi-3-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil (**15a-d**), 50 mL kuru THF içinde çözülür. Ar atmosferi altında, 0.17 g Pd/C (10 % Pd) eklenir ve reaksiyon karışımından H₂ gazı geçirilir. Reaksiyon karışımı H₂ atmosferinde, 40 °C ve 2.7 bar basınçta (hidrojen basıncı) 2 gün karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Elde edilen karışımdaki katalizör, süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırılır ve döner buharlaştırıcıda çözücü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, CH₂Cl₂) ile saflaştırılır.

Elde edilen **17a-d** bileşikleri ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 5.67-Şekil 5.76).

* R grubundaki olefinik bağ, "deprotection" basamağında katalitik indirgeme şartları altında indirgenmiştir.

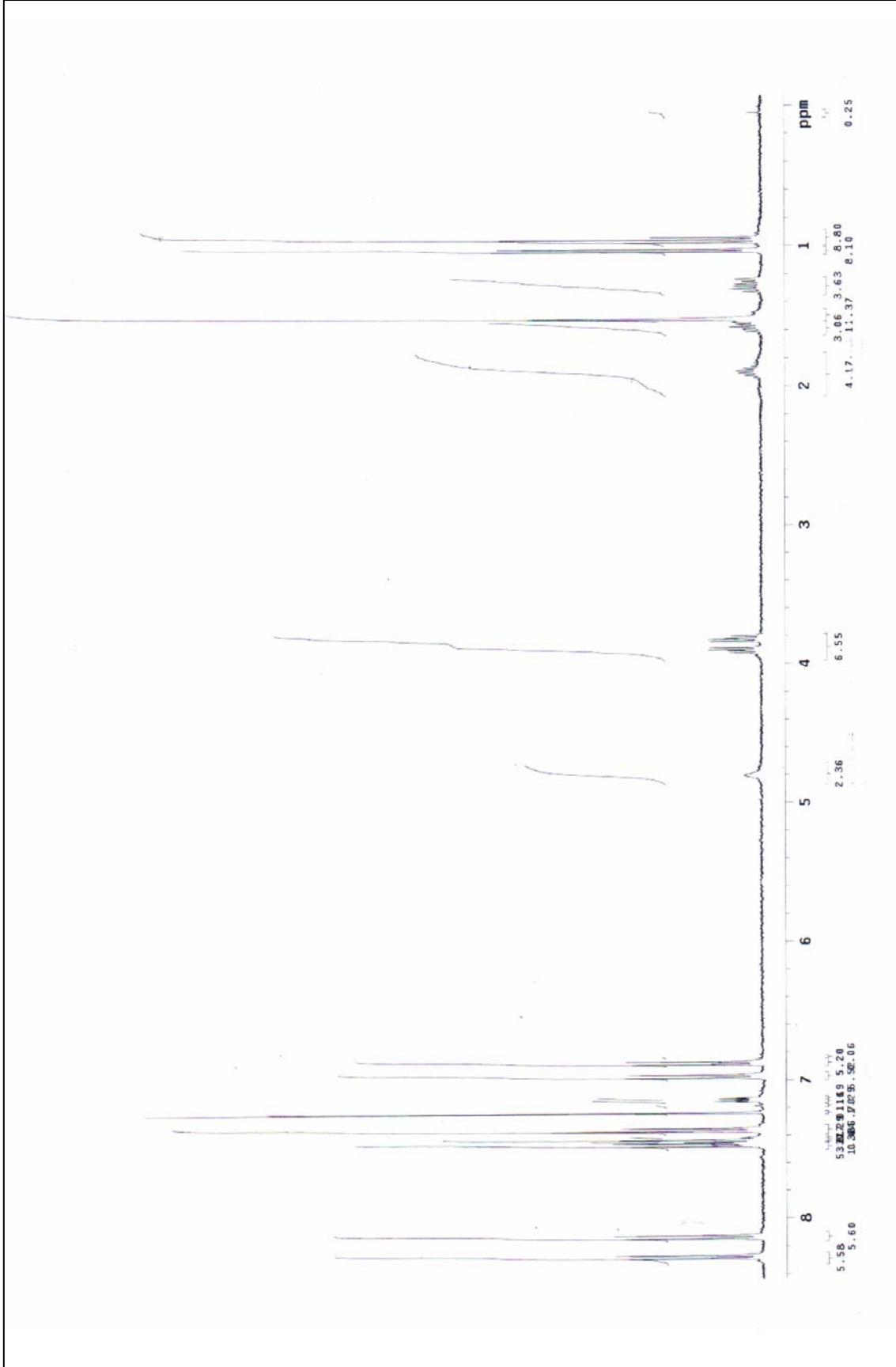
3'-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (17a) (C₃₁H₂₈O₆; 496.56 g/mol)



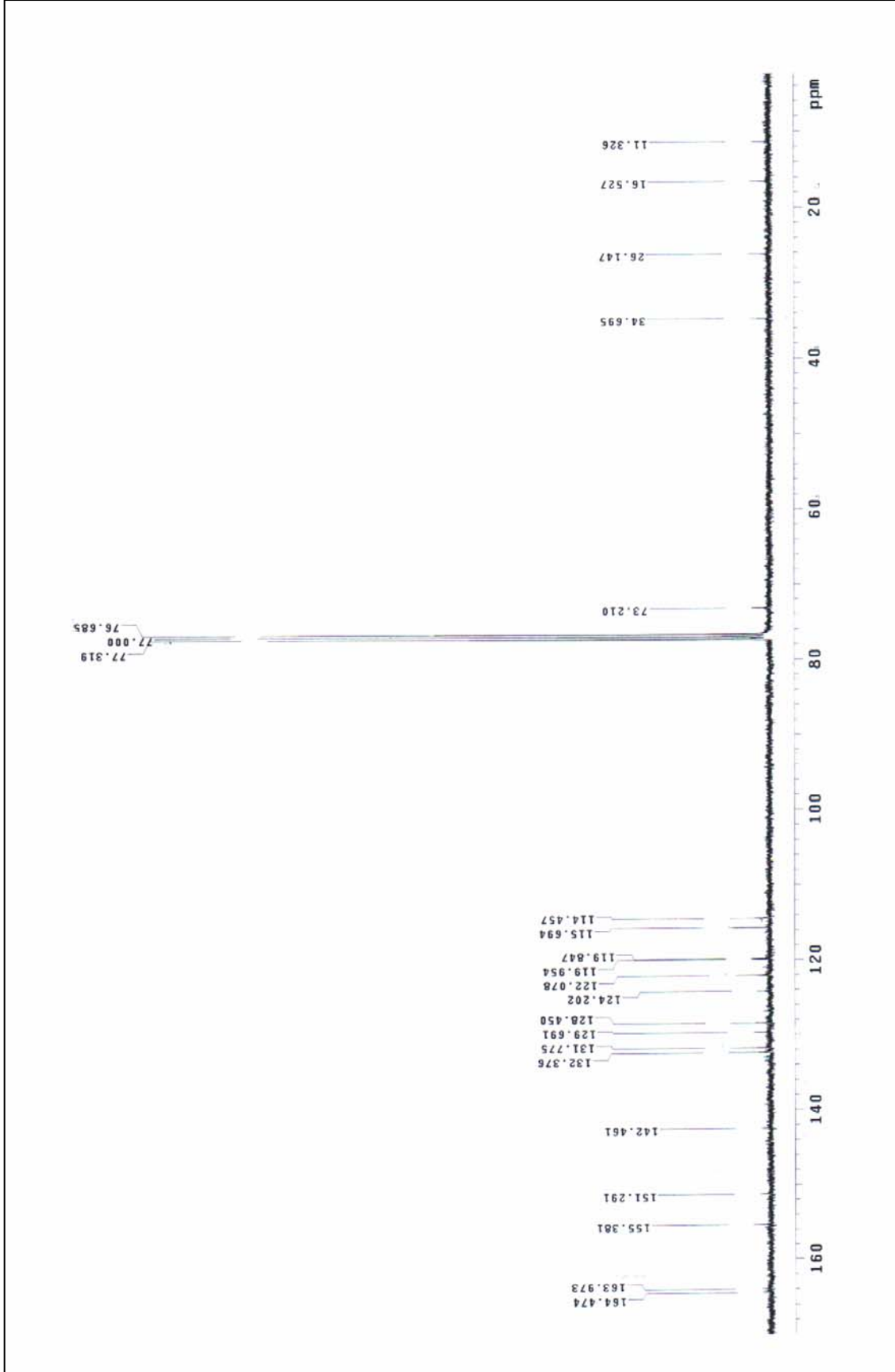
Verim: 1.09 g (% 73), açık sarı kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.47 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.45-7.42 (m, 2 Ar-H), 7.37-7.35 (m, 3 Ar-H), 7.16-7.13 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 4.81 (s, 1H, OH), 3.91, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 9.1$ Hz ve $J \approx 6.0$ Hz; 2H, OCH₂, kiral alkil zinciri), 1.94-1.84 (m, 1H, CH), 1.61-1.24 (m, 2H, CH₂), 1.04 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH₃), 0.96 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.47, 164.28 (2s; 2 CO), 163.97, 155.38, 151.29, 142.46, 132.97, 126.92, 120.95 (7s; 8 Ar-C), 132.37, 131.77, 129.69, 128.45, 124.20, 122.07, 119.95, 119.84, 115.69, 114.45 (10d; 16 Ar-CH), 73.21 (t; OCH₂), 34.69 (d, CH), 26.14 (t; CH₂), 16.52, 11.32 (2q; 2 CH₃).

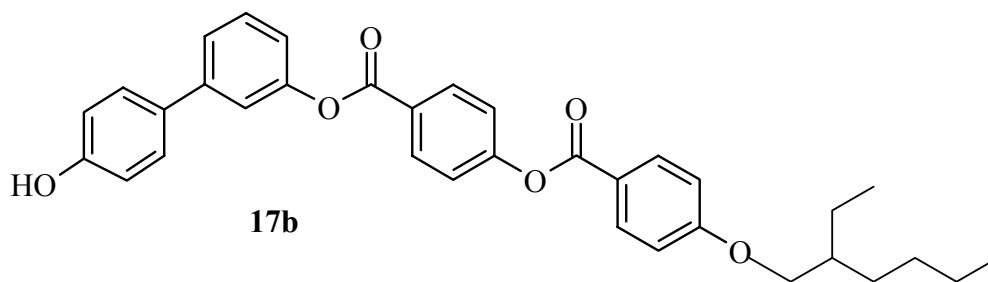


Şekil 5.67 Bileşik **17a**'nın ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.68 Bileşik **17a**'nin ¹³C-NMR spektrumu.

3'-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (17b) (C₃₄H₃₄O₆; 538.64 g/mol)

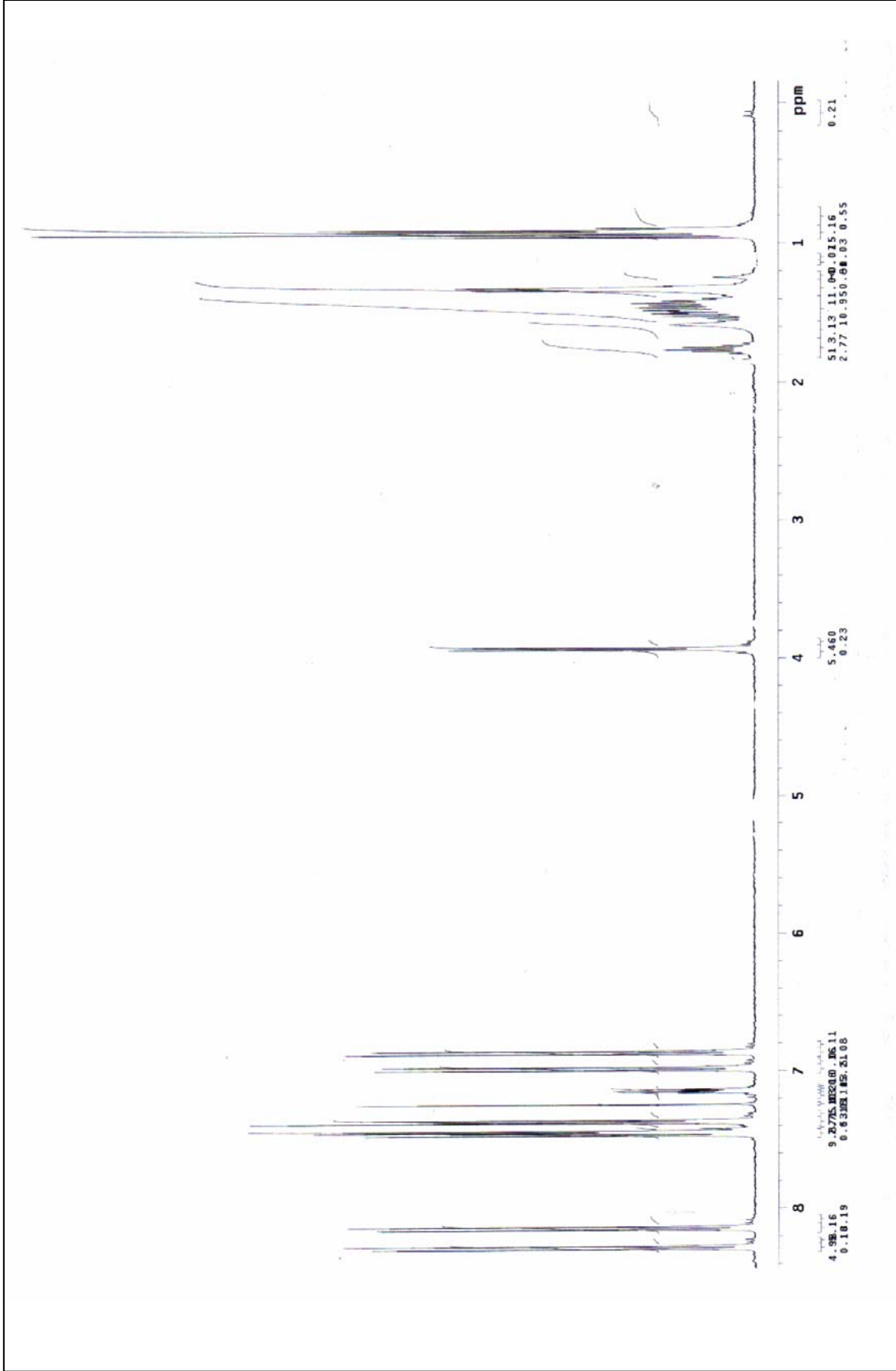


Verim: 1.34 g (% 83), sarı kristal.

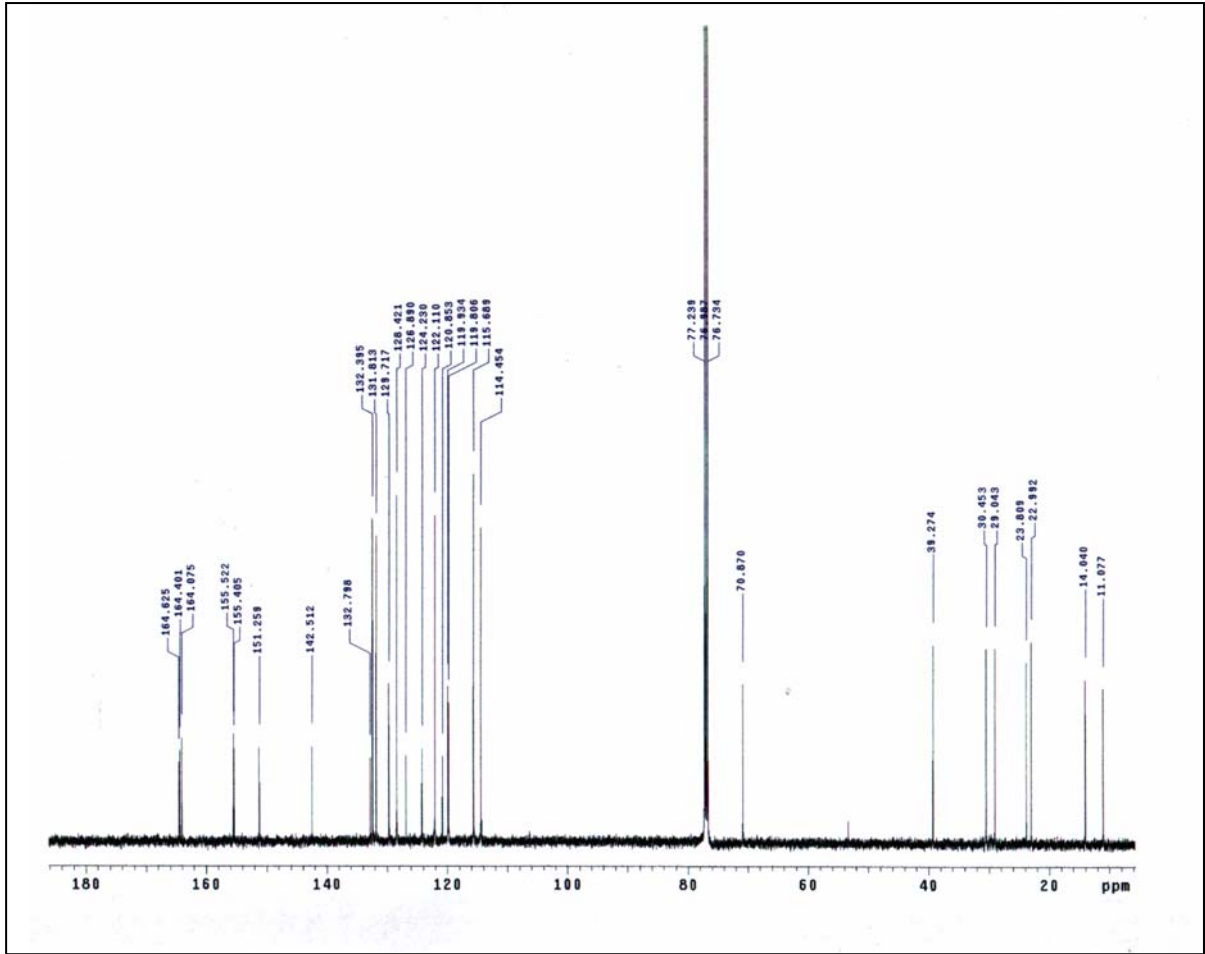
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.28 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.47-7.43 (m, 4 Ar-H), 7.37-7.35 (m, 3 Ar-H), 7.16-7.13 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.86 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 3.93 (d, *J* ≈ 5.8 Hz; 2H, OCH₂), 1.79-1.72 (m, 1H, CH), 1.53-1.24 (m, 8H, 4 CH₂), 0.95-0.89 (m, 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.62, 164.40 (2s; 2 CO), 164.07, 155.52, 155.40, 151.26, 142.51, 132.79, 126.89, 120.85 (8s; 8 Ar-C), 132.39, 131.81, 129.71, 128.42, 124.23, 122.11, 119.93, 119.80, 115.68, 114.45 (10d; 16 Ar-CH), 70.87 (t; OCH₂), 39.27 (d, CH), 30.45, 29.04, 23.80, 22.99 (4t; 4 CH₂), 14.04, 11.07 (2q; 2 CH₃).

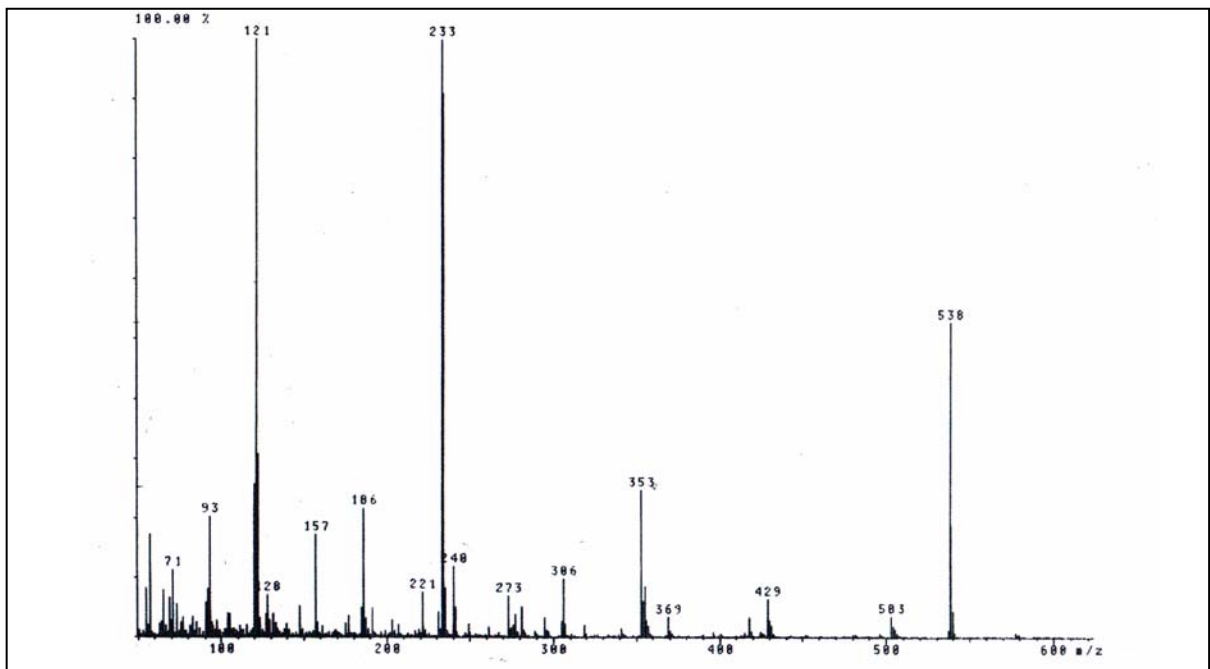
MS (EI): *m/z* (%) = 538 (53) [M⁺], 353 (25) [M⁺-C₁₂H₉O₂], 233 (100) [C₇H₄O₂], 121 (100) [C₈H₁₇].



Şekil 5.69 Bileşik **17b**'nin ¹H-NMR spektrumu.

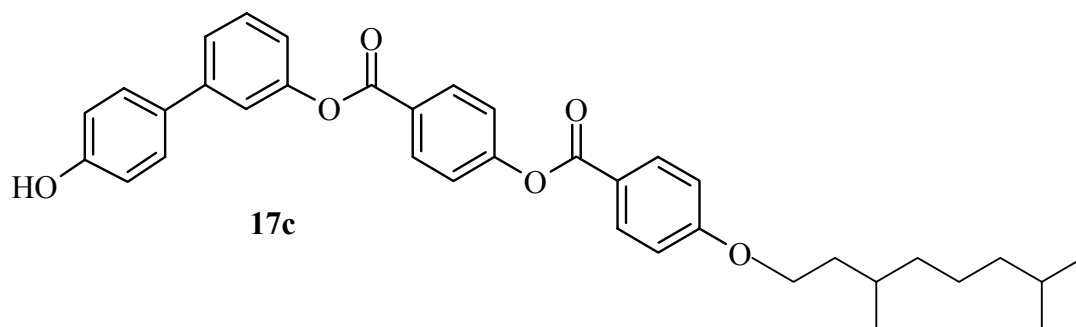


Şekil 5.70 Bileşik **17b**'nin ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.71 Bileşik **17b**'nin MS spektrumu.

3'-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (17c) ($C_{36}H_{38}O_6$; 566.69 g/mol)

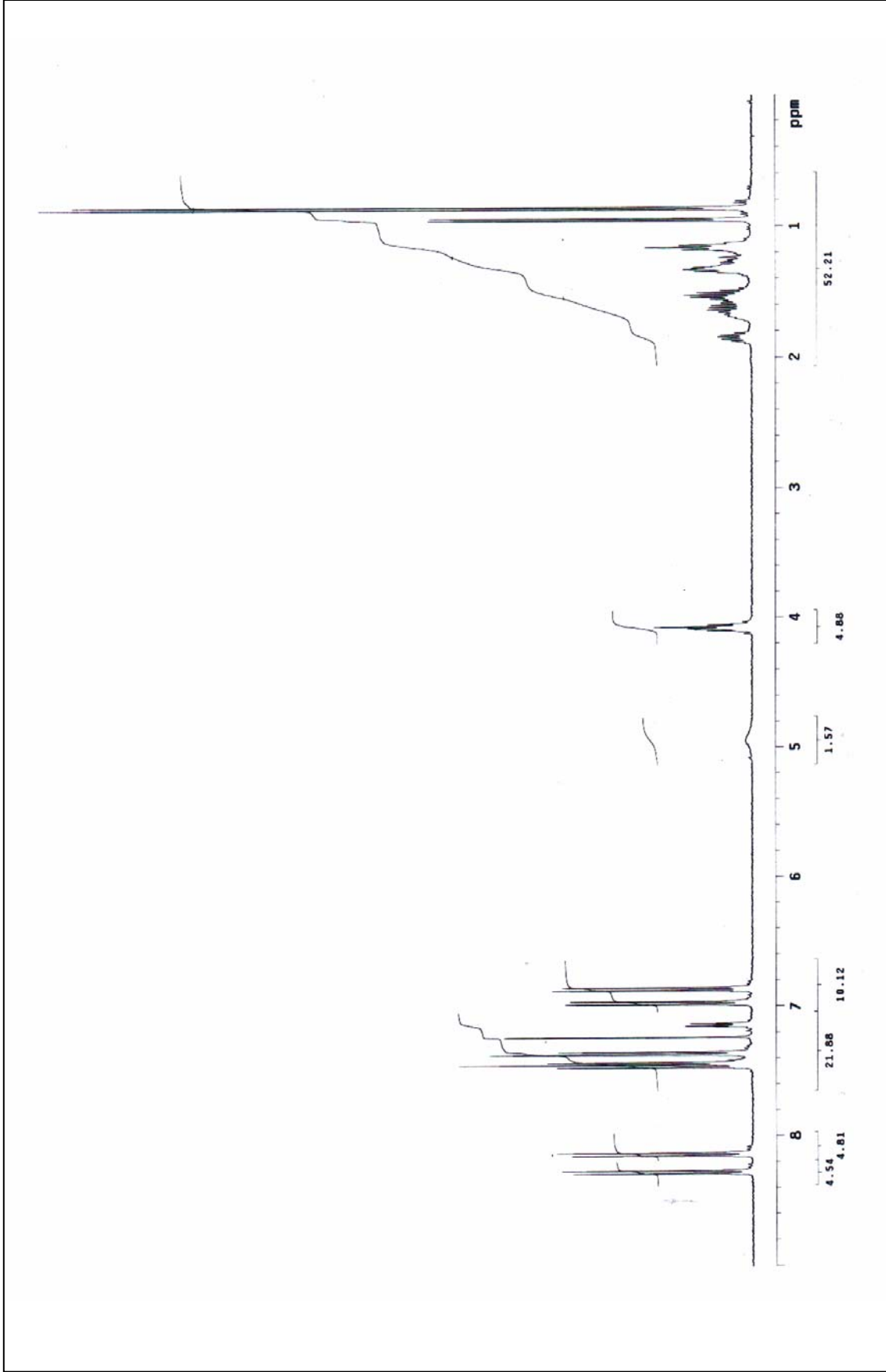


Verim: 1.56 g (% 92), sarı kristal.

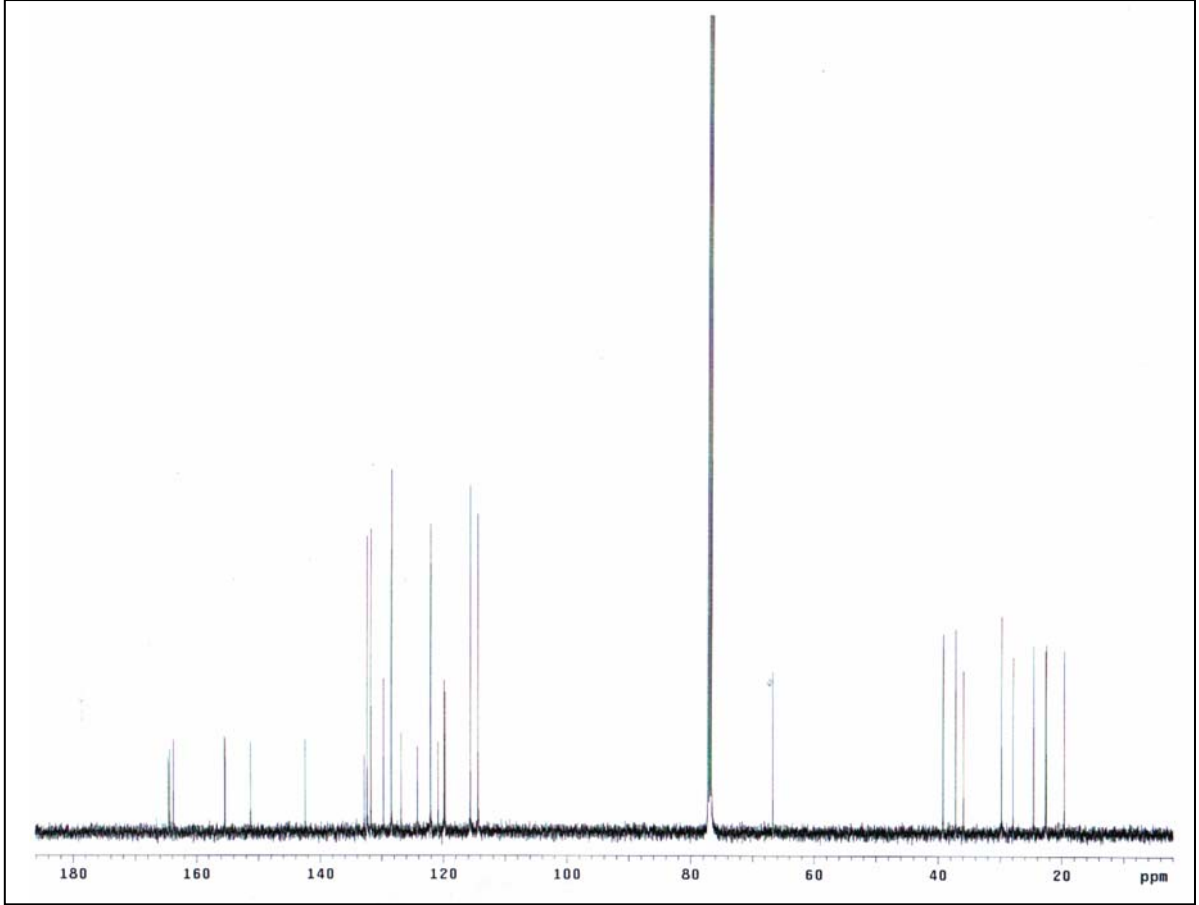
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.47-7.43 (m, 4 Ar-H), 7.37-7.35 (m, 3 Ar-H), 7.16-7.13 (m, 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 4.95 (s, 1H, OH), 4.10-4.05 (m, 2H, OCH_2), 1.88-1.81 (m; 1H, CH), 1.67-1.47, 1.38-1.15 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.95 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.86 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.59, 164.37 (2s; 2 CO), 163.80, 155.47, 155.39, 151.26, 142.49, 132.85, 126.89, 120.92 (8s; 8 Ar-C), 132.41, 131.81, 129.71, 128.43, 124.23, 122.10, 119.93, 119.82, 115.68, 114.43 (10d; 16 Ar-CH), 66.73 (t; OCH_2), 39.20, 29.81, 27.95, 24.62 (4t; 4 CH_2), 37.23, 35.96 (2d; 2 CH), 22.67, 22.57, 19.61 (3q, 3 CH_3).

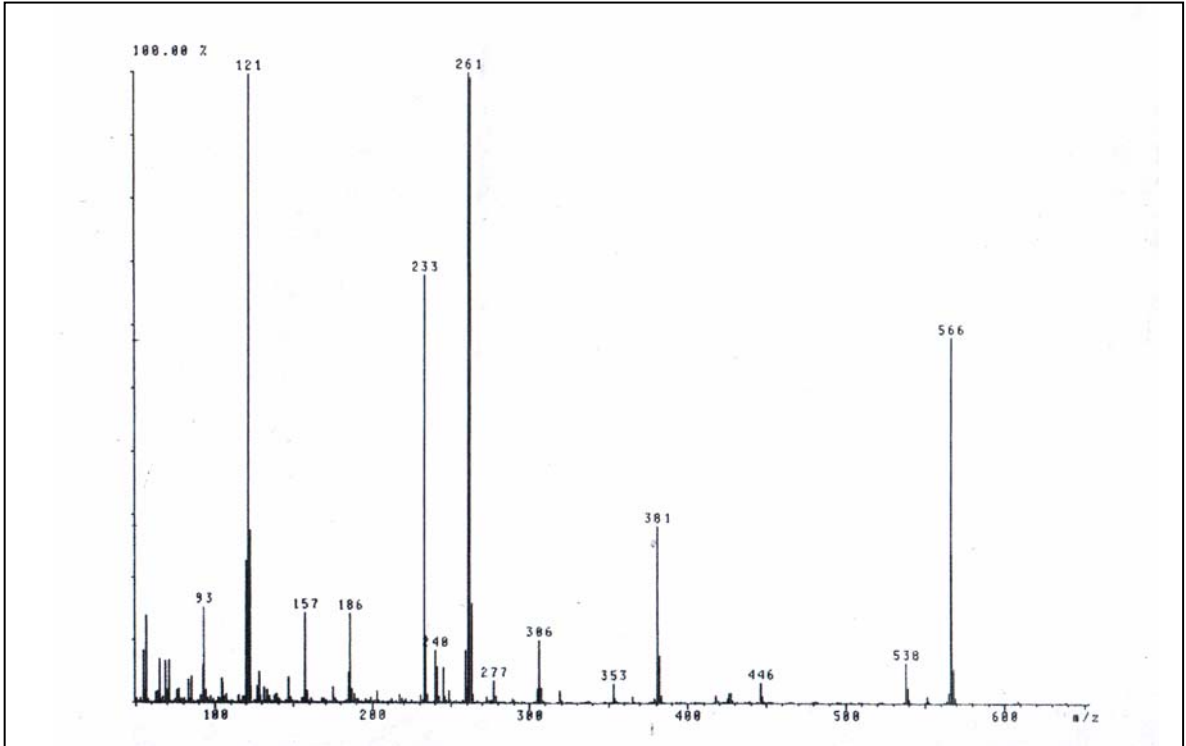
MS (EI): m/z (%) = 566 (57) [M^+], 381 (28) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2$], 261 (100) [$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2$], 121 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$].



Şekil 5.72 Bileşik **17c**'nin ^1H -NMR spektrumu.

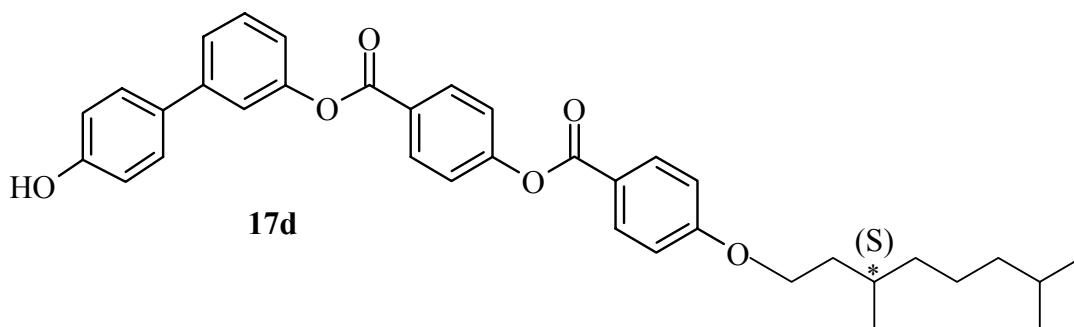


Şekil 5.73 Bileşik **17c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.74 Bileşik **17c**'nin MS spektrumu.

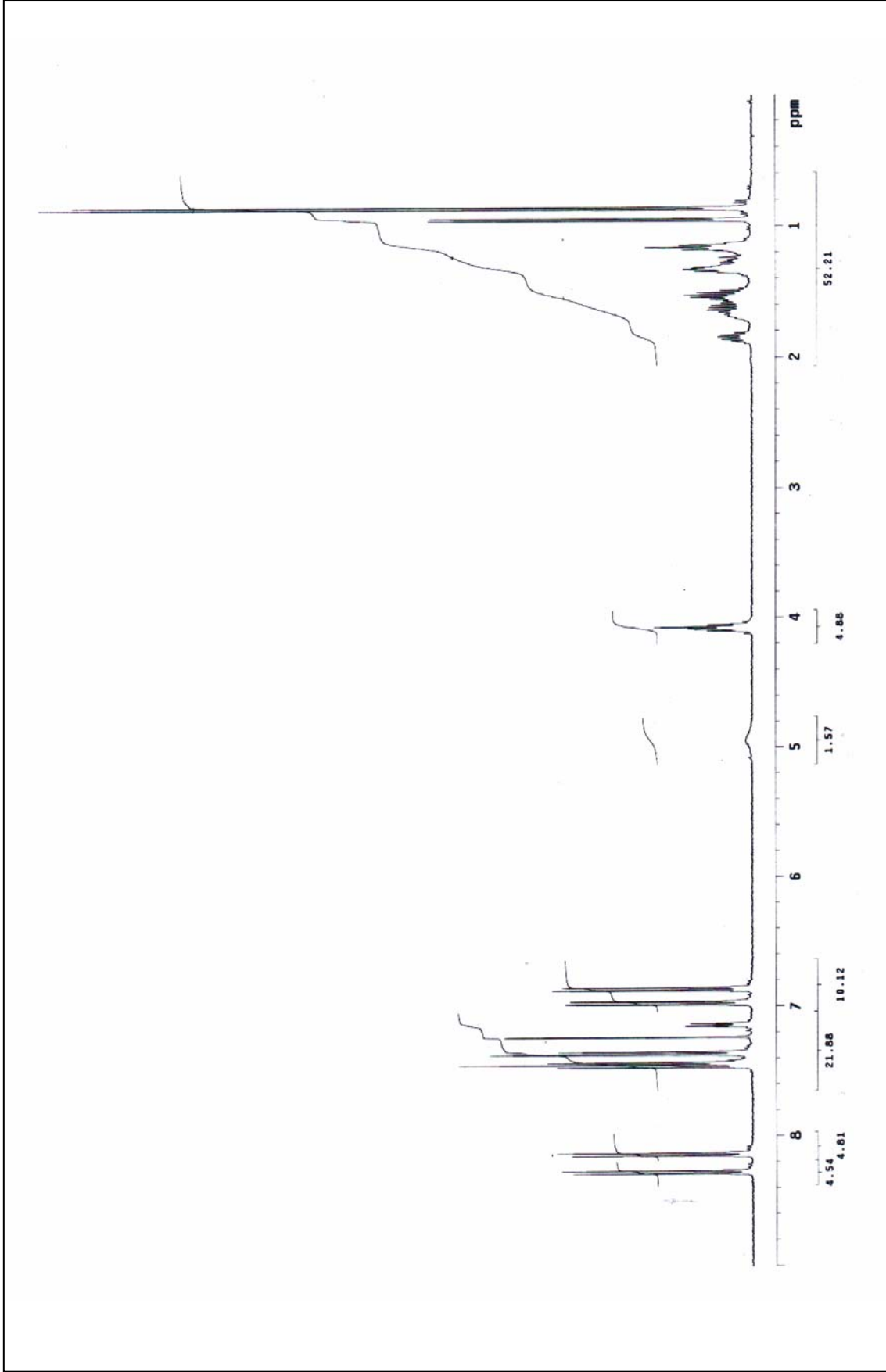
3'-[4-(S)-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (17d) ($C_{36}H_{38}O_6$; 566.69 g/mol)



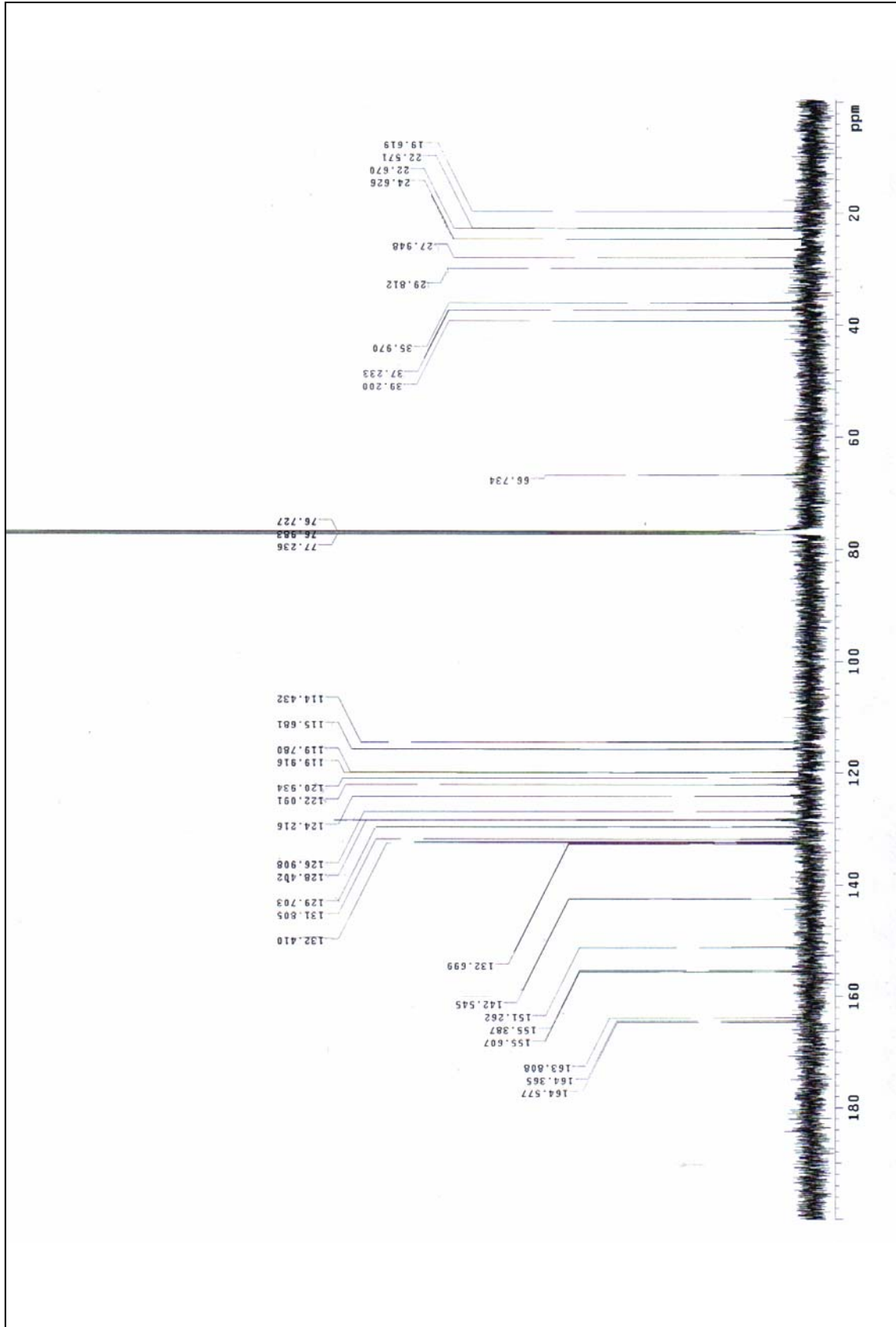
Verim: 1.61 g (% 95), beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.47-7.43 (m, 4 Ar-H), 7.37-7.35 (m, 3 Ar-H), 7.16-7.13 (m, 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 4.95 (s, 1H, OH), 4.10-4.05 (m, 2H, OCH_2), 1.88-1.81 (m; 1H, CH), 1.67-1.47, 1.38-1.15 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.95 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.86 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.57, 164.36 (2s; 2 CO), 163.80, 155.60 155.38, 151.26, 142.54, 132.70, 126.90, 120.93 (8s; 8 Ar-C), 132.41, 131.81, 129.70, 128.40, 124.22, 122.09, 119.92, 119.78, 115.68, 114.43 (10d; 16 Ar-CH), 66.73 (t; OCH_2), 39.20, 29.81, 27.95, 24.62 (4t; 4 CH_2), 37.23, 35.97 (2d; 2 CH), 22.67, 22.57, 19.62 (3q; 3 CH_3).

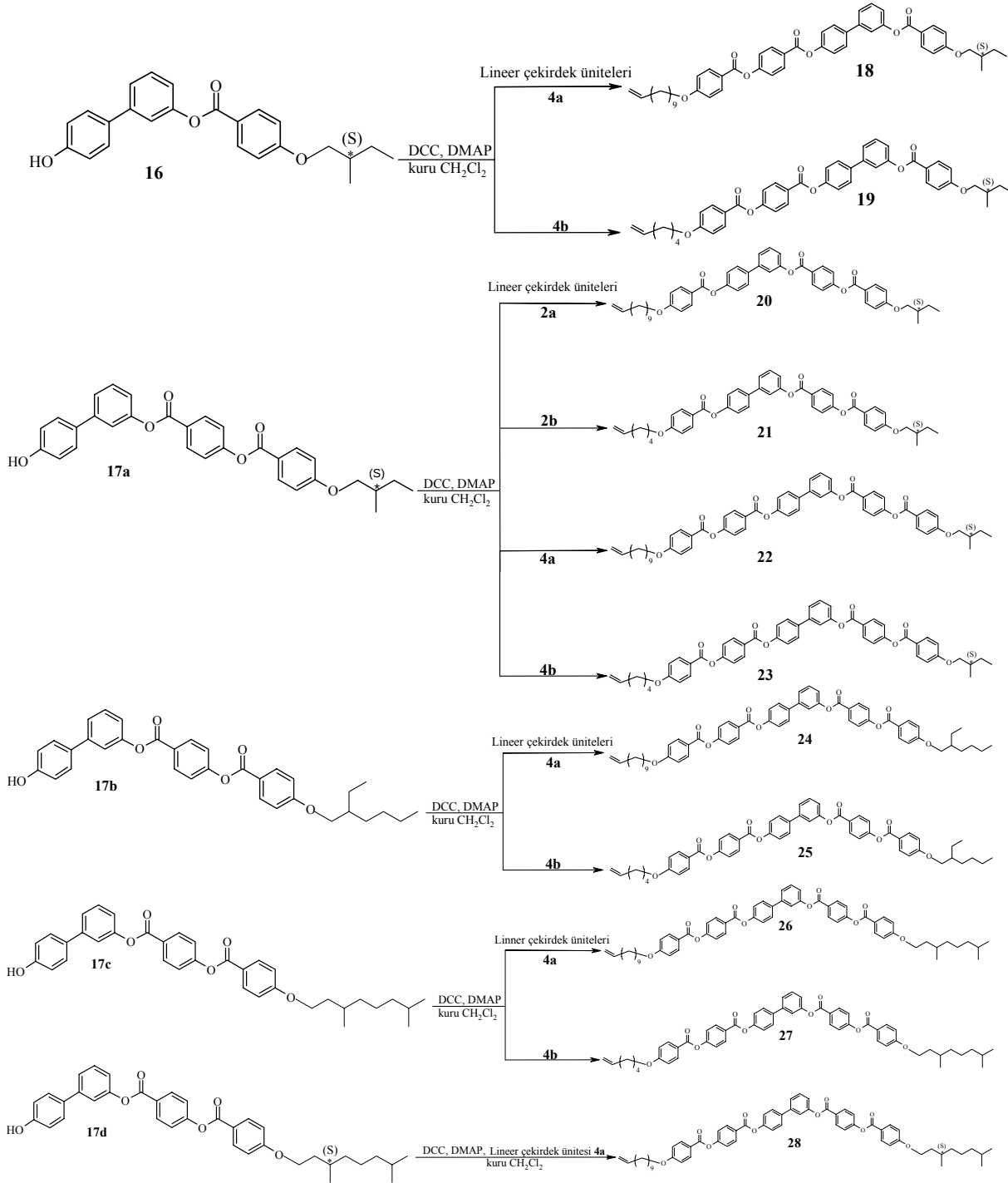


Şekil 5.75 Bileşik **17d**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.76 Bileşik **17d**'nin ¹³C-NMR spektrumu.

5.1.3.5 Terminal Pozisyonun Birinde Alkenik Zincirin Yer Aldığı Merkezi Bifenil Üniteli Asimetrik "Banana-shaped" Bileşiklerin (18-28) Sentezi

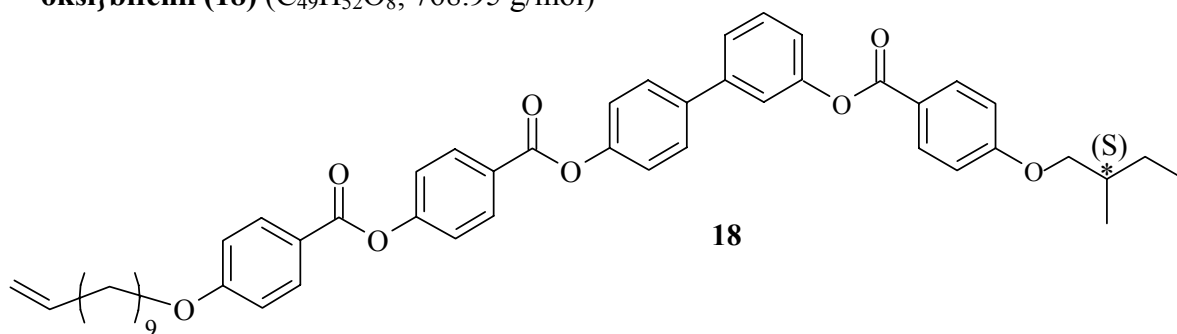


Alkenik terminal zincire sahip merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşiklerin (18-28) sentezi için; 3'-[4-(S)-(2-Metilbutoksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol (16) veya 3'-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (17a-d), uygun olefinik uçlu lineer çekirdek üniteleri (2a,b veya 4a,b), DCC ve DMAP, kuru CH_2Cl_2 içerisinde çözülür ve Ar atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl_3) ile kontrol edilir. Elde

edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, CH_2Cl_2 ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, CH_2Cl_2) ve sonrasında EtOH ile kristallendirme yöntemiyle saflaştırılır.

Elde edilen merkezi bifenil üniteli asimetric "banana-shaped" bileşikler (**18-28**), ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS ve EA spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 5.77-5.109).

3'-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]-4-{4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (18) ($C_{49}H_{52}O_8$; 768.95 g/mol)



Reaktifler:

2 mmol 3'-[4-(S)-(2-Metilbutoksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol (**16**)

2 mmol 4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4a**)

2.33 mmol DCC

0.44 mmol DMAP

20 mL kuru CH_2Cl_2

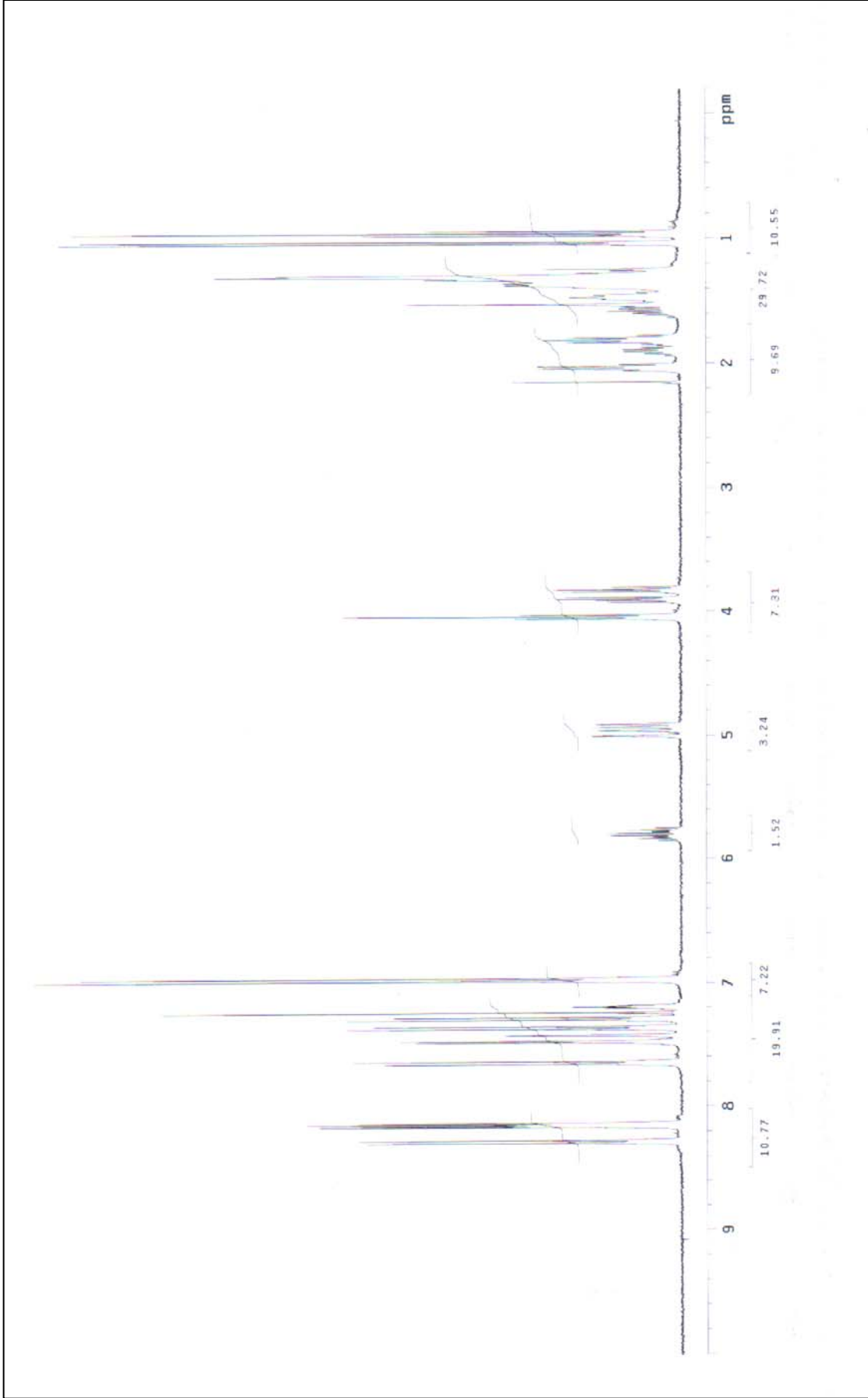
Verim: 0.87 g (% 57), beyaz kristal.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.28 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.64 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.48-7.47 (m; 2 Ar-H), 7.42 (geniş s; 1 Ar-H), 7.36 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.29 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.21-7.18 (m, 1 Ar-H), 6.97 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 5.85-5.75 (m; 1H, $CH_2=CH$), 5.00-4.91 (m; 2H, $CH_2=CH$), 4.04 (t; $J \approx 6.4$ Hz; 2H, OCH_2), 3.90, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 9.1$ Hz ve $J \approx 6.0$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 2.06-2.00 (m; 2H, $CH_2=CH-CH_2$), 1.94-1.87 (m; 1H, CH), 1.86-1.77 (m, 2H, CH_2), 1.63-1.24 (m; 7 CH_2), 1.03 (d; $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t; $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3).

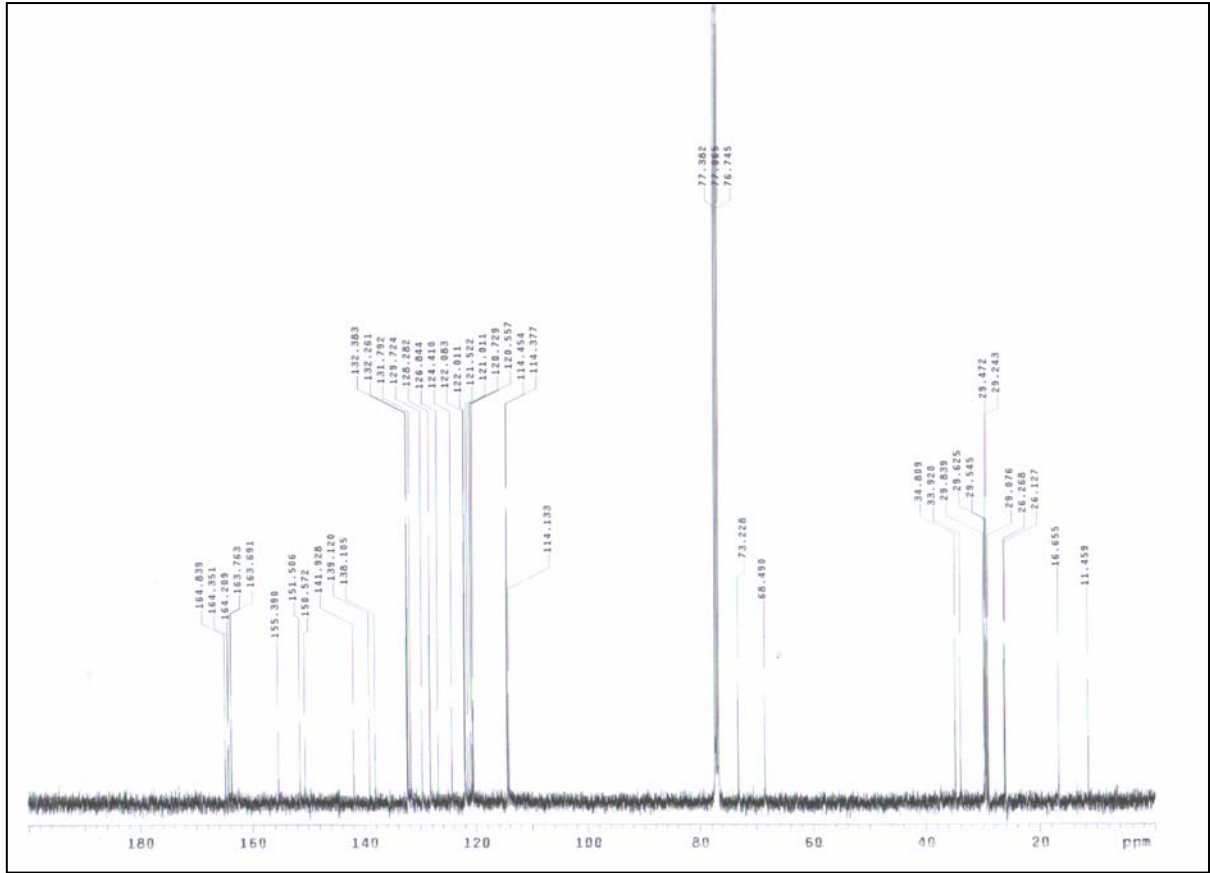
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.83, 164.35, 164.20 (3s; 3 CO), 163.76, 163.69, 155.30, 151.50, 150.57, 141.92, 138.10, 126.84, 121.52, 121.01 (10s; 10 Ar-C), 132.38, 132.26, 131.79, 129.72, 128.28, 124.41, 122.08, 122.01, 120.72, 120.55, 114.45, 114.37 (12d; 20 Ar-CH), 139.12 (d; $CH_2=CH$), 114.13 (t; $CH_2=CH$), 73.22, 68.49 (2t; 2 OCH_2), 34.80 (d; CH), 33.92, 29.83, 29.62, 29.54, 29.47, 29.24, 29.07, 26.26, 26.12 (9t; 9 CH_2), 16.65, 11.45 (2q; 2 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 768 (1) [M^+], 393 (4) [$M^+ - C_{24}H_{23}O_4$], 273 (45) [$C_7H_4O_2$], 191 (69) [$M^+ - C_{37}H_{37}O_6$], 121 (100) [C_5H_{11}].

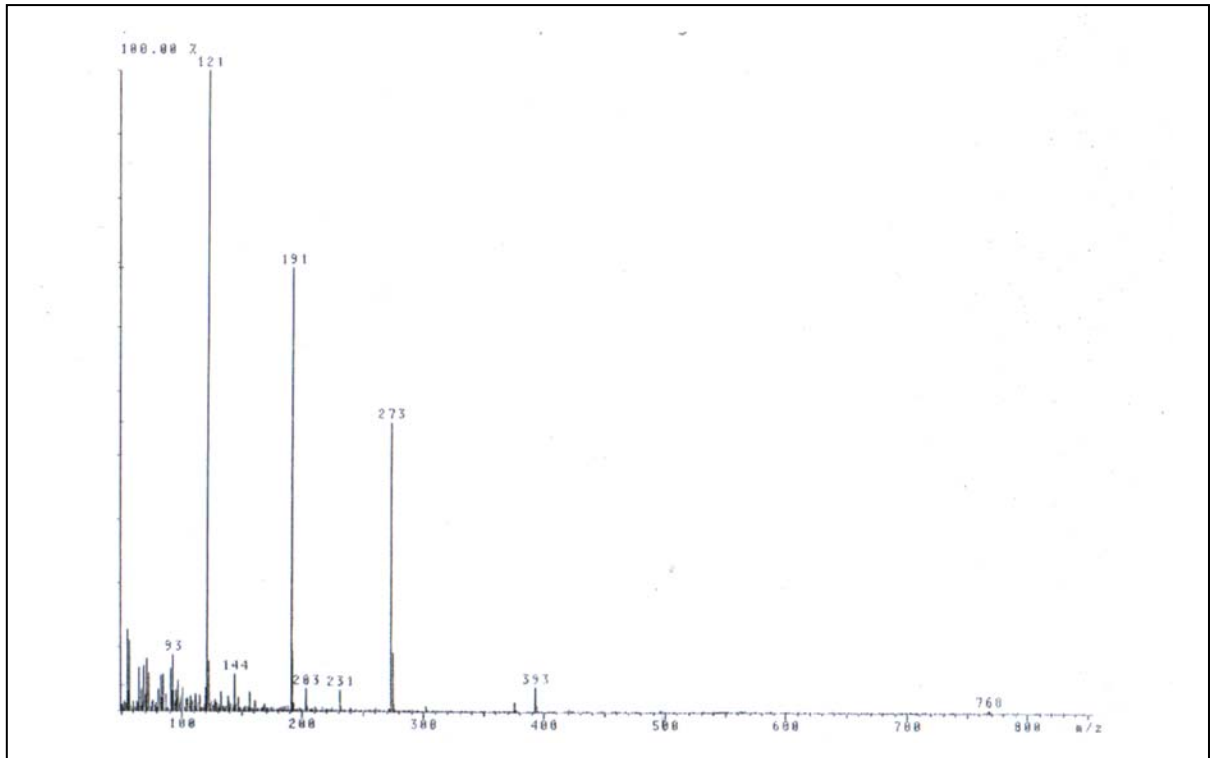
EA: Hesaplanan (%): C, 76.53; H, 6.81; bulunan (%): C, 76.23; H, 6.67.



Şekil 5.77 Bileşik **18**'in ^1H -NMR spektrumu.

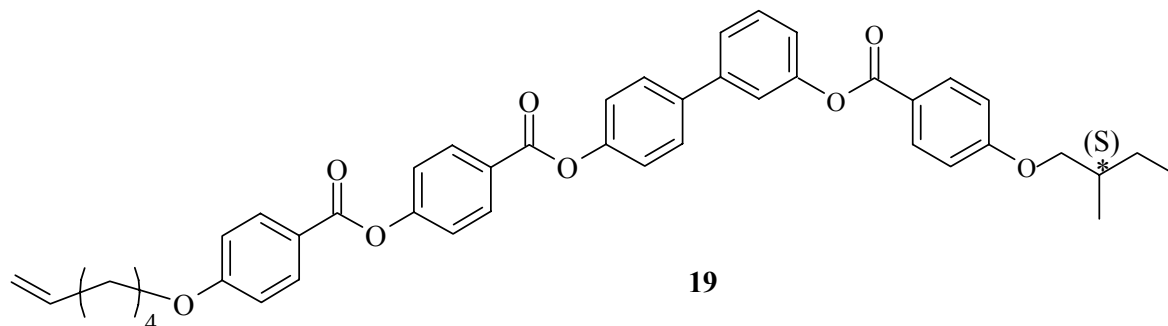


Şekil 5.78 Bileşik **18**'in ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.79 Bileşik **18**'in MS spektrumu.

3'-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]-4-{4-[4-(5-hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (19) ($C_{44}H_{42}O_8$; 698.81 g/mol)



Reaktifler:

0.8 mmol 3'-[4-(S)-(2-Metilbutoksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol (**16**)

0.8 mmol 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4b**)

0.93 mmol DCC

0.18 mmol DMAP

10 mL kuru CH_2Cl_2

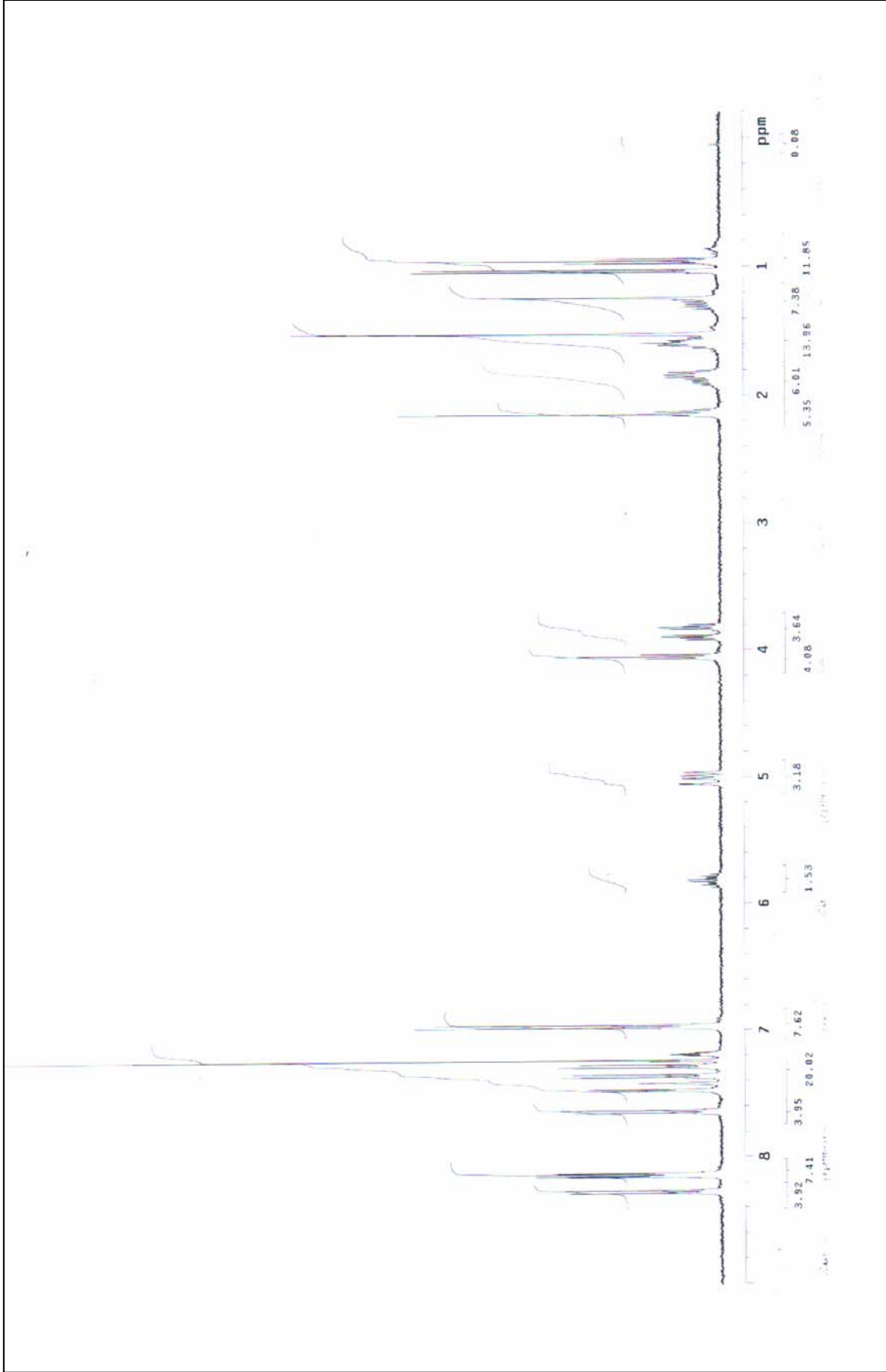
Verim: 0.31 g (% 55), beyaz kristal.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.28 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.64 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.48-7.47 (m; 2 Ar-H), 7.42 (geniş s; 1 Ar-H), 7.36 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.28 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.20-7.17 (m, 1 Ar-H), 6.97 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 5.87-5.77 (m; 1H, $CH_2=CH$), 5.06-4.97 (m; 2H, $CH_2=CH$), 4.05 (t; $J \approx 6.4$ Hz; 2H, OCH_2), 3.90, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 9.1$ Hz ve $J \approx 6.0$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 2.16-2.11 (m; 2H, $CH_2=CH-CH_2$), 1.92-1.87 (m; 1H, CH), 1.86-1.80 (m, 2H, CH_2), 1.62-1.24 (m; 2 CH_2), 1.03 (d; $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t; $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3).

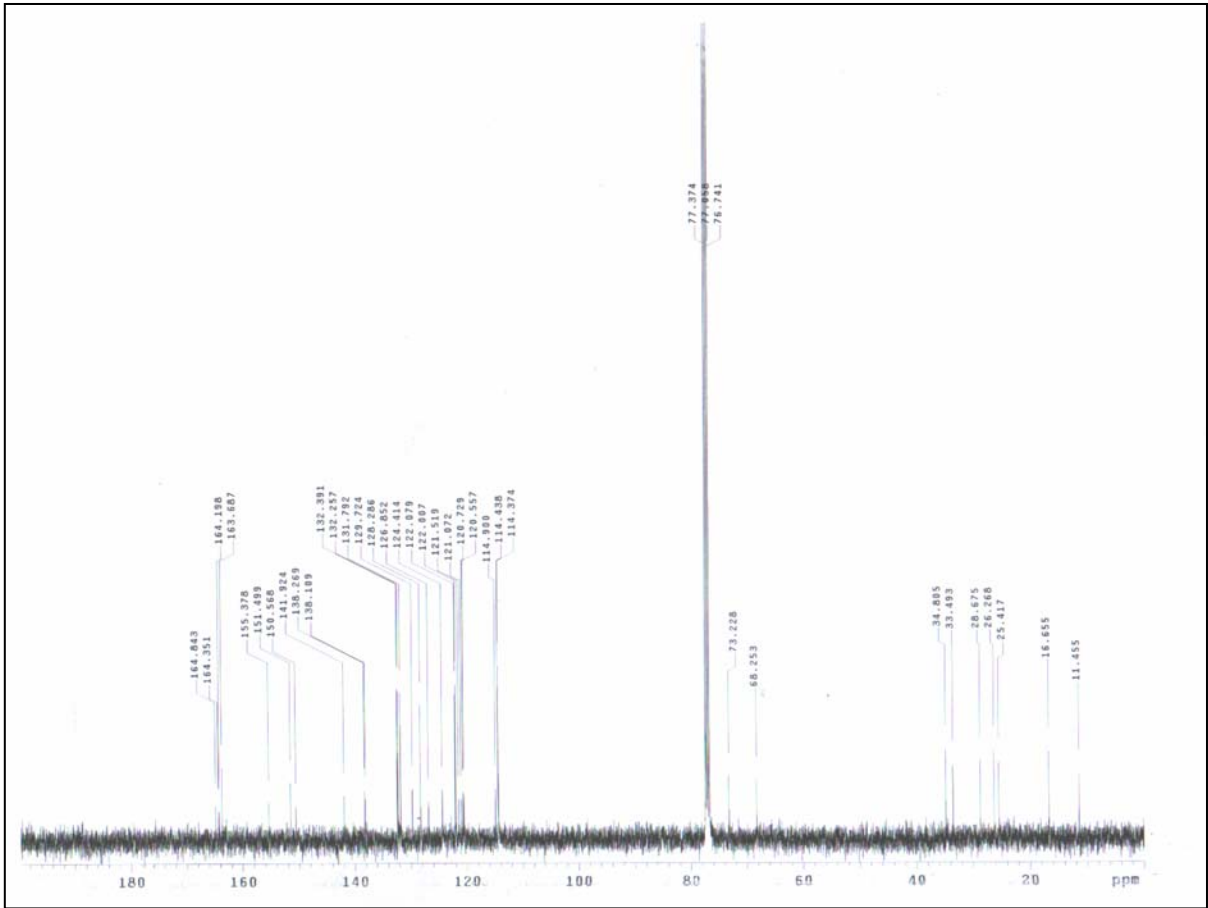
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.84, 164.35, 164.19 (3s; 3 CO), 163.77, 163.68, 155.37, 151.49, 150.56, 141.92, 138.10, 126.85, 121.51, 121.07 (10s; 10 Ar-C), 132.39, 132.25, 131.79, 129.72, 128.28, 124.41, 122.07, 122.00, 120.72, 120.55, 114.90, 114.43 (12d; 20 Ar-CH), 138.26 (d; $CH_2=CH$), 114.37 (t; $CH_2=CH$), 73.22, 68.25 (2t; 2 OCH_2), 34.80 (d; CH), 33.49, 28.67, 26.26, 25.41 (4t; 4 CH_2), 16.65, 11.45 (2q; 2 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 698 (1) [M^+], 203 (59) [$M^+ - C_{31}H_{27}O_6$], 191 (58) [$C_{32}H_{27}O_6$], 121 (100) [C_5H_{11}].

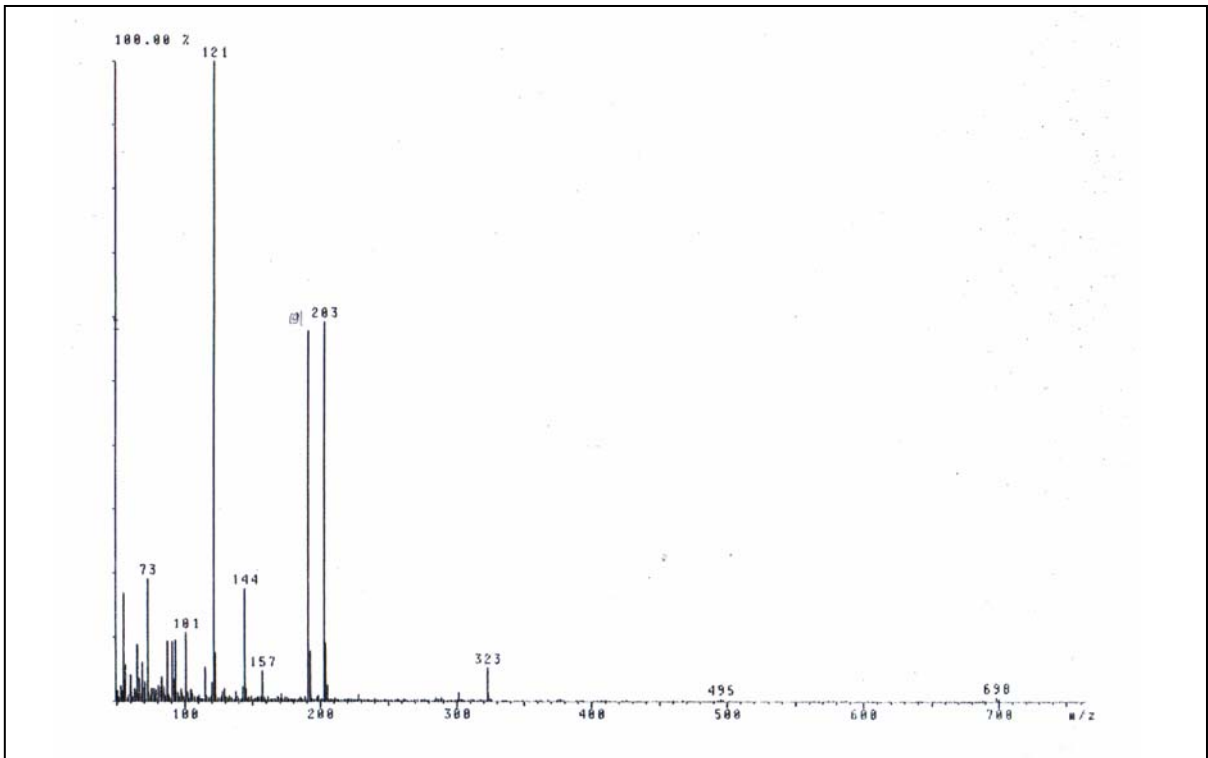
EA: Hesaplanan (%): C, 75.62; H, 6.05; bulunan (%): C, 75.50; H, 6.05.



Şekil 5.80 Bileşik **19**'un ^1H -NMR spektrumu.

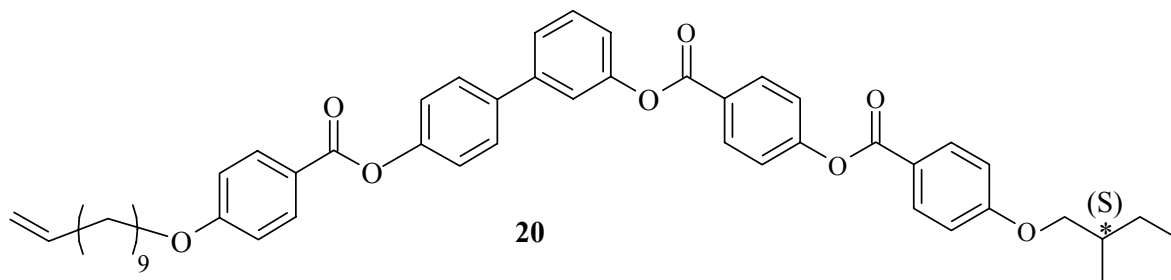


Şekil 5.81 Bileşik **19**'un ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.82 Bileşik **19**'un MS spektrumu.

3'-{4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]bifenil (20) ($C_{49}H_{52}O_8$; 768.95 g/mol)



Reaktifler:

1 mmol 3'-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17a**)

1 mmol 4-(10-Undekeniloksi)benzoik asit (**2a**)

1.16 mmol DCC

0.22 mmol DMAP

10 mL kuru CH_2Cl_2

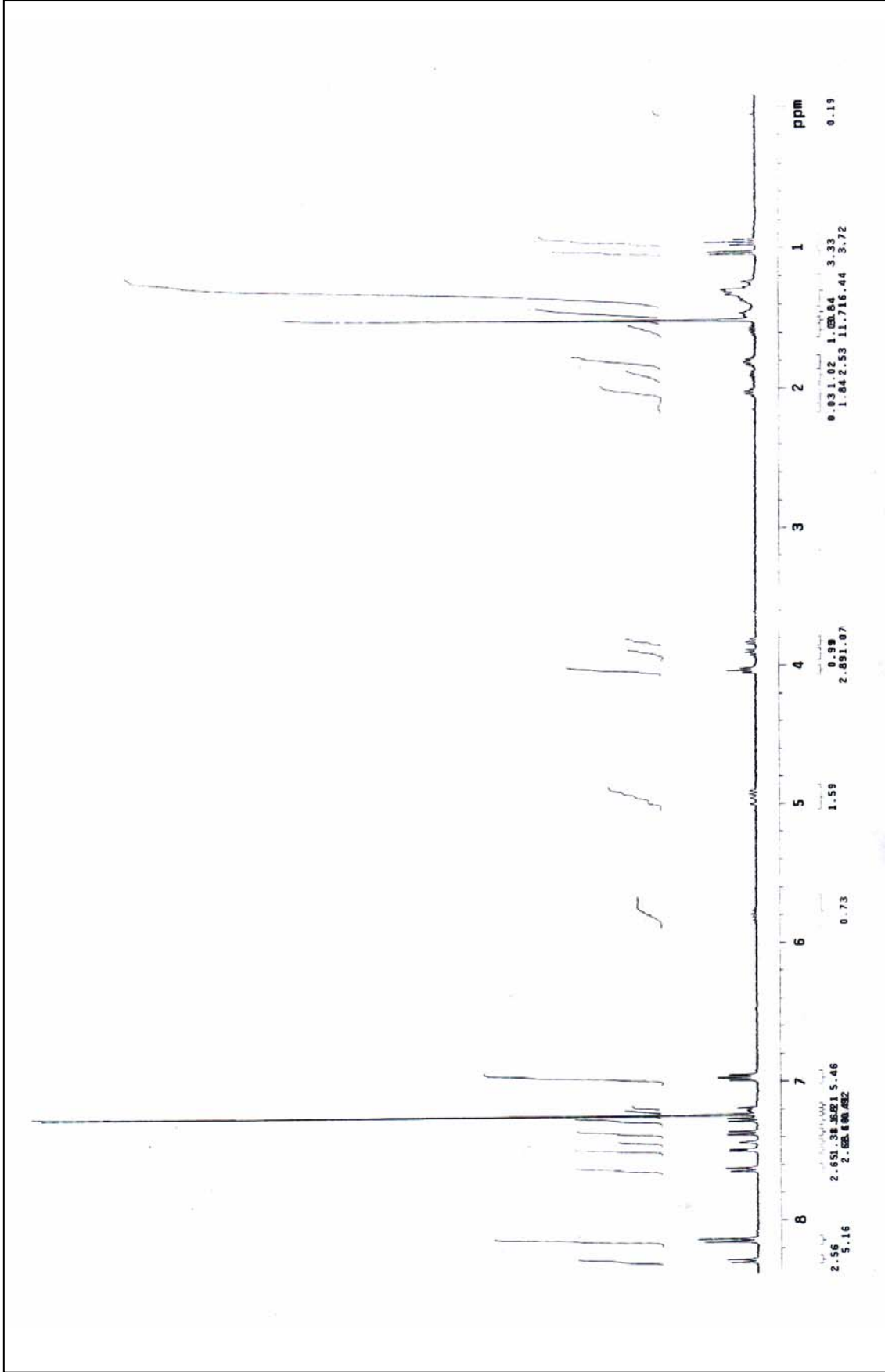
Verim: 0.35 g (% 46), beyaz kristal

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.29 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.63 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.49-7.48 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.27 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.21-7.18 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 5.79-5.75 (m; 1H, $CH_2=CH$), 5.00-4.90 (m; 2H, $CH_2=CH$), 4.03 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 3.90, 3.83 (2dd, her biri $J \approx 9.0$ Hz ve $J \approx 5.8$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 2.04-2.00 (m; 2H, $CH_2=CH-CH_2$), 1.91-1.88 (m; 1H, CH), 1.83-1.79 (m, 2H, CH_2), 1.60-1.24 (m; 7 CH_2), 1.04 (d; $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t; $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3).

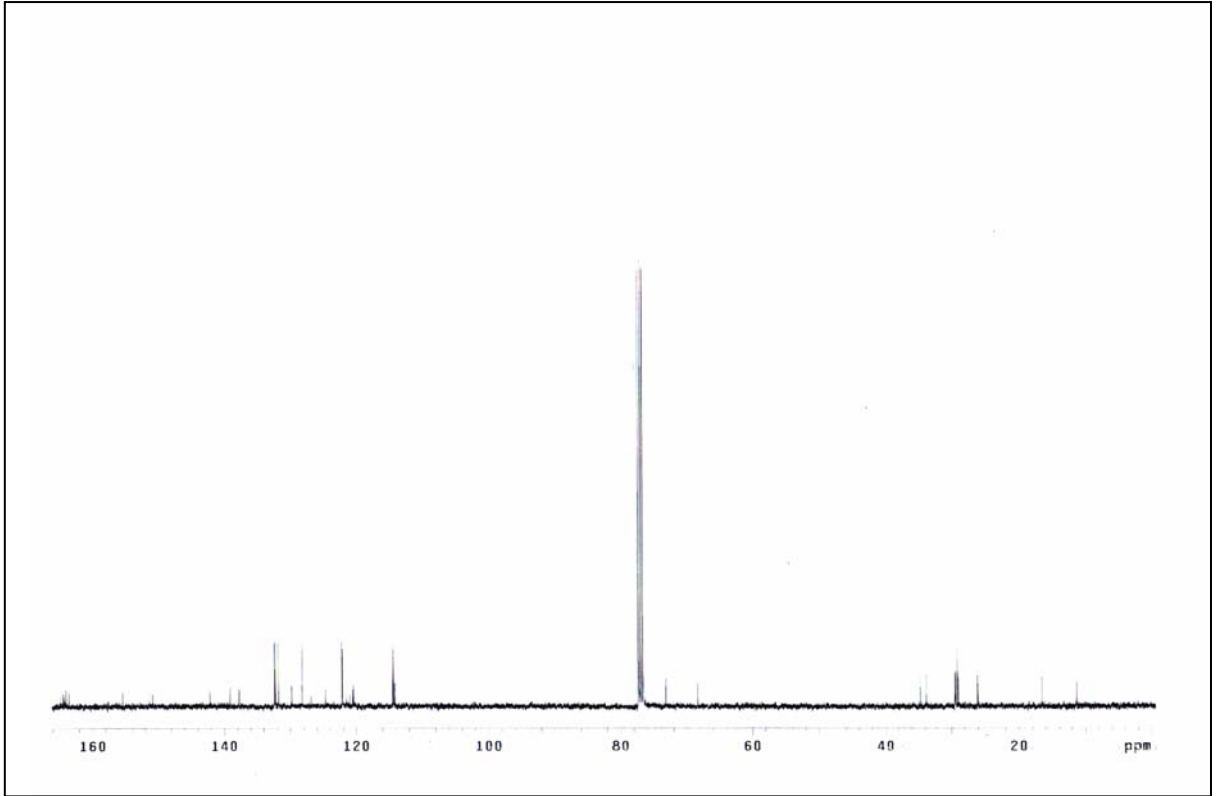
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.84, 164.41, 164.26 (3s; 3 CO), 163.96, 163.55, 155.41, 151.32, 150.85, 142.15, 137.73, 126.87, 121.50, 120.97 (10s; 10 Ar-C), 132.37, 132.27, 131.79, 129.79, 128.20, 124.64, 122.14, 122.08, 120.51, 120.40, 114.45, 114.32 (12d; 20 Ar-CH), 139.14 (d; $CH_2=CH$), 114.10 (t; $CH_2=CH$), 73.20, 68.36 (2t; 2 OCH_2), 34.69 (d; CH), 33.81, 29.51, 29.43, 29.36, 29.13, 28.96, 26.14, 26.01 (8t; 9 CH_2), 16.52, 11.32 (2q; 2 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 768 (10) [M^+], 273 (100) [$M^+ - C_{31}H_{27}O_6$], 191 (31) [$M^+ - C_{37}H_{37}O_6$], 121 (71) [C_5H_{11}].

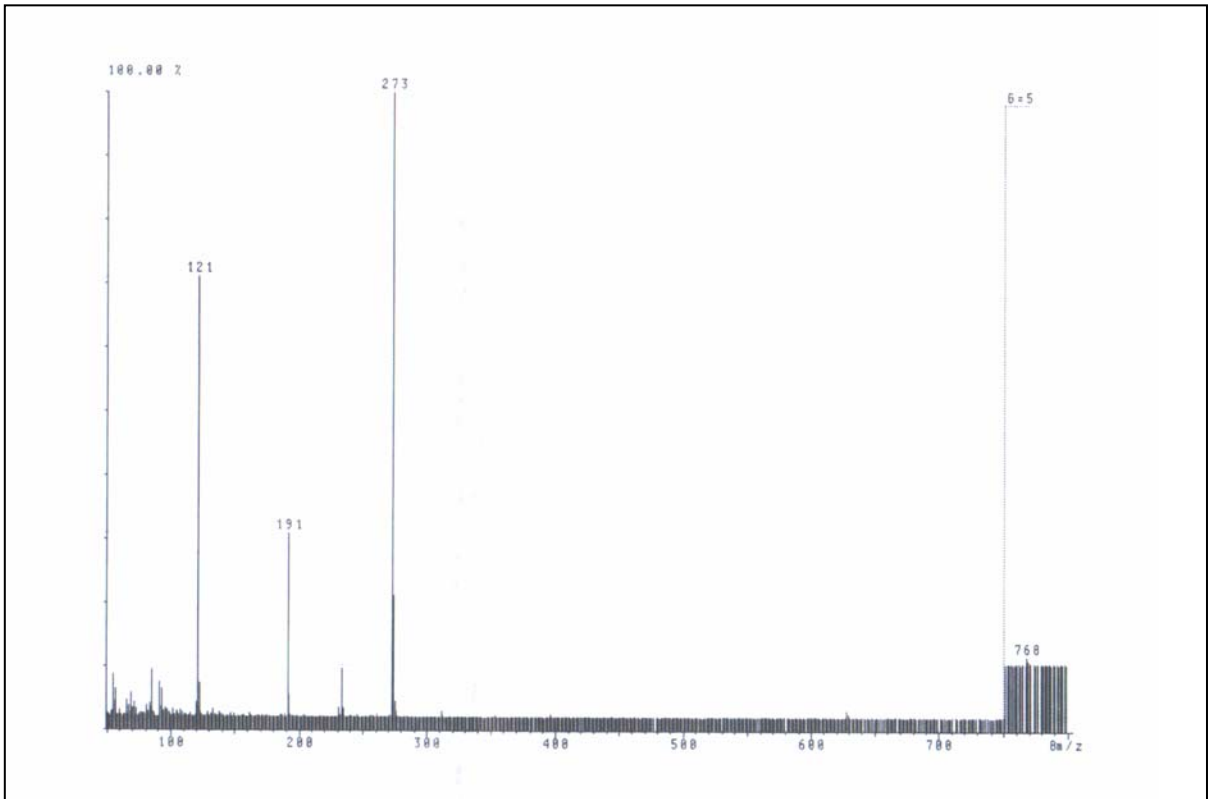
EA: Hesaplanan (%): C, 76.54; H, 6.81; bulunan (%): C, 76.78; H, 6.83.



Şekil 5.83 Bileşik 20'nin ¹H-NMR spektrumu.

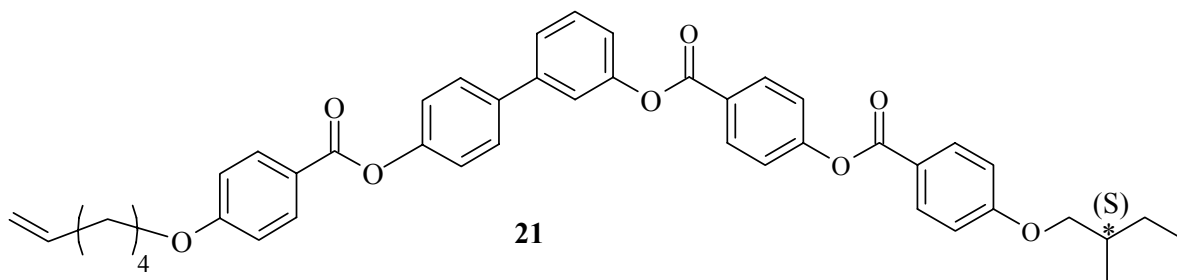


Şekil 5.84 Bileşik **20**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.85 Bileşik **20**'nin MS spektrumu.

3'-{4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-[4-(5-hekzeniloksi)benzoiloksi]bifenil (21) (C₄₄H₄₂O₈; 698.81 g/mol)



Reaktifler:

2 mmol 3'-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17a**)

2 mmol 4-(5-Hekzeniloksi)benzoik asit (**2b**)

2.33 mmol DCC

0.44 mmol DMAP

20 mL kuru CH₂Cl₂

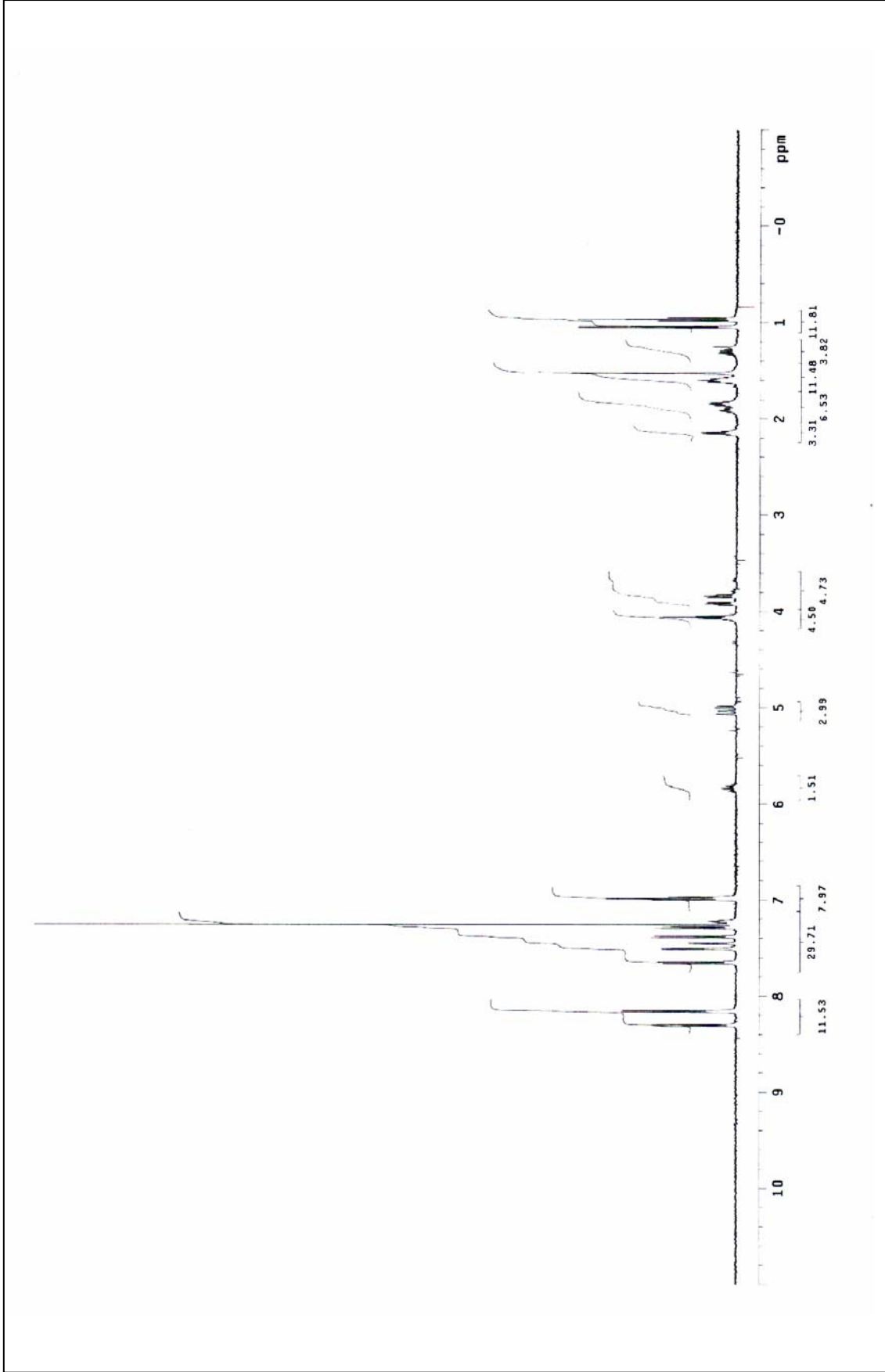
Verim: 1.05 g (% 75), beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.30 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.16 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.38 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.29 (d; *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.21 (m, 1 Ar-H), 6.99 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 5.84-5.81 (m; 1H, CH₂=CH), 5.07-4.98 (m; 2H, CH₂=CH), 4.06 (t; *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH₂), 3.92, 3.84 (2dd, her biri *J* ≈ 9.1 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH₂, kiral alkil zinciri), 2.17-2.13 (m; 2H, CH₂=CH-CH₂), 1.93-1.88 (m; 1H, CH), 1.86-1.82 (m, 2H, CH₂), 1.63-1.25 (m; 2 CH₂), 1.05 (d; *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃), 0.97 (t; *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH₃).

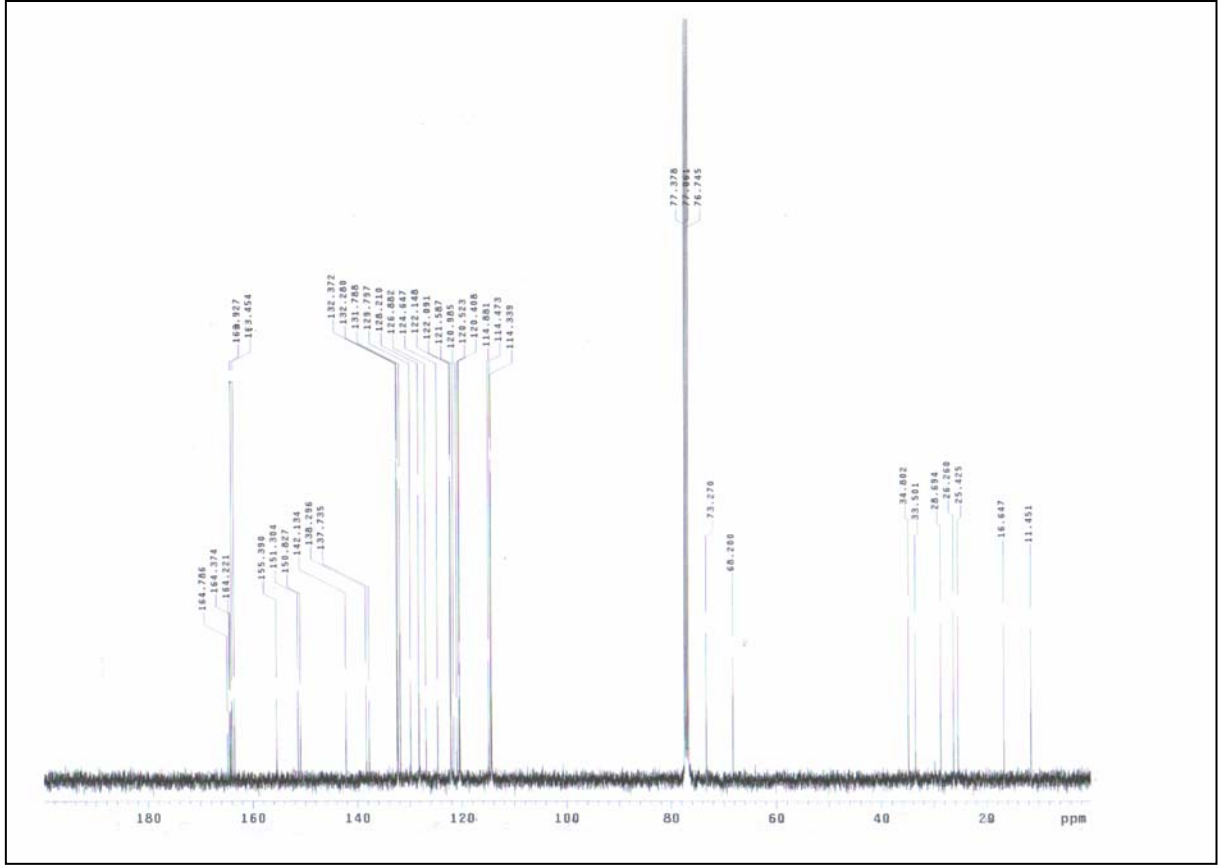
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.78, 164.37, 164.22 (3s; 3 CO), 163.92, 163.45, 155.39, 151.30, 150.82, 142.13, 137.73, 126.88, 121.58, 120.98 (10s; 10 Ar-C), 132.37, 132.28, 131.78, 129.79, 128.21, 124.64, 122.14, 122.09, 120.52, 120.40, 114.88, 114.47 (12d; 20 Ar-CH), 138.29 (d; CH₂=CH), 114.33 (t; CH₂=CH), 73.27, 68.20 (2t; 2 OCH₂), 34.80 (d; CH), 33.50, 28.69, 26.26, 25.42 (4t; 4 CH₂), 16.64, 11.45 (2q; 2 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 698 (1) [M⁺], 203 (91) [M⁺-C₃₁H₂₇O₆], 191 (38) [M⁺-C₃₂H₂₇O₆], 121 (100) [C₅H₁₁].

