

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BÜKÜLMÜŞ MOLEKÜL GEOMETRİLİ SIVI KRİSTAL
BİLEŞİKLERİN TASARIMI, SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Kimyager Öznur YAŞA ŞAHİN

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

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 28.12.2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN (YTÜ)

Jüri Üyeleri : Prof Dr. Mustafa BULUT (MÜ)

: Prof. Dr. Ayşe YUSUFOĞLU (İÜ)

: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN (YTÜ)

: Doç. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL (İTÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1 GİRİŞ	1
2 SIVI KRİSTALLER	3
2.1 Tarihçesi	3
2.2 Genel Bilgi	6
2.3 Termotropik Sıvı Kristaller	7
2.3.1 Kalamitik (Çubuksu) Molekül Geometrilili Sıvı Kristaller	8
2.3.2 Diskotik (Disk Şeklinde) Molekül Geometrilili Sıvı Kristaller	11
2.4 Liyotropik Sıvı Kristaller	3
3 BÜKÜLMÜŞ ("BENT-CORE") MOLEKÜL GEOMETRİLİ SIVI KRİSTALLER	15
3.1 Tarihçesi	15
3.2 Genel Bilgi	16
3.3 "Bent-Core" Moleküllerinin Fazlarının Sınıflandırılması	19
3.4 "Bent-Core" Bileşiklerinde Yapı-Mesogenite İlişkisi	23
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 Kalamitik Yan Ünitelerin Sentezi ve Karakterizasyonu	37
5.1.1.1 Dallanmış Terminal zincirli Lineer Çekirdeklerin Sentezi	37
5.1.1.1.1 ve Karakterizasyonu	37
5.1.1.1.1 Alkiltosilat Bileşiklerinin Sentezi	38
5.1.1.1.2 Etil-4-alkiloksibenzoat Bileşiklerinin Sentezi	40
5.1.1.1.3 4-Alkiloksibenzoik Asit Bileşiklerinin Sentezi	42
5.1.1.1.4 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiklerinin Sentezi	44
5.1.1.1.5 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik Asit Bileşiklerinin Sentezi	47

5.1.1.2	Düz Terminal Zincirli Lineer Çekirdeklerin Sentezi ve Karakterizasyonu	51
5.1.1.2.1	Etil-4-alkiloksibenzoat Bileşiklerinin Sentezi.....	52
5.1.1.2.2	4-Alkiloksibenzoik Asid Bileşiklerinin Sentezi.....	55
5.1.1.2.3	4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiklerinin Sentezi	58
5.1.1.2.4	4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik Asid Bileşiklerinin Sentezi.....	68
5.1.2	Merkezi Ünitelerin Sentezi.....	78
5.1.2.1	Resorsinol Merkezi Ünitenin Sentezi.....	78
5.1.2.1.1	1-Benziloksi-3-asetoksibenzen Bileşiğinin Sentezi	79
5.1.2.1.2	3-Benziloksifenol Bileşiğinin Sentezi.....	80
5.1.2.2	Bifenil Merkezi Ünitenin Sentezi.....	82
5.1.2.2.1	4-Benziloksibromobenzen Bileşiğinin Sentezi	83
5.1.2.2.2	4-Benziloksibenzen Boronik Asid Bileşiğinin Sentezi	84
5.1.2.2.3	3-Bromofenil Asetat Bileşiğinin Sentezi.....	85
5.1.2.2.4	4'-Benziloksibifenil-3-ol Bileşiğinin Sentezi	86
5.1.3	"Bent-Core" Bileşiklerin Sentezi... ..	88
5.1.3.1	Resorsinol Merkezi Üniteli "Bent-Core" Bileşiklerinin Sentezi	88
5.1.3.1.1	3-Benziloksifenil-4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoat Bileşiklerinin Sentezi	89
5.1.3.1.2	3-Hidroksifenil-4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoat Bileşiklerinin Sentezi	96
5.1.3.1.3	(S)-1-{4-[4-(2-Metilbutiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4- (4-alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]]benzen Bileşiklerinin Sentezi.....	103
5.1.3.1.4	1-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4- (4-alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]]benzen Bileşiklerinin Sentezi.....	122
5.1.3.2	Bifenil Merkezi Üniteli "Bent-Core" Bileşiklerinin Sentezi.....	141
5.1.3.2.1	4'-Benziloksi-3-[4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil	142
5.1.3.2.2	3'-[4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol Bileşiğinin Sentezi	149
5.1.3.2.3	(S)-4-[4-(4-(2-Metilbutiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4- (4-alkiloksibenzoiloksi) benzoiloksi]bifenil Bileşiklerinin Sentez.....	156
5.1.3.2.4	4-[4-(4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4- (4-alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil Bileşiklerinin Sentezi	175
5.2	Mesomorfik Özellikler	194
5.2.1	Kalamitik Yan Üniteler.....	194
5.2.1.	Dallanmış Terminal Zincirli Lineer Ünitelerin..... Mesomorfik Özellikleri	194
5.2.1.2	Düz Terminal Zincirli Lineer Ünitelerin..... Mesomorfik Özellikleri	196
5.2.2	3-Hidroksifenil-4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)Benzoat Bileşiklerinin	198
5.2.3	"Bent-Core" Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri.....	200
5.2.3.1	Resorsinol Merkezi Üniteli "Bent-Core" Bileşikleri.....	200
5.2.3.2	Bifenil Merkezi Üniteli "Bent-Core" Bileşikleri.....	208
6	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	216
6.1	Sentez ve Karakterizasyon	216
6.1.1	Dallanmış Terminal Zincire Sahip Kalamitik Ünitelerin Sentezi.....	217
6.1.2	Düz Terminal Zincire Sahip Kalamitik Ünitelerin Sentezi	218
6.1.3	Merkezi Ünitelerin Sentezi.....	219
6.1.4	"Bent-Core" Bileşiklerin Sentezi.....	221
6.1.4.1	Resorsinol Merkezi Üniteli "Bent-Core" Bileşiklerin Sentezi.....	221
6.1.4.2	Bifenil Çekirdekli "Bent-Core" Bileşiklerin Sentezi.....	223

6.2	Mesomorfik Özellikler.....	228
6.2.1	Dallanmış Terminal Zincirli Kalamitik Üniteler.....	228
6.2.2	Düz Terminal Zincirli Lineer Üniteler.....	228
6.2.3	3-Hidroksifenil-4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)Benzoat Bileşikleri..	230
6.2.4	Yeni "Bent-Core" Bileşikleri	231
6.2.4.1	Polarizasyon Mikroskobu ve DSC İncelemeleri..	231
6.2.4.2	X-Ray İncelemeleri	244
KAYNAKLAR.....		246
ÖZGEÇMİŞ.....		251

SİMGE LİSTESİ

<i>Iso</i>	Isotropik mesofaz
<i>K</i>	Kristal
<i>N</i>	Nematik faz
<i>N*</i>	Kolesterik faz
<i>M⁺</i>	Moleküler iyon piki
<i>Sm</i>	Simektik faz
<i>SmC*</i>	Kiral simektik C faz
<i>n</i>	Direktör eksen
<i>Col_r</i>	Rektangular kolumnar faz
<i>Col</i>	Kolumnar faz
<i>SmC</i>	Simektik C fazı
<i>SmA</i>	Simektik A mesofazı
<i>B</i>	Banana fazı
<i>M</i>	Karakterize edilemeyen faz

KISALTMA LİSTESİ

^{13}C -NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
CH_2Cl_2	Diklorometan
DCC	N,N'-Disikloheksilkarbodiimid
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel tarama Kalorimetresi
EA	Elementel analiz
^1H -NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
LCD	Liquid Crystal Display
MS	Kütle Spektrumu
TMS	Trimetilsilan
t-Butanol	Tersiyer butanol
K_2CO_3	Potasyum karbonat
NaOH	Sodyum hidroksit
p-TosCl	Para toluensülfonil kloror
EtOH	Etanol
NaClO_2	Sodyum klorit
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sodyum dihidrojenfosfat monhidrat
BnCl	Benzil klorür
KOH	Potasyum hidroksit
DMSO	Dimetil sülfoksit
HCl	Hidroklorik asid
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
n-BuLi	n-Butillityum
THF	Tetrahidrofur
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Trifenilfosfin paladyum
$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	Trimetilborat

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Miyelin'in yapısı.....	3
Şekil 2.2	Lehmann'ın orijinal kristalizasyon mikroskobu ve ilk sentezlenen bazı MERCK sıvı kristal maddeler.....	4
Şekil 2.3	Katı, sıvı kristal, sıvı ve gaz moleküllerinin düzenlenmesi.....	7
Şekil 2.4	Kalamitik mesogenlerin a) genel yapısı ve b) genel molekül şekli.....	8
Şekil 2.5	Nematik fazın moleküllerinin dizilimi.....	9
Şekil 2.6	a) Simektik A ve b) simektik C moleküllerinin düzenlenmesi.....	10
Şekil 2.7	Kiral simektik C fazının heliks yapısı.....	10
Şekil 2.8	Kolesterik sıvı kristallerde moleküllerin düzenlenmesi	11
Şekil 2.9	Diskotik mesogenin a) genel yapısı ve b) genel molekül şekli.....	12
Şekil 2.10	Kolumnar mesofazında moleküllerin düzeni.....	12
Şekil 2.11	Nematik diskotik mesofazında moleküllerin düzeni	13
Şekil 2.12	Liyotropik sıvı kristal sistemleri; a) sabun diyagramı, b) fosfolipid diyagramı....	14
Şekil 3.1	İlk bulunan "bent-core" bileşiği.....	15
Şekil 3.2	İlk polar "switching" özellik gösteren "bent-core" bileşikler.....	16
Şekil 3.3	"Bent-core" mesogenlerin genel molekül şekli.....	17
Şekil 3.4	"Bent-core" moleküllerinde kiralite.....	17
Şekil 3.5	"Bent-core" moleküllerinde tabaka düzlemlerinin gösterimi.....	18
Şekil 3.6	B ₁ fazının molekül yapısı ve "dendritik" tekstürü.....	20
Şekil 3.7	B ₂ fazının mesofaz tekstürü.....	20
Şekil 3.8	B ₃ fazının mesofaz tekstürü.....	21
Şekil 3.9	B ₄ fazının mesofaz tekstürü.....	21
Şekil 3.10	B ₆ fazının mesofaz tekstürü ve moleküllerin dizilimi.....	22
Şekil 3.11	B ₇ fazının a) sarmal filament ve b) muz yaprağı şeklinde mesofaz tekstürleri.....	22
Şekil 3.12	Bükülmüş molekül geometrilili bileşiklerin genel yapısı.....	23
Şekil 3.13	"Banana-shaped" bileşiklerde kullanılan merkezi üniteler.....	25
Şekil 3.14	(a) 2,5-disüstitüe-1,3,4-oksadiazol, (b) 2,5-disüstitüe-tiyofen ve..... (c)2,6-disüstitüe-piridin hetreosiklik merkezi üniteleri.....	25
Şekil 3.15	Perflorlanmış zincirli "bent-core" bileşiği.....	29
Şekil 3.16	Merkezi ünitesinde süstitüent içeren "bent-core" bileşiği.....	30
Şekil 5.1	Bileşik 4a 'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	46
Şekil 5.2	Bileşik 4b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	46
Şekil 5.3	Bileşik 5a 'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	49
Şekil 5.4	Bileşik 5a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	49
Şekil 5.5	Bileşik 5b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	50
Şekil 5.6	Bileşik 5b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	50
Şekil 5.7	Bileşik 8a 'nın ¹ H -NMR spektrumu	62
Şekil 5.8	Bileşik 8a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	62
Şekil 5.9	Bileşik 8b 'nin ¹ H NMR spektrumu.....	63
Şekil 5.10	Bileşik 8b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	63
Şekil 5.11	Bileşik 8c 'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	64
Şekil 5.12	Bileşik 8c 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	64
Şekil 5.13	Bileşik 8d 'nin ¹ H-NMR spektrumu	65
Şekil 5.14	Bileşik 8d 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	65
Şekil 5.15	Bileşik 8e 'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	66
Şekil 5.16	Bileşik 8e 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	66
Şekil 5.17	Bileşik 8f 'nin ¹ H-NMR spektrumu	67
Şekil 5.18	Bileşik 8f 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	67
Şekil 5.19	Bileşik 9a 'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	72
Şekil 5.20	Bileşik 9a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	72

Şekil 5.21	Bileşik 9b 'nin ^1H -NMR spektrumu	73
Şekil 5.22	Bileşik 9b 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	73
Şekil 5.23	Bileşik 9c 'nin ^1H -NMR spektrumu	74
Şekil 5.24	Bileşik 9c 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	74
Şekil 5.25	Bileşik 9d 'nin ^1H -NMR spektrumu	75
Şekil 5.26	Bileşik 9d 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	75
Şekil 5.27	Bileşik 9e 'nin ^1H -NMR spektrumu	76
Şekil 5.28	Bileşik 9e 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	76
Şekil 5.29	Bileşik 9f 'nin ^1H -NMR spektrumu	77
Şekil 5.30	Bileşik 9f 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	77
Şekil 5.31	Bileşik 11 'in ^1H -NMR spektrumu	81
Şekil 5.32	Bileşik 15 'in ^1H -NMR spektrumu	87
Şekil 5.33	Bileşik 16a 'nın ^1H NMR spektrumu	93
Şekil 5.34	Bileşik 16b 'nin ^1H NMR spektrumu	93
Şekil 5.35	Bileşik 16c 'nin ^1H -NMR spektrumu	94
Şekil 5.36	Bileşik 16d 'nin ^1H -NMR spektrumu	94
Şekil 5.37	Bileşik 16e 'nin ^1H -NMR spektrumu	95
Şekil 5.38	Bileşik 16f 'nin ^1H -NMR spektrumu	95
Şekil 5.39	Bileşik 17a 'nın ^1H -NMR spektrumu	100
Şekil 5.40	Bileşik 17b 'nin ^1H -NMR spektrumu	100
Şekil 5.41	Bileşik 17c 'nin ^1H -NMR spektrumu	101
Şekil 5.42	Bileşik 17d 'nin ^1H -NMR spektrumu	101
Şekil 5.43	Bileşik 17e 'nin ^1H -NMR spektrumu	102
Şekil 5.44	Bileşik 17f 'nin ^1H -NMR spektrumu	102
Şekil 5.45	Bileşik 18a 'nın ^1H -NMR spektrumu	105
Şekil 5.46	Bileşik 18a 'nın ^{13}C -NMR spektrumu	106
Şekil 5.47	Bileşik 18a 'nın MS spektrumu	106
Şekil 5.48	Bileşik 18b 'nin ^1H -NMR spektrumu	108
Şekil 5.49	Bileşik 18b 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	109
Şekil 5.50	Bileşik 18b 'nin MS spektrumu	109
Şekil 5.51	Bileşik 18c 'nin ^1H -NMR spektrumu	111
Şekil 5.52	Bileşik 18c 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	112
Şekil 5.53	Bileşik 18c 'nin MS spektrumu	112
Şekil 5.54	Bileşik 18d 'nin ^1H -NMR spektrumu	114
Şekil 5.55	Bileşik 18d 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	115
Şekil 5.56	Bileşik 18d 'nin MS spektrumu	115
Şekil 5.57	Bileşik 18e 'nin ^1H -NMR spektrumu	117
Şekil 5.58	Bileşik 18e 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	118
Şekil 5.59	Bileşik 18e 'nin MS spektrumu	118
Şekil 5.60	Bileşik 18f 'nin ^1H -NMR spektrumu	120
Şekil 5.61	Bileşik 18f 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	121
Şekil 5.62	Bileşik 18f 'nin MS spektrumu	121
Şekil 5.63	Bileşik 19a 'nın ^1H -NMR spektrumu	124
Şekil 5.64	Bileşik 19a 'nın ^{13}C -NMR spektrumu	125
Şekil 5.65	Bileşik 19b 'nin ^1H -NMR spektrumu	127
Şekil 5.66	Bileşik 19b 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	128
Şekil 5.67	Bileşik 19c 'nin ^1H -NMR spektrumu	130
Şekil 5.68	Bileşik 19c 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	131
Şekil 5.69	Bileşik 19d 'nin ^1H -NMR spektrumu	133
Şekil 5.70	Bileşik 19d 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	134
Şekil 5.71	Bileşik 19e 'nin ^1H -NMR spektrumu	136
Şekil 5.72	Bileşik 19e 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	137

Şekil 5.73	Bileşik 19f 'nin ^1H -NMR spektrumu	139
Şekil 5.74	Bileşik 19f 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	140
Şekil 5.75	Bileşik 20a 'nın ^1H -NMR spektrumu.....	146
Şekil 5.76	Bileşik 20b 'nin ^1H -NMR spektrumu	146
Şekil 5.77	Bileşik 20c 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	147
Şekil 5.78	Bileşik 20d 'nin ^1H -NMR spektrumu	147
Şekil 5.79	Bileşik 20e 'nin ^1H -NMR spektrumu	148
Şekil 5.80	Bileşik 20f 'nin ^1H -NMR spektrumu	148
Şekil 5.81	Bileşik 21a 'nın ^1H -NMR spektrumu.....	153
Şekil 5.82	Bileşik 21b 'nin ^1H -NMR spektrumu	153
Şekil 5.83	Bileşik 21c 'nin ^1H -NMR spektrumu	154
Şekil 5.84	Bileşik 21d 'nin ^1H -NMR spektrumu	154
Şekil 5.85	Bileşik 21e 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	155
Şekil 5.86	Bileşik 21f 'nin ^1H -NMR spektrumu	155
Şekil 5.87	Bileşik 22a 'nın ^1H -NMR spektrumu.....	158
Şekil 5.88	Bileşik 22a 'nın ^{13}C -NMR spektrumu	159
Şekil 5.89	Bileşik 22b 'nin ^1H -NMR spektrumu	161
Şekil 5.90	Bileşik 22b 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	162
Şekil 5.91	Bileşik 22c 'nin ^1H -NMR spektrumu	164
Şekil 5.92	Bileşik 22c 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	165
Şekil 5.93	Bileşik 22d 'nin ^1H -NMR spektrumu	167
Şekil 5.94	Bileşik 22d 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	168
Şekil 5.95	Bileşik 22e 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	170
Şekil 5.96	Bileşik 22e 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	171
Şekil 5.97	Bileşik 22f 'nin ^1H -NMR spektrumu	173
Şekil 5.98	Bileşik 22f 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	174
Şekil 5.99	Bileşik 23a 'nın ^1H -NMR spektrumu.....	177
Şekil 5.100	Bileşik 23a 'nın ^{13}C -NMR spektrumu	178
Şekil 5.101	Bileşik 23b 'nin ^1H -NMR spektrumu	180
Şekil 5.102	Bileşik 23b 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	181
Şekil 5.103	Bileşik 23c 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	183
Şeki 5.104	Bileşik 23c 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	184
Şekil 5.105	Bileşik 23d 'nin ^1H -NMR spektrumu	186
Şekil 5.106	Bileşik 23d 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	187
Şekil 5.107	Bileşik 23e 'nin ^1H -NMR spektrumu	189
Şekil 5.108	Bileşik 23e 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	190
Şekil 5.109	Bileşik 23f 'nin ^1H -NMR spektrumu	192
Şekil 5.110	Bileşik 23f 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	193
Şekil 5.111	Bileşik 5a 'nın DSC termogramı, kristal yapısı ve mesofaz tekstürü	195
Şekil 5.112	Bileşik 5b 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.	195
Şekil 5.113	Bileşik 9a, 9c, 9d , 9e ve 9f 'nin mesofaz tekstürleri.....	197
Şekil 5.114	Bileşik 17b, 17c ve 17d 'nin mesofaz tekstürleri.....	199
Şekil 5.115	Bileşik 18a 'nın DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.....	202
Şekil 5.116	Bileşik 18b 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü	202
Şekil 5.117	Bileşik 18c 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.....	203
Şekil 5.118	Bileşik 18d 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü	203
Şekil 5.119	Bileşik 18e 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.....	204
Şekil 5.120	Bileşik 18f 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü	204
Şekil 5.121	Bileşik 19a 'nın DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.....	205
Şekil 5.122	Bileşik 19b 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü	205
Şekil 5.123	Bileşik 19c 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.....	206
Şekil 5.124	Bileşik 19d 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü	206

Şekil 5.125 Bileşik 19e 'nin DSC termogramı ve kristal yapısı.....	207
Şekil 5.126 Bileşik 19f 'nin DSC termogramı ve kristal yapısı	207
Şekil 5.127 Bileşik 22a 'nın DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.....	210
Şekil 5.128 Bileşik 22b 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri	210
Şekil 5.129 Bileşik 22c 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü	211
Şekil 5.130 Bileşik 22d 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü	211
Şekil 5.131 Bileşik 22e 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü	212
Şekil 5.132 Bileşik 22f 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.	212
Şekil 5.133 Bileşik 23a 'nın DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.....	213
Şekil 5.134 Bileşik 23b 'nin DSC termogramı, kristallerin yapısı ve mesofaz tekstürü	213
Şekil 5.135 Bileşik 23c 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.....	214
Şekil 5.136 Bileşik 23d 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü	214
Şekil 5.137 Bileşik 23e 'nin DSC termogramı, kristal yapısı ve mesofaz tekstürü	215
Şekil 5.138 Bileşik 23f 'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü	215
Şekil 6.1 Sentezlenen "bent-core" bileşikler.....	216
Şekil 6.2 Dallanmış terminal zincirli kalamitik yan ünitelerin sentezi	217
Şekil 6.3 Düz terminal zincirli kalamitik yan ünitelerin sentezi	219
Şekil 6.4 Resorsinol merkezi ünitenin sentezi.....	220
Şekil 6.5 Bifenil çekirdeğinin sentezi	221
Şekil 6.6 Resorsinol merkezi üniteli "bent-core" bileşiklerinin sentezi.	222
Şekil 6.7 Bifenil çekirdekli "bent-core" bileşiklerin sentezi	223
Şekil 6.8 Bileşik 18a 'nın aromatik bölgedeki ¹ H-NMR spektrumu.....	225
Şekil 6.9 Bileşik 22a 'nın aromatik bölgedeki ¹ H-NMR spektrumu	226
Şekil 6.10 Bileşik 22c ve Bileşik 23d 'nin dallanmış terminal zincirdeki -OCH ₂	227
gruplarının ¹ H-NMR spektrumu	227
Şekil 6.11 Kalamitik yan ünitelerde (Bileşik 5a ve 5b) terminal zincirdeki değişimin	228
geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.	228
Şekil 6.12 Kalamitik yan ünitelerde (Bileşik 9a-f) terminal zincirdeki karbon sayısının	229
değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.....	229
Şekil 6.13 Kalamitik yan ünitelerde dallanmış zincirlerin mesomorfizm üzerine etkisi	230
Şekil 6.14 Bileşik 17a-f 'nin geçiş sıcaklıkları.	231
Şekil 6.15 Kısa dallanmış terminal zincirli "bent-core" Bileşikler 18a-f 'nin geçiş	232
sıcaklıkları	232
Şekil 6.16 B ₁ fazının "dendritik" tekstürü	232
Şekil 6.17 Uzun dallanmış zincir içeren "bent-core" Bileşik 19a-f 'nin geçiş sıcaklıkları....	233
Şekil 6.18 Resorsinol merkezi üniteli bileşiklerde dallanmış zincirin uzunluğunun geçiş	234
sıcaklıklarına etkisi.....	234
Şekil 6.19 Bifenil merkezi çekirdeğine sahip Bileşik 22a-f 'nin geçiş sıcaklıkları.	236
Şekil 6.20 3,7-Dimetiloktil zincirine sahip "bent-core" Bileşik 23a-f 'nin geçiş sıcaklıkları	237
Şekil 6.21 (a) B ₁ mesofazının ve (b) B _{1rev. Tilted} mesofazının molekül düzenleri	238
Şekil 6.22 Bileşik 23d 'nin a) B ₁ fazının ve (b) M _x mesofazın tekstürleri	238
Şekil 6.23 Bileşik 23e 'nin (a) B ₁ mesofazı, (b) B ₁ mesofazından B _x fazına geçişteki	239
mesofazı ve (c) B _x mesofazının tekstürleri	239
Şekil 6.24 a) B ₂ mesofazın ve b) B ₁ mesofazının molekül düzenlenmesi	240
Şekil 6.25 Bifenil çekirdekli bileşiklerde dallanmış zincirin uzunluğunun geçiş	241
sıcaklıklarına etkisi	241
Şekil 6.26 "Bent-core" bileşikler 19d ve 23d 'de resorsinol ve bifenil çekirdeğinin	243
geçiş sıcaklıklarına etkisi.	243
Şekil 6.27 Bileşik 22c 'nin a) X-ray modeli, b) molekül formülü ve mesofaz tekstürü	244
c) kırınım diyagramı ve d) molekül düzeni.	244
Şekil 6.28 Bileşik 22d 'nin a) X-ray modeli b) molekül formülü ve mesofaz tekstürü	245
c) kırınım diyagramı.....	245

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Merkezi Ünitelerdeki yanal süstitüentlerin farklılığının bağlanma açısına etkisi.....	24
Çizelge 3.2 Merkezi ünitenin değişmesinin geçiş sıcaklıklarına etkisi	26
Çizelge 3.3 Bağlayıcı grupların değişmesinin mesomorfik özelliklere etkisi	27
Çizelge 3.4 Terminal zincir uzunluğunu mesofaz üzerine etkisi	28
Çizelge 3.5 Dallanmış terminal zincirli "bent-core" bileşikler29	
Çizelge 3.6 Lineer çekirdekte bulunan süstitüentlerin mesofaz ve geçiş sıcaklıklarına etkisi	31
Çizelge 4.1 Hazır olarak kullanılan kimyasal maddelerin ticari özellikleri	32
Çizelge 5.1 Bileşik 5a ve 5b 'nin faz geçiş sıcaklıkları ^a (°C) ve entalpi ^a (kJ mol ⁻¹) değerleri	
K: kristal, N*: kolesterik faz, SmC: simetrik C fazı, N: nematik faz,	
Iso: isotropik mesofaz.	194
Çizelge 5.2 Bileşik 9a-f 'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C). K: kristal, N: nematik faz,	
SmA: simetrik A fazı, SmC: simetrik C mesofazı, Iso: isotropik mesofaz.	196
Çizelge 5.3 Bileşik 17a-f 'nin faz geçiş sıcaklıkları ^a (°C). K: kristal, N: nematik faz,	
Iso: isotropik mesofaz.	198
Çizelge 5.4 Resorsinol merkezi üniteli "bent-core" (18 ve 19) bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ^a (°C) ve entalpi ^a (kJ mol ⁻¹) değerleri. K: kristal B: banana fazı, Iso:	
isotropik mesofaz.	201
Çizelge 5.5 Bifenil merkezi üniteli "bent-core" (22 ve 23) bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ^a	
(°C) ve entalpi ^a (kJ mol ⁻¹) değerleri. K: kristal, B: banana mesofaz,	
M: karakterize edilemeyen faz, Iso: isotropik mesofaz.....	209
Çizelge 6.1 Asimetrik ve simetrik resorsinol merkezi üniteli "bent-core" moleküllerin	
faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri	235
Çizelge 6.2 Asimetrik ve simetrik bifenil çekirdekli "bent-core" moleküllerin	
faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri.	242

ÖNSÖZ

Çalışmamın tüm kademelerinde desteğini esirgemeyen, bilgi birikimi ile yolumu aydınlatan, bilimsel bir çalışma yapmanın heyecanını ve gururunu yaşatan, fikirleri ve önerileri ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında emeği geçen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatma ve mesomorfik özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili gerekli analizlerin Martin-Luther üniversitesi / Halle-Almanya'da yapılmasına olanak sağlayan Sayın Prof Dr. Carsten Tschierske ve grubuna teşekkür ederim.

Tüm laboratuvar çalışmalarım sırasında desteğini ve katkılarını esirgemeyen grup arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ailemin tüm fertlerine ve canım eşime teşekkür ederim.

ÖZET

Sıvı kristallerde gözlemlenen yönelimsel düzen ve hareketliliğin kombinasyonu, makroskopik özelliklerin ortaya çıkışında çok büyük bir öneme sahiptir. Bu benzersiz kombinasyon minimum enerjinin yeni bir konfigürasyonun bulunması ile dış (manyetik, elektrik, kimyasal ve mekanik) uyarılara cevap veren sistemlere olanak verir. Özellikle termotropik sıvı kristaller mobil iletişim ve bilgi işlem sistemlerinin geliştirilmesi için, optoelektronik cihazlarda geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Termotropik sıvı kristallerde, yönelimsel düzen molekülün şekli tarafından belirlenmektedir. Çubuk, disk ve "bent-core" biçimindeki çeşitli organik moleküllerin pek çoğunda sıvı kristal mesofazların oluşumu sıcaklığın etkisiyle meydana gelmektedir.

Muz şekilli veya "bent-core" moleküller klasik kalamitik sistemlerden farklı olarak termotropik sıvı kristallerin yeni bir alt sınıfıdır. "Bent-core" moleküllerin fazlarının supramoleküler kiralite ve makroskopik polar düzen oluşturması, son zamanlarda bu moleküllere büyük ilgi gösterilmesine neden olmuştur. Bu moleküllere özel ilgi sadece yeni mesofazlar oluşturduğu için değil, "bent-core" bileşiklerin bazılarının ferroelektriklik veya antiferroelektriklik gibi alışılmadık fiziksel özelliklere sahip olmasından dolayıdır. "Bent-core" moleküllerin kendileri akiraldır, fakat özel moleküler düzenlenme simetrik tabakalar içinde kiraliteye sebep olur. Muz şekilli bileşiklerin ferroelektrik ve kiralite gibi ilginç özelliklere sahip olmaları nedeniyle, sıvı kristal displays (LCD) gibi teknolojik uygulamalara potansiyel oluştururlar.

Asimetrik muz şekilli sıvı kristal moleküllerin tasarımı, sentezi, karakterizasyonu ve mesomorfik özelliklerinin incelenmesini amaçlayan bu çalışmada; yeni "bent-core" bileşiklerinde dallanmış yan zincirlerin bulunmasının, akiral terminal zincir uzunluğunun sistematik olarak değişiminin ve merkezi ünitenin çeşitlendirilmesinin mesomorfik davranışların üzerine etkisi araştırılmıştır. Yeni sentezlenen bileşiklerin yapıları klasik spektroskopik yöntemler (^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve MS) ve elementel analiz (EA) kullanılarak karakterize edilmiştir. Sıvı kristal özellikleri polarizasyon mikroskobu, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve X-ray analizleri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sıvı Kristaller, "Bent-core" Mesogenler, Muz Şekilli Bileşikler.

ABSTRACT

The combination of orientational order and mobility observed in liquid crystals has a great significance in the emergence of macroscopic properties. This unique combination allows to respond systems external (magnetic, electrical, chemical and mechanical) stimuli with the found of new a configuration of minimum energy. Especially thermotropic liquid crystals have found a wide application area in the optoelectronic devices for development of information process systems and mobile communication. In the thermotropic liquid crystals, orientational order is determined by the shape of the molecule. The formation of liquid crystal mesophases occurs by the effect of temperature in many of various organic molecules which are shaped as rod, disc and "bent-core".

"Banana-shaped" or "bent-core" molecules are new sub-class of the thermotropic liquid crystals as different from the classical calamitic systems. "Bent-core" molecules have recently attracted significant interest due to the occurrence of macroscopic polar order and supramolecular chirality in their liquid crystalline phases. The reason for this particular interest is not only the occurrence of new mesophases, but also some of which possess unusual physical properties, for example ferroelectricity or antiferroelectricity. "Bent-core" molecules are achiral, but the special molecular arrangement induces a chirality into the smectic layers. "Bent-core" compounds have created potential for technological applications such as liquid crystal displays (LCD) due to posses interesting features such as ferroelectric and chirality.

In this study which aims the design, synthesis and characterization of unsymmetrical "bent-core" liquid crystal molecules and the investigation of their mesomorphic properties, the effect of the presence of branched moieties, changing the achiral terminal chain length systematically and varying the central units on mesomorphic behaviours in the new "bent-core" compounds were investigated.. The structures of the synthesized new compounds were characterized using classical spectroscopic methods (^1H -NMR, ^{13}C -NMR and MS) and elemental analysis. The liquid crystalline properties were investigated by polarization microscope, differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray.

Keywords: Liquid Crystals, "Bent-core" Mesogens, "Banana-Shaped" Compounds.

1. GİRİŞ

Bilinen sıvı kristal molekül yapılarına ilave olarak, yeni bükülmüş yapıda sert çekirdek içeren sıvı kristal sistemleri, sıvı kristal alanında oldukça büyük ilgi uyandırmıştır. Düz yapı yerine bükülmüş yapıda sert çekirdek içeren bu moleküller, "*bent-core*" mesogenler ya da "*muz şekilli (banana-shaped)*" sıvı kristaller olarak adlandırılmıştır. "Bent-core" mesogenler, klasik sıvı kristallerden farklı fiziksel özellikleri nedeniyle önemli araştırma alanlarından biri haline gelmiştir. Bu malzemelerin "display" teknolojisinde kullanılmasının keşfi, "bent-core" sıvı kristalleri teknolojik açıdan çekici hale getirmiştir.

Muz şekilli moleküllerin mesofazlarında polarite ve kiralitenin meydana gelişi moleküler yapıya ve moleküliçi etkileşimlere bağlıdır. Bu yapı, tabaka içinde moleküllerin polar paketlenmesine neden olur ve moleküller uzun eksenleri etrafında serbestçe dönemez. Bundan dolayı, çubuksu mesogenlerde görülmeyen pek çok yeni sıvı kristal fazları ve ferroelektriklik gibi ilginç fiziksel özellikler "bent-core" mesogenlerde ortaya çıkar. Polarite ve kiralitenin eşsiz özelliklerine sahip yeni bileşikler elde etmek için muz şekilli sıvı kristaller alanında araştırma yapılmaya devam edilmektedir.

Bükülmüş molekül geometrisine sahip yeni sıvı kristallerin tasarımı, sentezi, karakterizasyonu ve yapı-mesofaz özelliklerinin incelenmesini amaçlanan bu çalışmada, dört farklı seri asimetric "bent-core" mesogen sentezlenmiştir. Yeni mesogenik serileri elde edebilmek için, ilk önce düz ve dallanmış terminal zincirli kalamitik yan üniteler, merkezi ünite olarak resorsinol ve bifenil çekirdekleri elde edilmiştir. Merkezi üniteye dallanmış ve düz terminal zincirli bileşiklerin ester bağları ile bağlanması ile yeni asimetric "bent-core" bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Kalamitik yan ünitelerin sentezi için, uygun alkol veya alkilbromür'den başlanarak bir seri reaksiyon sonucu 4-[4-(Alkiloksibenzoiloksi)benzoik asid (**5a**, **5b** ve **9a-f**) bileşikleri elde edilmiştir. "Bent-core" bileşiğinin eğimi merkezi ünite ile sağlanır. Bu çalışmada merkezi ünite olarak resorsinol ve bifenil çekirdekleri kullanılmıştır. 1,3-Disüstitüe resorsinol merkezi ünitesi için gerekli olan 3-Benziloksifenol (**11**) bileşiğinin sentezi, resorsinol monoasetat ve benzilklorürün eterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen 1-Benziloksi-3-asetoksibenzen (**10**) bileşiğinin hidroliz edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bifenil merkezi çekirdeği için gerekli olan 4'-Benziloksibifenil-3-ol (**15**) bileşiğinin sentezi, 4-Benziloksibenzen boronik asid (**13**) ve 3-Bromofenilasetat (**14**)'ın "cross-coupling" (Suzuki Coupling) reaksiyonu ile oluşturulmuştur.

Asimetrik "bent-core" bileşiklerin sentezi için, ilk önce merkezi üniteye esterleşme reaksiyonu ile dallanmış terminal zincir yerine verimi daha yüksek olan düz terminal zincirli kalamitik yan üniteler ester bağları ile bağlanır. Elde edilen bileşiklerin koruma grubu (benzil grubu) Pd/C katalizörlüğünde H₂ gazı ile düşük basınçta "deprotection" reaksiyonu ile uzaklaştırılır. Merkezi üniteye koruma grubunun uzaklaşması ile serbest kalan –OH grubu dallanmış terminal zincirli lineer ünite ile esterleşme reaksiyonu sonucu resorsinol (**18a-f** ve **19a-f**) ve bifenil (**22a-f** ve **23a-f**) merkezi üniteli "bent-core" bileşikleri elde edilmiştir.

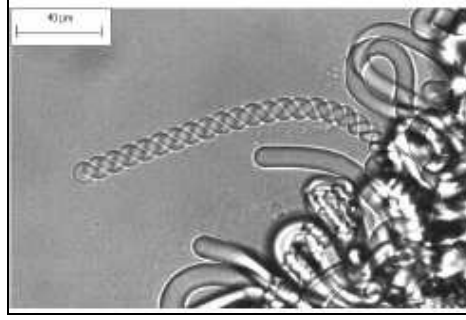
Sentezlenen tüm yeni bileşikler, spektroskopik yöntemler (¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) ve EA ile karakterize edilmiştir.

Yeni asimetrik muz şekilli bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi için polarizasyon mikroskobu, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC), mesofaz X-ray analizi ve elektrooptik ölçümlerden yararlanılmıştır.

2. SIVI KRİSTALLER

2.1 Tarihçesi

Sıvı kristal özellikler üzerine ilk gözlemler 1707-1788 yıllarına dayanmaktadır. George-Luis LeClerc çalışmaları sırasında, suda Lesitin'in büyüterek çift katmanlı silindirik fosfolipid yapısında Miyelin figürlerinin oluştuğunu gözlemlemiş ama ne olduğunu saptayamamıştır. 1850 yılında, Rudolf Virchow Miyelin'in sinir lifleri olduğunu tespit etmiştir. Bu sinir liflerinin suyun içine bırakıldığı zaman akışkan bir madde olduğunu ve bu suyun polarize ışık ile aydınlatıldığı zaman ilginç bir davranış sergilediğini görmüş fakat bunun yeni bir faz olduğunun farkına varamamıştır. Şekil 2.1'de miyelin'in yapısı görülmektedir (Palffy-Muhoray, 2007).



Şekil 2.1 Miyelin'in yapısı (Palffy-Muhoray, 2007).

1888 yılında genç bir Avusturya'lı botanikçi olan Friedrich Reinitzer, Prag Üniversitesi'ndeki çalışmalarında, kolesterolün kimyasal yapısını aydınlatmak için havuçlardan kolesterolü ekstrakte ediyordu ve bu maddenin hayvan hücresinde olup olmadığını araştırıyordu. Bu amaçla, kolesteril benzoat ve kolesteril asetat bileşiklerini izole etmiştir. Reinitzer, oda sıcaklığında katı kristal halde bulunan bu iki organik bileşiğin erime noktalarını ölçmek istiyordu. Erime sırasında renk yansımasını fark etti ve iki farklı erime noktası olduğunu saptadı. Kolesteril benzoat'ın 145.5 °C'de eridiğini ama bulanık ve viskoz olduğunu fakat sıcaklık yükseldiğinde 178.5 °C'de isotropik olduğunu gözlemlemiştir. Diğer maddenin (kolesteril asetat) erime noktası 94.8 °C ve berraklaşma noktası 114.3 °C gösteriyordu. Reinitzer, birçok deneme sonucunda hep iki farklı erime noktası olduğunu gözlemlemiş ve bu duruma bir açıklama yapamayarak, genç fizikçi Otto Lehmann ile iletişime geçmiştir. (Cristaldi vd., 2009).

Strasburg Üniversitesi'nde fizikçi olan Otto Lehmann icat ettiği ısıtma tablalı mikroskobu (heating stage microscope) veya adını verdiği kristalizasyon mikroskobunu geliştirmek için enerjisini ve zamanının büyük çoğunu harcıyordu (Cristaldi vd., 2009). Bu alet bugün sıvı kristal laboratuvarlarında halen standart ekipmandır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Lehmann'ın orijinal kristalizasyon mikroskobu ve ilk sentezlenen bazı MERCK sıvı kristal maddeler (Cristaldi vd., 2009).

İki bilim adamının arasında mektuplarından oluşan iletişim, maddenin yeni fazı olan sıvı kristal araştırmalarında ilk adımı oluşturmuştur.

14 Mart 1888 tarihinde, Reinitzer kolesteril benzoat maddesinin iki farklı erime noktası için Lehmann'a 16 sayfalık uzun bir mektup yazmış ve mektupla beraber iki maddeyi de yollamıştır (Demus vd., 1998). Mektubunda;

"Eğer böyle bir şekilde ifade edilebilirse, bu madde iki erime noktasına sahiptir. Madde 145.5 °C'de bulanık bir sıvıya tamamen eriyor ama aniden 178.5 °C'de temiz, duru oluyor. Soğutulduğunda bulanık madde ayrılarak kayboluyor, mavi ve mor renkler görünüyor fakat madde halen sıvı halde kalıyor. Daha fazla soğutunca tekrar mor ve mavi renklenmeler görünüyor ve hemen ardından madde beyaz kristal kütle olarak katılaşıyor."

Lehmann, Avusturyalı botanikçinin gözlemlerini araştırmak için, kristalizasyon mikroskobunda kolesteril benzoatın davranışlarını incelemiştir. Bu mikroskopta incelemesinin nedeni, polarize ışıktaki çalışmalara olanak sağlaması ve ısıtma tablası sayesinde yüksek sıcaklıkta gözlemlere imkan vermesidir.

Reinitzer ile birçok yazışmalarının birinde, Lehmann;

"Benim sonuçlarım sizin önceki gözlemlerinizi doğruluyor, madde çok yumuşak kristal oluşturmaktadır. Tamamen homojen ve başka sıvı içermiyor. Bu kristal öyle yumuşak ki gerçekten fizikçiler için büyük bir ilgi oluşturabilir."

Lehmann, akışkan ve bulanık görünen, katı kristal ve isotropik sıvı arasında olan bazı maddelerin bu özelliği gösterdiğini anlayarak, tüm bunların maddenin yeni bir durumu ile ilgili olduğunun farkına varmıştır. Ayrıca bu maddelerin çift kırınım gösterdiğini bulmuştur. 1889 yılındaki makalesinde bu maddelerin sıvı ve katı özellikleri paylaştığını ifade etmiş ve bu maddelere *Fliessende Kristalle* (akan kristaller) veya *Schleimig Flussige Kristalle* (yapışkan sıvı kristaller) olarak adlandırmıştır. Lehmann, maddelerin üç erime noktası olduğunu bulmuştur ve yeni faza *Kristalline Flüssigkeit* (Kristal Sıvılar) veya *Tropfbar Flüssige Kristalle* (damla biçiminde sıvı kristaller) olarak adlandırmıştır. Tüm bu araştırmalarını 1904 yılında sıvı kristal başlık altında büyük bir ciltte düzenlemiştir. İlk olarak, bir çok bilim adamı katı ve sıvı bileşenlerin karışımı olan bu yeni maddenin gelişimine şüpheci bakmışlardır ve önemini tahmin edememişlerdir (Cristaldi vd., 2009).

Lehmann'ın bu fikirlerinden sonra yeni sıvı kristal maddeler keşfedilmeye devam edildi. 1890 yılında, Ludwig Gattermann ilk kez bu maddelerden birinin sentezini yayınladı. Daha sonraki yıllarda fiziksel kimyacı Rudolf Schenck yeni 24 tane sıvı kristal bileşik rapor etti. Daniel Vorländer ve öğrencileri yüzlerce sıvı kristal sentezledi ve ilk termotropik simetrik bileşik elde edildi.

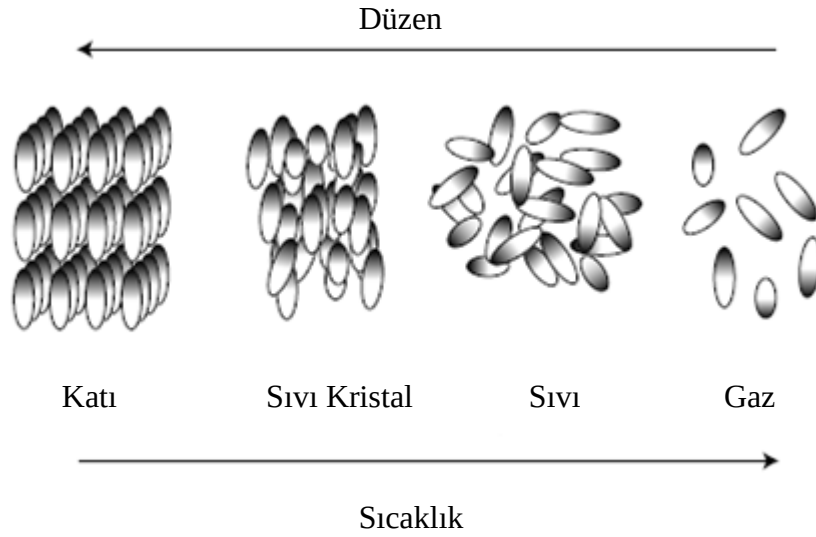
Lehmann 1909 yılında Paris'te sıvı kristal konusunda seminerler vermiştir. Bu seminerlerden bir kristallografer olan George Friedel çok etkilenmiştir. Friedel, kristalin iç yapısı ve dış morfoloji ile ilgili basit ilkeleri formüle etmiştir. Friedel, sıvı kristallerin moleküler düzenlenmesinin üç tip olduğunu öne sürmüştür: smektik, nematik ve kolesterik. Friedel, sıvı kristal hali veya fazı tanımlamak için "*mesofaz*" terimini kullanmayı önermiştir (Cristaldi vd., 2009).

Diğer yandan, C. Mauguin plakalar arasında sınırlanmış sıvı kristal ince tabakaların davranışlarını çalışıyordu. Onun çalışmaları konunun sonraki gelişmeleri için temel oluşturmuştur.

1922 ve ikinci dünya savaşı yılları arasında, Carl W. Oseen ve Hans Zöcher sıvı kristal çalışmaları için makroskopik matematiksel model geliştirmiştir. Ayrıca, Vsevolod Freédericksz tarafından manyetik alan nedeniyle sıvı kristallerin hizalama özellikleri teorik olarak analiz edilmiştir. Bu temel araştırmalardan sonra, bilim topluluğu sıvı kristal alanına ilgisini kaybetmiştir. Çünkü o yıllarda bu maddelerin tüm özelliklerinin keşfedildiğine inanılmaktaydı. 1950'lerde sıvı kristallerin teknolojik uygulamalarda kullanılabilirliğinin farkına varılmıştır ve tekrar bu alana ilgi başlamıştır. 1960'lardan sonra sıvı kristallere ticari ilgi artarak devam etmiştir (Cristaldi vd., 2009).

2.2 Genel Bilgi

Doğada maddeler farklı fazlara ayrılır, moleküllerin ve atomların hareketliliğine bağlı olarak maddenin halleri olarak adlandırılan durum ortaya çıkar. Maddenin halleri katı, sıvı ve gaz olarak bilinmektedir. Eğer bir katı ısıtılırsa, belli bir sıcaklıkta erir ve sıvı hale geçer. Fakat katı ve sıvı hal arasında direk geçiş sıcaklığı olmayan bazı maddeler vardır. İşte bu maddelere **sıvı kristal** maddeler olarak tanımlanırken, katı ve sıvı hal arasındaki bu ara faz da **mesofaz** olarak tanımlanır. Katı fazda moleküller uzun pozisyonel ve yönelimsel düzenlemelere sahipken, sıvı fazda moleküller sadece kısa düzenlenmelere ve hareketliliğe sahiptir. Sıvı kristal fazda, moleküller katı fazdaki bazı düzenlenme derecelerini ve sıvı fazdaki bazı hareketlilik derecelerini kaybederler. Böylece katı fazın ve sıvı fazın bazı karakteristik özelliklerini gösterirler (Davidson, 2004). Şekil 2.3'te katı, sıvı kristal, sıvı ve gaz moleküllerinin düzenlenmelerini gösteren bir model verilmiştir.



Şekil 2.3 Katı, sıvı kristal, sıvı ve gaz moleküllerinin düzenlenmesi (Davidson, 2004).

Sıvı kristal fazları, mesofazı oluşturma metoduna göre **termotropik** ve **liotropik** olmak üzere ikiye ayrılır (Arines, 2009).

2.3 Termotropik Sıvı Kristaller

1888 yılından beri bilinen termotropik sıvı kristaller, organik bileşiklerin sıcaklık etkisiyle mesofaz oluşturmalarından elde edilir (Madhusudana, 2001). Termotropik sıvı kristal fazların oluşumu için anisotropik katı kısım, mesogenik çekirdek ve hareketliliği sağlayan alkil zincirleri veya polar son gruplardan oluşmaktadır (Demus vd., 1998).

Termotropik sıvı kristaller, mesofazın ortaya çıkışına göre enansiyotropik ve monotropik olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Enansiyotropik sıvı kristaller'de mesofaz katı molekülün sıcaklığının artırılması ve sıvı molekülün sıcaklığının azaltılması gibi termal değişikliklerin her birinde ortaya çıkar. Yani faz değişimleri ve mesofaz belli sıcaklık değerleri arasında hem ısıtırken hem de soğuturken oluşan termodinamik olarak kararlı mesofazlardır.

Monotropik sıvı kristaller'de mesofaz, sadece sıvı haldeki maddenin soğutulması sonucu meydana gelir, termodinamik olarak kararsız mesofazlardır (Espinete vd., 1992).

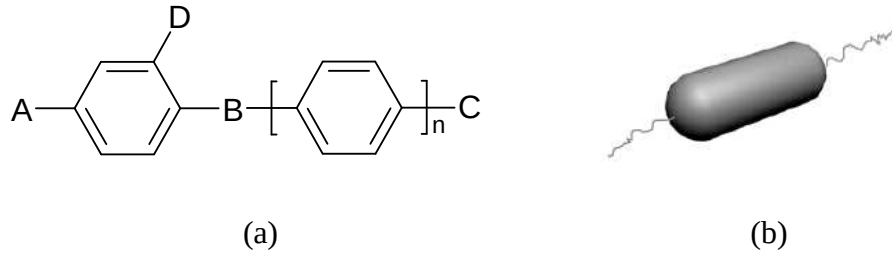
Termotropik sıvı kristaller molekül geometrisine göre üçe ayrılır,

- 1) Kalamitik (çubuksu) molekül geometrili sıvı kristaller
- 2) Diskotik (disk şeklinde) molekül geometrili sıvı kristaller
- 3) Bükülmüş ("bent-core") molekül geometrili sıvı kristaller

Bükülmüş molekül geometrili sıvı kristaller, Bölüm 3'te ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

2.3.1 Kalamitik (Çubuksu) Molekül Geometrili Sıvı Kristaller

Toyne tarafından önerilen kalamitik mesogenlerin genel yapısı Şekil 2.4'de verilmektedir. Bu şekil zamanla değişmiş olsa bile bu yapı kalamitik mesogenlerin moleküler dizaynı için temel oluşturmaktadır.



Şekil 2.4 Kalamitik mesogenlerin a) genel yapısı ve b) genel molekül şekli (Donino vd., 2003; Cristaldi vd., 2009).

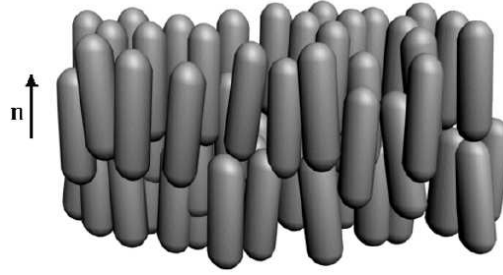
Kalamitik sıvı kristaller, iki veya daha fazla aromatik (heteroaromatik) halkalar içerirler. Daha uzun çekirdek yapısı daha yüksek erime sıcaklığına neden olur. Bu halkalar direk bağlanabilecekleri gibi, araya bir bağlantı grubu da girebilir (Collings ve Hird, 2001).

B grubu bağlantı gruplarıdır, molekülün esnekliğini ve uzunluğunu artırır. Bağlantı grupları faz geçişlerine ve fiziksel özelliklere olan etkileri nedeniyle çok önemlidirler. Bu gruplar -CH=N-, -COO-, -N=N-, -C=C- yapıları olabilir. Bu gruplar, çekirdeğin doğrusallığını ve polarlanabilirliğini sürdürürler (Cristaldi vd., 2009). A ve C grupları terminal zinciri temsil ederler. Bu gruplar aynı veya farklı olabilir, genellikle molekülde anisotropiyi artırmak ve erime noktasını düşürmek için alkil ya da alkiloksi terminal grupları kullanılır. D grupları yanal gruplardır. Elektron yoğunluğunun anisotropi polaritesini en üst düzeye çıkarabilmek için polar gruplar (-F, -CN, -NO₂) kullanılır (Donino vd., 2003).

Kalamitik mesogenlerin sıvı kristal mesofazları üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar nematik, simektik ve kolesterik (kiral nematik) fazlardır (Arines, 2009).

Nematik Faz

Nematik ismi Yunanca ipliksi anlamına gelen "*nemotos*"'dan türemiştir. Nematik faz akışkandır ve tüm mesofazlar içinde en basit yapıya sahip olandır (Donino vd., 2003). Nematik fazda moleküllerin her biri yaklaşık olarak paralel hizalanmıştır, tek boyutlu (yönelimsel) düzene sahiptir ve pozisyonel düzen yoktur (Cristaldi vd., 2009). Molekülün en uygun yönelimi uzun eksenleri boyunca olup, tercih edilen bu yöne, "*direktör eksen*" adı verilmekte ve kısaca "*n*" ile ifade edilmektedir. Şekil 2.5'de nematik fazın moleküllerinin düzenlenmesi verilmiştir.



Şekil 2.5 Nematik fazın moleküllerinin dizilimi (Cristaldi vd., 2009).

Simektik Faz

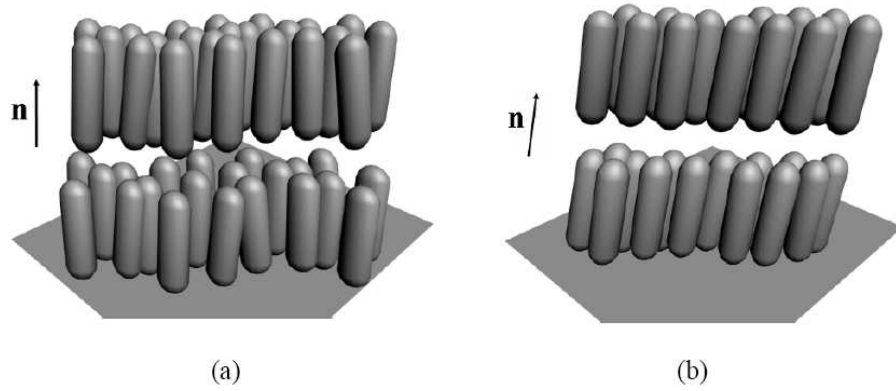
Simektik adı, Yunanca "*smetos*" (sabun) kelimesinden türetilmiştir. Simektik fazlar katıya oldukça yakındırlar çünkü pozisyonel ve oryantasyonel düzen gösterirler. Bundan dolayı simektik fazlar nematik fazlara göre daha düzenlidirler. Moleküller tabaka halinde düzenlenmişlerdir ve bu tabakaların içinde hareketleri sınırlıdır (Donino vd., 2003).

Simektik fazlar, bileşiği oluşturan moleküllerin, tabaka normaline göre eğimli olup olmamasına göre de sınıflandırılabilirler. Simektik fazın üç önemli alt grubu vardır (Cristaldi vd., 2009).

Simektik A mesofazında moleküller simektik düzlem içinde dikey olarak yönelmişlerdir ve tabakalar arasında yönelimsel düzen bulunmamaktadır (Şekil 2.6)

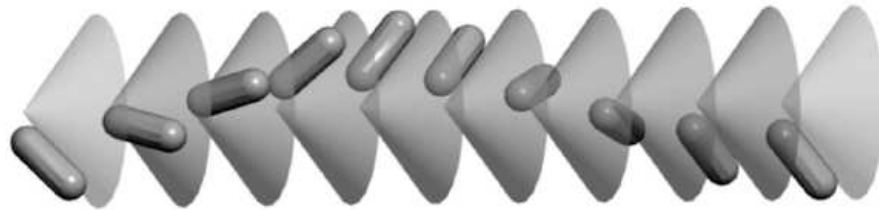
Simektik B mesofazında moleküller simektik düzlem içinde dikey olarak yönelmişlerdir. Ayrıca moleküller tabakalar içinde hekzagonal ağlar şeklinde yerleşmiştir. Hekzagonal düzen edinmelerinden dolayı, simektik A fazından daha düzenlidir.

Simektik C mesofazında moleküller SmA gibi yerleşmişlerdir ama moleküller tabakalar arasında eğimli yönelirler. Simektik C fazı diğer simektik mesofazlara göre en düzenli mesofazlardır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 a) Simektik A ve b) simektik C moleküllerinin düzenlenmesi (Cristaldi vd., 2009).

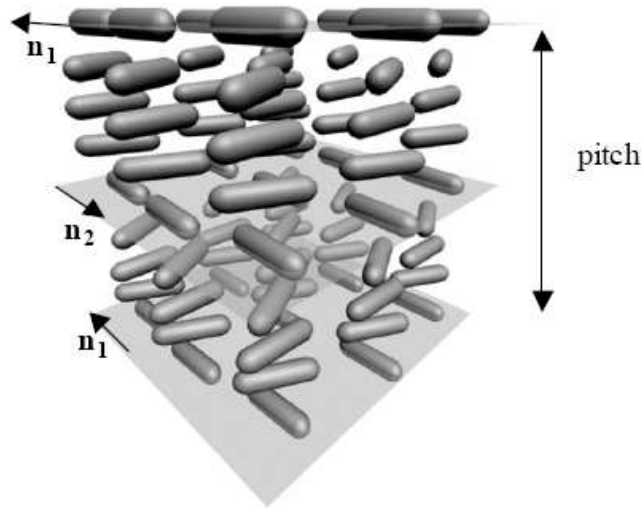
Eğer bileşiğin kendi içinde kiral grup bulunuyorsa veya kiral grup ilave edilirse o zaman SmC kiral simektik C (SmC*) olarak değişir. Bu faz, molekülün paralel uzun eksenin koninin yüzeyinde tabakadan tabakaya dönebilen katmanlı simektik yapıya sahiptir. Bu da heliks yapısını oluşturur (Şekil 2.7). SmC* fazı ferroelektrik özellik gösterebilmektedir. Bu özellik birçok teknolojik sistem için temel oluşturmaktadır (Cristaldi vd., 2009).



Şekil 2.7 Kiral simektik C fazının heliks yapısı (Cristaldi vd., 2009).

Kolesterik (Kiral Nematik) Faz

Bu mesofaz, 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Reinitzer tarafından keşfedilen kolesteril benzoat'ta gözlemlendiğinden dolayı kolesterik (kiral nematik, N^*) faz olarak da adlandırılır. Kiral merkez içeren nematik faz formundaki moleküllerdir. Kolesterik sıvı kristallerde moleküller tabaka şeklinde düzenlenmişlerdir (Şekil 2.8). Tabakalar çok ince ve her bir tabakanın içinde moleküler düzleme paralel hizalanmışlardır. Nematik faza benzer, fakat burada her bir tabakanın direktörü komşu direktörün yerini değiştirir. Kolesterik mesofazın önemli bir özelliği olan ve " p " ile gösterilen " $pitch$ ", yönlendiricinin heliks boyunca bir tam dönüş yapması için gereken mesafeyi gösterir. Pitch, sıcaklığın bir fonksiyonudur ve özellikle sıcaklık arttıkça azalır.

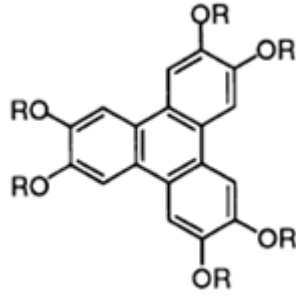


Şekil 2.8 Kolesterik sıvı kristallerde moleküllerin düzenlenmesi (Cristaldi vd., 2009).

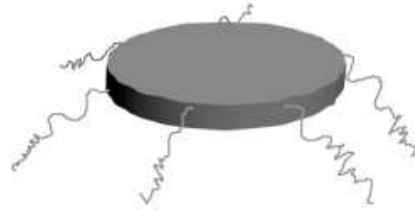
2.3.2 Diskotik (Disk Şeklinde) Molekül Geometrilili Sıvı Kristaller

1977 yılında Hindistan'lı bilim adamı Chandrasekhar sadece çubuk şeklinde sıvı kristallerin olmadığını disk şeklinde sıvı kristallerin de bulunduğunu açıklamıştır. Bunun için benzenin hekzaalkanoat bileşiğini incelemiştir. Bu bileşiğin termodinamik, optik ve X-ray çalışmaları sonucunda moleküllerin kalamitik mesogenlerden farklı olarak kolon şeklinde düzenlendiğini bulmuştur ve böylelikle sıvı kristallerin yeni bir sınıfı olduğunu ispatlamıştır (Wang, 2007). Diskotik mesogenlerin genel yapısında disk şeklinde aromatik bir çekirdek ve genellikle çevresinde alifatik hareketli süstitüentler bulunur (Şekil 2.9). Kullanılan çekirdek molekülü

ise çoğunlukla; benzen, naftalen, trifenilen gibi aromatik hidrokarbon yapılarıdır. Diskotik mesofazların yaygın olarak bilinen iki temel tipi; kolumnar ve nematik fazlardır.



(a)

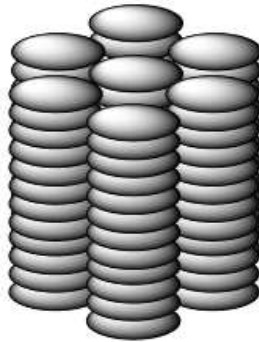


(b)

Şekil 2.9 Diskotik mesogenin a) genel yapısı ve b) genel molekül şekli (Kumar, 2002; Cristaldi vd., 2009).

Kolumnar Faz (Col)

Disk şeklindeki moleküllerin birbiri üzerine dizilip kolon şeklini aldığı mesofazdır (Şekil 2.10). Kolumnar faz kendi içerisinde iki boyutlu kafes simetrisine göre; hekzagonal (Col_h), dik açılı rektangular (Col_r), eğik açılı oblik (Col_{ob}) şeklinde sınıflandırılmaktadır. Bunlarda kendi içinde düzenli ve düzensiz olarak ayrılmaktadır.



Şekil 2.10 Kolumnar mesofazında moleküllerin düzeni (Donino vd., 2003).

Nematik Diskotik Faz (N_D)

Nematik diskotik moleküllerin düzeni kalamitik mesofazlardaki nematik mesofaza benzer ve bu yapılarda konumsal bir düzenlenme görülmemektedir (Şekil 2.11). Nematik diskotik faz en az düzenli mesofazdır. Nematik diskotik faza, kolumnar fazdan daha az rastlanır (Donino vd., 2003).

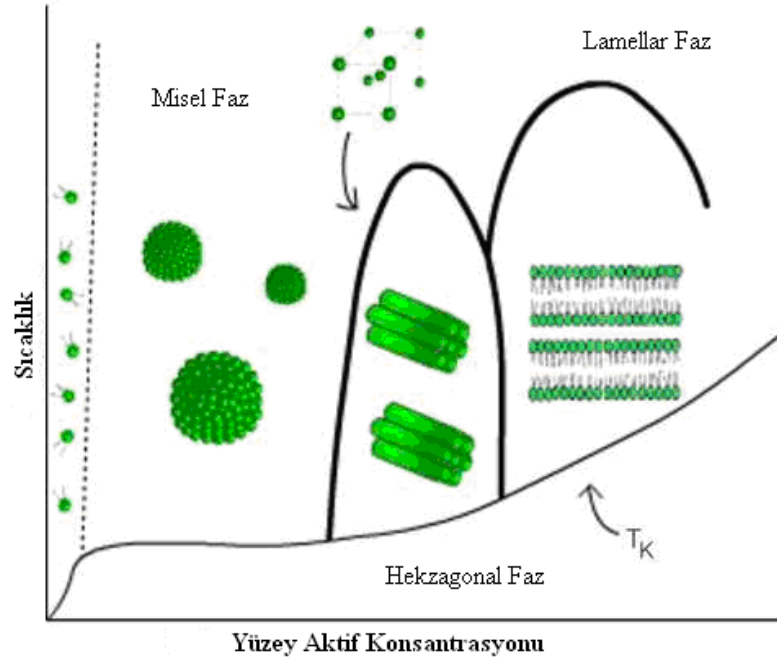


Şekil 2.11 Nematik diskotik mesofazında moleküllerin düzeni (Donino vd., 2003).

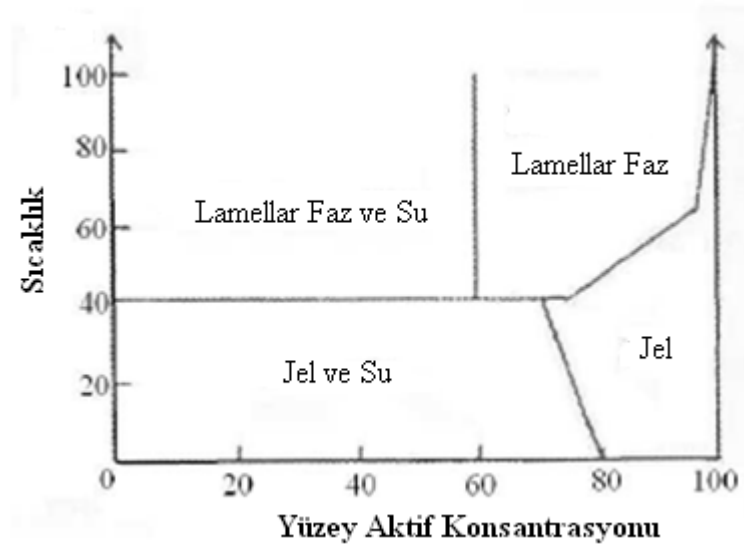
2.4 Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller, termotropik sıvı kristallerden daha önce keşfedilmiştir. 1850 yılında miyelin ve su karışımının tekstürü yayınlanmıştır. Liyotropik sıvı kristallerin önemi, ancak termotropik sıvı kristallerin sentezinden sonra anlaşılmıştır. Son zamanlarda liyotropik sıvı kristaller alanında yoğun çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Liyotropik sıvı kristaller, çözücü etkisi sonucu oluşan sistemlerdir (Wang, 2007). Bunların kararlılığı; hem sıcaklığa hem de konsantrasyona bağlıdır. Liyotropik mesogenler amfifiliktir ve en çok bilinen amfifilik molekül sabunlar ve fosfolipidlerdir. Şekil 2.12’de sabun ve fosfolipidler için konsantrasyon-sıcaklık faz diyagramı verilmiştir. Sabun diyagramında, misel oluşumu minimum konsantrasyona karşılık gelen kesikli çizgi ile gösterilmiştir ve T_K ise Krafft sınırı için karşılık gelen çizgidir. Fosfolipid diyagramında, visel oluşumu için kritik konsantrasyon verilmemiştir. Çünkü çok düşük değere karşılık gelmektedir (Burducea, 2004). Liyotropik sıvı kristalleri oluşturan moleküller iki farklı bölümden oluşur: polar ve apolar kısımlar. Polar kısım, iyonik ve baş kısımdır, apolar kısım ise hidrokarbon kuyruğudur. Su gibi polar bir çözücü ile çözüldüğünde, hidrofob kuyruk bir araya toplanır ve hidrofil kısmı çözücüye sunar. Ortaya çıkan yapı; sabun için ‘*misel*’, fosfolipitler için ‘*visel*’ olarak adlandırılır (Collings ve Hird, 2001).



(a)



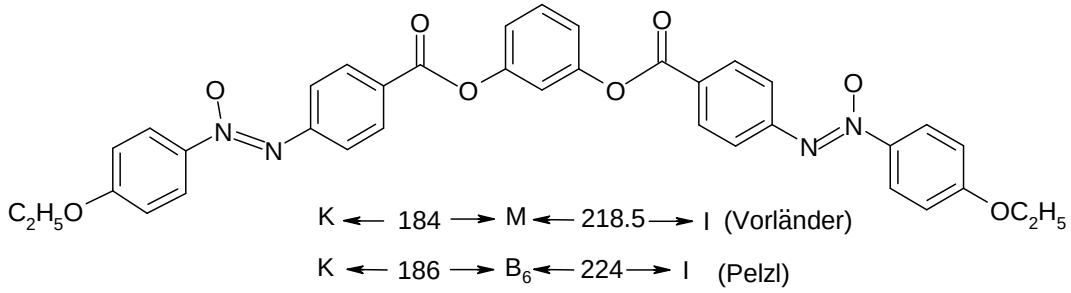
(b)

Şekil 2.12 Liyotropik sıvı kristal sistemleri; a) sabun diyagramı ve b) fosfolipid diyagramı (Burducea, 2004).

3. BÜKÜLMÜŞ ("BENT-CORE") MOLEKÜL GEOMETRİLİ SIVI KRİSTALLER

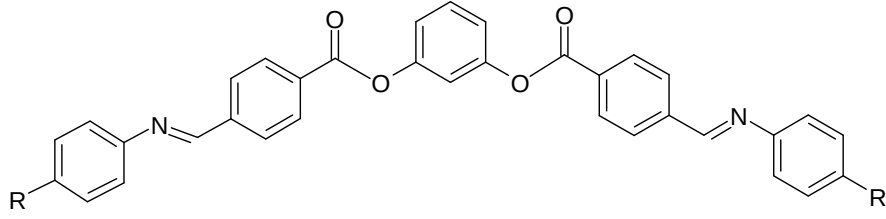
3.1 Tarihçesi

Bükülmüş molekül geometrili bileşiklerin keşfi, aslında 1923 yıllarına dayanmaktadır. Vorländer tarafından ilk "bent-core" bileşikler sentezlenmiş fakat bu maddelerin kalamitik mesogenlerden farklı olduğu anlaşılamamıştır. Bundan dolayı bu maddeler "bad-rod" olarak adlandırılmıştır. Şekil 3.1'de Vorländer'in sentezlediği ilk "bent-core" bileşiği görülmektedir. Pek çok "bent-core" bileşiğin sentezini gerçekleştiren Vorländer, 1929 yılında bu bileşiklerin mesogenik özelliklerini incelemiş ve mesofazın termal kararlılığının düz analoglarına göre düşük olduğunu bulmuştur. Bütün bu incelemelerine rağmen, "bent-core" bileşiklerin sıvı kristalin yeni bir grubu olduğunu anlayamamıştır (Takazoe ve Takanishi, 2006).



Şekil 3.1 İlk bulunan "bent-core" bileşiği (Walba, 2003).

1991 yılında Matsunaga birçok "bent-core" bileşik sentezlemiştir. Bu bileşikleri içinden 1,3-fenilen bis[4-(4-n-oktiloksifeniliminometil)benzoat] bileşiği sıvı kristal dünyasında yeni bir alan açmıştır (Şekil 3.2). Bileşik ilk polar "switching" özellik gösteren madde olmasına rağmen, Matsunaga tarafından fark edilememiştir. Aynı zamanda Brand, Cladis ve Pleiner "bent" ve "board" şeklinde moleküllerin oluşturduğu simetrik fazların simetrisini incelemişler ve polar mesofazların ortaya çıkma olasılığını işaret etmişlerdir. Bu araştırmacılar dikkatlerini ana ve yan zincir polimerlerde iki eksenli düzenlenmelere odaklamışlardır. Teorik tahminler olmasına ve sentezlenmiş "bent-core" bileşiklerinin bulunmasına rağmen, araştırmacıların hiç biri bu ilginç alana girmeyi düşünmemiştir.



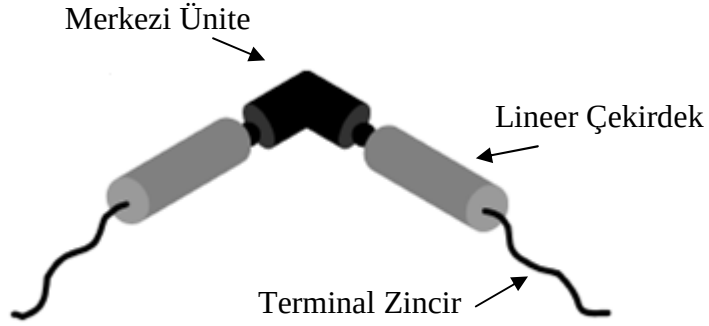
Şekil 3.2 İlk polar "switching" özellik gösteren "bent-core" bileşikler (Takazoe ve Takanishi, 2006).

"Bent-core" dimer sıvı kristaller üzerinde çalışan Watanabe, bu moleküllerin ilginç özelliklerinin farkına vardı. Matsunaga'nın sentezlemiş olduğu maddeleri sentezleyerek laboratuvarında incelemiş ve bu şekilde bu maddelerin polar "switching" özelliklerini keşfetmiştir. Takezoe ve Niori, 1996 yılında uluslararası sıvı kristal kongresinde "bent-core" sıvı kristalleri açıklamış ve bu konunun geniş araştırma alanına dikkat çekmişler. "Bent-core" sıvı kristallerin açıklanmasından sonra 10 yıl içinde 500 makale yayınlanmıştır (Takezoe ve Takanishi, 2006).

3.2 Genel Bilgi

"Bent-core" mesogenler, termotropik sıvı kristallerin yeni bir alt grubunu oluştururlar. Mesogenik materyallerin yeni türü olan bu bileşikler moleküldeki bükülmeden dolayı ***muz şekilli "banana-shaped"*** moleküller olarak da isimlendirilmektedirler (Rahman vd., 2008; Majumdar vd., 2006).

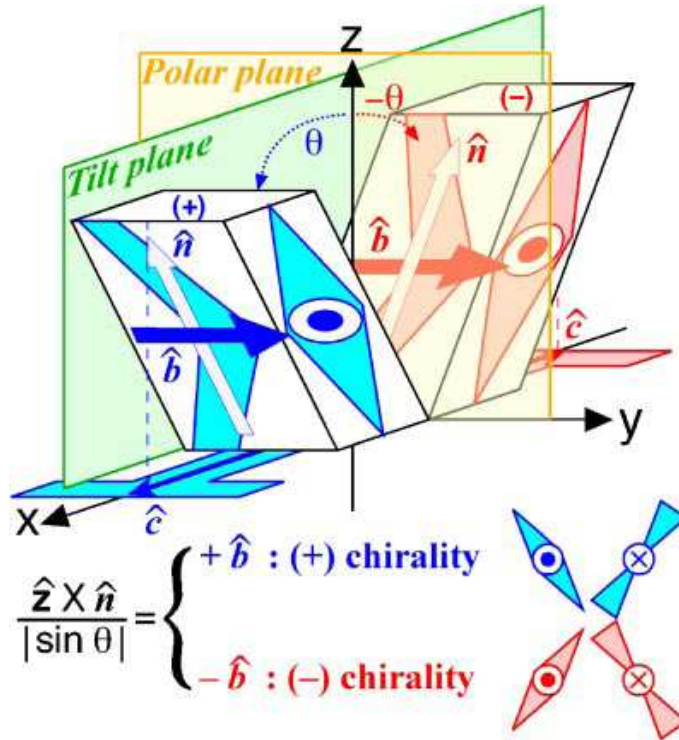
"Bent-core" molekülleri Şekil 3.3'de görüldüğü gibi, bir açısal merkezi ünite, iki lineer sert çekirdek ve iki terminal zincir olmak üzere üç ayrı bölümden oluşur. "Bent" çekirdeğin boyutu ve molekülün eğim açısı polar düzenli mesofazların oluşumu için önemlidir (Shen, 2000).



Şekil 3.3 "Bent-core" mesogenlerin genel molekül şekli (Alonso vd., 2009).

Moleküllerin uzun eksenleri etrafındaki hareketlerinin engellenmesi ve moleküllerin tabakalarda eğimli organizasyonları polar düzenin ve kiralitenin oluşmasına sebep olmuştur.

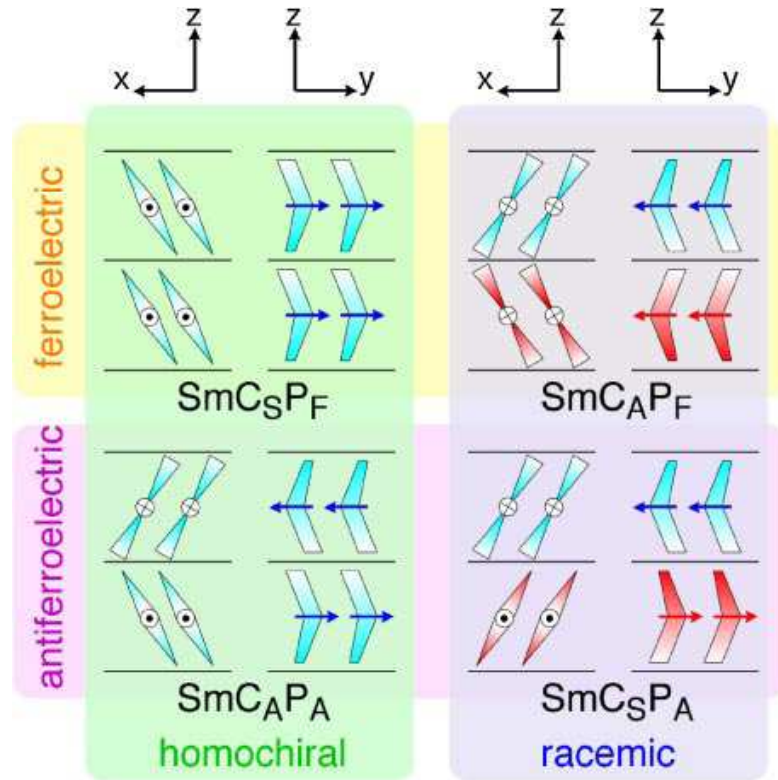
Şekil 3.4'de görüldüğü gibi, simetrik bir tabakada, z eksenı boyunca uzanan bir tabaka normali ve y eksenine paralel uzanan bir polar eksen 'b' tanımlanmaktadır. İki muhtemel kiral tabaka yapısı, pozitif (mavi) veya negatif (kırmızı) x eksenı boyunca uzanan ve θ açısı kadar eğimli olarak bulunan direktör 'n' ile ifade edilmektedir (Niwano vd, 2004).



Şekil 3.4 "Bent-core" moleküllerinde kiralite (Takazoe ve Takanishi, 2006).

Polarizasyonun tabakalar arasında ilişkilerine, b ve eğim yönüne paralel olmasına göre dört durum sözkonusudur. Bu da $SmC_{S,A}P_{F,A}$ 'dır. Bu adlandırmaya göre alt indis S ve A bitişik tabakalar arasında **sinklinik** (molekülün eğim yönleri aynı) ve **antiklinik** (molekülün eğim yönleri farklı) olduğunu belirtmek için C'nin altında belirtilir. P polar düzen, P'nin alt indis F ve A ise **antiferroelektrik** (polar düzen zıt yönde) ve **ferroelektrikliği** (polar düzen aynı yönde) belirtmek için kullanılır. Tabaka kiralitesi $SmC_S P_A$ ve $SmC_A P_F$ 'de tabakadan tabakaya değişir ve burada **rasemik**'tir. $SmC_A P_A$ ve $SmC_S P_F$ ise kiralite tabakadan tabakaya değişmez ve bu da **homokiral**'dir. SmC^* ve SmC_A^* fazlarında polar düzenlenmelerinde en önemli fark polarizasyon ve eğim ilişkili değildir. Bundan dolayı rasemik tabakalar olabilir ve eşit olasılıklı iki homokiral etki vardır. Bütün bunlar maddenin kimyasal yapısına ve deneysel koşullara (yüzeyler, uygulama alanı) bağlıdır (Reddy ve Tschierske, 2006; Jákl vd., 2007).

Şekil 3.5'de polar yapının dört olasılığı söz konusudur. Tabakalar arası polar ilişki ferroelektrik ve antiferroelektrik yapıları ile belirtilir. Tabaka kiralitesi homokiral veya rasemik olarak belirtilir. Mavi (+) ve pembe (-) renkler tabaka kiralitelerini gösterir.



Şekil 3.5 "Bent-core" moleküllerinde tabaka düzlemlerinin gösterimi (Takazoe ve Takanishi, 2006).

Muz Şekli sıvı kristaller, ferroelektrik ve kiralite gibi ilginç özelliklere sahip olmaları nedeni ile sıvı kristal displays (LCD) gibi teknolojik uygulamalara potansiyel oluşturmaktadırlar.

3.3 "Bent-Core" Moleküllerinin Fazlarının Sınıflandırılması

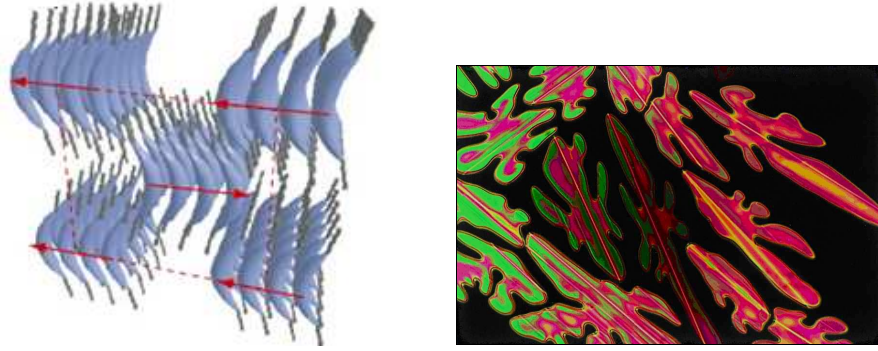
Muz şekilli bileşikler, bükülmüş molekül geometrilerinden dolayı, kendi dönme özgürlüğünü kısıtlayan bir düzenlenmeye sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı çubuksu molekülden daha zengin simetrik ve kolumnar faz çeşidi gösterirler (Reddy ve Tschierske, 2006).

Muz şekilli sıvı kristallerin polaritesi ve şekli, elektrooptiksel özellikler ile faz hareketleri üzerinde büyük etkiye sahiptir (Fodor-Csorba vd., 2002). Bu bileşiklerin faz davranışları; molekülün büyüklüğü, aromatik halkanın sayısı, eğim açısının büyüklüğü, bağlantı gruplarının yönü, doğası, terminal alkil zincirlerinin uzunluğu, süstituentlerin pozisyonu, sayısı ve boyutuna bağlıdır. Genel olarak bu mesogenlerin yapısındaki küçük bir değişiklik faz davranışını köklü olarak değiştirebilir (Gimeno vd., 2008; Kovalenko vd., 2005).

Muz şekilli sıvı kristaller, klasik sıvı kristal fazlarından farklı olarak B_x (B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , B_5 , B_6 , B_7) ile simgelenen çeşitli "banana" fazları göstermektedir ve bu fazlardan bazıları (B_2 , B_5 ve B_7) elektrooptiksel özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir (Fodor-Csorba vd., 2002).

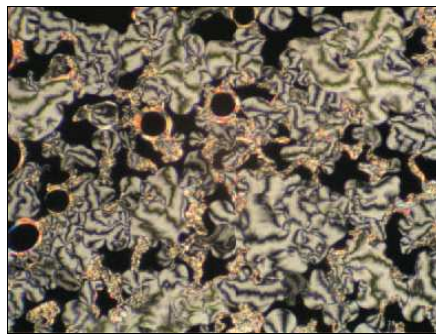
B_1 Fazı: Bu faz rektangular kolumnar (Col_r) mesofaz olarak kabul edilir. Genellikle kısa terminal zincirli "bent-core" bileşiklerinde gözlenmektedir. İlk olarak Schiff bazlı kısa zincirli ve monoklorosüstitüe "bent-core" bileşiklerinde gözlenmiştir. Optik Polarizasyon Mikroskopu'nda, isotropik fazın soğutulması ile B_1 mesofazı mozaik tekstür oluşturmak için "dendritik" esaslı olarak büyür, fakat daha farklı B_1 mesofaz tekstürleri de vardır. Son yıllarda B_1 fazının bir çok alt faza sahip olduğu belirlenmiş ve "switching" davranış gösterebilecekleri bulunmuştur (Pelzl vd., 1999; Dierking, 2003).

Şekil 3.6'da B_1 fazının moleküllerinin dizilimi ve en çok görülen "dendritik" tekstürü bulunmaktadır.



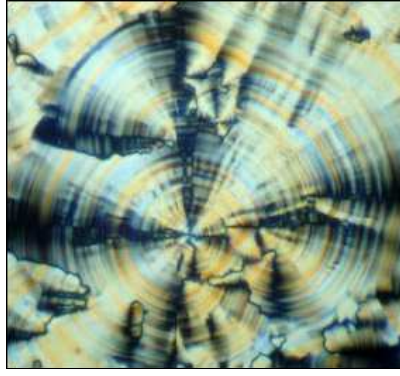
Şekil 3.6 B₁ fazının moleküler yapısı ve "dendritik" tekstürü (Takazoe ve Takanishi, 2006).

B₂ Fazı: "Banana-shaped" moleküller içinde en çok araştırılan fazlardır. Bu mesofazın modeli için, Sekine (Sekine vd., 1997) çubuksu moleküllerdeki kiral SmC fazında gözlemlenen çizgili tekstürler nedeniyle sarmal yapının varlığını önermiştir. Daha sonra Weissflog (Weissflog vd., 1998) ve Heppke'nin (Heppke vd., 1997) B₂ fazının antiferroelektrik "switching" özelliğini bulması ile Link (Link vd., 1997) farklı bir model önermiştir. 1997 yılında Link tarafından yapısı aydınlatılan B₂ mesofazı, polar düzene sahip eğimli smektik fazdır. Bu yapı "bent-core" molekülün paketlenmesinden dolayı, C_{2v} simetrisine sahiptir. Bu simetri, eksen yönünde kendi kendine polarizasyona sebebiyet verir ve bundan dolayı "ferroelektrik switching" özellik gösterir (Shen vd., 2000; Takazoe ve Takanishi, 2006). Şekil 3.7'de B₂ mesofazının tekstürü görülmektedir.



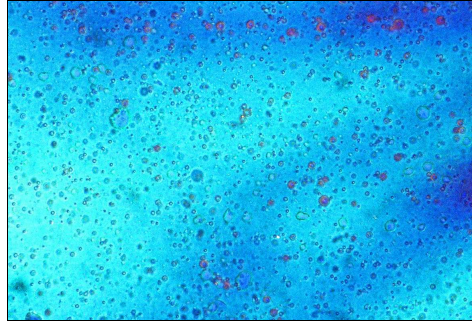
Şekil 3.7 B₂ fazının mesofaz tekstürü (Achten vd., 2004).

B₃ Fazı: B₃ mesofazı, düşük sıcaklıkta B₂ fazının altında bulunan eğimli lamellar kristal fazdır. Ayrıca SmX₂ veya HexB_b olarak adlandırılırlar. Bu faz ferroelektrik "switching" gösteren yüksek düzenli smektik faz gibi kabul edilir (Sekine vd., 1997). Şekil 3.8'de B₃ fazının mesofaz tekstürü görülmektedir.



Şekil 3.8 B₃ fazının mesofaz tekstürü (Takazoe ve Takanishi, 2006).

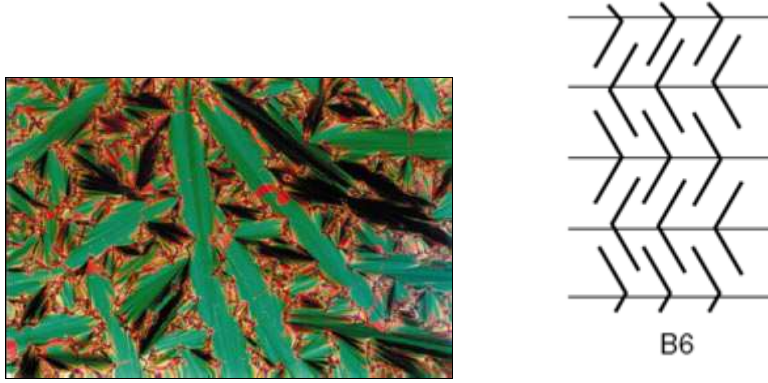
B₄ Fazı: B₄ fazı B₃ fazının soğutulması ile elde edilir. B₄ mesofazı "bent-core" sistemlerde en düşük sıcaklıklarda görülür. X-ray çalışmaları sırasında B₄ fazında simetrik tabakalaşma görülmüştür. Bu fazın karakteristik özelliği yoğun mavi renk içermesidir. Bu nedenle B₄ fazı Sm Blue olarak adlandırılmaktadır (Walba, 2003). Şekil 3.9'da polarizasyon mikroskobu altında göstermiş olduğu Blue fazın tekstürü görülmektedir.



Şekil 3.9 B₄ fazının mesofaz tekstürü (Ateş, 2009).

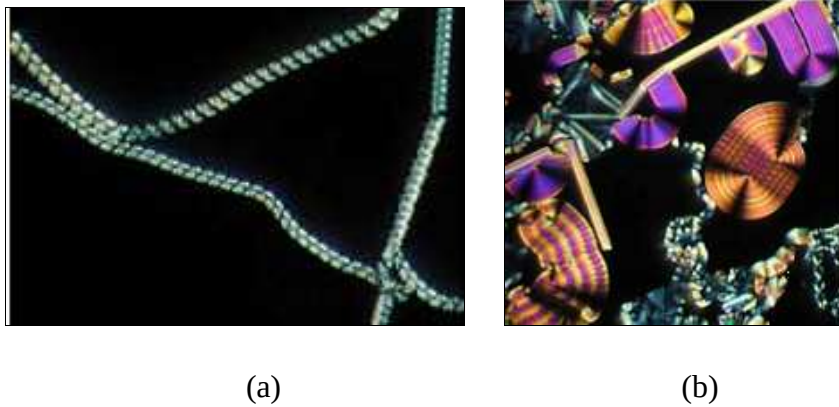
B₅ Fazı: B₅ fazı, 1998 yılında merkez çekirdeğe 2 pozisyonunda metil grubu bağlı olan "bent-core" bileşiğinde bulunmuştur. Bu faza B₂ fazının soğumasıyla erişilir ve B₂ fazına benzemektedir. B₅ fazının ferro- ve antiferroelektrik özellik gösteren çok sayıda alt fazı bulunmaktadır. Polarizasyon mikroskobunda göstermiş olduğu tekstür ve elektrooptik davranışları B₂ fazına benzemesine rağmen geniş açılı bölgelerde X-ray profili farklıdır. Bu faz B₂ fazı ile aynı simetriye sahiptir. Bununla beraber B₅ fazı B₂ fazından çok daha vizkozdur (Pelzl vd., 1999).

B₆ Fazı: B₆ mesofazı, SmC_c, Sm_{int} veya Sm_c sembolleri ile gösterilmektedir. Bu faz, çok kısa terminal zincirli "bent-core" bileşiklerinde görülmüştür. Bu fazda tabaka aralıkları, bent molekülün uzunluğunun yarısından daha küçüktür (Reddy ve Sadashiva, 2004). B₆ fazının tekstürü, çubuksu moleküllerdeki SmA fazına benzer "fan-shaped" tekstürü göstermektedir (Şekil 3.10). Fakat homeotropik tekstür kesinlikle oluşturamamaktadır. "Bent-core" molekül sisteminde, homolog serilerde terminal zincir uzunluğunun artması ile sırayla B₆-B₂-B₁ fazları gözlemlenebilir (Takazoe ve Takanishi, 2006).



Şekil 3.10 B₆ fazının mesofaz tekstürü ve moleküllerin dizilimi (Takazoe ve Takanishi, 2006; Walba, 2003).

B₇ Fazı: İlk kez 2-nitroresorsinol'den türemiş Schiff bazı bileşiklerinde gözlenmiştir. B₇ mesofazları çok ilginç tekstürlere sahiptir. Polarizasyon mikroskopunda, (çift) sarmal filamentler, dama tekstürler veya muz yaprağı şeklinde alanlar gözlenmiştir (Şekil 3.11). En çok gözlemlenen tekstürü sarmal filament şeklindeki tekstürüdür. Bu faz anti-ferroelektrik "switching" göstermesinden dolayı SmCP_A fazlar olarak tanımlanmaktadır (Pelzl vd., 1999).



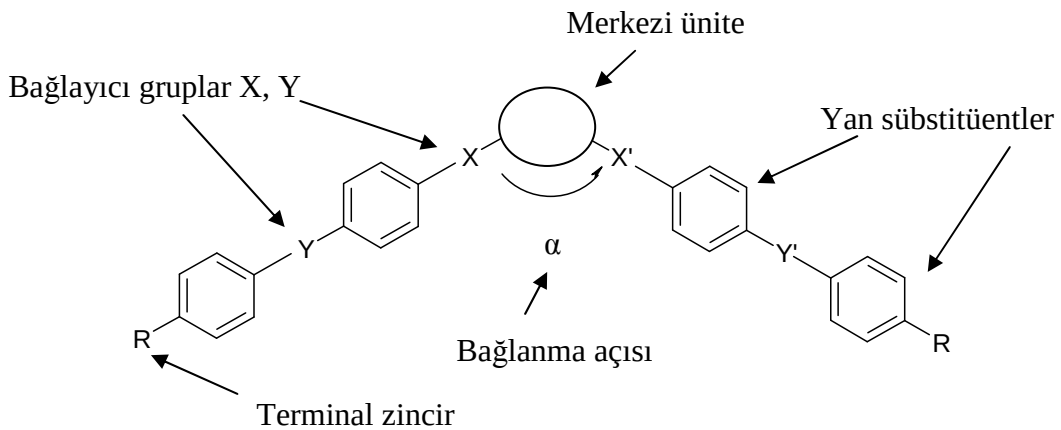
Şekil 3.11 B₇ fazının a) sarmal filament ve b) muz yaprağı şeklinde mesofaz tekstürleri (Takazoe ve Takanishi, 2006).

3.4 "Bent-Core" Bileşiklerinde Yapı-Mesogenite İlişkisi

Bir molekülü bükmek "banana-shaped" sıvı kristallerin gösterdiği mesofazların oluşumu için uygun değildir. Bunun için, "bent-core" mesogenlerde moleküler yapı ve mesomorfik özellikler arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak gereklidir ve istenilen polar özellikli moleküllerin tasarımını geliştirmek için pek çok sayıda bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen "bent-core" bileşiklerinde dört kısmın farkedilmesi ile mesomorfik özelliklerin ve geçiş sıcaklıklarının değiştiği gözlenmiştir. Bu dört kısım;

- (1) molekülün merkezi ünitesi,
- (2) bağlayıcı gruplarının doğası, pozisyonu ve yönü,
- (3) terminal alkil veya alkoksi zincirlerinin doğası ve uzunluğu,
- (4) "banana-shaped" moleküllerindeki aromatik halkalarına yanaltı süstituentlerin girmesidir. (Achten vd., 2004)

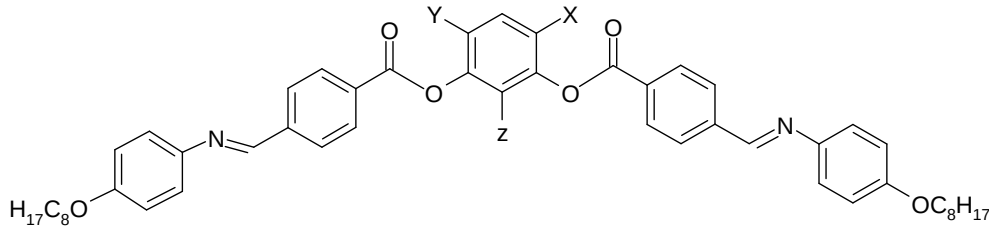
Şekil 3.12'de "bent-core" bileşiklerin genel yapısı verilmiştir. Buna göre, yapıda farklı halka sayısına sahip merkezi üniteler ve polarite, esneklik ve yönelmesini sağlayan bağlayıcı gruplar (X, X', Y ve Y') vardır. R ise, polarlık, uzunluk ve mikrofaz ayrımı sağlayan gruplardır. Polar düzenlenmeleri elde etmek için gerekli olan halka sayısı 5-7 arasında olabilir ve halkalar süstituent içerebilir (Reddy ve Tschierske, 2006).



Şekil 3.12 Bükülmüş molekül geometrilili bileşiklerin genel yapısı.

"Bent-core" bileşiklerde bağlanma açısı α (iki çubuksu kanat arasındaki açı) kimyasal yapıya bağlı olarak 105° ve 140° arasında olabilir. Moleküller bu bağlanma açısının dışına çıktığında polar olmayan mesofazlar gösterir. Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi Bileşik **I**'in bağlanma açısı 122 derecedir. Klor sübtitüe merkezi üniteli Bileşik **II**'de bağlanma açısı artmış ve iki klor sübtitüe Bileşik **III**'de "bent-core" molekülün olması için gerekli bağlanma açısının dışına çıkmıştır. Bundan dolayı Bileşik **III** klasik sıvı kristal mesofazı göstermiştir. Bileşik **IV**'te metil gruplu merkezi ünitenin bağlanma açısının düşük olmasına rağmen iki farklı mesofaz ortaya çıkmıştır.

Çizelge 3.1 Merkezi Ünitedeki yanal sübtitüentlerin farklılığının bağlanma açısına etkisi (Pelzl vd., 1999).



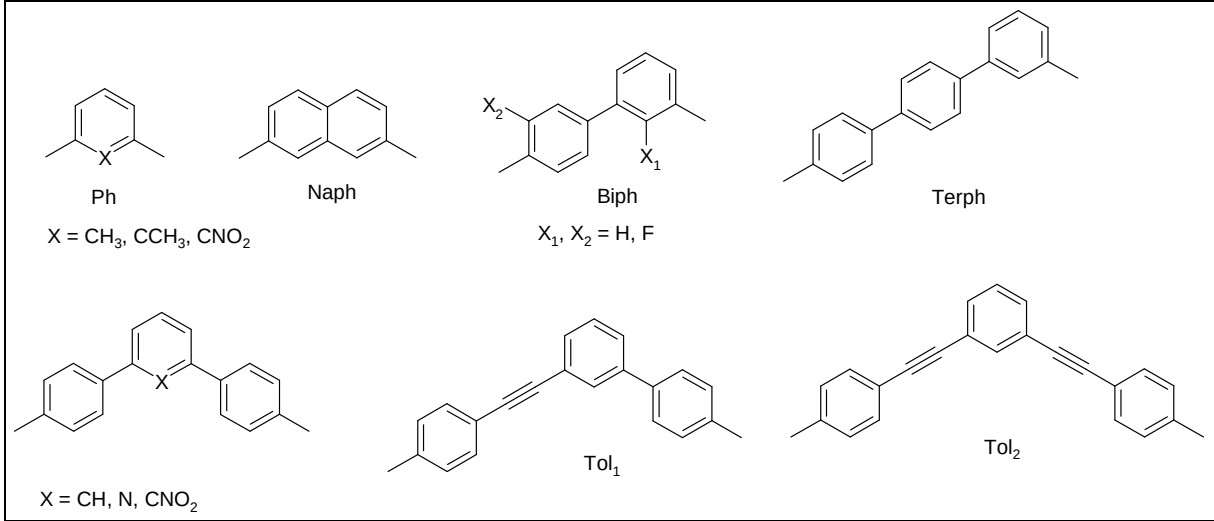
Bileşik	X	Y	Z	Bağlanma Açısı (α)	Faz Geçiş Sıcaklıkları ($^\circ\text{C}$)
I	H	H	H	122	K ? B ₄ 139.7 B ₃ 151.9 B ₂ 173.9 Iso
II	Cl	H	H	131	K 98 B ₂ 119 Iso
III	Cl	Cl	H	165	K 126 N 148 Iso
IV	H	H	CH ₃	109	K161 B ₅ 165 B ₂ 172 Iso

Ayrıca, bağlanma açısının değiştirilmesi altı üyeli "bent-core" bileşikler yerine merkezi üniteye bağlı yanal sübtitüentlerin veya beş halkalı heterosiklik yapıların kullanımıyla da sağlanabilir (Reddy ve Tschierske, 2006).

Merkezi Ünite

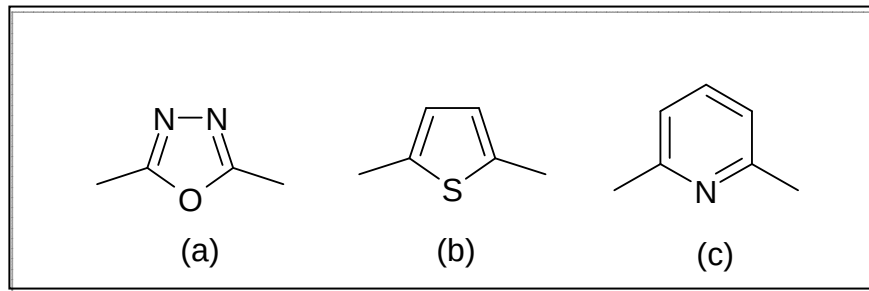
"Bent-core" moleküllerde merkezi ünite sert çekirdeklerden oluşur ve molekülün bükülmesinde anahtar rol oynar. Eğer merkezi ünite ile kanatların bağlanmasında doğru açı sağlanmazsa "bent-core" yapısı oluşsa bile "banana" mesogen elde etme şansı yoktur.

1,3-disübstitüe benzen halkası, 2,6-disübstitüe piridin halkası, 2,7-disübstitüenaftalen ve 1,3'-disübstitüe bifenil üniteleri bent ünite olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Alonso vd., 2009). Şekil 3.13'de çok kullanılan merkezi üniteler verilmektedir.



Şekil 3.13 "Banana-shaped" bileşiklerde kullanılan merkezi üniteler (Shen, 2000).

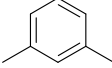
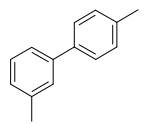
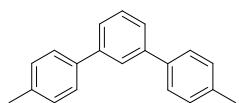
Ayrıca heterosiklik merkezi üniteli bazı örneklerde vardır. Bunlar, 2,5-disübstitüe-1,3,4-oksadiazol, 2,5-disübstitüe-tiyofen ve 2,6-disübstitüe-piridin'dir (Şekil 3.14). Bu yapılar içinde sadece piridin halkası banana mesofazı gösterir. Beş halkalı heterosiklik türevleri nematik ve simektik fazlar gösterirler (Nádasi, 2004).



Şekil 3.14 (a) 2,5-disübstitüe-1,3,4-oksadiazol, (b) 2,5-disübstitüe-tiyofen ve (c) 2,6-disübstitüe-piridin hetreosiklik merkezi üniteleri (Nádasi, 2004).

Genellikle merkezi ünitenin halka sayısının artması (fenil<bifenil<naftelen<m-terfenil<Tol₁<Tol₂) geçiş sıcaklıklarını artırır ve kararlı kolumnar fazları oluşturur (Reddy ve Tschierske, 2006). Çizelge 3.2’de merkezi ünitenin halka sayısının artması geçiş sıcaklıklarını artırmıştır ve mesofaz türünü değiştirmemiştir.

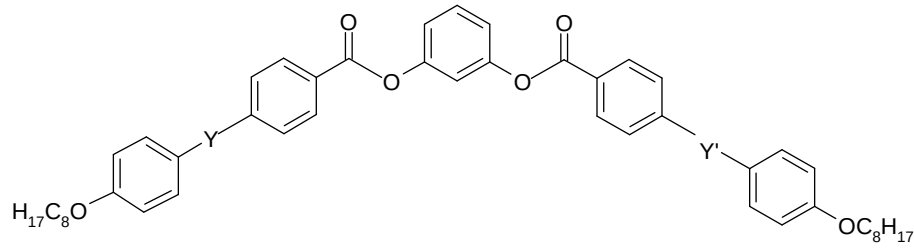
Çizelge 3.2 Merkezi ünitenin değişmesinin geçiş sıcaklıklarına etkisi (Reddy ve Tschierske,2006).

<i>Bileşik</i>	<i>BU (Bent Ünite)</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)</i>
V		K 134 SmCP _A 201 Iso
VI		K 150 SmCP _A 252 Iso
VII		K 211SmCP _A 309 Iso

Bağlayıcı Gruplar

"Bent-core" moleküllerde yapıya esneklik kazandıran ve moleküllerin yönlenmesini sağlayan, bağlayıcı gruplardır. Bağlantı gruplarının "bent-core" bileşiklerde sıvı kristal davranışı üzerine etkisi kalamitik mesogenlerle karşılaştırıldığında alışılmadık derecede güçlüdür (Weissflog vd., 2001). Bağlantı grupları olarak schiff bazı üniteleri (azometin üniteleri) ve ayrıca bifenil türevlerinde ilk kez denenen ester bağları kullanılmaktadır. Kimyasal olarak kararlı olan ester bağları uygulama alanı içinde potansiyel oluşturduğundan, araştırmacılar tarafından daha çok tercih edilmektedir. Daha sonraları ise, schiff bazı üniteleri yerine H₂C=CH₂ çifte bağlar (stilbenler) ve HC≡CH üçlü bağlar da (tolanlar) kullanılmıştır. Çizelge 3.3’de görüldüğü gibi, schiff bazı ünitesi kullanılan Bileşik **VIII** mesofaz çeşitliliği göstermiştir fakat bağlantı yönlerinin değiştiği Bileşik **IX**’da mesomorfizm ortadan kaybolmuştur. Bileşik **X**’da ise imin bağlarına göre ester bağlarının kullanımı geçiş sıcaklıklarını düşürmüştür.

Çizelge 3.3 Bağlayıcı grupların değişmesinin mesomorfik özelliklere etkisi (Pelzl vd., 1999).

