

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI TERMİNAL UÇLU KİRAL KALAMİTİK
MESOGENLER**

GÜRKAN KARANLIK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. BELKİS BİLGİN-ERAN**

İSTANBUL, 2013

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin oluşumunda her türlü bilgi ve emeğini benden esirgemeyen, bilimsel bir çalışmanın nasıl yapılması gerektiği konusunda beni aydınlatan, fikirleriyle yol gösteren, heyecanımı ve mutluluğumu paylaşan, "profesyonellik" kavramını aşıl原因an çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gerek laboratuvar çalışmalarım ve gerekse tez yazım sürecinde bilgilerinden ve tecrübelerinden yararlandığım, değerli vakitlerini ayırıp benimle ilgilenen, sorunlarımı dinleyip önerilerde bulunan değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hale OCAK'a ve Sayın Yüksek Kimyager Dilek GÜZELLER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

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

Tezin gidişatı süresince sürekli iletişimde olduğum, moral bakımından devamlı destek sağlayıp fikir veren arkadaşlarım Onur SARSAR'a ve Sertaç ÜSTÜN'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar zamanlarını birlikte paylaştığım, başta Fulya Çağla ÇELİKEL ve Sevgi NURAY olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Sadece eğitim-öğretim hayatım boyunca sınırlı kalmayıp, karakterimin de oluşmasını sağlayan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Temmuz, 2013

Gürkan KARANLIK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
SIVI KRİSTALLER.....	5
2.1 Tarihçesi ve Gelişimi	5
2.2 Genel Bilgi	7
2.3 Genel Tanımlar	8
2.4 Liyotropik Sıvı Kristaller.....	9
2.5 Termotropik Sıvı Kristaller	10
2.5.1 Diskotik (Disk Şekilli) Molekül Geometrilili Sıvı Kristaller	11
2.5.2 Bükülmüş ("Bent-Core") Molekül Geometrilili Sıvı Kristaller	12
BÖLÜM 3	
KALAMİTİK (ÇUBUKSU) MOLEKÜL GEOMETRİLİ SIVI KRİSTALLER	15
3.1 Tarihçesi ve Gelişimi	15
3.2 Genel Bilgi	17

3.3	Kalamitik Sıvı Kristal Moleküllerinin Fazları	18
3.3.1	Nematik Mesofaz (N).....	18
3.3.2	Smektik Mesofazlar (Sm).....	19
3.3.3	Kiral Kalamitik Sıvı Kristaller ve Fazları	21
3.3.3.1	Kiral Nematik (Kolesterik, N*) Faz.....	21
3.3.3.2	Blue (Mavi) Faz	21
3.3.3.3	Kiral Smektik Fazlar (Sm*).....	22
3.3.3.4	De Vries Özelliği Gösteren Sıvı Kristaller	23
3.3.3.5	Ferroelektrik, Antiferroelektrik ve Ferrielektrik Sıvı Kristaller	24
3.4	Kalamitik Sıvı Kristal Bileşiklerinde Yapı-Mesogenite İlişkisi.....	25
3.4.1	Çekirdek Yapıları	26
3.4.2	Bağlayıcı Gruplar	27
3.4.3	Yanal Sübstitüentler	29
3.4.4	Terminal Sübstitüentler	31
3.4.4.1	Düz Alkil ve Alkiloksi Zincirleri.....	31
3.4.4.2	Polar Gruplar	35
3.4.4.3	Kiral Gruplar	35
3.4.4.4	Florlanmış Sıvı Kristaller	38

BÖLÜM 4

MATERYAL.....	44
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	44
4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	46
4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR):.....	46
4.2.2 Polarizasyon Mikroskobu (PM):	47
4.2.3 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC):	47
4.2.4 Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR):	47

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA	48
5.1 Sentez ve Karakterizasyon	48
5.1.1 Kalamitik Kiral Fenol Bileşiği 8'in Sentezi	48
5.1.1.1 (S)-3,7-Dimetiloktanol (1) Bileşiğinin Sentezi	50
5.1.1.2 (S)-1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (2) Bileşiğinin Sentezi	52
5.1.1.3 (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (3) Bileşiğinin Sentezi.	54
5.1.1.4 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (4) Bileşiğinin Sentezi	56
5.1.1.5 Etil-4-benziloksibenzoat (5) Bileşiğinin Sentezi.....	58
5.1.1.6 4-Benziloksibenzoik asit (6).....	60
5.1.1.7 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (7)	62
5.1.1.8 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (8)	66
5.1.2 Bifenil Karboksilik Asitlerin Sentezi	69
5.1.2.1 Etil-4-alkoksibifenil-4'-karboksilat (9a-f) Bileşiklerinin Sentezi....	70
5.1.2.2 4-Alkoksibifenil-4'-karboksilik Asit (10a-f) Bileşiklerinin Sentezi .	83
5.1.3 Kiral Kalamitik Bileşik 11a-f'nin Sentezi.....	98
5.2 Mesomorfik Özellikler.....	117

5.2.1	Bifenil Esterlerin Mesomorfik Özellikleri	117
5.2.2	Bifenil Karboksilik Asitlerin Mesomorfik Özellikleri	121
5.2.3	Kiral Kalamitik Fenol Esterlerinin Mesomorfik Özellikleri	123

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....		137
6.1	Sentez ve Karakterizasyon	137
6.2	Mesomorfik Özellikler	151
6.2.1	Bifenil Esterlerin Mesomorfik Özellikleri	151
6.2.2	Bifenil Karboksilik Asitlerin Mesomorfik Özellikleri	152
6.2.3	Kiral Kalamitik Fenol Esterlerinin Mesomorfik Özellikleri	153
6.3	Elektrooptik İncelemeler (EO).....	154
6.3.1	EO Hakkında Genel Bilgi	154
6.3.2	Kiral Kalamitik Mesogenlerin EO İncelemeleri	155

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE ÖNERİLER		159
KAYNAKLAR.....		162
ÖZGEÇMİŞ.....		170

SİMGE LİSTESİ

Col	Kolumnar faz
Col _h	Hekzagonal kolumnar faz
Col _{ob}	Oblik kolumnar faz
Col _r	Rektangular kolumnar faz
Iso	İsotropik
K	Kristal
n	Yönlendirici vektör
N	Nematik faz
N*	Kiral nematik faz
N _D	Nematik diskotik faz
Sm	Smektik faz
Sm*	Kiral smektik faz

KISALTMA LİSTESİ

BnCl	Benzilklorür
¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
CDCl ₃	Dötero Kloroform
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
DCC	N,N'-Disikloheksilkarbodiimid
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetri
EC	Electroclinic
EtOH	Etanol
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
IR	Infrared
LCD	Liquid Crystal Display
MeOH	Metanol
THF	Tetrahidrofuran
TLC	Thin Layer Chromatography
TMS	Tetrametilsilan