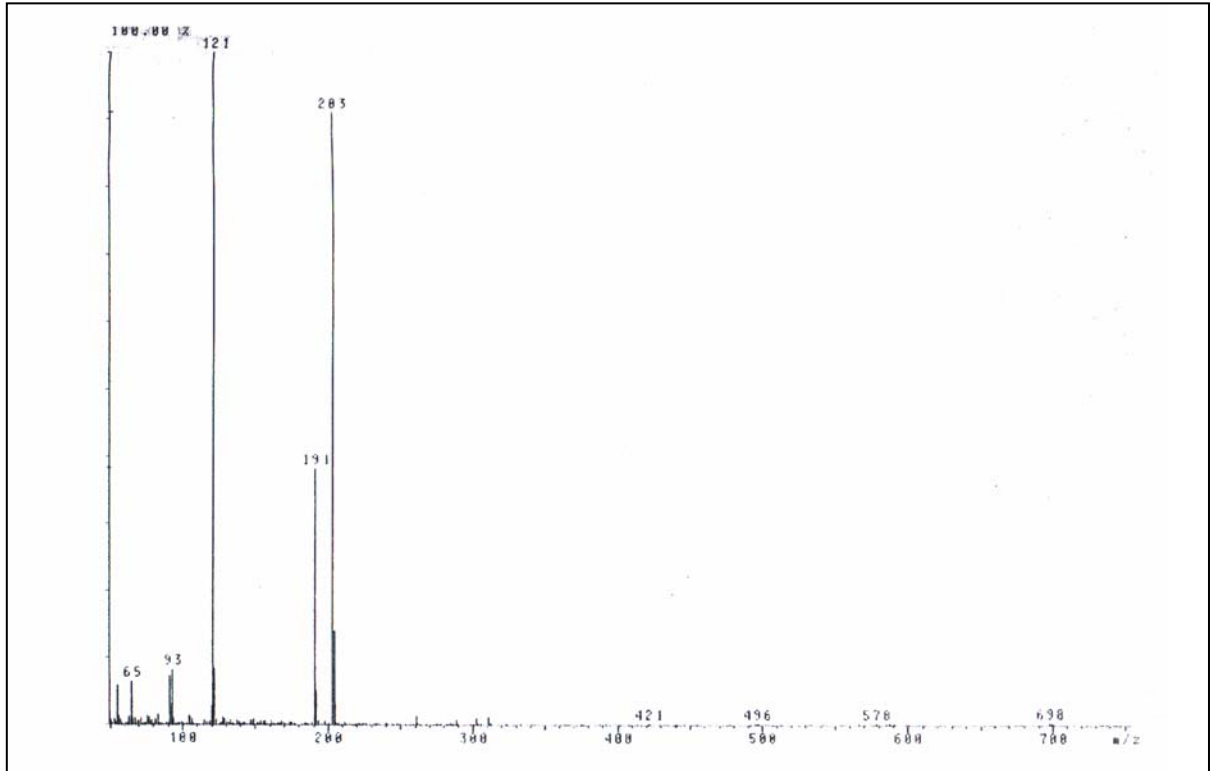
EA: Hesaplanan (%): C, 75.62; H, 6.05; bulunan (%): C, 75.37; H, 6.00.



Şekil 5.86 Bileşik **21**'in ^1H -NMR spektrumu.

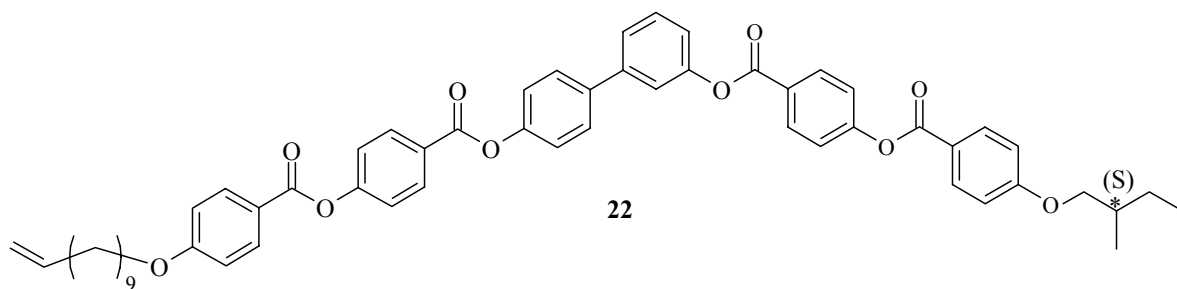


Şekil 5.87 Bileşik **21**'in ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.88 Bileşik **21**'in MS spektrumu.

3'-{4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (22) ($C_{56}H_{56}O_{10}$; 889.05 g/mol)



Reaktifler:

2 mmol 3'-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17a**)

2 mmol 4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4a**)

2.33 mmol DCC

0.44 mmol DMAP

20 mL kuru CH_2Cl_2

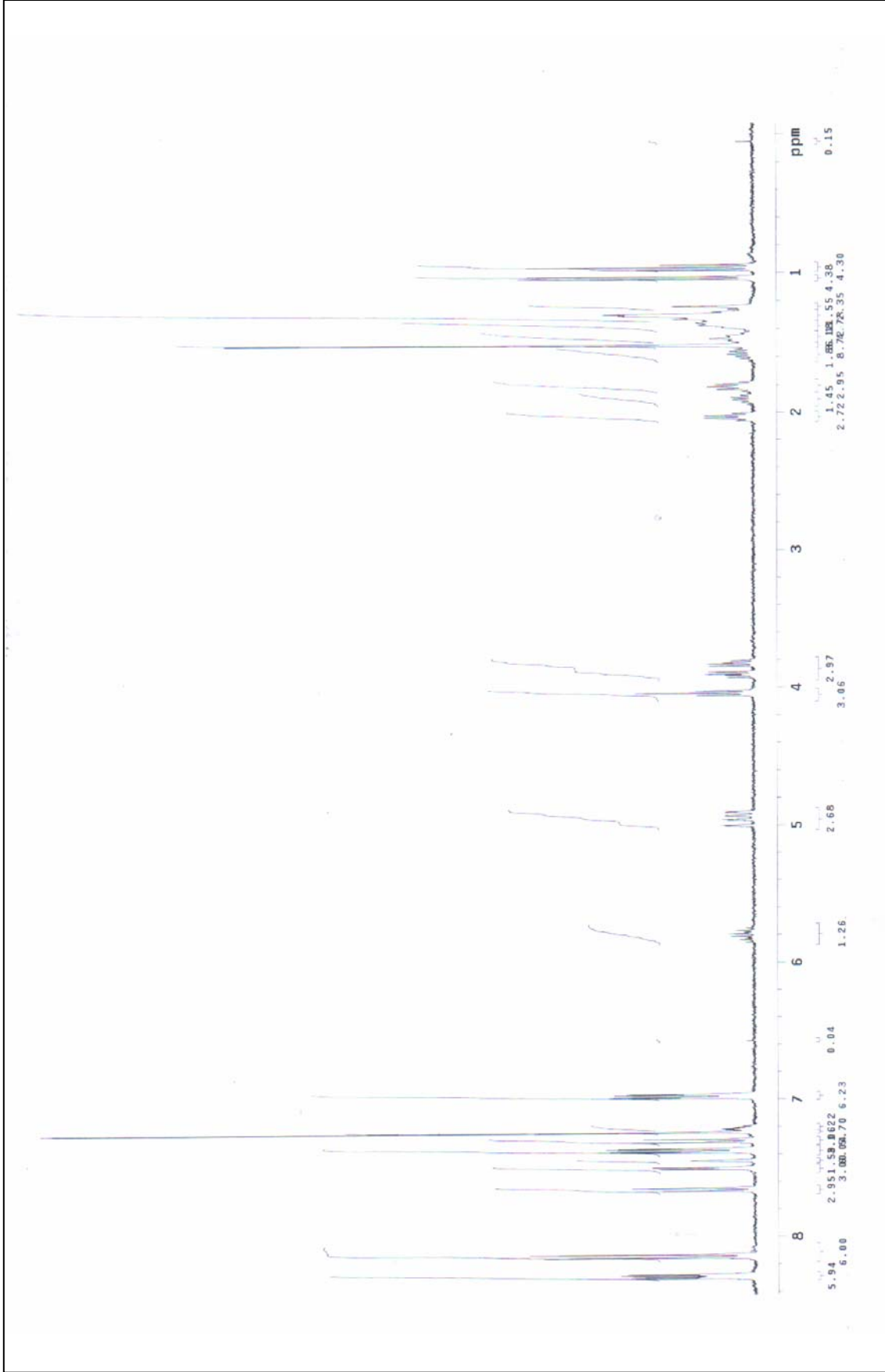
Verim: 1.17 g (% 66), beyaz kristal

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.29 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.19 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.84-5.77 (m; 1H, $CH_2=CH$), 5.00-4.91 (m; 2H, $CH_2=CH$), 4.04 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 3.91, 3.83 (2dd, her biri $J \approx 9.1$ Hz ve $J \approx 6.0$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 2.06-2.00 (m; 2H, $CH_2=CH-CH_2$), 1.93-1.88 (m; 1H, CH), 1.85-1.78 (m, 2H, CH_2), 1.62-1.24 (m; 7 CH_2), 1.04 (d; $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t; $J \approx 7.3$ Hz; 3H, CH_3).

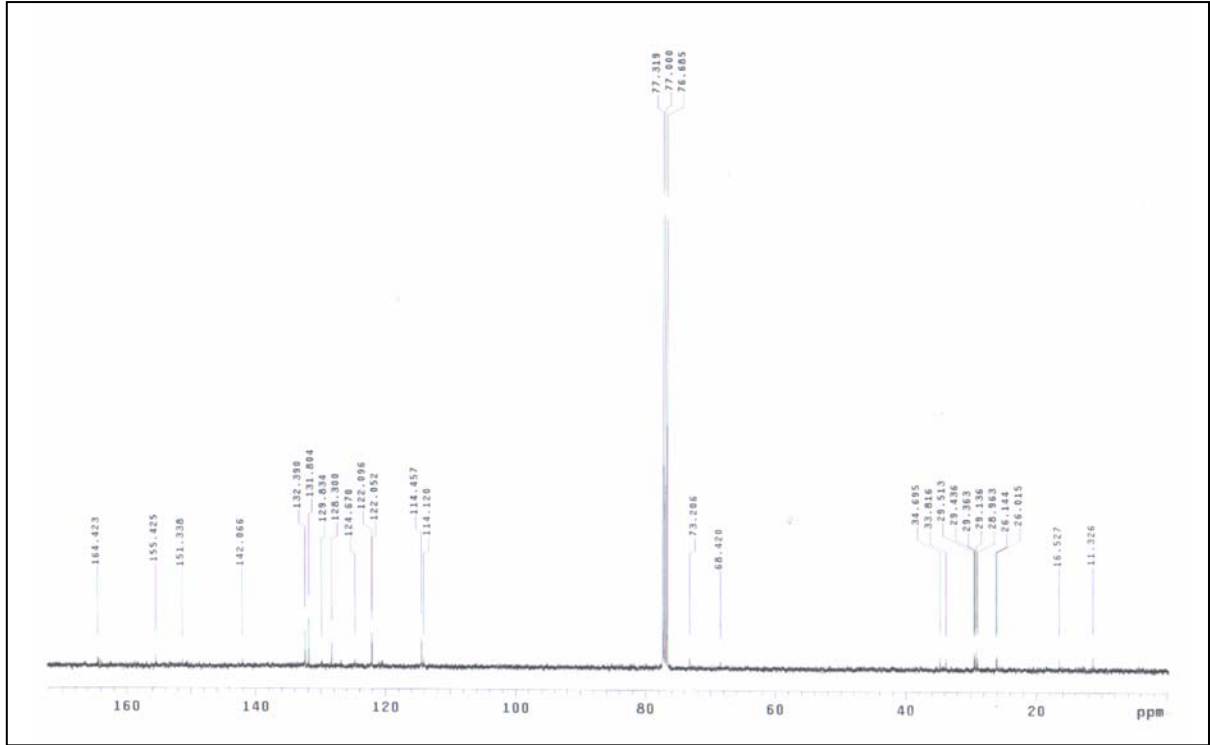
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.42, 164.34, 164.31, 164.20 (4s; 4 CO), 163.92, 163.75, 155.42, 151.33, 150.63, 142.06, 137.98, 126.87, 126.83, 121.02, 120.99 (11s; 12 Ar-C), 132.39, 131.80, 129.83, 128.30, 124.67, 122.09, 122.05, 120.58, 120.42, 114.46, 114.45 (11d; 24 Ar-CH), 139.09 (d; $CH_2=CH$), 114.12 (t; $CH_2=CH$), 73.20, 68.42 (2t; 2 OCH_2), 34.69 (d; CH), 33.81, 30.98, 29.51, 29.43, 29.36, 29.13, 28.96, 26.14, 26.01 (9t; 9 CH_2), 16.52, 11.32 (2q; 2 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 889 (1) [M^+], 393 (5) [$M^+-C_{31}H_{27}O_6$], 273 (45) [$M^+-C_7H_4O_2$], 191 (74) [$M^+-C_{44}H_{41}O_8$], 121 (100) [C_5H_{11}].

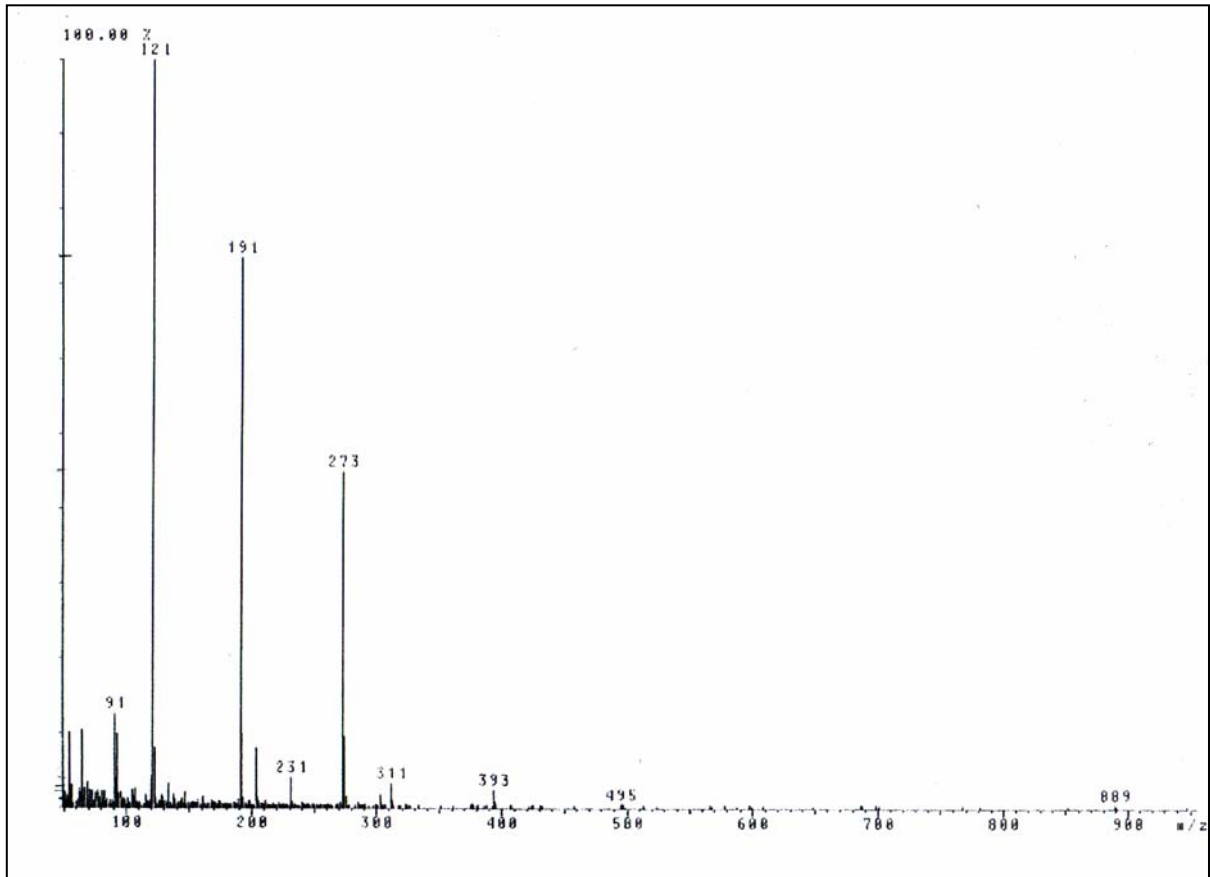
EA: Hesaplanan (%): C, 75.65; H, 6.35; bulunan (%): C, 75.35; H, 6.14.



Şekil 5.89 Bileşik 22'nin ^1H -NMR spektrumu.

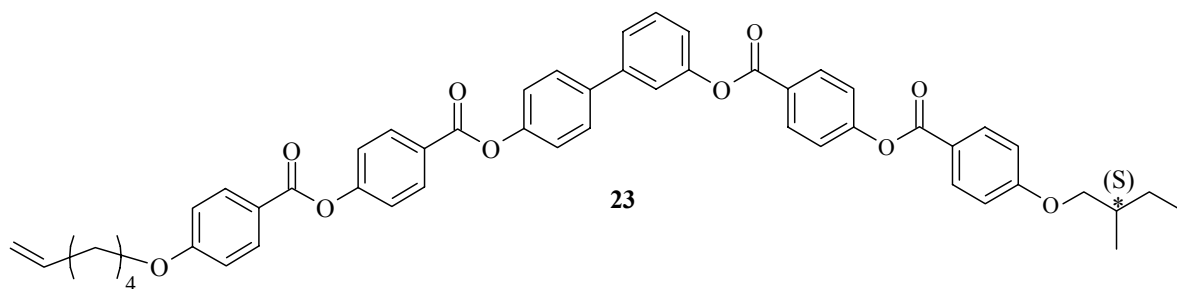


Şekil 5.90 Bileşik **22**'nin ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.91 Bileşik **22**'nin MS spektrumu.

3'-{4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-(5-hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (23) (C₅₁H₄₆O₁₀; 818.92 g/mol)



Reaktifler:

2 mmol 3'-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17a**)

2 mmol 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4b**)

2.33 mmol DCC

0.44 mmol DMAP

20 mL kuru CH₂Cl₂

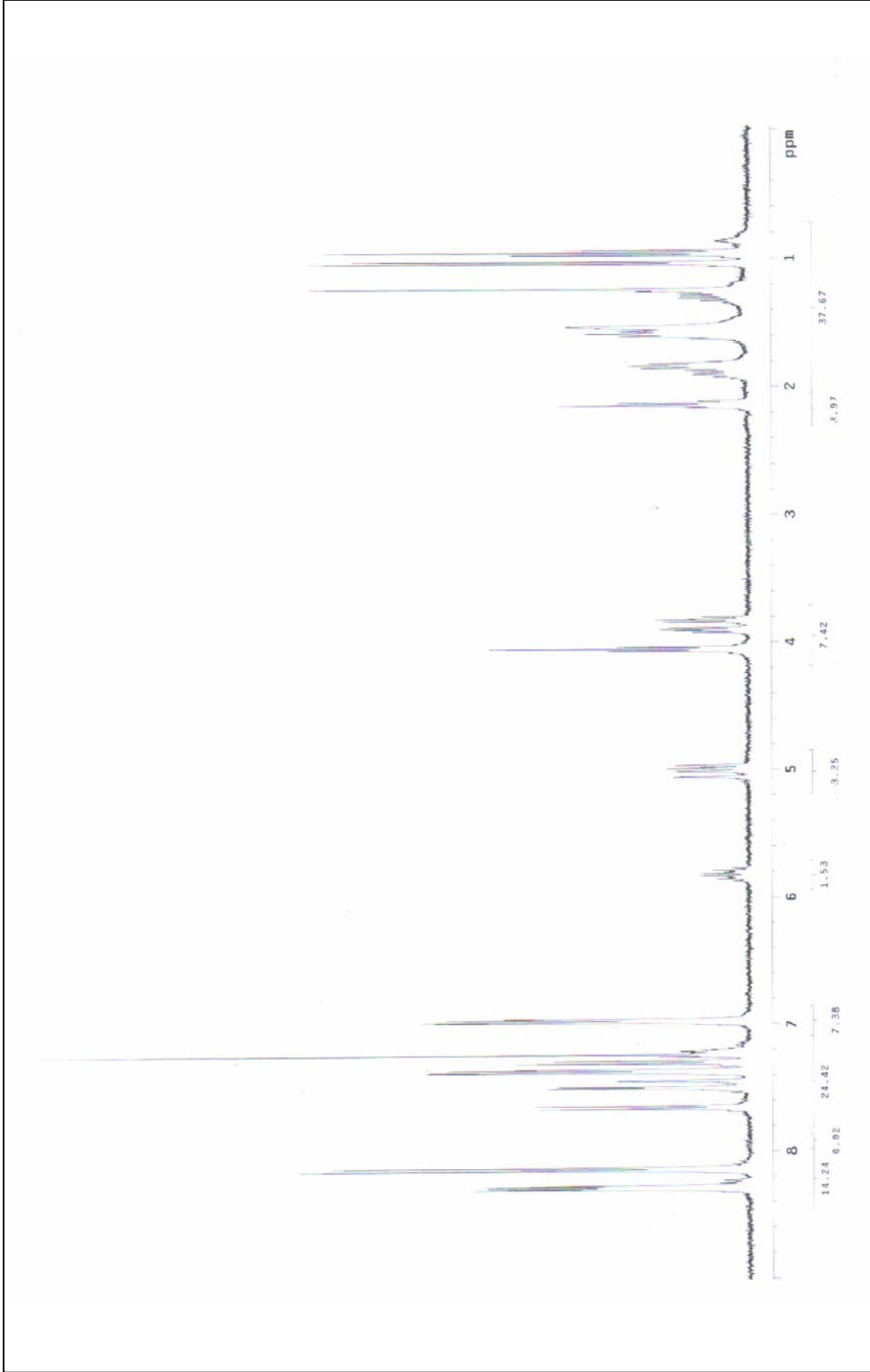
Verim: 0.91g (% 56), beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.20 (m, 1 Ar-H), 6.97 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.85-5.78 (m; 1H, CH₂=CH), 5.06-4.96 (m; 2H, CH₂=CH), 4.05 (t; *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH₂), 3.90, 3.82 (2dd, her biri *J* ≈ 9.1 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH₂, kiral alkil zinciri), 2.16-2.11 (m; 2H, CH₂=CH-CH₂), 1.92-1.87 (m; 1H, CH), 1.86-1.80 (m, 2H, CH₂), 1.64-1.24 (m; 2 CH₂), 1.03 (d; *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃), 0.96 (t; *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH₃).

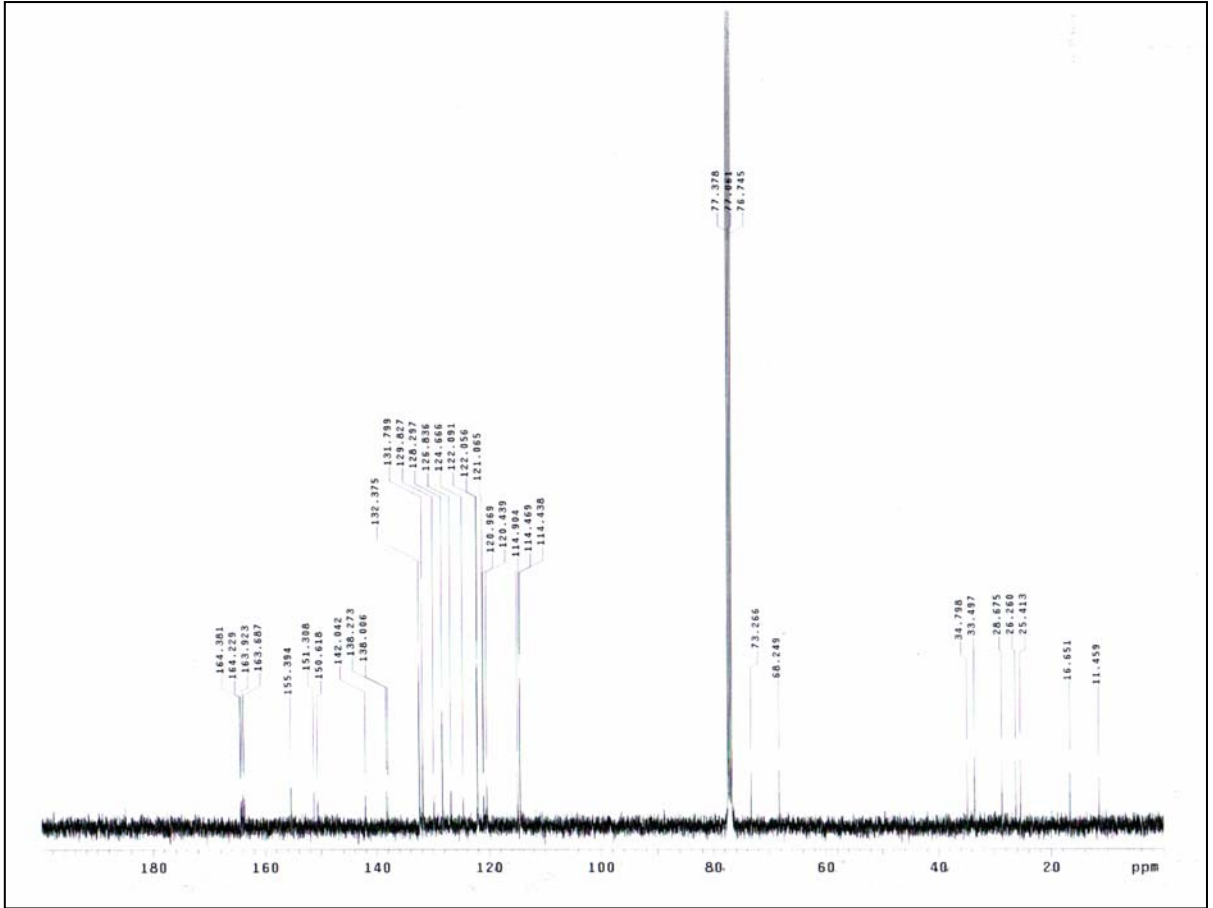
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.42, 164.38, 164.26, 164.22 (4s; 4 CO), 163.92, 163.68, 155.39, 151.30, 150.61, 142.04, 138.00, 126.83, 121.06, 120.96 (10s; 12 Ar-C), 132.41, 132.37, 131.79, 129.82, 128.29, 124.66, 122.17, 122.09, 122.05, 120.43, 114.90, 114.46, 114.43 (13d; 24 Ar-CH), 138.27 (d; CH₂=CH), 114.14 (t; CH₂=CH), 73.26, 68.24 (2t; 2 OCH₂), 34.79 (d; CH), 33.49, 28.67, 26.26, 25.41 (4t; 4 CH₂), 16.65, 11.45 (2q; 2 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 818 (4) [M⁺], 323 (6) [M⁺-C₃₁H₂₇O₆], 203 (67) [C₇H₄O₂], 191 (63) [M⁺-C₃₉H₃₁O₈], 121 (100) [C₅H₁₁].

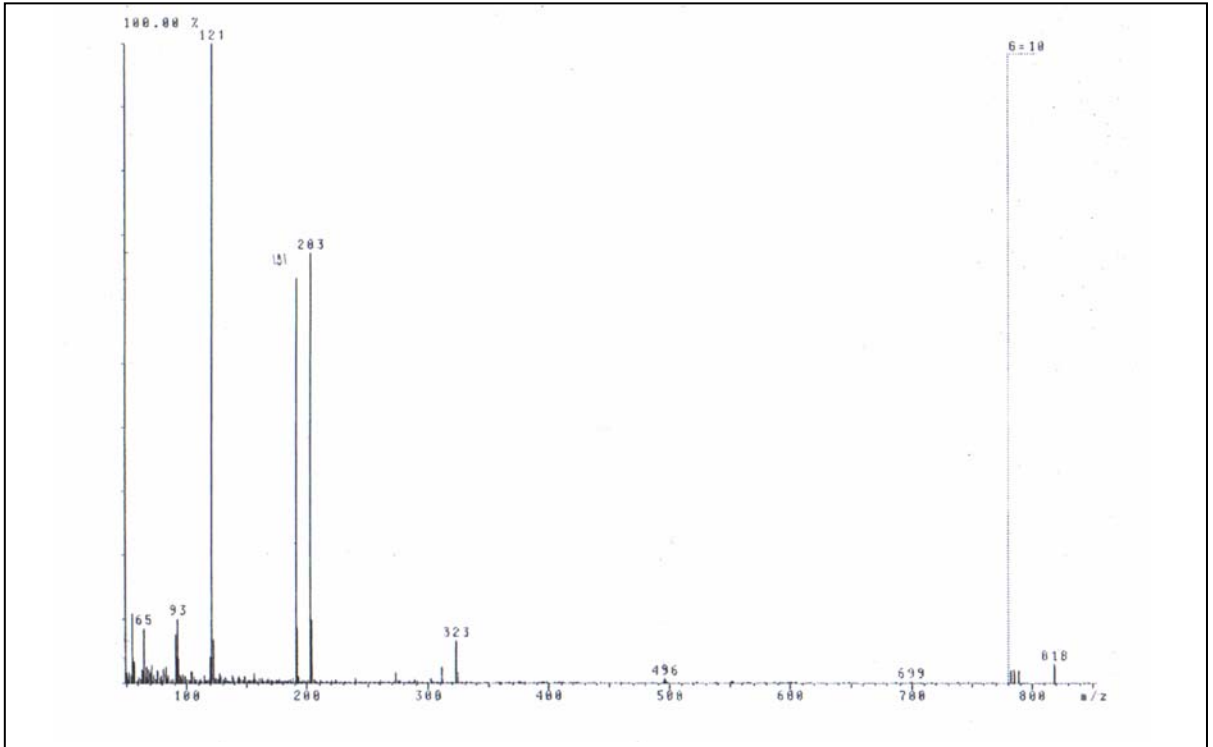
EA: Hesaplanan (%): C, 74.80; H, 5.66; bulunan (%): C, 74.52; H, 5.50.



Şekil 5.92 Bileşik **23**'ün ^1H -NMR spektrumu.

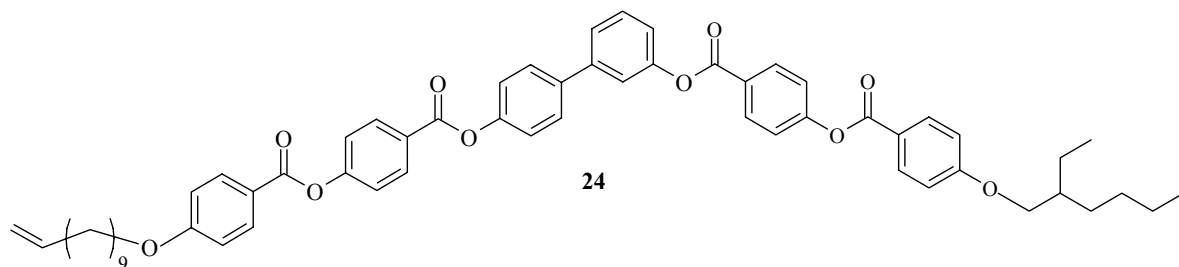


Şekil 5.93 Bileşik **23**'ün ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.94 Bileşik **23**'ün MS spektrumu.

3'-{4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (24) ($C_{59}H_{62}O_{10}$; 931.13 g/mol)



Reaktifler:

2 mmol 3'-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17b**)

2 mmol 4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4a**)

2.33 mmol DCC

0.44 mmol DMAP

20 mL kuru CH_2Cl_2

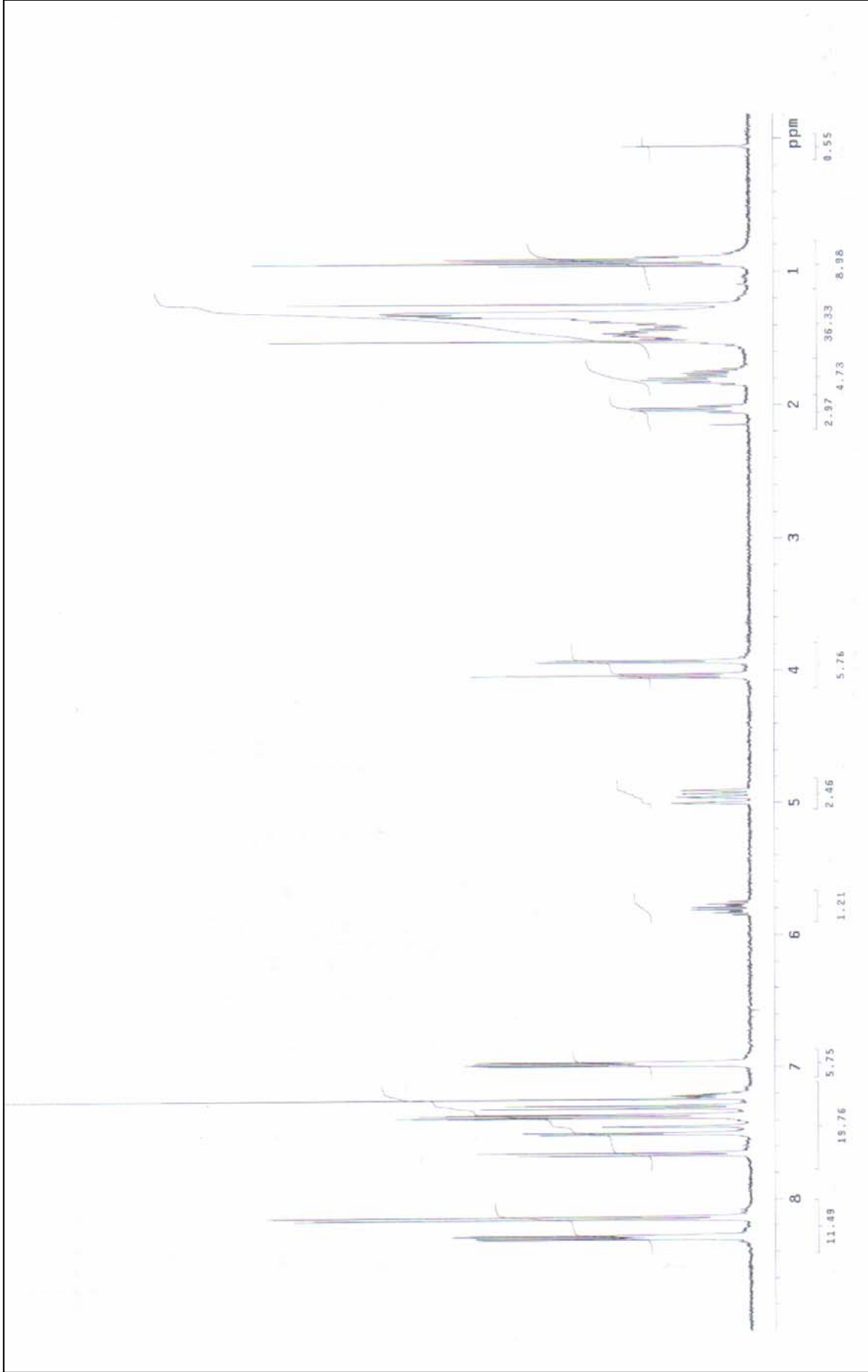
Verim: 1.34 g (% 72), beyaz kristal.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.29 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.20 (m; 1 Ar-H), 6.98 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.85-5.75 (m; 1H, $CH_2=CH$), 5.00-4.90 (m; 2H, $CH_2=CH$), 4.04 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 3.93 (d; $J \approx 6.0$ Hz; 2H, OCH_2), 2.15-2.00 (m; 2H, $CH_2=CH-CH_2$), 1.85-1.79 (m; 2H, CH_2), 1.77-1.73 (m; 1H, CH), 1.55-1.24 (m; 10 CH_2), 0.95-0.89 (m; 6H, 2 CH_3).

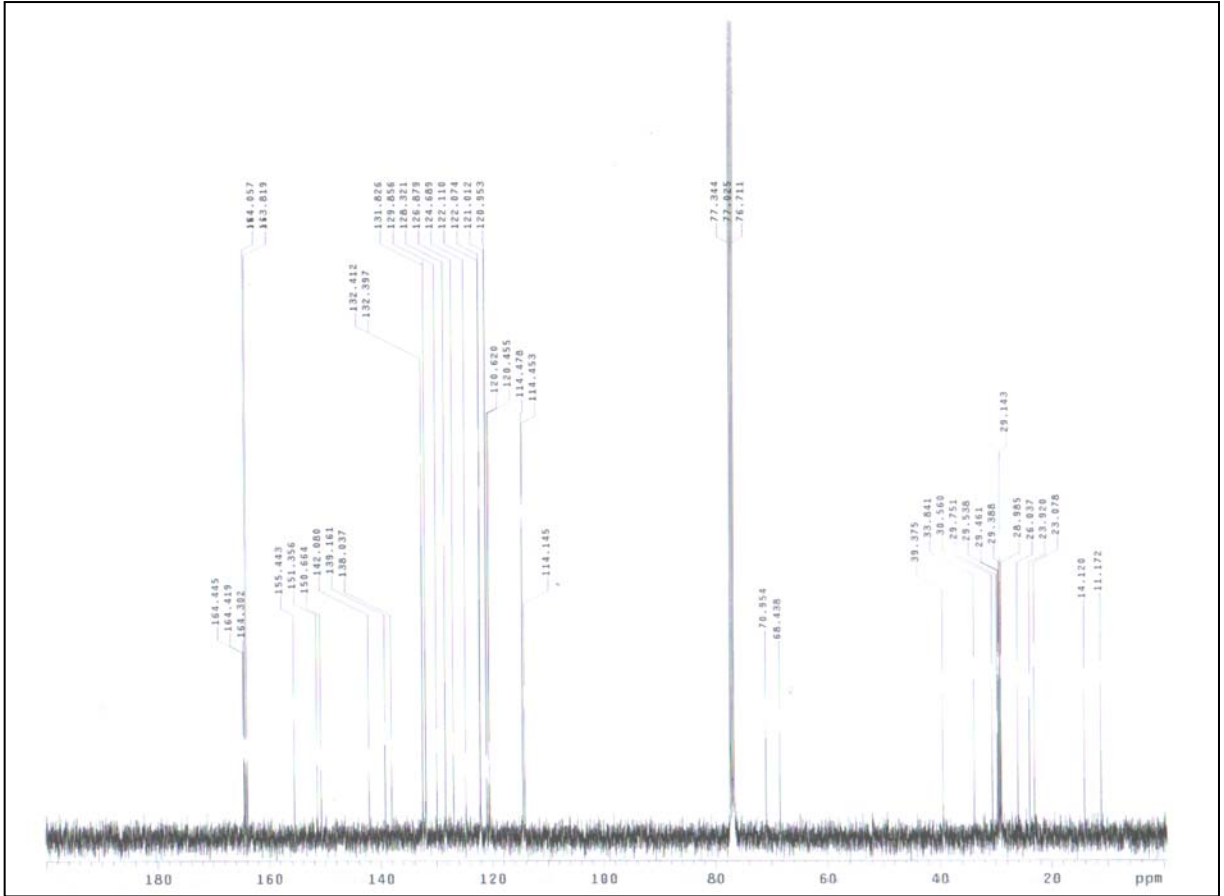
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.44, 164.41, 164.30, 164.28 (4s; 4 CO), 164.05, 163.81, 155.44, 151.35, 150.66, 142.08, 138.03, 126.87, 121.01, 120.95 (10s; 12 Ar-C), 132.41, 132.39, 131.82, 129.85, 128.32, 124.68, 122.11, 122.07, 120.62, 120.45, 114.47, 114.45 (12d; 24 Ar-CH), 139.16 (d; $CH_2=CH$), 114.14 (t; $CH_2=CH$), 70.95, 68.43 (2t; 2 OCH_2), 39.37 (d; CH), 33.84, 30.56, 29.75, 29.53, 29.46, 29.38, 29.15, 29.14, 28.98, 26.03, 23.92, 23.07 (12t; 12 CH_2), 14.12, 11.17 (2q; 2 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 393 (4) [$M^+ - C_{34}H_{33}O_6$], 273 (96) [$C_7H_4O_2$], 233 (55) [$M^+ - C_{44}H_{41}O_8$], 121 (100) [C_8H_{17}].

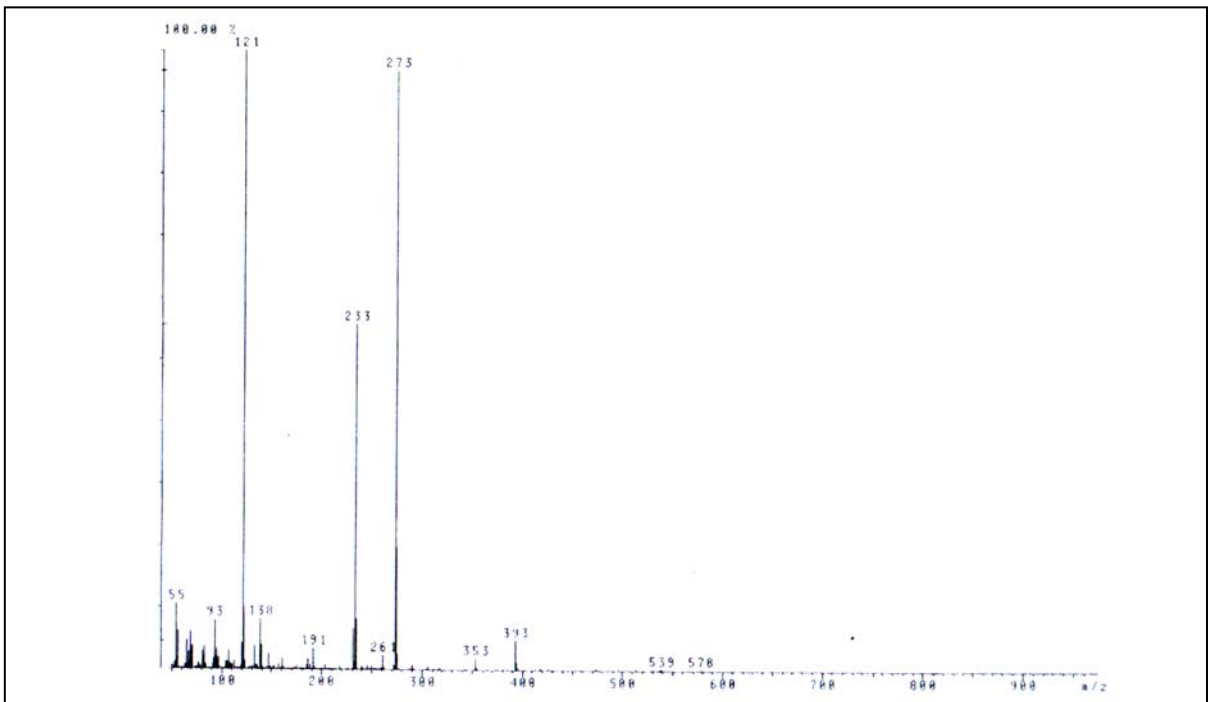
EA: Hesaplanan (%): C, 76.10; H, 6.71; bulunan (%): C, 75.82; H, 6.61.



Şekil 5.95 Bileşik **24**'ün ^1H -NMR spektrumu.

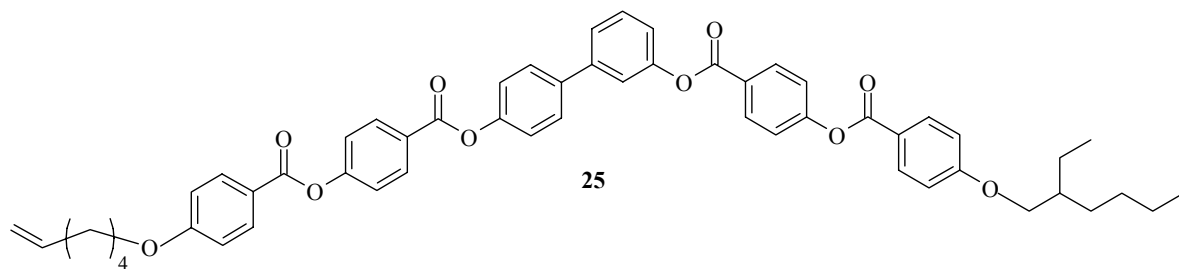


Şekil 5.96 Bileşik 24'ün ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.97 Bileşik 24'ün MS spektrumu.

3'-{4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-(5-hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (25) ($C_{54}H_{52}O_{10}$; 860.99 g/mol)



Reaktifler:

2 mmol 3'-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17b**)

2 mmol 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4b**)

2.33 mmol DCC

0.44 mmol DMAP

20 mL kuru CH_2Cl_2

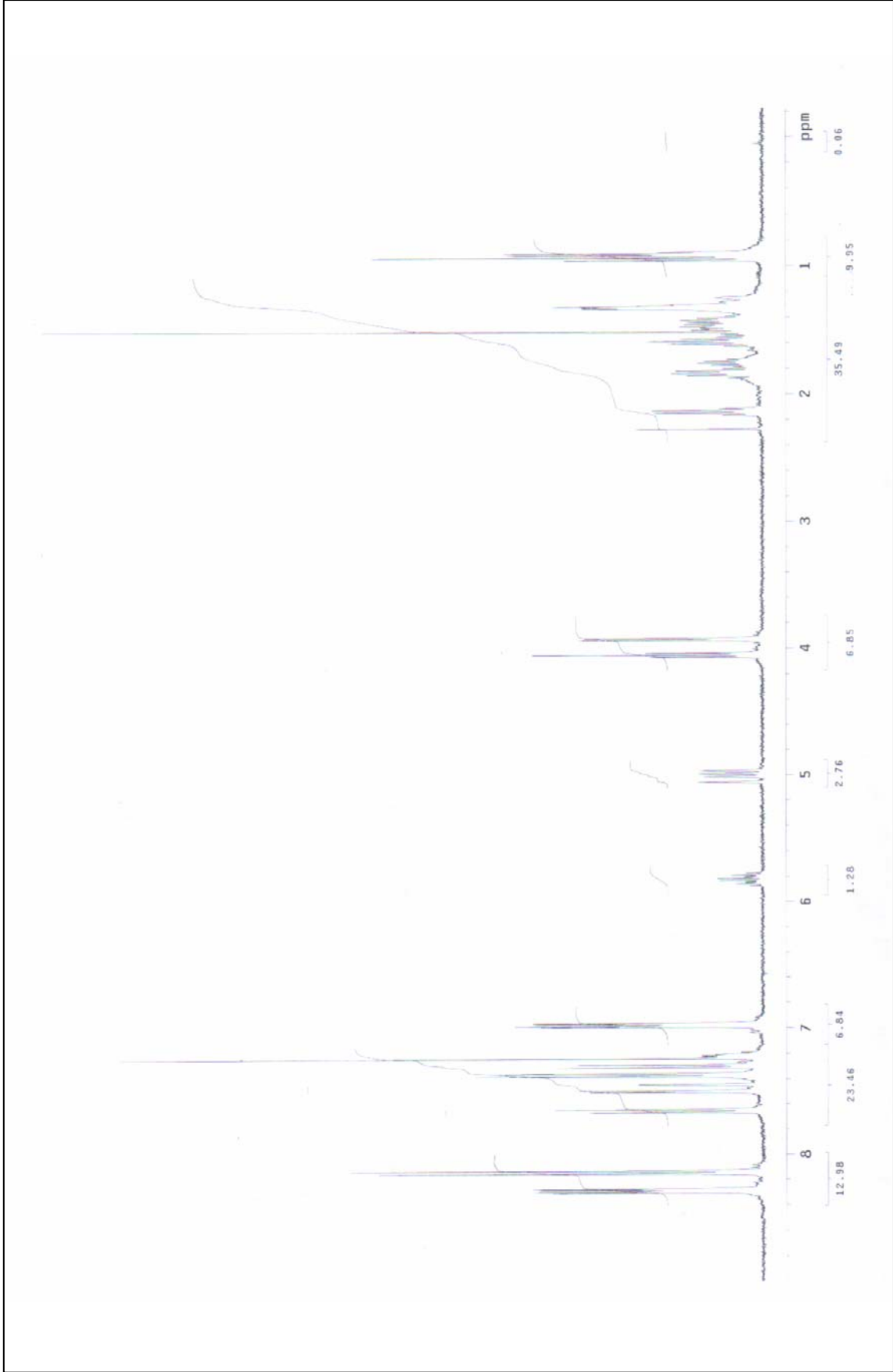
Verim: 0.98 g (% 57), beyaz kristal.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.29 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.20 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.87-5.77 (m; 1H, $CH_2=CH$), 5.06-4.97 (m; 2H, $CH_2=CH$), 4.05 (t; $J \approx 6.4$ Hz; 2H, OCH_2), 3.93 (d; $J \approx 5.8$ Hz; 2H, OCH_2), 2.17-2.11 (m; 2H, $CH_2=CH-CH_2$), 1.87-1.79 (m; 2H, CH_2), 1.77-1.73 (m; 1H, CH), 1.63-1.25 (m; 5 CH_2), 0.96-0.89 (m; 6H, 2 CH_3).

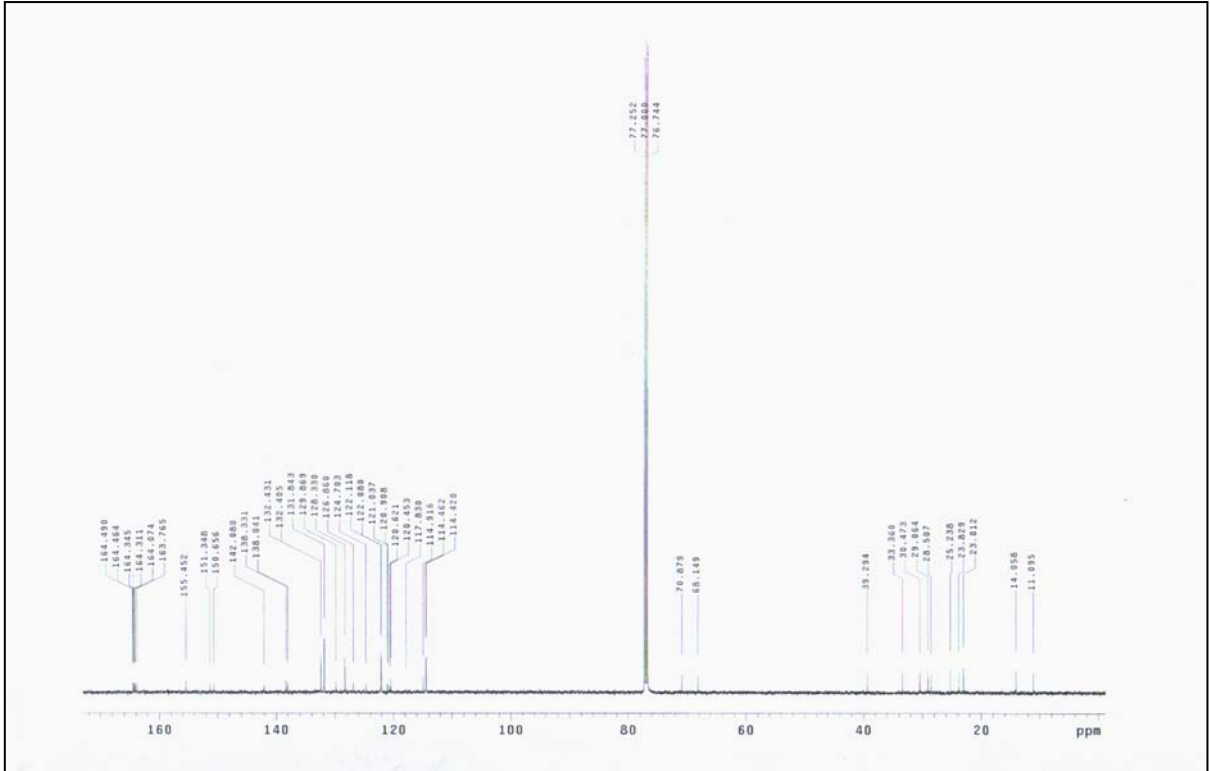
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.49, 164.46, 164.34, 164.31 (4s; 4 CO), 164.07, 163.76, 155.45, 151.34, 150.65, 142.08, 138.04, 126.86, 121.03, 120.90 (10s; 12 Ar-C), 132.43, 132.40, 131.84, 129.86, 128.33, 124.70, 122.11, 122.08, 122.04, 120.62, 120.45, 114.91, 114.46 (13d; 24 Ar-CH), 138.33 (d; $CH_2=CH$), 114.42 (t; $CH_2=CH$), 70.87, 68.14 (2t; 2 OCH_2), 39.29 (d; CH), 33.36, 30.47, 29.06, 28.50, 25.23, 23.82, 23.01 (7t; 7 CH_2), 14.05, 11.09 (2q; 2 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 323 (9) [$M^+ - C_{34}H_{33}O_6$], 233 (66) [$C_{39}H_{31}O_8$], 203 (79) [$M^+ - C_{41}H_{37}O_8$], 121 (100) [C_6H_{11}].

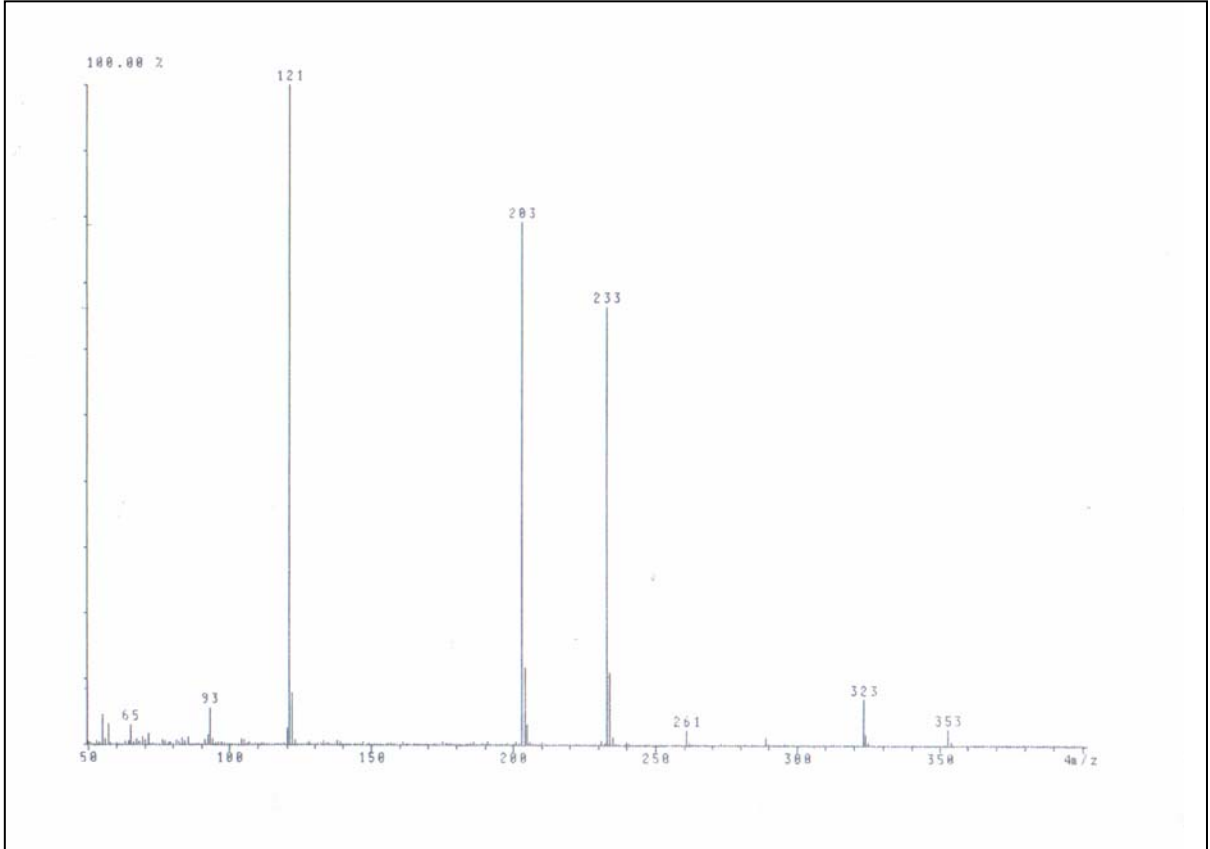
EA: Hesaplanan (%): C, 75.33; H, 6.09; bulunan (%): C, 75.61; H, 6.19.



Şekil 5.98 Bileşik **25**'in ^1H -NMR spektrumu.

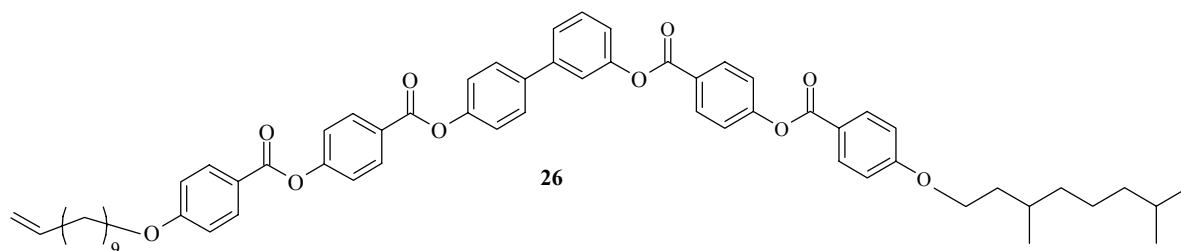


Şekil 5.99 Bileşik **25**'in ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.100 Bileşik **25**'in MS spektrumu.

3'-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (26) ($C_{61}H_{66}O_{10}$; 959.19 g/mol)



Reaktifler:

2 mmol 3'-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17c**)

2 mmol 4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4a**)

2.33 mmol DCC

0.44 mmol DMAP

20 mL kuru CH_2Cl_2

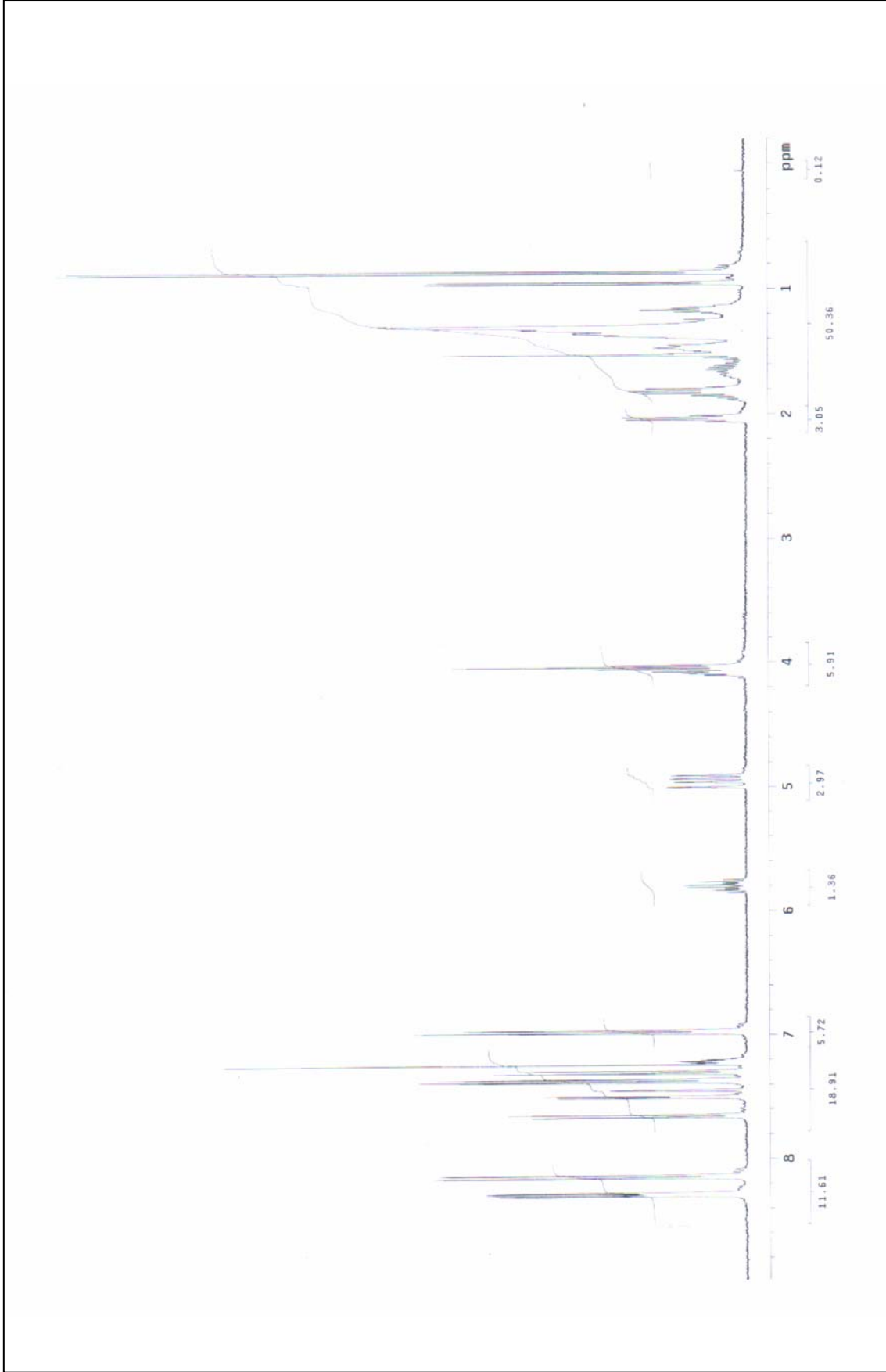
Verim: 1.02 g (% 53), beyaz kristal.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.29 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.65 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.19 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.85-5.75 (m; 1H, $CH_2=CH$), 5.00-4.90 (m; 2H, $CH_2=CH$), 4.10-4.07 (m; 2H, OCH_2), 4.04 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 2.06-2.00 (m; 2H, $CH_2=CH-CH_2$), 1.89-1.78 (m; 3H, CH_2 , CH), 1.68-1.43, 1.37-1.15 (2m; 21H, CH, 10 CH_2), 0.95 (d; $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.87 (d; $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3).

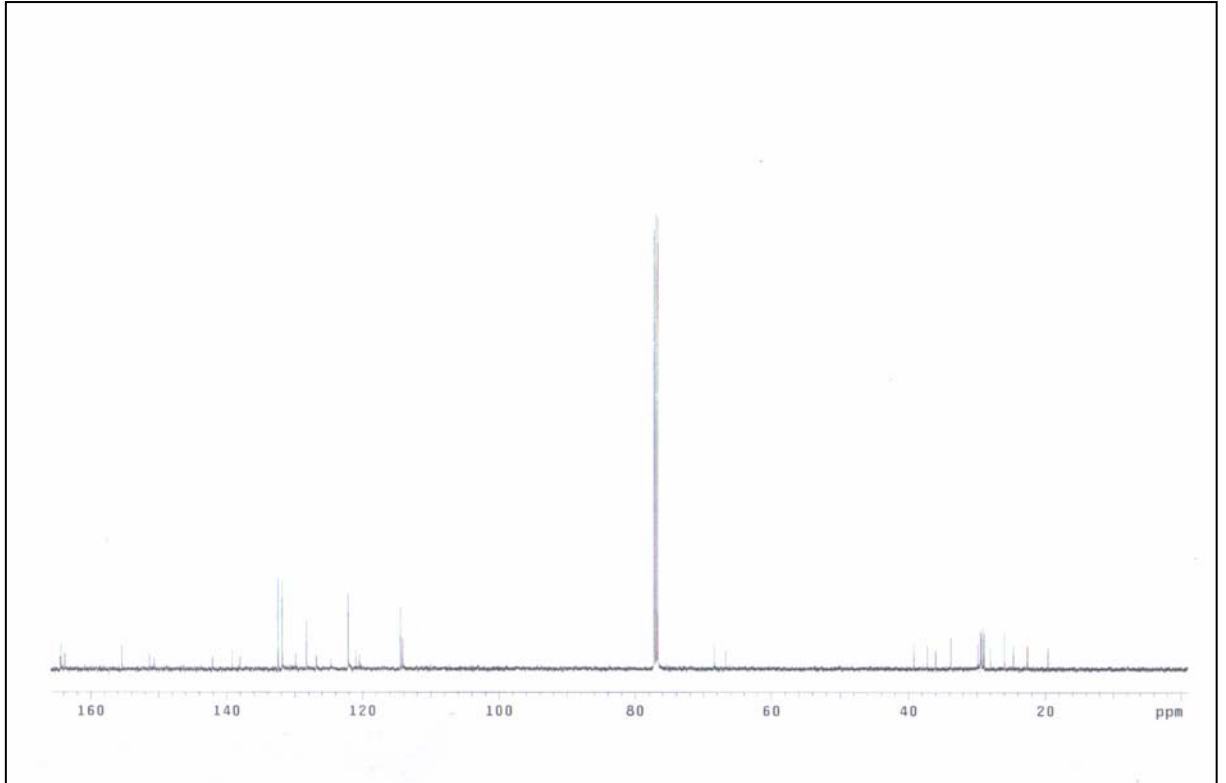
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.48, 164.45, 164.34, 164.31 (4s; 4 CO), 163.82, 155.43, 151.34, 150.65, 142.07, 138.03, 126.86, 126.82, 121.06, 120.96 (10s; 12 Ar-C), 132.41, 131.83, 129.86, 128.32, 124.69, 122.11, 122.07, 120.61, 120.44, 114.42, 114.41 (11d; 24 Ar-CH), 139.18 (d; $CH_2=CH$), 114.14 (t; $CH_2=CH$), 68.38, 66.74 (2t; 2 OCH_2), 39.22 (t; CH_2), 37.25, 35.99 (d; 2 CH), 33.78, 29.83, 29.47, 29.39, 29.32, 29.09, 29.07, 28.91, 27.96, 25.96, 24.64 (11t; 11 CH_2), 22.69, 22.59, 19.63 (3q; 3 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 393 (6) [$M^+ - C_{36}H_{37}O_6$], 273 (67) [$C_7H_4O_2$], 121 (100) [$C_{11}H_{21}$].

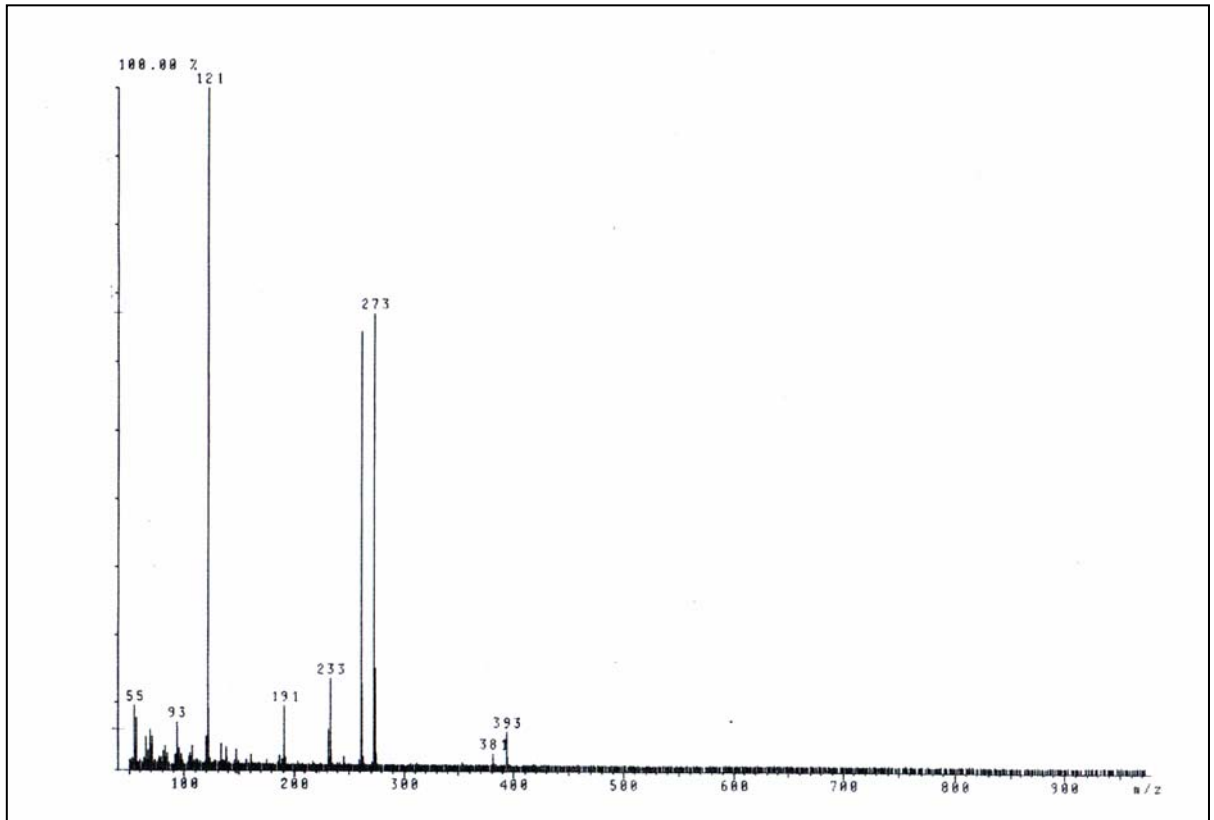
EA: Hesaplanan (%): C, 76.38; H, 6.94; bulunan (%): C, 76.09; H, 6.98.



Şekil 5.101 Bileşik **26**'nın ^1H NMR spektrumu.

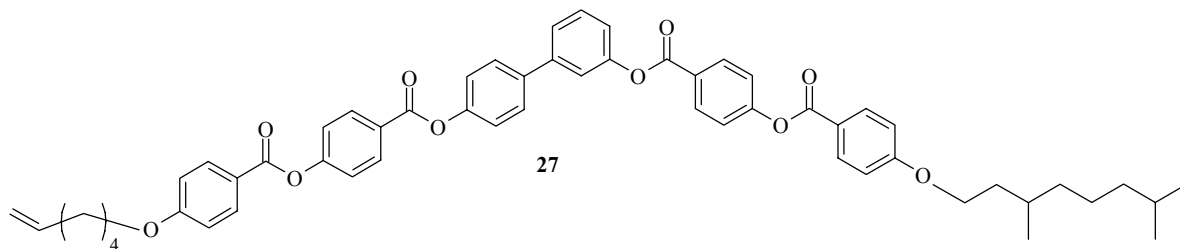


Şekil 5.102 Bileşik **26**'nın ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 5.103 Bileşik **26**'nın MS spektrumu.

3'-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-(5-hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (27) (C₅₆H₅₆O₁₀; 889.05 g/mol)



Reaktifler:

2 mmol 3'-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17c**)

2 mmol 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4b**)

2.33 mmol DCC

0.44 mmol DMAP

20 mL kuru CH₂Cl₂

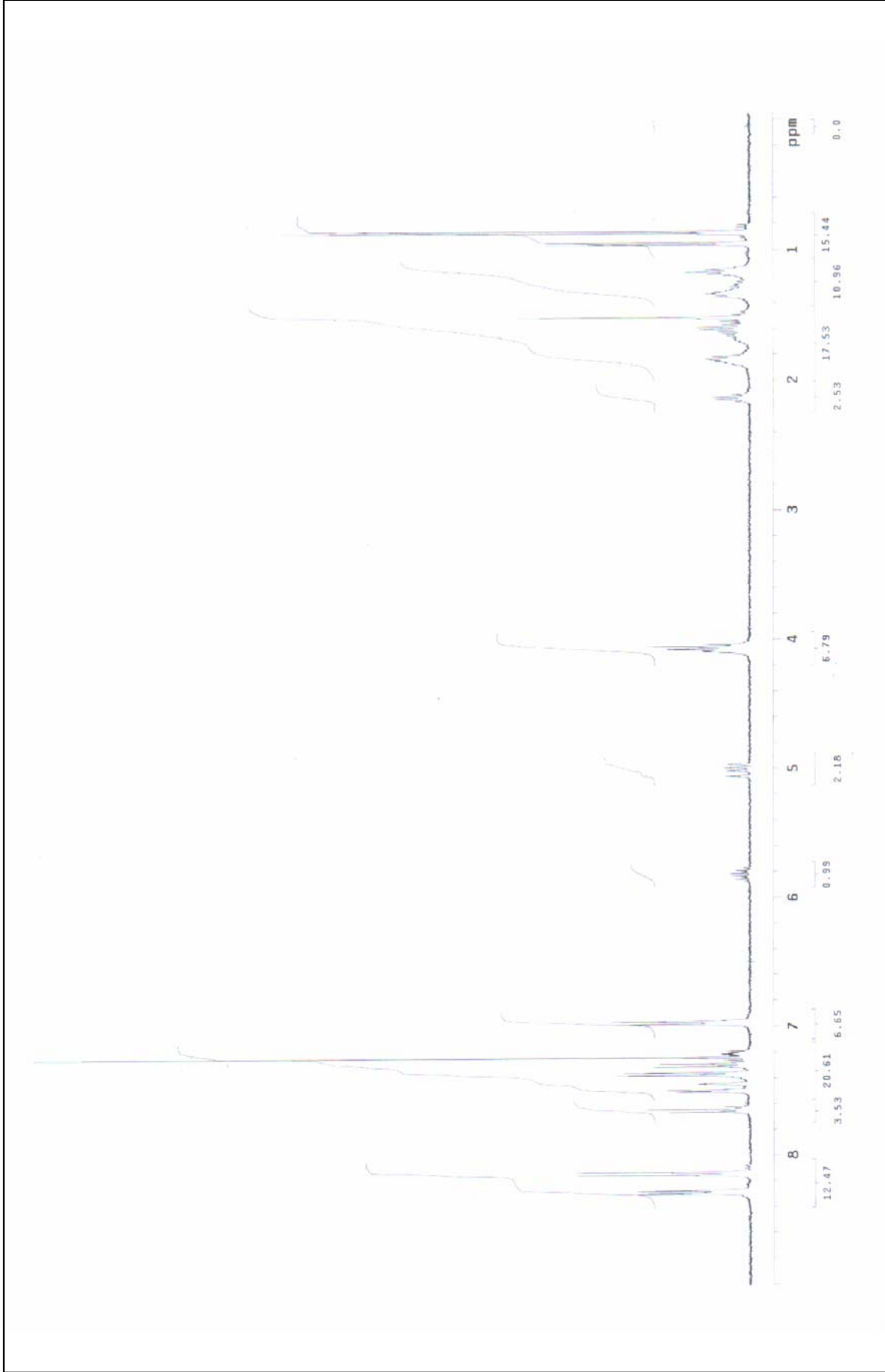
Verim: 0.99 g (% 56), beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.19 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.87-5.77 (m; 1H, CH₂=CH), 5.06-4.97 (m; 2H, CH₂=CH), 4.10-4.04 (m; 4H, 2 OCH₂), 2.17-2.11 (m; 2H, CH₂=CH-CH₂), 1.86-1.81 (m; 3H, CH₂, CH), 1.66-1.47, 1.35-1.15 (2m; 11H, CH, 5 CH₂), 0.95 (d; *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃), 0.87 (d; *J* ≈ 6.4 Hz; 6H, 2 CH₃).

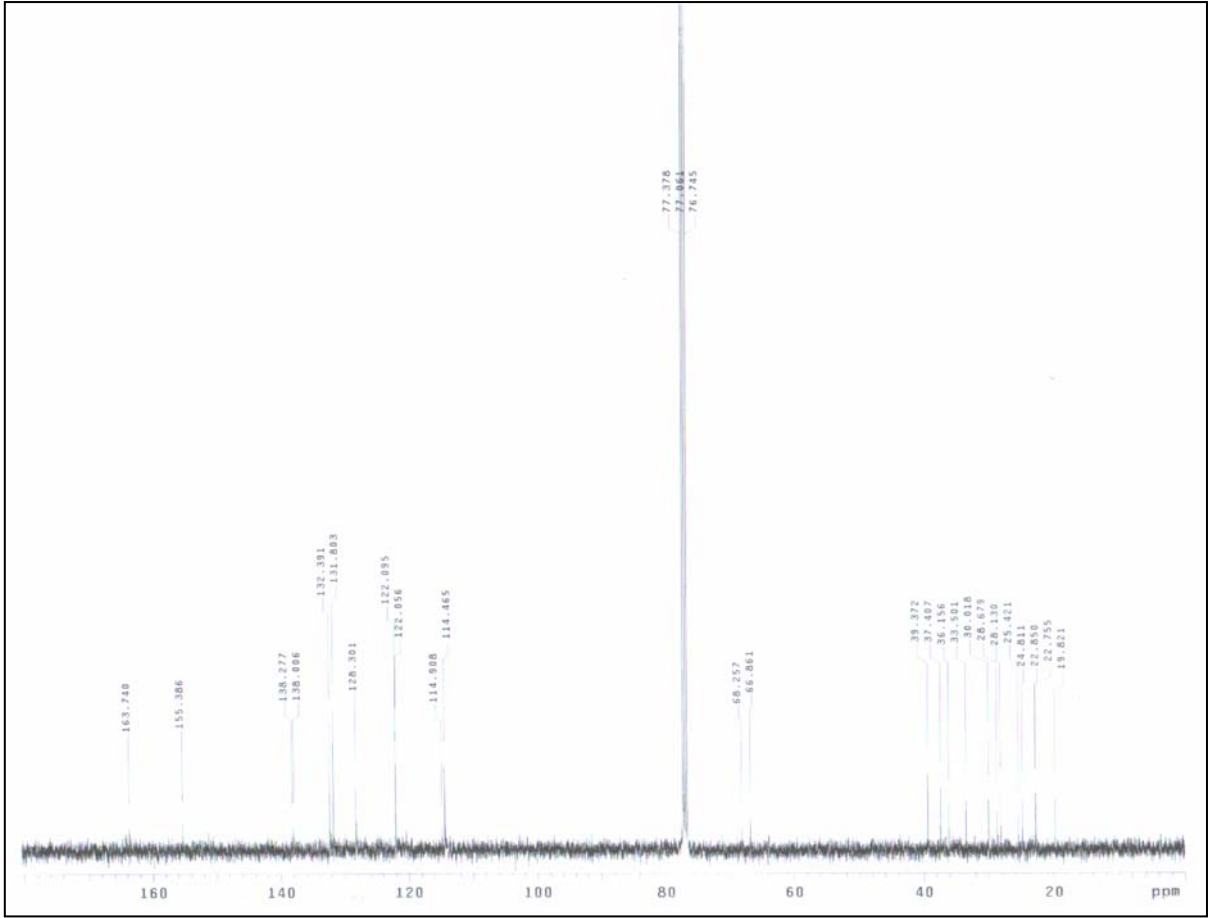
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.39, 164.37, 164.26, 164.21 (4s; 4 CO), 163.74, 155.38, 151.32, 150.55, 141.20, 138.00, 126.62, 126.40, 121.29, 120.93 (10s; 12 Ar-C), 132.39, 131.80, 129.44, 128.28, 124.36, 122.09, 122.05, 120.61, 120.48, 114.90, 114.46 (11d; 24 Ar-CH), 138.27 (d; CH₂=CH), 114.12 (t; CH₂=CH), 68.25, 66.86 (2t; 2 OCH₂), 39.37 (t; CH₂), 37.40, 36.15 (2d; 2 CH), 33.50, 30.01, 28.67, 28.13, 25.42, 24.81 (6t; 6 CH₂), 22.85, 22.75, 19.82 (3q; 3 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 323 (13) [M⁺-C₃₆H₃₇O₆], 261 (89) [C₃₉H₃₁O₈], 203 (100) [C₄₃H₄₁O₈], 121 (97) [C₆H₁₁].

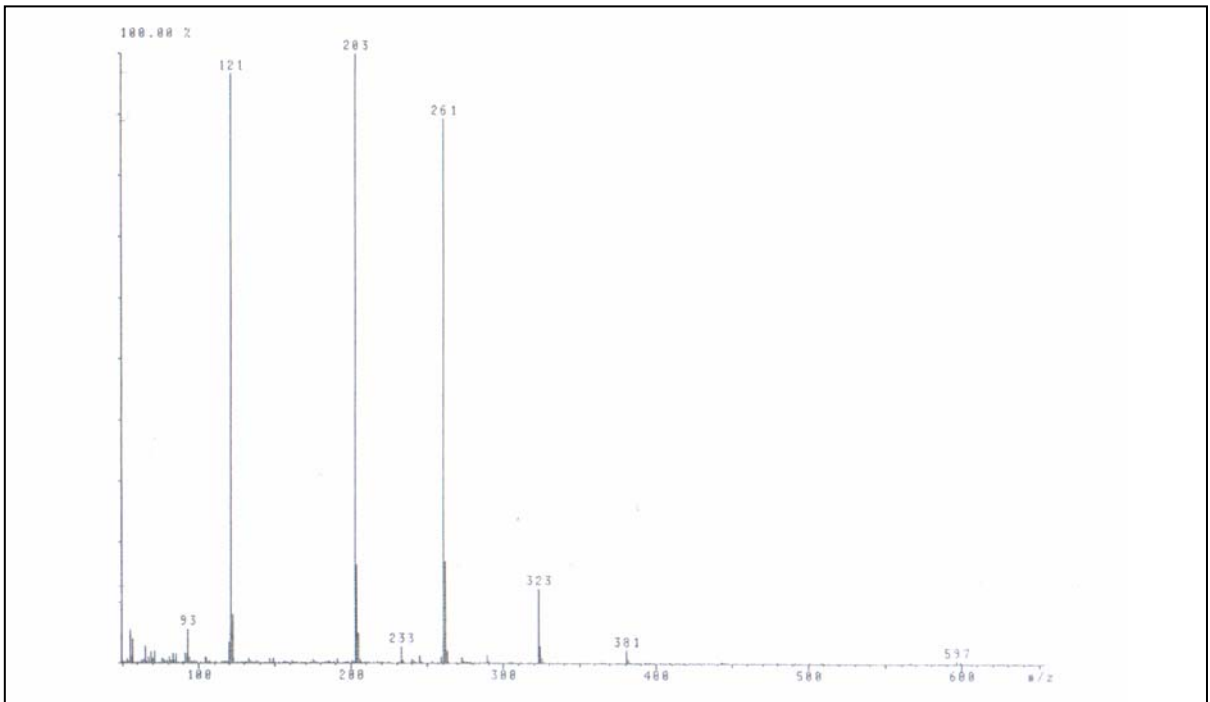
EA: Hesaplanan (%): C, 75.65; H, 6.34; bulunan (%): C, 75.40; H, 6.62.



Şekil 5.104 Bileşik 27'nin ^1H -NMR spektrumu.

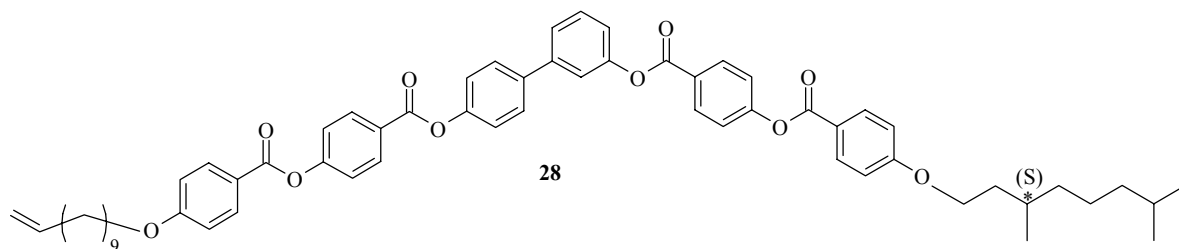


Şekil 5.105 Bileşik **27**'nin ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.106 Bileşik **27**'nin MS spektrumu.

3'-{4-[4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (28) (C₆₁H₆₆O₁₀; 959.19 g/mol)



Reaktifler:

1 mmol 3'-[4-(S)-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17d**)

1 mmol 4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4a**)

1.16 mmol DCC

0.22 mmol DMAP

10 mL kuru CH₂Cl₂

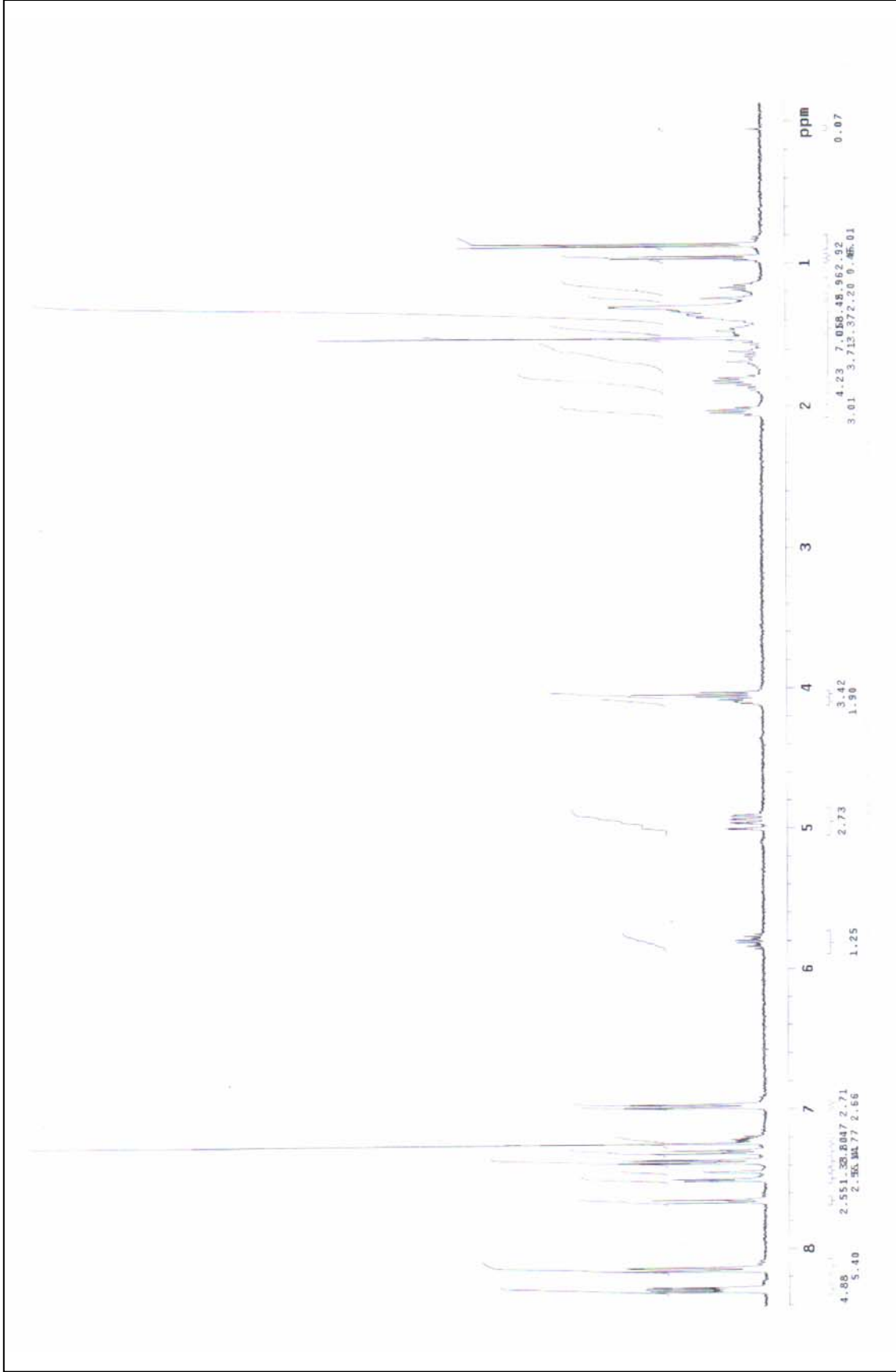
Verim: 0.24 g (% 25), beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.19 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 5.84-5.77 (m; 1H, CH₂=CH), 5.00-4.91 (m; 2H, CH₂=CH), 4.11-4.08 (m; 2H OCH₂), 4.04 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 2.06-2.00 (m; 2H, CH₂=CH-CH₂), 1.88-1.78 (m; 3H, CH₂, CH), 1.68-1.46, 1.37-1.15 (2m; 21H, CH, 10 CH₂), 0.96 (d; *J* ≈ 6.2 Hz; 3H, CH₃), 0.87 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

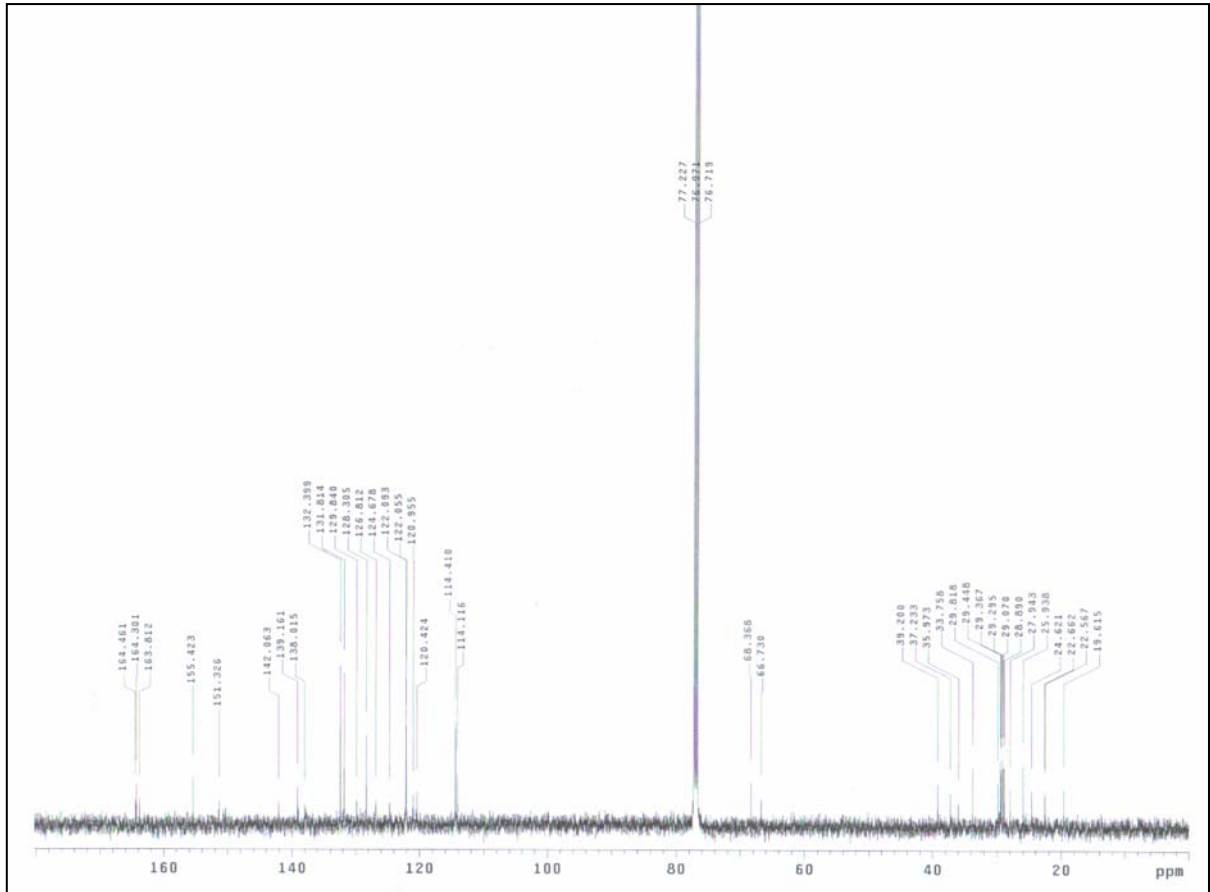
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.49, 164.46, 164.34, 164.30 (4s; 4 CO), 163.81, 155.42, 151.32, 150.63, 142.06, 138.01, 126.85, 126.81, 121.80, 120.95 (10s; 12 Ar-C), 132.39, 131.81, 129.84, 128.30, 124.67, 122.09, 122.05, 120.60, 120.42, 114.41, 114.39 (11d; 24 Ar-CH), 139.16 (d; CH₂=CH), 114.11 (t; CH₂=CH), 68.36, 66.73 (2t; 2 OCH₂), 39.20 (t; CH₂), 37.23, 35.97 (2d; 2 CH), 33.75, 29.81, 29.44, 29.36, 29.29, 29.09, 29.07, 28.89, 27.94, 25.93, 24.62 (11t; 11 CH₂), 22.66, 22.56, 19.61 (3q; 3 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 393 (7) [M⁺-C₃₆H₃₇O₆], 273 (96) [C₇H₄O₂], 121 (100) [C₁₁H₂₁].

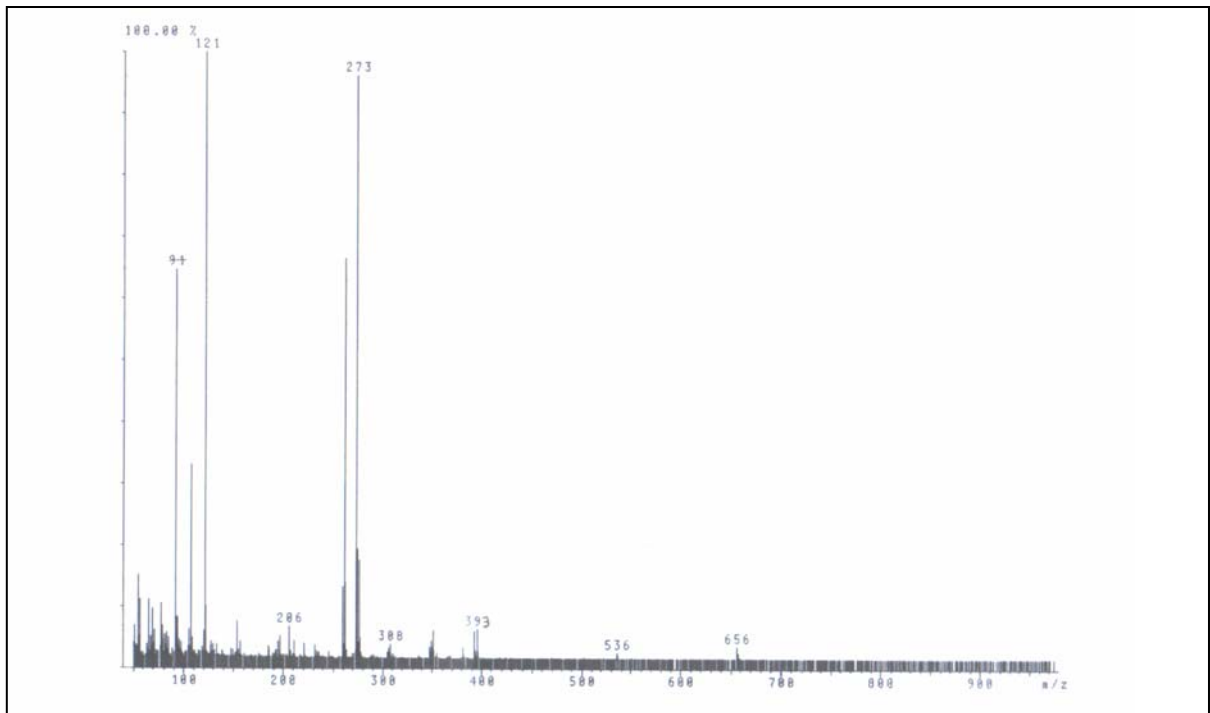
EA: Hesaplanan (%): C, 76.38; H, 6.94; bulunan (%): C, 76.10; H, 6.68.



Şekil 5.107 Bileşik **28'**'in ^1H -NMR spektrumu.

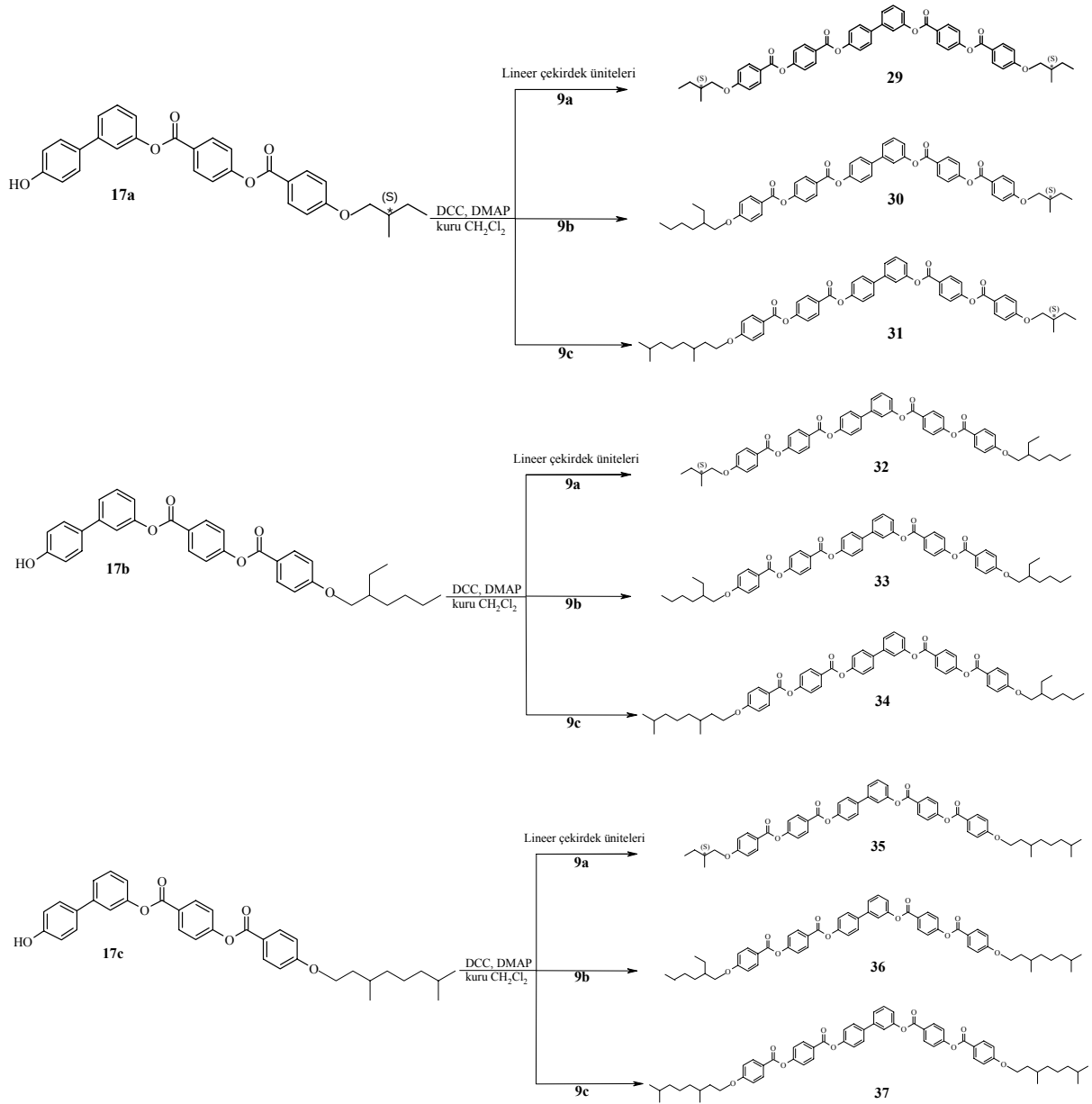


Şekil 5.108 Bileşik **28**'in ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.109 Bileşik **28**'in MS spektrumu.