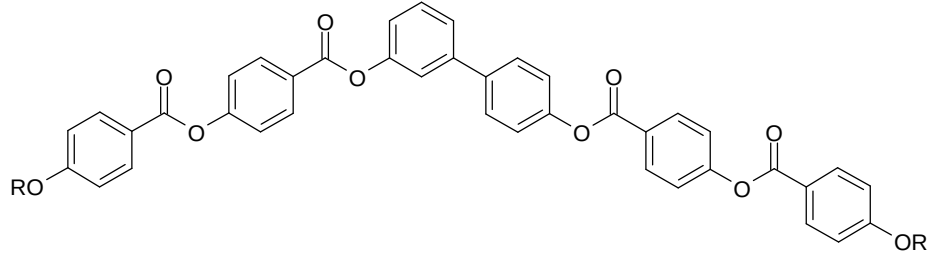


<i>Bileşik</i>	<i>Y</i>	<i>Y'</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)</i>
VIII	N=CH	CH=N	K ? B ₄ 139.7 B ₃ 151.9 B ₂ 173.9 Iso
IX	CH=N	N=CH	K 135 Iso
X	COO	OOC	K 111 B ₁ 121 Iso

Terminal Zincir

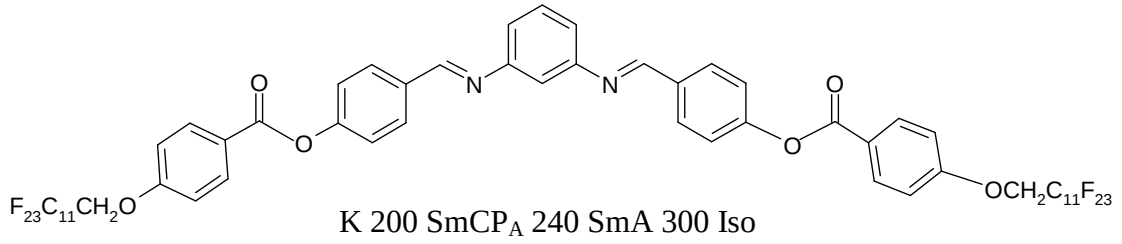
"Bent-core" moleküllerde genellikle alkil veya alkiloksi zincirleri kullanılmıştır. Molekülde uzun terminal zincirlerin kullanımı polar simetrik fazların elde etmek ve kolumnar fazı oluşturmak için gereklidir (Reddy ve Tschierske, 2006). Kısa zincirin kullanımında smektik fazlar veya B₆ fazı ortaya çıkmıştır ve orta uzunluktaki terminal zincirlerde B₁ veya B₂ fazı gözlenmiştir. Uzun mesogenik çekirdek ve terminal zincir kullanılarak B₂ mesofazı elde etmek mümkün olabilir (Weissflog vd., 2001). Çizelge 3.4'de görüldüğü gibi, bifenil merkezi üniteli "bent-core" bileşiğinin terminal zincirinde kullanılan alkil gruplarının karbon sayısı arttıkça polar mesofaz olan B₂ fazı gözlenmiştir.

Çizelge 3.4 Terminal zincir uzunluğunu mesofaz üzerine etkisi (Reddy ve Tschierske, 2006; Achten vd., 2004).



<i>Bileşik</i>	<i>R</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)</i>
XI	C ₈ H ₁₇	K132 B ₁ 176 Iso
XII	C ₁₀ H ₂₁	K 119 B ₁ 166 Iso
XIII	C ₁₂ H ₂₅	K 106 B ₂ 157 Iso
XIV	C ₁₄ H ₂₉	K 85 B ₂ 162 Iso
XV	C ₁₆ H ₃₃	K 91 B ₂ 160 Iso

Terminal zincir olarak alken gruplarının kullanılması, yapının esnekliğini artırır ve erime noktasını düşürür fakat berraklaşma noktasında önemli bir azalış gözlenmez. Ayrıca, bu zincirler polar simetrik fazlar oluşturabilirler. Dallanmış terminal zincirler büyük öneme sahiptirler. Çünkü erime noktasının düşmesine neden olur ve antiferroelektrikten ferroelektrik simetrik fazlara geçişler gözlenebilir (Reddy ve Tschierske, 2006). Uç gruplarda perflorlanmış zincirlerin kullanımı polar simetrik fazı kararlı yapar. Perflorlanmış zincirler erime noktalarını arttırırlar ve alkil zincirinden daha büyük alan kaplarlar. Sterik etki "bent" ünitelerin paketlenmesini bozar ve sıcaklığın artması ile polar simetrik fazdan polar olmayan simetrik faza geçişe neden olur (Şekil 3.15).

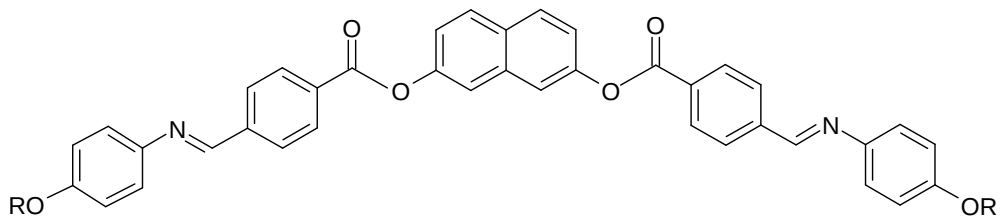


XVI

Şekil 3.15 Perflorlanmış zincirli "bent-core" bileşiği (Reddy ve Tschierske, 2006).

"Bent-core" moleküllerde terminal zincirin rolünü daha iyi anlamak için kiral gruplu bileşikler sentezlenmiştir. Çizelge 3.5'de görüldüğü gibi, naftalen merkezi üniteli düz zincirli Bileşik **XVII** üç farklı simetrik mesofaz göstermiştir. Bileşik **XVIII** kısa dallanmış zincir olması nedeniyle sıvı kristal özellik göstermemiştir. Bileşik **XIX**'da ise uzun dallanmış zincir kullanılması iki farklı simetrik fazın ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bileşik **XVII** ve **XIX**'da kristallenme gözlenmemiştir.

Çizelge 3.5 Dallanmış terminal zincirli "bent-core" bileşikler (Thisayukta vd., 2000; 2001).

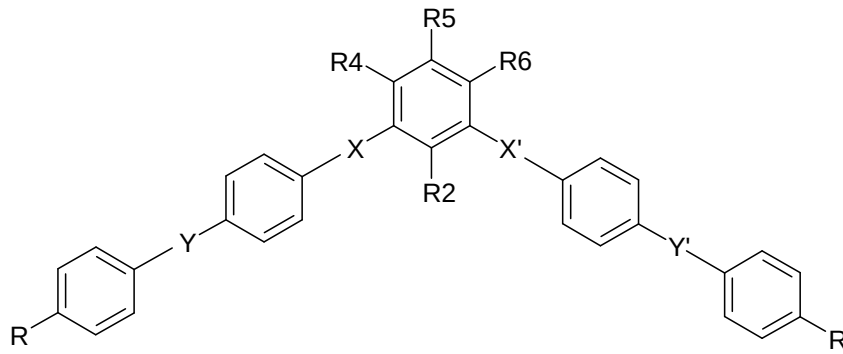


Bileşik	R	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
XVII	C ₁₀ H ₂₁	Sm ₃ 197 Sm ₂ 209 Sm ₁ 234 Iso
XVIII		K 247 Iso
XIX		S ₂ 206 S ₁ 229 Iso

Yanal Sübstitüentler

Yanal sübstitüentlerin kalamitik ve diskotik mesofazlardan farklı pozisyonlarına girişi, mesofazın yapısını ve polimorfik davranışı değiştirmek için sıvı kristal alanlarında kullanılan genel bir yöntemdir. Yanal gruplarının kullanılmasının önemli sebebi, berraklaşma noktasını düşürmesidir. Yanal grupların büyümesi, smektik tabakalarda oluşan moleküler şekilden dolayı moleküllerin özel paketlenmesi sonucu yeni sıvı kristal fazlara neden olurlar (Weissflog vd., 2001).

"Bent-core" moleküllerde, aromatik halkaların sayısına bağlı olarak sadece küçük gruplar veya atomlar sübstitüe olabilir. Merkezi fenil halkasının ve dış halkaların sübstitüsyonları arasında fark vardır. Çünkü yanal sübstitüsyonların pozisyonu her iki durumda da önemli etki yapar. Merkezi üniteye bağlı yanal sübstitüentler molekülün iki kanadı arasındaki açığı değiştirebilir (Weissflog vd., 2001).



Şekil 3.16 Merkezi ünitesinde sübstitüent içeren "bent-core" bileşiği (Weissflog vd., 2001).

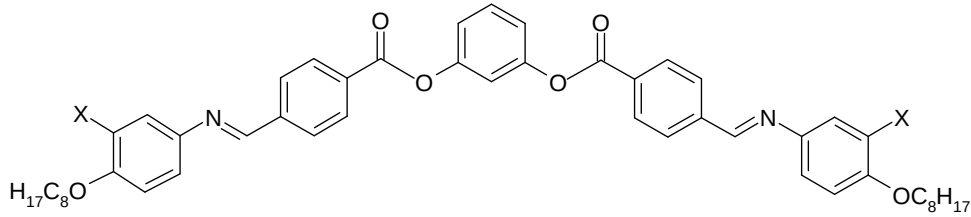
Şekil 3.16'da görülen beş halkalı "bent-core" bileşiğinde merkezi üniteye bulunan yanal sübstitüentler sıvı kristal özelliği etkiler. Buna göre, merkezi ünitenin R5 pozisyonunda siyano, metil veya metoksi gibi yanal sübstitüentlerin varlığı, mesomorfik özelliklerde değişime sebep olabilir. Ancak terminal zincirde perflorlanmış grup varsa 5-pozisyonunda sübstitüentin olması sıvı kristal özellikleri azaltır. R2 pozisyonunda nitro, metil gibi küçük grupların bulunması mesofazı kararlı yapar. R6 pozisyonuna ikinci klor grubun girmesi "banana" fazların smektik ve nematik mesofazlar olarak değişmesine neden olur.

Son yıllarda, terminal gruplara yakın flor ve klor sübstitüentleri içeren "bent-core" bileşikler sentezlenmiştir. Özellikle flor sübstitüenti en çok kullanılanıdır. "Bent-core" moleküllerinin özelliklerine flor sübstitüentinin farklı etkileri vardır:

- 1) Flor atomu hidrojen atomuna göre daha büyük çapa sahip olduğundan, sterik etkiler nedeniyle moleküllerarası etkileşimde değişim meydana getirmektedir.
- 2) Bu sübstitüentlerin elektronegatif karakteri moleküllerarası etkileşimler üzerinde oldukça güçlü etkilere sahiptir.
- 3) Bitişik grupların sterik ve polar etkiden dolayı molekülün konformasyonunu değiştirebilir. Flor sübstitüenti mesofazı kararsız yapabilir veya elimine edebilir (Reddy ve Tschierske, 2006).

Çizelge 3.6'da görüldüğü gibi, kalamitik yan üniteye sübstitüentlerin bulunması sübstitüent içermeyen Bileşik **XX**'ye göre geçiş sıcaklıklarını düşürmüştür ve farklı mesofazların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Elektronegativitesi fazla olan flor sübstitüentinin yerine klor grubunun kullanılması geçiş sıcaklıklarını düşürmüştür.

Çizelge 3.6 Lineer çekirdekte bulunan sübstitüentlerin mesofaz ve geçiş sıcaklıklarına etkisi (Lee ve Chien, 2000).



<i>Bileşik</i>	<i>X</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)</i>
XX	H	K 158.2 B ₃ 162.1 B ₂ 175.2 Iso
XXI	F	K 118.8 S _X 147.2 B ₇ 154.4 Iso
XXIII	Cl	K 56.2 S _X 64.5 B ₇ 132.1 Iso

4. MATERYAL

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tezin deneysel kısmında hazır olarak kullanılan kimyasal maddeler ile ilgili bazı ticari bilgiler Çizelge 4.1’de listelenmiştir.

Çizelge 4.1 Hazır olarak kullanılan kimyasal maddelerin ticari özellikleri.

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
(S)-2-Metil-1-butanol	Fluka	65980
p-Tosil klorür	Merck	808326
Piridin	Merck	822301
Dietileter	Teknik	-
3,7-Dimetiloktanol	Aldrich	30,577-4
Diklorometan	Merck	106049
Diklorometan	Teknik	-
4-Dimetilaminopiridin (DMAP)	Merck	820499
2-Butanon	Merck	106014
Benzil klorür	Merck	8.01809
N,N'-Disikloheksilkarbodiimid (DCC)	Merck	802954
Etanol (% 96)	Merck	100971
Etil alkol	Teknik	-
Etil asetat	Teknik	-
Etil-4-hidroksibenzoat	Merck	100887
n-Hekzan	Teknik	-
Sodyum sülfat	Merck	106647

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Hidroklorik asit	Teknik	-
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Merck	1.16743
Palladyum (% 10 karbonda)	Alfa Aesar	A12012
4-Hidroksibenzaldehit	Merck	804536
1,2-Dimetoksietan	Merck	800856
Trimetilborat	Alfa Aesar	B20215
Kloroform	Teknik	-
Kloroform	Merck	102431
3-Bromofenol	Alfa aesar	A-14849
4-Bromofenol	Alfa Aesar	A-14873
Aseton	Merck	1.00013
Resorsinolmonoasetat	Aldrich	R-856
Potasyum karbonat	ABCR	A16625
Potasyum hidroksit	Teknik	-
Resorsinol	Merck	107590
Seasand extra pure	Merck	107711
Silicajel 60	Merck	109385
Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat	Merck	106346
Sodyum hidroksit	Teknik	-
THF (% 99.9)	Riedel	33709
Sodyum klorit	Fluka	71390
Trimetilamin	Merck	808352

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
THF (% 99)	Fluka	87370
<i>t</i> -Butil alkol	Merck	822264
Toluen	Merck	108323
Di-fosforpentaoksit	Merck	1.00540
n-BuLi	Fluka	20160
Asetik anhidrit	Merck	822278
Sodyumbikarbonat	Teknik	-
1-Bromobütan	Merck	8016020
1-Bromoheksan	Merck	8016030
1-Bromooktan	Merck	8019690
1-Bromodekan	Merck	8016760
1-Bromododekan	Merck	8032680
1-Bromotetradekan	Merck	81888960

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'nda gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları aşağıda verilen analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır:

1) Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR):

^1H -NMR ve ^{13}C -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, molekül 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.

"Bent-core" bileşiklerin ve sıvı kristal özelliğe sahip 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 tablada incelenmiştir. Tekstür fotoğrafları PM Leica DFC295 dijital fotoğraf makinesinde 200 büyütme ile alınmıştır.

2) Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC):

Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri "Perkin-Elmer DSC-7" diferansiyel tarama kalorimetrisi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin^{-1}) elde edilmiştir.

3) X-Ray (Röntgen Kırınım) Yöntemi:

Mesofaz X-ray incelemeleri Cu $K\alpha$ ışına (Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ 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 (HIStar, Siemens\Bruker, Germany) saptanmıştır.

4) Elektrooptik İncelemeler:

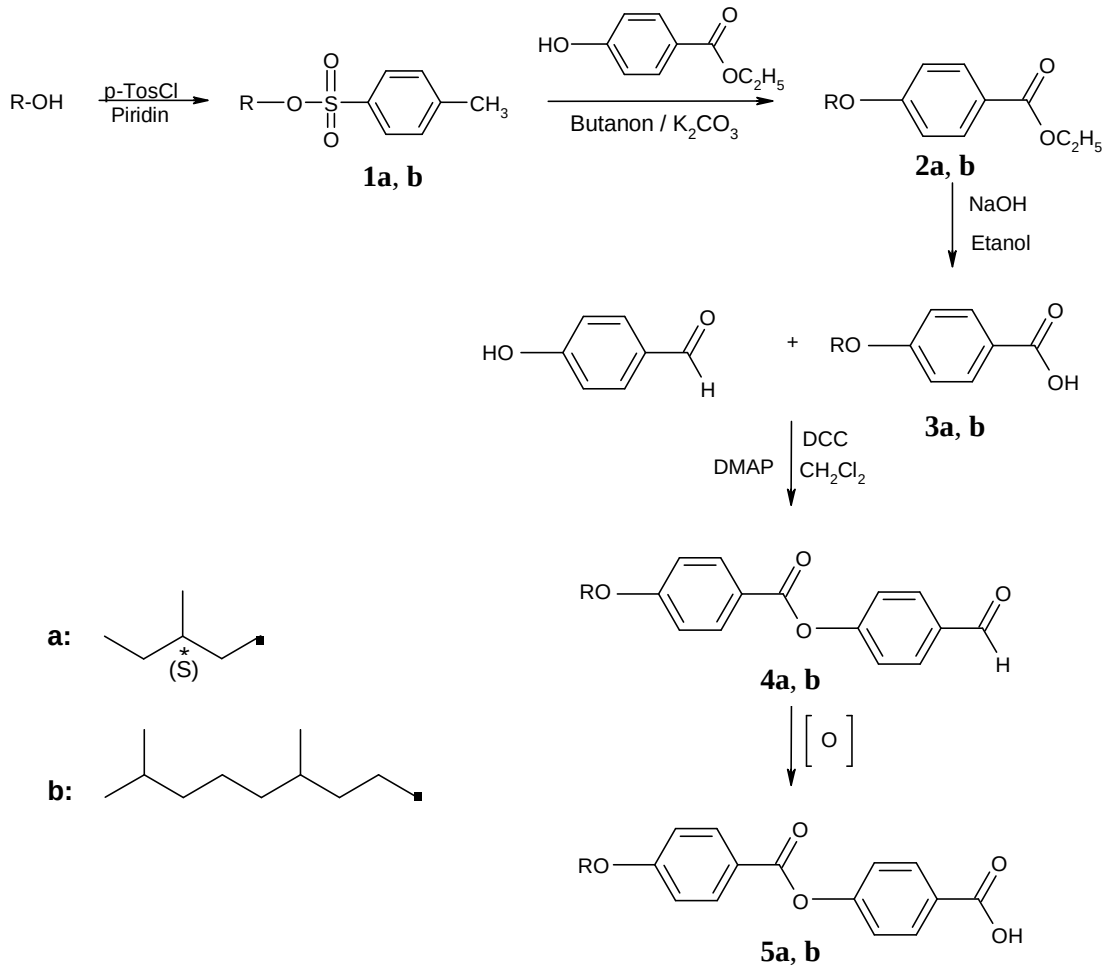
Elde edilen yeni mesogenlerin sergilediği mesofaz tipi dikkate alınarak, incelenmesi uygun olanların elektriksel alanda "switching" davranışının (ferro- veya antiferroelektrik) araştırılması için; öncelikle sıvı kristal bileşik ITO kaplı cam plakadan oluşan 1 cm² yüzey alanına sahip ve 6µm kalınlığındaki 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 Electronics" rezistanstan oluşan sistem kullanılmıştır. Böylece sıvı kristal numunesinin optik değişimleri eş zamanlı olarak gözlemlenmiş ve bu sisteme bağlı olan bilgisayar, bilgilerin toplanmasını değerlendirilmesini sağlamıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

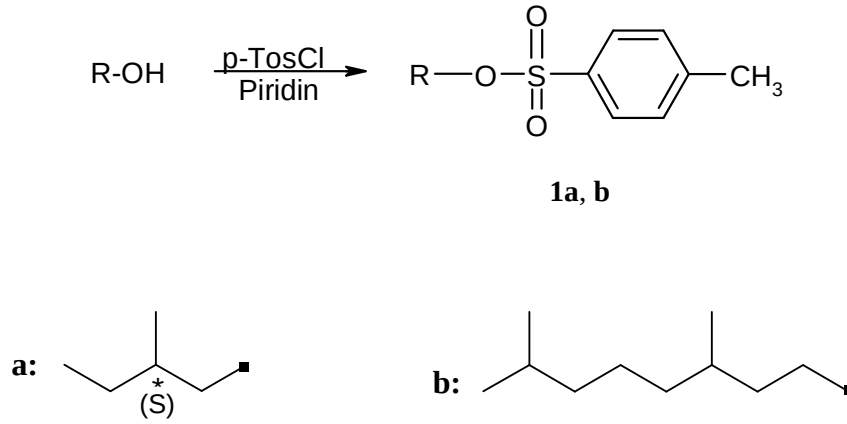
5.1 SENTEZ ve KARAKTERİZASYON

5.1.1 KALAMİTİK YAN ÜNİTELERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

5.1.1.1 Dallanmış Terminal Zincirli Lineer Çekirdeklerin Sentezi ve Karakterizasyonu:



5.1.1.1.1 Alkiltosilat Bileşiklerinin Sentezi:



Reaktifler:

80 mmol Alkol

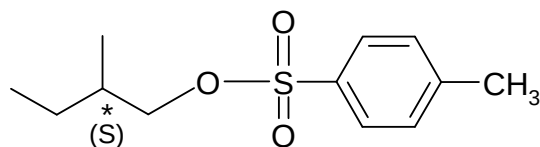
96 mmol p-Toluensülfonil klorür

100 ml Piridin

1a ve **1b** bileşiklerinin sentezi için, alkolün piridin içerisindeki çözeltisi buz banyosuna alındıktan sonra 0 °C'de üzerine kısım kısım p-tosilklorür eklenir ve 48 saat 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 Na₂SO₄ üzerinden kurutulur ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen **1a** ve **1b** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

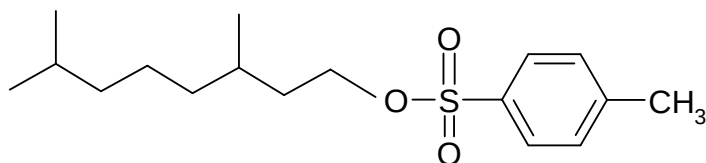
(S)-2-Metilbutiltosilat (1a) (Otterholm vd., 1987) ($C_{12}H_{18}SO_3$; 242.33 g/mol):



Verim: 13.18 g (% 68) açık sarı sıvı.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.75 (d, $J \approx 8.1$ Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, $J \approx 8.1$ Hz; 2 Ar-H), 3.85, 3.79 (2dd, her biri $J \approx 5.8$ Hz ve $J \approx 9.3$ Hz; 2H, OCH_2), 2.42 (s; 3H, CH_3), 1.72-1.61 (m; 1H, CH), 1.41-1.30 (m; 1H, CH_2), 1.17-1.06 (m; 1H, CH_2), 0.85 (d, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3), 0.80 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3).

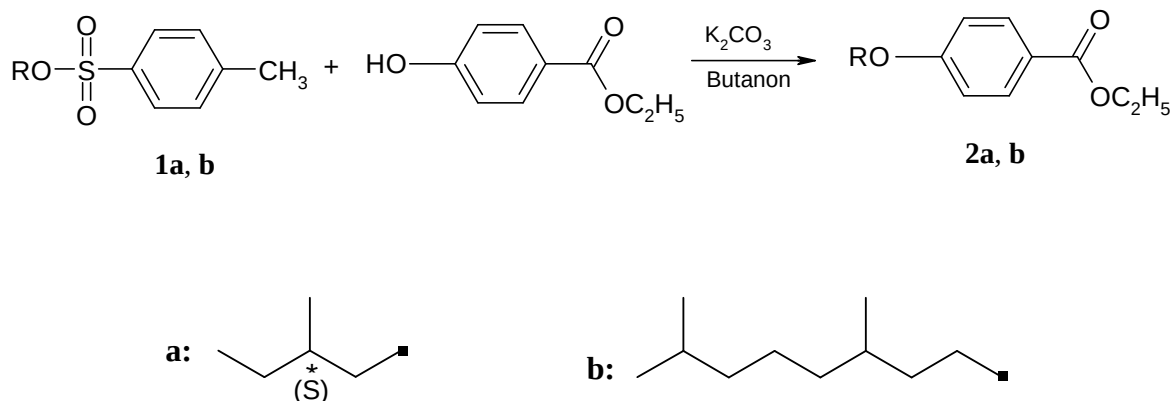
3,7-Dimetiloktiltosilat (1b) (Yelamaggad vd., 2003) ($C_{17}H_{28}SO_3$; 312.47 g/mol):



Verim: 7.50 g (% 30) açık sarı sıvı.

$^1\text{H NMR}$ (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), 1.94-1.73 (m; 2H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$), 1.65-1.41 (m; 2H, 2 CH), 1.30-1.21 (m; 2H, CH_2), 1.20-1.10 (m; 4H, 2 CH_2), 0.86-0.73 (m; 9H, 3 CH_3).

5.1.1.1.2 Etil-4-alkiloksibenzoat Bileşiklerinin Sentezi:



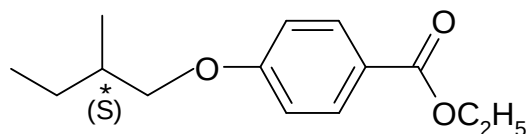
Reaktifler:

94 mmol	Etil-4-hidroksibenzoat
80 mmol	Alkil tosilat (1a, b)
110 mmol	K_2CO_3
100 ml	2-Butanon

Etil-4-alkiloksibenzoat (**2a, b**) bileşiklerin sentezi için, butanon çözeltisi içindeki Etil-4-hidroksibenzoat, K_2CO_3 ve alkil tosilat bileşiği argon atmosferinde geri soğutucu altında $150^\circ C$ 'de 5-6 saat karıştırılır. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1)).

Sentezlenen **2a** ve **2b** bileşiklerinin yapısı 1H -NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

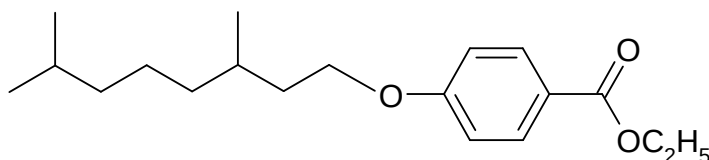
(S)-Etil-4-(2-metilbutoksi)benzoat (2a) (Slaney vd., 1995) (C₁₄H₂₀O₃; 236.31 g/mol):



Verim: 16.26 g (% 86) sarı yağimsı madde.

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), 3.85, 3.76 (2dd, her biri $J \approx 5.9$ Hz ve $J \approx 9.0$ Hz; 2H, OCH₂), 1.88-1.84 (m; H, CH), 1.60-1.52 (m; 1H, CH₂), 1.36 (t, $J \approx 7.2$ Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.30-1.24 (m; 1H, CH₂), 1.00 (d, $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH₃), 0.93 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH₃).

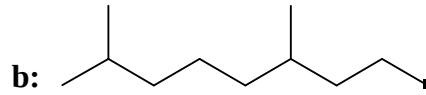
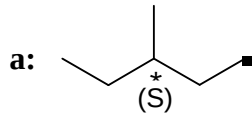
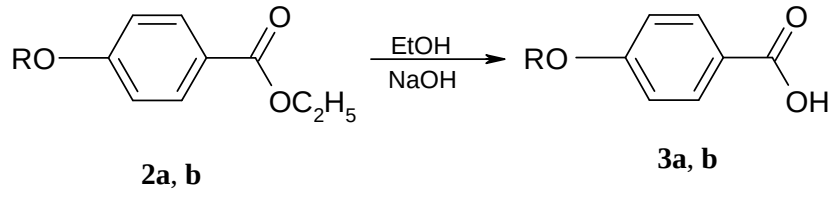
Etil-4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (2b) (Ocak, 2010) (C₁₉H₃₀O₃; 306.44 g/mol):



Verim: 19.37 g (% 79) 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), 1.86-1.81 (m; 1H, CH), 1.79-1.40 (m; 1H, CH), 1.36 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.33-1.09 (m; 8H, 4 CH₂), 0.93 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH₃), 0.85 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH₃).

5.1.1.1.3 4-Alkiloksibenzoik Asid Bileşiklerinin Sentezi:



Reaktifler:

25 mmol Etil-4-alkiloksibenzoat (**2a, b**)

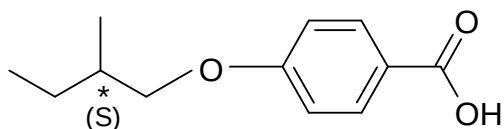
50 mmol NaOH

35 ml EtOH

4-Alkiloksibenzoik asid (**3a, b**) bileşiklerinin sentezi için, Etil-4-alkiloksibenzoat (**2a, b**) ve 10N NaOH etanolde çözülür, geri soğutucu altında 5 saat kaynatılır. Sıcak çözelti 100 ml suya dökülerek 1N HCl ilavesi ile pH'ı 1 olarak ayarlanır. Oluşan katı kristal su yardımı ile krozeden süzülür ve etanolden kristallendirilir.

Sentezlenen **3a, b** bileşiklerinin yapısı ^1H -NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

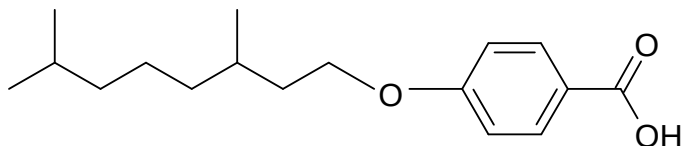
(S)-4-(2-Metilbutoksi)benzoik asid (3a) (Roman vd., 2008) ($C_{12}H_{16}O_3$; 208.26 g/mol):



Verim: 4.43 g (% 85) koyu turuncu sıvı.

$^1\text{H NMR}$ (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 $J \approx 6.0$ Hz ve $J \approx 8.9$ Hz; 2H, OCH_2), 1.92-1.84 (m; 1H, CH), 1.59-1.51, 1.33-1.22 (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).

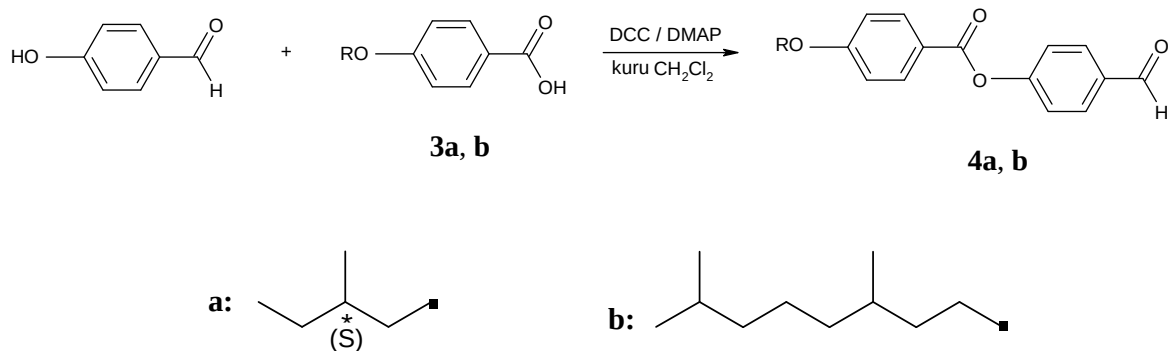
4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoik asid (3b) (Parker vd., 1977) ($C_{17}H_{26}O_3$; 278.39 g/mol):



Verim: 5.29 g (% 76) koyu kırmızı kristal.

$^1\text{H NMR}$ (500 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), 4.07- 4.02 (m; 2H, OCH_2), 1.85-1.79 (m; 1H, CH), 1.63-1.48, 1.33-1.12 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.93 (d, $J \approx 6.5$ Hz; 3H, CH_3), 0.85 (d, $J \approx 6.5$ Hz; 6H, 2 CH_3).

5.1.1.1.4 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiklerinin Sentezi:



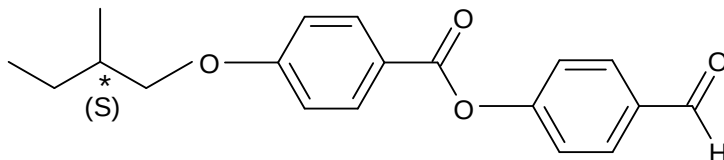
Reaktifler:

20 mmol	4-Alkiloksibenzoik asid (3a, b)
22 mmol	4-Hidroksibenzaldehit
25 mmol	DCC
1.9 mmol	DMAP
160 ml	Kuru CH ₂ Cl ₂

4a, b bileşiklerinin sentezi için, uygun 4-Alkiloksibenzoik asid (**3a, b**) kuru CH₂Cl₂'da çözülerek üzerine 4-hidroksibenzaldehid, DCC ve DMAP ilave edilir ve argon atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı silikajelden süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, kloroform).

Sentezlenen 4-[(4-Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit (**4a, b**) bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.1ve Şekil 5.2).

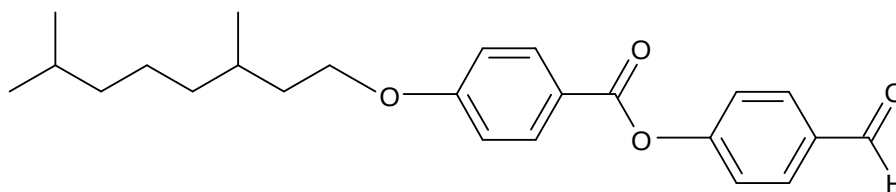
(S)-4-[4-(2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzaldehit (4a) (Ocak, 2010) ($C_{19}H_{20}O_4$; 312.36 g/mol):



Verim: 5.19 g (% 83) beyaz kristal.

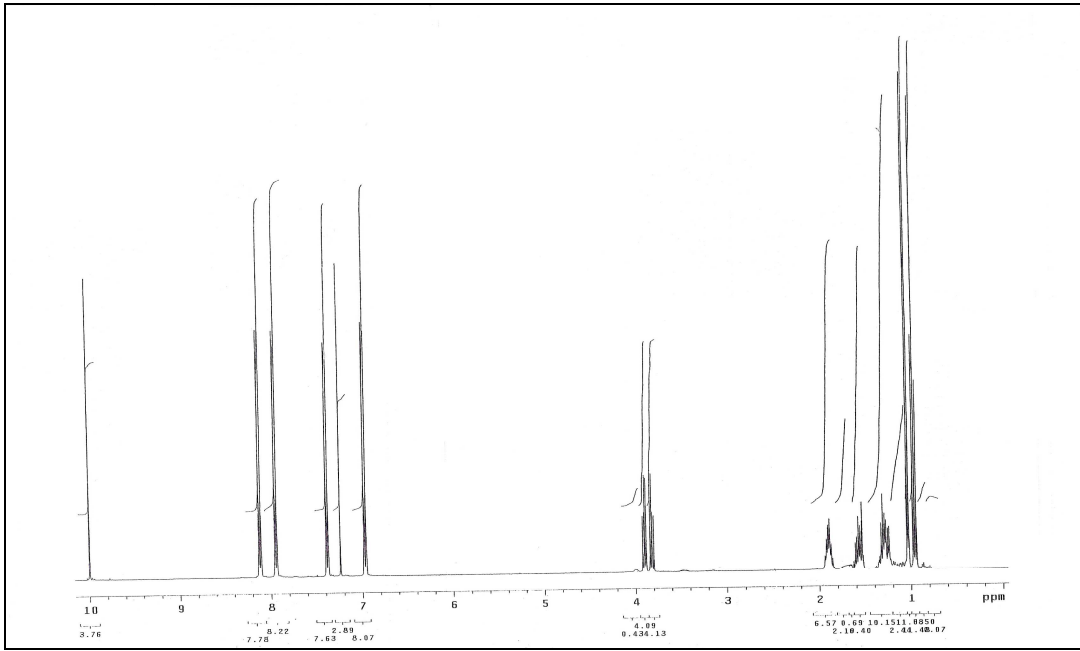
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 3.90, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 6.0$ Hz ve $J \approx 9.0$ Hz; 2H, OCH_2), 1.94-1.85 (m; 1H, CH), 1.61-1.52, 1.34-1.23 (2m; 2H, CH_2), 1.03 (d, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3).

4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (4b) (Ocak, 2010) ($C_{24}H_{30}O_4$; 382.49 g/mol):

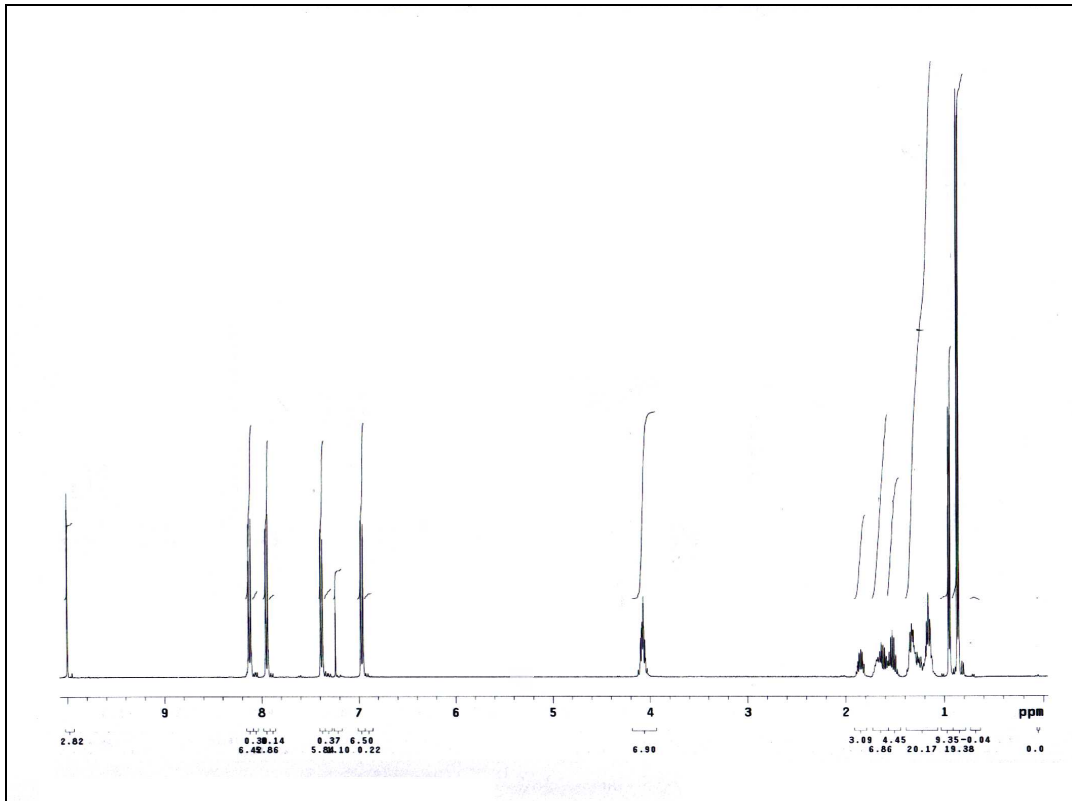


Verim: 6.20 g (% 81) beyaz kristal.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, $J \approx 8.4$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.4$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.09-4.05 (m; 2H, OCH_2), 1.88-1.83 (m; 1H, CH), 1.70-1.49, 1.35-1.13 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.94 (d, $J \approx 6.5$ Hz; 3H, CH_3), 0.86 (d, $J \approx 6.5$ Hz; 6H, 2 CH_3).

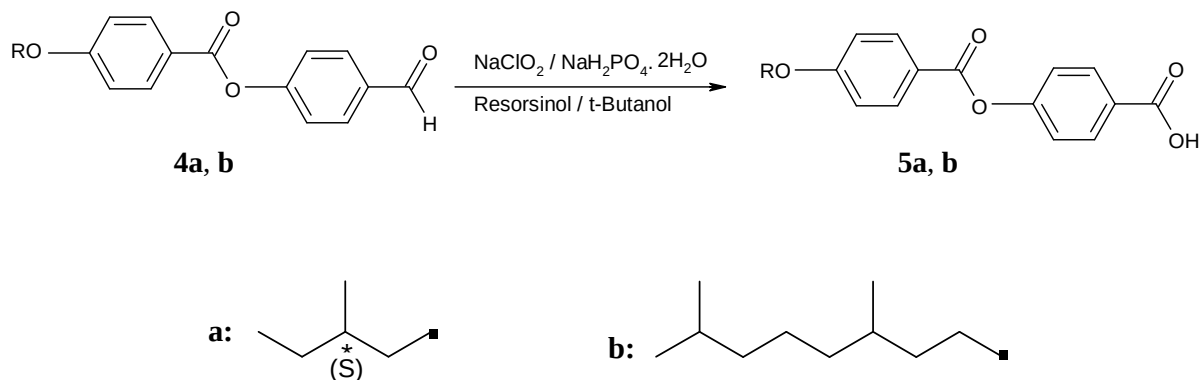


Şekil 5.1 Bileşik **4a**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.2 Bileşik **4b**'nin ^1H -NMR spektrumu.

5.1.1.1.5 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik Asid Bileşiklerinin Sentezi:



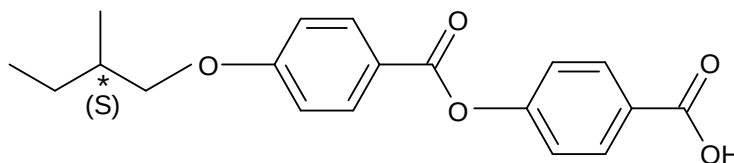
Reaktifler:

10 mmol	4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (4a, b)
12.9 mmol	Resorsinol
57.7 mmol	Sodyum klorit
30 mmol	Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat
160 ml	<i>t</i> -Butanol
55 ml	Su

5a, b bileşiklerinin sentezi için, 4-[(4-Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit (**4a, b**) ve resorsinol *t*-Butanol'de çözülür, bunun üzerine suda çözülerek hazırlanan NaClO₂ ve NaH₂PO₄ çözeltisi 15 dakikalık bir periyot ile damla damla ilave edilir. Damlatma işleminden sonra reaksiyon karışımı 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve kalıntı 250 ml suda çözülür. Sulu çözeltiye 1M HCl eklenerek pH 3'e ayarlanır. Elde edilen kristaller su ve hekzan ile yıkanır, oda sıcaklığında kurutulur.

Sentezlenen 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**5a, b**) bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.3-Şekil 5.6).

(S)-4-[4-(2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoik asid (5a) (Xie vd., 1992) ($C_{19}H_{20}O_5$; 328.36 g/mol):

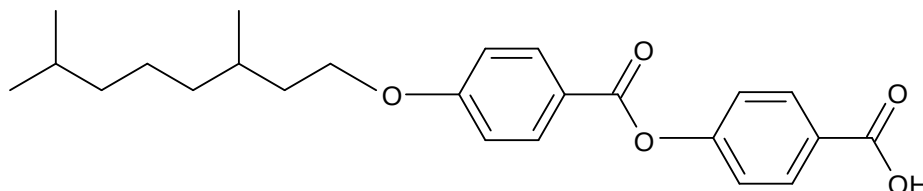


Verim: 2.56 g (% 78) krem kristal.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.17 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 3.90, 3.82 (2dd; her biri $J \approx 6.0$ Hz ve $J \approx 9.1$ Hz; 2H, OCH_2), 1.93-1.85 (m; 1H, CH), 1.63-1.52, 1.34-1.24 (2m; 2H, CH_2), 1.02 (d; $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3), 0.95 (t; $J \approx 7.4$ Hz; 3H, CH_3).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 169.97 (s; COOH), 164.35 (s; CO), 163.97, 155.38, 126.84, 120.97 (4s; 4 Ar-C), 132.39, 131.80, 121.94, 114.44 (4d; 8 Ar-CH), 73.16 (t; OCH_2), 34.64 (d; CH), 26.08 (t; CH_2), 16.48, 11.28 (2q; 2 CH_3).

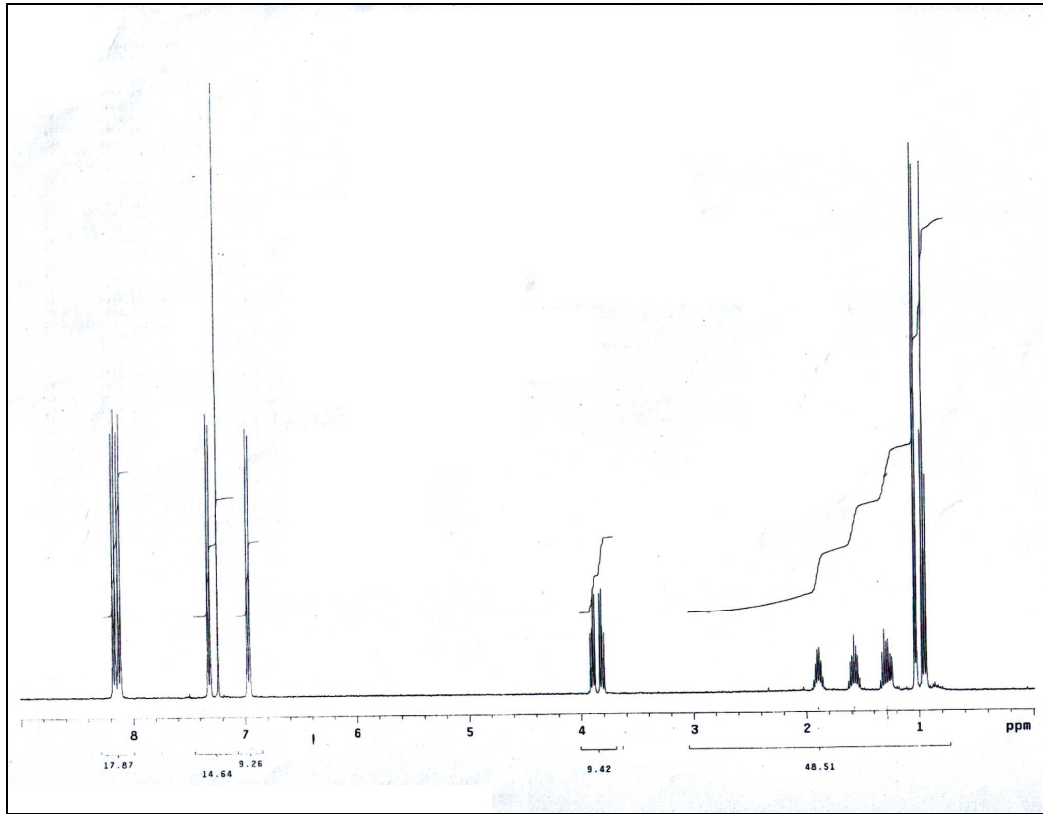
4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (5b) (Ocak, 2010) ($C_{24}H_{30}O_5$; 398.50 g/mol):



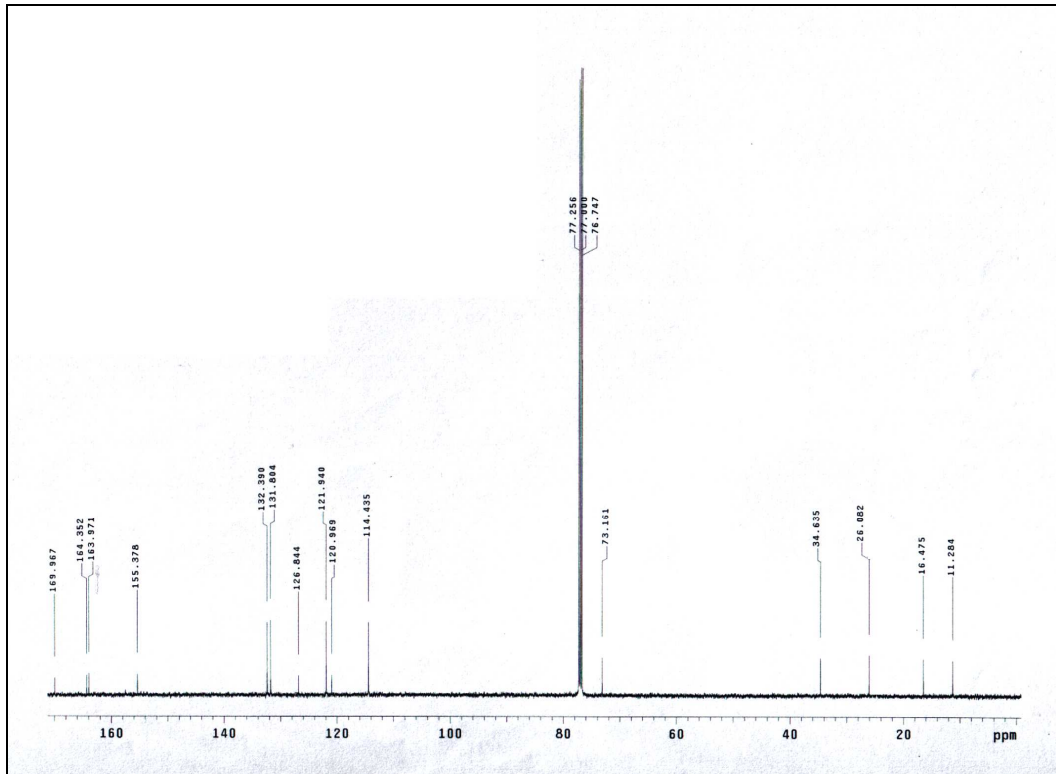
Verim: 3.15 g (% 79) beyaz kristal.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.17 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.12-4.05 (m; 2H, OCH_2), 1.92-1.81 (m; 1H, CH), 1.70-1.47, 1.38-1.13 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.95 (d; $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.86 (d; $J \approx 6.4$ Hz; 6H, 2 CH_3).

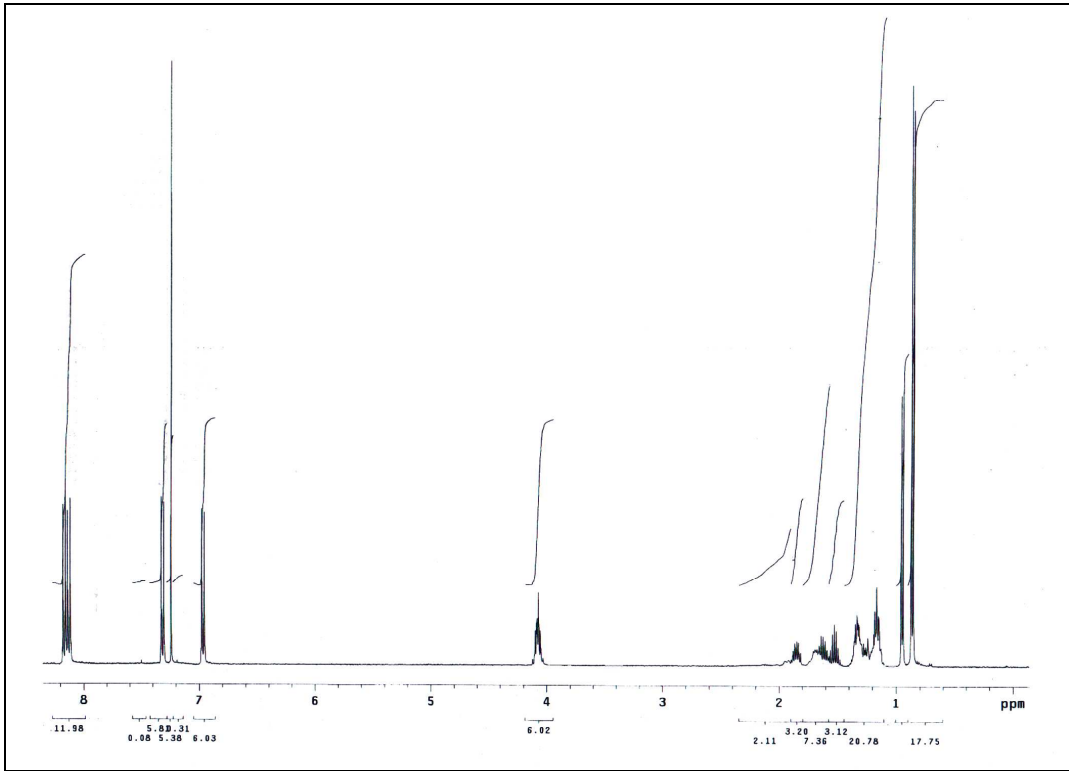
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 169.95 (s; COOH), 164.31 (s; CO), 163.80, 155.50, 126.54, 120.98 (4s; 4 Ar-C), 132.41, 131.85, 121.99, 114.43 (4d; 8 Ar-CH), 66.74 (t; OCH_2), 39.22, 37.25 (2d; 2 CH), 35.99, 29.83, 27.97, 24.65 (4t; 4 CH_2), 22.69, 22.59, 19.64 (3q; 3 CH_3).



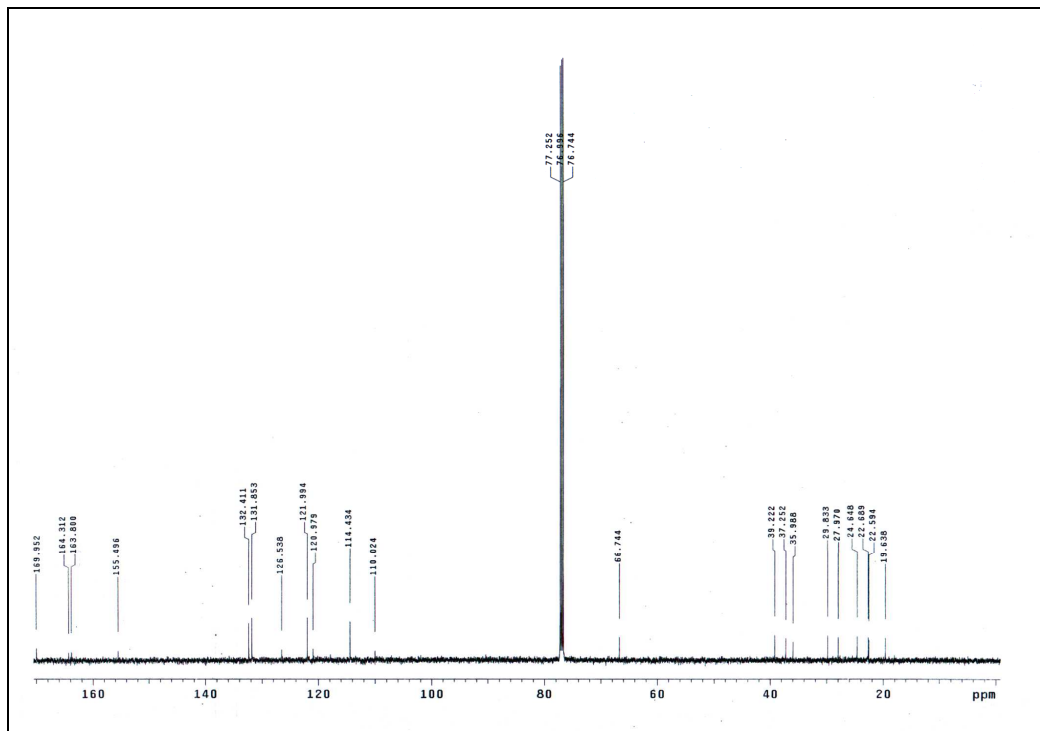
Şekil 5.3 Bileşik 5a'nın ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.4 Bileşik 5a'nın ^{13}C -NMR spektrumu.



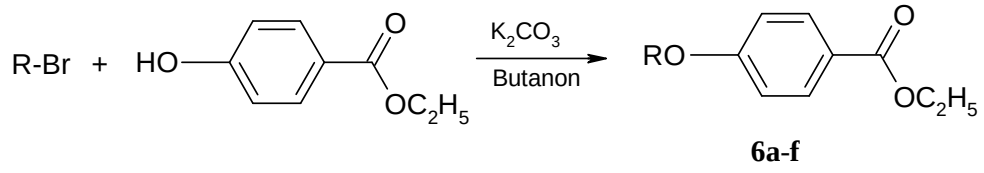
Şekil 5.5 Bileşik **5b**'nin ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.6 Bileşik **5b**'nin ¹³C-NMR spektrumu



5.1.1.2.1 Etil-4-alkiloksibenzoat Bileşiklerinin Sentezi:



a: R= C₄H₉ **b:** R= C₆H₁₃ **c:** R= C₈H₁₆

d: R= C₁₀H₂₁ **e:** R= C₁₂H₂₅ **f:** R= C₁₄H₂₉

Reaktifler:

94 mmol Etil-4-hidroksibenzoat

80 mmol Alkil bromür

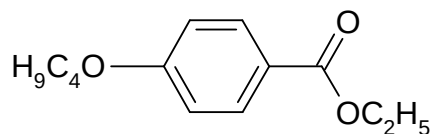
110 mmol K₂CO₃

100 ml 2-Butanon

Etil-4-alkiloksibenzoat (**6a-f**) bileşiklerinin sentezi için, butanon çözeltisi içindeki Etil-4-hidroksibenzoat, K₂CO₃ ve alkil bromür bileşiği argon atmosferinde geri soğutucu altında 150 °C'de 5-6 saat karıştırılır. Soğutulan reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1)).

Sentezlenen **6a-f** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntem ile aydınlatılmıştır.

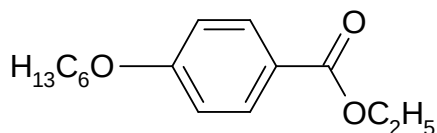
Etil-4-butiloksibenzoat (6a) (Campo vd., 2001) ($C_{13}H_{18}O_3$; 222.28 g/mol):



Verim: 14.40 g (% 81) renksiz 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), 3.99 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.80-1.73 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.54-1.43 (m; 2H, CH_2), 1.36 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 0.96 (t, $J \approx 7.4$ Hz; 3H, CH_3).

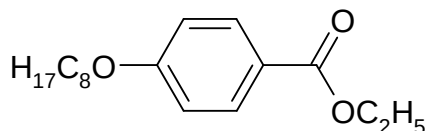
Etil-4-hekziloksibenzoat (6b) (Tantrawong vd., 1993) ($C_{15}H_{22}O_3$; 250.24 g/mol):



Verim: 19.02 g (% 95) renksiz 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), 3.99 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.81-1.74 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.47-1.43 (m; 2H, CH_2), 1.36 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 1.33-1.31 (m; 4H, 2 CH_2), 0.89 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, CH_3).

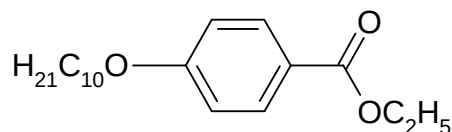
Etil-4-oktiloksibenzoat (6c) (Tantrawong vd., 1993) ($C_{17}H_{26}O_3$; 278.39 g/mol):



Verim: 19.60 g (% 88) renksiz sıvı.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.96 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, COOCH_2), 3.98 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.87-1.74 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.49-1.40 (m; 2H, CH_2), 1.36 (t, $J \approx 7.2$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 1.33-1.27 (m; 8H, 4 CH_2), 0.87 (t, $J \approx 6.2$ Hz; 3H, CH_3).

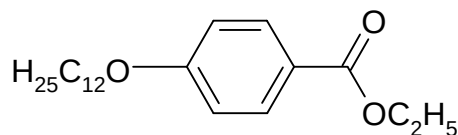
Etil-4-desiloksibenzoat (6d) (Tantrawong vd., 1993) ($C_{19}H_{30}O_3$; 306.46 g/mol):



Verim: 22.55 g (% 92) renksiz sıvı.

1H 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, $COOCH_2$), 3.98 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.87-1.74 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.47-1.40 (m; 2H, CH_2), 1.36 (t, $J \approx 7.2$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 1.33-1.26 (m; 12H, 6 CH_2), 0.87 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).

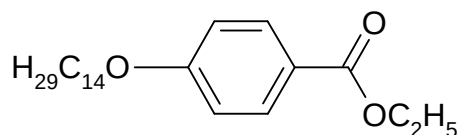
Etil-4-dodesiloksibenzoat (6e) (Tantrawong vd., 1993) ($C_{21}H_{34}O_3$; 334.50 g/mol):



Verim: 24.08 g (% 90) beyaz kristal.

1H 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, $COOCH_2$), 3.98 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.81-1.74 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.46-1.40 (m; 2H, CH_2), 1.36 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 1.33-1.20 (m; 16H, 8 CH_2), 0.87 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

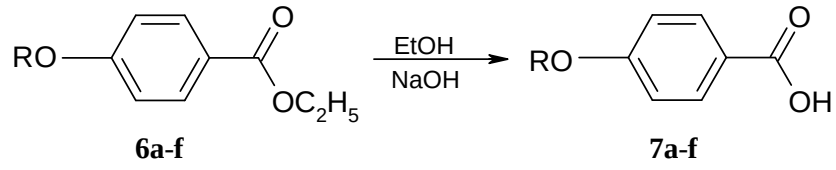
Etil-4-tetradesiloksibenzoat (6f) (Tantrawong vd., 1993) ($C_{23}H_{38}O_3$; 362.55 g/mol):



Verim: 26.10 g (% 90) beyaz kristal.

1H 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, $COOCH_2$), 3.98 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.81-1.74 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.46-1.40 (m; 2H, CH_2), 1.36 (t, $J \approx 7.2$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 1.33-1.20 (m; 20H, 10 CH_2), 0.86 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

5.1.1.2.2 4-Alkiloksibenzoik Asid Bileşiklerinin Sentezi:



a: R= C₄H₉ **b:** R= C₆H₁₃ **c:** R= C₈H₁₆

d: R= C₁₀H₂₁ **e:** R= C₁₂H₂₅ **f:** R= C₁₄H₂₉

Reaktifler:

25 mmol Etil-4-alkiloksibenzoat (**6a-f**)

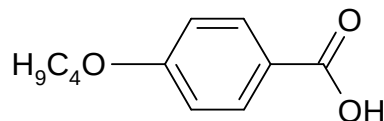
50 mmol NaOH

35 ml EtOH

4-Alkiloksibenzoik asid (**7a-f**) bileşiklerinin sentezi için, Etil-4-alkiloksibenzoat (**6a-f**) ve 10N NaOH etanolde çözülür, geri soğutucu altında 5 saat kaynatılır. Sıcak çözelti 100 ml suya dökülerek 1N HCl ilavesi ile pH'ı 1 olarak ayarlanır. Oluşan katı kristal su yardımı ile krozeden süzülür ve etanol'den kristallendirilir.

Sentezlenen **7a-f** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

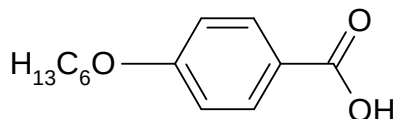
4-Butiloksibenzoik asid (7a) (Jongen vd., 2003) ($C_{11}H_{14}O_3$; 194.23 g/mol):



Verim: 4.66 g (% 96) beyaz kristal.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.01 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.01 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.81-1.74 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.54-1.44 (m; 2H, CH_2), 0.97 (t, $J \approx 7.4$ Hz; 3H, CH_3).

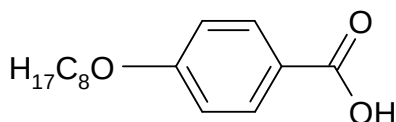
4-Hekziloksibenzoik asid (7b) (Jongen vd., 2004) ($C_{13}H_{18}O_3$; 222.28 g/mol):



Verim: 5.00 g (% 90) beyaz kristal.

1H 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), 4.00 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.83-1.76 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.47-1.42 (m; 2H, CH_2), 1.36-1.31 (m; 4H, 2 CH_2), 0.90 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, CH_3).

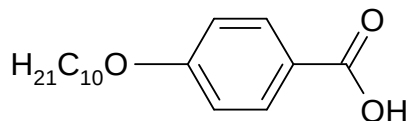
4-Oktiloksibenzoik asid (7c) (Jongen vd., 2004) ($C_{15}H_{22}O_3$; 250.34 g/mol):



Verim: 5.51 g (% 88) beyaz kristal.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.02 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 4.00 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.82-1.75 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.44-1.41 (m; 2H, CH_2), 1.33-1.27 (m; 8H, 4 CH_2), 0.87 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

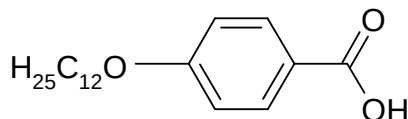
4-Desiloksibenzoik asid (7d) (Jongen vd., 2004) ($C_{17}H_{26}O_3$; 278.39 g/mol):



Verim: 6.68 g (% 96) beyaz kristal.

1H 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), 4.00 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.83-1.76 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.48-1.41 (m; 2H, CH_2), 1.36-1.24 (m; 12H, 6 CH_2), 0.87 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

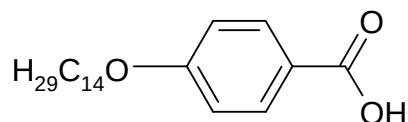
4-Dodesiloksibenzoik asid (7e) (Balamurugan vd., 2010) ($C_{19}H_{30}O_3$; 306.45 g/mol):



Verim: 7.35 g (% 96) beyaz kristal.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.02 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.00 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.82-1.75 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.48-1.41 (m; 2H, CH_2), 1.32-1.18 (m; 16H, 8 CH_2), 0.87 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

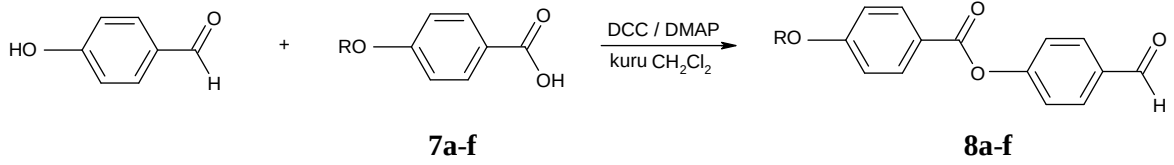
4-Tetradeciloksibenzoik asid (7f) (Thaker ve Patel, 2009) ($C_{21}H_{34}O_3$; 334.50 g/mol):



Verim: 7.94 g (% 95) beyaz kristal.

1H 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), 4.02 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.83-1.77 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.56-1.43 (m; 2H, CH_2), 1.35-1.26 (m; 20H, 10 CH_2), 0.87 (t, $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH_3).

5.1.1.2.3 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiklerinin Sentezi:



a: R= C₄H₉ **b:** R= C₆H₁₃ **c:** R= C₈H₁₆

d: R= C₁₀H₂₁ **e:** R= C₁₂H₂₅ **f:** R= C₁₄H₂₉

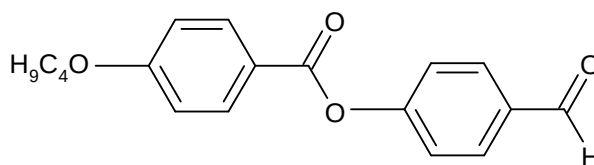
Reaktifler:

20 mmol	4-Alkiloksibenzoik asid (7a-f)
22 mmol	4-Hidroksibenzaldehid
25 mmol	DCC
1.9 mmol	DMAP
160 ml	Kuru CH ₂ Cl ₂

8a-f bileşiklerinin sentezi için, uygun 4-Alkiloksibenzoik asid (**7a-f**) kuru CH₂Cl₂'da çözülerek üzerine 4-hidroksibenzaldehid, DCC ve DMAP ilave edilir. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır ve karışım silikajelden süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, kloroform).

Sentezlenen 4-[(4-Alkoks)benzoiloksi]benzaldehit (**8a-f**) bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.7-Şekil 5.18).

4-[(4-Butiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (8a) (Šepelj vd., 2007) ($C_{18}H_{18}O_4$; 298.34 g/mol):

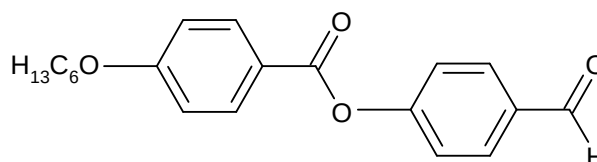


Verim: 5.85 g (% 98) beyaz kristal.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.95 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.05 (t, $J \approx 6.4$ Hz; 2H, OCH_2), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.55-1.46 (m; 2H, CH_2), 0.99 (t, $J \approx 7.4$ Hz; 3H, CH_3).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 190.68 (s; CHO), 164.06 (s; COO), 163.77, 155.83, 133.86, 120.83 (4s; 4 Ar-C), 132.33, 131.11, 122.51, 114.41 (4d; 8 Ar-CH), 68.13 (t; OCH_2), 31.22, 19.29 (2t; 2 CH_2), 13.89 (q; CH_3).

4-[(4-Hekziloksi)benzoiloksi]benzaldehit (8b) (Šepelj vd., 2007) ($C_{20}H_{22}O_4$; 326.39 g/mol):

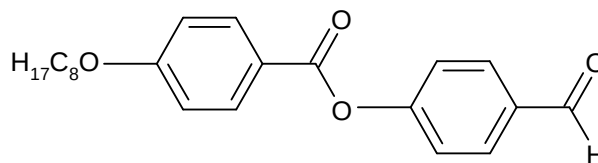


Verim: 5.88 g (% 90) beyaz kristal.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.95 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.83-1.78 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.49-1.45 (m; 2H, CH_2), 1.37-1.32 (m; 4H, 2 CH_2), 0.91 (t, $J \approx 7.2$ Hz; 3H, CH_3).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 190.80 (s; CHO), 163.01 (s; COO), 163.87, 155.93, 133.94, 120.89 (4s; 4 Ar-C), 132.39, 131.16, 122.56, 114.47 (4d; 8 Ar-CH), 68.46 (t; OCH_2), 31.57, 29.10, 25.69, 22.61 (4t; 4 CH_2), 14.02 (q; CH_3).

4-[(4-Oktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (8c) (Šepelj vd., 2007) ($C_{22}H_{26}O_4$; 354.46 g/mol):

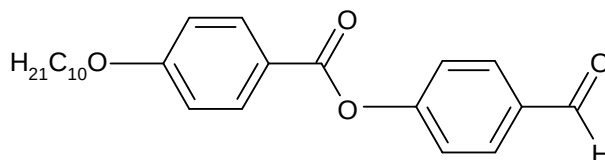


Verim: 7.02 g (% 99) beyaz kristal.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.83-1.78 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.49-1.43 (m; 2H, CH_2), 1.38-1.24 (m; 8H, 4 CH_2), 0.88 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 190.94 (s; CHO), 164.22 (s; COO), 163.89, 155.93, 133.90, 120.82 (4s; 4 Ar-C), 132.42, 131.21, 122.59, 114.42 (4d; 8 Ar-CH), 68.41 (t; OCH_2), 31.78, 29.30, 29.20, 29.07, 25.97, 22.63 (6t; 6 CH_2), 14.07 (q; CH_3).

4-[(4-Desiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (8d) (Šepelj vd., 2007) ($C_{24}H_{30}O_4$; 382.50 g/mol):

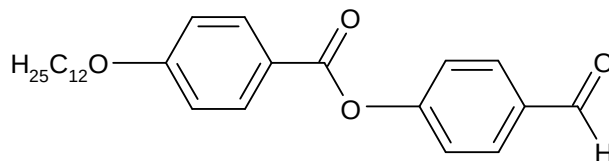


Verim: 6.89 g (% 90) beyaz kristal.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.83-1.73 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.52-1.43 (m; 2H, CH_2), 1.35-1.20 (m; 12H, 6 CH_2), 0.87 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 190.69 (s; CHO), 164.06 (s; COO), 163.76, 155.82, 133.85, 120.82 (4s; 4 Ar-C), 132.33, 131.11, 122.51, 114.41 (4d; 8 Ar-CH), 68.46 (t; OCH_2), 31.97, 29.62, 29.63, 29.43, 29.38, 29.17, 26.07, 22.76 (8t; 8 CH_2), 14.19 (q; CH_3).

4-[(4-Dodesiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (8e) (Šepelj vd., 2007) ($C_{26}H_{34}O_4$; 410.55 g/mol):

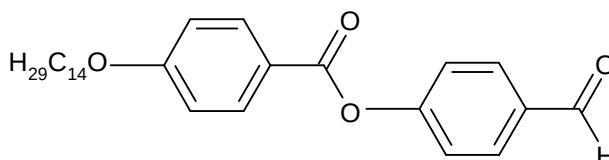


Verim: 7.89 g (% 96) beyaz kristal.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.55-1.42 (m; 2H, CH_2), 1.37-1.16 (m; 16H, 8 CH_2), 0.87 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 190.79 (s; CHO), 164.13 (s; COO), 163.85, 155.89, 133.90, 120.85 (4s; 4 Ar-C), 132.37, 131.14, 122.54, 114.44 (4d; 8 Ar-CH), 68.43 (t; OCH_2), 31.93, 29.67, 29.65, 29.60, 29.56, 29.36, 29.11, 25.99, 24.71, 22.70 (10t; 10 CH_2), 14.12 (q; CH_3).

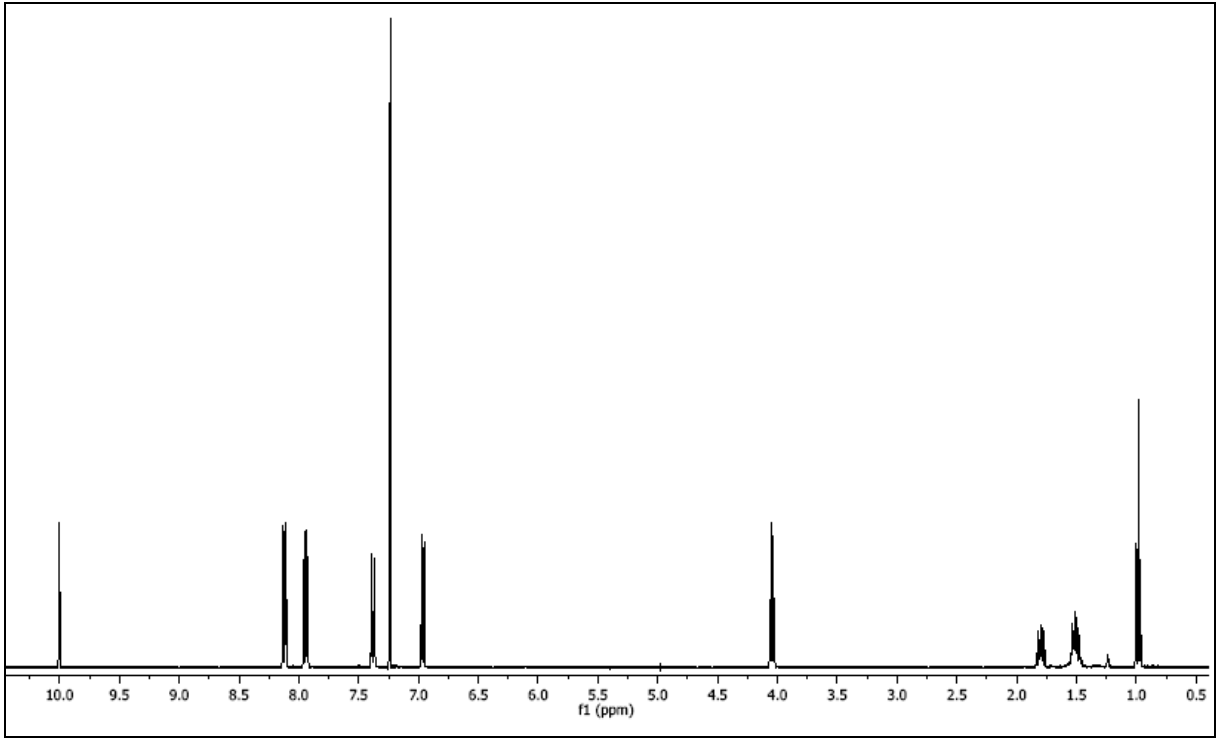
4-[(4-Tetradesiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (8f) (Šepelj vd., 2007) ($C_{28}H_{38}O_4$; 438.61 g/mol):



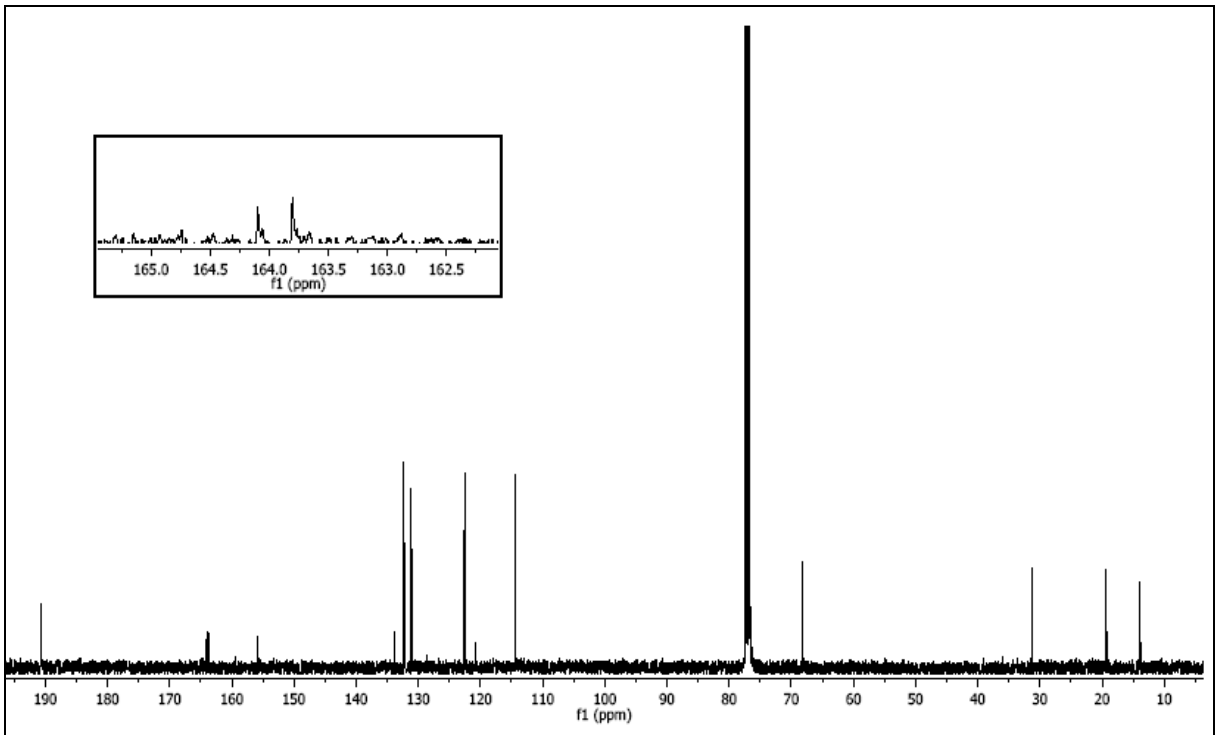
Verim: 7.11 g (% 81) beyaz kristal.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 10.02 (s; CHO), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.96 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.40 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.05 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.85-1.79 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.50-1.44 (m; 2H, CH_2), 1.37-1.26 (m; 20H, 10 CH_2), 0.88 (t, $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH_3).

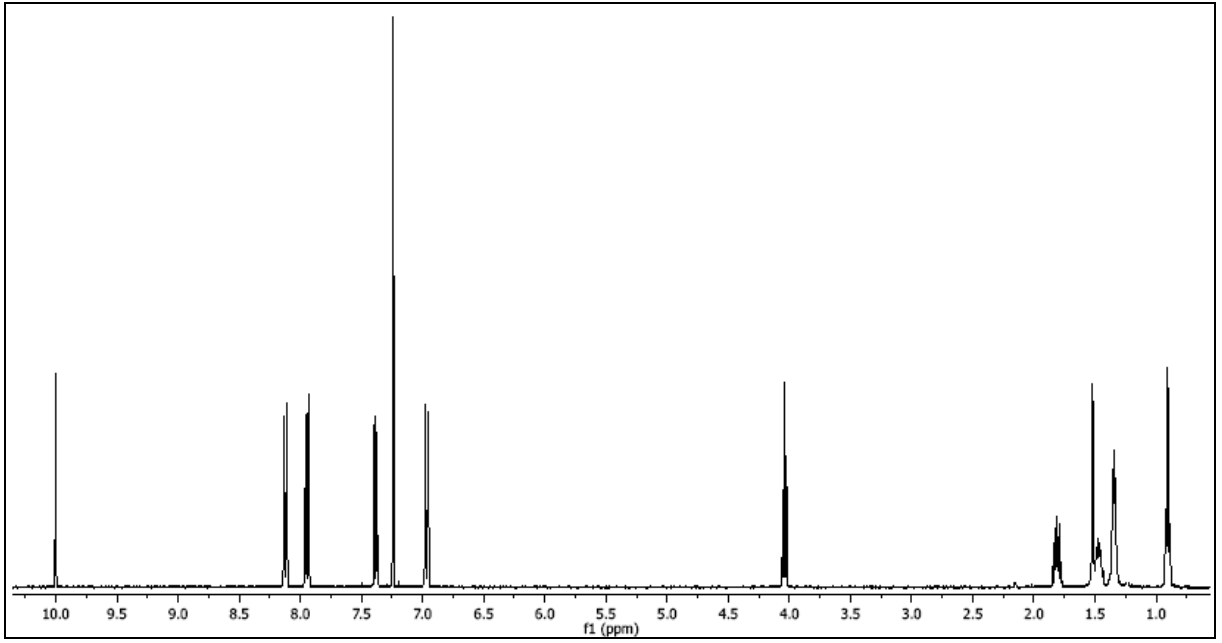
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 190.94 (s; CHO), 164.21 (s; COO), 163.87, 155.90, 133.88, 120.80 (4s; 4 Ar-C), 132.40, 131.19, 122.57, 114.42 (4d; 8 Ar-CH), 68.39 (t; OCH_2), 31.89, 29.64, 29.62, 29.61, 29.55, 29.54, 29.51, 29.32, 29.32, 29.05, 25.94, 22.65 (12t; 12 CH_2), 14.08 (q; CH_3).



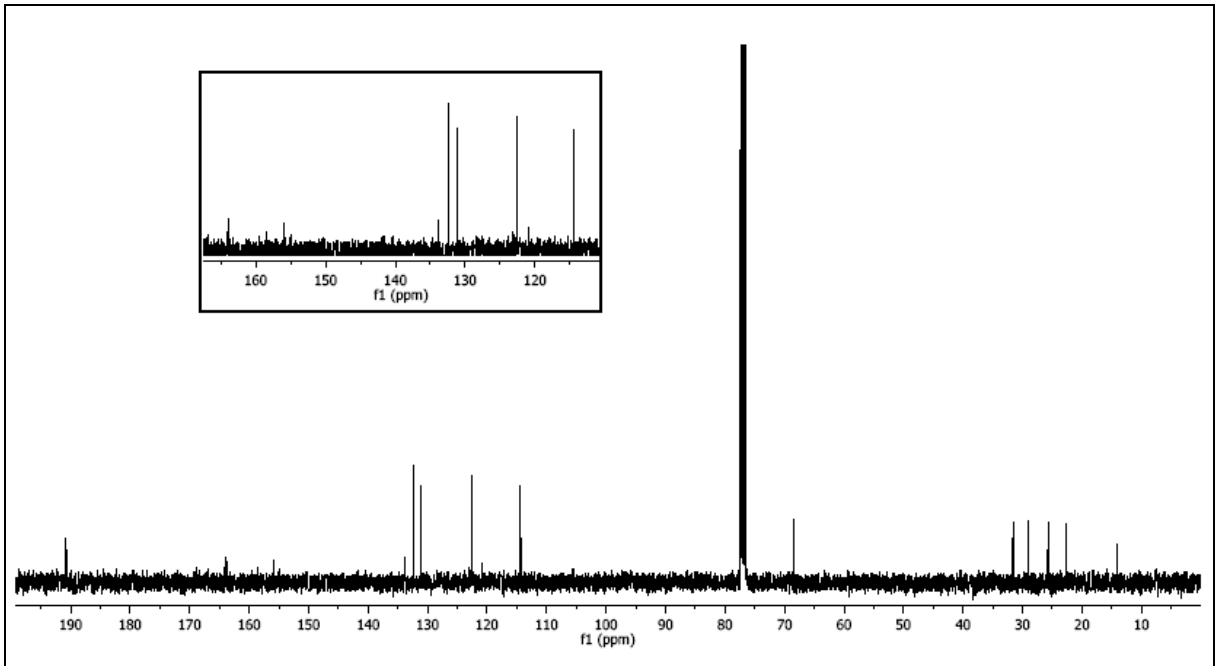
Şekil 5.7 Bileşik **8a**'nın ^1H -NMR spektrumu.



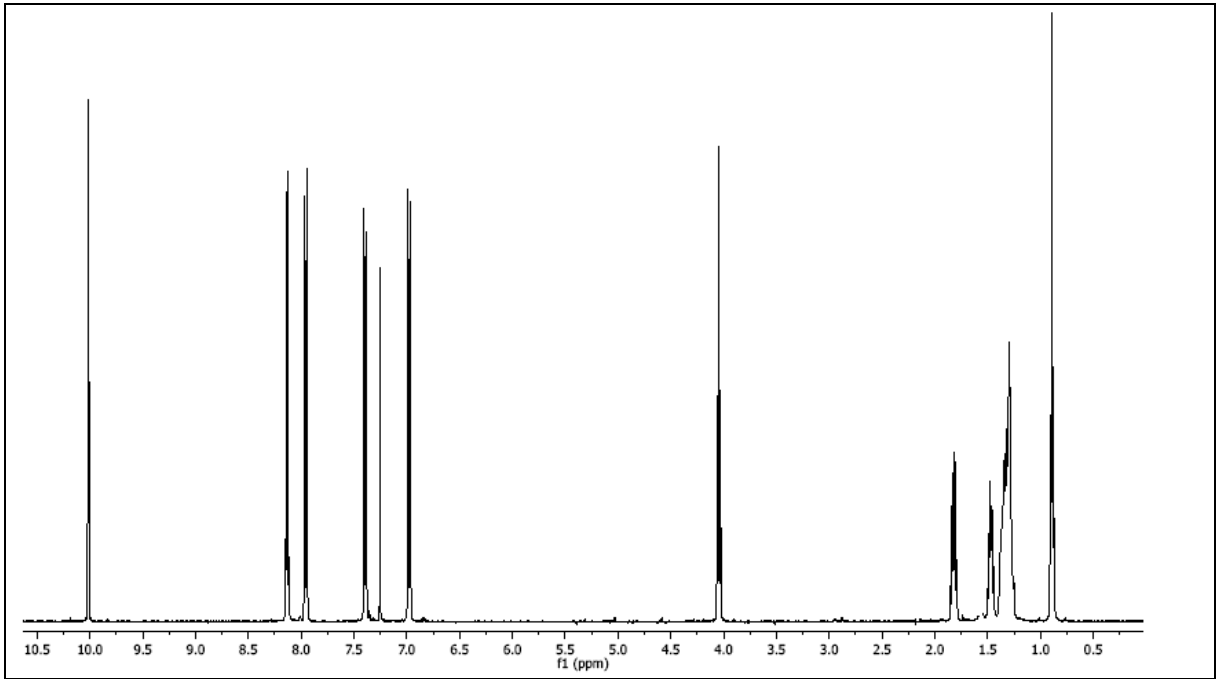
Şekil 5.8 Bileşik **8a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu.



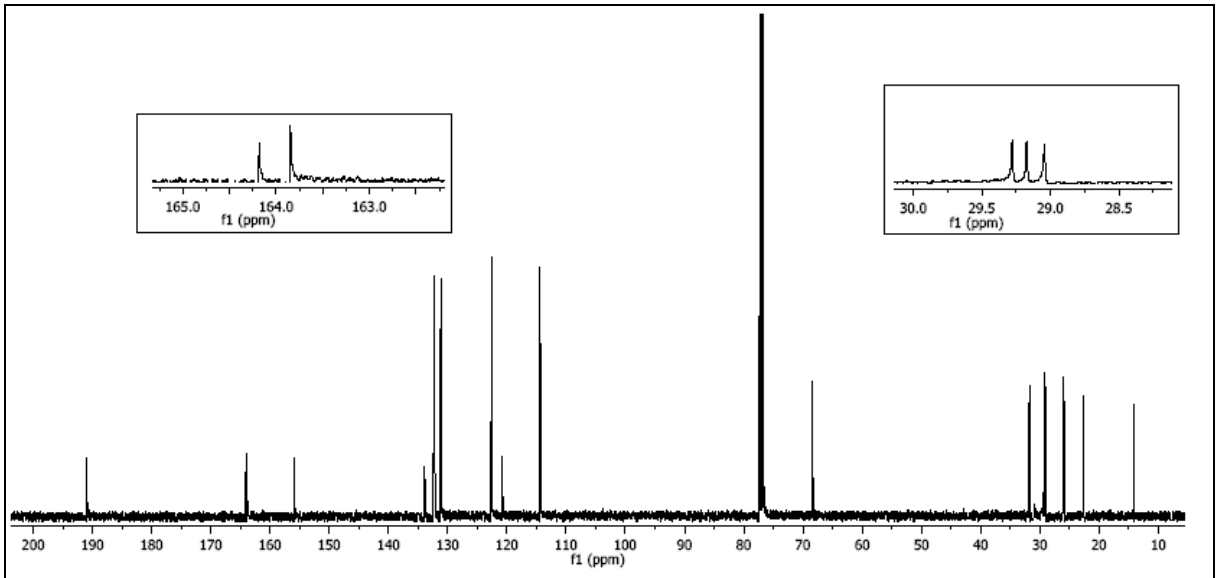
Şekil 5.9 Bileşik **8b**'nin ^1H NMR spektrumu.



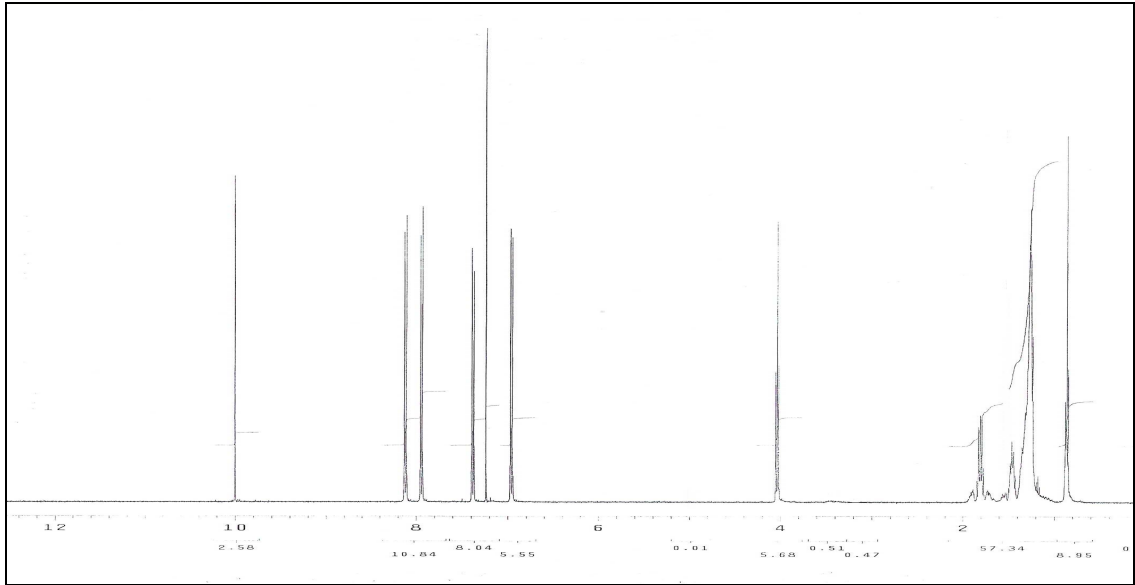
Şekil 5.10 Bileşik **8b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



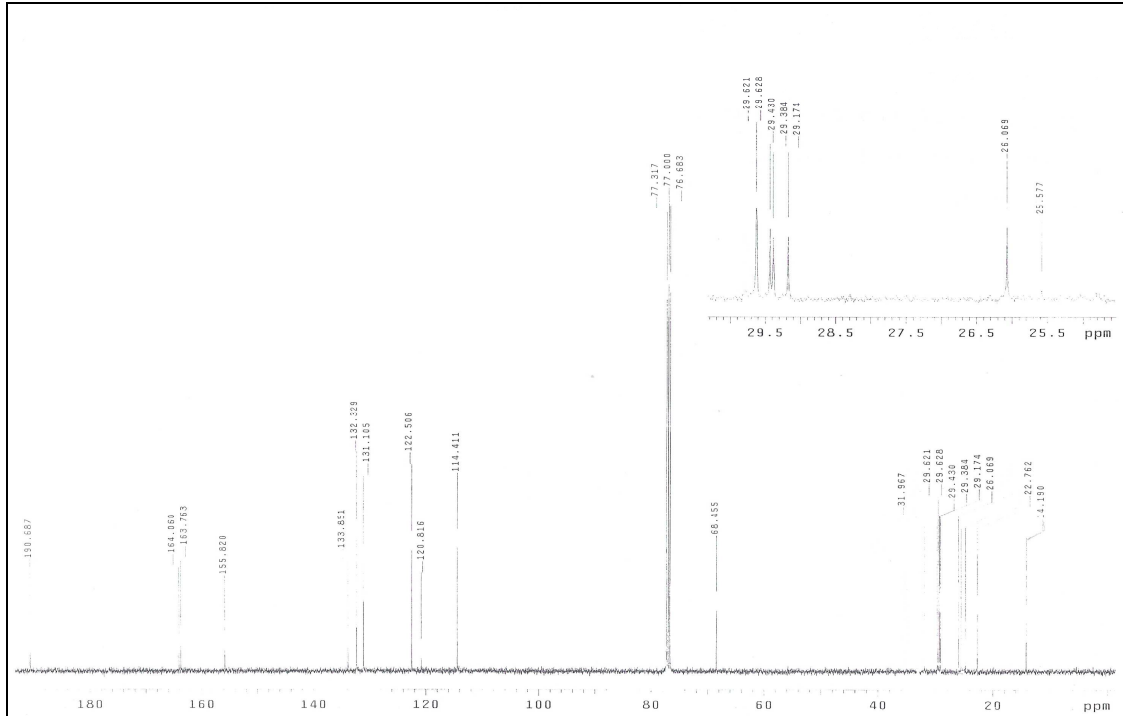
Şekil 5.11 Bileşik **8c**'nin ^1H -NMR spektrumu.



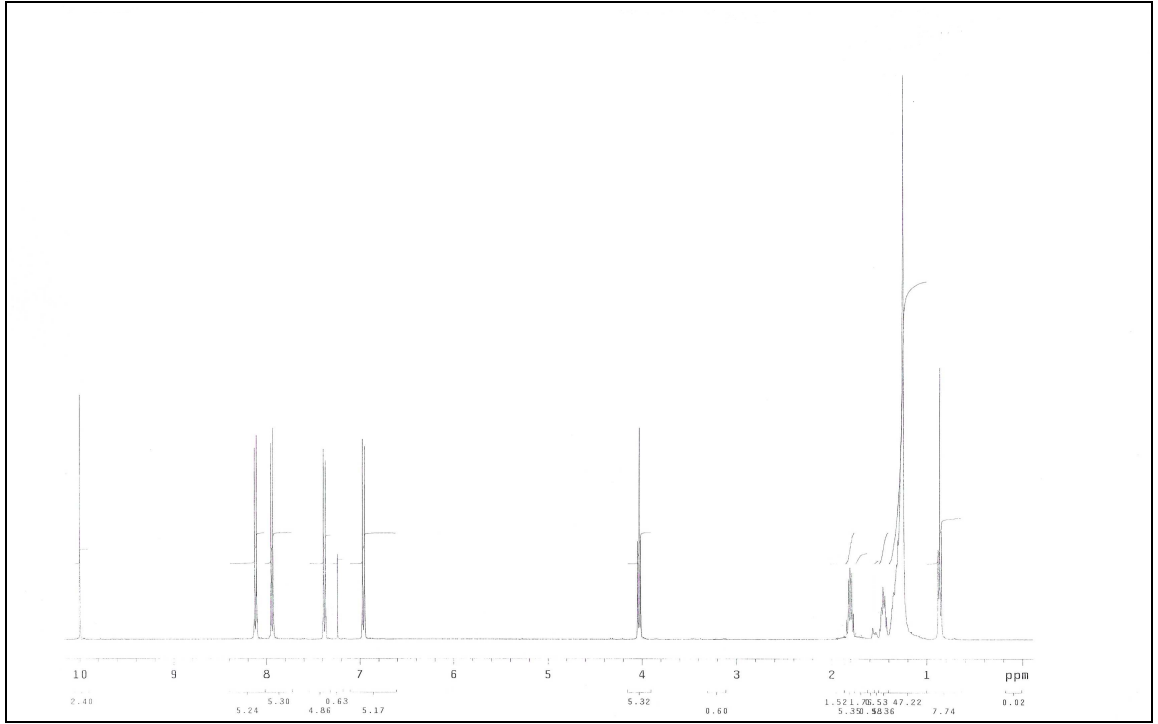
Şekil 5.12 Bileşik **8c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



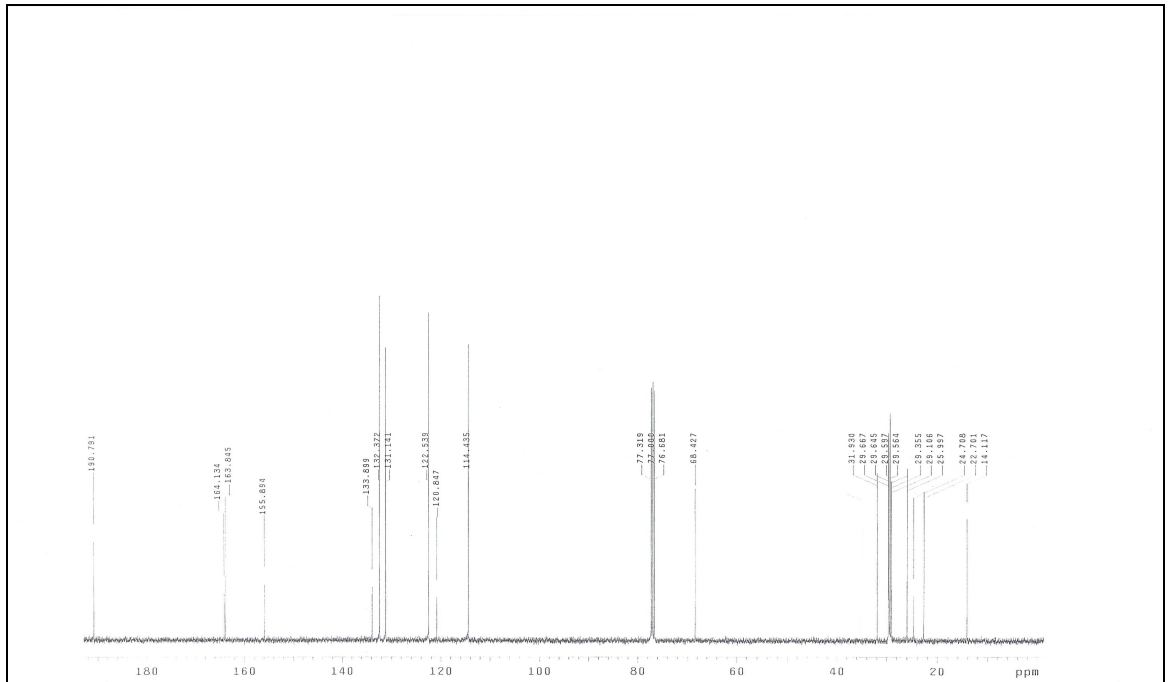
Şekil 5.13 Bileşik **8d**'nin ^1H -NMR spektrumu.



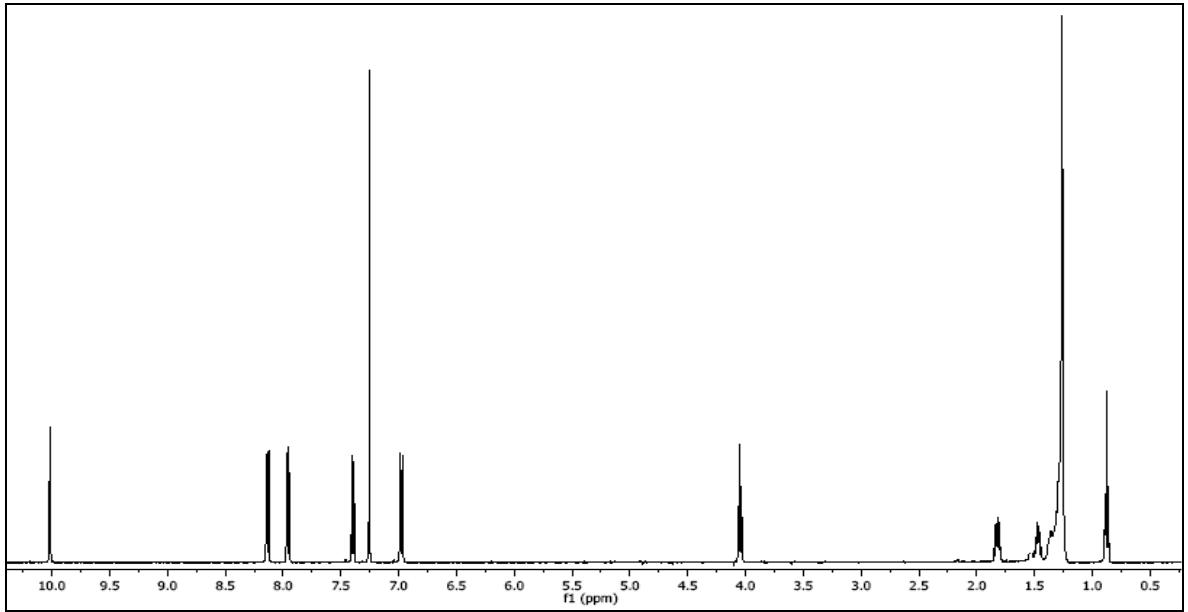
Şekil 5.14 Bileşik **8d**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



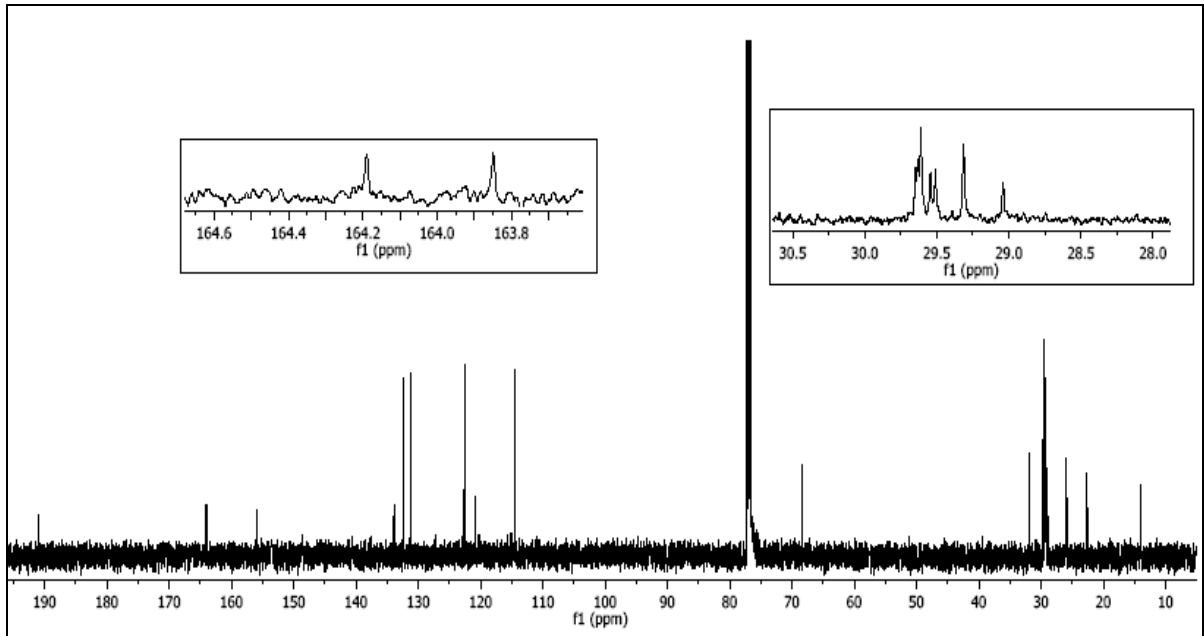
Şekil 5.15 Bileşik **8e**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.16 Bileşik **8e**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

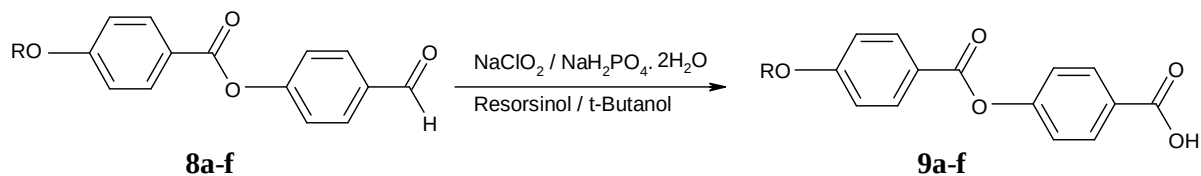


Şekil 5.17 Bileşik **8f**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.18 Bileşik **8f**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

5.1.1.2.4 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik Asid Bileşiklerinin Sentezi:



a: R= C₄H₉ **b:** R= C₆H₁₃ **c:** R= C₈H₁₆

d: R= C₁₀H₂₁ **e:** R= C₁₂H₂₅ **f:** R= C₁₄H₂₉

Reaktifler:

10 mmol 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**8a-f**)

12.9 mmol Resorsinol

57.7 mmol Sodyum klorit

30 mmol Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat

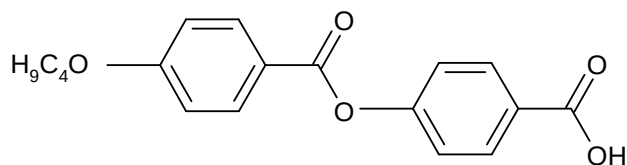
160 ml *t*-Butanol

55 ml Su

9a-f Bileşiklerin sentezi için, 4-[(4-Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit (**8a-f**) ve resorsinol *t*-Butanol'de çözülür, bu karışımın üzerine suda çözülerek hazırlanan NaClO₂ ve NaH₂PO₄ çözeltisi 15 dakikalık bir periyotla damla damla ilave edilir. Damlatma işleminden sonra reaksiyon karışımı 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve kalıntı 250 ml suda çözülür. Sulu çözeltiye 1M HCl eklenerek pH 3'e ayarlanır. Elde edilen kristaller su ve hekzan ile yıkanır, oda sıcaklığında kurutulur.

Sentezlenen 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9a-f**) bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.19-Şekil 5.30).

4-[(4-Butiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (9a) (Muralli vd., 2009) ($C_{18}H_{18}O_5$; 314.34 g/mol):

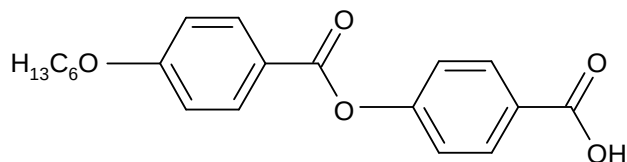


Verim: 2.07 g (% 66) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.16 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.05 (t; $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.56-1.46 (m; 2H, CH_2), 0.99 (t; $J \approx 7.4$ Hz; 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.83 (s; COOH), 164.24 (s; COO), 163.71, 155.38, 126.27, 120.98 (4s; 4 Ar-C), 132.31, 131.75, 121.92, 114.40 (4d; 8 Ar-CH), 68.13 (t; OCH_2), 31.23, 19.30 (2t; 2 CH_2), 13.90 (q; CH_3).

4-[(4-Hekziloksi)benzoiloksi]benzoik asid (9b) (Wang vd., 2008) ($C_{20}H_{22}O_5$; 342.39 g/mol):

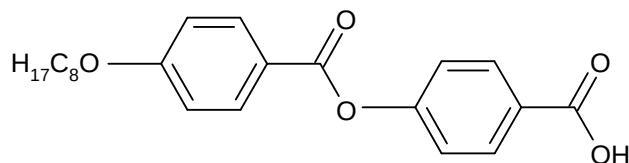


Verim: 3.25 g (% 95) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.17 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.85-1.78 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.49-1.46 (m; 2H, CH_2), 1.37-1.32 (m; 4H, 2 CH_2), 0.91 (t; $J \approx 7.1$ Hz; 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.81 (s; COOH), 163.80 (s; COO), 163.79, 155.48, 126.42, 121.02 (4s; 4 Ar-C), 132.38, 131.82, 121.97, 114.44 (4d; 8 Ar-CH), 68.44 (t; OCH_2), 31.58, 29.10, 25.69, 22.61 (4t; 4 CH_2), 14.03 (q; CH_3).