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Miyelinin yapısı 5
Şekil 2. 2	Otto Lehmann'ın kendi icadı olan polarizasyon mikroskobu 6
Şekil 2. 3	Katı, sıvı kristal ve sıvı molekülünün düzenlenmeleri. 8
Şekil 2. 4	Liyotropik sıvı kristallere örnekler 9
Şekil 2. 5	a) misel ve b) visel yapıları 10
Şekil 2. 6	Diskotik mesogenlerin a) genel yapısı ve b) genel molekül şekli..... 11
Şekil 2. 7	Nematik diskotik faza sahip molekülünün düzenlenmeleri..... 12
Şekil 2. 8	a) Col _h faz yapısı b) Col _r faz yapısı ve c) Col _{ob} faz yapısı. 12
Şekil 2. 9	Vorländer tarafından sentezlenen ilk "bent-core" bileşiği 12
Şekil 2. 10	"Bent-Core" bileşiklerinin genel yapısı 13
Şekil 2. 11	B ₇ mesofazının tekstür görüntüleri..... 14
Şekil 3. 1	Fittig ve Politis tarafından sentezlenen kalamitik sıvı kristal bileşiği..... 15
Şekil 3. 2	Gattermann ve Ritschke'nin sentezlediği homolog seri bileşikler..... 16
Şekil 3. 3	Vorländer ve grubu tarafından sentezlenen ilk sıvı kristal bileşik 16
Şekil 3. 4	Van Romburgh'un sentezlediği kalamitik sıvı kristal bileşiği 16
Şekil 3. 5	Kalamitik sıvı kristal molekülüne örnekler..... 17
Şekil 3. 6	Kalamitik sıvı kristallerin genel şekli 18
Şekil 3. 7	Nematik fazın polarizasyon mikroskobu altındaki iplikli görünümü 18
Şekil 3. 8	Nematik faza sahip molekülünün yönelmeleri 19
Şekil 3. 9	Smektik A mesofazında molekülünün yerleşimleri..... 20
Şekil 3. 10	Smektik B mesofazında molekülünün yerleşimleri..... 20
Şekil 3. 11	Smektik C mesofazında molekülünün yerleşimleri..... 20
Şekil 3. 12	Kolesterik faza sahip molekülünün düzenlenmeleri..... 21
Şekil 3. 13	Blue faza ait örnek tekstür..... 22
Şekil 3. 14	Kiral smektik C fazının heliks yapısı 23
Şekil 3. 15	Smektik A fazından smektik C fazına geçişteki düzlemin bozulması 23
Şekil 3. 16	SmC* fazında polarizasyon vektörünün yönü 24
Şekil 3. 17	Ferroelektrik, antiferroelektrik ve ferrielektrik sıvı kristallerde molekülünün düzenlenmeleri. 25
Şekil 3. 18	Kalamitik bileşiklerinin genel yapısı 25
Şekil 3. 19	Kalamitik sıvı kristal molekülünde sıklıkla kullanılan halka yapıları 26
Şekil 3. 20	Kalamitik sıvı kristal molekülünde kullanılan alisiklik yapılara örnekler. . 26
Şekil 3. 21	Kalamitik sıvı kristal bileşiklerinde kullanılan bağlayıcı gruplar..... 28

Şekil 3. 22	Meyer ve meslektaşları tarafından, ferroelektrik özelliğin rapor edildiği ilk bileşik	36
Şekil 3. 23	Flor atomunun farklı pozisyonlarda yer aldığı kalamitik sıvı kristal bileşiklerine örnekler	39
Şekil 3. 24	Kalamitik sıvı kristal moleküllerine florlanmış kısımların girişiyle oluşan blok yapılarına örnekler	41
Şekil 5. 1	Kalamitik kiral fenol bileşiği 8'in sentez şeması.	49
Şekil 5. 2	Bileşik 1'in ^1H -NMR spektrumu.	51
Şekil 5. 3	Bileşik 2'nin ^1H -NMR spektrumu.	53
Şekil 5. 4	Bileşik 3'ün ^1H -NMR spektrumu.	55
Şekil 5. 5	Bileşik 4'ün ^1H -NMR spektrumu.	57
Şekil 5. 6	Bileşik 5'in ^1H -NMR spektrumu.	59
Şekil 5. 7	Bileşik 6'nın ^1H -NMR spektrumu.	61
Şekil 5. 8	Bileşik 7'nin ^1H -NMR spektrumu.	64
Şekil 5. 9	Bileşik 7'nin ^{13}C -NMR spektrumu.	65
Şekil 5. 10	Bileşik 8'in ^1H -NMR spektrumu.	67
Şekil 5. 11	Bileşik 8'in ^{13}C -NMR spektrumu.	68
Şekil 5. 12	Bifenil karboksilik asitlerin sentez şeması.	69
Şekil 5. 13	Bileşik 9a'nın ^1H -NMR spektrumu.	72
Şekil 5. 14	Bileşik 9b'nin ^1H -NMR spektrumu.	74
Şekil 5. 15	Bileşik 9c'nin ^1H -NMR spektrumu.	76
Şekil 5. 16	Bileşik 9d'nin ^1H -NMR spektrumu.	78
Şekil 5. 17	Bileşik 9e'nin ^1H -NMR spektrumu.	80
Şekil 5. 18	Bileşik 9f'nin ^1H -NMR spektrumu.	82
Şekil 5. 19	Bileşik 10a'nın ^1H -NMR spektrumu.	85
Şekil 5. 20	Bileşik 10b'nin ^1H -NMR spektrumu.	87
Şekil 5. 21	Bileşik 10c'nin ^1H -NMR spektrumu.	89
Şekil 5. 22	Bileşik 10d'nin ^1H -NMR spektrumu.	91
Şekil 5. 23	Bileşik 10e'nin ^1H -NMR spektrumu.	93
Şekil 5. 24	Bileşik 10e'nin ^{13}C -NMR spektrumu.	94
Şekil 5. 25	Bileşik 10f'nin ^1H -NMR spektrumu.	96
Şekil 5. 26	Bileşik 10f'nin ^{13}C -NMR spektrumu.	97
Şekil 5. 27	Kiral kalamitik Bileşik 11a-f'nin sentez şeması.	98
Şekil 5. 28	Bileşik 11a'nın ^1H -NMR spektrumu.	100
Şekil 5. 29	Bileşik 11a'nın ^{13}C -NMR spektrumu.	101
Şekil 5. 30	Bileşik 11b'nin ^1H -NMR spektrumu.	103
Şekil 5. 31	Bileşik 11b'nin ^{13}C -NMR spektrumu.	104
Şekil 5. 32	Bileşik 11c'nin ^1H -NMR spektrumu.	106
Şekil 5. 33	Bileşik 11c'nin ^{13}C -NMR spektrumu.	107
Şekil 5. 34	Bileşik 11d'nin ^1H -NMR spektrumu.	109
Şekil 5. 35	Bileşik 11d'nin ^{13}C -NMR spektrumu.	110
Şekil 5. 36	Bileşik 11e'nin ^1H -NMR spektrumu.	112
Şekil 5. 37	Bileşik 11e'nin ^{13}C -NMR spektrumu.	113
Şekil 5. 38	Bileşik 11f'nin ^1H -NMR spektrumu.	115
Şekil 5. 39	Bileşik 11f'nin ^{13}C -NMR spektrumu.	116
Şekil 5. 40	Soğutma sırasında bifenil ester 9a'nın mesofaz tekstürleri.	119