5.1.3.6 Her İki Terminal Pozisyonda Dallanmış Ünitelerin Yer Aldığı ve Bunların Farklı Kombinasyonlarına Sahip Merkezi Bifenil Üniteli "Banana-shaped" Bileşiklerin (29-37) Sentezi

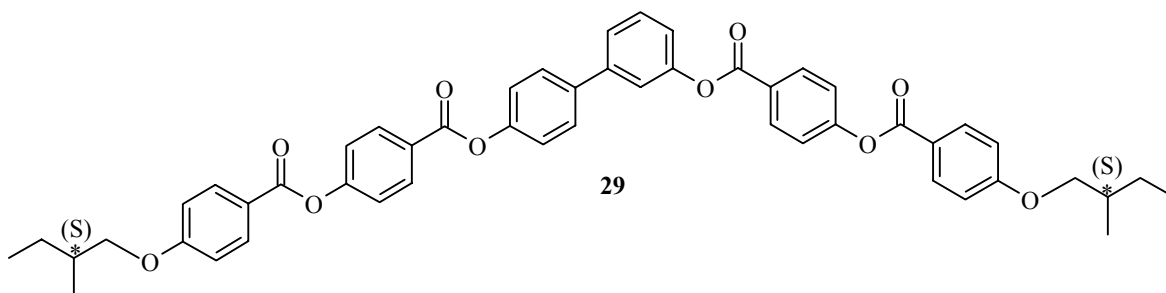


Her iki terminal pozisyonda dallanmış ünitelerin yer aldığı merkezi bifenil üniteli "banana-shaped" bileşiklerin (29-37) sentezi için; 3'-[4-(Alkoxi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (17a-c), uygun lineer çekirdek ünitesi (9a-c), DCC ve DMAP, kuru CH_2Cl_2 içerisinde çözülür ve Ar atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl_3) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, CH_2Cl_2 ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, CH₂Cl₂) ve sonrasında EtOH ile kristallendirme yöntemiyle saflaştırılır.

Elde edilen merkezi bifenil üniteli "banana-shaped" bileşikler (**29-37**), ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS ve EA spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 5.110-5.136).

3,4'-Bis{4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (29) (C₅₀H₄₆O₁₀;
806.90 g/mol)



Reaktifler:

1 mmol 3'-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17a**)

1 mmol 4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9a**)

1.16 mmol DCC

0.22 mmol DMAP

10 mL kuru CH₂Cl₂

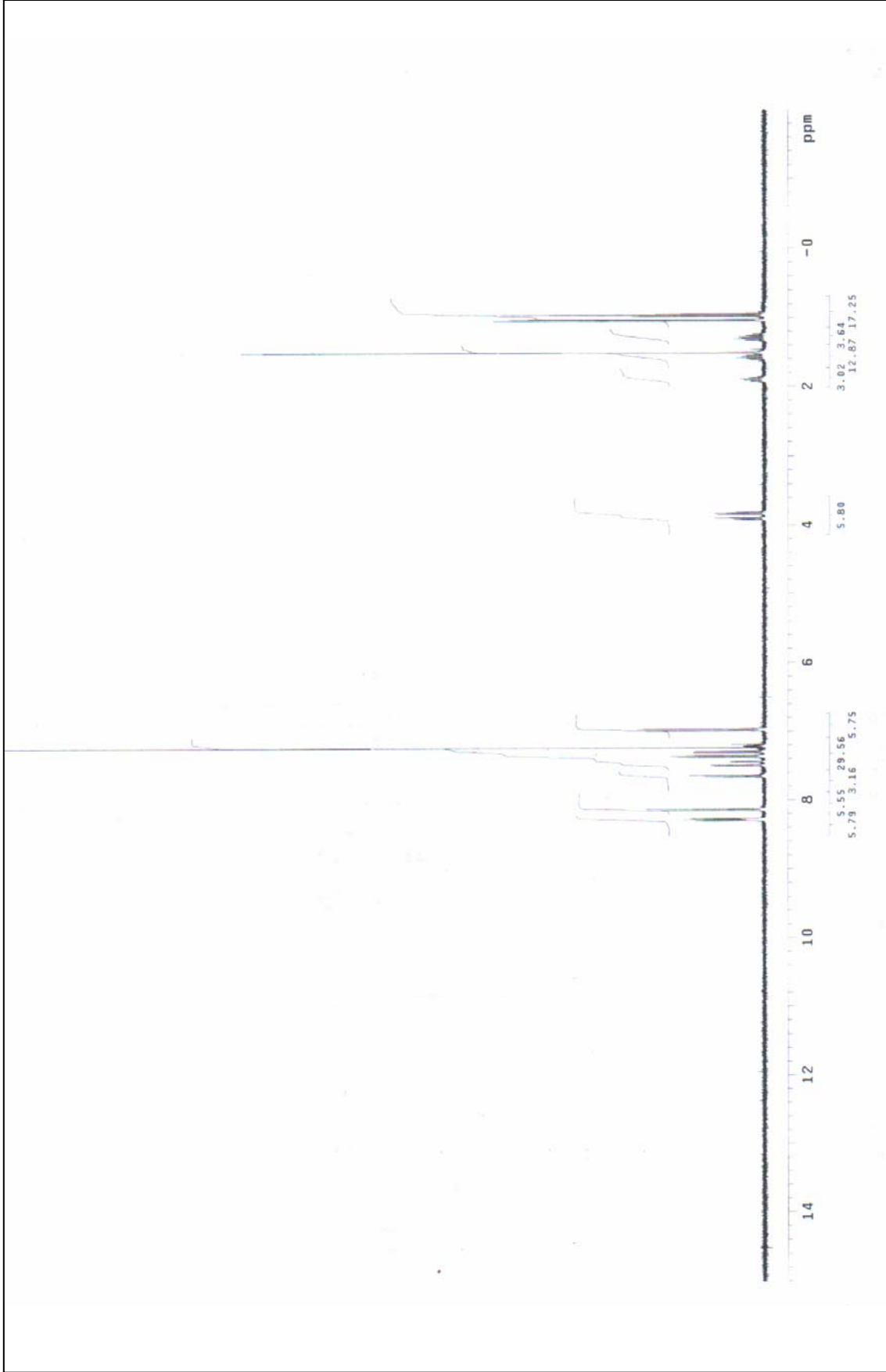
Verim: 0.30 g (% 37), beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.29 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.19 (m; 1 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 3.91, 3.82 (2dd, her biri *J* ≈ 9.1 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 4H, 2 OCH₂, kiral alkil zinciri), 1.93-1.88 (m; 2H, 2 CH), 1.61-1.24 (m; 2 CH₂), 1.04 (d; *J* ≈ 6.9 Hz; 6H, 2 CH₃), 0.96 (t; *J* ≈ 7.4 Hz; 6H, 2 CH₃).

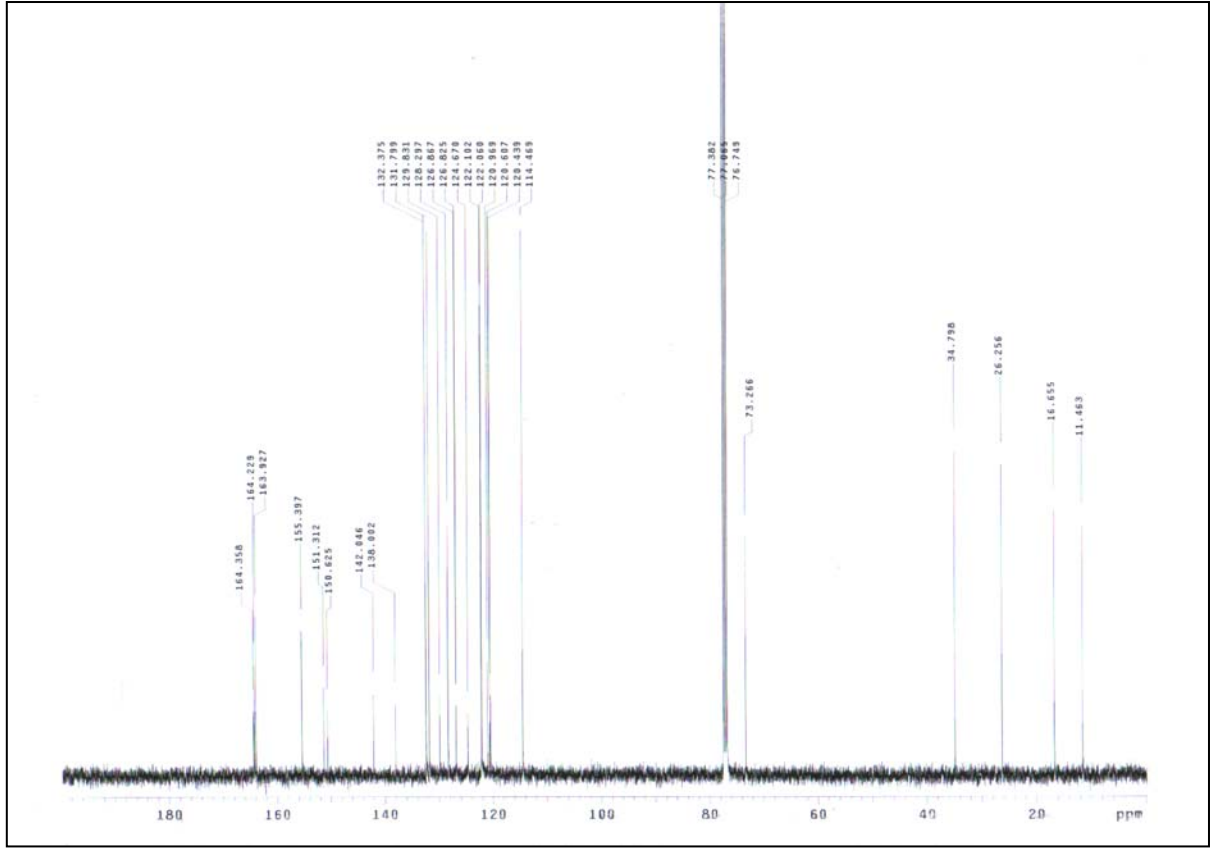
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.37, 164.35, 164.22, (3s; 4 CO), 163.92, 155.39, 151.39, 150.62, 142.06, 138.00, 126.86, 126.82, 120.96 (9s; 12 Ar-C), 132.37, 131.79, 129.83, 128.29, 124.67, 122.10, 122.06, 120.60, 120.43, 114.46, (10d; 24 Ar-CH), 73.26 (t; 2 OCH₂), 34.79 (d; 2 CH), 26.25 (t; 2 CH₂), 16.65, 11.46 (2q; 4 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 806 (1) [M⁺], 311 (7) [M⁺-C₃₁H₂₇O₆], 191 (100) [C₇H₄O₂], 121 (89) [C₅H₁₁].

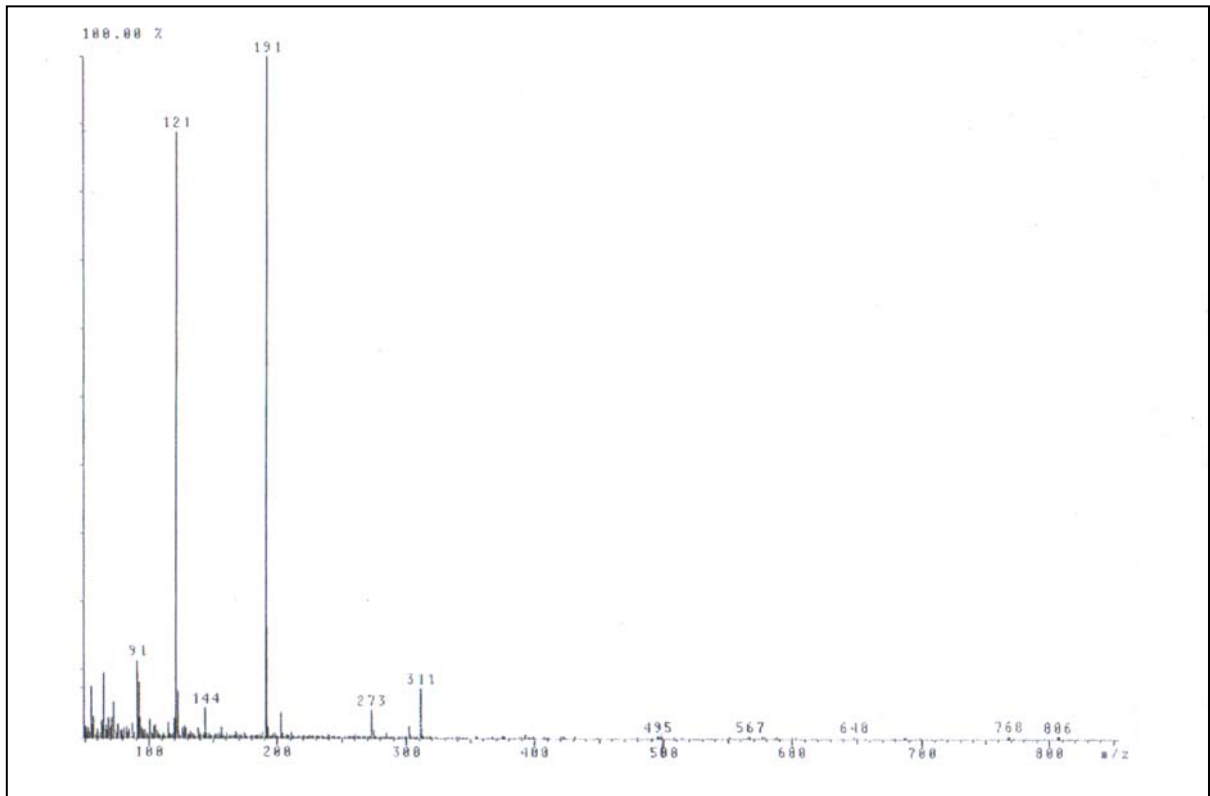
EA: Hesaplanan (%): C, 74.42; H, 5.74; bulunan (%): C, 74.15; H, 5.64.



Şekil 5.110 Bileşik **29**'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

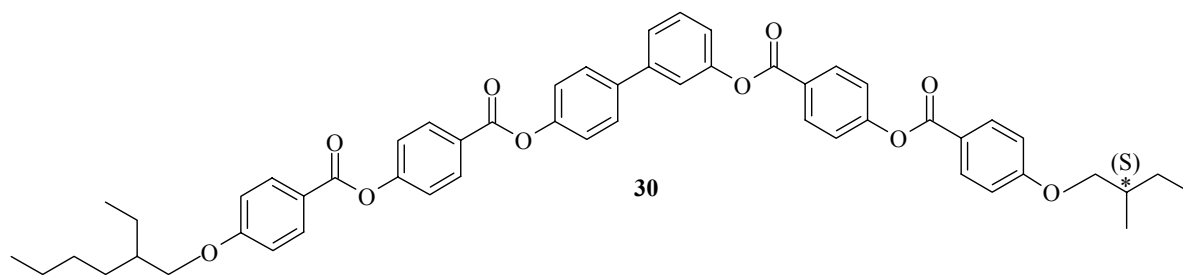


Şekil 5.111 Bileşik 29'un ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.112 Bileşik 29'un MS spektrumu.

3'-{4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-(2-etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (30) ($C_{53}H_{52}O_{10}$; 848.99 g/mol)



Reaktifler:

0.5 mmol 3'-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17a**)

0.5 mmol 4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9b**)

0.58 mmol DCC

0.11 mmol DMAP

5 mL kuru CH_2Cl_2

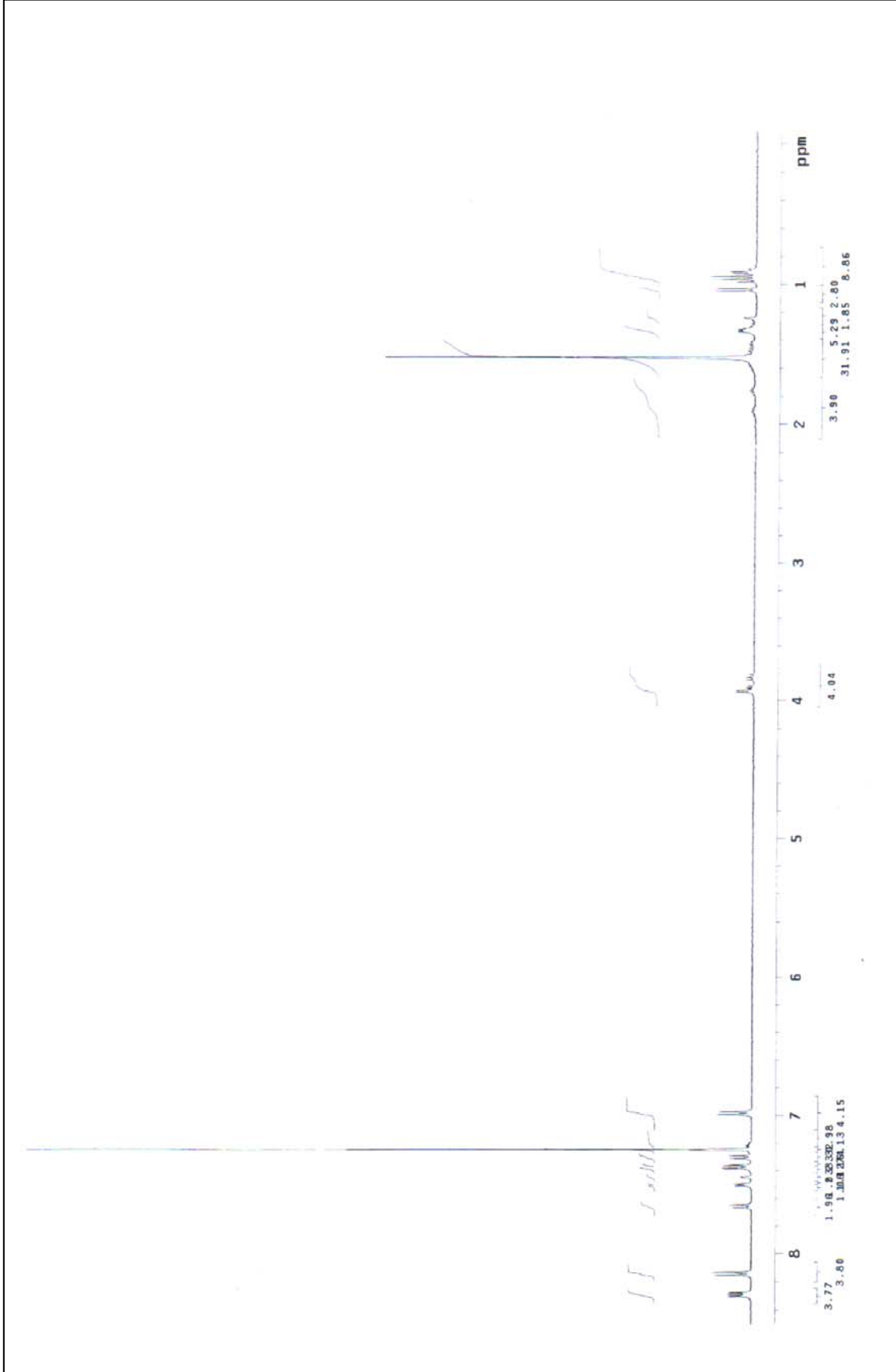
Verim: 0.14 g (% 33), beyaz kristal

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.29 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.66 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.19 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 3.93 (d; $J \approx 5.4$ Hz; 2H, OCH_2), 3.90, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 9.3$ Hz ve $J \approx 6.2$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.91-1.88 (m; 1H, CH), 1.77-1.74 (m, 1H, CH), 1.62-1.24 (m; 5 CH_2), 1.04 (d; $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH_3), 0.98-0.89 (m; 9H, 3 CH_3).

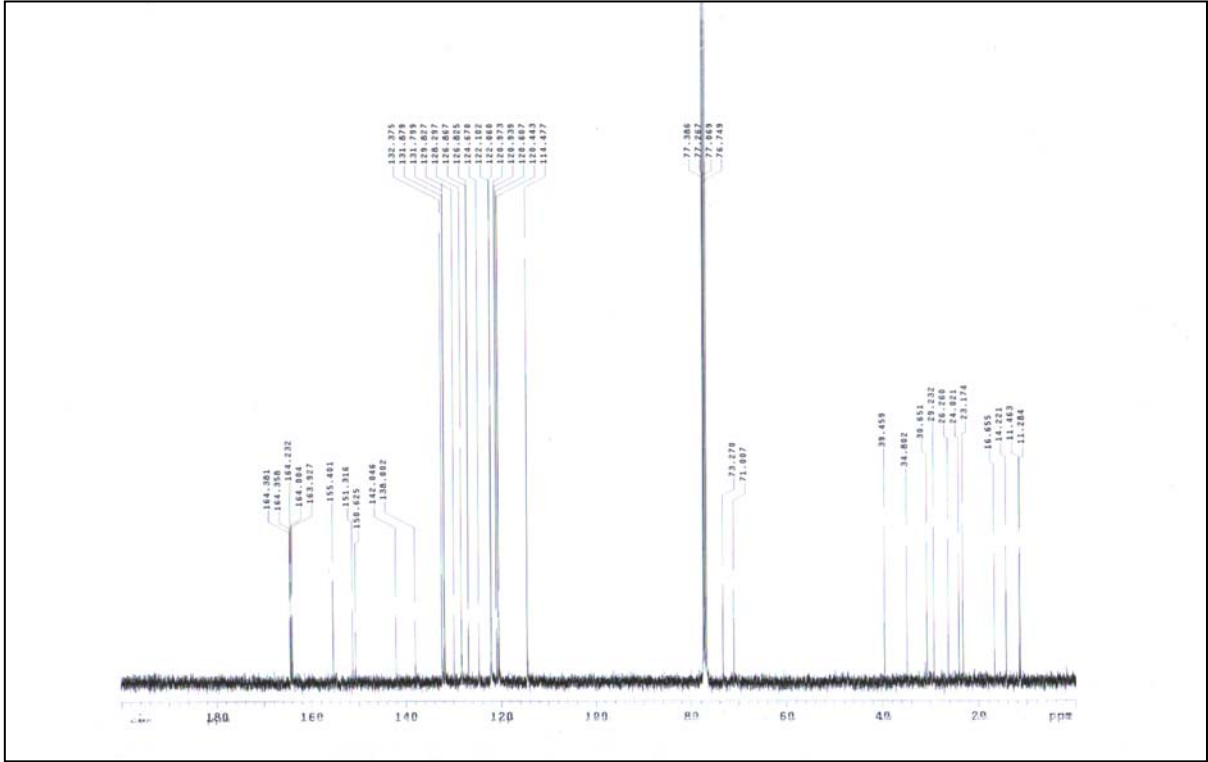
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.38, 164.35, 164.23 (3s; 4 CO), 164.00, 163.92, 155.40, 151.31, 150.62, 142.04, 138.00, 126.86, 126.82, 120.97, 120.94 (11s; 12 Ar-C), 132.37, 131.87, 131.79, 129.82, 128.29, 124.67, 122.10, 122.06, 120.60, 120.44, 114.47 (11d; 24 Ar-CH), 73.27, 71.00 (2t; 2 OCH_2), 39.45, 34.80 (2d; 2 CH), 30.65, 29.23, 26.26, 24.02, 23.17 (5t; 5 CH_2), 16.65, 14.22, 11.46, 11.28 (4q; 4 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 848 (5) [M^+], 353 (8) [$M^+ - C_{31}H_{27}O_6$], 233 (91) [$C_7H_4O_2$], 121 (100) [C_8H_{17}].

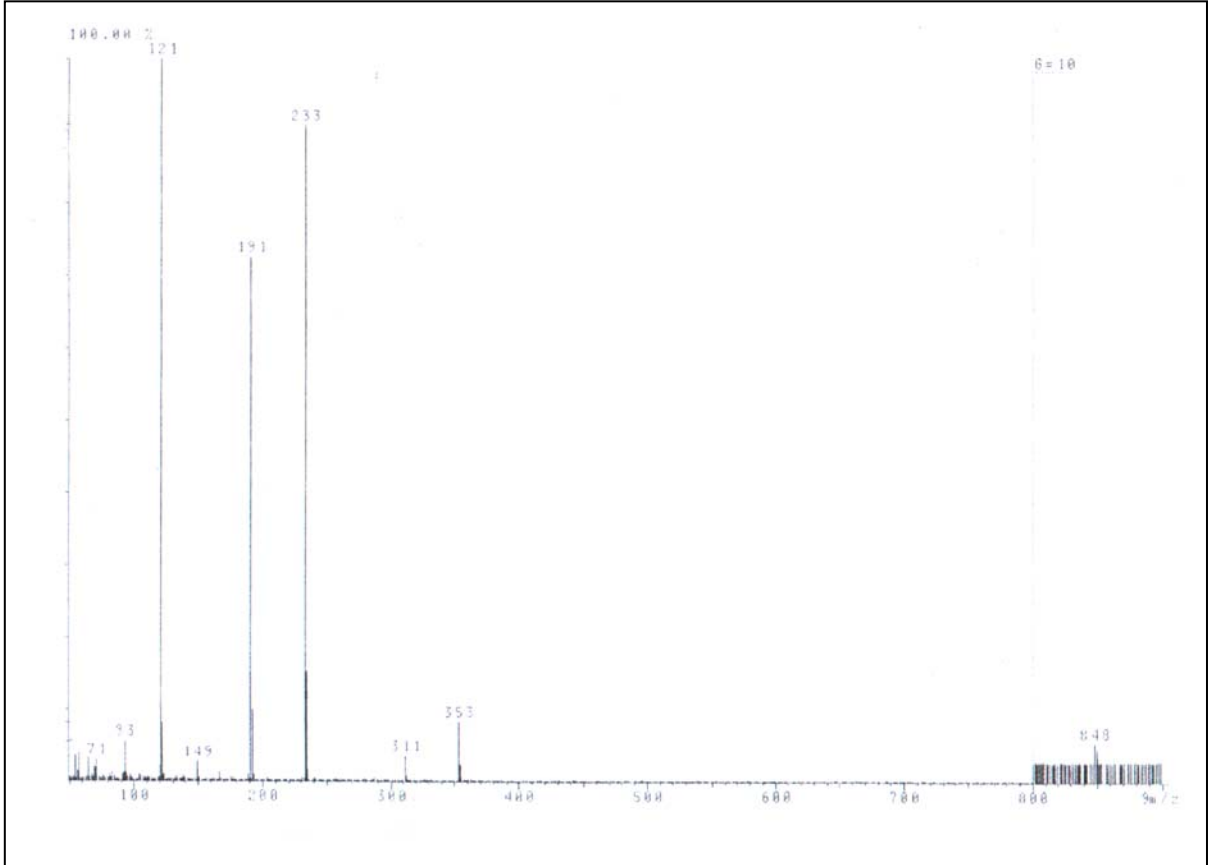
EA: Hesaplanan (%): C, 74.98; H, 6.17; bulunan (%): C, 74.84; H, 6.23.



Şekil 5.113 Bileşik **30**'un ¹H-NMR spektrumu.

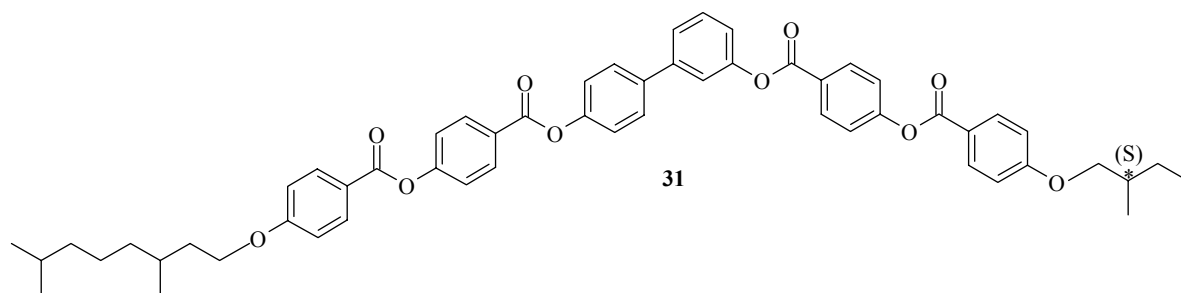


Şekil 5.114 Bileşik **30**'un ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.115 Bileşik **30**'un MS spektrumu.

3'-{4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (31) ($C_{55}H_{56}O_{10}$; 877.04 g/mol)



Reaktifler:

1.5 mmol 3'-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17a**)

1.5 mmol 4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9c**)

1.75 mmol DCC

0.33 mmol DMAP

15 mL kuru CH_2Cl_2

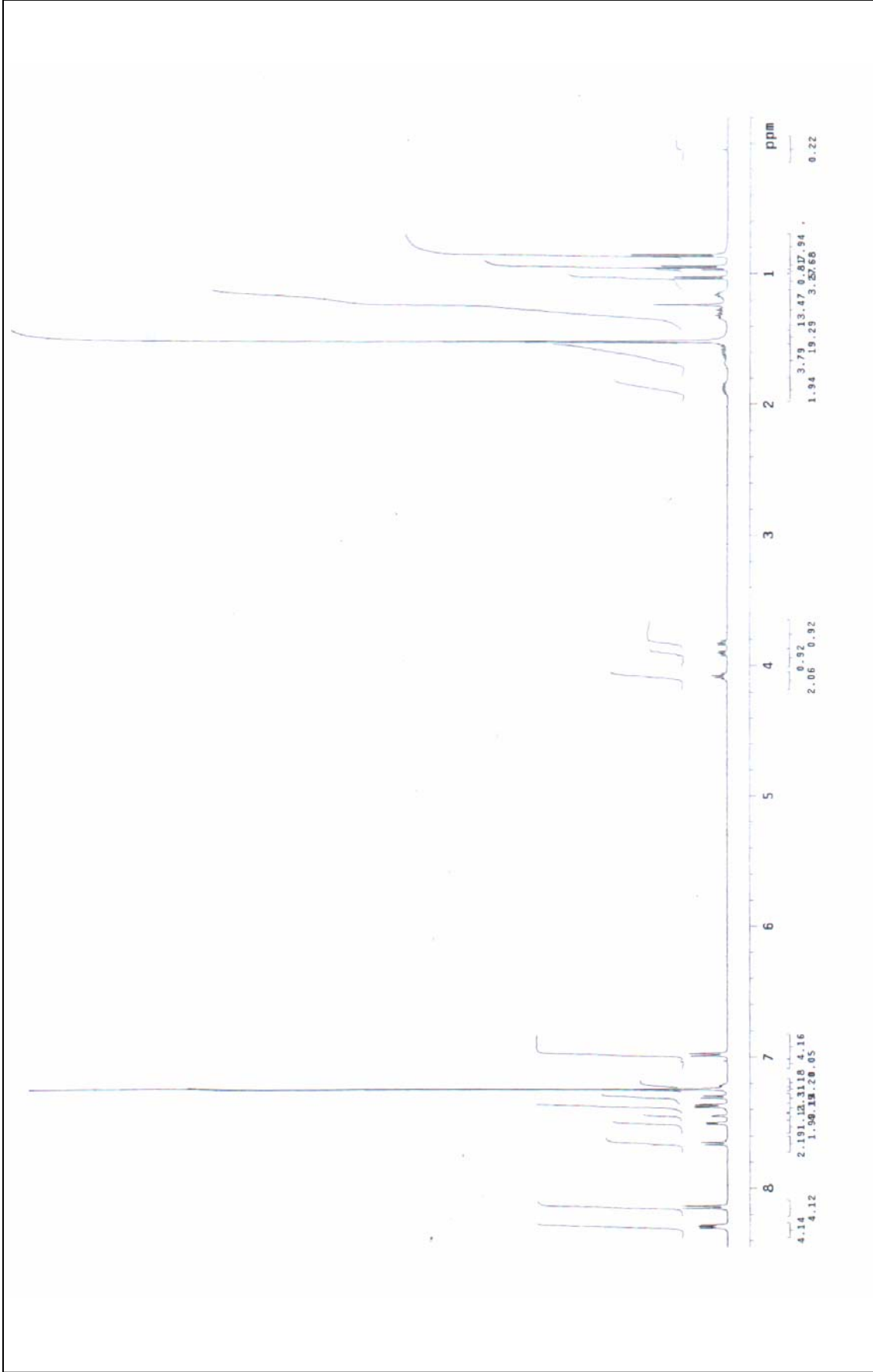
Verim: 0.87 g (% 66), beyaz kristal.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.29 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; $J \approx 9.0$ Hz; 4 Ar-H), 7.66 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.20 (m; 1 Ar-H), 6.98 (d; $J \approx 9.0$ Hz; 4 Ar-H), 4.10-4.06 (m; 2H, OCH_2), 3.91, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 9.1$ Hz ve $J \approx 6.0$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.91-1.84 (m; 2H, 2 CH), 1.64-1.51, 1.34-1.15 (2m; 11H, CH, 5 CH_2), 1.03 (d; $J \approx 6.7$ Hz; 3H, CH_3), 0.97-0.94 (m; 6H, 2 CH_3), 0.86 (d; $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3).

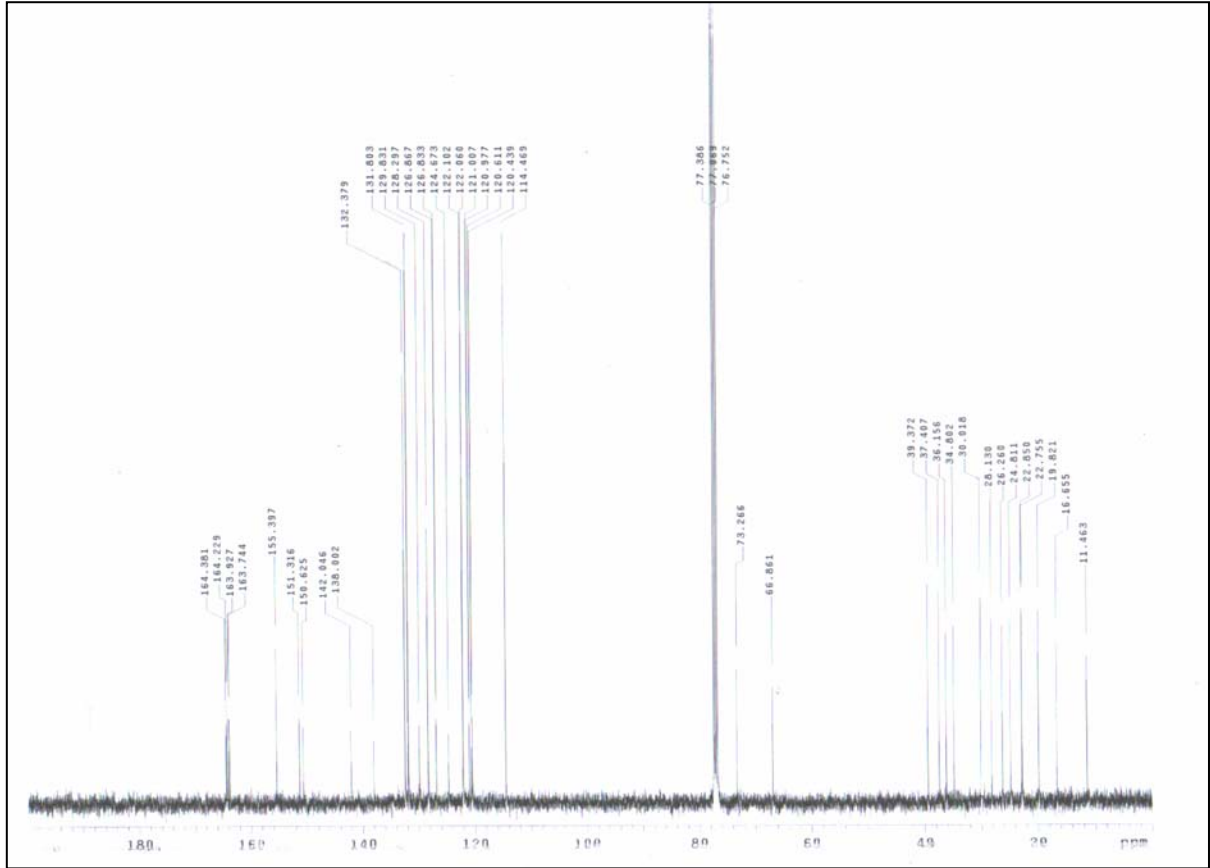
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.38, 164.35, 164.23, 164.22 (4s; 4 CO), 163.92, 163.74, 155.39, 151.31, 150.62, 142.04, 138.00, 126.86, 126.83, 121.00, 120.97 (11s; 12 Ar-C), 132.38, 132.37, 131.80, 129.83, 128.29, 124.67, 122.10, 122.06, 120.61, 120.43, 114.46 (11d; 24 Ar-CH), 73.26, 66.86 (2t; 2 OCH_2), 39.37 (t; CH_2), 37.40, 36.15, 34.80 (3d; 3 CH), 30.01, 28.13, 26.26, 24.81 (4t; 4 CH_2), 22.85, 22.75, 19.82, 16.65, 11.46 (5q; 5 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 381 (6) [M^+ - $C_{31}H_{27}O_6$], 261 (100) [$C_7H_4O_2$], 121 (92) [$C_{10}H_{21}$].

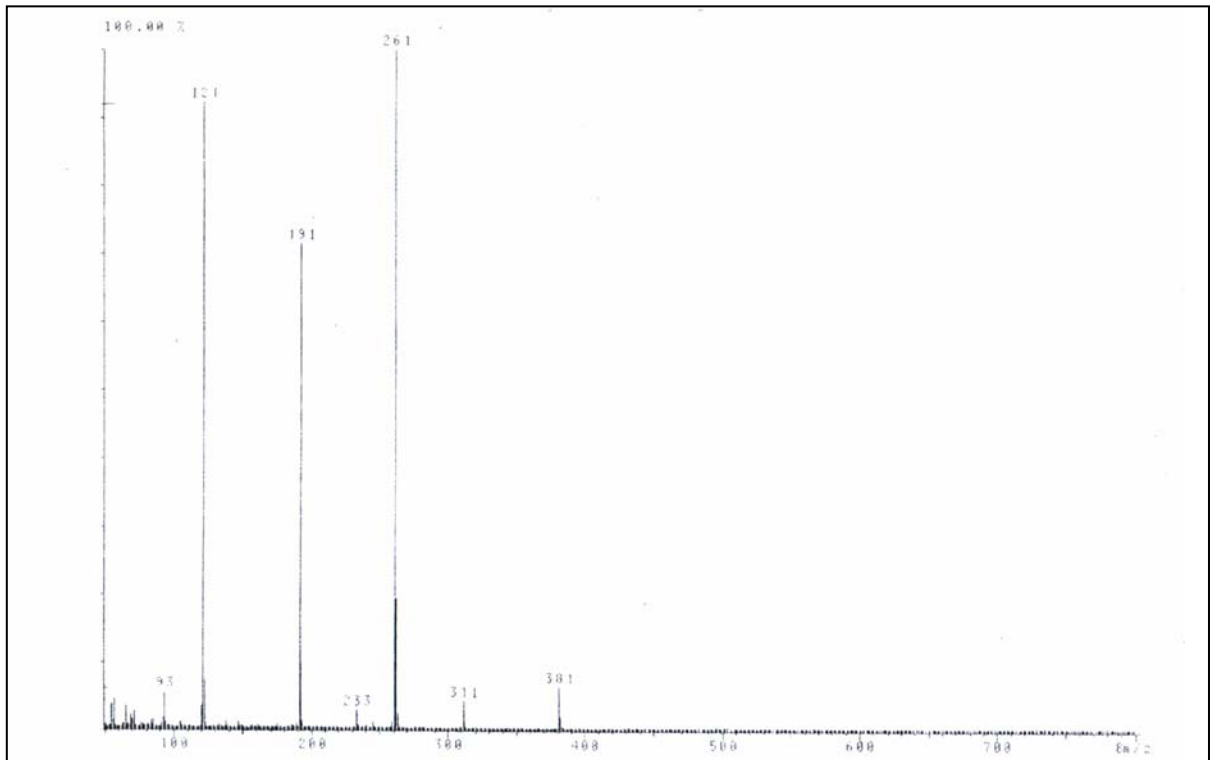
EA: Hesaplanan (%): C, 75.32; H, 6.43; bulunan (%): C, 75.08; H, 6.36.



Şekil 5.116 Bileşik **31**'in ¹H-NMR spektrumu.

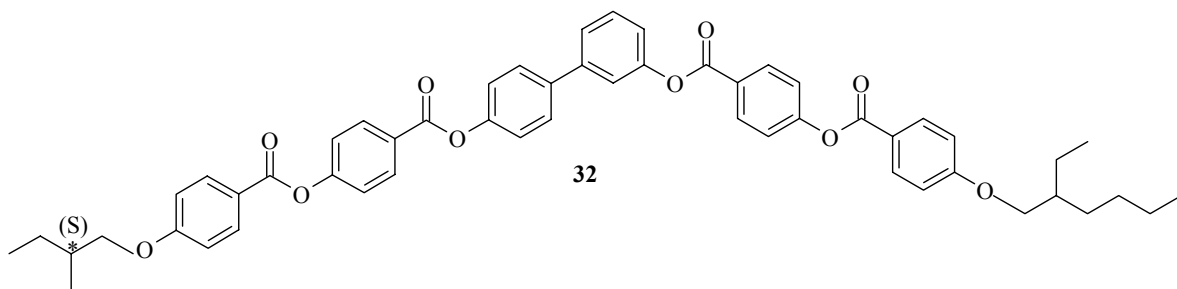


Şekil 5.117 Bileşik **31'**in ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.118 Bileşik **31'**in MS spektrumu.

3'-{4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-((S)-2-metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (32) ($C_{53}H_{52}O_{10}$; 848.99 g/mol)



Reaktifler:

0.5 mmol 3'-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17b**)

0.5 mmol 4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9a**)

0.58 mmol DCC

0.11 mmol DMAP

5 mL kuru CH_2Cl_2

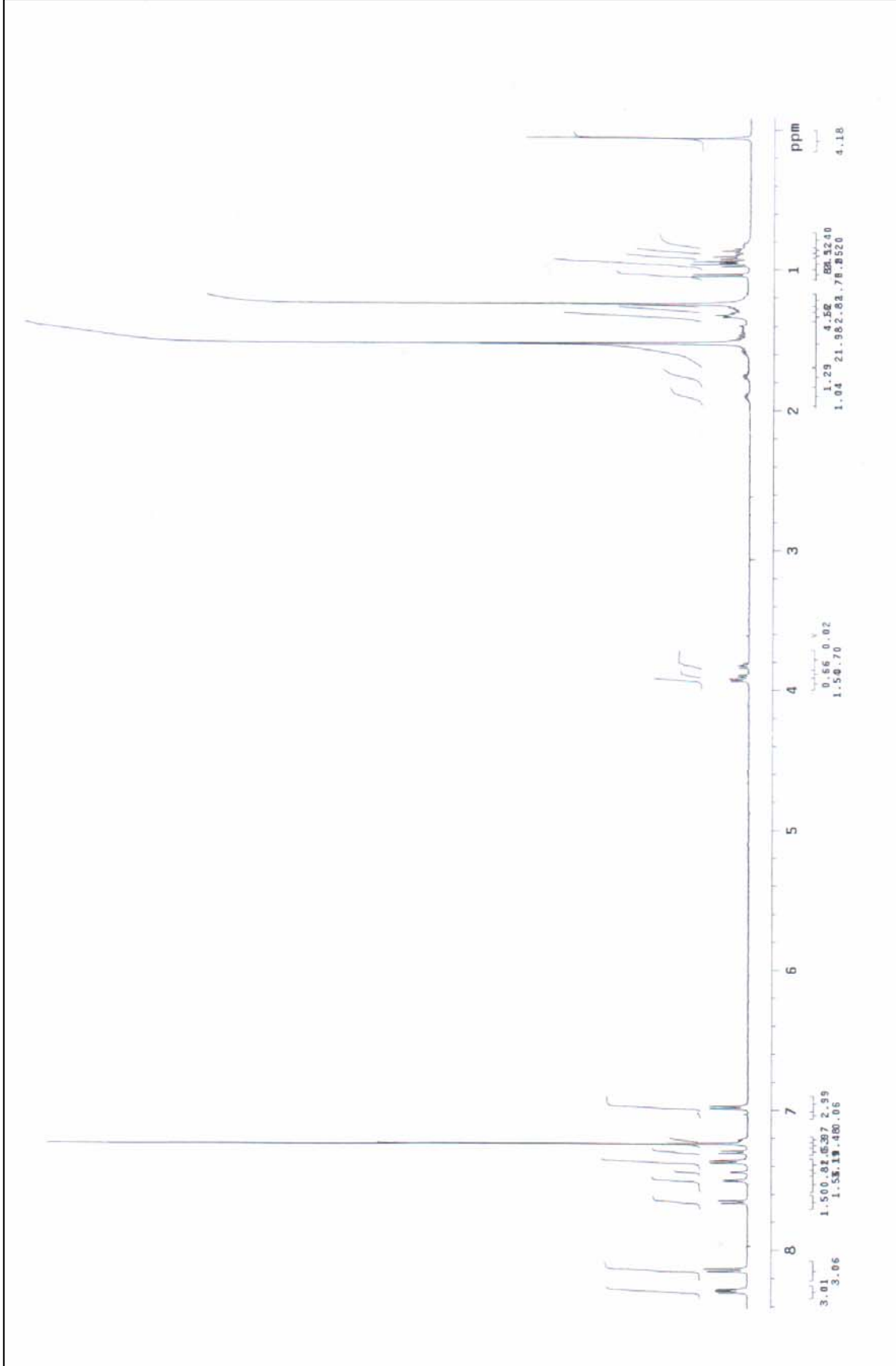
Verim: 0.15 g (% 35), beyaz kristal.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.29 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.66 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.20 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 3.93 (d; $J \approx 5.5$ Hz; 2H, OCH_2), 3.90, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 9.1$ Hz ve $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.91-1.89 (m; 1H, CH), 1.77-1.74 (m, 1H, CH), 1.61-1.24 (m; 5 CH_2), 1.03 (d; $J \approx 6.7$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t; $J \approx 7.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.94-0.89 (m; 6H, 2 CH_3).

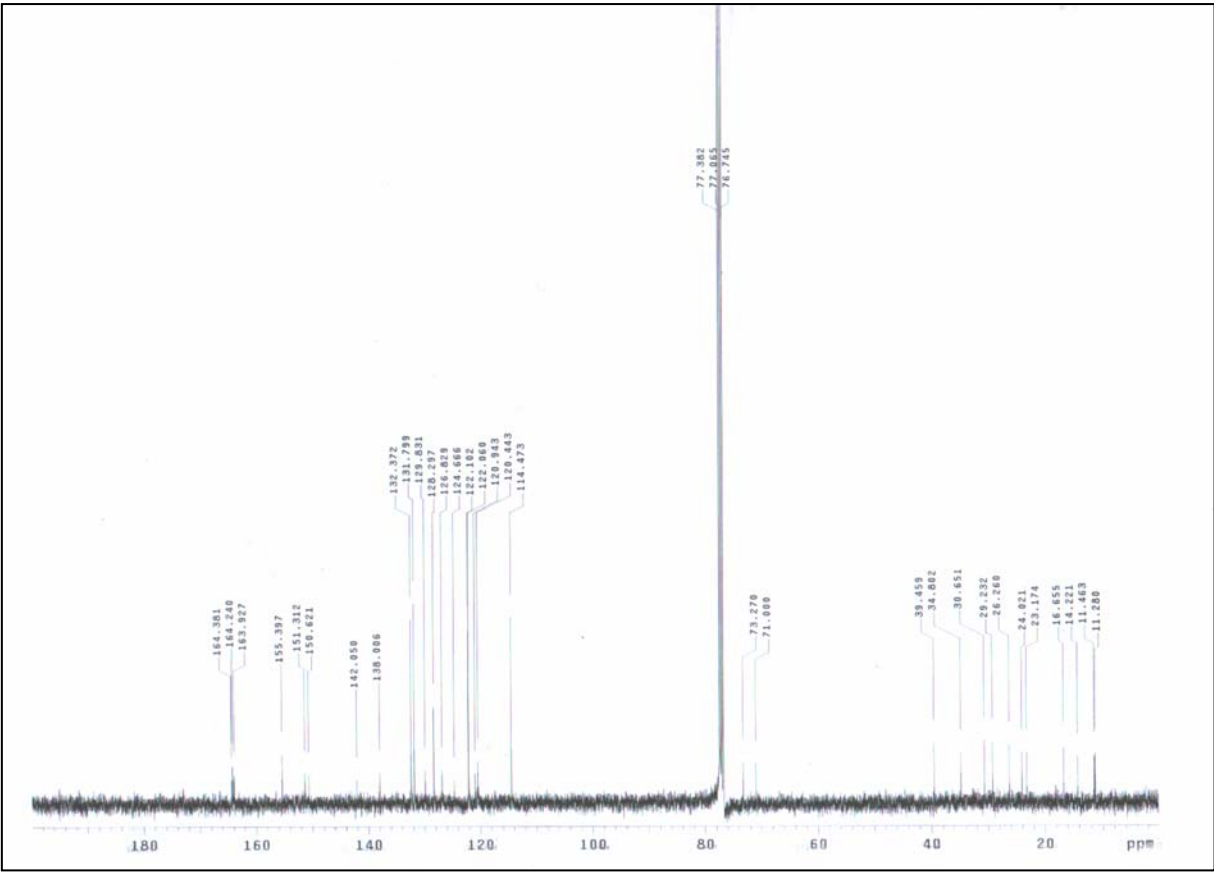
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.38, 164.36, 164.24, (3s; 4 CO), 164.02, 163.92, 155.39, 151.31, 150.62, 142.05, 138.00, 126.86, 126.82, 120.94 (10s; 12 Ar-C), 132.37, 131.79, 129.83, 128.29, 124.66, 122.10, 122.06, 120.62, 120.44, 114.47 (10d; 24 Ar-CH), 73.27, 71.00 (2t; 2 OCH_2), 39.45, 34.80 (2d; 2 CH), 30.65, 29.23, 26.26, 24.02, 23.17 (5t; 5 CH_2), 16.65, 14.22, 11.46, 11.28 (4q; 4 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 353 (3) [$M^+ - C_{31}H_{27}O_6$], 233 (100) [$C_7H_4O_2$], 121 (100) [C_8H_{17}].

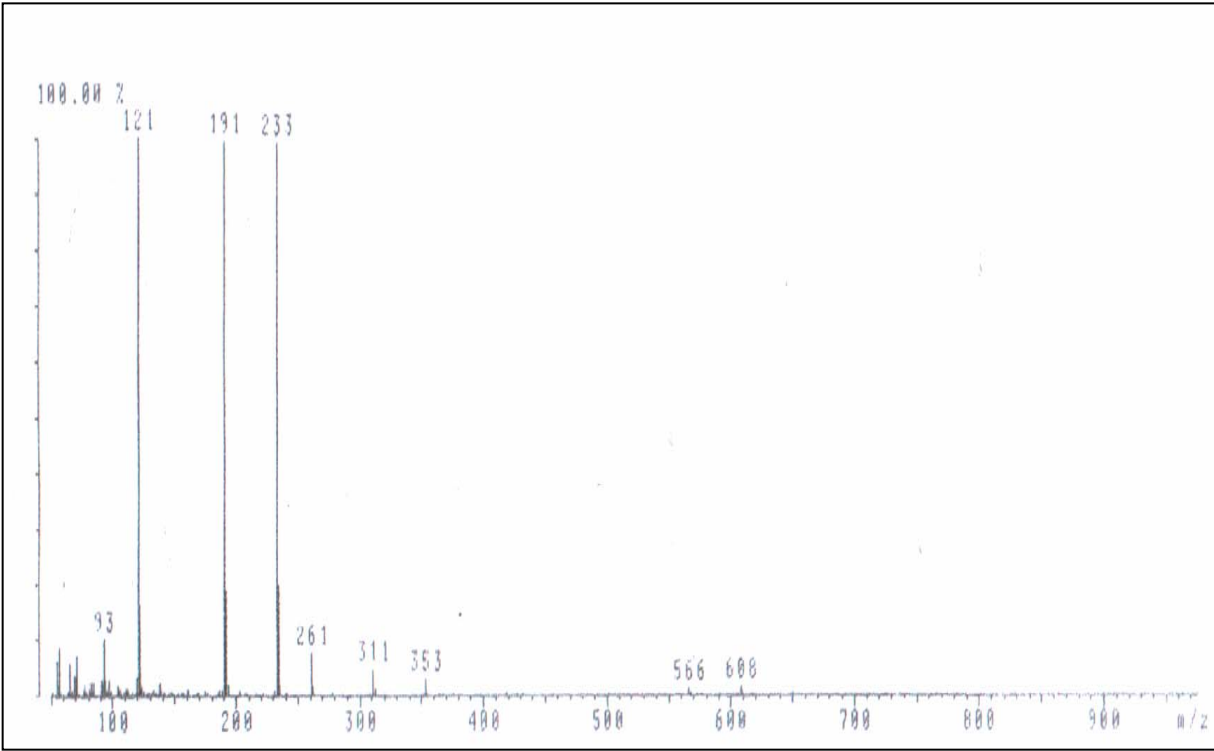
EA: Hesaplanan (%): C, 74.98; H, 6.17; bulunan (%): C, 74.77; H, 6.47.



Şekil 5.119 Bileşik 32'nin ¹H-NMR spektrumu.

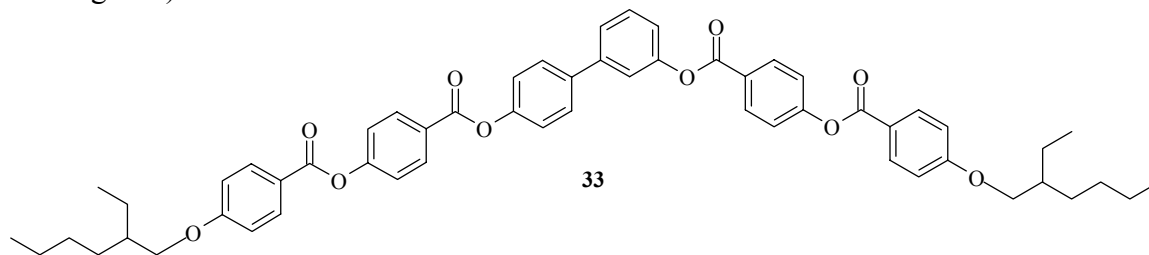


Şekil 5.120 Bileşik **32**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.121 Bileşik **32**'nin MS spektrumu.

3, 4'-Bis{4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (33) (C₅₆H₅₈O₁₀;
891.07 g/mol)



Reaktifler:

1 mmol 3'-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17b**)

1 mmol 4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9b**)

1.16 mmol DCC

0.22 mmol DMAP

10 mL kuru CH₂Cl₂

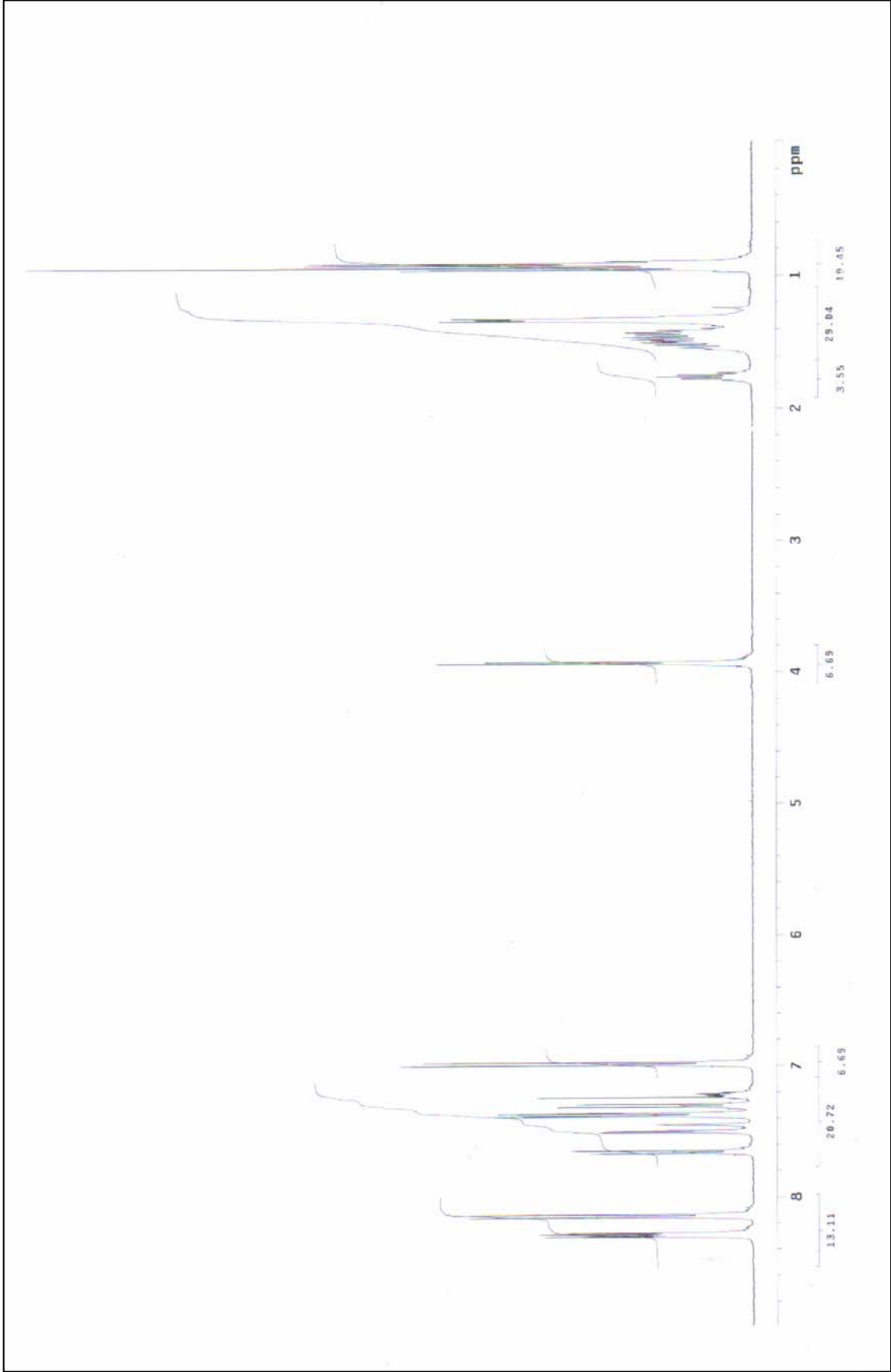
Verim: 0.32 g (% 36), beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.20 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 3.93 (d; *J* ≈ 5.6 Hz; 4H, 2 OCH₂), 1.79-1.73 (m; 2H, 2 CH), 1.55-1.24 (m; 8 CH₂), 0.97-0.89 (m; 12H, 4 CH₃).

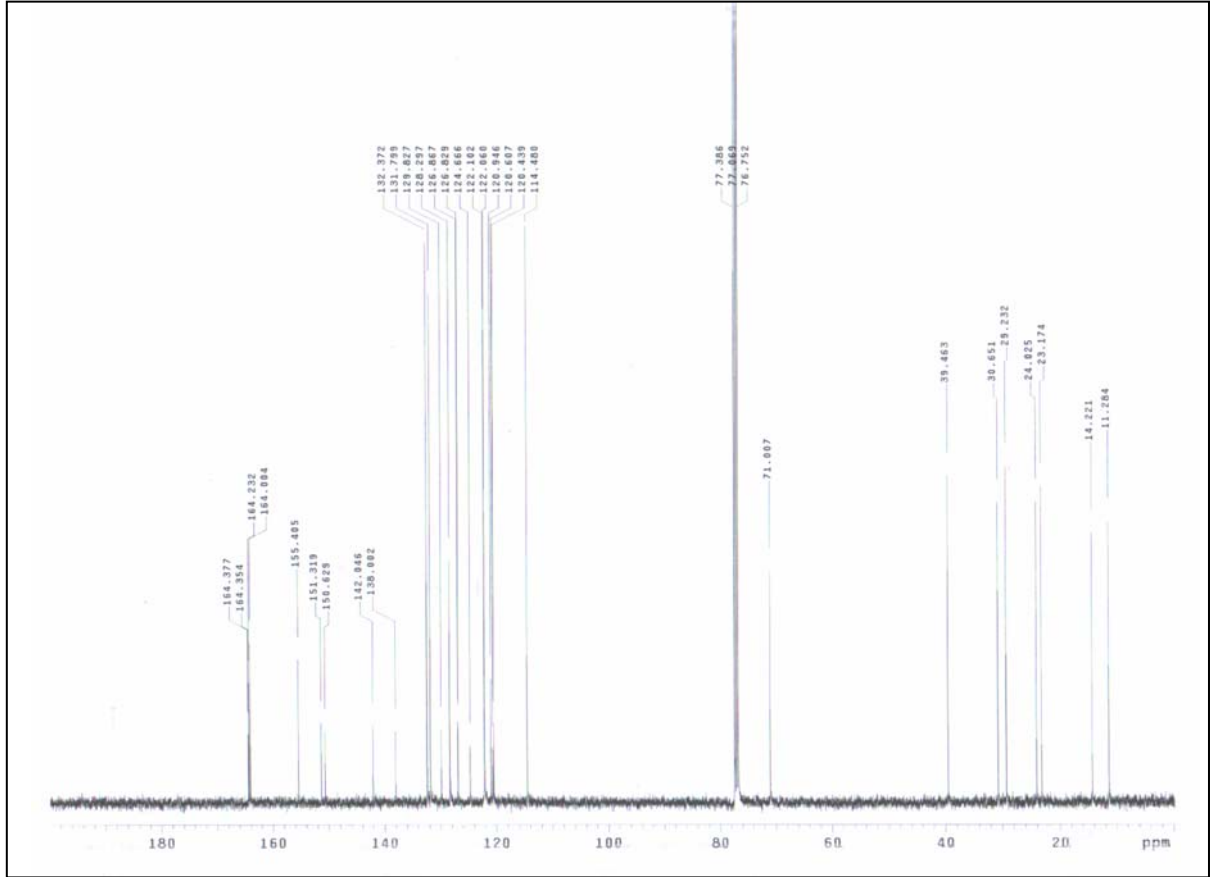
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.37, 164.35, 164.23, (3s; 4 CO), 164.00, 155.40, 151.32, 150.63, 142.04, 138.00, 126.86, 126.83, 120.94 (9s; 12 Ar-C), 132.37, 131.80, 129.82, 128.29, 124.66, 122.10, 122.06, 120.60, 120.44, 114.48 (10d; 24 Ar-CH), 71.00 (t; 2 OCH₂), 39.46 (d; 2 CH), 30.65, 29.23, 24.02, 23.17 (4t; 8 CH₂), 14.22, 11.28 (2q; 4 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 890 (1) [M⁺], 353 (22) [M⁺-C₃₄H₃₂O₆], 233 (100) [C₇H₄O₂], 121 (100) [C₈H₁₇].

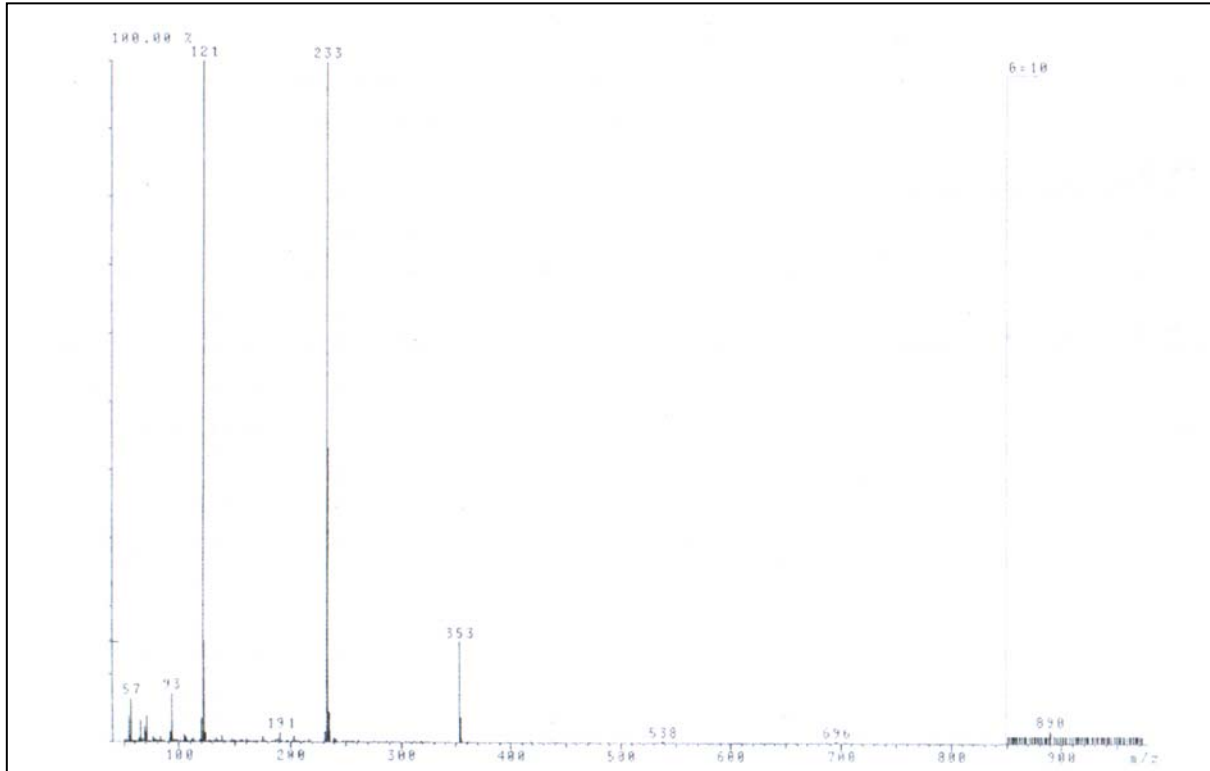
EA: Hesaplanan (%): C, 75.48; H, 6.56; bulunan (%): C, 75.21; H, 6.41.



Şekil 5.122 Bileşik **33**'ün ^1H -NMR spektrumu.

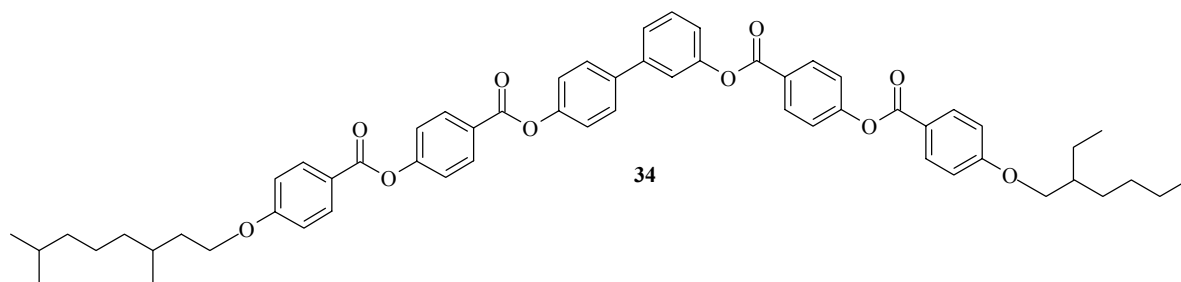


Şekil 5.123 Bileşik **33**'ün ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.124 Bileşik **33**'ün MS spektrumu.

3'-{4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (34) (C₅₈H₆₂O₁₀; 919.12 g/mol)



Reaktifler:

0.6 mmol 3'-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17b**)

0.6 mmol 4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9c**)

0.69 mmol DCC

0.13 mmol DMAP

6 mL kuru CH₂Cl₂

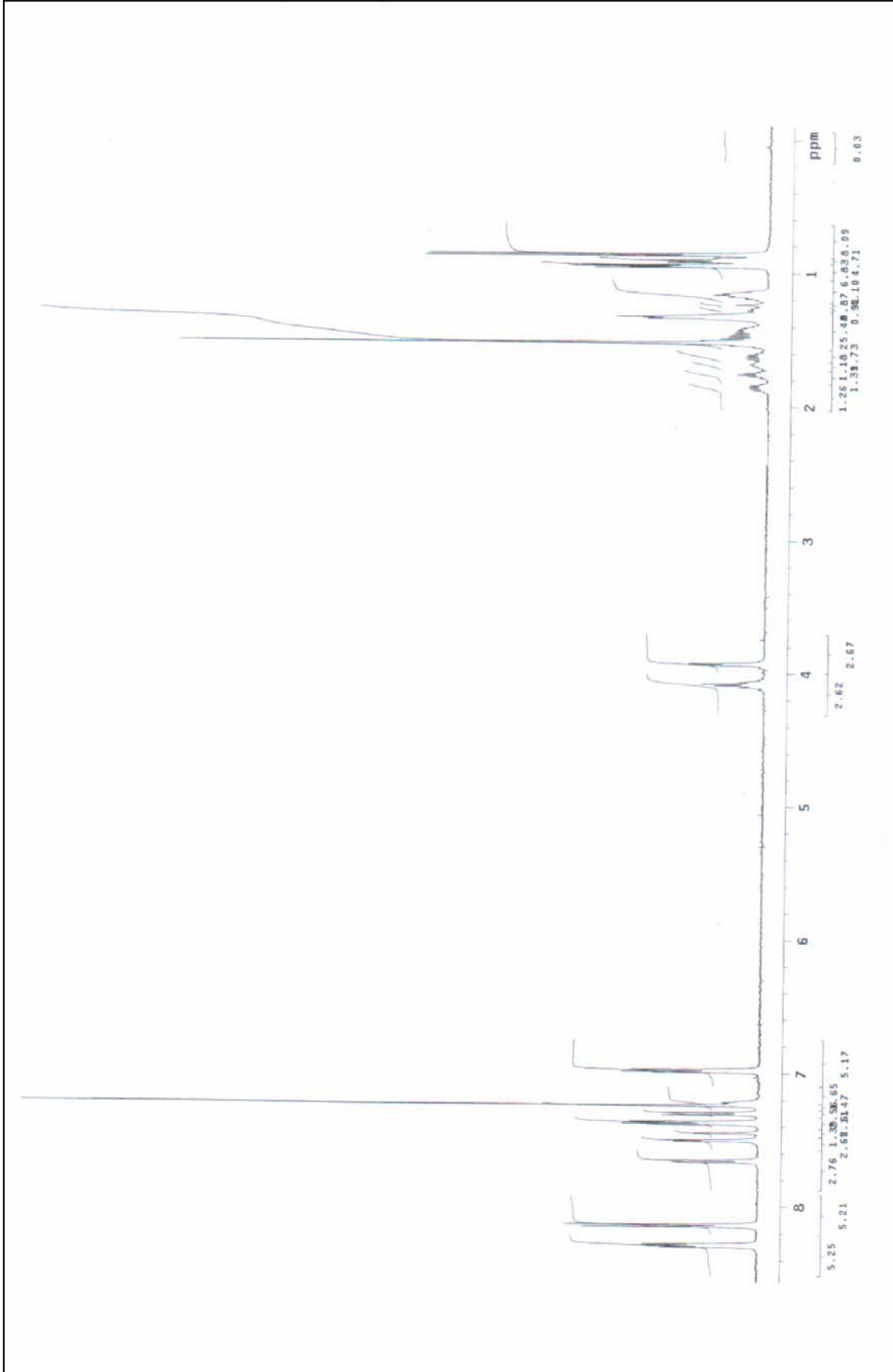
Verim: 0.14 g (% 26), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.66 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.21 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.10-4.06 (m; 2H OCH₂), 3.93 (d; *J* ≈ 5.9 Hz; 2H, OCH₂), 1.88-1.84 (m; 1H, CH), 1.77-1.73 (m; 1H, CH), 1.68-1.41, 1.33-1.15 (2m; 17H, CH, 8 CH₂), 0.96-0.90 (m; 9H, 3 CH₃), 0.86 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

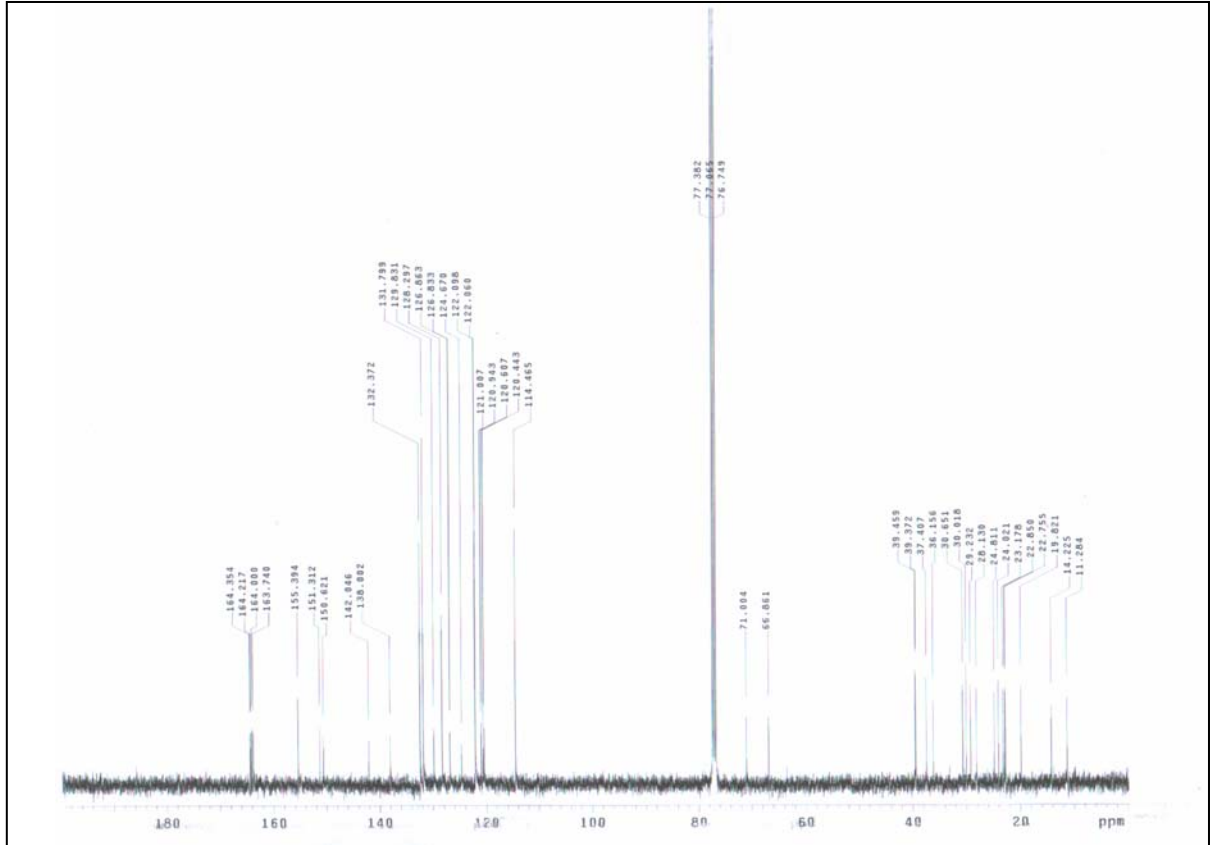
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.38, 164.35, 164.21, (3s; 4 CO), 164.00, 163.74, 155.39, 151.31, 150.62, 142.04, 138.00, 126.86, 126.83, 121.00, 120.94 (11s; 12 Ar-C), 132.38, 132.37, 131.79, 129.83, 128.29, 124.67, 122.09, 122.06, 120.60, 120.44, 114.46 (11d; 24 Ar-CH), 71.00, 66.86 (2t; 2 OCH₂), 39.45 (d; CH), 39.37 (t; CH₂), 37.40, 36.15 (2d; 2 CH), 30.65, 30.01, 29.23, 28.13, 24.81, 24.02, 23.17 (7t; 7 CH₂), 22.85, 22.75, 19.82, 14.22, 11.28 (5q; 5 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 918 (4) [M⁺], 381 (6) [M⁺-C₃₄H₃₃O₆], 261 (82) [C₇H₄O₂], 233 (66) [M⁺-C₄₃H₄₁O₈], 121 (100) [C₈H₁₇].

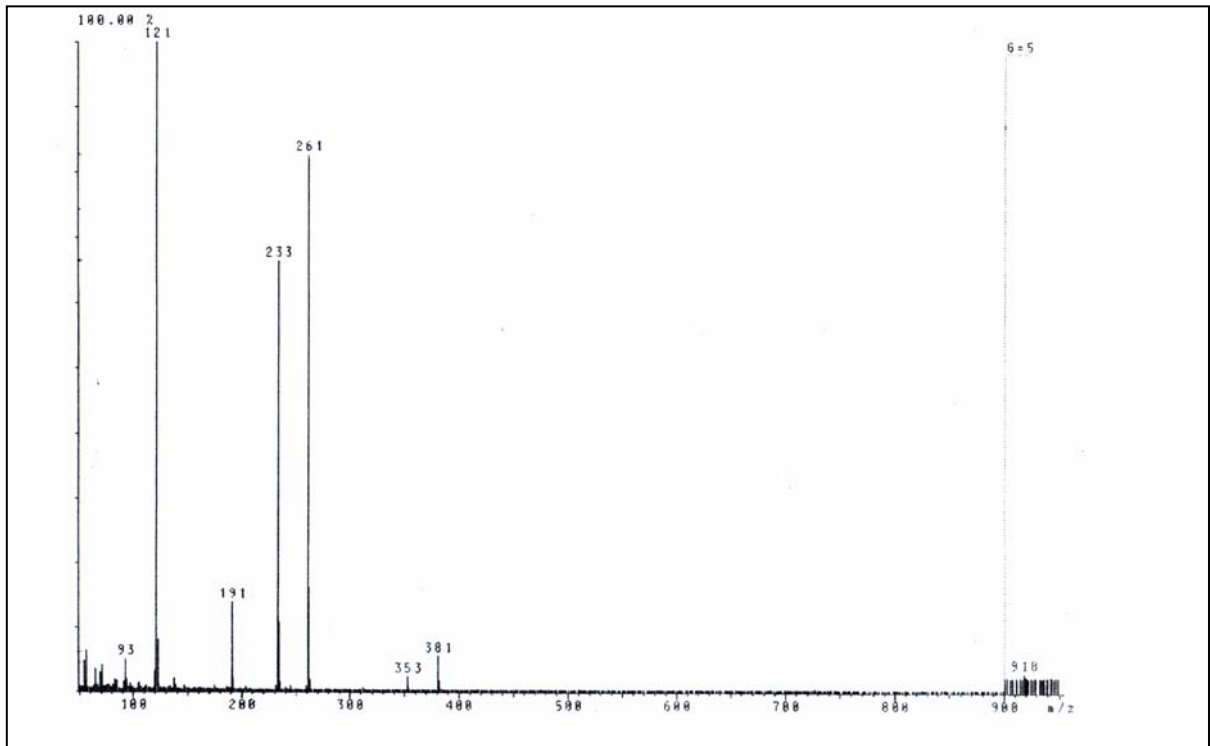
EA: Hesaplanan (%): C, 75.79; H, 6.79; bulunan (%): C, 75.54; H, 6.64.



Şekil 5.125 Bileşik 34'ün ¹H-NMR spektrumu.

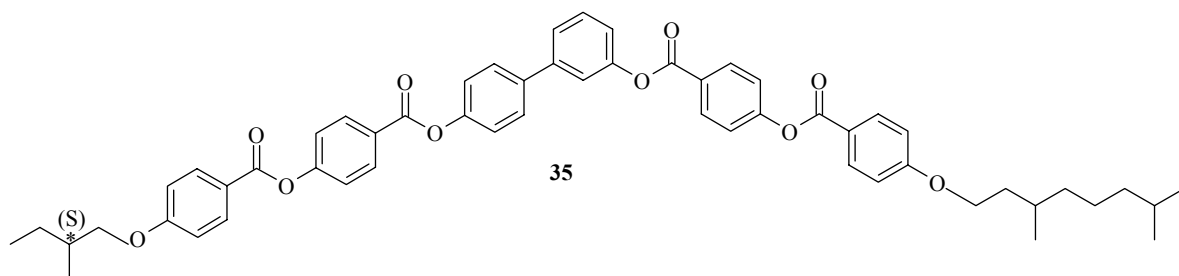


Şekil 5.126 Bileşik 34'ün ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.127 Bileşik 34'ün MS spektrumu.

3'-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-((S)-2-metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (35) ($C_{55}H_{56}O_{10}$; 877.04 g/mol)



Reaktifler:

0.6 mmol 3'-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17c**)

0.6 mmol 4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9a**)

0.69 mmol DCC

0.13 mmol DMAP

6 mL kuru CH_2Cl_2

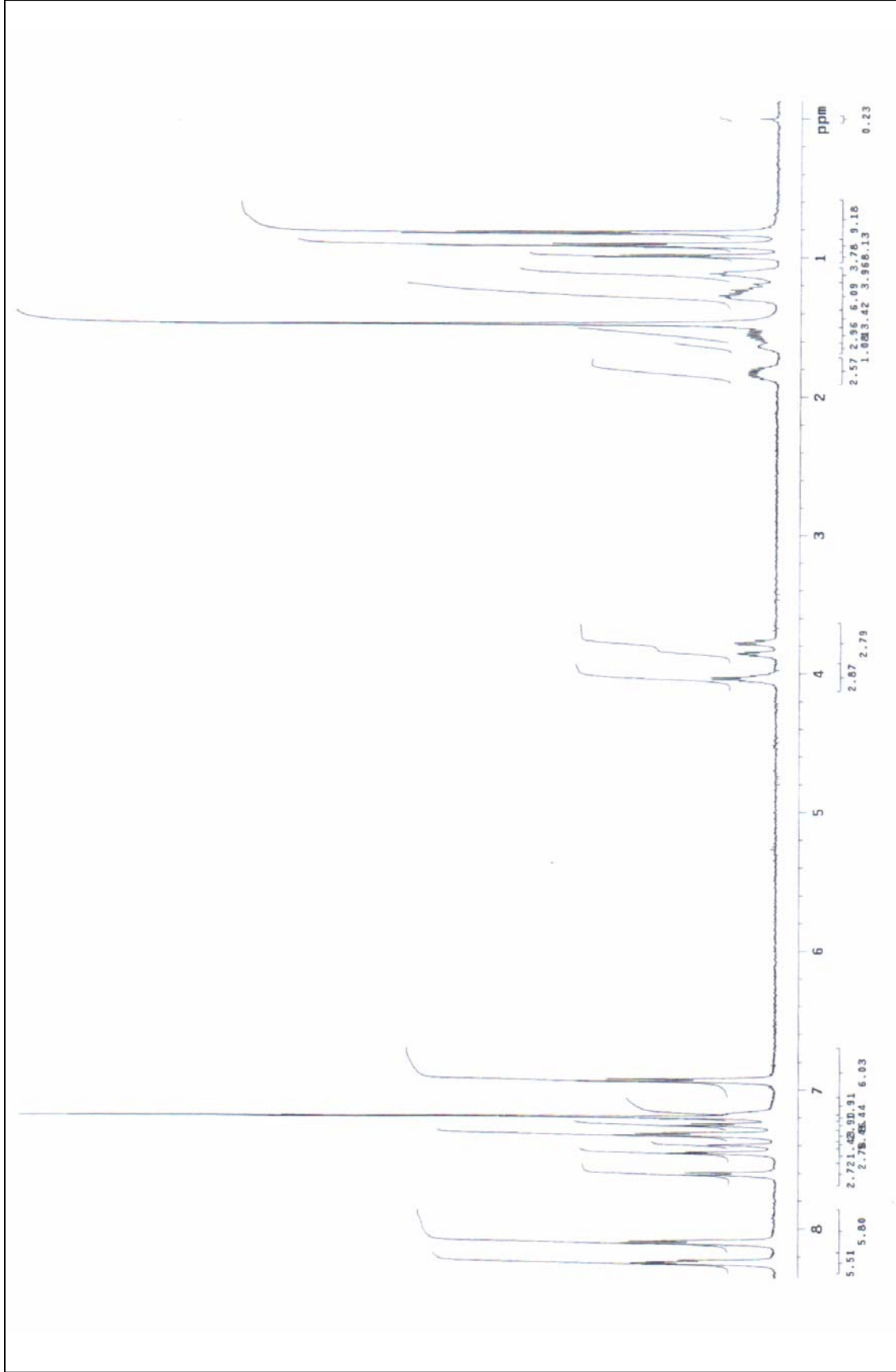
Verim: 0.16 g (% 30), beyaz kristal.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.29 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.66 (d; $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 4 Ar-H), 7.30 (d; $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.19 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 4.10-4.06 (m; 2H, OCH_2), 3.91, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 9.1$ Hz ve $J \approx 6.0$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.91-1.84 (m; 2H, 2 CH), 1.69-1.51, 1.33-1.15 (2m; 11H, CH, 5 CH_2), 1.04 (d; $J \approx 6.7$ Hz; 3H, CH_3), 0.97-0.94 (m; 6H, 2 CH_3), 0.86 (d; $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3).

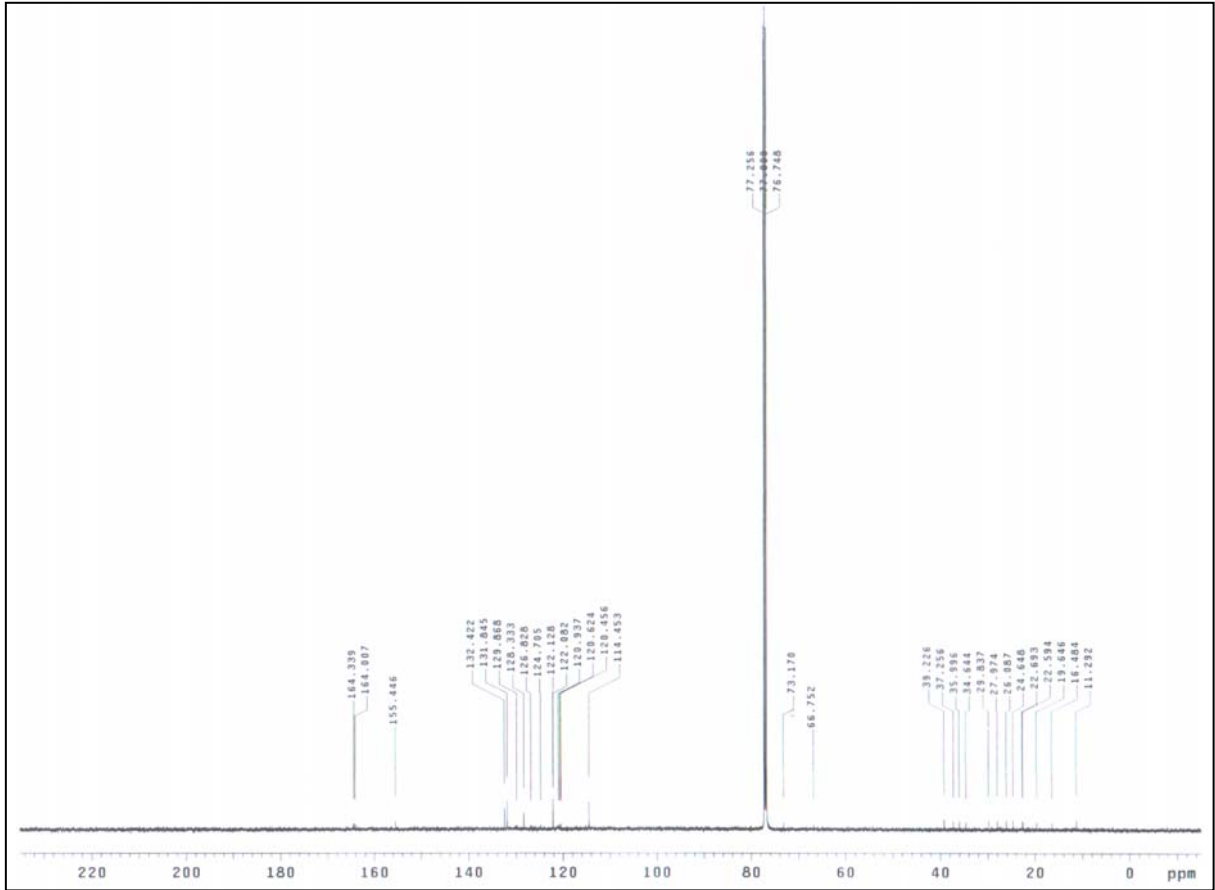
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.38, 164.33, 164.23, 164.22 (4s; 4 CO), 164.00, 163.84, 155.44, 151.37, 150.66, 142.09, 138.04, 126.86, 126.82, 120.94 (10s; 12 Ar-C), 132.42, 131.84, 129.86, 128.33, 124.70, 122.13, 122.08, 120.62, 120.45, 114.45 (10d; 24 Ar-CH), 73.17, 66.75 (2t; 2 OCH_2), 39.22 (t; CH_2), 37.25, 35.99, 34.64 (3d; 3 CH), 29.83, 27.97, 26.08, 24.64 (4t; 4 CH_2), 22.69, 22.59, 19.64, 16.48, 11.29 (5q; 5 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 876 (5) [M^+], 311 (11) [$M^+ - C_{36}H_{37}O_6$], 261 (76) [$M^+ - C_{38}H_{31}O_8$], 191 (100) [$M^+ - C_{43}H_{41}O_8$], 121 (87) [C_5H_{11}].

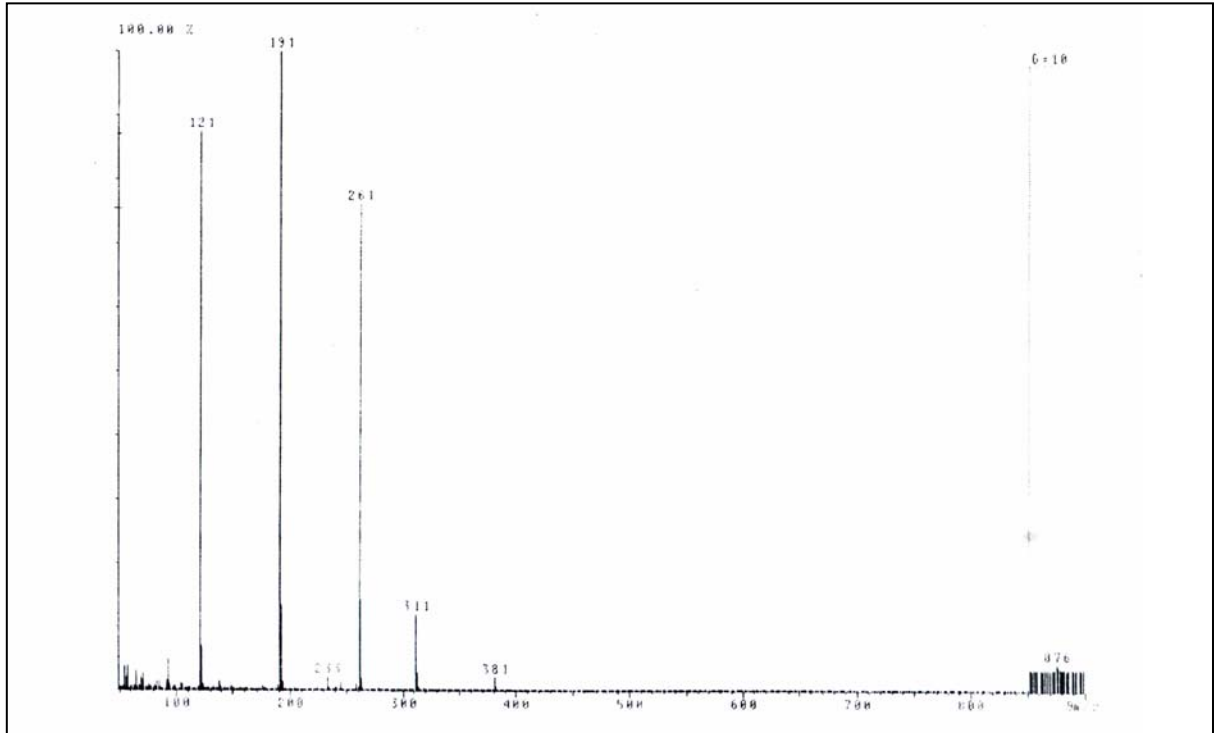
EA: Hesaplanan (%): C, 75.32; H, 6.43; bulunan (%): C, 75.04; H, 6.18.



Şekil 5.128 Bileşik 35'in ¹H-NMR spektrumu.

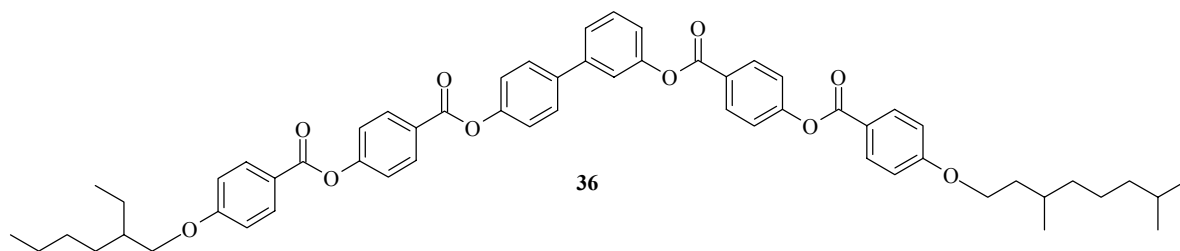


Şekil 5.129 Bileşik **35'**in ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.130 Bileşik **35'**in MS spektrumu.

3'-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-(2-etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (36) ($C_{58}H_{62}O_{10}$; 919.12 g/mol)



Reaktifler:

0.6 mmol 3'-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17c**)

0.6 mmol 4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9b**)

0.69 mmol DCC

0.13 mmol DMAP

6 mL kuru CH_2Cl_2

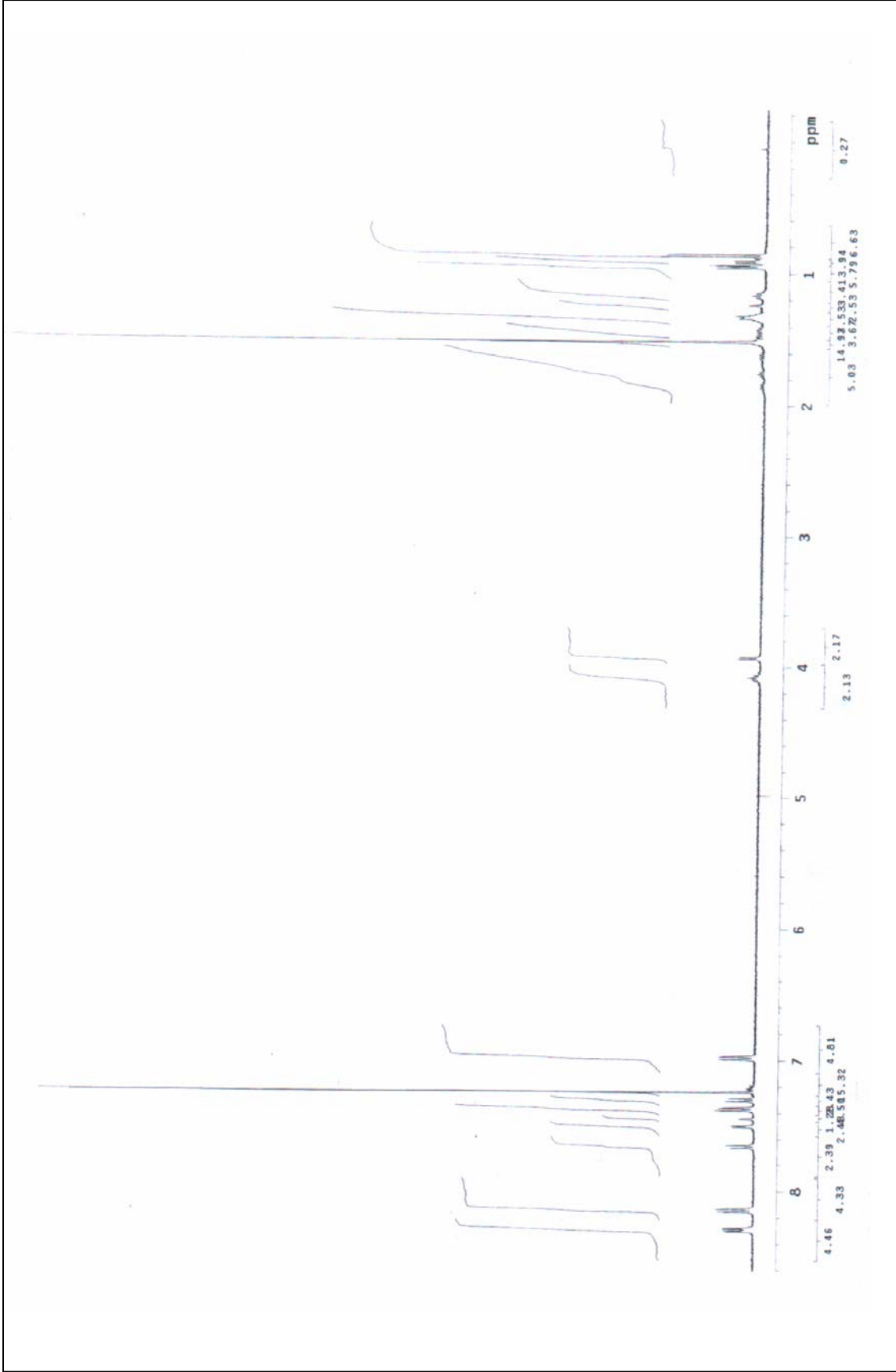
Verim: 0.17 g (% 31), beyaz kristal.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.29 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.66 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.19 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.13-4.06 (m; 2H OCH_2), 3.93 (d; $J \approx 6.0$ Hz; 2H, OCH_2), 1.96-1.87 (m; 1H, CH), 1.78-1.74 (m; 1H, CH), 1.69-1.41, 1.35-1.16 (2m; 17H, CH, 8 CH_2), 0.96-0.90 (m; 9H, 3 CH_3), 0.87 (d; $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3).