4-[(4-Oktiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (9c) (Wang vd., 2008) ($C_{22}H_{26}O_5$; 370.44 g/mol):

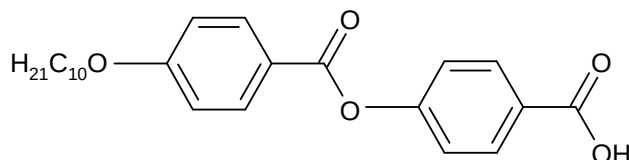


Verim: 3.19 g (% 86) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.17 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t; $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.48-1.43 (m; 2H, CH_2), 1.34-1.24 (m; 8H, 4 CH_2), 0.88 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.85 (s; COOH), 164.18 (s; COO), 163.76, 155.49, 126.50, 121.02 (4s; 4 Ar-C), 132.36, 131.82, 121.96, 114.45 (4d; 8 Ar-CH), 68.50 (t; OCH_2), 31.93, 29.45, 29.34, 29.24, 26.13, 22.79 (6t; 6 CH_2), 14.22 (q; CH_3).

4-[(4-Desiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (9d) (Achten vd., 2004) ($C_{24}H_{30}O_5$; 398.50 g/mol):

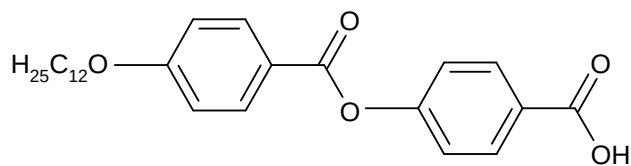


Verim: 3.39 g (% 85) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.17 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.84-1.78 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.49-1.43 (m; 2H, CH_2), 1.35-1.24 (m; 12H, 6 CH_2), 0.87 (t; $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.82 (s; COOH), 164.32 (s; COO), 163.83, 155.50, 126.51, 120.97 (4s; 4 Ar-C), 132.41, 131.85, 121.99, 114.42 (4d; 8 Ar-CH), 68.40 (t; OCH_2), 31.89, 29.55, 29.54, 29.35, 29.31, 29.09, 25.98, 22.67 (8t; 8 CH_2), 14.10 (q; CH_3).

4-[(4-Dodesiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (9e) (Chen vd., 2007) ($C_{26}H_{34}O_5$; 426.55 g/mol):

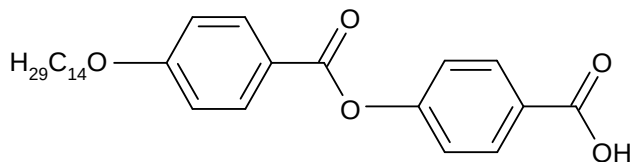


Verim: 3.84 g (% 90) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.17 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.85-1.77 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.50-1.43 (m; 2H, CH_2), 1.35-1.19 (m; 16H, 8 CH_2), 0.87 (t; $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.86 (s; COOH), 164.14 (s; COO), 163.71, 155.43, 126.44, 120.97 (4s; 4 Ar-C), 132.31, 131.77, 121.92, 114.40 (4d; 8 Ar-CH), 68.45 (t; OCH_2), 32.00, 29.80, 29.74, 29.71, 29.67, 29.64, 29.44, 29.19, 26.08, 22.78 (10t; 10 CH_2), 14.20 (q; CH_3).

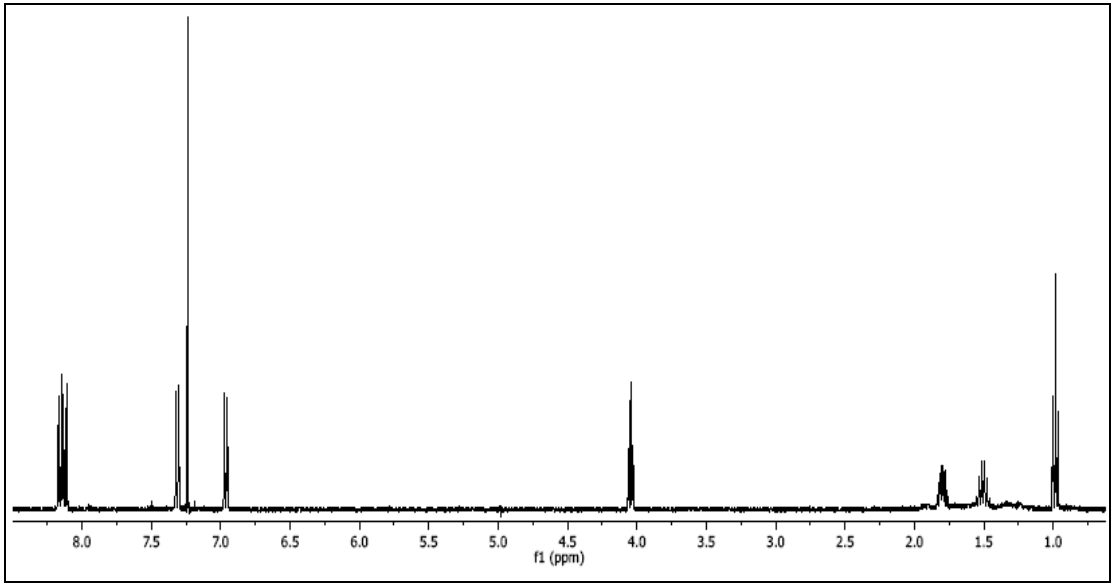
4-[(4-Tetradeciloksi)benzoiloksi]benzoik asid (9f) (Pérez vd., 2008) ($C_{28}H_{38}O_5$; 454.61 g/mol):



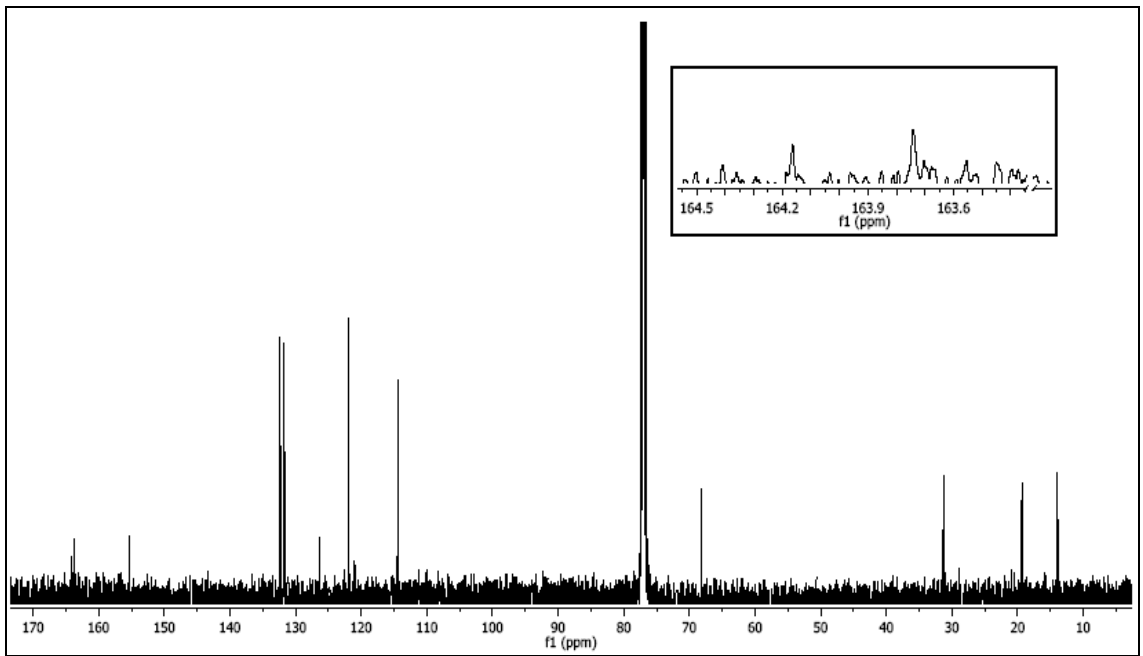
Verim: 4.32 g (% 95) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.16 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.48-1.25 (m; 22H, 11 CH_2), 0.87 (t; $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).

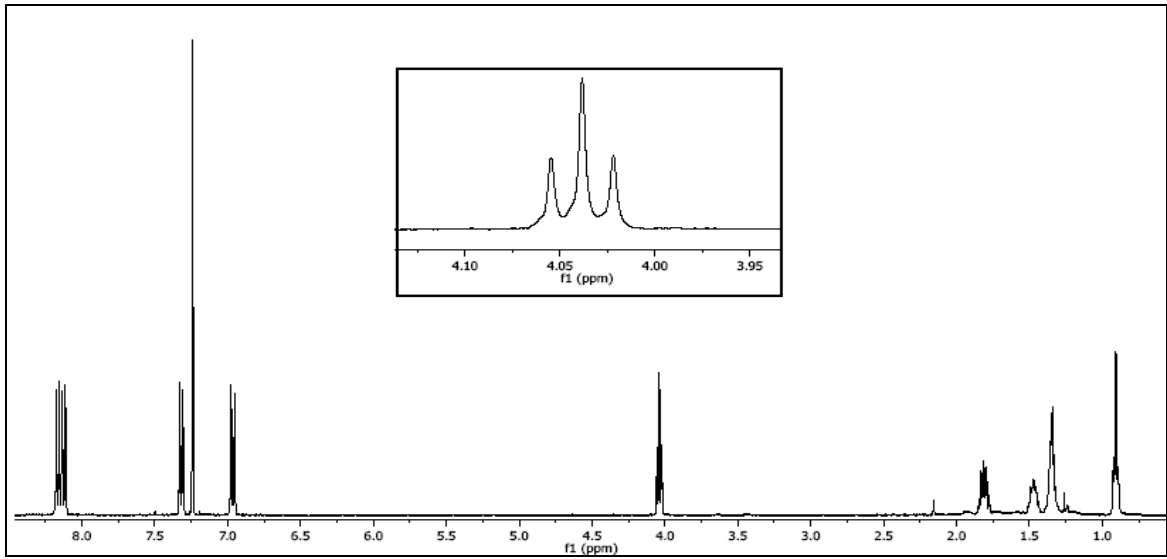
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.80 (s; COOH), 164.20 (s; COO), 163.71, 155.37, 126.22, 120.98 (4s; 4 Ar-C), 132.31, 131.74, 121.92, 114.40 (4d; 8 Ar-CH), 68.46 (t; OCH_2), 32.00, 29.82, 29.80, 29.74, 29.71, 29.67, 29.64, 29.44, 29.19, 26.08, 22.78, 20.92 (12t; 12 CH_2), 14.20 (q; CH_3).



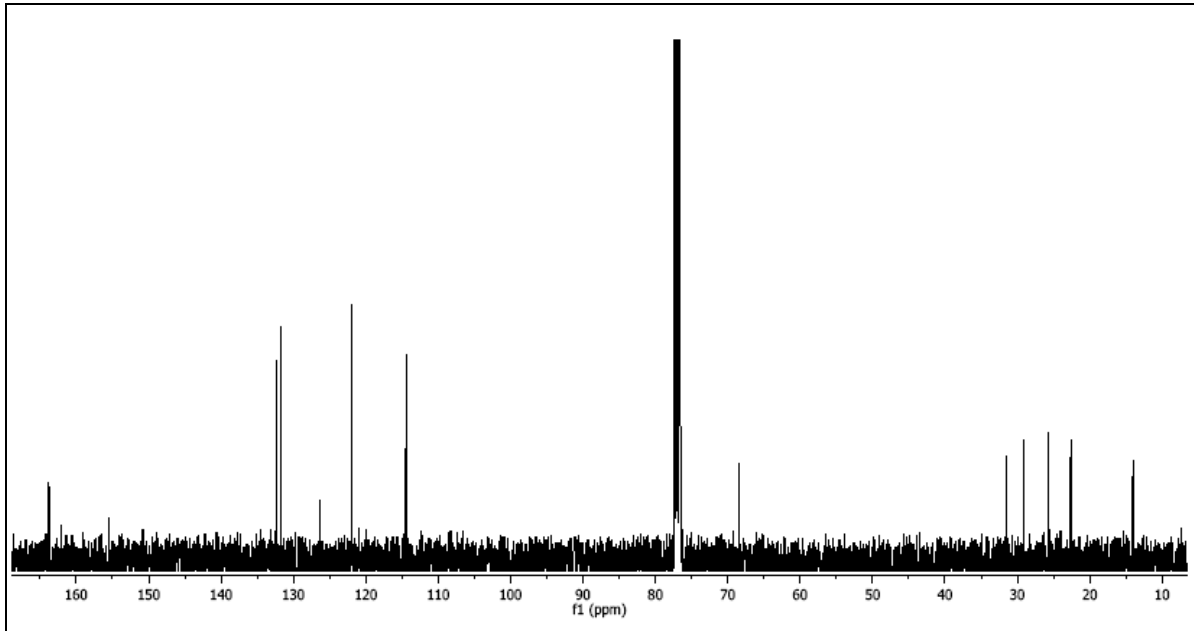
Şekil 5.19 Bileşik **9a**'nın ^1H -NMR spektrumu.



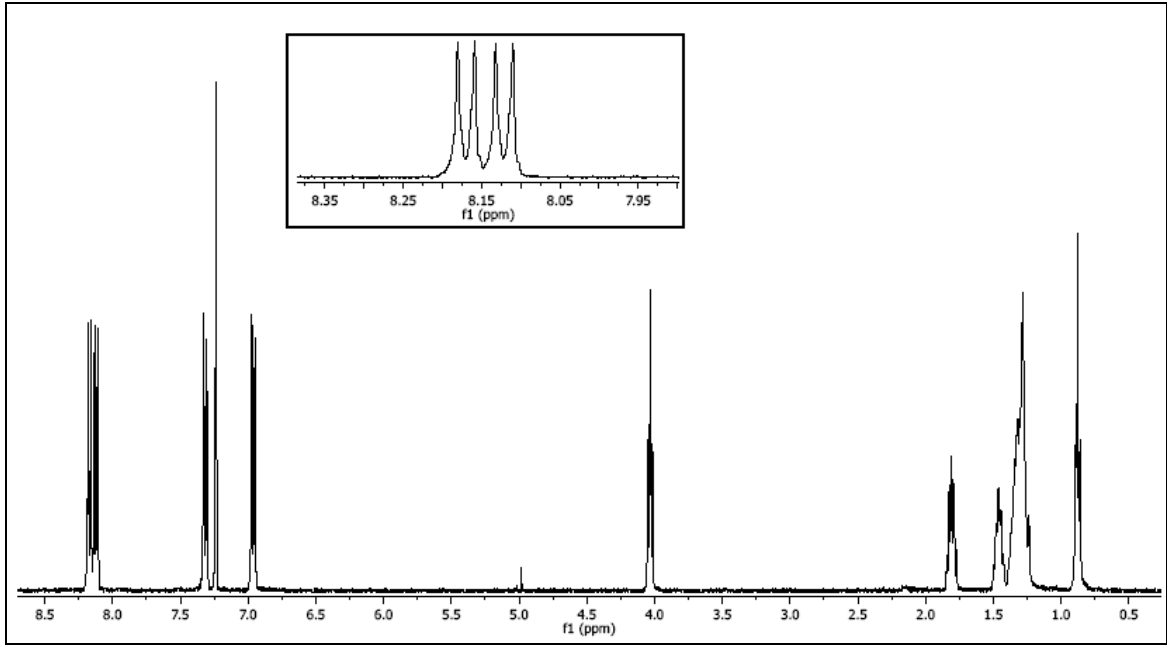
Şekil 5.20 Bileşik **9a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu.



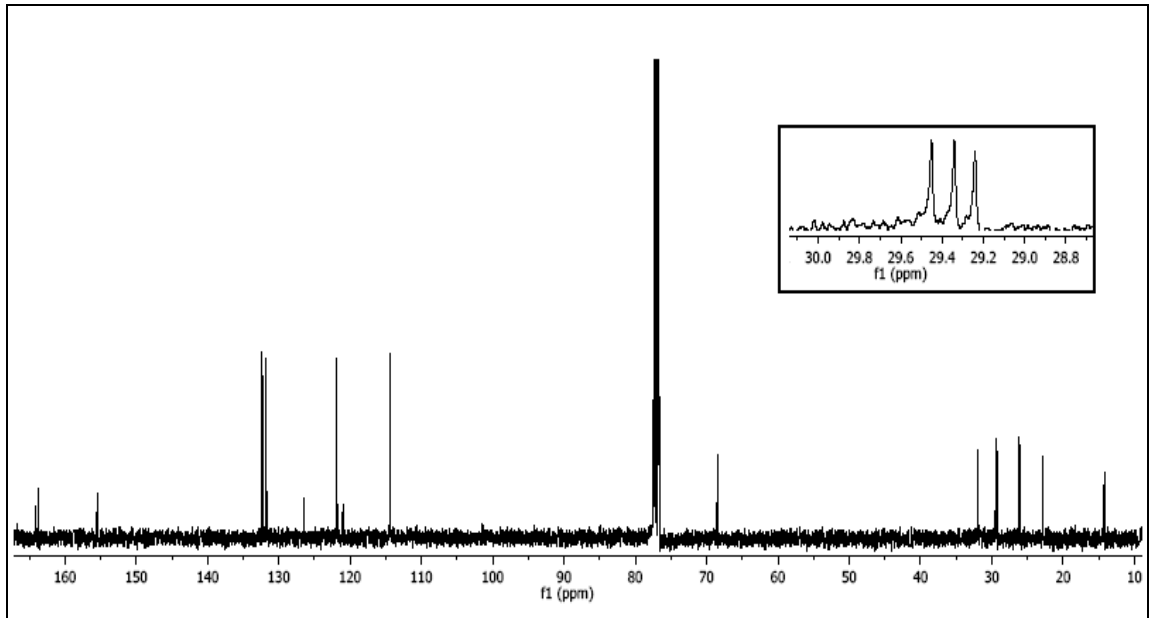
Şekil 5.21 Bileşik **9b**'nin ^1H -NMR spektrumu.



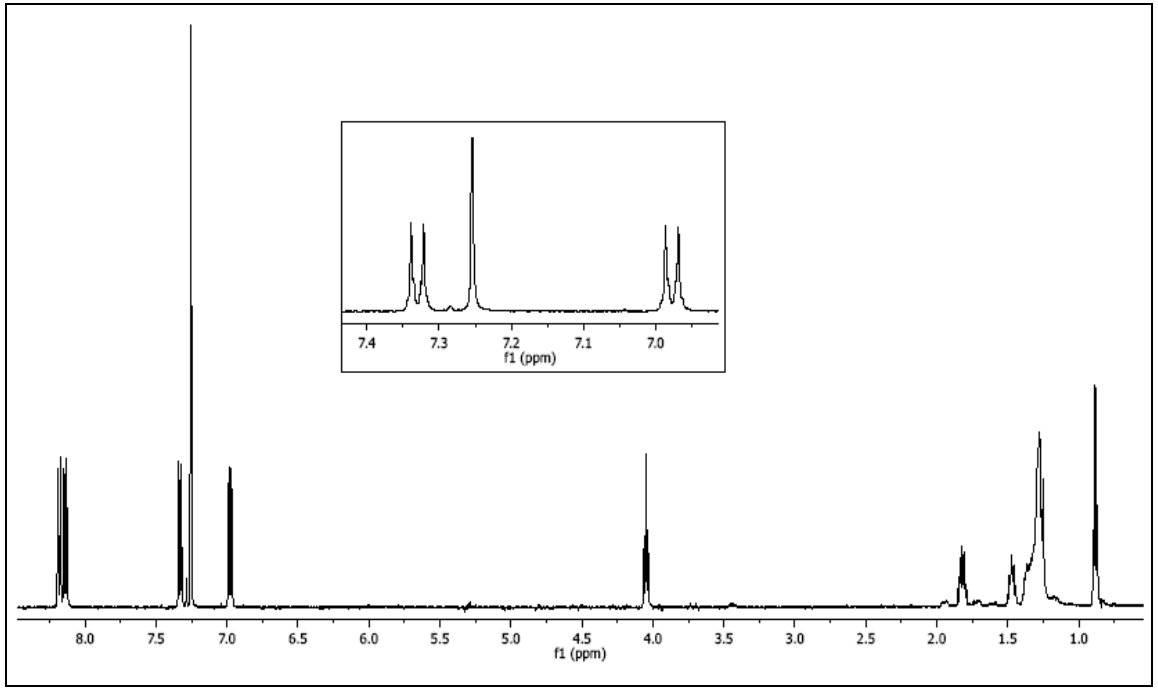
Şekil 5.22 Bileşik **9b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



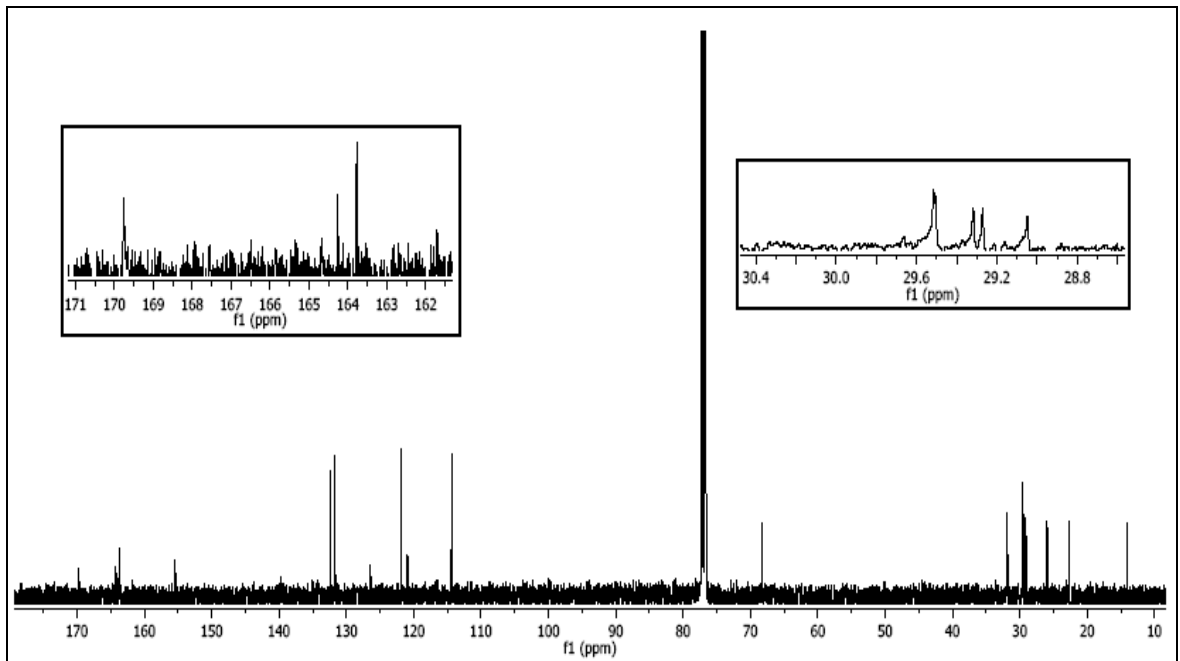
Şekil 5.23 Bileşik **9c**'nin ^1H -NMR spektrumu.



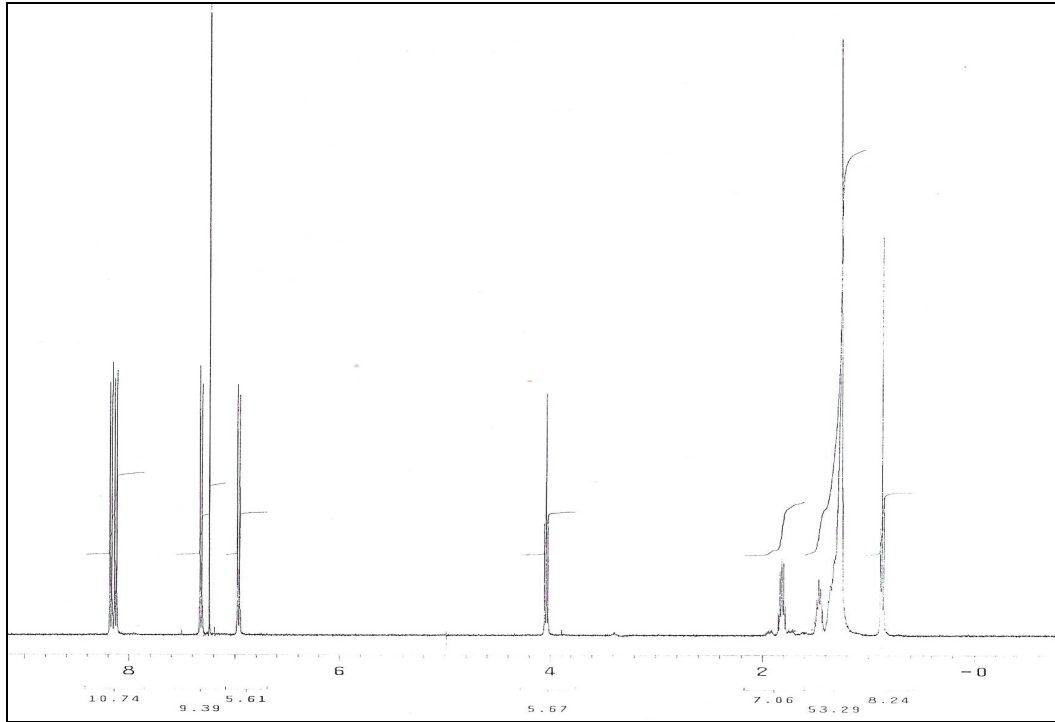
Şekil 5.24 Bileşik **9c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



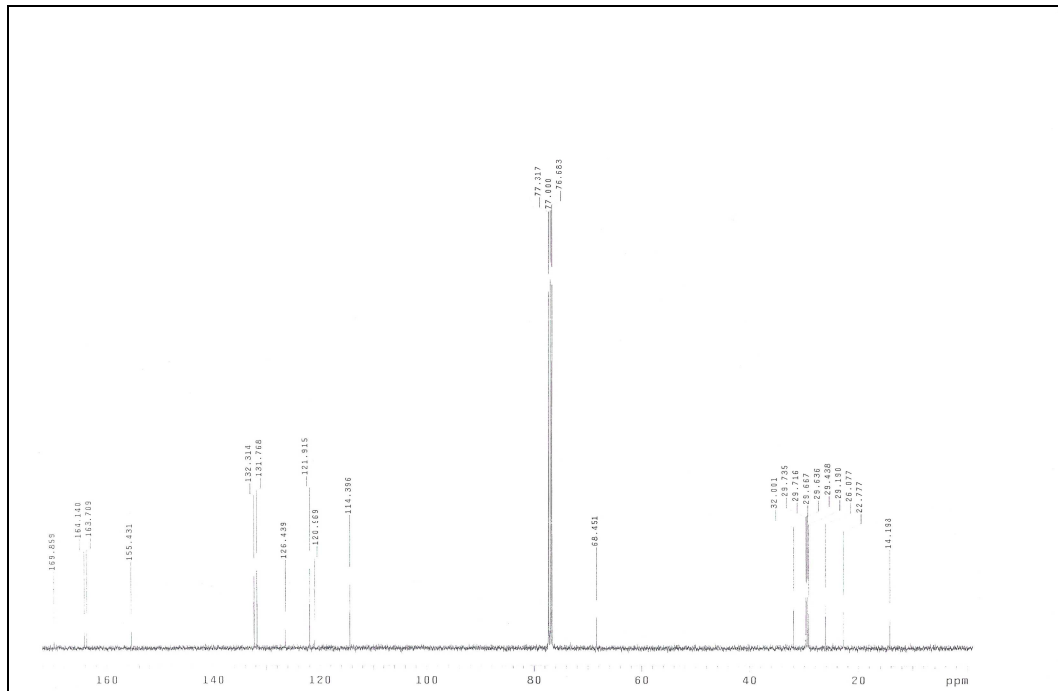
Şekil 5.25 Bileşik **9d**'nin ^1H -NMR spektrumu.



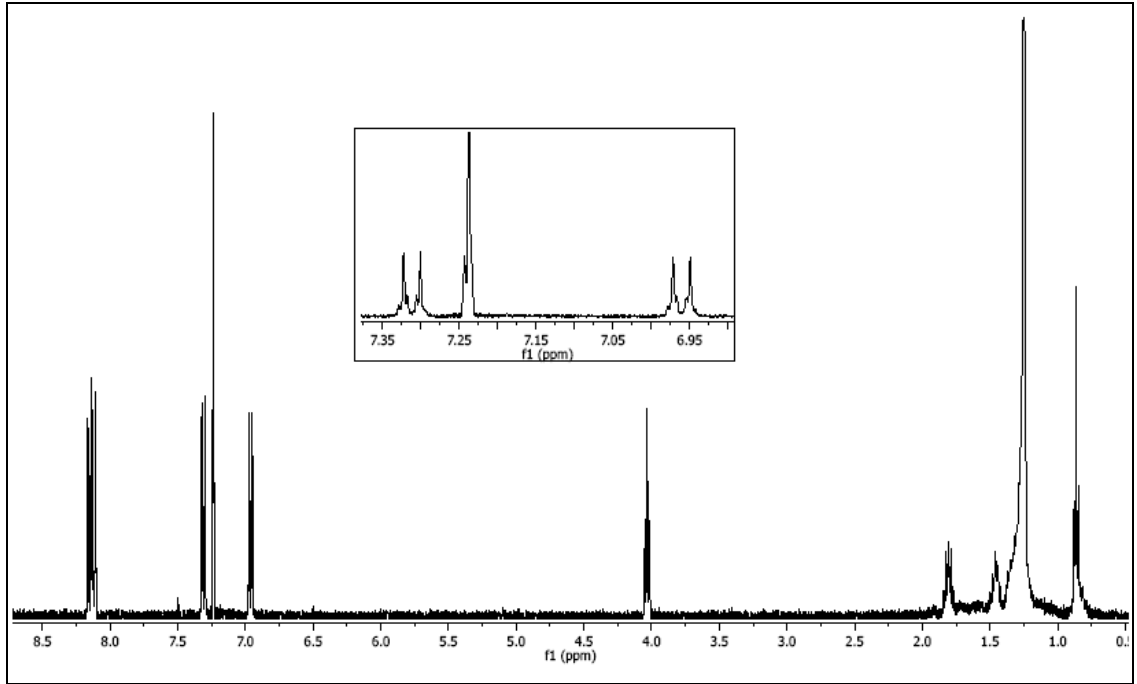
Şekil 5.26 Bileşik **9d**'nin ^{13}C -NMR spektrumu



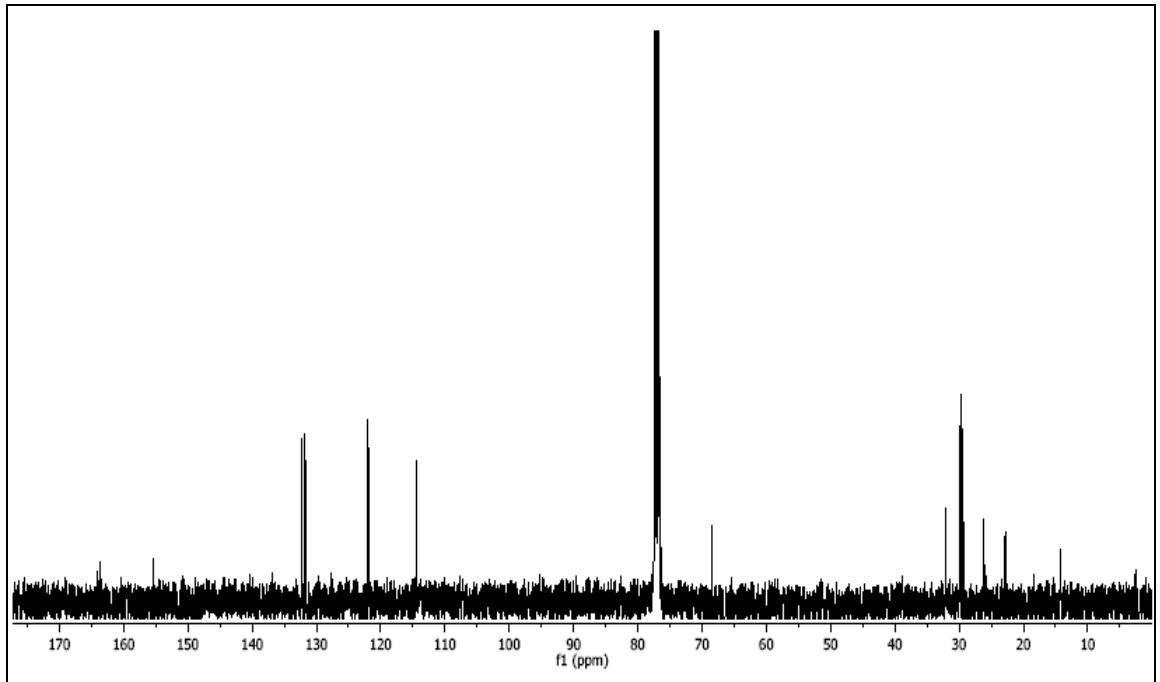
Şekil 5.27 Bileşik **9e**'nin ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.28 Bileşik **9e**'nin ¹³C-NMR spektrumu.



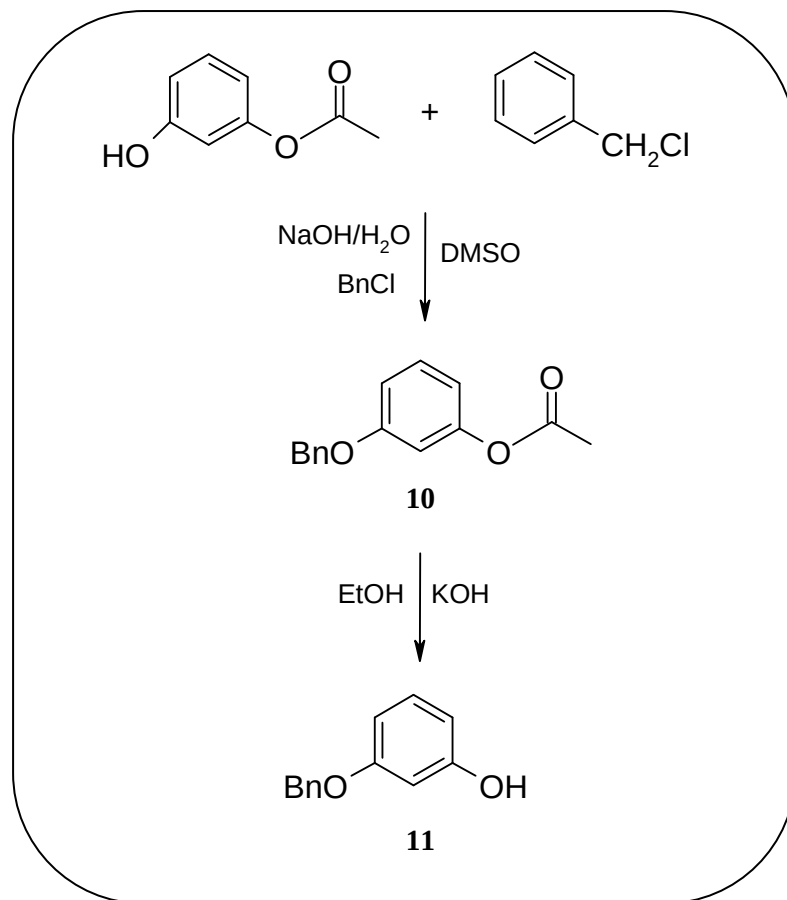
Şekil 5.29 Bileşik **9f**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.30 Bileşik **9f**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

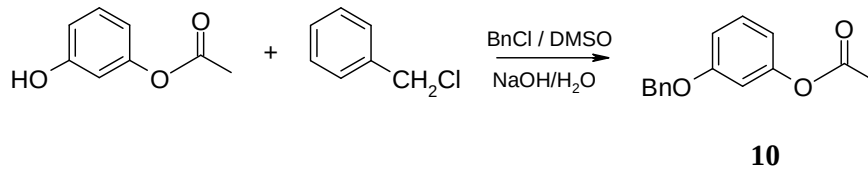
5.1.2 MERKEZİ ÜNİTELERİN SENTEZİ

5.1.2.1 Resorsinol Merkezi Ünitenin Sentezi:



5.1.2.1.1 1-Benziloksi-3-asetoksibenzen Bileşiğinin Sentezi:

1-Benziloksi-3-asetoksibenzen (10) (Makoto vd., 2002) ($C_{15}H_{14}O_3$; 242.27 g/mol):



Reaktifler:

20 mmol	Resorsinolmonoasetat
0.8 g/3 ml	NaOH/H ₂ O
21 mmol	Benzilklörür
30 ml	DMSO

1-Benziloksi-3-asetoksibenzen (**10**) bileşiğinin sentezi için, resorsinolmonoasetat DMSO’te çözülür ve üzerine sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilir. Bu karışım homojen olduktan sonra benzilklörür damlatma hunusu ile yavaşça reaksiyona karışımına eklenir ve oda sıcaklığında argon gazı altında 24 saat karıştırılır. Karışım 78 ml buzlu suyun içine dökülür, eter ve NaCl çözeltisi ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz susuz Na_2SO_4 ile kurutulur, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (silikajel 60, kloroform).

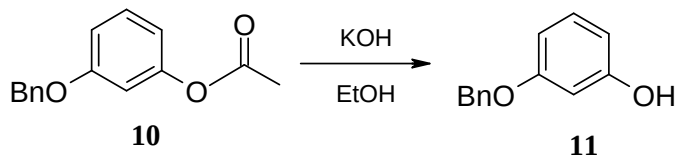
Sentezlenen Bileşik **10**’un yapısı 1H -NMR spektroskopik yöntem ile aydınlatılmıştır.

Verim: 1.99 g (% 41) beyaz kristal.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.42-7.26 (m; 5 Ar-H), 7.17 (dd, $J \approx 8.2$ Hz, $J \approx 7.9$ Hz; 1 Ar-H), 6.85-6.82 (m; 1 Ar-H), 6.46 (dd, $J \approx 2.4$ Hz ve $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H), 6.70-6.67 (m; 1 Ar-H), 5.01 (s; 2H, OCH_2Ar), 2.27 (s; 3H, CH_3).

5.1.2.1.2 3-Benziloksifenol Bileşiğinin Sentezi:

3-Benziloksifenol (11) (Makoto vd., 2002) ($C_{13}H_{12}O_2$; 200.24 g/mol):



Reaktifler:

8.2 mmol 1-Benziloksi-3-asetoksibenzen (**10**)

30 ml %10'luk su-etanol

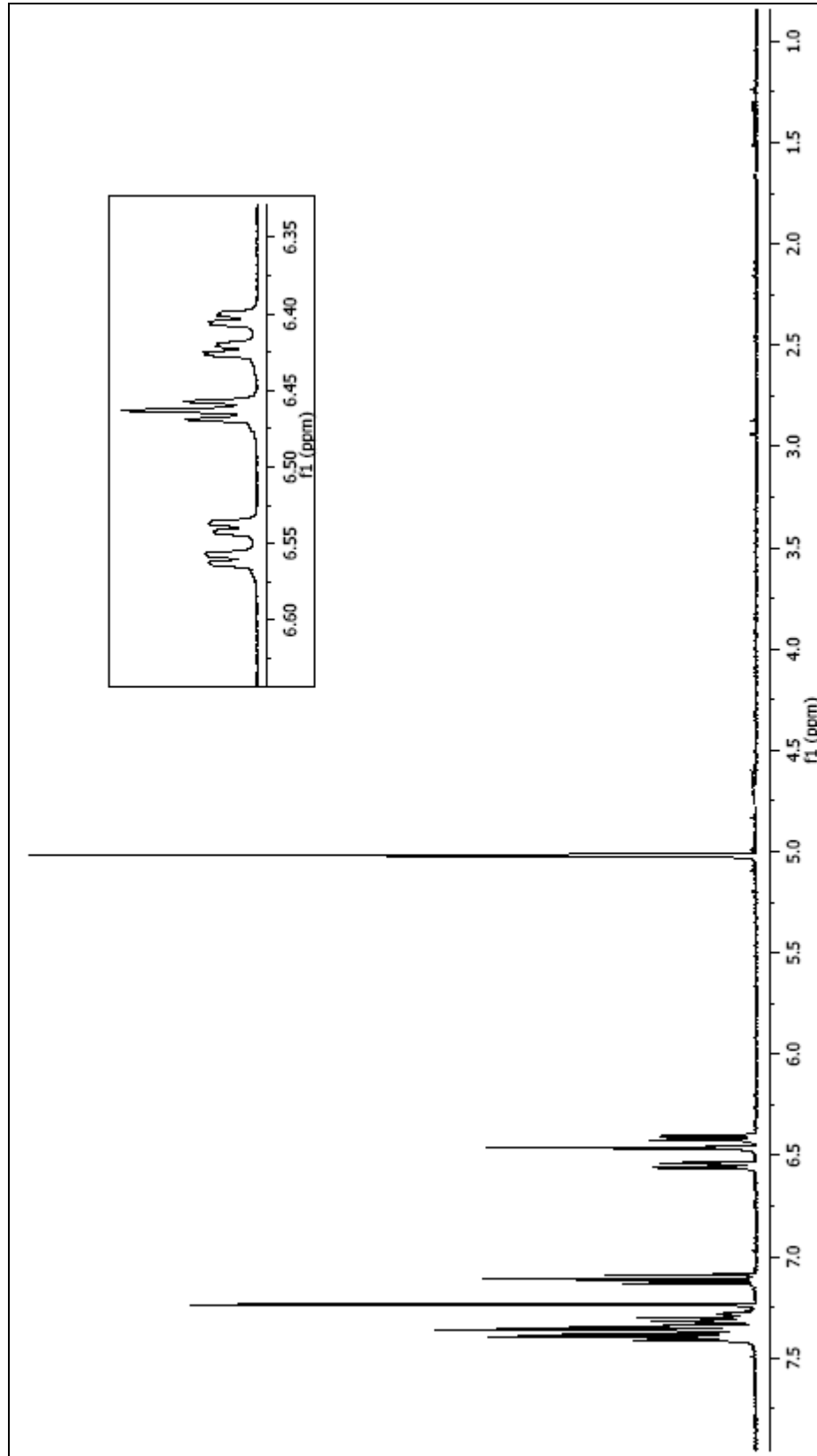
24.8 mmol KOH

3-Benziloksifenol (**11**) bileşiğinin sentezi için, 1-Benziloksi-3-asetoksibenzen (**10**) bileşiğinin üzerine %10'luk su-etanol çözeltisi ve KOH ilave edilir. Reaksiyon 10 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon karışımı 33 ml suyun içine dökülür, HCl ile pH'ı 3'e ayarlanır ve eter ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz susuz Na_2SO_4 ile kurutulur, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, kloroform).

Sentezlenen Bileşik **11**'in yapısı $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntem ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.31).

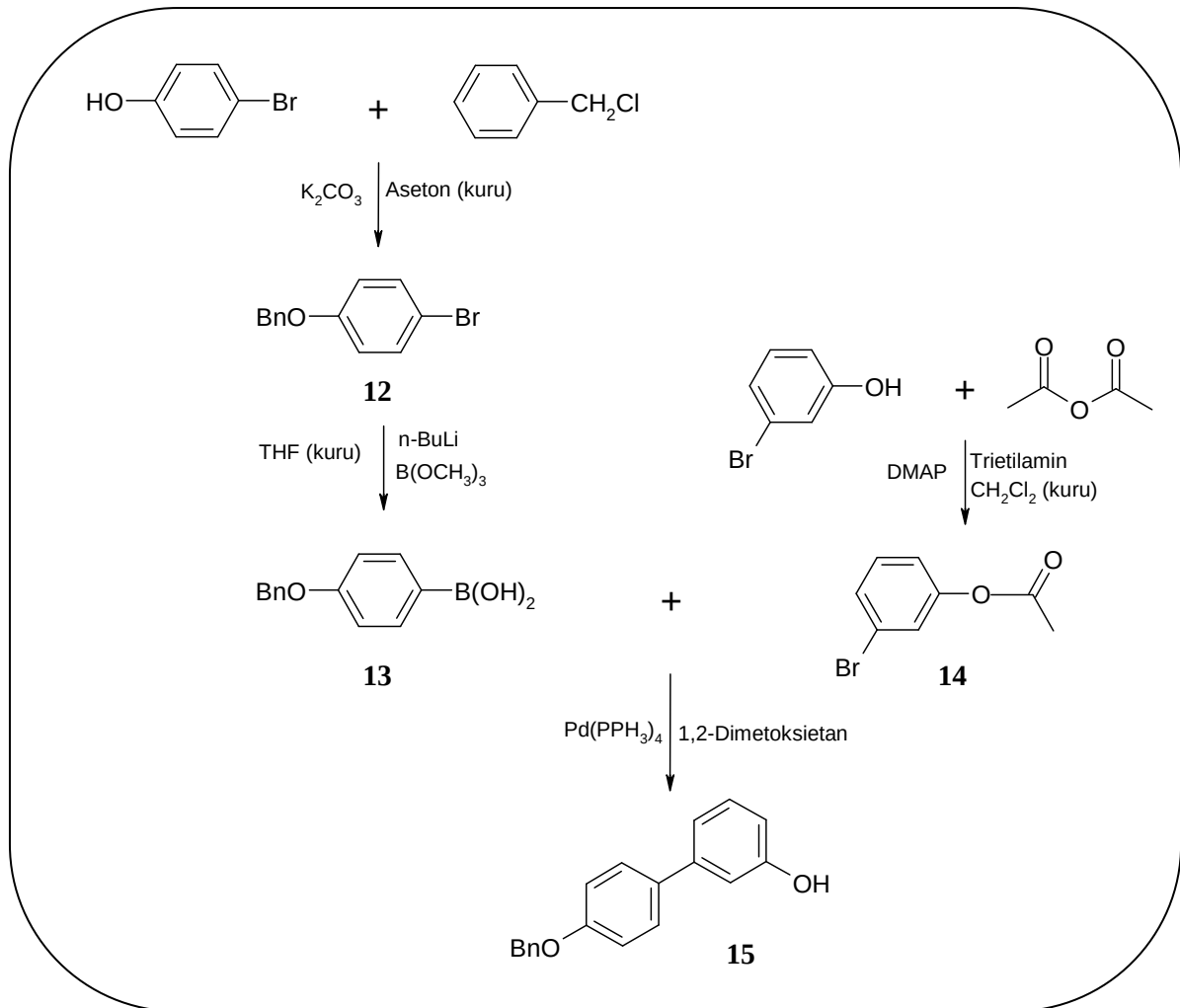
Verim: 0.99 g (% 60) koyu kırmızı sıvı.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.42-7.24 (m; 5 Ar-H), 7.11 (dd, $J \approx 8.2$ Hz ve $J \approx 8.0$ Hz; 1 Ar-H), 6.56-6.54 (m; 1 Ar-H), 6.46 (dd, $J \approx 2.4$ Hz ve $J \approx 2.3$ Hz; 1 Ar-H), 6.43-6.40 (m; 1 Ar-H), 5.02 (s; 2H, OCH_2Ar).



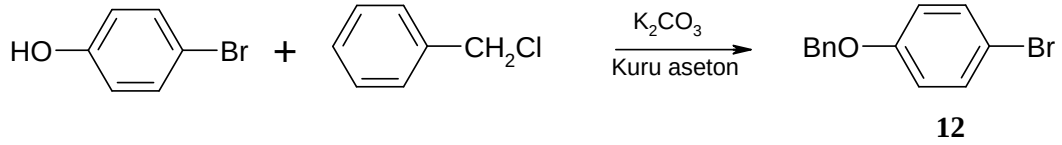
Şekil 5.31 Bileşik **11**'in ^1H -NMR spektrumu.

5.1.2.2 Bifenil Merkezi Ünitenin Sentezi:



5.1.2.2.1 4-Benziloksibromobenzen Bileşiğinin Sentezi:

4-Benziloksibromobenzen (12) (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

4-Benziloksibromobenzen (**12**) bileşiğinin sentezi için; 4-bromofenol, benzilchlorür ve K_2CO_3 kuru asetonunda çözülür. Reaksiyon nem tutucu $CaCl_2$ tüpü varlığında geri soğutucu altında 8 saat kaynatılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında soğutulur, süzgeç kağıdından süzülür ve buzlu su karışımının içine dökülür. Elde edilen karışım eterle ekstraksiyon yapılır. Organik fazlar susuz Na_2SO_4 ile kurutulup, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün etanolden kristallendirilir.

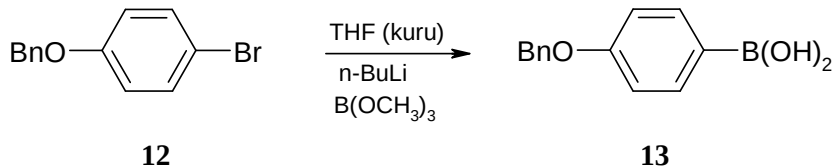
Sentezlenen 4-Benziloksibrombenzol (**12**) bileşiğinin yapısı 1H -NMR spektroskopik yöntem ile aydınlatılmıştır.

Verim: 22.42 g (% 71) beyaz kristal.

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_2Ar).

5.1.2.2.2 4-Benziloksibenzen Boronik Asid Bileşiğinin Sentezi:

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



Reaktifler:

55 mmol	4-Benziloksibromobenzen (12)
60.5 mmol	n-BuLi
110 mmol	B(OCH ₃) ₃
145 ml	Kuru THF
36 ml	%10 HCl

4-Benziloksibenzenboronik asid (**13**) bileşiğinin sentezi için; azot atmosferi altında 4-benziloksibrombenzol (**12**) kuru THF ile çözülür. Reaksiyon sıcaklığı kuru buz yardımı ile -78 °C'ye ayarlanır ve n-BuLi ilave edilip reaksiyon karışımı 1 saat karıştırılır. Bir saat sonra trimetilborat ilave edilerek 1 saat daha karıştırılır. Oda sıcaklığında soğutulan reaksiyon karışımı 24 saat karıştırıldıktan sonra %10'luk HCl ilave edilerek karıştırmaya 2 saat daha devam edilir. Reaksiyon karışımı eter ve su ile ekstraksiyon yapılır, elde edilen organik faz susuz Na₂SO₄ ile kurutulup, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve ham ürün toluenden kristallendirilir.

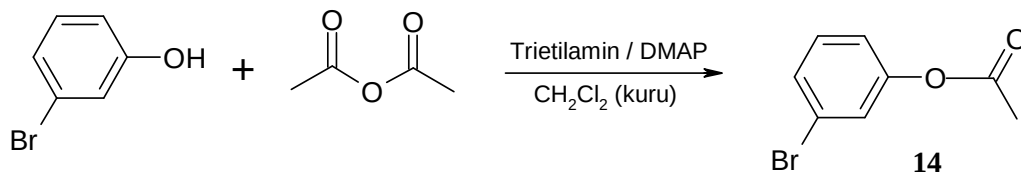
4-Benziloksibenzen boronik asid (**13**) bileşiğinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntem ile aydınlatılmıştır.

Verim: 6.65 g (% 53) beyaz kristal.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.75 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.46-7.31 (m; 5 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 5.15 (s, 2H, 2 OH), 5.12 (s; 2H, OCH₂Ar).

5.1.2.2.3 3-Bromofenil Asetat Bileşiğinin Sentezi:

3-Bromofenil asetat (14) (Keith vd., 2007) ($C_8H_7O_2Br$; 215.05 g/mol):



Reaktifler:

10 mmol	3-Bromofenol
11 mmol	Asetikasid anhidrit
12 mmol	Trietilamin
Katalitik miktar	DMAP
70 ml	CH_2Cl_2 (kuru)

3-Bromofenil asetat (**14**) bileşiğinin sentezi için; 3-bromofenol kuru CH_2Cl_2 'da çözülür, asetikasit anhidrit, trietilamin ve katalitik miktarda DMAP eklenir. Reaksiyon karışımı azot gazı altında oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımı suya dökülür ve %10'luk HCl çözeltisi ilavesiyle Ph 7'ye ayarlanır. CH_2Cl_2 ile ekstraksiyon yapılır ve organik fazlar Na_2SO_4 ile kurutulup, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

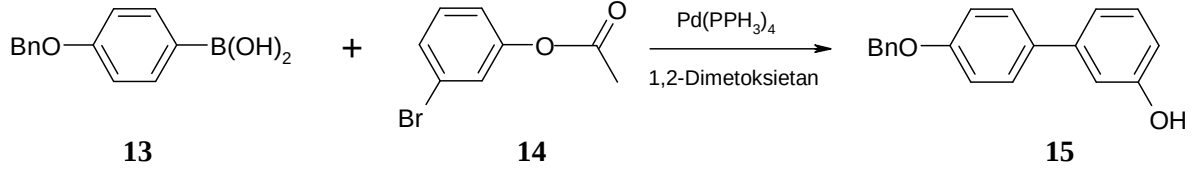
3-Bromofenilasetat (**14**) bileşiğinin yapısı 1H -NMR spektroskopik yöntem ile aydınlatılmıştır.

Verim: 2.11 g (% 98) 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, $J \approx 8.1$ Hz; 1 Ar-H), 7.04-7.01 (m; 1 Ar-H), 2.28 (s; 3H, CH_3).

5.1.2.2.4 4'-Benziloksibifenil-3-ol Bileşiğinin Sentezi:

4'-Benziloksibifenil-3-ol (15) (Keith vd., 2006) ($C_{19}H_{16}O_2$; 276.33 g/mol):



Reaktifler:

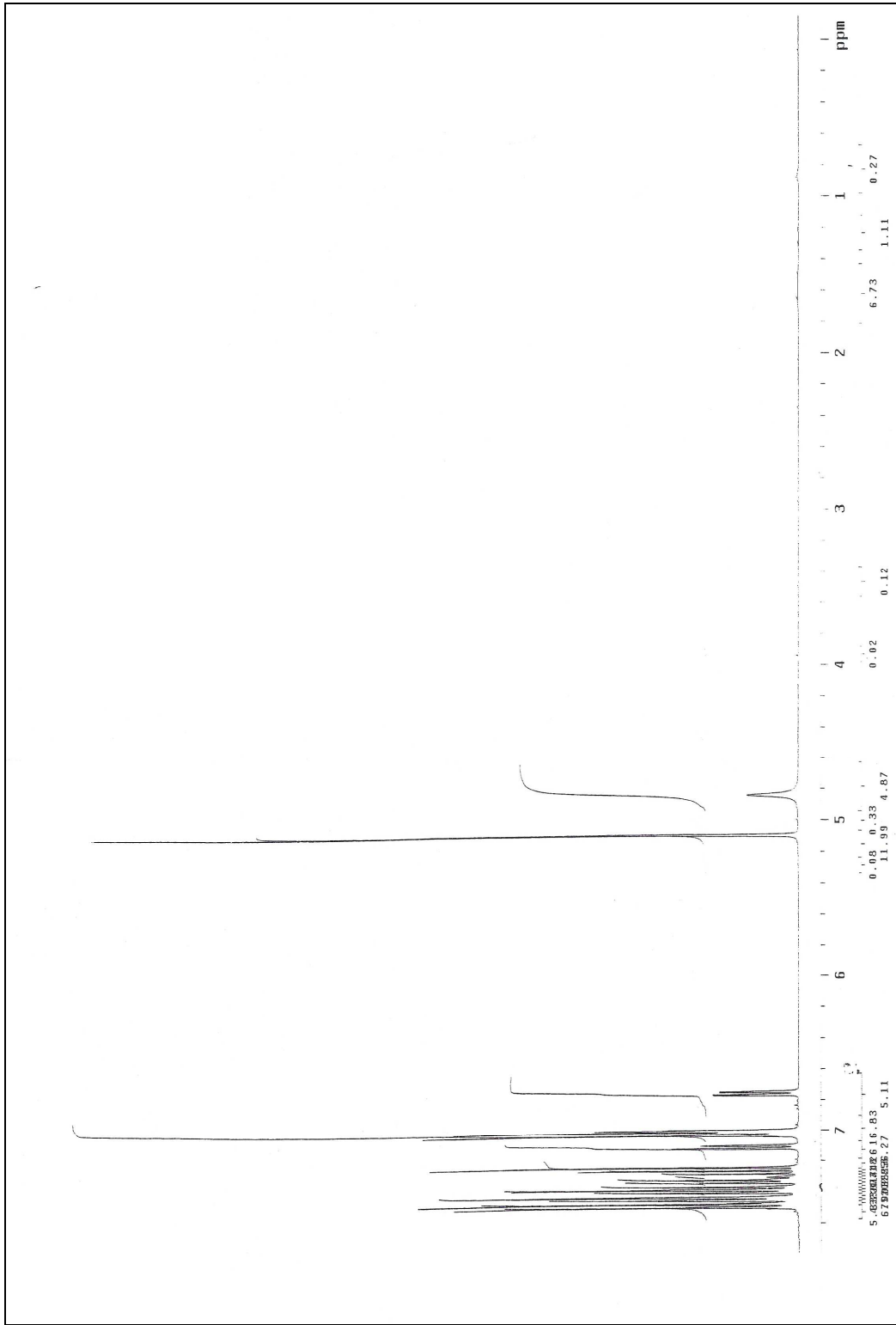
20 mmol	4-Benziloksibenzen boronik asid (13)
20 mmol	3-Bromofenilasetat (14)
0.88 mmol	$\text{Pd(PPh}_3)_4$
30 ml	NaHCO_3 (doymuş)
60 ml	1,2-Dimetoksietan

4'-Benziloksibifenil-3-ol (**15**) bileşiğinin sentezi için; 4-Benziloksibenzenboronik asid (**13**) 1,2-dimetoksietan'da çözülür. 3-Bromofenilasetat (**14**), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ ve doymuş NaHCO_3 ilave edilir, reaksiyon karışımı argon atmosferinde geri soğutucu altında 8 saat kaynatılır. Reaksiyon sonrası çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur, kalan katı madde kloroform ve NaCl çözeltisi ile ekstraksiyon yapılır. Kalan katalizörü uzaklaştırmak için silikajelden kloroform yardımı ile süzme yapılır. Elde edilen madde susuz Na_2SO_4 ile kurutulup, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve ham ürün kloroformda kristallendirilir.

4'-Benziloksibifenil-3-ol (**15**) bileşiğinin yapısı $^1\text{H-NMR}$ spektrofotometrik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.32).

Verim: 3.76 g (% 68) beyaz kristal.

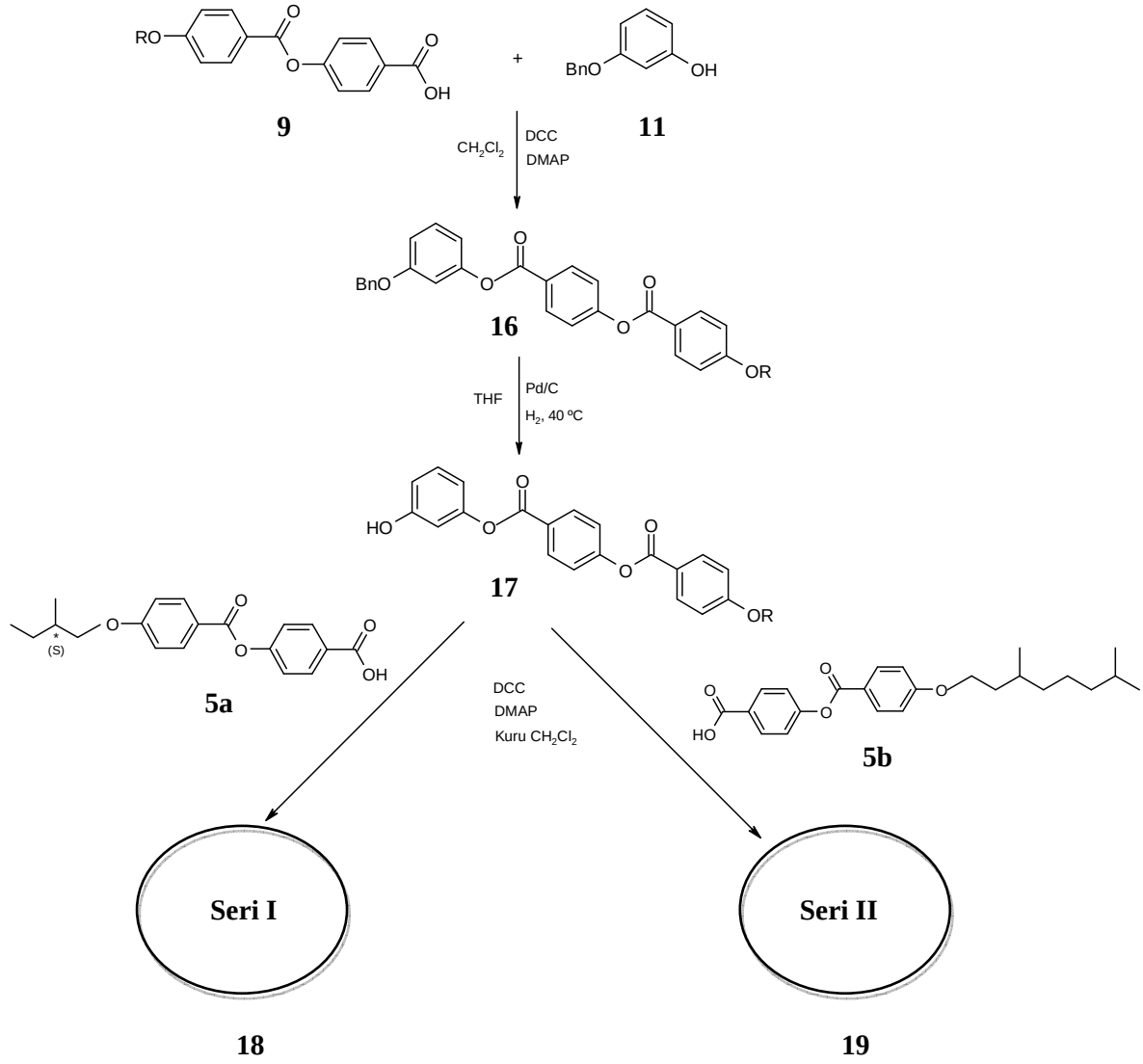
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.49 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.45-7.26 (m; 6 Ar-H), 7.12-6.99 (m; 4 Ar-H), 6.75 (dd, $J \approx 7.7$ ve $J \approx 2.3$ Hz; 1 Ar-H), 5.09 (s; 2H, OCH_2Ar), 4.83 (s; 1H, OH).



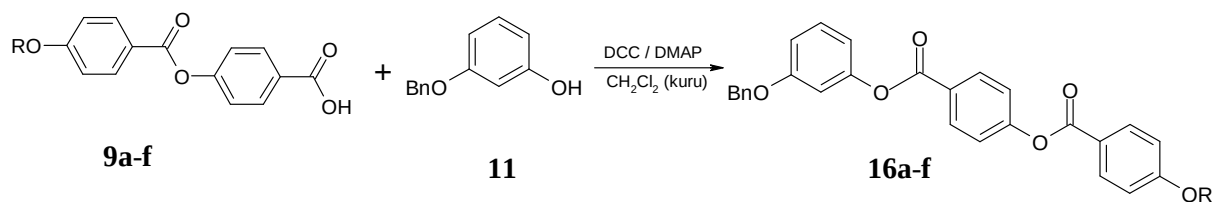
Şekil 5.32 Bileşik 15'in ^1H -NMR spektrumu.

5.1.3 "BENT-CORE" BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

5.1.3.1 Resorsinol Merkezi Üniteli "Bent-Core" Bileşiklerinin Sentezi:



5.1.3.1.1 3-Benziloksifenil-4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoat Bileşiklerinin Sentezi:



a: R= C₄H₉ **b:** R= C₆H₁₃ **c:** R= C₈H₁₆

d: R= C₁₀H₂₁ **e:** R= C₁₂H₂₅ **f:** R= C₁₄H₂₉

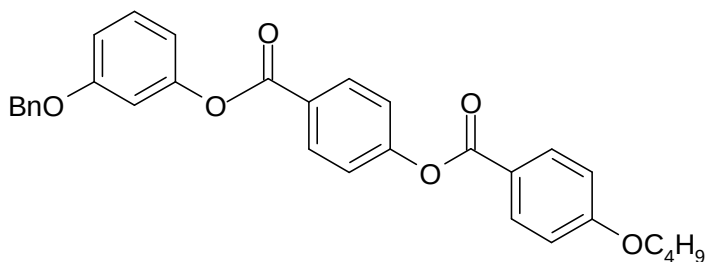
Reaktifler:

1 mmol	3-Benziloksifenol (11)
0.7 mmol	4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (9a-f)
1.25 mmol	DCC
0.1 mmol	DMAP
10 ml	CH ₂ Cl ₂ (kuru)

3-Benziloksifenil-4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoat (**16a-f**) bileşiklerinin sentezi için; 3-Benziloksifenol (**11**) kuru CH₂Cl₂'de çözülür. Reaksiyona 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9a-f**), DCC ve DMAP ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında argon atmosferinde 24 saat karıştırılır. Karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, kloroform).

Sentezlenen **16a-f** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntem ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.33-Şekil 5.38).

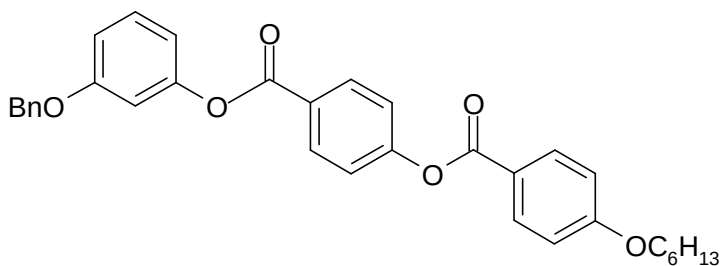
3-Benziloksifenil-4-(4-butiloksibenzoiloksi)benzoat (16a) ($C_{31}H_{28}O_6$; 496.56 g/mol):



Verim: 0.28 g (% 81) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.25 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.40-7.27 (m; 8 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.90-6.80 (m; 3 Ar-H), 5.06 (s; 2H, OCH_2Ar), 4.05 (t; $J \approx 6.4$ Hz; 2H, OCH_2), 1.88-1.73 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.56-1.45 (m; 2H, CH_2), 0.98 (t; $J \approx 7.3$ Hz; 3H, CH_3).

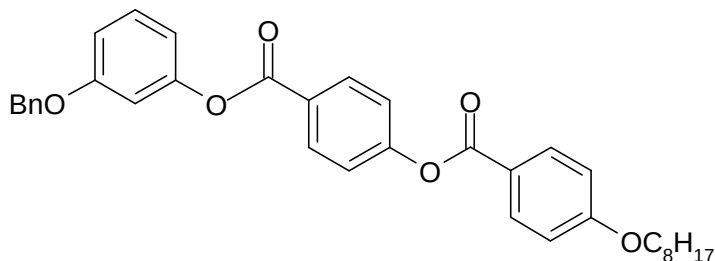
3-Benziloksifenil-4-(4-hekziloksibenzoiloksi)benzoat (16b) (Balamurugan vd., 2010) ($C_{33}H_{32}O_6$; 524.61 g/mol):



Verim: 0.32 g (% 88) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.25 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.43-7.29 (m; 8 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.93-6.82 (m; 3 Ar-H), 5.06 (s; 2H, OCH_2Ar), 4.04 (t; $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.85-1.79 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.50-1.33 (m; 6H, 3 CH_2), 0.91 (t; $J \approx 7.1$ Hz; 3H, CH_3).

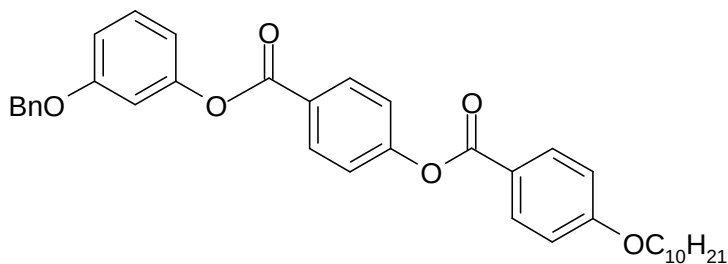
3-Benziloksifenil-4-(4-oktiloksibenzoiloksi)benzoat (16c) (Weissflog vd., 2005) ($C_{35}H_{36}O_6$; 552.67 g/mol):



Verim: 0.37 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), 7.42-7.31 (m; 8 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.93-6.83 (m; 3 Ar-H), 5.06 (s; 2H, OCH_2Ar), 4.04 (t; $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.83-1.80 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.50-1.29 (m; 10H, 5 CH_2), 0.88 (t; $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

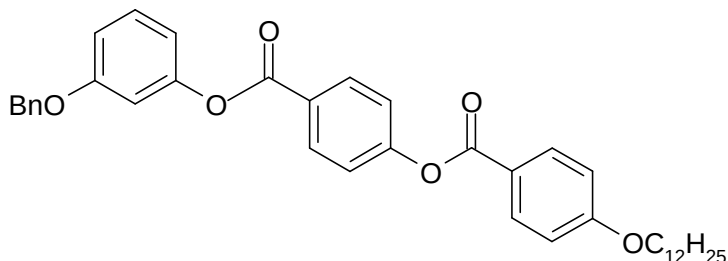
3-Benziloksifenil-4-(4-desiloksibenzoiloksi)benzoat (16d) (Balamurugan vd., 2010) ($C_{37}H_{40}O_6$; 580.72 g/mol):



Verim: 0.30 g (% 73) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.25 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 9.1$ Hz; 2 Ar-H), 7.44-7.25 (m; 8 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 9.1$ Hz; 2 Ar-H), 6.90-6.81 (m; 3 Ar-H), 5.06 (s; 2H, OCH_2Ar), 4.04 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.83-1.78 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.48-1.24 (m; 14H, 7 CH_2), 0.87 (t; $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).

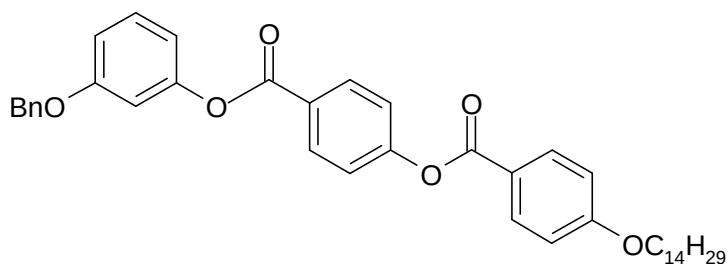
3-Benziloksifenil-4-(4-dodesiloksibenzoiloksi)benzoat (16e) (Weissflog vd., 2005)
(C₃₉H₄₄O₆; 608.77 g/mol):



Verim: 0.31 g (% 73) beyaz kristal.

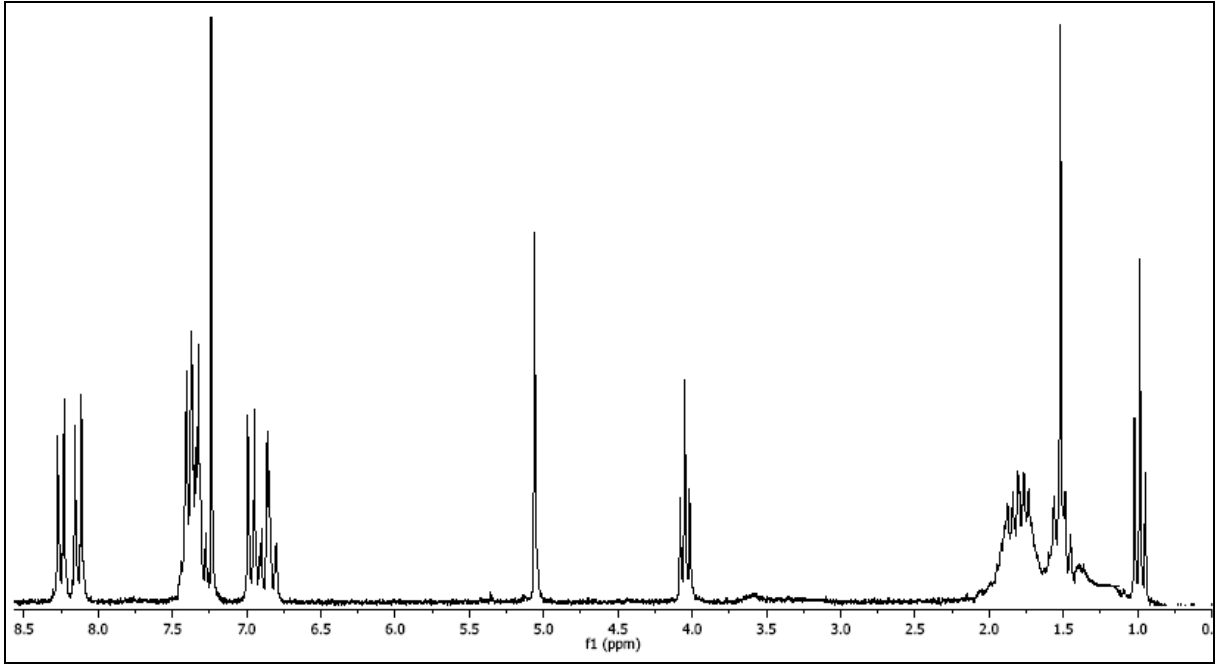
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.25 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.43-7.24 (m; 8 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.90-6.81 (m; 3 Ar-H), 5.06 (s; 2H, OCH₂Ar), 4.04 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.83-1.77 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.26 (m; 18H, 9 CH₂), 0.87 (t; *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).

3-Benziloksifenil-4-(4-tetradesiloksibenzoiloksi)benzoat (16f) (C₄₁H₄₈O₆; 636.83 g/mol):

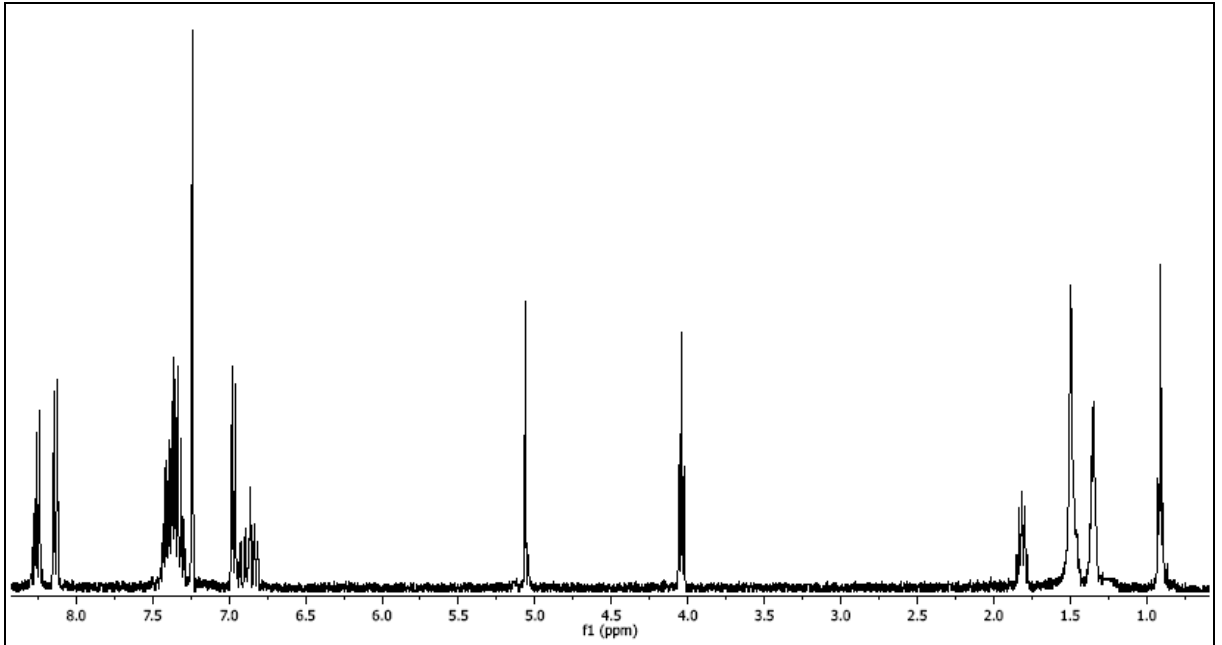


Verim: 0.33 g (% 73) beyaz kristal.

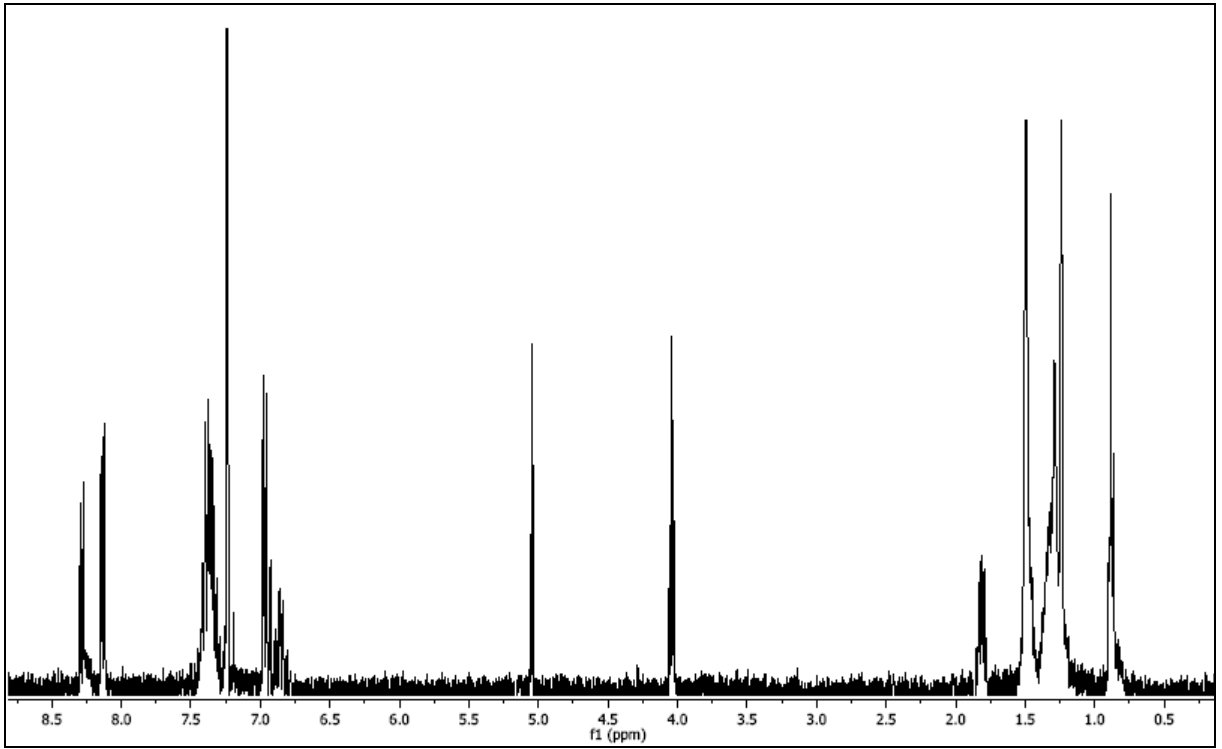
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.25 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.43-7.29 (m; 8 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.93-6.83 (m; 3 Ar-H), 5.06 (s; 2H, OCH₂Ar), 4.04 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.83-1.79 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.46-1.23 (m; 22H, 11 CH₂), 0.87 (t; *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃).



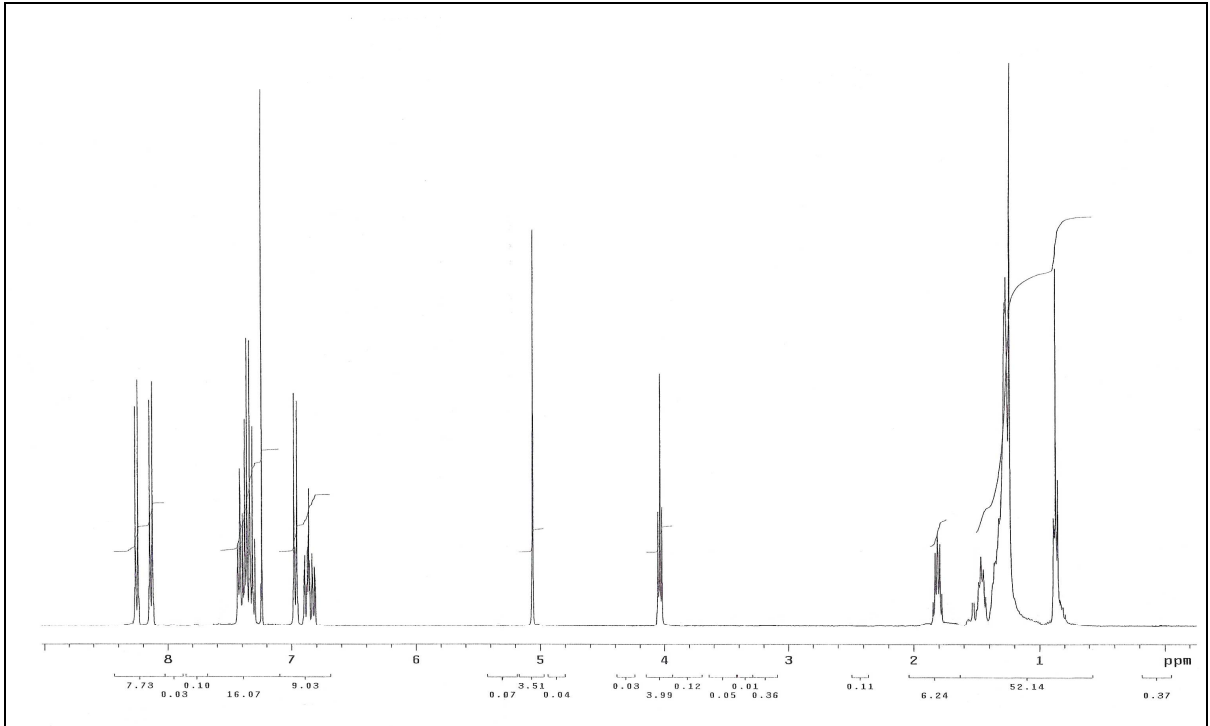
Şekil 5.33 Bileşik **16a**'nın ^1H NMR spektrumu.



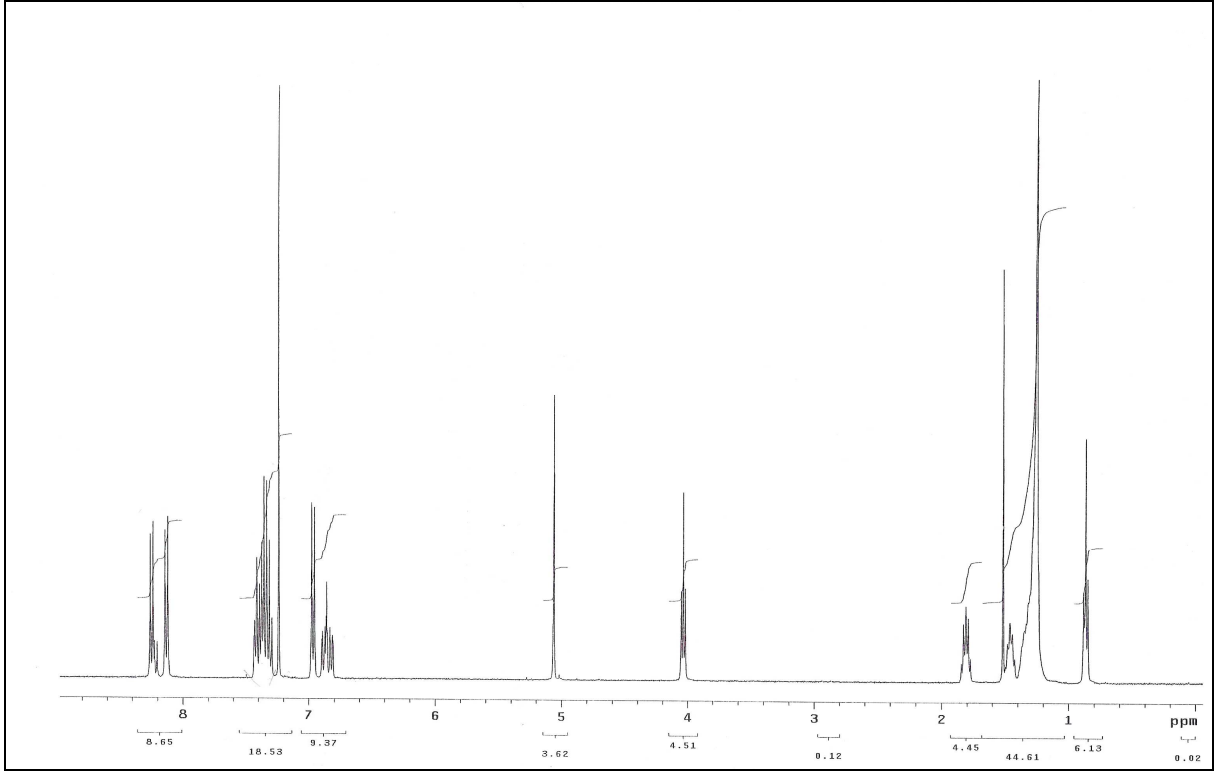
Şekil 5.34 Bileşik **16b**'nin ^1H NMR spektrumu.



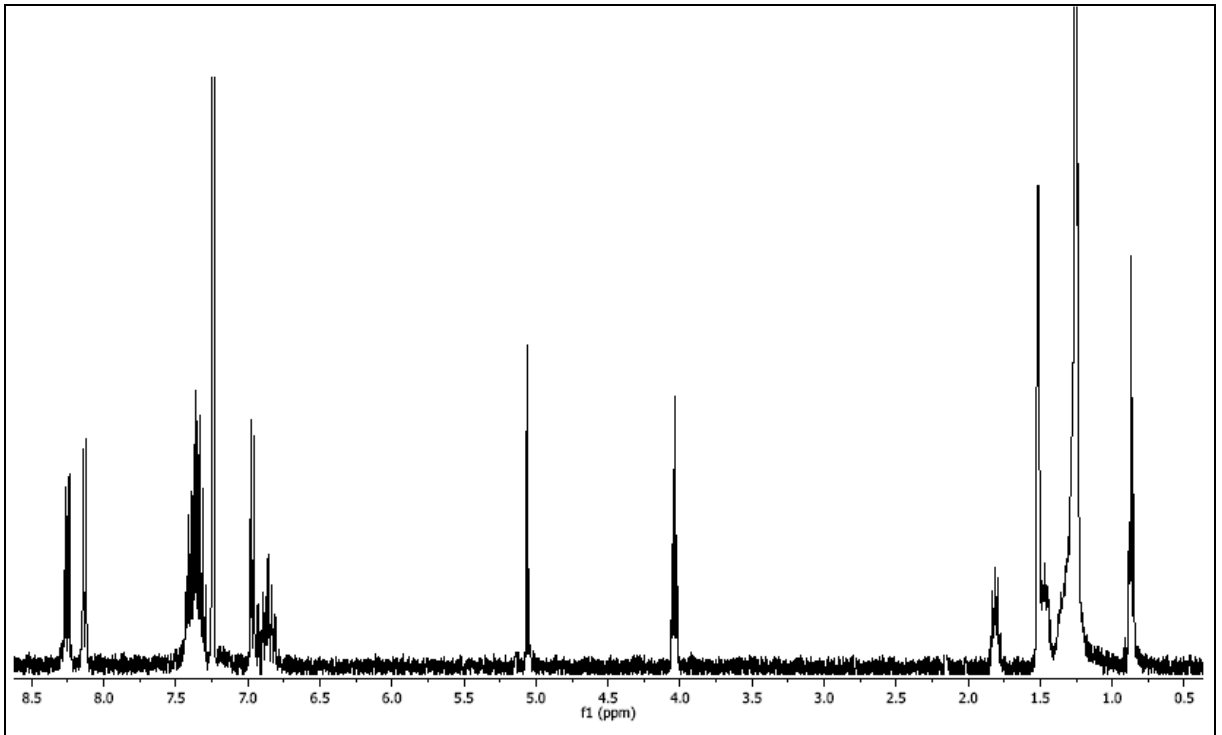
Şekil 5.35 Bileşik **16c**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.36 Bileşik **16d**'nin ^1H -NMR spektrumu.

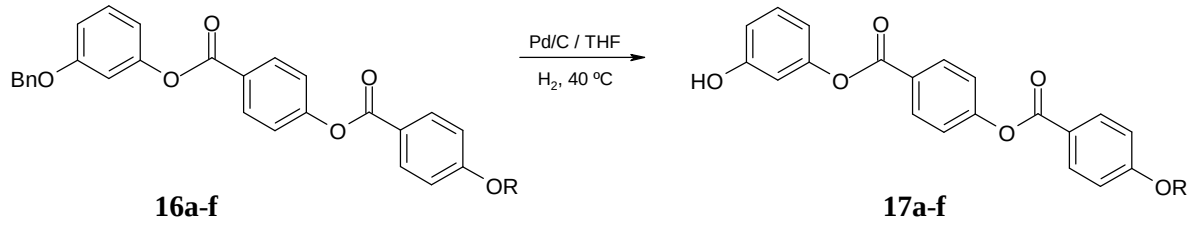


Şekil 5.37 Bileşik **16e**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.38 Bileşik **16f**'nin ^1H -NMR spektrumu.

5.1.3.1.2 3-Hidroksifenil-4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoat Bileşiklerinin Sentezi:



a: R= C₄H₉ **b:** R= C₆H₁₃ **c:** R= C₈H₁₆

d: R= C₁₀H₂₁ **e:** R= C₁₂H₂₅ **f:** R= C₁₄H₂₉

Reaktifler:

1 mmol 3-Benziloksifenil-4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoat (**16a-f**)

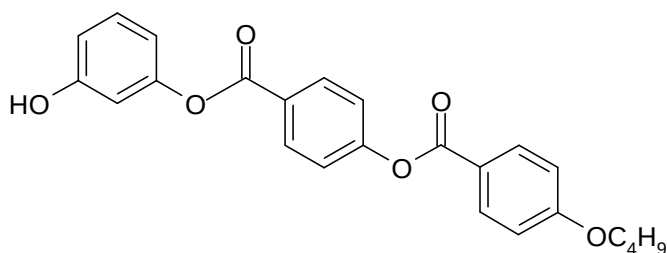
Katalitik miktar Pd/C (Pd %10)

40 ml THF

3-Hidroksifenil-4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoat (**17a-f**) bileşiklerinin sentezi için; 3-Benziloksifenil-4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoat (**16a-f**) THF’de çözülür ve katalitik miktar Pd/C ilave edilir. Reaksiyon karışımı hidrojen atmosferinde 40 °C sıcaklıkta basınç altında karışır. Reaksiyon sonunda ortamdaki Pd/C’nu uzaklaştırmak için silikajel üzerinden THF yardımıyla süzülür, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, kloroform) ile saflaştırılır.

Sentezlenen **16a-f** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.39-Şekil 5.44).

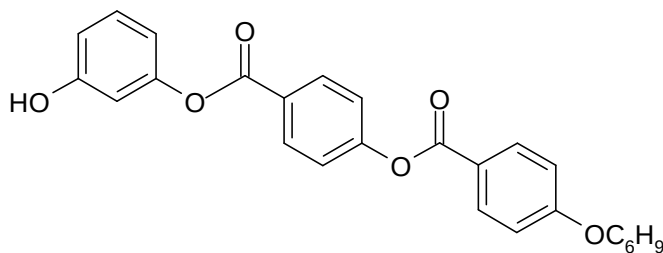
3-Hidroksifenil-4-(4-butiloksibenzoiloksi)benzoat (17a) ($C_{24}H_{22}O_6$; 406.43 g/mol):



Verim: 0.33 g (% 80) beyaz kristal.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.25 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.35 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.30-7.26 (m; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.86-6.81 (m; 3 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.85-1.70 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.49-1.24 (m; 2H, CH_2), 0.98 (t; $J \approx 7.4$ Hz; 3H, CH_3).

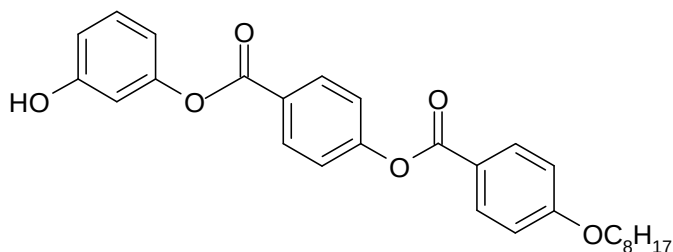
3-Hidroksifenil-4-(4-hekziloksibenzoiloksi)benzoat (17b) (Balamurugan vd., 2010) ($C_{26}H_{26}O_6$; 434.49g/mol):



Verim: 0.40 g (% 92) beyaz kristal.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.25 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.35 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.30-7.27 (m; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.81-6.73 (m; 3 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.85-1.78 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.49-1.33 (m; 6H, 3 CH_2), 0.91 (t; $J \approx 7.1$ Hz; 3H, CH_3).

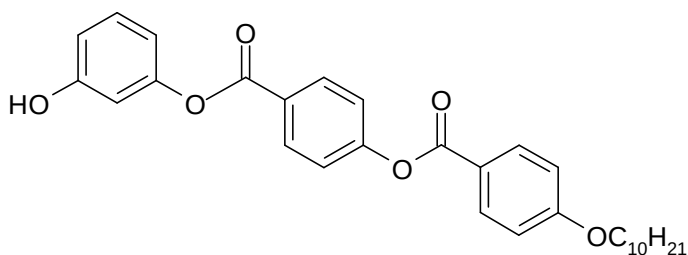
3-Hidroksifenil-4-(4-oktiloksibenzoiloksi)benzoat (17c) (Weissflog vd., 2005) ($C_{28}H_{30}O_6$; 462.54 g/mol):



Verim: 0.43 g (% 92) beyaz kristal.

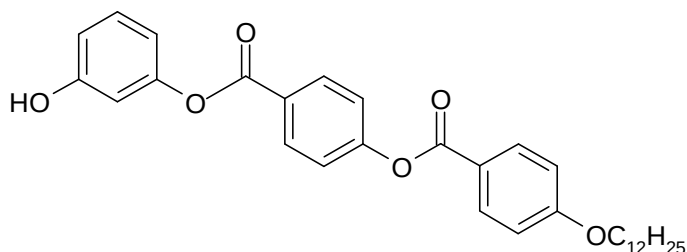
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.24 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.34 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.28-7.25 (m; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.78-6.70 (m; 3 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.85-1.79 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.50-1.24 (m; 10H, 5 CH_2), 0.88 (t; $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

3-Hidroksifenil-4-(4-desiloksibenzoiloksi)benzoat (17d) (Balamurugan vd., 2010) ($C_{30}H_{34}O_6$; 490.60 g/mol):

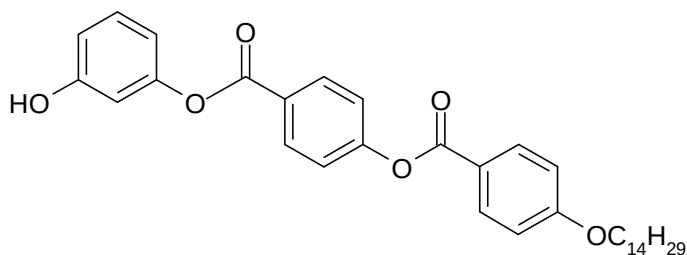


Verim: 0.47 g (% 95) beyaz kristal.

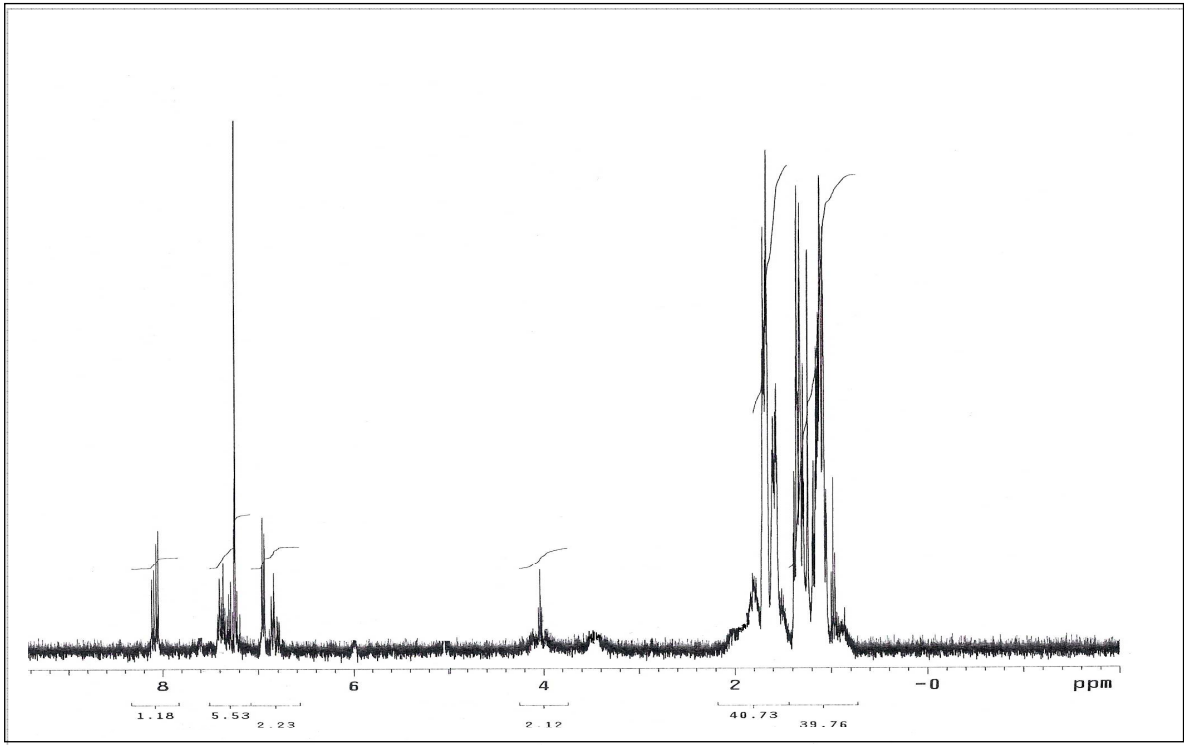
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.24 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.34 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.31-7.25 (m; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.79-6.71 (m; 3 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.48-1.00 (m; 14H, 7 CH_2), 0.87 (t; $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

3-Hidroksifenil-4-(4-dodesiloksibenzoiloksi)benzoat (17e) (Shreenivasa Murty vd., 2004)(C₃₂H₃₈O₆; 518.65 g/mol):**Verim:** 0.47 g (% 90) beyaz kristal.

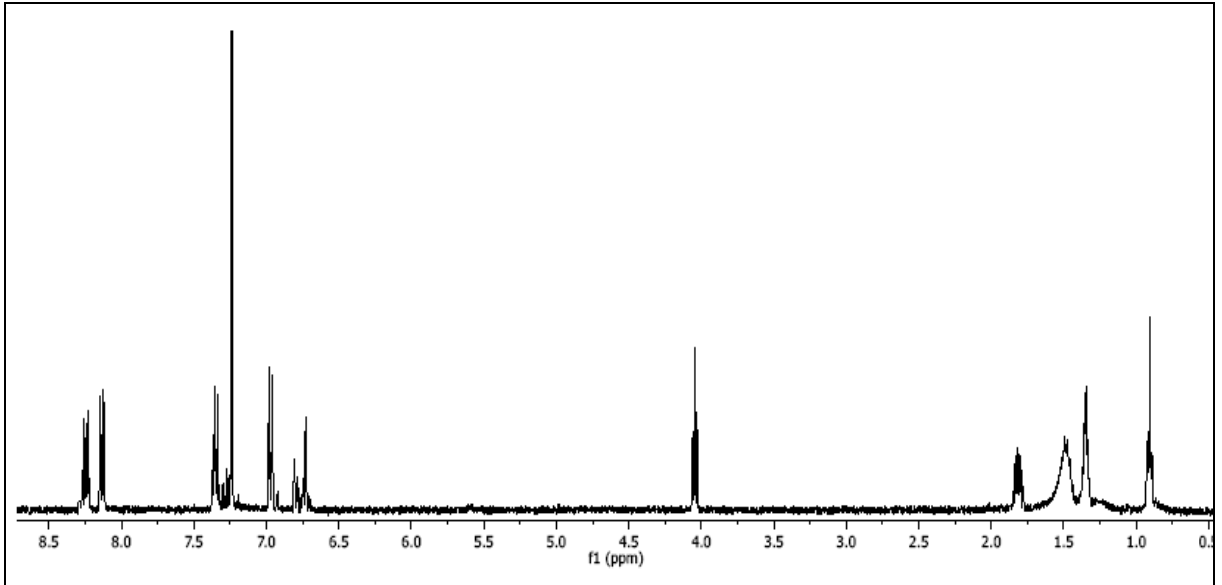
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.24 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.34 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.33-7.24 (m; 1 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.80-6.71 (m; 3 Ar-H), 4.04 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.23 (m; 18H, 9 CH₂), 0.87 (t; *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃).

3-Hidroksifenil-4-(4-tetradesiloksibenzoiloksi)benzoat (17f) (C₃₄H₄₂O₆; 546.70 g/mol):**Verim:** 0.44 g (% 80) beyaz kristal.

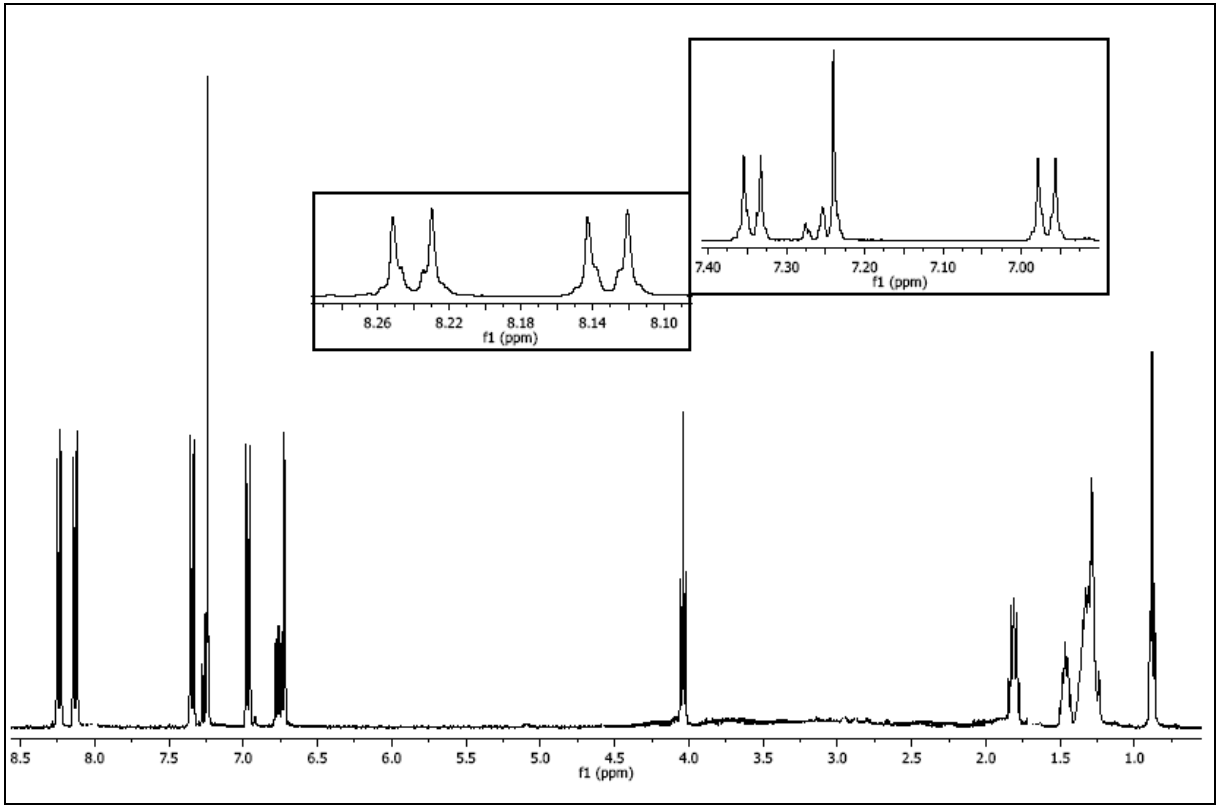
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.24 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.35 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30-7.25 (m; 1 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.81-6.73 (m; 3 Ar-H), 4.04 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.83-1.79 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.52-1.23 (m; 22H, 11 CH₂), 0.87 (t; *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃).



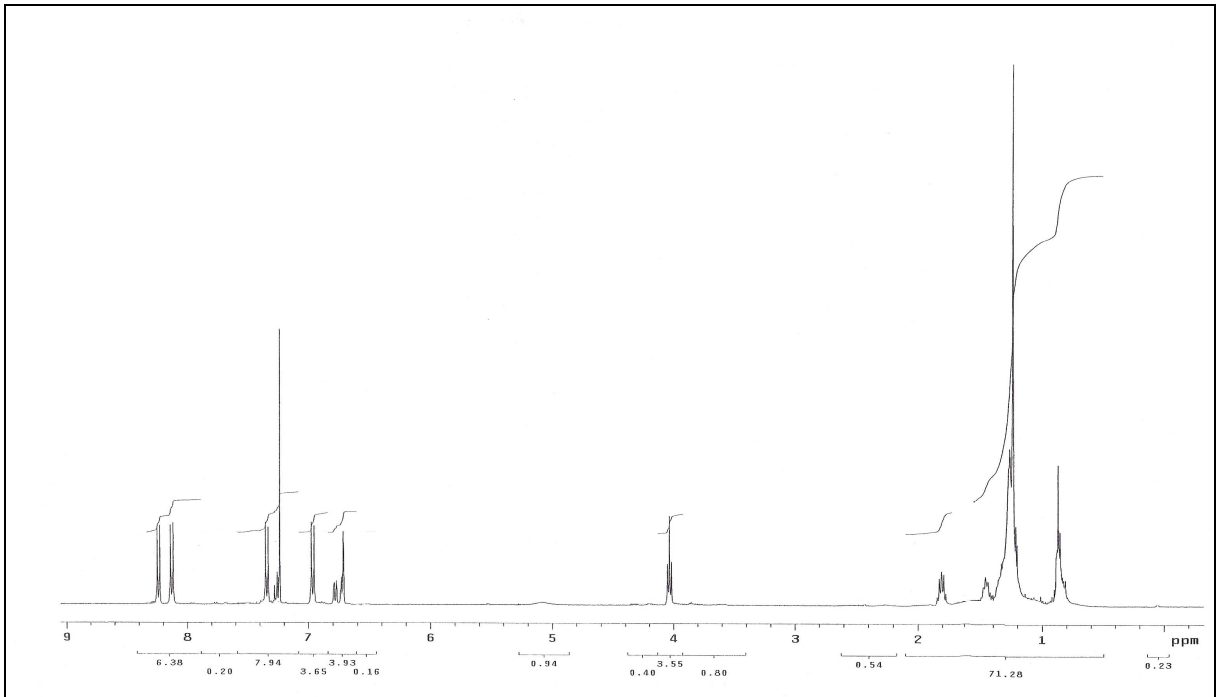
Şekil 5.39 Bileşik **17a**'nın ^1H -NMR spektrumu.