Şekil 5. 41	Soğutma sırasında bifenil ester 9b'nin mesofaz tekstürleri.	119
Şekil 5. 42	Soğutma sırasında bifenil ester 9c'nin mesofaz tekstürleri.	120
Şekil 5. 43	Soğutma sırasında bifenil ester 9e'nin mesofaz tekstürü.	120
Şekil 5. 44	Soğutma sırasında bifenil ester 9f'nin mesofaz tekstürü.	121
Şekil 5. 45	Soğutma sırasında bifenil karboksilik asit 10e'nin ve (b) 10f'nin mesofaz tekstürleri.....	123
Şekil 5. 46	Bileşik 11a'nın ısıtma ve soğutma sırasında mesofaz tekstürleri.	125
Şekil 5. 47	Bileşik 11a'nın (2. ısıtma) DSC termogramı.	126
Şekil 5. 48	Bileşik 11a'nın (2. soğutma) DSC termogramı.	126
Şekil 5. 49	Bileşik 11b'nin soğutma sırasında mesofaz tekstürleri.	127
Şekil 5. 50	Bileşik 11b'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.	128
Şekil 5. 51	Bileşik 11b'nin (2. soğutma) DSC termogramı.	128
Şekil 5. 52	Bileşik 11c'nin soğutma sırasında mesofaz tekstürleri.....	129
Şekil 5. 53	Bileşik 11c'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.....	130
Şekil 5. 54	Bileşik 11c'nin (2. soğutma) DSC termogramı.	130
Şekil 5. 55	Bileşik 11d'nin soğutma sırasında mesofaz tekstürleri.	131
Şekil 5. 56	Bileşik 11d'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.	132
Şekil 5. 57	Bileşik 11d'nin (2. soğutma) DSC termogramı.....	132
Şekil 5. 58	Bileşik 11e'nin soğutma sırasında mesofaz tekstürleri.....	133
Şekil 5. 59	Bileşik 11e'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.	134
Şekil 5. 60	Bileşik 11e'nin (2. soğutma) DSC termogramı.	134
Şekil 5. 61	Bileşik 11f'nin soğutma sırasında mesofaz tekstürü	135
Şekil 5. 62	Bileşik 11f'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.	136
Şekil 5. 63	Bileşik 11f'nin (2. soğutma) DSC termogramı.....	136
Şekil 6. 1	Bileşik 8 için sentez şeması.	139
Şekil 6. 2	Yeni kiral kalamitik Bileşik 11a-f için sentez şeması.....	140
Şekil 6. 3	Sırasıyla Bileşik 10b, 10d ve 10f'nin aromatik sert çekirdeklerine bağlı zincirlerindeki -OCH ₂ gruplarının ¹ H-NMR spektrumları.....	144
Şekil 6. 4	Bileşik 9b'nin IR spektrumu.....	148
Şekil 6. 5	Bileşik 10b'nin IR spektrumu.....	149
Şekil 6. 6	Bileşik 11b'nin IR spektrumu.....	150
Şekil 6. 7	Bifenil esterler 9a-f'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.	151
Şekil 6. 8	Bifenil karboksilik asitler 10a-f'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.	152
Şekil 6. 9	Bileşik 11a-f'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.....	154
Şekil 6. 10	a) Bileşik 11b için 216 °C'de SmA* mesofazına ait tekstür (216 °C, 4 Vpp, 50 Hz, 5 kohm) ve b) aynı koşullar altında voltaj kapatıldıktan sonraki SmA* tekstür görüntüsü.	156
Şekil 6. 11	a) Üçgen dalga elektrik alanı altında Bileşik 11b için SmC* mesofaz aralığında uygulanan voltaja karşı elde edilen akım cevabına ait grafik (111 °C, 12 Vpp, 30Hz, 5 kohm), b) voltaj öncesi SmC* mesofazına ait tekstür, c) 111 °C'de aynı koşullar altındaki SmC* mesofazına ait tekstür ve d) voltaj kapatıldıktan sonraki tekstür görüntüsü.....	157
Şekil 6. 12	a) Üçgen dalga elektrik alanı altında Bileşik 11b için SmX* mesofaz aralığında uygulanan voltaja karşı elde edilen akım cevabına ait grafik (85	

°C, 12 Vpp, 30 Hz, 5 kohm), b) voltaj öncesi SmX* mesofazına ait tekstür,	
c) 85 °C’de aynı koşullar altındaki SmX* mesofazına ait tekstür ve d)	
voltaj kapatıldıktan sonraki tekstür görüntüsü.	158
Şekil 7. 1 Farklı terminal uçlara sahip kalamitik ester bileşiklerinin mesomorfik	
özelliklerini gösteren bar diyagramı.	160

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1	Kalamitik moleküllerde halka sayısının artışıyla erime noktalarının yükselmesi..... 27
Çizelge 3. 2	Bağlayıcı grupların faz geçiş sıcaklıklarına etkileri..... 28
Çizelge 3. 3	Yanal sübstitüentlerin faz geçiş sıcaklıklarına etkileri..... 30
Çizelge 3. 4	Alkil ve alkiloksi zincirlerinin faz geçiş sıcaklıklarına etkileri..... 33
Çizelge 3. 5	Thaker ve grubunun sunduğu, alkil ve alkiloksi zincirlerinin faz geçişlerine olan etkileri..... 34
Çizelge 3. 6	Polar grupların faz geçiş sıcaklıklarına etkileri..... 35
Çizelge 3. 7	Kiral bir mesogende terminal zincir uzunluğunun faz geçiş sıcaklıklarına etkileri..... 36
Çizelge 3. 8	Tsai ve grubunun incelediği kiral bileşik serisi..... 37
Çizelge 3. 9	Florlanmış zincirde SmC fazının kararlılığı..... 41
Çizelge 3. 10	Kiral bir molekülde florlanmış zincirin faz geçiş sıcaklıkları üzerine olan etkileri..... 42
Çizelge 3. 11	Floroalkil zincir uzunluğunun faz geçiş sıcaklıklarına etkileri..... 43
Çizelge 4. 1	Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları..... 44
Çizelge 5. 1	Bifenil ester 9a-f'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C)..... 118
Çizelge 5. 2	Bifenil karboksilik asit 10a-f'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C)..... 122
Çizelge 5. 3	Kiral kalamitik fenol esterleri 11a-f'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri..... 124
Çizelge 6. 1	Bileşik 9a-f'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri..... 141
Çizelge 6. 2	Bileşik 10a-f'nin DMSO-D ₆ 'da alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri..... 142
Çizelge 6. 3	Bileşik 11a-f'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri..... 145
Çizelge 6. 4	Bileşik 11a-f'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹³ C-NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri..... 146

FARKLI TERMİNAL UÇLU KİRAL KALAMİTİK MESOGENLER

Gürkan KARANLIK

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN

Eş Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hale OCAK

Maddenin katı ve sıvı halleri arasında yer alan sıvı kristaller, LCD ekranlar, dijital göstergeler ve sensörler gibi çok çeşitli uygulama alanına sahiptirler. Özellikle kiral kalamitik sıvı kristaller, hızlı çevrilme (switching) sergileyen gösterge cihazlarındaki uygulamalarından dolayı, hem akademik alanda ve hem de teknolojik alanda yoğun olarak araştırılmaktadır.

Kalamitik (çubuksu) sıvı kristaller, uzun moleküler şekle sahip mesogenlerdir ve genel olarak sert merkezi çekirdek ile esnek alifatik zincirlerden oluşurlar. Kalamitik sıvı kristal fazlarında kiralite, genel olarak kiral bir grubun moleküler yapıya girişiyle elde edilir. Kiral grup, merkezi çekirdek ünitesi, alifatik zincir veya bağlayıcı grup gibi çubuksu yapının çok farklı yerlerinde bulunabilir. Son yıllarda terminal zincir olarak florokarbon zincirleri sıklıkla kullanılmaktadır. Sıvı kristal sistemlerinde hareketli segmenti oluşturan alkil zincirlerinin semiflorlanmış gruplar ile yer değiştirmesinin mesomorfik özellikleri etkilediği ve mesofaz stabilizasyonuna sebep olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada, mikrosegregasyon ve kiralitenin mesomorfizm üzerine olan etkilerini incelemek amacıyla, kiral zincirler ve florlanmış kısmın aynı molekül içinde yer aldığı yeni kiral kalamitik mesogenlerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Mesogenik bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) kullanılarak aydınlatılmıştır. Kiral mesofaz gösteren bileşiklerin sıvı kristal

özellikleri, polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) kullanılarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristaller, Kiral kalamitik mesogenler, Semi-florlanmış bileşikler

ABSTRACT

CHIRAL CALAMITIC MESOGENS WITH DIFFERENT TERMINAL CHAINS

Gürkan KARANLIK

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN

Co-Adviser: Assist. Prof. Dr. Hale OCAK

Liquid crystals, which are between solid and liquid states of matter, have many application areas such as LCD's, digital displays and sensors. Especially chiral calamitic liquid crystals have been intensively investigated in both academic and technological fields due to their applications in display devices showing fast switching behavior.