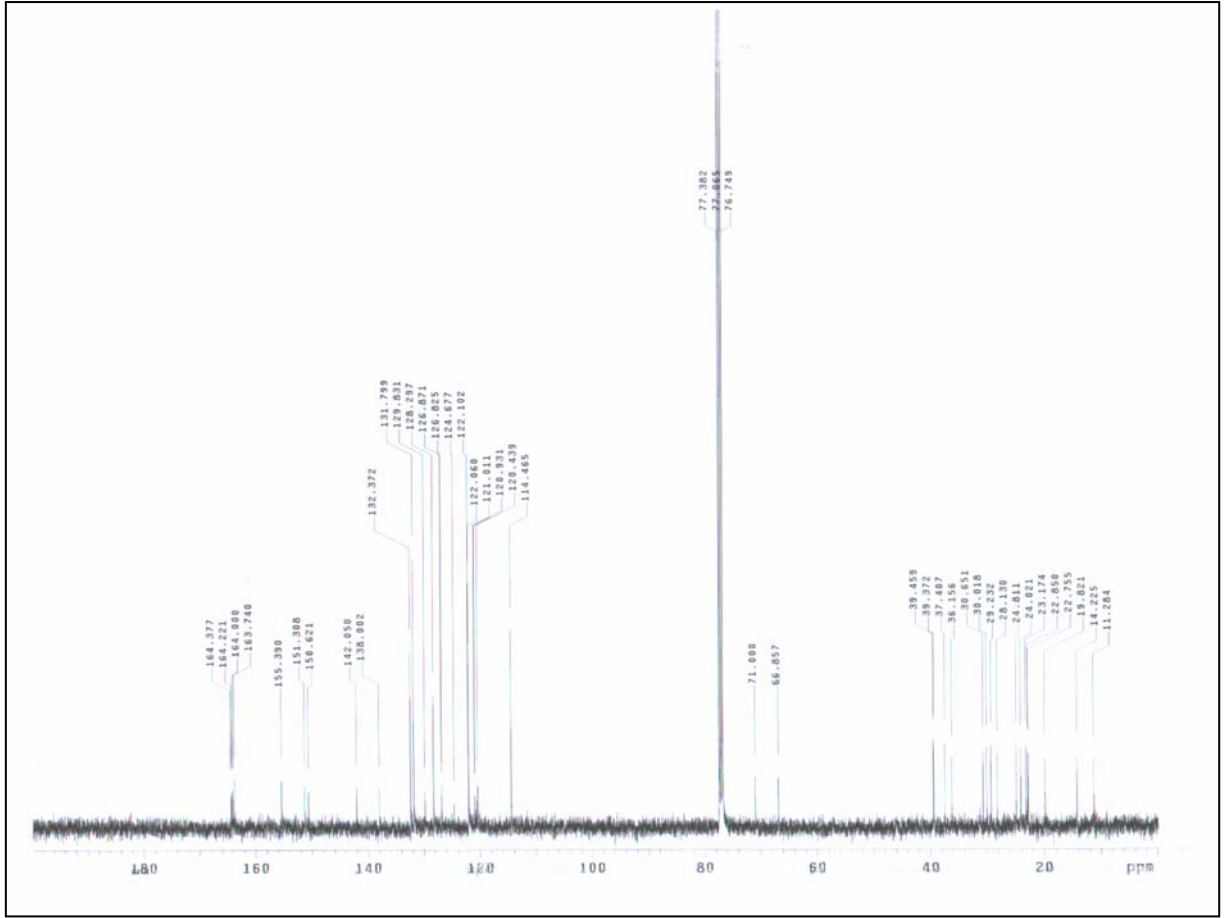
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.37, 164.35, 164.22, (3s; 4 CO), 164.00, 163.74, 155.39, 151.30, 150.62, 142.05, 138.00, 126.87, 126.82, 121.01, 120.93 (11s; 12 Ar-C), 132.37, 131.79, 129.83, 128.29, 124.67, 122.10, 122.06, 120.60, 120.44, 114.46 (10d; 24 Ar-CH), 71.00, 66.85 (2t; 2 OCH_2), 39.45 (d; CH), 39.37 (t; CH_2), 37.40, 36.15 (2d; 2 CH), 30.65, 30.01, 29.23, 28.13, 24.81, 24.02, 23.17 (7t; 7 CH_2), 22.85, 22.75, 19.82, 14.22, 11.28 (5q; 5 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 353 (6) [M^+ - $C_{36}H_{37}O_6$], 261 (54) [M^+ - $C_{41}H_{37}O_8$], 233 (78) [M^+ - $C_{43}H_{41}O_8$], 121 (100) [C_8H_{17}].

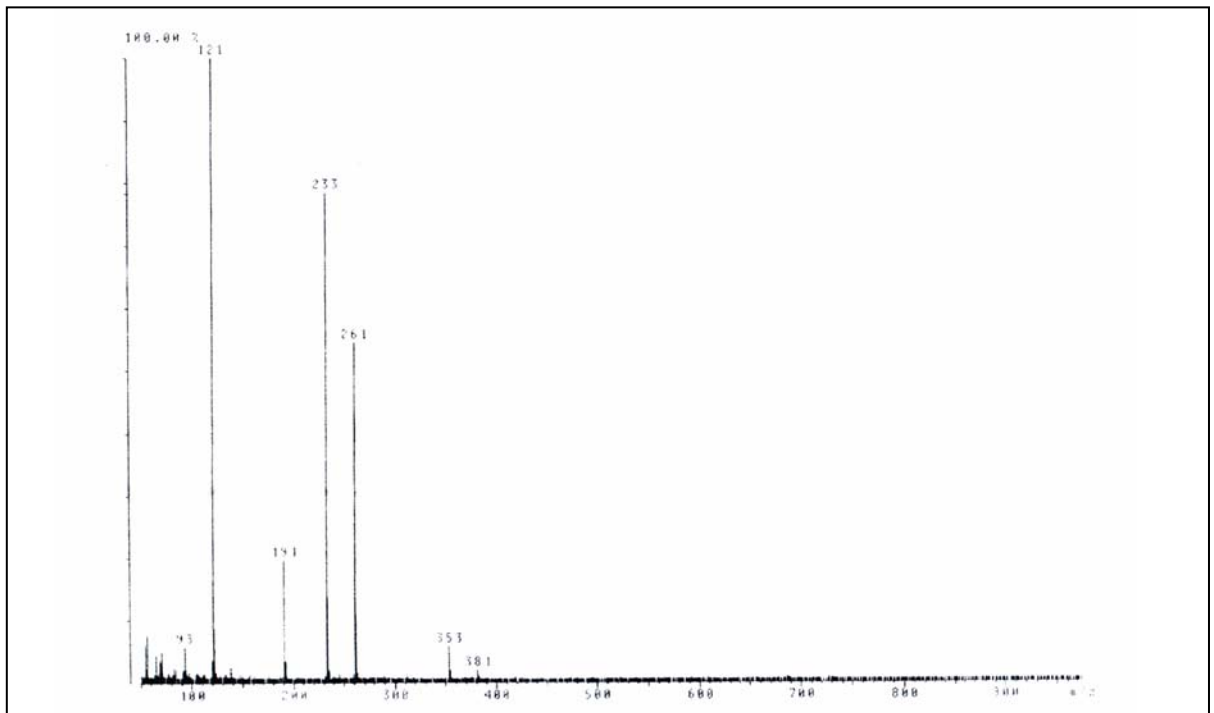
EA: Hesaplanan (%): C, 75.79; H, 6.79; bulunan (%): C, 75.52; H, 6.86.



Şekil 5.131 Bileşik **36**'nın ^1H -NMR spektrumu.

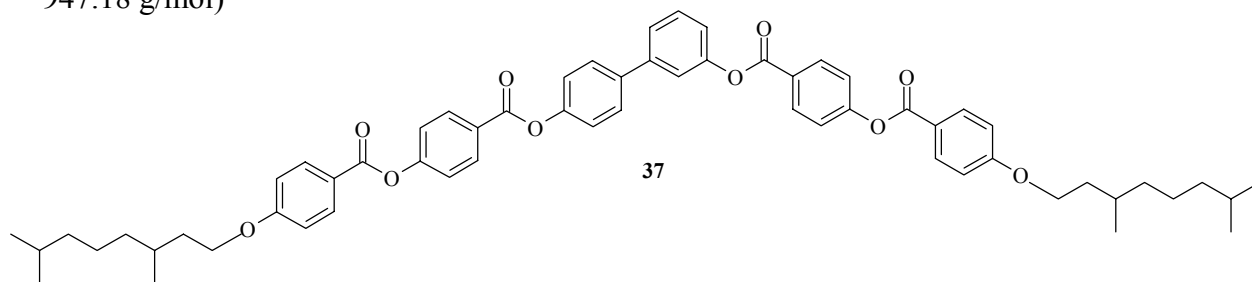


Şekil 5.132 Bileşik **36'** nin ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.133 Bileşik **36'** nin MS spektrumu.

3, 4'-Bis{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (37) (C₆₀H₆₆O₁₀;
947.18 g/mol)



Reaktifler:

1 mmol 3'-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17c**)

1 mmol 4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9c**)

1.16 mmol DCC

0.22 mmol DMAP

10 mL kuru CH₂Cl₂

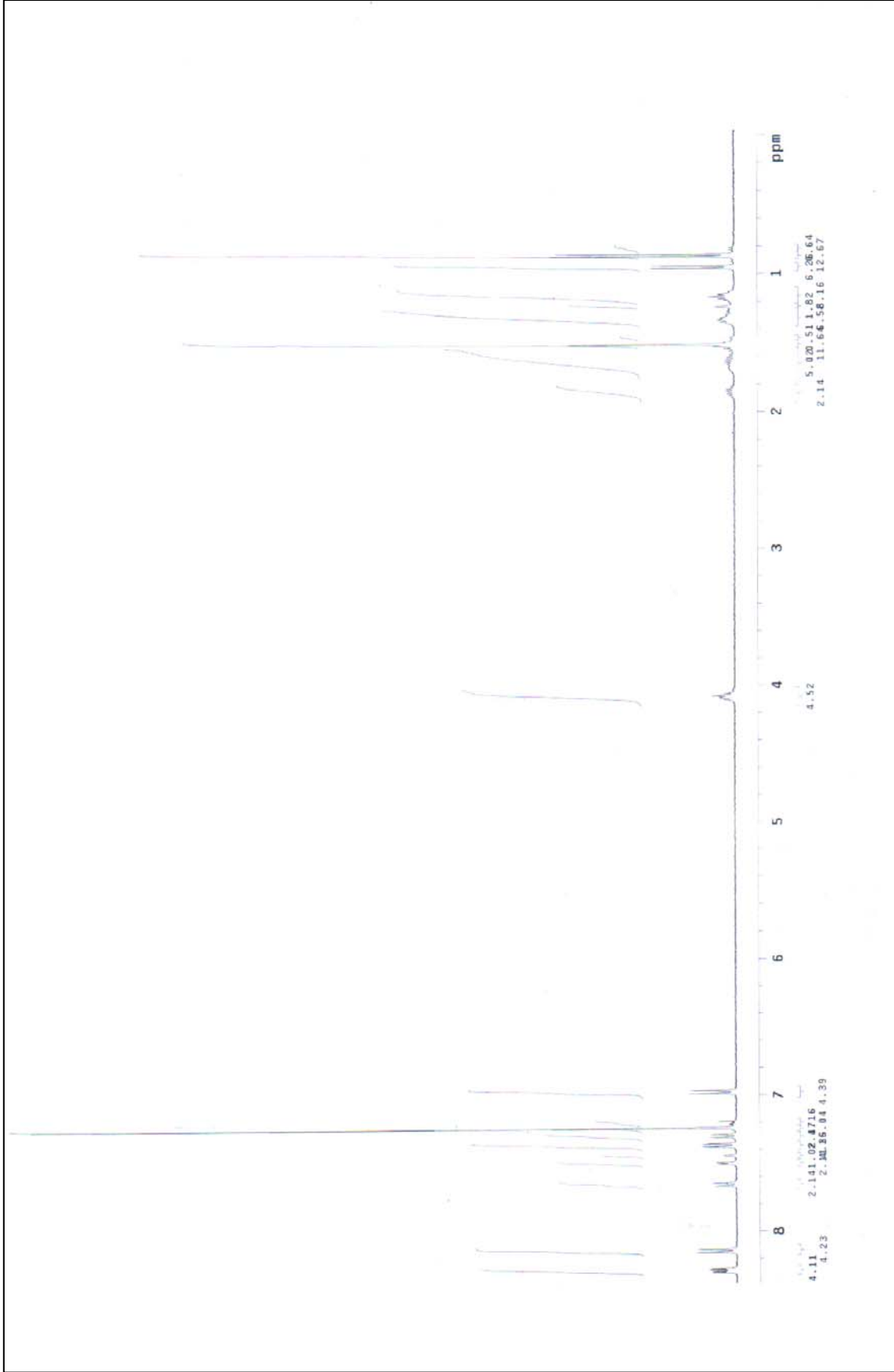
Verim: 0.33 g (% 35), beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.19 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 4.10-4.06 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.88-1.82 (m; 2H, 2 CH), 1.68-1.46, 1.35-1.15 (2m; 18H, 2 CH, 8 CH₂), 0.95 (d; *J* ≈ 6.4 Hz; 6H, 2 CH₃), 0.87 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 12H, 4 CH₃).

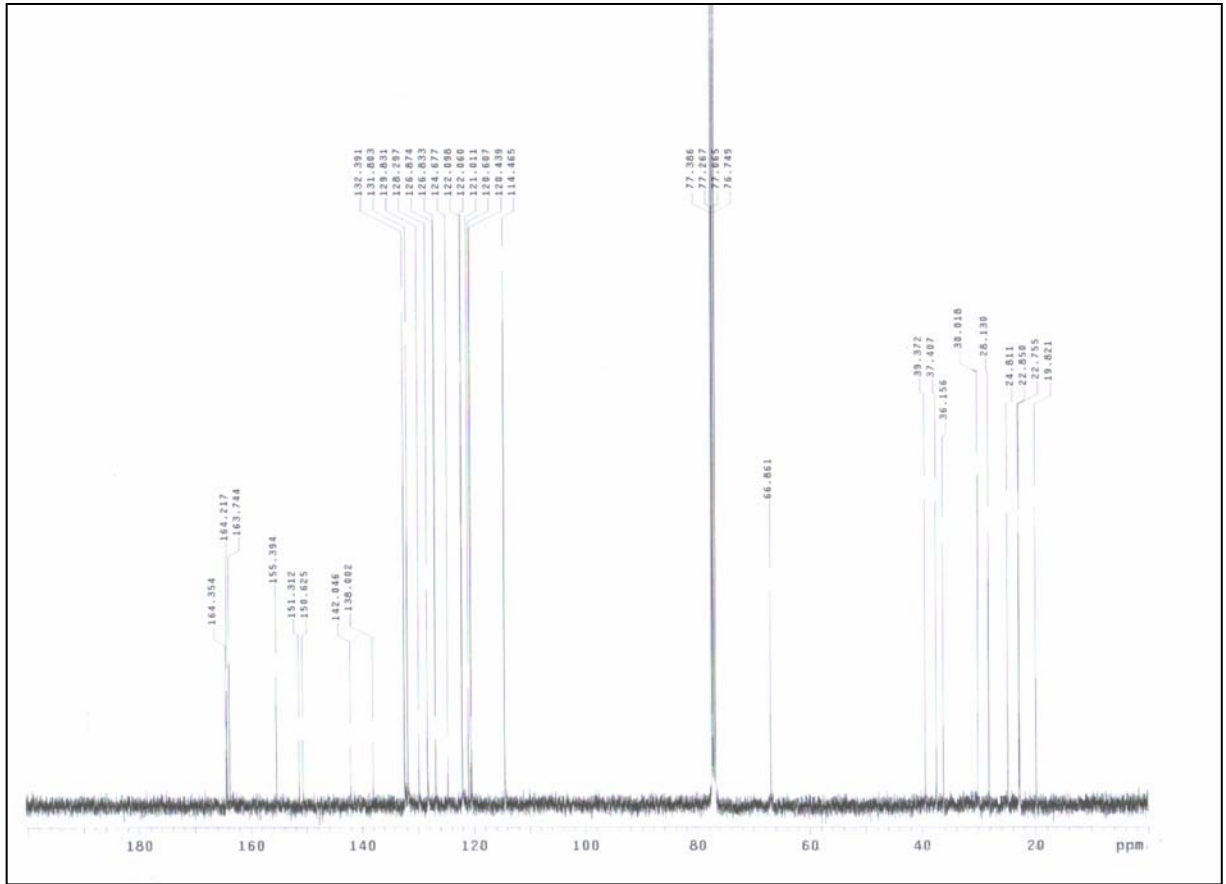
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.37, 164.35, 164.21, (3s; 4 CO), 163.74, 155.39, 151.31, 150.62, 142.04, 138.00, 126.87, 126.83, 121.01 (9s; 12 Ar-C), 132.39, 131.80, 129.83, 128.29, 124.67, 122.09, 122.06, 120.60, 120.43, 114.46 (10d; 24 Ar-CH), 66.86 (t; 2 OCH₂), 39.37 (t; 2 CH₂), 37.40, 36.15 (2d; 4 CH), 30.01, 28.13, 24.81, (3t; 6 CH₂), 22.85, 22.75, 19.82 (3q; 6 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 947 (1) [M⁺], 381 (6) [M⁺-C₃₆H₃₇O₆], 261 (97) [C₇H₄O₂], 121 (100) [C₁₀H₂₁].

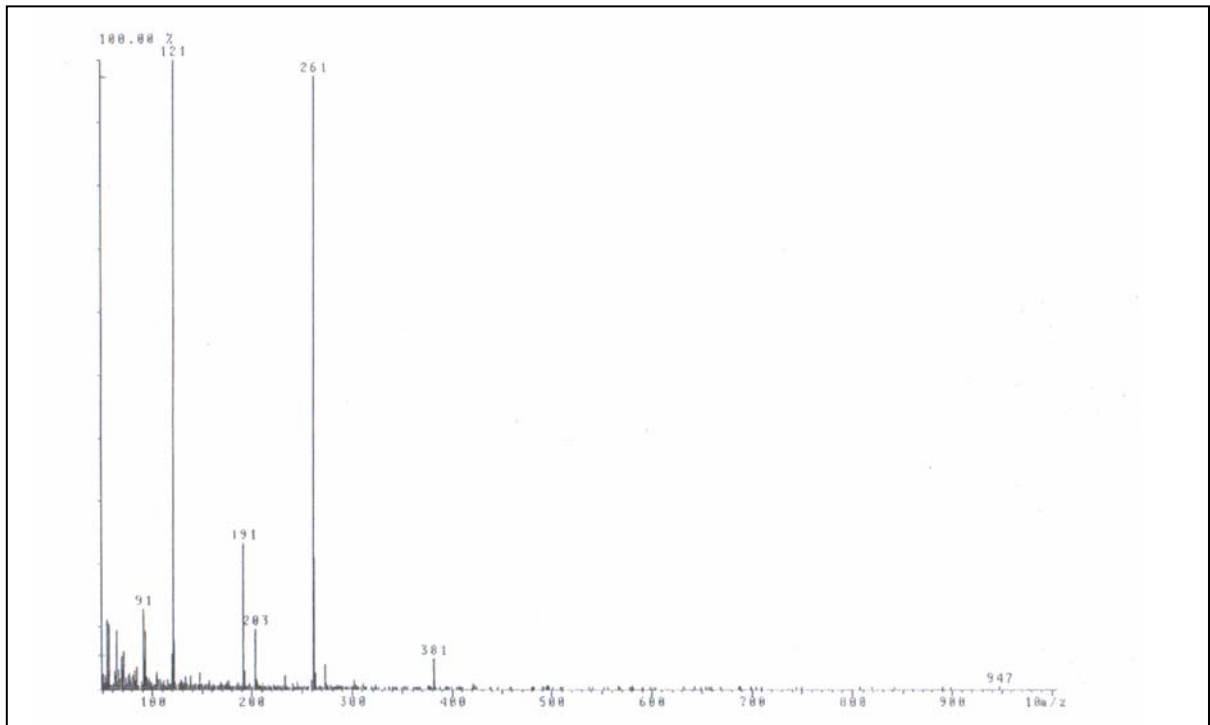
EA: Hesaplanan (%): C, 76.08; H, 7.02; bulunan (%): C, 75.82; H, 6.77.



Şekil 5.134 Bileşik 37'nin ^1H -NMR spektrumu.

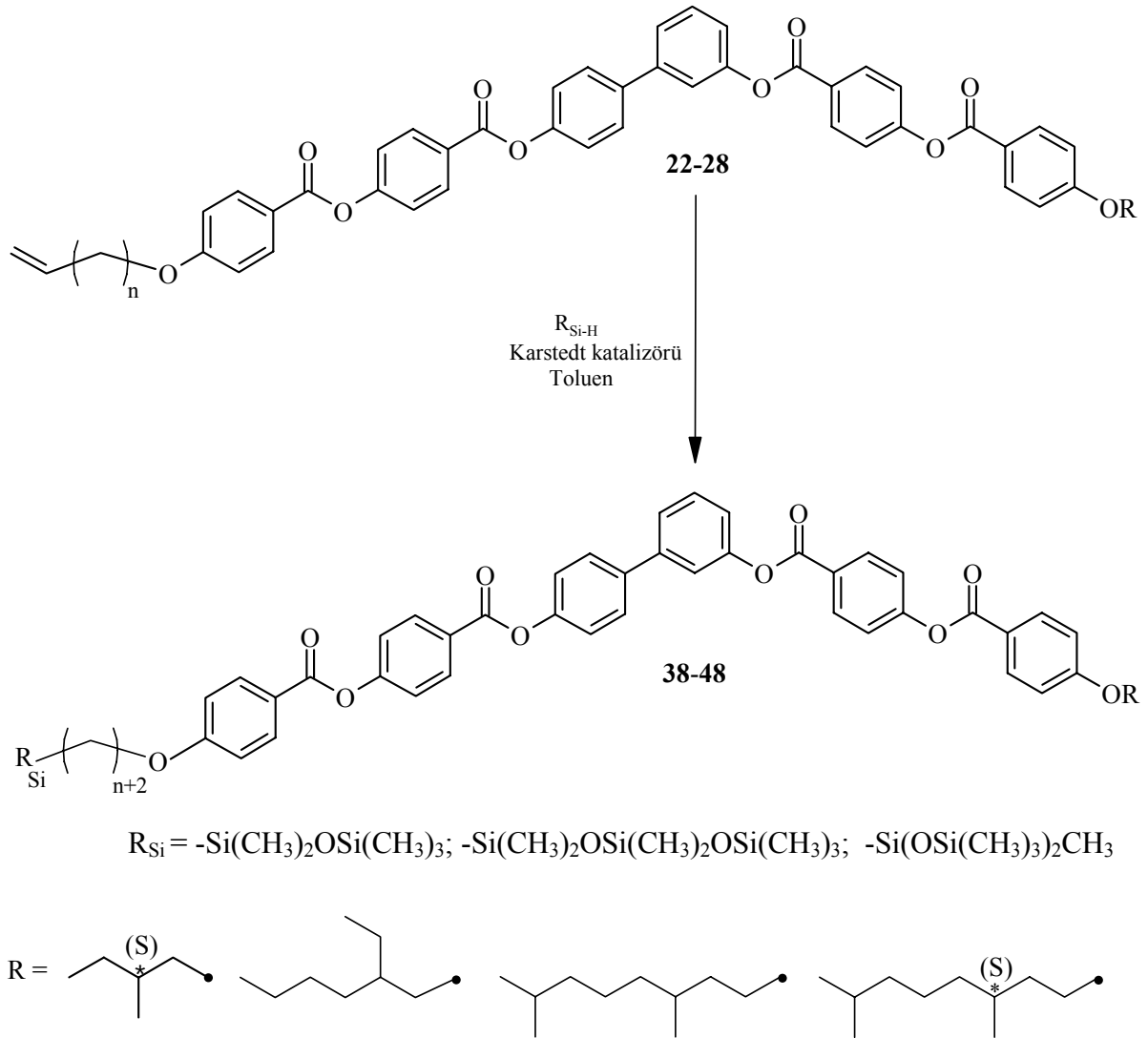


Şekil 5.135 Bileşik 37'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.136 Bileşik 37'nin MS spektrumu.

5.1.3.7 Siloksan Ünitesi İçeren Merkezi Bifenil Üniteli Asimetrik "Banana-shaped" Bileşiklerin (38-48) Sentezi

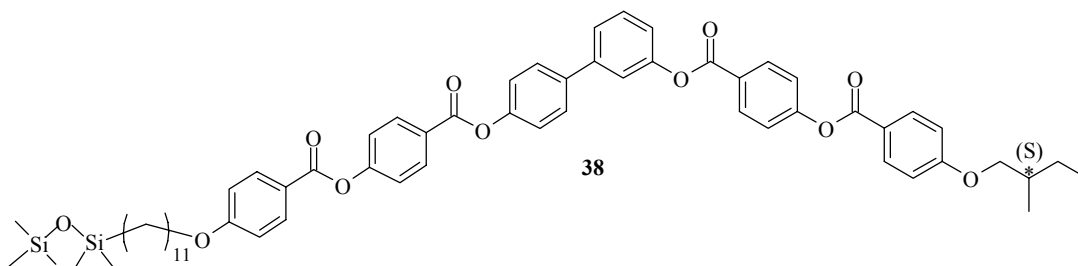


Siloksan ünitesi içeren merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşiklerin (**38-48**) sentezi için, alkenik terminal zincire sahip merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşik (**22-28**), Ar atmosferi altında kuru toluen içerisinde çözülür. Üzerine uygun siloksan bileşiği ve Karstedt katalizörü (ksilende çözülmüş platin-diviniltetrametil-siloksan kompleksi) ilave edilir. Reaksiyon karışımı Ar atmosferinde oda sıcaklığında 3 gün karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC ($CHCl_3$) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür ve $CHCl_2$ ile yıkanır. Çözücüsü uçurulur ve ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel-60, $CHCl_2$) ile saflaştırılır.

Elde edilen siloksan ünitesi içeren merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşikler (**38-48**), 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR ve EA spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 5.137-5.169).

3'-{4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-[11-(1,1,3,3,3-pentametil disiloksan-1-il)undek-1-iloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (38)

(C₆₁H₇₂O₁₁Si₂; 1037.40 g/mol)



Reaktifler:

0.25 mmol Bileşik **22**

0.30 mmol 1,1,1,3,3-Pentametildisiloksan

3 mL Toluen

1 damla Karstedt katalizörü

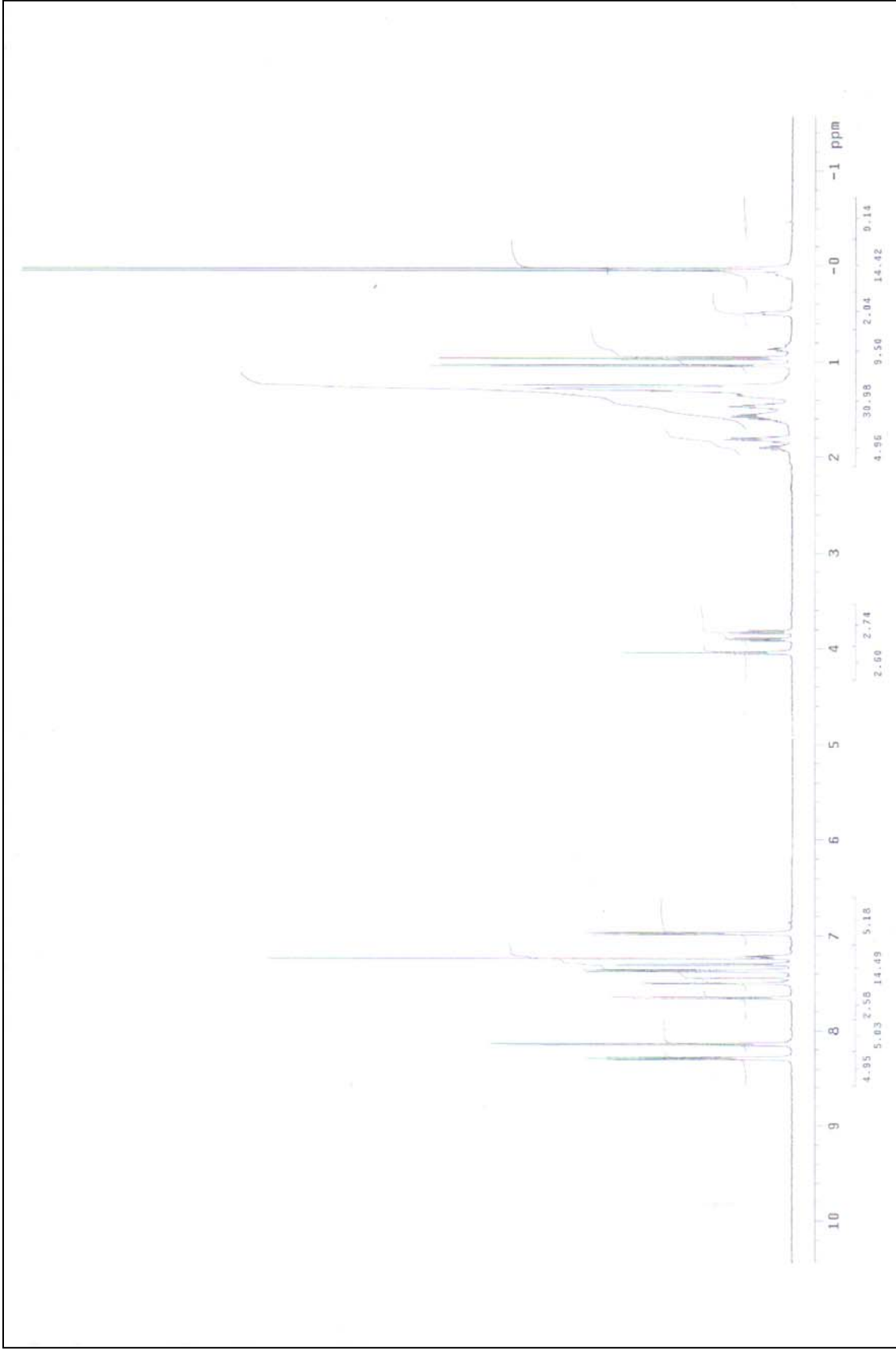
Verim: 0.14 g (% 54), krem kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.20 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 3.91, 3.82 (2dd, her biri *J* ≈ 9.0 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH₂, kiral alkil zinciri), 1.92-1.88 (m; 1H, CH), 1.84-1.78 (m, 2H, CH₂), 1.62-1.24 (m; 9 CH₂), 1.03 (d; *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃), 0.96 (t; *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH₃), 0.50-0.47 (m; 2H, SiCH₂), 0.05 [s; 9H, Si-(CH₃)₃], 0.02 [s; 6H, Si-(CH₃)₂].

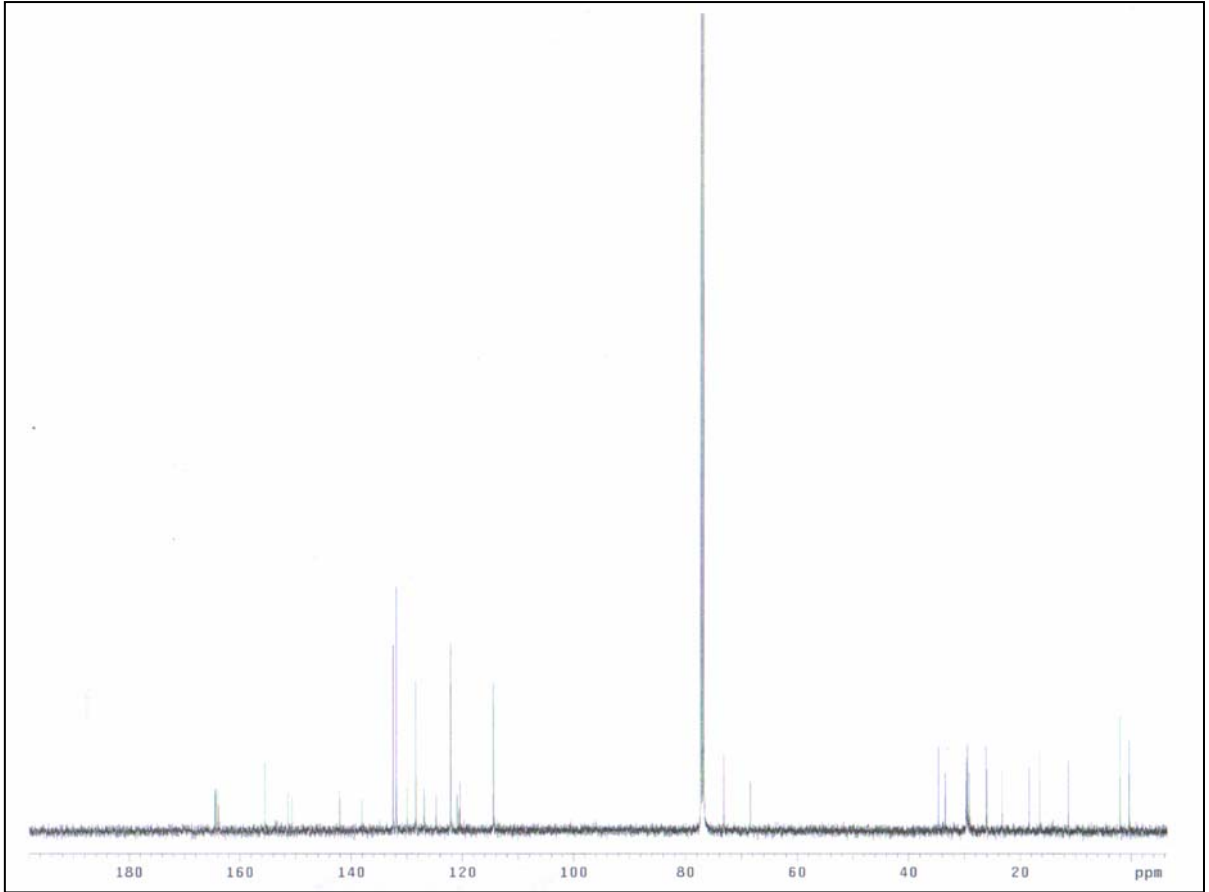
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.49, 164.46, 164.34, 164.32 (4s; 4 CO), 164.00, 163.84, 155.44, 151.34, 150.65, 142.08, 138.03, 126.86, 126.82, 120.96, 120.93 (11s; 12 Ar-C), 132.42, 132.41, 131.84, 129.86, 128.33, 124.70, 122.12, 122.08, 120.62, 120.45, 114.45, 114.43 (12d; 24 Ar-CH), 73.17, 68.40 (2t; 2 OCH₂), 34.63 (d; CH), 33.40, 29.69, 29.61, 29.56, 29.55, 29.37, 29.09, 26.08, 25.98, 23.26 (10t; 10 CH₂), 18.37 (t; SiCH₂), 16.47, 11.29 (2q; 2 CH₃), 1.96, 0.34 (2q; 5 CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.64, 7.02.

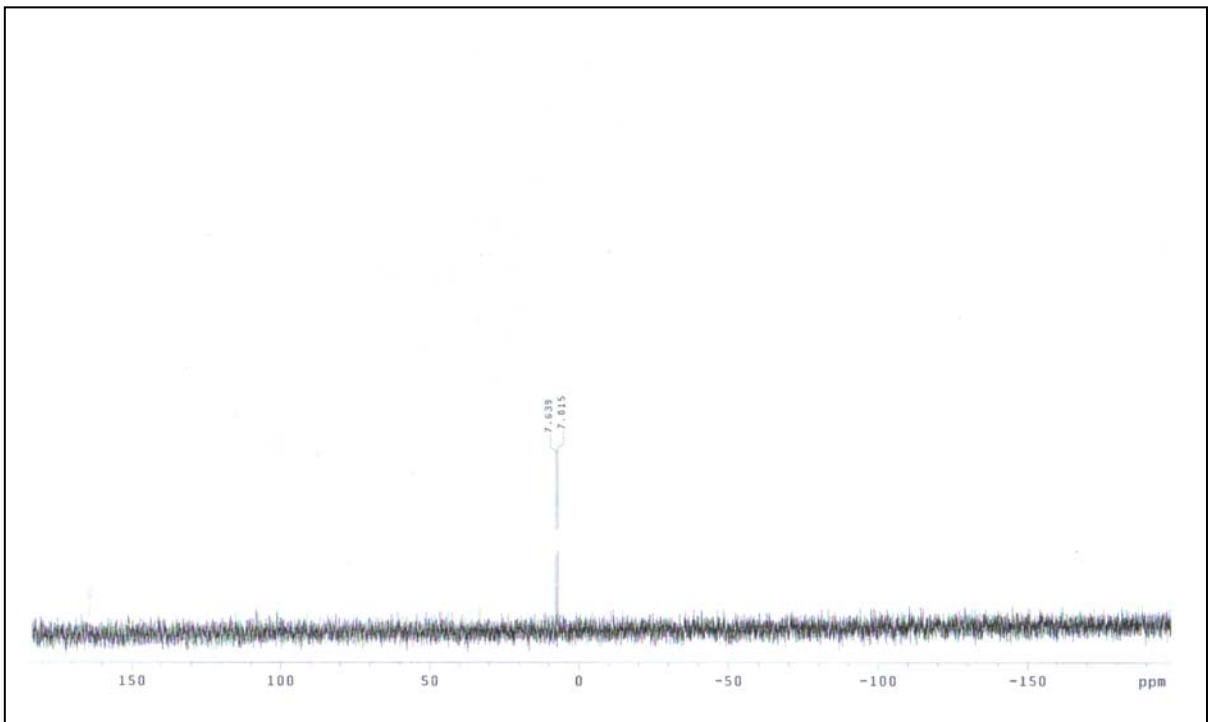
EA: Hesaplanan (%): C, 70.62; H, 6.99; bulunan (%): C, 70.72; H, 7.08.



Şekil 5.137 Bileşik **38**'in ^1H -NMR spektrumu.



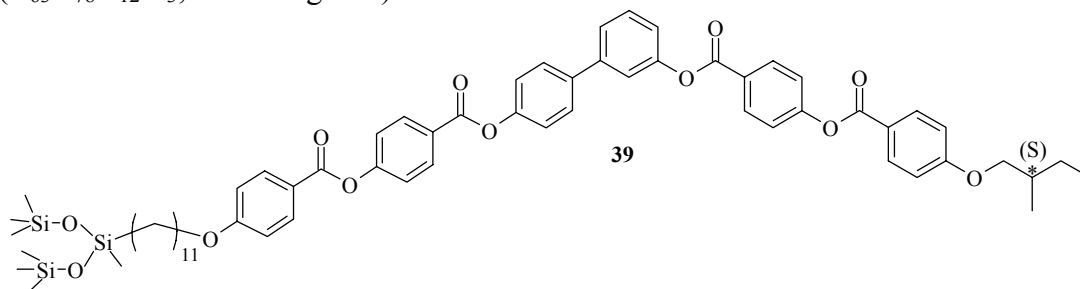
Şekil 5.138 Bileşik **38**'in ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.139 Bileşik **38**'in ^{29}Si -NMR spektrumu.

3'-{4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-[11-(1,1,1,3,5,5,5-heptametil trisiloksan-3-il)undek-1-iloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (39)

(C₆₃H₇₈O₁₂Si₃; 1111.56 g/mol)



Reaktifler:

0.25 mmol Bileşik 22

0.30 mmol 1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan

3 mL Toluen

1 damla Karstedt katalizörü

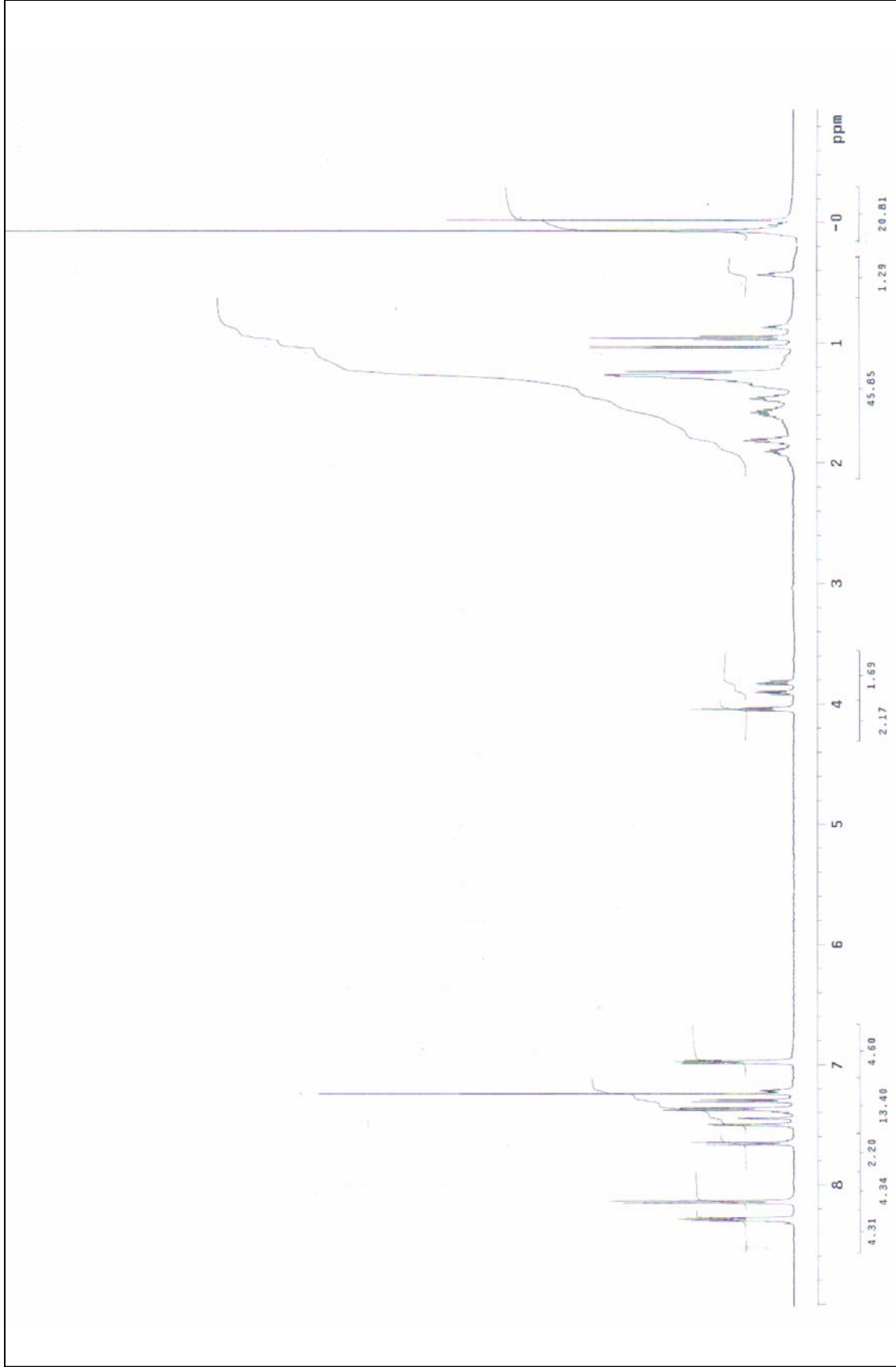
Verim: 0.14 g (% 51), krem kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.20 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 3.91, 3.82 (2dd, her biri *J* ≈ 9.0 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH₂, kiral alkil zinciri), 1.93-1.88 (m; 1H, CH), 1.84-1.78 (m, 2H, CH₂), 1.62-1.24 (m; 9 CH₂), 1.03 (d; *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃), 0.96 (t; *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH₃), 0.45-0.42 (m; 2H, SiCH₂), 0.07 [s; 18H, 2 Si-(CH₃)₃], -0.02 (s; 3H, Si-CH₃).

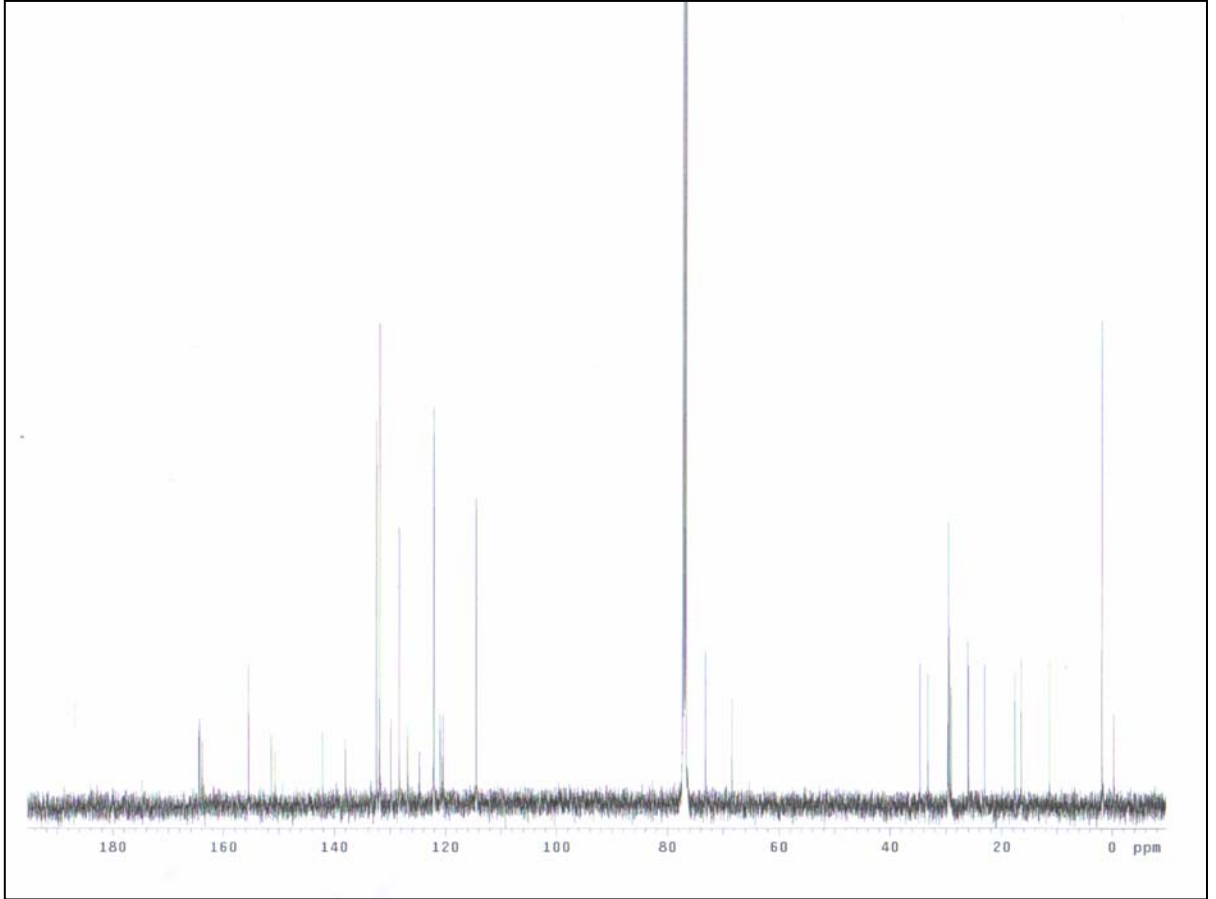
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.47, 164.44, 164.32, 164.30 (4s; 4 CO), 163.98, 163.82, 155.42, 151.32, 150.63, 142.06, 138.01, 126.84, 126.80, 120.91 (10s; 12 Ar-C), 132.39, 132.38, 131.82, 129.84, 128.30, 124.68, 122.09, 122.05, 120.60, 120.42, 114.42, 114.40 (12d; 24 Ar-CH), 73.14, 68.38 (2t; 2 OCH₂), 34.61 (d; CH), 33.20, 29.66, 29.58, 29.54, 29.34, 29.07, 26.06, 25.96, 23.04 (9t; 10 CH₂), 17.60 (t; SiCH₂), 16.45, 11.26 (2q; 2 CH₃), 1.82, -0.29 (2q; 7 CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.82, -21.17.

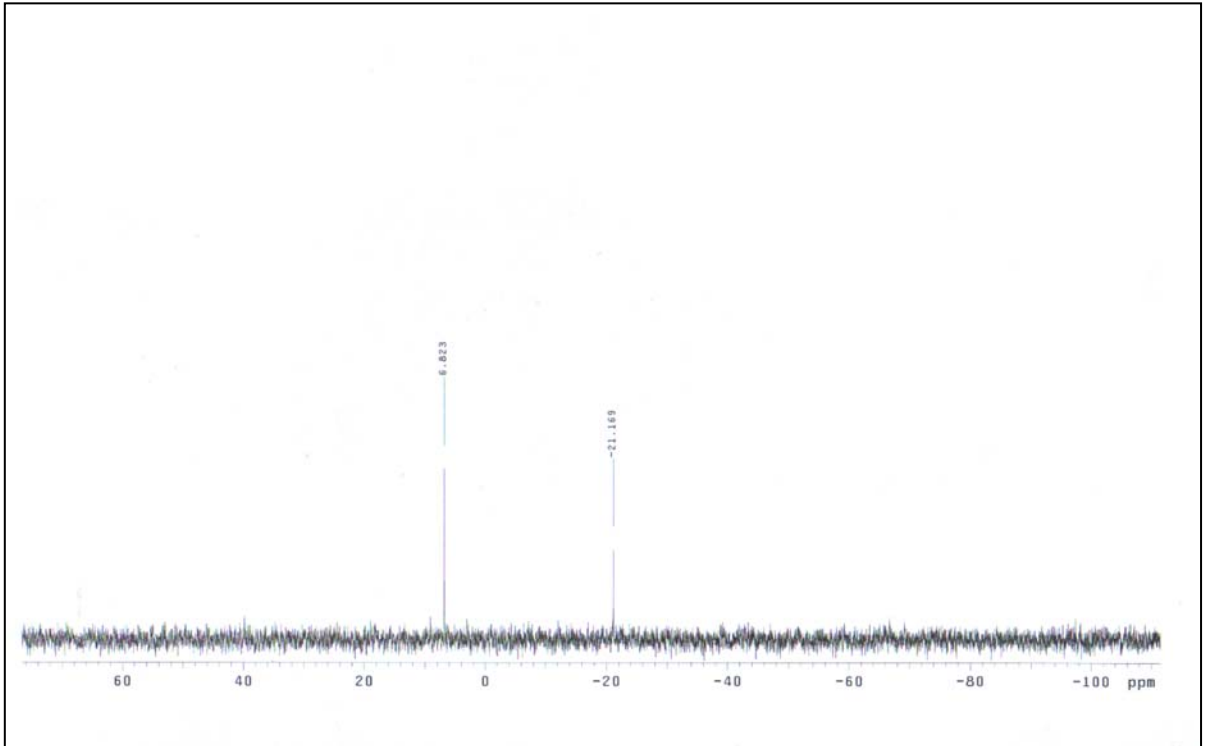
EA: Hesaplanan (%): C, 68.07; H, 7.07; bulunan (%): C, 67.79; H, 6.83.



Şekil 5.140 Bileşik 39'un ^1H -NMR spektrumu.



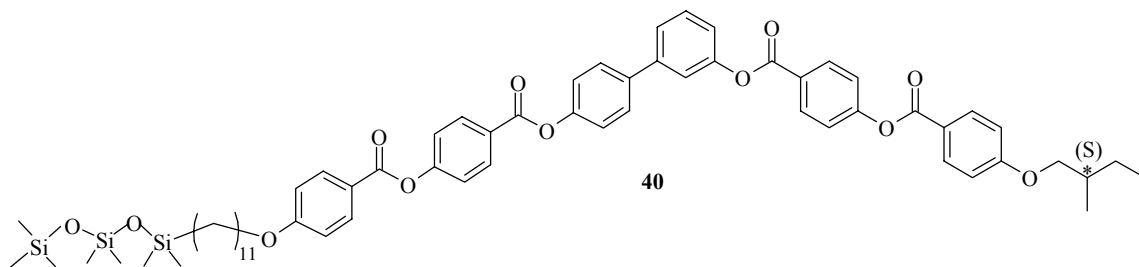
Şekil 5.141 Bileşik **39**'un ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.142 Bileşik **39**'un ^{29}Si -NMR spektrumu.

3'-{4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptametil trisiloksan-1-il)undek-1-iloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (40)

(C₆₃H₇₈O₁₂Si₃; 1111.56 g/mol)



Reaktifler:

0.25 mmol Bileşik 22

0.30 mmol 1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan

3 mL Toluen

1 damla Karstedt katalizörü

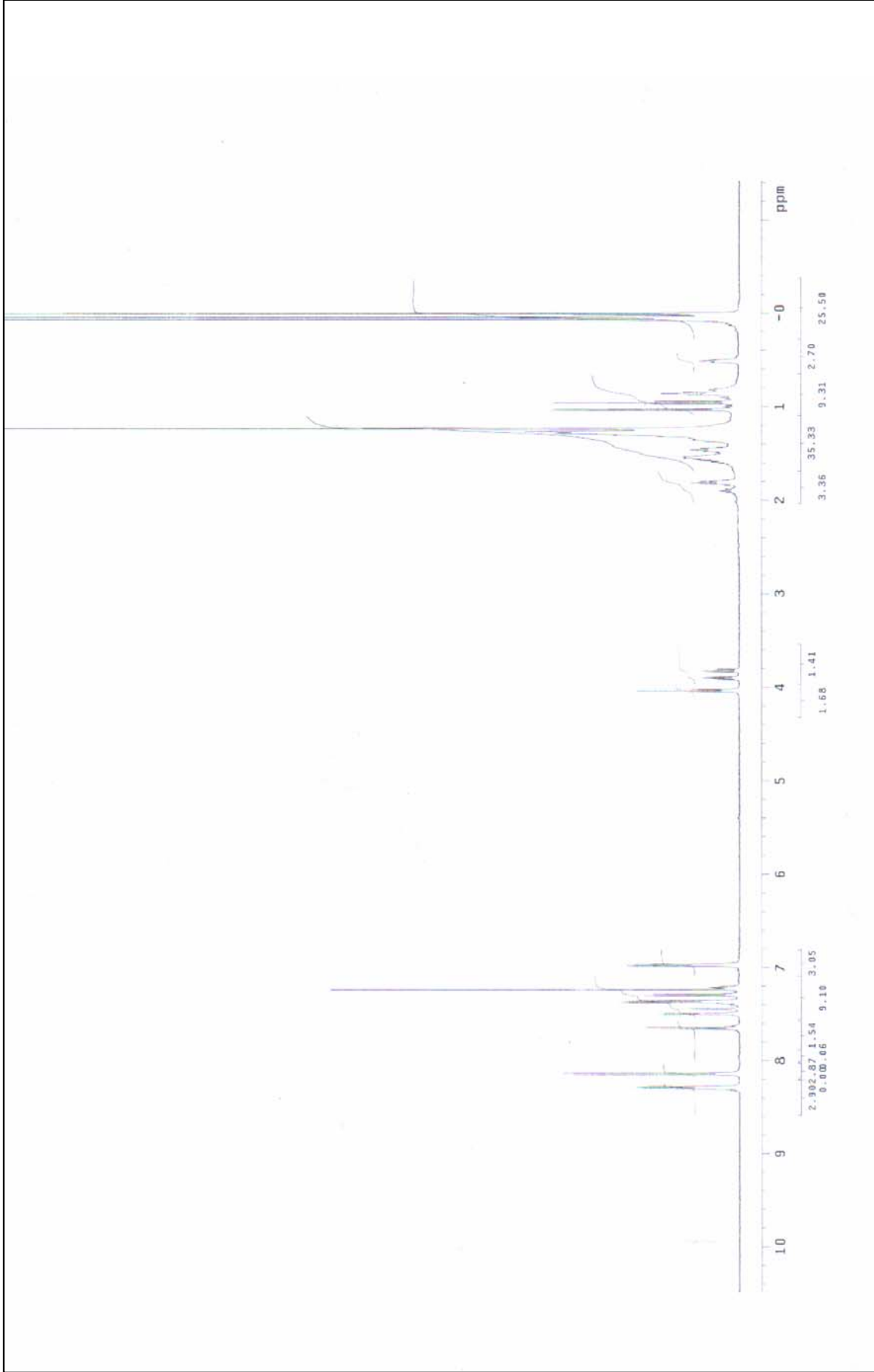
Verim: 0.155 g (% 56), krem kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.20 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; *J* ≈ 6.7 Hz; 2H, OCH₂), 3.90, 3.82 (2dd, her biri *J* ≈ 9.0 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH₂, kiral alkil zinciri), 1.92-1.88 (m; 1H, CH), 1.84-1.78 (m, 2H, CH₂), 1.62-1.24 (m; 9 CH₂), 1.03 (d; *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃), 0.95 (t; *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH₃), 0.52-0.49 (m; 2H, SiCH₂), 0.07 [s; 9H, Si-(CH₃)₃], 0.04 [s; 6H, Si-(CH₃)₂], 0.00 [s; 6H, Si-(CH₃)₂].

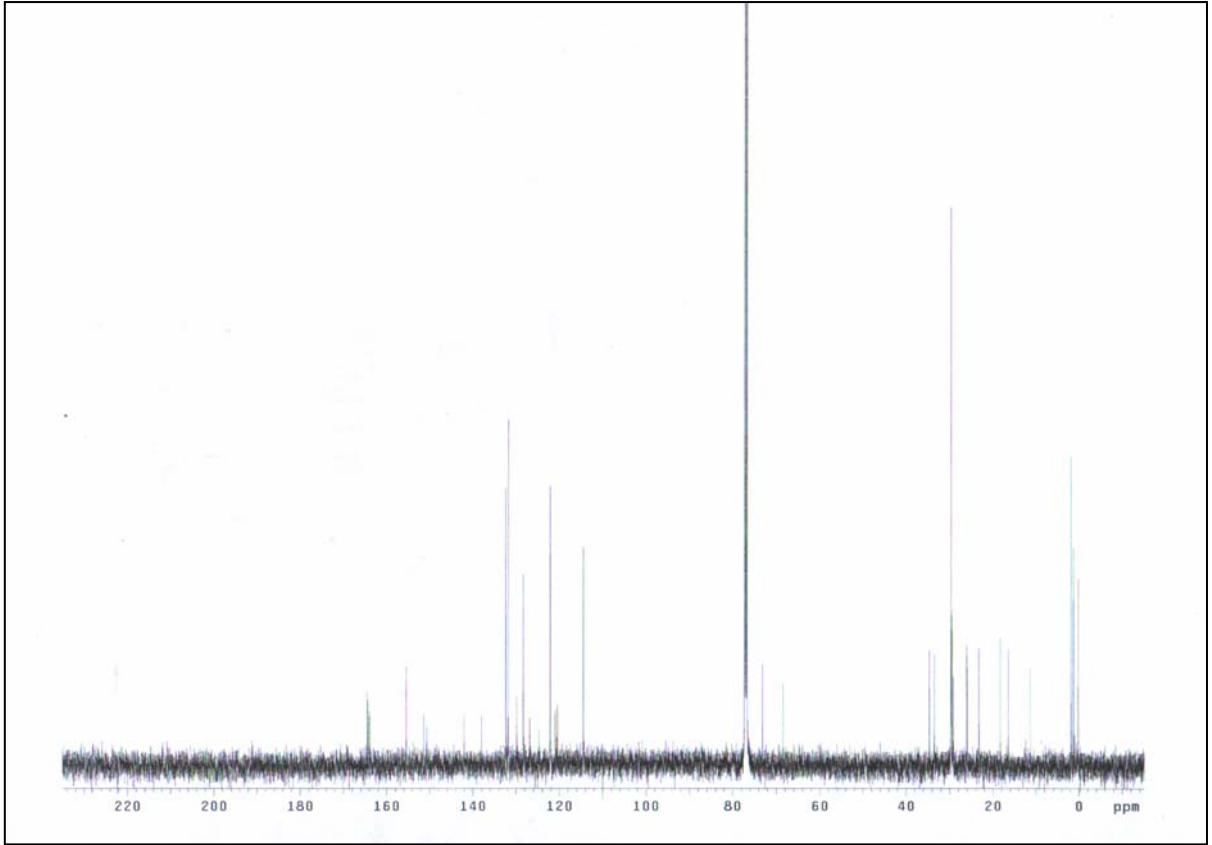
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.45, 164.44, 164.31, 164.30 (4s; 4 CO), 163.98, 163.82, 155.42, 151.32, 150.63, 142.06, 138.01, 126.84, 126.80, 120.92 (10s; 12 Ar-C), 132.39, 132.38, 131.81, 129.84, 128.30, 124.68, 122.09, 122.05, 120.60, 120.43, 114.42, 114.40 (12d; 24 Ar-CH), 73.14, 68.38 (2t; 2 OCH₂), 34.61 (d; CH), 33.41, 29.66, 29.60, 29.55, 29.53, 29.36, 29.07, 26.06, 25.96, 23.20 (10t; 10 CH₂), 18.27 (t; SiCH₂), 16.45, 11.26 (2q; 2 CH₃), 1.78, 1.24, 0.18 (3q; 7 CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.49, 7.05, -21.05.

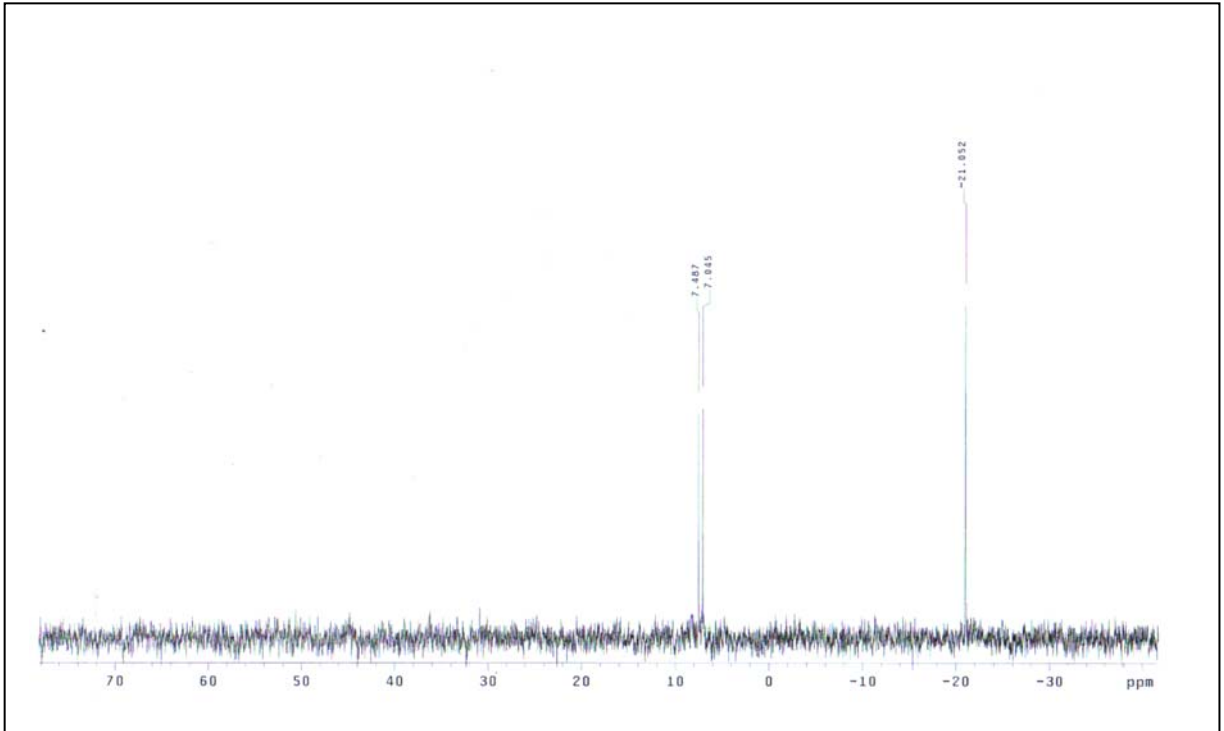
EA: Hesaplanan (%): C, 68.07; H, 7.07; bulunan (%): C, 67.79; H, 7.25.



Şekil 5.143 Bileşik **40**'ın ^1H -NMR spektrumu.



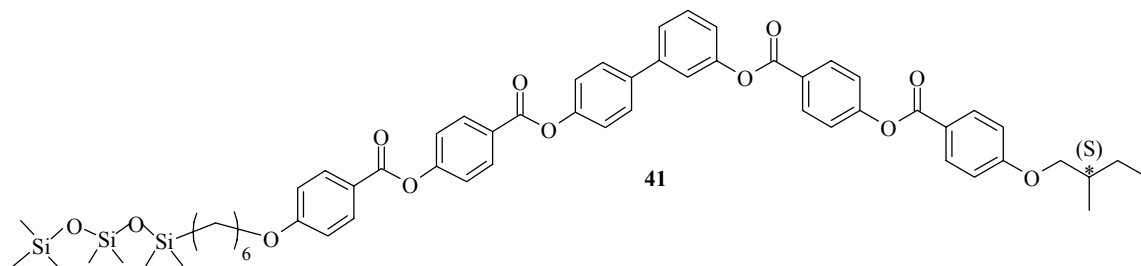
Şekil 5.144 Bileşik **40**'ın ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.145 Bileşik **40**'ın ^{29}Si -NMR spektrumu.

3'-{4-[4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-[5-(1,1,3,3,5,5,5-heptametil trisiloksan-1-il)heks-1-iloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (41)

(C₅₈H₆₈O₁₂Si₃; 1041.42 g/mol)



Reaktifler:

0.329 mmol Bileşik **23**

0.395 mmol 1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan

4 mL Toluen

1 damla Karstedt katalizörü

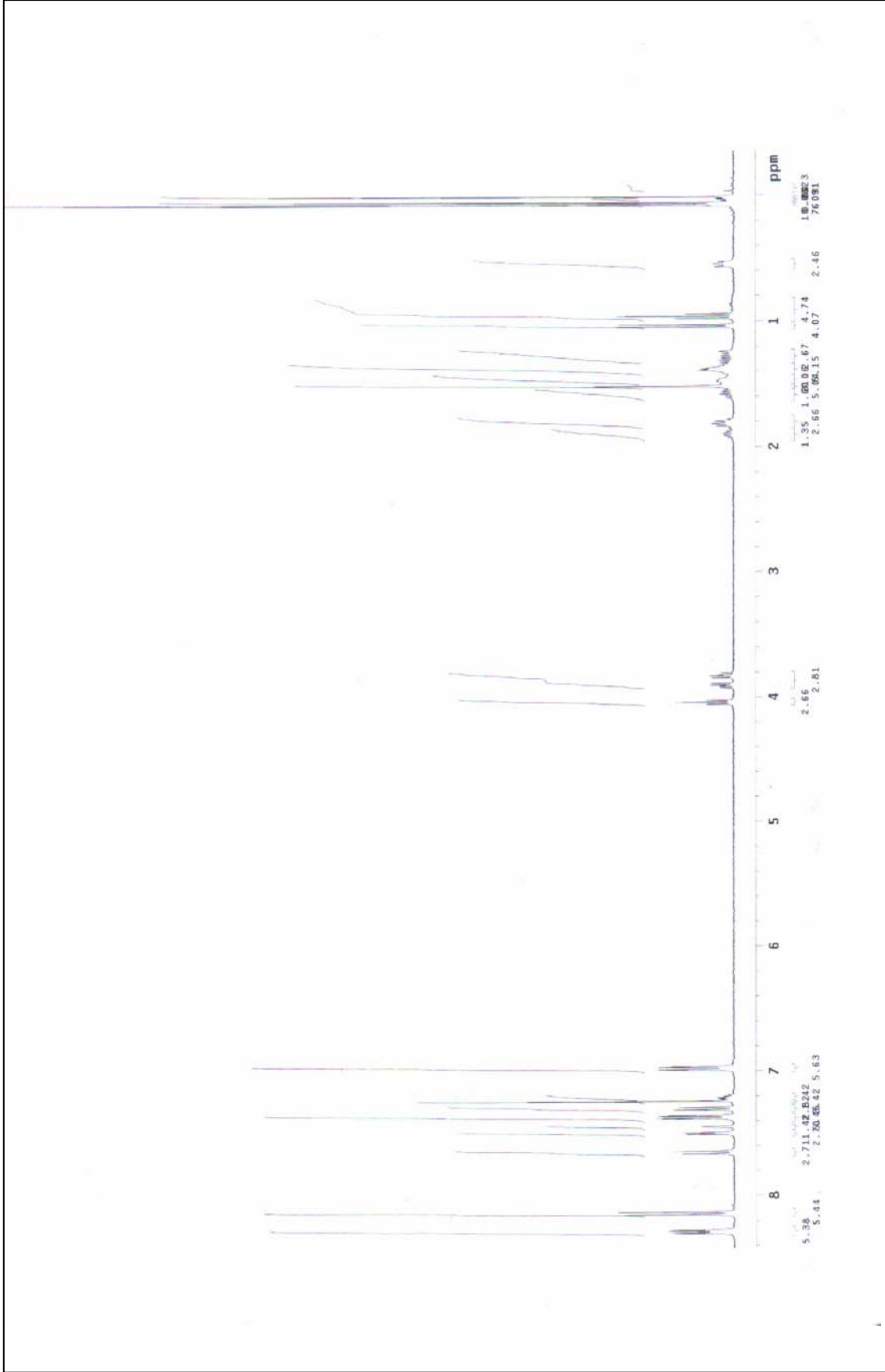
Verim: 0.16 g (% 47), beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.19 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 3.91, 3.82 (2dd, her biri *J* ≈ 9.1 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH₂, kiral alkil zinciri), 1.93-1.88 (m; 1H, CH), 1.83-1.78 (m, 2H, CH₂), 1.62-1.24 (m; 4 CH₂), 1.04 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.96 (t; *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH₃), 0.57-0.52 (m; 2H, SiCH₂), 0.08 [s; 9H, Si-(CH₃)₃], 0.06 [s; 6H, Si-(CH₃)₂], 0.02 [s; 6H, Si-(CH₃)₂].

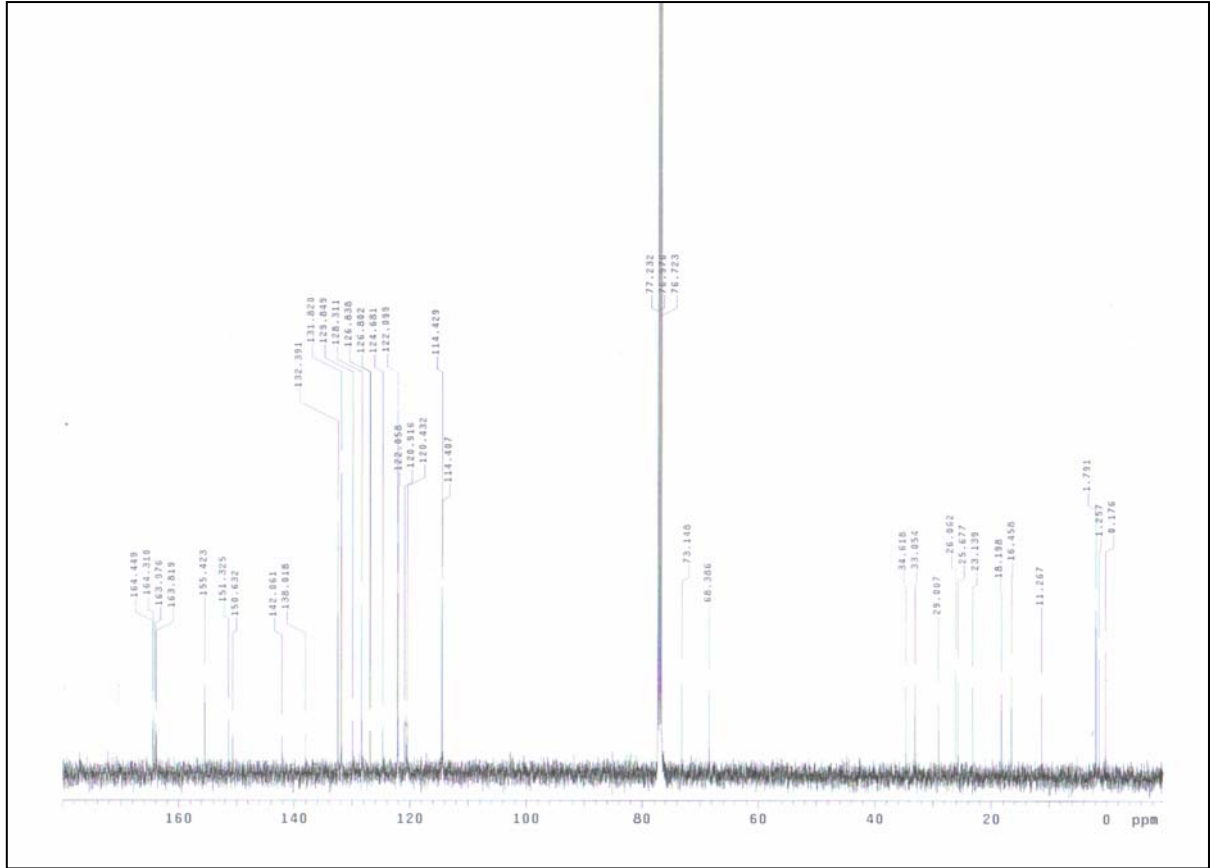
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.47, 164.44, 164.31, 164.30 (4s; 4 CO), 163.97, 163.81, 155.42, 151.32, 150.63, 142.06, 138.01, 126.83, 126.80, 120.92 (10s; 12 Ar-C), 132.39, 131.82, 129.84, 128.31, 124.68, 122.09, 122.05, 120.60, 120.43, 114.42, 114.40 (11d; 24 Ar-CH), 73.14, 68.38 (2t; 2 OCH₂), 34.61 (d; CH), 33.05, 29.00, 26.06, 25.67, 23.13 (5t; 5 CH₂), 18.19 (t; SiCH₂), 16.45, 11.26 (2q; 2 CH₃), 1.79, 1.25, 0.17 (3q; 7 CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.38, 7.09, -20.97.

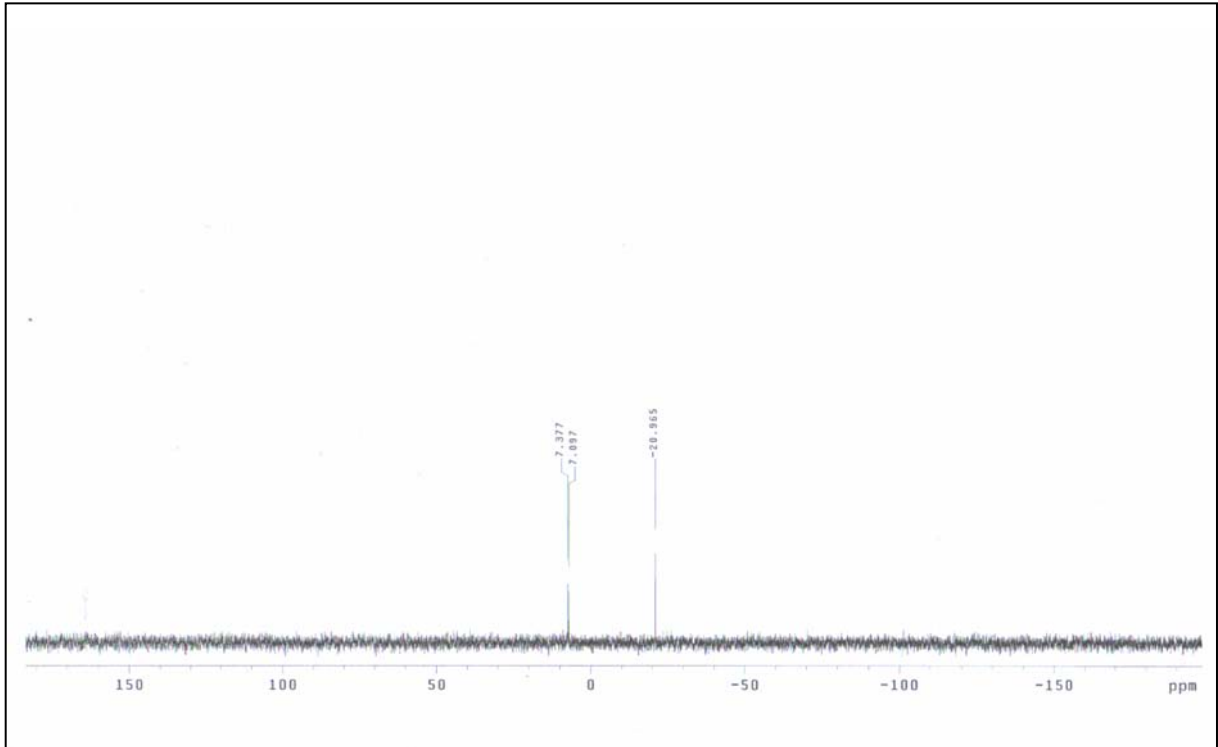
EA: Hesaplanan (%): C, 66.89; H, 6.58; bulunan (%): C, 66.62; H, 6.45.



Şekil 5.146 Bileşik **41**'in ¹H-NMR spektrumu.



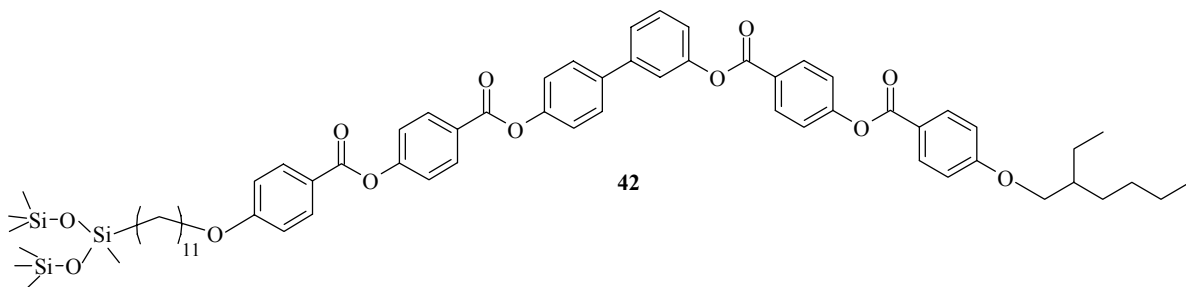
Şekil 5.147 Bileşik **41**'in ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.148 Bileşik **41**'in ^{29}Si -NMR spektrumu.

3'-{4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-[11-(1,1,1,3,5,5,5-heptametil trisiloksan-3-il)undek-1-iloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (42)

(C₆₆H₈₄O₁₂Si₃; 1153.64 g/mol)



Reaktifler:

0.52 mmol Bileşik **24**

0.624 mmol 1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan

6 mL Toluen

2 damla Karstedt katalizörü

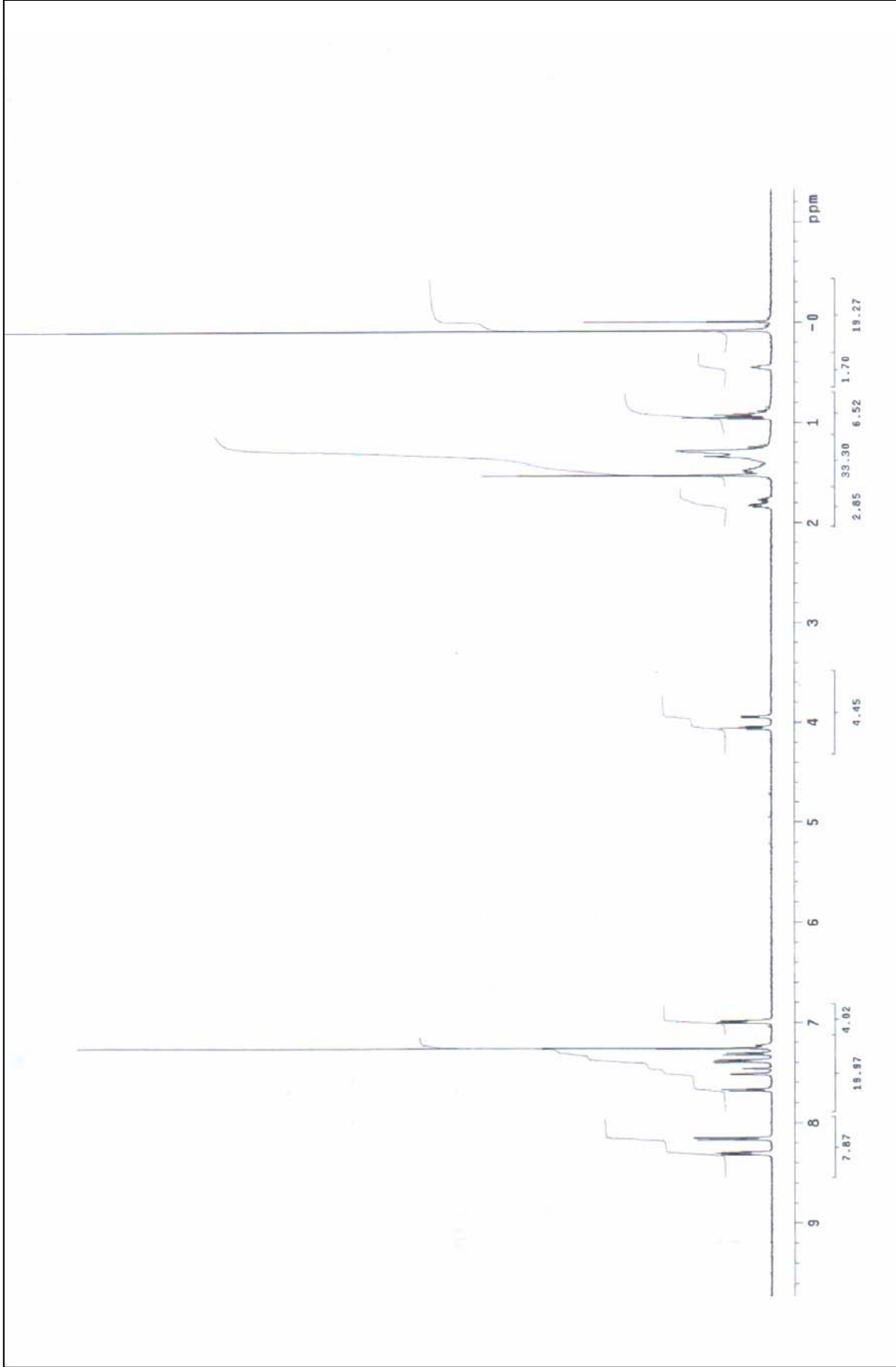
Verim: 0.39 g (% 65), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.30 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.67 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.46 (geniş s; 1 Ar-H), 7.38 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.24-7.22 (m, 1 Ar-H), 6.99 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.05 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 3.94 (d; *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH₂), 1.84-1.78 (m; 2H, CH₂), 1.77-1.73 (m; 1H, CH), 1.52-1.24 (m; 12 CH₂), 0.96-0.90 (m; 6H, 2 CH₃), 0.47-0.42 (m; 2H, SiCH₂), 0.08 [s; 18H, 2 Si-(CH₃)₃], -0.01 (s; 3H, Si-CH₃).

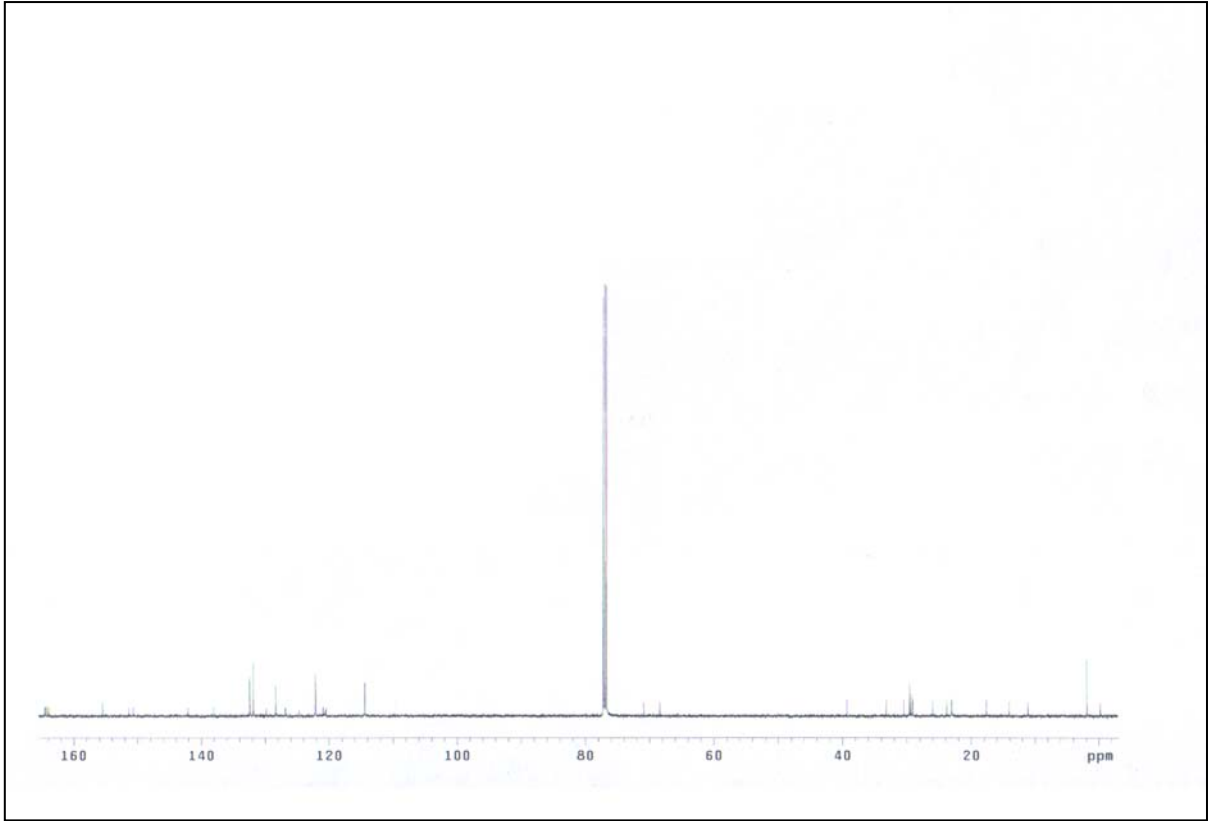
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.48, 164.45, 164.32, 164.31 (4s; 4 CO), 164.07, 163.84, 155.45, 151.35, 150.66, 142.08, 138.04, 126.86, 126.82, 120.96, 120.91 (11s; 12 Ar-C), 132.40, 131.84, 129.87, 128.33, 124.70, 122.12, 122.08, 120.60, 120.45, 114.46, 114.43 (11d; 24 Ar-CH), 70.88, 68.41 (2t; 2 OCH₂), 39.29 (d; CH), 33.22, 30.47, 29.61, 29.56, 29.36, 29.09, 29.06, 25.98, 23.83, 23.06, 23.01 (11t; 13 CH₂), 17.62 (t; SiCH₂), 14.06, 11.09 (2q; 2 CH₃), 1.85, -0.26 (2q; 7 CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.82, -21.18.

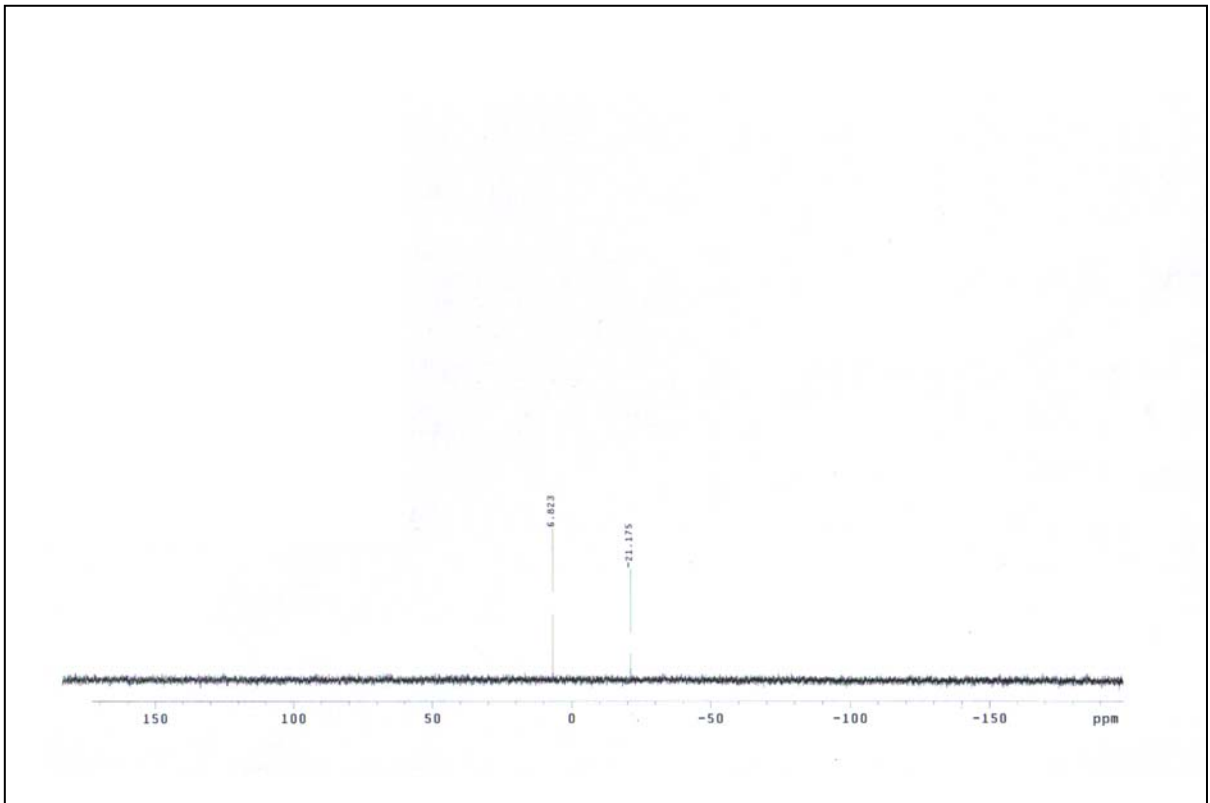
EA: Hesaplanan (%): C, 68.72; H, 7.34; bulunan (%): C, 68.80; H, 7.29.



Şekil 5.149 Bileşik 42'nin ^1H -NMR spektrumu.



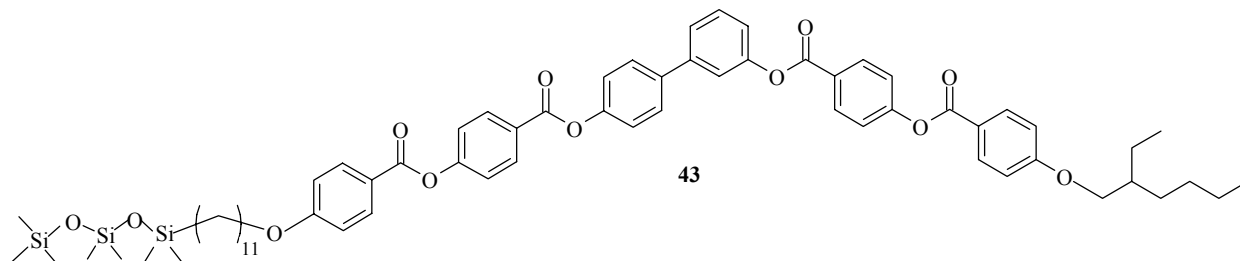
Şekil 5.150 Bileşik **42**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.151 Bileşik **42**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

3'-{4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptametil trisiloksan-1-il)undek-1-iloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (43)

(C₆₆H₈₄O₁₂Si₃; 1153.64 g/mol):



Reaktifler:

0.5 mmol Bileşik **24**

0.6 mmol 1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan

6 mL Toluen

2 damla Karstedt katalizörü

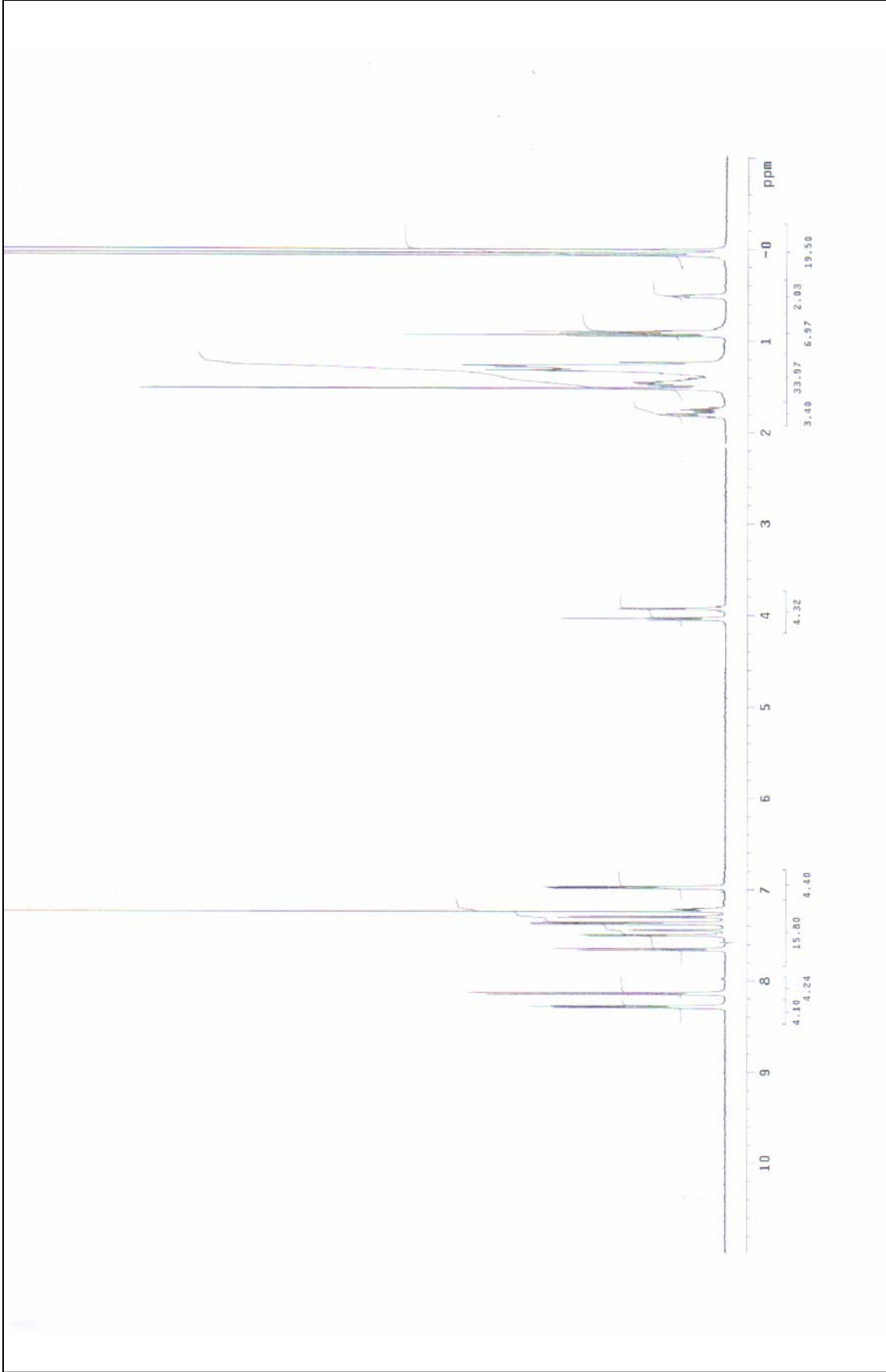
Verim: 0.34 g (% 59), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.20 (m; 1 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 3.93 (d; *J* ≈ 5.9 Hz; 2H, OCH₂), 1.82-1.78 (m; 2H, CH₂), 1.77-1.74 (m; 1H, CH), 1.54-1.23 (m; 12 CH₂), 0.95-0.89 (m; 6H, 2 CH₃), 0.52-0.49 (m; 2H, SiCH₂), 0.07 [s; 9H, Si-(CH₃)₃], 0.04 [s; 6H, Si-(CH₃)₂], 0.00 [s; 6H, Si-(CH₃)₂].