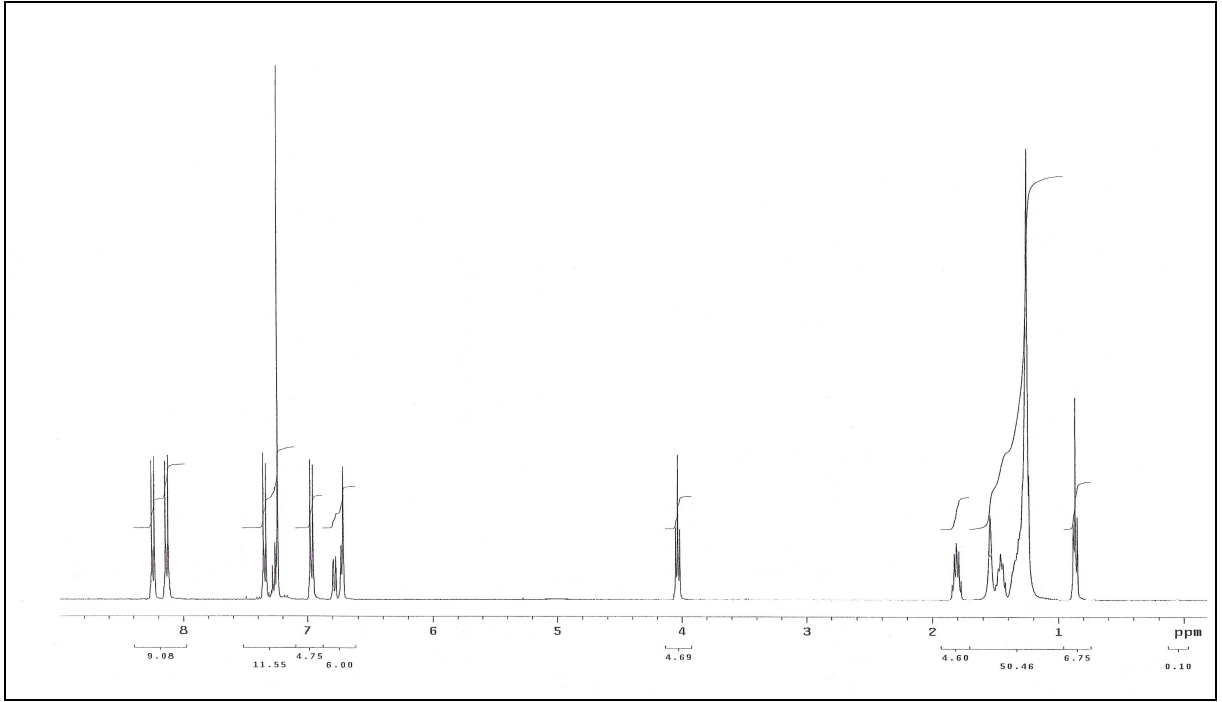
Şekil 5.40 Bileşik **17b**'nin ^1H -NMR spektrumu.



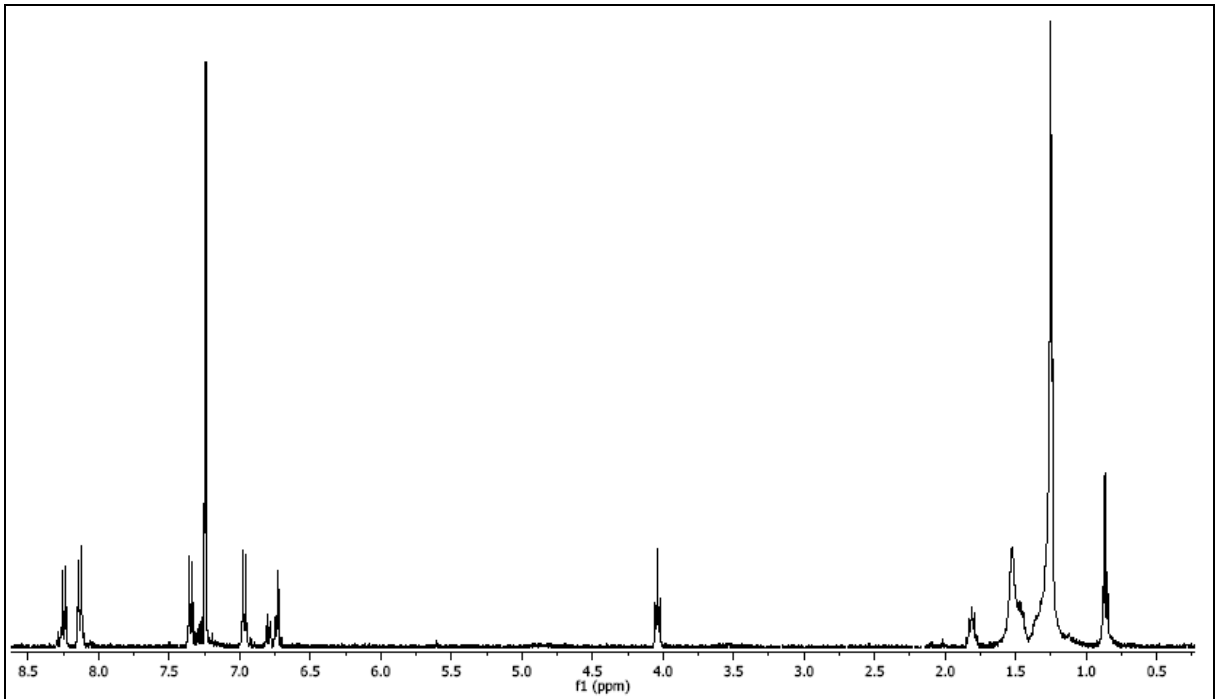
Şekil 5.41 Bileşik **17c**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.42 Bileşik **17d**'nin ^1H -NMR spektrumu.

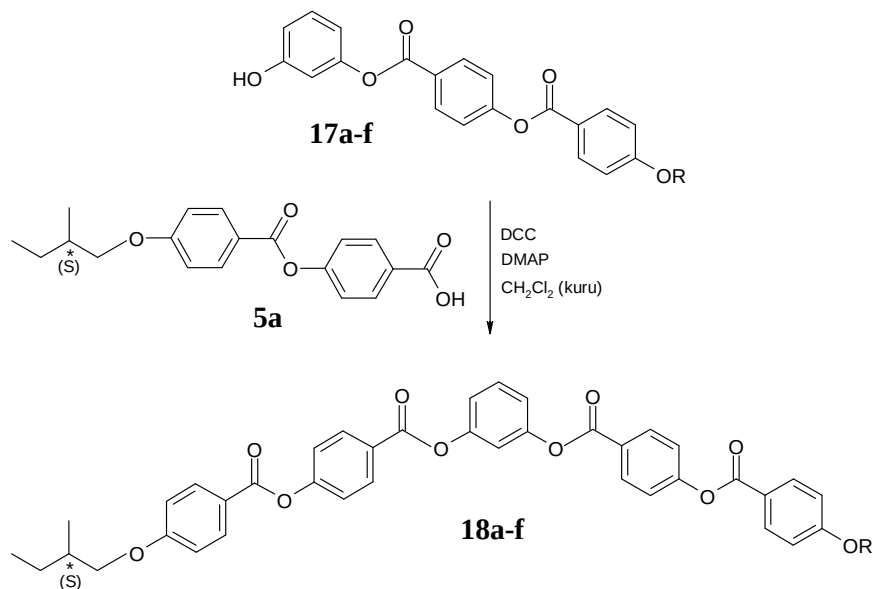


Şekil 5.43 Bileşik **17e**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.44 Bileşik **17f**'nin ^1H -NMR spektrumu.

5.1.3.1.3 (S)-1-{4-[4-(2-Metilbutiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4-(4-alkiloksi-benzoiloksi)benzoiloksi]]benzen Bileşiklerinin Sentezi:



a: R= C₄H₉ **b:** R= C₆H₁₃ **c:** R= C₈H₁₆

d: R= C₁₀H₂₁ **e:** R= C₁₂H₂₅ **f:** R= C₁₄H₂₉

Reaktifler:

2 mmol 3-Hidroksifenil-4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoat (**13a-f**)

1 mmol 4-[4-(2-Metilbutiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**5a**)

2 mmol DCC

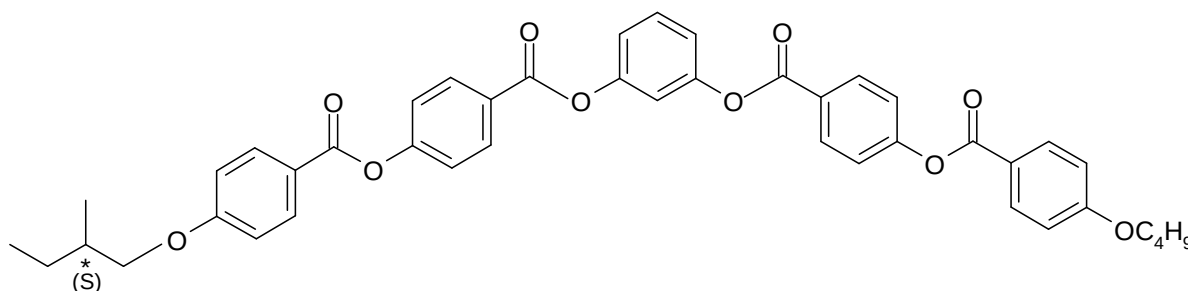
0.4 mmol DMAP

20 ml CH₂Cl₂ (kuru)

Bileşik **14a-f**'nin sentezi için, 3-Hidroksifenil-4-(4-n-alkiloksibenzoiloksi)benzoat (**13a-f**) kuru CH₂Cl₂'de çözülür. 4-[4-(2-Metilbutoksi)benzoiloksi]benzoik asit (**5a**) bileşiği, DCC ve DMAP reaksiyona ilave edilir. Argon atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda karışım silikajel üzerinden CH₂Cl₂ yardımı ile süzülür, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve kolon kromatografisi (Silikajel 60, kloroform) ile saflaştırılır.

Sentezlenen **14a-f** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS spektroskopik yöntemler ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.45-Şekil 5.62).

(S)-1-{4-[4-(2-Metilbutiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4-(4-butiloksibenzoiloksi)-benzoiloksi]]benzen (18a) ($C_{43}H_{40}O_{10}$; 716.78 g/mol):



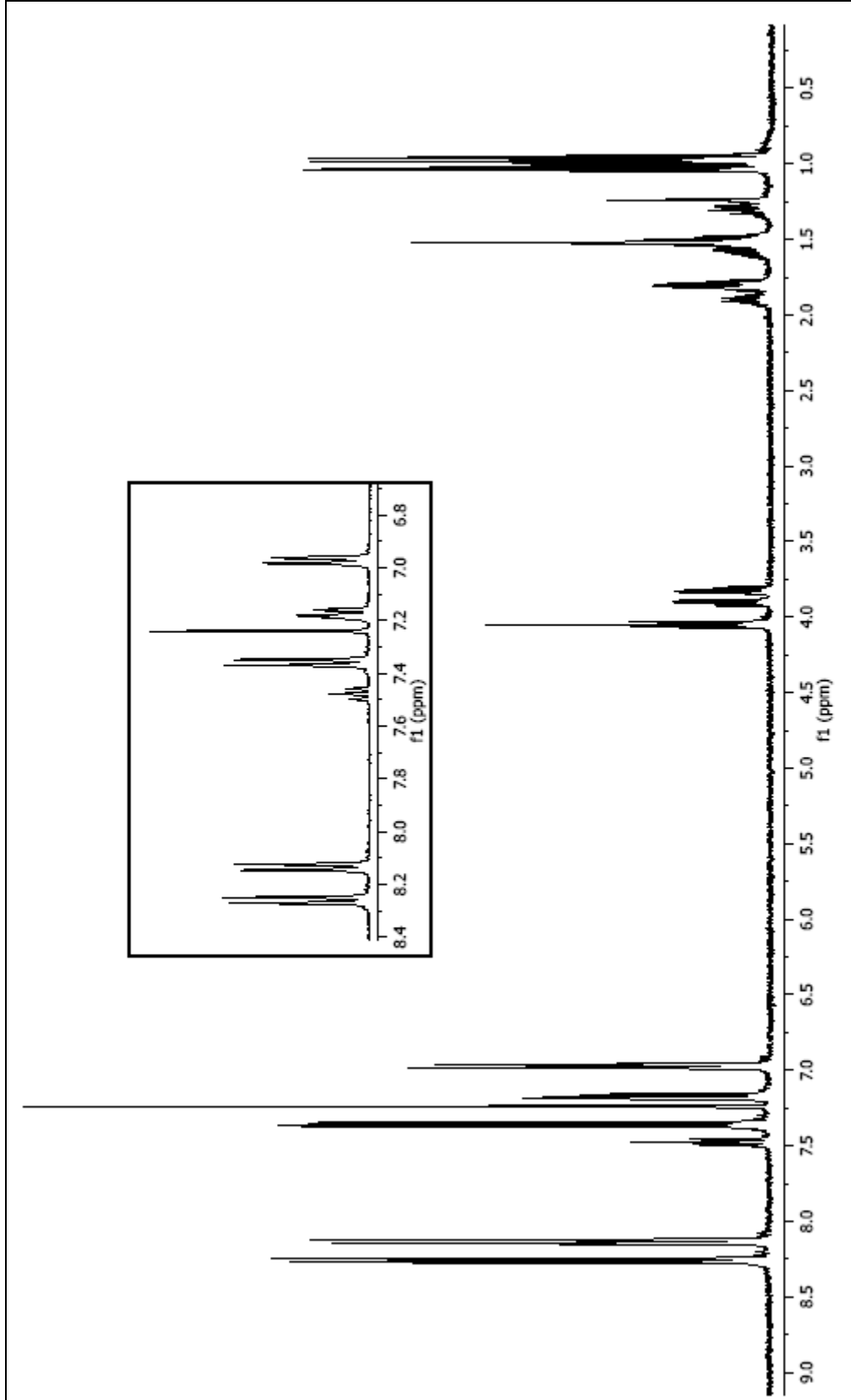
Verim: 0.34 g (% 47) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.26 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.48 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 7.9$ Hz; 1 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.19-7.16 (m; 3 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.05 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 3.91, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 5.9$ Hz, $J \approx 9.0$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.92-1.87 (m; 1H, CH), 1.84-1.77, 1.61-1.48, 1.33-1.24 (3m; 6H, 3 CH_2), 1.03 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH_3), 1.00-0.94 (2m; 6H, 2 CH_3).

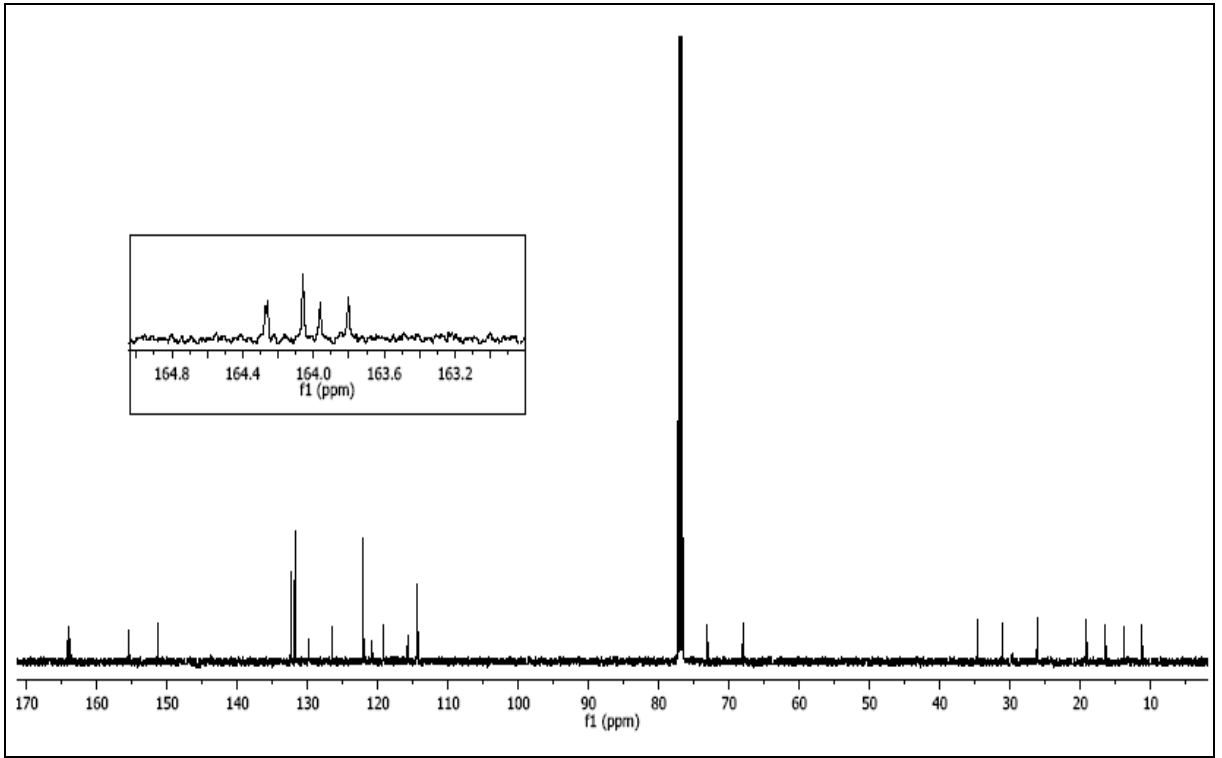
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.28, 164.08, 163.98 (3s; 4 CO), 163.82, 155.48, 151.41, 126.61, 120.94, 120.90 (6s; 10 Ar-C), 132.39, 131.83, 129.86, 122.12, 119.27, 115.79, 114.43, 114.41 (8d; 20 Ar-CH), 73.15, 68.05 (2t; 2 OCH_2), 34.62 (d; CH), 31.10, 26.06, 19.17 (3t; 3 CH_2), 16.46, 13.78, 11.27 (3q; 3 CH_3).

MS (EI): m/z = 311 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_6$], 297 (6) [$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4$], 191 (98) [$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2$], 177 (100) [$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2$], 121 (88) [$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$].

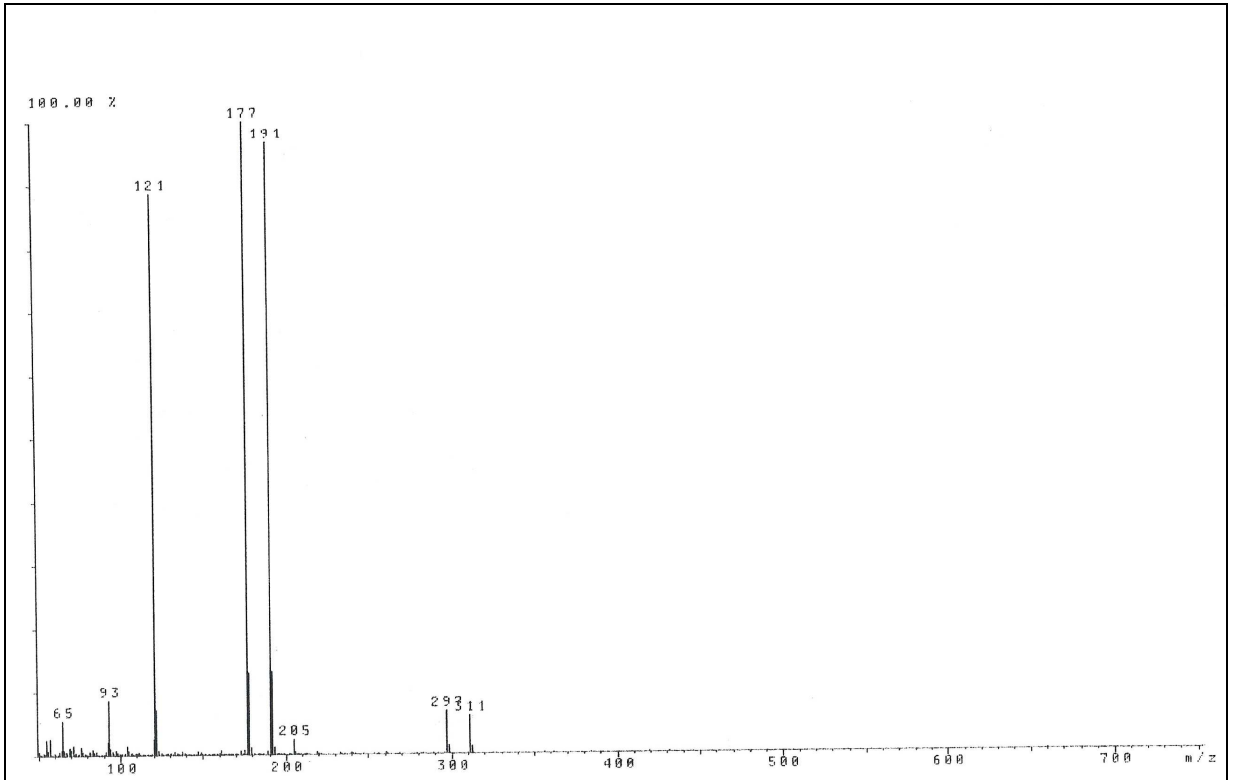
EA: Hesaplanan (%): C % 72.05, H % 5.62; bulunan: C % 71.82, H % 5.62.



Şekil 5.45 Bileşik **18a**'nın ^1H -NMR spektrumu.

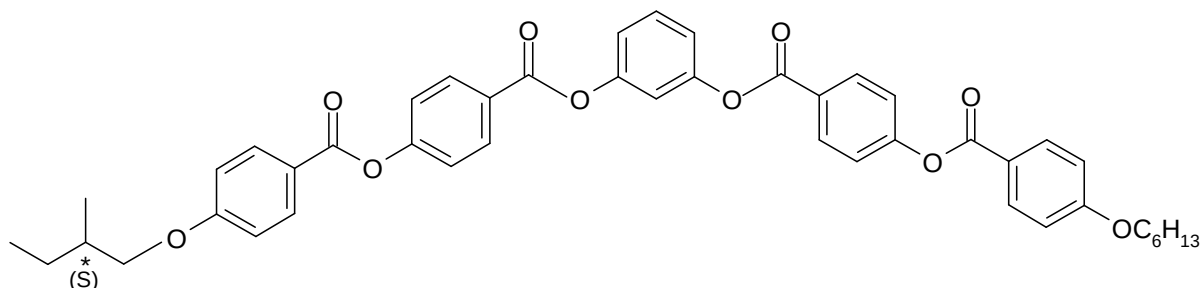


Şekil 5.46 Bileşik **18a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.47 Bileşik **18a**'nın MS spektrumu.

(S)-1-{4-[4-(2-Metilbutiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4-(4-hekziloksibenzoiloksi)-benzoiloksi]]benzen (18b) ($C_{45}H_{44}O_{10}$; 744.84 g/mol):



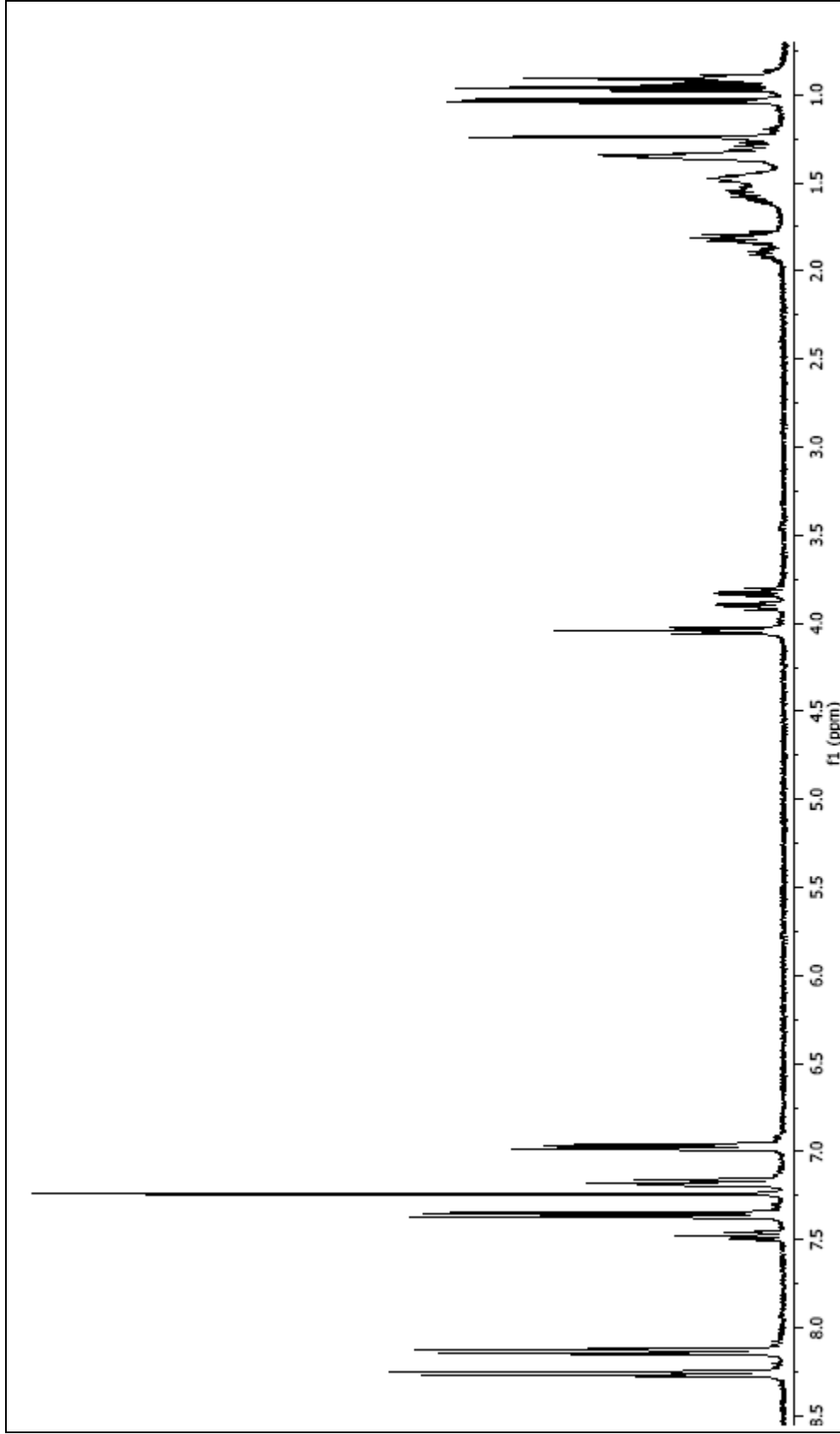
Verim: 0.34 g (% 45) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.26 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.48 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 7.9$ Hz; 1 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.19-7.16 (m; 3 Ar-H), 6.99 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 3.91, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 6.0$ Hz, $J \approx 9.1$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.91-1.89 (m; 1H, CH), 1.85-1.78, 1.60-1.46, 1.36-1.33 (3m; 10H, 5 CH_2), 1.03 (d, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3), 0.91 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).

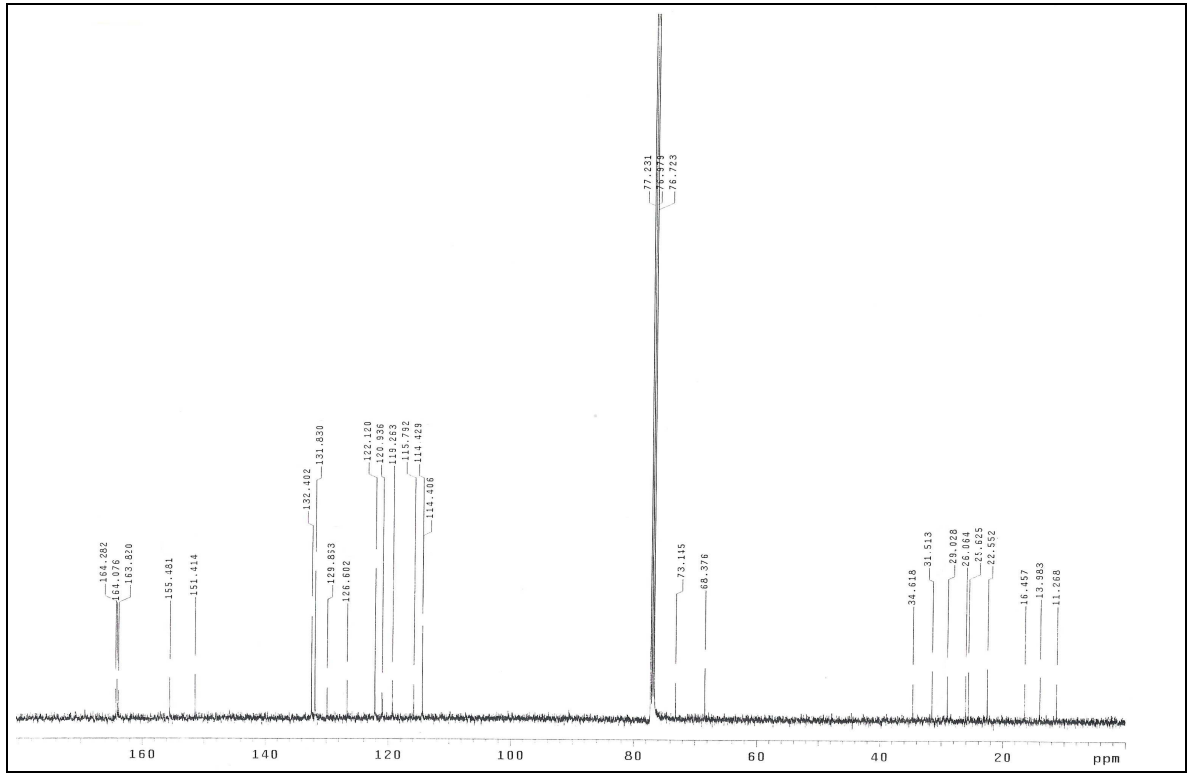
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.28, 164.08, 163.82 (4s; 4 CO), 163.78, 155.48, 151.41, 126.60, 120.94, 120.89 (6s; 10 Ar-C), 132.40, 131.83, 129.86, 122.12, 119.26, 115.79, 114.43, 114.41 (8d; 20 Ar-CH), 73.15, 68.38 (2t; 2 OCH_2), 34.62 (d; CH), 31.51, 29.03, 26.06, 25.63, 22.55 (5t; 5 CH_2), 16.46, 13.98, 11.27 (3q; 3 CH_3).

MS (EI): m/z = 325 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_6$], 311 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_6$], 205 (100) [$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2$], 191 (67) [$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2$], 121 (87) [$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$].

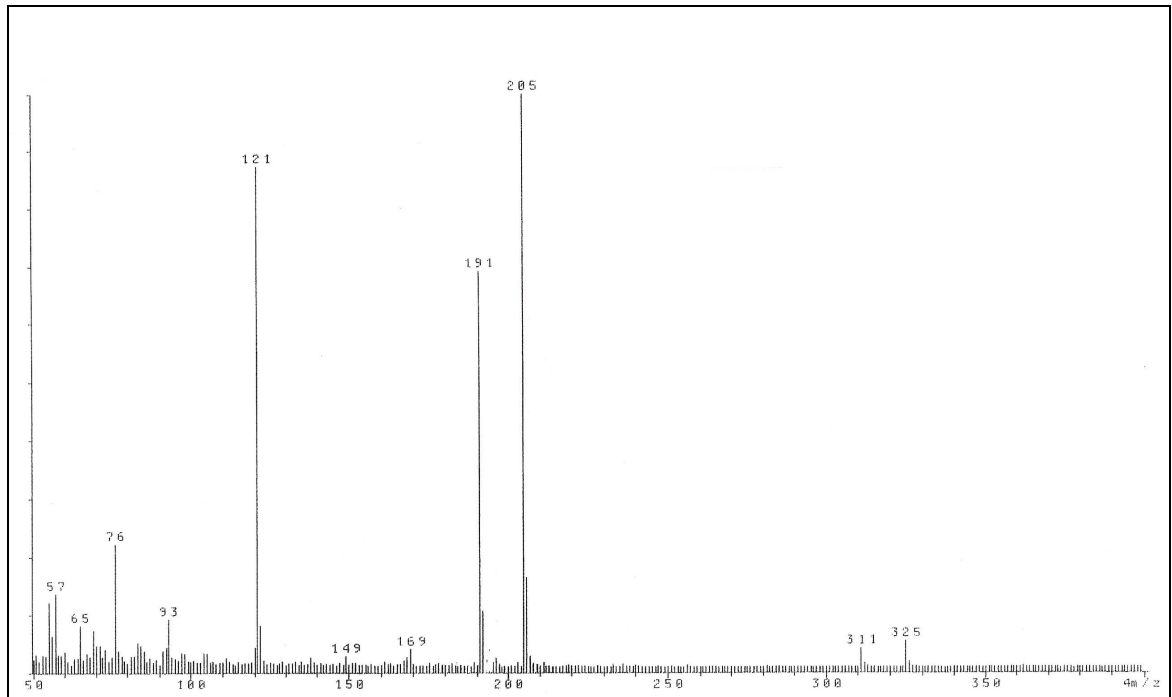
EA: Hesaplanan (%): C % 72.57, H % 5.95; bulunan: C % 72.30, H % 6.09.



Şekil 5.48 Bileşik **18b**'nin ^1H -NMR spektrumu.

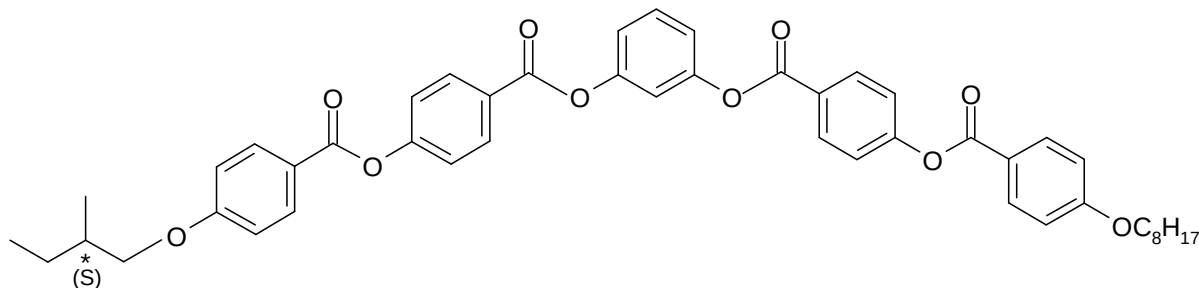


Şekil 5.49 Bileşik **18b**'nin ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.50 Bileşik **18b**'nin MS spektrumu.

(S)-1-{4-[4-(2-Metilbutiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4-(4-oktiloksibenzoiloksi)-benzoiloksi]]benzen (18c) ($C_{47}H_{48}O_{10}$; 772.89 g/mol):



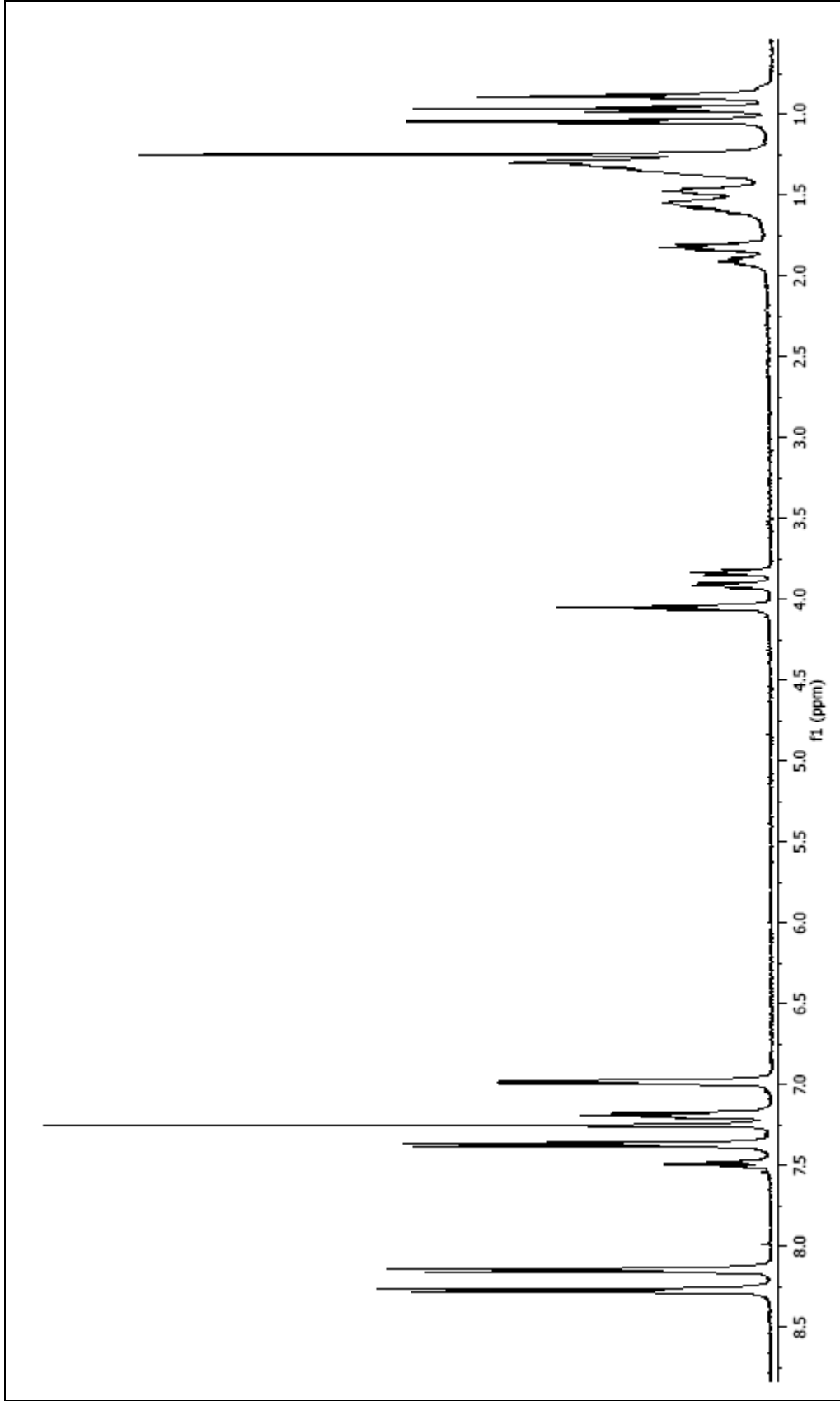
Verim: 0.43 g (% 55) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.26 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.48 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 7.9$ Hz; 1 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.19-7.15 (m; 3 Ar-H), 7.00 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 3.90, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 6.0$ Hz, $J \approx 8.9$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.93-1.88 (m; 1H, CH), 1.84-1.78, 1.60-1.44, 1.33-1.24 (3m; 14H, 7 CH_2), 1.03 (d, $J \approx 6.7$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t, $J \approx 7.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.88 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

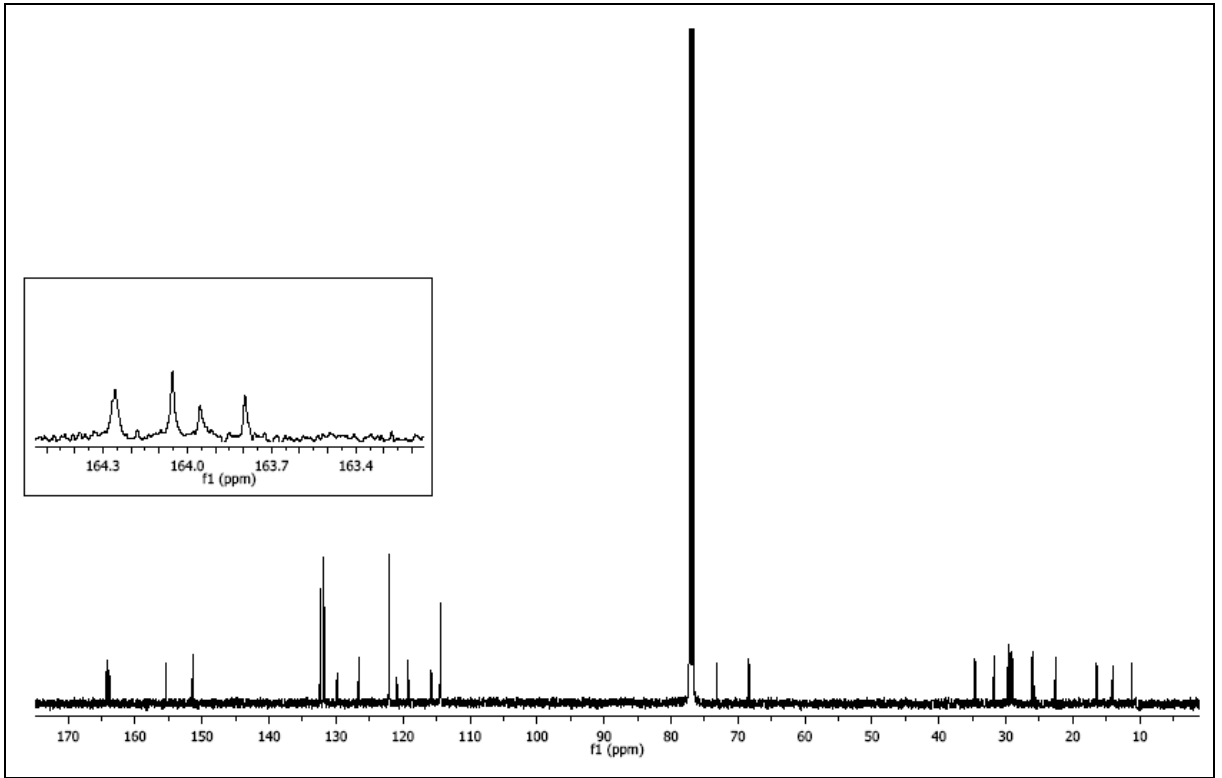
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.30, 164.10, 164.00 (3s; 4 CO), 163.85, 155.50, 151.44, 126.63, 120.96, 120.93 (6s; 10 Ar-C), 132.41, 131.86, 129.89, 122.15, 119.29, 115.82, 114.45, 114.43 (8d; 20 Ar-CH), 73.17, 68.41 (2t; 2 OCH_2), 34.64 (d; CH), 31.80, 29.69, 29.32, 29.21, 26.09, 25.98, 22.65 (7t; 7 CH_2), 16.48, 14.09, 11.29 (3q; 3 CH_3).

MS (EI): m/z = 311 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_6$], 233 (52) [$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2$], 191 (63) [$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2$], 121 (100) [$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$].

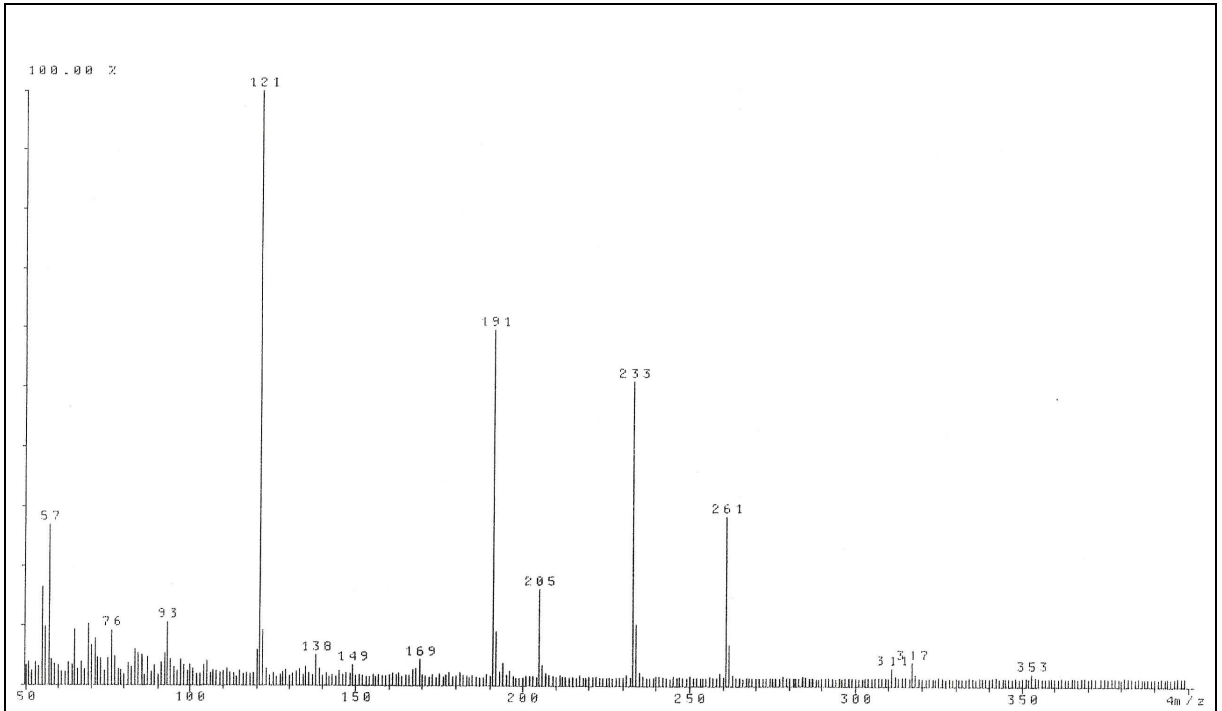
EA: Hesaplanan (%): C % 73.04, H % 6.26; bulunan: C % 72.88, H % 6.50.



Şekil 5.51 Bileşik **18c**'nin ^1H -NMR spektrumu.

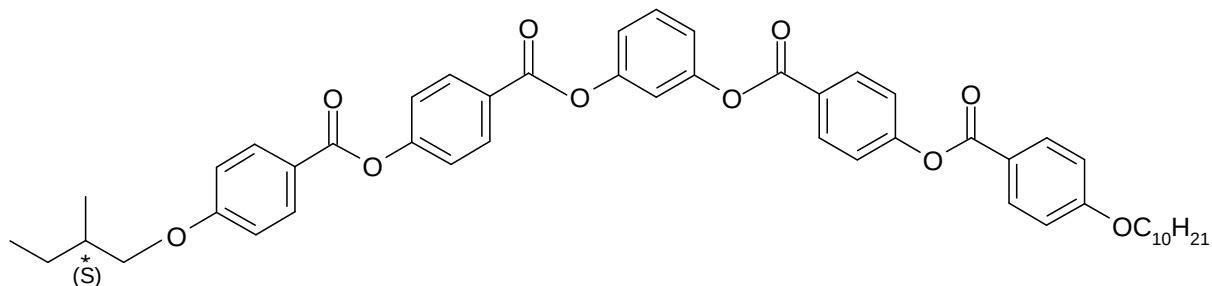


Şekil 5.52 Bileşik **18c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.53 Bileşik **18c**'nin MS spektrumu.

(S)-1-{4-[4-(2-Metilbutiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4-(4-desiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen (18d) ($C_{49}H_{52}O_{10}$; 800.94 g/mol):



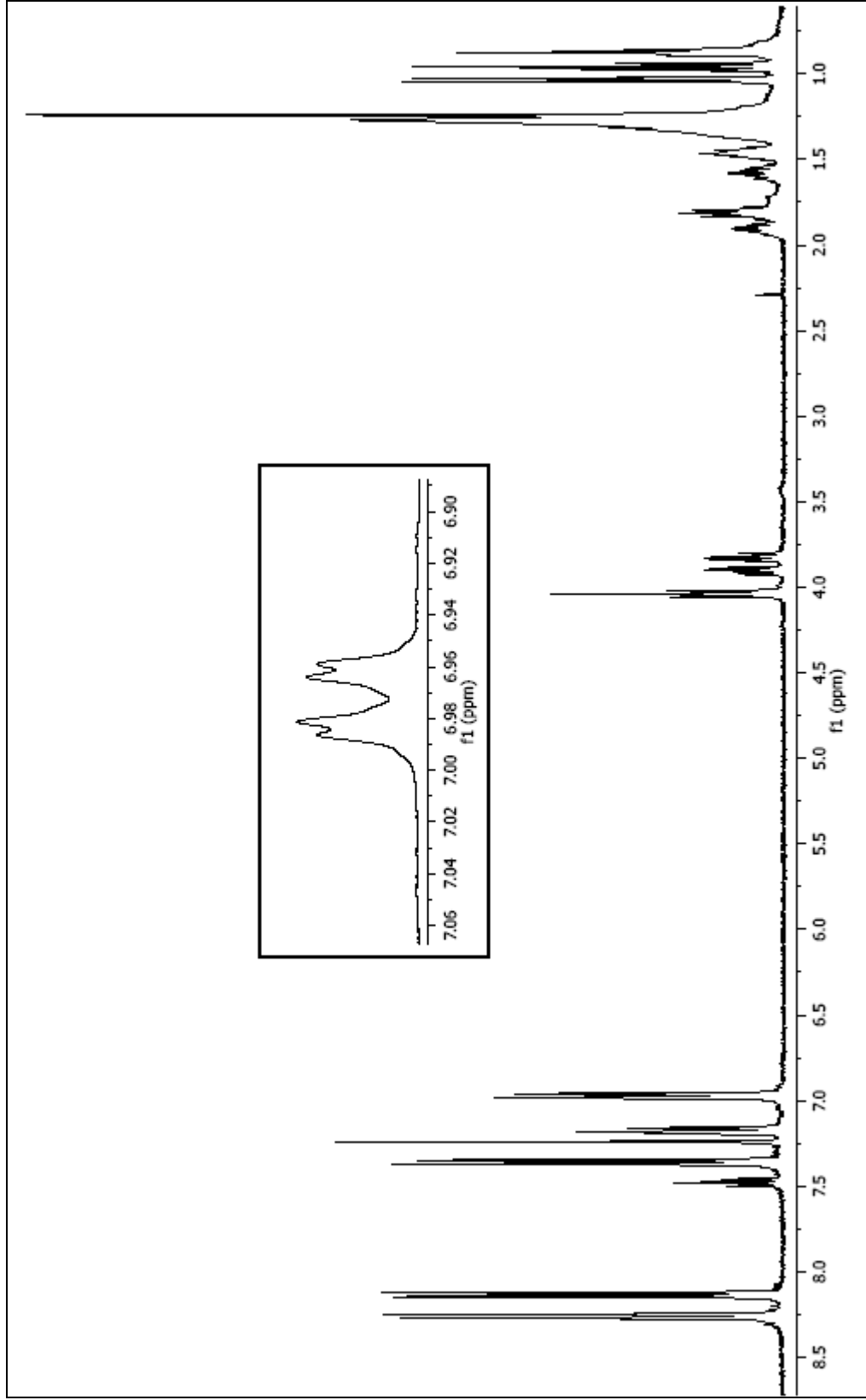
Verim: 0.42 g (% 52) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.26 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.48 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 7.9$ Hz; 1 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.19-7.16 (m; 3 Ar-H), 6.99 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 3.91, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 5.9$ Hz, $J \approx 9.0$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.93-1.89 (m; 1H, CH), 1.85-1.78, 1.61-1.24 (2m; 18H, 9 CH_2), 1.03 (d, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3), 0.87 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

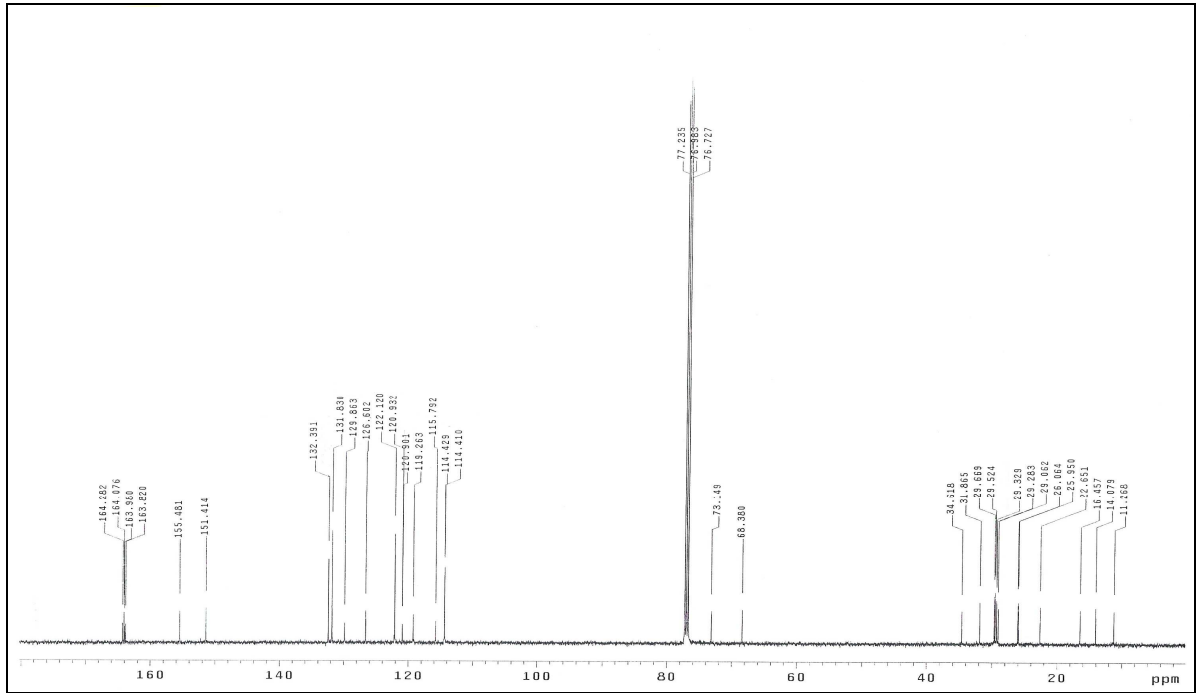
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.28, 164.08, 163.98 (3s; 4 CO), 163.82, 155.48, 151.41, 126.60, 120.93, 120.90 (6s; 10 Ar-C), 132.39, 131.83, 129.86, 122.12, 119.26, 115.79, 114.43, 114.41 (8d; 20 Ar-CH), 73.15, 68.38 (2t; 2 OCH_2), 34.62 (d; CH), 31.87, 29.67, 29.52, 29.33, 29.28, 29.06, 26.06, 25.95, 22.65 (9t; 9 CH_2), 16.46, 14.08, 11.27 (3q; 3 CH_3).

MS (EI): m/z = 381 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_6$], 311 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_6$], 261 (68) [$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_2$], 191 (68) [$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2$], 121 (100) [$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$].

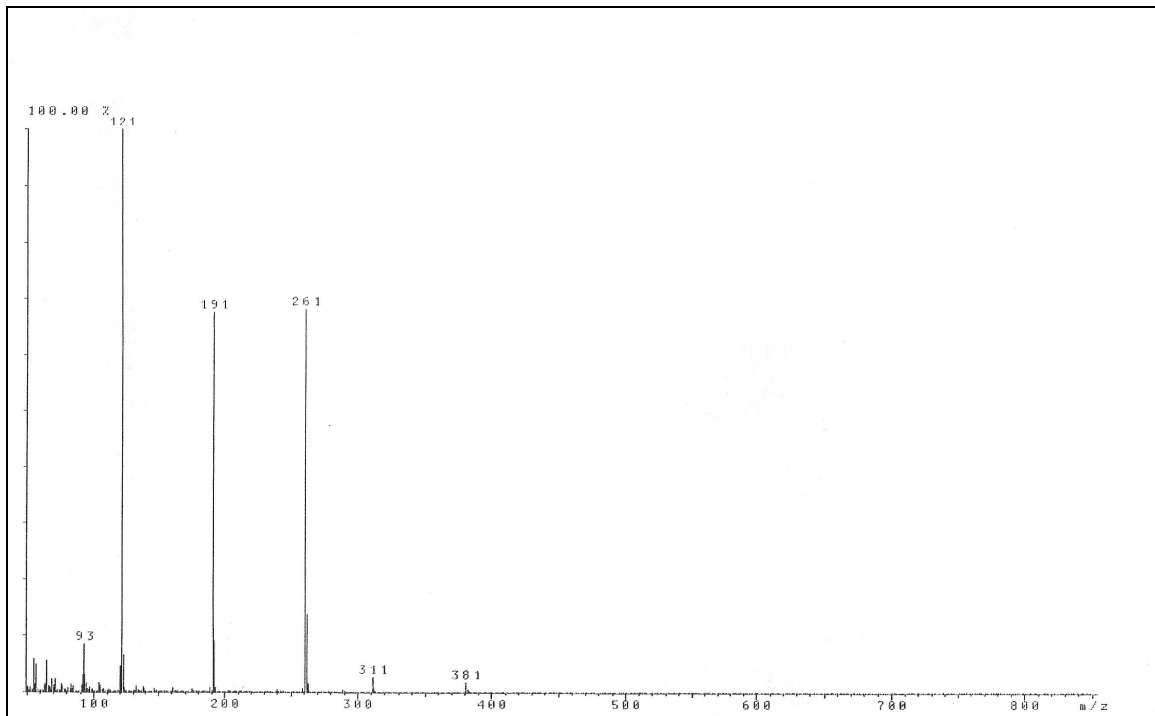
EA: Hesaplanan (%): C % 73.48, H % 6.54; bulunan: C % 73.27, H % 6.69.



Şekil 5.54 Bileşik **18d**'nin ^1H -NMR spektrumu.

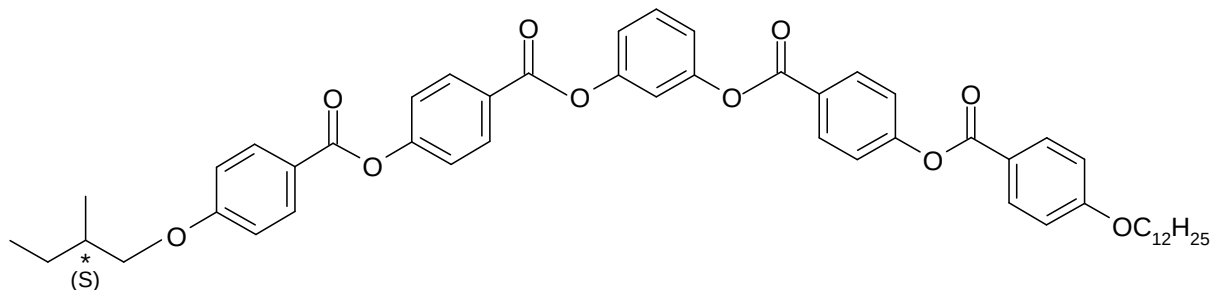


Şekil 5.55 Bileşik **18d**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.56 Bileşik **18d**'nin MS spektrumu.

(S)-1-{4-[4-(2-Metilbutiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4-(4-dodesiloksibenzoiloksi)-benzoiloksi]]benzen (18e) ($C_{51}H_{56}O_{10}$; 829.00 g/mol):



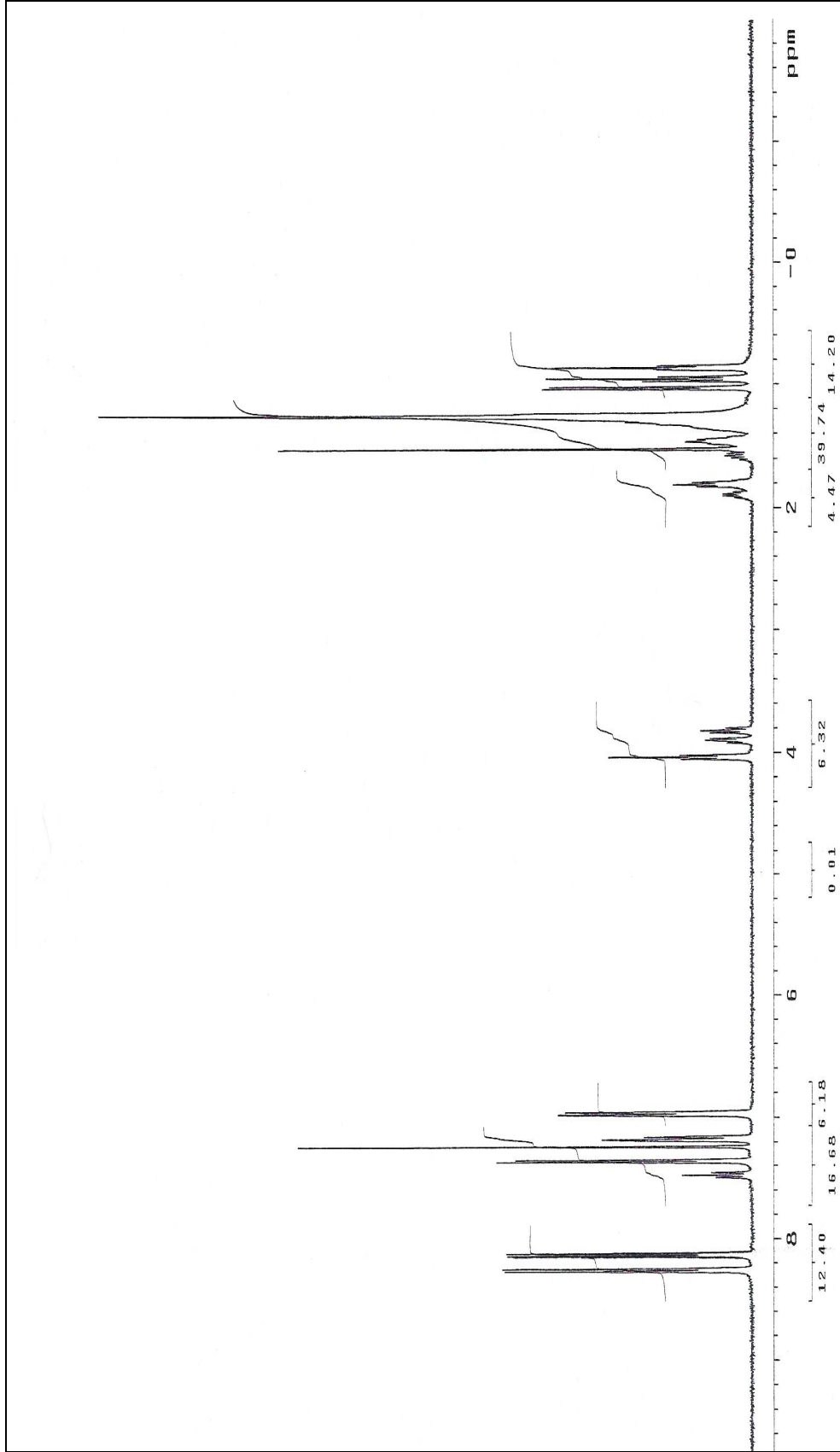
Verim: 0.50 g (% 60) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.26 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 4 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.48 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 7.9$ Hz; 1 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 4 Ar-H), 7.18-7.16 (m; 3 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t, $J \approx 6.4$ Hz; 2H, OCH_2), 3.91- 3.80 (m; her biri 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.92-1.88 (m; 1H, CH), 1.83-1.78, 1.61-1.24 (2m; 22H, 11 CH_2), 1.03 (d, $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3), 0.87 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH_3).

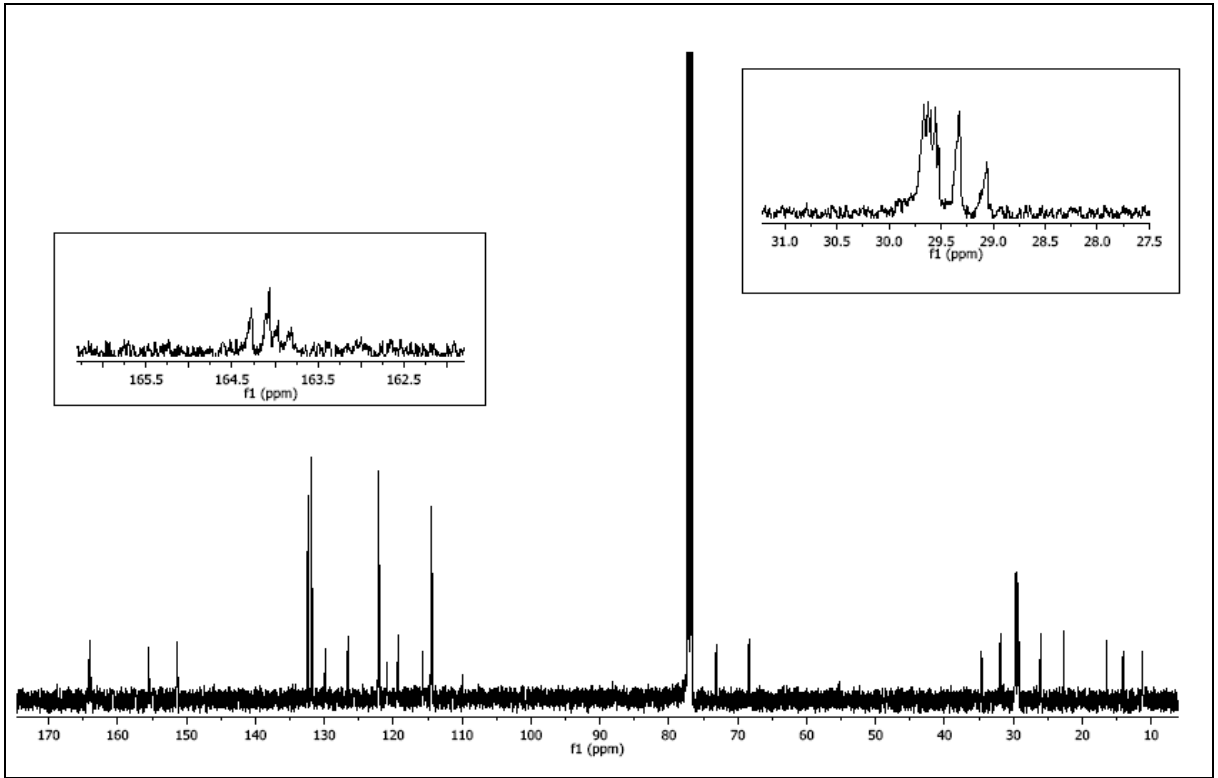
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.29, 164.11, 164.08 (3s; 4 CO), 163.96, 155.48, 151.42, 126.61, 120.93, 120.90 (6s; 10 Ar-C), 132.40, 131.84, 129.87, 122.12, 119.28, 115.80, 114.43, 114.40 (8d; 20 Ar-CH), 73.15, 68.38 (2t; 2 OCH_2), 34.62 (d; CH), 31.89, 29.67, 29.63, 29.60, 29.56, 29.52, 29.33, 29.06, 26.07, 25.95, 22.66 (11t; 11 CH_2), 16.46, 14.08, 11.27 (3q; 3 CH_3).

MS (EI): m/z = 409 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_6$], 311 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{O}_6$], 289 (81) [$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_2$], 191 (81) [$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2$], 121 (100) [$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$].

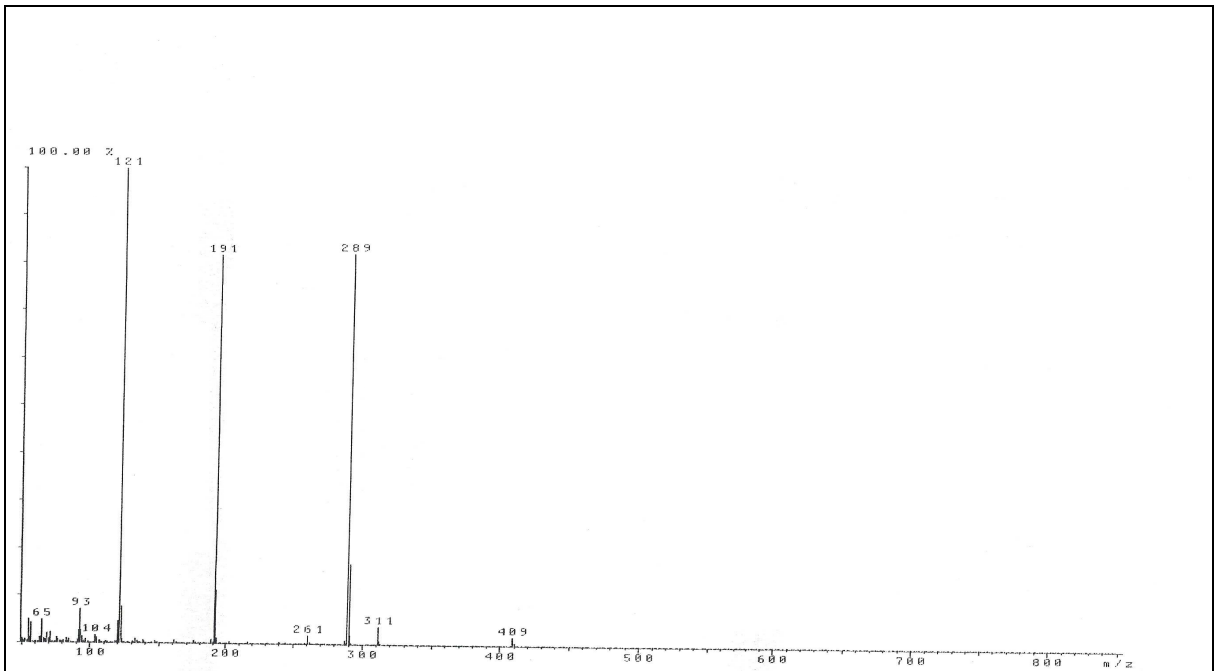
EA: Hesaplanan (%): C % 73.89, H % 6.81; bulunan: C % 73.95, H % 6.93.



Şekil 5.57 Bileşik **18e**'nin ^1H -NMR spektrumu.

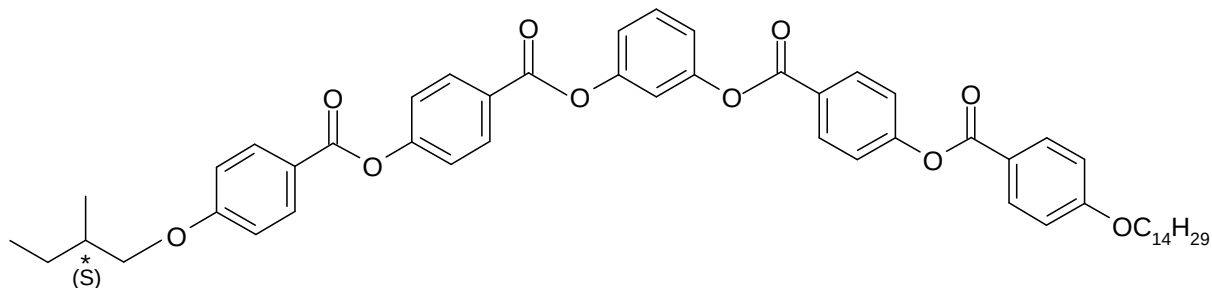


Şekil 5.58 Bileşik **18e**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.59 Bileşik **18e**'nin MS spektrumu.

(S-1-{4-[4-(2-Metilbutiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4-(4-tetradesiloksibenzoiloksi)-benzoiloksi]]benzen (18f) ($C_{53}H_{60}O_{10}$; 857.05 g/mol):



Verim: 0.56 g (% 65) beyaz kristal.

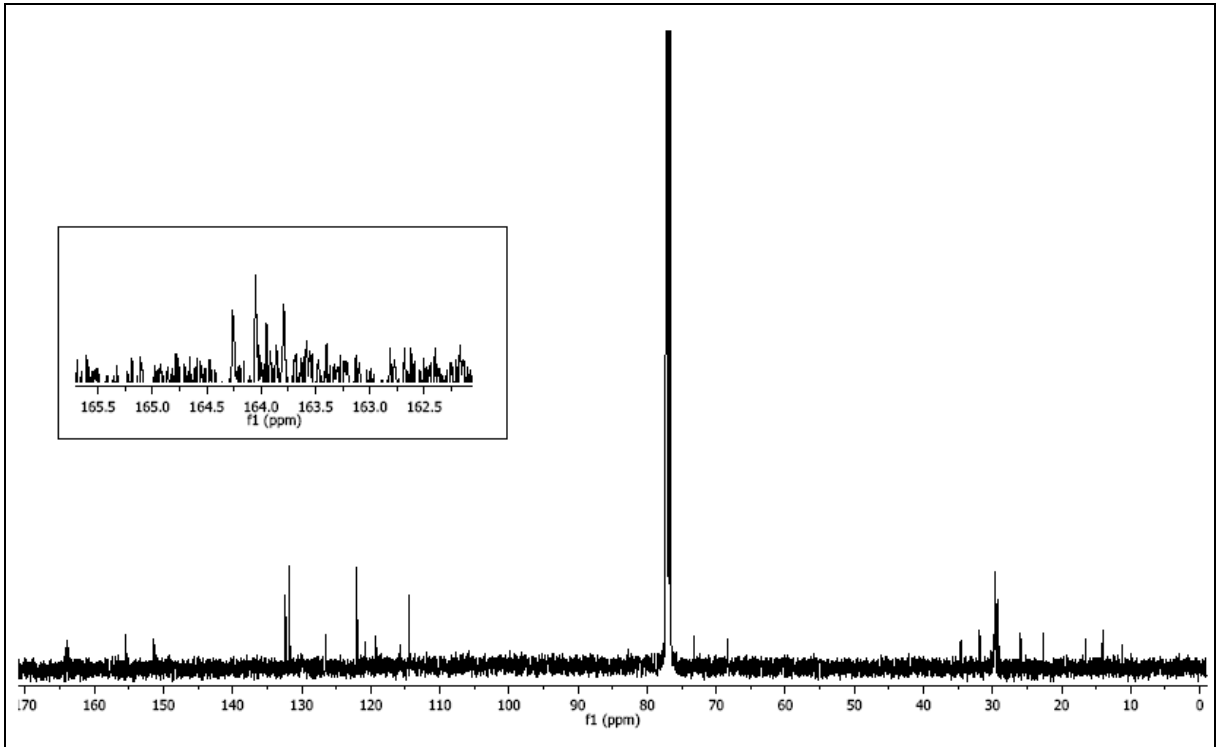
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.26 (d, $J \approx 8.5\text{ Hz}$; 4 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.7\text{ Hz}$; 4 Ar-H), 7.49 (dd, $J \approx 8.3\text{ Hz}$, $J \approx 7.9\text{ Hz}$; 1 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.5\text{ Hz}$; 4 Ar-H), 7.18-7.16 (m; 3 Ar-H), 6.99 (d, $J \approx 8.7\text{ Hz}$; 2 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.7\text{ Hz}$; 2 Ar-H), 4.04 (t, $J \approx 6.3\text{ Hz}$; 2H, OCH_2), 3.90, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 6.0\text{ Hz}$, $J \approx 9.1\text{ Hz}$; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.91-1.89 (m; 1H, CH), 1.82-1.80, 1.59-1.25 (2m; 26H, 13 CH_2), 1.03 (d, $J \approx 6.7\text{ Hz}$; 3H, CH_3), 0.96 (t, $J \approx 7.4\text{ Hz}$; 3H, CH_3), 0.86 (t, $J \approx 6.7\text{ Hz}$; 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.31, 164.27, 164.10 (3s; 4 CO), 163.96, 155.50, 151.43, 126.62, 120.92, 120.88 (6s; 10 Ar-C), 132.41, 131.85, 129.83, 122.14, 119.29, 115.81, 114.43, 114.39 (8d; 20 Ar-CH), 73.17, 68.41 (2t; 2 OCH_2), 34.64 (d; CH), 31.92, 29.69, 29.65, 29.63, 29.61, 29.58, 29.51, 29.35, 29.09, 28.99, 26.09, 25.98, 22.69 (13t; 13 CH_2), 16.48, 14.11, 11.29 (3q; 3 CH_3).

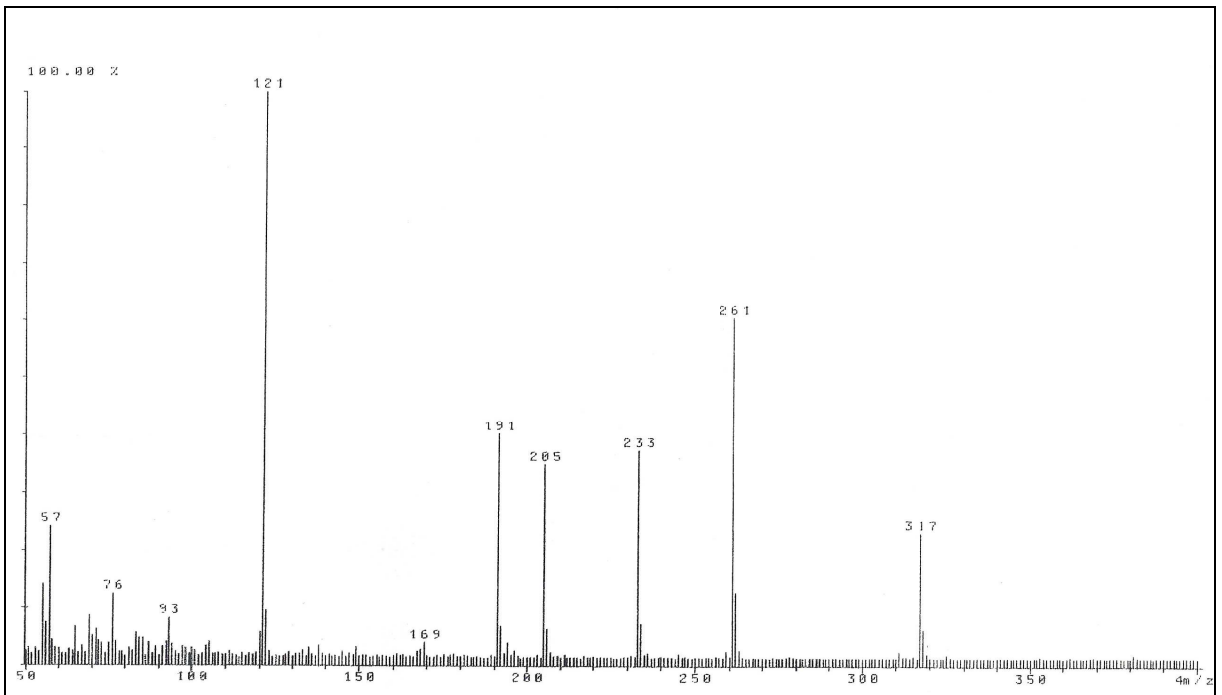
MS (EI): m/z = 317 (22) [$\text{M}^+ - \text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{O}_8$], 311 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{O}_6$], 191 (40) [$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2$], 121 (100) [$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$].

EA: Hesaplanan (%): C % 74.28, H % 7.06; bulunan: C % 74.10, H % 7.20.

Şekil 5.60 Bileşik **18f**'nin ¹H-NMR spektrumu.

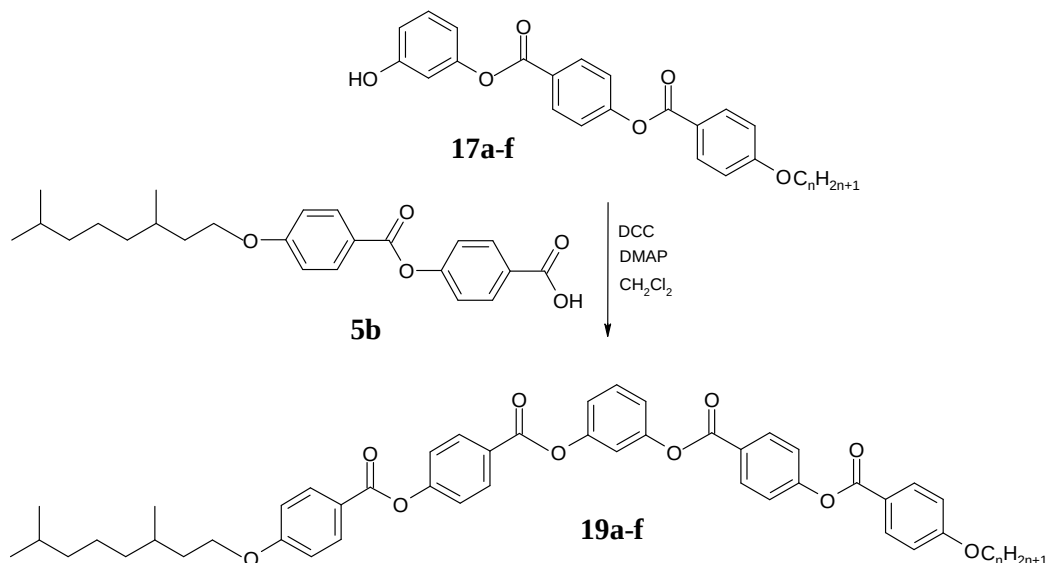


Şekil 5.61 Bileşik **18f**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.62 Bileşik **18f**'nin MS spektrumu.

5.1.3.1.4 1-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]]benzen Bileşiklerinin Sentezi:



a: R= C₄H₉ **b:** R= C₆H₁₃ **c:** R= C₈H₁₆

d: R= C₁₀H₂₁ **e:** R= C₁₂H₂₅ **f:** R= C₁₄H₂₉

Reaktifler:

2 mmol 3-Hidroksifenil-4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoat (**17a-f**)

1 mmol 4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**5b**)

2 mmol DCC

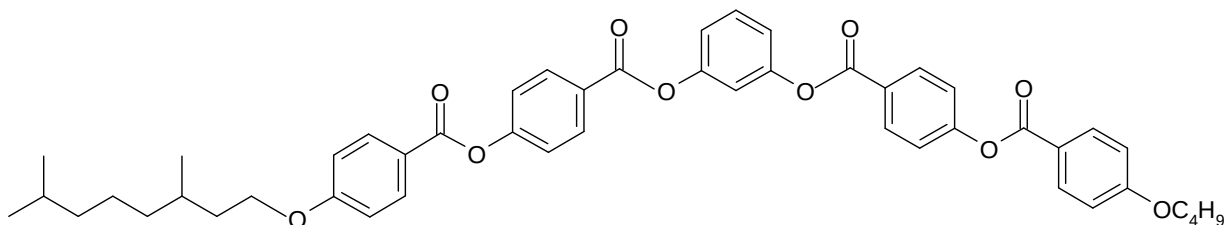
0.4 mmol DMAP

30 ml CH₂Cl₂ (kuru)

Bileşik **19a-f**'nin bileşiklerinin sentezi için, 3-Hidroksifenil-4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoat (**17a-f**) kuru CH₂Cl₂'de çözülür. 4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**5b**) bileşiği, DCC ve DMAP reaksiyon kabına ilave edilir. Argon atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat reaksiyon karıştırılır. Reaksiyon sonunda karışım silikajel üzerinden CH₂Cl₂ yardımı ile süzülür, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, kloroform).

Sentezlenen **19a-f** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemler ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.63-Şekil 5.74).

1-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4-(4-butiloksibenzoiloksi)-benzoiloksi]]benzen (19a) ($C_{48}H_{50}O_{10}$; 786.92 g/mol):

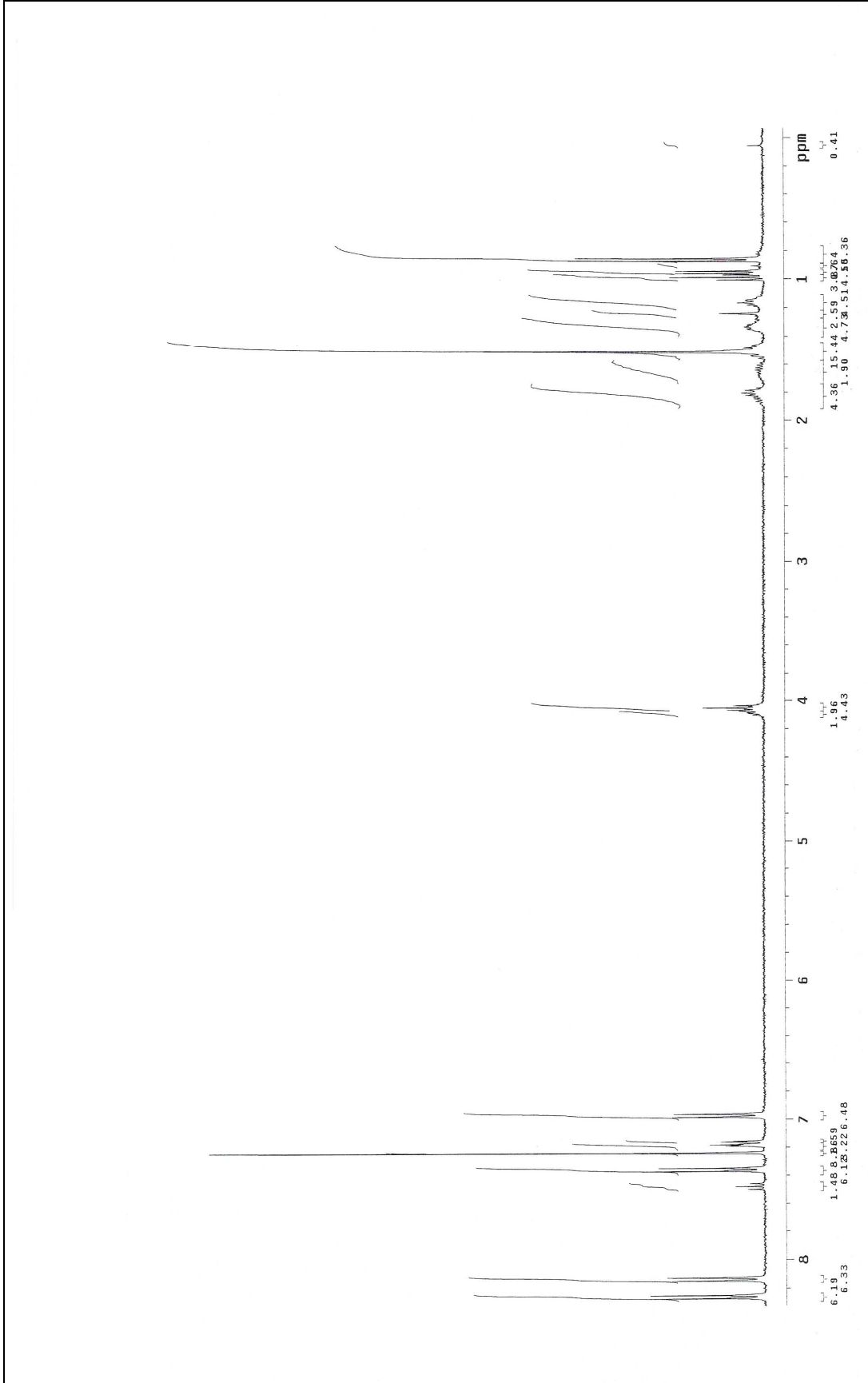


Verim: 0.35 g (% 45) beyaz kristal.

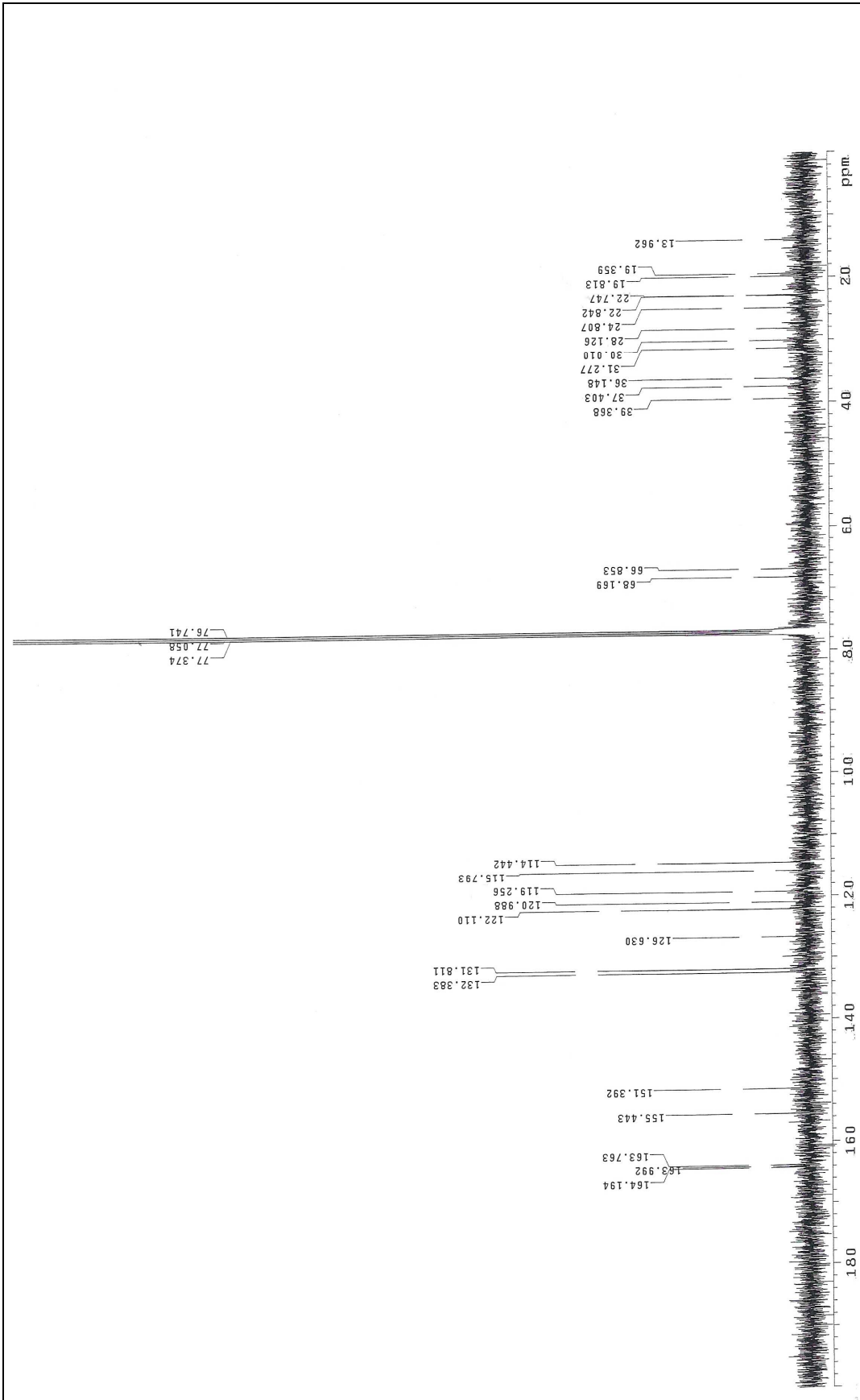
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.26 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.48 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 7.9$ Hz; 1 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.19-7.16 (m; 3 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.10-4.04 (m; 4H, 2 OCH_2), 1.87-1.77, 1.66-1.46, 1.35-1.15 (3m; 14H, 6 CH_2 , 2 CH), 1.00 (d, $J \approx 7.2$ Hz; 3H, CH_3), 0.97-0.94 (m, 3H, CH_3), 0.87 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.19, 163.05, 163.99 (3s; 4 CO), 163.76, 155.44, 151.39, 126.63, 120.99, 120.91 (6s; 10 Ar-C), 132.38, 131.81, 129.80, 122.11, 119.26, 115.79, 114.44, 114.41 (8d; 20 Ar-CH), 68.17, 66.85 (2t; 2 OCH_2), 39.36 (t; CH_2), 37.40, 36.15 (2d; 2 CH), 31.28, 30.01, 28.13, 24.81, 22.84 (5t; 5 CH_2), 19.81, 19.36, 13.96 (3q; 3 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 73.26, H % 6.40; bulunan: C % 73.10, H % 6.48.

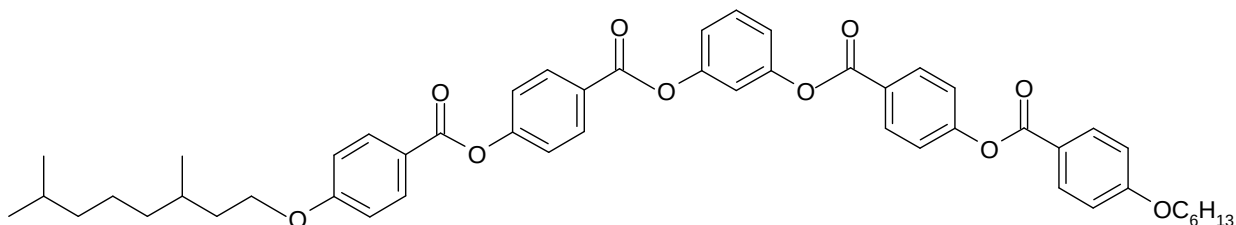


Şekil 5.63 Bileşik **19a**'nın ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.64 Bileşik **19a**'nın ¹³C-NMR spektrumu.

1-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4-(4-hekziloksibenzoiloksi)-benzoiloksi]]benzen (19b) ($C_{50}H_{54}O_{10}$; 814.97 g/mol):

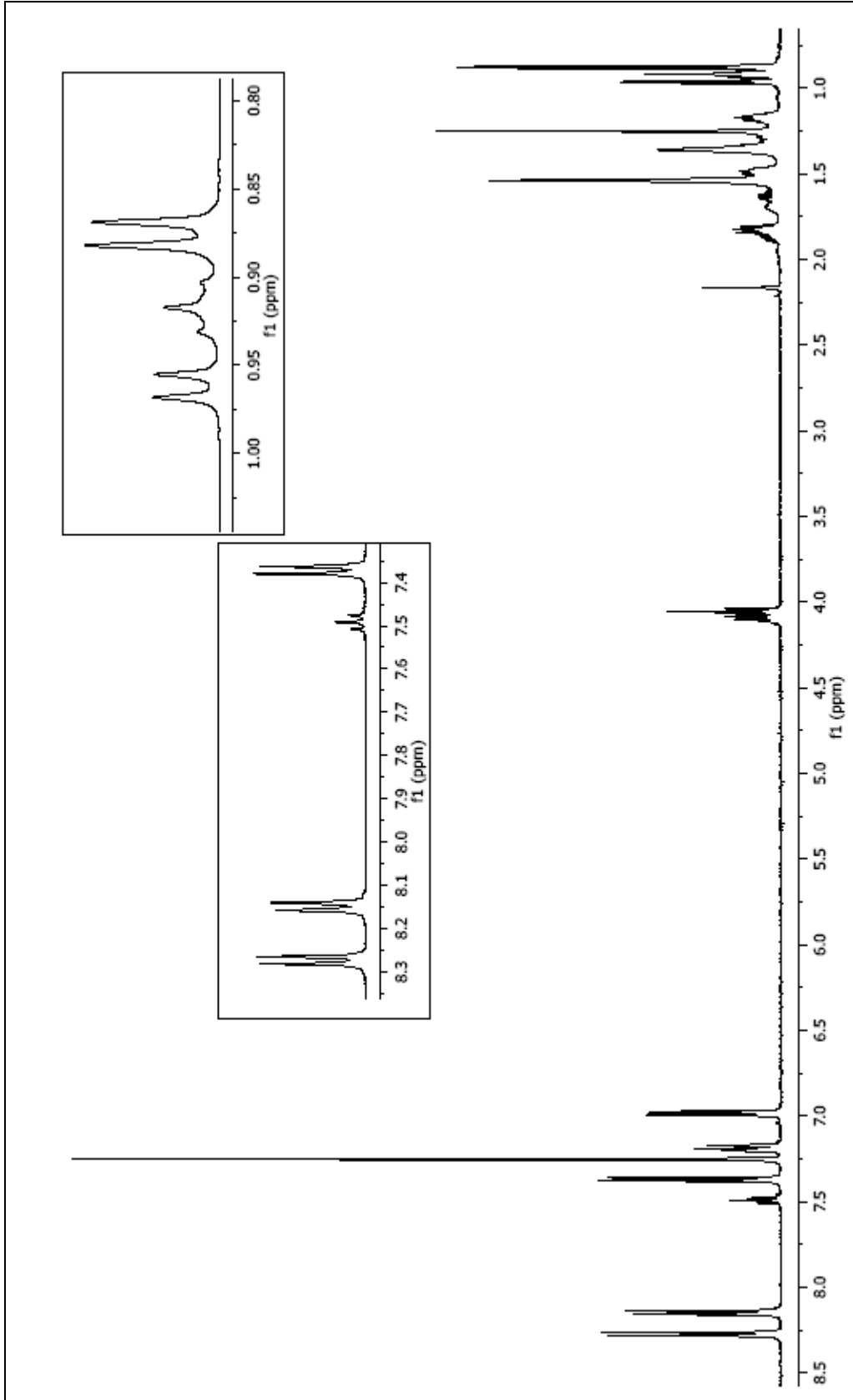


Verim: 0.38 g (% 47) beyaz kristal.

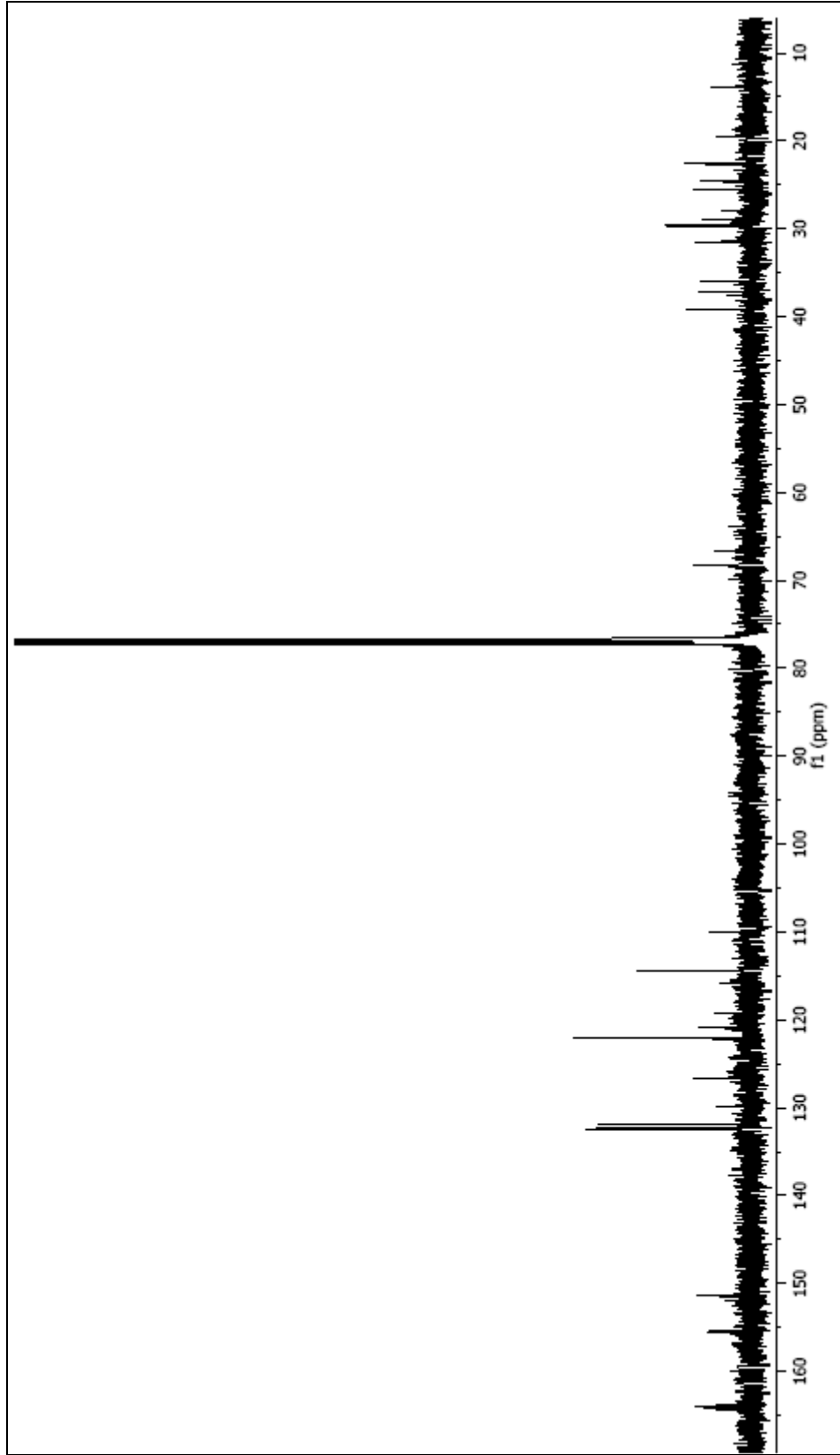
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.27 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 8.15 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.49 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 7.9$ Hz; 1 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.20-7.04 (m; 3 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 4.13-4.04 (m; 4H, 2 OCH_2), 1.90-1.78, 1.69-1.47, 1.36-1.20 (3m; 18H, 8 CH_2 , 2 CH), 0.96 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH_3), 0.92 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3), 0.88 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3) .

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.28, 164.08, 164.06 (3s; 4 CO), 163.80, 155.47, 151.41, 126.60, 120.95, 120.92 (6s; 10 Ar-C), 132.40, 131.83, 129.84, 122.12, 119.25, 115.77, 114.42, 114.40 (8d; 20 Ar-CH), 68.37, 66.71 (2t; 2 OCH_2), 39.19 (t; CH_2), 37.22, 35.96 (2d; 2 CH), 31.51, 29.80, 29.66, 29.02, 25.62, 24.62, 22.66 (7t; 7 CH_2), 22.55, 19.61, 13.98 (3q; 3 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 73.69, H % 6.68; bulunan: C % 73.60, H % 6.45.

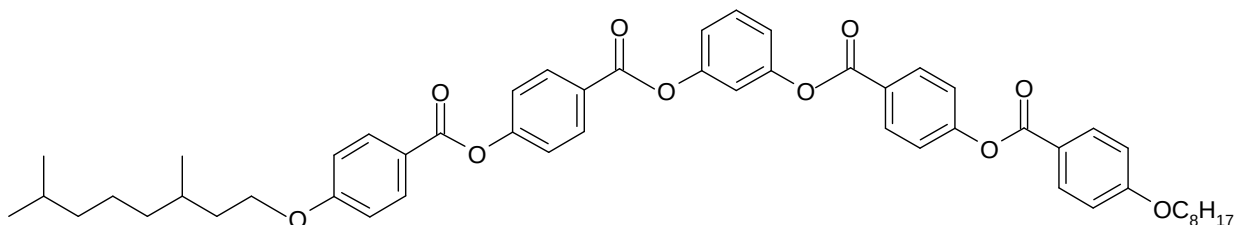


Şekil 5.65 Bileşik **19b**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.66 Bileşik **19b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

1-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4-(4-oktiloksibenzoiloksi)-benzoiloksi]]benzen (19c) ($C_{52}H_{58}O_{10}$; 843.02 g/mol):

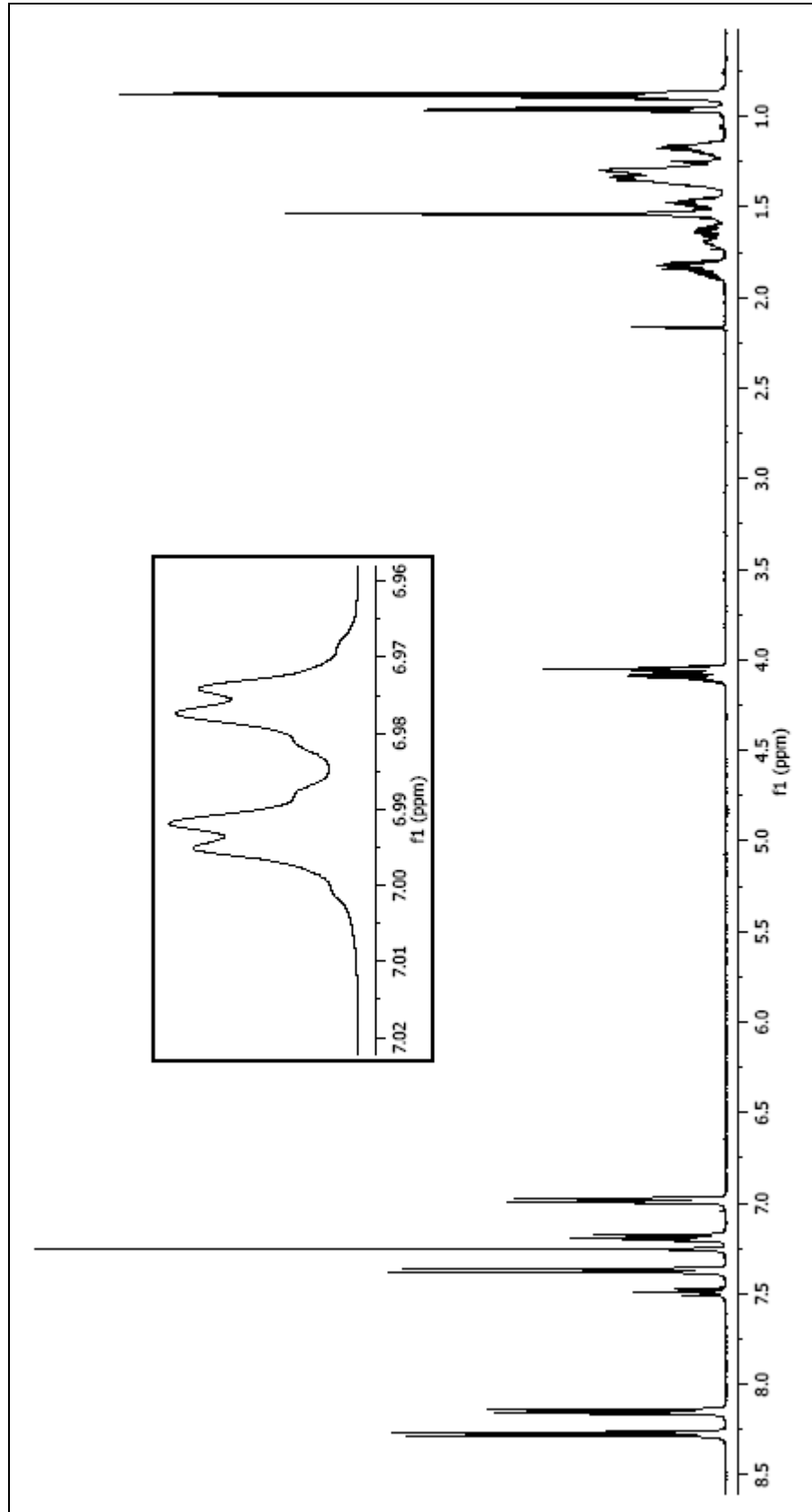


Verim: 0.36 g (% 43) beyaz kristal.