Calamitic (rod-like) liquid crystals are mesogens which have a long molecular shape and in general, they are composed of rigid central core and flexible aliphatic chains. Chirality in the calamitic liquid crystal phases is usually obtained by the introduction of a chiral group to the molecular structure. Chiral group can be located to very different positions of the rod-like structure such as a central core unit, an aliphatic chain or a linking group. In recent years, fluorocarbon chains have often been used as a terminal chain. It has been observed that replacing alkyl chains which generate a mobile segment with semifluorinated groups in liquid crystal systems influences some mesomorphic properties and induces a mesophase stabilization.

In this study, the design, synthesis and characterization of new calamitic mesogens combining chiral chain with semifluorinated segment in the same molecule have been carried out in order to study the impact of microsegregation and the chirality on the mesomorphism. The structures of mesogenic compounds have been characterized by

using spectroscopic methods (^1H -NMR and ^{13}C -NMR). Liquid crystal properties of compounds which show chiral mesophases have been investigated by using polarization microscope (PM) and differential scanning calorimetry (DSC).

Keywords: Liquid crystals, Chiral calamitic mesogens, Semifluorinated compounds

1.1 Literatür Özeti

Sıvı kristaller, sahip oldukları eşsiz özelliklerinden dolayı kullanışlı ve teknolojik açıdan ümit vaat eden materyaller olup, bu alana olan ilgi son yıllarda hızla artmaktadır [1]. Moleküler seviyede düzen ve hareketliliğin kombinasyonuna sahip olan sıvı kristaller, bu özelliklerinden dolayı elektro-optik göstergeler ve sıcaklık sensörleri gibi birçok alanda kullanılırlar [2].

Termotropik kalamitik (çubuksu) sıvı kristaller, uzun eksenleri boyunca belirli sertliğe sahiptirler. Bu yapısal sertlik, molekülün çekirdeğinde yer alan ve birbirlerine direkt olarak veya bağlayıcı gruplarla bağlanan halka yapılarıyla oluşturulur. Molekülün bir veya iki ucunda bulunan yan zincirler ise akışkanlığa neden olurlar [3].

Sıvı kristal moleküllerinde kiral bir ünitenin bulunması, ilginç özelliklerin oluşmasına olanak sağlar. Genel olarak, moleküler çekirdeğin türü, kiral bölgenin yapısı ve akiral zincirlerin uzunluğu ve karakteri, sıvı kristallerin mesomorfik özelliklerini etkiler [1]. Kiral merkez içeren bir grubun moleküler yapıya girişiyle, nematik ve smektik fazlara sahip moleküllerin eksenleri boyunca heliksel bir düzenlenmenin olduğu bilinmektedir. Bu heliksel düzenlenme, yüksek çözünürlüklü dijital gösterge ve sensör uygulamalarına sahip cihazlar için kayda değer oranda iyileştirici bir etkiye sahiptir [4]. Özellikle kiral smektik C fazı, sahip olduğu ferroelektrik ve antiferroelektrik özelliklerinden dolayı teknolojik uygulamalarda oldukça önemlidir [5]. Kiral smektik C fazında ferroelektrik özelliğin keşfi, özellikle son yıllarda çok sayıda yeni kiral sıvı kristal materyalin sentezine sebep olmuştur [6]. Elektro-klinik etki özelliğinin kiral smektik A

fazında gözlenmesi ise, sıvı kristal içerikli cihaz uygulamalarının çeşitli türlerinde oldukça büyük öneme sahiptir [7].

Sıvı kristal materyal dizaynında, florlanmış alkil zincirlerine sahip bileşiklerin önemi büyüktür. Klasik kalamitik ve diskotik sıvı kristallere perflorlanmış alkil zincirlerinin girişi, smektik ve kolumnar fazların stabilizasyonuna neden olur. Bunun nedeni, perflorlanmış zincirlerin, molekülün sert çekirdeği ile alifatik zincirlerinden segregasyonudur [8]. Son yapılan çalışmalar, kalamitik bir molekülün terminal zincirinde yer alan hidrojen atomlarının flor atomlarıyla kısmî olarak yer değiştirmesinin, florlanmamış analoglarına göre termal olarak çok daha kararlı smektik yapıların oluşmasını sağladığını göstermiştir [1]. Ayrıca, florlanmış zincirlerin hacimleri artırılarak, mesofaz türü değiştirilebilir [8].

Belirli özelliklere sahip yeni sıvı kristal moleküller dizayn edilirken, mesogenik davranışların, sert moleküler çekirdekten ve aromatik halkalara bağlı sübstitüentlerden ve bu sübstitüentlerin pozisyonlarından etkileneceği göz önünde bulundurulmalıdır [9]. Bifenil ünitesi, moleküllerin lineerliğini ve sertliğini artırır; bunun sonucunda benzen sübstitüe analoglarına göre termal olarak daha kararlı sıvı kristal fazları ortaya çıkar. Ayrıca bifenil ünitesi, günümüzde gösterge cihazları ile elektro-optik cihazlarda yaygın olarak kullanılan ferroelektrik ve antiferroelektrik özelliklere sahip sıvı kristallerin oluşumunda önemli rol üstlenir [10].

Kalamitik molekül geometrisine sahip sıvı kristallerde, terminal zincir olarak genellikle alkil ve alkiloksi grupları kullanılır. Uzun alkil ve alkiloksi zincirleri moleküle esneklik kazandırarak, erime noktasının düşmesine yardımcı olurlarken, diğer yandan sıvı kristal fazların sergilenmesine de olanak sağlarlar. Ayrıca, alkil ve alkiloksi zincirlerinin, sıvı kristal fazlarındaki moleküler yönelmeleri kararlı hale getirdiklerine inanılmaktadır [11]. Asimetrik sıvı kristallerde terminal uçlardan birinin kiral bir alkoksi zinciri olması, hem kiralitenin hem de kiral zincirin dallanmış ve uzun olmasının karşılaştırılması açısından önemlidir [12]. Terminal zincirler fiziksel özellikleri de etkilediklerinden, sıvı kristal bileşiklerin tasarımında zincir seçiminin önemi büyüktür [11].

1.2 Tezin Amacı

Maddenin katı ve sıvı halleri arasında yer alan sıvı kristaller, LCD ekranlar, dijital göstergeler ve sensörler gibi çok çeşitli uygulama alanına sahiptirler. Tez çalışması kapsamında, uygulamalar açısından aranılan özelliklere sahip olabilecek sıvı kristal malzemeler için, ferroelektrik özellikten sorumlu kiral grup ve nematik fazı baskılayıp, smektik fazların oluşumunu ve kararlılığını sağlayacak semi-florlanmış kısımları içeren moleküller tasarlanmış ve bu doğrultuda kiral kalamitik sıvı kristal bileşikler sentezlenmiştir. Bu bileşikler 4 açıdan incelenmiştir:

1. Terminal zincir uzunluğunun mesomorfik özellikler üzerine etkisi,
2. Semi-florlanmış kısımların mesogenik yapıya katılımının etkisi,
3. Terminal pozisyonun her ikisinde de dallanmış kiral zincirin varlığının mesomorfik özellikler üzerine etkisi,
4. Aynı sıvı kristal sisteminde hem kiralitenin ve hem de florofobik etkinin mesomorfik davranışa etkisi.