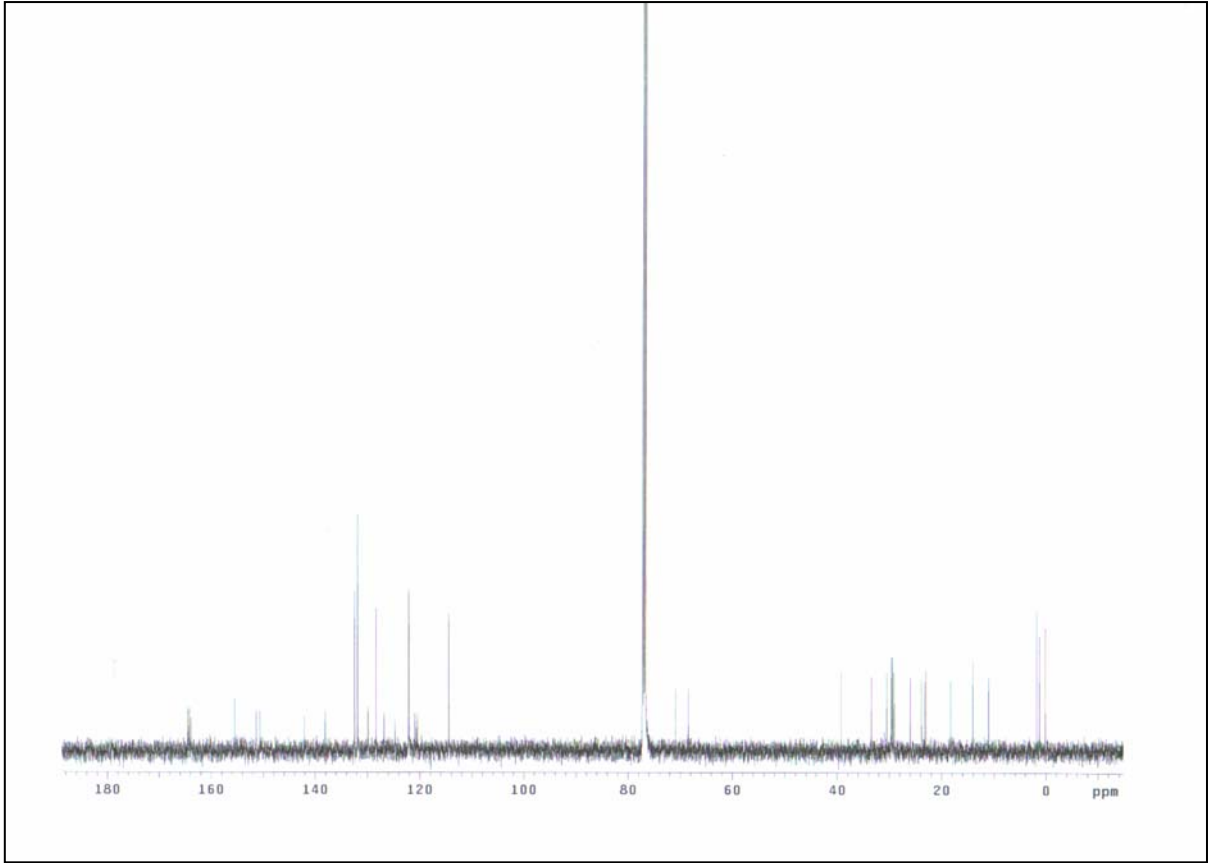
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.47, 164.44, 164.32, 164.30 (4s; 4 CO), 164.05, 163.82, 155.42, 151.32, 150.63, 142.06, 138.01, 126.83, 126.80, 120.88 (10s; 12 Ar-C), 132.39, 132.38, 131.81, 129.85, 128.30, 124.68, 122.10, 122.05, 120.43, 114.43, 114.40 (11d; 24 Ar-CH), 70.85, 68.38 (2t; 2 OCH₂), 39.27 (d; CH), 33.41, 30.45, 29.60, 29.55, 29.53, 29.36, 29.35, 29.07, 29.04, 25.96, 23.80, 23.20, 22.99 (13t; 13 CH₂), 18.27 (t; SiCH₂), 14.03, 11.07 (2q; 2 CH₃), 1.78, 1.24, 0.18 (3q; 7 CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.49, 7.05, -21.05.

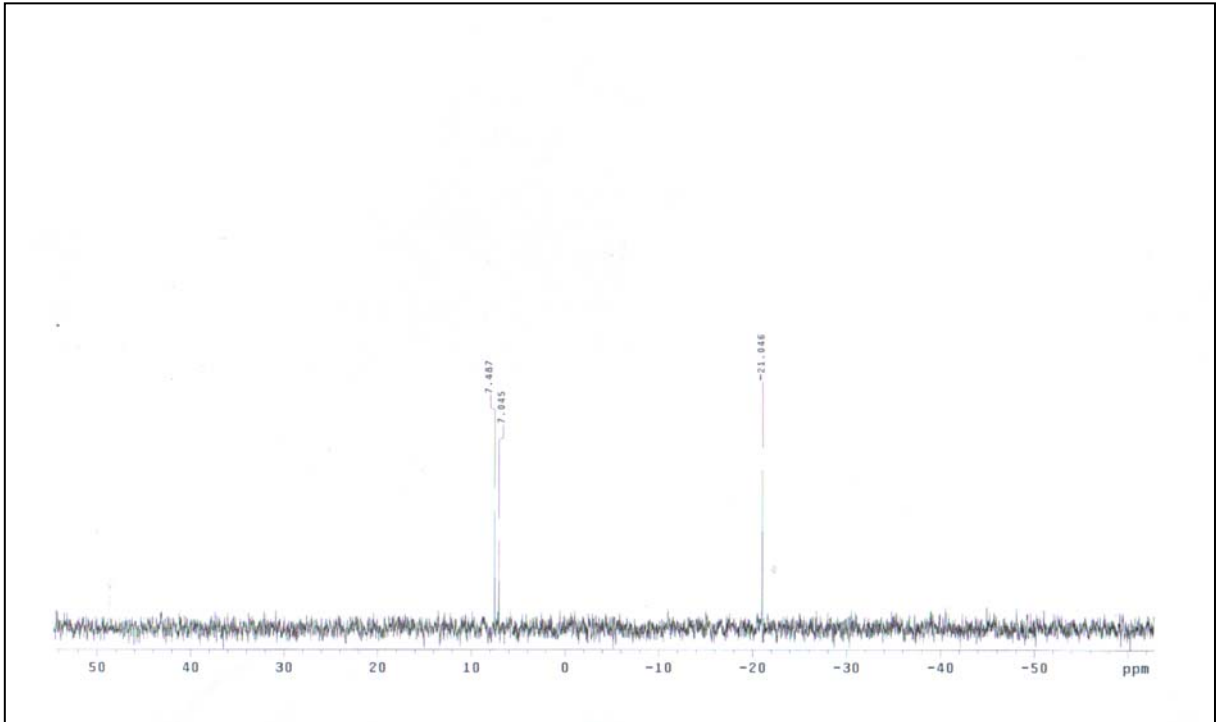
EA: Hesaplanan (%): C, 68.71; H, 7.33; bulunan (%): C, 68.44; H, 7.30.



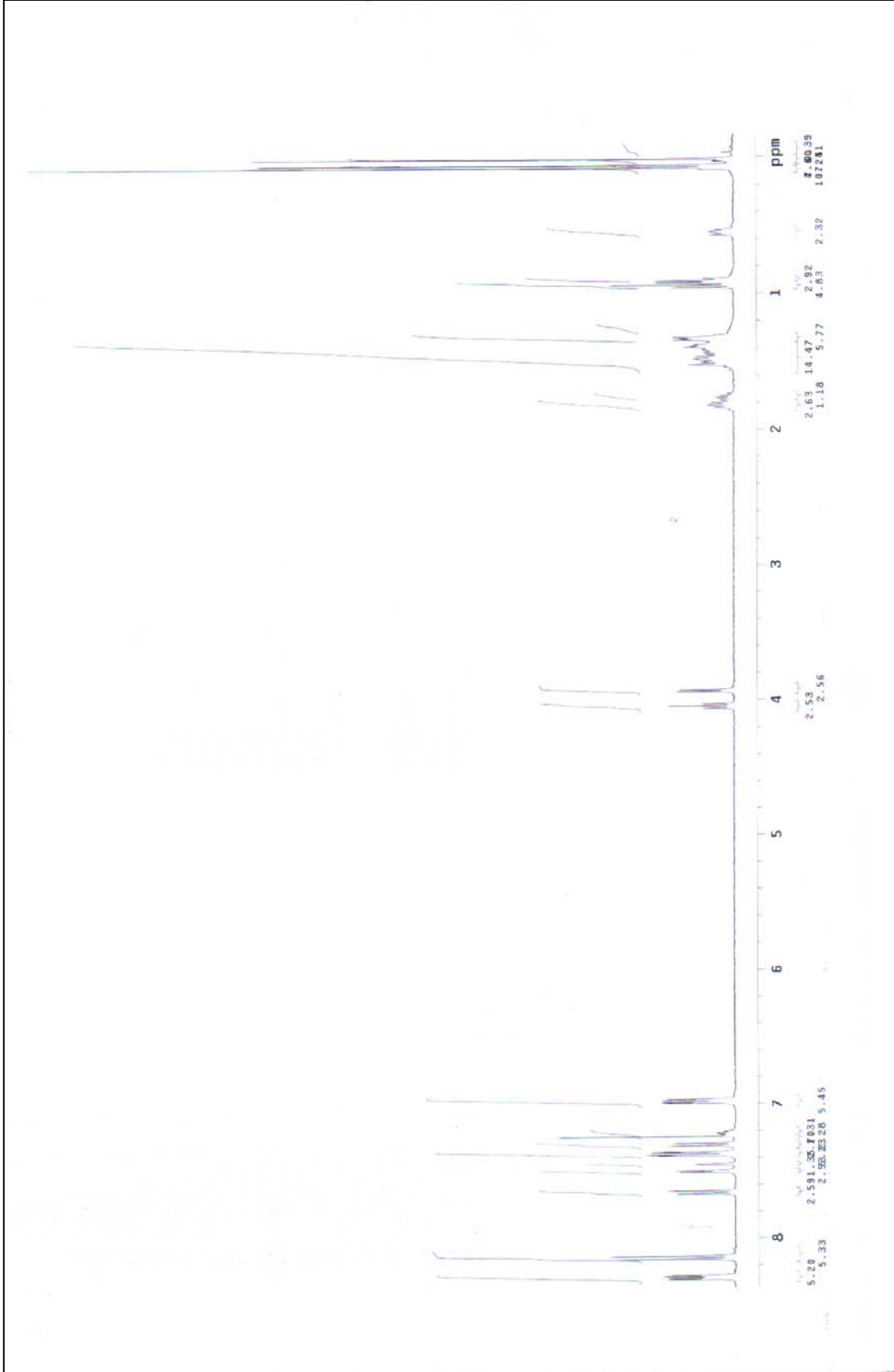
Şekil 5.152 Bileşik **43**'ün ^1H -NMR spektrumu.



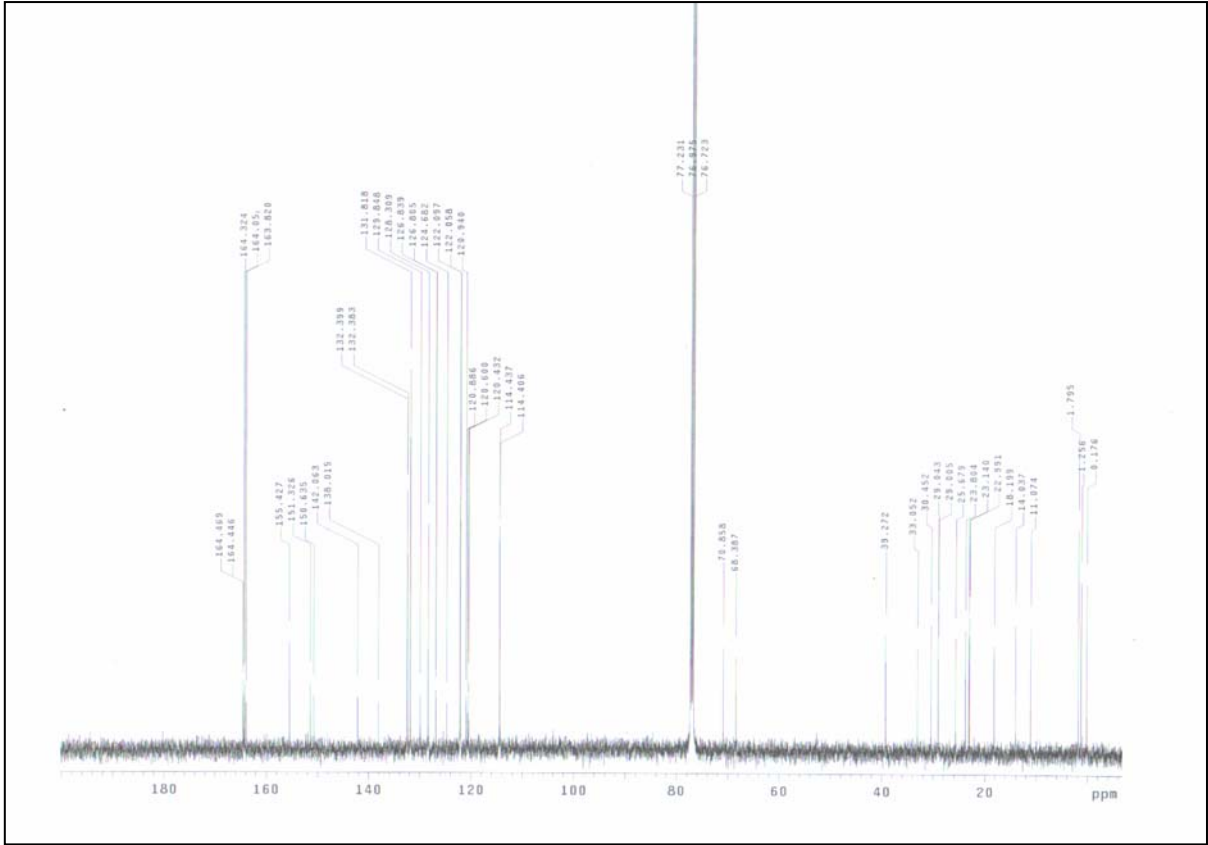
Şekil 5.153 Bileşik **43**'ün ^{13}C -NMR spektrumu.



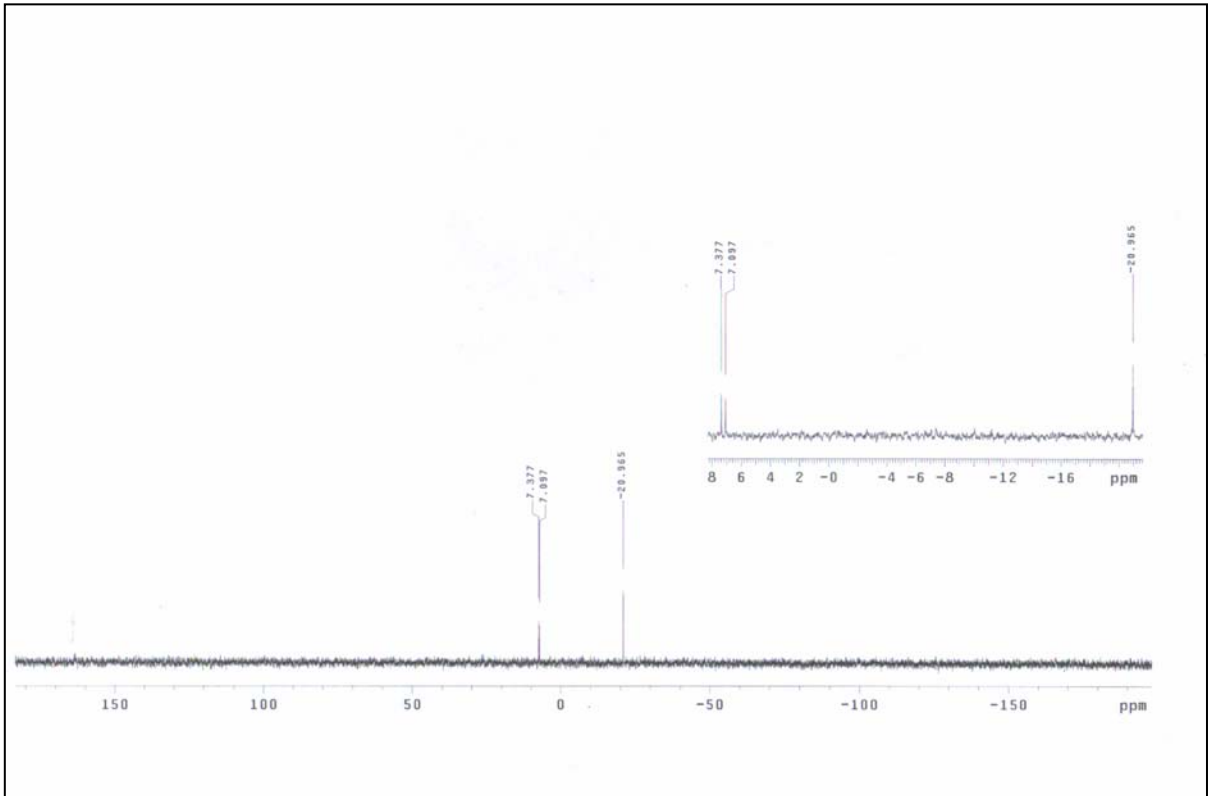
Şekil 5.154 Bileşik **43**'ün ^{29}Si -NMR spektrumu.



Şekil 5.155 Bileşik 44'ün ¹H-NMR spektrumu.



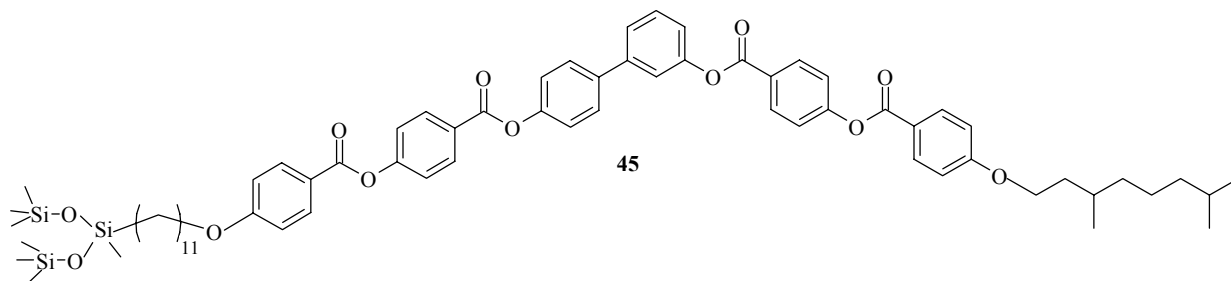
Şekil 5.156 Bileşik 44'ün ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.157 Bileşik 44'ün ²⁹Si-NMR spektrumu.

3'-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-[11-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan-3-il)undek-1-iloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (45)

(C₆₈H₈₈O₁₂Si₃; 1181.69 g/mol)



Reaktifler:

0.23 mmol Bileşik **26**

0.276 mmol 1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan

3 mL Toluen

1 damla Karstedt katalizörü

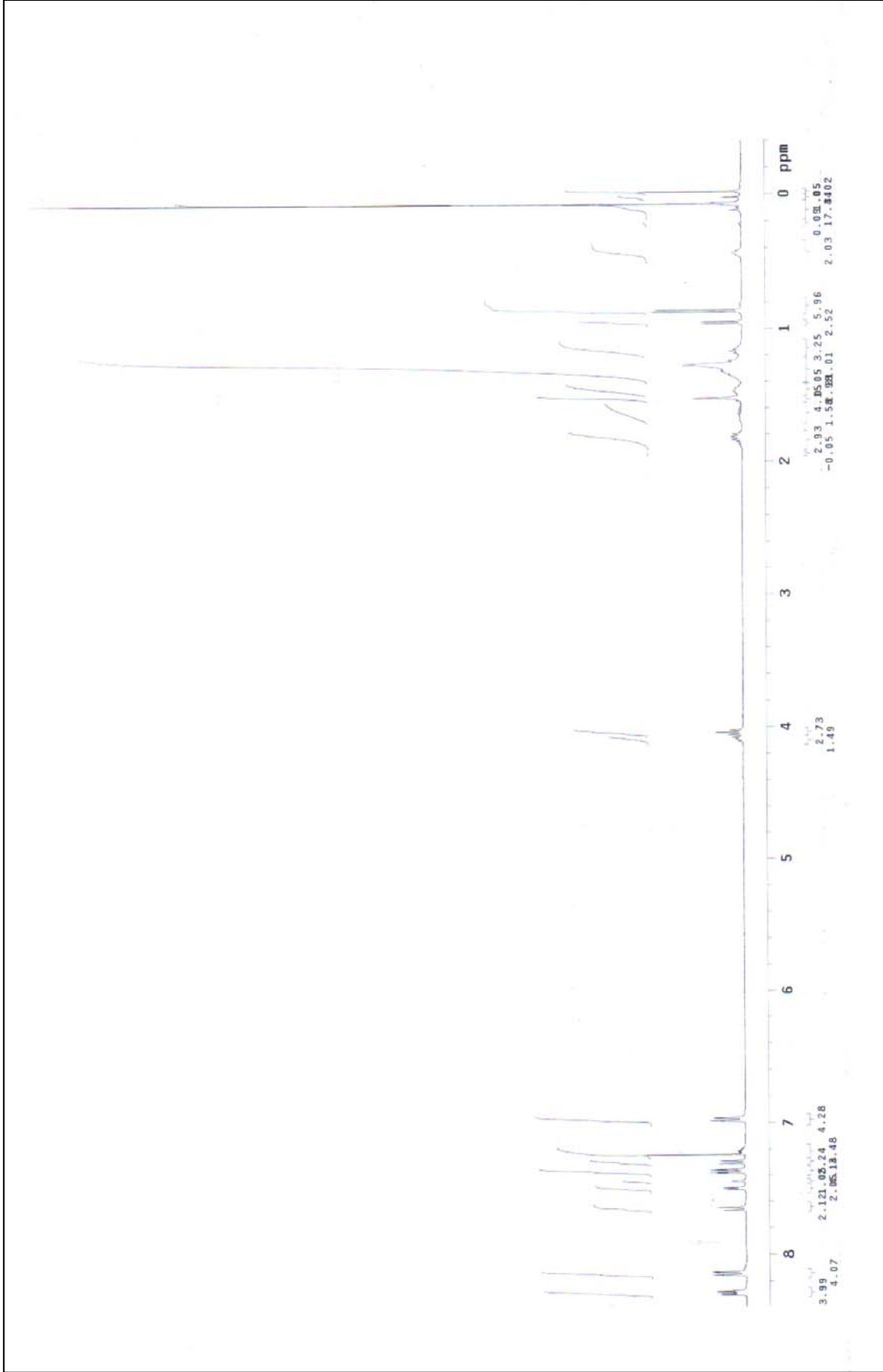
Verim: 0.15 g (% 56), beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (d; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.20 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.11-4.08 (m; 2H OCH₂), 4.04 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.79 (m; 3H, CH₂, CH), 1.69-1.45, 1.35-1.15 (2m; 25H, CH, 12 CH₂), 0.95 (d; *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃), 0.87 (d; *J* ≈ 6.4 Hz; 6H, 2 CH₃), 0.44-0.42 (m; 2H, SiCH₂), 0.07 [s; 18H, 2 Si-(CH₃)₃], -0.02 (s; 3H, Si-CH₃).

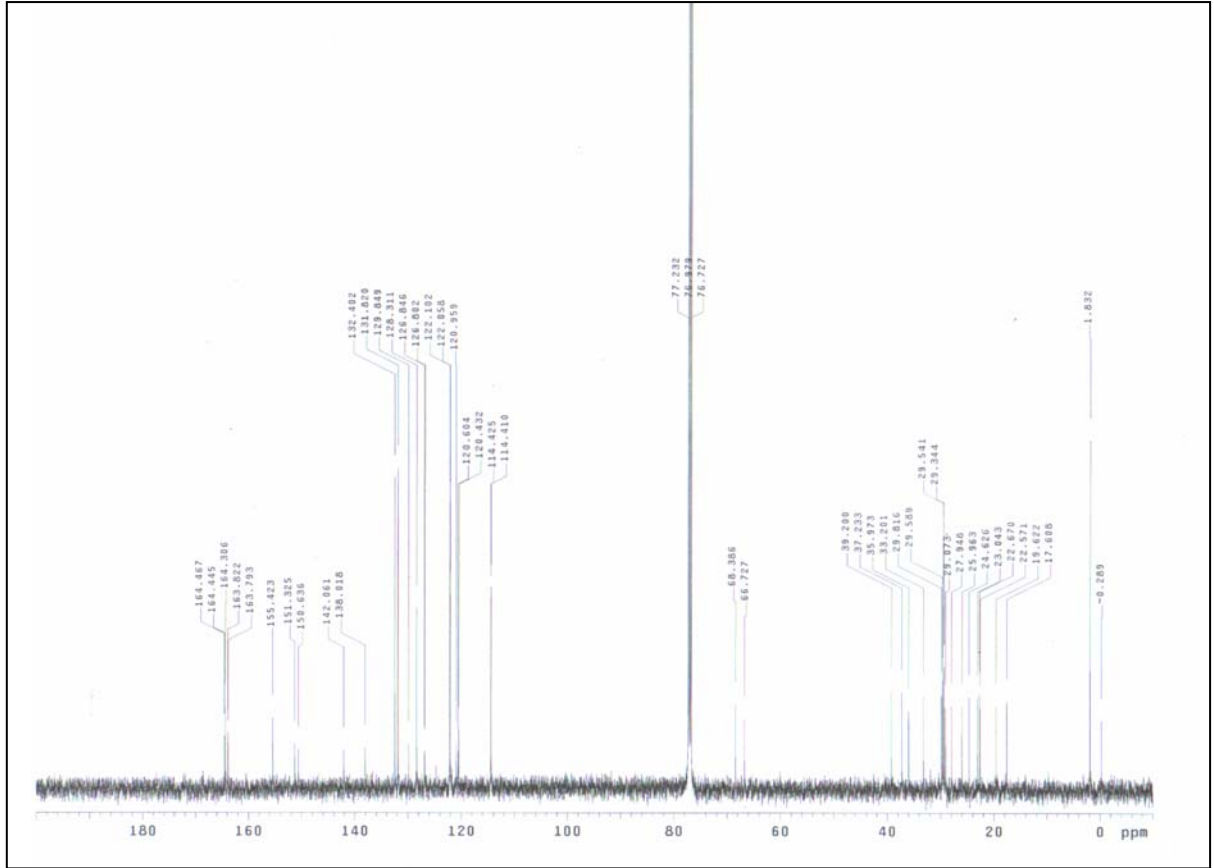
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.46, 164.44, 164.32, 164.30 (4s; 4 CO), 163.82, 163.79, 155.42, 151.32, 150.63, 142.06, 138.01, 126.84, 126.80, 120.96 (10s; 12 Ar-C), 132.40, 131.82, 129.84, 128.31, 124.67, 122.10, 122.05, 120.60, 120.43, 114.42, 114.41 (11d; 24 Ar-CH), 68.38, 66.72 (2t; 2 OCH₂), 39.20 (t; CH₂), 37.23, 35.97 (2d; 2 CH), 33.20, 29.81, 29.58, 29.54, 29.34, 29.07, 27.94, 25.96, 24.62, 23.04 (10t; 12 CH₂), 22.67, 22.57, 19.62 (3q; 3 CH₃), 17.60 (t; SiCH₂), 1.83, -0.28 (2q; 7 CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.83, -21.17.

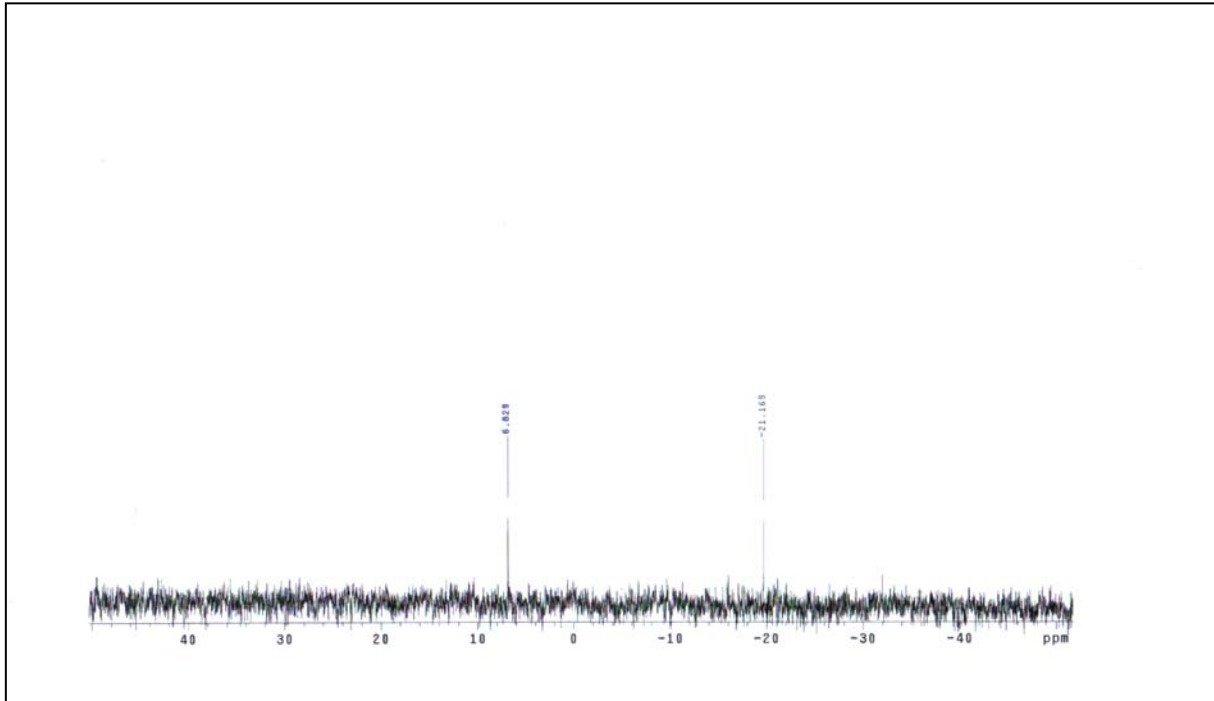
EA: Hesaplanan (%): C, 69.11; H, 7.50; bulunan (%): C, 68.83; H, 7.38.



Şekil 5.158 Bileşik 45'in ¹H-NMR spektrumu.



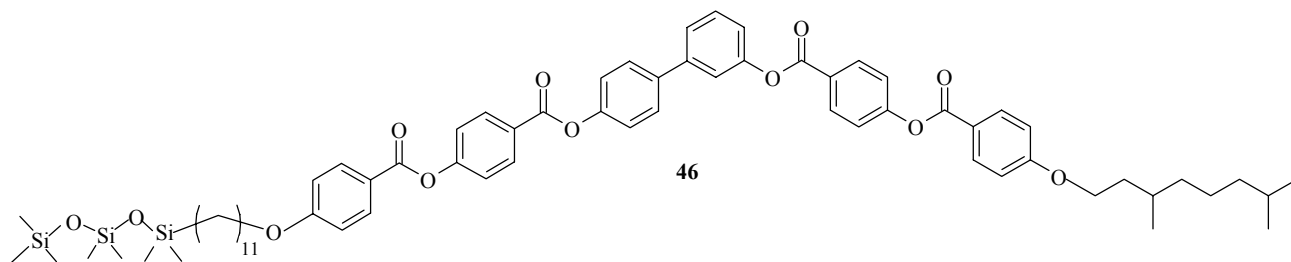
Şekil 5.159 Bileşik **45**'in ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.160 Bileşik **45**'in ^{29}Si -NMR spektrumu.

3'-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan-1-il)undek-1-iloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (46)

(C₆₈H₈₈O₁₂Si₃; 1181.69 g/mol)



Reaktifler:

0.26 mmol Bileşik 26

0.312 mmol 1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan

3 mL Toluen

1 damla Karstedt katalizörü

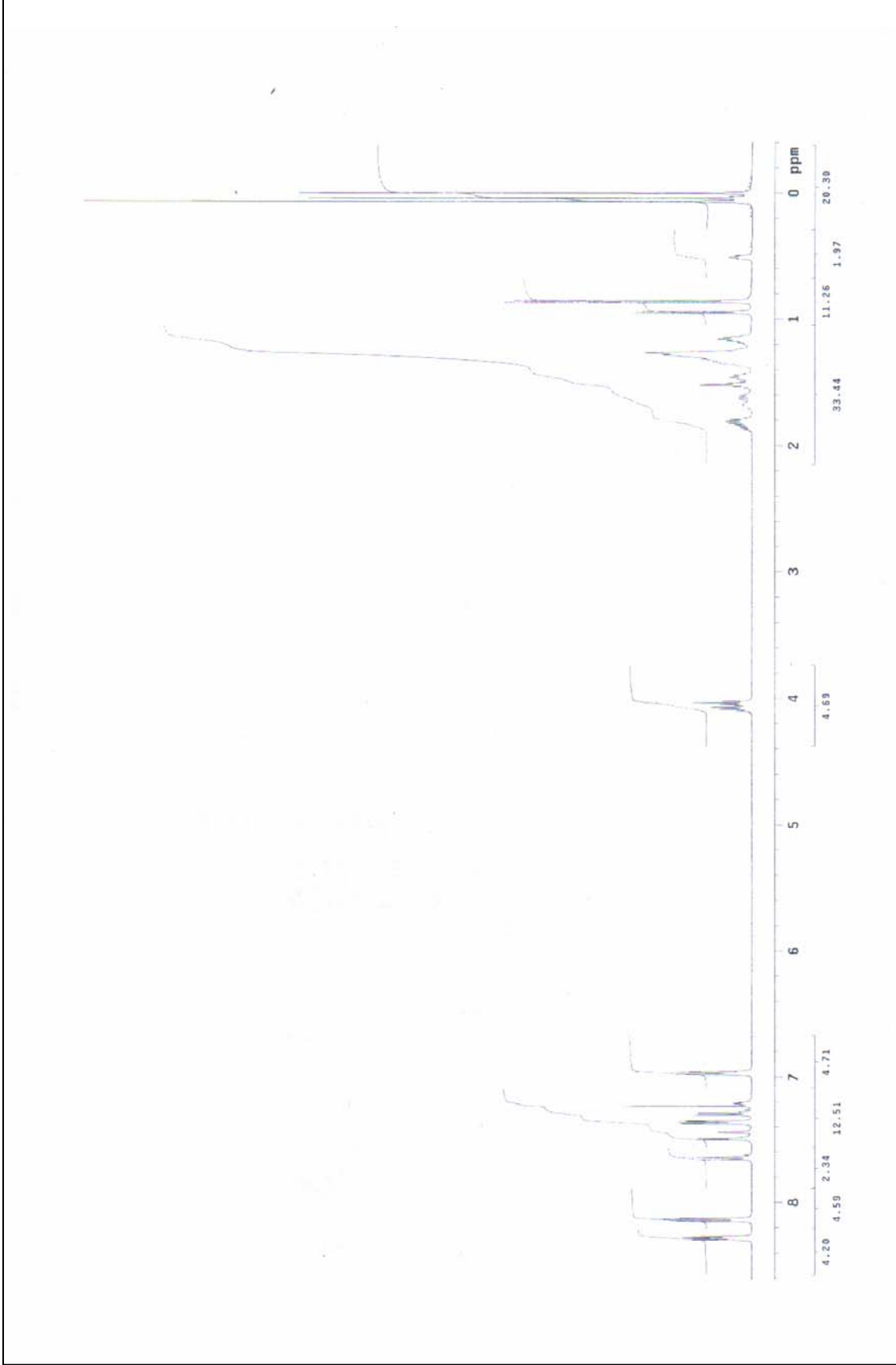
Verim: 0.21 g (% 68), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.20 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.10-4.06 (m; 2H OCH₂), 4.04 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.87-1.79 (m; 3H, CH₂, CH), 1.68-1.45, 1.37-1.14 (2m; 25H, CH, 12 CH₂), 0.95 (d; *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.87 (d; *J* ≈ 6.5 Hz; 6H, 2 CH₃), 0.53-0.50 (m; 2H, SiCH₂), 0.07 [s; 9H, Si-(CH₃)₃], 0.05 [s; 6H, Si-(CH₃)₂], 0.00 [s; 6H, Si-(CH₃)₂].

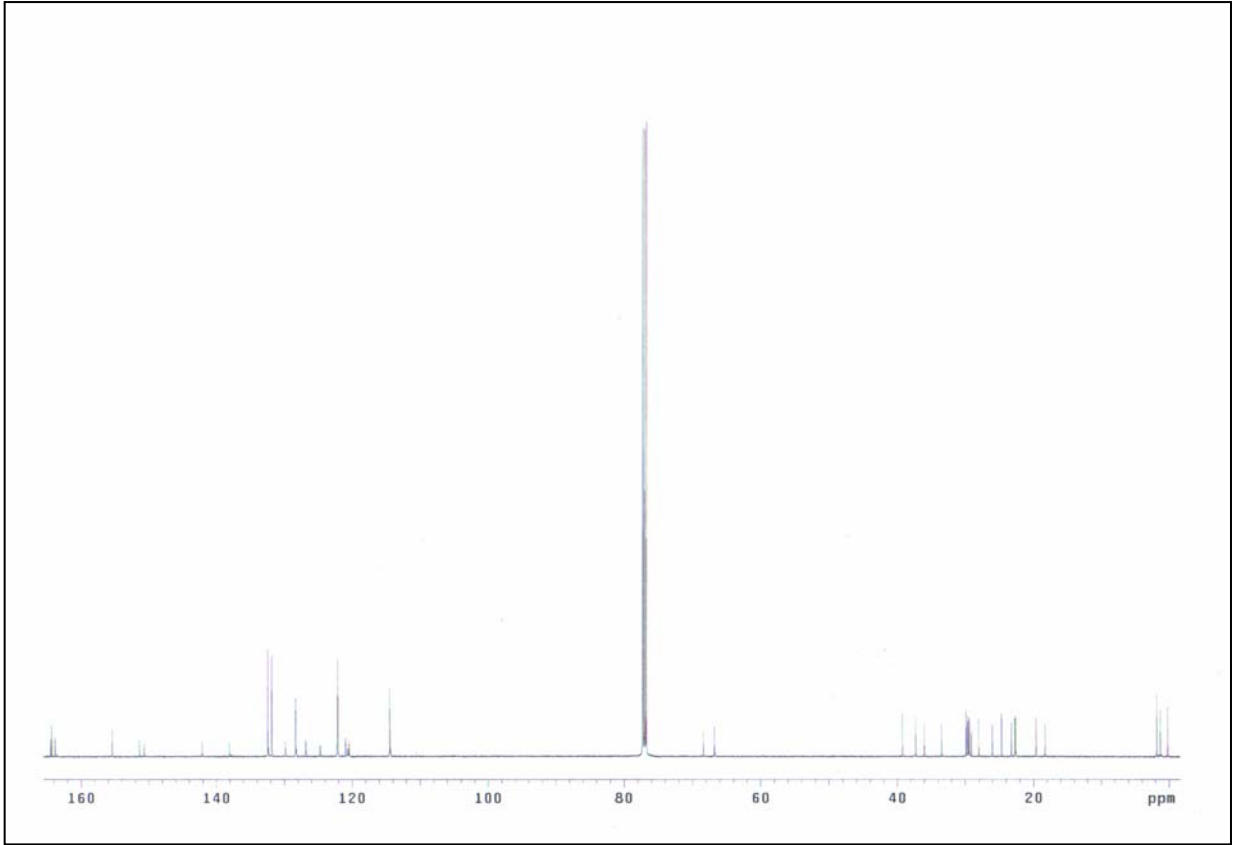
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.48, 164.46, 164.32, 164.30 (4s; 4 CO), 163.84, 163.81, 155.44, 151.34, 150.65, 142.08, 138.03, 126.86, 126.82, 120.97, 120.96 (11s; 12 Ar-C), 132.42, 131.83, 129.86, 128.32, 124.69, 122.11, 122.07, 120.62, 120.44, 114.44, 114.42 (11d; 24 Ar-CH), 68.40, 66.74 (2t; 2 OCH₂), 39.22 (t; CH₂), 37.25, 35.99 (2d; 2 CH), 33.43, 29.83, 29.61, 29.57, 29.55, 29.38, 29.37, 29.09, 27.96, 25.98, 24.64, 23.22 (12t; 12 CH₂), 22.69, 22.59, 19.64 (3q; 3 CH₃), 18.28 (t; SiCH₂), 1.80, 1.26, 0.20 (3q; 7 CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.48, 7.04, -21.05.

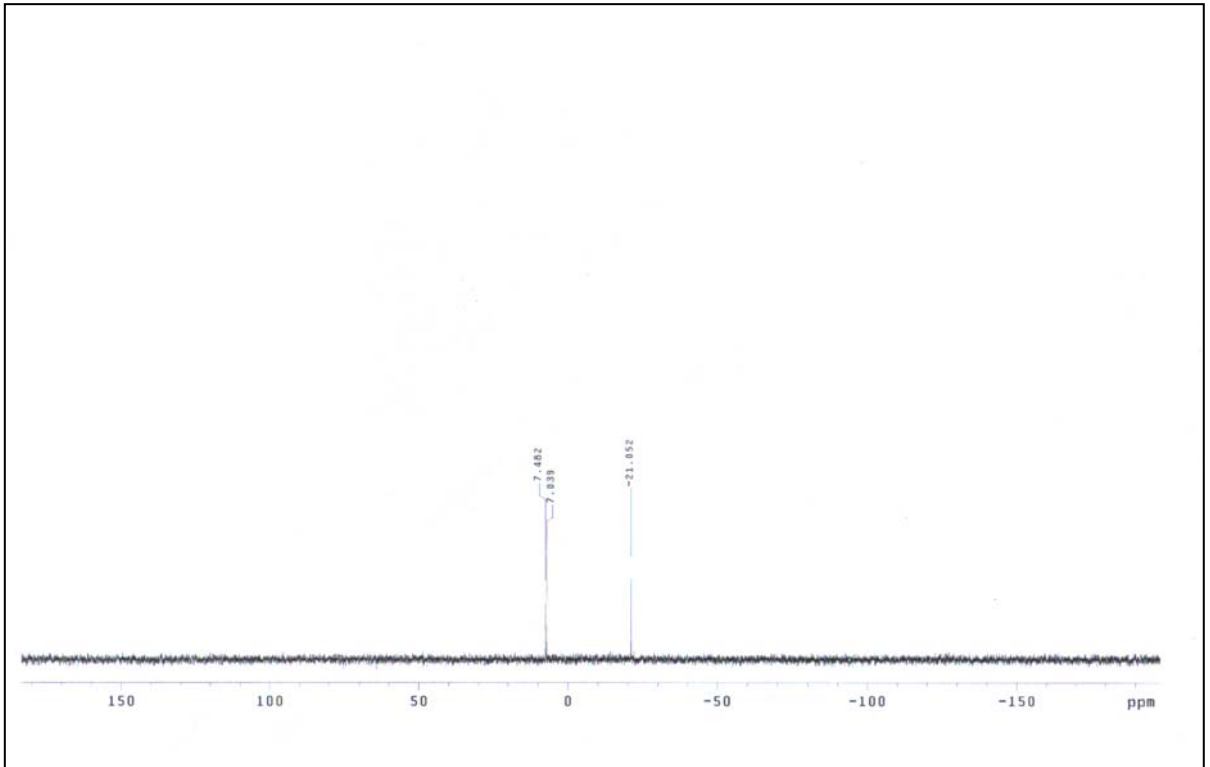
EA: Hesaplanan (%): C, 69.11; H, 7.50; bulunan (%): C, 69.01; H, 7.21.



Şekil 5.161 Bileşik **46**'nın ^1H -NMR spektrumu.



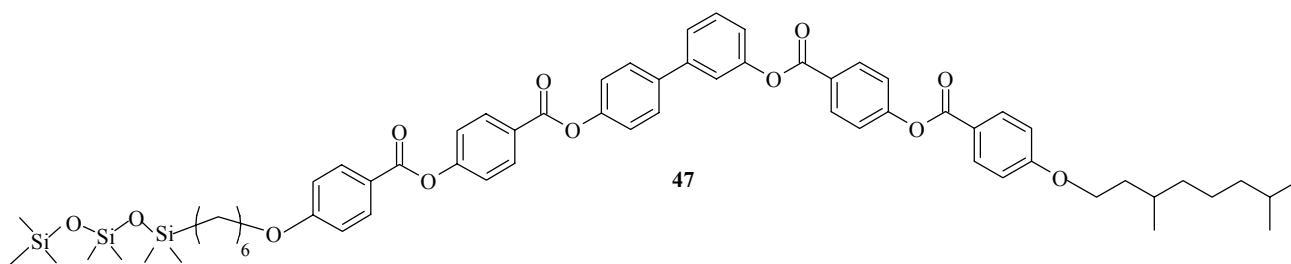
Şekil 5.162 Bileşik **46'**ın ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.163 Bileşik **46'**ın ^{29}Si -NMR spektrumu.

3'-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-[5-(1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan-1-il)heks-1-iloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (47)

(C₆₃H₇₈O₁₂Si₃; 1111.56 g/mol)



Reaktifler:

1.81 mmol Bileşik 27

2.173 mmol 1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan

10 mL Toluen

3 damla Karstedt katalizörü

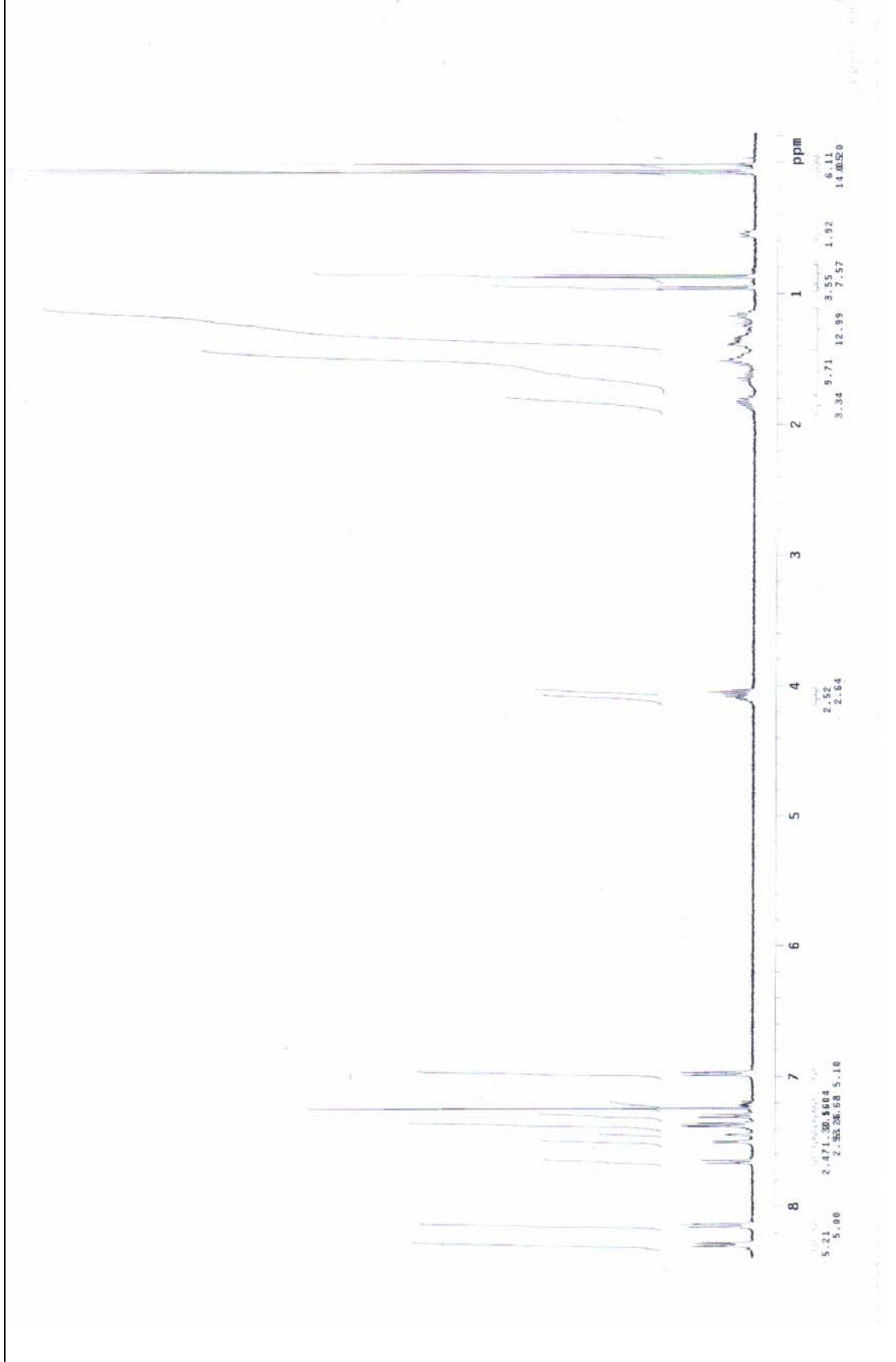
Verim: 0.61 g (% 30), beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.66 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.19 (m, 1 Ar-H), 6.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.11-4.08 (m; 2H OCH₂), 4.04 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.79 (m; 3H, CH₂, CH), 1.66-1.47, 1.39-1.15 (2m; 15H, CH, 7 CH₂), 0.95 (d; *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃), 0.87 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃), 0.57-0.53 (m; 2H, SiCH₂), 0.08 [s; 9H, Si-(CH₃)₃], 0.06 [s; 6H, Si-(CH₃)₂], 0.02 [s; 6H, Si-(CH₃)₂].

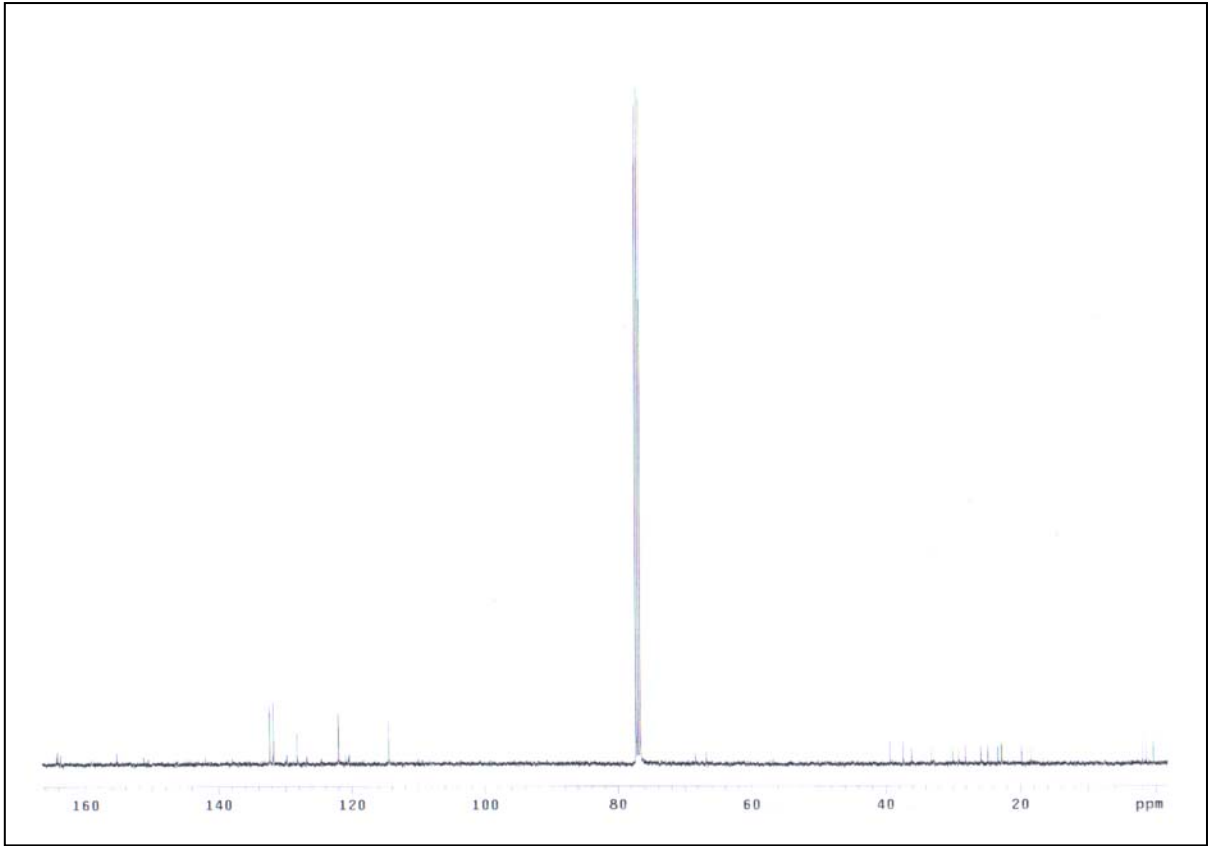
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.45, 164.43, 164.31, 164.30 (4s; 4 CO), 164.16, 163.69, 155.34, 151.26, 150.58, 141.99, 137.95, 126.86, 126.82, 121.99, 120.97 (11s; 12 Ar-C), 132.32, 131.74, 129.77, 128.24, 124.60, 122.08, 122.03, 120.62, 120.38, 114.42, 114.41 (11d; 24 Ar-CH), 68.45, 66.81 (2t; 2 OCH₂), 39.31 (t; CH₂), 37.35, 36.10 (2d; 2 CH), 33.15, 29.96, 29.13, 28.07, 25.80, 24.75, 23.26 (7t; 7 CH₂), 22.78, 22.69, 19.76 (3q; 3 CH₃), 18.35 (t; SiCH₂), 1.95, 1.41, 0.34 (3q; 7 CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.37, 7.09, -20.97.

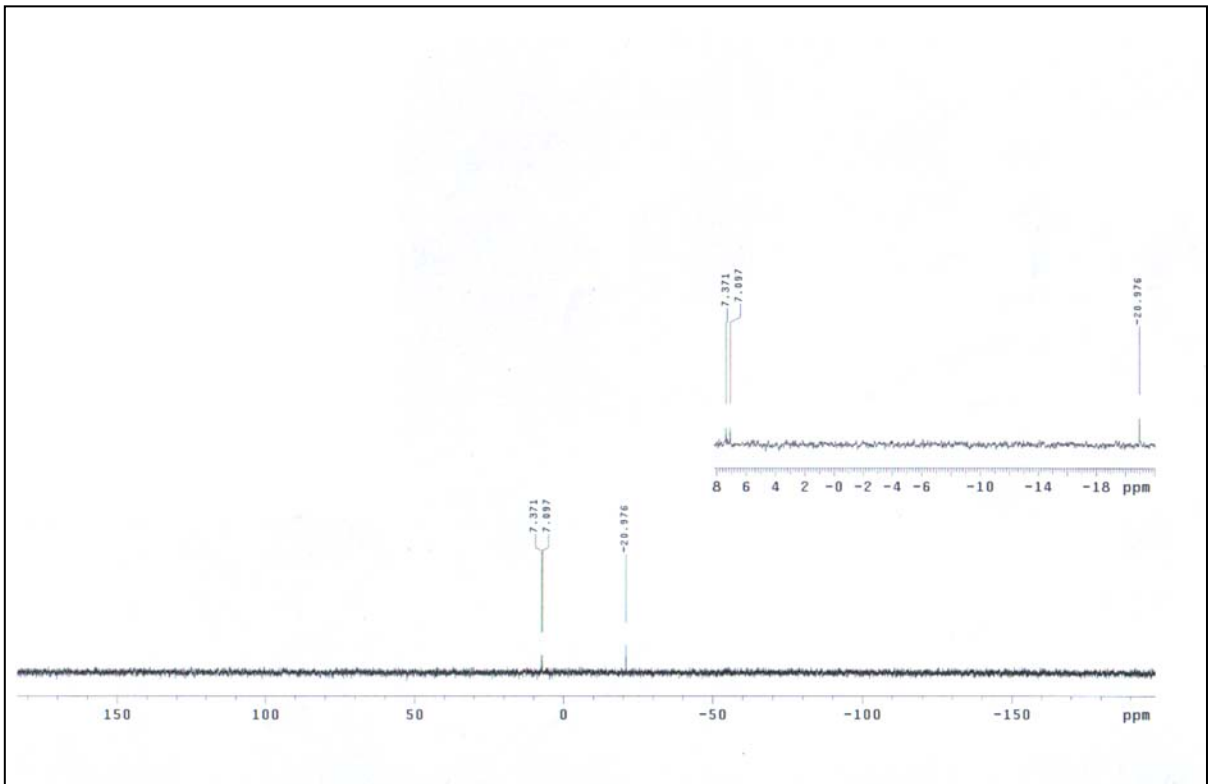
EA: Hesaplanan (%): C, 68.07; H, 7.07; bulunan (%): C, 68.36; H, 6.79.



Şekil 5.164 Bileşik 47' nin ^1H -NMR spektrumu.



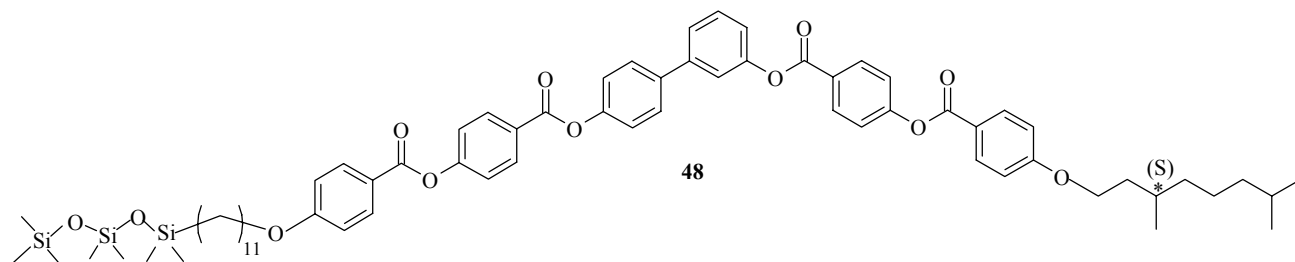
Şekil 5.165 Bileşik **47**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.166 Bileşik **47**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

3'-{4-[4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-4-{4-[4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan-1-il)undek-1-iloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}bifenil (48)

(C₆₈H₈₈O₁₂Si₃; 1181.69 g/mol)



Reaktifler:

0.20 mmol Bileşik **28**

0.24 mmol 1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan

3 mL Toluene

1 damla Karstedt katalizörü

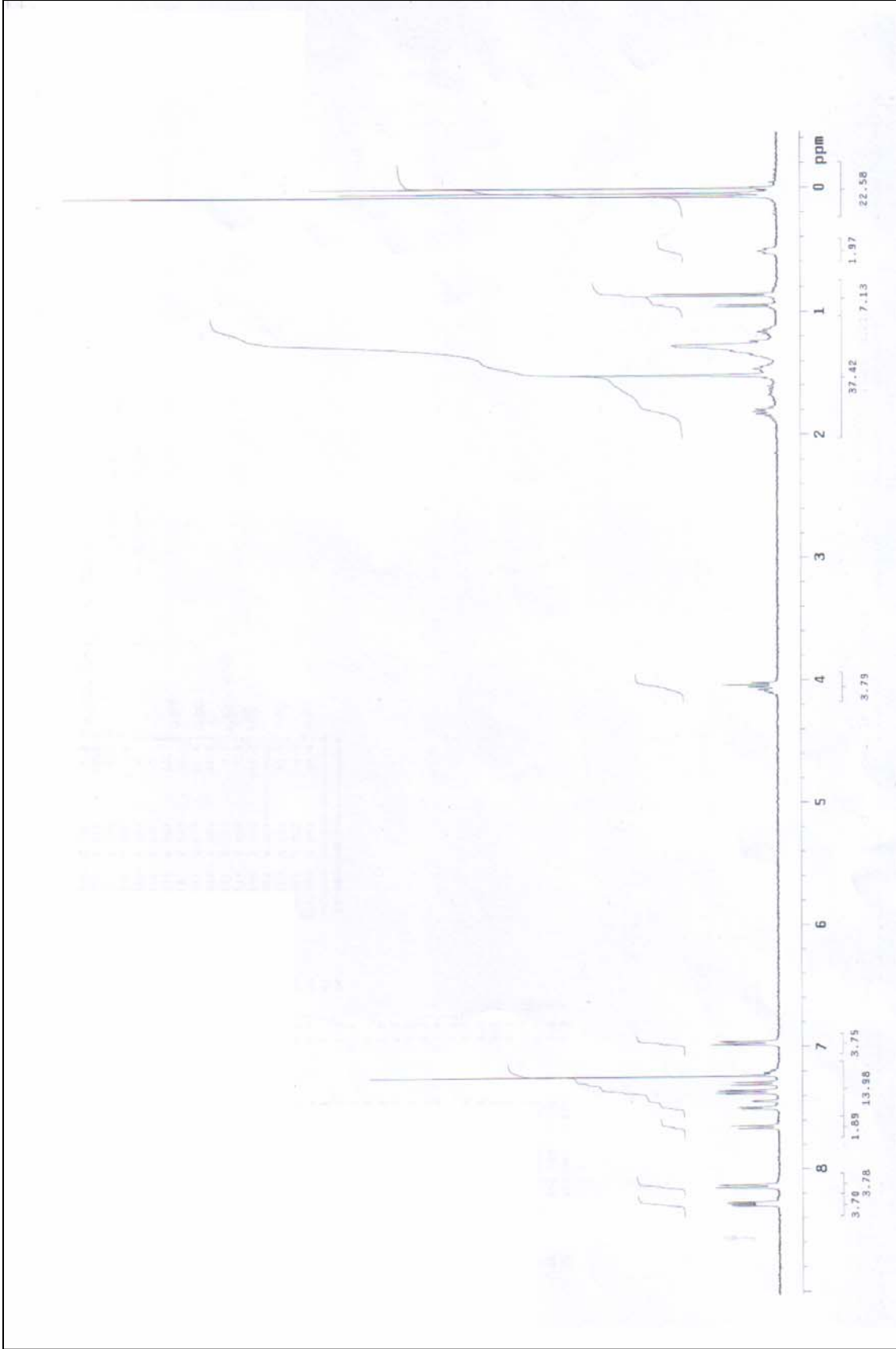
Verim: 0.097 g (% 41), beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.65 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.50 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.29 (d; *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.18 (m; 1 Ar-H), 6.97 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.10-4.08 (m; 2H OCH₂), 4.04 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.78 (m; 3H, CH₂, CH), 1.68-1.46, 1.35-1.14 (2m; 25H, CH, 12 CH₂), 0.95 (d; *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃), 0.51-0.49 (m; 2H, SiCH₂), 0.07 [s; 9H, Si-(CH₃)₃], 0.04 [s; 6H, Si-(CH₃)₂], 0.00 [s; 6H, Si-(CH₃)₂].

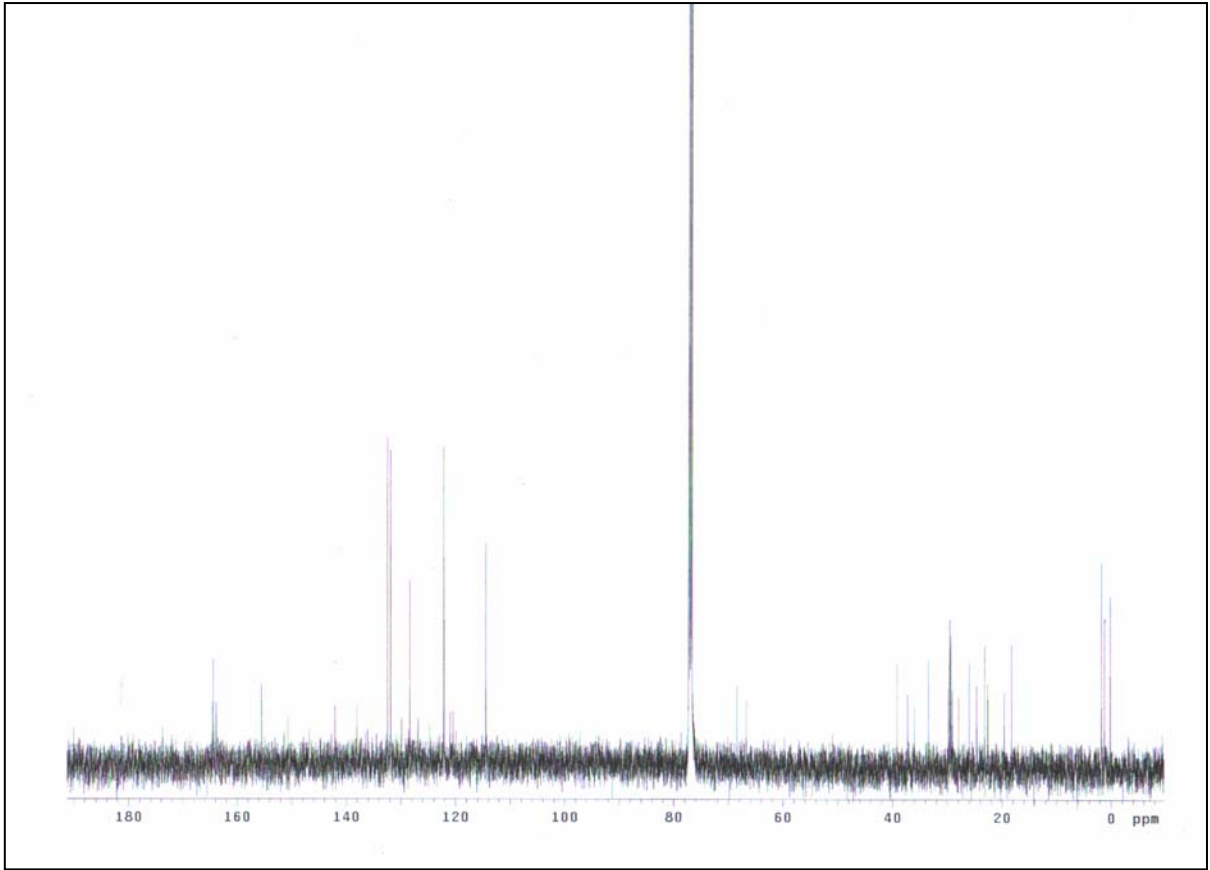
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.46, 164.44, 164.31, 164.30 (4s; 4 CO), 163.82, 163.79, 155.42, 151.32, 150.63, 142.06, 138.01, 126.85, 126.80, 120.96 (10s; 12 Ar-C), 132.40, 131.82, 129.84, 128.31, 124.68, 122.10, 122.05, 120.43, 114.42, 114.40 (10d; 24 Ar-CH), 68.38, 66.72 (2t; 2 OCH₂), 39.20 (t; CH₂), 37.23, 35.97 (2d; 2 CH), 33.41, 29.81, 29.59, 29.55, 29.53, 29.36, 29.34, 29.06, 27.94, 25.96, 24.62, 23.20 (12t; 12 CH₂), 22.67, 22.57, 19.61 (3q; 3 CH₃), 18.27 (t; SiCH₂), 1.78, 1.24, 0.18 (3q; 7 CH₃).

²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.48, 7.04, -21.05.

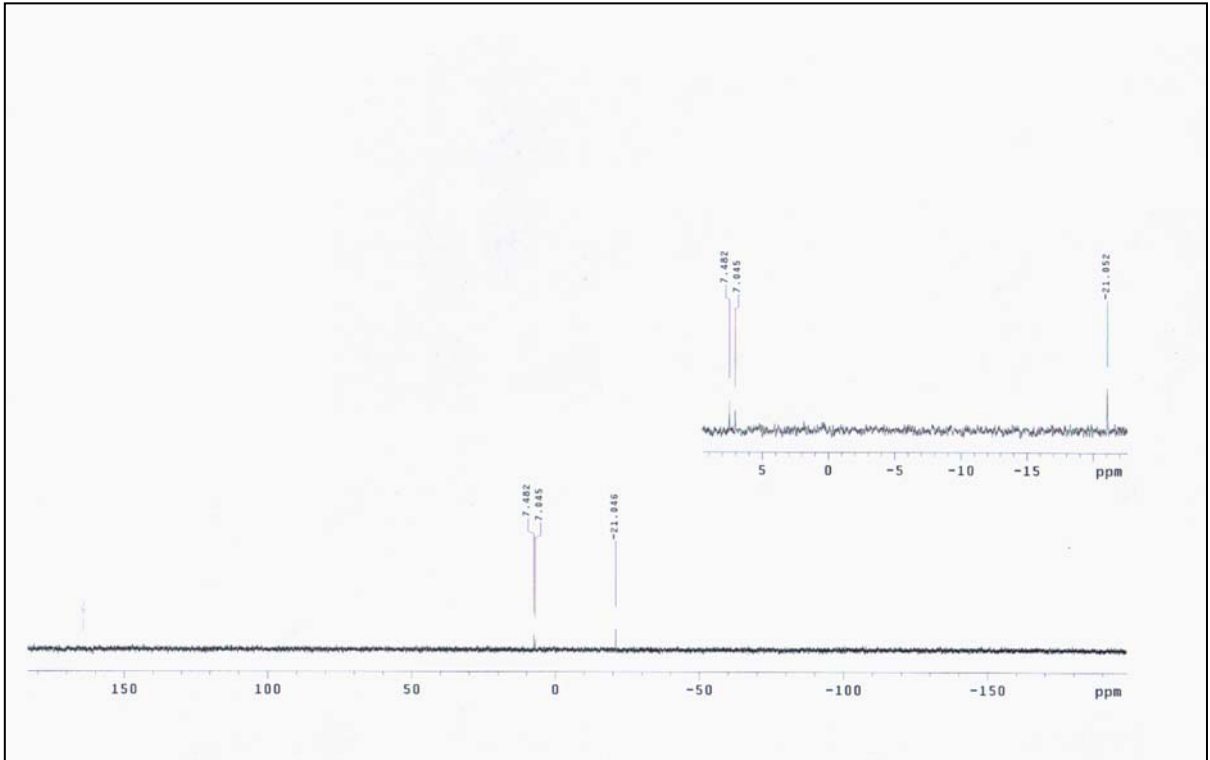
EA: Hesaplanan (%): C, 69.11; H, 7.50; bulunan (%): C, 68.97; H, 7.42.



Şekil 5.167 Bileşik **48'**'in ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.168 Bileşik **48**'in ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.169 Bileşik **48**'in ^{29}Si -NMR spektrumu.

5.2 Mesomorfik Özellikler

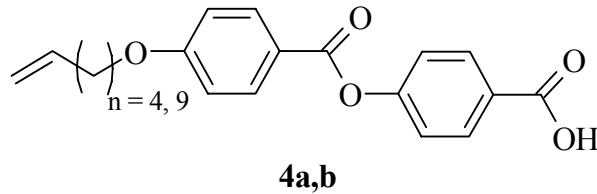
5.2.1 Lineer Çekirdek Ünitelerinin Mesomorfik Özellikleri

5.2.1.1 Olefinik Uçlu Lineer Çekirdek Ünitelerinin Mesomorfik Özellikleri

Olefinik uçlu lineer çekirdek ünitelerinin (**4a,b**) geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, Leitz Laborlux 12 Pol Polarizasyon Mikroskobu ve Linkam TMS93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcılı tabla kullanılarak belirlenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Perkin-Elmer DSC-7 diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin⁻¹) elde edilmiştir.

Olefinik uçlu lineer çekirdek üniteleri **4a,b**'nin polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) incelemeleri sonucunda belirlenen mesomorfik özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Lineer çekirdek üniteleri **4a,b**'nin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJmol⁻¹) değerleri: K: kristal, N: nematik, M: bilinmeyen, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.



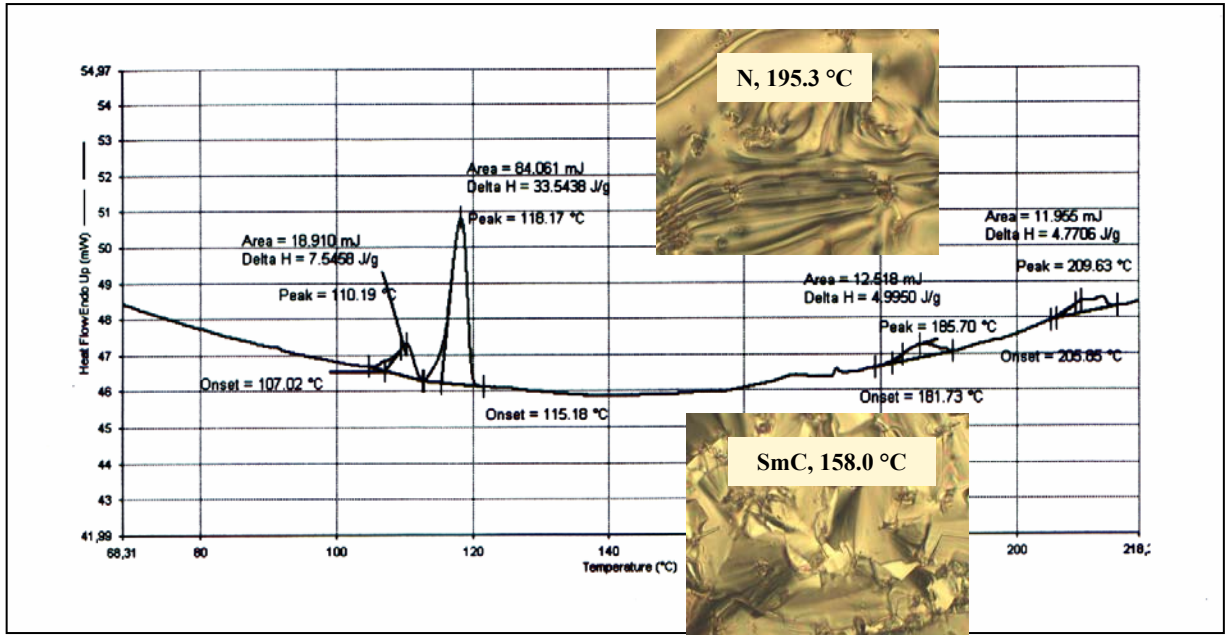
Bileşik No	n	<i>T</i> °C (ΔH kJ/mol)
^b 4a	9	<i>K</i> ₁ 110 (3.1) <i>K</i> ₂ 118 (13.8) <i>SmC</i> 186 (2.1) <i>N</i> 210 (2.0) <i>Iso</i>
^c 4b	4	<i>K</i> 145 (5.8) <i>N</i> 220 (5.2) <i>M</i> 233 (6.1) <i>Iso</i>

^aDSC, Perkin Elmer-7, erime ve “clear” (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.

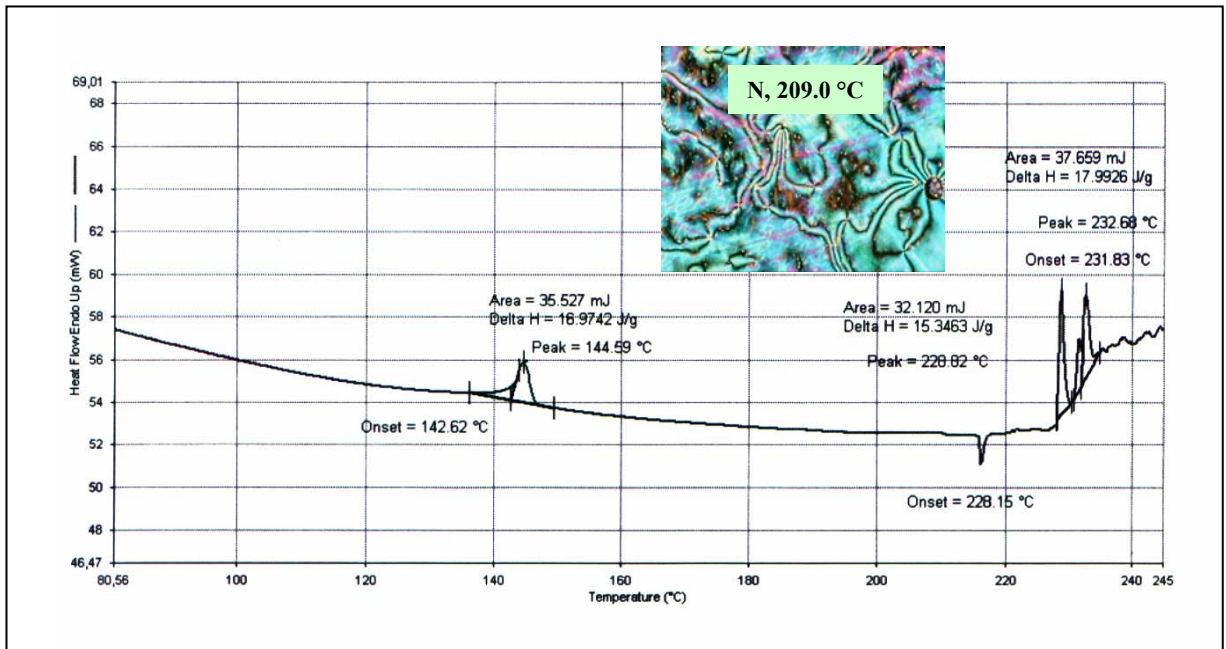
^bLiteratür (Keith, 2006) : *K* 117 *SmC* 185 *N* 212 *Iso*.

^cLiteratür (Schiewe vd., 1996): *K* 136 *N* 230 *Iso*.

Soğutma sırasında bileşik; **4a**'nın 158.0 °C ve 195.3 °C'deki, **4b**'nin 209.0 °C'deki mesofaz tekstürleri ve ısıtma ile alınan DSC termogramları Şekil 5.170 ve Şekil 5.171'de verilmiştir.



Şekil 5.170 Bileşik **4a**'nın ısıtma DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.



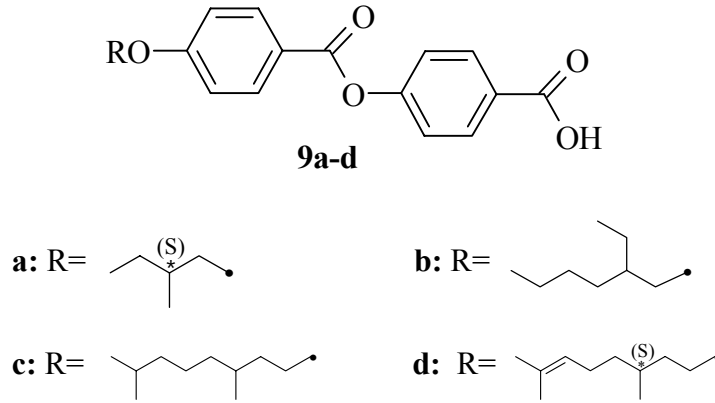
Şekil 5.171 Bileşik **4b**'nin ısıtma DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.

5.2.1.2 Dallanmış Zincirli Lineer Çekirdek Ünitelerinin Mesomorfik Özellikleri

Dallanmış zincirli lineer çekirdek ünitelerinin (**9a-d**) geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, ‘Nikon Optiphot Polarizasyon mikroskobu’, ‘Nikon Coolpix 995’ dijital kamera, ‘Mettler FP 90’ ısıtma plakası kullanılarak incelenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Perkin-Elmer DSC-7 diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin⁻¹) elde edilmiştir.

Dallanmış zincirli lineer çekirdek ünitelerinin **9a-d**’nin polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) incelemeleri sonucunda belirlenen mesomorfik özellikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Lineer çekirdek üniteleri **9a-d**’nin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJmol⁻¹) değerleri: K: kristal, Ch: kolesterik, M: bilinmeyen, N: nematik, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.

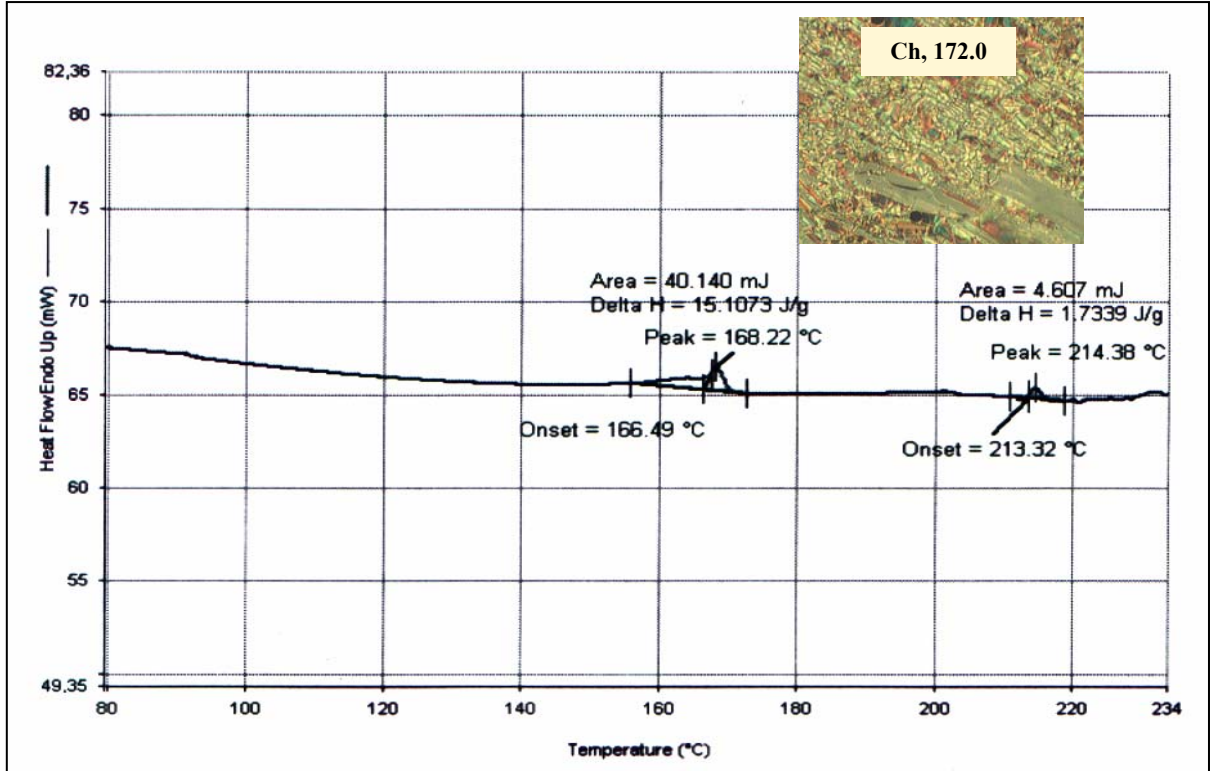


Bileşik No	<i>T</i> °C (ΔH kJ/mol)
^b 9a	K 168 (5.0) Ch 214 (0.6) Iso
9b	<i>K</i> ₁ 65 (1.8) <i>K</i> ₂ 97 (7.2) <i>M</i> 134 (7.7) <i>N</i> 155 (1.4) Iso
9c	K 102 (13.1) <i>SmC</i> 165 (2.7) <i>N</i> 218 (10.0) Iso
9d	K 88 (5.6) <i>SmX</i> 143 (1.1) Ch 184 (1.7) Iso

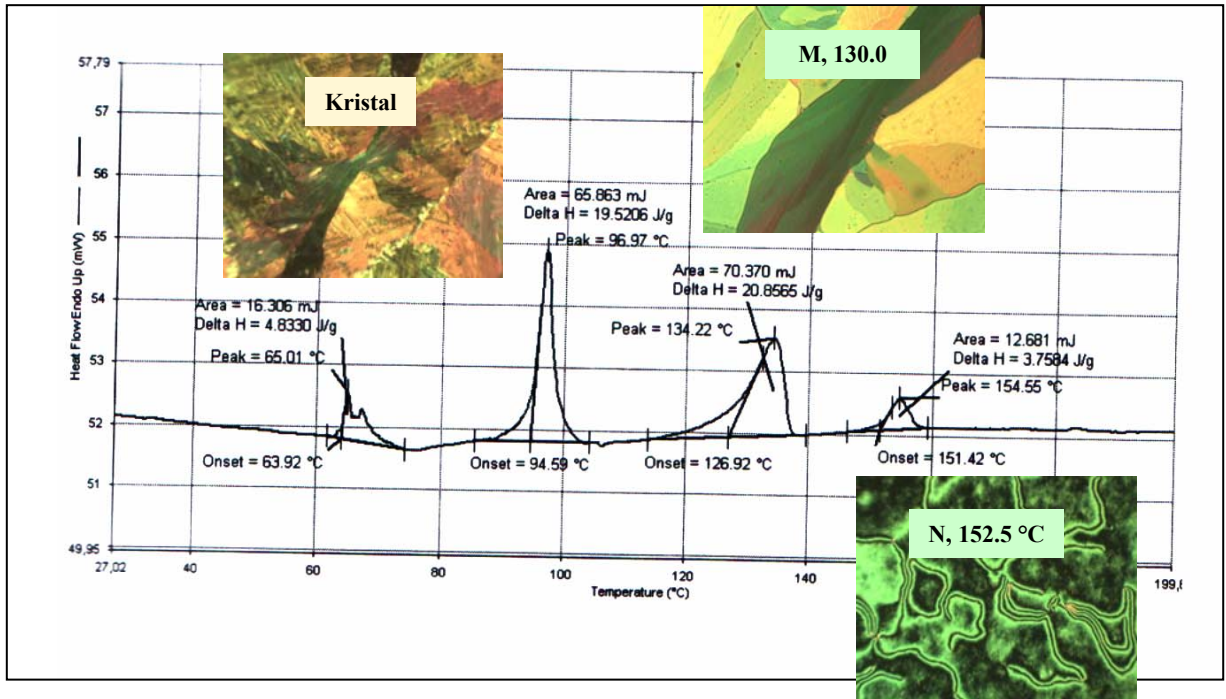
^aDSC, Perkin Elmer-7, erime ve “clear” (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.

^bBileşik **9a**’nın mesomorfik özelliklerine ait veriler için, literatür içeriğine ulaşılamamıştır.

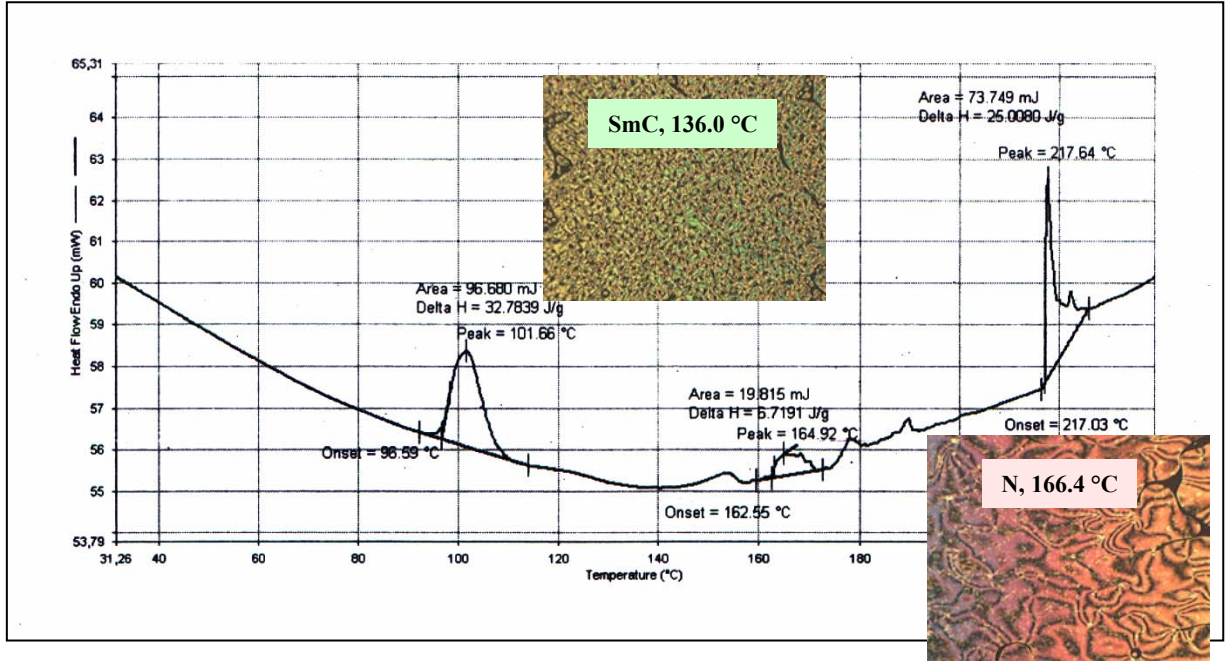
Soğutma sırasında bileşik; **9a**’nın 172.0 °C’deki, **9b**’nin 130.0 °C ve 152.5 °C’deki, **9c**’nin 136.0 °C ve 166.4 °C’deki, **9d**’nin 113.2 °C ve 158.0 °C’deki mesofaz tekstürleri ve ısıtma ile alınan DSC termogramları Şekil 5.172 -Şekil 5.175’de verilmiştir.



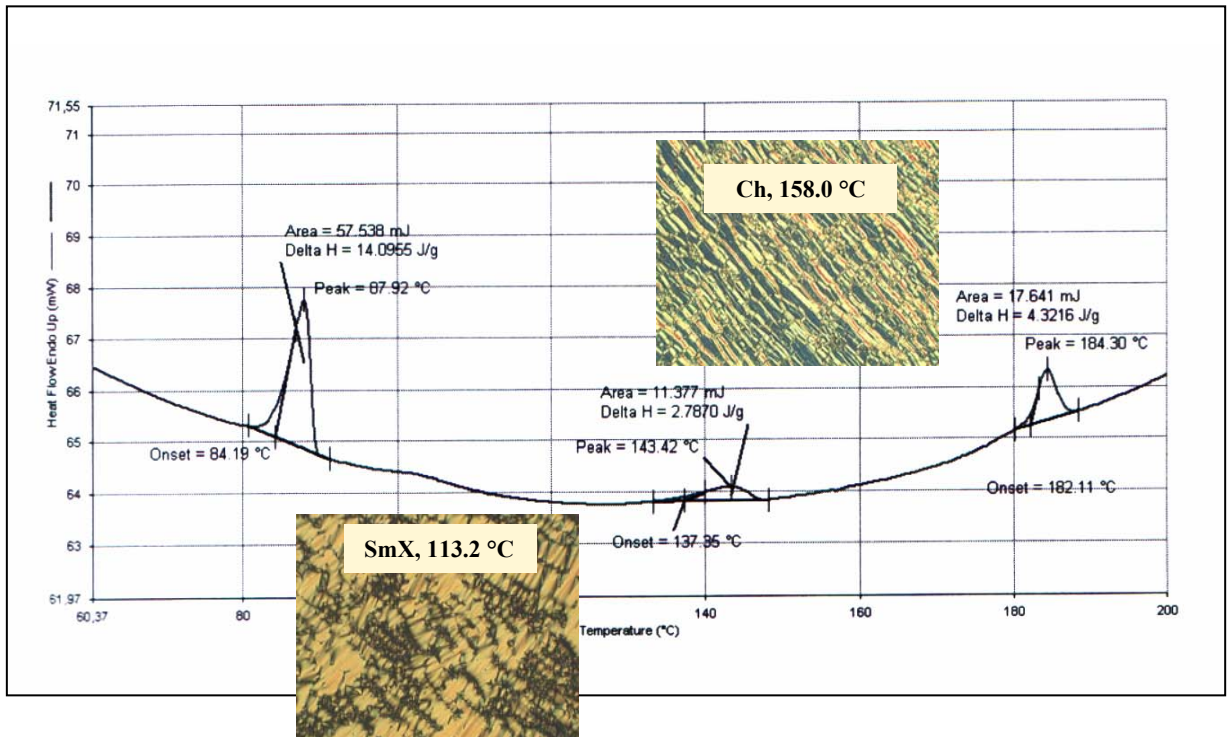
Şekil 5.172 Bileşik **9a**'nın ısıtma DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



Şekil 5.173 Bileşik **9b**'nin ısıtma DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.



Şekil 5.174 Bileşik 9c'nin ısıtma DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.



Şekil 5.175 Bileşik 9d'nin ısıtma DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.

5.2.2 Yeni "Banana-shaped" Bileşiklerin Mesomorfik Özellikleri

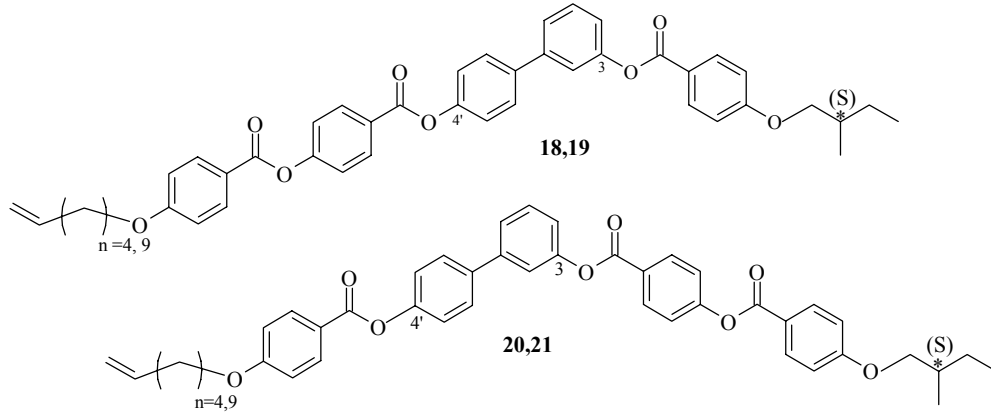
5.2.2.1 Terminal Pozisyonun Birinde Alkenik Zincirin Yer Aldığı Merkezi Bifenil Üniteli Asimetrik "Banana-shaped" Bileşiklerin (18-28) Mesomorfik Özellikleri

Terminal pozisyonların birinde alkenik zincirin yer aldığı merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşiklerin (18-28) geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, 'Nikon Optiphot Polarizasyon mikroskobu', 'Nikon Coolpix 995' dijital kamera, 'Mettler FP 90' ısıtma plakası kullanılarak incelenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Perkin-Elmer DSC-7 diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin⁻¹) elde edilmiştir. Elde edilen yeni mesogenlerin sergilediği mesofaz tipi dikkate alınarak, incelenmesi uygun olanların elektriksel alanda "switching" davranışı (ferro- veya antiferroelektrik) araştırılmıştır (bkz. Bölüm 6.2.3.2). Ayrıca bazı mesogenlerin, mesofaz yapısı ve moleküllerinin mesofazda düzenlenişleri ile ilgili ayrıntılı bilgilere mesofaz X-ray metodu ile ulaşılmıştır (bkz. Bölüm 6.2.2).

Merkezi bifenil ünitesinin 3- ve 4-pozisyonunda yer alan lineer sert çekirdek ünitelerindeki halka sayısının değiştirilmesi ve farklı uzunlukta terminal alkenik zincirlerin kullanılmasıyla elde edilecek yeni moleküllerin mesomorfik özelliklerinde ortaya çıkan değişimin incelenmesi amacıyla sentezlenen bileşik 18-21'in, polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) incelemeleri sonucunda belirlenen mesomorfik özellikleri Çizelge 5.3'de verilmiştir. Yapılan mesomorfik incelemelerinde, Bileşik 18'de dar bir mesofaz aralığında monotropik B₂ (*SmCP*: polar smektik C) ve Bileşik 20'de monotropik B₁ (*Col_r*: kolumnar rectangular) mesofazı ortaya çıkarken, daha kısa terminal zincire sahip benzer bileşikler Bileşik 19 ve Bileşik 21'in sıvı kristal özelliğe sahip olmadığı belirlenmiştir. Bileşik 18'in elektrooptik incelemesinden elde edilen veriler Bölüm 6.2.3.2'de sunulmuştur.

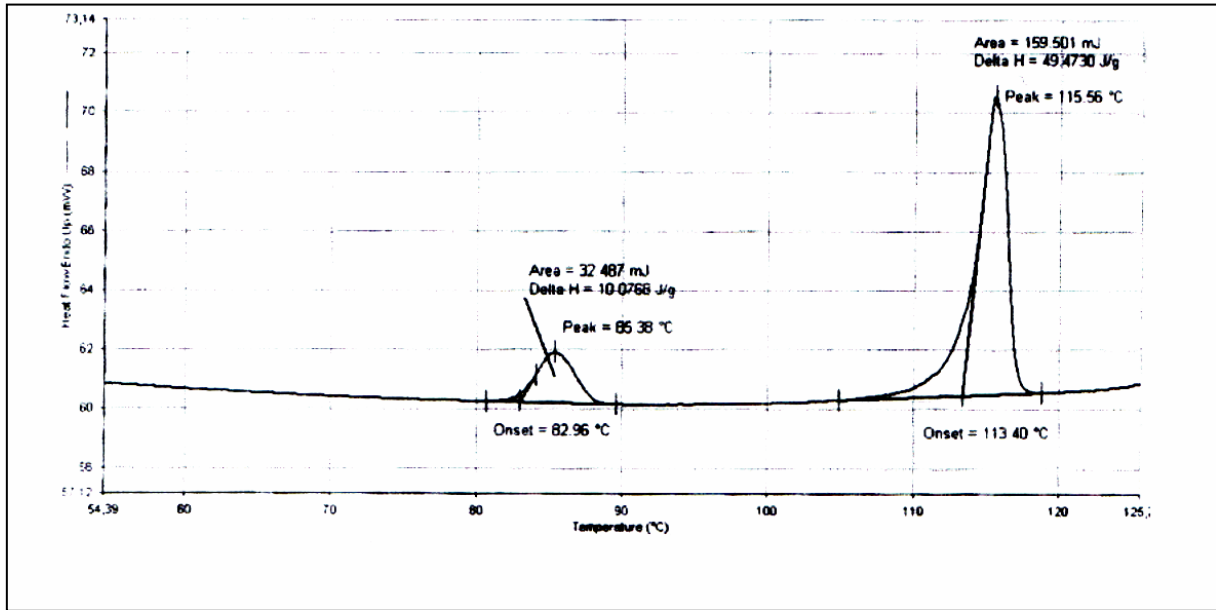
Soğutma sırasında Bileşik 18'in 88.8 °C'deki ve Bileşik 20'nin 81.9 °C'deki mesofaz tekstürleri, Bileşik 19'un 92.2 °C'deki kristal görüntüsü ve tüm bileşiklerin ısıtma-soğutma DSC termogramları Şekil 5.176-5.181'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Bileşik **18-21**'in faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJmol⁻¹) değerleri: *K*: kristal, *B₁*: banana faz (*Col_r*: kolumnar rectangular), *B₂*: banana faz (*SmCP*: polar smektik C) ve *Iso*: isotropik mesofaz.