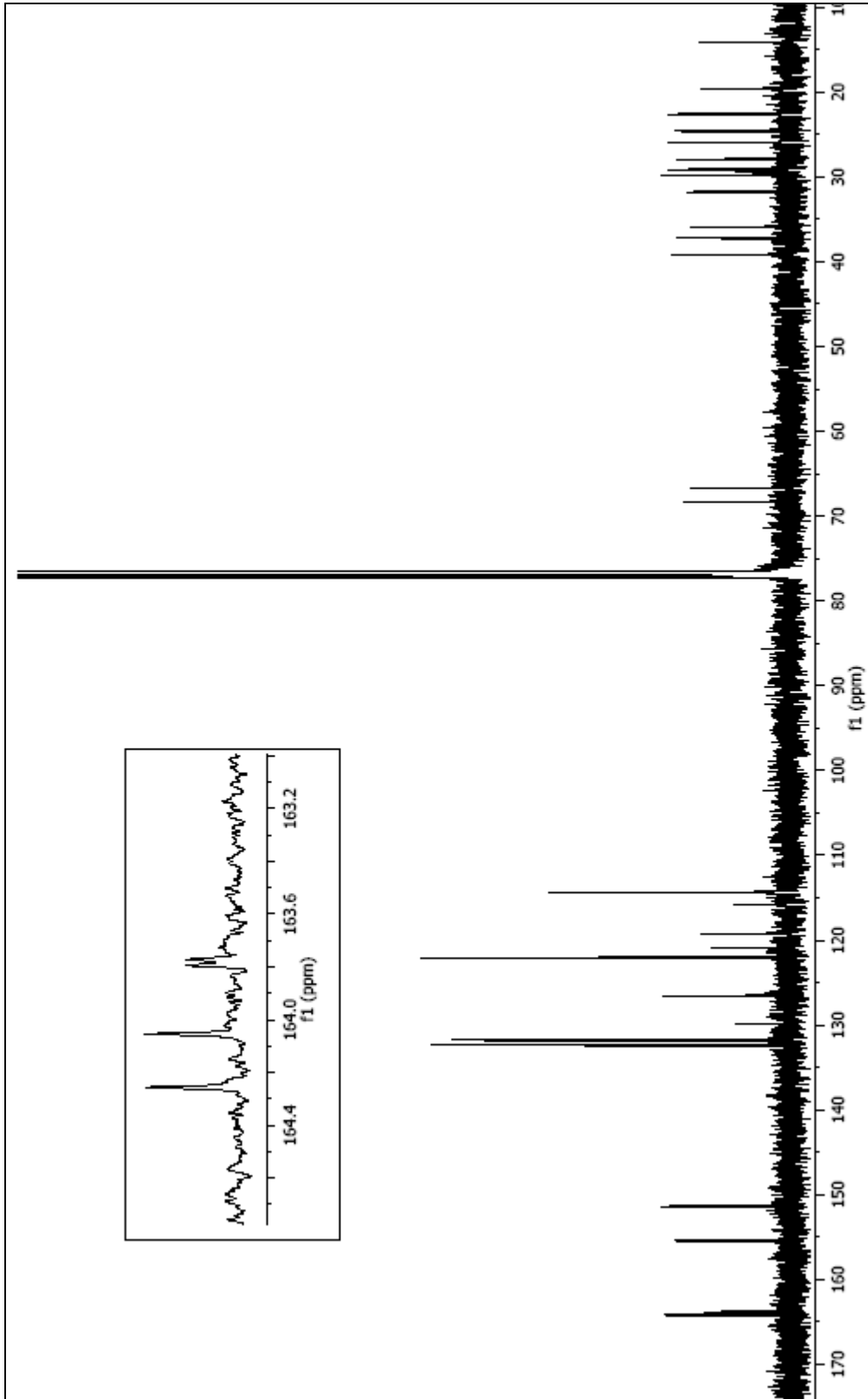
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.27 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 8.15 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 4 Ar-H), 7.50 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 7.9$ Hz; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.21-7.17 (m; 3 Ar-H), 6.99 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 4.13-4.04 (m; 4H, 2 OCH_2), 1.90-1.80, 1.74-1.51, 1.49-1.25 (3m; 22H, 10 CH_2 , 2 CH), 0.96 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH_3), 0.91-0.89 (m; 3H, CH_3), 0.88 (d, $J \approx 6.7$ Hz; 6H, 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.27, 164.07, 163.81 (3s; 4 CO), 163.77, 155.47, 151.41, 126.60, 120.93, 120.92 (6s; 10 Ar-C), 132.40, 131.83, 129.83, 122.11, 119.26, 115.47, 114.40, 114.38 (8d; 20 Ar-CH), 68.38, 66.72 (2t; 2 OCH_2), 39.19 (t; CH_2), 37.23, 35.96 (2d; 2 CH), 31.77, 29.81, 29.29, 29.18, 29.06, 27.94, 25.95, 24.62, 22.57 (9t; 9 CH_2), 22.57, 19.61, 14.06 (3q; 3 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 74.09, H % 6.93; bulunan: C % 73.85, H % 6.90.

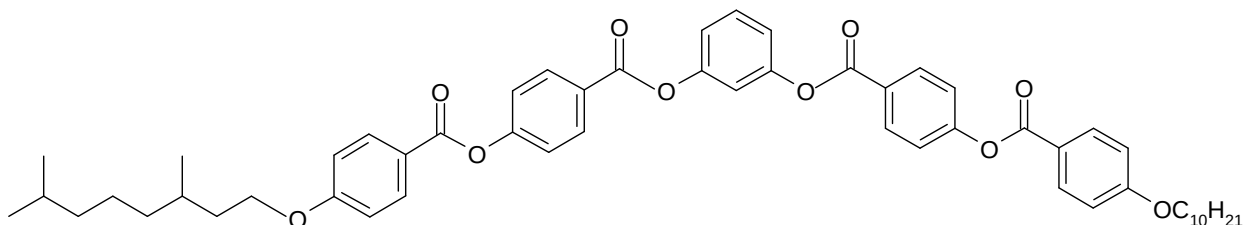


Şekil 5.67 Bileşik **19c**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.68 Bileşik **19c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

1-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4-(4-desiloksibenzoiloksi)-benzoiloksi]]benzen (19d) ($C_{54}H_{62}O_{10}$; 871.09 g/mol):

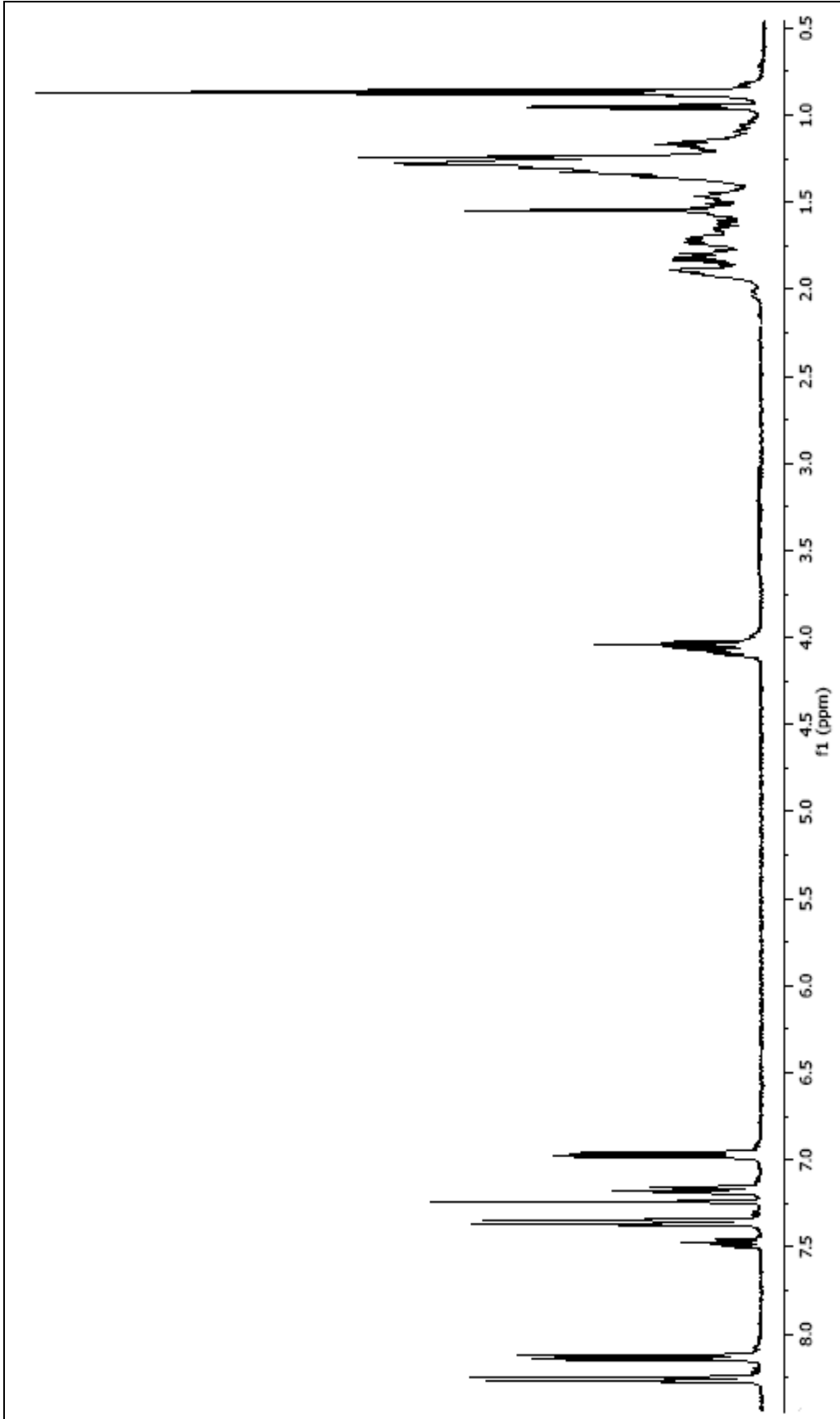


Verim: 0.30 g (% 35) beyaz kristal.

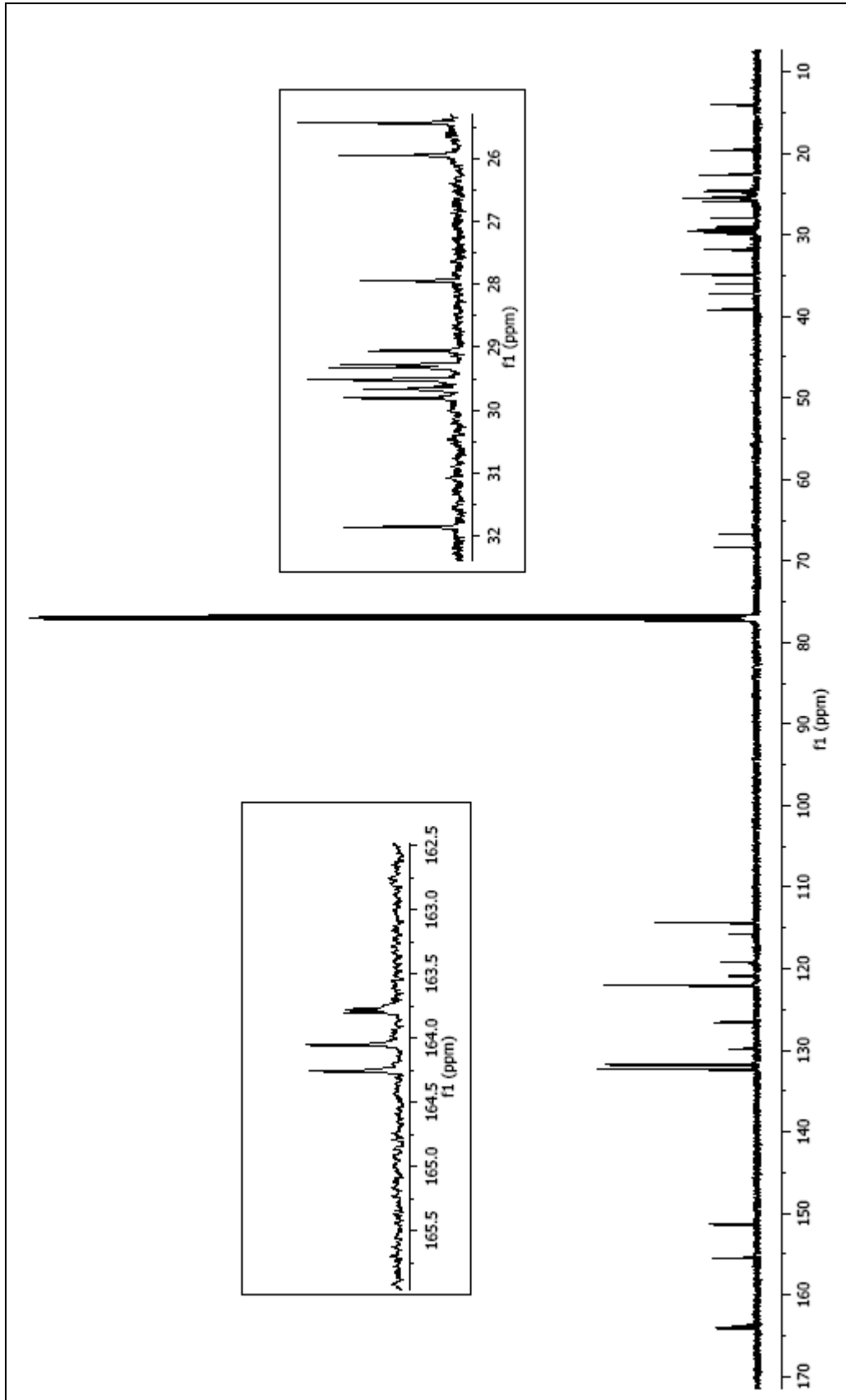
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.26 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.48 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 7.9$ Hz; 1 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.19-7.16 (m; 3 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 4.10-4.02 (m; 4H, 2 OCH_2), 1.91-1.78, 1.73-1.51, 1.50-1.24 (3m; 26H, 12 CH_2 , 2 CH), 0.95 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.93-0.88 (m; 3H, CH_3), 0.87 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.28, 164.07, 163.82 (3s; 4 CO), 163.79, 155.48, 151.41, 126.60, 120.93, 120.86 (6s; 10 Ar-C), 132.40, 131.83, 129.86, 122.11, 119.26, 115.79, 114.42, 114.41 (8d; 20 Ar-CH), 68.38, 66.73 (2t; 2 OCH_2), 39.20 (t; CH_2), 37.23, 35.97 (2d; 2 CH), 31.87, 29.81, 29.67, 29.52, 29.33, 29.28, 27.95, 25.95, 25.43, 24.67, 22.67 (11t; 11 CH_2), 22.57, 19.62, 14.08 (3q; 3 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 74.46, H % 7.17; bulunan: C % 74.70, H % 7.20.

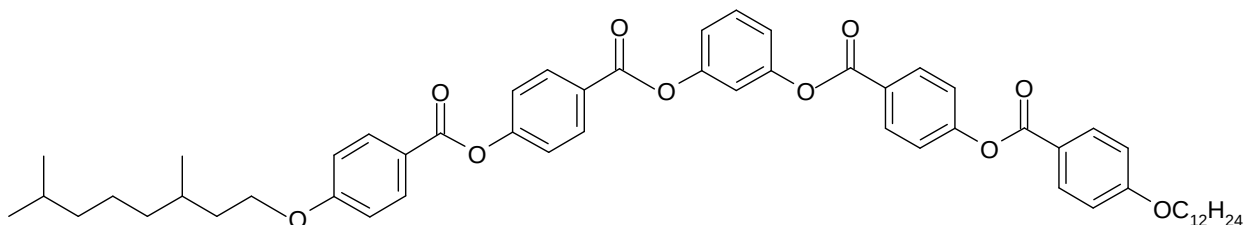


Şekil 5.69 Bileşik **19d**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.70 Bileşik **19d**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

1-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4-(4-dodesiloksibenzoiloksi)-benzoiloksi]]benzen (19e) ($C_{56}H_{66}O_{10}$; 899.13 g/mol):

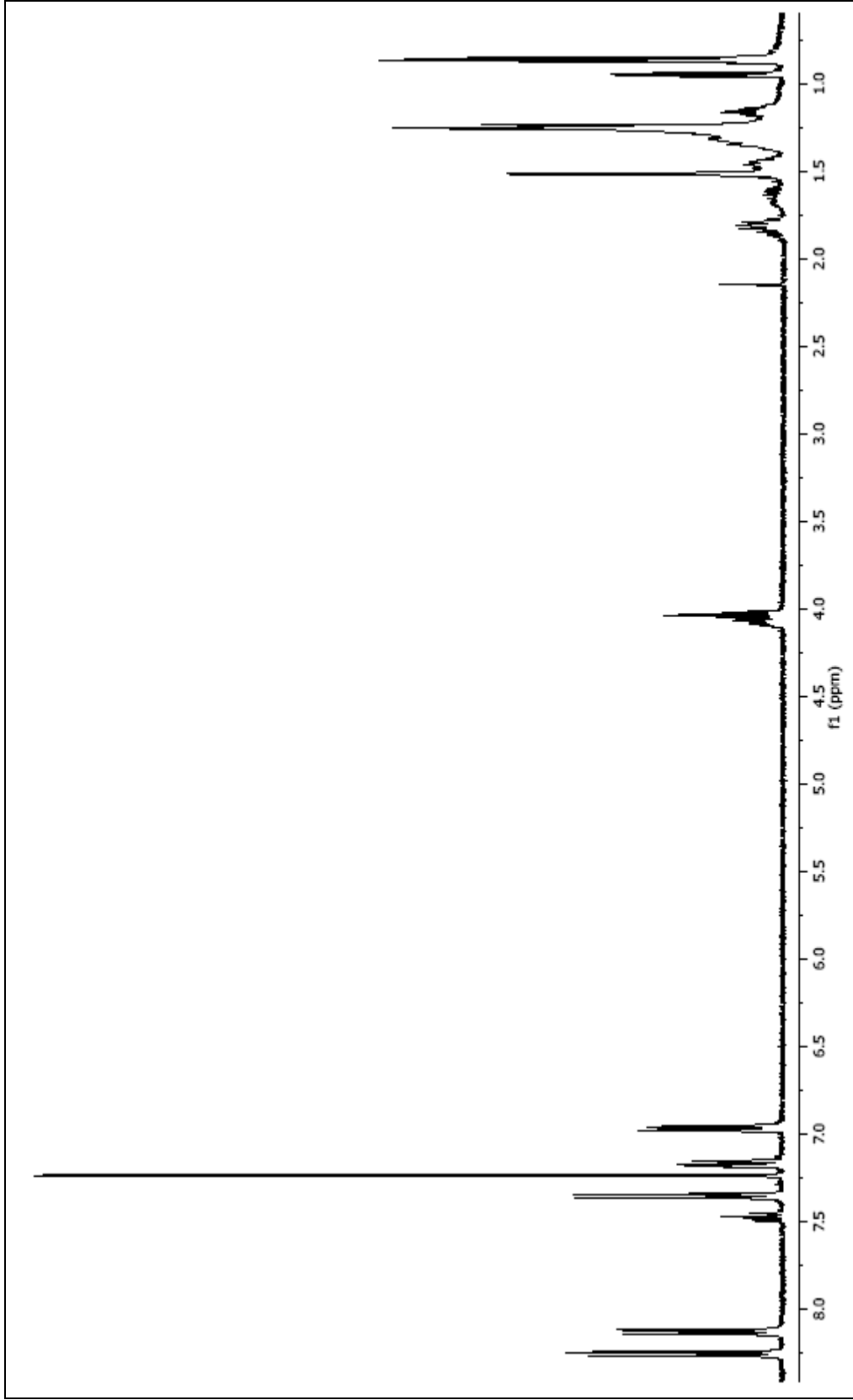


Verim: 0.43g (% 48) beyaz kristal.

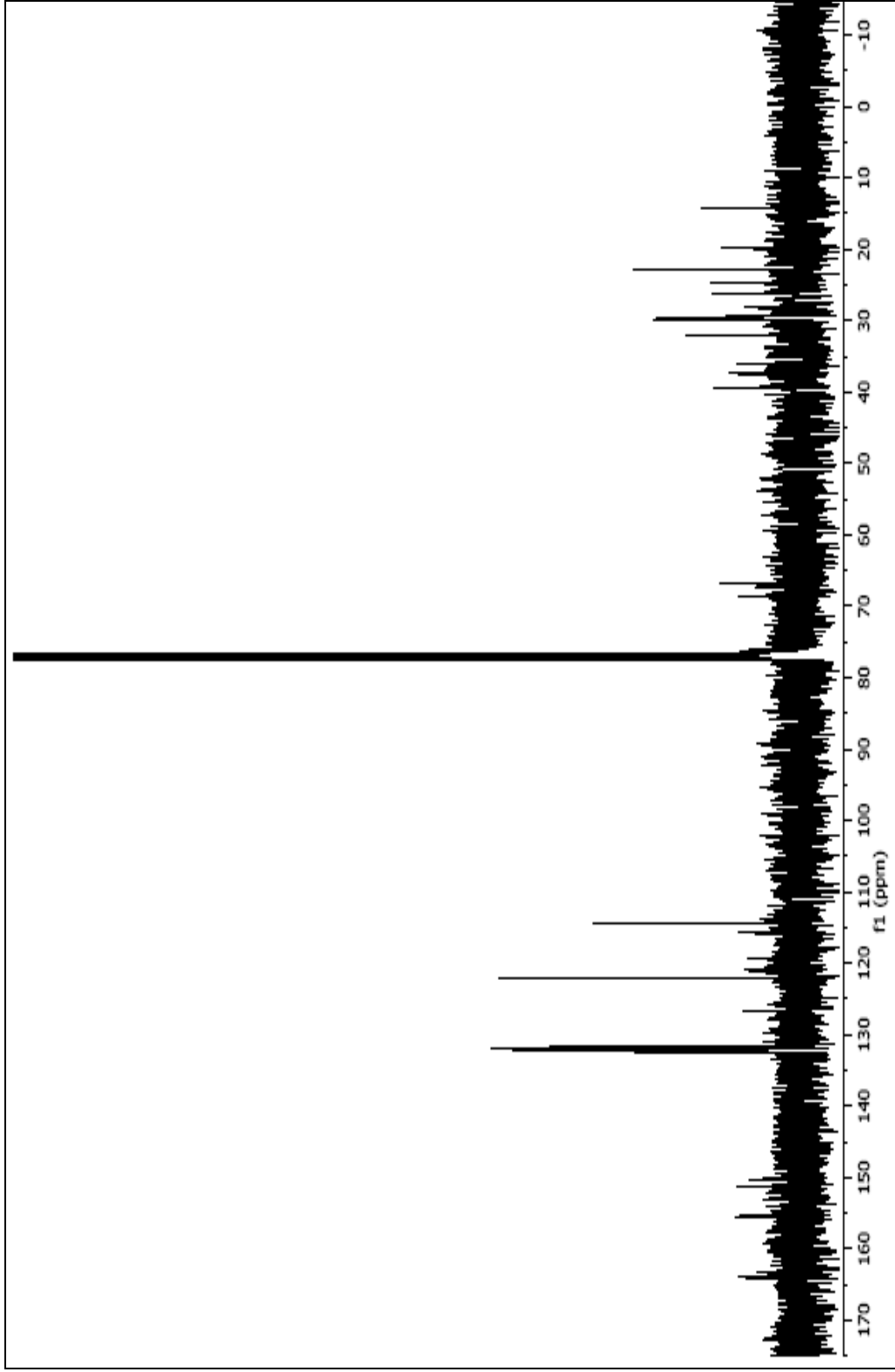
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.26 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.48 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 7.9$ Hz; 1 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.19-7.15 (m; 3 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.10-4.02 (m; 4H, 2 OCH_2), 1.88-1.79, 1.78-1.56, 1.54-1.24 (3m; 30H, 14 CH_2 , 2 CH), 0.95 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.93-0.88 (m; 3H, CH_3), 0.86 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3) .

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.21, 164.08, 163.97 (3s; 4 CO), 163.95, 155.46, 151.42, 126.65, 121.02, 120.34 (6s; 10 Ar-C), 132.37, 131.79, 129.09, 122.09, 119.23, 115.77, 114.53, 114.46 (8d; 20 Ar-CH), 68.51, 66.87 (2t; 2 OCH_2), 39.37 (t; CH_2), 37.40, 36.15 (2d; 2 CH), 32.04, 29.82, 29.78, 29.67, 29.56, 29.48, 29.24, 28.27, 28.15, 28.11, 26.13, 24.80, 22.82 (13t; 13 CH_2), 22.73, 19.81, 14.23 (3q; 3 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 74.81, H % 7.40; bulunan: C % 74.63, H % 7.41.

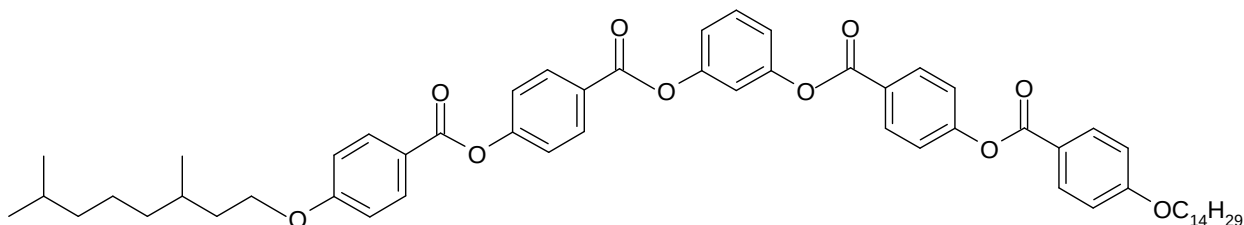


Şekil 5.71 Bileşik **19e**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.72 Bileşik **19e**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

1-{4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)]benzoiloksi]benzoiloksi}-3-[4-(4-tetradesiloksibenzoiloksi)-benzoiloksi]]benzen (19f) ($C_{58}H_{70}O_{10}$; 927.19 g/mol):

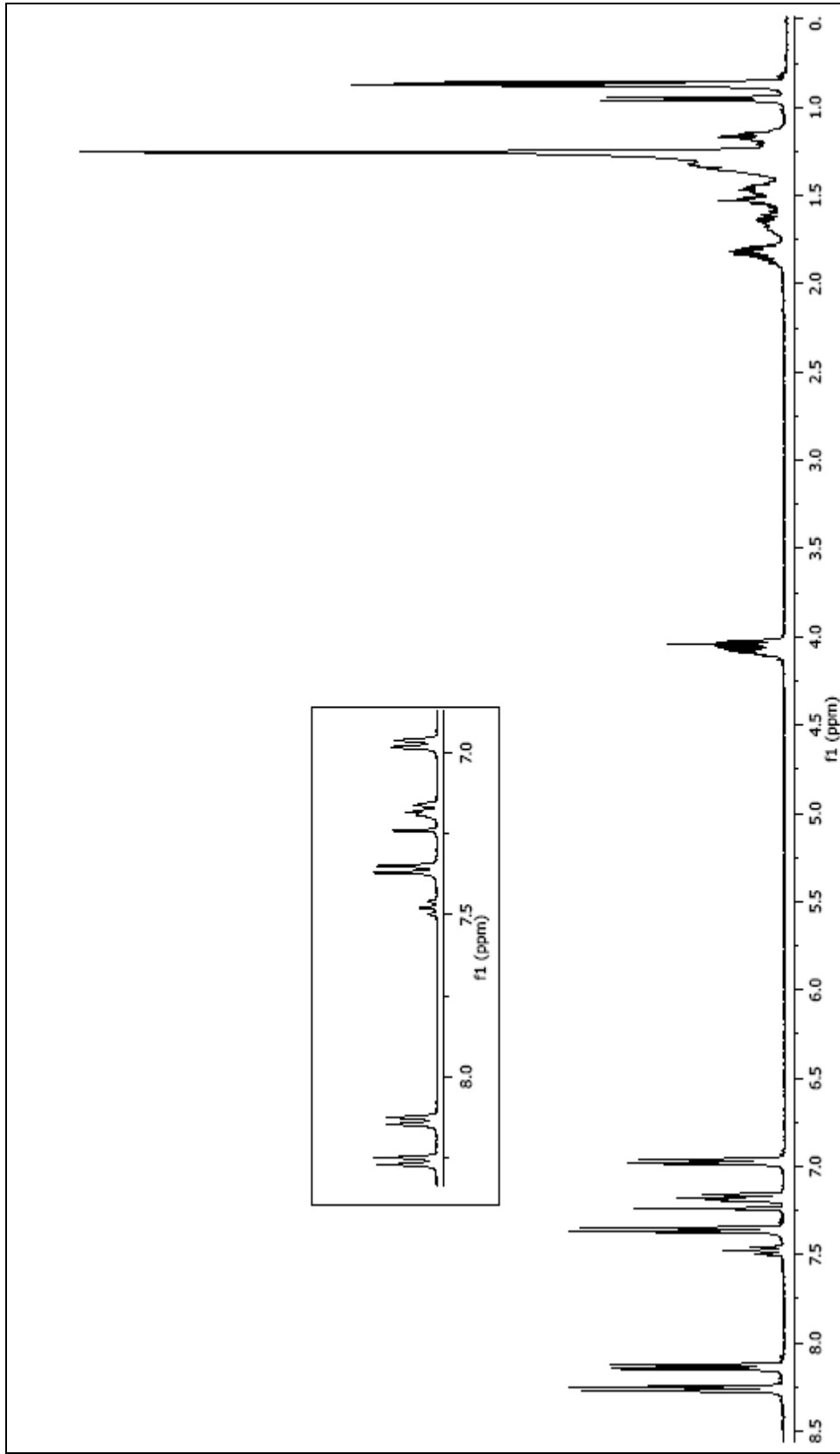


Verim: 0.43 g (% 46) beyaz kristal.

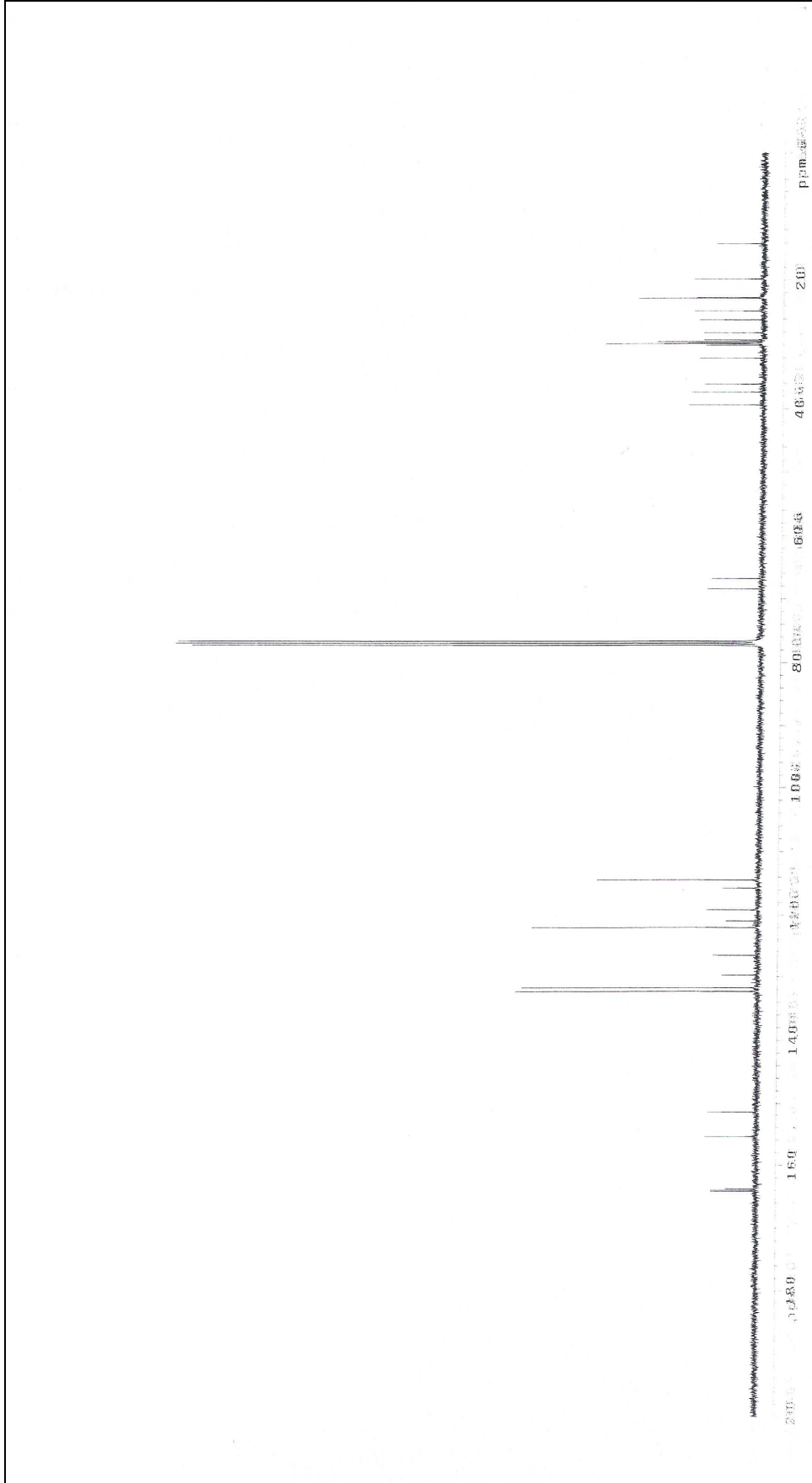
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.26 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.48 (dd, $J \approx 8.1$ Hz, $J \approx 8.1$ Hz; 1 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.19-7.16 (m; 3 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 4.13-4.02 (m; 4H, 2 OCH_2), 1.88-1.78, 1.68-1.43, 1.35-1.15 (3m; 34H, 16 CH_2 , 2 CH), 0.95 (d, $J \approx 6.2$ Hz; 3H, CH_3), 0.88-0.86 (3m; 9H, 3 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.12, 163.92, 163.73 (3s; 4 CO), 163.70, 155.42, 151.38, 126.61, 120.98, 120.21 (6s; 10 Ar-C), 132.33, 131.75, 129.76, 122.05, 119.18, 115.73, 114.42, 114.35 (8d; 20 Ar-CH), 68.46, 66.83 (2t; 2 OCH_2), 39.33 (t; CH_2), 37.36, 36.11 (2d; 2 CH), 32.00, 29.99, 29.85, 29.83, 29.80, 29.77, 29.75, 29.74, 29.67, 29.64, 29.44, 29.20, 28.07, 26.08, 24.75, 22.77 (16t; 16 CH_2), 22.67, 19.76, 14.19 (3q; 4 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 75.14, H % 7.61; bulunan: C % 74.95, H % 7.80.

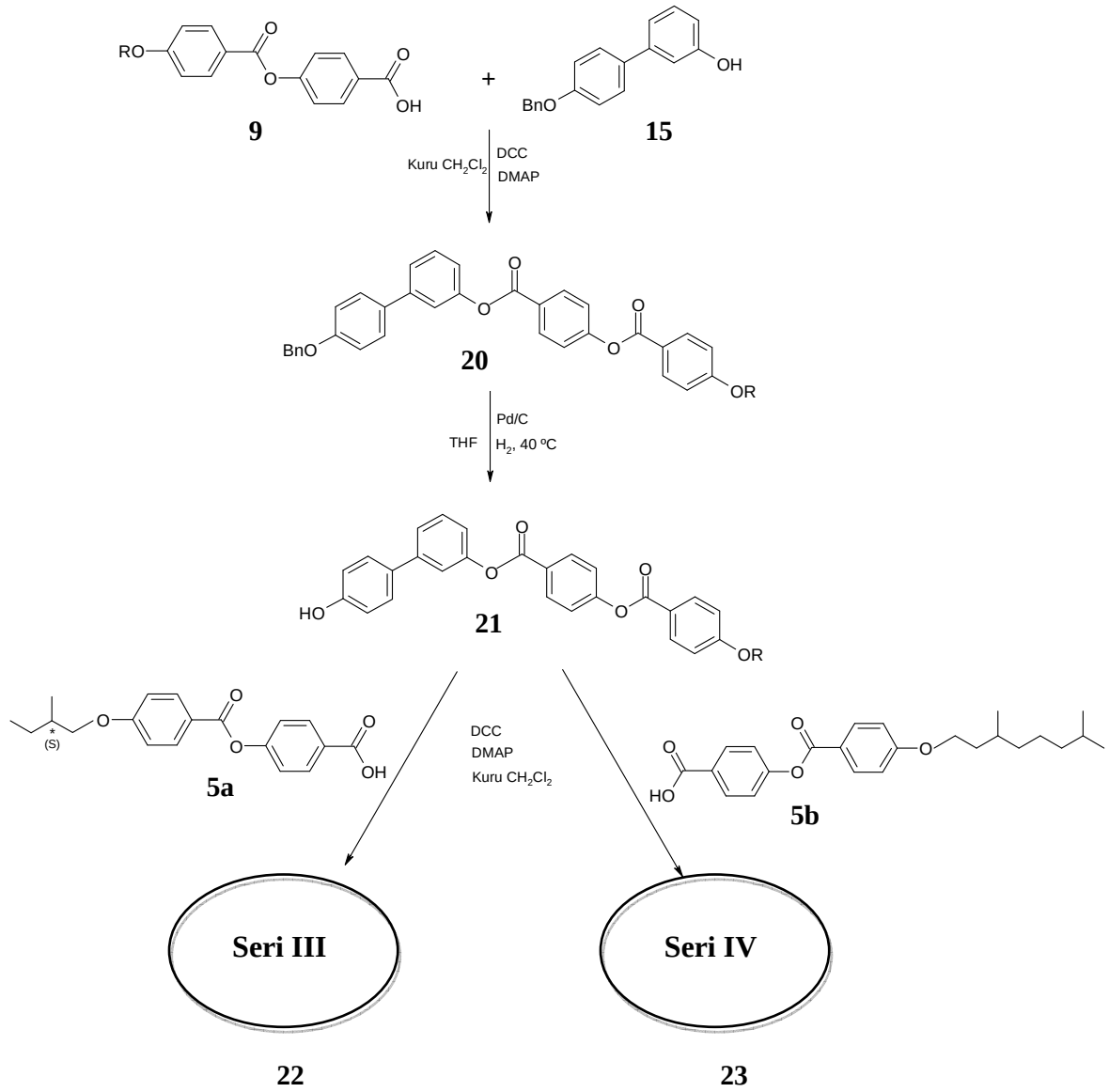


Şekil 5.73 Bileşik **19f**'nin ^1H -NMR spektrumu.

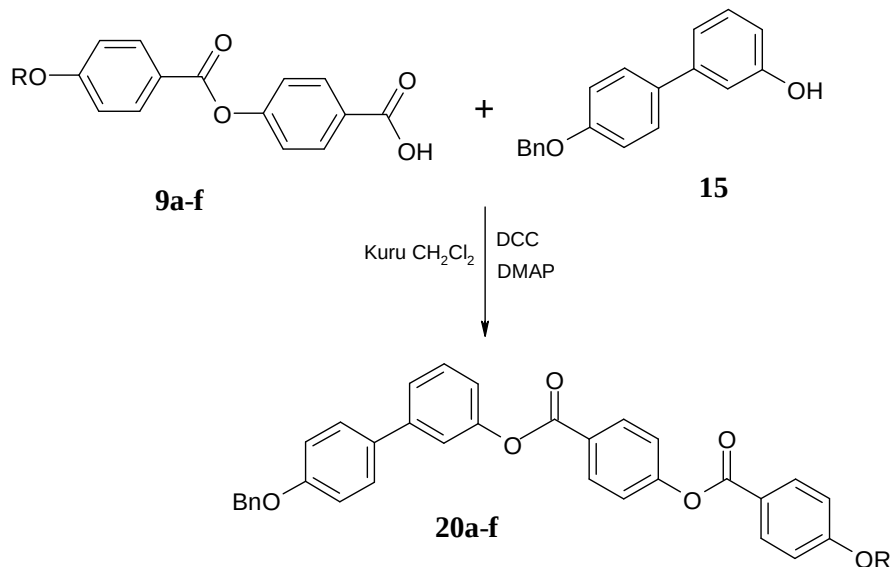


Şekil 5.74 Bileşik **19f**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

5.1.3.2 Bifenil Merkezi Üniteli "Bent-Core" Bileşiklerinin Sentezi:



5.1.3.2.1 4'-Benziloksi-3-[4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil Bileşiklerinin Sentezi:



a: R = C₄H₉ **b:** R = C₆H₁₃ **c:** R = C₈H₁₆

d: R = C₁₀H₂₁ **e:** R = C₁₂H₂₅ **f:** R = C₁₄H₂₉

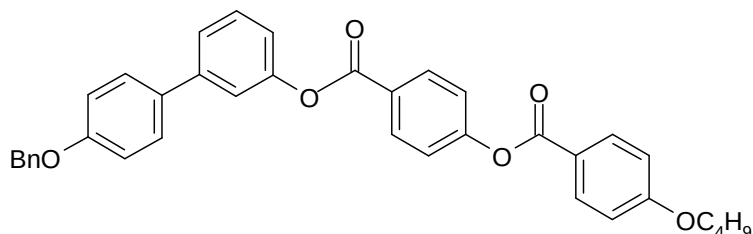
Reaktifler:

1.4 mmol 4'-Benziloksibifenil-3-ol (**15**)
 1 mmol 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9a-f**)
 1.7 mmol DCC
 0.12 mmol DMAP
 15 ml CH₂Cl₂ (kuru)

4'-Benziloksi-3-[4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (**20a-f**) bileşiklerinin sentezi için, 4'-Benziloksibifenil-3-ol (**15**) kuru CH₂Cl₂'de çözülür. Reaksiyon kabına 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**9a-f**), DCC ve DMAP ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında argon atmosferinde 24 saat karıştırılır. Karışım silikajel üzerinden CH₂Cl₂ yardımı ile süzülür, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, kloroform).

Sentezlenen **20a-f** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntem ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.75-Şekil 5.80).

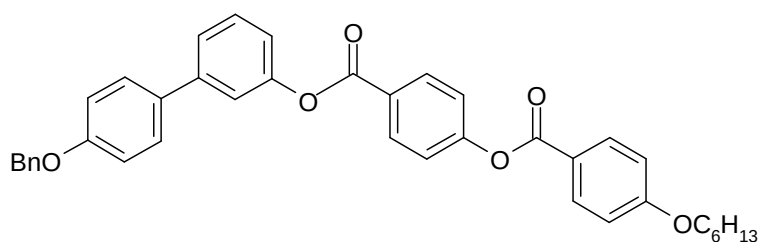
4'-Benziloksi-3-[4-(4-butiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (20a) (Keith vd., 2006)
(C₃₇H₃₂O₆; 572.66 g/mol):



Verim: 0.50 g (% 87) beyaz kristal.

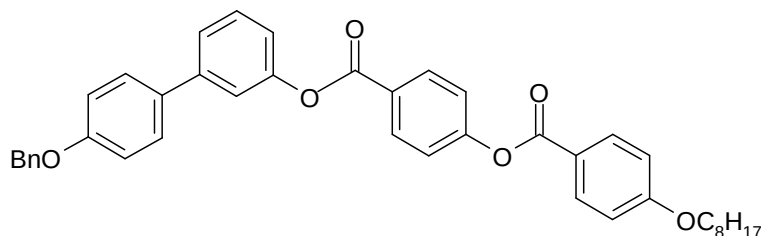
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.28 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.52 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.44-7.31 (m; 10 Ar-H), 7.19-7.13 (m; 1 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.10 (s; 2H, OCH₂Ar), 4.05 (t; *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH₂), 1.82-1.77, 1.54-1.51 (2m; 4H, 2 CH₂), 0.99 (t; *J* ≈ 7.4 Hz; 3H, CH₃).

4'-Benziloksi-3-[4-(4-hekziloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (20b) (Keith vd., 2006)
(C₃₉H₃₆O₆; 600.71 g/mol):

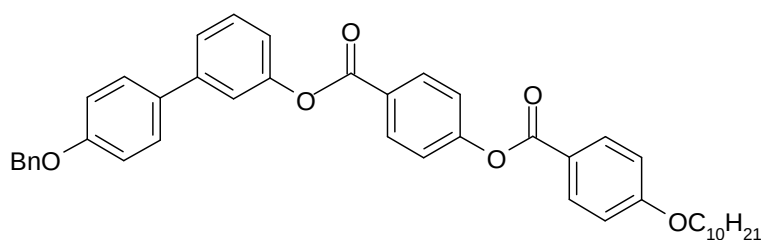


Verim: 0.51 g (% 85) beyaz kristal.

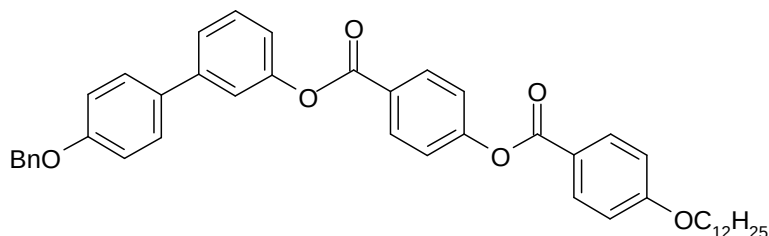
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.28 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.53 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.44-7.30 (m; 10 Ar-H), 7.19-7.13 (m; 1 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 5.10 (s; 2H, OCH₂Ar), 4.04 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.83-1.62, 1.47-1.24 (2m; 8H, 4 CH₂), 0.91 (t; *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃).

4'-Benziloksi-3-[4-(4-oktiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (20c) (Keith vd., 2006)(C₄₁H₄₀O₆; 628.76 g/mol):**Verim:** 0.45 g (% 72) beyaz kristal.

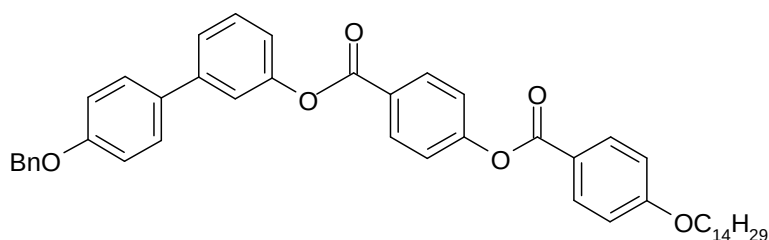
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.28 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.53 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.45-7.32 (m; 10 Ar-H), 7.19-7.13 (m; 1 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.10 (s; 2H, OCH₂Ar), 4.04 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.78, 1.50-1.24 (2m; 12H, 6 CH₂), 0.88 (t; *J* ≈ 6.7 Hz; CH₃).

4'-Benziloksi-3-[4-(4-desiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (20d) (Keith vd., 2006)(C₄₃H₄₄O₆; 656.82 g/mol):**Verim:** 0.53 g (% 80) beyaz kristal.

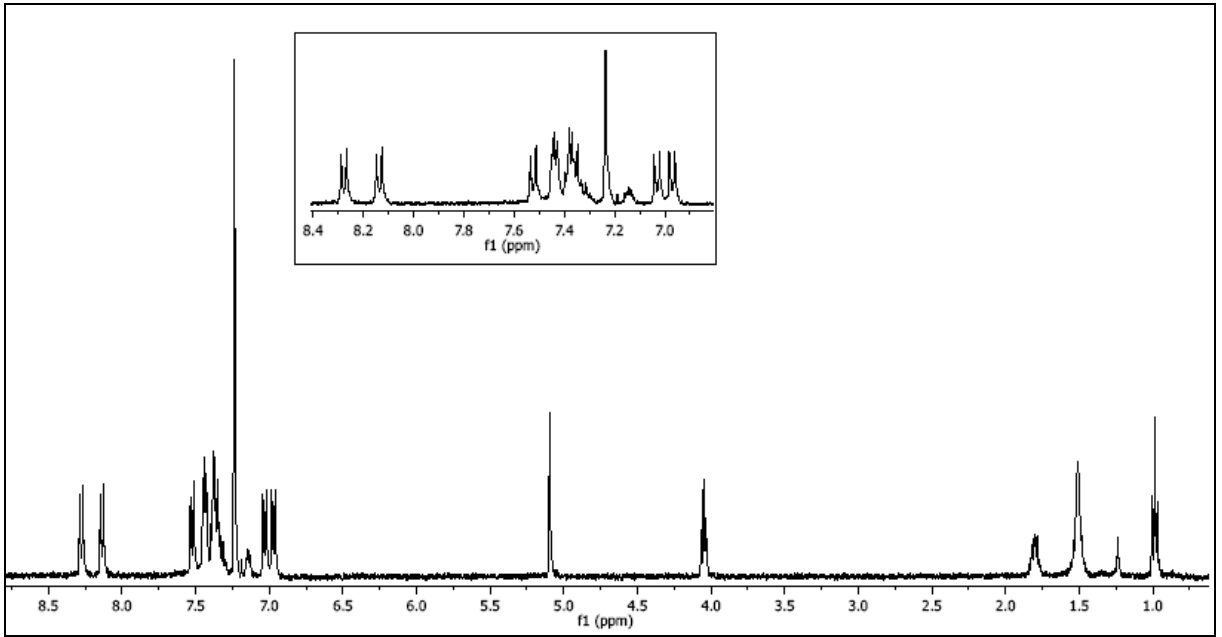
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.28 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.52 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.45-7.31 (m; 10 Ar-H), 7.19-7.14 (m; 1 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.10 (s; 2H, OCH₂Ar), 4.04 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.78, 1.47-1.24 (2m; 16H, 8 CH₂), 0.87 (t; *J* ≈ 6.1 Hz; 3H, CH₃).

4'-Benziloksi-3-[4-(4-dodesiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (20e) (Chen vd., 2007)(C₄₅H₄₈O₆; 684.87 g/mol):**Verim:** 0.58 g (% 84) beyaz kristal.

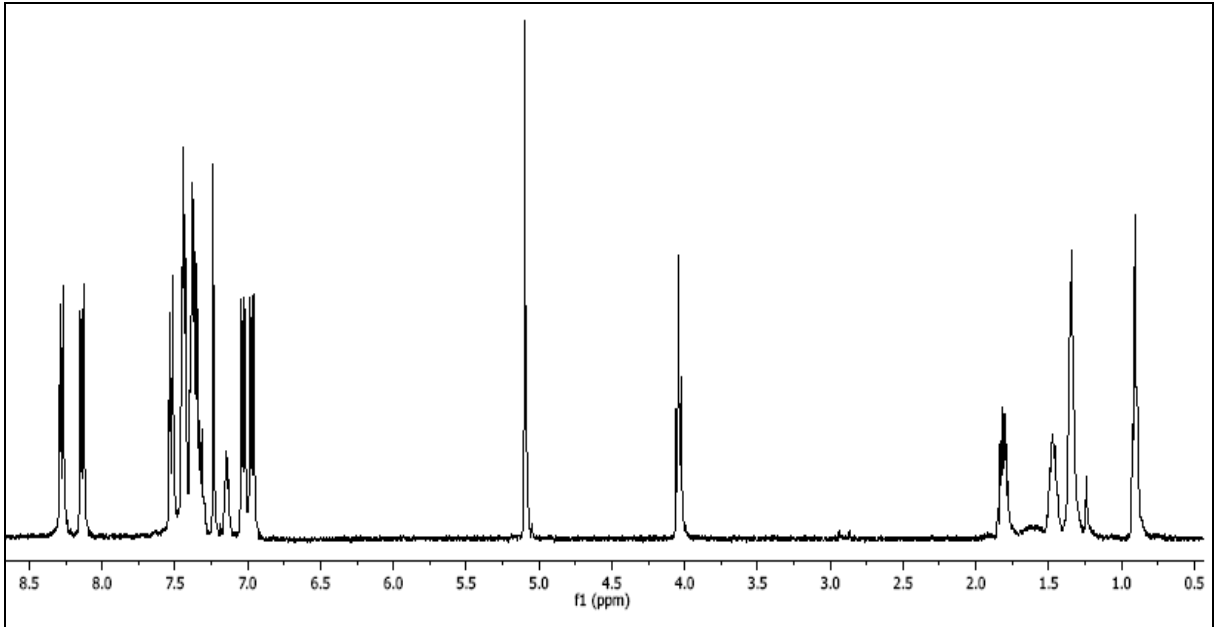
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.28 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.52 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.45-7.35 (m; 10 Ar-H), 7.19-7.13 (m; 1 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.10 (s; 2H, OCH₂Ar), 4.04 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.78, 1.51-1.26 (2m; 20H, 10 CH₂), 0.87 (t; *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).

4'-Benziloksi-3-[4-(4-tetradeciloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (20f) (Gimeno vd., 2004) (C₄₇H₅₂O₆; 712.93 g/mol):**Verim:** 0.56 g (% 78) beyaz kristal.

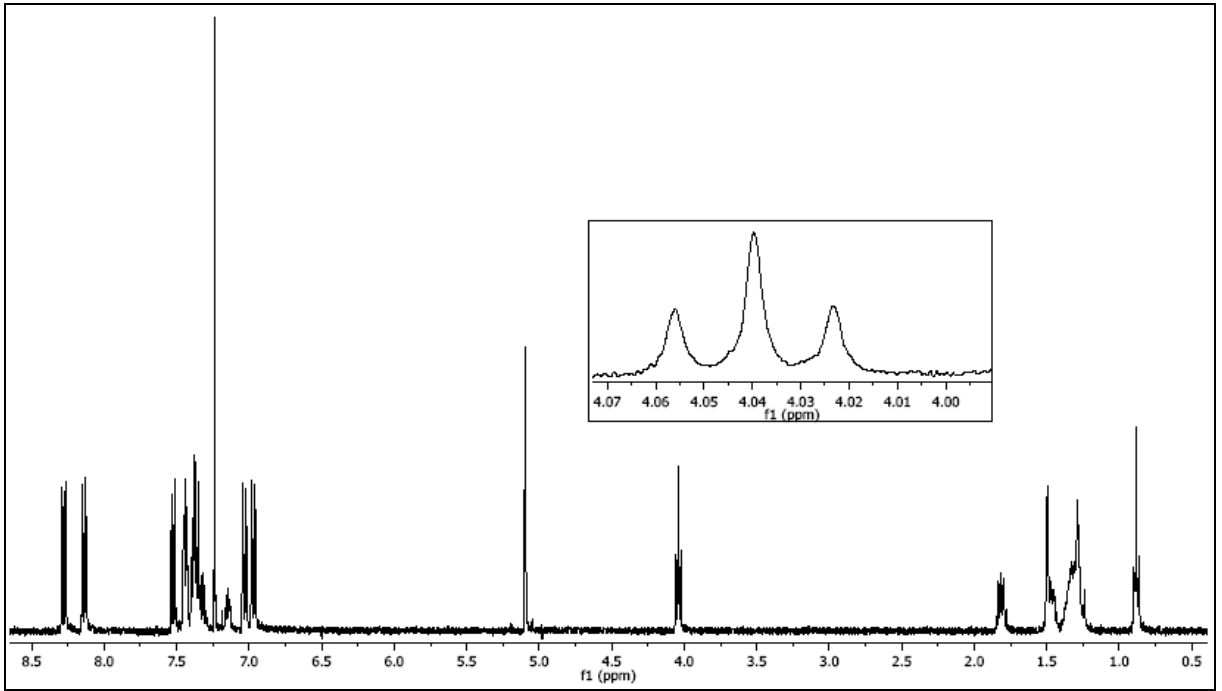
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.28 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.52 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.44-7.32 (m; 10 Ar-H), 7.19-7.15 (m; 1 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 5.10 (s; 2H, OCH₂Ar), 4.04 (t; *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH₂), 1.81-1.51, 1.46-1.25 (2m; 24H, 12 CH₂), 0.87 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃).



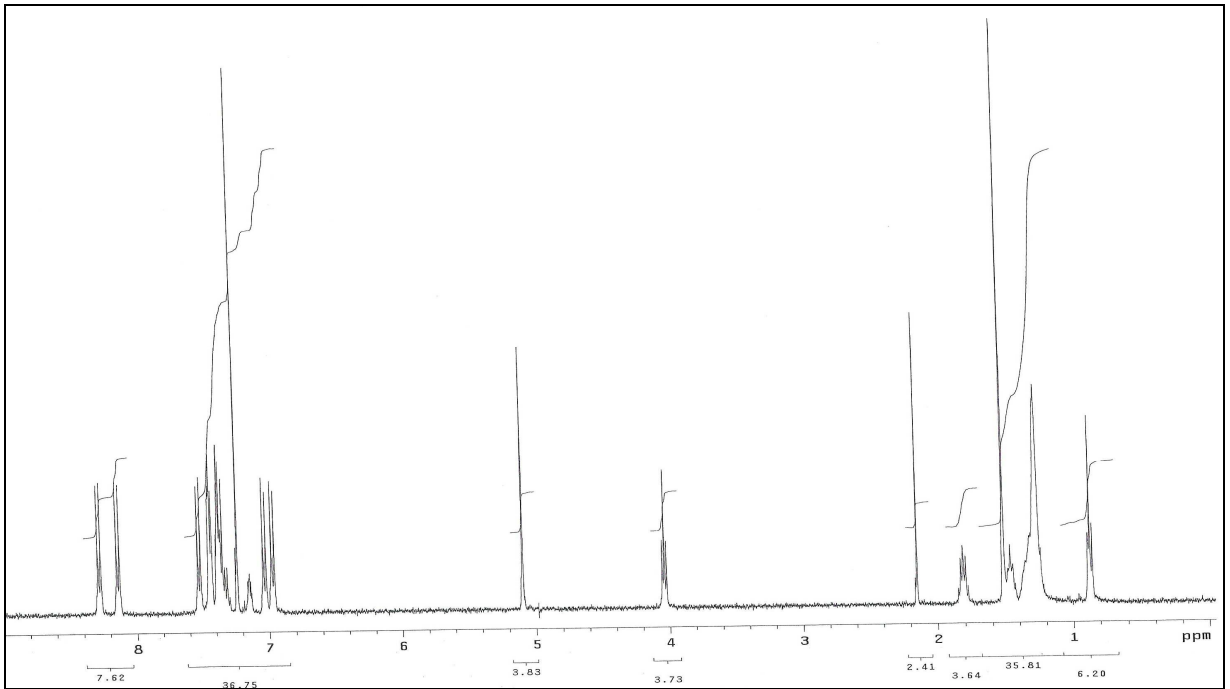
Şekil 5.75 Bileşik **20a**'nın ^1H -NMR spektrumu.



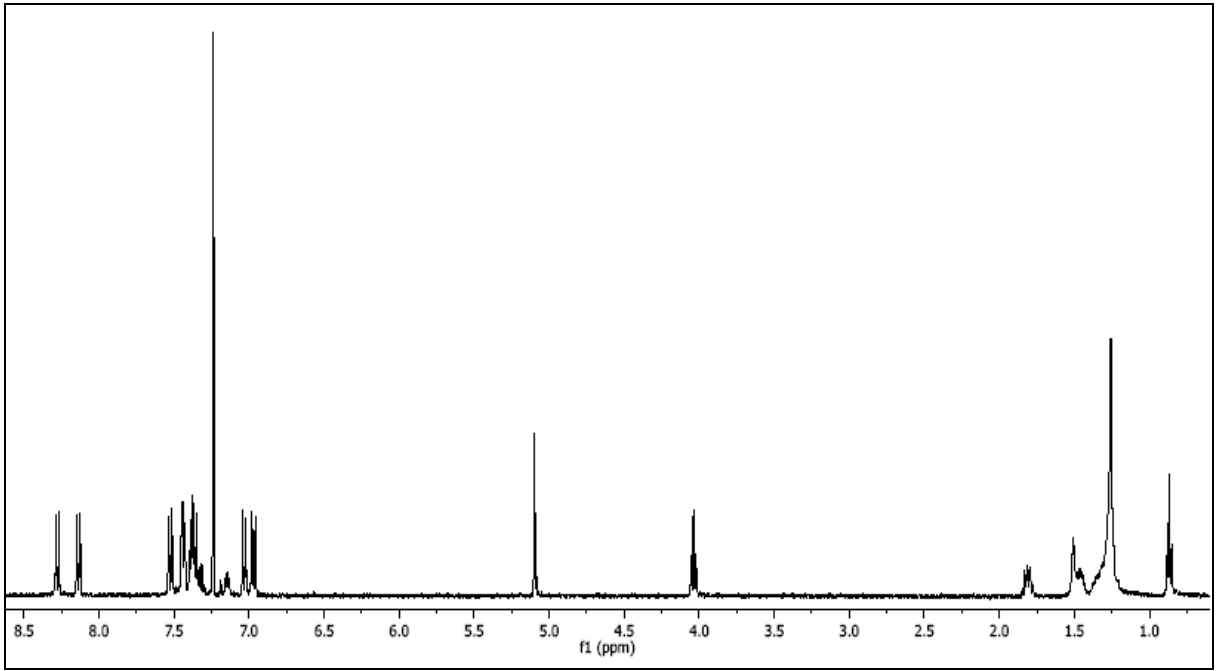
Şekil 5.76 Bileşik **20b**'nin ^1H -NMR spektrumu.



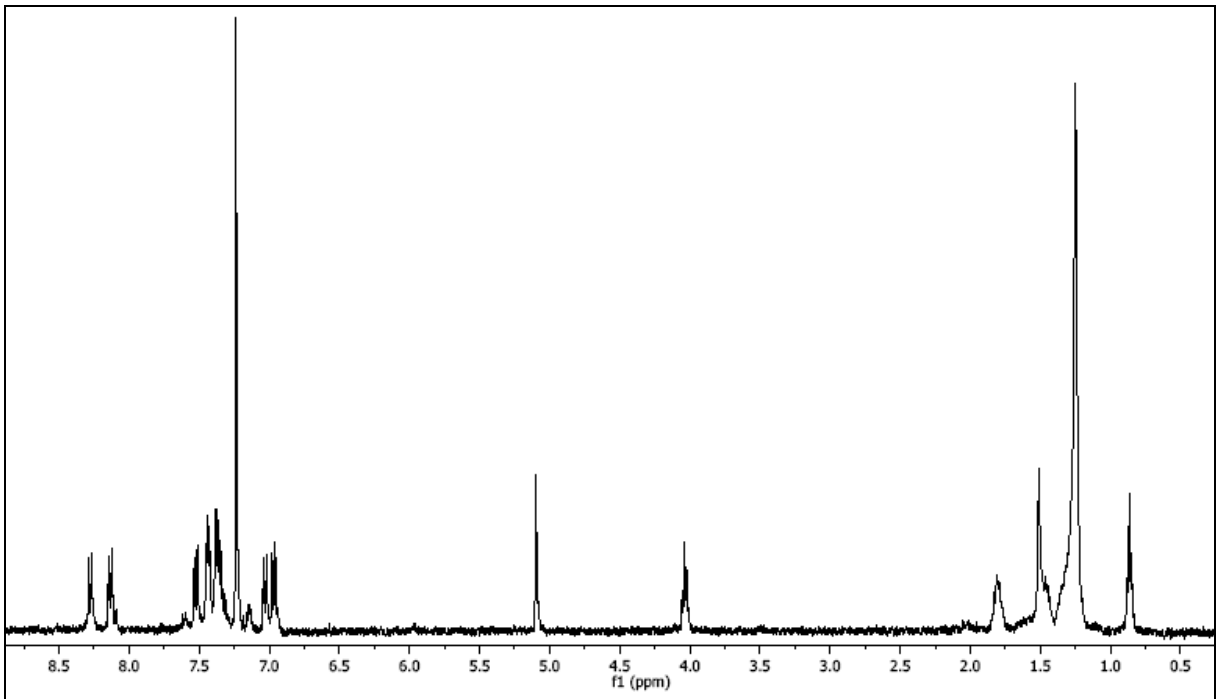
Şekil 5.77 Bileşik **20c**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.78 Bileşik **20d**'nin ^1H -NMR spektrumu.

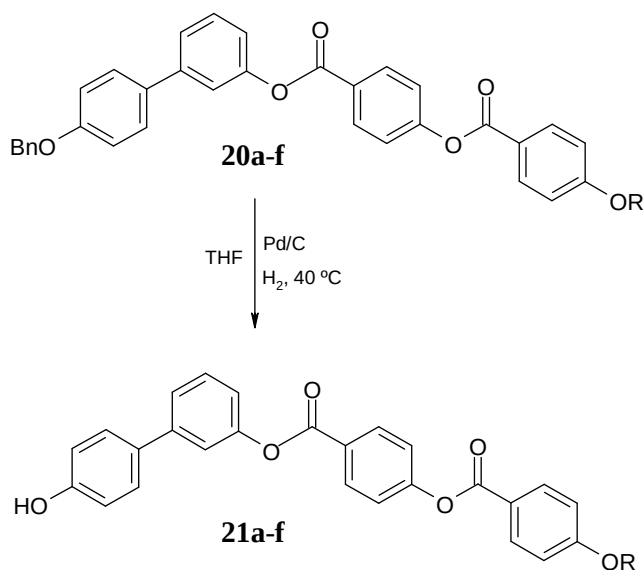


Şekil 5.79 Bileşik **20e**'nin ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.80 Bileşik **20f**'nin ¹H-NMR spektrumu.

5.1.3.2.2 3'-[4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol Bileşiğinin Sentezi:



a: R= C₄H₉ **b:** R= C₆H₁₃ **c:** R= C₈H₁₆

d: R= C₁₀H₂₁ **e:** R= C₁₂H₂₅ **f:** R= C₁₄H₂₉

Reaktifler:

1 mmol 3-Benziloksifenil-4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoat (**20a-f**)

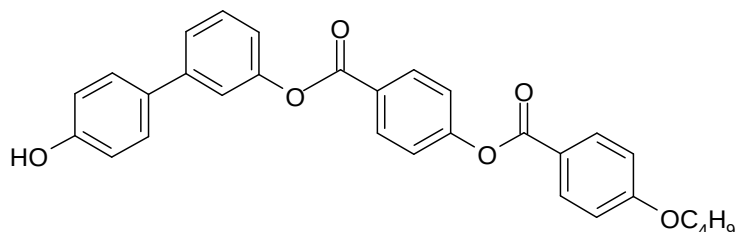
Katalitik miktar Pd/C (%10 Pd)

40 ml THF

Bileşik **21a-f**'nin sentezi için, 4'-Benziloksi-3-[4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (**20a-f**) THF'de çözülür ve katalitik miktar Pd/C ilave edilir. Reaksiyon karışımı düşük basınç altında 50 °C'de hidrojen gazı geçirilerek karıştırılır. Reaksiyon sonunda ortamdaki Pd/C'nu uzaklaştırmak için karışım silikajel üzerinden THF yardımı ile süzülür, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, kloroform).

Sentezlenen **21a-f** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntem ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.81-Şekil 5.86).

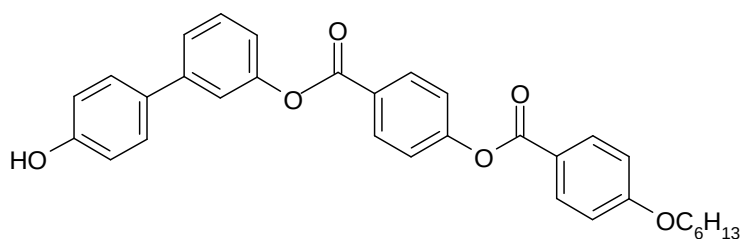
3'-[4-(4-Butiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol (21a) (Keith vd., 2006) ($C_{30}H_{26}O_6$; 482.53 g/mol):



Verim: 0.29 g (% 60) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.27 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.56-7.35 (m; 7 Ar-H), 7.19-7.16 (m; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 4.05 (t; $J \approx 6.4$ Hz; 2H, OCH_2), 1.84-1.77, 1.54-1.46 (2m; 4H, 2 CH_2), 0.99 (t; $J \approx 7.4$ Hz; 3H, CH_3).

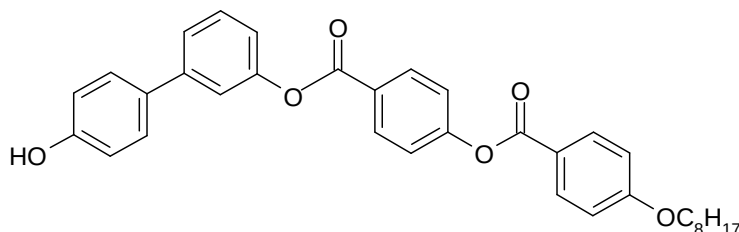
3'-[4-(4-Hekziloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol (21b) (Keith vd., 2006) ($C_{32}H_{30}O_6$; 510.59 g/mol):



Verim: 0.33 g (% 65) 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, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.56-7.35 (m; 7 Ar-H), 7.19-7.13 (m; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.85-1.78, 1.51-1.44, 1.37-1.32 (3m; 8H, 4 CH_2), 0.91 (t; $J \approx 7.1$ Hz; 3H, CH_3).

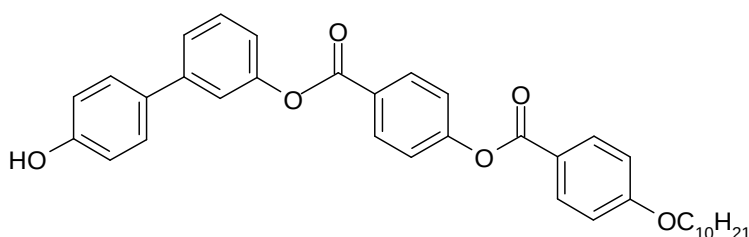
3'-[4-(4-Oktiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol (21c) (Keith vd., 2006) ($C_{34}H_{34}O_6$; 538.64 g/mol):



Verim: 0.31 g (% 57) 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, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.48-7.23 (m; 7 Ar-H), 7.17-7.13 (m; 1 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t; $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.84-1.79, 1.54-1.46, 1.34-1.28 (3m; 12H, 6 CH_2), 0.88 (t; $J \approx 7.1$ Hz; 3H, CH_3).

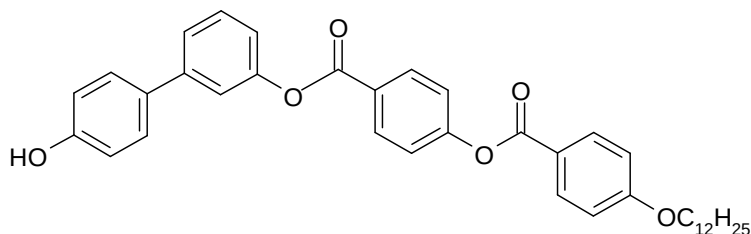
3'-[4-(4-Desiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol (21d) (Keith vd., 2006) ($C_{36}H_{38}O_6$; 566.69 g/mol):



Verim: 0.29 g (% 52) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.28 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.48-7.26 (m; 7 Ar-H), 7.17-7.13 (m; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.83-1.79, 1.54-1.45, 1.31-1.24 (3m; 16H, 8 CH_2), 0.87 (t; $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).

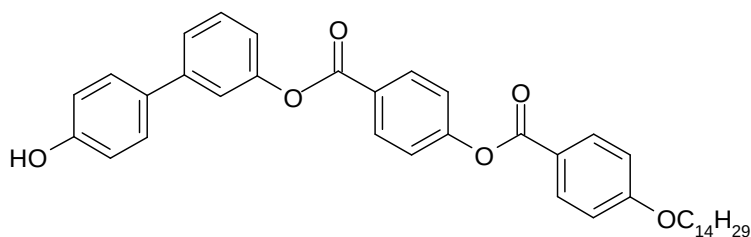
3'-[4-(4-Dodesiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol (21e) (Chen vd., 2007) ($C_{38}H_{42}O_6$; 594.75 g/mol):



Verim: 0.36 g (% 60) beyaz kristal.

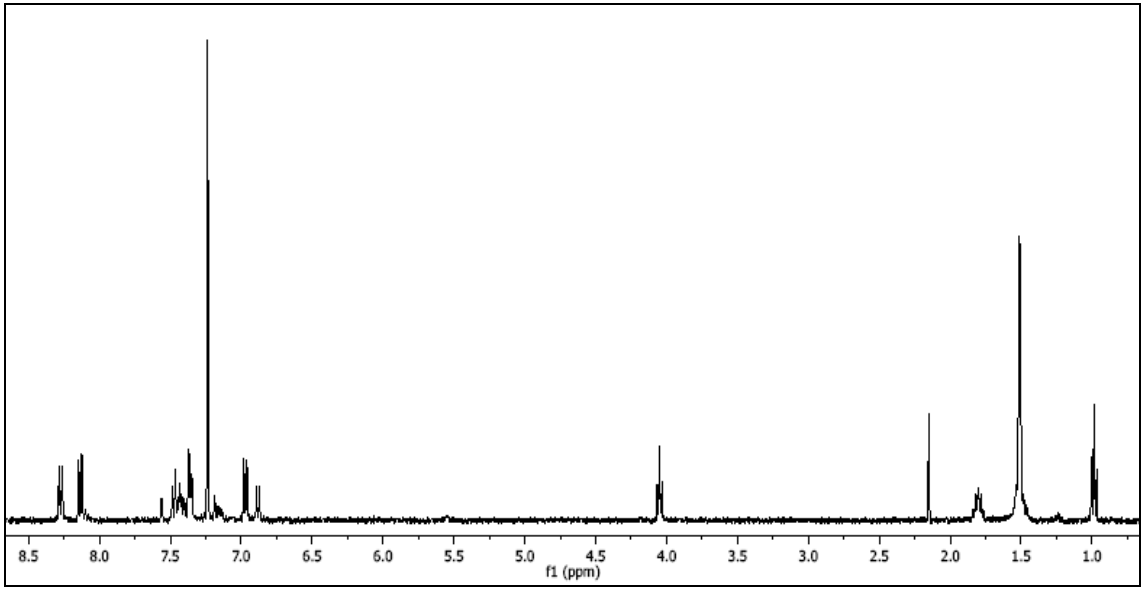
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.28 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.48-7.35 (m; 7 Ar-H), 7.19-7.13 (m; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.85-1.63, 1.50-1.43, 1.26-1.21 (3m; 20H, 10 CH_2), 0.87 (t; $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

3'-[4-(4-Tetradesiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol (21f) (Gimeno vd., 2004) ($C_{40}H_{46}O_6$; 622.80 g/mol):

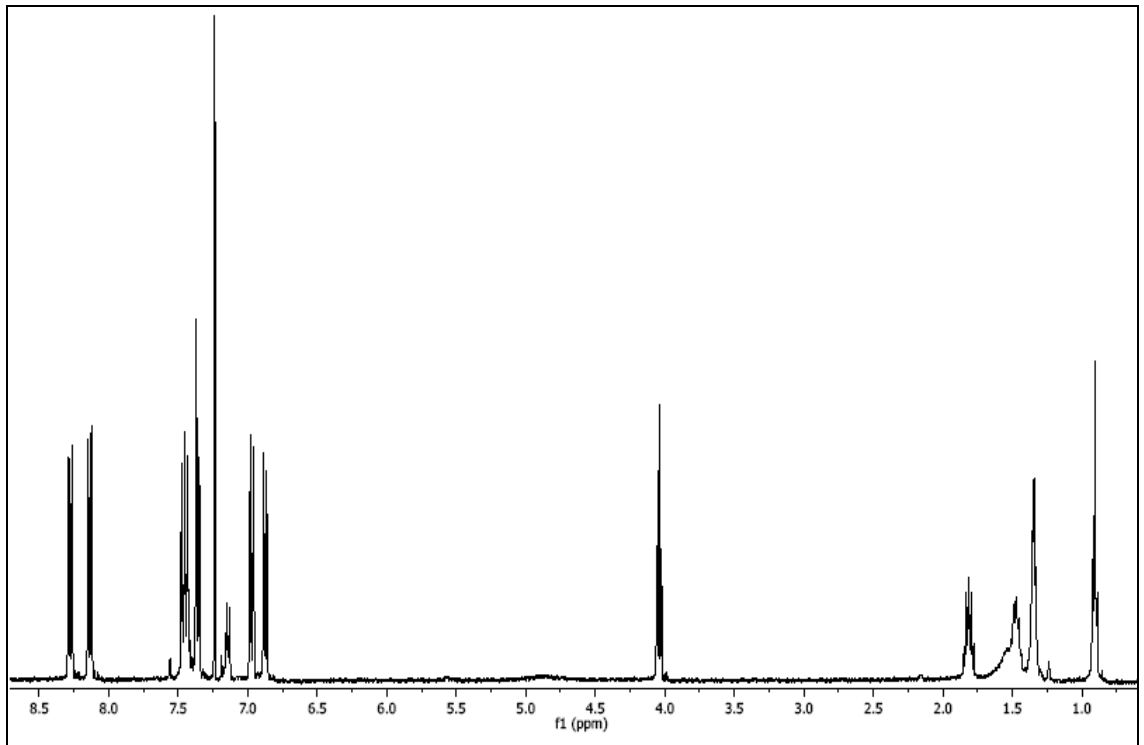


Verim: 0.40 g (% 65) beyaz kristal.

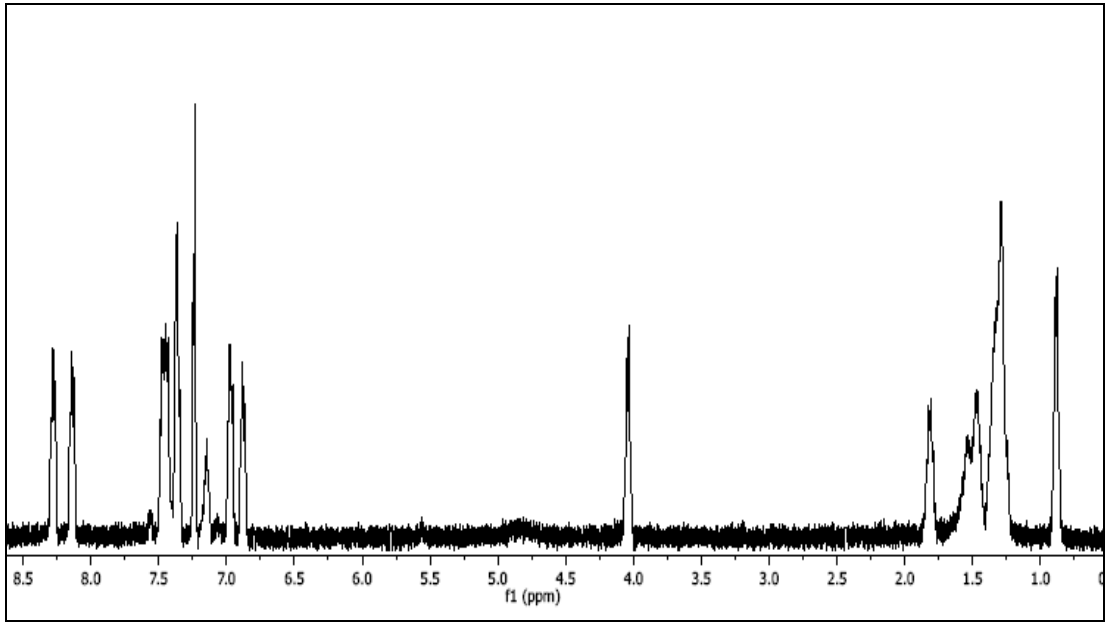
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.27 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.48-7.35 (m; 7 Ar-H), 7.19-7.13 (m; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.81-1.79, 1.62-1.58, 1.44-1.25 (3m; 24H, 12 CH_2), 0.87 (t; $J \approx 6.5$ Hz; 3H, CH_3).



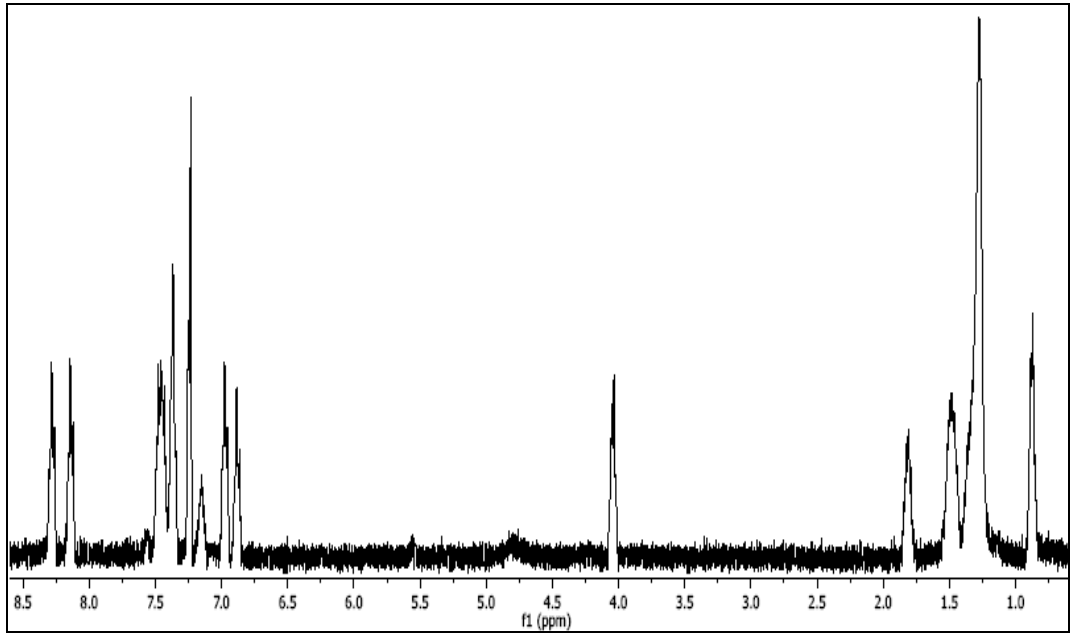
Şekil 5.81 Bileşik **21a**'nın ¹H-NMR spektrumu.



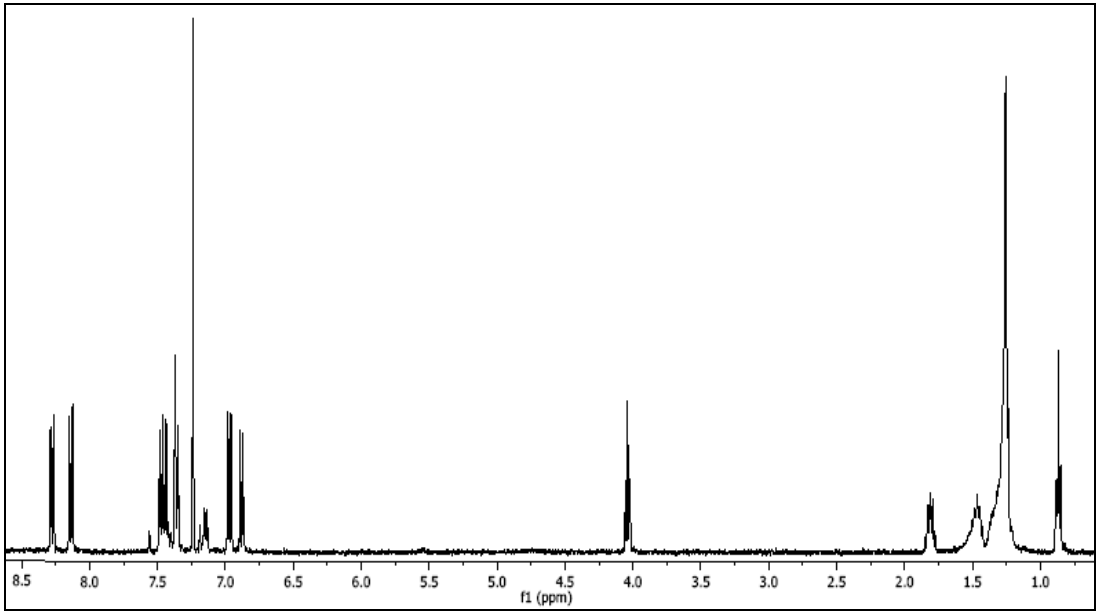
Şekil 5.82 Bileşik **21b**'nin ¹H-NMR spektrumu.



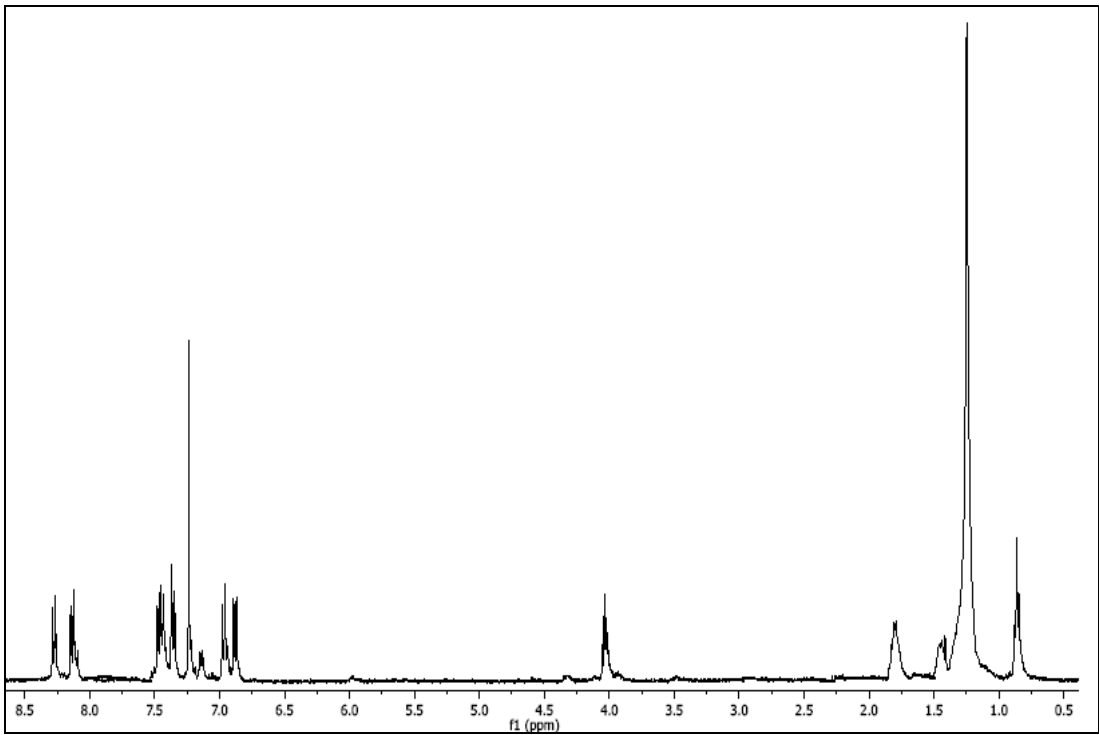
Şekil 5.83 Bileşik **21c**'nin ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.84 Bileşik **21d**'nin ¹H-NMR spektrumu.

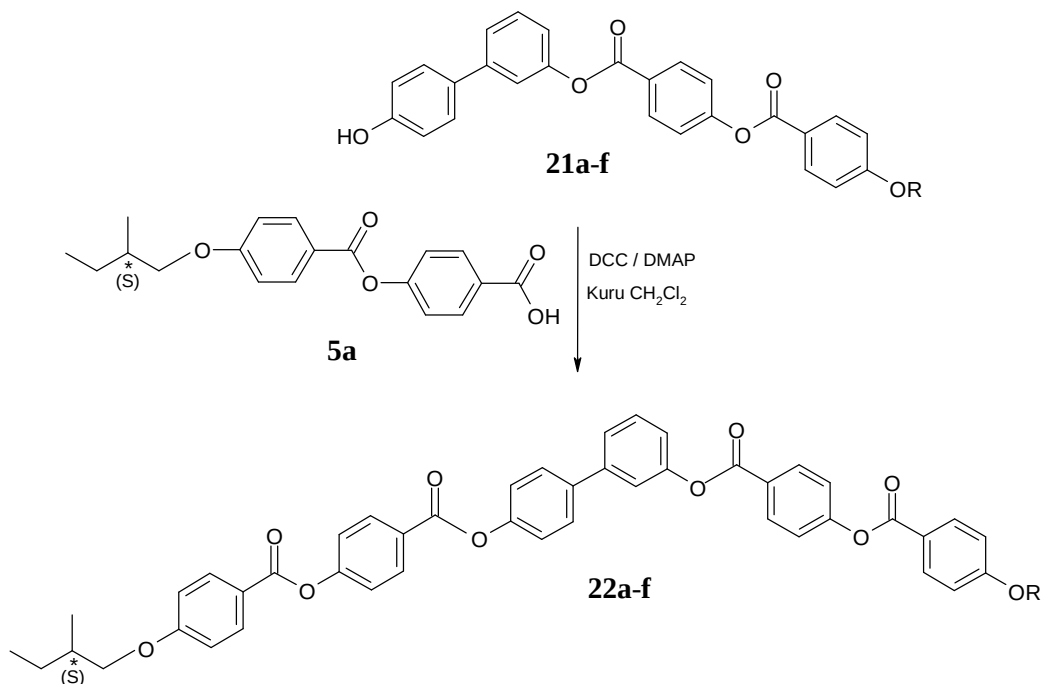


Şekil 5.85 Bileşik **21e**'nin ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.86 Bileşik **21f**'nin ¹H-NMR spektrumu.

5.1.3.2.3 (S)-4-[4-(4-(2-Metilbutiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4-(4-alkiloksi-benzoiloksi)benzoiloksi]bifenil Bileşiklerinin Sentezi:



a: R= C₄H₉ **b:** R= C₆H₁₃ **c:** R= C₈H₁₆

d: R= C₁₀H₂₁ **e:** R= C₁₂H₂₅ **f:** R= C₁₄H₂₉

Reaktifler:

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

1 mmol 4-[4-(2-Metilbutiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**5a**)

2 mmol DCC

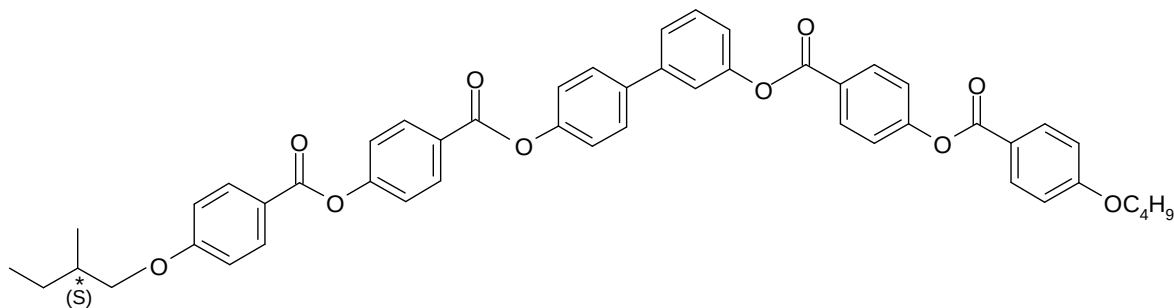
0.4 mmol DMAP

30 ml CH₂Cl₂ (kuru)

Bileşik **22a-f**'nin sentezi için, 3'-[4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol (**17a-f**) kuru CH₂Cl₂'de çözülür. Bileşik **5a**, DCC ve DMAP reaksiyon kabına ilave edilir. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda karışım silikajel üzerinden CH₂Cl₂ yardımı ile süzülür, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, kloroform).

Sentezlenen **22a-f** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemler ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.87-Şekil 5.98).

(S)-4-[4-(4-(2-Metilbutiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4-(4-butiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (22a) (C₄₉H₄₄O₁₀; 792.88 g/mol):

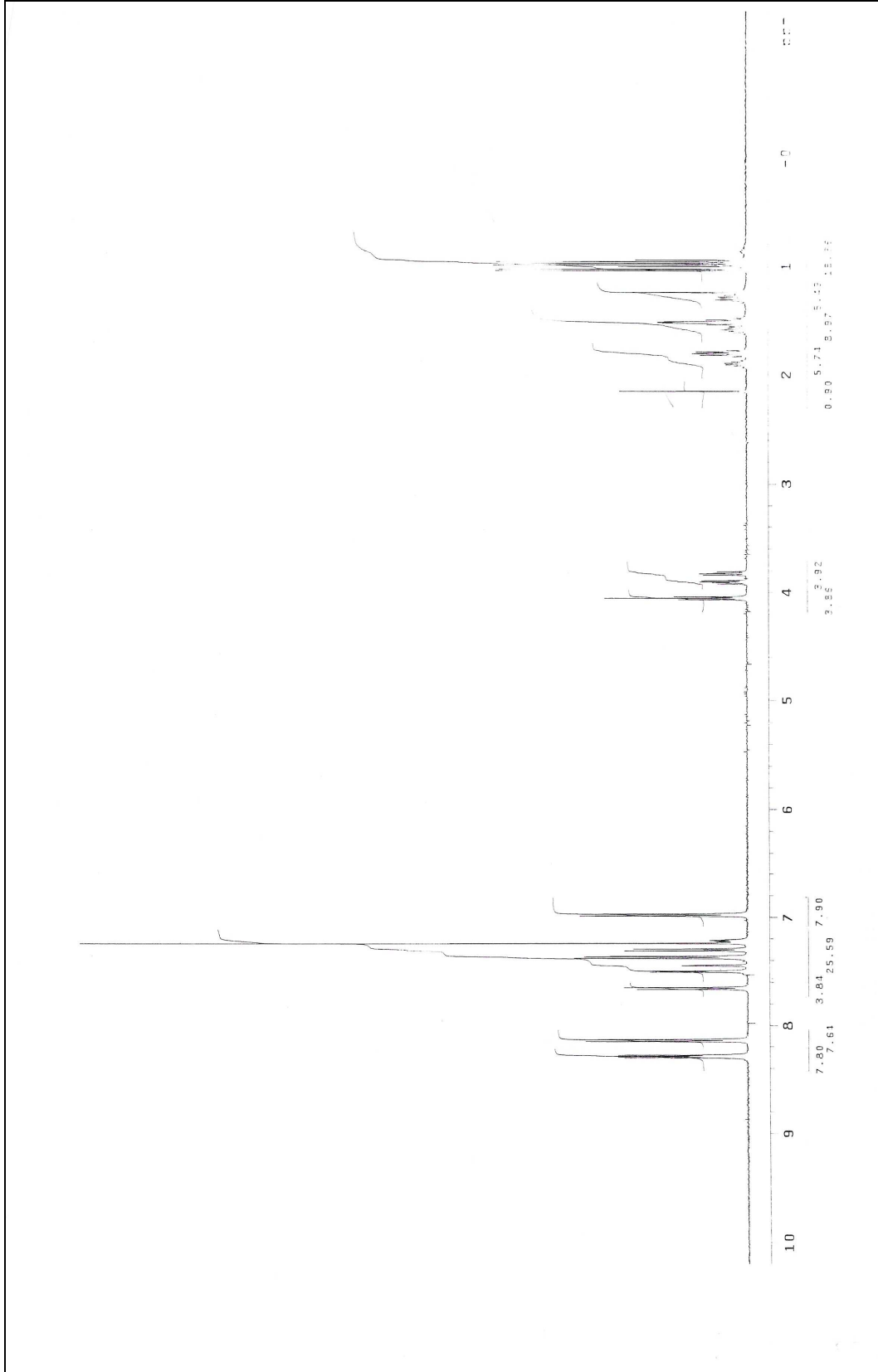


Verim: 0.40 g (% 50) beyaz kristal.

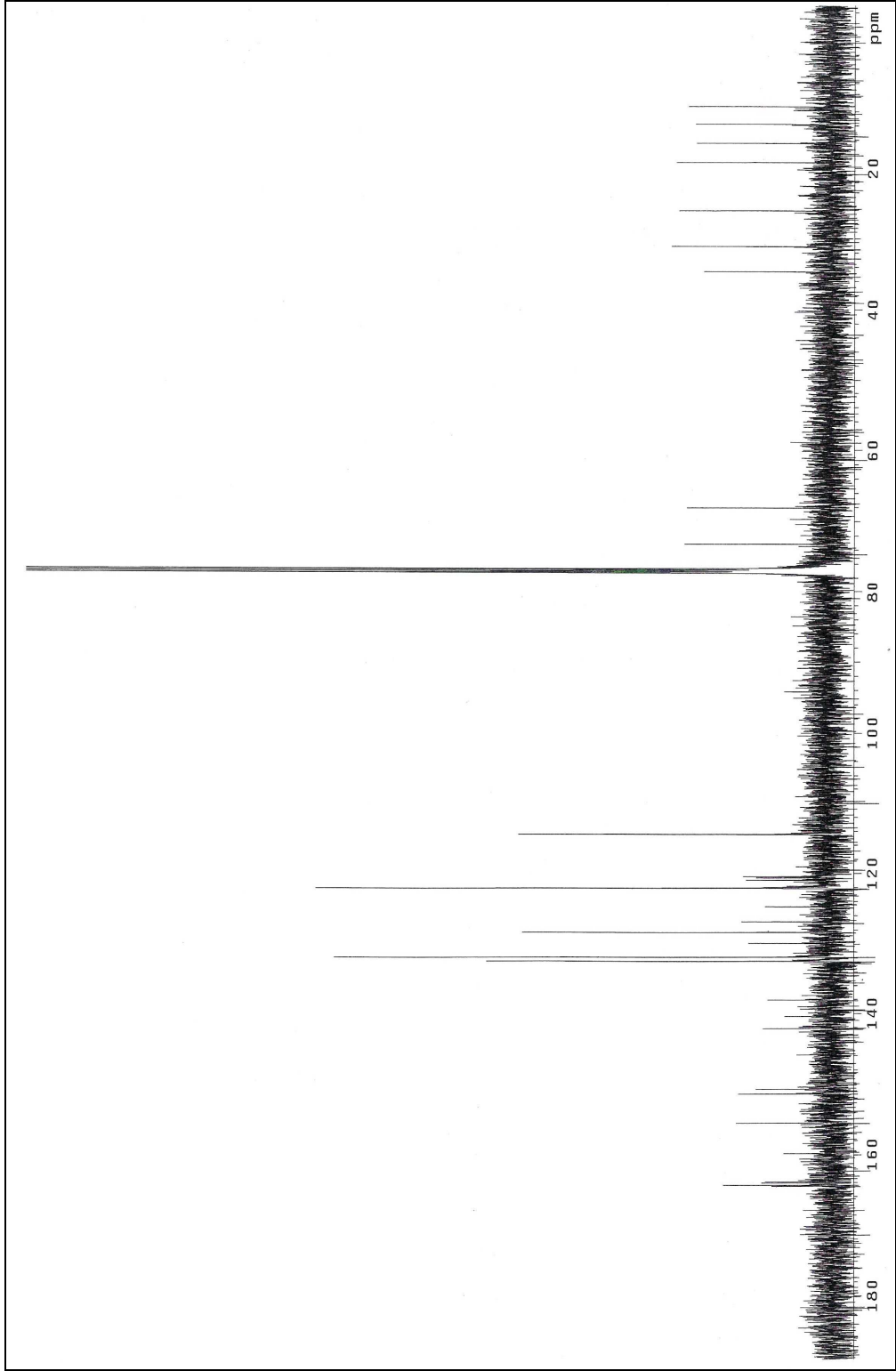
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.66 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.49 (m; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 Ar-H), 7.30 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.21 (m; 1 Ar-H), 6.98 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 4.05 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 3.91, 3.82 (2dd, her biri *J* ≈ 6.0 Hz, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, OCH₂, kiral alkil zinciri), 1.92-1.83 (m; 1H, CH), 1.82-1.78 (m; 2H, CH₂), 1.61-1.47 (m; 2H, CH₂), 1.32-1.24 (m; 2H, CH₂), 1.03 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃), 1.00-0.94 (m, 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.49, 164.33, 164.01 (3s; 4 CO), 163.84, 155.45, 151.35, 150.66, 142.09, 138.04, 126.83, 126.75, 120.94 (9s; 12 Ar-C), 132.41, 131.84, 129.87, 128.33, 124.71, 122.13, 122.09, 120.63, 120.45, 114.46 (10d; 24 Ar-CH), 73.18, 68.08 (2t; 2 OCH₂), 34.64 (d; CH), 31.13, 26.09, 19.19 (3t; 3 CH₂), 16.48, 13.81, 11.29 (3q; 3 CH₃).

EA: Hesaplanan (%): C % 74.23, H % 5.59; bulunan: C % 74.05, H % 5.75.

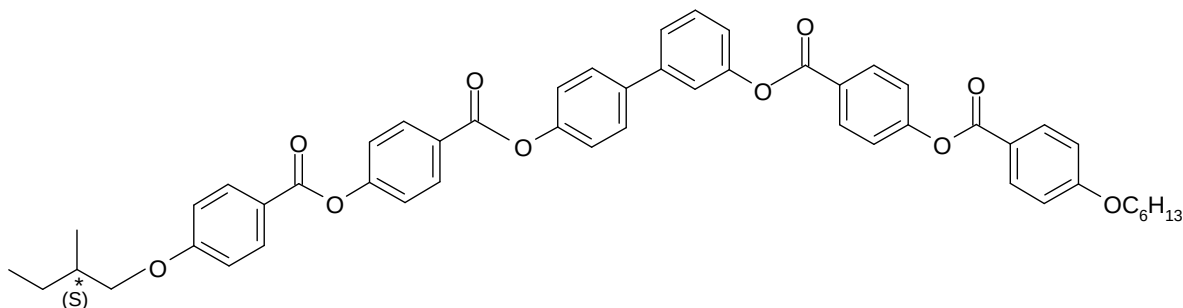


Şekil 5.87 Bileşik 22a'nın ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.88 Bileşik 22a'nın ^{13}C -NMR spektrumu.

(S)-4-[4-(4-(2-Metilbutiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4-(4-hekziloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (22b) ($C_{51}H_{48}O_{10}$; 820.94 g/mol):

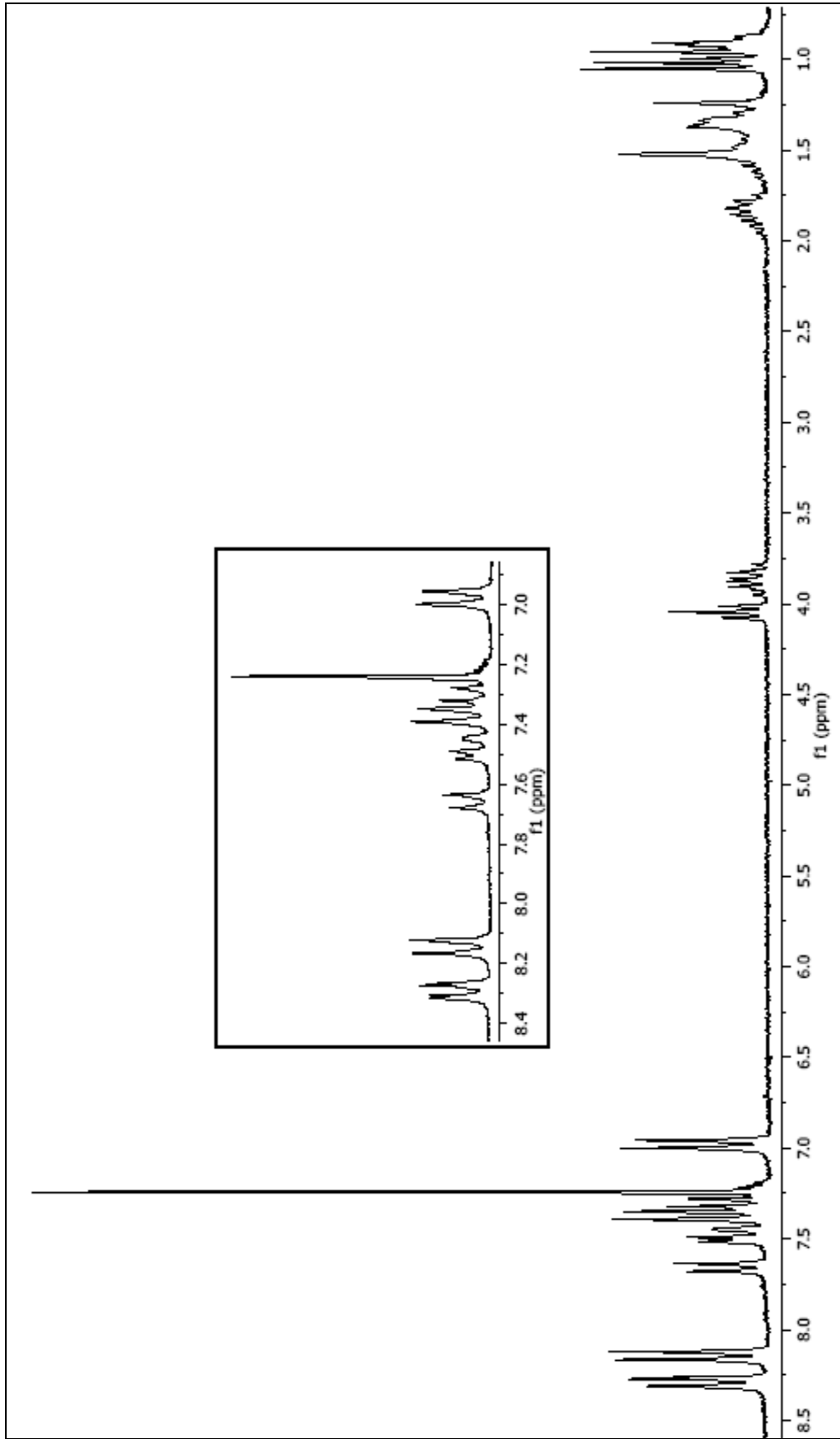


Verim: 0.35 g (% 43) beyaz kristal.