Kalamitik mesogenlerde moleküler kiraliteyi sağlamak amacıyla; dallanmış yapıya sahip (S)-3,7-Dimetiloktil zinciri seçilmiştir. Bu bileşiğin 4-Benziloksifenol ile Williamson Eter Sentezi reaksiyonu sonucu (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (**3**) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik **3**'ün katalitik indirgenme koşulları altındaki "deprotection" reaksiyonu sonucunda benzil grubu uzaklaştırılarak 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (**4**) bileşiği sentezlenmiştir. Diğer taraftan, Etil-4-hidroksibenzoat'ın Benzilklorür ile Williamson Eter Sentezi reaksiyonu sonucu Etil-4-benziloksibenzoat (**5**) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik **5**'in hidrolizi sonucu 4-Benziloksibenzoik asit (**6**) sentezlenmiştir. Bileşik **4** ve Bileşik **6**'nın esterleşmesi sonucu Bileşik **7** meydana gelmiştir. Bileşik **7**'nin Pd/C varlığında H₂ gazı ile olan reaksiyonu sonucunda 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**) bileşiği elde edilmiştir. Son aşamada ise, Bileşik **8**'in 4-Alkoksibifenil-4'-karboksilik asit (**10a-f**) bileşikleriyle olan esterleşme reaksiyonu sonucu, yeni kiral kalamitik sıvı kristal bileşikler (**11a-f**) elde edilmiştir.

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

Elde edilen sıvı kristal bileşiklerin mesomorfik davranışları, Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ile araştırılmıştır.

1.3 Hipotez

Sıvı kristal kimyasında son yıllarda, bir yandan yapı-mesogenite ilişkileri araştırılmaya devam edilirken, diğer yandan, var olan özelliklerin en ideal hale getirilip bir sistematığe oturtulması çalışmaları yürütülmektedir. Bu amaçla özellikle son yıllarda, oldukça heyecan verici sonuçlara imza atılmaktadır.

Yapılan literatür çalışmalarının bir sonucu olarak, sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilecek yeni sıvı kristallerde,

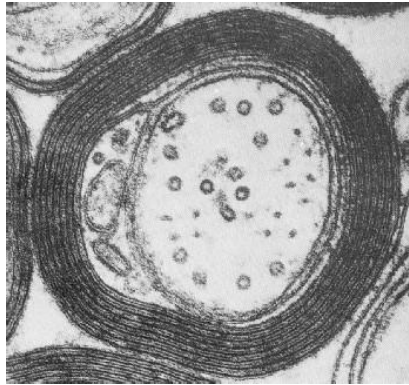
1. Terminal zincirlerin birinde, sürekli olarak kiral bir grubun korunmasından ve kimyasal olarak kararlı ester bağlayıcı grubunun da yardımıyla dolaylı, nematik faza nazaran kiral smektik fazların gözleneceği,
2. Terminal zincir uzunluğunun sıvı kristalin geçiş sıcaklıklarında değişimlere neden olacağı,
3. Terminal pozisyonda semi-florlanmış kısmın yapıya girişiyle, molekülün segregasyona uğraması sonucu mesofaz kararlılığının artacağı düşünülmüştür.

BÖLÜM 2

SIVI KRİSTALLER

2.1 Tarihçesi ve Gelişimi

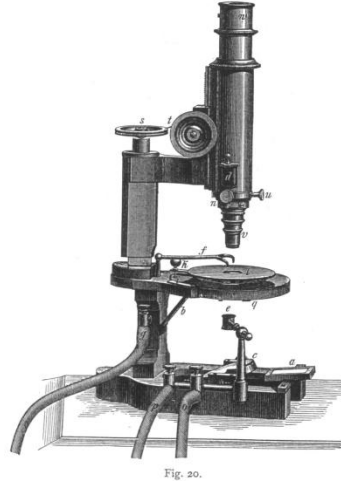
Sıvı kristallerle ilgili ilk gözlemler, George-Luis LeClerc'e (1707-1788) kadar uzanmaktadır. LeClerc, lesitin su içinde büyüyerek çift katmanlı miyelin tabakası oluşturduğunu gözlemlemiş fakat miyelinin sıvı kristal davranışını fark edememiştir. 1850 yılında ise Rudolf Virchow miyelinin sinir lifleri olduğunu gözlemlemiş fakat yapısını tam olarak aydınlatamamıştır [13]. Şekil 2.1'de, miyelinin yapısı görülmektedir.



Şekil 2. 1 Miyelinin yapısı [14].

Sıvı kristallerin daha ayrıntılı incelemesi, Friedrich Reinitzer tarafından yapılmıştır. Prag Üniversitesi Bitki Fizyolojisi Enstitüsü'nde botanikçi olan Reinitzer 1888 yılında, kolesterolün molekül ağırlığı ve formülünü bulabilmek amacıyla kolesterol esaslı maddeler üzerinde çalışıyordu. Maddelerin saflığını tayin etmede erime noktasının önemli bir ölçüt olduğunu bilen Reinitzer, kolesteril benzoat'ın erime noktasını saptamaya çalışmış ve bu maddenin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu

gözlemlemiştir. Kolesteril benzoat'ın 145.5 °C'de eriyerek bulanık bir görünüm aldığını, 178.5 °C'de ise aniden berraklaştığını gözlemleyen Reinitzer bu davranışa maddede bulunan safsızlıkların sebep olabileceğini düşünmüştür. Saflaştırma işlemleriyle bu durumun değişmediğini saptayan Reinitzer, bu gözlemlerini Otto Lehmann ile paylaşmıştır [15]. Kendi icat ettiği ısıtma tablalı mikroskobunda (bkz. Şekil 2.2), çeşitli maddelerin kristal özellikleri üzerinde çalışan Lehmann, gönderilen örnekleri polarize mikroskop altında inceleyerek Reinitzer'in gözlemlerinin doğru olduğunu saptamıştır. Lehmann, bu tür maddeler için ilk olarak *yumuşak kristaller (soft crystals)* terimini ve ardından *kristalimsi akışkanlar (crystalline fluids)* terimini kullanmıştır. Lehmann yaptığı araştırmaların sonunda, hem isotropik sıvıların ve hem de kristal katıların özelliklerini bir arada taşıyan bu maddeleri *sıvı kristaller* olarak adlandırmıştır [16].



Şekil 2. 2 Otto Lehmann'ın kendi icadı olan polarizasyon mikroskobu [17].

1922 yılında Georges Friedel, sıvı kristalleri nematik, smektik ve kolesterik fazlar olarak sınıflandırmıştır. 1930'lu ve 1940'lı yıllardaki savaş zamanlarında, sıvı kristallerin elastik özellikleri, X-ray çalışmaları, elektrik ve magnetik alan etkileri ile ilgili bazı denemeler yapılmıştır. Savaştan sonra sıvı kristaller üzerine olan çalışmalara, bu maddelerin potansiyel uygulama alanına sahip olduklarının keşfedilememesinden dolayı ara verilmiştir [11].

1960'ların sonlarından itibaren, sıvı kristallerin çeşitli ekran uygulamalarında kullanımlarının mümkün olduğunun farkına varılmasıyla birlikte, bir araştırma sahası olarak bu materyallere olan ilgi hızla artmıştır [18]. 1970'li ve 1980'li yıllarda, bilimsel olarak özellikle sıvı kristallerin önemli fazlara sahip oldukları ve yapı-özellik ilişkileri ön

plana çıkarken, teknolojik olarak sıvı kristaller günlük yaşantımızın vazgeçilmez birer parçaları haline gelmişlerdir. İlk olarak kol saatleri ve cep hesap makinelerinde kullanılmaya başlanmış, günümüzde ise halk arasında LCD olarak bilinen düz panel ekranlar ile bilgisayarlarda, kurşungeçirmez yeleklerde ve termometrelerde kullanılmaya devam edilmektedir [11].