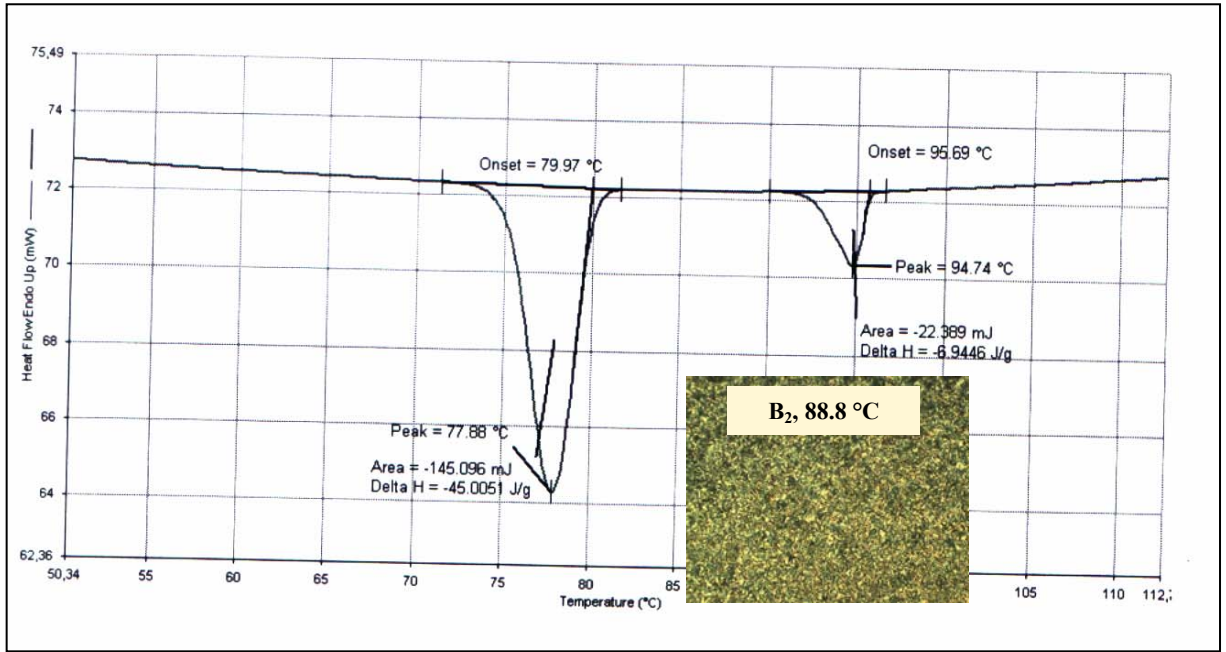


Bileşik No	n	<i>T</i> °C (ΔH kJ/mol)
18	9	<i>K</i> ₁ 85 (7.7) <i>K</i> ₂ 116 (38.0) { <i>B</i> ₂ 95 (5.3)} <i>Iso</i>
19	4	<i>K</i> 118 (32.8) <i>Iso</i>
20	9	<i>K</i> 103 (33.1) { <i>B</i> ₁ 86 (13.9)} <i>Iso</i>
21	4	<i>K</i> 92 (19.5) <i>Iso</i>

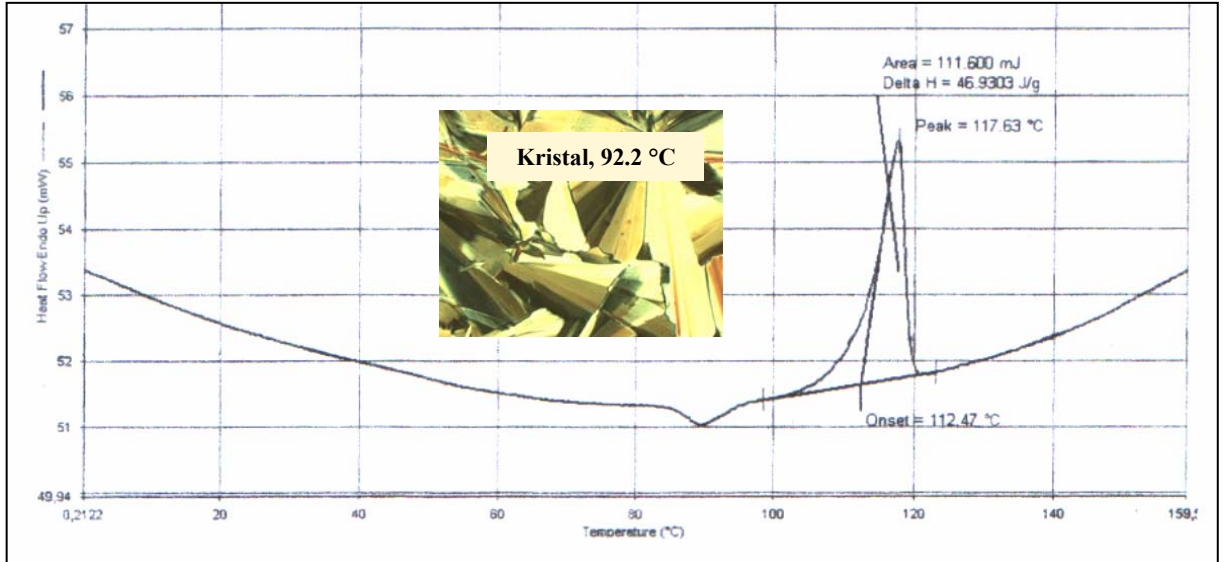
^aDSC, Perkin Elmer-7, erime ve “clear” (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde, { } monotropik faz geçişi.



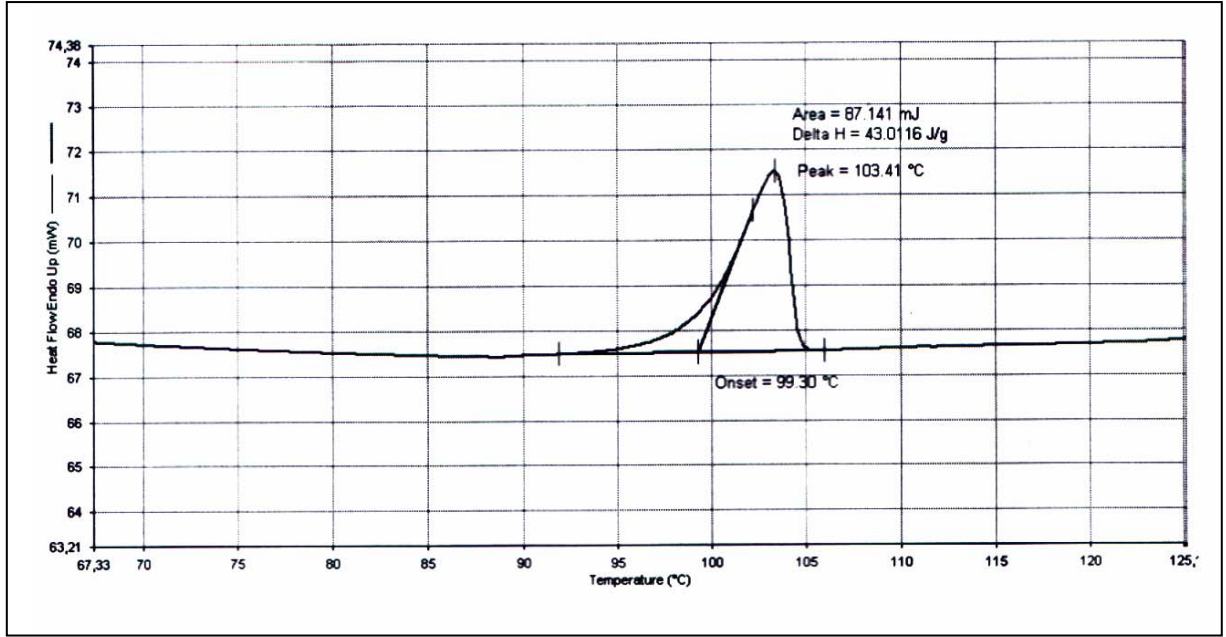
Şekil 5.176 Bileşik **18**'in ısıtma DSC termogramı.



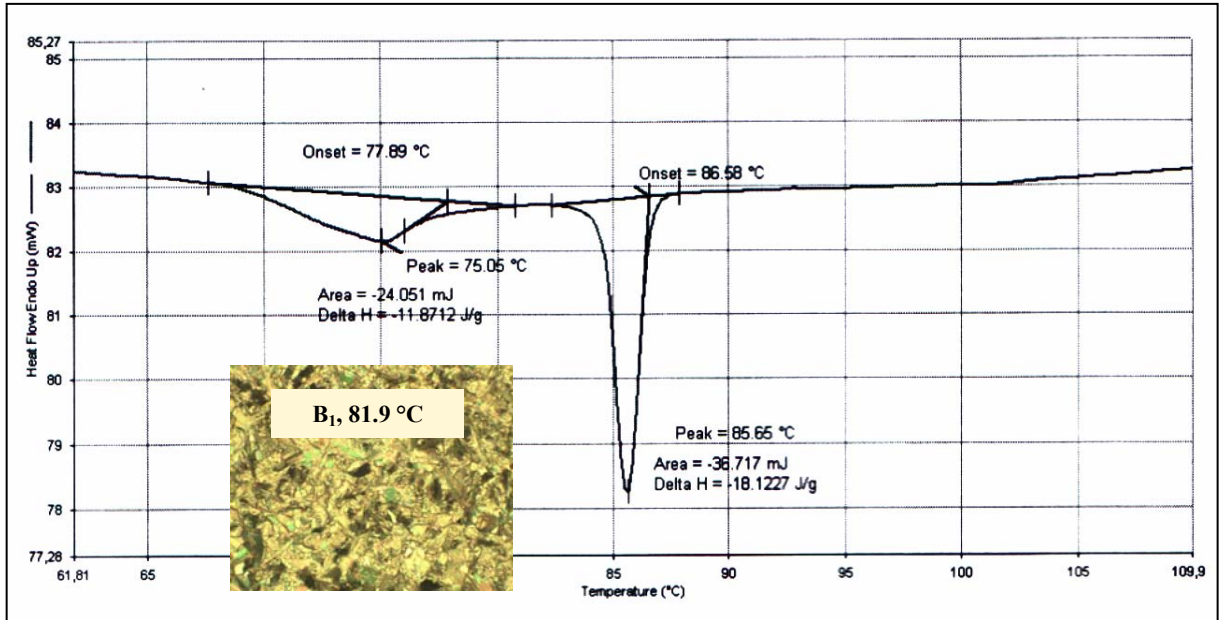
Şekil 5.177 Bileşik **18**'in soğutma DSC termogramı ve monotropik B₂ mesofaz tekstürü.



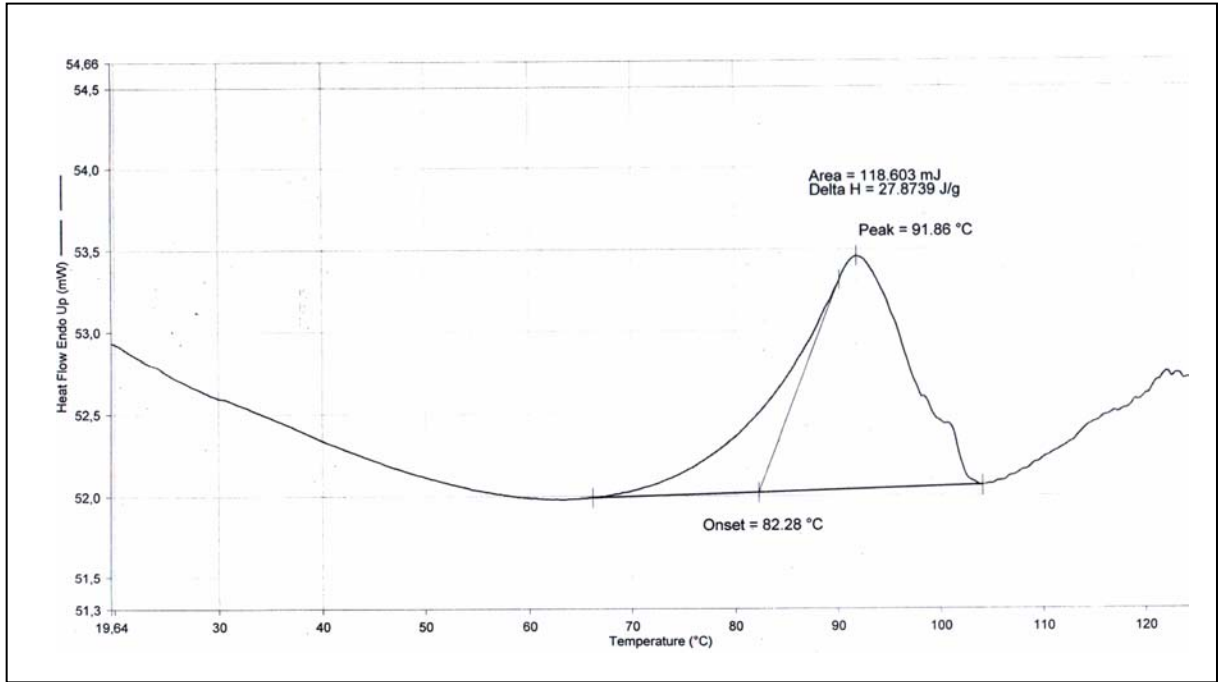
Şekil 5.178 Bileşik **19**'un ısıtma DSC termogramı ve kristal görüntüsü.



Şekil 5.179 Bileşik 20'nin ısıtma DSC termogramı.



Şekil 5.180 Bileşik 20'nin soğutma DSC termogramı ve monotropik B₁ mesofaz tekstürü.

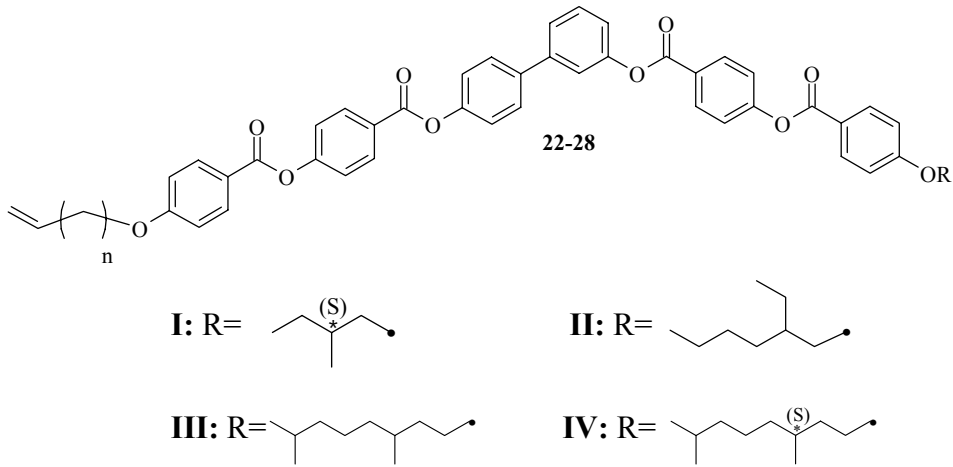


Şekil 5.181 Bileşik **21**'in ısıtma DSC termogramı.

Terminal pozisyonların birinde alkenik zincirin yer aldığı merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşik **22-28**'in, polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) incelemeleri sonucunda belirlenen mesomorfik özellikleri Çizelge 5.4'de verilmiştir. Bileşiklerin mesomorfik incelemelerinde, terminal pozisyonun birinde dallanmış, diğerinde farklı uzunlukta olefinik zincirin bulunduğu asimetrik "banana-shaped" Bileşik **22-28**'in B₁ (Col_r: kolumnar rectangular) mesofazına sahip olduğu belirlenmiştir. Bileşik **23**'ün elektrooptik incelemesinden elde edilen veriler Bölüm 6.2.3.2'de sunulmuştur. Bileşik **23** ve Bileşik **26**'nın mesofaz yapısı ve moleküllerin mesofazda düzenlenişleri mesofaz X-ray metodu ile belirlenmiştir (bkz. Bölüm 6.2.2).

Bileşik **22-28**'in soğutma sırasındaki mesofaz tekstürleri ve ısıtma-soğutma DSC termogramları Şekil 5.182-5.192'de verilmiştir.

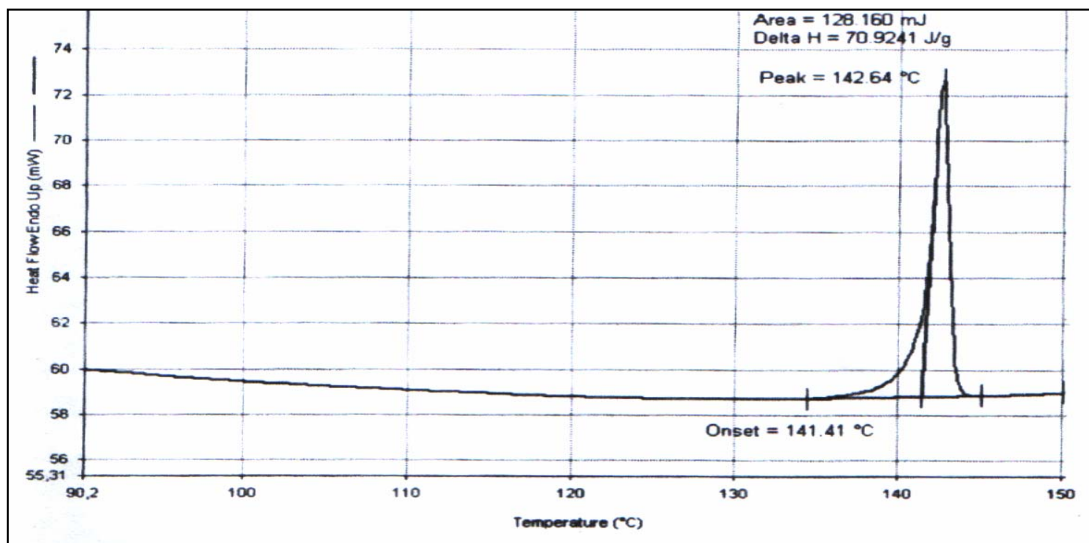
Çizelge 5.4 Bileşik **22-28**'in faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJmol⁻¹) değerleri: *K*: kristal, *B_I*: banana faz (*Col_r*: kolumnar rectangular) ve *Iso*: isotropik mesofaz.



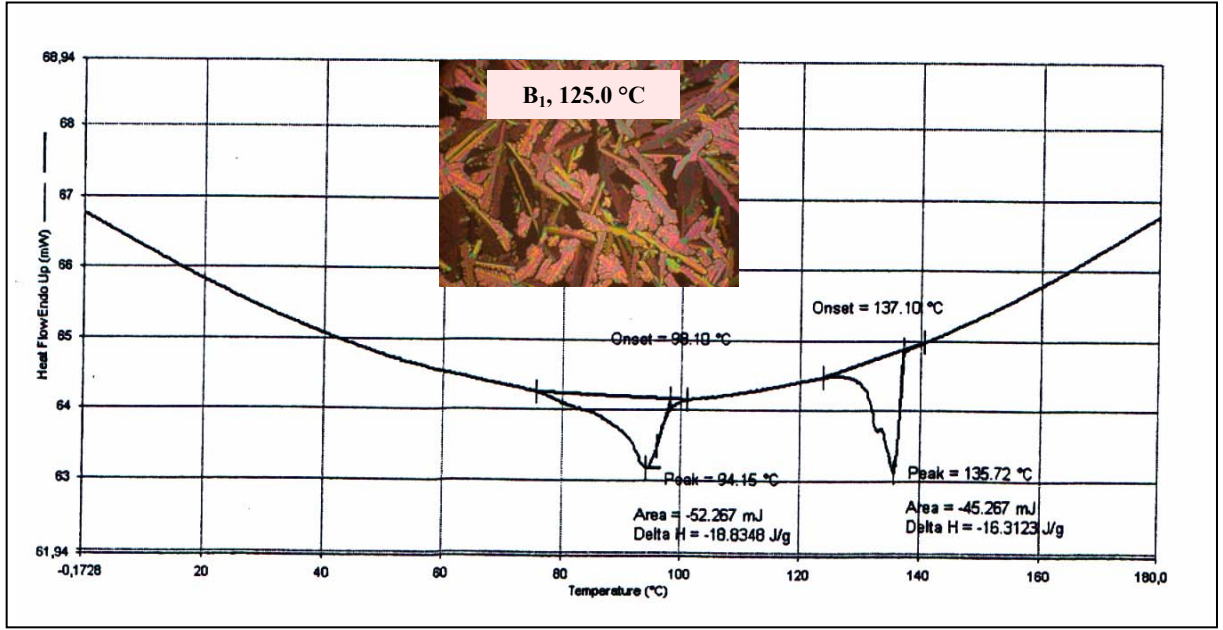
Bileşik No	R	n	<i>T</i> °C (ΔH kJ/mol)
22	I	9	<i>K</i> 143 (63.1) { <i>B_I</i> 136 (14.5)} <i>Iso</i>
23	I	4	<i>K</i> 143 (22.3) <i>B_I</i> 166 (11.1) <i>Iso</i>
24	II	9	<i>K</i> 111 (22.9) { <i>B_I</i> 99 (4.0)} <i>Iso</i>
25	II	4	<i>K</i> 125 (35.7) { <i>B_I</i> 108 (6.4)} <i>Iso</i>
26	III	9	<i>K</i> 105 (33.3) <i>B_I</i> 123 (12.8) <i>Iso</i>
27	III	4	<i>K₁</i> 80 (8.9) <i>K₂</i> 104 (4.6) <i>B_I</i> 139 (9.2) <i>Iso</i>
28	IV	9	<i>K₁</i> 61 (4.1) ^b <i>B_I</i> 124 (11.7) <i>Iso</i>

^aDSC, Perkin Elmer-7, erime ve “clear” (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde, { } monotropik faz geçişi.

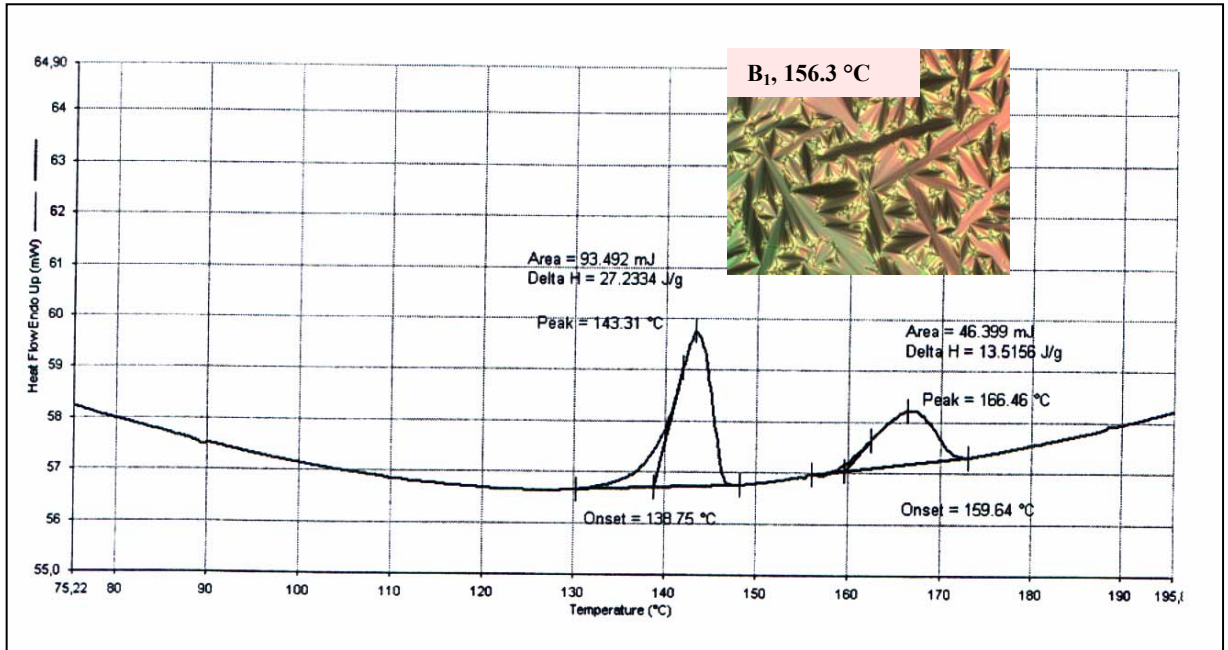
^bKısmi kristallenme (Partial crystallization).



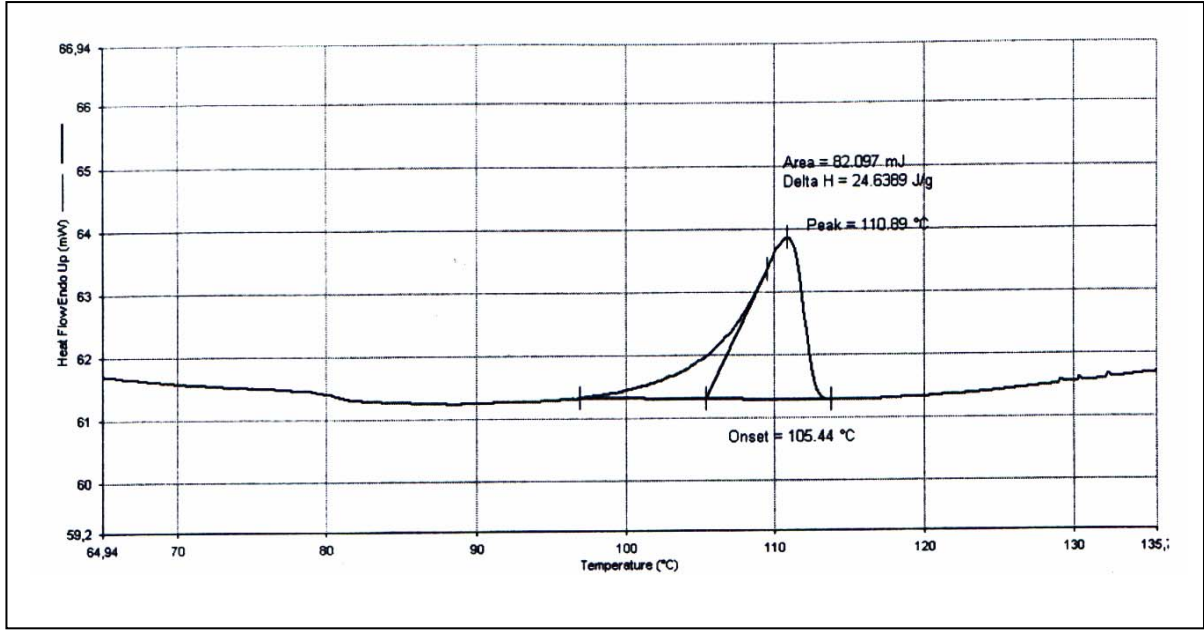
Şekil 5.182 Bileşik **22**'nin ısıtma DSC termogramı.



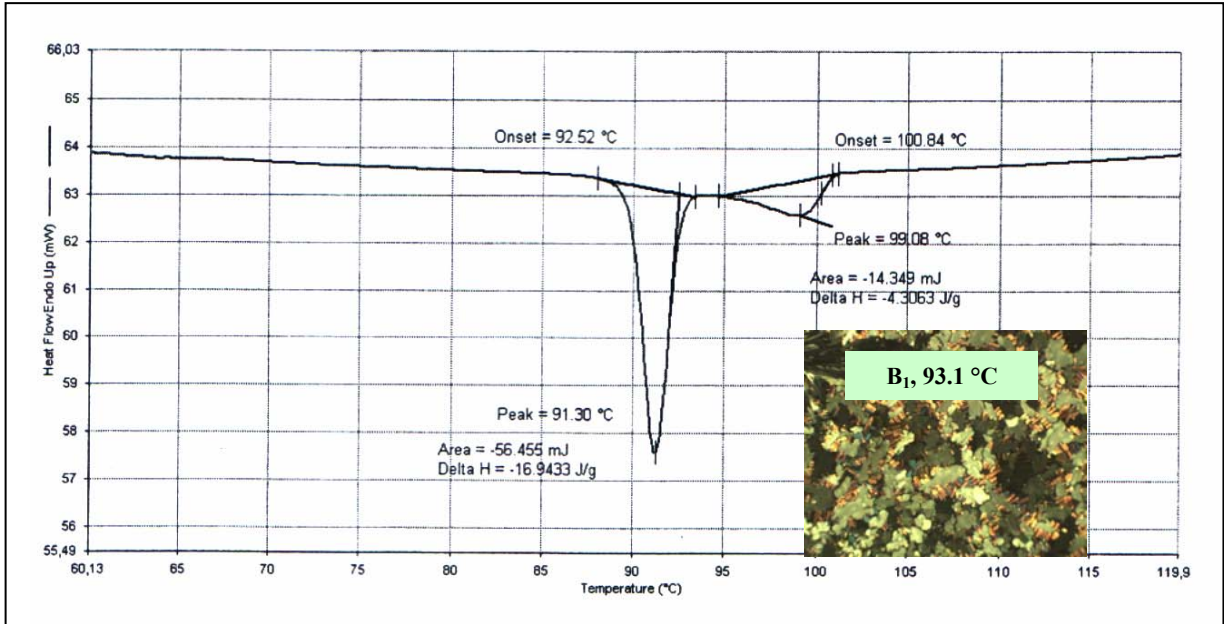
Şekil 5.183 Bileşik 22'nin soğutma DSC termogramı ve monotropik B₁ mesofaz tekstürü.



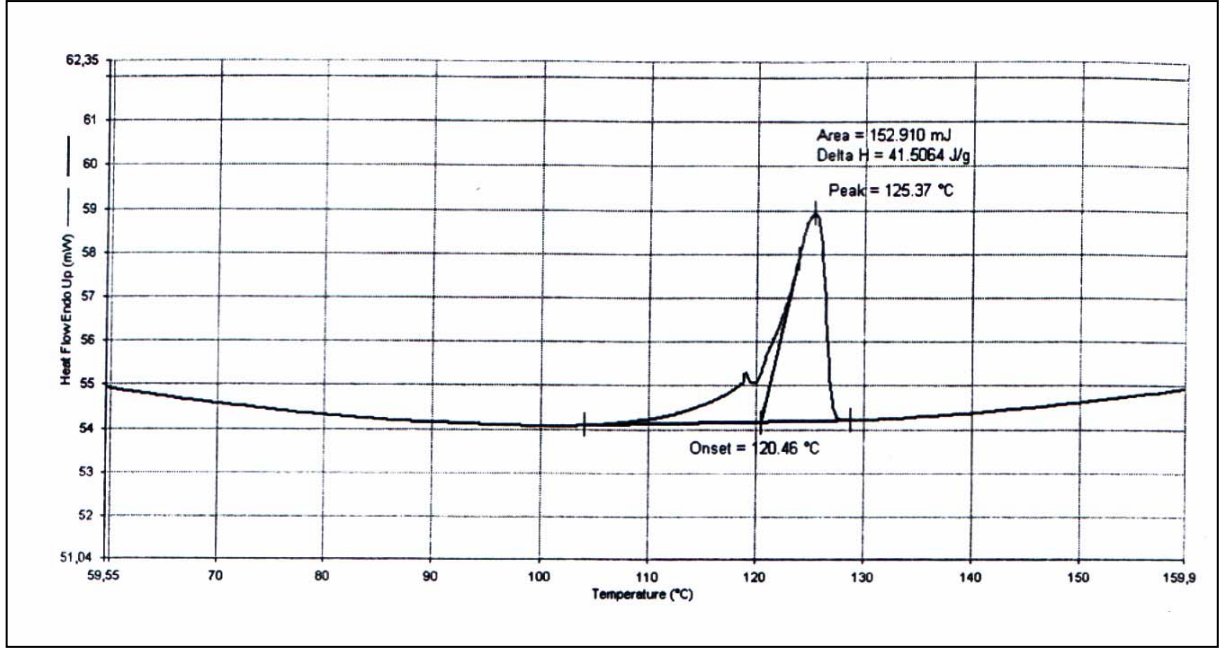
Şekil 5.184 Bileşik 23'ün ısıtma DSC termogramı ve enansiyotropik B₁ mesofaz tekstürü.



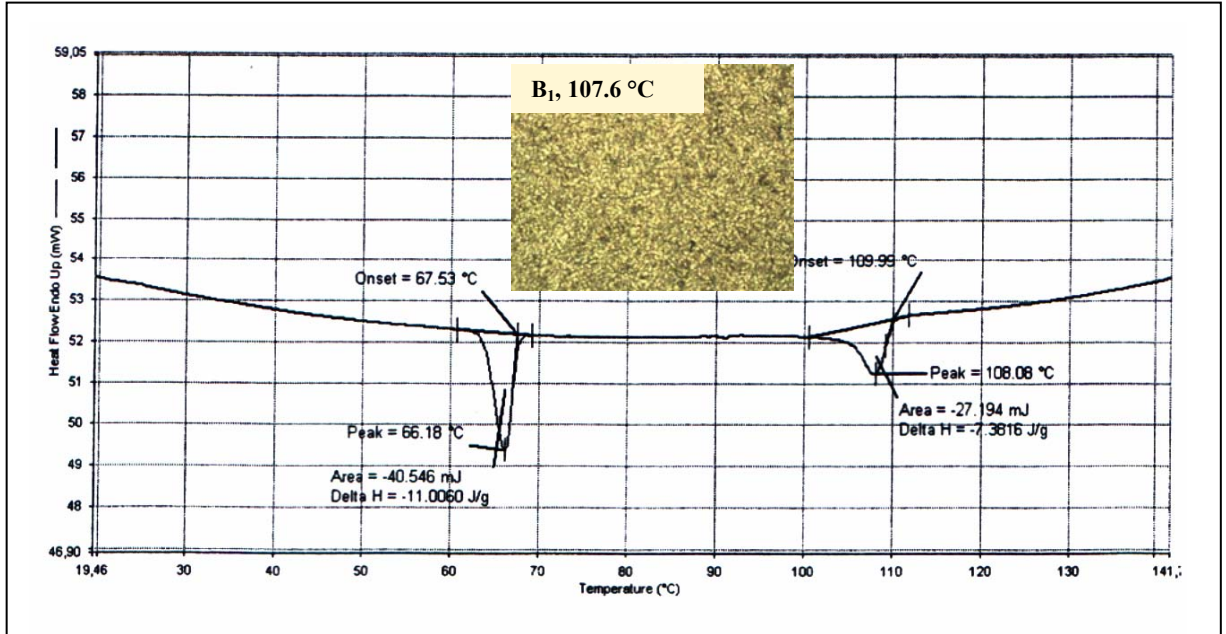
Şekil 5.185 Bileşik 24'ün ısıtma DSC termogramı.



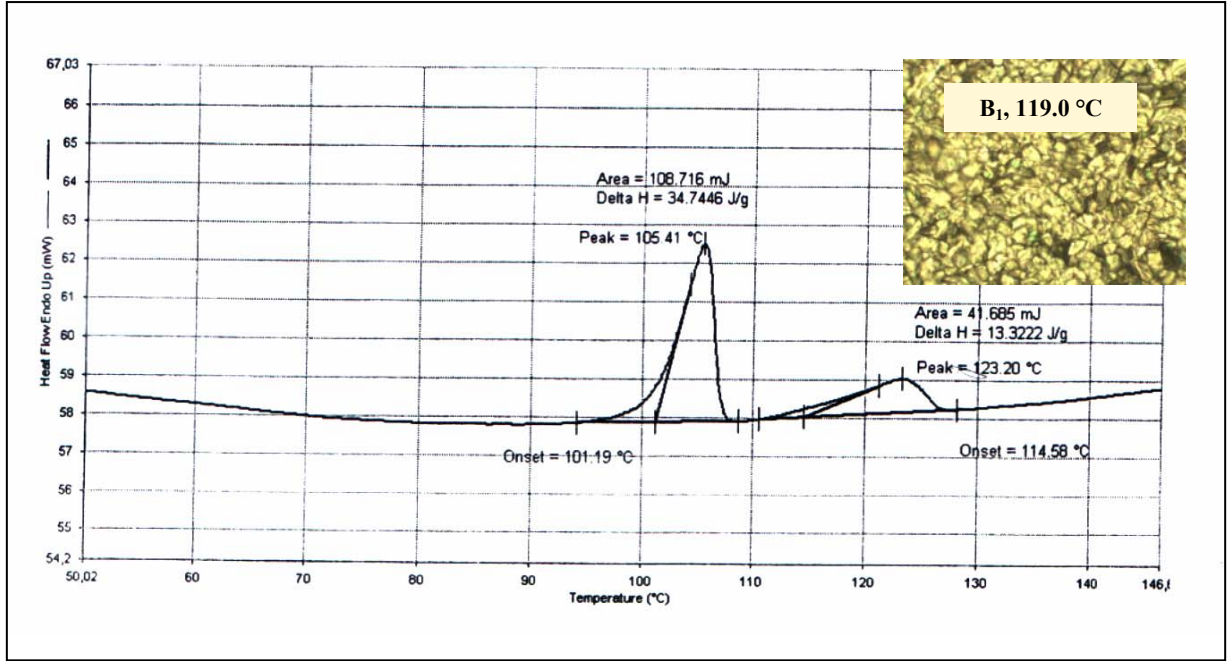
Şekil 5.186 Bileşik 24'ün soğutma DSC termogramı ve monotropik B₁ mesofaz tekstürü.



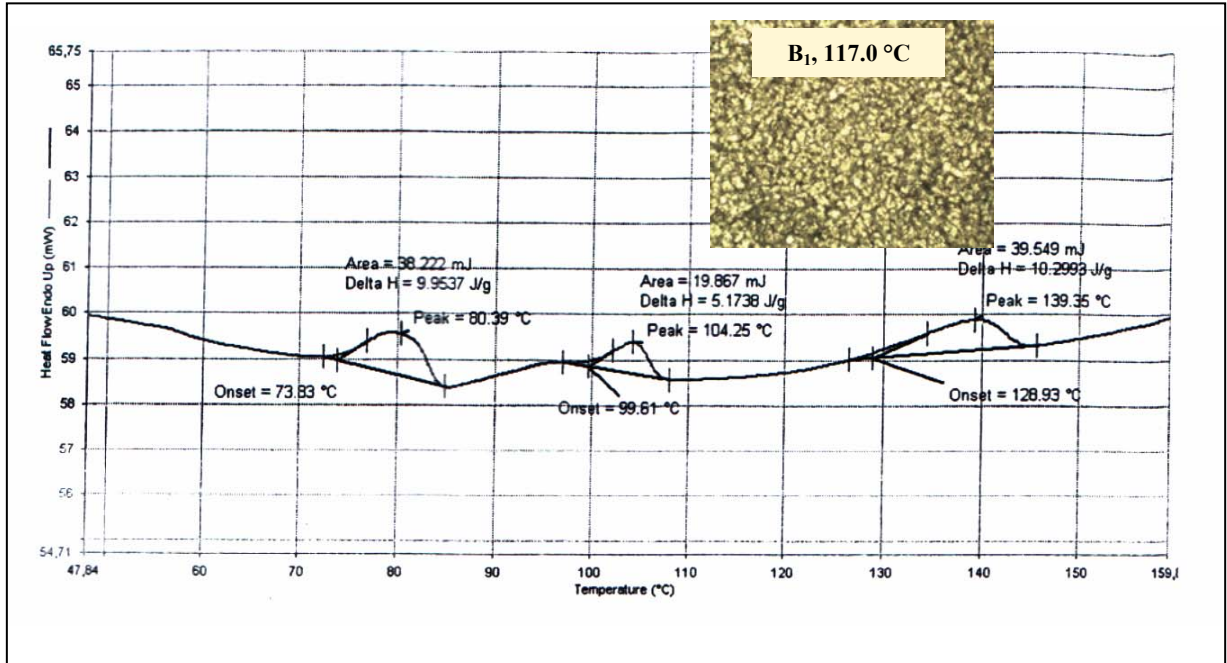
Şekil 5.187 Bileşik **25**'in ısıtma DSC termogramı.



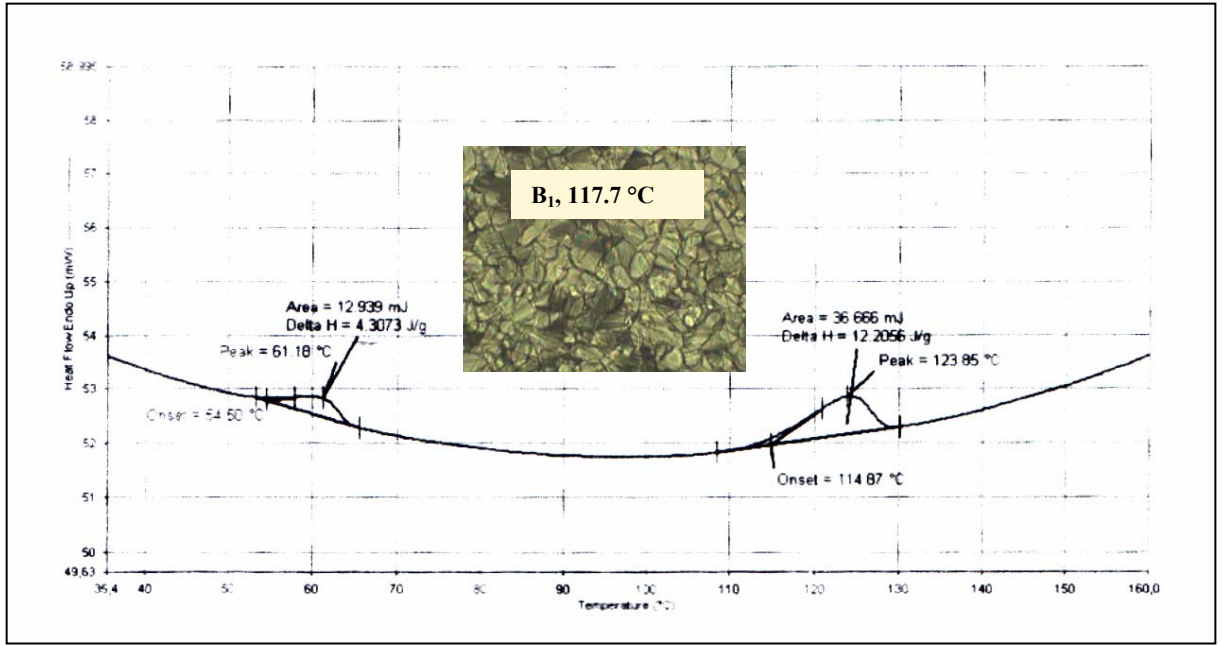
Şekil 5.188 Bileşik **25**'in soğutma DSC termogramı ve monotropik B₁ mesofaz tekstürü.



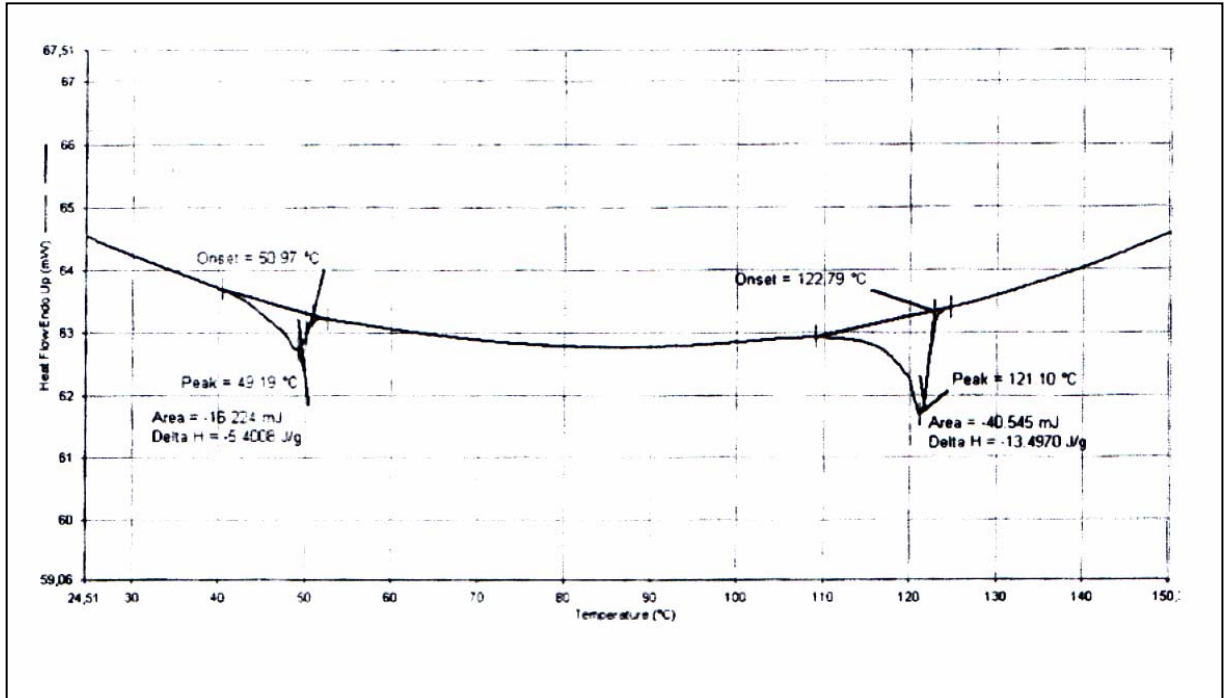
Şekil 5.189 Bileşik 26'nın ısıtma DSC termogramı ve enansiyotropik B₁ mesofaz tekstürü.



Şekil 5.190 Bileşik 27'nin ısıtma DSC termogramı ve enansiyotropik B₁ mesofaz tekstürü.



Şekil 5.191 Bileşik 28'in ısıtma DSC termogramı ve enansiyotropik B₁ mesofaz tekstürü.



Şekil 5.192 Bileşik 28'in soğutma DSC termogramı.

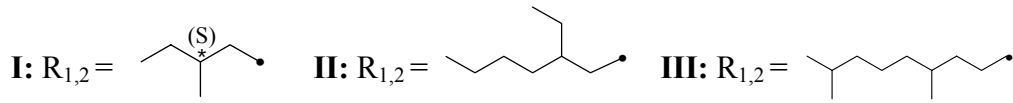
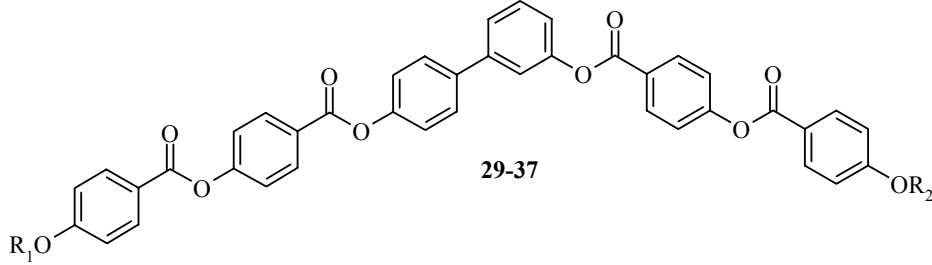
5.2.2.2 Her İki Terminal Pozisyonda Dallanmış Ünitelerin Yer Aldığı ve Bunların Farklı Kombinasyonlarına Sahip Merkezi Bifenil Üniteli "Banana-shaped" Bileşiklerin (29-37) Mesomorfik Özellikleri

Her iki terminal pozisyonda dallanmış ünitelerin yer aldığı ve bunların farklı kombinasyonlarına sahip merkezi bifenil üniteli "banana-shaped" bileşiklerin (29-37) geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, 'Nikon Optiphot Polarizasyon mikroskobu', 'Nikon Coolpix 995' dijital kamera, 'Mettler FP 90' ısıtma plakası kullanılarak incelenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Perkin-Elmer DSC-7 diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin⁻¹) elde edilmiştir. Elde edilen bazı mesogenlerin, mesofaz yapısı ve moleküllerinin mesofazda düzenlenişleri ile ilgili ayrıntılı bilgilere mesofaz X-ray metodu ile ulaşılmıştır (bkz. Bölüm 6.2.2).

Bu moleküllerin dizaynında; terminal pozisyonda yer alan kiral ünitenin varlığı ve zincir dallanmasının mesomorfik özellikler üzerindeki rolünün incelenmesi hedeflenmiştir. Terminal pozisyonunda dallanmış zincir içeren lineer çekirdek ünitelerinin "bent-core" molekülün farklı pozisyonunda kullanımıyla elde edilmiş olan merkezi bifenil üniteli "banana-shaped" Bileşik 29-37'nin polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) incelemeleri sonucunda belirlenen mesomorfik özellikleri Çizelge 5.5'de verilmiştir. Bileşiklerin mesomorfik incelemelerinde, Bileşik 33 haricindeki tüm bileşiklerin sıvı kristal özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Mesofaz X-ray metodu ile Bileşik 29 ve Bileşik 36'nın mesofaz yapısı ve moleküllerin mesofazda düzenlenişleri ile ilgili verilere ulaşılmıştır (bkz. Bölüm 6.2.2).

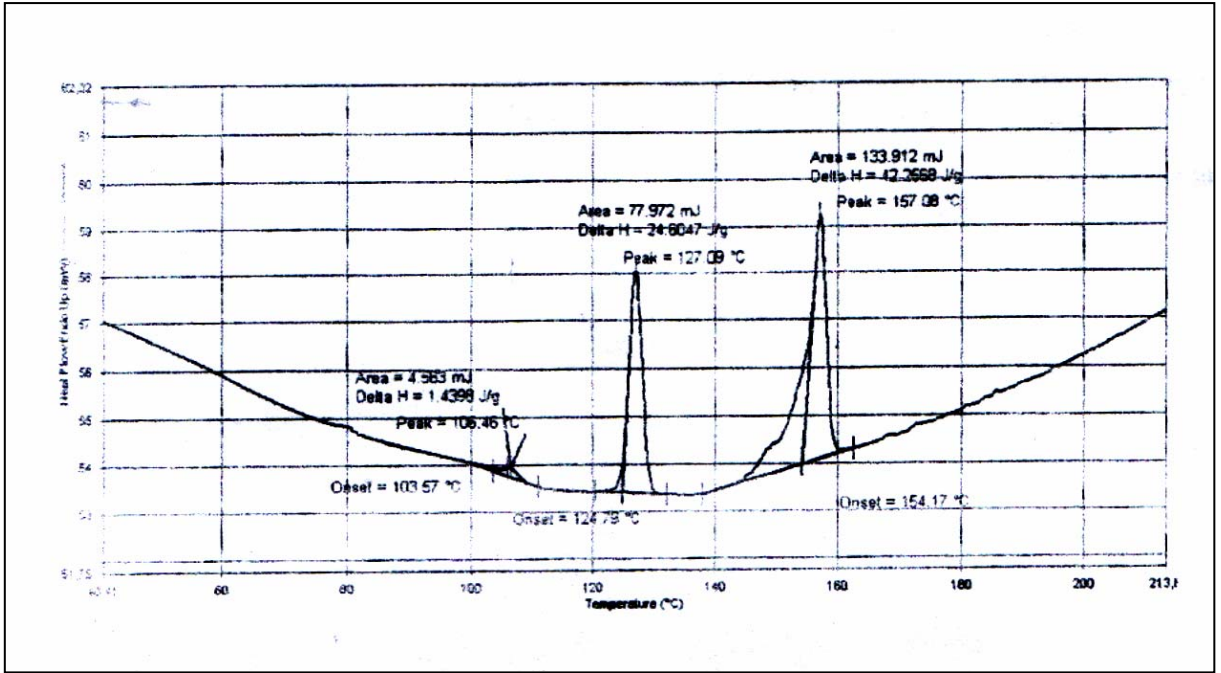
Bileşik 29-37'nin soğutma sırasındaki mesofaz tekstürleri ve ısıtma-soğutma DSC termogramları Şekil 5.193-5.206'da verilmiştir.

Çizelge 5.5 Bileşik **29-37**'nin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJmol⁻¹) değerleri: *K*: kristal, *B_I*: banana faz (*Col_r*: kolumnar rectangular), *B₆*: banana faz, *M*: bilinmeyen faz ve *Iso*: isotropik mesofaz.

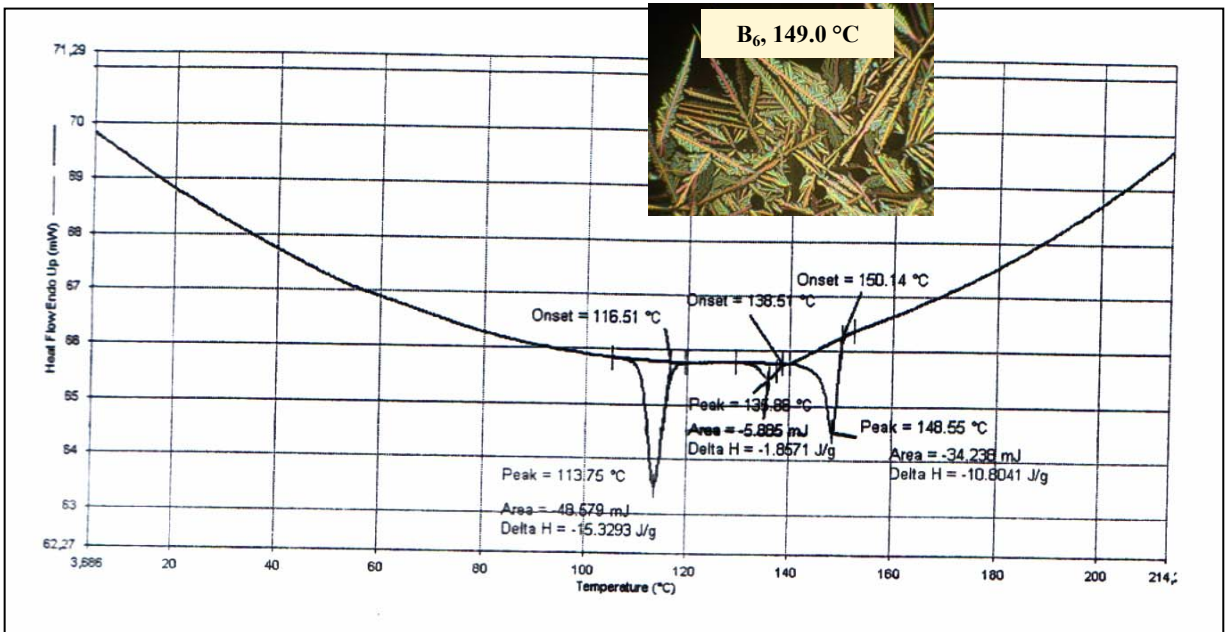


Bileşik No	R ₁	R ₂	<i>T</i> °C (ΔH kJ/mol)
29	I	I	<i>K_I</i> 127 (19.9) <i>K₂</i> 157 (34.1) { <i>M</i> 136 (1.5) <i>B₆</i> 149 (8.7)} <i>Iso</i>
30	II	I	<i>K</i> 122 (46.1) { <i>B_I</i> 120 (10.5)} <i>Iso</i>
31	III	I	<i>K</i> 122 (23.0) <i>B_I</i> 134 (7.1) <i>Iso</i>
32	I	II	<i>K</i> 126 (26.5) { <i>B_I</i> 97 (6.6)} <i>Iso</i>
33	II	II	<i>K</i> 99 (22.4) <i>Iso</i>
34	III	II	<i>K</i> 118 (38.7) { <i>B_I</i> 97 (20.4)} <i>Iso</i>
35	I	III	<i>K</i> 129 (17.6) <i>B_I</i> 141 (12.4) <i>Iso</i>
36	II	III	<i>K</i> 110 (16.2) { <i>B_I</i> 101 (7.4)} <i>Iso</i>
37	III	III	<i>K</i> 90 (12.6) <i>B_I</i> 122 (12.9) <i>Iso</i>

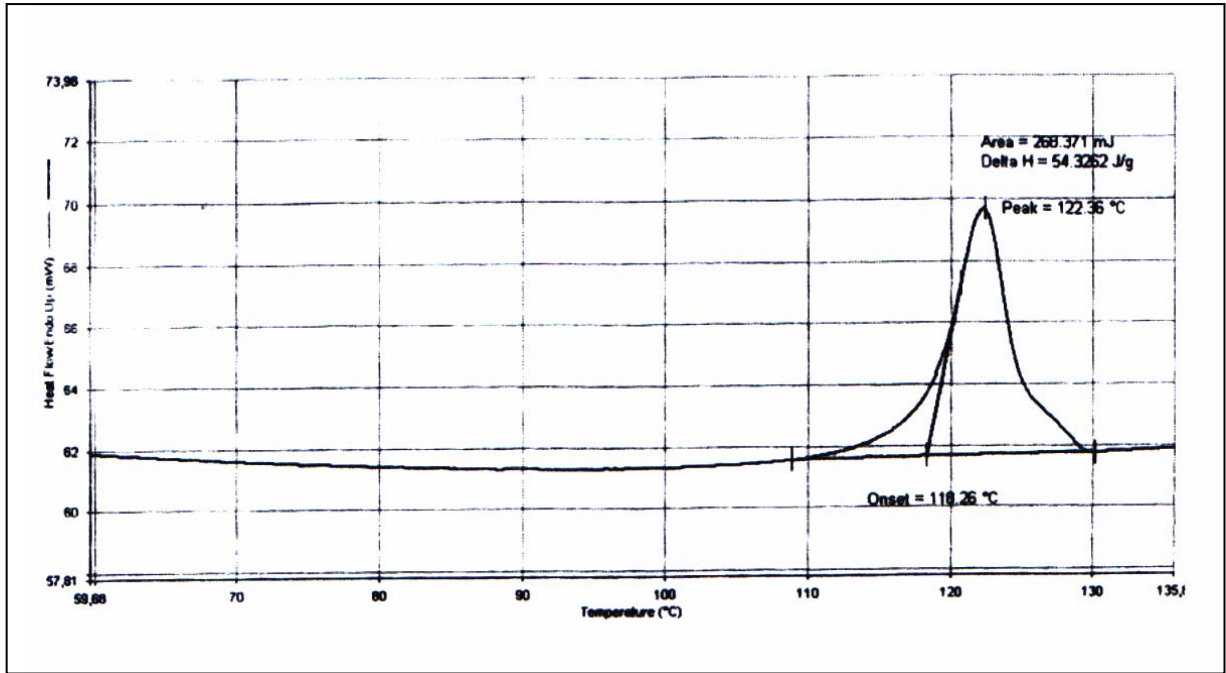
^aDSC, Perkin Elmer-7, erime ve “clear” (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde, { } monotropik faz geçişi.



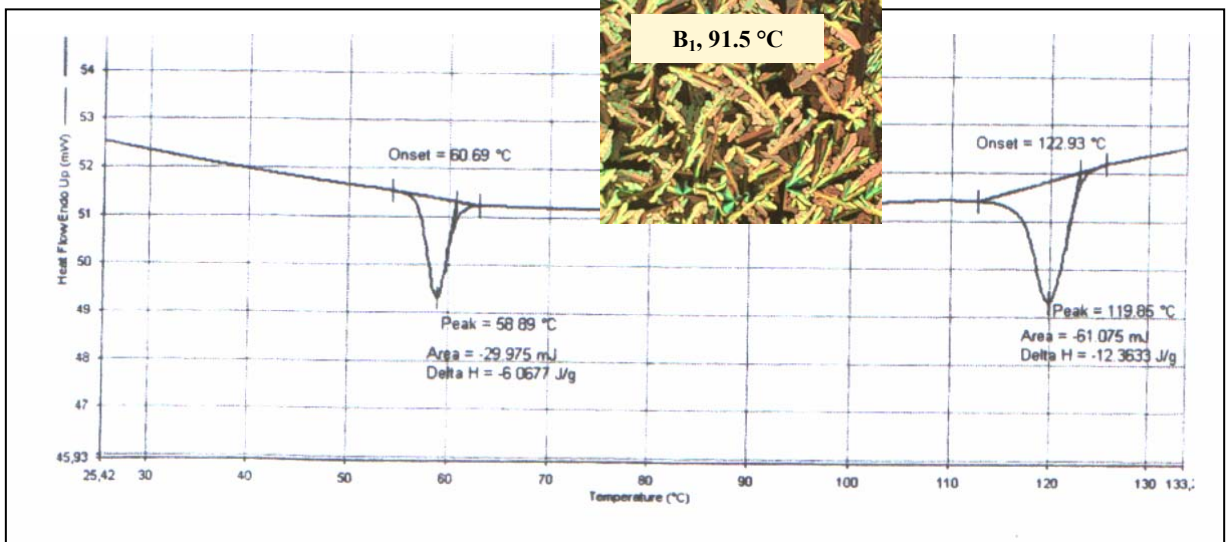
Şekil 5.193 Bileşik 29'un ısıtma DSC termogramı.



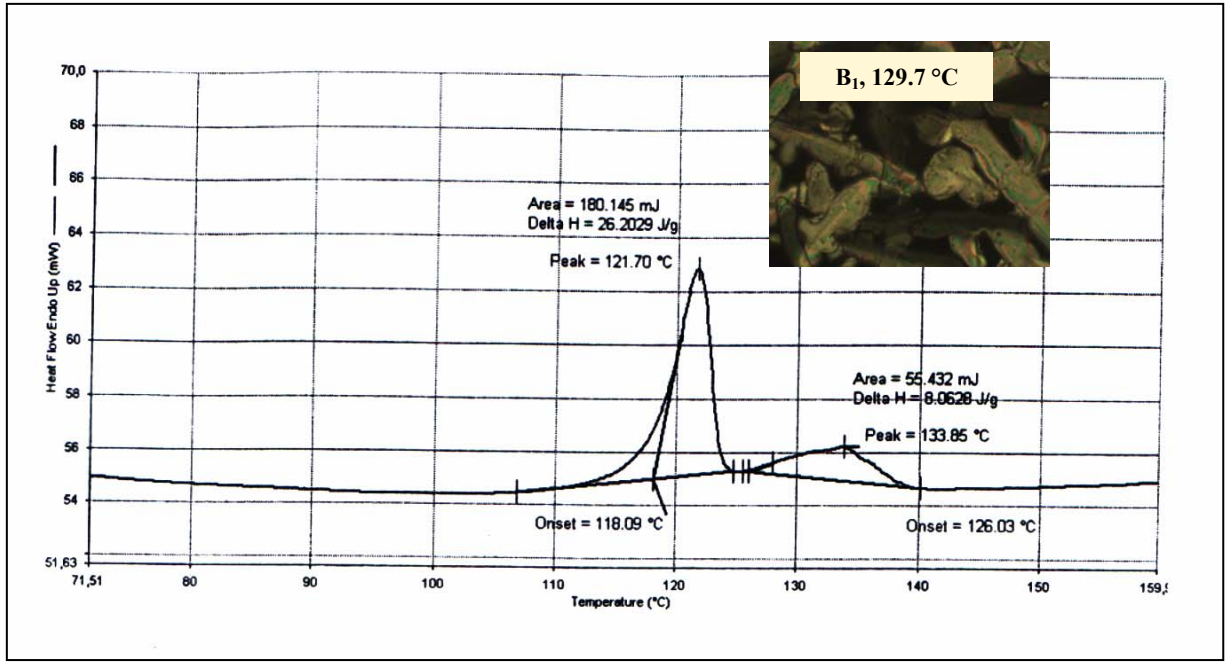
Şekil 5.194 Bileşik 29'un soğutma DSC termogramı ve monotropik B₆ mesofaz tekstürü.



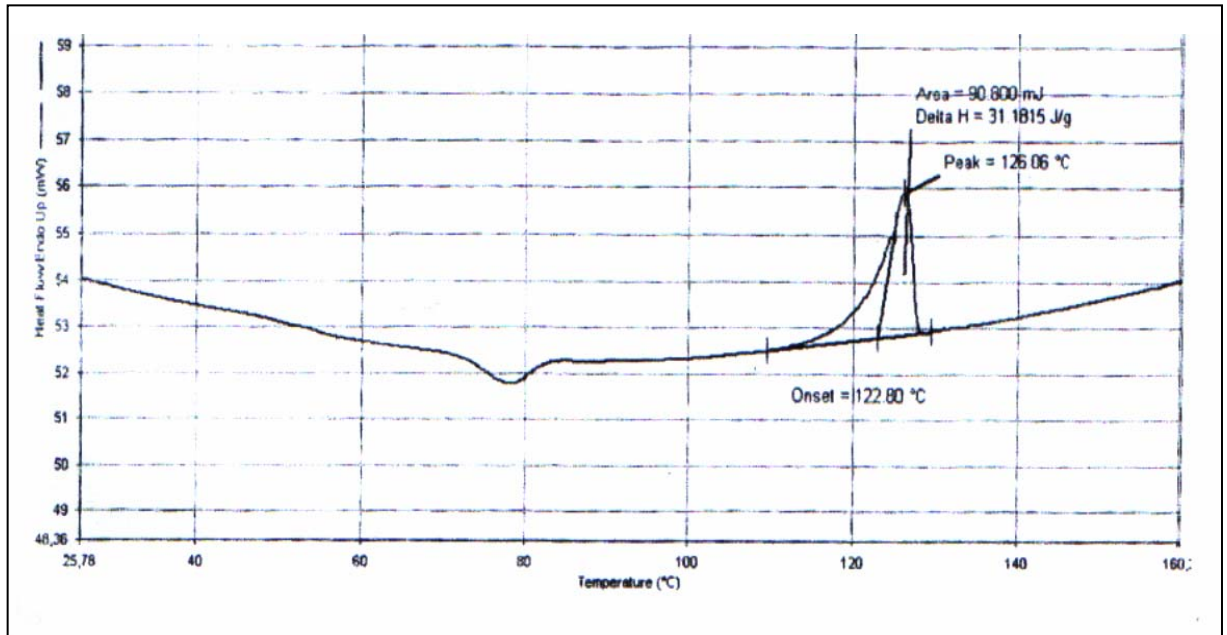
Şekil 5.195 Bileşik 30'un ısıtma DSC termogramı.



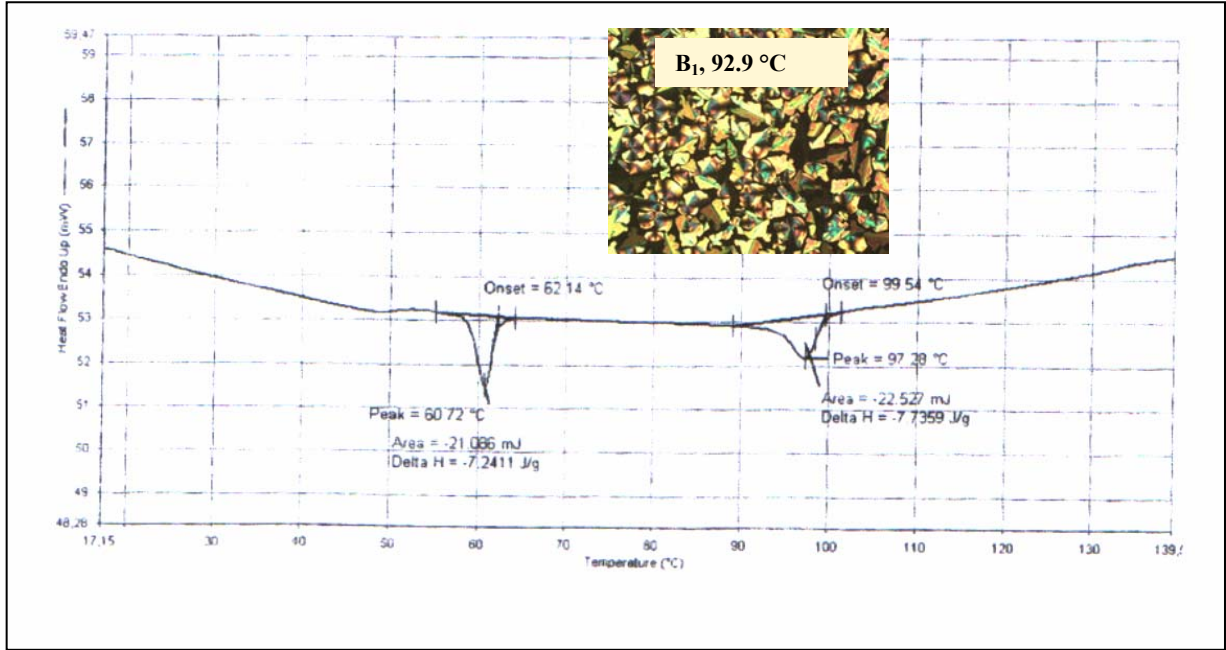
Şekil 5.196 Bileşik 30'un soğutma DSC termogramı ve monotropik B₁ mesofaz tekstürü.



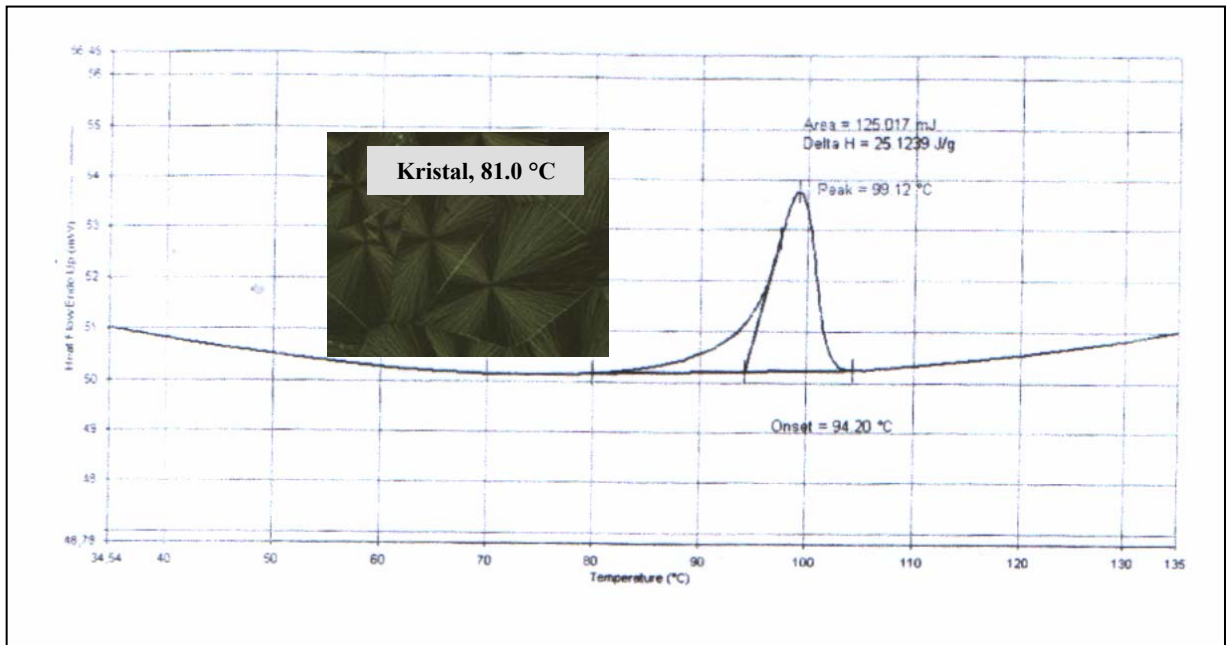
Şekil 5.197 Bileşik **31**'ün ısıtma DSC termogramı ve enansiyotropik B₁ mesofaz tekstürü.



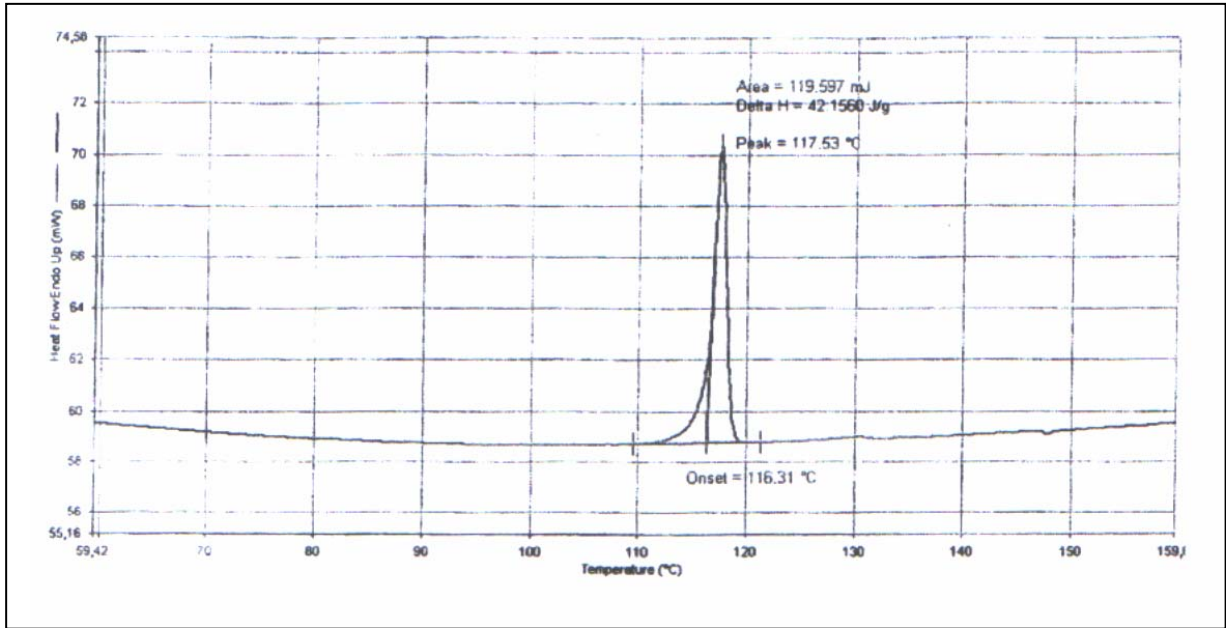
Şekil 5.198 Bileşik **32**'nin ısıtma DSC termogramı.



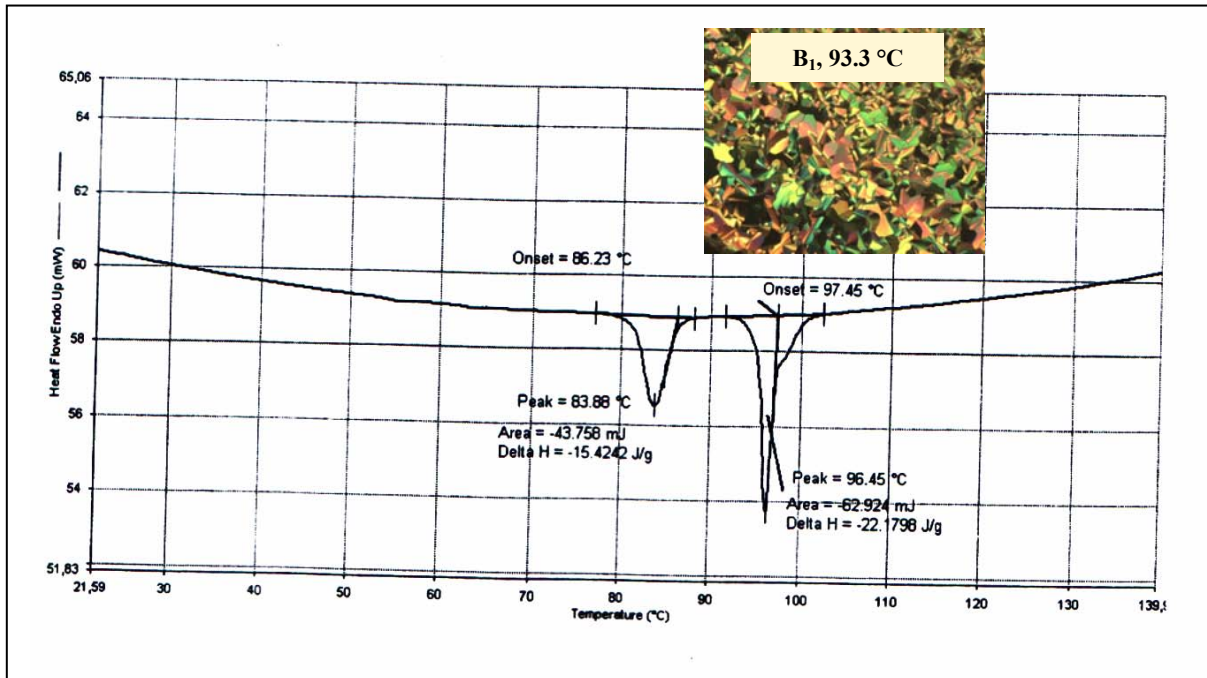
Şekil 5.199 Bileşik 32'nin soğutma DSC termogramı ve monotropik B₁ mesofaz tekstürü.



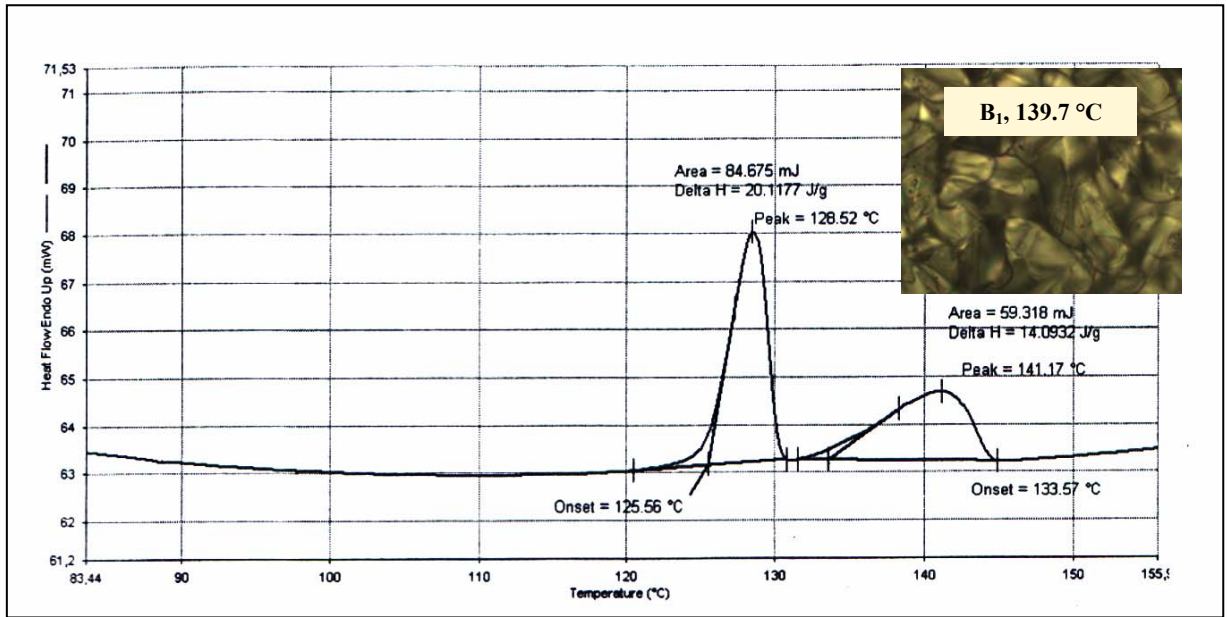
Şekil 5.200 Bileşik 33'ün ısıtma DSC termogramı ve kristal görüntüsü.



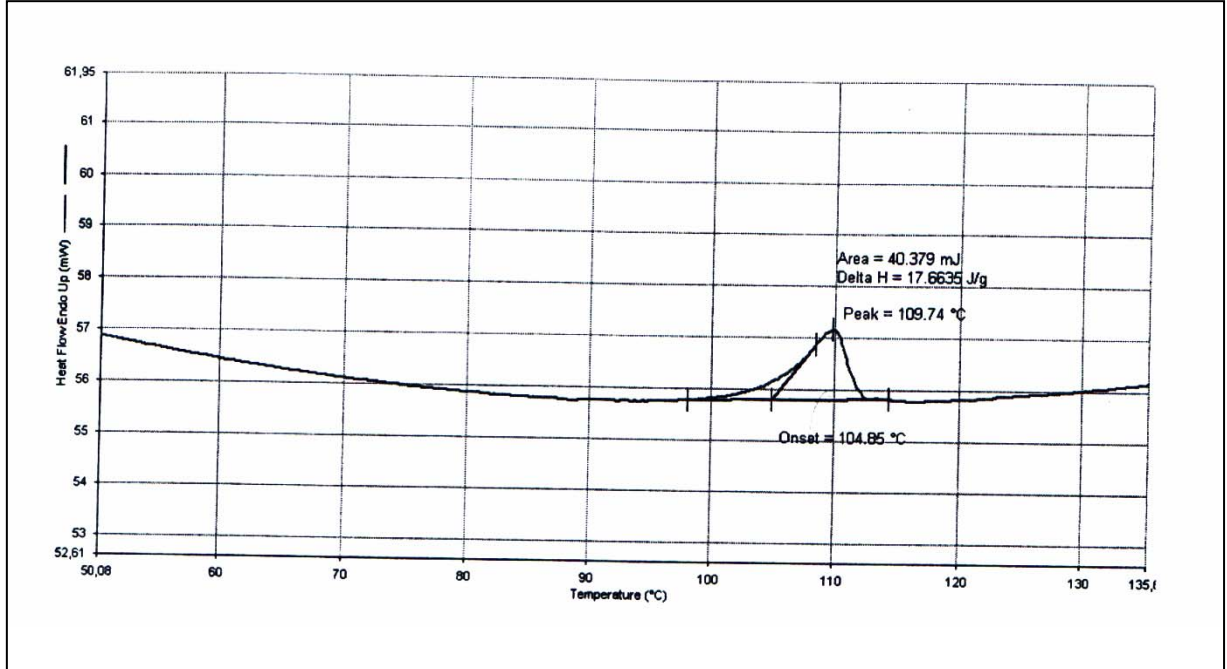
Şekil 5.201 Bileşik 34'ün ısıtma DSC termogramı.



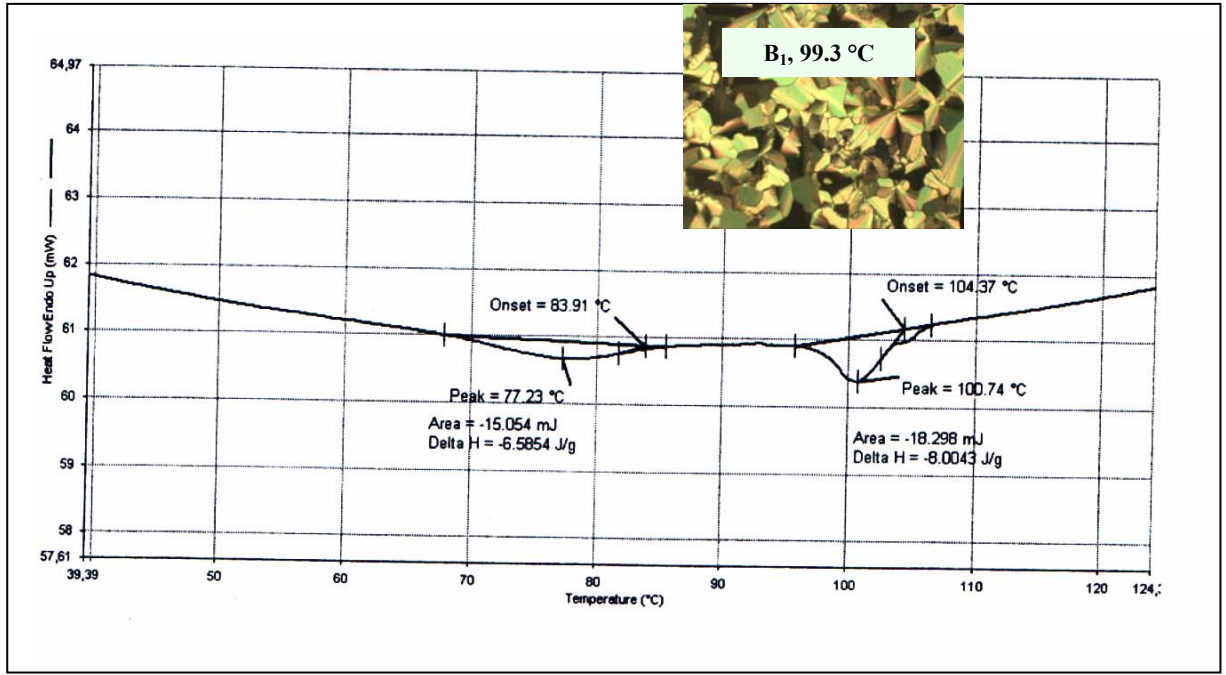
Şekil 5.202 Bileşik 34'ün soğutma DSC termogramı ve monotropik B₁ mesofaz tekstürü.



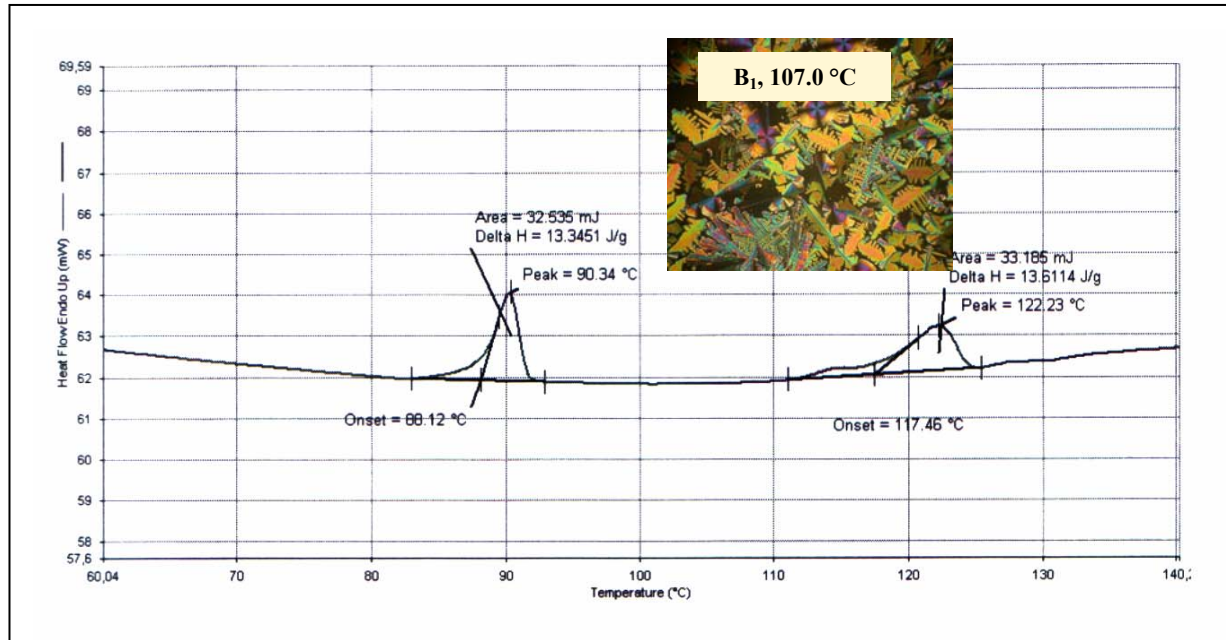
Şekil 5.203 Bileşik **35**'in ısıtma DSC termogramı ve enansiyotropik B₁ mesofaz tekstürü.



Şekil 5.204 Bileşik **36**'nın ısıtma DSC termogramı.



Şekil 5.205 Bileşik **36**'nın soğutma DSC termogramı ve monotropik B₁ mesofaz tekstürü.



Şekil 5.206 Bileşik **37**'nin ısıtma DSC termogramı ve enansiyotropik B₁ mesofaz tekstürü.

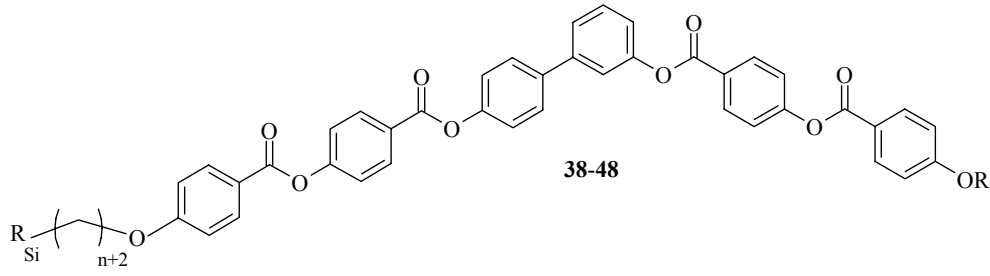
5.2.2.3 Siloksan Ünitesi İçeren Merkezi Bifenil Üniteli Asimetrik "Banana-shaped" Bileşiklerin (38-48) Mesomorfik Özellikleri

Siloksan ünitesi içeren merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşiklerin (38-48) geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, 'Nikon Optiphot Polarizasyon mikroskobu', 'Nikon Coolpix 995' dijital kamera, 'Mettler FP 90' ısıtma plakası kullanılarak incelenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Perkin-Elmer DSC-7 diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin^{-1}) elde edilmiştir. Elde edilen bazı yeni mesogenlerin elektriksel alanda "switching" davranışı (ferro- veya antiferroelektrik) araştırılmış, mesofaz yapısı ve moleküllerinin mesofazda düzenlenişleri ile ilgili ayrıntılı bilgilere mesofaz X-ray metodu ile ulaşılmıştır (bkz. Bölüm 6.2.3.2 ve Bölüm 6.2.2).

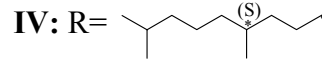
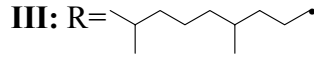
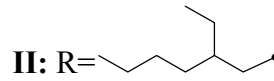
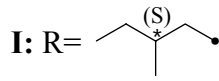
Mikrosegragasyon etkisini araştırmak amacıyla terminal alkenik zincire sahip merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşiklere (22-28), hidrosilasyon reaksiyonu ile hacimli siloksan ünitesi takılmıştır. Elde edilen dallanmış alkil zinciri ve hacimli Si-ünitesini birarada içeren asimetrik yeni "banana-shaped" bileşik serilerinin (38-48) polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) incelemeleri sonucunda belirlenen mesomorfik özellikleri Çizelge 5.6'da verilmiştir. Bileşiklerin mesomorfik incelemelerinde, terminal alkenik zincirin bulunduğu merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşiklerin siloksan türevlerinde (38-48) "dark conglomerate mesofaz (SmCP-polar smektik C fazı)" elde edilmiştir. Bileşik 40 ve 46'nın elektrooptik incelemesinden elde edilen veriler Bölüm 6.2.3.2'de sunulmuştur. Bileşik 46'nın mesofaz yapısı ve moleküllerin mesofazda düzenlenişleri ile ilgili verilere mesofaz X-ray metodu ile ulaşılmıştır (bkz. Bölüm 6.2.2).

Bileşik 38-48'in soğutma sırasındaki mesofaz tekstürleri ve ısıtma-soğutma DSC termogramları Şekil 5.207-5.228'de verilmiştir.

Çizelge 5.6 Bileşik **38-48**'in faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJmol⁻¹) değerleri: *K*: kristal, *SmCP*: polar smectic C fazı, *M*: bilinmeyen ve *Iso*: isotropik mesofaz.



$R_{Si} = -Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$; $-Si(OSi(CH_3)_3)_2CH_3$; $-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$
(Si_2 ünite) (Iso- Si_3 ünite) (Si_3 ünite)

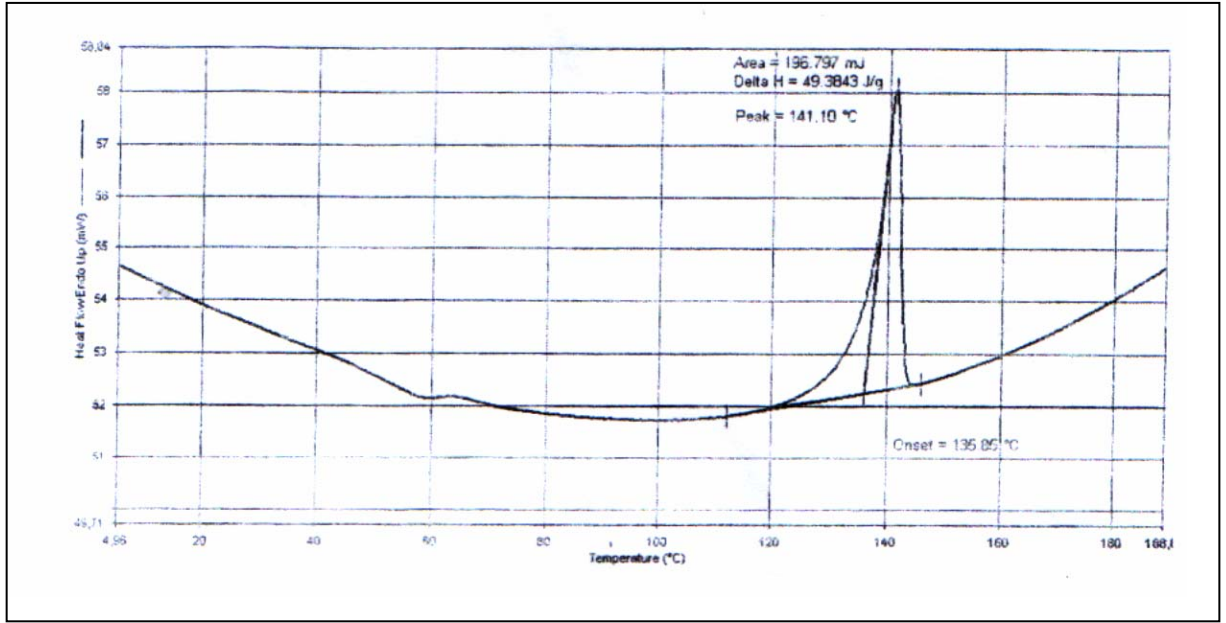


Bileşik No	R	n	Si ünite	T °C (ΔH kJ/mol)
38	I	9	Si_2	K 141 (51.2) { M 120 (11.4)} <i>Iso</i>
39	I	9	Iso- Si_3	K_1 109 (0.5) K_2 132 (19.7) { <i>SmCP</i> 130 (1.5)} <i>Iso</i>
40	I	9	Si_3	K_1 42 (2.3) ^c K_2 128 (27.0) { M 90 (0.7) <i>SmCP</i> 127 (1.7)} <i>Iso</i>
41	I	4	Si_3	K 123 (10.4) <i>SmCP</i> 142 (13.6) <i>Iso</i>
42	II	9	Iso- Si_3	K^b <i>SmCP</i> 127 (17.8) <i>Iso</i>
43	II	9	Si_3	K^b <i>SmCP</i> 127 (17.8) <i>Iso</i>
44	II	4	Si_3	K 118 (21.7){ <i>SmCP</i> 116 (17.6)} <i>Iso</i>
45	III	9	Iso- Si_3	K^b <i>SmCP</i> 150 (18.2) <i>Iso</i>
46	III	9	Si_3	K 56 (1.6) ^c <i>SmCP</i> 149 (20.7) <i>Iso</i>
47	III	4	Si_3	K 109 (0.5) ^c <i>SmCP</i> 140 (9.8) <i>Iso</i>
48	IV	9	Si_3	K 89 (1.3) ^c <i>SmCP</i> 152 (19.9) <i>Iso</i>

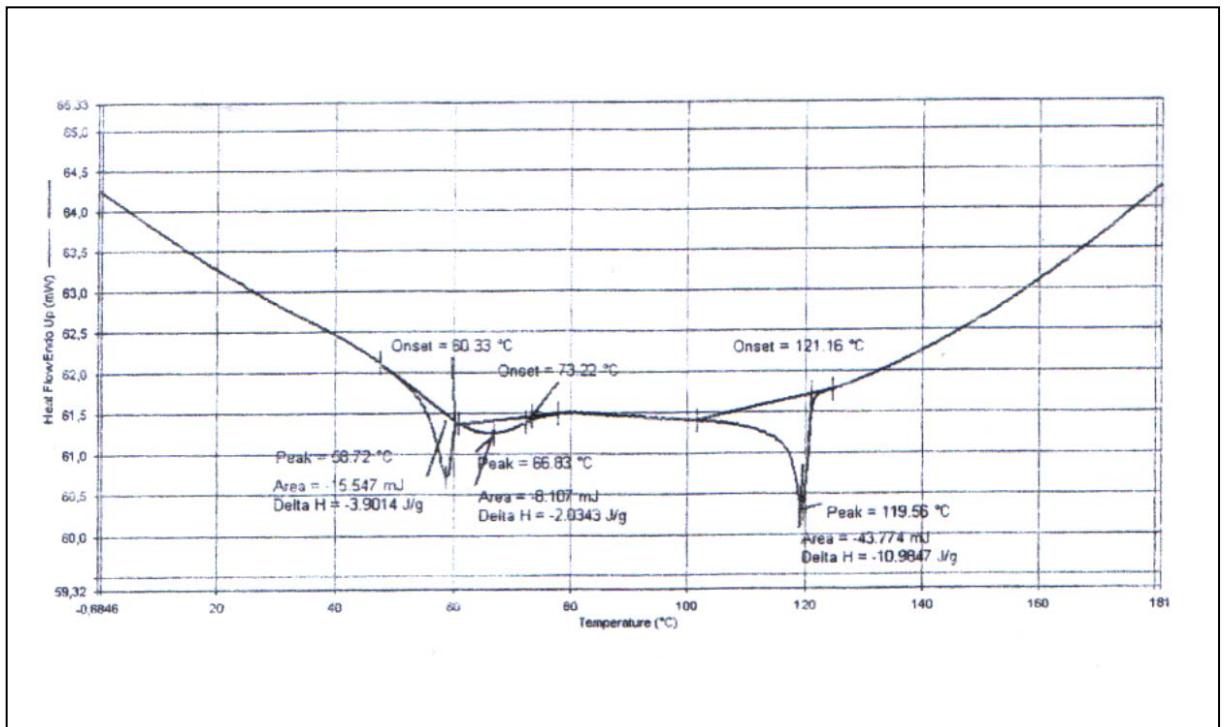
^aDSC, Perkin Elmer-7, erime ve “clear” (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dk oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde, { } monotropik faz geçişi.

^bDSC ısıtma termogramında kristal sıcaklık değeri saptanamamıştır.

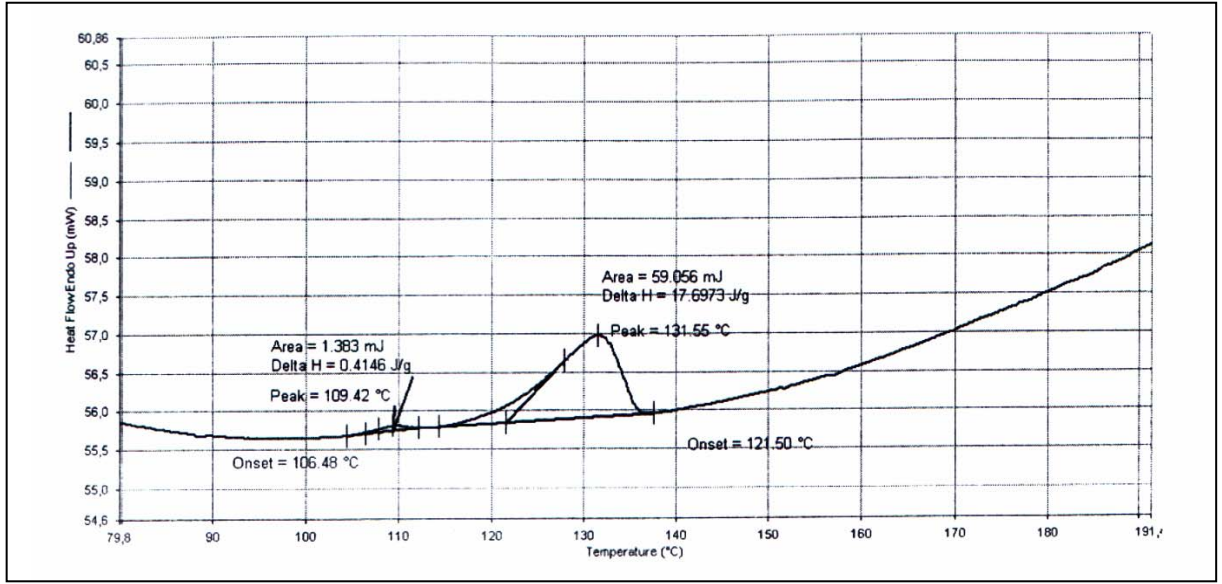
^cKısmi kristallenme (Partial crystallization).