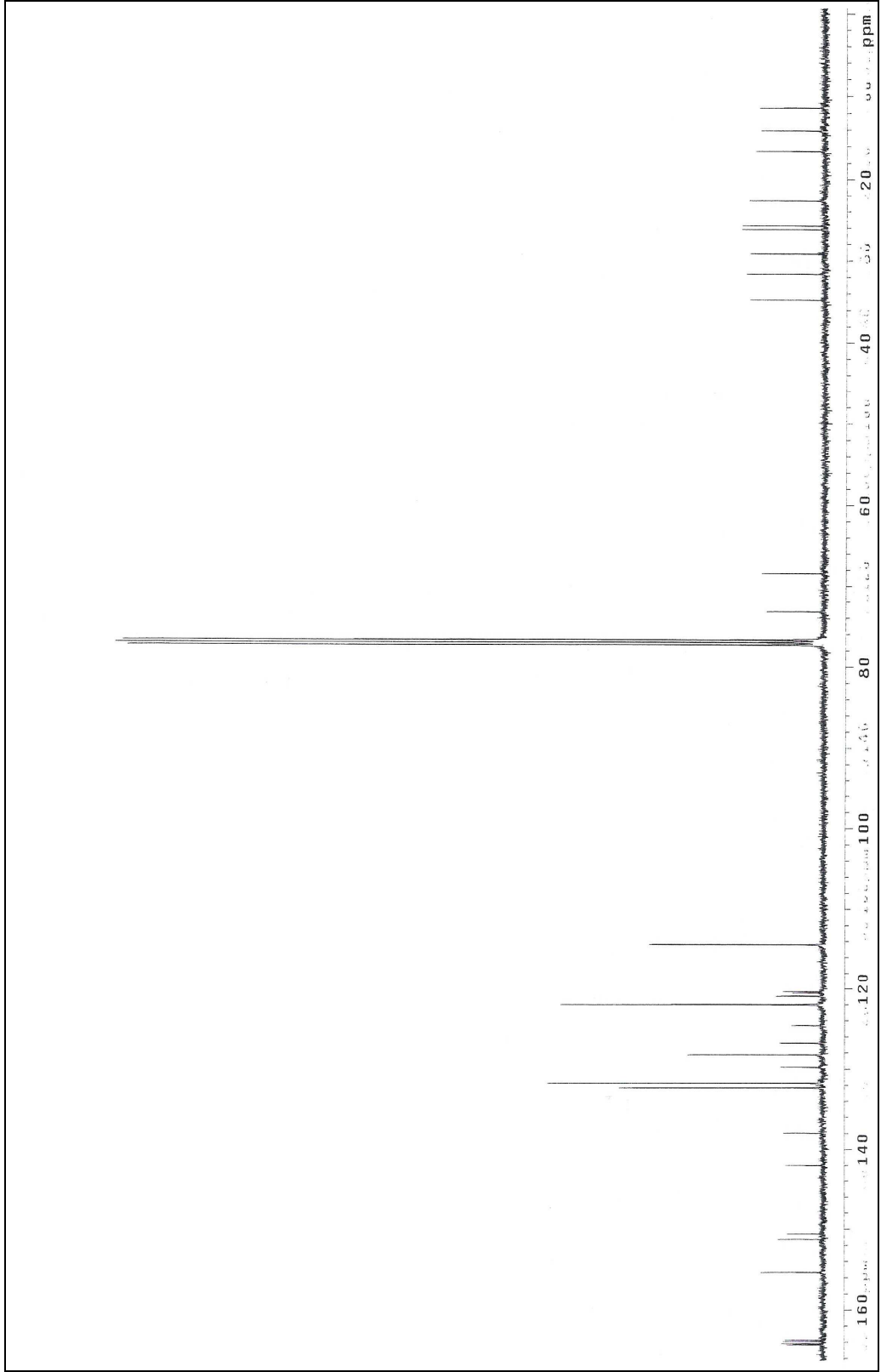
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.29 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.66 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.49 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.30 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.20 (m; 1 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 3.91, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 6.1$ Hz, $J \approx 9.1$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.89-1.78 (m; 3H, CH, CH_2), 1.52-1.24 (m; 8H, 4 CH_2), 1.03 (d, $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t, $J \approx 7.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.92-0.87 (m, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.37, 164.30, 164.15, 163.87 (4s; 4 CO), 163.71, 155.34, 151.26, 150.57, 141.98, 137.94, 126.81, 126.77, 120.95 (9s; 12 Ar-C), 132.32, 131.73, 129.76, 128.23, 124.60, 122.03, 121.99, 120.54, 120.37, 114.65 (10d; 24 Ar-CH), 73.21, 68.44 (2t; 2 OCH_2), 34.74 (d; CH), 31.62, 29.15, 26.20, 25.75, 22.67 (5t; 5 CH_2), 16.58, 14.10, 11.39 (3q; 3 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 74.62, H % 5.89; bulunan: C % 74.58, H % 6.07.

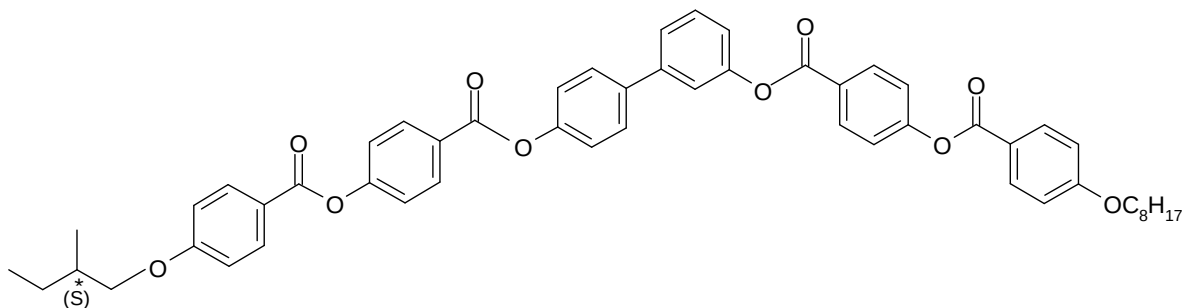


Şekil 5.89 Bileşik **22b**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.90 Bileşik **22b'**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

(S)-4-[4-(4-(2-Metilbutiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4-(4-oktiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (22c) ($C_{53}H_{52}O_{10}$; 848.99 g/mol):

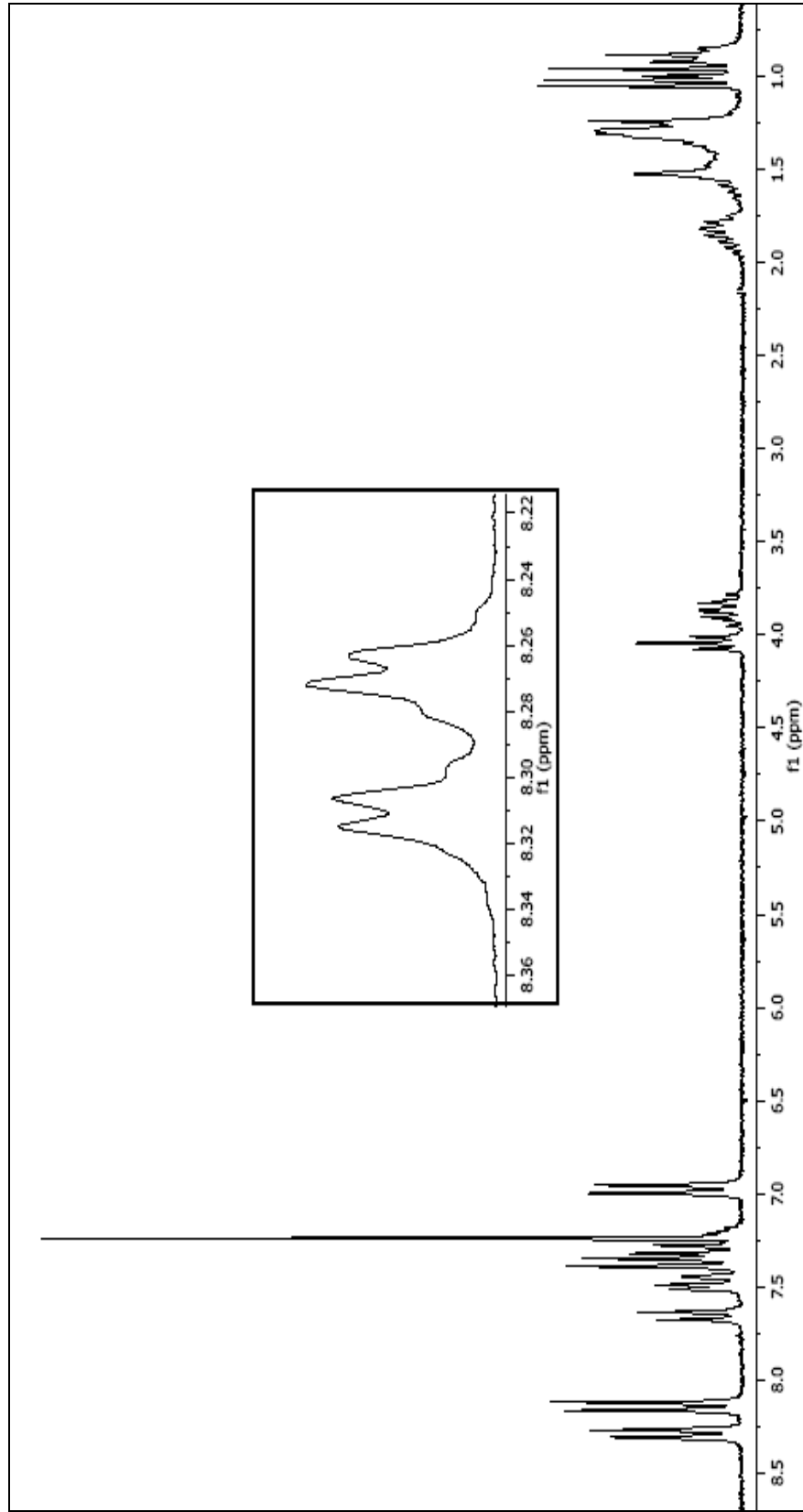


Verim: 0.41 g (% 48) beyaz kristal.

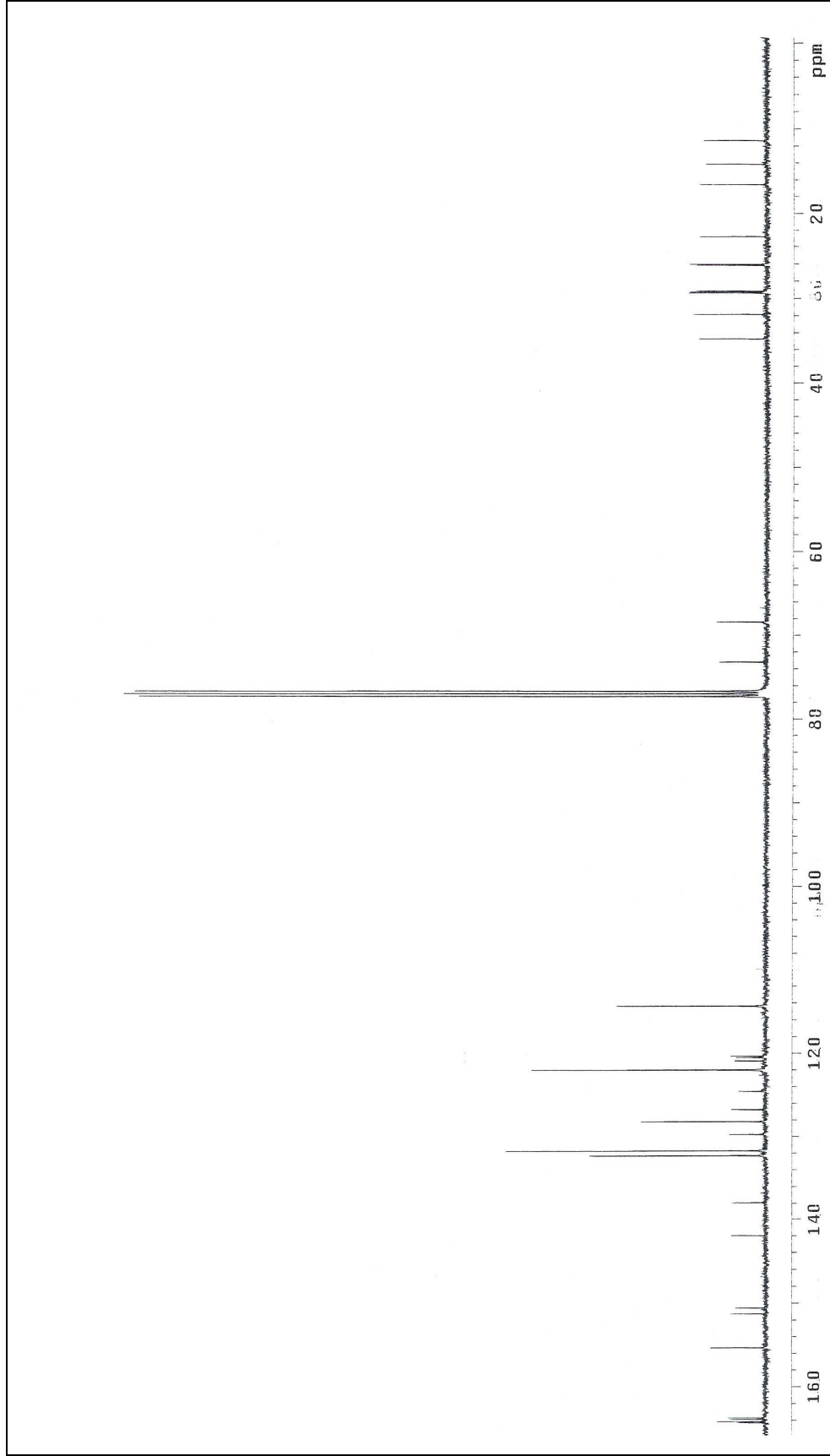
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.29 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.66 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.49 (m; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.30 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.21-7.20 (m; 1 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 3.91, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 6.1$ Hz, $J \approx 9.1$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.95-1.75 (m; 3H, CH, CH_2), 1.65-1.24 (m; 12H, 6 CH_2), 1.03 (d, $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t, $J \approx 7.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.88 (t, $J \approx 7.2$ Hz; 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.30, 164.28, 164.15, 163.87 (4s; 4 CO), 163.70, 155.34, 151.25, 150.57, 141.98, 137.93, 126.81, 126.77, 120.95 (9s; 12 Ar-C), 132.32, 131.73, 129.75, 128.23, 124.60, 122.03, 121.99, 120.53, 120.37, 114.64 (10d; 24 Ar-CH), 73.20, 68.44 (2t; 2 OCH_2), 34.73 (d; CH), 31.87, 29.40, 29.29, 29.18, 26.19, 26.08, 22.74 (7t; 7 CH_2), 16.58, 14.17, 11.39 (3q; 3 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 74.98, H % 6.17; bulunan: C% 74.82, H % 6.21.

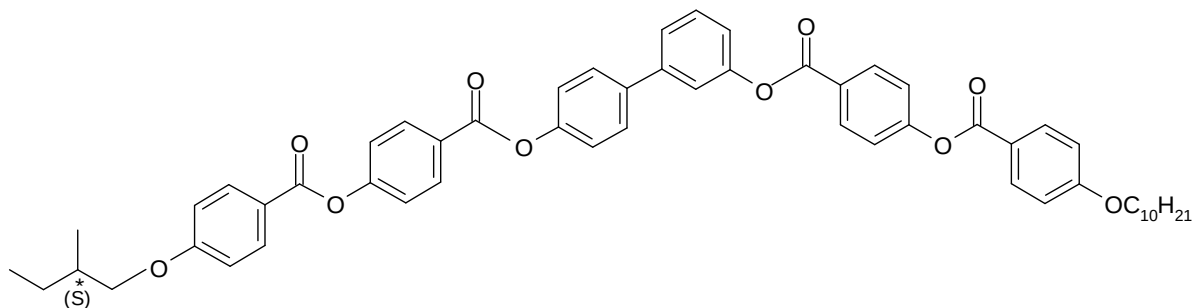


Şekil 5.91 Bileşik 22c'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.92 Bileşik 22c'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

(S)-4-[4-(4-(2-Metilbutiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4-(4-desiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (22d) ($C_{55}H_{56}O_{10}$; 877.04 g/mol):

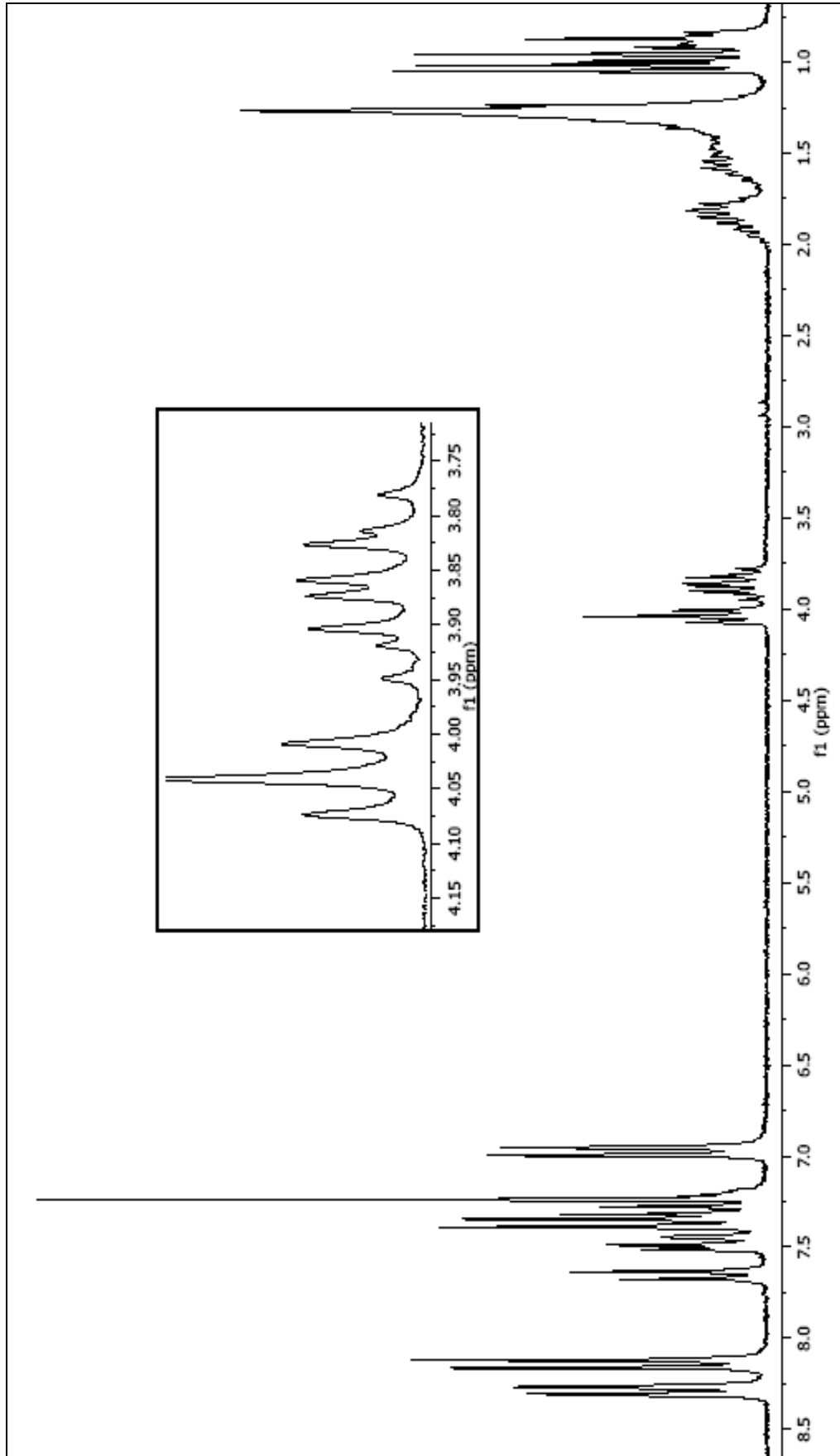


Verim: 0.46 g (% 52) beyaz kristal.

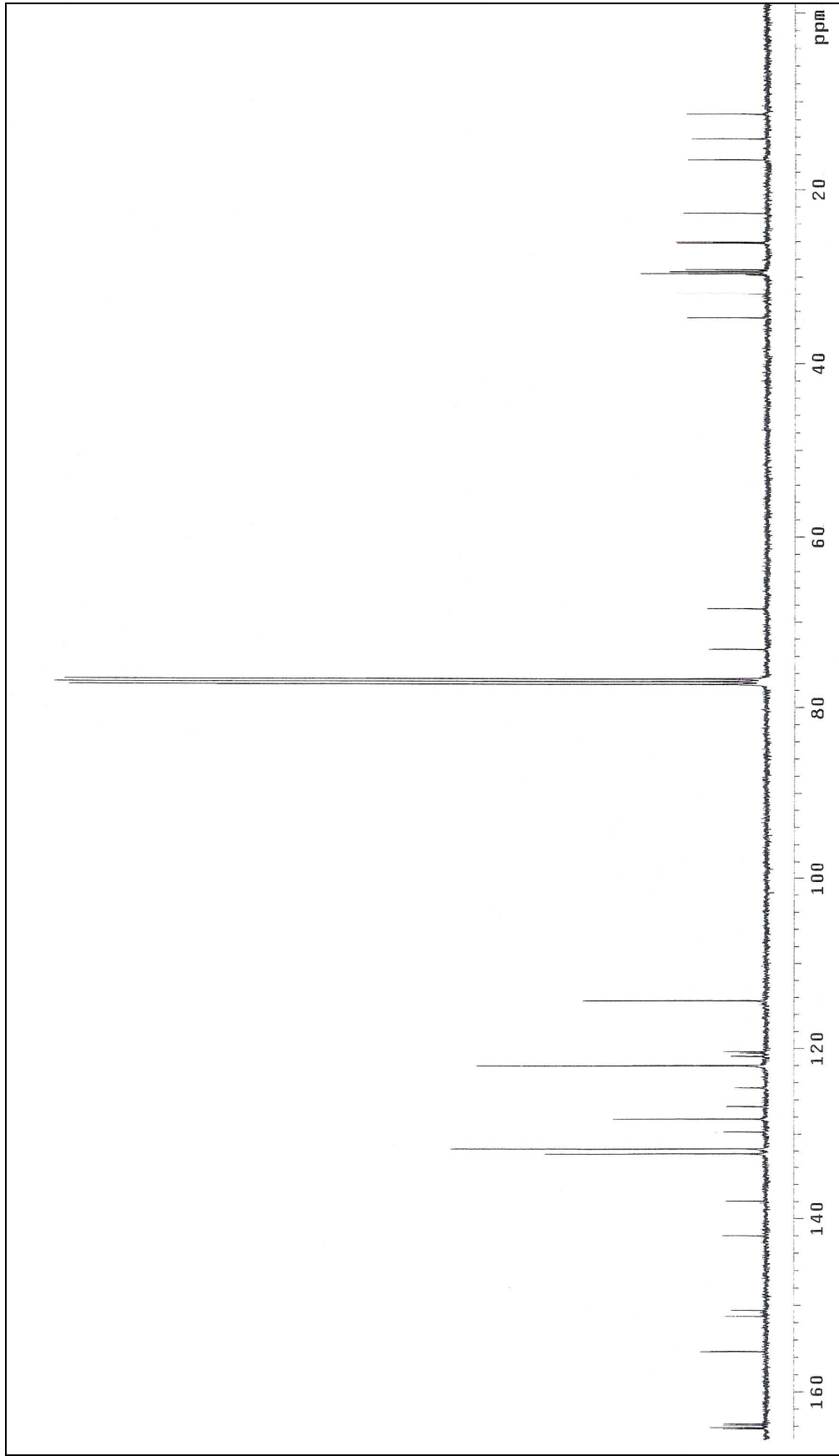
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.29 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.66 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.49 (m; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.30 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.19 (m; 1 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 3.91, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 6.0$ Hz, $J \approx 9.0$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.95-1.75 (m; 3H, CH, CH_2), 1.65-1.24 (m; 16H, 8 CH_2), 1.03 (d, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t, $J \approx 7.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.87 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.31, 164.29, 164.16, 163.86 (4s; 4 CO), 163.70, 155.33, 151.25, 150.56, 141.98, 137.93, 126.80, 126.76, 120.94 (9s; 12 Ar-C), 132.32, 131.73, 129.76, 128.23, 124.60, 122.03, 121.99, 120.90, 120.37, 114.40 (10d; 24 Ar-CH), 73.20, 68.44 (2t; 2 OCH_2), 34.74 (d; CH), 31.97, 29.62, 29.43, 29.38, 29.24, 29.18, 26.19, 26.07, 22.76 (9t; 9 CH_2), 16.59, 14.20, 11.39 (3q; 3 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 75.32, H % 6.44; bulunan: C % 75.20, H % 6.54.

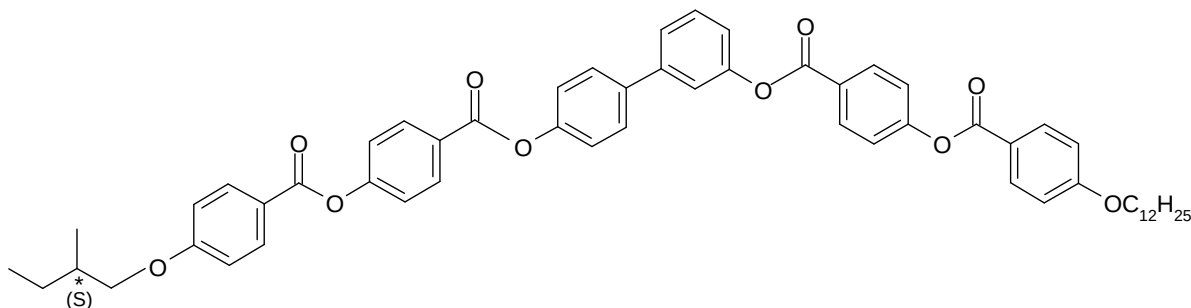


Şekil 5.93 Bileşik **22d**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.94 Bileşik 22d'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

(S)-4-[4-(4-(2-Metilbutiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4-(4-dodesiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (22e) ($C_{57}H_{60}O_{10}$; 905.10 g/mol):

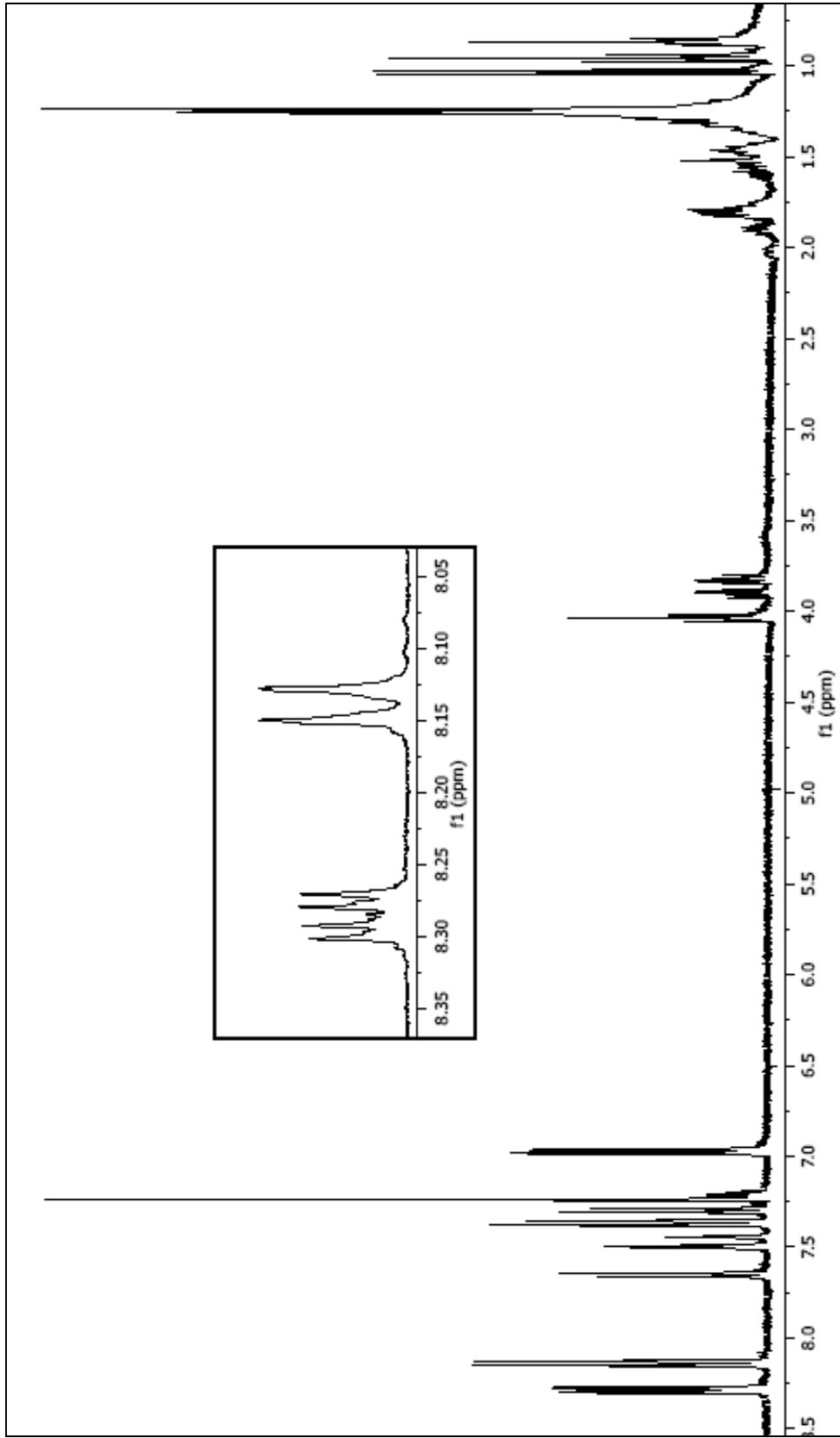


Verim: 0.37 g (% 41) beyaz kristal.

$^1\text{H-NMR}$ (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), 7.66 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.49 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 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; 4 Ar-H), 4.04 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 3.91, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 6.0$ Hz, $J \approx 9.0$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.93-1.86 (m; 1H, CH), 1.85-1.76 (m; 2H, CH_2), 1.61-1.43 (m; 2H, CH_2), 1.35-1.24 (m; 18H, 9 CH_2), 1.04 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3), 0.87 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).

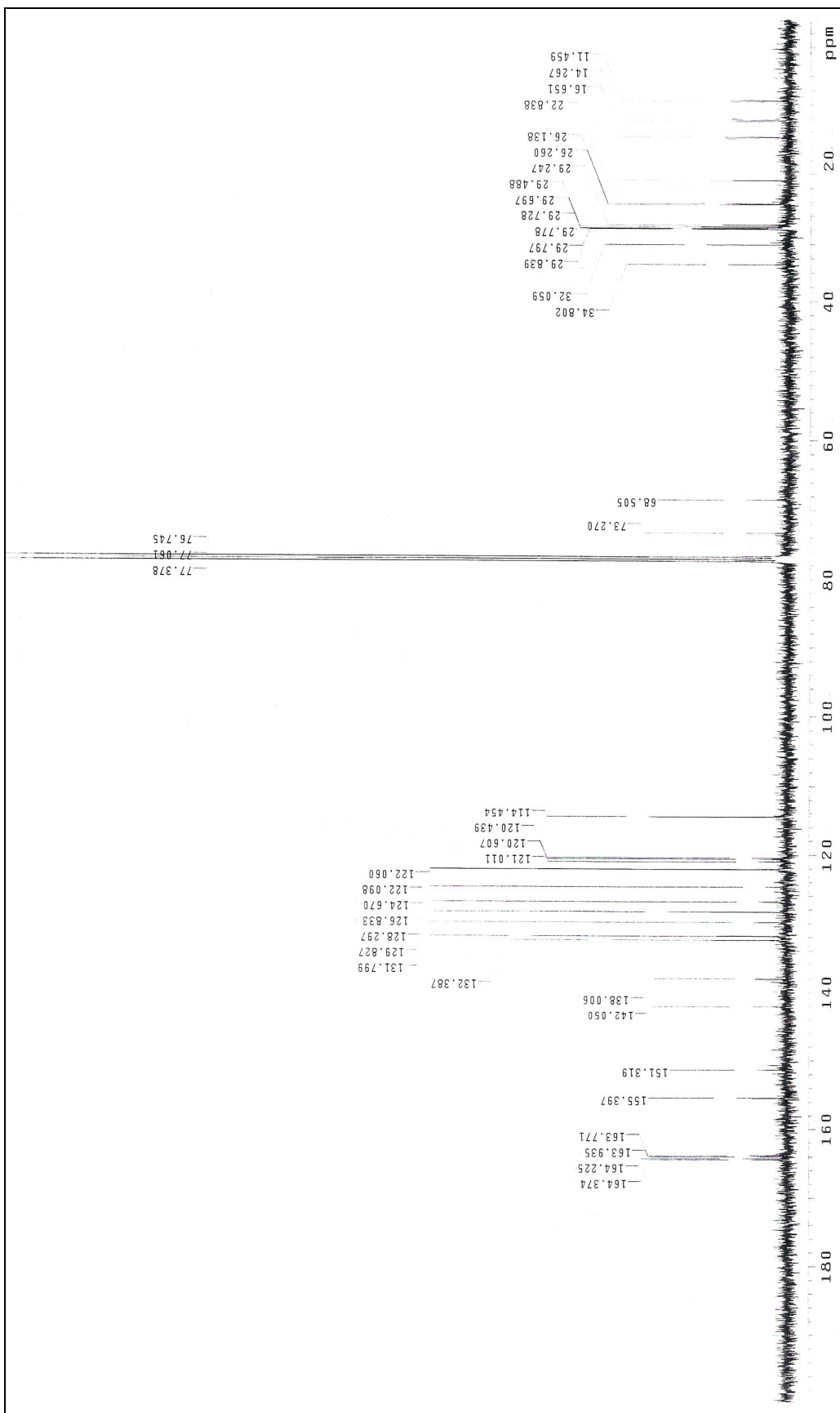
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.40, 164.37, 164.23, 163.94 (4s; 4 CO), 163.77, 155.40, 151.32, 150.31, 142.05, 138.01, 126.80, 126.36, 121.01 (9s; 12 Ar-C), 132.39, 131.80, 129.83, 128.30, 124.67, 122.10, 122.06, 120.61, 120.44, 114.45 (10d; 24 Ar-CH), 73.27, 68.51 (2t; 2 OCH_2), 34.80 (d; CH), 32.06, 29.84, 29.80, 29.78, 29.73, 29.70, 29.49, 29.25, 26.26, 26.14, 22.84 (11t; 11 CH_2), 16.65, 14.27, 11.46 (3q; 3 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 75.64, H % 6.68; bulunan: C % 75.58, H % 6.45.

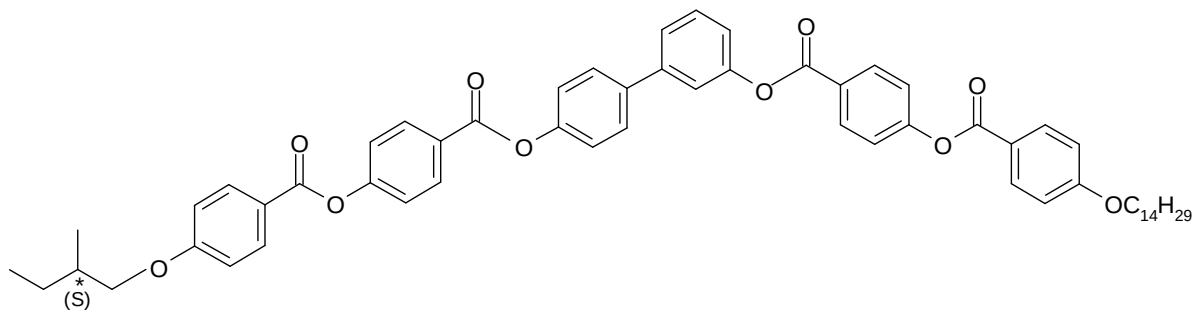


Şekil 5.95 Bileşik 22e'nin ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 5.96 Bileşik 22e'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



(S)-4-[4-(4-(2-Metilbutiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4-(4-tetradesiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (22f) ($C_{59}H_{64}O_{10}$; 933.15 g/mol):

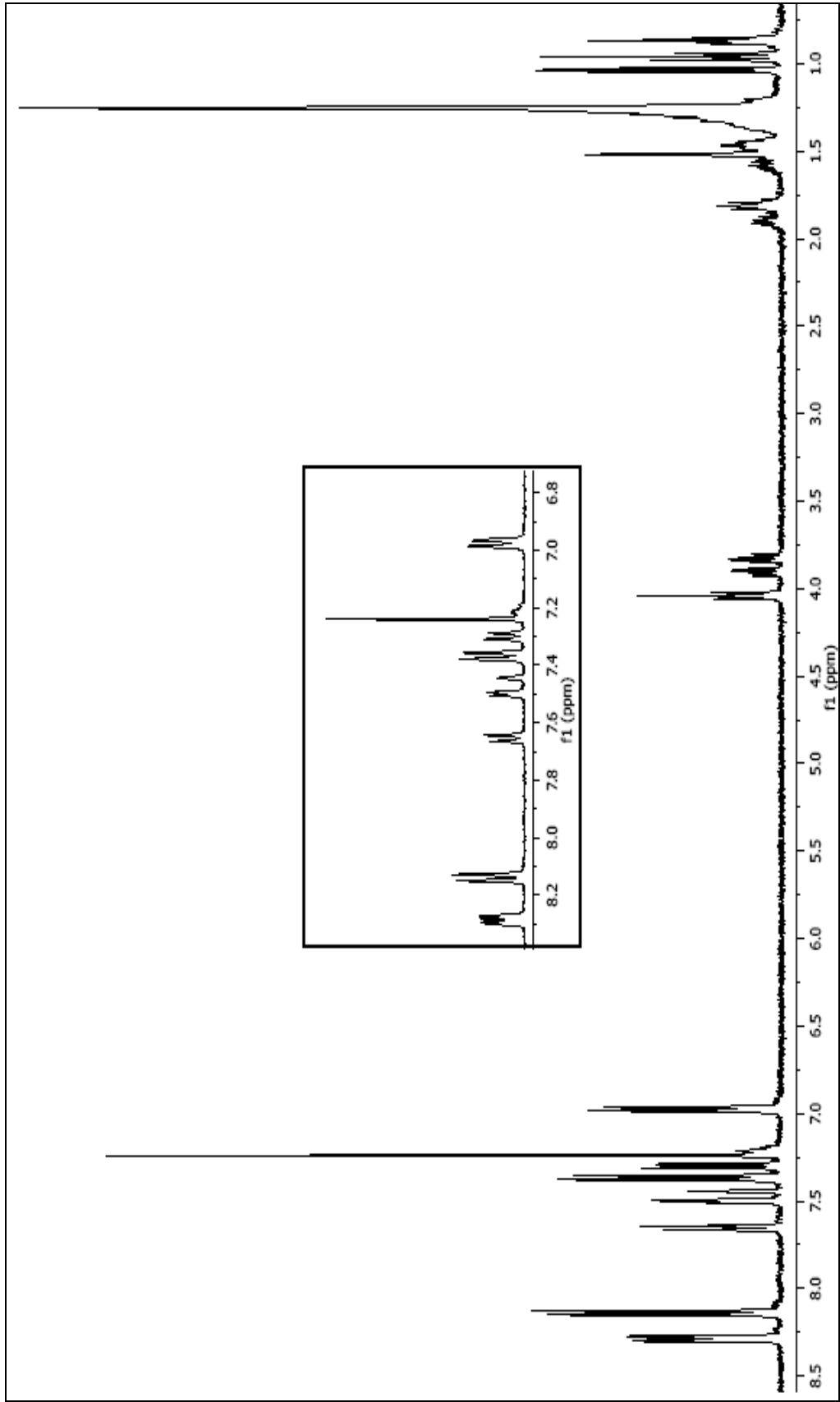


Verim: 0.40 g (% 43) beyaz kristal.

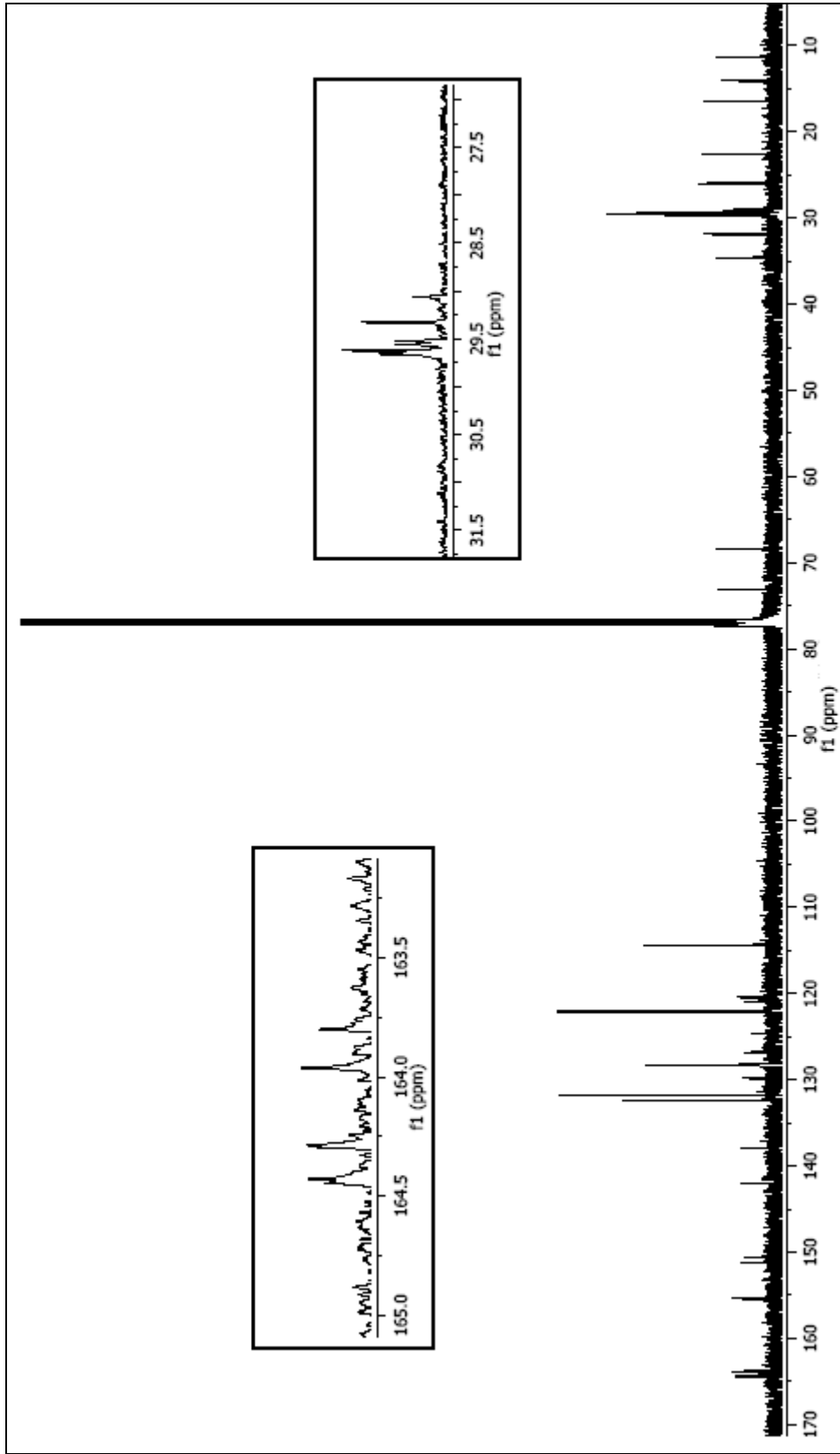
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.29 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.49 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.30 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.21-7.19 (m; 1 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 3.94, 3.82 (2dd, her biri $J \approx 5.9$ Hz, $J \approx 8.9$ Hz; 2H, OCH_2 , kiral alkil zinciri), 1.93-1.88 (m; 1H, CH), 1.85-1.78 (m; 2H, CH_2), 1.62-1.45 (m; 2H, CH_2), 1.31-1.25 (m; 22H, 11 CH_2), 1.04 (d, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH_3), 0.87 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.46, 164.43, 164.32, 163.98 (4s; 4 CO), 163.82, 155.43, 151.33, 150.64, 142.07, 138.02, 126.83, 126.79, 120.95 (9s; 12 Ar-C), 132.39, 131.82, 129.85, 128.31, 124.68, 122.10, 122.06, 120.60, 120.43, 114.43 (10d; 24 Ar-CH), 73.15, 68.38 (2t; 2 OCH_2), 34.62 (d; CH), 31.89, 29.66, 29.65, 29.64, 29.62, 29.56, 29.52, 29.33, 29.32, 29.06, 26.06, 25.95, 22.66 (13t; 13 CH_2), 16.46, 14.08, 11.27 (3q; 3 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 75.94, H % 6.91; bulunan: C % 75.67, H % 6.79.

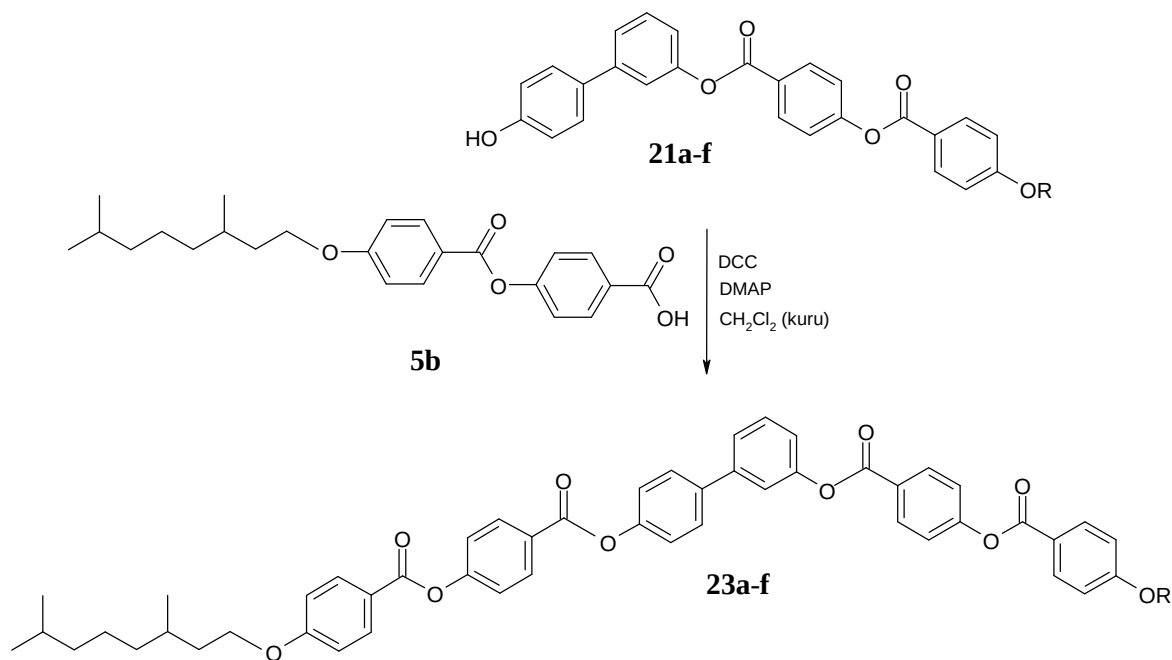


Şekil 5.97 Bileşik **22f**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.98 Bileşik **22f**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

5.1.3.2.4 4-[4-(4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4-(4-alkiloksi-benzoiloksi)benzoiloksi]bifenil Bileşiklerinin Sentezi:



a: R= C₄H₉ **b:** R= C₆H₁₃ **c:** R= C₈H₁₆

d: R= C₁₀H₂₁ **e:** R= C₁₂H₂₅ **f:** R= C₁₄H₂₉

Reaktifler:

2 mmol 3'-[4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol (**21a-f**)

1 mmol 4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**5b**)

2 mmol DCC

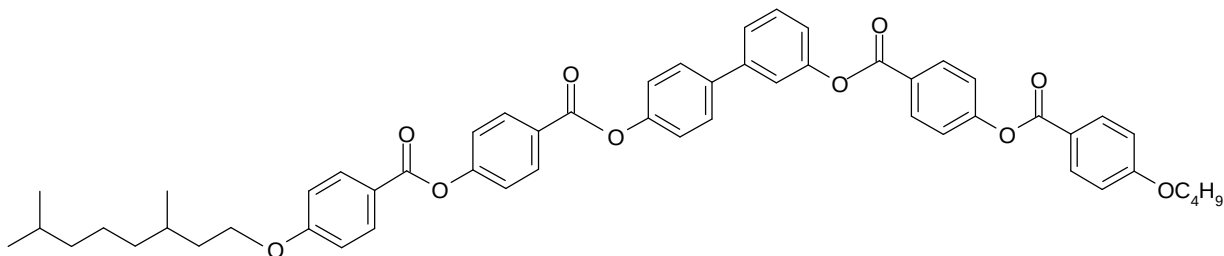
0.4 mmol DMAP

30 ml CH₂Cl₂ (kuru)

Bileşik **23a-f** sentezi için, 3'-[4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil-4-ol (**21a-f**) kuru CH₂Cl₂'de çözülür. Bileşik **5b**, DCC ve DMAP reaksiyon kabına ilave edilir. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda karışım silikajel üzerinden CH₂Cl₂ yardımı ile süzülür, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, kloroform).

Sentezlenen **23a-f** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopik yöntemler ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.99-Şekil 5.110).

4-[4-(4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4-(4-butiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (23a) ($C_{54}H_{54}O_{10}$; 863.01 g/mol):

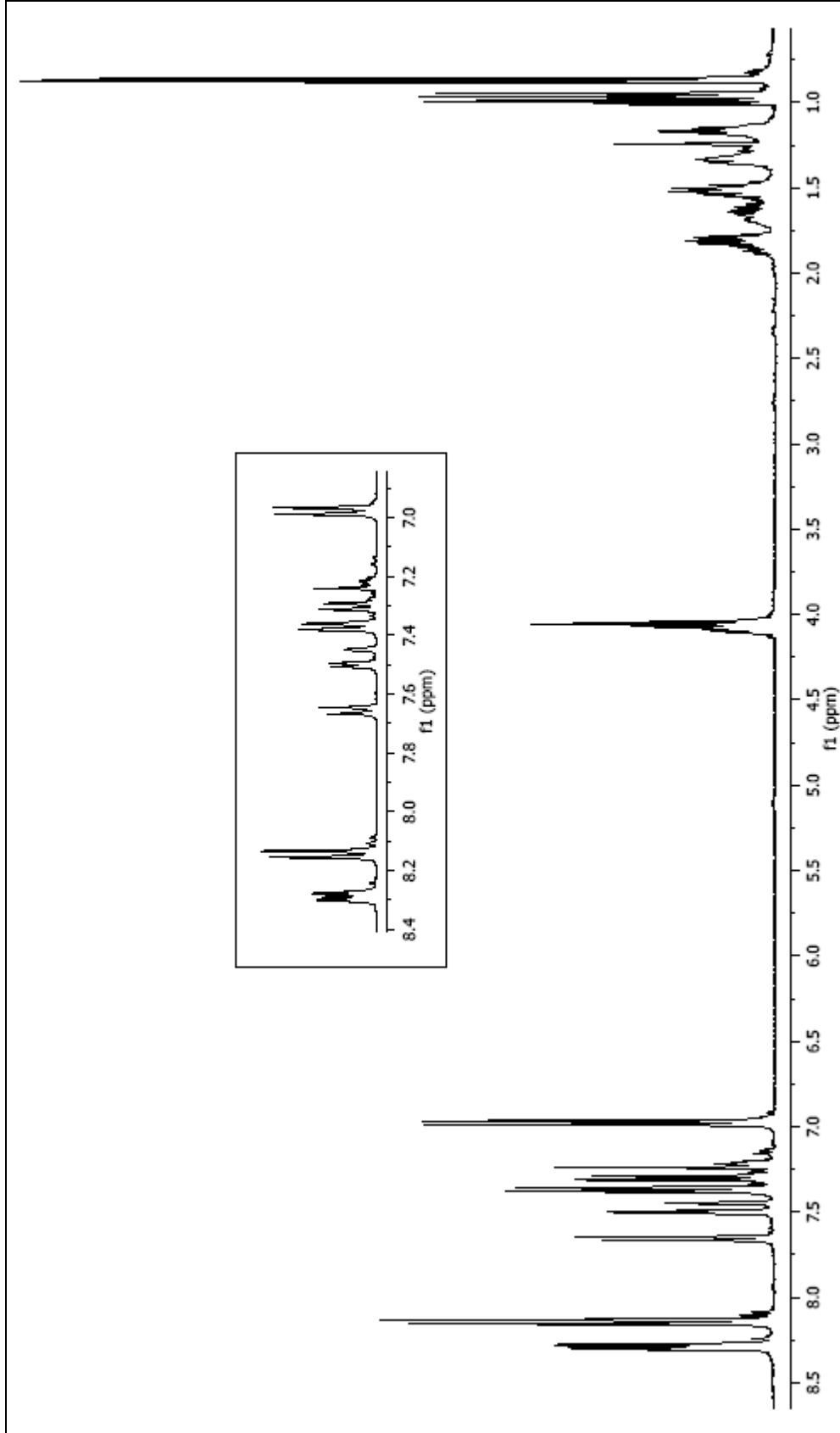


Verim: 0.43 g (% 50) beyaz kristal.

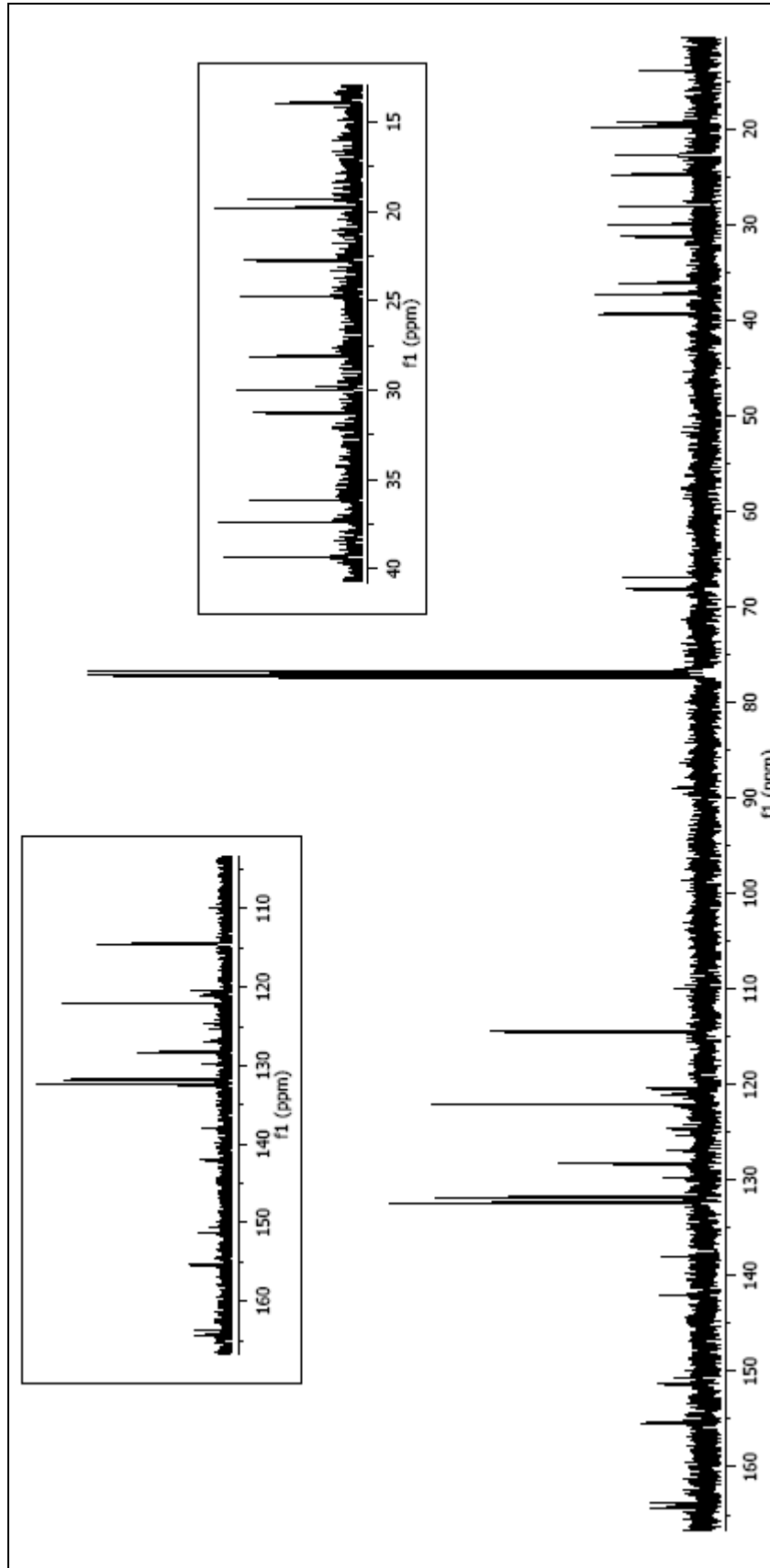
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.29 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.66 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.49 (m; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.30 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.19 (m; 1 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 4.10-4.01 (m; 4H, 2 OCH_2), 1.90-1.77, 1.69-1.47, 1.35-1.15 (3m; 14H, 2 CH, 6 CH_2), 1.01-0.90 (m; 6H, 2 CH_3), 0.87 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.34, 164.31, 164.18, 163.74 (4s; 4 CO), 163.68, 155.34, 151.27, 150.58, 141.98, 137.93, 126.85, 126.83, 126.79, 120.980 (9s; 12 Ar-C), 132.31, 131.72, 129.74, 128.21, 124.58, 122.01, 121.98, 120.53, 120.36, 114.41 (10d; 24 Ar-CH), 68.12, 66.82 (2t; 2 OCH_2), 39.32 (t; CH_2), 37.35, 36.11 (2d; 2 CH), 31.23, 29.98, 28.06, 24.74, 22.78, 22.68 (6t; 6 CH_2), 19.76, 19.30, 13.89 (3q; 4 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 75.15, H % 6.31; bulunan: C % 74.90, H % 6.20.

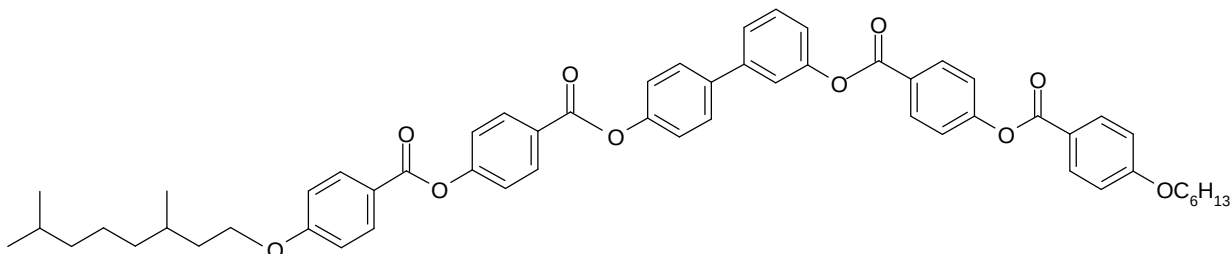


Şekil 5.99 Bileşik **23a**'nın ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.100 Bileşik **23a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu.

4-[4-(4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4-(4-hekziloksibenzoiloksi)-benzoiloksi]bifenil (23b) ($C_{56}H_{58}O_{10}$; 891.07 g/mol):

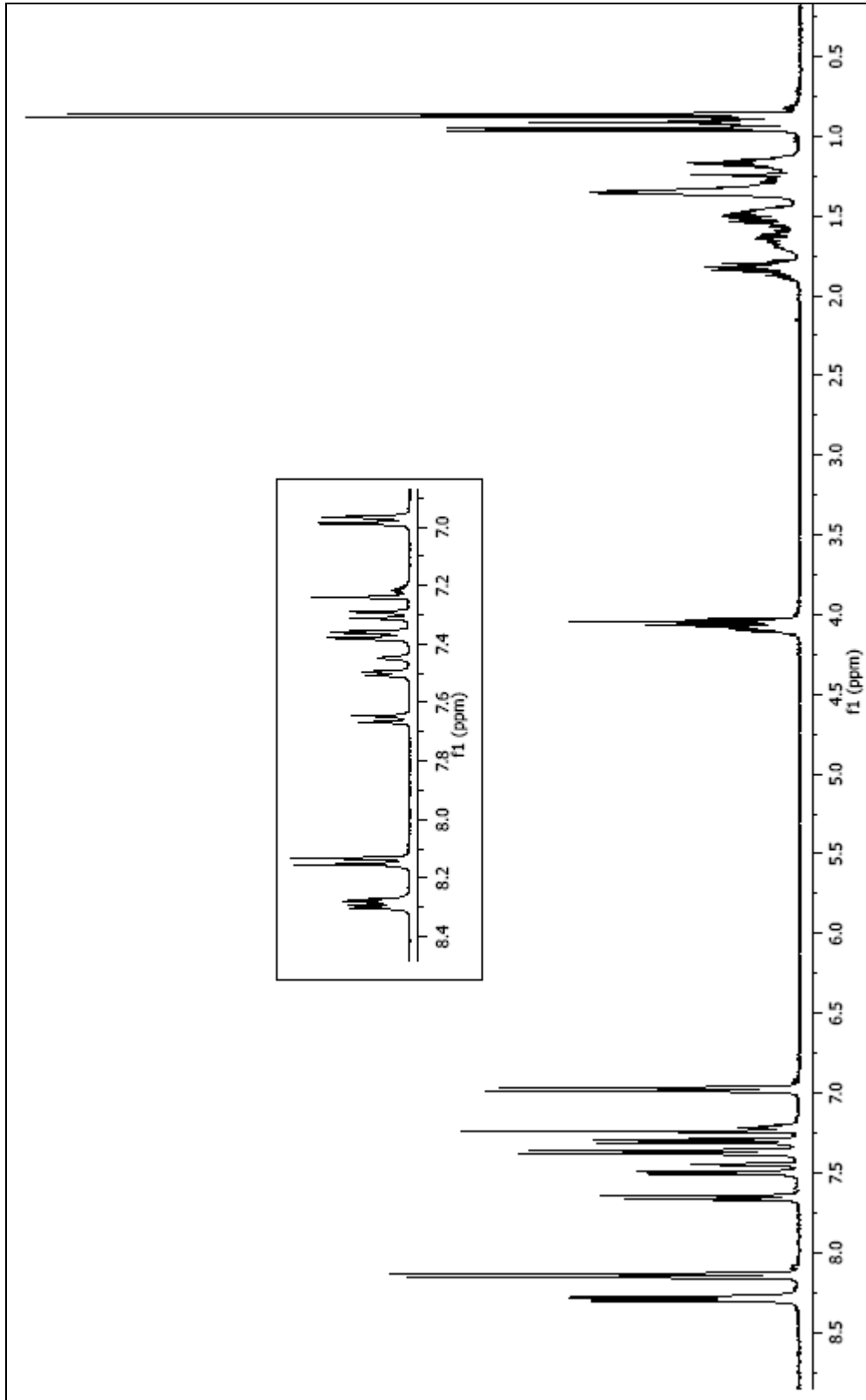


Verim: 0.39 g (% 44) beyaz kristal.

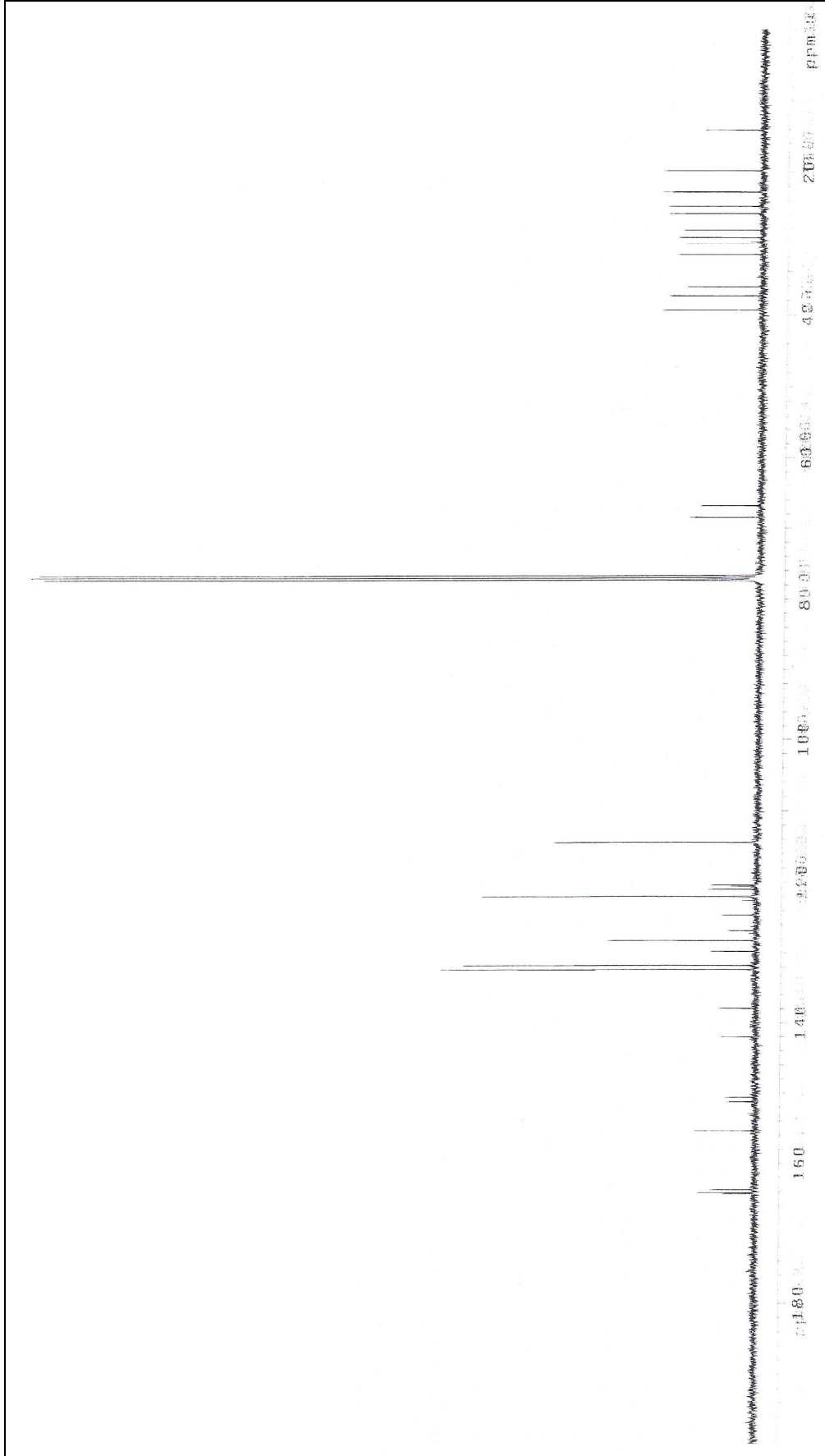
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.29 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.66 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.49 (m; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.30 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.20 (m; 1 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.11-4.03 (m; 4H, 2 OCH_2), 1.90-1.78, 1.68-1.44, 1.37-1.15 (3m; 18H, 2 CH, 8 CH_2), 0.96 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.93-0.89 (m; 3H, CH_3), 0.85 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.34, 164.30, 164.14, 163.73 (4s; 4 CO), 163.70, 155.36, 151.29, 150.61, 142.00, 137.96, 126.84, 126.81, 121.00 (9s; 12 Ar-C), 132.33, 131.73, 129.76, 128.23, 124.60, 122.03, 121.99, 120.54, 120.38, 114.42 (10d; 24 Ar-CH), 68.46, 66.83 (2t; 2 OCH_2), 39.33 (t; CH_2), 37.36, 36.11 (2d; 2 CH), 31.62, 29.99, 29.77, 28.16, 28.07, 25.75, 22.79, 22.69 (8t; 8 CH_2), 22.67, 19.76, 14.09 (3q; 4 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 75.48, H % 6.56; bulunan: C % 75.25, H % 6.82.

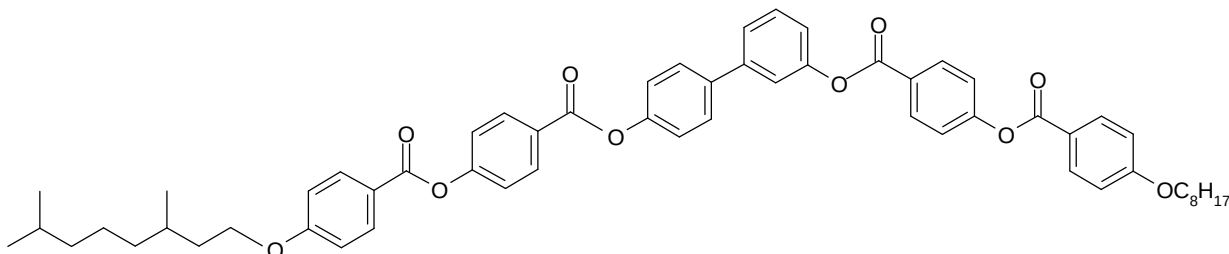


Şekil 5.101 Bileşik **23b**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.102 Bileşik **23b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

4-[4-(4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4-(4-oktiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (23c) ($C_{58}H_{62}O_{10}$; 919.12 g/mol):

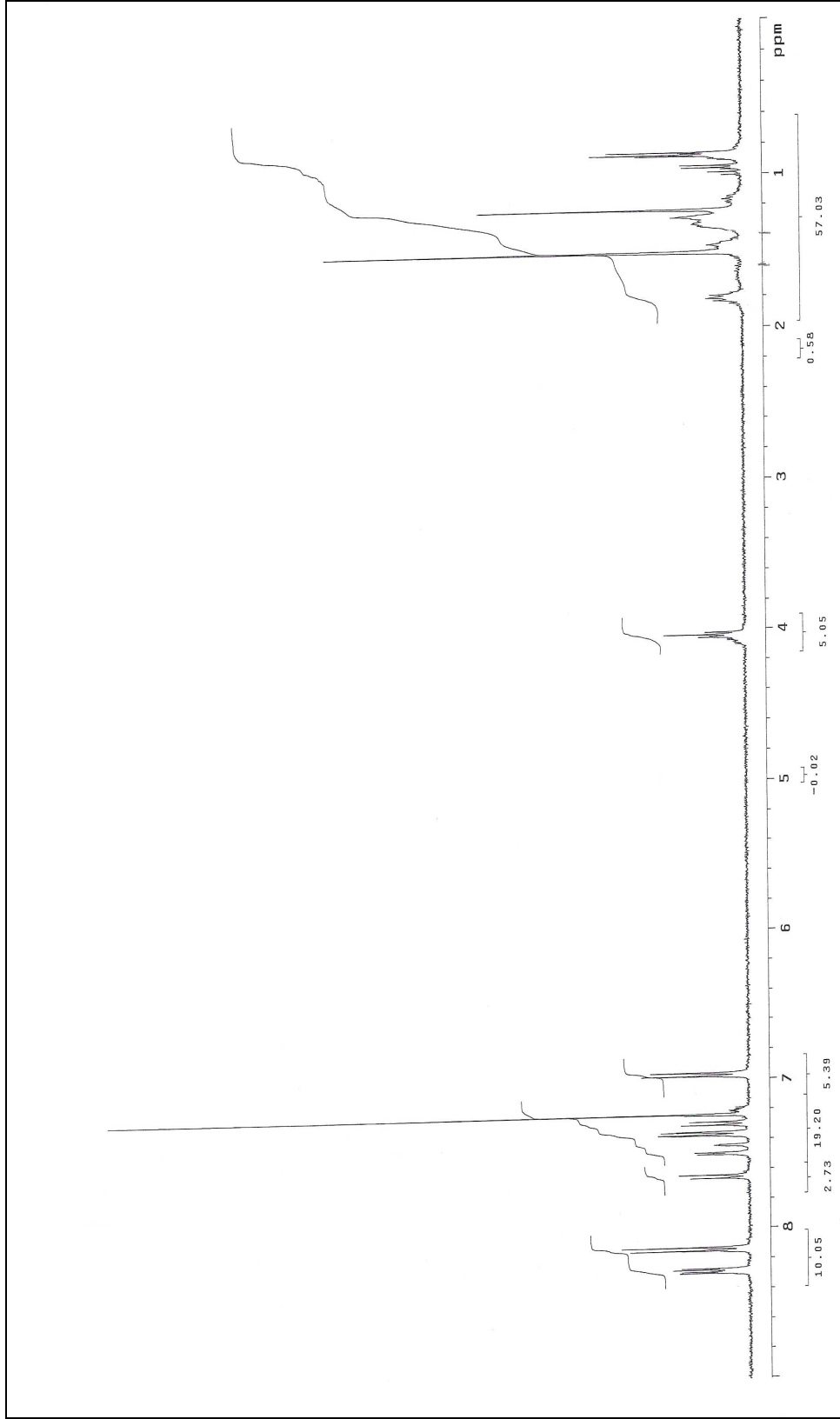


Verim: 0.35 g (% 38) beyaz kristal.

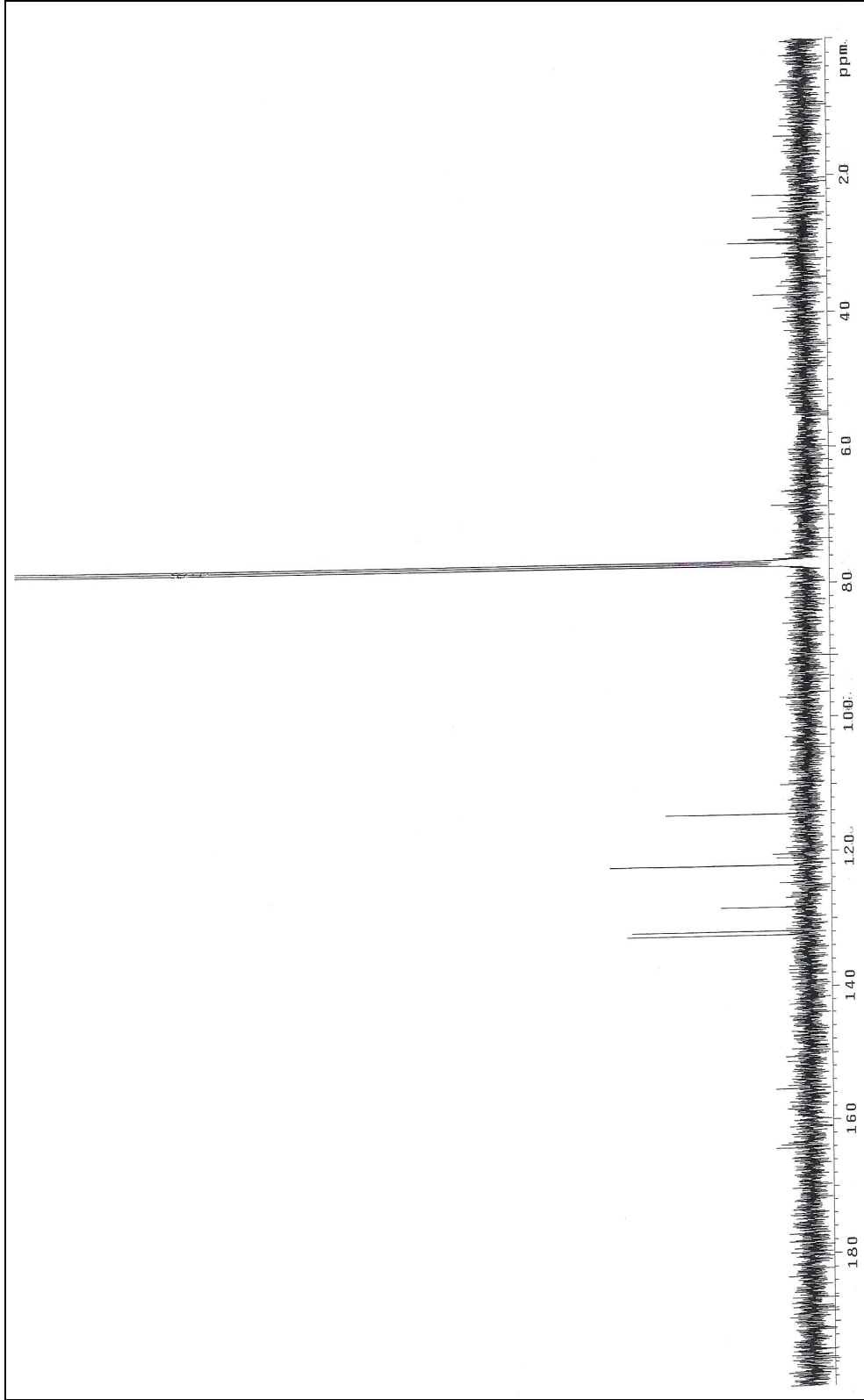
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.29 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.50-7.49 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.30 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.22-7.19 (m; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.10-4.02 (m; 4H, 2 OCH_2), 1.85-1.79, 1.51-1.46, 1.35-1.15 (3m; 22H, 2 CH, 10 CH_2), 0.95 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.91-0.86 (m; 9H, 3 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.40, 164.22, 163.80 (3s; 4 CO), 163.10, 155.39, 151.30, 150.60, 142.10, 138.01, 126.85, 126.78, 120.97 (9s; 12 Ar-C), 132.39, 131.80, 129.80, 128.30, 124.50, 122.10, 122.06, 120.65, 120.44, 114.45 (10d; 24 Ar-CH), 68.50, 66.65 (2t; 2 OCH_2), 39.37 (t; CH_2), 37.41, 35.97 (2d; 2 CH), 31.94, 29.84, 29.67, 29.56, 29.47, 29.36, 29.25, 26.14, 25.44, 24.67 (10t; 10 CH_2), 22.80, 19.62, 14.25 (3q; 4 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 75.79, H % 6.80; bulunan: C % 75.67, H % 6.86.

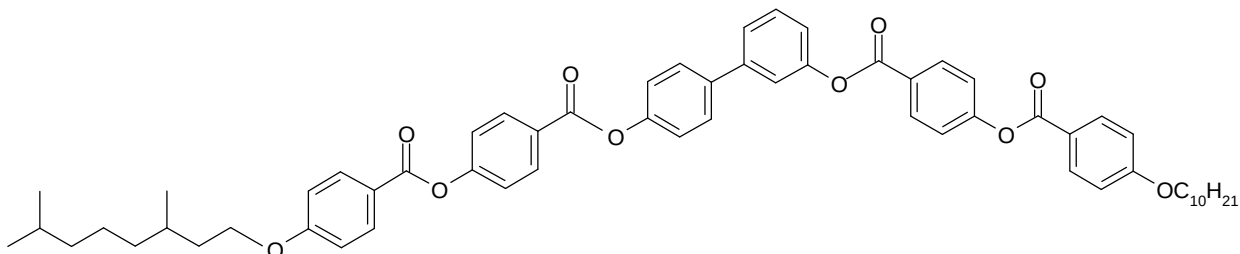


Şekil 5.103 Bileşik 23c'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.104 Bileşik **23c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

4-[4-(4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4-(4-desiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (23d) ($C_{60}H_{66}O_{10}$; 947.18 g/mol):

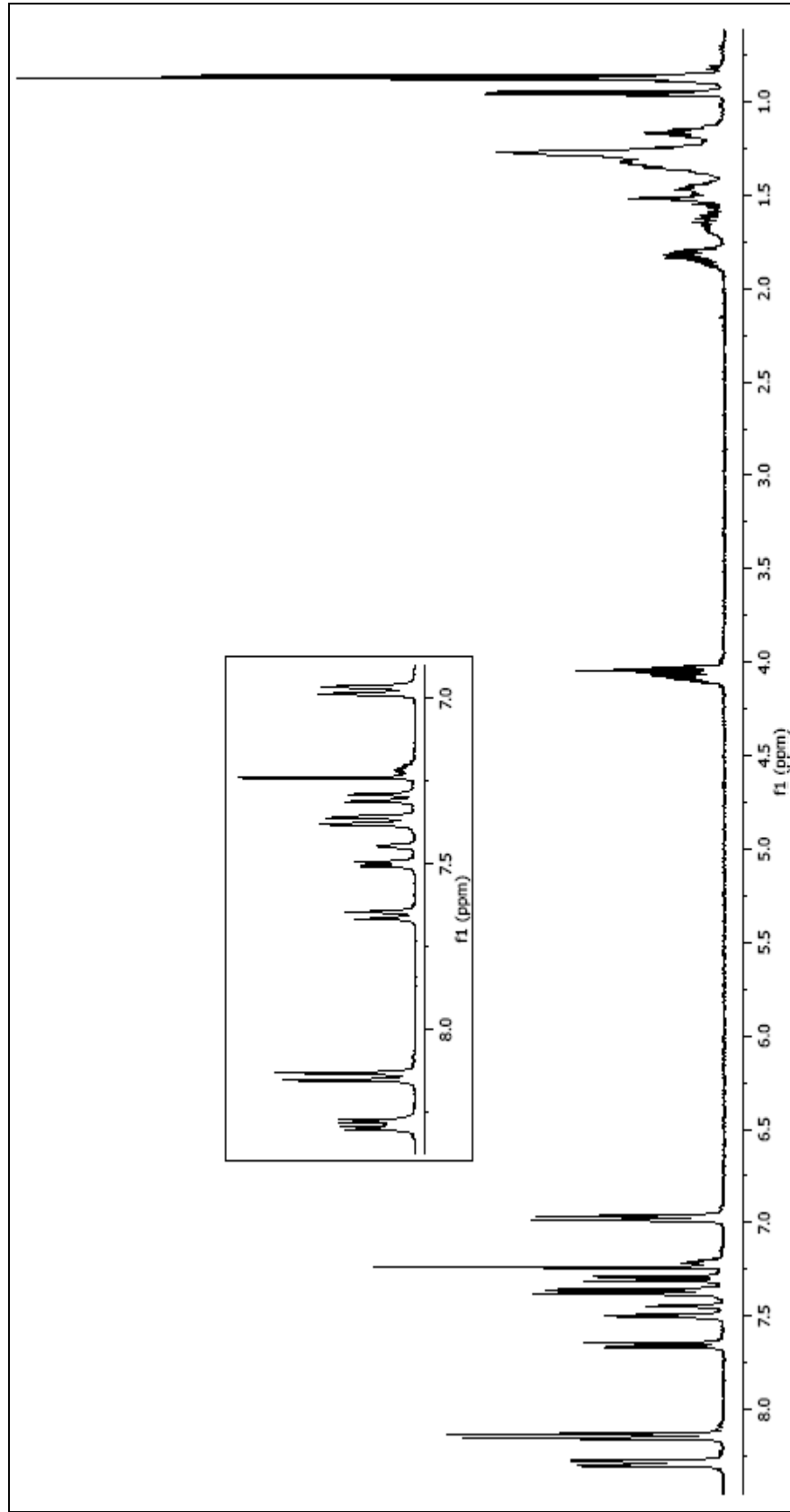


Verim: 0.46 g (% 48) beyaz kristal.

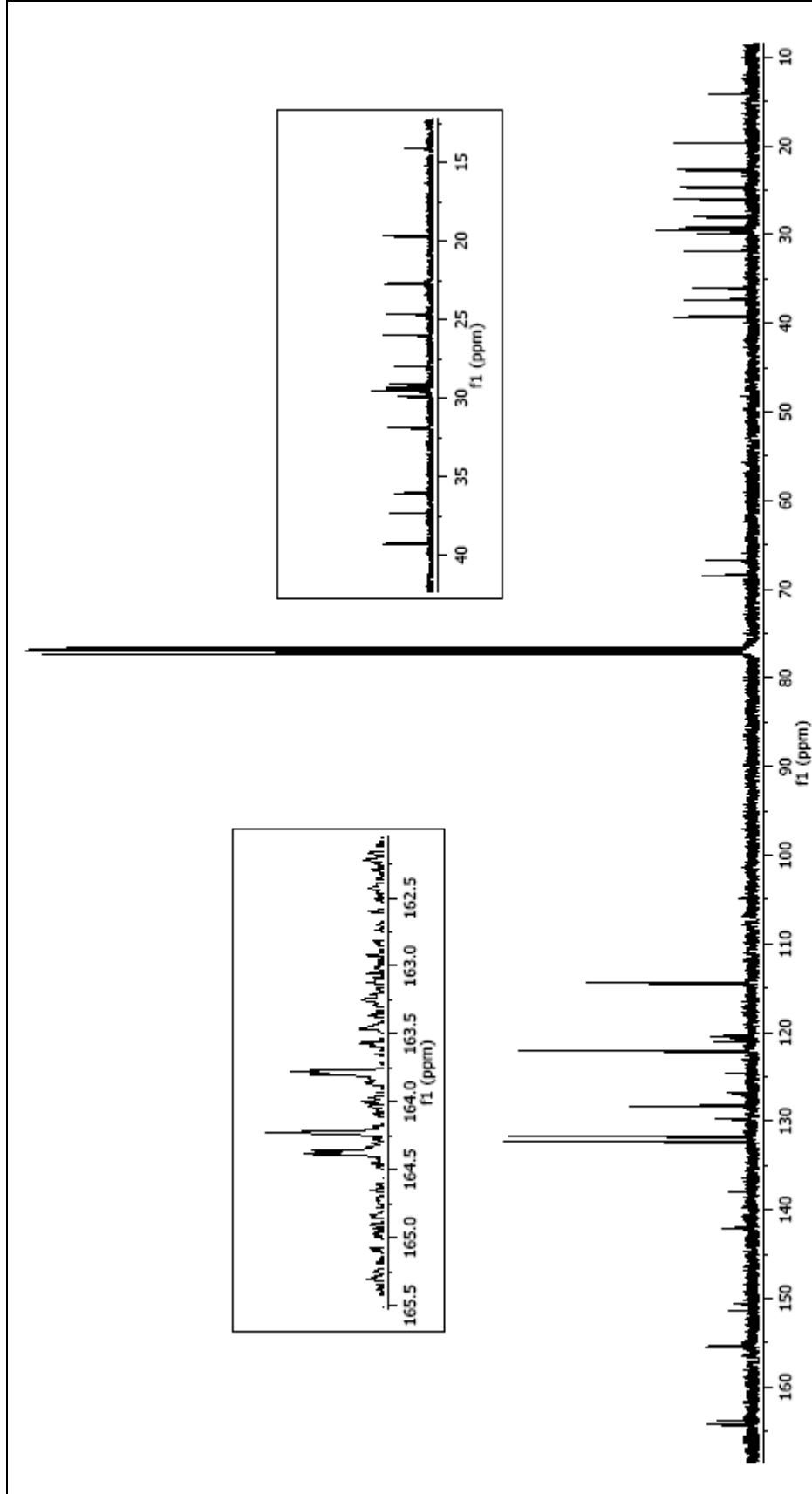
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.29 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.66 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.49 (m; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.30 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.19 (m; 1 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.11-4.03 (m; 4H, 2 OCH_2), 1.88-1.78, 1.68-1.43, 1.35-1.15 (3m; 26H, 2 CH, 12 CH_2), 0.96 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH_3), 0.89-0.86 (m; 9H, 3 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.45, 164.40, 164.25, 163.85 (4s; 4 CO), 163.80, 155.44, 151.37, 150.68, 142.07, 138.02, 126.89, 126.85, 120.59 (9s; 12 Ar-C), 132.38, 131.80, 129.82, 128.30, 124.66, 122.08, 122.05, 120.43, 120.44, 114.46 (10d; 24 Ar-CH), 68.45, 66.81 (2t; 2 OCH_2), 39.28 (t; CH_2), 37.31, 36.06 (2d; 2 CH), 31.92, 29.93, 29.60, 29.57, 29.39, 29.33, 29.25, 29.14, 28.02, 26.02, 24.69, 22.72 (12t; 12 CH_2), 22.62, 19.70, 14.12 (3q; 4 CH_3).

EA: Hesaplanan (%): C % 76.08, H % 7.02; bulunan: C % 76.07, H % 7.10.

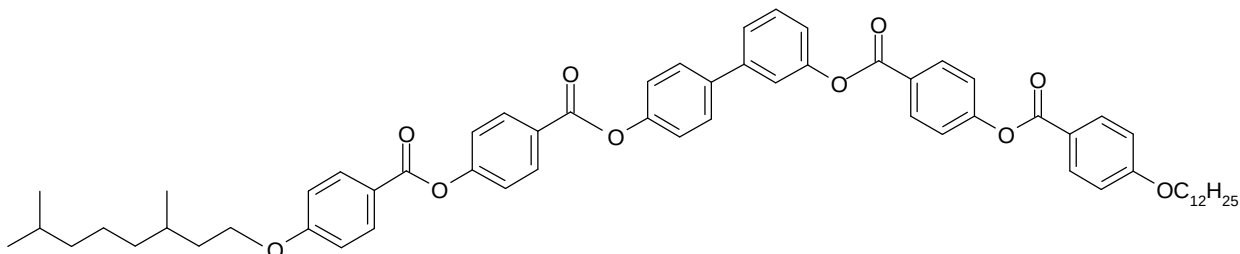


Şekil 5.105 Bileşik **23d**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.106 Bileşik **23d**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

4-[4-(4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4-(4-dodesiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]bifenil (23e) (C₆₂H₇₀O₁₀; 975.23 g/mol):

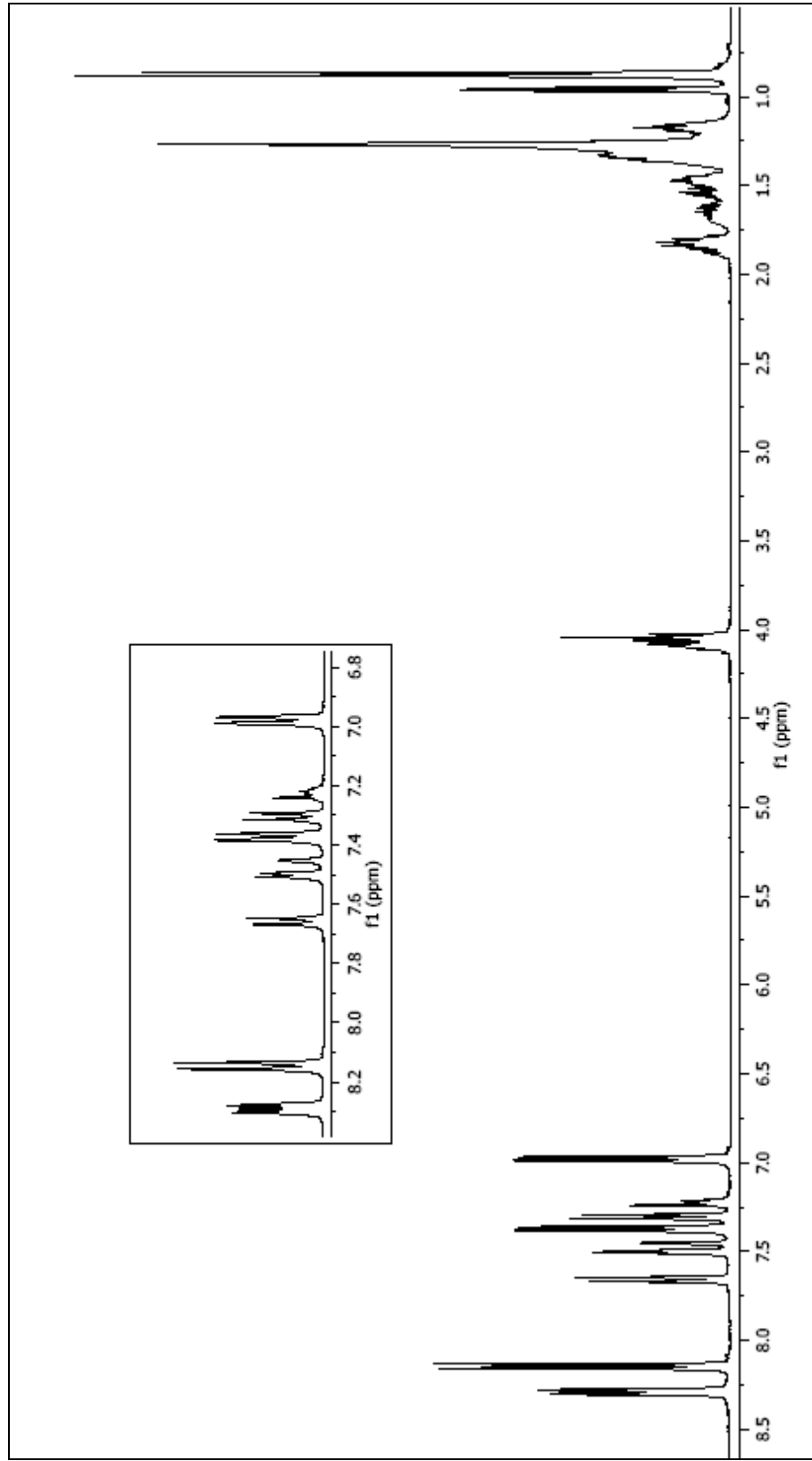


Verim: 0.35 g (% 34) beyaz kristal.

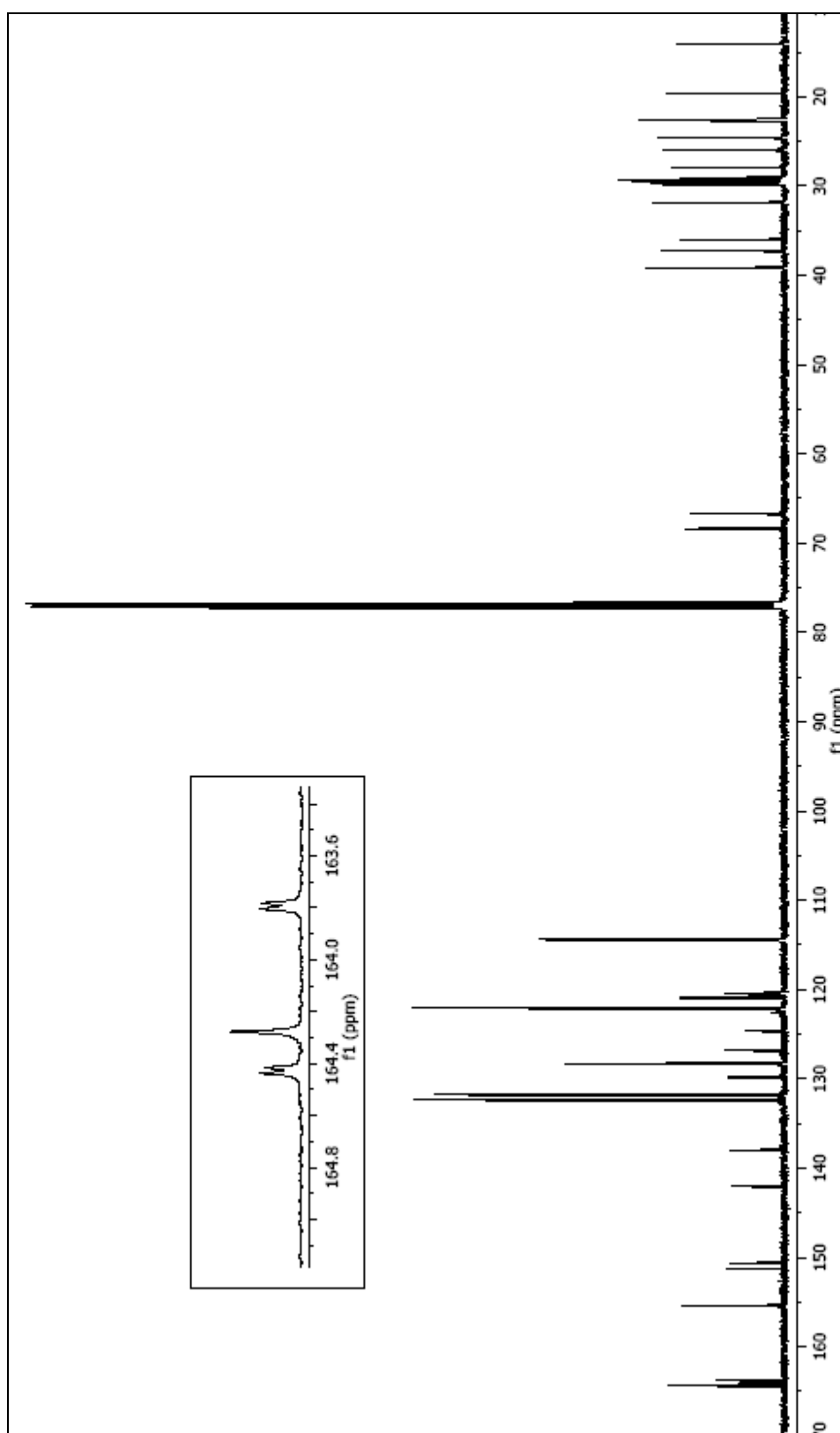
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 Ar-H), 7.66 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.49 (m; 2 Ar-H), 7.45 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 Ar-H), 7.30 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.23-7.20 (m; 1 Ar-H), 6.98 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 Ar-H), 4.11-4.03 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.90-1.78, 1.70-1.44, 1.35-1.16 (3m; 30H, 2 CH, 14 CH₂), 0.96 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃), 0.89-0.86 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.46, 164.43, 164.30, 163.82 (4s; 4 CO), 163.80, 155.43, 151.34, 150.64, 142.06, 138.01, 126.85, 126.81, 120.96 (9s; 12 Ar-C), 132.41, 131.82, 129.85, 128.31, 124.68, 122.10, 122.06, 120.61, 120.43, 114.43 (10d; 24 Ar-CH), 68.38, 66.73 (2t; 2 OCH₂), 39.21 (t; CH₂), 37.24, 35.98 (2d; 2 CH), 31.90, 29.82, 29.68, 29.63, 29.61, 29.57, 29.53, 29.34, 29.07, 27.96, 25.96, 24.64, 22.68, 22.67 (14t; 14 CH₂), 22.58, 19.63, 14.10 (3q; 4 CH₃).

EA: Hesaplanan (%): C % 76.36, H % 7.23; bulunan: C % 76.08, H % 7.16.

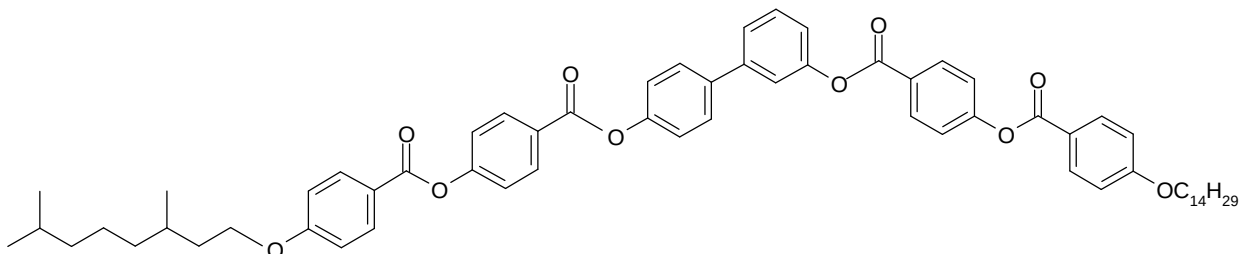


Şekil 5.107 Bileşik **23e**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.108 Bileşik **23e**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

4-[4-(4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]-3'-[4-(4-tetradesiloksibenzoiloksi)-benzoiloksi]bifenil (23f) ($C_{64}H_{74}O_{10}$; 1003.28 g/mol):

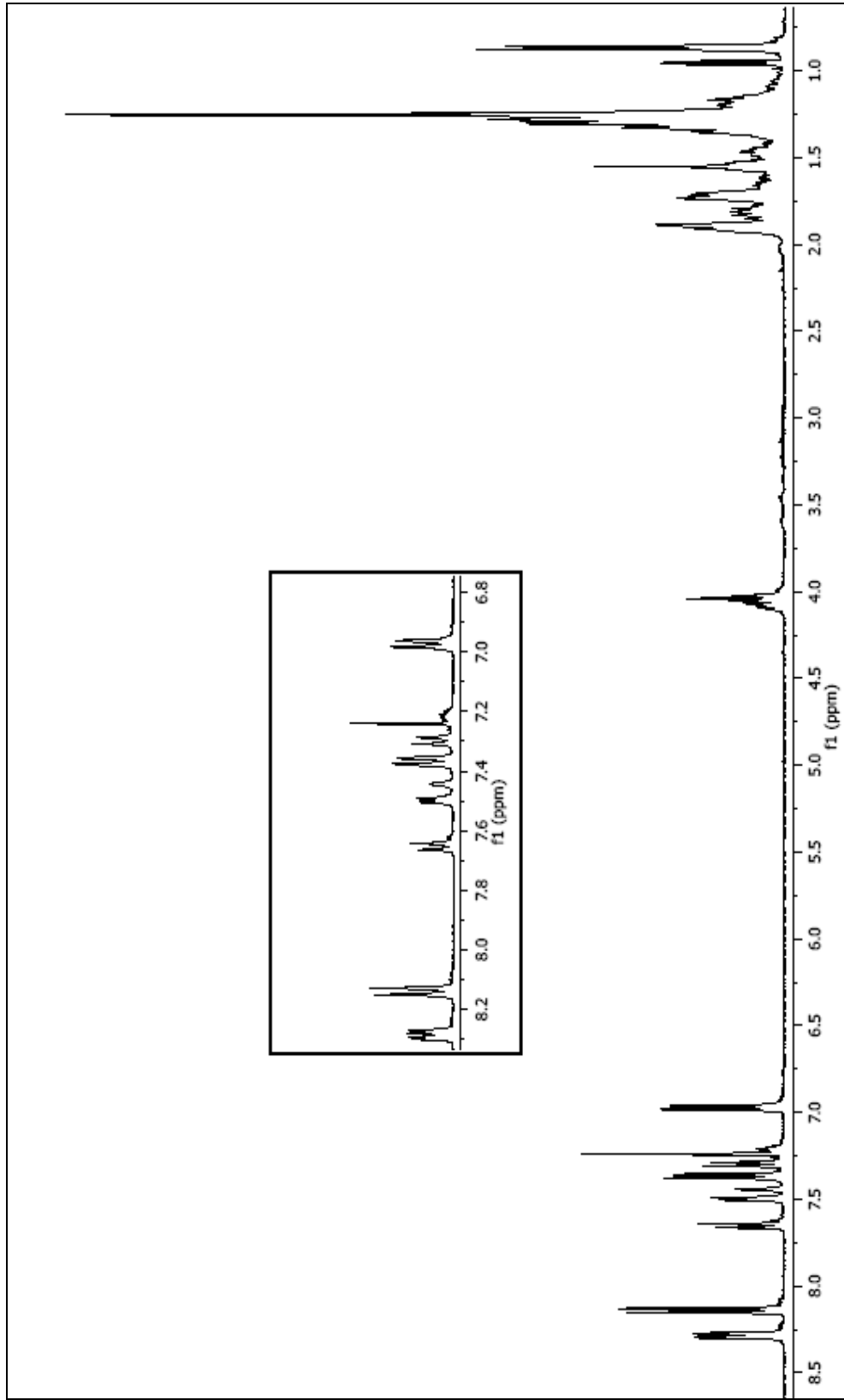


Verim: 0.45 g (% 45) beyaz kristal.

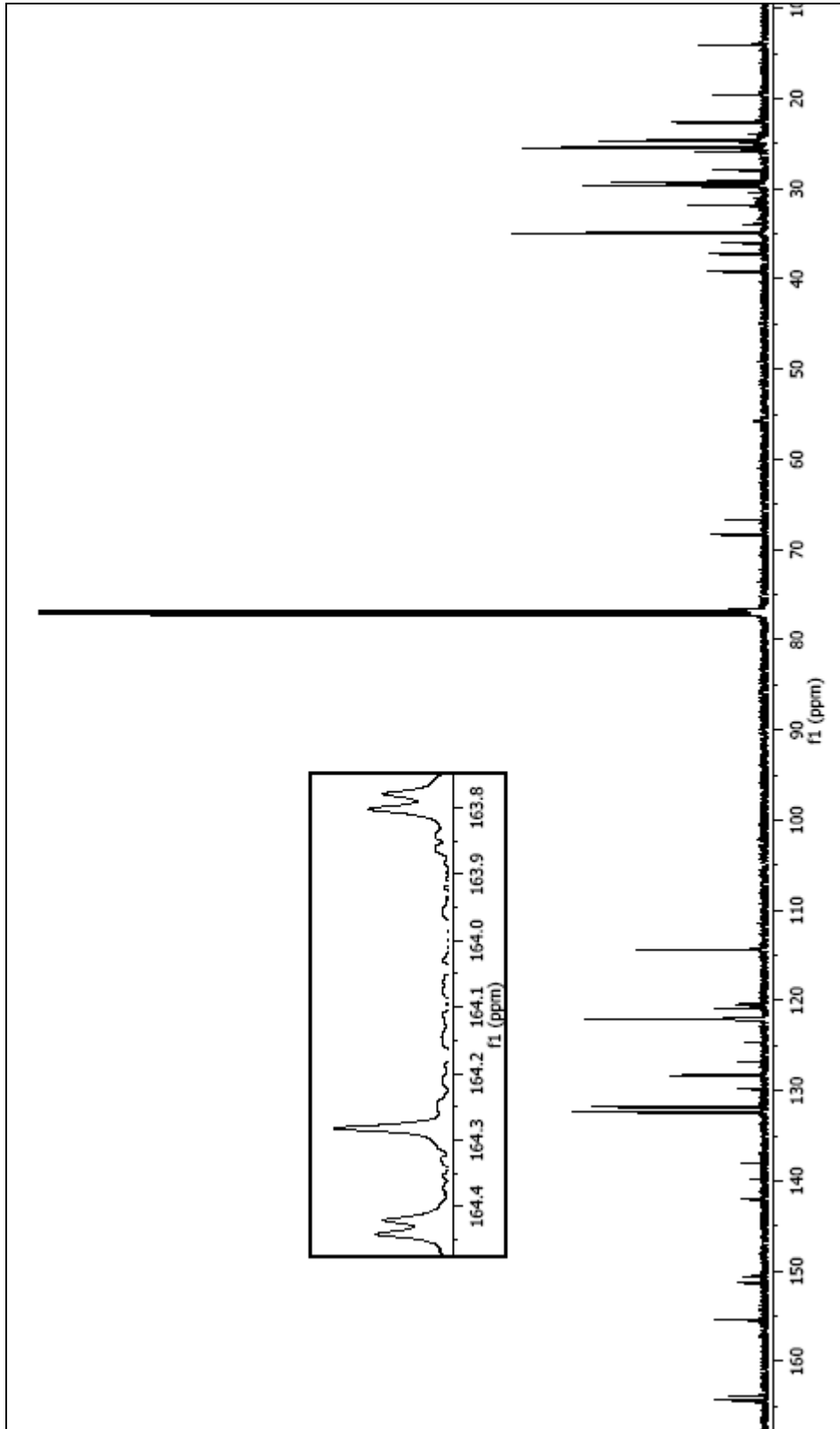
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.28 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.65 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.51-7.49 (m; 2 Ar-H), 7.44 (geniş s; 1 Ar-H), 7.37 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 Ar-H), 7.30 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.21-7.19 (m; 1 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 Ar-H), 4.10-4.02 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.91-1.78, 1.73-1.60, 1.55-1.42, 1.36-1.24 (4m; 34H, 2 CH, 16 CH₂), 0.96-0.86 (m; 12H, 4 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.46, 164.44, 164.30, 164.82 (4s; 4 CO), 163.80, 155.42, 151.33, 150.64, 142.06, 138.02, 126.84, 126.81, 120.95 (9s; 12 Ar-C), 132.40, 131.82, 129.84, 128.31, 124.68, 122.10, 122.06, 120.43, 120.43, 114.42 (10d; 24 Ar-CH), 68.38, 66.73 (2t; 2 OCH₂), 39.20 (t; CH₂), 37.23, 35.97 (2d; 2 CH), 34.90, 31.90, 29.81, 29.67, 29.65, 29.62, 29.56, 29.52, 29.33, 29.06, 27.95, 25.95, 25.44, 24.67, 24.63, 22.66 (16t; 16 CH₂), 22.57, 19.62, 14.08 (3q; 4 CH₃).