2.2 Genel Bilgi

Katı ve sıvı faz, maddenin üzerinde en çok durulan fazlarından ikisidir. Kristalimsi katıda bileşenler, hem pozisyonel (konumsal) ve hem de yönelimsel düzene sahiptir. Bu iki özellik, moleküllerin spesifik bölgeler edinmesi ve molekül eksenlerinin belirli yönlerde yönelmeleri anlamına gelir. İotropik sıvılarda ise, moleküller rastgele konumlanmış ve yönelmişlerdir. Bu yüzden isotropik sıvılar ne pozisyonel ne de yönelimsel düzene sahip değildir.

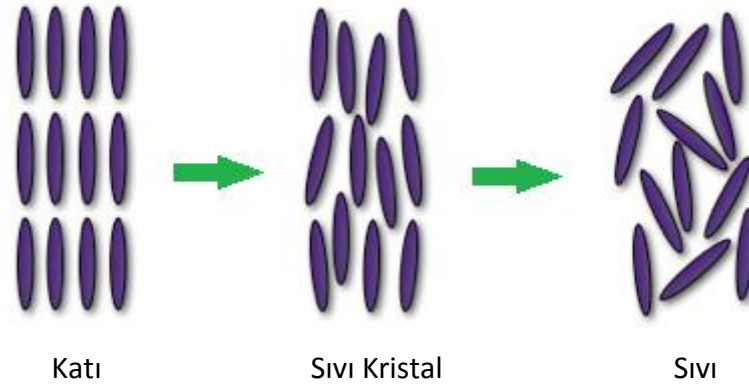
Diğer taraftan, maddenin kristalimsi katı ve isotropik sıvı fazları arasında yer alan, bir başka fazı daha vardır. Bu faz, maddenin *sıvı kristal* fazıdır. Sıvı kristal fazda moleküller, kristalimsi bir katının sahip olduğu yönelimsel düzeni gösterirken, pozisyonel düzene sahip değildir. Sıvı kristal faz, maddenin sıvı fazının akışkanlığını ve kristal fazının da anisotropi özelliklerini içerdiğinden, isotropik sıvı ve kristal katıların arasında yer alır.

Yukarıda bahsedildiği üzere, sıvı kristal fazları akışkandırlar. Bu da, moleküllerin tıpkı isotropik bir fazda olduğu gibi dağıldığını, fakat yine de ortalama bir yönelimsel düzende olduğu anlamına gelir. Kristalimsi katı faz ile sıvı kristal faz arasındaki geçiş entalpileri genellikle yaklaşık olarak 50-60 kJ/mol iken, sıvı kristal fazdan isotropik faza geçişteki entalpi değeri genellikle 1-6 kJ/mol'dür. Bu değerler elbette ki sıvı kristal fazın çeşidine göre değişebilmektedir.

Sıvı kristal fazların sahip olduğu yönelimsel düzen, bu moleküllerin tipik olarak anisotropik davranışlar sergilemesine yol açar. Anisotropik davranış, farklı yönlerde ölçümler yapıldığında, sıvı kristal fazların eşit olmayan derecede fiziksel davranışlar sergilemesi anlamına gelir. Bu özelliklere örnek olarak magnetik duyarlılık, kırılma indisi, elastiklik ve dielektrik sabiti verilebilir.

Sıvı kristallerin sahip olduğu akışkanlık ve anisotropi özellikleri, bu materyalleri uygulamalar açısından yararlı hale getirmektedir. Örneğin, bir elektrik alanın uygulanmasıyla, sıvı kristal molekülleri yönlendirilebilirler [3].

Şekil 2.3'te katı, sıvı kristal ve sıvı moleküllerinin düzenlenmeleri görülmektedir.



Şekil 2. 3 Katı, sıvı kristal ve sıvı moleküllerinin düzenlenmeleri [19].

2.3 Genel Tanımlar

Kristal Faz: Maddenin hem pozisyonel ve hem de yönelimsel düzenine sahip fazıdır.

İsotropik Faz: Maddenin ne pozisyonel ne de yönelimsel düzenine sahip olmadığı fazıdır.

Mesofaz: Kristal faz ile isotropik faz arasında yer alan, pozisyonel düzenin bulunmadığı fakat yönelimsel düzenin bulunduğu, sıvı kristal fazıdır.

Mesogen: Uygun sıcaklık, basınç ve/veya konsantrasyon altında mesofaz oluşturabilen bileşiklere denir.

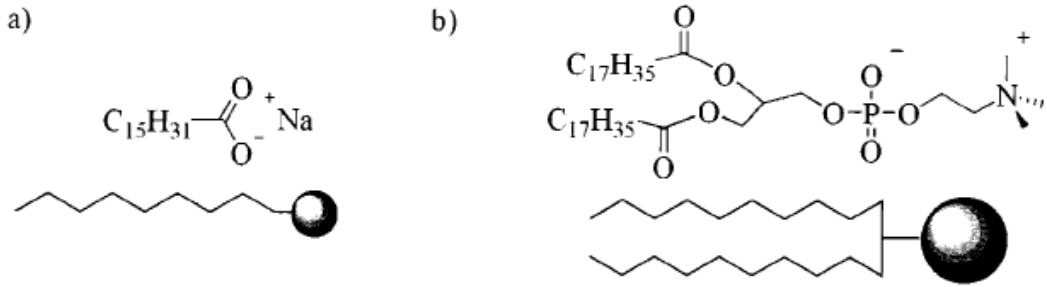
Erime Noktası (Melting Point): Maddenin kristal fazdan mesofaza geçiş sıcaklığıdır.

Berraklaşma Noktası (Clearing Point): Maddenin mesofazdan isotropik faza geçiş sıcaklığıdır [20].

Sıvı kristaller, mesofaz oluşturma şekillerine göre *termotropik* ve *liotropik* sıvı kristaller olmak üzere iki büyük gruba ayrılırlar [3].

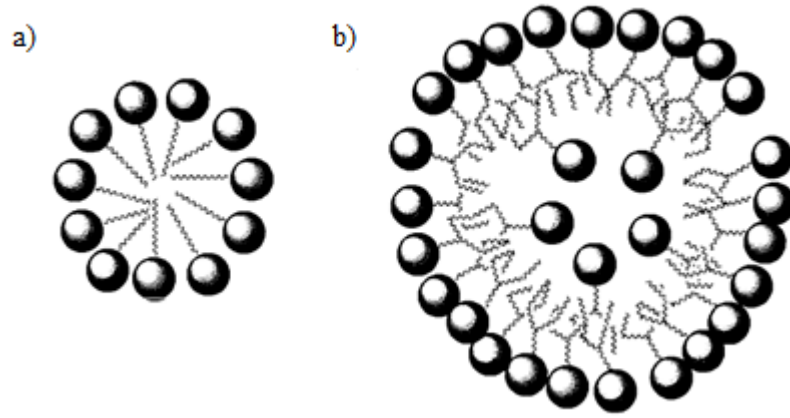
2.4 Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller sadece bir çözücü ile karıştırıldığında faz oluştururlar ve kararlılıkları hem çözücü konsantrasyonuna ve hem de sıcaklığa bağlıdır. Liyotropik sıvı kristal fazları çoğunlukla amfifilik moleküller içinde bulunurlar. Amfifilik moleküller, bir ucunda hidrofobik bir grubun ve diğer ucunda ise hidrofilik bir grubun yer aldığı moleküllerdir (bkz. Şekil 2.4) [3].