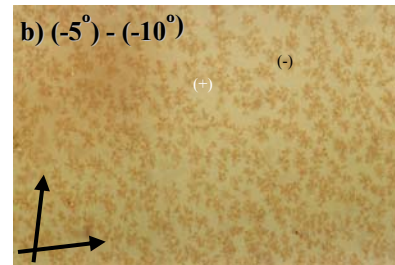
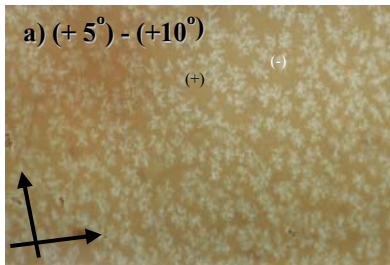
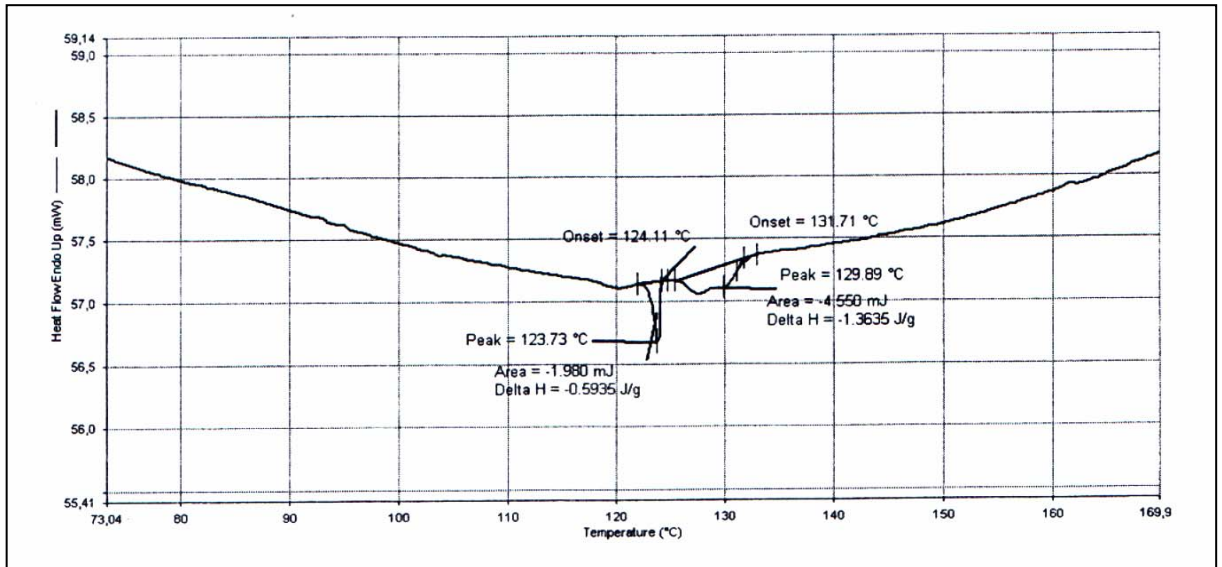
Şekil 5.207 Bileşik **38**'nin ısıtma DSC termogramı.



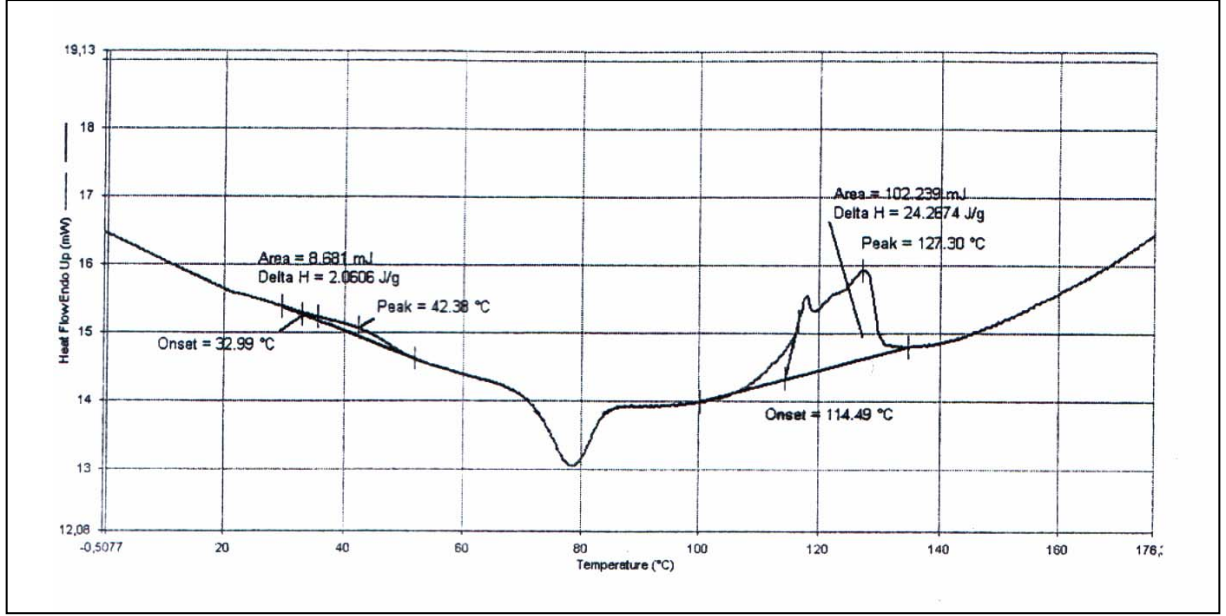
Şekil 5.208 Bileşik **38**'nin soğutma DSC termogramı.



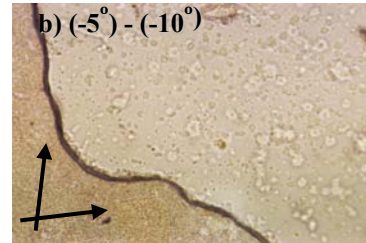
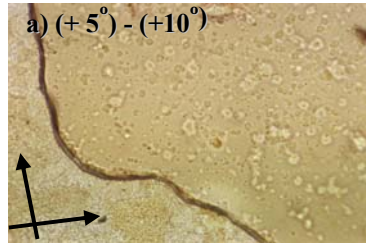
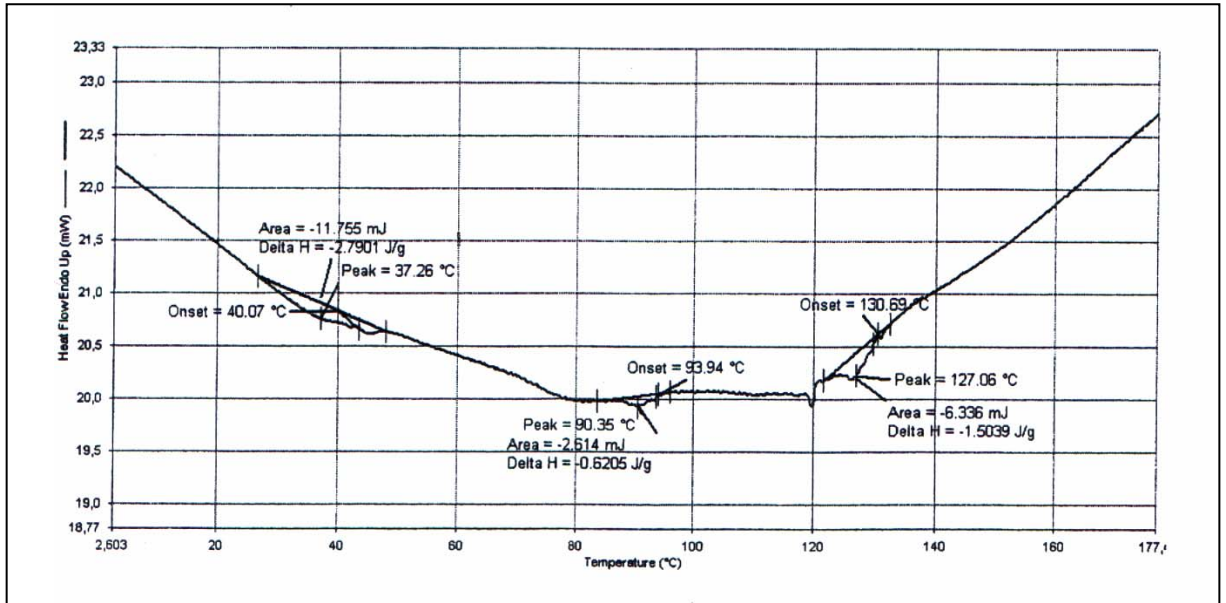
Şekil 5.209 Bileşik 39'un ısıtma DSC termogramı.



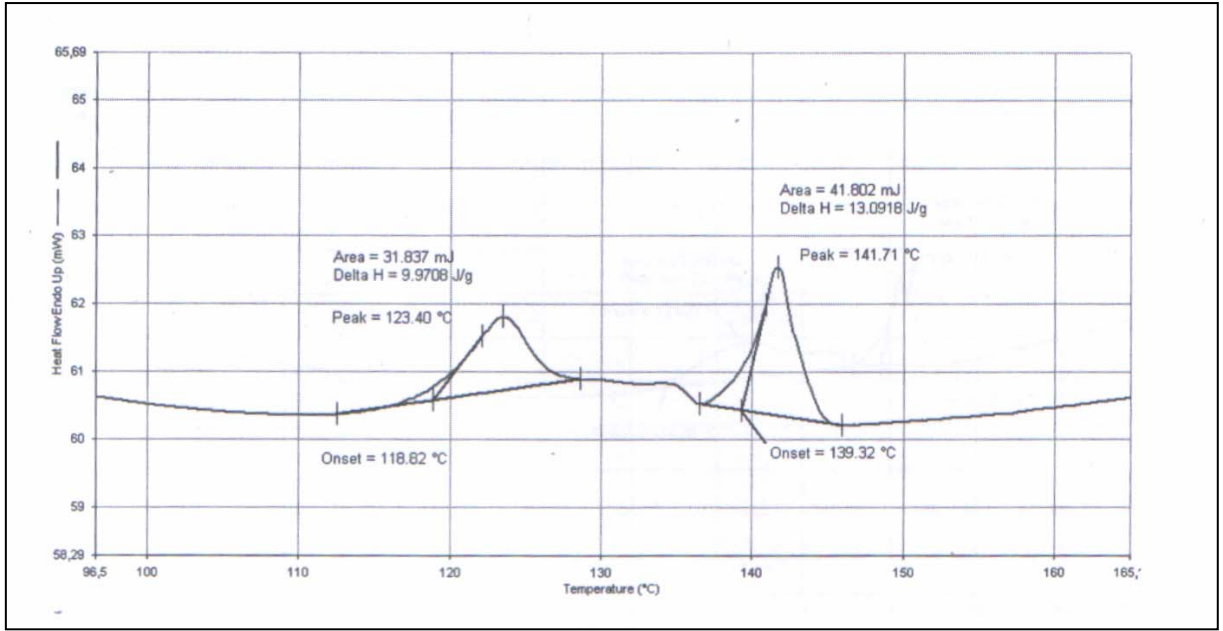
Şekil 5.210 Bileşik 39'un soğutma DSC termogramı ve çaprazlanmamış polarizör-analizörde 130.0 °C'deki "dark conglomerate" mesofaz tekstürü, polarizörlerin yönünün değiştirilmesiyle kiral "domain"lerin açık-koyu bölgeleri tersine çevrilmektedir; a) polarizör (+5°)-(10°) değiştirildiğinde gözlemlenen kiral "domain"ler; b) polarizör (-5°)-(-10°) değiştirildiğinde gözlemlenen kiral "domain"ler.



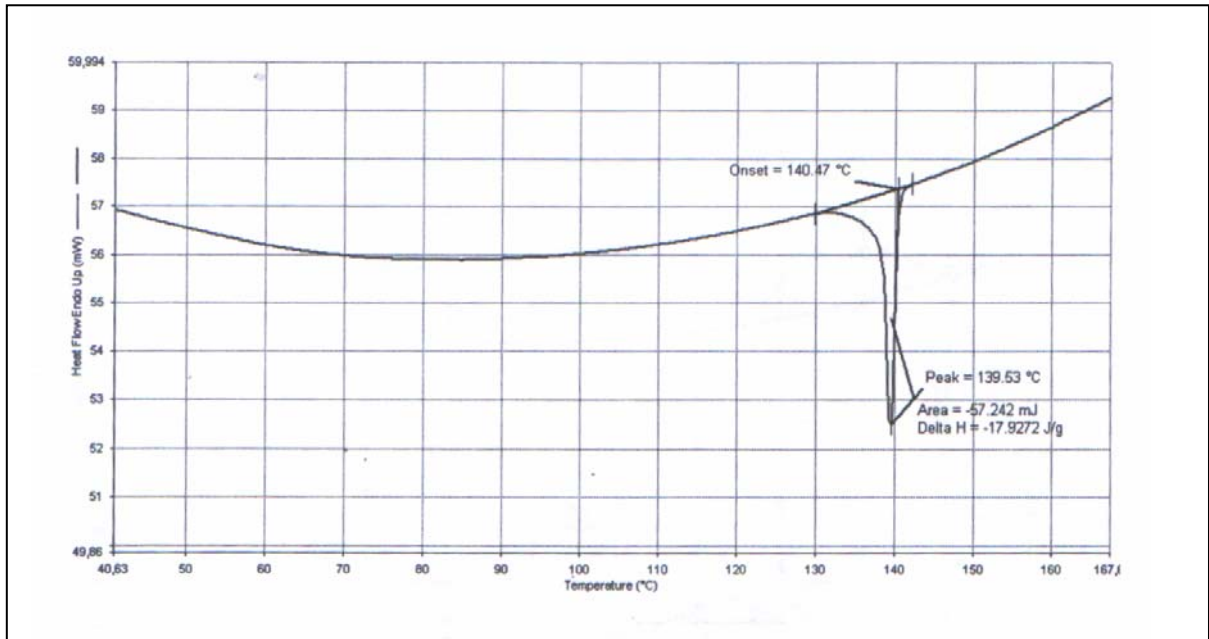
Şekil 5.211 Bileşik 40'ın ısıtma DSC termogramı.



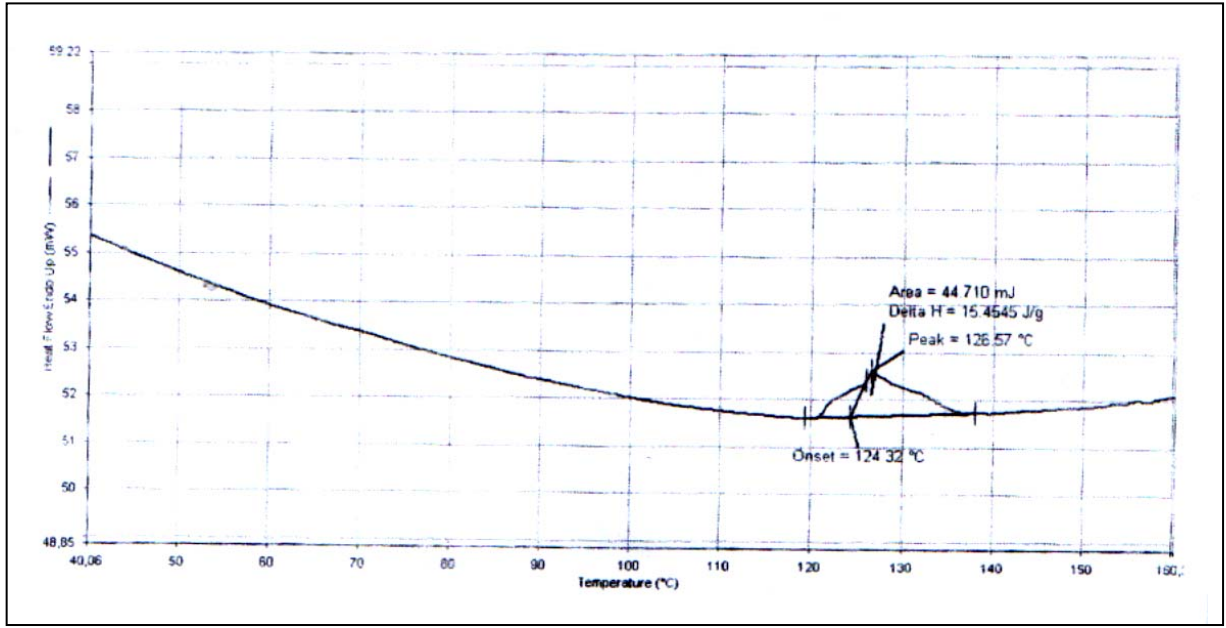
Şekil 5.212 Bileşik 40'ın soğutma DSC termogramı ve çaprazlanmamış polarizör-analizörde 127.0 °C'deki "dark conglomerate" mesofaz tekstürü, polarizörlerin yönünün değiştirilmesiyle kiral "domain"lerin açık-koyu bölgeleri tersine çevrilmektedir; a) polarizörün (+5°)-(+10°) değişimi; b) polarizörün (-5°)-(-10°) değişimi.



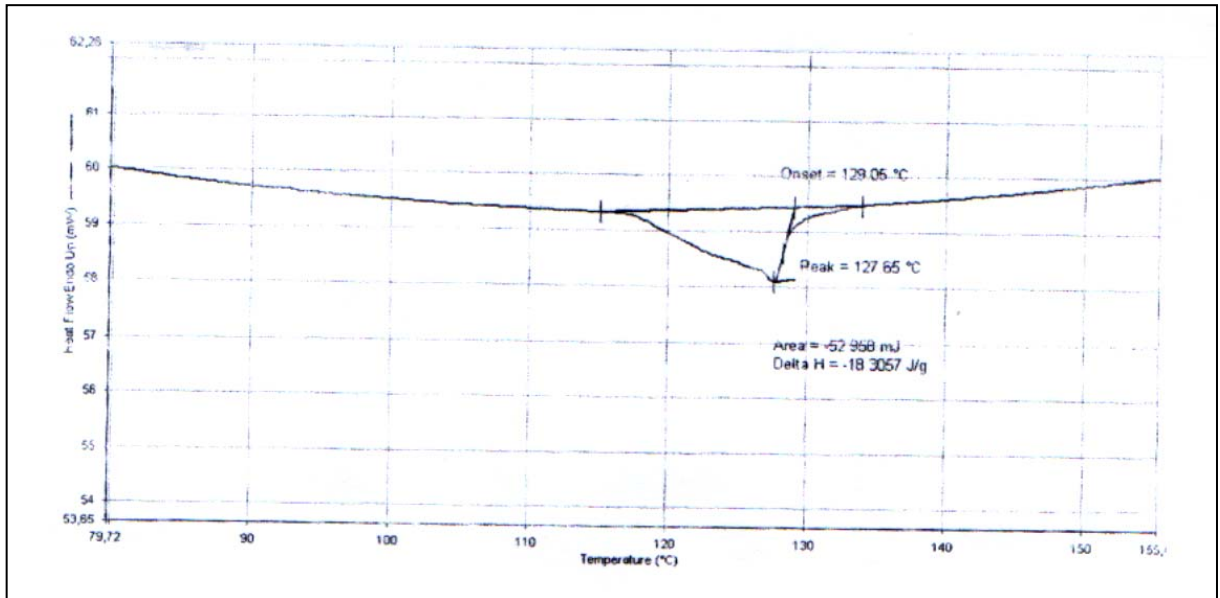
Şekil 5.213 Bileşik **41**'in ısıtma DSC termogramı.



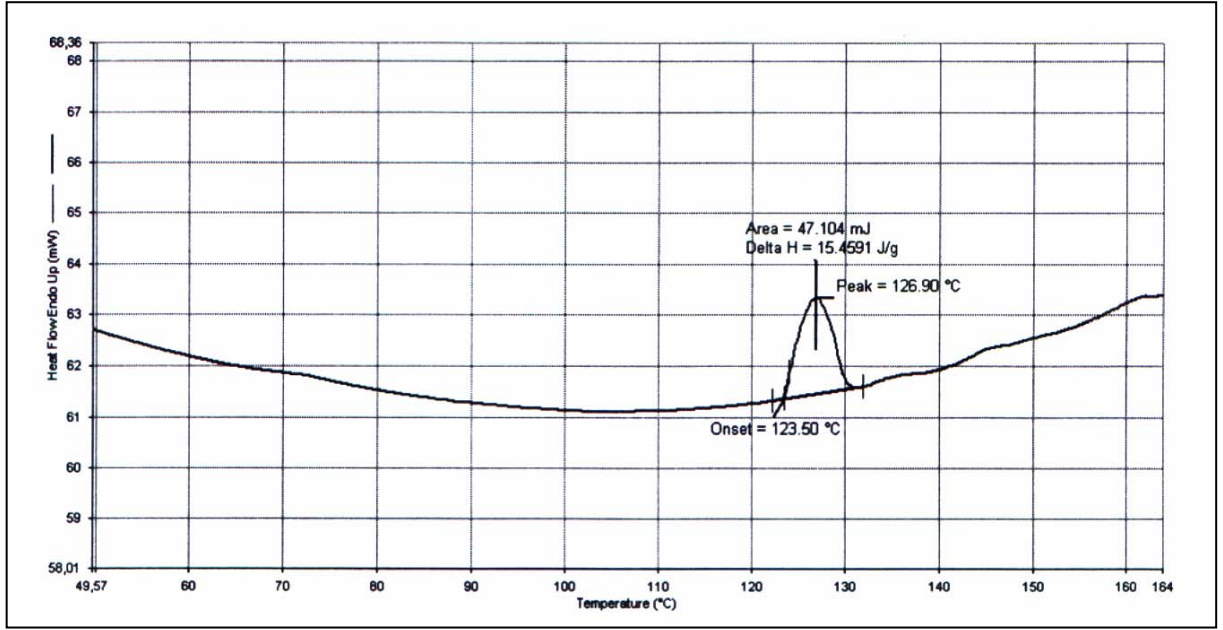
Şekil 5.214 Bileşik **41**'in soğutma DSC termogramı ve 141.0 °C'deki "dark conglomerate" mesofaz tekstürü, polarizörlerin yönünün değiştirilmesiyle kiral "domain"lerin açık-koyu bölgeleri tersine çevrilmektedir; a) polarizörün +14° değişimi; b) çaprazlanmış polarizör-analizör; c) polarizörün -14° değişimi.



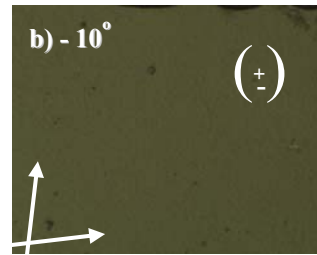
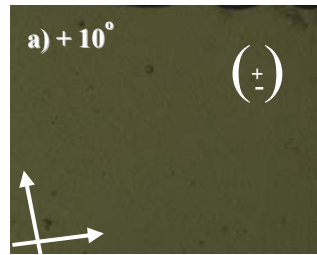
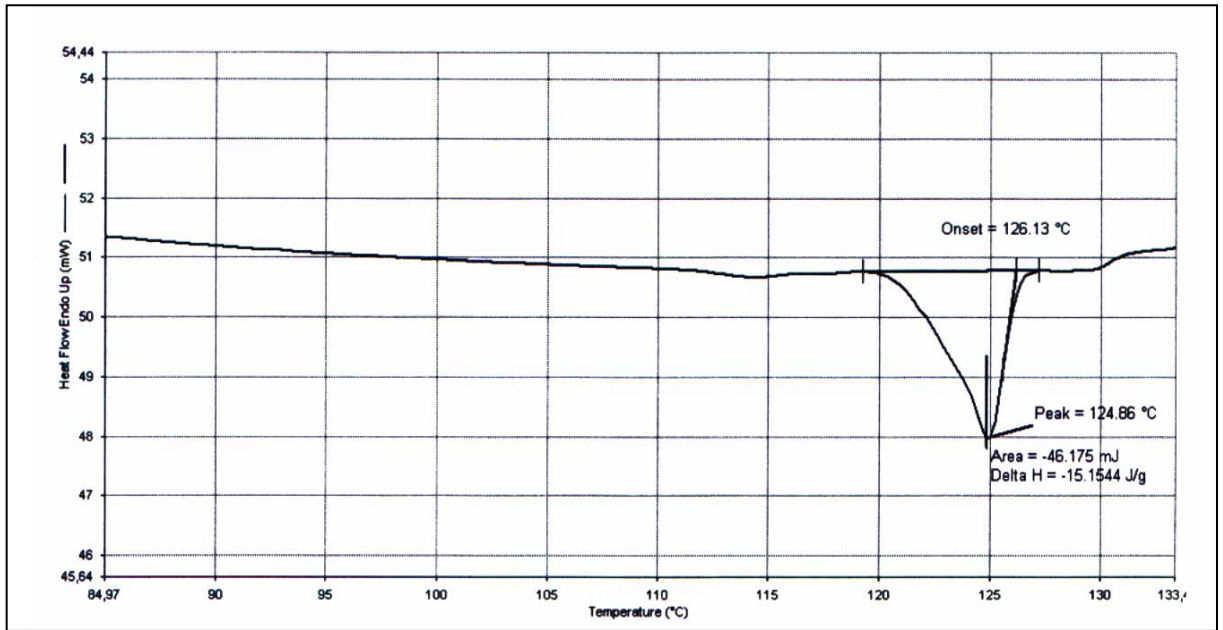
Şekil 5.215 Bileşik 42'nin ısıtma DSC termogramı.



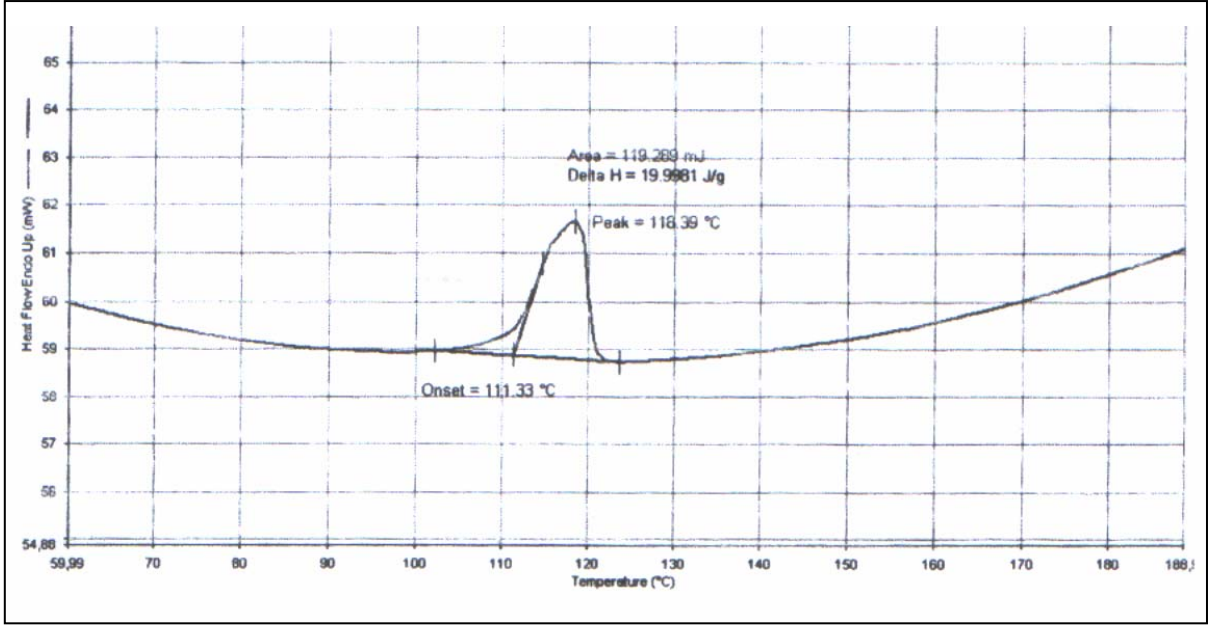
Şekil 5.216 Bileşik 42'nin soğutma DSC termogramı.



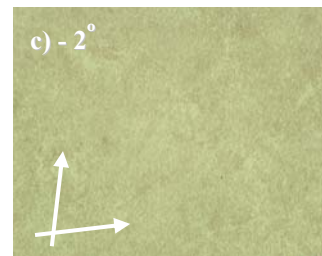
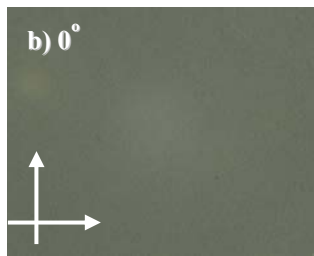
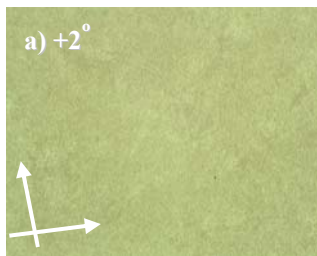
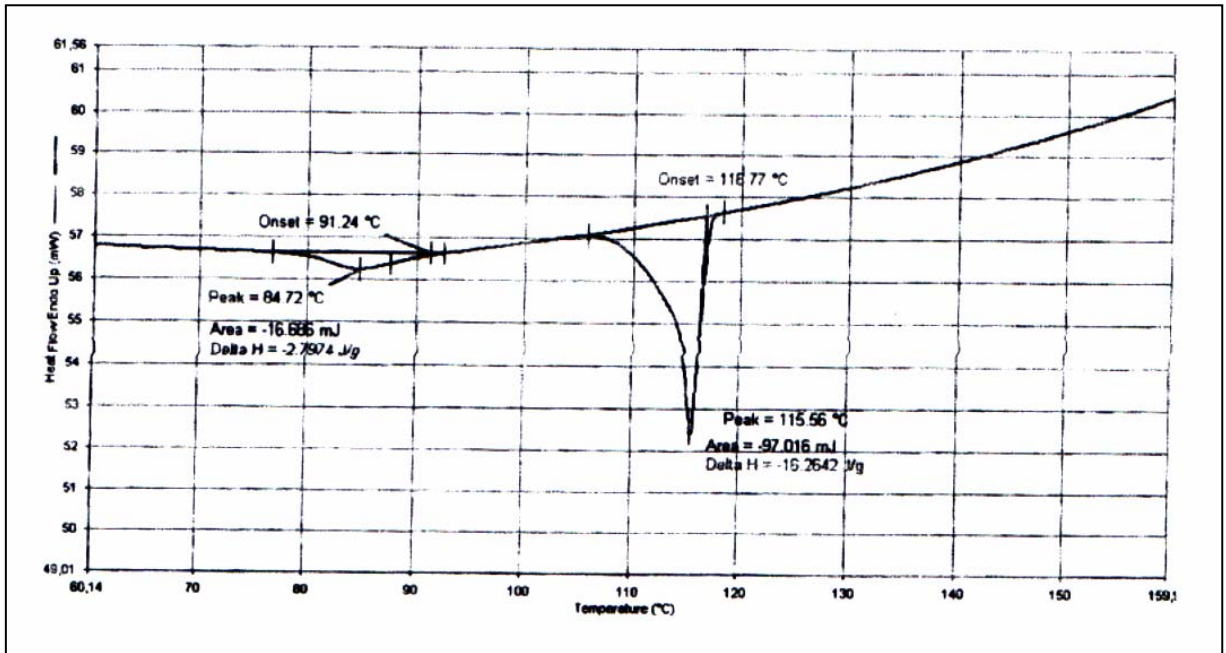
Şekil 5.217 Bileşik **43**'ün ısıtma DSC termogramı.



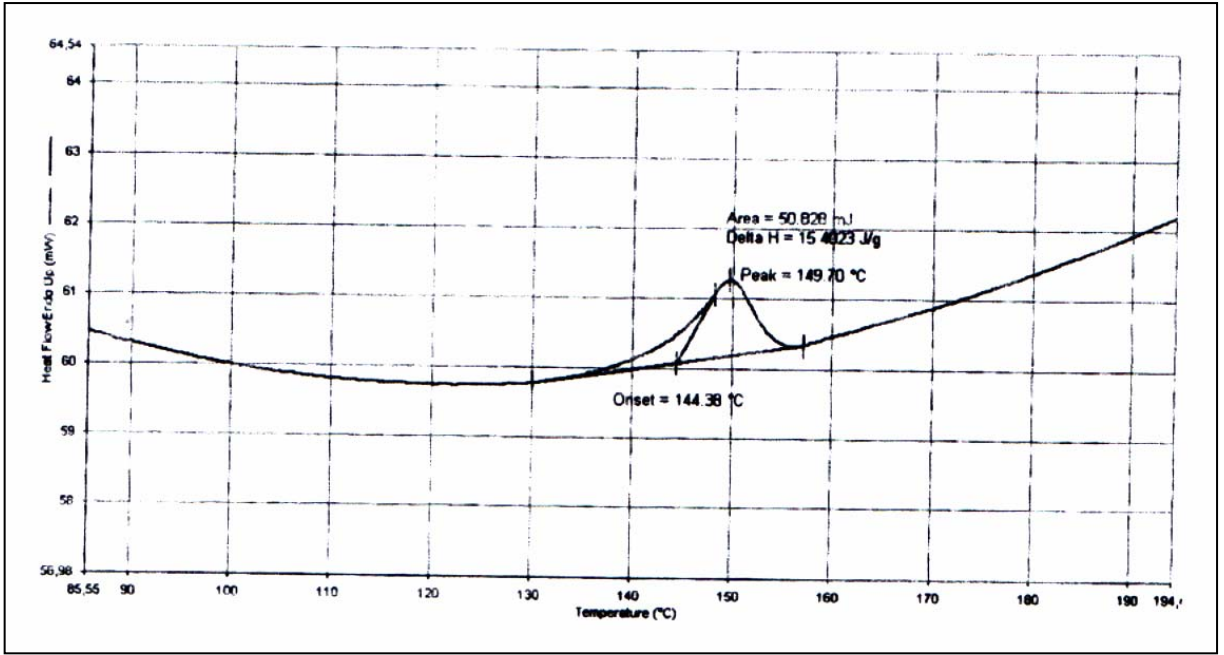
Şekil 5.218 Bileşik **43**'ün soğutma DSC termogramı ve çaprazlanmamış polarizör-analizörde 111.8°C'deki SmCP mesofaz tekstürü, polarizörlerin yönünün değiştirilmesiyle rasemik "domain" bölgelerinde değişim olmamaktadır; a) polarizörün +10° değişimi; b) polarizörün -10° değişimi.



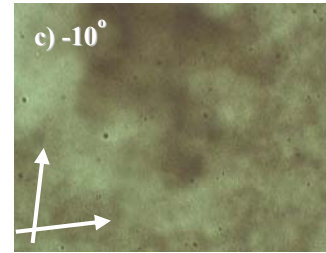
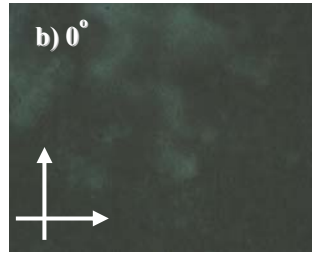
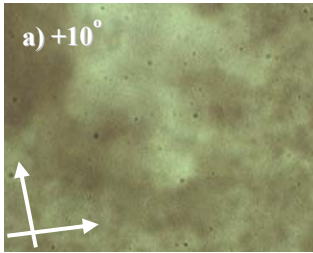
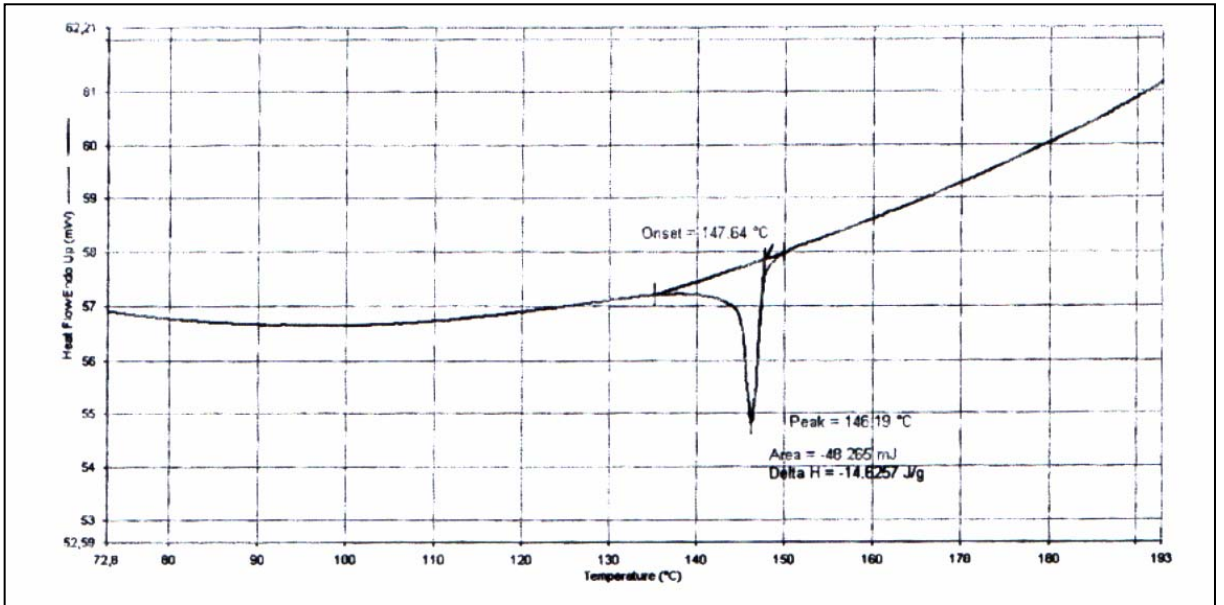
Şekil 5.219 Bileşik 44'ün ısıtma DSC termogramı.



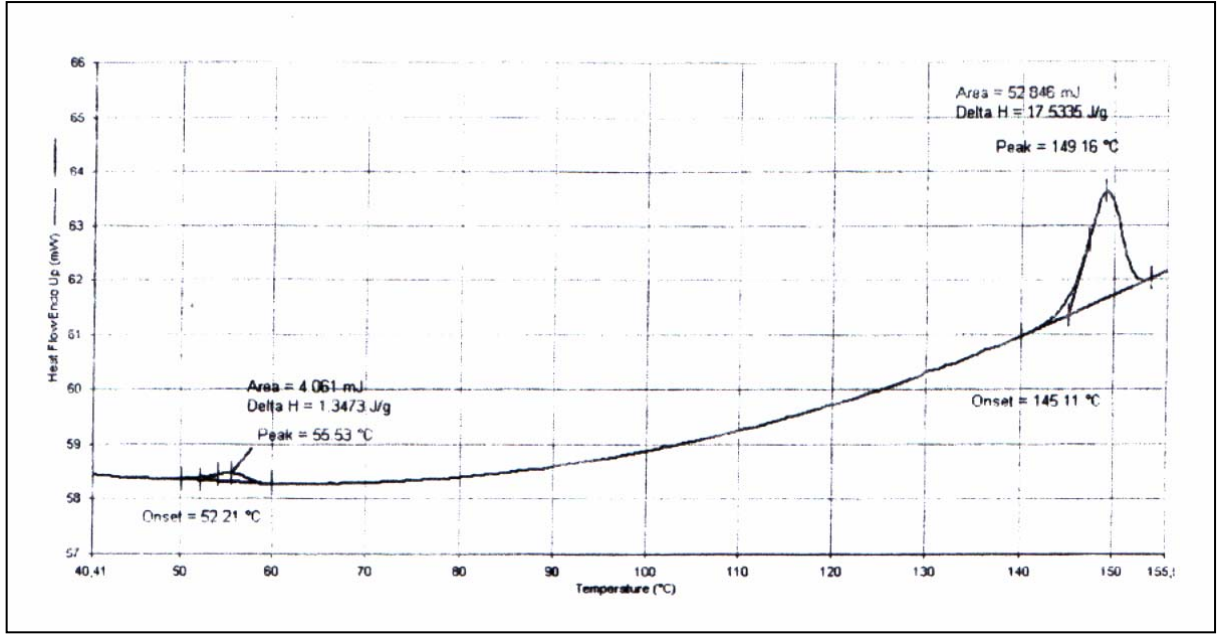
Şekil 5.220 Bileşik 44'ün soğutma DSC termogramı ve 100.7 °C'deki "dark conglomerate" mesofaz tekstürü, polarizörlerin yönünün değiştirilmesiyle kiral "domain"lerin açık-koyu bölgeleri tersine çevrilmektedir; a) polarizörün +2° değişimi; b) çaprazlanmış polarizör-analizör; c) polarizörün -2° değişimi.



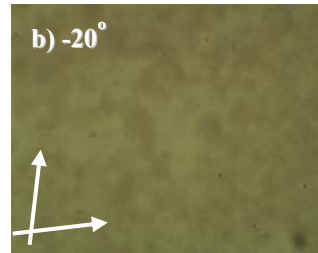
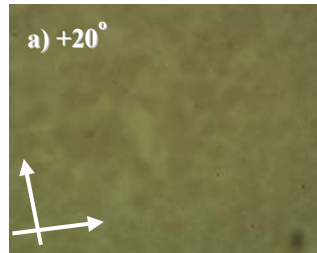
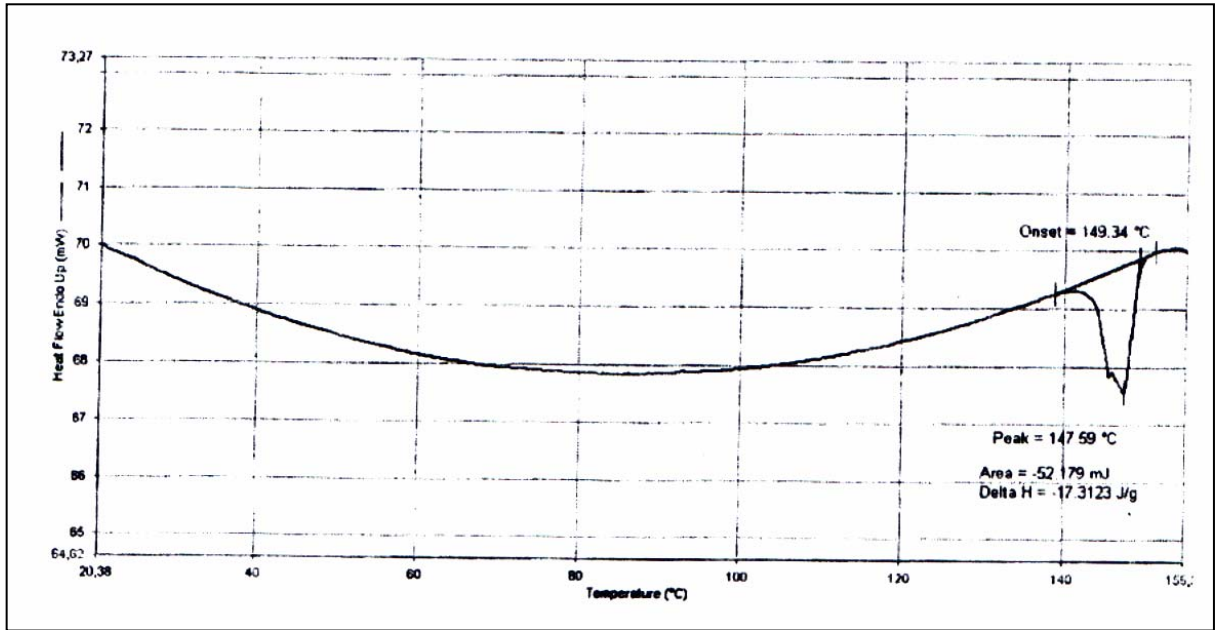
Şekil 5.221 Bileşik 45'in ısıtma DSC termogramı.



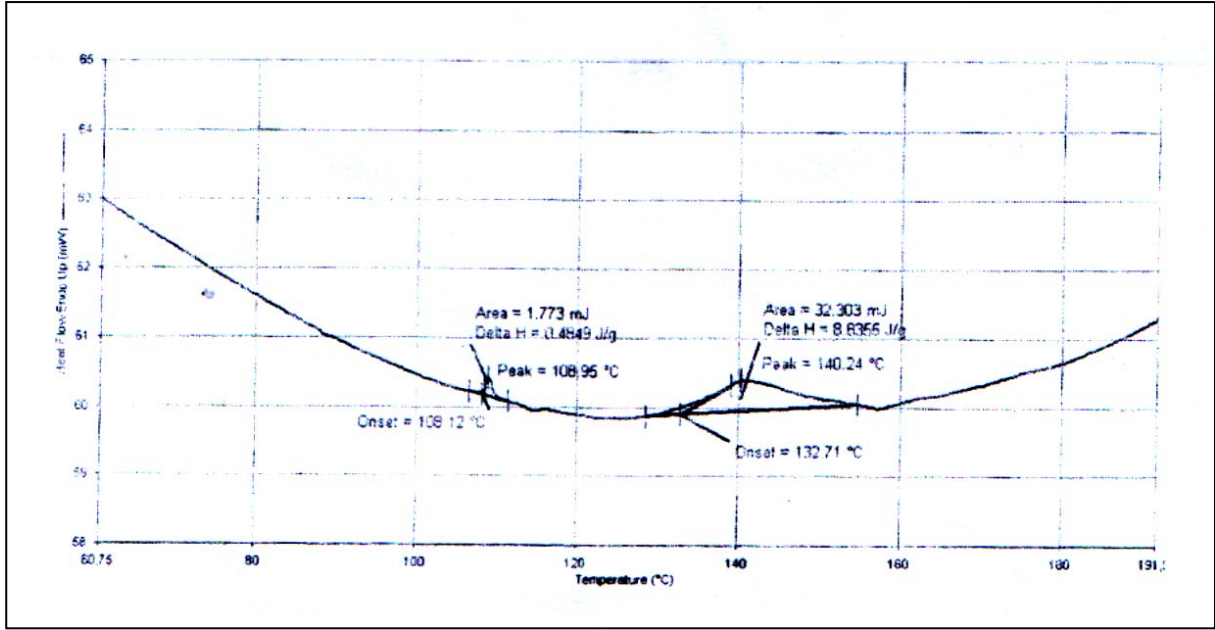
Şekil 5.222 Bileşik 45'in soğutma DSC termogramı ve 145.7 °C'deki "dark conglomerate" mesofaz tekstürü, polarizörlerin yönünün değiştirilmesiyle kiral "domain"lerin açık-koyu bölgeleri tersine çevrilmektedir; a) polarizörün +10° değişimi; b) çaprazlanmış polarizör-analizör; c) polarizörün -10° değişimi.



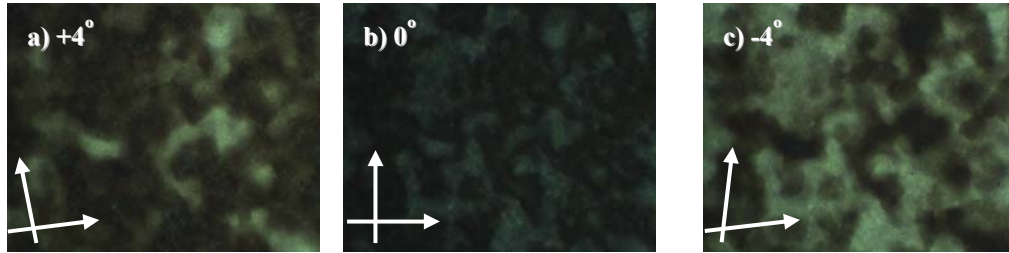
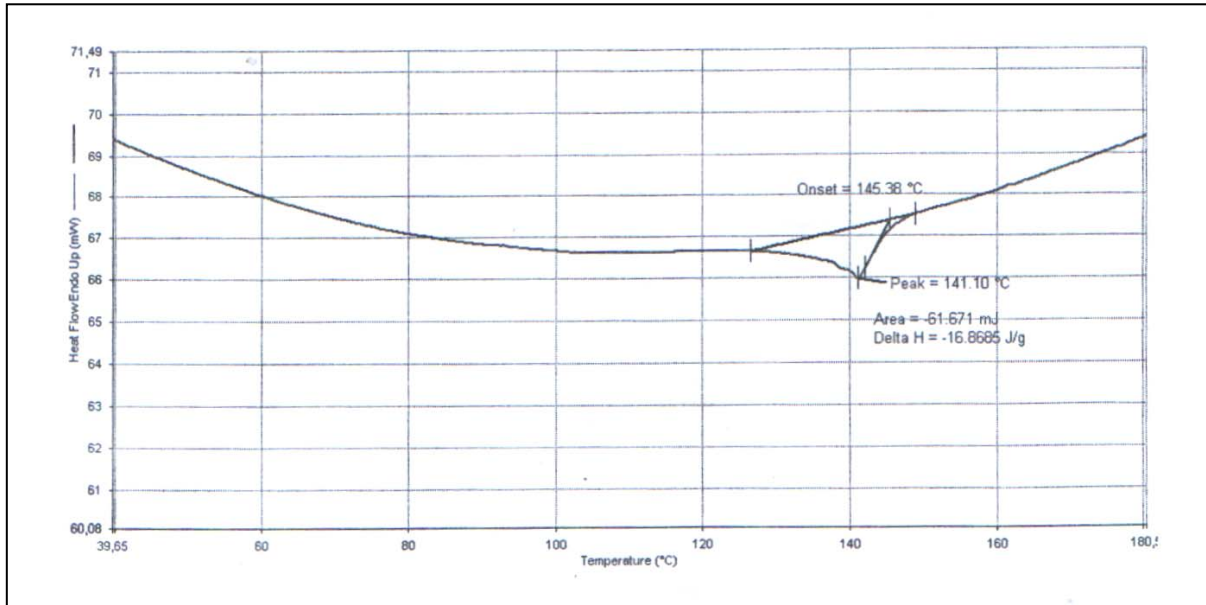
Şekil 5.223 Bileşik 46'nın ısıtma DSC termogramı.



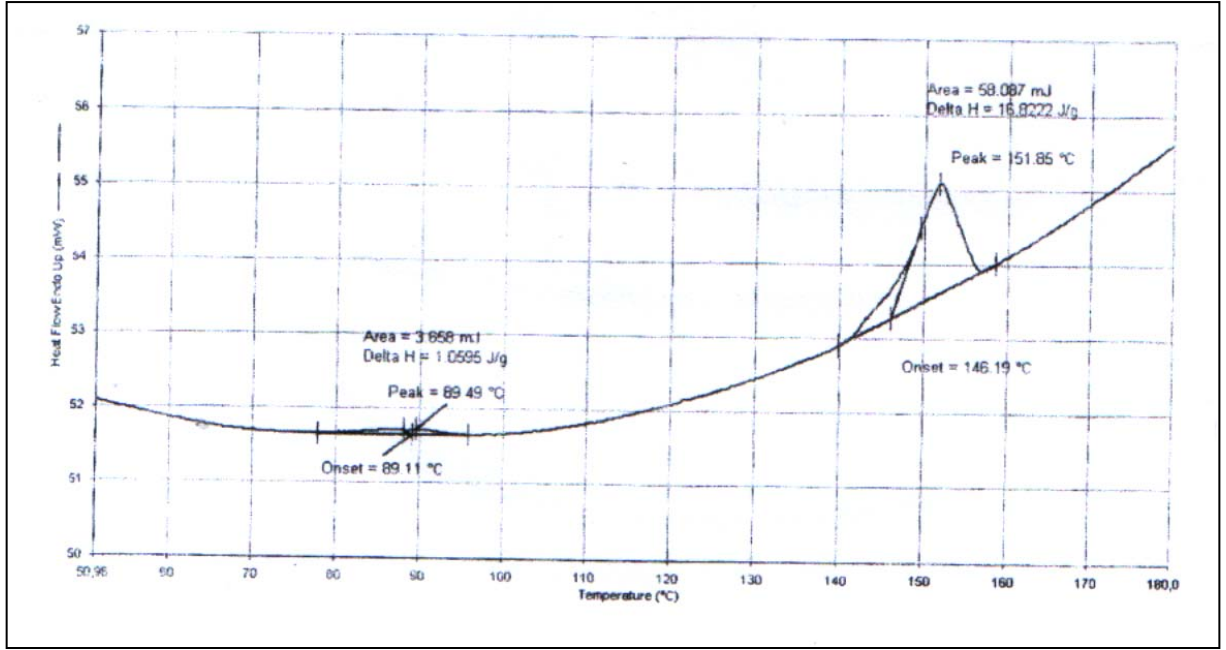
Şekil 5.224 Bileşik 46'nın soğutma DSC termogramı ve çaprazlanmamış polarizör-analizörde 120.5 °C'deki "dark conglomerate" mesofaz tekstürü, polarizörlerin yönünün değiştirilmesiyle kiral "domain"lerin açık-koyu bölgeleri tersine çevrilmektedir; a) polarizörün +20° değişimi; b) polarizörün -20° değişimi.



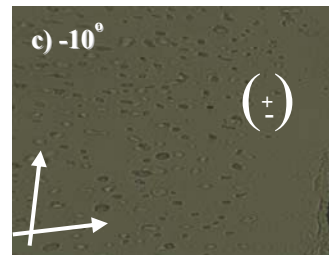
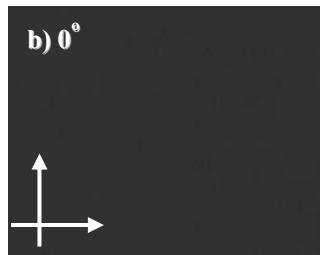
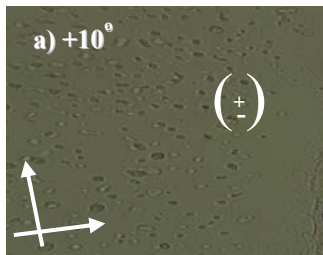
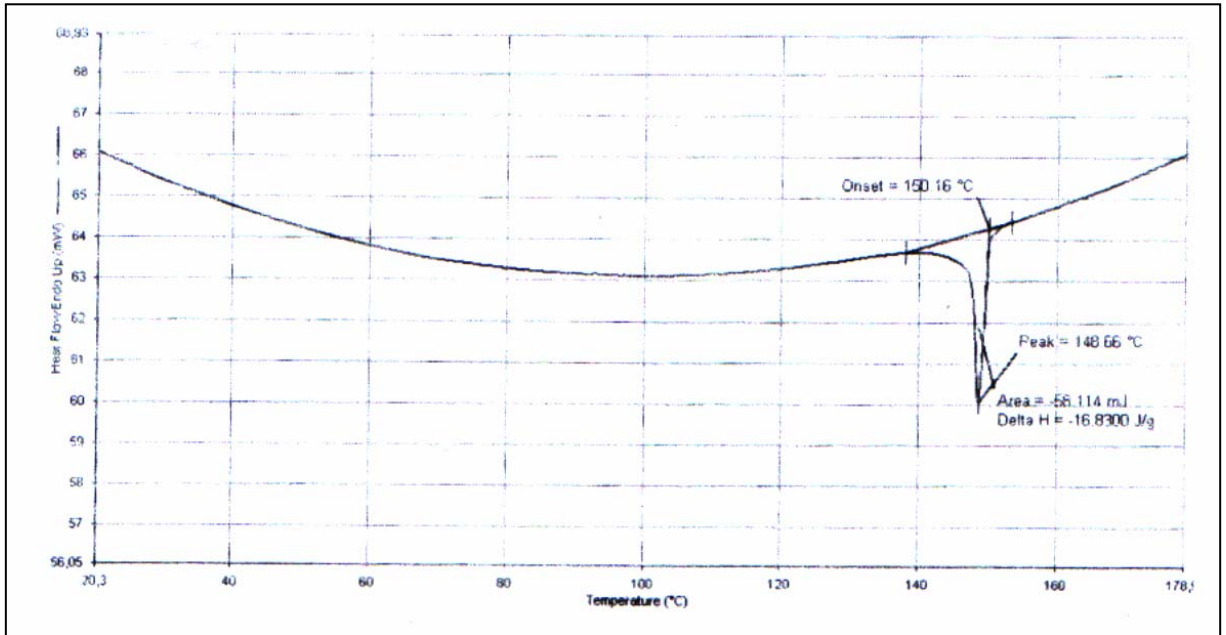
Şekil 5.225 Bileşik 47'nin ısıtma DSC termogramı.



Şekil 5.226 Bileşik 47'nin soğutma DSC termogramı ve 125.0 °C'deki "dark conglomerate" mesofaz tekstürü, polarizörlerin yönünün değiştirilmesiyle kiral "domain"lerin açık-koyu bölgeleri tersine çevrilmektedir; a) polarizörün +4° değişimi; b) çaprazlanmış polarizör-analizör; c) polarizörün -4° değişimi.



Şekil 5.227 Bileşik 48'in ısıtma DSC termogramı.



Şekil 5.228 Bileşik 48'in soğutma DSC termogramı ve 115.0°C'deki SmCP mesofaz tekstürü, polarizörlerin yönünün değiştirilmesiyle rasemik "domain" bölgelerinde değişim olmamaktadır; a) polarizörün +10° değişimi; b) çaprazlanmış polarizör-analizör; c) polarizörün -10° değişimi.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

6.1 Sentez ve Karakterizasyon

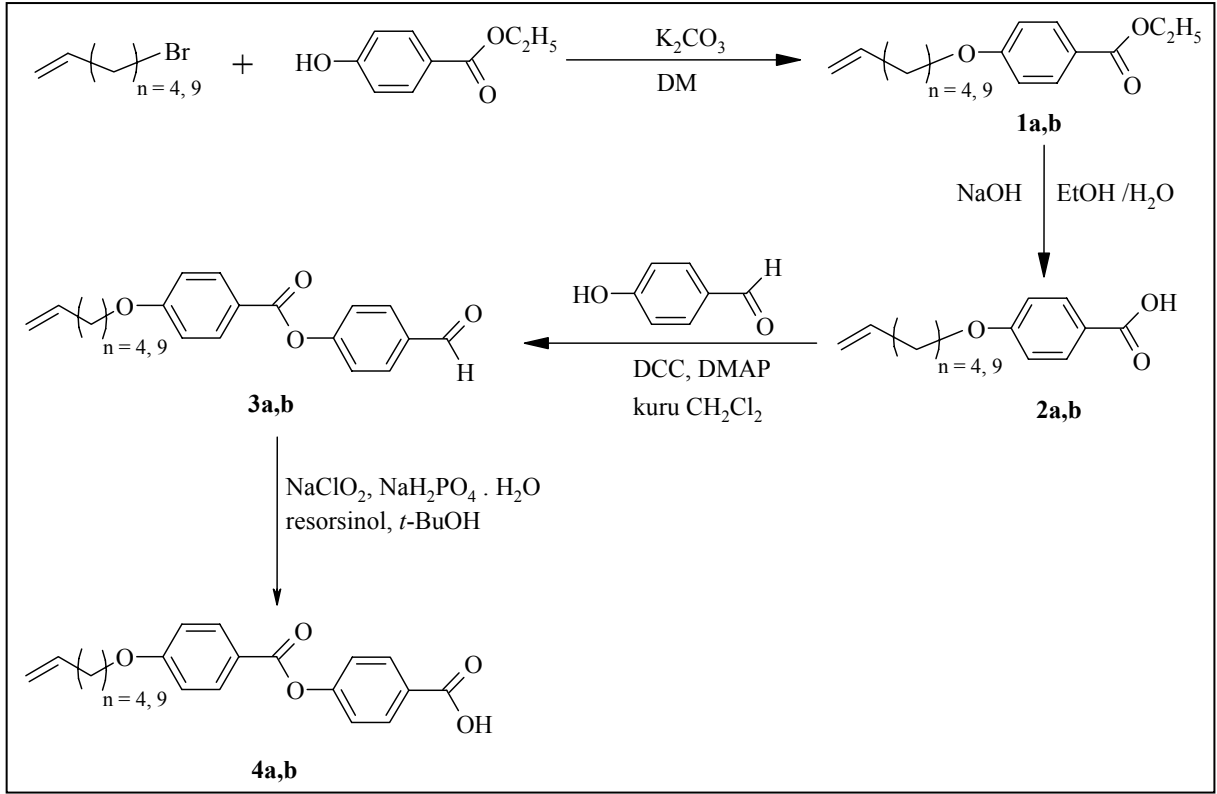
Bu çalışmada; kimyasal kararlılık ve geniş mesomorfik sıcaklık aralığına sahip olabilecek, merkezi ünite olarak bifenil çekirdeğinin ve ester bağlayıcı ünitelerinin moleküler yapıda yer aldığı ve mesogenlerin farklı kısımlarının sistematik olarak değiştirildiği üç seri yeni "banana-shaped" bileşik dizayn edilmiş ve ilginç fazların ortaya çıkması için gerekli yapıların bulunması üzerine yoğunlaşmıştır. Yeni "banana-shaped" moleküllerdeki terminal zincirlerin uzunluğu ve türünün, lineer sert çekirdek ünitesinde bulunan halka sayısının, hacimli siloksan ünitelerinin varlığının mesomorfizmdeki etkileri incelenerek yapı-mesogenite ilişkisi araştırılmıştır. Elde edilen bu bileşiklerin yapıları klasik spektroskopik metodlar (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR, MS) ve elemental analiz kullanılarak karakterize edilmiş, mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu, diferansiyel tarama kalorimetrisi ve X-ray araştırmaları ile incelenmiştir. Sergilenen mesofaz dikkate alınarak uygun olanların elektrooptiksel inceleme ile "switching" davranışları araştırılmıştır.

Merkezi bifenil ünitesi içeren asimetrik yeni "banana-shaped" bileşiklerin eldesi için gerçekleştirilen genel sentez aşamaları aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

1) Lineer Sert Çekirdek Ünitesinin Sentezi:

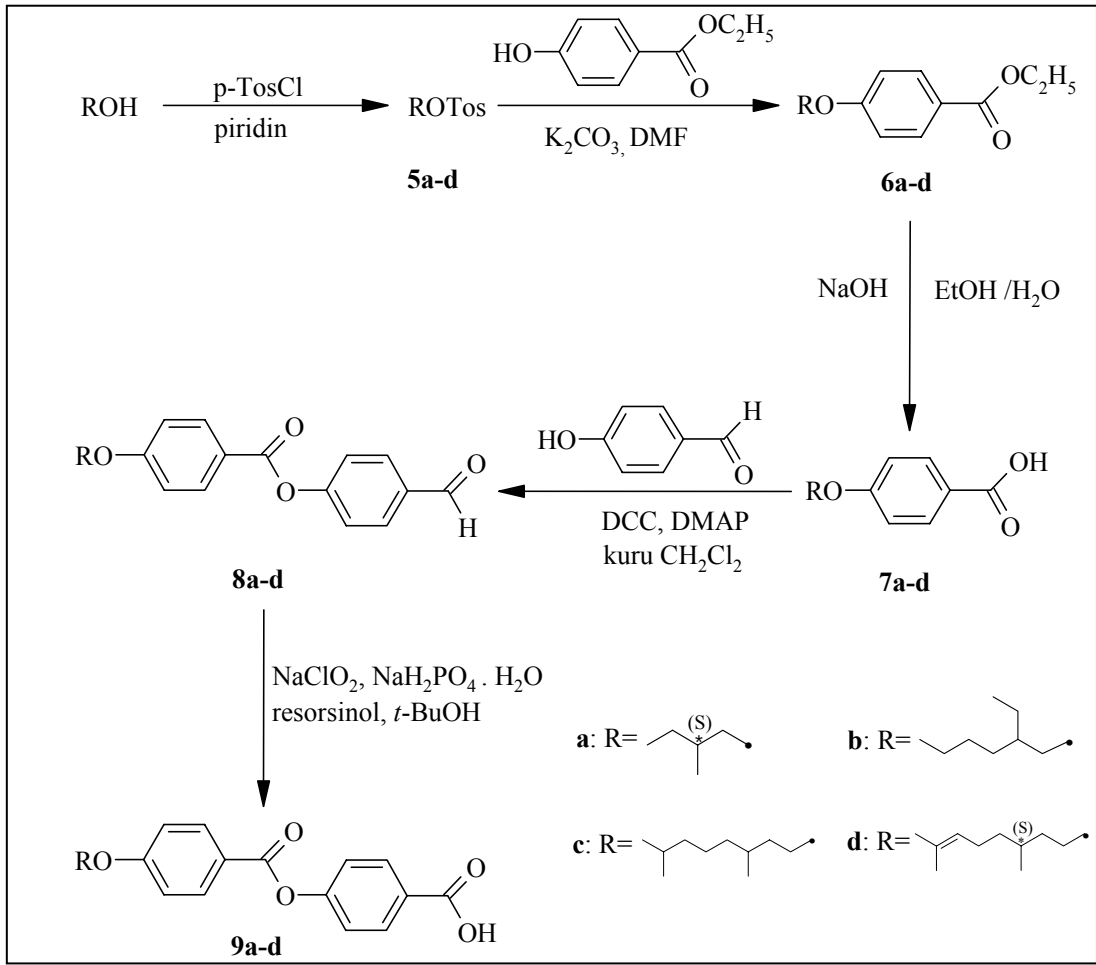
Terminal pozisyonunda olefinik zincir ya da dallanmış alkil zinciri taşıyan farklı lineer sert çekirdek ünitelerinin sentezi, Şekil 6.1 ve Şekil 6.2’de sunulan sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Olefinik uçlu lineer çekirdek üniteleri dört aşamalı bir reaksiyon dizisiyle sentezlenmiştir (bkz. Şekil 6.1). İlk olarak uygun alkenilbromür ve Etil-4-hidroksibenzoat’ın eterleşme reaksiyonu sonucu (Kozmik vd., 2006), Etil-4-(alkeniloksi)benzoat (**1a,b**) bileşiği elde edilmiştir. Etil-4-(alkeniloksi)benzoat’ın (**1a,b**), NaOH ve etanol varlığında geri soğutucu altındaki hidroliz reaksiyonu (Kozmik vd., 2006) sonucunda, 4-(Alkeniloksi)benzoik asid (**2a,b**) bileşiği oluşmuştur. Bu bileşiğin 4-Hidroksibenzaldehid ile verdiği esterleşme reaksiyonu (Kozmik vd., 2006) sonucu, 4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzaldehyt (**3a,b**) bileşiği elde edilmiştir. Lineer çekirdek ünitenin sentezinin son aşamasında Bileşik **3a,b**’nin yükseltgenmesi (Achten vd., 2005) ile 4-[4-(Alkeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4a,b**) oluşmuştur.



Şekil 6.1 Olefinik uçlu lineer çekirdek ünitelerinin sentez şeması.

Dallanmış zincirli lineer çekirdek üniteleri beş aşamalı bir reaksiyon dizisiyle sentezlenmiştir (bkz. Şekil 6.2). Uygun dallanmış alkolün nükleofilik süstitüsyonunu indirekt gerçekleştirmek için öncelikle dallanmış alkol p-TosCl ile muamele edilerek (Otterholm vd., 1987), alkiltosilat (**5a-d**) bileşiğine dönüştürülmüş ve sonraki aşamada alkiltosilat'ın (**5a-d**), Etil-4-hidroksibenzoat ile eterleşme reaksiyonu sonucunda Etil-4-(alkoksi)benzoat (**6a-d**) bileşiği elde edilmiştir. Reaksiyon dizisinin sonraki aşamalarında yer alan 4-(Alkoksi)benzoik asid (**7a-d**), 4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit (**8a-d**) ve 4-[4-(Alkoksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9a-d**) bileşiklerinin eldesi, olefinik uçlu lineer çekirdek ünitelerinin eldesindeki sentez yöntemlerinden yararlanılarak benzer sentez yolu üzerinden gerçekleştirilmiştir.



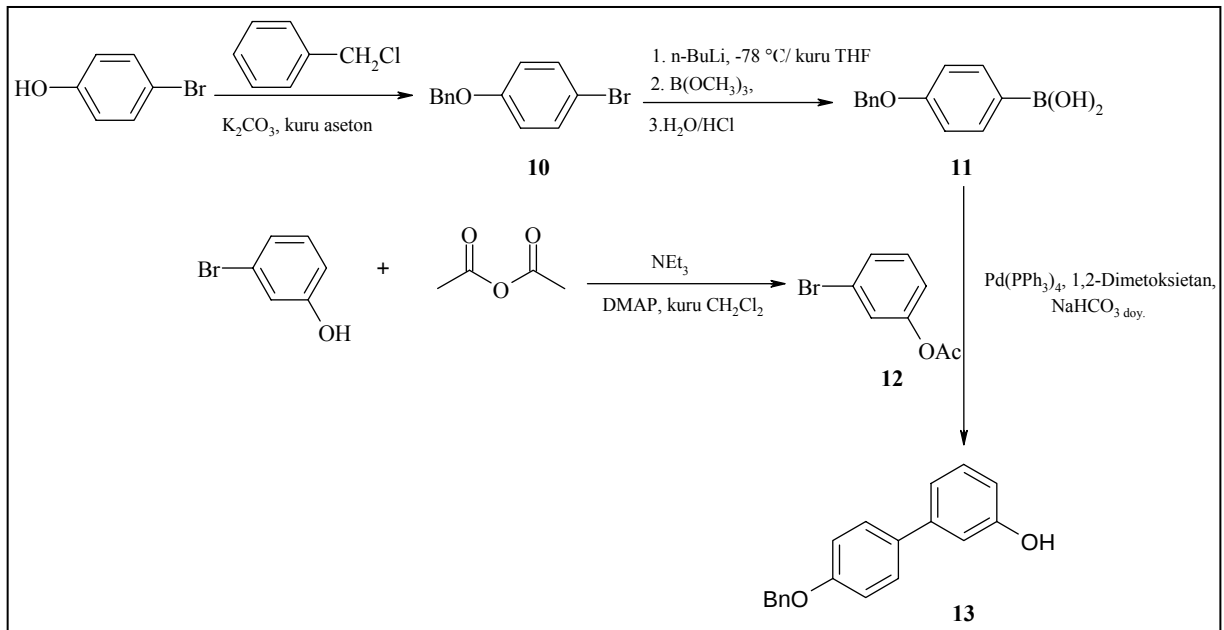
Şekil 6.2 Dallanmış zincirli lineer çekirdek ünitelerinin sentez şeması.

2) Merkezi Çekirdek Ünitesinin Sentezi:

Yeni "banana-shaped" bileşiklerin merkezi ünitesini oluşturacak olan bifenil çekirdeğinin sentezi, Şekil 6.3'de sunulan sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Merkezi bifenil çekirdeği, dört aşamalı bir reaksiyon dizisiyle sentezlenmiştir (bkz. Şekil 6.3). Boronik asitler C-C bağı oluşturmak amacıyla "cross-coupling" reaksiyonlarında oldukça fazla kullanılan başlangıç maddelerdir. Boronik asit elde etmek için genel yol, substrat olarak bromo bileşiklerini (ya da iyodo bileşiklerini) gerektirir. Bu amaçla; ilk olarak 4-Bromofenol'ün bazik şartlar altında, Benzilklorür ile eterleşme reaksiyonu sonucu (Sharma vd., 2003), 1-Bromo-4-benziloksi-benzen (**10**) bileşiği elde edilmiştir. 1-Bromo-4-benziloksi-benzen (**10**) bileşiği, öncelikle organolityum bileşiği (n-BuLi) ile muamele edilerek lityum/halojen değişimine uğramış ve ardından B(OCH₃)₃ ilavesiyle meydana gelen araürünün sulu HCl ile hidrolizi, istenen 4-Benziloksibenzen boronik asid (**11**) bileşiğinin ara

ürünler üzerinden oluşumunu sağlamıştır (Lock vd., 1995; Keith vd., 2006). 3-Bromofenilasetat (**12**) bileşiği, 3-Bromofenol ve Asetikanhidrit'in esterleşme reaksiyonu sonucunda (Keith vd., 2007) oluşmuştur. Merkezi çekirdek ünitesinin sentezinin son aşamasında 4-Benziloksibenzen boronik asid'in (**11**) DME içinde, 3-Bromofenilasetat (**12**) ile sulu NaHCO_3 varlığında ve $\text{Pd(PPh}_3)_4$ katalizörlüğündeki "cross-coupling" (Suzuki coupling) reaksiyonu sonucunda (Miyaura, vd., 1981; Miyaura ve Suzuki, 1995; Hird, vd., 1991), 4'-Benziloksibifenil-3-ol (**13**) bileşiği elde edilmiştir. "Cross-coupling" reaksiyonlarında sıklıkla kullanılan $\text{Pd(PPh}_3)_4$ reaksiyonu oluşturmada önce aktif olması için taze olarak sentezlenmektedir.



Şekil 6.3 Merkezi çekirdek ünitesinin sentez şeması.

3) Yeni "Banana-shaped" Bileşiklerin Sentezi:

Merkezi bifenil ünitesi içeren üç seri yeni "banana-shaped" bileşik sentezlenmiş ve klasik spektroskopik metodlar ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{29}\text{Si-NMR}$, MS) ve elemental analiz kullanılarak karakterize edilmiştir:

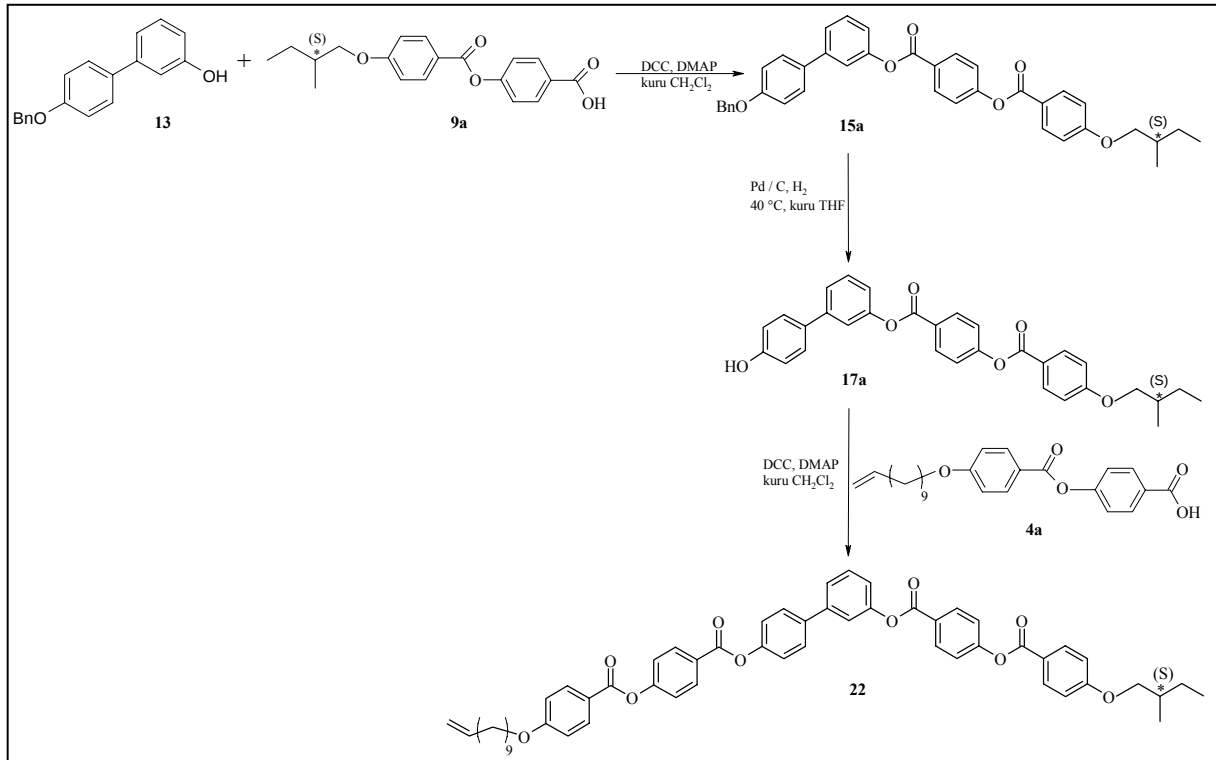
- 1) Terminal pozisyonun birinde alkenik zincirin yer aldığı merkezi bifenil üniteli asimetric "banana-shaped" bileşikler (*Seri I* - Bileşik **18-28**).
- 2) Her iki terminal pozisyonda dallanmış ünitelerin yer aldığı ve bunların farklı kombinasyonlarına sahip merkezi bifenil üniteli "banana-shaped" bileşikler (*Seri II* - Bileşik **29-37**).

3) Siloksan ünitesi içeren merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşikler (*Seri III* - Bileşik **38-48**).

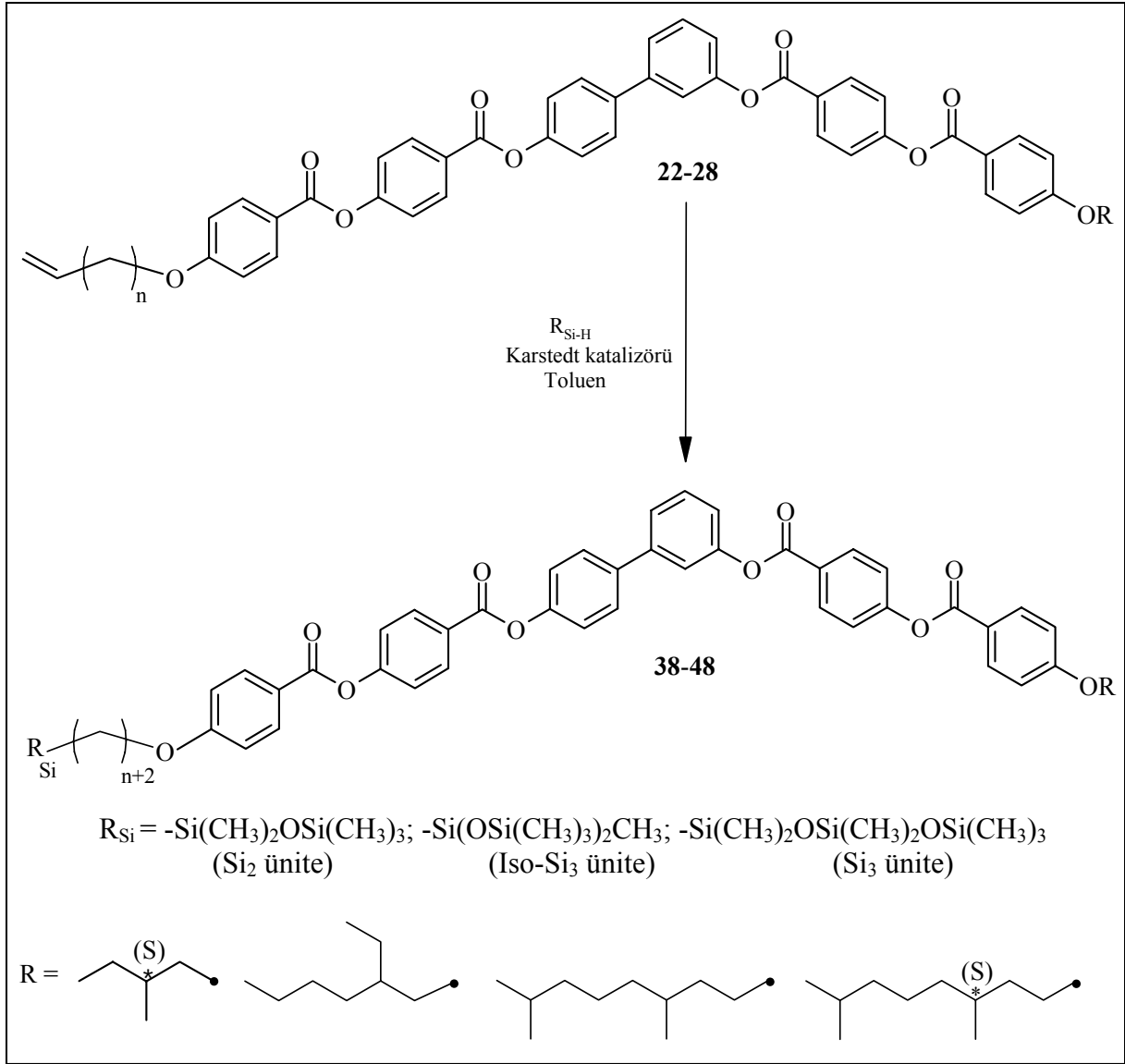
Merkezi bifenil çekirdeğine uygun lineer sert çekirdek ünitesinin takılmasıyla, elde edilen yeni "banana-shaped" bileşikler (Bileşik **18-37**) için örnek bir sentez yolu (örn. Bileşik **22**'nin eldesi) Şekil 6.4'de verilmiştir.

Bu tip bileşikler üç aşamalı bir reaksiyon dizisiyle sentezlenmiştir. Şekil 6.4'de sentez yolu örneklendirilen Bileşik **22**'nin eldesinde, ilk aşamada 4'-Benziloksibifenil-3-ol (**13**) bileşiğinin, dallanmış zincirli lineer çekirdek ünitesi **9a** ile esterleşme reaksiyonu sonucunda (Tschierske ve Zschke, 1989), bileşik **15a** sentezlenmiştir. Bileşik **15a**'nın katalitik indirgenme koşulları altındaki "deprotection" reaksiyonu sonucunda benzil grubu uzaklaştırılarak (Keith vd., 2006), bileşik **17a** elde edilmiştir. Sentezin son aşamasında, bileşik **17a**'nın olefinik uçlu lineer çekirdek ünitesi **4a** ile esterifikasyonu (Tschierske ve Zschke, 1989), yeni "banana-shaped" bileşik **22**'nin eldesini sağlamıştır.

Dallanmış alkil zinciri ve hacimli Si-ünitesini birarada içeren asimetrik yeni banana-shaped bileşik serilerinin (Bileşik **38-48**) sentezi için, Şekil 6.5'de verilen sentez yönteminden yararlanılmış, terminal alkenik zincirin bulunduğu merkezi bifenil üniteli asimetrik banana-shaped bileşiklere hidrosilasyon reaksiyonuyla (Mehl, vd., 1996) siloksan üniteleri takılmıştır.



Şekil 6.4 Yeni "banana-shaped" bileşikler için örnek sentez şeması.

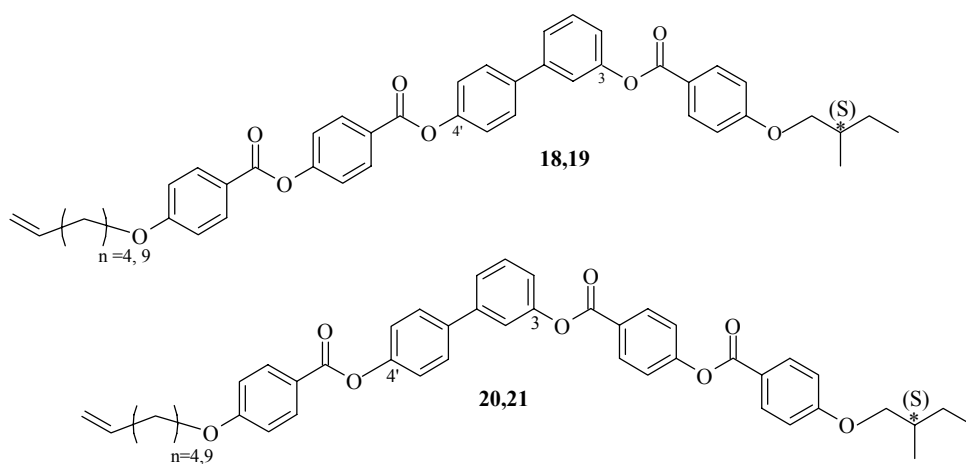


Şekil 6.5 Siloksan türevlerinin (38-48) sentezi.

Merkezi ünite olarak bifenil çekirdeğinin ve ester bağlayıcı ünitelerinin moleküler yapıda yer aldığı üç seri yeni "banana-shaped" bileşik (18-37)'nin CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumunda, her serideki üyelerin tümünün aromatik çekirdeklerine ait protonlar ve terminal zincirde yer alan OCH₂ gruplarına ait protonların kimyasal kayma değerleri (ppm); moleküllerin dizaynında temel "banana-shaped" moleküler yapısına bağlı kalınarak yapılan modifikasyonlar sonucunda (terminal zincirlerin uzunluğu ve türü, lineer sert çekirdek ünitesinde bulunan halka sayısı, terminal alkenik uca hacimli siloksan ünitelerinin girişi) değişim göstermemiştir ve birbiriyle uyum içerisindedir.

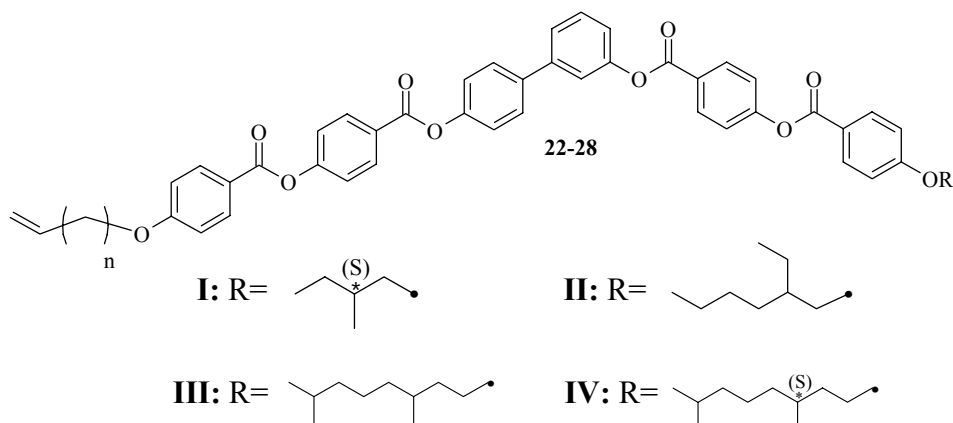
Merkezi bifenil ünitesinin 3- ve 4-pozisyonunda yer alan lineer sert çekirdek ünitelerindeki halka sayısının değiştirildiği ve terminal pozisyonlarında farklı uzunlukta olefinik zincir içeren *I. Seri* bileşikler **18-21**'in ve terminal pozisyonların birinde olefinik zincirin yer aldığı merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşik **22-28**'in, ^1H -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri sırasıyla Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Bileşik **18-21**'in CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



Bileşik	n	Bifenil çekirdeği $\delta_{\text{arom. H}}$	Lineer ünite $\delta_{\text{arom. H}}$	Terminal zincir δ_{OCH_2}
18	9	d, 7.64; m, 7.48-7.47; geniş s, 7.42; d, 7.29; m, 7.21-7.18	d, 8.28; d, 8.15; d, 8.14; d, 7.36; d, 6.97	t, 4.04; 2dd, 3.90, 3.82
19	4	d, 7.64; m, 7.48-7.47; geniş s, 7.42; d, 7.28; m, 7.20-7.17	d, 8.28; d, 8.14; d, 8.13; d, 7.36; d, 6.97	t, 4.05; 2dd, 3.90, 3.82
20	9	d, 7.63; m, 7.49-7.48; geniş s, 7.44; d, 7.27; m, 7.21-7.18	d, 8.29; d, 8.14; d, 7.37; d, 6.98; d, 6.96	t, 4.03; 2dd, 3.90, 3.83
21	4	d, 7.65; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.45; d, 7.29; m, 7.23-7.21	d, 8.30; d, 8.16; d, 7.38; d, 6.99; d, 6.97	t, 4.06; 2dd, 3.92, 3.84

Çizelge 6.2 Bileşik 22-28'in CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

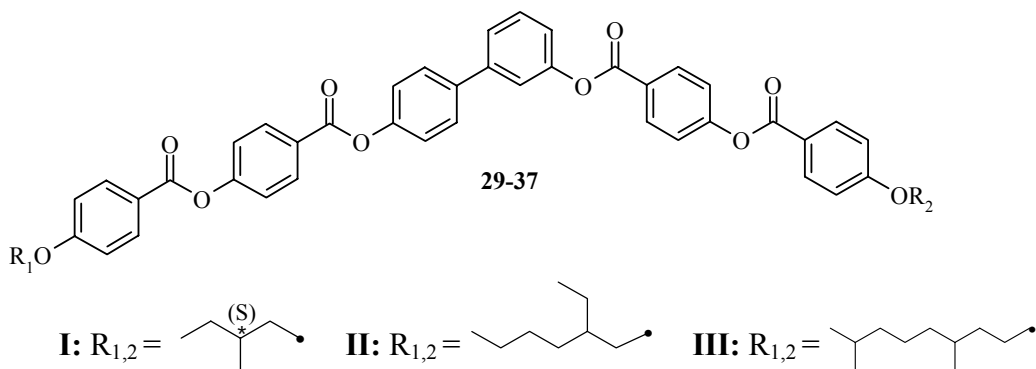


Bileşik	R / n	Bifenil çekirdeği $\delta_{\text{arom. H}}$	Lineer ünite $\delta_{\text{arom. H}}$	Terminal zincir δ_{OCH_2}
22	I / 9	d, 7.65; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.44; d, 7.30; m, 7.22-7.19	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.14; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.98 d, 6.97	t, 4.04; 2dd, 3.91, 3.83
23	I / 4	d, 7.65; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.44; d, 7.30; m, 7.22-7.20	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.14; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.97 d, 6.96	t, 4.05; 2dd, 3.90, 3.82
24	II / 9	d, 7.65; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.44; d, 7.30; m, 7.23-7.20	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.14; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.98 d, 6.97	t, 4.04; d, 3.93
25	II / 4	d, 7.65; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.44; d, 7.30; m, 7.22-7.20	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.14; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.98 d, 6.97	t, 4.05; d, 3.93
26	III / 9	d, 7.65; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.44; d, 7.30; m, 7.23-7.19	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.14; d, 8.13; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.98; d, 6.97	m, 4.10-4.07 t, 4.04
27	III / 4	d, 7.65; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.44; d, 7.30; m, 7.23-7.19	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.14; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.98; d, 6.97	m, 4.10-4.04
28	IV / 9	d, 7.65; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.45; d, 7.30; m, 7.23-7.19	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.15; d, 8.14; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.98; d, 6.97	m, 4.11-4.08 t, 4.04

Terminal pozisyonunda dallanmış zincir içeren lineer çekirdek ünitelerinin "bent-core" molekülün farklı pozisyonunda kullanımıyla elde edilmiş olan 2. Seri Bileşik 29-37'nin,

^1H -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.3 Bileşik **29-37**’nin CDCl_3 ’de alınan ^1H -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

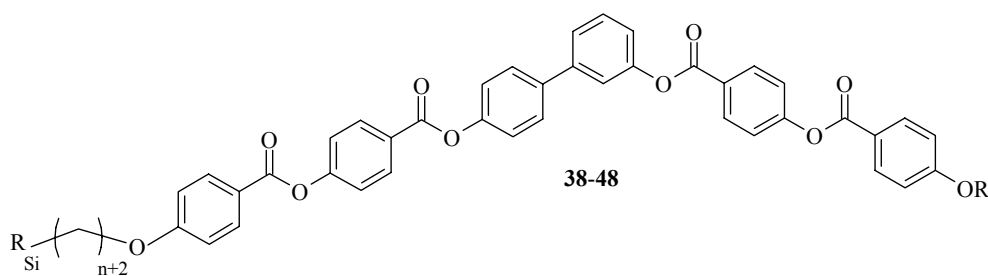


Bileşik	R ₁	R ₂	Bifenil çekirdeği $\delta_{\text{arom. H}}$	Lineer ünite $\delta_{\text{arom. H}}$	Terminal zincir δ_{OCH_2}
29	I	I	d, 7.65; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.44; d, 7.29; m, 7.23-7.19	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.14; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.98	2dd, 3.91, 3.82
30	II	I	d, 7.66; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.44; d, 7.30; m, 7.22-7.19	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.14; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.98	d, 3.93 2dd, 3.90, 3.82
31	III	I	d, 7.66; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.44; d, 7.30; m, 7.23-7.20	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.14; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.98	m, 4.10-4.06 2dd, 3.91, 3.82
32	I	II	d, 7.66; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.45; d, 7.30; m, 7.22-7.20	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.14; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.98; d, 6.97	d, 3.93 2dd, 3.90, 3.82
33	II	II	d, 7.65; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.44; d, 7.30; m, 7.23-7.20	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.14; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.98	d, 3.93
34	III	II	d, 7.66; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.44; d, 7.30; m, 7.22-7.21	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.14; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.98; d, 6.97	m, 4.10-4.06 d, 3.93
35	I	III	d, 7.66; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.45; d, 7.30; m, 7.22-7.19	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.15; d, 8.14; d, 7.37; d, 6.98	m, 4.10-4.06 2dd, 3.91, 3.82
36	II	III	d, 7.66; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.44; d, 7.30; m, 7.22-7.19	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.14; d, 8.13; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.98	m, 4.13-4.06 d, 3.93
37	III	III	d, 7.65; m, 7.51-7.50; geniş s, 7.44; d, 7.30; m, 7.22-7.19	d, 8.29; d, 8.28; d, 8.14; d, 7.37; d, 7.36; d, 6.98	m, 4.10-4.06

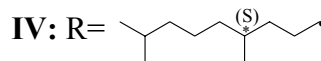
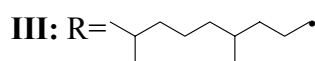
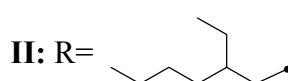
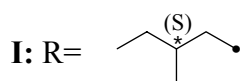
Dallanmış alkil zinciri ve hacimli Si-ünitesini birarada içeren 3. *Seri* asimetrik yeni "banana-shaped" bileşik **38-48**'in, ^1H -NMR spektrumlarında yapı için önemli aromatik protonların ve terminal OCH_2 grubu protonlarının kimyasal kayma değerleri, bu bileşiklerin olefinik uçlu başlangıç bileşikleri **22-28**'e ait benzer protonların kimyasal kayma değerleriyle uyum içerisinde dir.

Bileşik **38-48**'in ^{29}Si -NMR spektrumlarının sonuçları ise Çizelge 6.4'de görölmektedir. 1,1,3,3,3-pentametildisiloksan türevinde (Si_2 türevi **38**), iki Si atomunun kimyasal çevresi birbirine benzer olduğundan spektrumda kimyasal kayma değerleri birbirine çok yakın iki pik saptanmıştır. 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan türevlerinde (Iso- Si_3 türevleri **39**, **42** ve **45**), iki Si atomu tamamen aynı kimyasal çevreye sahiptir. İki tane oksijene komşu Si atomu ise yukarı alanda pik vermiştir. 1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan türevlerinde (Si_3 türevleri **40**, **41**, **43**, **44** ve **46-48**) iki oksijene komşu Si atomu yukarı alanda rezonans olmaktadır. Diğer Si atomları için ise kimyasal çevresi benzer olduğundan spektrumda birbirine yakın değerde iki pik görülür.

Çizelge 6.4 Bileşik **38-48**'in CDCl_3 'de alınan ^{29}Si -NMR spektrumlarında Si atomlarına ait kimyasal kayma (ppm) değerleri.



$R_{\text{Si}} = -\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$; $-\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CH}_3$; $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
 (Si_2 ünite) (Iso- Si_3 ünite) (Si_3 ünite)



Bileşik	R	n	Si ünite	δ_{Si}
38	I	9	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.64, 7.02
39	I	9	$-\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CH}_3$	6.82, -21.17
40	I	9	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.49, 7.05, -21.05
41	I	4	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.38, 7.09, -20.97
42	II	9	$-\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CH}_3$	6.82, -21.18
43	II	9	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.49, 7.05, -21.05
44	II	4	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.38, 7.09, -20.97
45	III	9	$-\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CH}_3$	6.83, -21.17
46	III	9	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.48, 7.04, -21.05
47	III	4	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.37, 7.09, -20.97
48	IV	9	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.48, 7.04, -21.05

6.2 Mesomorfik Özellikler

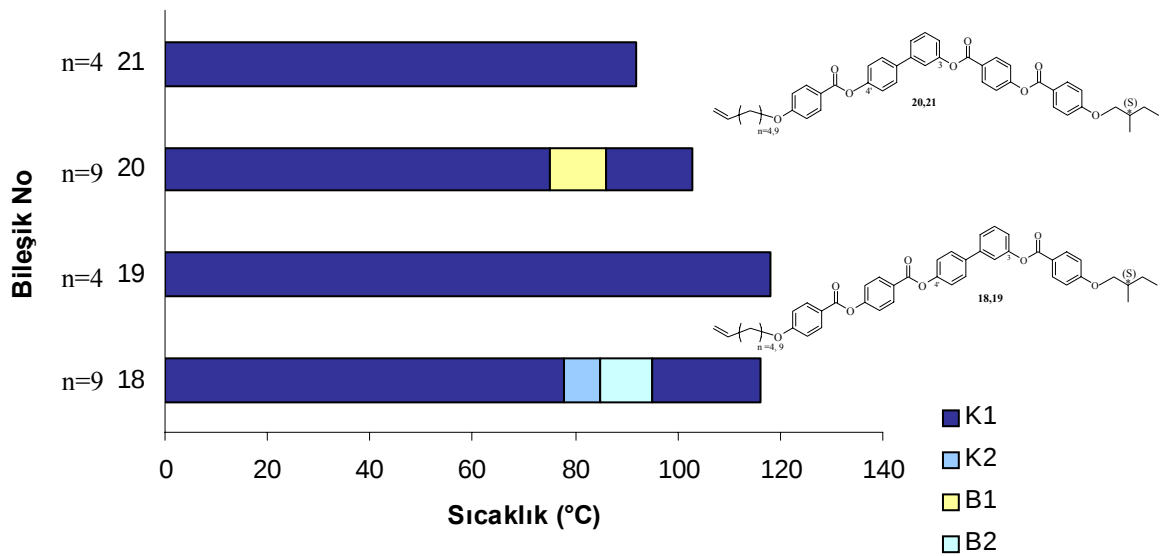
6.2.1 Yeni "Banana-shaped" Bileşiklerin Polarizasyon Mikroskobu ve DSC İncelemeleri

Mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile yapılan detaylı incelemeler sonucunda belirlenen merkezi bifenil üniteli yeni "banana-shaped" bileşikler, moleküler dizayn gözönüne alınarak üç ana başlık altında incelenebilir:

1) Terminal pozisyonun birinde alkenik zincirin yer aldığı merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşikler (*Seri I - Bileşik 18-28*):

Bent-core moleküllerde; bent merkezi ünite, çubuksu kanatlar (lineer sert çekirdek üniteleri) ve bağlayıcı gruplarla birlikte bent çekirdeği oluşturmaktadır. Bent çekirdeğin uzunluğu ve merkezi ünitenin eğim açısı polar düzenli mesofazların oluşumu için önemlidir. Polar düzeni elde etmek için gerekli minimum halka sayısı dört (iki kalamitik mesogenin dimerleri) ve beş (bent-core mesogenler) arasındadır (Shen, 2000a; Reddy ve Tschierske, 2006).