EA: Hesaplanan (%): C % 76.62, H % 7.43; bulunan: C % 76.42, H % 7.65.



Şekil 5.109 Bileşik **23f**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.110 Bileşik **23f**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

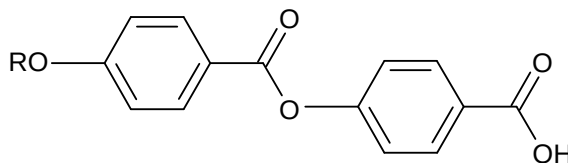
5.2 MESOMORFİK ÖZELLİKLER

5.2.1 KALAMİTİK YAN ÜNİTELER

5.2.1.1 Dallanmış Terminal Zincirli Lineer Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri

Dallanmış terminal zincirli lineer ünitelerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, Polarizasyon Mikroskobu ve sıcaklık kontrollü ısıtıcı tablada incelenmiştir. Lineer çekirdeğin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin⁻¹) elde edilmiştir. Bu incelemeler sonucunda, dallanmış terminal zincir içeren kalamitik mesogenlerin enansiyotropik sıvı kristal olduğu gözlenmiştir. Çizelge 5.1’de geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri verilmiştir.

Çizelge 5.1 Bileşik **5a** ve **5b**’nin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ mol⁻¹) değerleri. K: kristal, N*: kolesterik faz, SmC: simektik C fazı, N: nematik faz, Iso: isotropik mesofaz.

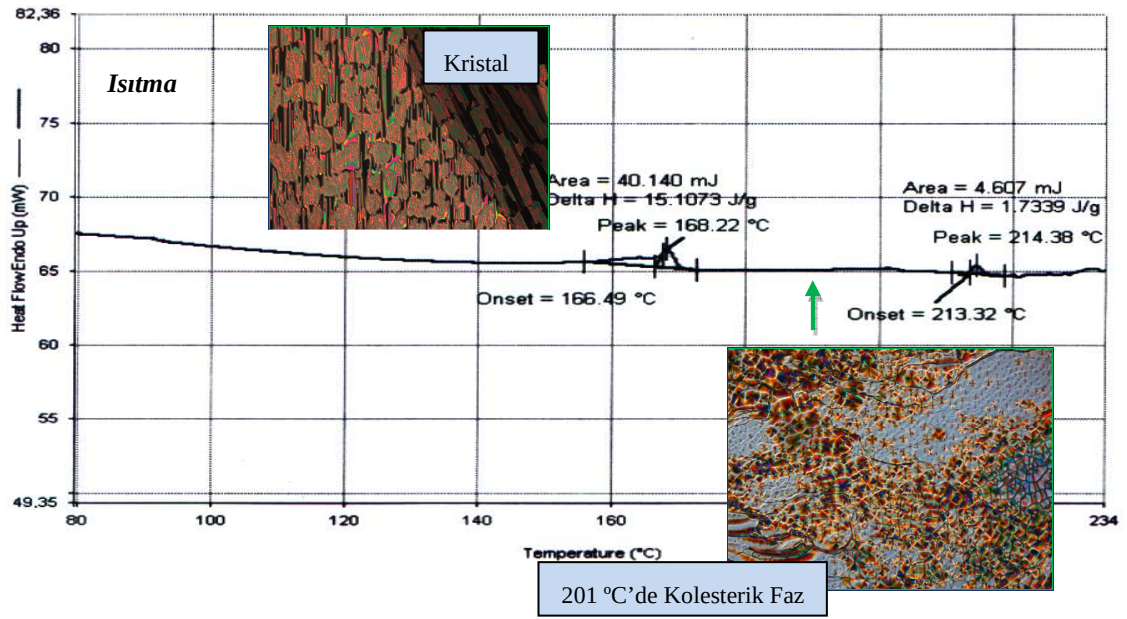


Bileşik	R	T °C (ΔH kJ/mol)
5a^b		K 168.2 (5.0) N* 214.4 (0.6) Iso
5b^b		K 98.7 (6.6) SmC 168.7 (3.4) N 197.4 (3.0) Iso

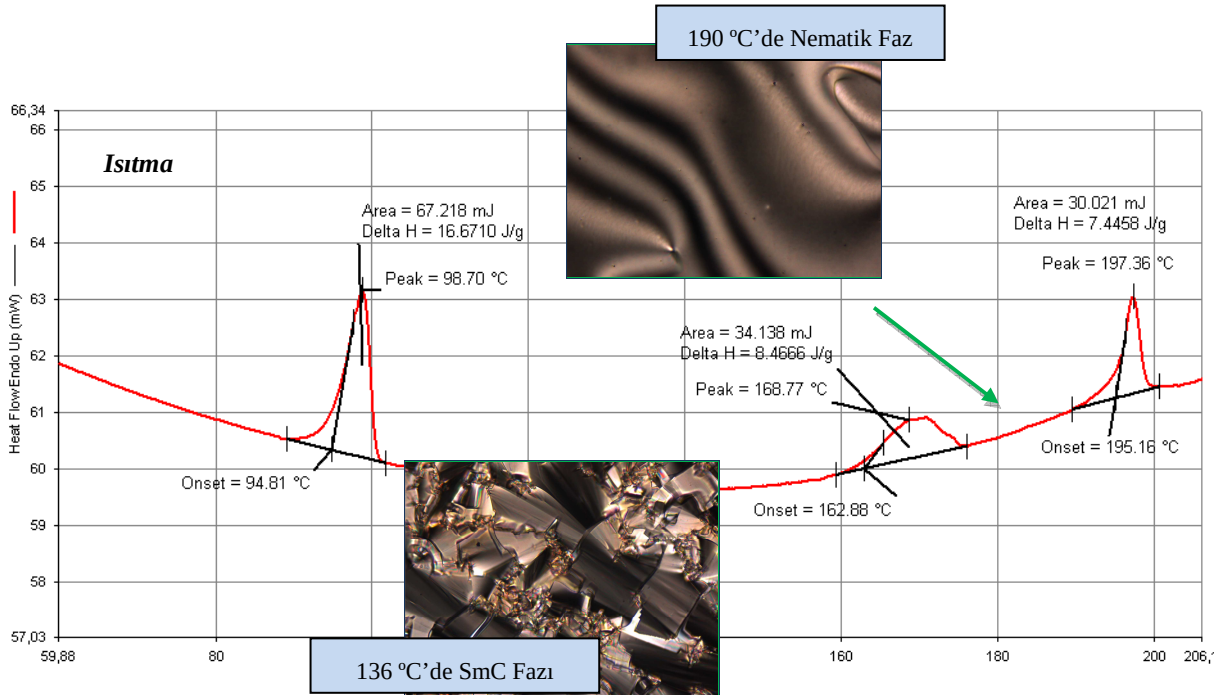
^aDSC, Perkin Elmer-7, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.

^bOcak, H., (2010), doktora tezi.

Bileşik **5a** ve **5b**’nin DSC termogramları ve soğutma sırasındaki polarizasyon mikroskobu altında göstermiş olduğu mesofaz tekstürleri Şekil 5.111 ve Şekil 5.112’de verilmiştir.



Şekil 5.111 Bileşik 5a'nın DSC termogramı, kristal yapısı ve mesofaz tekstürü.

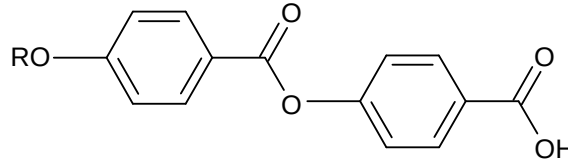


Şekil 5.112 Bileşik 5b'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.

5.2.1.2 Düz Terminal Zincirli Lineer Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri

Düz terminal zincirli lineer ünitelerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, Polarizasyon Mikroskobu ve sıcaklık kontrollü ısıtıcı tablada incelenmiştir. Polarizasyon mikroskobu ve literatür çalışmaları sonucunda, tüm bileşiklerin enansiyotropik sıvı kristal özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Bileşik **9a**'nın polarizasyon mikroskobunda yapılan incelemelerinde belirlenen geçiş sıcaklıklarının, literatürde yer alan geçiş sıcaklıklarından çok farklı olduğu saptanmıştır. Tekrar edilen gözlemler ilk belirlemeleri doğrulamıştır. Saptanan geçişler serinin diğer üyeleri ile uyum içerisindedir. Çizelge 5.2'e polarizasyon mikroskobu gözlemleri alınmıştır. Çizelge 5.2'de düz terminal zincirli kalamitik yan ünitelerin geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri verilmiştir.

Çizelge 5.2 Bileşik **9a-f**'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C). K: kristal, N: nematik faz, SmA: simetrik A fazı, SmC: simetrik C mesofazı, Iso: isotropik mesofaz.



Bileşik	R	Faz Geçiş Sıcaklıkları T / °C
*9a^a	C ₄ H ₉	K 171 N 259 Iso
9b^b	C ₆ H ₁₃	K 130 N 232 Iso
9c^b	C ₈ H ₁₇	K 128 SmA 191 N 222 Iso
9d^b	C ₁₀ H ₂₁	K 133 SmA 204 N 218 Iso
9e^b	C ₁₂ H ₂₅	K 120 SmC 182 N 213 Iso
9f^c	C ₁₄ H ₂₉	K 118 SmC 209 N 214 Iso

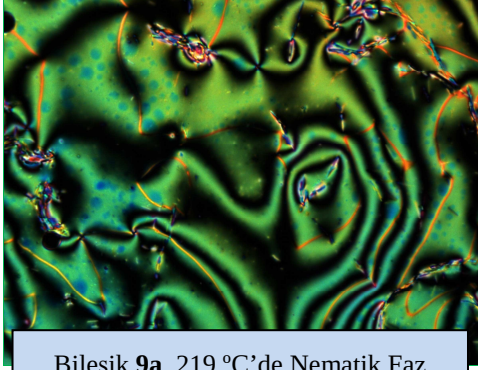
*Polarizasyon Mikroskobunda gözlemlenen geçiş sıcaklıkları alınmıştır.

^aMuralli, M., Sudhakar, P., Satisk Kumar, B. ve Samui, A. B., (2008), Journal of Applied Polymer Science, 111:2562-2573 (K 38 N 75 Iso).

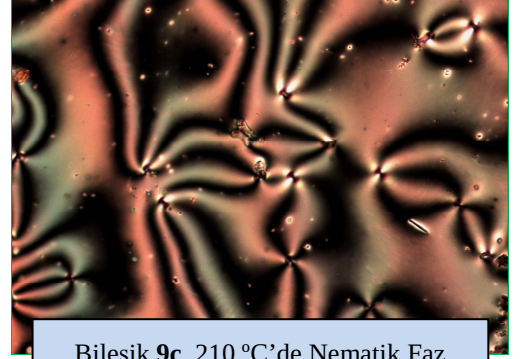
^bKozmik, V., Kuchar, M., Svoboda, S., Novotna, V., Glogarova, M., Baumeister, U., Diele, S. ve Pelzl, G., (2005), Liquid Crystals, 32(9):1151-1160.

^cPérez, A., Gimeno, N., Vera, F., Ros, M. B., Serrano, J. L. ve Rosario De La Fuente, M., (2008), Eur. J. Org. Chem., 826-833.

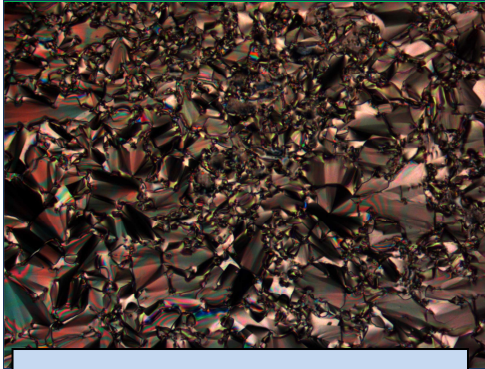
Düz terminal zincirli kalamitik yan ünitelerin (**9a**, **9c**, **9d**, **9e** ve **9f**) soğutma sırasındaki polarizasyon mikroskobu altındaki mesofaz tekstürleri Şekil 5.113'te verilmiştir.



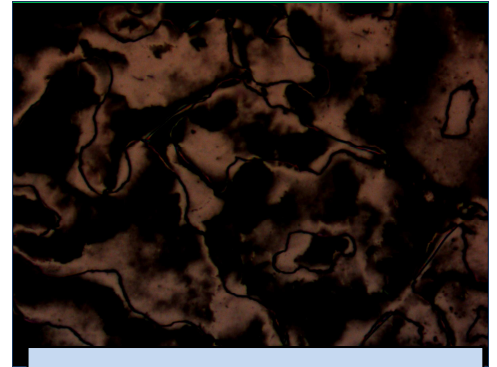
Bileşik **9a**, 219 °C'de Nematik Faz



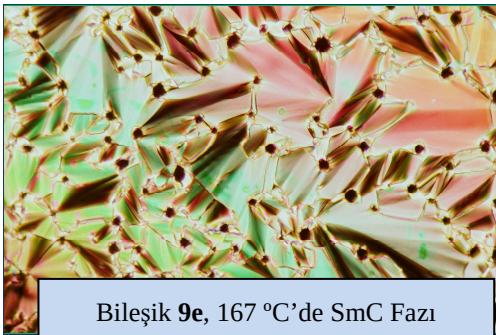
Bileşik **9c**, 210 °C'de Nematik Faz



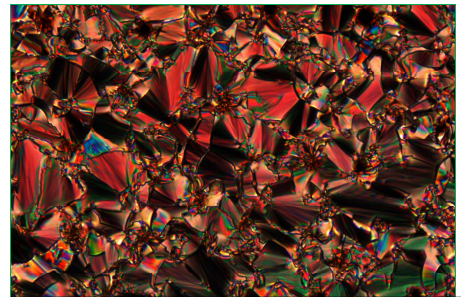
Bileşik **9d**, 162 °C'de SmA Fazı



Bileşik **9d**, 210 °C'de Nematik Faz



Bileşik **9e**, 167 °C'de SmC Fazı



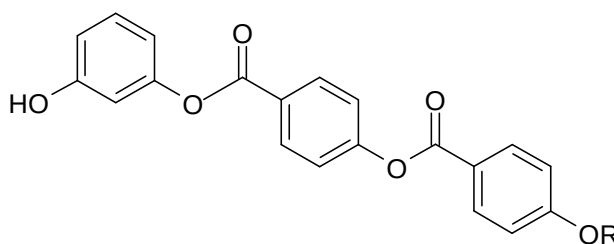
Bileşik **9f**, 178 °C'de SmC Faz

Şekil 5.113 Bileşik **9a**, **9c**, **9d**, **9e** ve **9f**'nin mesofaz tekstürleri.

5.2.2 3-HİDROKSİFENİL-4-(4-ALKİLOKSİBENZOİLOKSİ)BENZOAT BİLEŞİKLERİNİN MESOMORFİK ÖZELLİKLERİ

Asimetrik muz şekilli bileşikler oluşturmak amacıyla sentezlenen Bileşik **17a-f**'nin Polarizasyon Mikroskobu'ndaki incelemeleri sonucunda, Bileşik **17b-e**'nin monotropik sıvı kristal özellik gösterdiği gözlenmiştir. İzotropik sıvının soğutulması sırasında nematik (N) faz ortaya çıkmıştır. Terminal zincirde butil ve tetradesil grupları içeren bileşikler **17a** ve **17f**'nin mesomorfik özellik göstermediği ortaya çıkmıştır. Çizelge 5.3'de faz geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri verilmiştir.

Çizelge 5.3 Bileşik **17a-f**'nin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C). K: kristal, N: nematik faz, Iso: izotropik mesofaz.

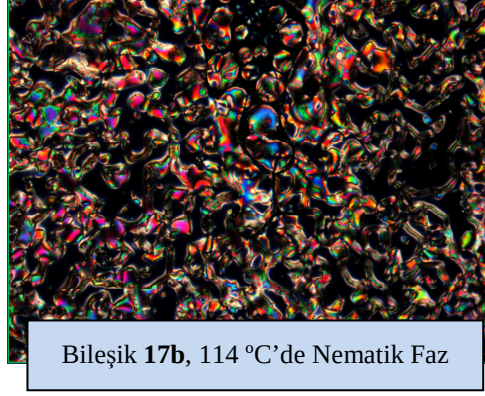


Bileşik	R	Faz Geçiş Sıcaklıkları T / °C
17a	C ₄ H ₉	K 195 Iso
17b	C ₆ H ₁₃	K 128 {N 118} Iso
17c^b	C ₈ H ₁₇	K 125 {N 116} Iso
17d	C ₁₀ H ₂₁	K 120 {N 109} Iso
17e¹	C ₁₂ H ₂₅	K 117 {N 108} Iso
17f	C ₁₄ H ₂₉	K 102 Iso

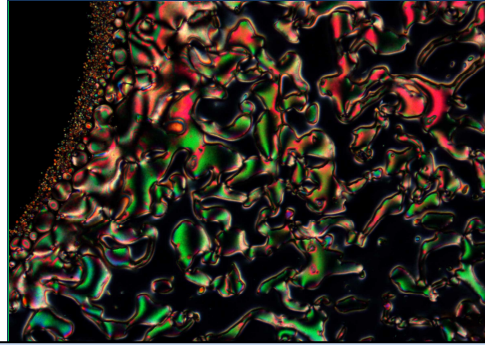
^aPolarizasyon Mikroskobunda erime ve berraklaşma sıcaklıkları belirlenmiştir, monotropik geçişler {...} parantez içerisindedir.

^bWeissflog, W., Naumann, G., Kosata, B., Schröder, M. W., Eremin, A., Diele, S., Vakhovskaya, Z., Kresse, H., Fridemann, R., Krishnan, S. A. R. ve Pelzl, G., (2005), J. Mater. Chem., 15, 4328-4337.

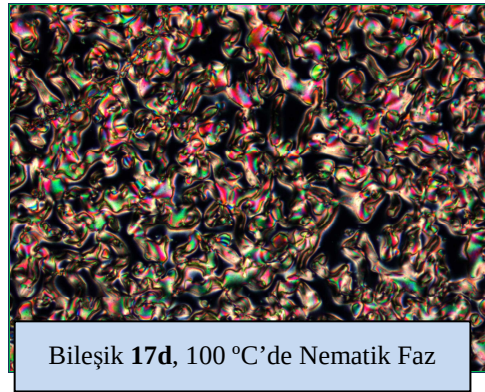
Bileşik **17b**, **17c** ve **17d**'nin soğutma sırasındaki polarizasyon mikroskobu altındaki göstermiş olduğu mesofaz tekstürleri Şekil 5.114'te verilmiştir.



Bileşik **17b**, 114 °C'de Nematik Faz



Bileşik **17c**, 115 °C'de Nematik Fazın Oluşumu



Bileşik **17d**, 100 °C'de Nematik Faz

Şekil 5.114 Bileşik **17b**, **17c** ve **17d**'nin mesofaz tekstürleri.

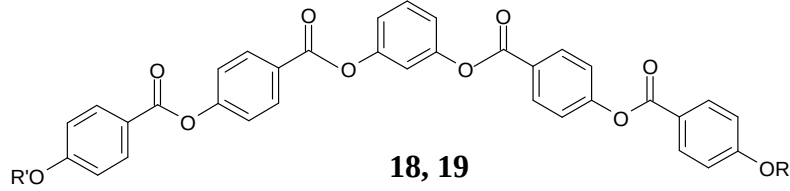
5.2.3 "BENT-CORE" BİLEŞİKLERİNİN MESOMORFİK ÖZELLİKLERİ

5.2.3.1 Resorsinol Merkezi Üniteli "Bent-Core" Bileşikleri

Resorsinol çekirdekli "banana-shaped" bileşiklerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, Polarizasyon Mikroskobu, faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi ile incelenmiştir. Çizelge 5.4'te belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri verilmiştir.

Optik ve termal incelemeler sonucunda, bükülmüş molekül geometrili **Seri I (18)** ve **Seri II (19)**'nin soğutma sırasında ortaya çıkan monotropik B₁ mesofazı gösterdiği belirlenmiştir. İsootropik sıvının soğutulması sırasında Col_r olarak da bilinen B₁ mesofazının tipik tekstürleri gözlenmiştir. **Seri II**'de terminal zincirde karbon sayısının artışı mesomorfizmin kaybolmasına sebep olmuştur (Bileşik **19e** ve **19f**). Kalamitik yan üniteye terminal zincir uzunluğunun ve dallanmanın artması geçiş sıcaklıklarını etkilemiştir. Resorsinol merkezi üniteli "bent-core" bileşiklerinde düz alkil zincirinde karbon sayısının sistematik olarak artması erime ve berraklaşma noktalarını düşürmüştür (bkz. Çizelge 5.4).

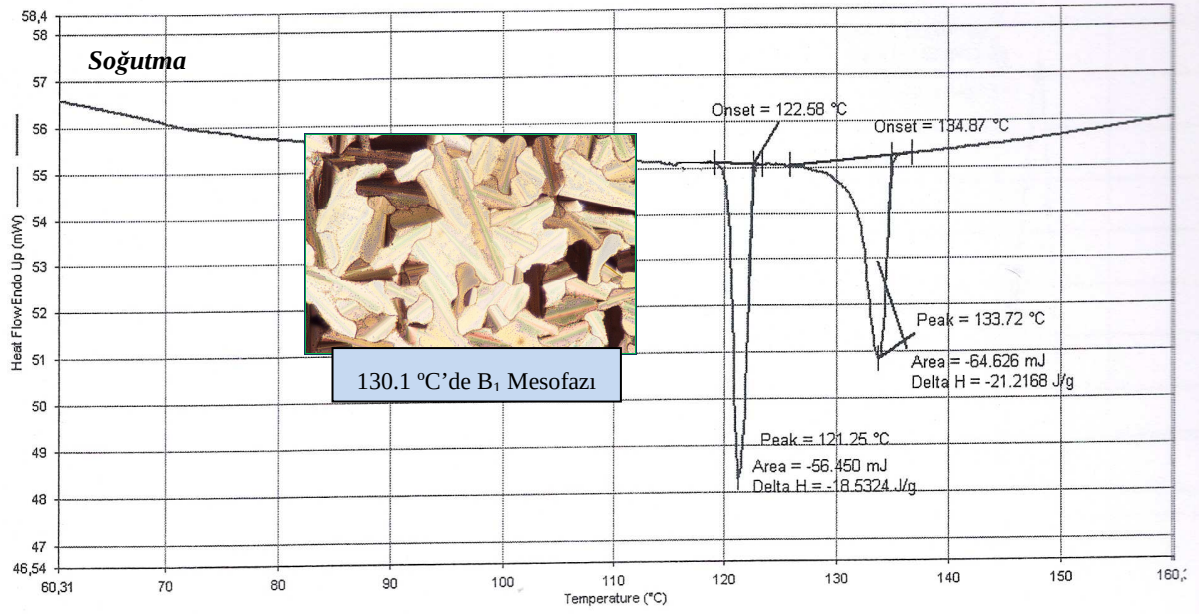
Çizelge 5.4 Resorsinol merkezi üniteli "bent-core" (**18** ve **19**) bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ mol⁻¹) değerleri. K: kristal B: banana fazı, Iso: isotropik mesofaz.



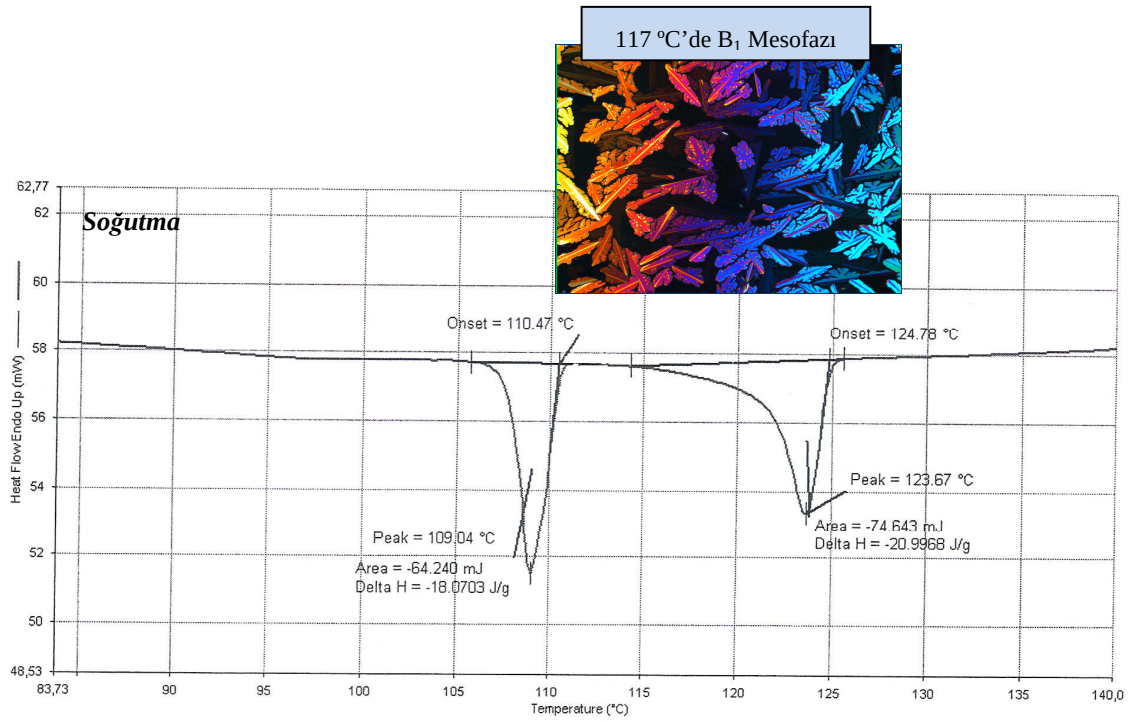
Bileşik	R	R'	T °C (ΔH kJ/mol)
18a	C ₄ H ₉		K 144.6 (39.9) {B ₁ 133.7 (15.2)} Iso
18b	C ₆ H ₁₃		K 129.7 (29.4) {B ₁ 123.8 (15.6)} Iso
18c	C ₈ H ₁₇		K 114.3 (28.3) {B ₁ 107.3 (15.6)} Iso
18d	C ₁₀ H ₂₁		K 109.0 (34.8) {B ₁ 99.8 (15.9)} Iso
18e	C ₁₂ H ₂₅		K 99.9 (36.4) {B ₁ 86.9 (14.6)} Iso
18f	C ₁₄ H ₂₉		K 96.5 (28.4) {B ₁ 78.7 (15.2)} Iso
19a	C ₄ H ₉		K 103.1 (40.3) {B ₁ 98.2 (34.0)} Iso
19b	C ₆ H ₁₃		K 102.4 (44.9) {B ₁ 87.2 (7.5)} Iso
19c	C ₈ H ₁₇		K 103.1 (37.3) {B ₁ 93.2 (17.3)} Iso
19d	C ₁₀ H ₂₁		K 98 (40.2) {B ₁ 88.3 (78.1)} Iso
19e	C ₁₂ H ₂₅		K 94.6 (36.8) Iso
19f	C ₁₄ H ₂₉		K 94.0 (17.9) Iso

^aDSC, Perkin Elmer-7, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde. Monotropik geçişler {...} içindedir.

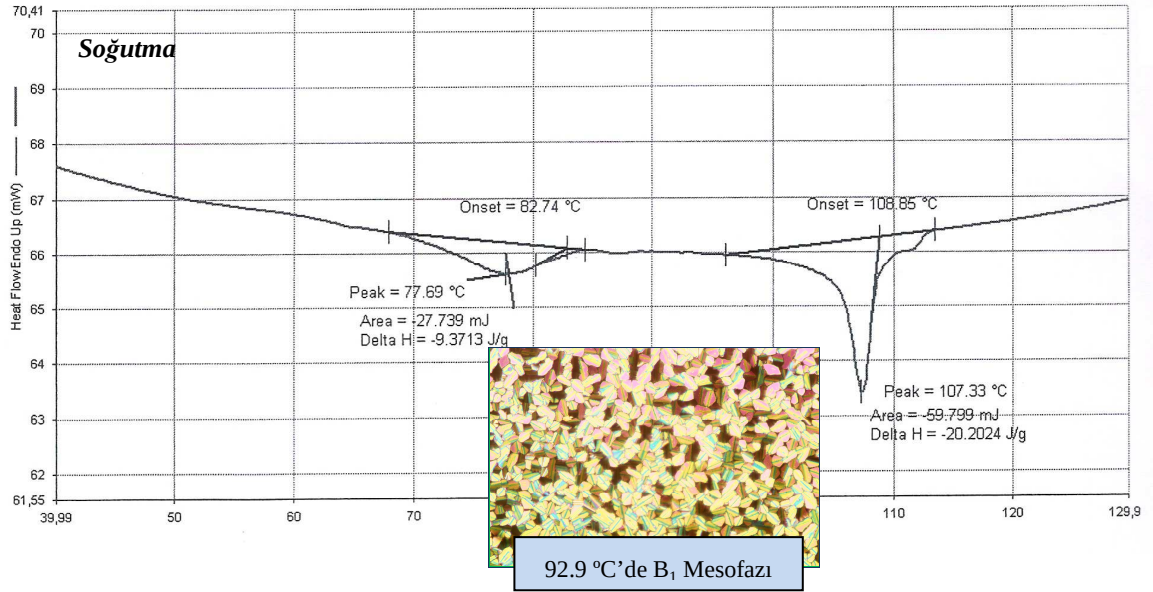
Bükülmüş molekül geometrili bileşikler **18a-f**' nin DSC termogramları ve soğutma sırasındaki polarizasyon mikroskobu altındaki mesofaz tekstürleri Şekil 5.115-Şekil 5.120 verilmiştir.



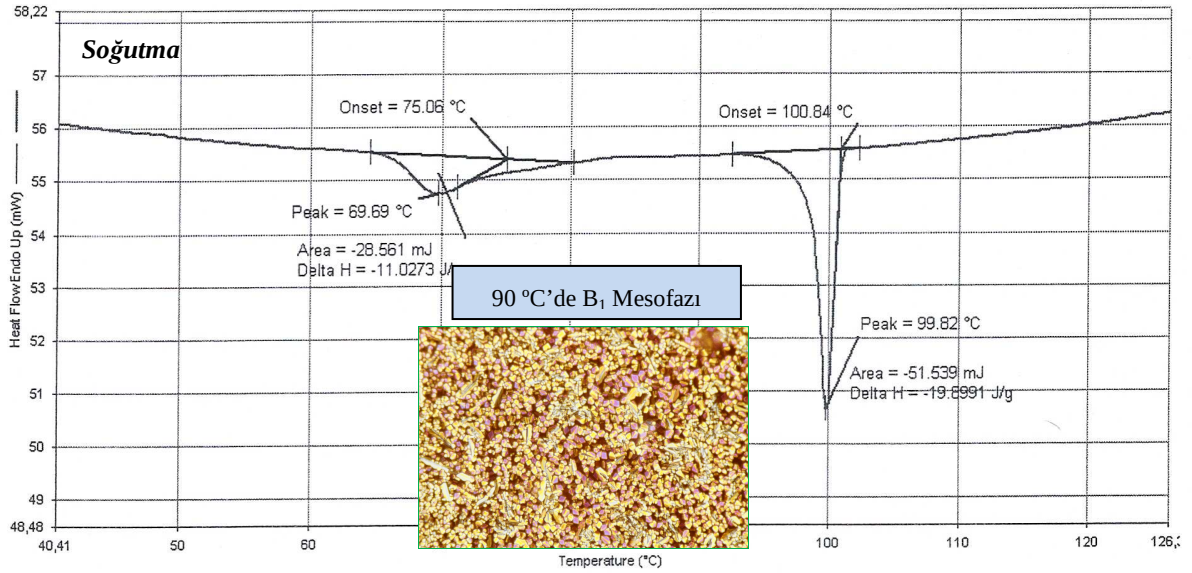
Şekil 5.115 Bileşik **18a**'nın DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



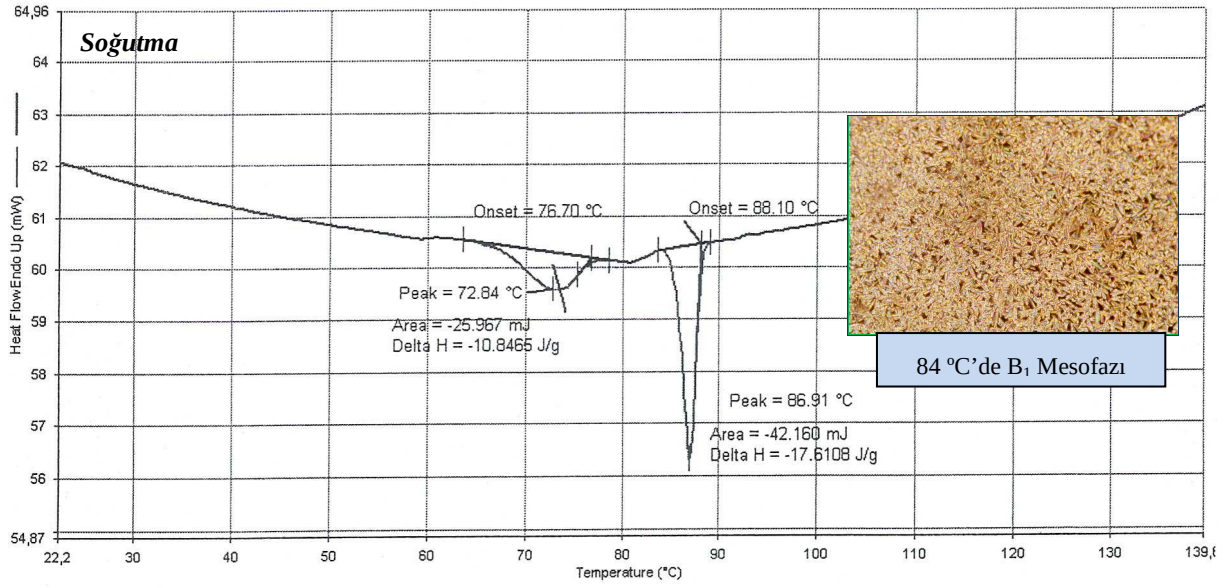
Şekil 5.116 Bileşik **18b**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



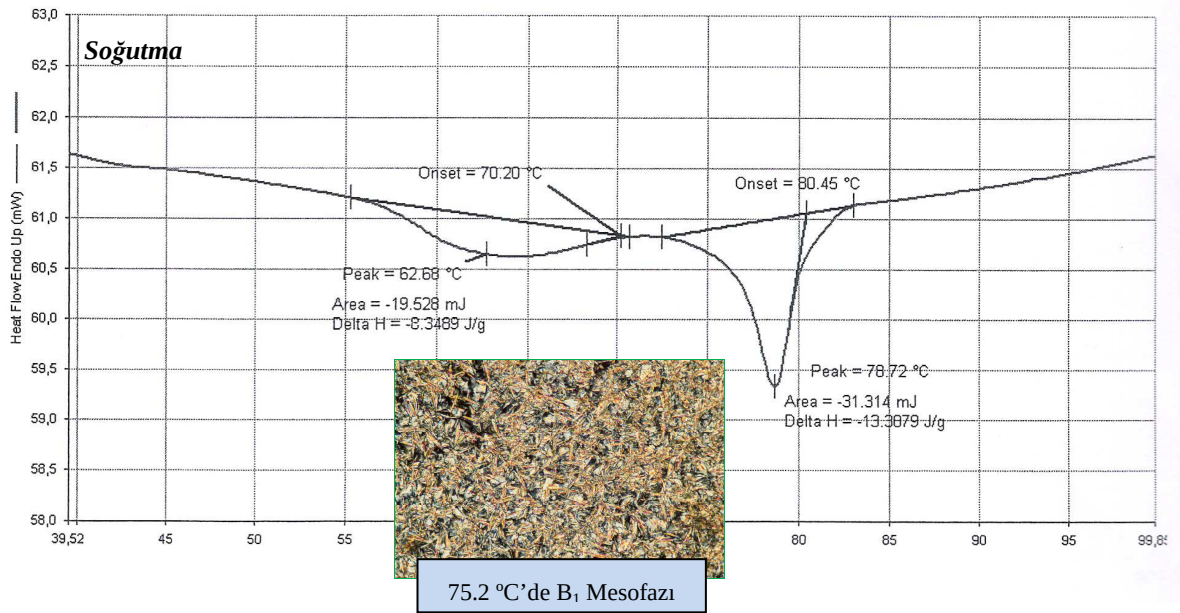
Şekil 5.117 Bileşik **18c**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



Şekil 5.118 Bileşik **18d**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.

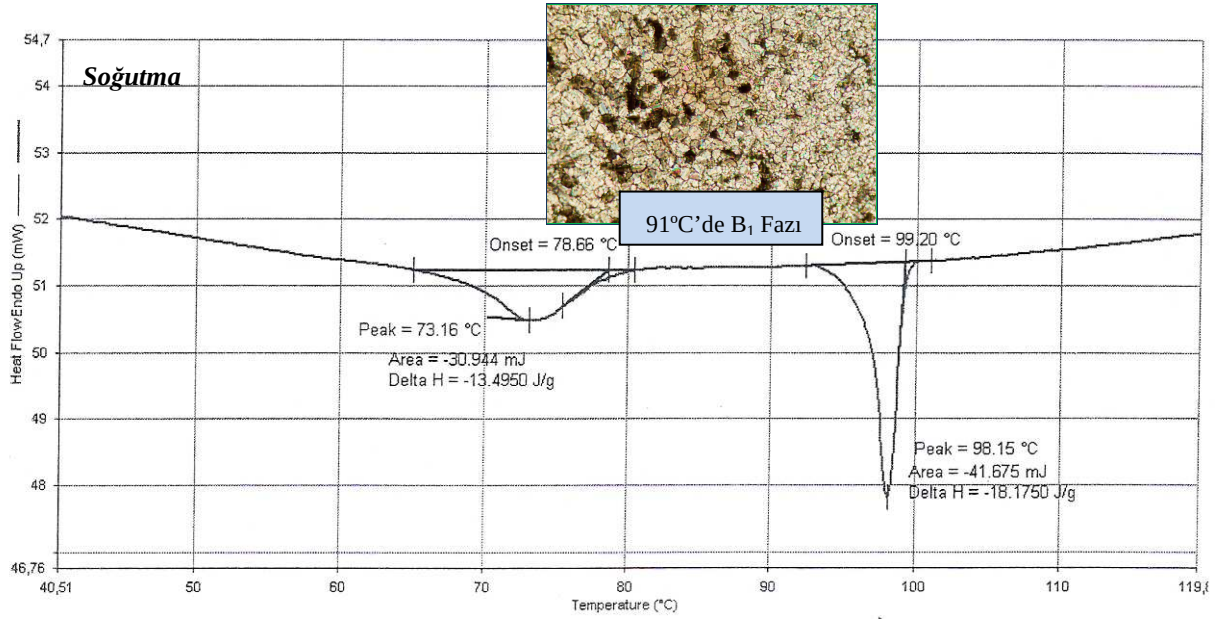


Şekil 5.119 Bileşik **18e**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.

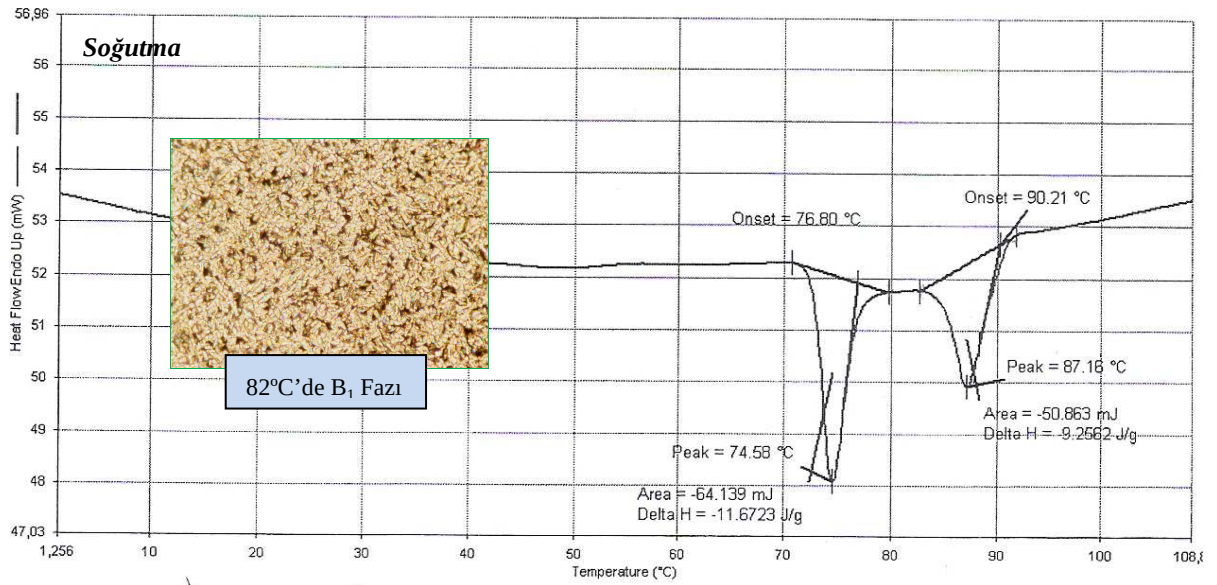


Şekil 5.120 Bileşik **18f**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.

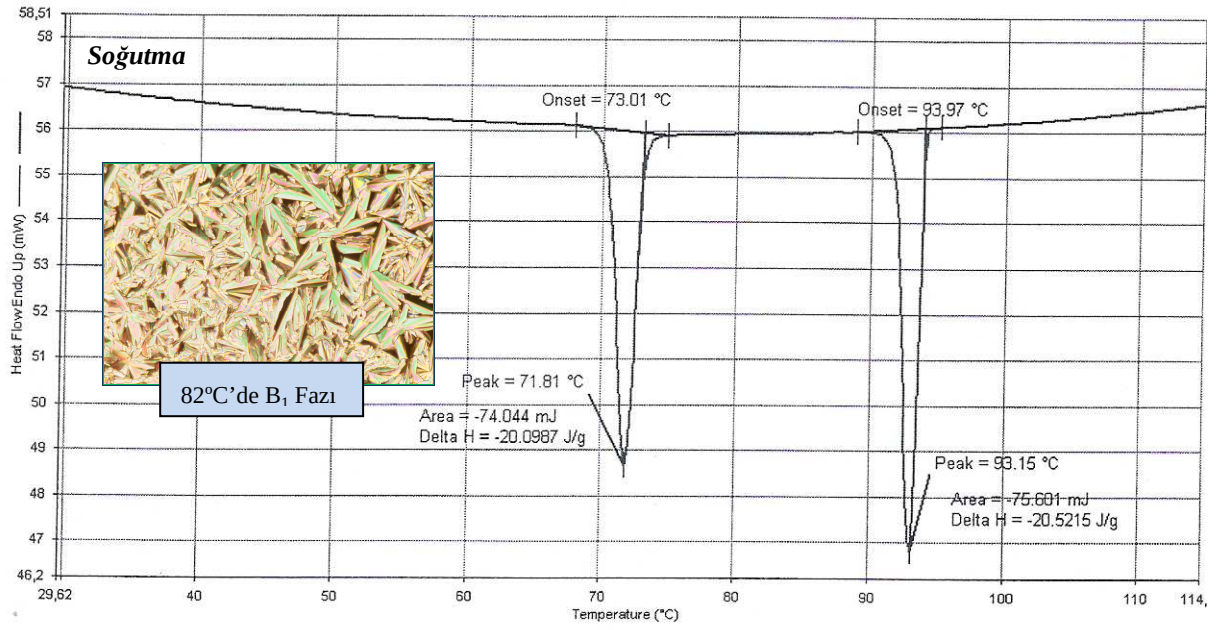
Asimetrik "bent-core" bileşikler **19a-f**'nin DSC termogramları ve soğutma sırasındaki polarizasyon mikroskobu altındaki mesofaz tekstürleri Şekil 5.121 -Şekil 5.126 verilmiştir.



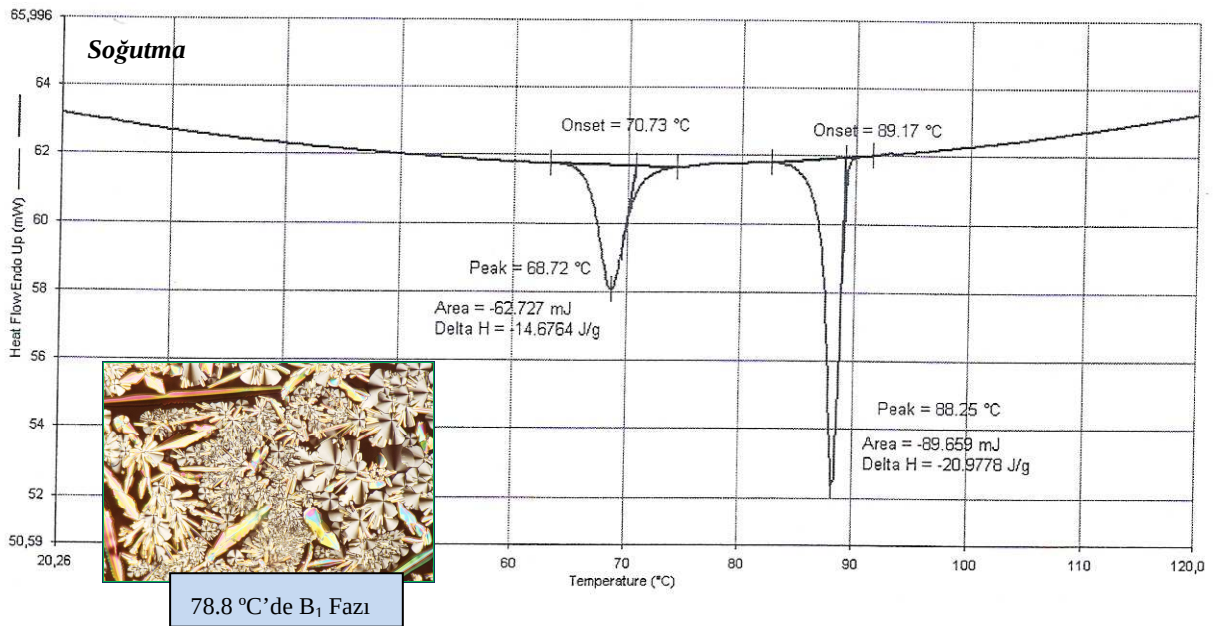
Şekil 5.121 Bileşik **19a**'nın DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



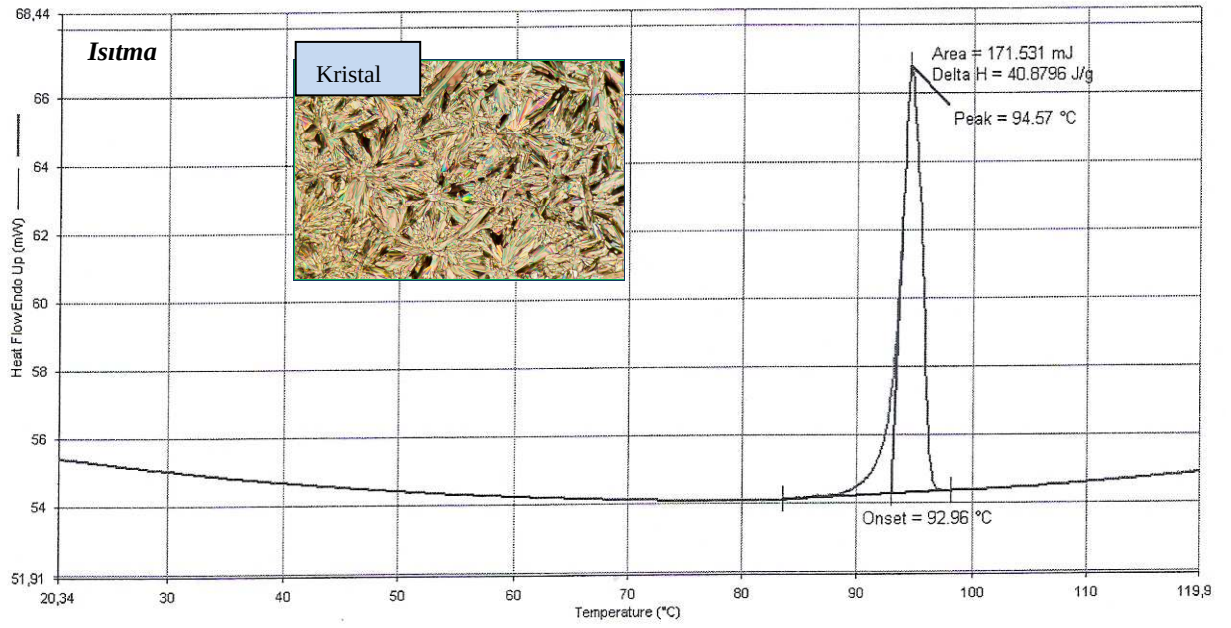
Şekil 5.122 Bileşik **19b**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



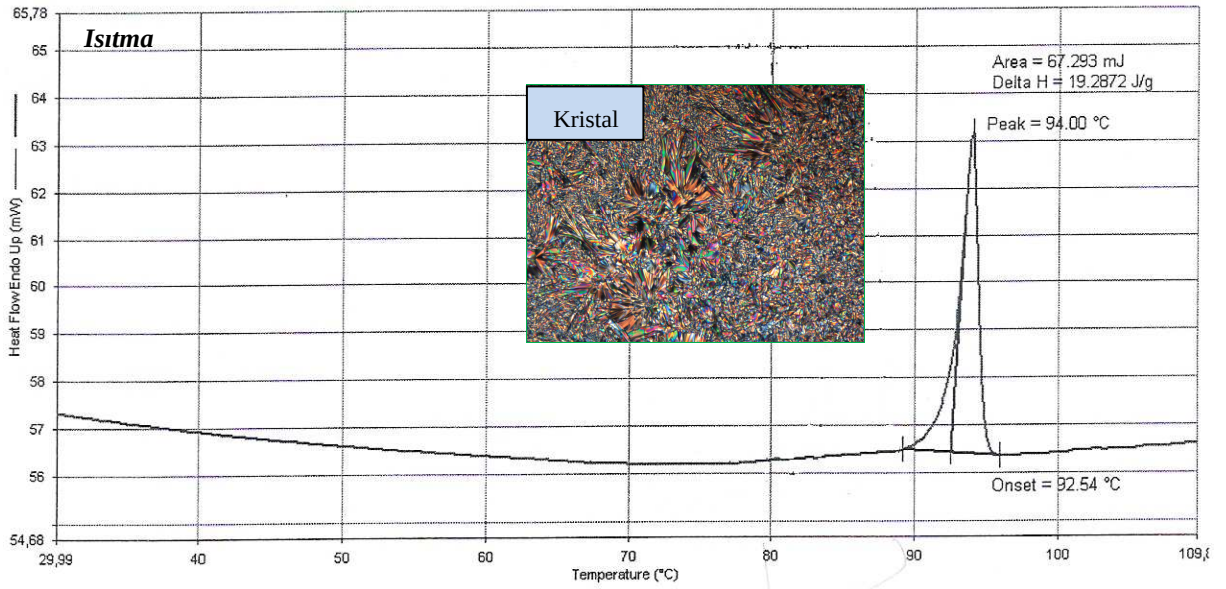
Şekil 5.123 Bileşik **19c**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



Şekil 5.124 Bileşik **19d**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



Şekil 5.125 Bileşik **19e**'nin DSC termogramı ve kristal yapısı.

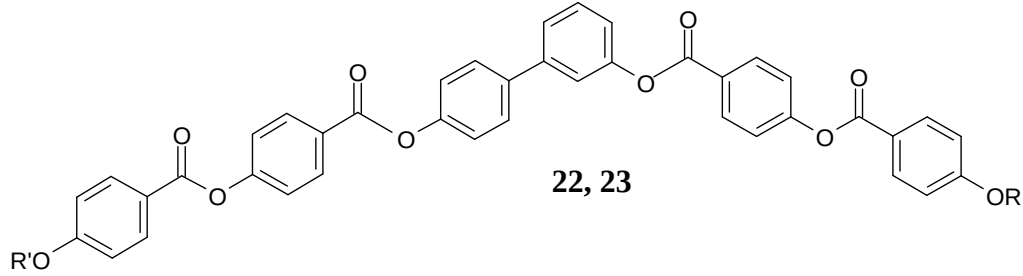


Şekil 5.126 Bileşik **19f**'nin DSC termogramı ve kristal yapısı.

5.2.3.2 Bifenil Merkezi Üniteli "Bent-Core" Bileşikleri

Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi ve polarizasyon mikroskopunda yapılan incelemeler sonucunda, bifenil çekirdekli asimetric "bent-core" bileşiklerinin **Seri III (22a-f)** ve **Seri IV (23a-f)** enansiyotropik sıvı kristal özellik gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 5.5'te verilmiştir. Dallanmış uç zincirin uzunluğunun ve dallanmanın artması geçiş sıcaklıklarını düşürmüştür. Dallanmış terminal zincirli kalamitik yan üniteyi sabit tutup düz zincirli lineer çekirdeğe süstitüe alkil zincirlerinde karbon sayının artması erime ve berraklaşma noktalarını etkilemiştir. Uzun dallanmış uç zincirli "bent-core" bileşikleri polimorfizm gösterirken kısa dallanmış zincirli bileşikler ise tek bir mesofaz göstermiştir.

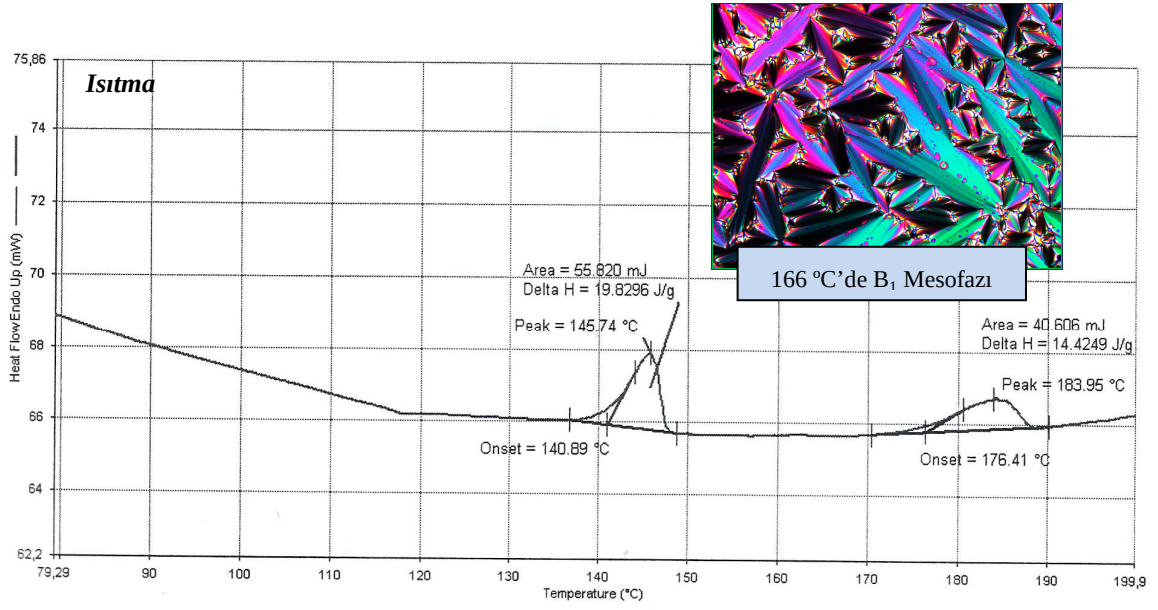
Çizelge 5.5 Bifenil merkezi üniteli "bent-core" (**22** ve **23**) bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ mol⁻¹) değerleri. K: kristal, B: banana mesofaz, M: karakterize edilemeyen faz, Iso: isotropik mesofaz.



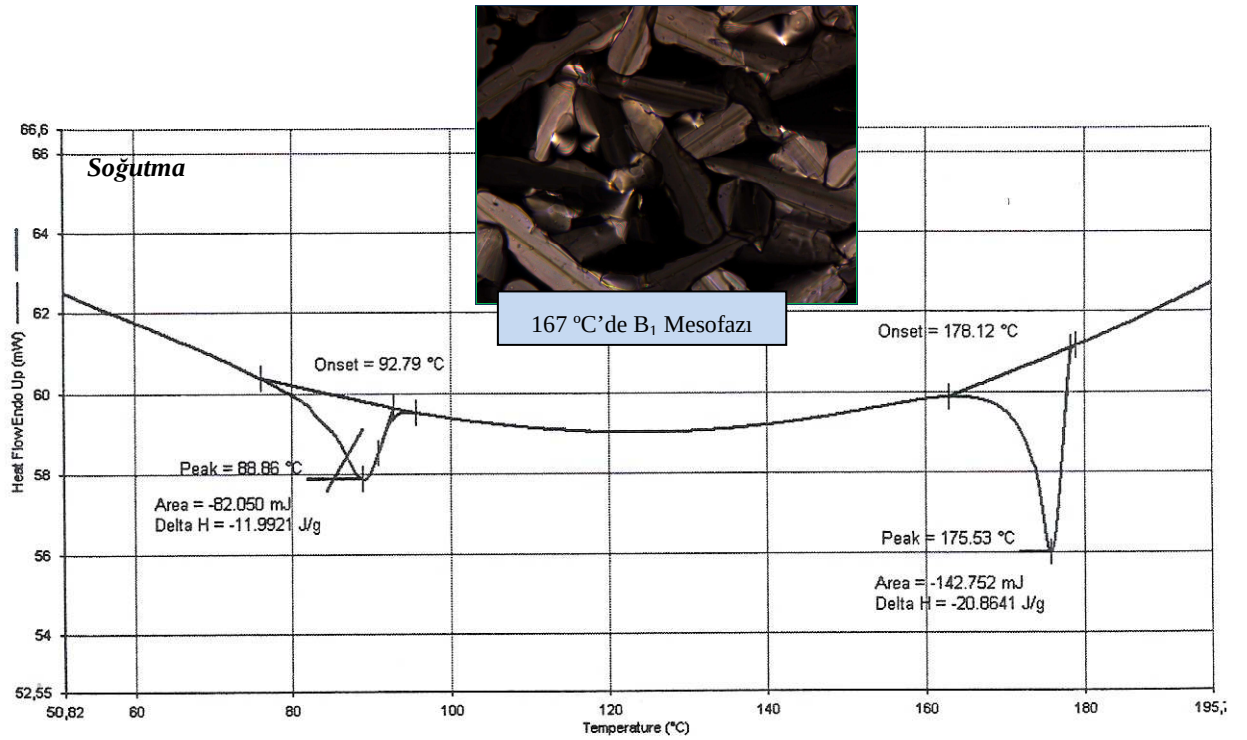
Bileşik	R	R'	T °C (ΔH kJ/mol)
22a	C ₄ H ₉		K 145.7 (15.7) B ₁ 184.0 (11.4) Iso
22b	C ₆ H ₁₃		K 143.0 B ₁ 181.8 Iso
22c	C ₈ H ₁₇		K 142.5 (18.7) B ₁ 171.7 (16.8) Iso
22d	C ₁₀ H ₂₁		K 122.5 (17.9) B ₁ 164.4 (17.4) Iso
22e	C ₁₂ H ₂₅		K 112.0 (17.0) B ₁ 153.1 (18.3) Iso
22f	C ₁₄ H ₂₉		K 105.3 (17.6) B ₁ 149.7 (16.3) Iso
23a	C ₄ H ₉		K 110.6 (16.2) B ₁ 153.9 (14.6) Iso
23b	C ₆ H ₁₃		K ₁ 65.8 (13.9) K ₂ 117.2 (34.7) B ₁ 152.0 (9.8) Iso
23c	C ₈ H ₁₇		K 80.7 (21.1) B ₁ 158.5 (9.6) Iso
23d	C ₁₀ H ₂₁		K 76.6 (1.2) M _x 84.6 (6.7) B ₁ 149.6 (17.3) Iso
23e	C ₁₂ H ₂₅		K ₁ 77.5 (18.0) K ₂ 107.6 (11.2) B _x 134.6 (0.9) B ₁ 142.6 (14.4) Iso
23f	C ₁₄ H ₂₉		K 76.9 (26.5) M _y 141.3 (20.1) Iso

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

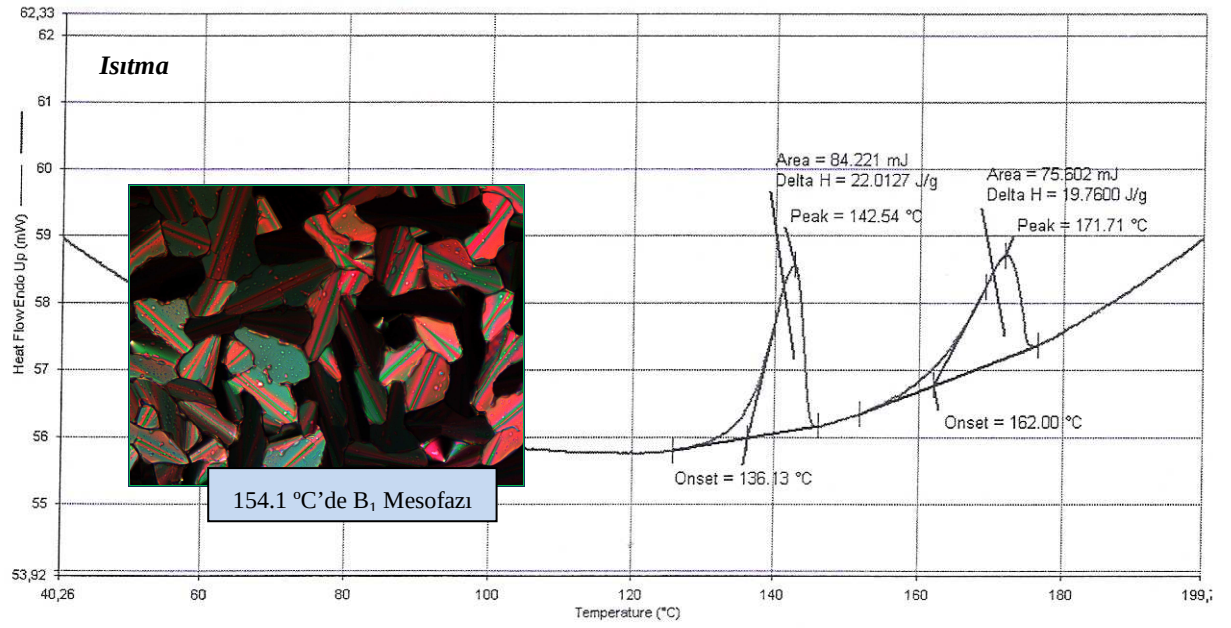
Asimetrik bifenil çekirdekli "bent-core" bileşiklerin (**22a-f**) Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) termogramları ve soğutma sırasındaki polarizasyon mikroskopundaki mesofaz tekstürleri Şekil 5.127 -Şekil 5.132 verilmiştir.



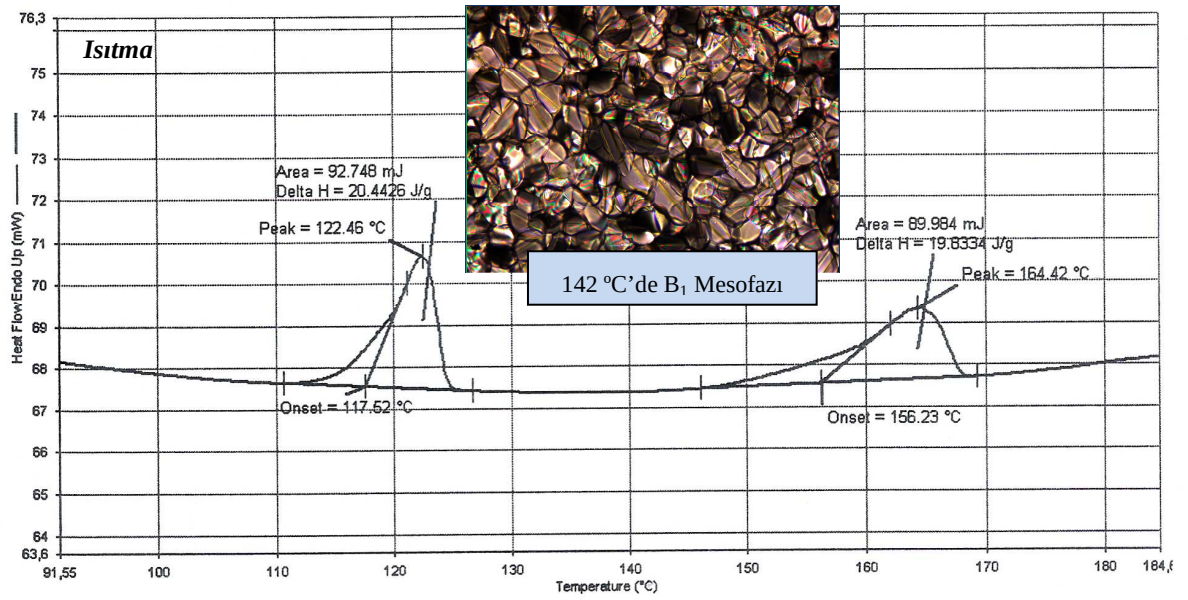
Şekil 5.127 Bileşik 22a'nın DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



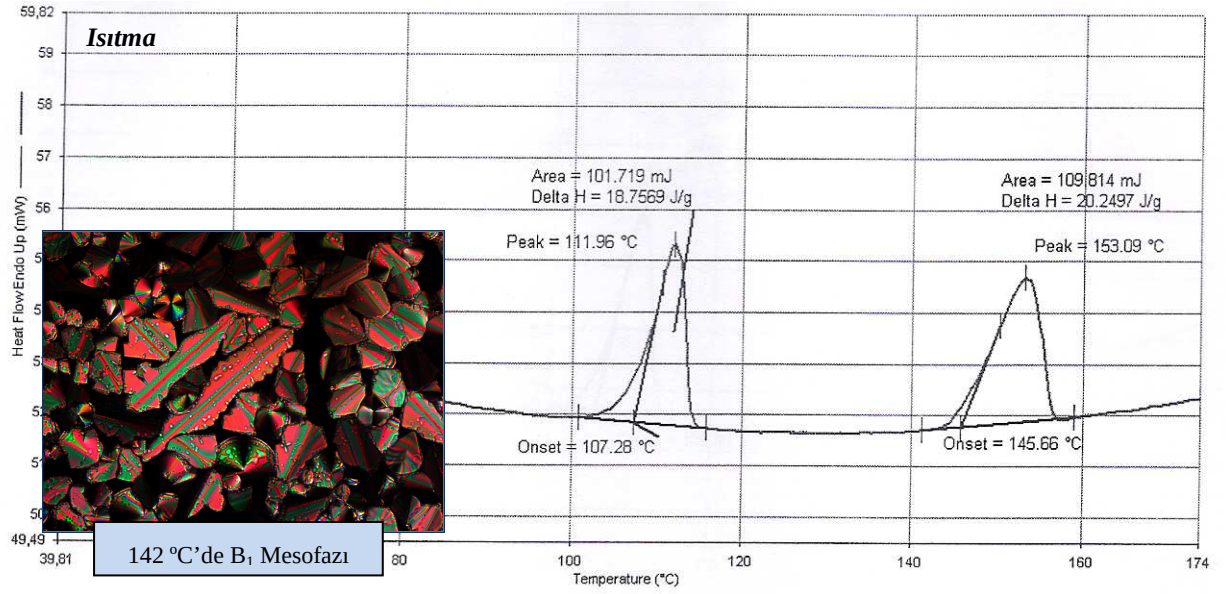
Şekil 5.128 Bileşik 22b'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



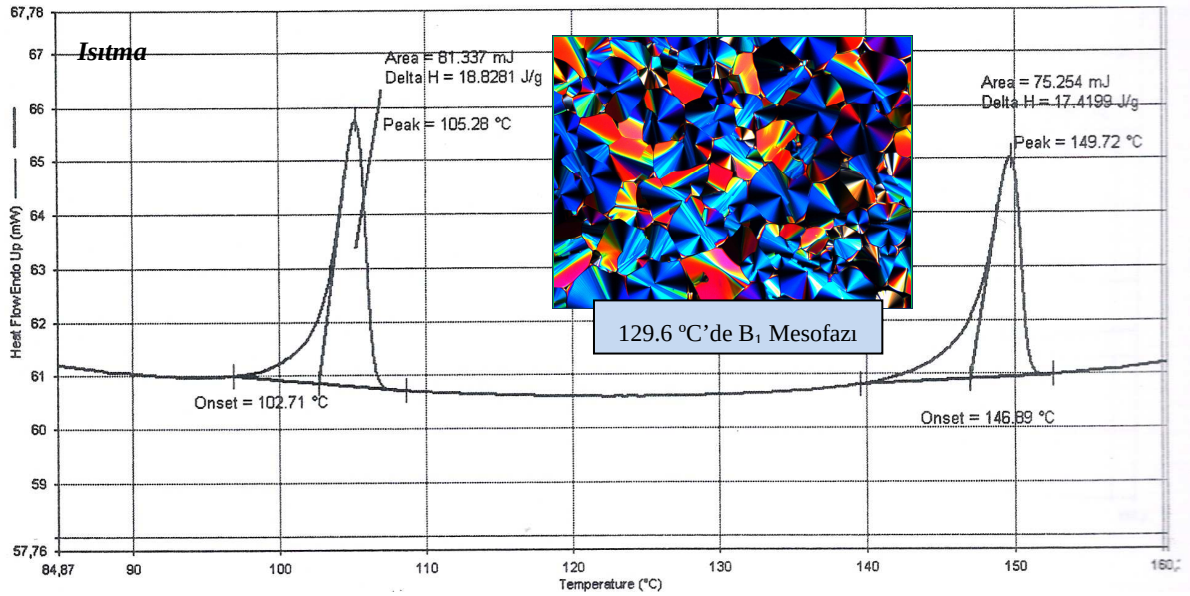
Şekil 5.129 Bileşik 22c'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



Şekil 5.130 Bileşik 22d'nin DSC termogramı ve meosfaz tekstürü.

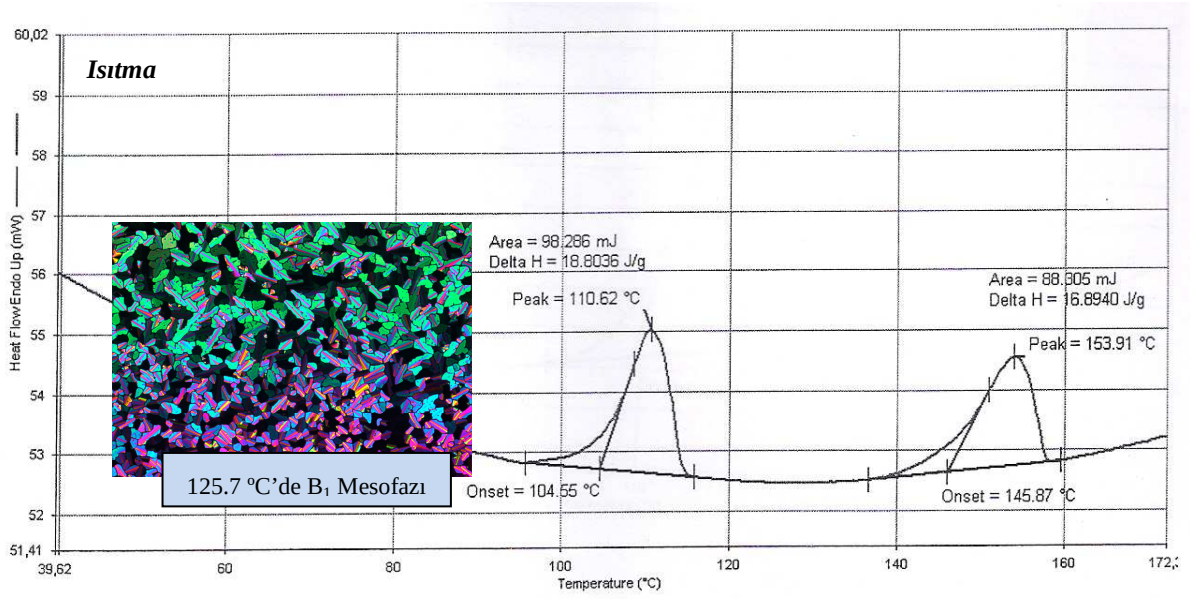


Şekil 5.131 Bileşik **22e**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.

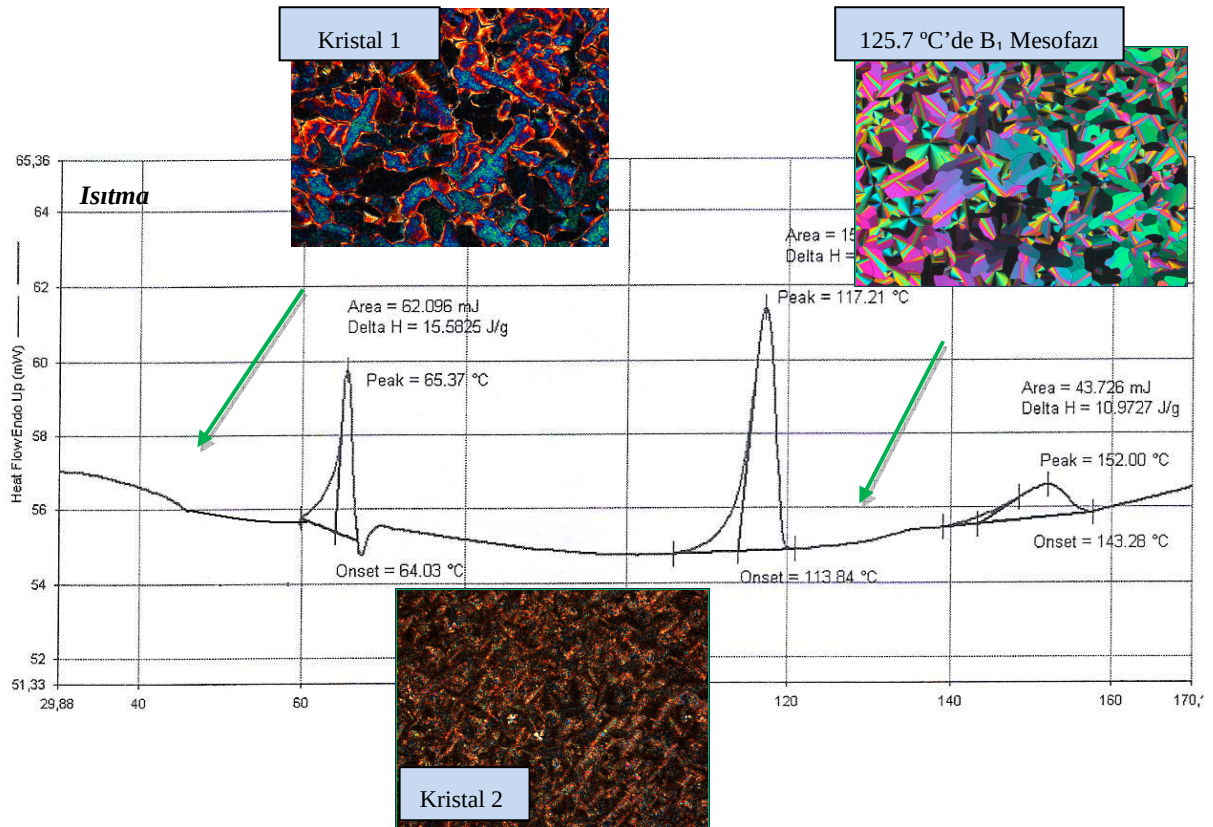


Şekil 5.132 Bileşik **22f**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.

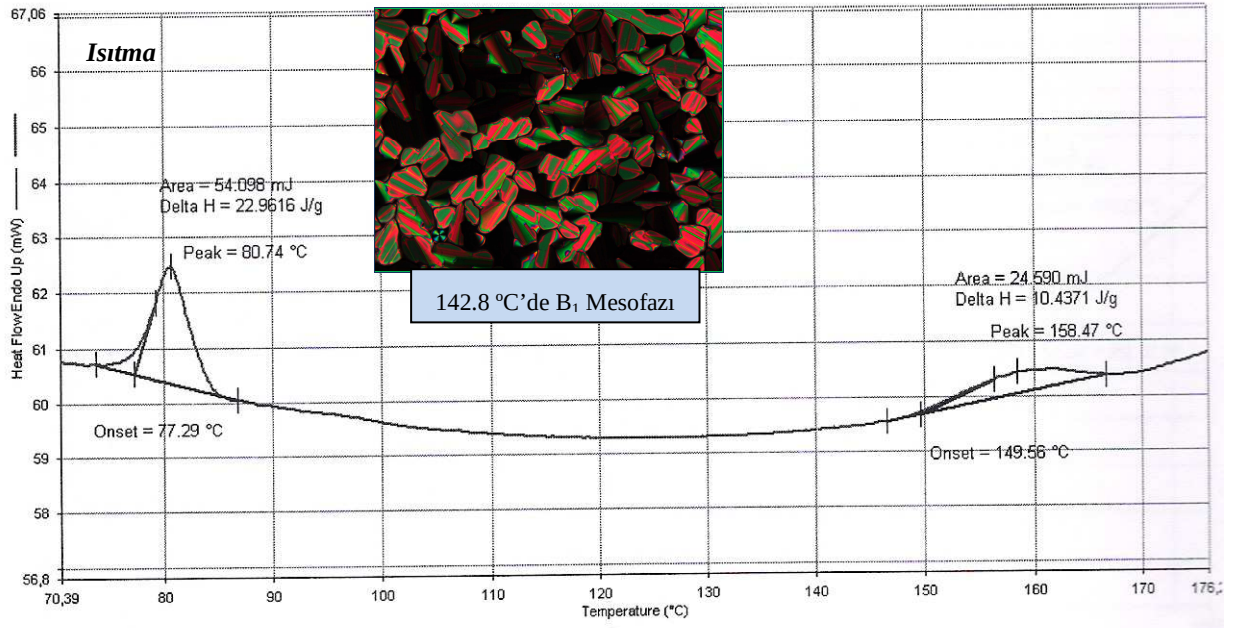
Bifenil çekirdekli "bent-core" bileşiklerin (**23a-f**) Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC) termogramları ve polarizasyon mikroskobu altında gözlenen mesofaz tekstürleri Şekil 5.133-Şekil 5.138'de verilmiştir.



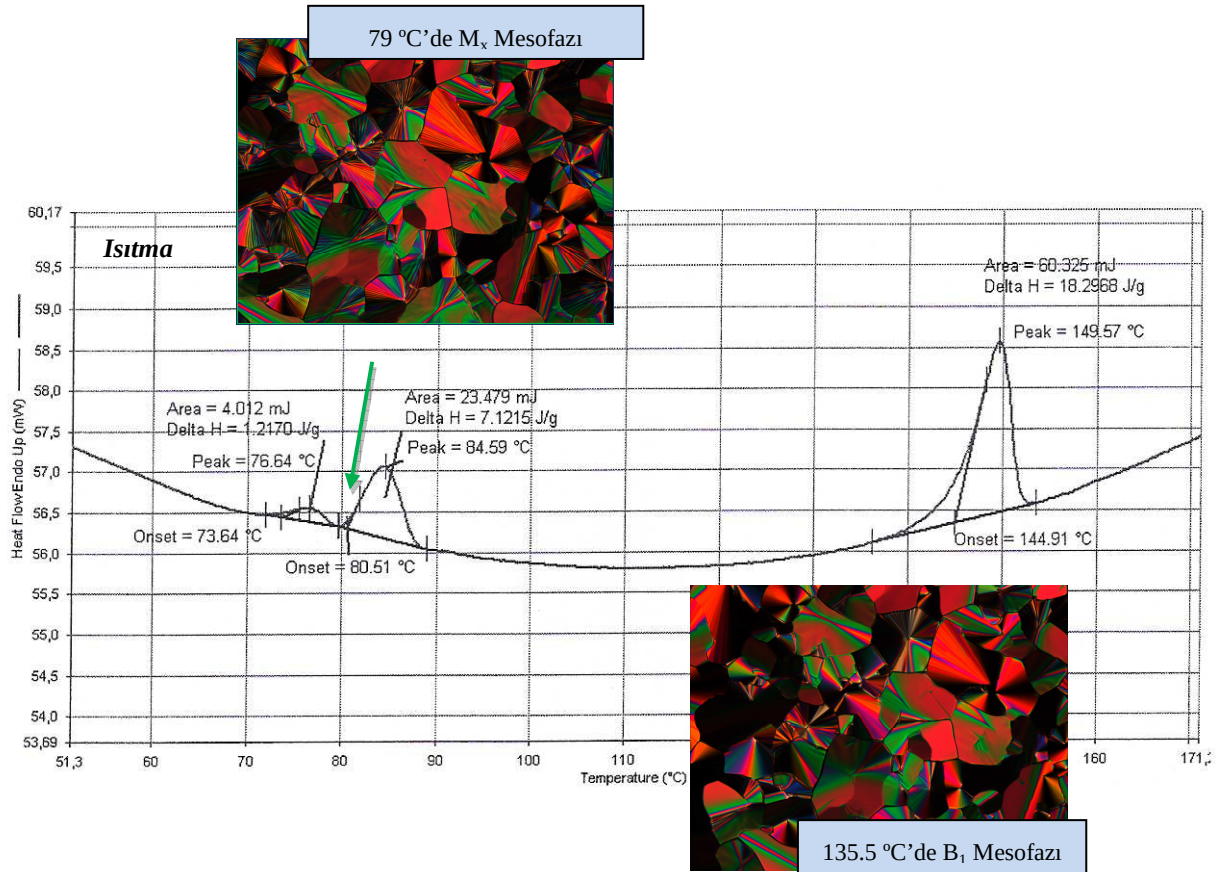
Şekil 5.133 Bileşik 23a'nın DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



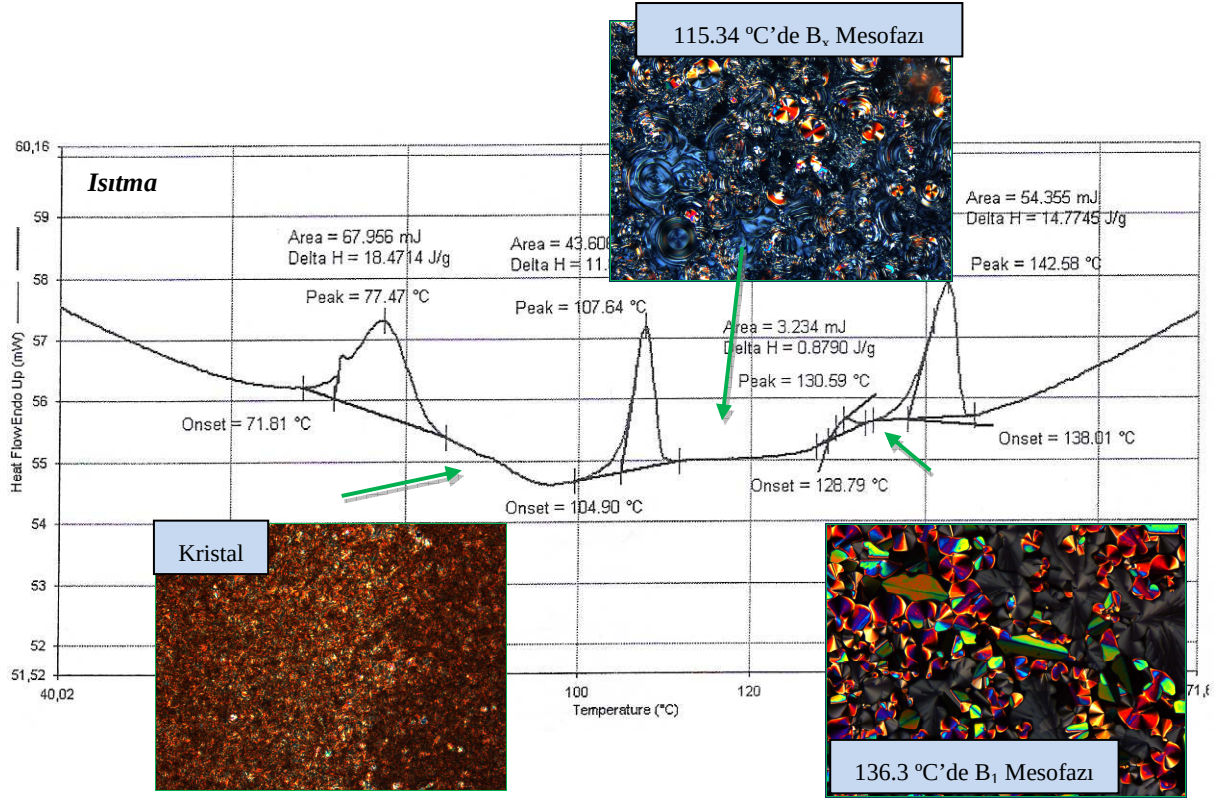
Şekil 5.134 Bileşik 23b'nin DSC termogramı, kristallerin yapısı ve mesofaz tekstürü.



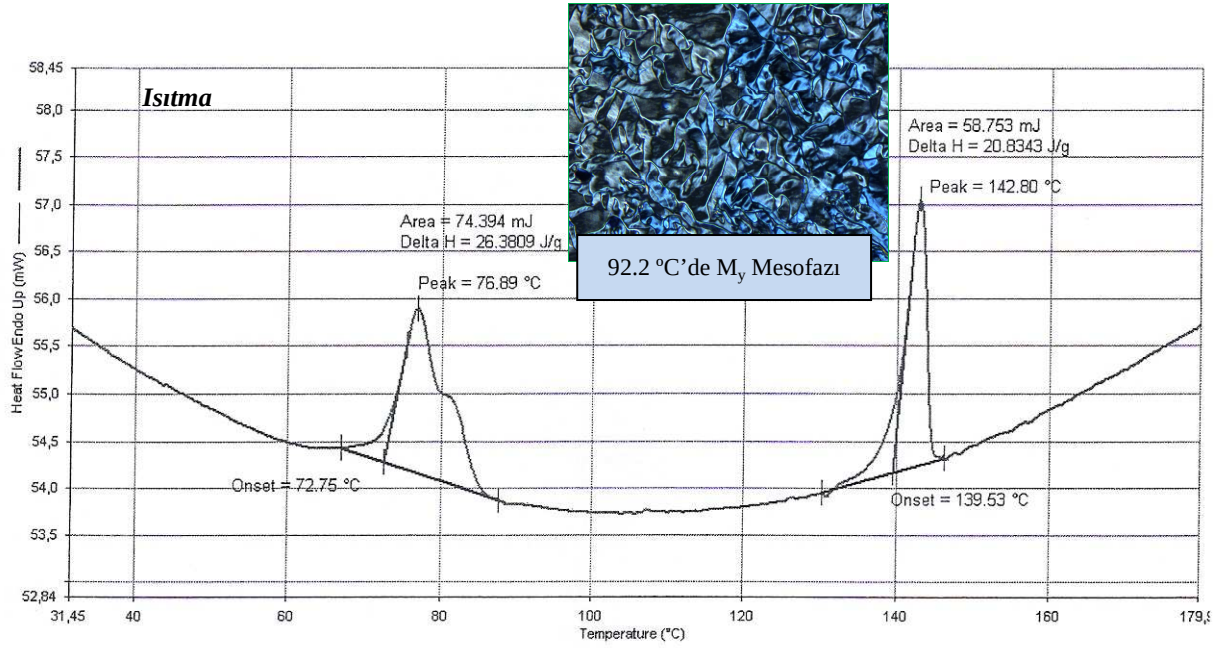
Şekil 5.135 Bileşik 23c'nin DSC termogramı ve meosfaz tekstürü.



Şekil 5.136 Bileşik 23d'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



Şekil 5.137 Bileşik **23e**'nin DSC termogramı, kristal yapısı ve meosfaz tekstürü.



Şekil 5.138 Bileşik **23f**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.

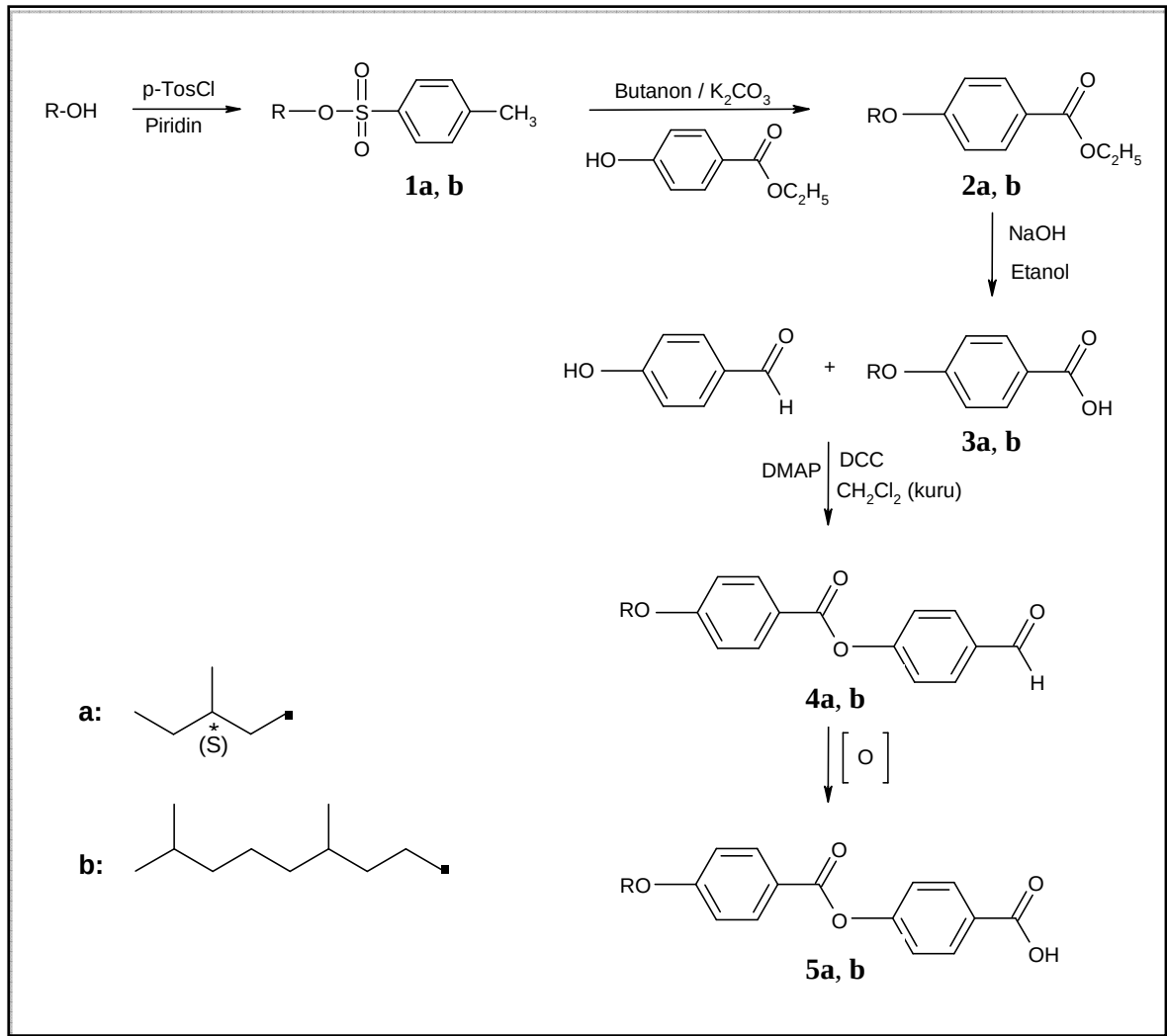
Şekil 6.1 Sentezlenen "bent-core" bileşikleri.

Asimetrik "bent-core" bileşiklerin sentezi dört aşamada gerçekleştirilmiştir. Bunlar;

- 1) Dallanmış terminal zincire sahip kalamitik ünitelerin sentezi,
- 2) Düz terminal zincire sahip kalamitik ünitelerin sentezi,
- 3) Merkezi ünitelerin sentezi,
- 4) Yeni "bent-core" bileşiklerin sentezi

6.1.1 Dallanmış Terminal Zincire Sahip Kalamitik Ünitelerin Sentezi:

Dallanmış terminal zincirli yan ünitelerin sentezi beş aşamada gerçekleştirilmiştir (bkz. Şekil 6.2). İlk olarak, ilgili alkol'den başlanarak tosilleme reaksiyonu (Otterholm vd., 1987) sonucu dallanmış terminal zincirli tosilat bileşikleri (**1a** ve **1b**) elde edilmiştir.



Şekil 6.2 Dallanmış terminal zincirli kalamitik yan ünitelerin sentezi.

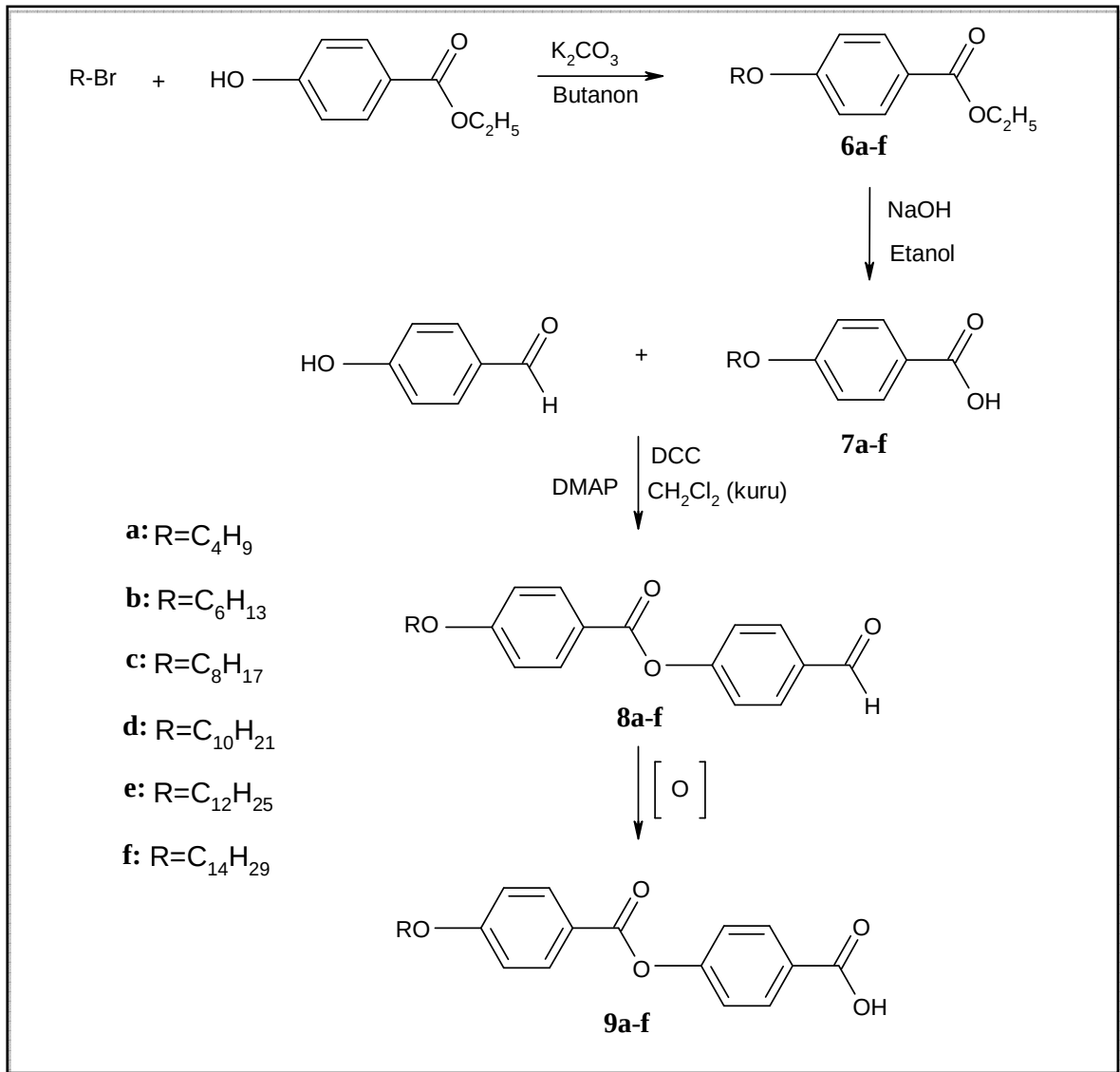
Alkil tosilat bileşikleri (**1a** ve **1b**) ve 4-Hidroksietilbenzoat'ın eterleşme reaksiyonu (Slaney vd., 1995) sonucu Etil-4-Alkiloksibenzoat (**2**) oluşmuştur. Bileşik **2**'nin hidrolizi ile (Tantrawong vd., 1993) elde edilen 4-Alkiloksibenzoik asid'in (**3**) 4-Hidroksibenzaldehit ile verdiği esterleşme reaksiyonu (Şepelj vd., 2007) ile 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**4**) bileşiği elde edilmiş ve bileşik **4**'ün yükseltgenme reaksiyonu (Kozmik vd., 2005) sonucunda 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**5**) bileşikleri sentezlenmiştir (bkz. Şekil 6.2)

Dallanmış terminal grup içeren lineer çekirdekler **5a** ve **5b**'nin yapıları $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$, başlangıç maddeleri **1**, **2**, **3** ve **4**'ün yapıları $^1\text{H-NMR}$ ile karakterize edilmiştir.

6.1.2 Düz Terminal Zincire Sahip Kalamitik Ünitelerin Sentezi:

Düz terminal zincirli kalamitik yan ünitelerin sentezi, dört aşamada gerçekleştirilmiştir (bkz. Şekil 6.3). Alkilbromür ve 4-Hidroksietilbenzoat'ın eterleşme reaksiyonu sonucu Etil-4-Alkiloksibenzoat (**6**) bileşikleri elde edilmiştir. Sentezin diğer basamakları dallanmış terminal zincirli kalamitik yan ünitelerin sentezi ile aynıdır.

Bileşik **8a-f** ve **9a-f**'nin yapıları spektroskopik yöntemler ($^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$) ile aydınlatılmıştır. Başlangıç maddelerinin (**6** ve **7**) yapıları $^1\text{H-NMR}$ ile karakterize edilmiştir.



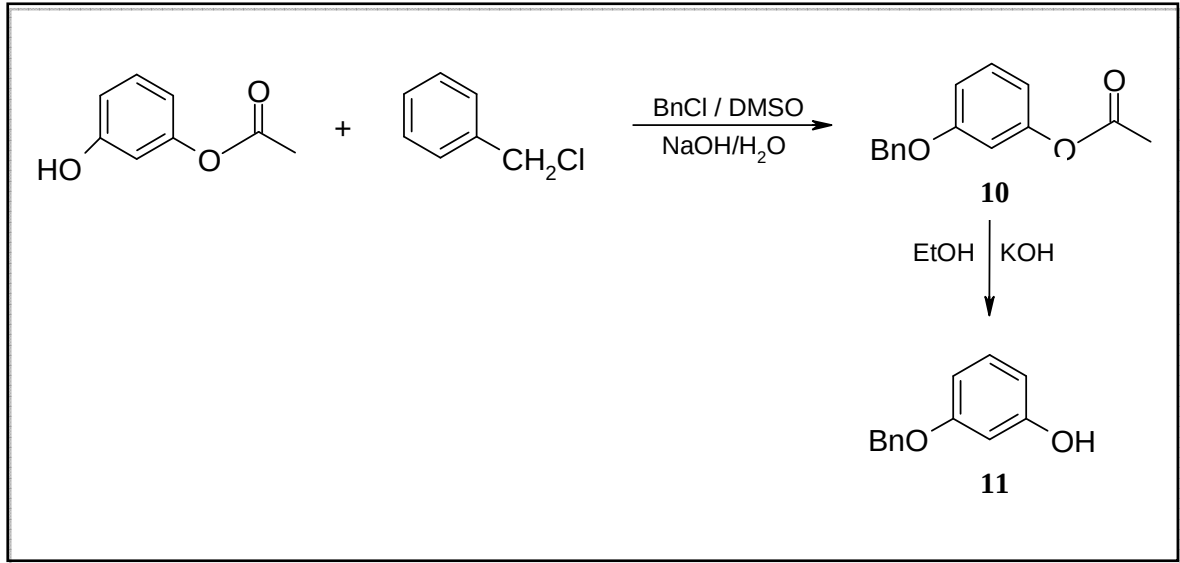
Şekil 6.3 Düz terminal zincirli kalamitik yan ünitelerin sentezi.

6.1.3 Merkezi Ünitelerin Sentezi:

Resorsinol Merkezi Ünitenin Sentezi

Bükülmüş molekül geometrisinin sağlanmasında merkezi ünitenin yapısı çok önemlidir. Uygun "bent-core" açısını gerçekleştiren 1,3-disübstitüe resorsinol çekirdeğinin sentezi için, resorsinol monoasetat ve benzilklorür'ün eterleşme reaksiyonu sonucu (Makoto vd., 2002) 1-Benziloksi-3-asetoksibenzen (**10**) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik **10**'nun hidrolizlenmesi ile (Makoto vd., 2002) 3-Benziloksifenol (**11**) bileşiği sentezlenmiştir (bkz. Şekil 6.4).

Bileşik **10** ve **11**'in yapıları 1H -NMR ile karakterize edilmiştir.

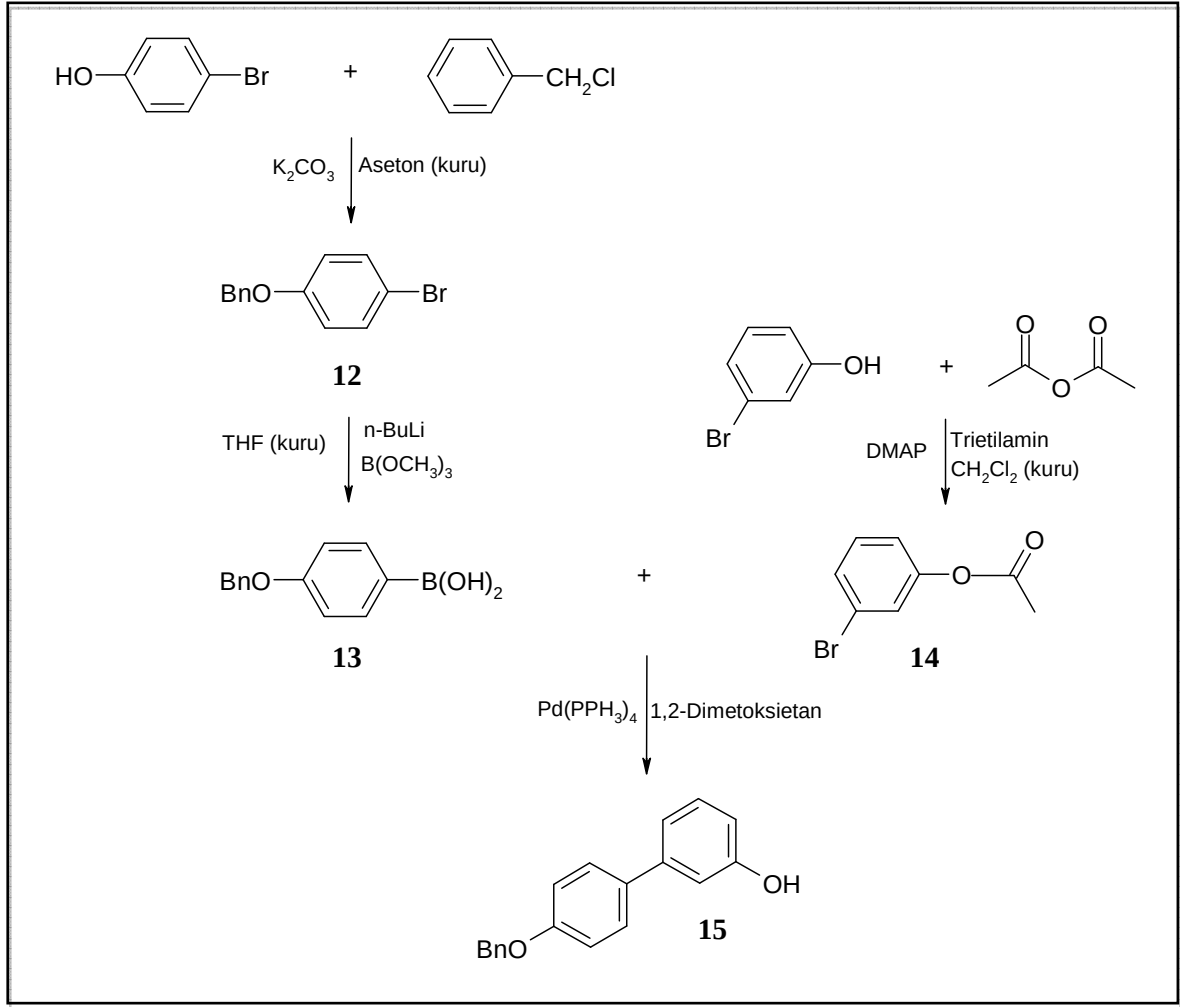


Şekil 6.4 Resorsinol merkezi ünitenin sentezi.