Şekil 2. 4 Liyotropik sıvı kristallere örnekler: a) sabun ve b) fosfolipid yapısı [3].

Örnek olarak sabunlar, suda belirli konsantrasyonlarda liyotropik sıvı kristalimsi davranışlar sergilerler. Burada, hidrofilik gruplar suya doğru yönelirken, hidrofobik gruplar ise bir arada kümelenirler. Sabunun oluşturduğu bu yapıya *misel* adı verilir. Fosfolipidler de benzer olarak, *visel* adı verilen liyotropik sıvı kristal davranışına sahip yapılar oluştururlar (bkz. Şekil 2.5). Su yerine hekzan gibi apolar bir çözücü kullanıldığında ise, hidrofobik gruplar çözücüye doğru yönelirken, hidrofilik polar baş gruplar bir arada toplanırlar. Sabunlar ve fosfolipidler aynı zamanda, çift tabakalı gibi daha karmaşık yapılar da oluşturabilirler. Fosfolipidlerdeki çift tabaka yapısı oldukça önemli olup, bu çift tabaka biyolojik membranların yapılarını oluşturur [3].



Şekil 2. 5 a) misel ve b) visel yapıları [3].

2.5 Termotropik Sıvı Kristaller

Çözücüye gereksinim duymayan ve sıcaklıkla faz oluşturabilen sıvı kristaller, *termotropik sıvı kristaller* olarak isimlendirilirler [3]. Bir molekülün termotropik bir sıvı kristal olabilmesi için gereken koşul, sert merkezi bir çekirdek (genellikle aromatik yapılı) ile esnek yan bir parçaya (genellikle alifatik gruplar) sahip olmasıdır. Bu yapısal gerekliliği sağlayan bileşikler, kalamitik veya diskotik sıvı kristal fazlarını oluşturabilirler [21].

Termotropik sıvı kristaller, mesofazın ortaya çıkışına göre enansiyotropik ve monotropik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. *Enansiyotropik sıvı kristallerde* mesofaz, hem katı molekülün ısıtılması ve hem de sıvı molekülün soğutulması sırasında ortaya çıkar. *Monotropik sıvı kristallerde* ise mesofaz, sadece sıvı molekülün soğutulması sonucu meydana gelir. Enansiyotropik sıvı kristal fazları termodinamik olarak kararlı iken, monotropik sıvı kristal fazları termodinamik olarak kararsızdır [3].

Termotropik sıvı kristaller, molekül geometrilerine göre üç gruba ayrılırlar:

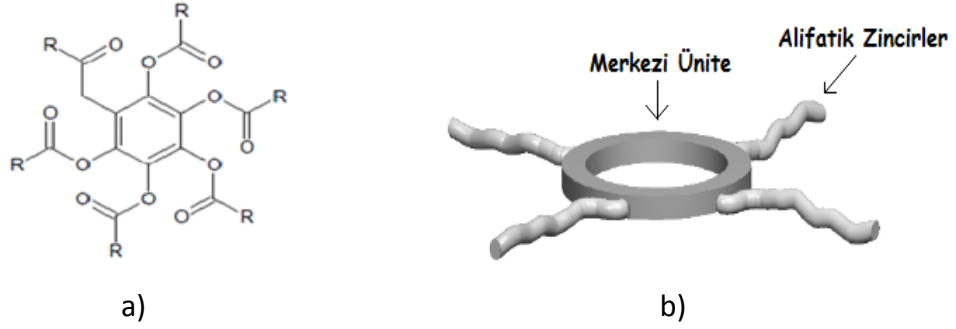
- 1-) Diskotik (disk şeklinde) molekül geometrili sıvı kristaller,
- 2-) Bükülmüş (muz şekilli veya "bent-core") molekül geometrili sıvı kristaller,
- 3-) Kalamitik (çubuksu) molekül geometrili sıvı kristaller.

Kalamitik (çubuksu) molekül geometrili sıvı kristaller, Bölüm 3'te ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

2.5.1 Diskotik (Disk Şekli) Molekül Geometrilili Sıvı Kristaller

Disk şeklindeki moleküller tarafından oluşturulan diskotik sıvı kristaller ilk olarak 1977 yılında Hindistan'lı bilim adamı Chandrasekhar ve meslektaşları tarafından tanımlanmıştır. O yıldan itibaren çok sayıda diskotik bileşik sentezlenmiş ve farklı birçok fazı keşfedilmiştir [22].

Diskotik sıvı kristal bileşiklerinde, moleküler eksenlerden biri, diğer iki eksenden çok daha kısadır. Burada, yapıyı disk şeklinde koruyabilmek için, moleküllerin merkezi kısımları belirli sertlikte olmalıdır. Bu sertlik genellikle benzen, trifenilen veya ftalosiyanın halkalarıyla sağlanır. Merkezi kısımlarda yer alan bu halkalara uygun sayıda (genellikle altı veya sekiz adet) esnek yan zincirlerin bağlanmasıyla disk şekilli moleküller elde edilebilir (bkz. Şekil 2.6) [23].



Şekil 2. 6 Diskotik mesogenlerin a) genel yapısı ve b) genel molekül şekli [23], [24].

Disk şekilli moleküller yaygın olarak nematik ve kolumnar fazlarını oluştururlar [25].

Nematik Diskotik Faz (N_D)

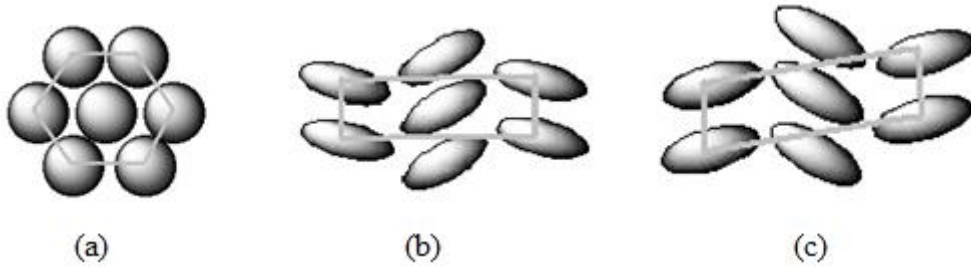
Nematik faza sahip diskotik materyaller, kalamitik moleküllerde görülen nematik faza benzer ve yalnızca yönelimsel düzene sahiptirler (bkz. Şekil 2.7). Nematik diskotik faz, en az düzenli faz olup, bu faza kolumnar fazdan daha az rastlanır [26].



Şekil 2. 7 Nematik diskotik faza sahip moleküllerin düzenlenmeleri [27].

Kolumnar Faz (Col)

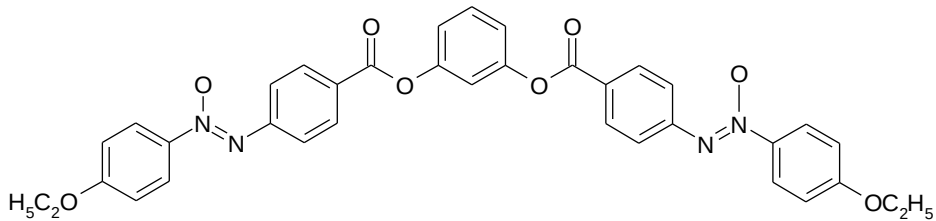
Kolumnar faz, disk şeklindeki moleküllerin birbiri üzerine dizilerek kolon şeklini aldığı faz olarak tanımlanır. Kolonların organize olma şekillerine göre hekzagonal (Col_h), dik açılı rektangular (Col_r) ve eğik açılı oblik (Col_{ob}) olmak üzere başlıca üç çeşit kolumnar faz bulunmaktadır (bkz. Şekil 2.8) [28].