Merkezi bifenil ünitesinin 3- ve 4-pozisyonunda yer alan lineer sert çekirdek ünitesinin halka sayısının değiştirildiği ve farklı uzunlukta terminal alkenik zincire sahip olan asimetrik yeni "bent-core" bileşikler **18-21** için yapılan mesomorfik incelemelerde, terminal grupların uzunluğundaki artışla, mesofazın ortaya çıkmasının muhtemel olduğu ve kısa lineer sert çekirdek ünitelerinin bifenil ünitesinde bağlı olduğu pozisyonun mesofaz tipini etkilediği belirlenmiştir (bkz. Şekil 6.6).

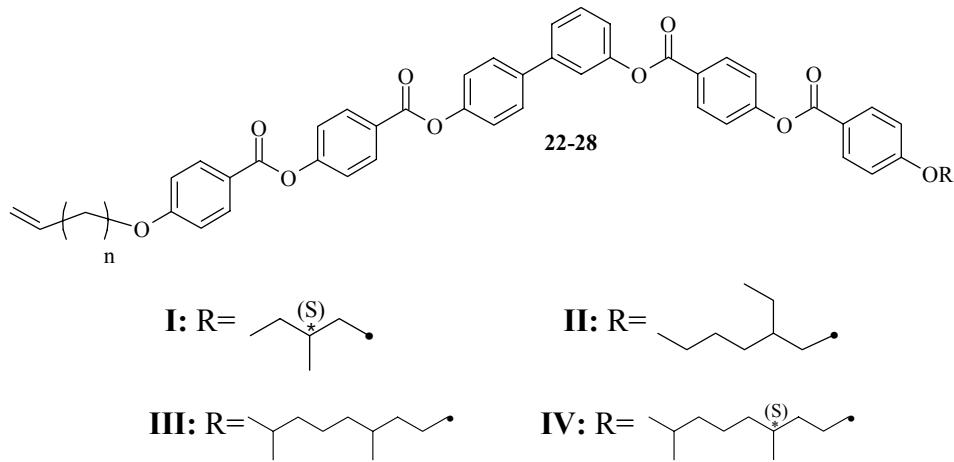


Şekil 6.6 Bileşik **18-21**'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diagramı.

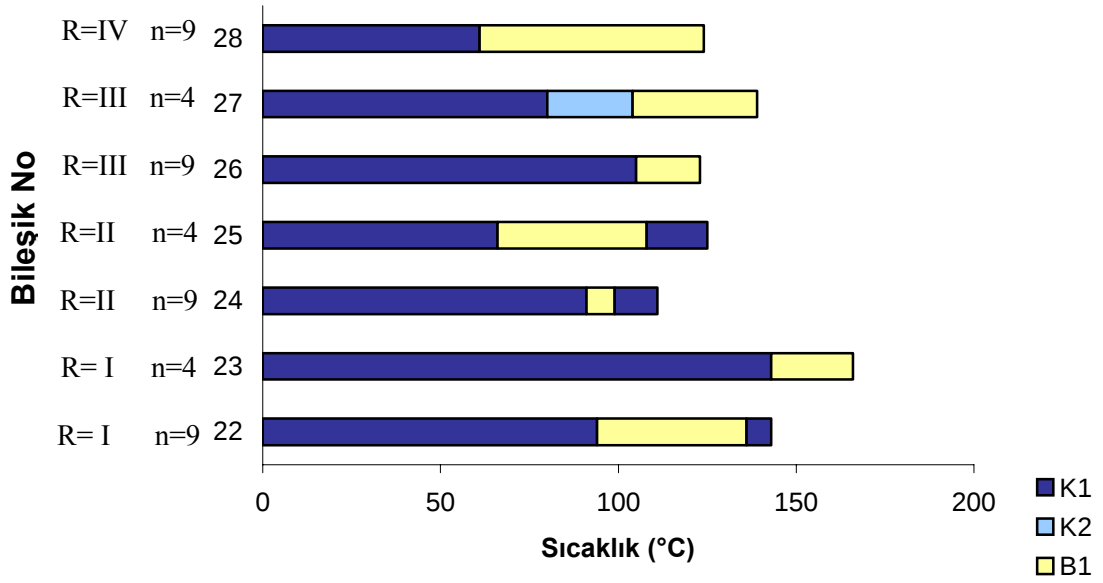
Kısa lineer sert çekirdek ünitesine sahip asimetrik "bent-core" bileşiklerin (**18-19**) terminal pozisyonundaki alkenik zincirin uzunluğu mesofazın oluşumunda etkili olmuştur. Bileşik **18** ile **19**'un mesomorfik özellikleri karşılaştırıldığında, Bileşik **18**'de monotropik B₂ (SmCP: polar smektik C mesofaz) ortaya çıkarken, Bileşik **19** sıvı kristal özellik göstermemiştir. Benzer şekilde; terminal pozisyonda uzun olefinik zincire sahip Bileşik **20** monotropik B₁ (Colr: kolumnar rectangular mesofaz) sergilerken, Bileşik **21** kristal özellik göstermiştir.

Genel olarak "bent-core" moleküllerde sert bent ünitenin (merkezi ünitenin) boyutunun artışı, geçiş sıcaklıklarını artırır ve fazlara bir stabilizasyon sağlar (Weissflog, 2001; Reddy ve Tschierske, 2006). Bileşik **18**'in molekül yapısında bir fazla aromatik halkaya sahip analogu olan Bileşik **22**'de, B₁ mesofazı ortaya çıkmıştır. Bu iki molekülün sıvı kristal özellikleri karşılaştırıldığında molekülde yer alan aromatik halka sayısının (bent çekirdeğin uzunluğu) mesofaz yapısı üzerinde etkili olduğu ve geçiş sıcaklıklarını arttırdığı görülmüştür (bkz. Şekil 6.6 ve Şekil 6.8).

"Bent-core" moleküller ile ilgili yapı-mesogenite üzerine şimdiye kadar yapılan çalışmalar, moleküler yapıda yer alan terminal zincirin uzunluğunun ve türünün faz yapısını belirlemede önemli rol oynadığını göstermiştir (Reddy ve Tschierske, 2006). Literatürlerde genel olarak, bifenil türevli "banana-shaped" bileşiklerinin SmCP (B₂) fazı ya da rectangular kolumnar faza sahip olduğu yer almaktadır (Nadasi, 2004). Bu seride (Bileşik **22-28**), terminal zincirlerin türü ve boyutunun mesomorfizm üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenerek, terminal pozisyonlardaki dallanmış grup ve alkenik zincir farklılaştırılmış ve bileşiklerin mesomorfik özellikleri karşılaştırılmıştır (bkz. Şekil 6.7 ve Şekil 6.8).



Şekil 6.7 Terminal pozisyonun birinde alkenik zincirin yer aldığı merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşik **22-28**'in genel gösterimi.



Şekil 6.8 Bileşik 22-28'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diagramı.

Dallanmış kısa zincirli bileşik 24'de monotropik B₁ mesofazı ortaya çıkarken, daha uzun dallanmış terminal zincire sahip Bileşik 26'da enansiyotropik B₁ mesofazı gözlenmiştir.

Terminal pozisyonun birinde dallanmış zincir, diğerinde uzun alkenik zincirin (n=9) bulunduğu asimetrik banana-shaped bileşikler 22, 24, 26 için, dallanmış zincirdeki karbon atomunun artan sayısıyla;

- erime noktalarının keskin bir şekilde azaldığı,
- mesofaz yapısının değişmediği,
- mesofazda stabilizasyon meydana geldiği belirlenmiştir.

Bileşik 22, 24 ve 26'a benzer şekilde terminal kiral grupların farklandırıldığı ve kısa alkenik zincire (n=4) sahip asimetrik banana-shaped moleküller 23, 25, 27 ile mesomorfik özellikleri karşılaştırıldığında, alkenik zincirdeki karbon atomunun azalan sayısı ile, geçiş sıcaklıklarının yükseldiği saptanmıştır.

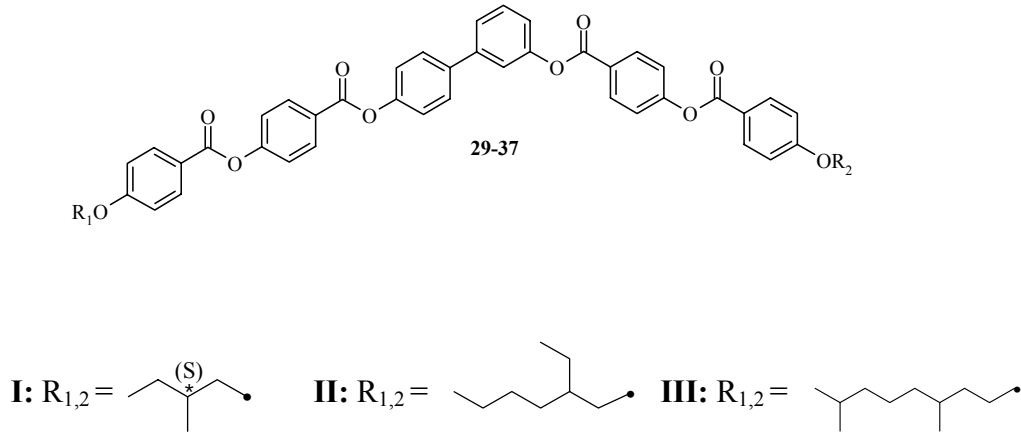
Terminal pozisyonlardaki dallanmış zincir ve alkenik zincir farklandırılarak elde edilen yeni bileşik serilerinde, daha uzun terminal zincirlerin mesomorfik özellikleri olumlu yönde değiştirdiğini göstermiştir. "Banana-shaped" bileşiklerde kiral terminal zincirlerin mesomorfik özellikler üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla; Bileşik 26'nın sahip olduğu rasemik 3,7-Dimetiloktil (III) dallanmış yan zincirin, (S)-kiral formuna sahip zincirini terminal pozisyonunda içeren "banana-shaped" bileşik 28 sentezlenmiş ve mesomorfik özellikleri karşılaştırılmıştır. Literatürlerde kiral ve rasemik terminal zincire sahip "banana-

shaped" bileşiklerin mesomorfik özellikleri karşılaştırıldığında, geçiş sıcaklıklarının, mesofaz tipinin ve mesofaz kararlılığının değişmediği görülmüştür (Reddy vd., 2005c). "Banana-shaped" bileşiklere kiral grubun girişi; rasemik zincirli bileşiklerde var olan klasik mesofazların (Ör: SmC), kiral mesofaz özelliğini (Ör: SmC*) kazanmasını sağlamış fakat aynı etki bileşiğin sahip olduğu B-fazlarında (banana fazlarında) görülmemiştir. Literatüre benzer şekilde, Bileşik **26** ve **28**'in de mesomorfik özelliklerinin tamamıyla aynı olduğu (bkz. Bölüm 5.2.2.1) ve kiral (S)-forma sahip terminal zincirin kullanımının yani bir başka deyişle kiral ünitenin varlığının, mesofaz tipini etkilemediği ve B₁ mesofazı üzerinde kiralite açısından bir değişim yaratmadığı görülmüştür.

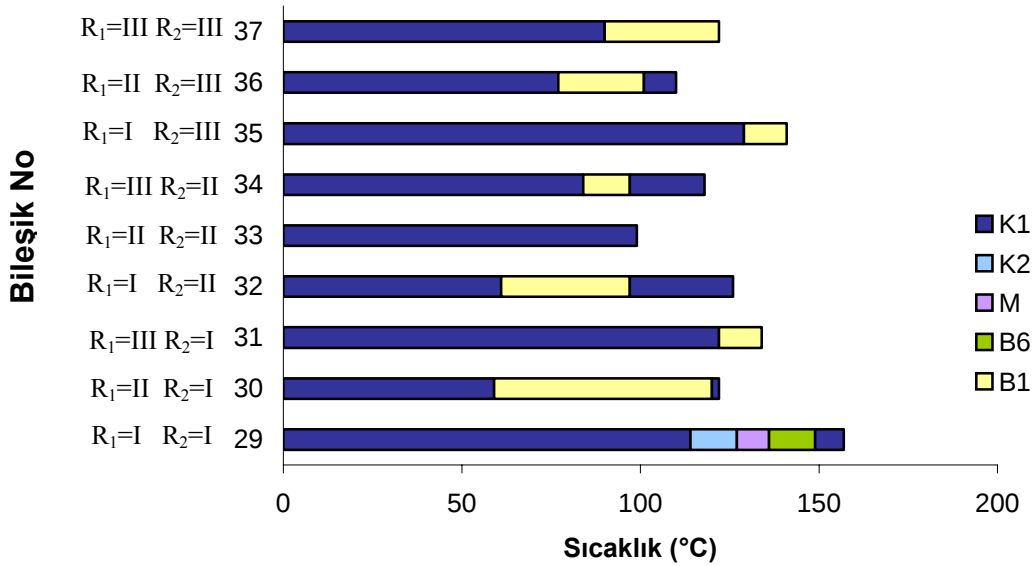
Merkezi bifenil üniteli asimetric "bent-core" bileşik **23**'ün EO incelemeleri sonucunda, tekstür "birefringence"nın değişiminin net olarak saptanmasıyla "switching" davranışa sahip olduğu belirlenmiştir (bkz. Bölüm 6.2.3.2). Bununla beraber, elde edilen akım eğrisinden "switching" davranışın çeşidi (af/fe switching) hakkında bir sonuca varılamıştır. Buna benzer sonuç bazı literatürlerde de yer almaktadır (Fodor-Csorba vd., 2006; Pocięcha vd., 2008). Bu durum, moleküllerin elektrik alandaki moleküler düzenlenmelerinde tabakalarının, uygulanan alana paralel halde rotasyon göstermesiyle açıklanmaktadır.

2) Her iki terminal pozisyonda dallanmış ünitelerin yer aldığı ve bunların farklı kombinasyonlarına sahip merkezi bifenil üniteli "banana-shaped" bileşikler (*Seri II - Bileşik 29-37*):

Terminal pozisyonlarda kiral alkil zincirlerin yer aldığı merkezi bifenil üniteli **simetrik** "banana-shaped" bileşiklerde (**29**, **33** ve **37**), zincir uzunluğu ve dallanması sıvı kristal özelliklerin ortaya çıkışında ve faz yapısını belirlemede önemli rol oynamıştır. Bileşik **33**'ün terminal pozisyonunda yer alan kiral zincirde dallanmanın boyutundaki artış moleküllerin istiflenmesini etkilemiş ve sıvı kristal özelliğın kaybolmasına neden olmuştur. Bileşik **37**'de ise dallanmış zincir sayısının artmasına karşın, daha uzun terminal zincir olmasının sağladığı avantaj ile, enansiyotropik B₁ mesofaz ortaya çıkmıştır (bkz. Şekil 6.9 ve Şekil 6.10).



Şekil 6.9 Her iki terminal pozisyonda dallanmış ünitelerin yer aldığı ve bunların farklı kombinasyonlarına sahip merkezi bifenil üniteli "banana-shaped" bileşik **29-37**'nin genel gösterimi.



Şekil 6.10 Bileşik **29-37**'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diagramı.

Polarizasyon mikroskopuyla yapılan çalışmada ortaya çıkan tekstür özelliği dikkate alınarak, her iki terminal pozisyonda kısa zincir içeren Bileşik **29**'un B₆ mesofazına sahip olabileceği belirlenmiştir. Mesofaz hakkında kesin yargıya ulaşmak için mesofaz X-ray yöntemi uygulanmış (bkz. Bölüm 6.2.2) bileşiğin hızlı kristallenmesi nedeniyle mesofazın türü hakkında kesin bir yargıya ulaşılamamıştır. "Bent-core" moleküller ile ilgili yapı-mesogenite üzerine şimdiye kadar yapılan araştırmalar, molekül yapısında yer alan terminal zincir uzunluğunun sergilenen faz yapısını belirlemede önemli rol oynadığını göstermiştir. Terminal zincir uzunluğunun artışına paralel olarak, N→B₆→B₁→B_{2A}→B_{2F} şeklinde faz yapısının da

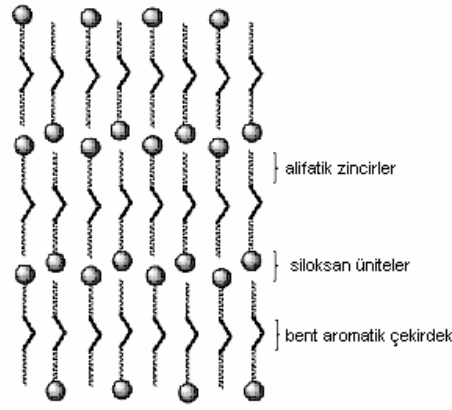
değişim gösterdiği çalışmalarda verilmiştir (Shen vd., 1999, 2000b; Weissflog, vd., 2001; Shreenivasa Murthy vd., 2001, 2002; Reddy ve Sadashiva, 2003; Reddy ve Tschierske, 2006). Bu seride yer alan bileşikler B_1 mesofazı gösterirken, kısa dallanmış zincire sahip bileşik **29** monotropik B_6 mesofazı sergilemiştir. Daha uzun terminal zincirlerin kullanımıyla mesofaz tipinin B_6 'dan B_1 'e değiştiği söylenebilir.

Lineer sert çekirdek ünitesinin terminal pozisyonunda yer alan kiral ünitelerin "bent-core" molekülün farklı pozisyonunda kullanımıyla elde edilmiş olan merkezi bifenil üniteli **asimetrik** "banana-shaped" bileşiklerin (**30**, **31**, **32**, **34**, **35** ve **36**) ise hepsinin sıvı kristal özelliğe sahip olduğu ve B_1 mesofazı gösterdiği saptanmıştır. Bu bileşiklerin mesomorfik özellikleri karşılaştırıldığında kiral zincirlerin molekülün her iki terminal pozisyonlarında farklılaştırılmasının mesomorfik özellikler açısından sadece geçiş sıcaklıklarında değişim yarattığı, mesofaz yapısını etkilemediği belirlenmiştir. Merkezi bifenil ünitesinin 4-pozisyonunda daha uzun dallanmış zincirli lineer sert çekirdek ünitesinin kullanıldığı bileşiklerde, erime noktalarının azaldığı görülmüştür.

3) Siloksan ünitesi içeren merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşikler (*Seri III - Bileşik 38-48*):

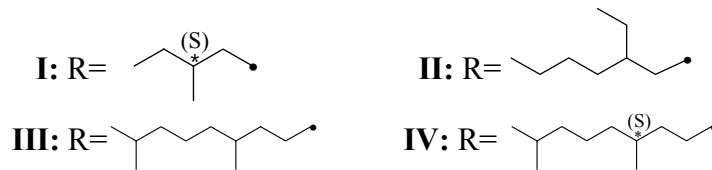
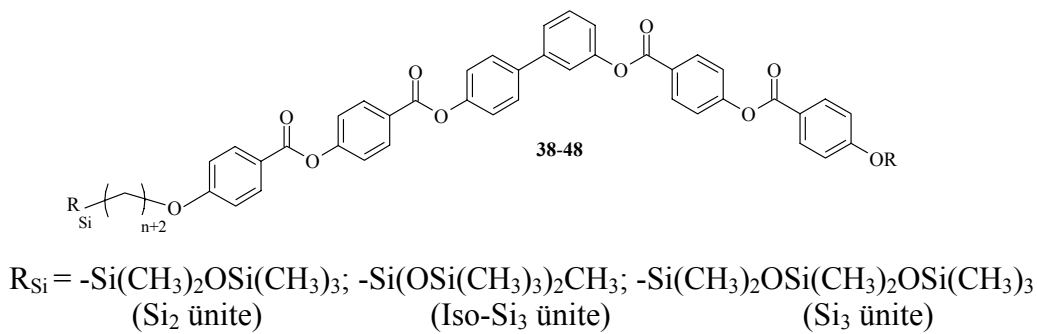
Bir polifilik molekül, kimyasal olarak farklı en az 2 grupta bağlantılı sert segmentlerden oluşur (örn: alifatik zincirler, oligosiloksan üniteler, etilen oksid zincirler, perfloroalkil zincirler). Bu grupların yönelimi mikrofaz segregasyonunu oluşturur (Achten, 2006).

Son yıllarda, siloksan ya da silan ünitelerinin takılı olduğu "banana-shaped" mesogenler ya da sonu florlanmış bananalar, sıradan "bent-core" mesogenlerden oldukça farklı mesomorfik özelliklere sahip polifilik maddelere yol açmaktadır (Keith vd., 2004a; 2004b; Dantlgraber vd., 2002a, 2002b; 2002c). Siloksan ünitelerin, molekülün geri kalan kısmından (alifatik kuyruk ve aromatik kısım) ayrımı, 2 geniş açı yansımali bir tabakalı sistemin belirtildiği X-Ray çalışmalarıyla doğrulanır (Dantlgraber vd., 2002a). Bu iki yansıma bir taraftaki alkil zincirleri arasındaki mesafe ve diğer taraftaki siloksan üniteleri arasındaki mesafeye karşılık gelir.

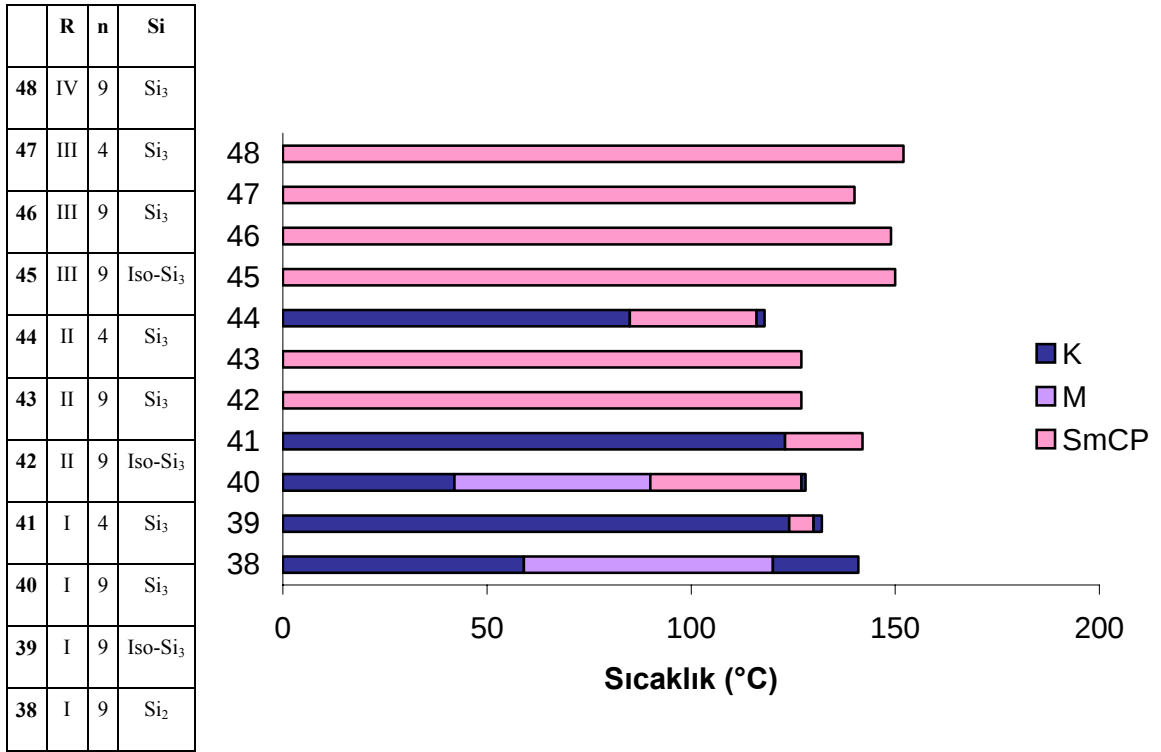


Şekil 6.11 Terminal pozisyonda hacimli siloksan ünitesi içeren "bent-core" mesogenler için üçlü tabaka düzeni.

Mikrosegragasyon etkisini araştırmak amacıyla; terminal alkenik zincirin bulunduğu merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşiklere, hacimli siloksan ünitesinin takılmasıyla elde ettiğimiz, dallanmış alkil zinciri ve hacimli Si-ünitesini (Si_3 ve Iso- Si_3) birarada içeren asimetrik yeni "banana-shaped" bileşikler **39-48**'de "dark conglomerat faz" (SmCP-polar smektik C fazı) ortaya çıkmıştır (bkz. Şekil 6.12 ve Şekil 6.13). Buna göre, elde ettiğimiz terminal alkenik zincirin bulunduğu merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşikler B_1 mesofazı sergilerken, Si-ünitesinin yapıya girişiyle mesofazın değişim gösterdiği saptanmıştır. Bu serinin üyelerinden Si_2 türevi **38**'de ise monotropik M (bilinmeyen) mesofaz görülmüştür. Bu serinin enansiyotropik "dark conglomerat faz" gösteren üyelerinde, DSC termogramlarında mesofazın doğasından dolayı kristal sıcaklık değeri saptanamamıştır (bkz. Bölüm 5.2.2.3).

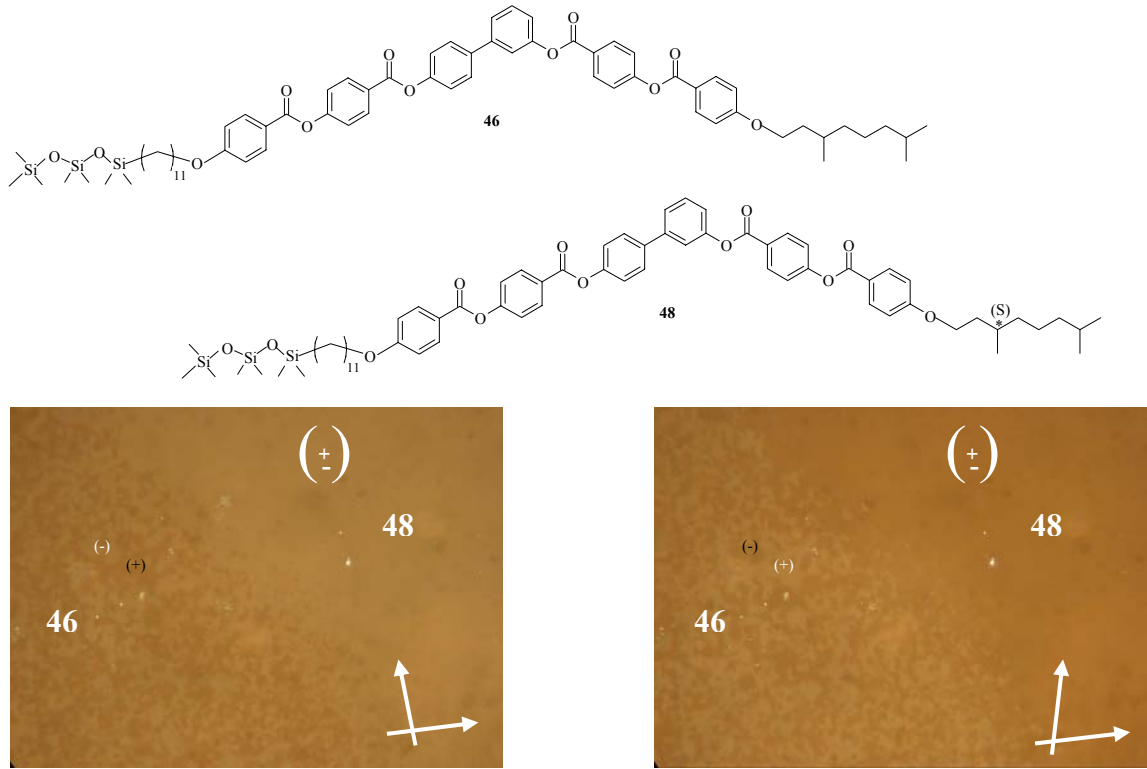


Şekil 6.12 Siloksan ünitesi içeren merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşik **38-48**'in genel gösterimi.

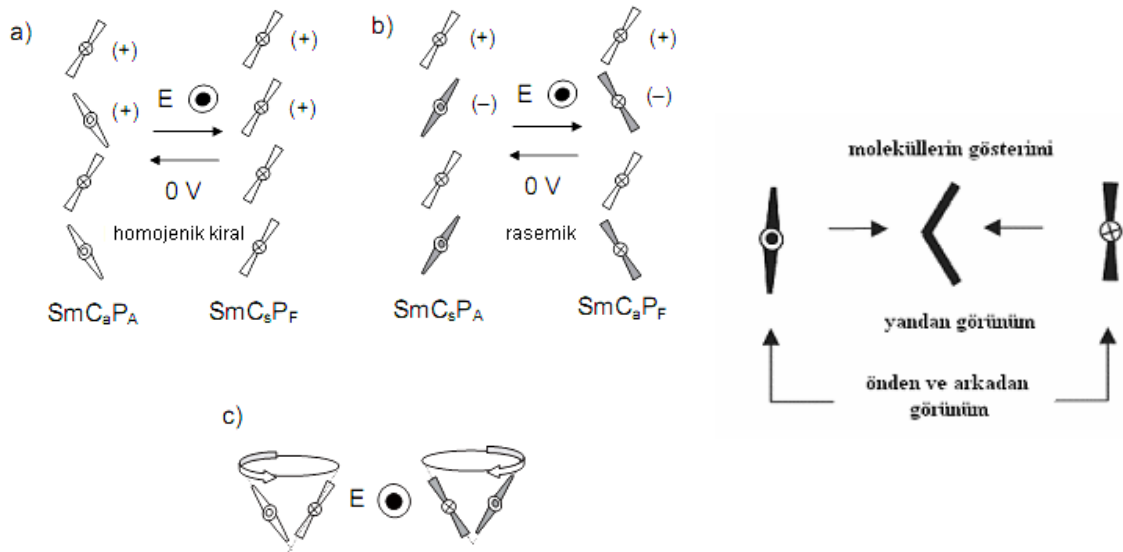


Şekil 6.13 Bileşik 38-48'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diagramı.

Ayrıca, bu seride, rasemik forma sahip terminal zincir içeren benzer bileşik 26'nın ve (S)-konfigürasyona sahip terminal kiral zincir içeren benzer "banana-shaped" bileşik 28'in Si₃ türevleri (Bileşik 46 ve 48) sentezlenerek, mesomorfik özelliklerde ortaya çıkacak değişimin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Kiral ve rasemik terminal zincire sahip "banana-shaped" bileşik 46 ve 48'in mesomorfik özellikleri karşılaştırıldığında, geçiş sıcaklıklarının, mesofaz tipinin (SmCP-polar smektik C faz) ve mesofaz kararlılığının aynı olduğu görülmüştür (bkz. Bölüm 5.2.2.3). Ayrıca iki özdeş mesofazın karıştırılabilir olmasından dolayı, bilinen bir mesofazla karıştırma yöntemi kullanılarak tayin edilecek mesofazı saptamak için (S)-konfigürasyona sahip terminal kiral zincir içeren siloksan türevi "banana-shaped" bileşik 48 ile benzer bileşiği 46 için kontakt bölge kurulmuş, tekstür farklılıkları karşılaştırılmıştır (bkz. Şekil 6.14). Buna göre, Bileşik 46'nın SmCP fazının yapısının, tekstüründe ortaya çıkan optikçe aktif domainlerden dolayı, homojenik kiral olduğu belirlenmiştir. Optikçe aktif domainlerin açık-koyu bölgeleri, polarizörlerin yönünün değiştirilmesiyle tersine çevrilmektedir. Bileşik 48'in tekstüründe ise, bir değişim olmamaktadır. Literatürlerde bu durum; SmCP fazının, (+)-SmCP ve (-)-SmCP yapısındaki mesoskopik kiral domainlerden oluştuğu ve (+,-)-SmCP faz yapısına sahip olduğu şeklinde açıklanmaktadır (Hahn vd., 2006). "Bent-core" moleküllerin polar smektik sıvı kristal fazlarının organizasyonunu gösteren model, Şekil 6.15'de gösterilmiştir.



Şekil 6.14 Bileşik 46 ve 48'in kontakt bölgesi ve "dark conglomerate" mesofazına ait tekstürü; polarizörlerin yönünün değiştirilmesiyle Bileşik 48'e ait rasemik "domain" bölgelerinde bir değişim olmazken, Bileşik 46'a ait kiral "domain"lerin açık-koyu bölgeleri tersine çevrilmektedir.



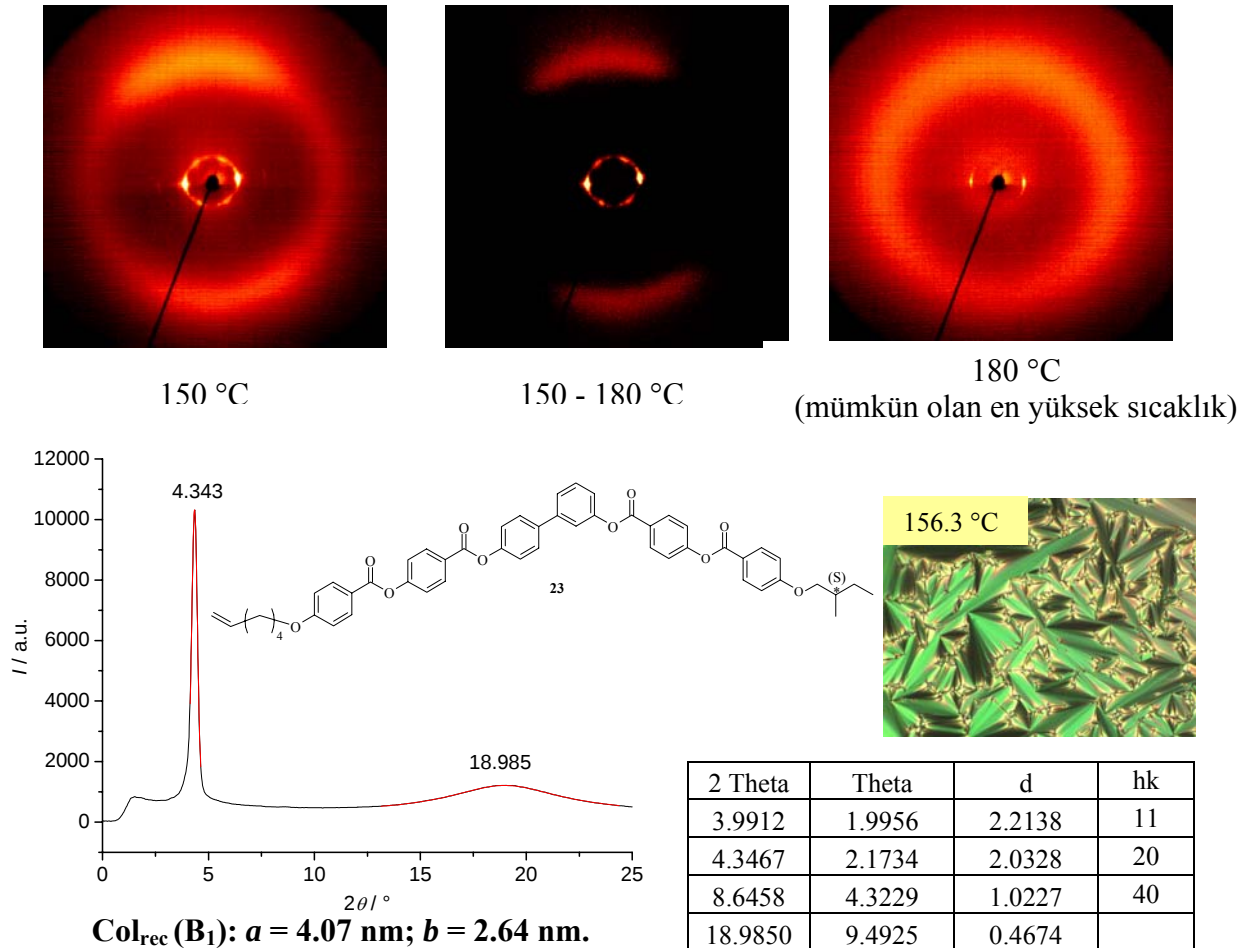
Şekil 6.15 "Bent-core" moleküllerin polar smektik sıvı kristal fazlarının organizasyonu; a) homojenik kiral "domain"; b) rasemik "domain"; c) EA uygulandığında molekülün eğim ve polar yönünün rotasyonu (Reddy ve Tschierske, 2006; Hahn vd., 2006).

6.2.2 Yeni "Banana-shaped" Bileşiklerin X-Ray Kırınımı

Mesofaz üzerine uygulanan röntgen kırınım yöntemi, bir sıvı kristal fazının yapısını ayrıntılı olarak saptayabilmek amacı ile kullanılmaktadır. Bu yöntemle, mesofazın yapısı ve simetri özellikleri hakkında bilgiye ulaşılır, molekülün mesofazdaki dizilişi ve elementer hücredeki düzenlenişi saptanır.

Yeni "banana-shaped" bileşik **23**, **26**, **29**, **36** ve **46**'nın mesofaz yapısı ve moleküllerinin mesofazda düzenlenişleri ile ilgili ayrıntılı bilgilere mesofaz X-ray metodu ile ulaşılmıştır.

Terminal pozisyonların birinde kısa ($n=4$) alkenik zincirin, diğerinde kısa kiral ünitenin yer aldığı merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşik **23**'ün Col_{rec} (B₁) olarak düzenlendiği bulunmuş ve rectangular kafeste molekülün düzenlenişine ait mesafe değeri $a = 4.07$ nm; $b = 2.64$ nm bulunmuştur.

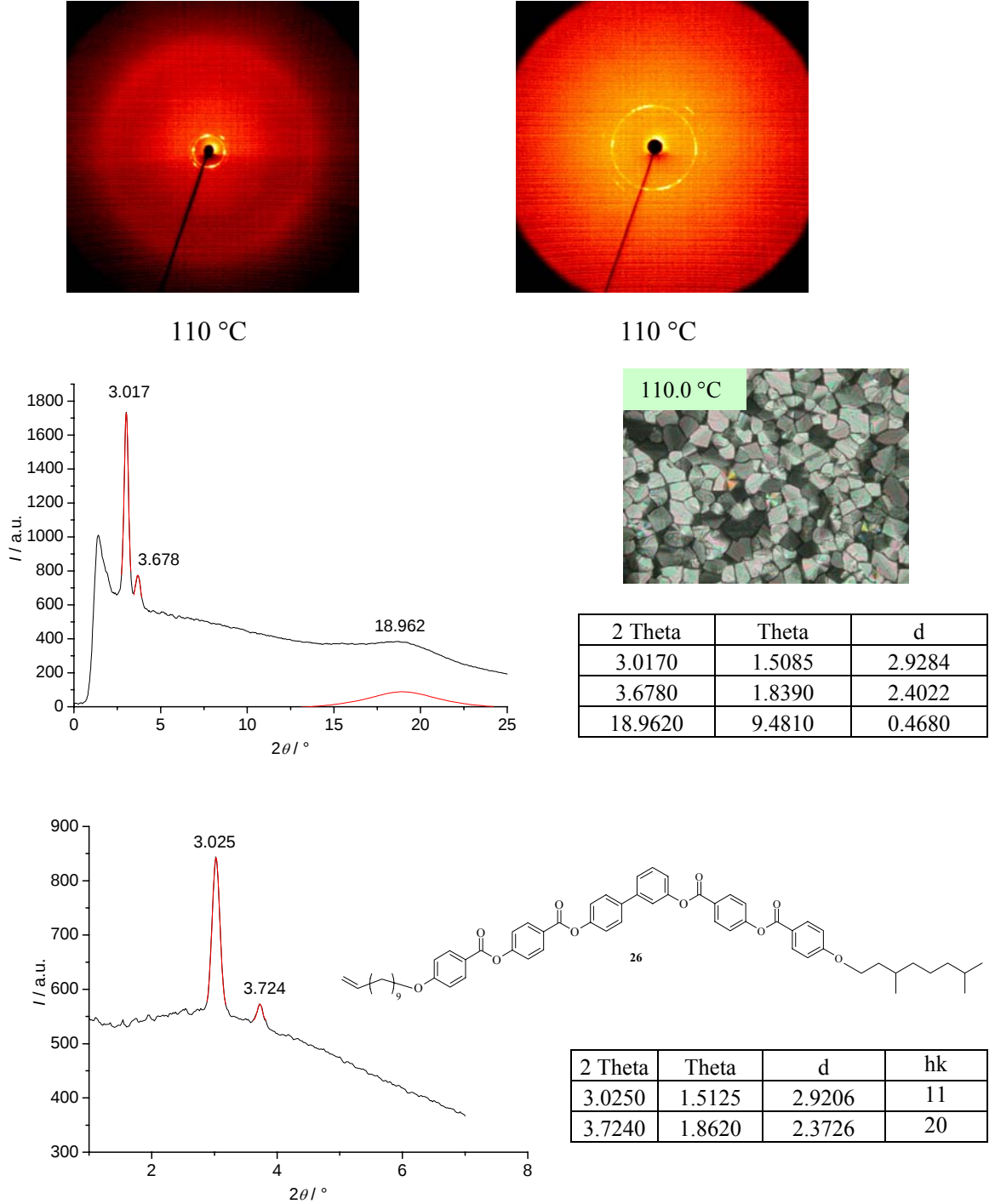


a moleküllerin uzunluğuna karşılık gelen mesafe (ör: kırılmış tabakalar arasındaki mesafe)

$b/2$ molekül blok ya da ribbonlarının genişliğine karşılık gelen mesafe.

Şekil 6.16 Bileşik **23**'ün X-ray modelleri, kırınım diyagramı ve ölçüme ilişkin veriler.

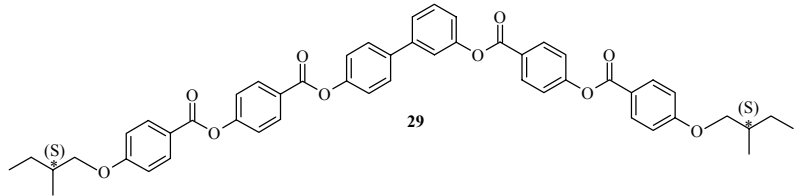
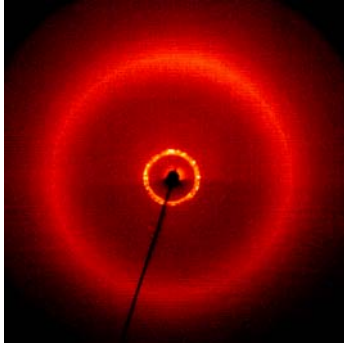
Terminal pozisyonların birinde uzun ($n=9$) alkenik zincirin, diğerinde uzun dallanmış ünitenin yer aldığı merkezi bifenil üniteli asimetrik "banana-shaped" bileşik **26**'nın Col_{rec} (B₁) mesofazı gösterdiği doğrulanmış ve rectangular kafeste molekülün düzenlenişine ait mesafe değeri $a = 4.75$ nm; $b = 3.71$ nm bulunmuştur.



Col_{rec} (B₁): $a = 4.75$ nm; $b = 3.71$ nm.

Şekil 6.17 Bileşik **26**'nın X-ray modelleri, kırınım diyagramları ve ölçüme ilişkin veriler.

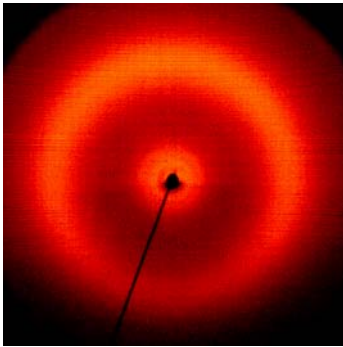
Her iki terminal pozisyonunda kısa kiral ünitenin yer aldığı merkezi bifenil üniteli simetrik "banana-shaped" bileşik **29**'un mesofaz X-ray metodu ile bileşiğin hızlı kristallenmesi nedeniyle mesofaz tipi hakkında ayrıntılı bilgilere ulaşılamamıştır. Tekstür görüntüsü dikkate alınarak Bileşik **29**'un B₆ mesofazına sahip olduğu öngörülmüştür.



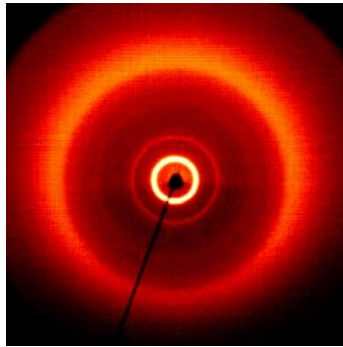
150 °C; kristal (isotropik halden soğuma esnasında kristallenme)

Şekil 6.18 Bileşik **29**'un X-ray modeli.

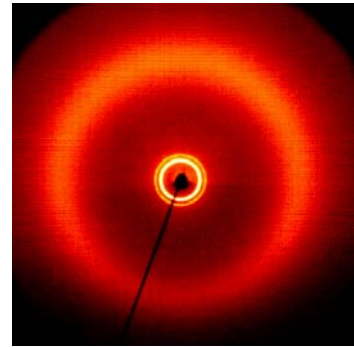
Terminal pozisyonlarında dallanmış zincir içeren lineer çekirdek ünitelerinin yer aldığı merkezi bifenil üniteli "banana-shaped" bileşik **36**'nın Col_{rec} (B₁) mesofazı gösterdiği saptanmış ve rectangular kafeste molekülün düzenlenişine ait mesafe değeri a = 4.33 nm; b = 3.57 nm bulunmuştur.



115 °C; isotropik



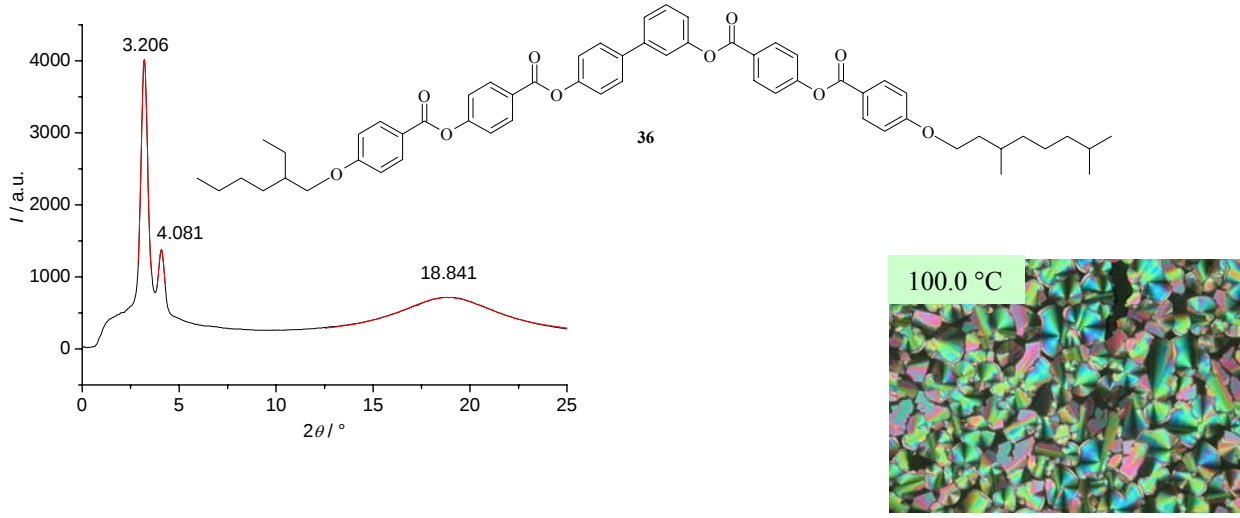
95 °C
(isotropik halden yavaş soğuma)



97 °C
(isotropik halden hızlı soğuma)

Şekil 6.19 Bileşik **36**'nın X-ray modelleri.

97 °C:

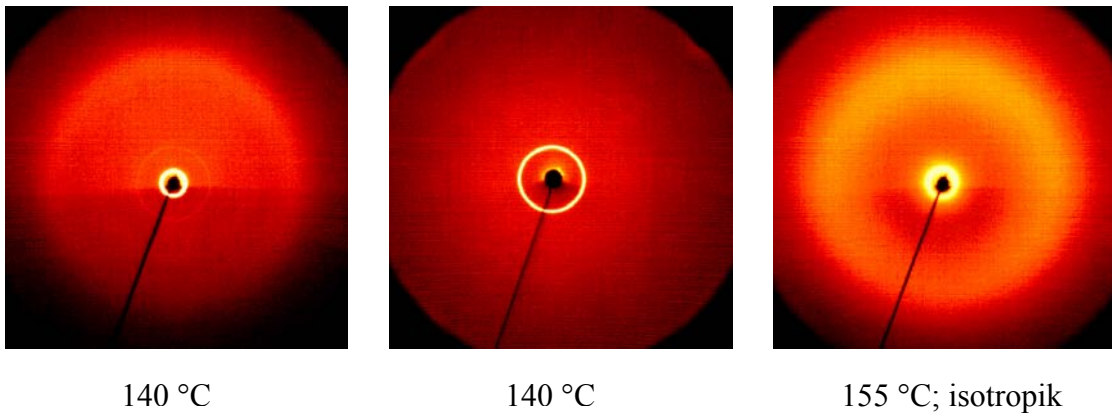


Col_{rec} (B₁): a = 4.33 nm; b = 3.57 nm.

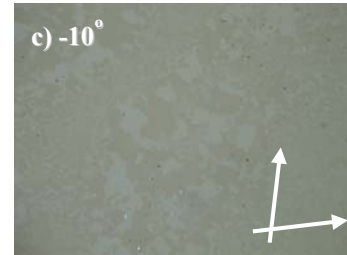
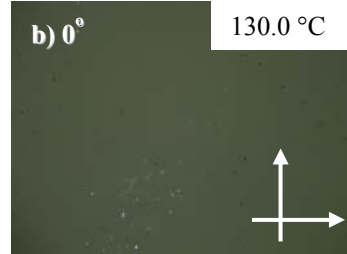
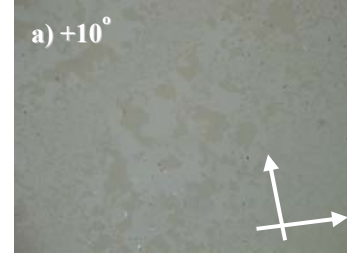
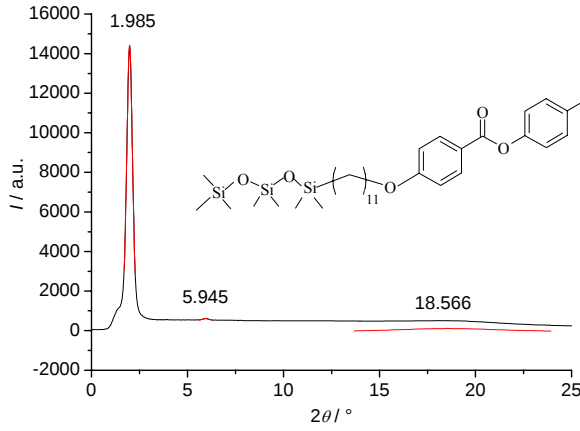
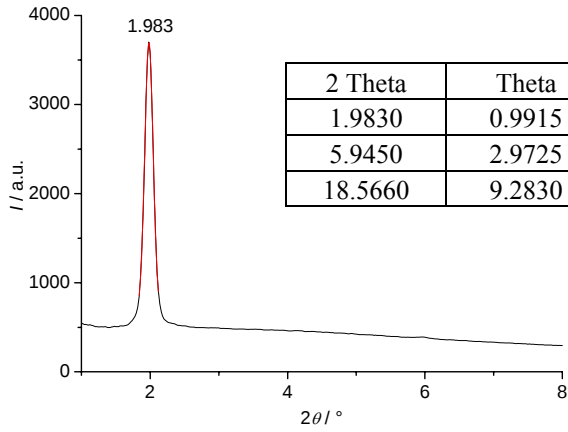
2 Theta	Theta	d	hk
3.2060	1.6030	2.7558	11
4.0810	2.0405	2.1651	10
18.8410	9.4205	0.4710	

Şekil 6.20 Bileşik **36**'nın X-ray kırınım diyagramı ve ölçüme ilişkin veriler.

Terminal pozisyonlarında dallanmış alkil zinciri ve hacimli Si-ünitesini birarada içeren asimetrik yeni banana-shaped bileşik **46**'nın smektik (dark conglomerate) mesofaz gösterdiği doğrulanmış ve tabakalar arası mesafe (*d*) değeri 4.46 nm bulunmuştur.



Şekil 6.21 Bileşik **46**'nın X-ray modelleri.

140 °C:**WW:****KW:**

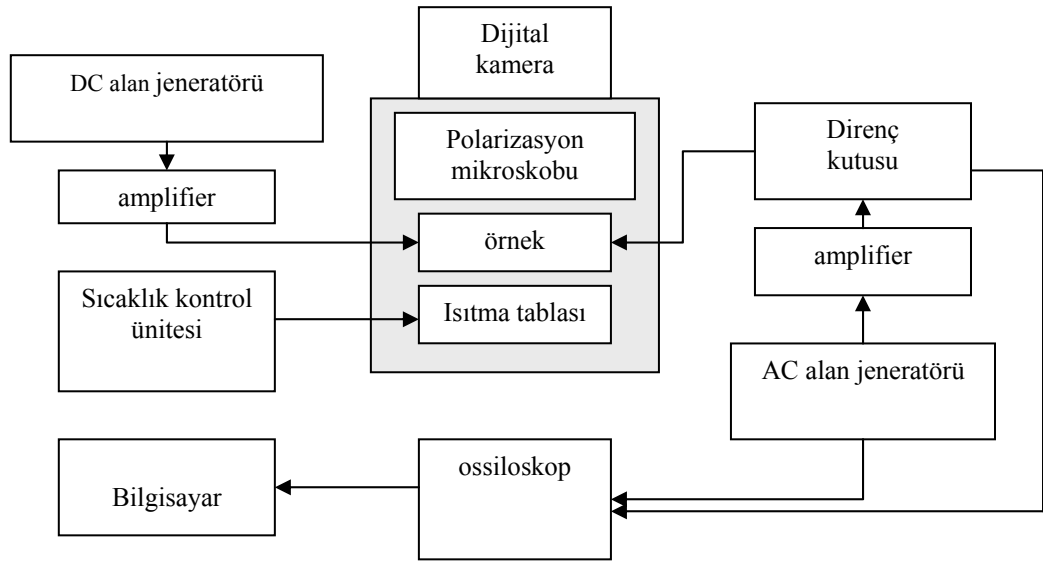
Smektik faz (dark conglomerate): $d = 4.46$ nm.

Şekil 6.22 Bileşik 46'nın X-ray kırınım diyagramları ve ölçüme ilişkin veriler.

6.2.3 Elektrooptik İncelemeler (EO)

6.2.3.1 EO Hakkında Genel Bilgi

"Banana-shaped" sıvı kristal numunelerinin polar çevrilebilme "switching" özelliğinin incelenmesi için, çok kanallı bir osiloskobun içinde yer aldığı sistem polarizasyon mikroskobuna bağlanır. Böylece sıvı kristal numunesinin optik değişimleri eş zamanlı olarak gözlemlenebilir. Bu sisteme bağlanan bir bilgisayar, bilgilerin toplanmasını ve ayrıntılı değerlendirilmesini sağlar (bkz. Şekil 6.23). Elde edilen verilerin değerlendirilmesiyle (örn. kendiliğinden polarizasyonun (P_s) büyüklüğü gibi), mesofaz içindeki moleküllerin düzeni hakkında daha somut bilgilere ulaşılabilir.



Düzenekte kullanılan cihaz	Marka
Ossiloskop	TDS 2014, Tektronix
Fonksiyon jeneratörü (AC/DC)	33220 A, Agilent
Direnç kutusu	Typ 1435, FLC Electronics
Polarizasyon mikroskobu	Nikon Optiphot
Dijital kamera	Nikon Coolpix 995
Isıtma tablası	Mettler FP 90

Şekil 6.23 Elektrooptik incelemede kullanılan cihazlar ve düzenek.

Elektrooptik incelemesi yapılacak sıvı kristal malzeme, ticari olarak satılan özel hücreler (cell) içerisine, sıvı kristal örnek isotropik haldeyken kapiler kuvvet etkisiyle doldurulur. Bu hücreler 1 cm^2 yüzey alanına sahip ve farklı μm kalınlığında olabilen (5, 6, 10 μm vb.) ITO kaplı iki cam plakadan oluşur (bkz. Şekil 6.24). Daha iyi oryantasyon için ek poliimid kaplı tipleri de mevcuttur.

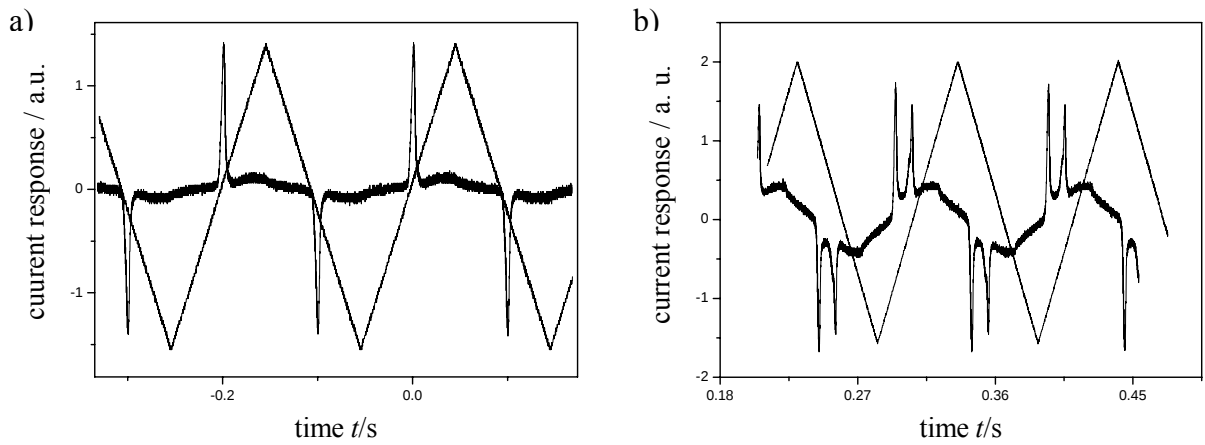


Şekil 6.24 EO inceleme için hazırlanmış 6 μm kalınlığında non-coated cell.

EO inceleme boyunca elde edilen akım cevabı ve numunenin optiksel davranışı aynı anda gözlemlenir. Optiksel davranışın araştırılmasında genel olarak iki metod kullanılır:

- a) AC alan (Alternative current field)
- b) DC alan (Direct current field)

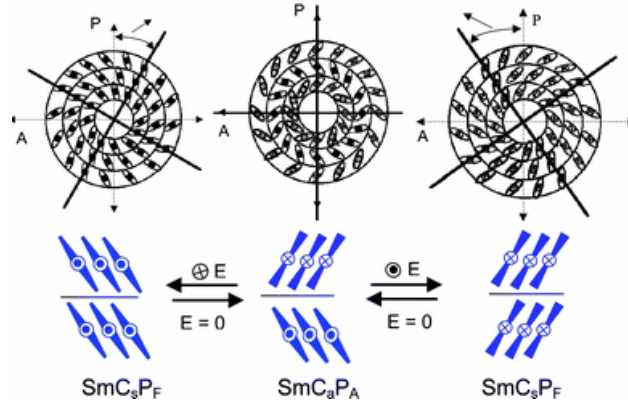
AC alan incelemesinde akım cevabı eğrisi saptanır ve alınan akım cevabı piklerinin integrasyonundan P_s değeri hesaplanır. Akım cevabı eğrisinde her yarı periyotta saptanan iki pik antiferroelektrik çevrilme (af switching), bir pik ise ferroelektrik çevrilmeyi (fe switching) gösterir.



Şekil 6.25 AC alanda EO inceleme; a) ferroelektrik çevrilme (fe switching); b) antiferroelektrik çevrilme (af switching).

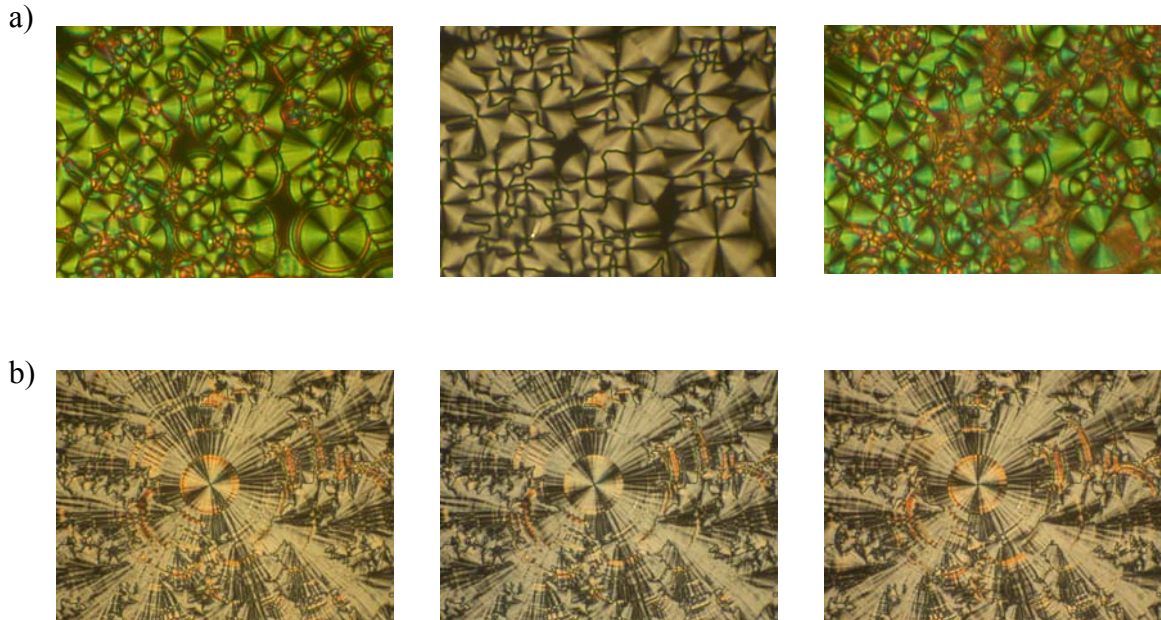
Optiksel "switching" davranışın araştırılmasında kullanılan diğer metod ise; DC alan altında sıvı kristal numuneyi yavaşça soğutarak elde edilen halkasal alanları (circular domains) incelemeye dayanır. Moleküller, halkasal alanlar üzerinde optiksel eksene paralel ve dikey çaprazlara neden olan bir düzenlenme gösterir (bkz. Şekil 6.26). Bu çaprazlar, polarizör ve analizöre yaklaşık olarak 90° konumundaysa, moleküllerin düzenlenmesi "synclinic"tir. SmA ve SmC_a fazlarında "antclinic" düzenlenmede ise, polarizör ve analizörle aynı hat üzerindedir. Bazı durumlarda ise her ikisi de söz konusu olabilir.

Akım cevabı eğrisinin her yarı periyodunda birbirinden çok iyi ayrılmış iki pikin varlığı, af switching davranışın kanıtıdır. Fakat sadece AC alan incelemesiyle saptanmış tek pik, fe switching davranışının varlığını kanıtlamak için yeterli değildir. FE switching için daha detaylı inceleme yapılması gereklidir.



Şekil 6.26 DC alan incelemesinde halkasal alanların görünümü ve karşılık gelen düzenlenme (Reddy ve Tschierske, 2006).

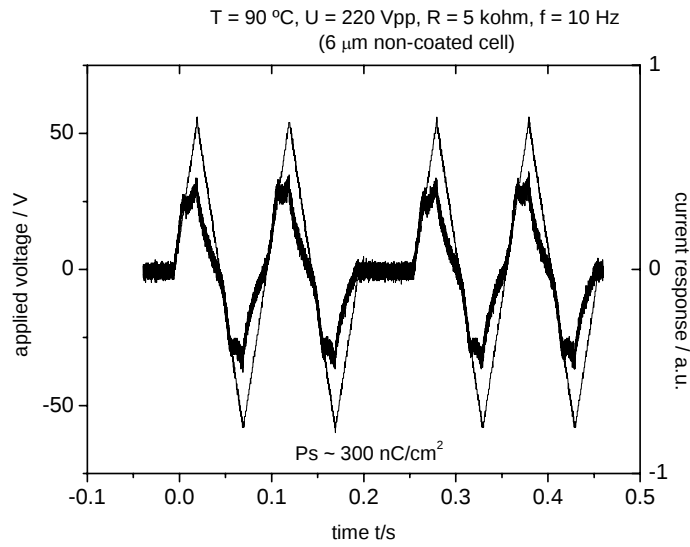
"Switching" proses esnasında çaprazların rotasyonu yeniden düzenlemeyi işaret eder. Antiferroelektrik çevrilme için (af switching-tristable) üç durum söz konusudur. Ferroelektrik çevrilme (fe switching-bistable) ise, sadece iki durum meydana gelebilir (bkz. Şekil 6.27). Eğer rotasyon moleküler uzun ekseninde gerçekleşirse, optiksel çevrilme davranışı gözlemlenemez.



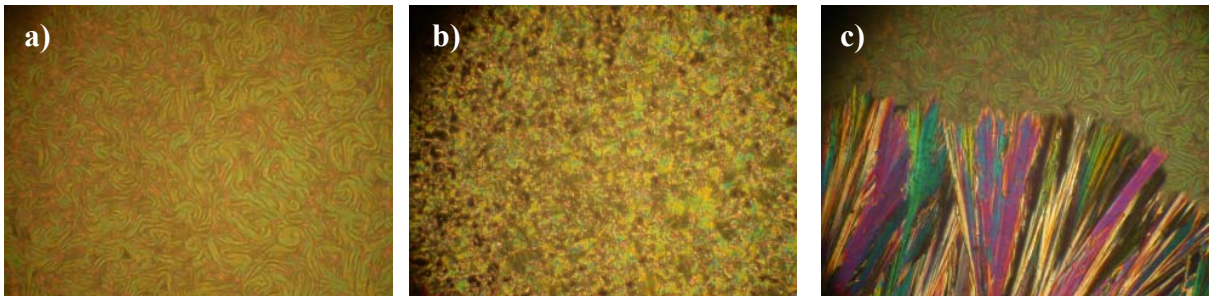
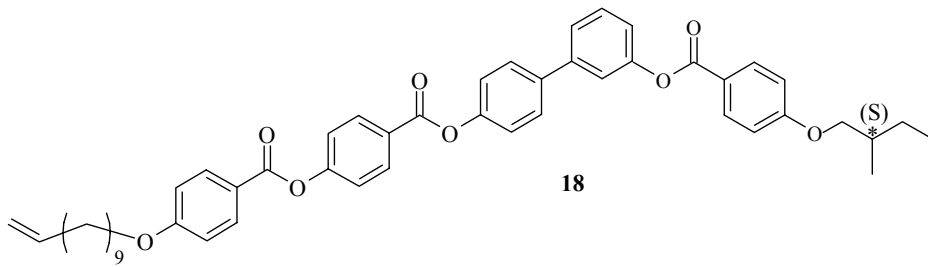
Şekil 6.27 DC alanda EO inceleme; a) tristable (af); b) bistable (fe).

6.2.3.2 Yeni "Banana-shaped" Bileşiklerin EO İncelemeleri

Bileşik **18** için yapılan EO incelemede, tekstür oluşumundan sonra, uygulanan voltaja akım cevabı alınamamıştır. Fakat numune 220 Vpp voltaj altında soğutulduğunda, 90 °C'de akım cevabı saptanmış (bkz. Şekil 6.28) ve ardından bileşik kristallenmiştir. "Switching" davranışın belirlenmesindeki yöntemlerden biri olan DC alan (Direct current field) incelemesi, numunenin hızlı kristallenmesi nedeniyle mümkün olmamıştır. Bu nedenle bileşik **18** için "switching" davranışın çeşidi (af/fe switching) kesin olarak belirtilememekle birlikte, bileşiğin monotropik SmCP faza sahip olduğu (bkz. Şekil 6.29) söylenebilir. Bu bileşik için hesaplanan P_s değeri 300 nC/cm^2 'dir.

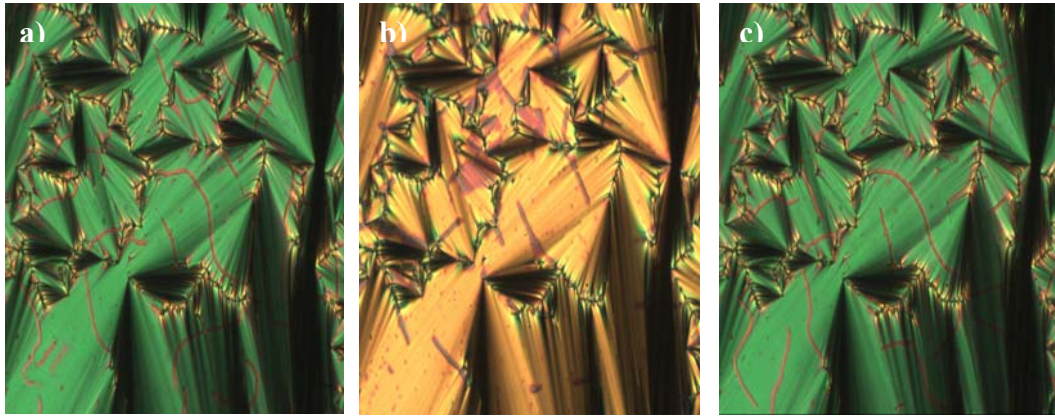
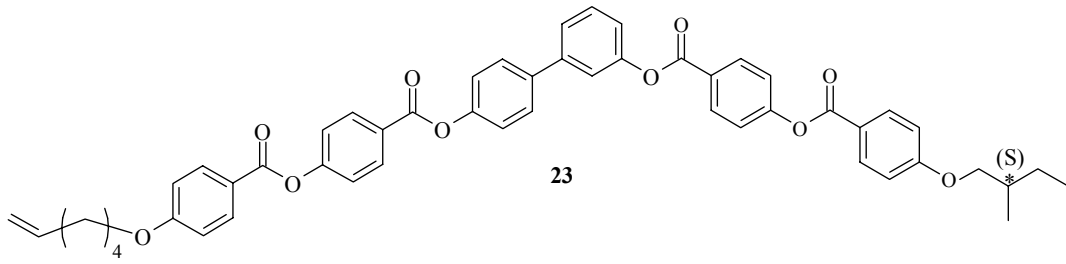


Şekil 6.28 Bileşik **18**'in AC alan elektrooptik incelemesi (6 μm non-coated cell, $T = 90^\circ\text{C}$, $U = 220 \text{ V}_{\text{pp}}$, $R = 5 \text{ K}\Omega$, $f = 10 \text{ Hz}$, $P_s \sim 300 \text{ nC/cm}^2$)



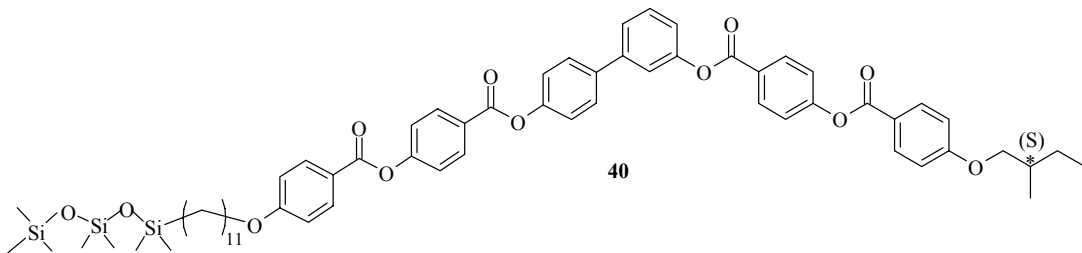
Şekil 6.29 Bileşik **18**'in; a) 220 Vpp, 92 °C'deki mesofaz tekstürü; b) voltaj kapalı durumda tekstürü c) kristallenme anı.

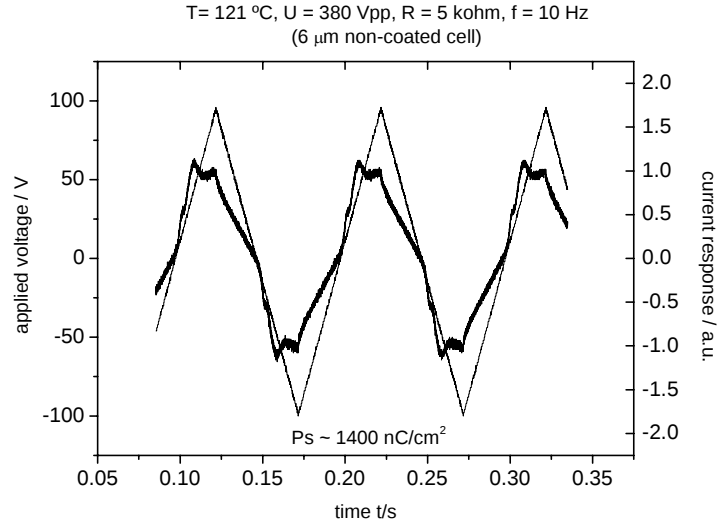
Bileşik **23** için yapılan EO incelemede, tekstür "birefringence"nın değişiminin net olarak saptanmasıyla (cell tipi: 6 μm non-coated cell, Direct current field inceleme), "switching" davranışa sahip olduğu belirlenmiştir, fakat halkasal alanlar (circular domains) oluşmamıştır. Numunenin AC alan (Alternative current field) incelemede, optiksel "switching" gözlenmekle birlikte, 200 Vpp voltaj altında verilen akıma karşılık pik cevabı alınamamıştır. Sonuç olarak, "switching" davranışın çeşidi (af/fe switching) hakkında kesin yorum yapılamamıştır.



Şekil 6.30 Bileşik **23**'ün 149.8 °C'deki DC alan (Direct current field) incelemede mesofaz tekstürleri; a) -1 V b) 0 V c) +1 V.

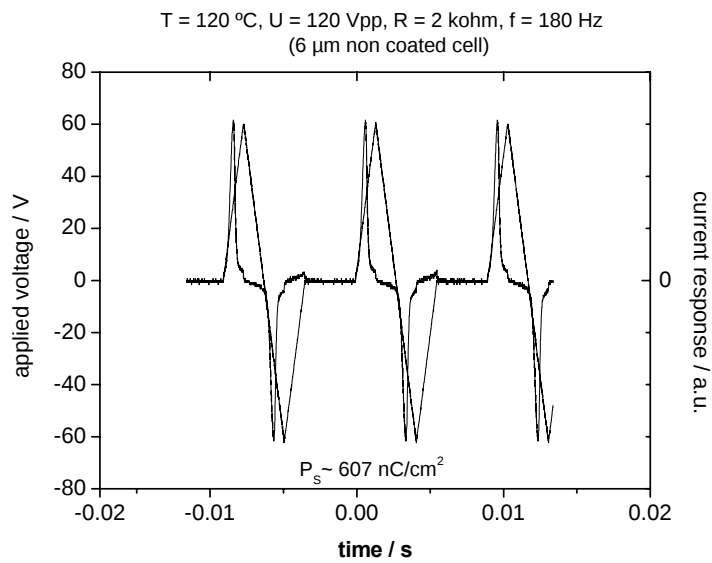
Bileşik **40** için yapılan EO incelemede elde edilen akım eğrisinde "antiferroelektrik" düzenlenmeye karşılık gelen 2 pik saptanmıştır (bkz. Şekil 6.31).



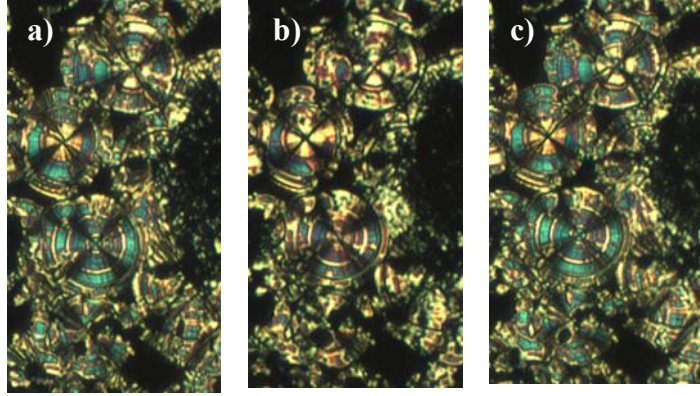
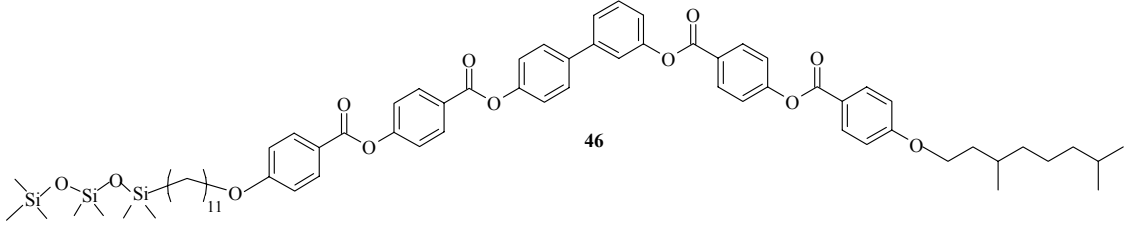


Şekil 6.31 Bileşik **40**'ın AC alan elektrooptik incelemesi (6 µm non-coated cell, $T = 121.0$ °C, $U = 380$ Vpp, $R = 5$ KΩ, $f = 10$ Hz, $P_s \sim 1400$ nC/cm²).

Bileşik **46**'nın EO incelemeleri sonucunda (cell tipi: 6 µm non-coated cell), numunenin 120 Vpp voltaj altında ve 120.2 °C'de elde edilen akım eğrisinde ferroelektrik düzenlenmeye karşılık gelen tek akım piki saptanmıştır. Numunenin 120.8 °C'de DC alan (Direct current field) incelemesinde, halkasal alanlar (circular domains) elde edilmiş, sıfır voltaj uygulandığında circular domainslerde değişme olmamış yani relaksasyon oluşmamıştır (Şekil 6.33). P_s değeri, AC ve DC alan incelemesinden elde edilen tüm verilerin değerlendirilmesi sonucunda, Bileşik **46**'nın ferroelektrik switching davranış gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 6.32 Bileşik **46**'nın AC alan elektrooptik incelemesi (6 µm non-coated cell, $T = 120.2$ °C, $U = 120$ Vpp, $R = 2$ KΩ, $f = 180$ Hz, $P_s \sim 607$ nC/cm²).



Şekil 6.33 Bileşik **46**'nın 120.8 °C'deki DC alan (Direct current field) incelemesinde SmCP mesofazına ait tekstürleri; a) -1 V b) 0 V c) +1 V.

KAYNAKLAR

- Achten, R., (2006), "Banana-shaped Liquid Crystals", PhD Thesis, Wageningen Universiteit, Netherlands.
- Achten, R., Koudijs, A., Giesbers, M., Marcelis, A. T. M. ve Sudhölter, E. J. R., (2005), "Non-Symmetric Bent-Core Mesogens with One Terminal Vinyl Group", *Liq. Cryst.*, 32: 277-285.
- Akutagawa, T., Matsunaga, Y. ve Yasuhara, K., (1994), "Mesomorphic behaviour of 1,3-phenylene bis[4-(4-alkoxyphenyliminomethyl)benzoates] and related compounds", *Liq. Cryst.*, 17(5): 659-666.
- Aoki, Y., Matsushima, K., Taroura, T., Hirose, T. ve Nohira, H., (2003), "Helical Twisting Power Of New Chiral Dopants Having a Trifluoromethyl Group at the Chiral Center for Nematic Liquid Crystals", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 398: 189-193.
- Arehart, S. V. ve Pugh, C. (1997), "Induction of Smectic Layering in Nematic Liquid Crystals Using Immiscible Components. 1. Laterally Attached Side-Chain Liquid Crystalline Poly(norbornene)s and Their Low Molar Mass Analogs with Hydrocarbon/Fluorocarbon Substituents", *Journal of the American Chemical Society*, 119(13): 3027-3037.
- Bedel, J. P., Rouillon, J. C., Marcerou, J. P., Laguerre, M., Nguyen, H. T. ve Achard, M. F., (2002), "Influence of Fluoro Substituents on the Mesophase Behaviour of Banana-Shaped molecules", *J. Mater. Chem.*, 12(8): 2214-2220.
- Bedel, J. P., Rouillon, J. C., Marcerou, J. P., Laguerre, M., Nguyen, H. T. ve Achard, M. F., (2001), "New Switchable Smectic Phases in Banana-Shaped Compounds", *Liq. Cryst.*, 28(9): 1285-1292.
- Belloni, M., (2002), "New Cores for LCs - Design and Synthesis of Novel Mesogenic Compounds", PhD Thesis, The University of Birmingham.
- Bispo, M., Guillon, D., Donnio, B. ve Finkelmann, H., (2008), "Main-Chain Liquid Crystalline Elastomers: Monomer and Cross-Linker Molecular Control of the Thermotropic and Elastic Properties", *Macromolecules*, 41(9): 3098-3108.
- Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K. ve Suresh, K.A., (1977), *Pranama*, 9: 471-480.
- Cid, J.-J., Ehli, C., Atienza-Castellanos, C., Gouloumis, A., Maya, E.-M., Vazquez, P., Torres, T., Guldi ve D. M., (2009), "Synthesis, Photophysical and Electrochemical Characterization of Phthalocyanine-Based Poly(p-phenylenevinylene) Oligomers", *Dalton Transactions*, 20: 3955-3963.
- Collings, P. J. ve Hird, M., (2001), *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor&Francis Ltd., London.
- Dantlgraber, G., Eremin, A., Diele, S., Hauser, A., Kresse, H., Pelzl, G. ve Tschierske, C., (2002a), "Chirality and Macroscopic Polar Order in a Ferroelectric Smectic Liquid-Crystalline Phase Formed by Achiral Polyphilic Bent-Core Molecules", *Angew. Chem.*, 41(13): 2408-2412.
- Dantlgraber, G., Diele, S. ve Tschierske, C., (2002b), "The First Liquid Crystalline Dimers Consisting of Two Banana-Shaped Mesogenic Units: A New Way for Switching Between Ferroelectricity and Antiferroelectricity with Bent-Core Molecules", *Chem. Commun.*, 2768-2769.

- Dantlgraber, G., Baumeister, U., Diele, S., Kresse, H., Luhmann, B., Lang, H. ve Tschierske, C., (2002c), "Evidence for a New Ferroelectric Switching Liquid Crystalline Phase Formed by a Carbosilane Based Dendrimer with Banana-Shaped Mesogenic Units", *J. Am. Chem. Soc.*, 124(50): 14852-14853.
- Day, G. M., Kim, H. J., Jackson, W. R. ve Simon, G. P., (1999), "Synthesis and Characterization of Novel Chiral Liquid Crystalline Polysiloxanes", *Acta Polymerica* 50(2-3): 96-104.
- Demus, D., Goodby J., Gray, G. W., Spiess, H. W. ve Vill, V., (1998), *Handbook of Liquid Crystals*, Vol 1, Chapter VII., Wiley-VCH, Weinheim.
- Dingemans, T. J. ve Samulski, E.T., (2000), "Non-Linear Boomerang-Shaped Liquid Crystals Derived from 2,5-Bis(p-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole ", *Liq. Cryst.*, 27(1): 131-136.
- Fodor-Csorba, K., Jákli, A., Vajda, A., Prasad, S. K., Rao, D. S. S., Dong, R. Y., Xu, J. ve Galli, G., (2006), "Intercalated Smectic A Phases in Banana-Shaped Liquid Crystals with Carbonate End Groups", *ChemPhysChem*, 7(10): 2184-2188.
- Fodor-Csorba, K., Vajda, A., Galli, G., Jákli, A., Demus, D., Holly, S. ve Gács-Baitz, E., (2002), "Ester-Type Banana-Shaped Monomers and Investigations of Their Electro-optical Properties", *Macromol. Chem. Phys.*, 203: 1556-1563.
- Gennes, P. G., (1974), *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, Oxford.
- Gray, G. W., Harrison, K. J. ve Nash, J. A., (1973), "New Family of Nematic Liquid Crystals for Displays", *Electronics Lett.*, 9(6): 130-131.
- Guittard, F., Givenchy, E. T., Geribaldi, S. ve Cambon, A., (1999), "Highly Fluorinated Thermotropic Liquid Crystals: An Update", *J. Fluorine Chem.*, 100: 85-96.
- Hahn, H., Keith, C., Lang, H., Reddy, R. A., ve Tschierske, C., (2006), "First Example of a Third-Generation Liquid-Crystalline Carbosilane Dendrimer with Peripheral Bent-Core Mesogenic Units: Understanding of Dark Conglomerate Phases", *Adv. Mater.*, 18: 2629-2633.
- Hempenius, M. A.; Lammertink, R. G. H. ve Vancso, G. J., (1997), "Side-Chain Liquid-Crystalline Polysiloxanes via Anionic Polymerization: (n-Undecyloxyarene-carboxylic Acid Mesogens Linked to Poly(dimethylsiloxane-co-methylvinylsiloxane))", *Macromolecules* 30(2): 266-272.
- Heppke, G., Parghi, D. D. ve Sawade, H., (2000), "Novel Sulphur-Containing Banana-Shaped Liquid Crystal Molecules ", *Liq. Cryst.*, 27(3): 313-320.
- Heppke, G. ve Moro, D., (1998), "Liquid Crystals: Chiral Order from Achiral Molecules", *Science*, 279: 1872-1873.
- Hird, M., Gray, G. W. ve Toyne, K. J., (1991), "Cross-Coupling Reactions in the Synthesis of Liquid Crystals ", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 206: 187-204.
- Kaeding-Koppers, A., Zugenmaier, P. ve Roman, M., (2008), "Mixed-Dimer Formation in Binary Systems of 4-Substituted Benzoic Acids and Structure Considerations", *Canadian Journal of Chemistry* 86(6): 525-532.
- Keith, C., Dantlgraber, G., Reddy, R. A., Baumeister, U. ve Tschierske, C., (2007), "Ferroelectric and Antiferroelectric Smectic and Columnar Liquid Crystalline Phases Formed by Silylated and Non-Silylated Molecules with Fluorinated Bent Cores", *Chemistry of Materials* 19(4): 694-710.

- Keith, C., Reddy, R. A., Hauser, A., Baumeister, U. ve Tschierske, C., (2006), "Silicon-Containing Polyphilic Bent-Core Molecules: The Importance of Nanosegregation for the Development of Chirality and Polar Order in Liquid Crystalline Phases Formed by Achiral Molecules", *J. Am. Chem. Soc.*, 128(9): 3051-3066.
- Keith, C., Reddy, R. A., Baumeister, U. ve Tschierske, C., (2004a), "Banana-Shaped Liquid Crystals with Two Oligosiloxane End-Groups: Field-Induced Switching of Supramolecular Chirality", *J. Am. Chem. Soc.*, 126(44): 14312-14313.
- Keith, C., Reddy, R. A., Hahn, H., Lang, H. ve Tschierske, C., (2004b), "The Carbosilane Unit as a Stable Building Block for Liquid Crystal Design: A New Class of Ferroelectric Switching Banana-Shaped Mesogens", *Chem. Commun.*, 1898-1899.
- Kozmik, V., Kovarova, A., Kuchar, M., Svoboda, J., Novotna, V., Glogarova, M. ve Kroupa, J., (2006), "Novel Polymerizable Bent-Shaped Monomeric Molecules", *Liquid Crystals* 33(1): 41-56.
- Lee, C.-K., Kwon, S.-S., Shin, S.-T., Choi, E.-J., Lee, S. ve Chien, L.-C., (2002), "Ferroelectric Liquid Crystals from Banana-Shaped Achiral Molecules with Vinyl End Groups", *Liq. Cryst.*, 29(8): 1007-1013.
- Lock, S. J., Goodby, J. W., Hird, M. ve Toyne, K. J. (1995), "Mesomorphic Properties and Spontaneous Polarization of Ferroelectric Liquid Crystal Mixtures Based on Chiral Dopants Synthesized by Chiral Hydroboration", *J. Mater. Chem.*, 5(12): 2175-2182.
- Marx, V. M., Girgis, H., Heiney, P. A. ve Hegmann, T., (2008), "Bent-Core Liquid Crystal (LC) Decorated Gold Nanoclusters: Synthesis, Self-assembly, and Effects in Mixtures with Bent-Core LC Hosts", *Journal of Materials Chemistry* 18(25): 2983-2994.
- Matraszek, J., Mieczkowski, J., Szydłowska, J. ve Gorecka, E., (2000), "Nematic Phase Formed by Banana-Shaped Molecules", *Liq. Cryst.*, 27(3): 429.
- Mehl, G. H. ve Goodby, J. W., (1996), "Supermolecules Containing a Tetrahedral Core: A New Class of Liquid-Crystalline Siloxanes", *Chem. Ber.*, 129: 521-525.
- Meyer, R. B., Liebert, L., Strelecki, I. ve Keller, P., (1975), *J. Phys. Fr. Lett.* 36: L69.
- Mieczkowski, J., Szydłowska, J., Matraszek, J., Pociecha, D., Gorecka, E., Donnio, B. ve Guillon, D., (2003), "Bent-Core Liquid Crystals Forming Two- and Three-Dimensional Modulated Structures", *Phys. Rev. E*, 67(3): 031702.
- Miyaura, N. ve Suzuki, A., (1995), "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds", *Chem. Rev.*, 95: 2457-2483.
- Miyaura, N., Yanagi, T. ve Suzuki, A., (1981), "The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases", *Synth. Commun.*, 11(7): 513-519.
- Nadasi, H., (2004), "Bent-Core Mesogens – Substituent Effect and Phase Behaviour", PhD Thesis, Martin Luther Universität, Halle (Saale).
- Niori, T., Sekine, T., Watanabe, J., Furukawa, T. ve Takezoe, H., (1996), "Distinct Ferroelectric Smectic Liquid Crystals Consisting of Banana Shaped Achiral Molecules", *J. Mater. Chem.*, 6(7): 1231-1233.
- Otterholm, B., Nilsson, M., Lagerwall, S. T. ve Skarp, K., (1987), "Properties of Some Broad Band Chiral Smectic C Materials", *Liquid Crystals*, 2(6): 757-768.
- Parker, R. A., Kariya, T., Grisar, J. M. ve Petrow, V., (1977), "5-(Tetradecyloxy)-2-furancarboxylic Acid and Related Hypolipidemic Fatty Acid-Like Alkyloxyarylcarboxylic

Acids'', Journal of Medicinal Chemistry, 20(6): 781-91.

Pelzl, G., Diele, S. ve Weissflog, W., (1999), "Banana-Shaped Compounds-A New Field of Liquid Crystals", Adv. Mater., 11(9):707-724.

Pinchas, S., (1951), "p-(2-Ethylhexyloxy)benzoic acid'', J. Am. Chem. Soc., 73: 1887.

Pociecha, D., Ohta, K., Januszko, A., Kaszynski, P. ve Endo, Y., (2008), "Symmetric Bent-Core Mesogens with m-Carborane and Adamantane as the Central Units'', J. Mater. Chem., 18: 2978-2982.

Reddy, R. A. ve Tschierske, C., (2006), "Bent-Core Liquid Crystals: Polar Order, Superstructural Chirality and Spontaneous Desymmetrisation in Soft Matter Systems'', J. Mater. Chem., 16: 907-961.

Reddy, R. A., Raghunathan, V. A. ve Sadashiva B. K., (2005a), "Novel Ferroelectric and Antiferroelectric Smectic and Columnar Mesophases in Fluorinated Symmetrical Bent-Core Compounds'', Chem. Mater., 17: 274-283.

Reddy, R. A., Schröder, M. W., Bodyagin, M., Kresse, H., Diele, S., Pelzl, G. ve Weissflog, W., (2005b), "Field-Induced Switching of Chirality in Undulated Ferroelectric and Antiferroelectric SmCP Phases Formed by Bent-Core Mesogens'', Angew. Chem. Int. Ed. 44: 784-788.

Reddy, R. A., Sadashiva B. K. ve Baumeister, U., (2005c), "Liquid Crystalline Properties of Unsymmetrical Bent-Core Compounds Containing Chiral Moieties'', Journal of Materials Chemistry, 15: 3303-3316.

Reddy, R. A. ve Sadashiva B. K., (2003), "Influence of Fluorine Substituent on the Mesomorphic Properties of Five-Ring Ester Banana-Shaped Molecules'', Liq. Cryst., 30(9):1031-1050.

Reinitzer F., (1888), "Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins'', Monatsch Chem., 9(1): 421-441.

Sadashiva, B. K., Shreenivasa Murthy, H. N. ve Dhara, S., (2001), "Preliminary Communication Effect of Lateral Substituents on the Mesophases Formed by Some Achiral Banana-shaped Molecules'', Liquid Crystals, 28(3): 483-487.

Schiewe, B., Hohmuth, A., Weissflog, W. ve Kresse, H., (1996), "Molecular Zip-Fasteners'', Mol. Cryst. Liq. Cryst., Section A: 287: 115-127.

Sharma, S., Lacey, D. ve Wilson, P., (2003), "The Synthesis and Thermal Properties of Novel Heterocyclic Liquid Crystalline Materials'', Mol. Cryst. Liq. Cryst., 401: 225-235.

Shen, D., (2000a), "Syntheses and Mesophase Characterizations of Novel Bent-Core Molecules'', PhD Thesis, Martin Luther Universität, Halle (Saale).

Shen, D., Pegenau, A., Diele, S., Wirth, I., ve Tschierske, C., (2000b), "Molecular Design of Nonchiral Bent-Core Liquid Crystals with Antiferroelectric Properties'', J. Am. Chem. Soc., 122: 1593-1601.

Shen, D., Diele, S., Pelzl, G., Wirth, I., ve Tschierske, C., (1999), "Designing Banana-Shaped Liquid Crystals without Schiff's Base Units: *m*-Terphenyls, 2,6-Diphenylpyridines and V-Shaped Tolane Derivatives'', J. Mater. Chem., 9: 661-672.

Shreenivasa Murthy, H. N. ve Sadashiva, B. K., (2002), "Banana-Shaped Mesogens: Effect of Lateral Substituents on Seven-Ring Esters Containing a Biphenyl Moiety'', Liquid Crystals, 29(9): 1223-1234.

Slaney, A. J., McDonnell, D. G., Samra, A. K., Stanley, M., Goodby, J. W., Hird, M., Cross,

- S. J., Dong, C. ve Minter, V., (1995), "Liquid Crystal Compounds, Mixtures, and Devices", PCT Int. Appl., 117.
- Suzuki, A., (2005), "Carbon–Carbon Bonding Made Easy", Chem. Commun., 4759–4763.
- Tschierske, C. ve Dantlgraber, G., (2003), "From Antiferroelectricity to Ferroelectricity in Smectic Mesophases Formed by Bent-core Molecules", Pramana Journal of Physics, 61(2):455-481.
- Tschierske, C. ve Zschke, (1989), "A Mild and Convenient Esterification of Sensitive Carboxylic Acids", H. J. Prakt. Chem., 331(2): 365-366.
- Vorländer, D. ve Apel, A., (1932), "Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzolabkömmlingen (II.) ", Chem. Ber., 65(7): 1101-1109.
- Vorländer, D., (1929), "Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzol-Abkömmlingen ", Ber, Dtsch. Chem. Ges., 62(10): 2831-2835.
- Yelamaggad, C. V., Hiremath, U. S., Nagamani, S. A., Rao, D. S. S., Prasad, S. K., Iyi, N. ve Fujita, T., (2003), "Novel Chiral Dimesogenic Bidentate Ligands and Their Cu(II) and Pd(II) Metal Complexes", Liquid Crystals, 30(6): 681-690.
- Walba, D. M., (2003), "Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerates", Materials-Chirality: Vol 24 of Topics in Stereochemistry, Chapter 8.
- Walba, D. M., Korblova, E., Shao R., MacLennan, J. E., Link, D. R., Glaser, M. A. ve Clark, N. A., (2000), "Supramolecular Stereochemistry in Ferroelectric Liquid Crystals", J. Phys. Org. Chem. 13(12): 830-836.
- Watanabe, J., Niori, T., Sekine, T. ve Takezoe, H., (1998), Jpn. J. Appl. Phys., 37: 2139.
- Weissflog, W., Dunemann, U., Schröder, M. W., Diele, S., Pelzl, G., Kresse, H. ve Grande, S., (2005), "Field-Induced Inversion of Chirality in SmCP_A Phases of New Achiral Bent-Core Mesogens", J. Mater. Chem., 15(9): 939-946.
- Weissflog, W., Nadasi, H., Dunemann, U., Pelzl, G., Diele, S., Eremin, A. ve Kresse, H., (2001), "Influence of Lateral Substituents on the Mesophase Behavior of Banana-Shaped Mesogens", J. Mater. Chem., 11: 2748-2758.
- Xie, M., Qin, J., Hu, Z. ve Zhao, H., (1992), "Synthesis of Diaza Crown Ether Chiral Liquid Crystal", Chinese Chemical Letters 3(10): 775-8.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	10.06.1981	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1995-1999	Büyüçekmece Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi
Lisans	1999-2003	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2003-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı
Doktora	2005-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı

Çalıştığı kurum(lar)

2004-	YTÜ Fen-Edebiyat Fak. Araştırma Görevlisi
-------	---

Burslar

2004-2005	TÜBİTAK-BAYG Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı
2006-	TÜBİTAK- BİDEB 2211-Yurt İçi Doktora Burs Programı
2008-2009	TÜBİTAK-BİDEB 2214-Yurt Dışı Araştırma Burs Programı (Martin-Luther Üniversitesi Halle/Almanya Prof. Dr. Carsten Tschierske'nin direktörlüğünde Doktora Tezi Konusunda Bilimsel Araştırma, 12 ay)

Tez Kapsamındaki Yayınlar

H. Ocak, C. Keith, B. Bilgin-Eran, C. Tschierske, "Silikon Üniteli Asimetrik Muz Şekilli Sıvı Kristallerin Sentezi Ve Mesomorfik Özellikleri", XXII. *Ulusal Kimya Kongresi*, 97 (OKP 86), Mağusa, 2008.

H. Ocak, C. Keith, B. Bilgin-Eran, C. Tschierske, "The Effect of a Chiral Moiety on the Mesomorphic Properties of Unsymmetrical Bent-Core Compounds Containing Silicon Units", *36th Topical Meeting on Liquid Crystals*, Magdeburg, 137-140 (P8). 2008.

H. Ocak, B. Bilgin-Eran, C. Tschierske, "Mesomorphism of Unsymmetrical Bent-Core Compounds with Chiral Moiety and Siloxane End Groups", *37th Topical Meeting on Liquid Crystals*, Stuttgart, (P22), 2009.

H. Ocak, B. Bilgin-Eran, C. Tschierske, "The Effect of Chiral Tail on the Mesomorphic Properties of Banana-Shaped Molecules", *37th Topical Meeting on Liquid Crystals*, Stuttgart, (P23), 2009.