Bifenil Merkezi Ünitenin Sentezi

Bifenil merkezi ünitesinin sentezi için, 4-Bromofenol'den başlanmış ve Benzilchlorür ile eterleşme reaksiyonu sonucu 4-Benziloksibromobenzen (**12**) elde edilmiştir (Sharma vd., 2003). Bileşik **12**'nin $n\text{-BuLi}$ ve $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ile reaksiyonu sonucu oluşan ara ürünün sulu HCl ile hidrolizi 4-Benziloksibenzen boronik asid'i (**13**) vermiştir (Keith vd., 2006). 3-Bromofenol ve Asetikasit anhidrit ile esterleşme reaksiyonu sonucunda 3-Bromofenilasetat (**14**) bileşiği elde edilmiştir (Keith vd., 2007). 4-Benziloksibenzen boronik asid (**13**) ve 3-Bromofenilasetat (**14**)'ın $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ katalizörlüğünde "cross-coupling" (Suzuki Coupling) reaksiyonu ile 4'-Benziloksibifenil-3-ol'ün (**15**) sentezi gerçekleştirilmiştir (Miyaura ve Suzuki., 1995) (bkz. Şekil 6.5).

Bileşik **12-15**'in yapıları $^1\text{H-NMR}$ ile karakterize edilmiştir.

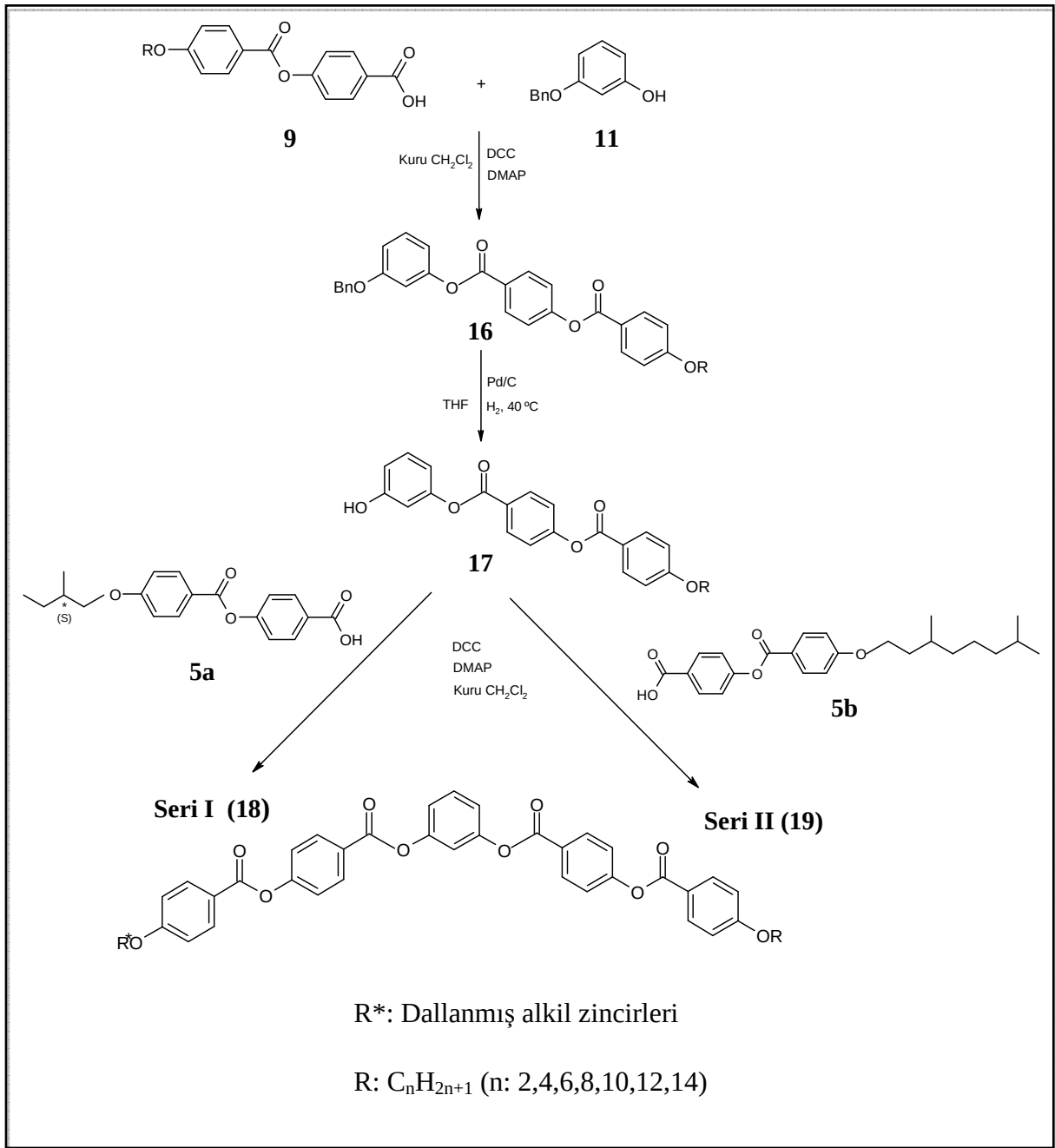


Şekil 6.5 Bifenil çekirdeğinin sentezi.

6.1.4 "Bent-Core" Bileşiklerin Sentezi

6.1.4.1 Resorsinol Merkezi Üniteli "Bent-Core" Bileşiklerin Sentezi

Resorsinol merkezi çekirdeği kullanılarak asimetrik "bent-core" bileşiklerinin sentezi için aşağıdaki sentez yolundan yararlanılmıştır (bkz. Şekil 6.6). İlk adımda 3-Benziloksifenol'ün (11) Bileşik 9 ile esterleşme reaksiyonu sonucu Bileşik 16 elde edilmiştir. Bileşik 16'daki koruma grubu (Benzil grubu) Pd/C katalizörlüğünde H_2 gazı ile düşük basınç altında "deprotection" reaksiyonu (Shreenivasa Murty vd., 2004) ile uzaklaştırılmıştır. Bileşik 17'nin dallanmış zincirli kalamitik yan ünitelerle (5a veya 5b) ile esterleşme reaksiyonu sonucu iki seri asimetrik "bent-core" mesogen (18: Seri I ve 19: Seri II) sentezlenmiştir.

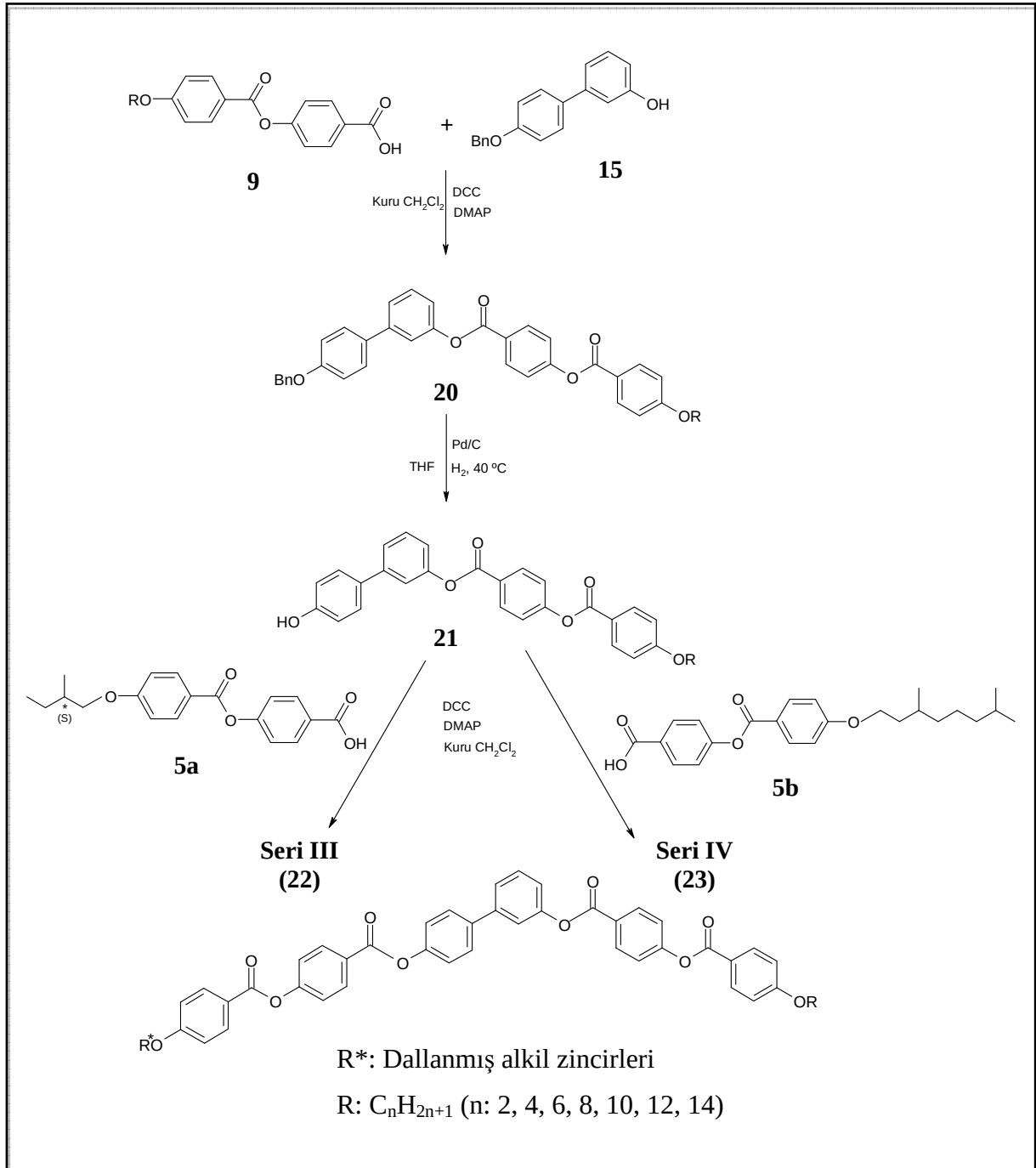


Şekil 6.6 Resorsinol merkezi üniteli "bent-core" bileşiklerinin sentezi.

Elde edilen yeni asimetric "banana-shaped" bileşiklerin (**18** ve **19**) yapısı spektroskopik yöntemler ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve MS) ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Ara basamaklarda elde edilen bileşiklerin (**16** ve **17**) yapısı $^1\text{H-NMR}$ ile karakterize edilmiştir.

6.1.4.2 Bifenil Çekirdekli "Bent-Core" Bileşiklerin Sentezi

Merkezi ünite olarak yapıya kararlılık sağlayan bifenil çekirdeğinin kullanımı geçiş sıcaklıklarını ve mesomorfik özellikleri etkiler. Bifenil merkezi üniteli muz şekilli bileşiklerin sentezi için, aşağıdaki sentez yolu izlenmiştir (bkz. Şekil 6.7).



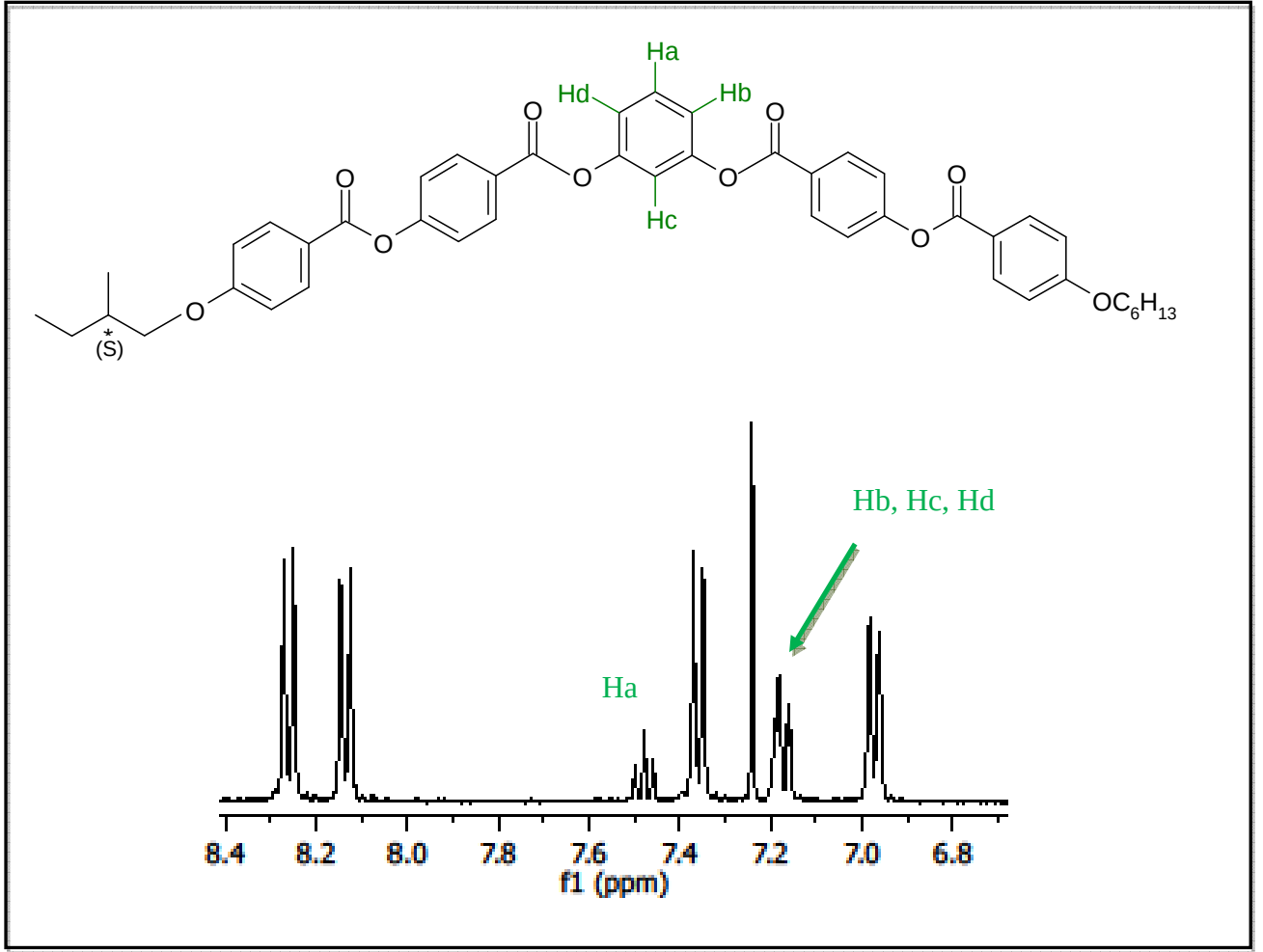
Şekil 6.7 Bifenil çekirdekli "bent-core" bileşiklerin sentezi.

İlk adımda 4'-Benziloksibifenil-3-ol (**15**) ve Bileşik **9**'un esterleşme reaksiyonu sonucu Bileşik **20** elde edilmiştir. Bileşik **20**'nin Benzil grubunun Pd/C katalizörü yardımıyla H₂ gazı ile düşük basınçta uzaklaştırılması (Keith vd., 2006) sonucu Bileşik **21** sentezlenmiştir. Bileşik **21**'in dallanmış terminal zincirli lineer üniteler (**5a** veya **5b**) ile esterleşme reaksiyonu, iki yeni mesogenik serinin (Bileşik **22**: Seri III ve **23**: Seri IV) sentezi gerçekleştirilmiştir.

Mesogenik yeni bifenil çekirdekli "bent-core" bileşiklerin (**22** ve **23**) yapısı spektroskopik yöntemler (¹H-NMR ve ¹³C-NMR) ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Ara basamaklarda elde edilen bileşiklerin (**20** ve **21**) yapısı ¹H-NMR ile karakterize edilmiştir.

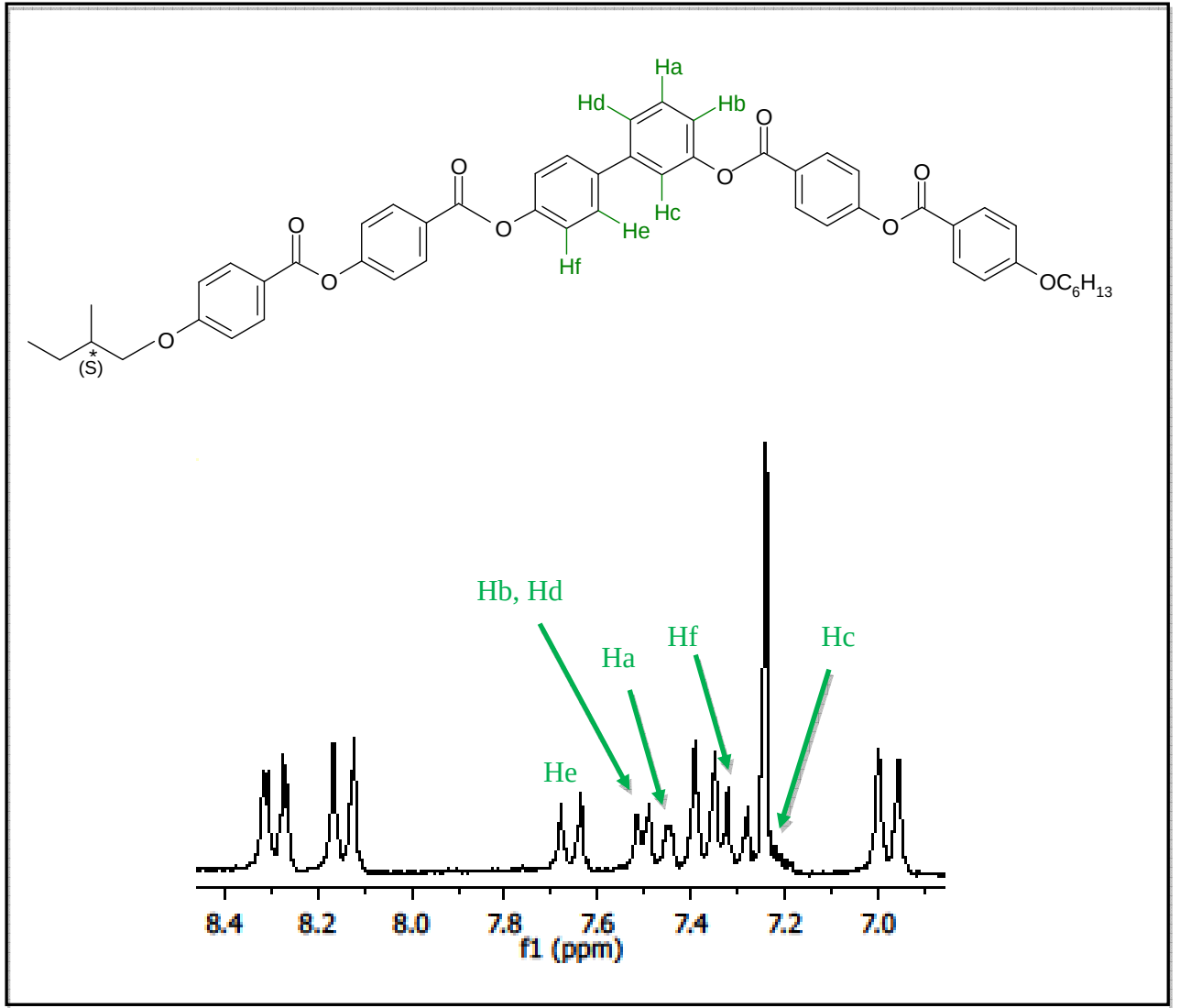
Yeni sentezlenen bileşiklerin yapılarının karakterizasyonu için yapılan analiz sonuçları deneysel bölümde sunulmuştur. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir.

"Bent-core" bileşiklerinin (**Seri I-IV**) aromatik iskeletinde yer alan protonların bir kısmının kimyasal çevrelerinin özdeş veya kimyasal kaymalarının birbirine çok yakın olması nedeniyle yarılmalara üst üste çakışmış ve pikler multipliket şeklinde gözlemlenmiştir. **Seri I** ve **II** için örnek olarak seçilen Bileşik **18a**'nın ¹H-NMR spektrumunda, aromatik bölgedeki protonlar Şekil 6.8'de büyütülerek verilmiştir. Kalamitik üniteye bulunan aromatik protonların kimyasal kayma değerleri, 8.26, 8.14, 7.36, 6.99 ve 6.96 ppm'de dublet olarak gözlenmiştir. Merkezi çekirdek resorsinol halkasında yer alan protonlar, 7.48 ppm'de dubletin dubleti (Ha), 7.19-7.16 ppm'de multipliket (Hb, Hc ve Hd) olarak ortaya çıkmıştır.



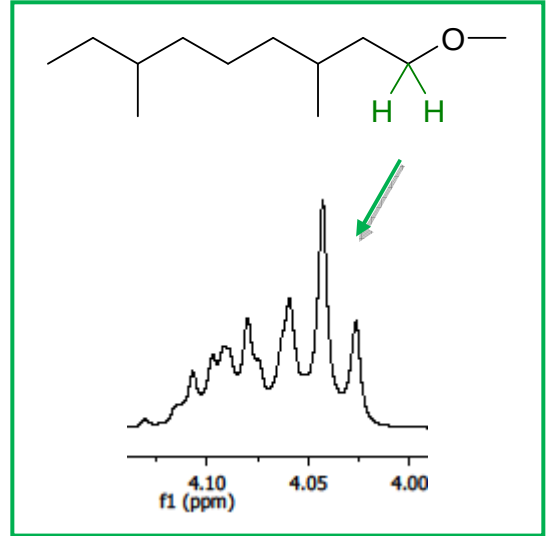
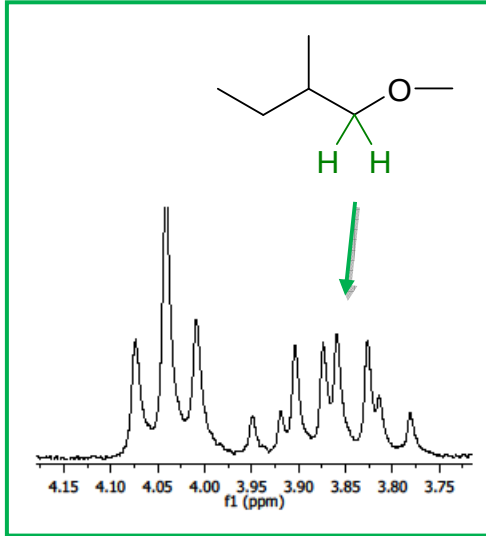
Şekil 6.8 Bileşik **18a**'nın aromatik bölgedeki ^1H -NMR spektrumu.

Seri III ve **IV** için örnek olarak seçilen Bileşik **22a**'nın ^1H -NMR spektrumunda, aromatik bölgedeki protonlar Şekil 6.9'da büyütülerek verilmiştir. Kalamitik üniteye protonların kimyasal kayma değerleri, 8.29, 8.28, 8.14, 7.37 ve 6.98 ppm'de dublet olarak rezonans olmuştur. Bifenil çekirdeğinde yer alan Ha protonu, dubletin dubleti olarak beklenirken 7.45 ppm'de geniş bir sinlet olarak gözlenmiştir. Hb ve Hd protonları 7.51-7.49 ppm'de ve Hc protonu 7.22-7.20 ppm'de multiplet olarak ortaya çıkmaktadır. Bifenil çekirdeğinin 4-pozisyonundan süstitüe olan halkasındaki He protonları 7.66 ppm'de ve Hf protonları ise 7.30 ppm'de dublet olarak rezonans olmuştur.



Şekil 6.9 Bileşik 22a'nın aromatik bölgedeki ¹H-NMR spektrumu.

Terminal uçtaki kısa ve uzun dallanmış zincirlerin karakterizasyonunda belirleyici olan –OCH₂ grubuna ait piklerin büyütülmüş şekilleri Şekil 6.10'da verilmiştir. Kısa dallanmış zincirli grubun –OCH₂ grubuna ait protonları 3.91 ve 3.82 ppm'de iki tane dubletin dubleti olarak görülmektedir. Uzun dallanmış zincirli grubun –OCH₂'deki protonlarının kimyasal kayma değerleri 4.11-4.03 ppm'de multiplet olarak ortaya çıkmıştır.

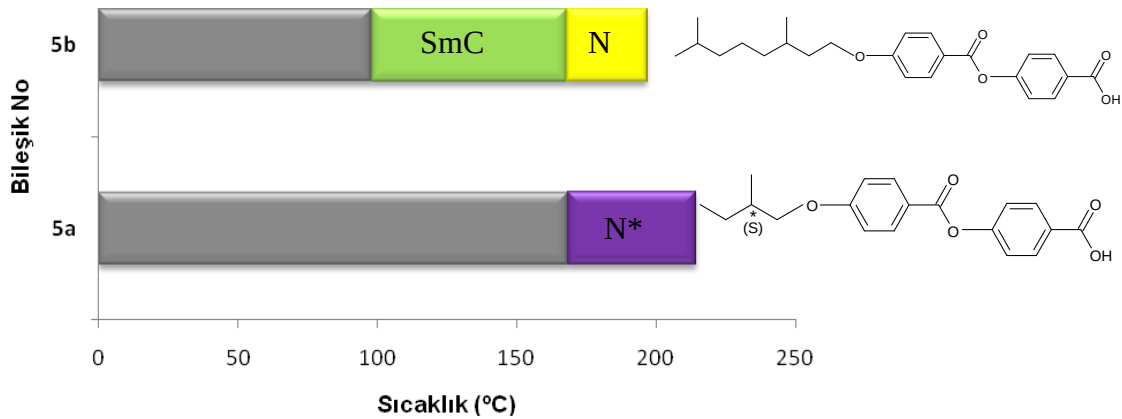


Şekil 6.10 Bileşik **23c** ve Bileşik **22d**'nin dallamış terminal zincirdeki -OCH₂ gruplarının ¹H-NMR spektrumu.

6.2 Mesomorfik Özellikler

6.2.1 Dallanmış Terminal Zincirli Kalamitik Üniteler

Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi ile yapılan incelemeler sonucunda, terminal kısımda dallanmış grupların bulunduğu kalamitik molekül geometrilili (**5a** ve **5b**) bileşiklerin enansiyotropik sıvı kristal özellik gösterdiği belirlenmiştir. Kiral grup içeren Bileşik **5a** kiral nematik (N^*) mesofaz gösterirken, dallanmış uzun terminal zincire sahip Bileşik **5b**'de ise polimorfizm gözlenmiştir. Bileşik **5b**'nin Polarizasyon Mikroskobu'nda isotropik sıvıdan soğutulması sırasında simektik C (SmC) ve nematik faz (N) gösterdiği saptanmıştır. Terminal zincirin dallanmış ve uzun olması geçiş sıcaklıklarını düşürmüştür (bkz. Şekil 6.11). Uç zincirdeki dallanmanın artması mesofaz aralığının genişlemesine neden olmuştur.

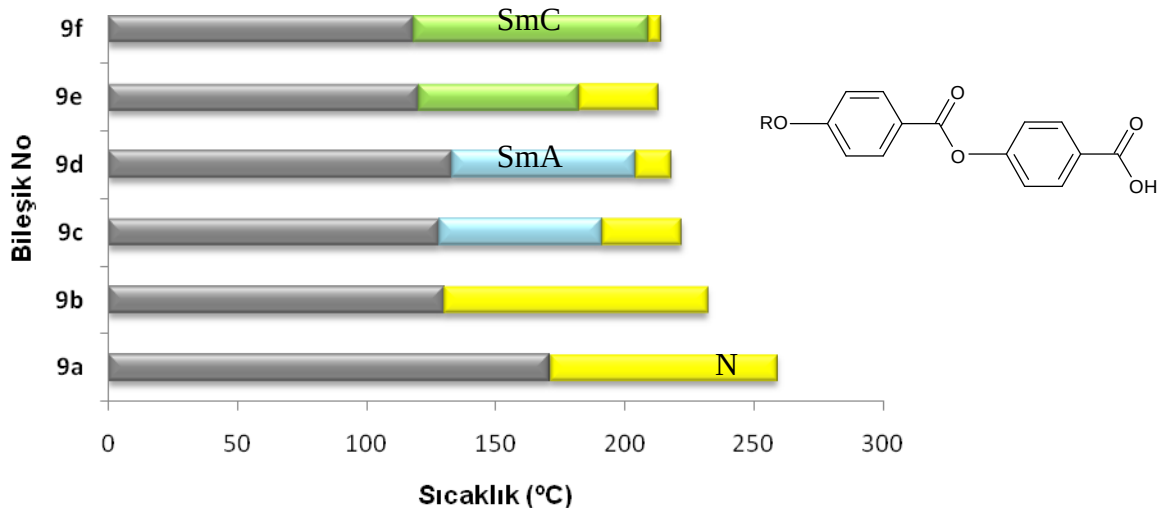


Şekil 6.11 Kalamitik yan ünitelerde (Bileşik **5a** ve **5b**) terminal zincirdeki değişimin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.

6.2.2 Düz Terminal Zincirli Lineer Üniteler

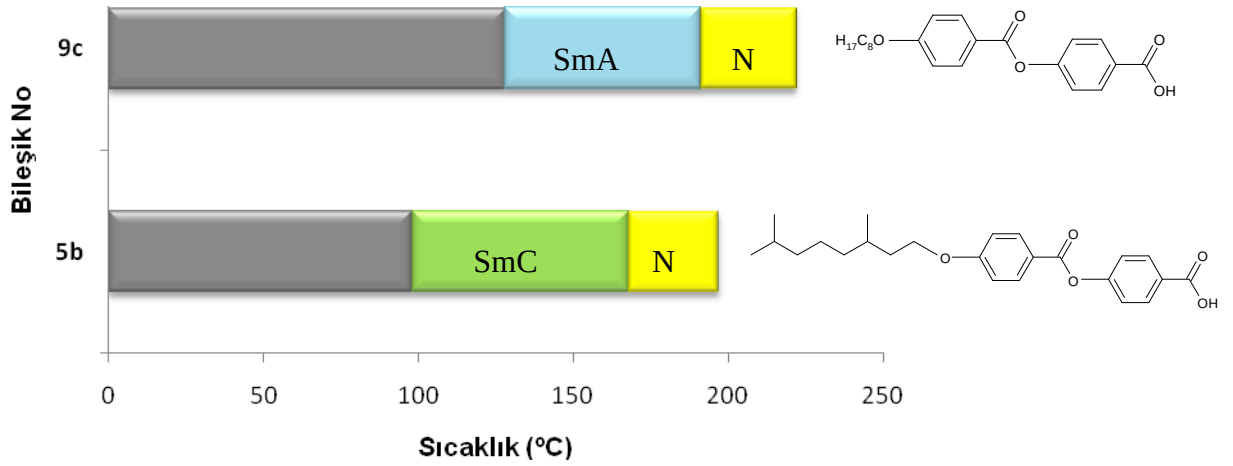
Daha önce sentezlenmiş olan kalamitik molekül geometrisine sahip **9a-f** bileşikler üzerine yapılan literatür çalışması ve polarizasyon mikroskobundaki incelemeler sonucunda enansiyotropik sıvı kristal özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Hareketliliği sağlayan terminal zincirlerdeki kısa alkiloksi grupları molekülün sert olmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı bu bileşiklerin erime noktası daha yüksektir. Alkiloksi zincirindeki karbon sayısının artması yapıya esneklik sağladığından bileşiğin erime noktasını düşürür (Ha vd., 2010). Terminal

zincirdeki karbon sayısının sistematik olarak artması erime ve berraklaşma noktasını düşürmüştür (bkz. Şekil 6.12). Lineer ünitenin uç kısmındaki düz zincir uzunluğunun artması birden fazla fazın ortaya çıkmasına neden olmuştur. Kısa zincirli kalamitik yan üniteler isotropik sıvıya yakın nematik (N) mesofaz göstermiştir. Karbon sayısının artması yapının daha düzenli paketlenmesine neden olmuştur ve tabakalı faz olan simektik A (SmA) ve simektik C (SmC) fazları ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.12 Kalamitik yan ünitelerde (Bileşik **9a-f**) terminal zincirdeki karbon sayısının değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.

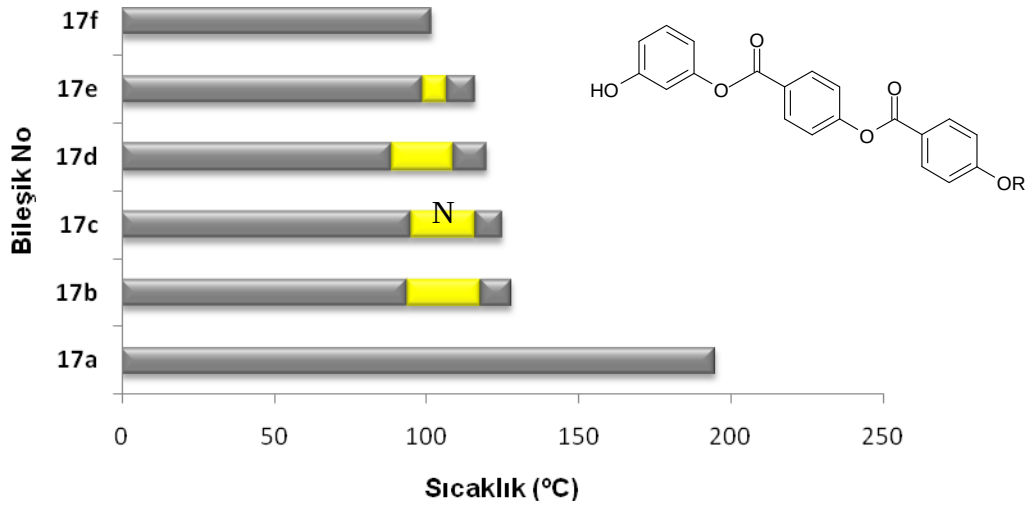
Lineer yan ünitelerde düz zincir yerine dallanmış zincirlerin bulunması erime ve berraklaşma noktalarını düşürmüştür (bkz. Şekil 6.13). Düz zincirli Bileşik **9c**'de simektik A (SmA) fazı gözlemlenirken, aynı karbon sayısına sahip 3- ve 7-pozisyonunda metil gruplarının bulunduğu Bileşik **5b**'de ise simektik C (SmC) fazı ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.13 Kalamitik yan ünitelerde dallanmış zincirlerin mesomorfizm üzerine etkisi.

6.2.3 3-Hidroksifenil-4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)Benzoat Bileşikleri

Asimetrik "bent" iskeleti ve bükülmüş molekül geometriyi oluşturmak için sentezlenen 3-Hidroksifenil-4-(4-alkiloksibenzoiloksi)benzoat bileşiklerinin (17a-f) polarizasyon mikroskopunda yapılan incelemeleri sonucunda 17b-e'nin termotropik mesomorfizm gösterdiği saptanmıştır. Bileşik 17b-e'de soğutma sırasında nematik (N) mesofaz ortaya çıkmıştır. Nematik mesofazın sadece soğutma sırasında gözlenmesi, fazın monotropik olduğunu göstermiştir. Kısa zincirli Bileşik 17a ve uzun zincirli Bileşik 17f'de mesogenik özelliğin kaybolduğu gözlenmiştir. Terminal uçtaki alkiloksi zincir uzunluğunun artması yapıya esneklik kazandırdığından erime noktasını ve mesofaz aralığını düşürmüştür (bkz. Şekil 6.14).



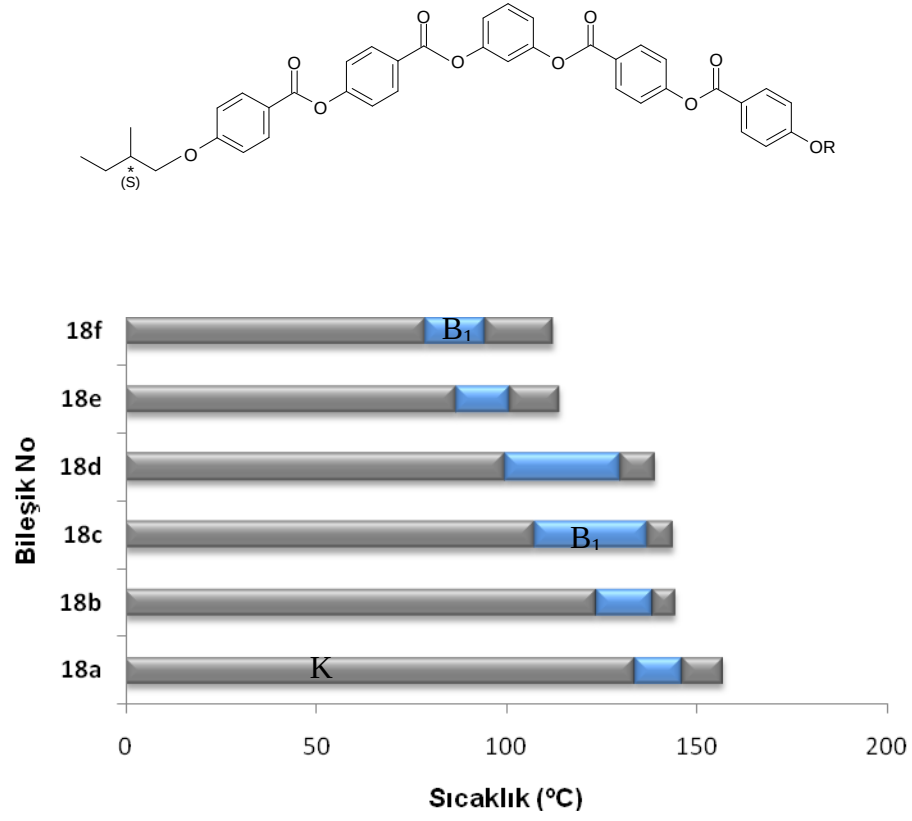
Şekil 6.14 Bileşik 17a-f'nin geçiş sıcaklıkları.

6.2.4 Yeni "Bent-Core" Bileşikleri

6.2.4.1 Polarizasyon Mikroskobu ve DSC İncelemeleri:

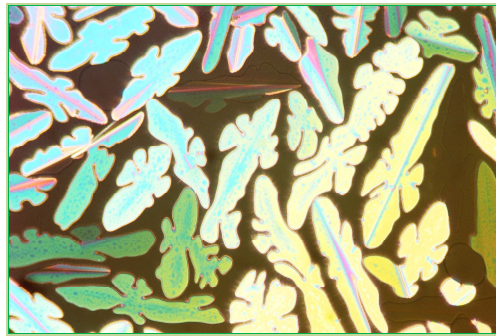
Resorsinol Merkezi Üniteli "Bent-Core" Bileşikler

Merkezi ünite olarak resorsinol çekirdeğinin kullanıldığı asimetrik "bent-core" bileşiklerinde, terminal zincirde kiral ve dallanmış üniteler sabit tutularak, düz zincirli terminal grup sistematik olarak değiştirilmiş ve yeni bükülmüş molekül geometrili bileşikler (**18** ve **19**) sentezlenmiştir. Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ile yapılan incelemeler sonucunda **18a-f**'nin isotropik sıvının soğutulması sırasında monotropik mesomorfik özellik gösterdiği saptanmıştır. Terminal zincirde alkil zincirindeki karbon sayısının artması erime noktasını düşürmüştür (bkz. Şekil 6.15).



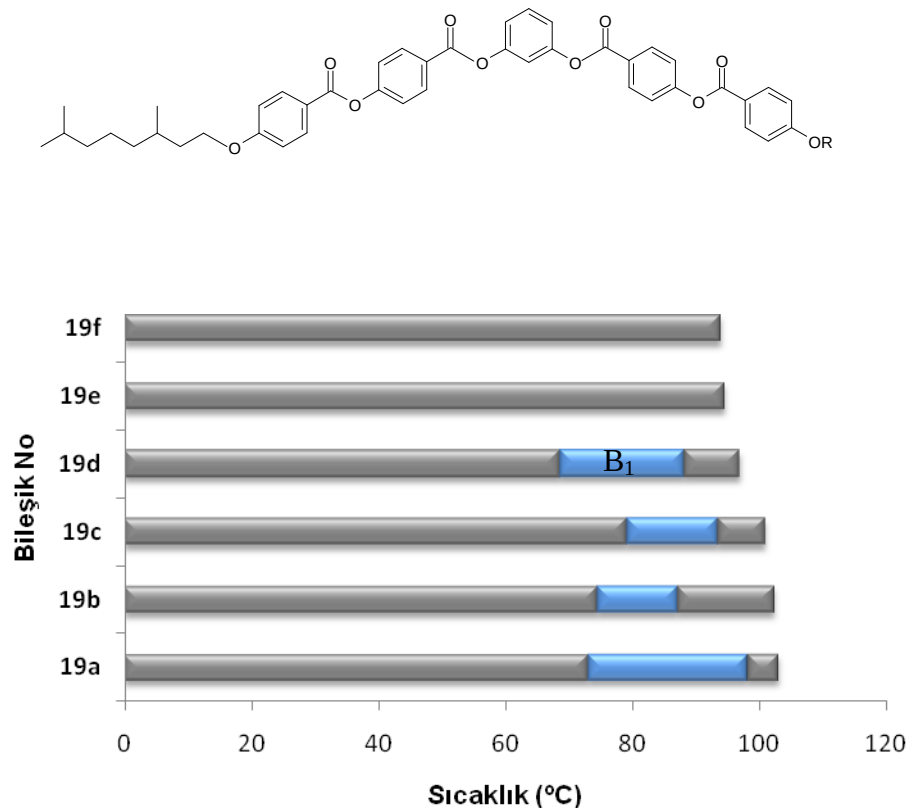
Şekil 6.15 Kısa dallanmış terminal zincirli "bent-core" Bileşikleri **18a-f**'nin geçiş sıcaklıkları.

Resorsinol çekirdekli kısa dallanmış terminal zincirli "bent-core" bileşiklerinin tümünde B₁ mesofazı ortaya çıkmıştır. Şekil 6.16'da Bileşik **18b**'nin B₁ fazı için tipik olan "dendritik" esaslı büyüyen tekstürü sunulmuştur.



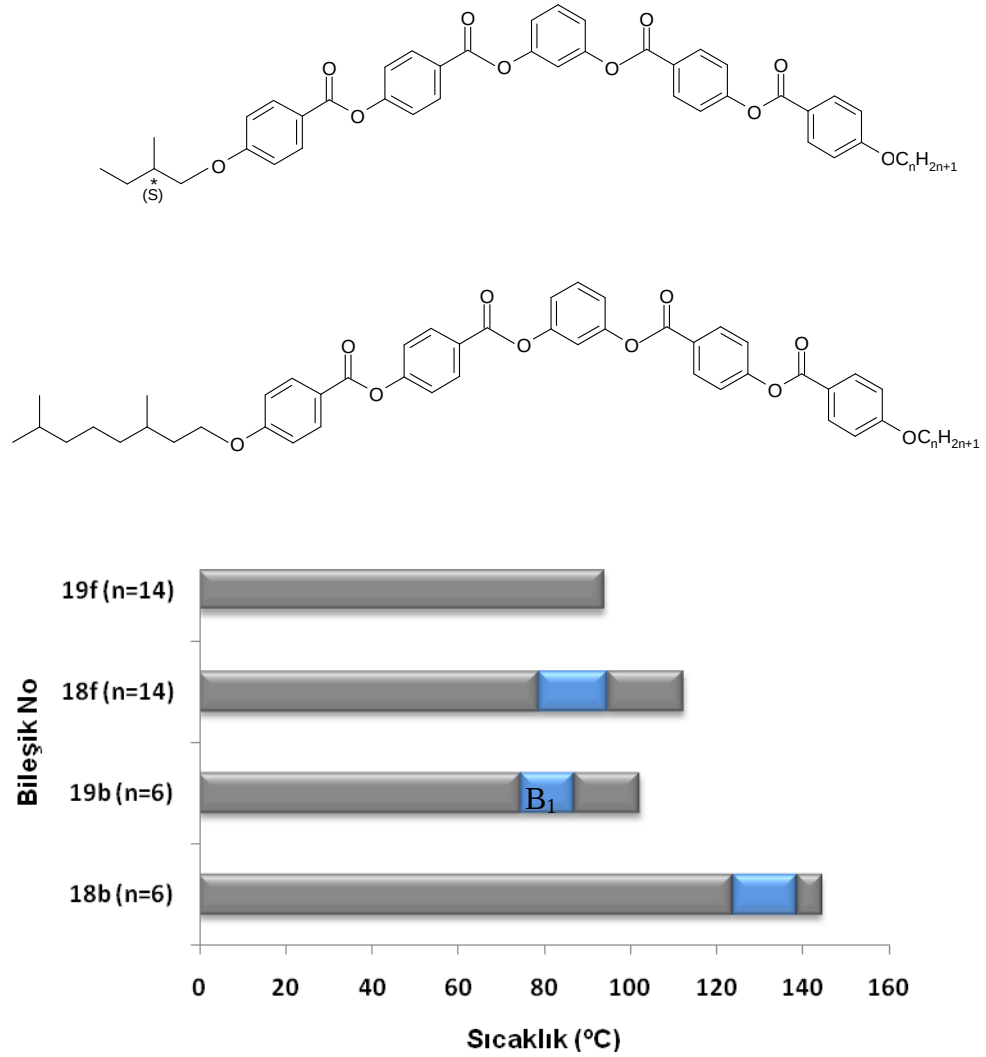
Şekil 6.16 B₁ fazının "dendritik" tekstürü.

Dallanmış uzun zincirli asimetrik "bent-core" bileşikler **19a-d**'nin optik ve termal incelemeleri sonucunda monotropik mesomorfizm gösterdiği saptanmıştır. Dallanmış uç zincirin uzun olması, yapının daha düzenli istiflenmesine, dolayısıyla sıvı kristal özelliğin kaybolmasına sebep olmuştur (bkz. Şekil 6.17). Bileşik **19e** ve **19f**'de mesomorfik özellik gözlenmemiştir.



Şekil 6.17 Uzun dallanmış zincir içeren "bent-core" Bileşik **19a-f**'nin geçiş sıcaklıkları.

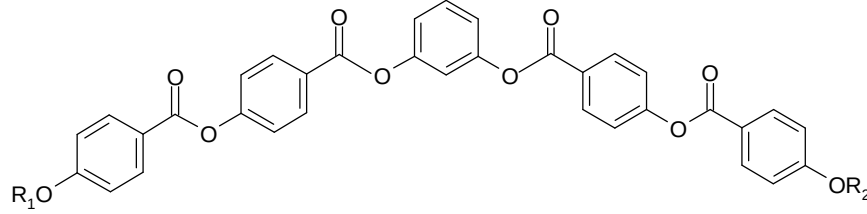
Dallanmış terminal zincirin boyutunun artması resorsinol merkezi üniteli "bent-core" bileşiklerinin geçiş sıcaklıklarını düşürmüştür (bkz. Şekil 6.18). Sıvı kristal sistemlerde yapının esnekliğini sağlayan terminal zincirlerden kısa dallanmış gruba sahip olan Bileşik **18f** sıvı kristal özellik gösterirken, uzun dallanmış zincire sahip Bileşik **19f** mesomorfizm göstermemiştir.



Şekil 6.18 Resorsinol merkezi üniteli bileşiklerde dallanmış zincirin uzunluğunun geçiş sıcaklıklarına etkisi.

Asimetrik "bent-core" Bileşikler **18** ve **19** simetrik analogları ile karşılaştırıldığında, dallanmış terminal zincire sahip simetrik "bent-core" bileşiklerinde (sırasıyla **A** ve **C**), simetrik yapı moleküllerin çok iyi düzenlenmesine ve sıvı kristal özelliğinin kaybolmasına neden olmuştur. Asimetrik "bent-core" bileşiği **18b**, B_1 mesofazı gösterirken düz zincirli terminal gruba sahip simetrik analogu Bileşik **B** ise B_6 fazı göstermiştir. Terminal zincirde oktil grubu bulunan asimetrik Bileşik **19b** ve simetrik analogu Bileşik **D**, soğutma sırasında B_1 mesofazı göstermiştir. Ayrıca, düz zincirli terminal gruba sahip simetrik "bent-core" bileşiklerin, asimetrik bileşiklere göre erime ve berraklaşma noktaları yüksektir. Örnek olarak seçilen simetrik bileşikler **A**, **B**, **C** ve **D**'nin yapısı ve geçiş sıcaklıkları Çizelge 6.1'de sunulmuştur.

Çizelge 6.1 Asimetrik ve simetrik resorsinol merkezi üniteli "bent-core" moleküllerin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol⁻¹) değerleri.



Bileşik No	R ₁	R ₂	T °C (ΔH kJ/mol)
18b		C ₄ H ₉	K 144.6 (39.9) {B ₁ 133.7 (15.2)} Iso
A ^a			K 145.1 (30.6) Iso
B ^b	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	K 157.5 (37.6) B ₆ 161.5 (14.9) Iso
19b		C ₈ H ₁₇	K 103.1 (40.3) {B ₁ 98.2 (34.0)} Iso
C ^a			K 100.3 (38.6) Iso
D ^b	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	K 124.5 (66.2) {B ₁ 123.0 (19.1)} Iso

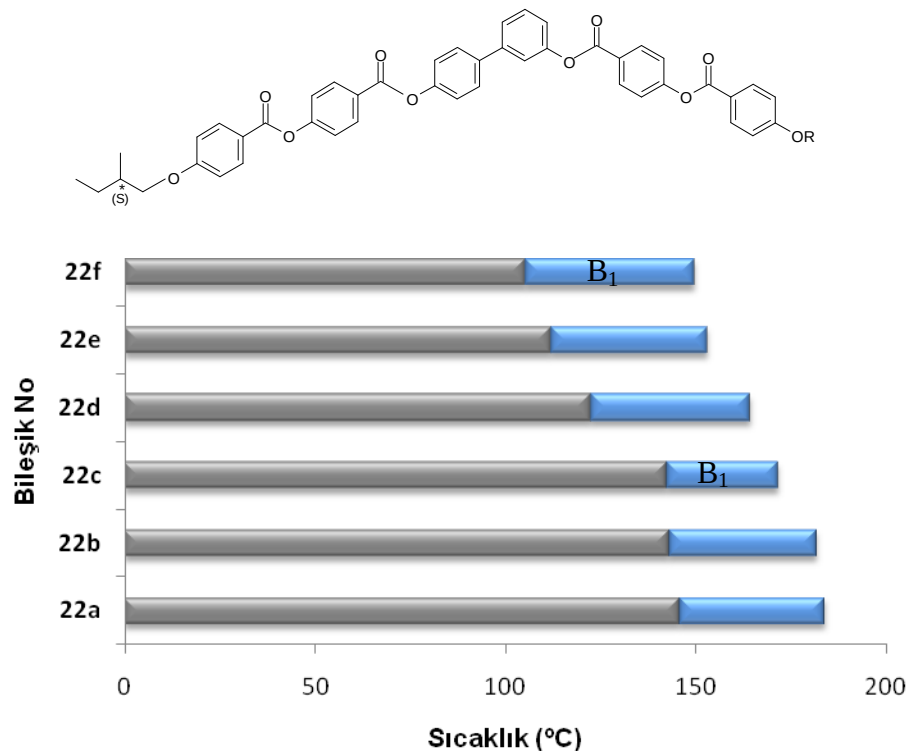
^aAteş, Ş., (2009), yüksek lisans tezi.

^bReddy, R.A. ve Sadashiva, B.K., (2003), Liquid Crystals, 30(9), 1031-1050.

Bifenil Çekirdekli "Bent-Core" Bileşikleri

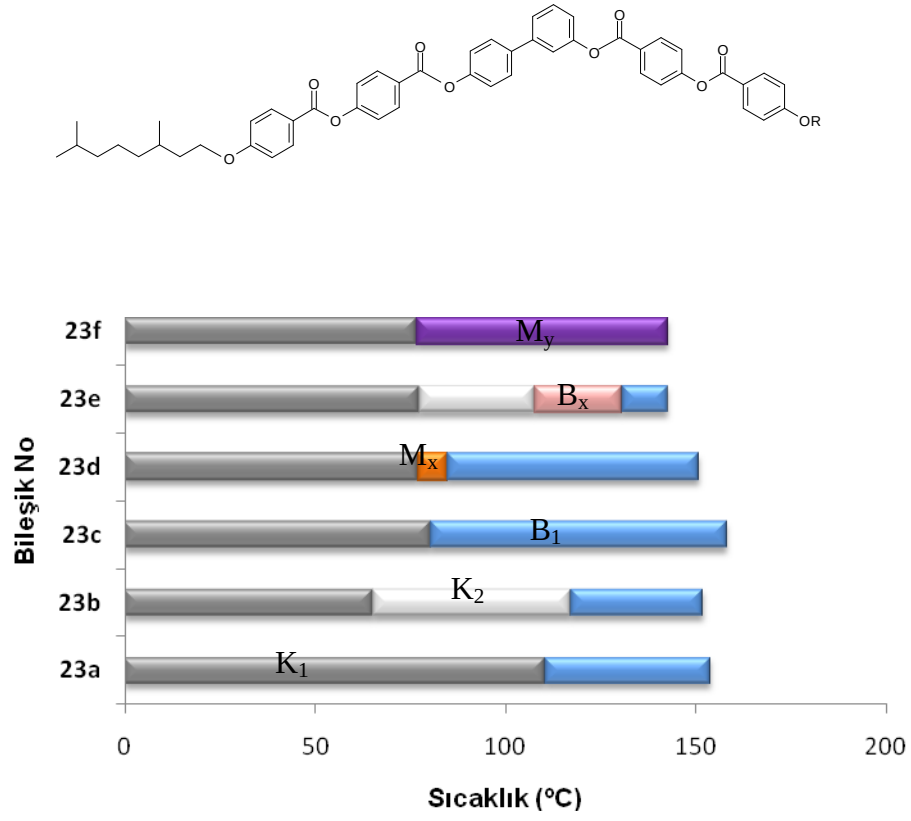
"Bent-core" bileşiklerinde bükülme açısının mesomorfik özellikler üzerinde etkisi büyüktür. Bükülme açısı merkezi çekirdek ünitesinin yapısına göre değişir. Asimetrik "banana-shaped" bileşiklerinde merkezi ünitenin yapısının sıvı kristal davranışları üzerine etkisini incelemek amacıyla, bifenil çekirdekli iki seri (**22** ve **23**) bileşik sentezlenmiştir. Kısa dallanmış terminal

zincirli banana-shaped" bileşikleri **22a-f**'nin Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ile yapılan incelemeler sonucunda enansiyotropik sıvı kristal özellik gösterdiği belirlenmiştir. Hareketliliği sağlayan terminal zincirin kısa alkiloksi grup içermesi molekülün sert olmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı bu bileşiklerin erime noktası uzun zincirli analogları ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Bileşik **22a-f**'nin erime noktaları analogları gibi, terminal zincirdeki artan karbon sayısı ile düşmektedir. Aynı etki berraklaşma noktalarının da düşmesine sebep olmuştur (bkz. Şekil 6.19). Kısa dallanmış uç zincirli "bent-core" bileşiklerinin mesofazlarını belirlemek için karışabilirlik testi uygulanmıştır. Bunun sonucunda tüm serinin B₁ fazı gösterdiği saptanmıştır.



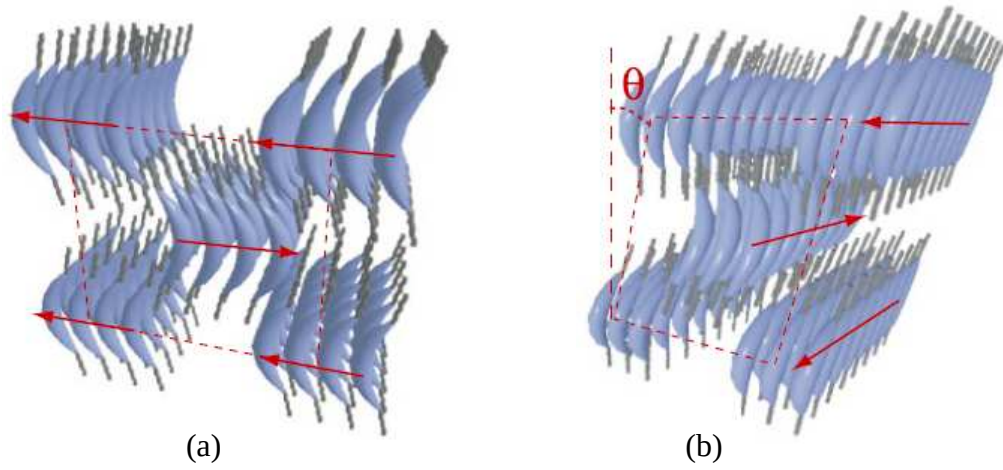
Şekil 6.19 Bifenil merkezi çekirdeğine sahip Bileşik **22a-f**'nin geçiş sıcaklıkları.

Uzun dallanmış terminal zincirli asimetrik "bent-core" bileşikleri **23a-f**'nin Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ile yapılan incelemeler sonucunda **23a-f**'nin enansiyotropik mesomorfizm gösterdiği saptanmıştır. Şekil 6.20'de terminal zincir uzunluğunun mesomorfizme etkisi görülmektedir.



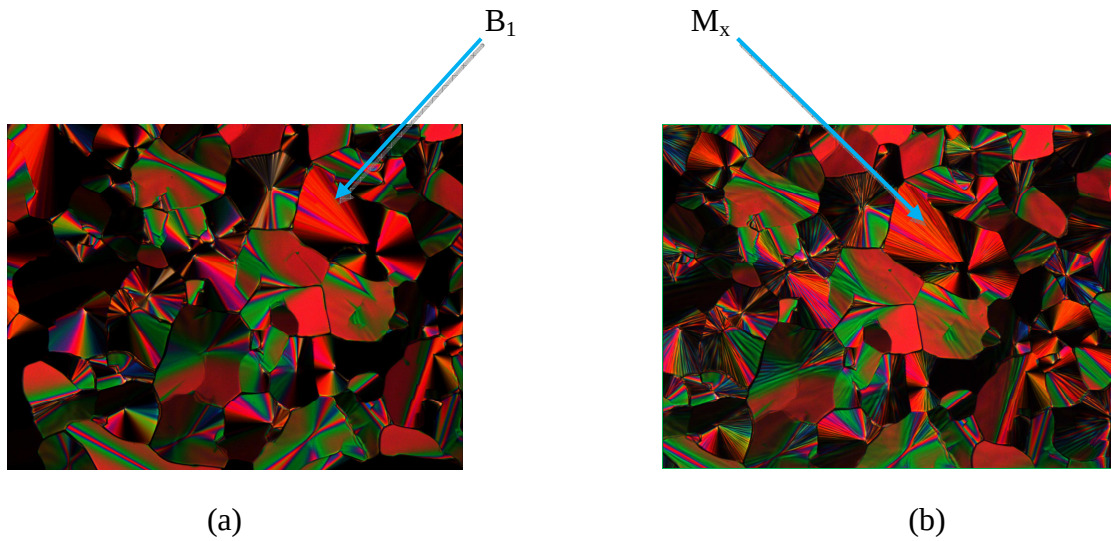
Şekil 6.20 3,7-Dimetiloktil zincirine sahip "bent-core" Bileşik **23a-f**'nin geçiş sıcaklıkları.

Uzun dallanmış terminal kısım içeren "bent-core" bileşiklerinde polimorfizm gözlenmiştir. Desiloksi zincire sahip Bileşik **23d** B₁ mesofazının yanısıra farklı bir "banana-shaped" tekstürü göstermektedir. B₁ fazının yeni alt grupları olan B_{1Rev} ve B_{1Rev Tilted} fazlarının molekül düzeni, X-ray mesofazı ölçümleri yapılarak Syzdlowska ve arkadaşları (Syzdlowska vd., 2003) tarafından ilk kez önerilmiştir (Takazoe ve Takanishi, 2006). Syzdlowska ve arkadaşları tarafından önerilen B₁ ve B_{1Rev Tilted} moleküler düzeni Şekil 6.21'de görülmektedir. Moleküler düzendeki kırmızı çizgiler her bir sütunun polarizasyonunu göstermektedir.



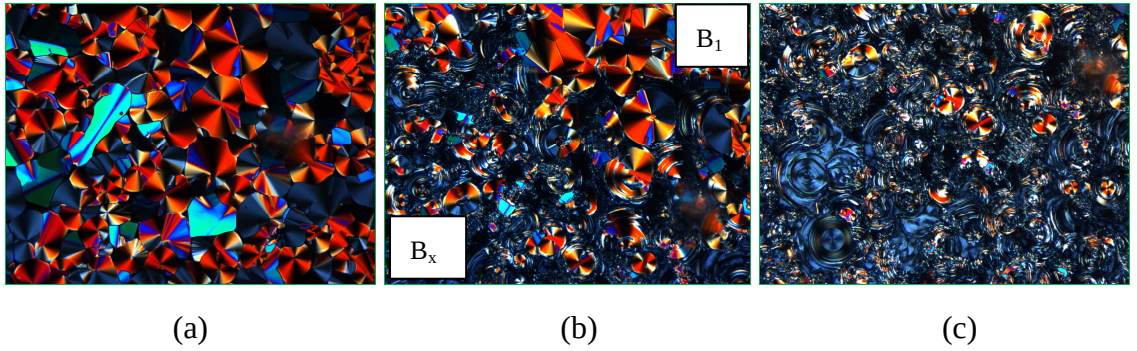
Şekil 6.21 (a) B_1 mesofazının ve (b) $B_{1rev. Tilted}$ mesofazının molekül düzenleri (Takazoe ve Takanishi, 2006).

Gorecka ve arkadaşları X-ray analizleri ile (Goreckavd., 2005) Bileşik **23d**'deki M_x tekstürü gibi özellikler gösteren bu mesofazı $B_{1Rev Tilted}$ olarak saptamışlardır. Bileşik **23d**'nin $B_{1Rev Tilted}$ olarak düşünülmektedir ve daha detaylı araştırılması için X-ray mesofaz ölçümleri yapılacaktır. Bileşik **23d**'nin B_1 ve M_x mesofaz tekstürleri Şekil 6.22'de verilmiştir.

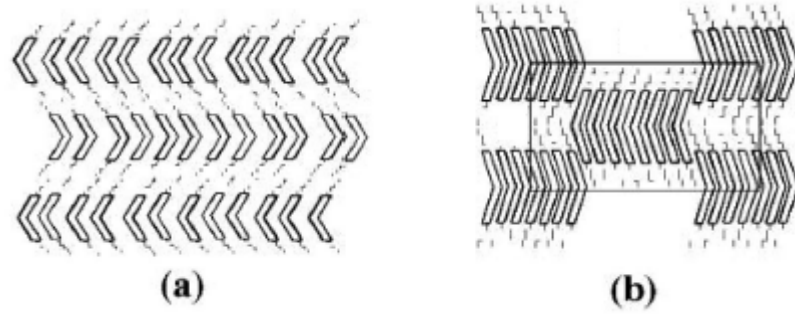


Şekil 6.22 Bileşik **23d**'nin a) B_1 fazının ve (b) M_x mesofazın tekstürleri.

Molekülde hareketliliği sağlayan terminal grupta dodesil zinciri içeren bifenil çekirdekli Bileşik **23e**'de B_1 ve B_x mesofazları gözlenmiştir. B_1 fazından B_x mesofazına geçerken kolumnar mesofazın tipik özelliği olan dairesel alanlar B_x 'e geçişte aynı şekilde kalmaktadır. Gimeno ve arkadaşlarının (Gimeno vd., 2009) çalışmaları sırasında B_1 fazından B_2 mesofazına geçişte kolumnar faza ait dairesel bölgelerin B_2 fazında kalabileceğini rapor etmişlerdir. "Bent-core" bileşiklerinde terminal zincir uzunluğu arttıkça B_1 fazından B_2 fazına geçiş oluşabilir (Folcia vd., 2006). B_1 fazı olarak bilinen Col_r fazından SmCP (B_2) fazına geçiş çok yaygın değildir ve literatürde sadece birkaç örneği vardır. Bu geçiş sırasında B_1 'deki dairesel bölgeler B_2 fazında da kalabilir (Gimeno vd., 2009). Bileşik **23e**'nin Polarizasyon Mikroskopunda yapılan incelemeleri sonucunda, soğutma sırasında gözlemlenen $B_1 \rightarrow B_x$ faz geçişinin $B_1 \rightarrow B_2$ mesofaz geçişi düşünülmektedir. Mesofazın yapısının daha detaylı açıklanması için X-ray mesofaz ölçümleri gereklidir. Şekil 6.23'de Bileşik **23e**'de gözlemlenen kolumnar (Col) fazının tipik özelliği olan dairesel bölgelerin B_x 'e geçiş sırasında bu bölgelerinde kaldığı görülmektedir. Şekil 6.24'de B_1 ve B_2 mesofazlarının moleküler düzeni sunulmuştur.

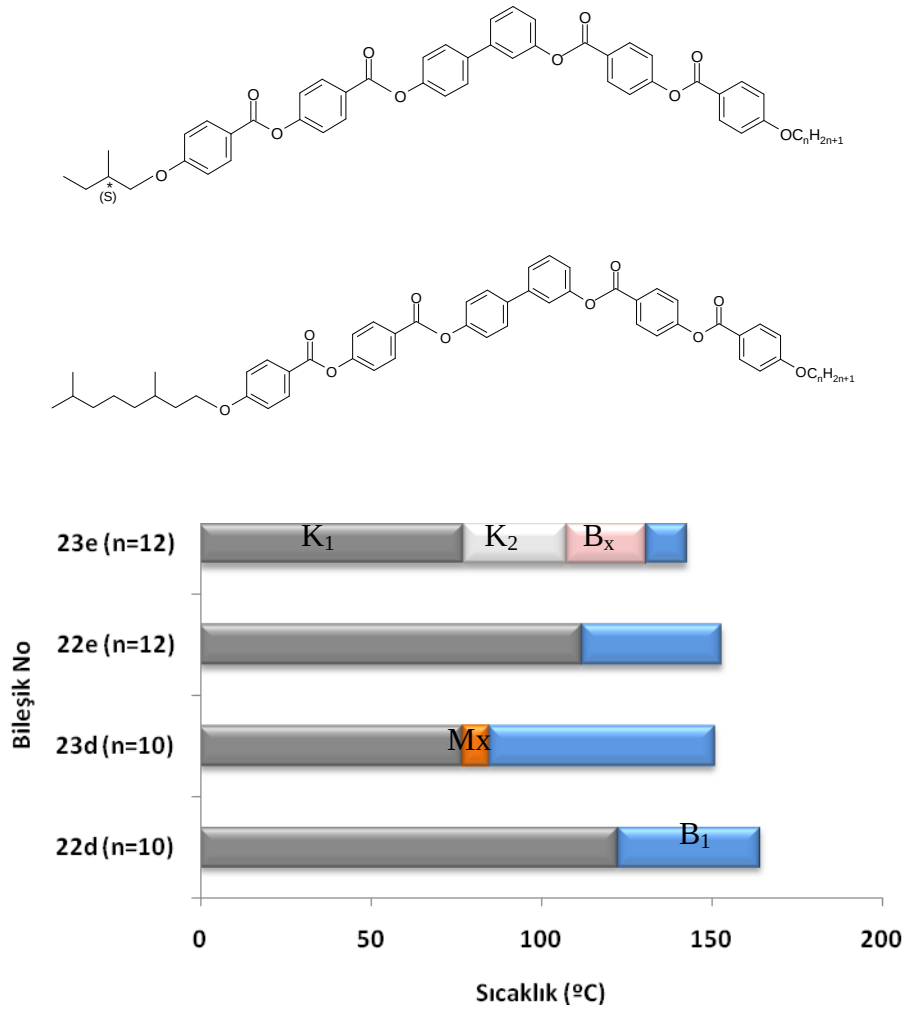


Şekil 6.23 Bileşik **23e**'nin (a) B_1 mesofazı, (b) B_1 mesofazından B_x fazına geçişteki mesofazı ve (c) B_x mesofazının tekstürleri.



Şekil 6.24 a) B₂ mesofazın ve b) B₁ mesofazının moleküler düzenlenmesi (Ortega vd., 2004).

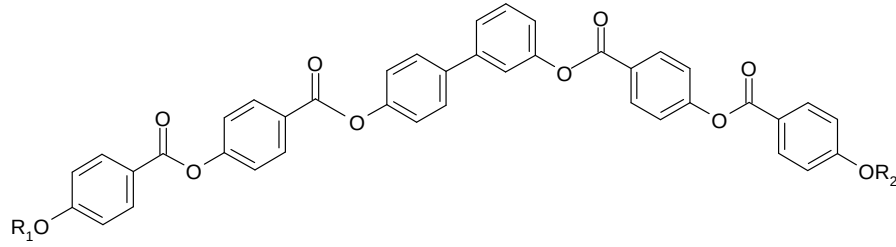
Asimetrik "bent-core" bileşiklerinde dallanmış zincirin uzunluğunun artması geçiş sıcaklıklarını değiştirmiştir. Terminal zincirinde kısa dallanmış grubun bulunduğu bifenil "bent-core" bileşiklerin (**22d** ve **22e**) erime ve berraklaşma noktaları, uzun dallanmış zincire sahip "bent-core" bileşiklerine göre yüksektir (bkz. Şekil 6.25). Bileşik **22d** ve **22e**'de tek bir mesofaz gözlemlenirken uzun dallanmış zincirli Bileşik **23d** ve **23e**'de polimorfizm ortaya çıkmıştır. Ayrıca Bileşik **23e**'de kristal kristal geçişleri de gözlenmiştir.



Şekil 6.25 Bifenil çekirdekli bileşiklerde dallanmış zincirin uzunluğunun geçiş sıcaklıklarına etkisi.

Asimetrik bifenil çekirdekli Bileşik **22a** ve **23c**'nin simetrik analogları ile karşılaştırıldığında, kısa dallanmış uç zincire sahip Bileşik **22a** enansiyotropik özellik gösterirken simetrik analogu Bileşik **E** ise monotropik sıvı kristal özellik göstermiştir. Bileşik **22a**'da tek bir mesofaz gözlemlenirken Bileşik **E**'de polimorfizm ortaya çıkmıştır. Terminal zincirde butil grubu içeren simetrik "bent-core" bileşiği **F** monotropik özellik gösterirken, asimetrik Bileşik **22a** enansiyotropik özellik göstermiştir. Uzun dallanmış terminal gruplu asimetrik Bileşik **23c** ve uç grupların her iki tarafında uzun dallanmış zincirli simetrik analogu Bileşik **G** aynı mesomorfik özellikleri göstermiştir. Oktal zincirli simetrik "bent-core" bileşiği **H** ve asimetrik Bileşik **23c**, B₁ mesofazı göstermiştir. Bileşik **23c**'nin mesofaz aralığı Bileşik **H**'a göre daha geniştir (bkz. Çizelge 6.2).

Çizelge 6.2 Asimetrik ve simetrik bifenil çekirdekli "bent-core" moleküllerin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol⁻¹) değerleri.



Bileşik No	R ₁	R ₂	T °C (ΔH kJ/mol)
22a		C ₄ H ₉	K 145.7 (15.7) B ₁ 184.0 (11.4) Iso
E ^a			K ₁ 127 (19.9) K ₂ 157 (34.1) { M 136 (1.5) B ₆ 149 (8.7) } Iso
F ^b	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	K ₁ 82 (12.3) K ₂ 161 (34.1) {B ₁ 157 (11.7)} Iso
23c		C ₈ H ₁₇	K 80.7 (21.1) B ₁ 158.5 (9.6) Iso
G ^a			K 90 (12.6) B ₁ 122 (12.9) Iso
H ^c	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	K 132(25) B ₁ 176 (20) Iso

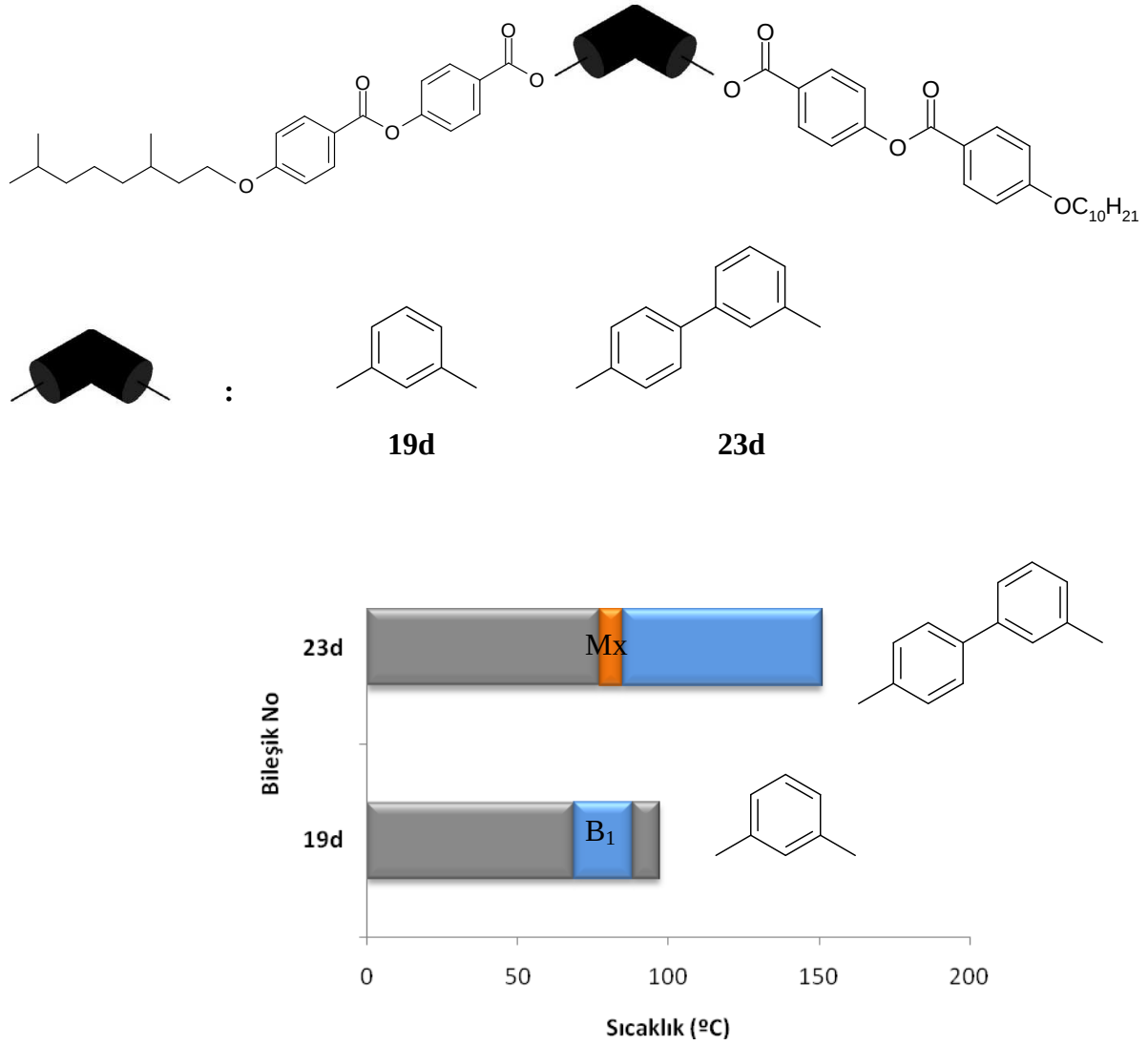
^aOcak, H., (2010), doktora tezi.

^bShen, D., Pegenau, A., Diele, S., Wirth, I., Tschierske, C., (2005), Liquid Crystals, 14(2), 9-21.

^cAchten, A., Cuypers, R., Giesbers, R., Koudijs, A., Marcelis A. T. M. ve Sudhölter, E. J. R., (2004), "Liquid Crystals, 31(8):1167-1174.

"Bent-core" moleküllerde, eğimliliği sağlayan merkezi ünitenin halka sayısının artması geçiş sıcaklıklarını yükseltir (Weissflog vd., 2001). Merkezi çekirdek olarak 1,3-disübstitüe resorsinol halkası yerine bifenil çekirdeğinin kullanılması ile erime noktalarında yükselme gözlenmiştir. "Bent-core" bileşiklerinde bifenil merkezi çekirdeğinin kullanımının mesomorfik özelliklerde stabiliteyi arttırdığı ve mesofaz aralığını genişlettiği gözlenmiştir. Resorsinol merkezi üniteli bileşikler monotropik özellik gösterirken bifenil çekirdekli "bent-core" bileşiklerin enansiyotropik sıvı kristal özellik gösterdiği saptanmıştır. Aynı düz terminal

zincire sahip (desiloksi) bifenil ve resorsinol merkezi üniteli "bent-core" bileşikleri sırasıyla **23d** ve **19d**'nin faz geçişlerinin karşılaştırılması Şekil 6.26'da görülmektedir.

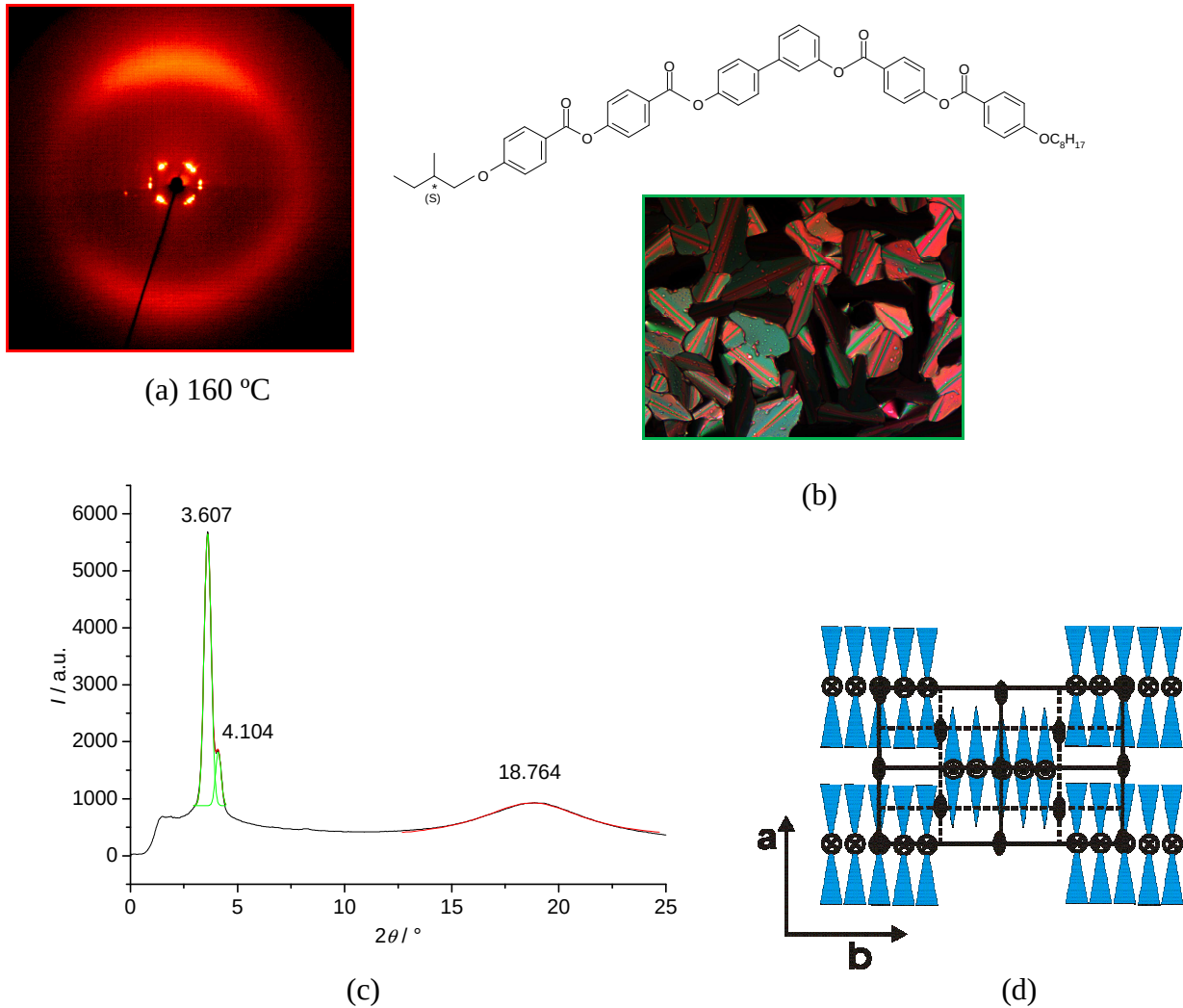


Şekil 6.26 "Bent-core" bileşikleri **19d** ve **23d**'de resorsinol ve bifenil çekirdeğinin geçiş sıcaklıklarına etkisi.

Resorsinol merkezi üniteli **Seri I** ve **Seri II** "bent-core" bileşiklerinin elektrooptik incelemeleri sonucu switching özellik göstermediği saptanmıştır.

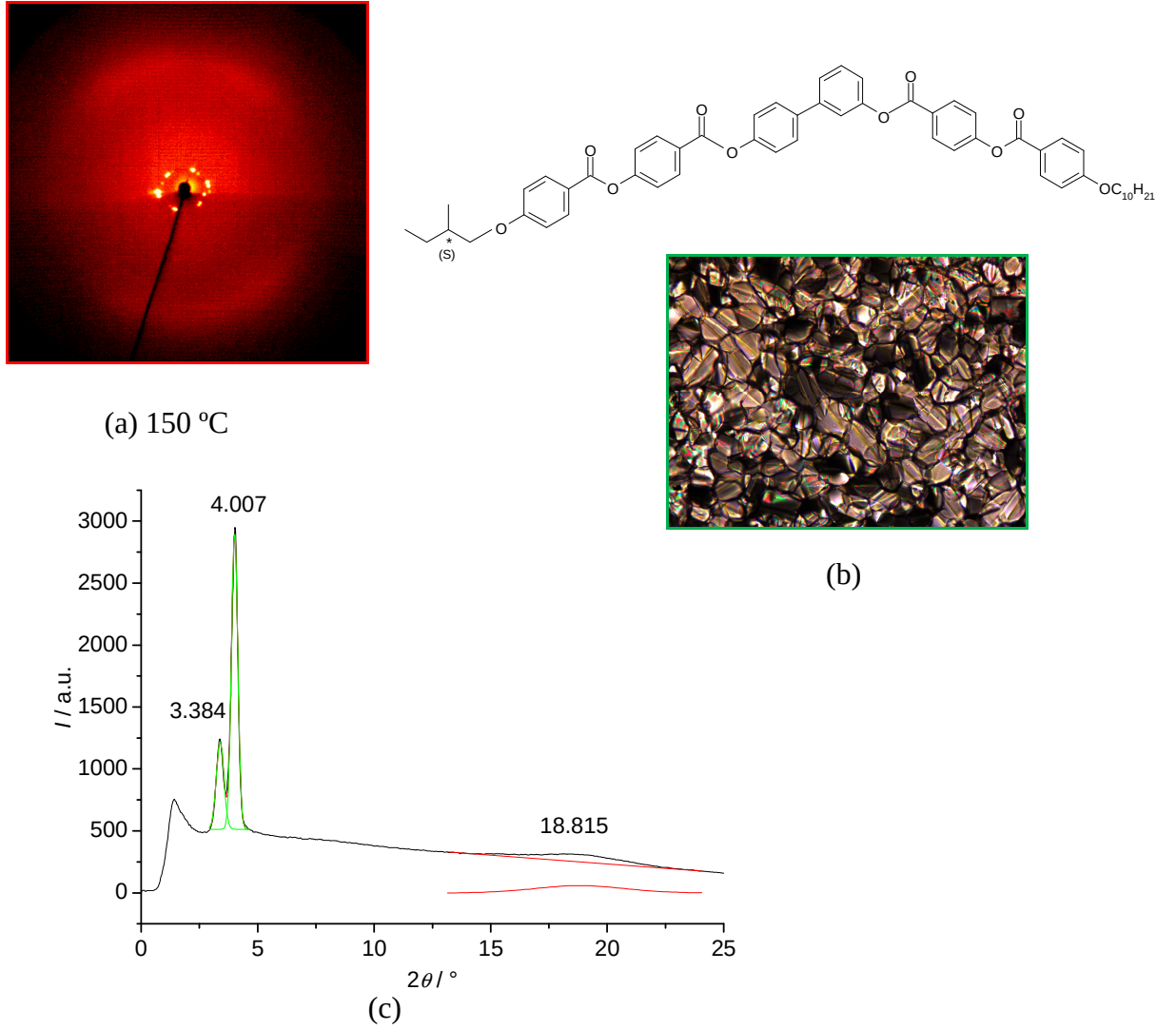
6.2.4.2 X-Ray İncelemeleri:

Yeni asimetrik muz şekilli mesogenlerin oluşturduğu mesofazlar hakkında daha ayrıntılı bilgilere ulaşabilmek için mesofaz X-ray analizinden yararlanılmıştır. Terminal esnek ünite olarak (S)-2-Metilbutoksi ve oktiloksi zincirlerine sahip mesogenik **22c** bileşiğinin mesofaz X-ray analizleri sonucunda, mesofazda moleküllerin Col_{rec} (B₁) fazı oluşturacak şekilde düzenlendiği belirlenmiştir (bkz. Şekil 6.27). Rektangular kafeste molekülün düzenlenişine ait mesafe değeri $a = 4.31$ nm; $b = 2.98$ nm bulunmuştur.



Şekil 6.27 Bileşik **22c**'nin a) X-ray modeli, b) molekül formülü ve mesofaz tekstürü c) kırınım diyagramı ve d) molekül düzeni.

Terminal pozisyonlarında kısa dallanmış ve desiloksi zinciri içeren lineer çekirdek ünitelerinin yer aldığı merkezi bifenil üniteli "banana-shaped" Bileşik **22d**'nin Col_{rec} (B₁) mesofazı gösterdiği saptanmış ve rectangular kafeste molekülün düzenlenişine ait mesofaz değeri $a = 4.41$ nm; $b = 3.24$ nm bulunmuştur (bkz. Şekil 6.28).



Şekil 6.28 Bileşik **22d**'nin a) X-ray modeli b) molekül formülü ve mesofaz tekstürü c) kırınım diyagramı.

KAYNAKLAR

- Achten, , A., Cuypers, R., Giesbers, R., Koudijs, A., Marcelis A. T. M. ve Sudhölter, E. J. R., (2004), "Asymmetric Banana-Shaped Liquid Crystals with Two Different Terminal Alkoxy Chains", *Liquid Crystals*, 31(8):1167-1174.
- Achten, R., Marcelis, A. T. M., Koudij, A. ve Sudhölter, E. J. R., (2004), "Symmetrical Dimer Liquid Crystals with Tilted Smectic Phases", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 411:177/[1219]-184/[1226].
- Alonso, I., Folcia, C. L., Rosario de la Fuente, M., Gimeno, N., Barberá, J., Serrano, J. L. ve Ros, M. B., (2009), "Terminal Chains as a Tool to Modulate the Properties of Bent-Core Liquid Crystals", *Chemistry of Materials*, 21:4620-4630.
- Arines, J., (2009), "Impact of Liquid Crystals in Active and Adaptive Optics", *Materials*, 2:549-561.
- Ateş, Ş., (2009), "Bükülmüş Molekül Geometrilili Resorsinol Türevlerinde Farklı Sübstitüentlerin Mesomorfizme Etkileri", Yüksek Lisans Tezi.
- Balamurugan, S., Kannan, P., Chuang, M. T. ve Wu, S. L., (2010), "Antiferroelectric Bent Core Liquid Crystals for Molecular Switching Applications", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49:7121-7128.
- Burducea, G., (2004), "Lyotropic Liquid Crystals. II. Structural Polymorphism", *Romanian in Physics*, 56(1):87-100.
- Campo, J. A., Cano, M., Heras, J. V., Lagunas, M. C., Perles, J., Pinilla, E. ve Torres, M. R., (2001), "Invertigation of Structural Charecteristic of Bis(β -diketonato)copper (II) Complexes Containing Alkoxy or Aryloxy Side Chains: X-ray structures of 1,3-Bis(4-butoxyphenyl)propane-1,3-dione, Bis[1,3-bis(4-butoxyphenyl)propane-1,3-dionato- κ O, κ O']copper(II) and Bis[1,3-bis(4-phenoxyphenyl)propane-1,3-dionato- κ O, κ O']copper(II)", *Helvetica Chimica Acta*, 84:2316-2329.
- Chen, X., Tennetti, K. K., Li, C. Y., Bai, Y., Wan, X., Fan, X., Zhou, Q. F., Rong, L. ve Hsiao, B. S., (2007), "Side-Chain Liquid Crystalline Poly(meth)acrylates with Bent-Core Mesogens", *Macromolecules*, 40:840-848.
- Collings, P.J., ve Hird, M., (2001), "Introductions to Liquid Crystals", Taylor&Francais Ltd., London.
- Cristaldi, D. J. R., Pennise, S. ve Pulvirenti, F., (2009), "Liquid Crystal Displays Drivers", Sipringer, Netherlands.
- Davidson, A. J., (2004), "Flexoelectric Switching in a Bistable Nematic Device", PhD Thesis, University of Strathclyde, Glasgow.
- Demus, D., Goodby J., Gray, G. W., Spiess, H. W. ve Vill, V., (1998), "Handbook of Liquid Crystals", Wiley-VCH, Germany.
- Dierking, I, (2003), "Textures of Liquid Crystals", Wiley-VCH, Germany.
- Donino, B., Guillion, D., Deschenaux, R. ve Bruce, D.W., (2003), "Comprehensive Coordination Chemistry II", Oxford, Chapter 7.9, 357-627.

- Espinet, P., Esteruelas, M. A., Ora, L. A., Serrano, J. L. ve Sola, E., (1992), "Transition metal liquid crystals: advanced materials within the reach of the coordination chemist", *Coord. Chem. Rev.*, 117, 215-214.
- 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(10/11):1556-1563.
- Folcia, C.L., Etxebarria, J., Ortega, J. ve Ros, M.B., (2006), "Structural Study of a Bent-Core Liquid Crystals Showing the B₁-B₂ Transition", *Phys. Rev. E*, 74, 031702.
- Gimeno, N., Ros, M. B., Serrano, J. L. ve Rosario de la Fuente, M., (2004), "Hydrogen-Bonded Banana Liquid Crystals", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43:5235-5238.
- Gimeno, N., Rosario de la Fuente, M., Ros, M. B. ve Serrano, J. L. (2008), "Noncovalent Interactions as a Tool to Design New Bent-Core Liquid Crystals", *Chemistry of Materials*, 20(4):1262-1271.
- Gimeno, N., Barberà, J., Serrano, J.L., Ros, M.B., Rosario de la Fuente, M., Alonso, I. ve Folcia, C. L., (2009), "Terminal Chains as a Tool to Modulate the Properties of Bent-Core Liquid Crystals", *Chem. Mater.*, 21, 4620-4630.
- Gorecka, E., Voupotič, N., Pociecha, D., Čepič, M. ve Mieczkowski, J., (2005), "Switching Mechanism in Polar Columnar Mesophases Made of Bent-Core Molecules", *Chem Phys Chem*, 6: 1087-1093.
- Ha, S.T., Ong, L.K., Sivasothy, Y., Yeap, G.Y., Lin, H.C., Lee, S.L., Boey, P.L. ve Bonde, N.L., (2010), "Mesogenic Schiff Base Esters with Terminal Chloro Group: Synthesis, Thermotropic Properties and X-Ray Diffraction Studies", *J. Phys. Science*, 5(5):564-575.
- Heppke, G., Krüerke, D., Löhning, C., Löttsch, D., Rauch, S. ve Sharma, N. K., (1997), "Feributuger Arbeitstagung Flüssige Kristalle", Freiburg, Poster sunumu (P70).
- Jákli, A., Bailey, C. ve Harden, J., (2007), "Thermotropic Liquid Crystals", Springer, Netherlands.
- Jongen, L., Goderis, B., Dolbnya, I. ve Binnemans, I., (2003), "Influence of the Chain Length on the Thermal Behaviour of Lanthanide III 4-Alkoxybenzoates", *Chem. Mater.*, 15:212-217.
- 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., 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.
- Kovalenko, L., Schröder, M. W., Reddy, R. A., Diele, S., Pelzl, G. ve Weissflog, W., (2005), "Unusual Mesomorphic Behaviour of New Bent-Core Mesogens Derived from 4-Cyanoresorcinol", *Liquid Crystals*, 32(7):857-865.
- Kozmik, V., Kuchar, M., Svoboda, S., Novotná, V., Glogarova, M., Baumeister, U., Diele, S. ve Pelzl, G., (2005), "Laterally substituted naphthalene-2,7-diol-based bent-shaped liquid crystals", *Liquid Crystals*, 32(9):1151-1160.

- Kumar, S., (2002), "Discotic Liquid Crystals for Solar Cells", *Current Science*, 82(3): 256-257.
- Lee, C. K. ve Chien, L. C., (2000), "Helical Superstructure from an Achiral Banana-Shaped Liquid Crystal", *Ferroelectrics*, 243:231-237.
- Link, D. R., Natale, G., Shao R., MacLennan, J. E., Clark N. A., Körblova E. ve Walba, D. M., (1997), "Spontaneous Formation of Macroscopic Chiral Domains in a Fluid Smectic Phase of Achiral Molecules", *Science*, 278:1924-1927.
- Madhusudana, N. V., (2001), "Recent Advances in Thermotropic Liquid Crystals", *Current Science*, 80(8): 1018-1025.
- Majumdar, K. C., Pal, N. ve Rao, N. V. S., (2006), "Bent-Shaped Liquid Crystals Containing a Furan Bridge in The Mesogenic Core", *Liquid Crystals*, 33(5):531-535.
- Makoto, H., Masahiro, S., Junko, K. ve Satsuki, K., (2002), "Active components and photosensitive resin compositions containing the same", *PCT Int. Appl.*, WO 02/046841.
- Miyaru, N. ve Suzuki, A., (1995), "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds", *Chem. Rev.*, 95(7):2457-2483.
- Muralli, M., Sudhakar, P., Kumar, B. S. ve Samui, A. B., (2009), "Synthesis and Characterization of High Molecular Weight Side Chain Liquid Crystalline/Photoactive Polymers", *J. App. Poly. Scien.*, 111:2562-2573.
- Nádasi, H., (2004), "Bent-Core Mesogens-Substituent Effect and Phase Behavior", PhD-Thesis, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg.
- Niwano, H., Nakata, M., Jirakorn, T., Link, D. R., Takazoe, H. ve Watanabe, J., (2004), "Chiral Memory on Transition Between the B2 and B4 Phases in an Achiral Banana-Shaped Molecular System", *Journal of Physical Chemistry B*, 108(39): 14889-14896.
- Ocak, H., (2010), "Yeni Sıvı Kristal Sistemlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Mesomorfik Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi.
- Ortega, J., Rosario de la Fuente, M., Etxebarria, J., Folcia, C.L., Diez, S., Gallastegui, J.A., Gimeno, N., Ros, M.B. ve Pérez-Jubindo, (2004), "Electric-Field-Induced B1-B2 Transition in Bent-Core Mesogens", *Phys. Rev. E*, 69, 011703.
- 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.
- Palffy-Muhoray, P. (2007), "Orientationally Ordered Soft Matter: The Diverse World of Liquid Crystals", *Physics Today*, 60(9):54-60.
- 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.
- Pérez, A., Gimeno, N., Vera, F., Ros, M. B., Serrano, J. L. ve Rosario De La Fuente, M., (2008), "New H-Bonded Complexes and Their Supramolecular Liquid-Crystalline Organizations", *Eur. J. Org. Chem.*, 826-833.

- Rahman, M. L., Asik, J., Kumar, S. ve Tschierske, C., (2008), "Liquid Crystalline Banana-Shaped Monomers Derived From 2,7-Naphthalene: Synthesis and Properties", *Liquid Crystals*, 35(11):1263-1270.
- Reddy, R. A. ve Sadashiva B. K., (2004), "New Phase Sequences in Banana-Shaped Mesogens: Influence of Fluorine Substituent in compounds derived from 2,7-Dihydroxynaphthalene", *Journal of Materials Chemistry*, 14:1936-1947.
- 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.
- Roman, M., Kaeding-Koppers, A. ve Zugenmaier, P., (2008), "Mixed-dimer formation in binary systems of 4-substituted benzoic acids and structure considerations", *Can. J. Chem.*, 86:525-532.
- Sekine, T., Niori, T., Watanabe, J., Furukawa, T., Choi, S. W. ve Takazoe, H., (1997), "Spontaneous Helix Formation in Smectic Liquid Crystals comprising achiral molecules", *Journal of Materials Chemistry*, 7(8):1307-1309.
- Sekine, T., Takanishi, Y., Niori, T., Watanabe, J. ve Takazoe, H., (1997), "Ferroelectric Properties in Banana-Shaped Achiral Liquid Crystalline Molecular Systems", *Journal Jpn. J. Appl. Phys.*, 36:L1201-L1203.
- Šepelj, M., Lesac, A., Baumeister, U., Diele, S., Nguyen, H. L. ve Bruce, D. W., (2007), "Intercalated liquid-crystalline phases formed by symmetric dimers with an α,ω -diiminoalkylene spacer", *J. Mater. Chem.*, 17:1151-1165.
- Sharma, S., Lacey, D. ve Wilson, P., (2003), "The Synthesis and Thermal Properties of Novel Heterocyclic Liquid Crystalline Materials", *Mol. Cryst.*, 401:111-121.
- Shen, D., (2000), "Synthesis and Mesophase Characterizations of Novel Bent-Core Molecules", PhD-Thesis, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg.
- Shen, D., Pegenau, A., Diele, S., Wirth, I. ve Tschierske, C., (2000), "Molecular Design of Nonchiral Bent-Core Liquid Crystals with Antiferroelectric Properties", *J. Am. Chem. Soc.*, 122:1593-1601.
- Shreenivasa Murty, H. N. ve Sadashiva, B. K. (2004), "Fluorine-substituted unsymmetrical bent-core mesogens derived from resorcinol", *Liquid Crystals*, 31(10):1337-1346.
- 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.*, WO 95\18848.
- Szydłowska, J., Mieczkowski, J., Matraszek, J., Bruce, D. W., Gorecka, E., Pocięcha, D. ve Guillon, D., (2003), "Bent-Core Liquid Crystals Forming Two- and Three- Dimensional Modulated Structures", *Phys. Rev. E*, 67, 031702.
- Takazoe, H. ve Takanishi, Y., (2006), "Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World", *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(2A):597-625.
- Tantrawong, S., Styring, P. ve Goodby, J. W., (1993), "Discotic Mesomorphism in Oxovanadium (V) Complexes Possessing Four Alkyl Substituents", *J. Mater. Chem.*, 3(12): 1209-1216.

Thaker, B. T. ve Patel, P., (2009), "Synthesis, Mesophase Behavior and Thermal Stability of Liquid Crystals Based on Different Central Linkages with Lateral Substitution and Terminal Heterocyclic Moieties", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 509:173/[915]-185/[927].

Thisayukta, J., Nakayama, Y., Kawauchi, S., Takazoe, H. ve Watanabe, J., (2000), "Distinct Formation of a Chiral Smectic Phase in Achiral Banana-Shaped Molecules with a Central Core Based on a 2,7-Dihydroxynaphthalene Unit", *J. Am. Chem. Soc.*, 122(31):7441-7448.

Thisayukta, J., Niwano, H., Takazoe, H. ve Watanabe, J., (2001), "Effect of Chiral Dopant on a Helical Sm1 Phase of Banana-Shaped N-n-O-PIMB Molecules", *Journal of Materials Chemistry*, 11:2717-2721.

Walba, D. M., (2004), "Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerates", *Topics in Stereochemistry, Materials-Chirality*, 24:457-518.

Wang, A., (2007), "Discotic Liquid Crystal Phases", *Literature Seminar, University of Alabama*.

Wang, W., Yang, C., Jiang, H. Z., Deng, H. M., Wang, J., ve Hao, J., (2008), "synthesis and characterization of liquid crystals containing a trans-decalin ring", *Liquid Crystals*, 35(6):665-673.

Weissflog, W., Lischka, C., Benne, I., Scharf, T., Pelzl, G., Diele, S. ve Kruth, H., (1998), "New Banana-Shaped Mesogens", *Proc. SPIE*, 3319 (14).

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.

Weissflog, W., Naumann, G., Kosata, B., Schröder, M. W., Eremin, A., Diele, S., Vakhovskaya, Z., Kresse, H., Friedemann, R., Krishnan, S. A. R. ve Pelzl, G., (2005), "Ten isomeric five-ring bent-core mesogens: the influence of the carboxyl connecting groups on the mesophase behaviour", *J. Mater. Chem.*, 15:4328-4337.

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.

Yelamaggad, C. V., Hiremath, U. S., Iyi, N., Nagamani, S. A., Rao, D. S. S., Prasad, S. K. ve Fujita, T., (2003), "Novel Chiral Dimesogenic Bidentate Ligands and Their Cu(II) and Pd(II) Metal Complexes", *Liquid Crystals*, 30(6):681:690.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.09.1980	
Doğum yeri	Erzincan	
Lise	1994-1997	Florya Tevfik Ercan Lisesi
Lisans	1998-2002	Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi 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

YAYINLAR

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

A.1. N.Yılmaz Canli, A.Nesrullajev, O.Yasa, B.Bilgin Eran, “Synthesis, characterization and thermal behaviour of new chiral imine mesogens and their achiral analogs”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials-Symposia*, vol 1, 577-581, 2009.

A.2. N. Yılmaz Canli, O. Yasa, C. Yorur, B. Bilgin Eran, F. Yakuphanoglu, “Dielectric anisotropy and dielectric relaxation dynamics in chiral and non-chiral salicylaldimine – nematic crystal composites” , *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, vol.4, No.1, 86-92, 2010.

A.3. N. Yılmaz Canli, S. Gunes, A. Pivrikas, A. Fuchsbaue, D. Sinwel, N. S. Sariciftci, O. Yasa, B. Bilgin-Eran, “Chiral (S)-5-octyloxy-2-[[4-(2-methylbutoxy)-phenylimino]-methyl]-phenol Liquid Crystalline Compound as Additive into Polymer Solar Cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol 94, 1089-1099, 2010.

A.4. O. Yasa Sahin, O. Yazıcı, B. Karaagac, D. Sakar, O. Cankurtaran, B. Bilgin Eran and F. Kraman, “Synthesis, Phase Transition Behaviour and Thermodynamic Interaction of a (S)-5-(10Undecenyloxy)-2-[[[4-(2-Methylbutoxy)phenyl]imino]methyl]phenol Liquid crystal By Gas Chromatography”, *Liquid Crystals*, vol. 37, No.9, 1111-1118, 2010.

A.5. N. Yılmaz Canlı, F. Yakuphanoglu O. Yasa, B. Bilgin Eran, "Dielectric properties of N-SmC* liquid crystalline composite", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, vol.4, No. 6 , 821-827, 2010.

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve basılan bildiriler:

B.1. H. Ocak, Ö. Yaşa, Ç. Yörür, B. Bilgin-Eran, "The Effect of Terminal Chain on Mesomorphic Properties in Metallomesogens", *9th Eurasia Conference on Chemical Sciences*, Antalya, PP-67 (p. 169), 2006.

B.2. Ö. Yaşa, B. Bilgin-Eran, "Synthesis and Mesomorphic Properties of Copper(II) Complexes Derived from Calamitic Chiral Imines", *9st European Conference on Liquid Crystals*, Lizbon, PA33, 2007.

B.3. N. Yılmaz Canlı, A. Nesrullajev, Ö. Yaşa, B. Bilgin-Eran, "Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of New Chiral Imine Mesogens and Their Achiral Analogs", *Condensed Matter Physics Conference of Balkan Countries (CMPC-BC2008)*, Muğla, PA-6 (p. 58), 2008.

B.4. Yaşa, Ö., Ocak, H., Bilgin-Eran, B. ve Tschierske, C., "The influence of alkoxy chain length on the mesomorphic properties of banana-shaped molecules with chiral moiety", *37. Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Stuttgart, P27, 2009.

B.5. A. Pivrikas, N. Yılmaz Canlı, O. Yasa, B. Bilgin Eran, P. Stasler, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, "Relation between improved efficiency and charge carrier transport in bulk-heterojunction solar cells with chemical additives", *8th International Conference on Optical Probes of Conjugated Polymers and Organic Nanostructures*, Beijing, China, 2009.

B.6. A. Pivrikas, P. Stadler, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, N. Yılmaz Canlı, B. Bilgin Eran and O. Yasa "Chemical Additives Improving the Performance of Organic Solar Cells" *E-MRS 2009 Spring Meeting Strasbourg (France)*, p.86, 2009.

C. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

C.1. C. Sancak, F. Vural, Ö. Yaşa, B. Bilgin-Eran, "Mesogenik Bakır(II) Kompleksinin Sentezi ve Faz Geçişlerinin İncelenmesi", *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, 786 (OKP31), Kuşadası, 2005.

C.2. Ö. Yaşa, B. Bilgin-Eran, "Kiralitenin Mesogenite Üzerine Etkisi", *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, 913 (OKP158), Kuşadası, 2005.

C.3. Ö. Yaşa, B. Bilgin-Eran, “Kalamitik Bakır(II) Komplekslerinin Mesomorfik Özelliklerinin İncelenmesi“, *XX. Ulusal Kimya Kongresi*, OKP-19, Kayseri, 2006.

C.4. Ö. Yaşa, B. Bilgin-Eran, “Asimetrik Muz Şekli Mesogenlerin Sentezi ve Mesomorfik Özelliklerinin İncelenmesi“, *XXII. Ulusal Kimya Kongresi*, 185 (OKP 174), Mağusa, 2008.

C.5. Ö. Yaşa ve B. Bilgin-Eran, “Kiral Muz Şekli Bileşiklerde Terminal Zincir Uzunluğunun Mesomorfik Özelliklere Etkisi“, *XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, OP 149, Sivas, 2009.

C.6. Ö. Yaşa, H. Ocak, B. Bilgin-Eran, “Kiral Asimetrik Muz Şekli Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi“, *XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, OP 150, Sivas, 2009.

C.7. Ö. Yaşa Şahin, B. Bilgin Eran, “Asimetrik Bifenil Türevlerinde Yan Zincirlerin Mesomorfizme Etkileri“, *24. Ulusal Kimya Kongresi*, OP030, Zonguldak, 2010.

C.8. D. Güzeller, Ö. Yaşa Şahin, H. Ocak, B. Bilgin Eran, “Bükülmüş Molekül Geometrilili Asimetrik Sıvı Kristallerin Sentezi ve Karakterizasyonu“, *24. Ulusal Kimya Kongresi*, OP262, Zonguldak, 2010.

C.9. Ö. Yaşa Şahin, Ö. Yazıcı, B. Karaağaç, D. Şakar, Ö. Cankurtaran, B. Bilgin Eran, F. Karaman, "Mesogenik (S)-5-(10-Undekeniloksi)2-[[[4-(2-metilbutoksi)fenil]imino]-metil]fenol'ün Sentezi ve Faz Geçiş Sıcaklıklarının Belirlenmesi", *24. Ulusal Kimya Kongresi*, FP066, Zonguldak, 2010.