Şekil 2. 8 a) Col_h faz yapısı b) Col_r faz yapısı ve c) Col_{ob} faz yapısı [29].

2.5.2 Bükülmüş (Bent-Core) Molekül Geometrilili Sıvı Kristaller

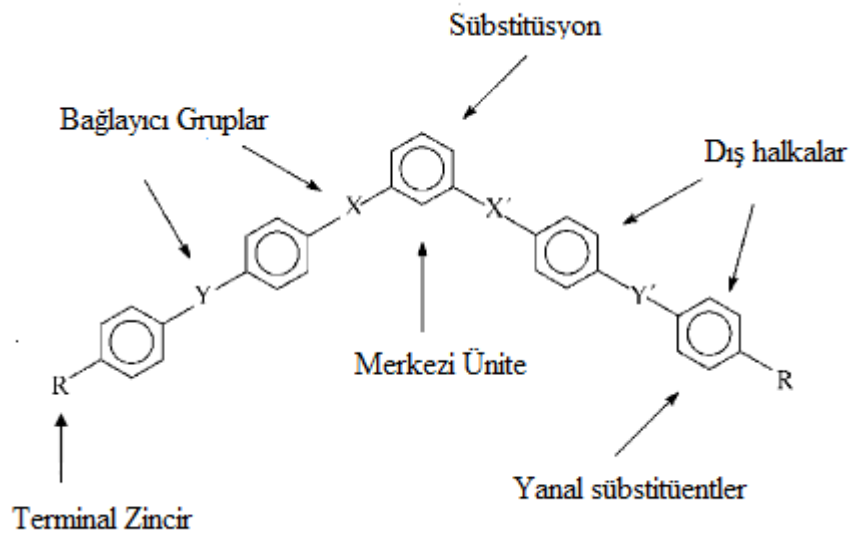
Bükülmüş molekül geometrilili bileşikler ilk olarak Vorländer ve Apel tarafından 1930'lu yıllarda keşfedilmesine rağmen, bu maddelerin kalamitik mesogenlerden farklı oldukları anlaşılamamış ve faz yapıları karakterize edilememiştir [30]. Şekil 2.9'da, Vorländer tarafından sentezlenen ilk "bent-core" bileşiği görülmektedir.



Şekil 2. 9 Vorländer tarafından sentezlenen ilk "bent-core" bileşiği [31].

Niori ve meslektaşları, lineer yapı yerine bükülmüş geometriye sahip bileşiklerin, yapılarında kiral bir merkez bulunmamasına rağmen mesofaz yapılarının polar düzende olduğunu ve kiral yapı sergilediklerini, bu nedenle bu tür bileşiklerin ferroelektrik ve antiferroelektrik özelliklere sahip olduklarını deneysel olarak açıklamışlardır. Bu özellik, bugün "bent-core" molekülere olan yoğun ilginin temelini oluşturmaktadır [32].

Genel olarak muz şekilli moleküller, beş veya daha fazla aromatik halka içerirler ve merkezi fenil halkasının 1,3- pozisyonlarından iki çubuksu kanat bağlanmıştır (bkz. Şekil 2.10) [33]. Halka sayısının artışıyla, geçiş sıcaklıklarında da artışlar gözlenmiştir [34]. "Bent-core" moleküllerin tipik özelliklerinin sergilenmesi için, iki kanat arasındaki bağlanma açısı, molekülün yapısına bağlı olarak 105° ve 140° arasında olmalıdır. Bu açı değerlerinin dışına çıktığında, polar olmayan mesofazlar elde edilir [32].



Şekil 2. 10 "Bent-core" bileşiklerin genel yapısı [34].

Banana Fazları

B_1 Fazı kolumnar yapısından dolayı kolumnar (Col) faz olarak değerlendirilir. Diskotik sıvı kristallerdeki kolumnar fazına benzeyen tipik mozaik tekstürleri, polarizasyon mikroskobu altında gözlemlenebilir [31].

B_2 Fazı aynı zamanda polar smektik C (SmC) fazı olarak da bilinmektedir. Polar "switching" davranışı da bulunmaktadır [35].

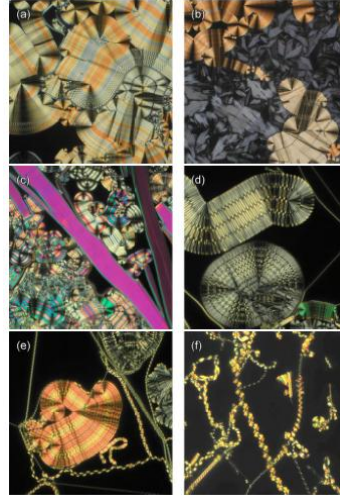
B₃ Fazı düşük sıcaklıkta B₂ fazının altında bulunan eğimli lamellar kristal fazdır [36]. Geniş açılı X-ray ölçümlerinde gözlenen birkaç keskin kırınım piklerinden dolayı bu faz, kristalimsi faz olarak da değerlendirilebilir [35].

B₄ Fazı B₃ fazının soğutulmasıyla elde edilir. "Bent-core" sistemlerde en düşük sıcaklıklarda görülür [37].

B₅ Fazı ilk olarak 1998 yılında, 2-metil türevlerini içeren "bent-core" sistemlerinde gözlenmiştir. Ferroelektrik ve antiferroelektrik özellik gösteren çok sayıda alt fazı bulunmaktadır [38].

B₆ Fazı SmC_c, Sm_{int} veya Sm_c gibi sembollerle de ifade edilir [39]. Bazen, B₁ fazının daha yukarı sıcaklık aralıklarında da gözlemlenebilir [35].

B₇ Fazı polar SmC fazlarından birisidir. Tüm mesofazlar içinde en etkileyici tekstüre sahip faz olarak bilinir. Şekil 2.11'de, B₇ mesofazının tekstürleri görülmektedir [35].



Şekil 2. 11 B₇ mesofazının tekstür görüntüleri [35].

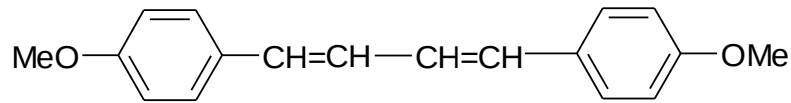
B₈ Fazı 2001 yılında Bedel ve grubu tarafından keşfedilmiştir. Antiferroelektrik davranış sergilemektedir [40].

KALAMİTİK (ÇUBUKSU) MOLEKÜL GEOMETRİLİ SIVI KRİSTALLER

3.1 Tarihçesi ve Gelişimi

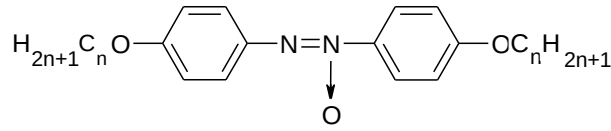
1888 yılında maddenin sıvı kristal halinin keşfedilmesinden sonra, yaklaşık 15 yıl boyunca moleküler yapı ile sıvı kristal fazları arasındaki ilişkiye dair herhangi bir bilgi mevcut değildi. Halle Üniversitesi'nden Daniel Vorländer, sıvı kristal kimyasını kuran ve uzun moleküler şekle sahip moleküllerle ilgili kuralları ortaya koyan ilk bilim insanı olmuştur. Vorländer'in belirlediği kurallar günümüzde geçerli olmakla birlikte, aradan geçen neredeyse 100 yılda yeni prensipler eklenmekte ve bu sayede çok sayıda yeni sıvı kristal bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmektedir.

1889 yılında Fittig ve Politis, Şekil 3.1'de yapısı görülen kalamitik sıvı kristal bileşiğini sentezlemiş ve bu bileşiğin 225 °C ile 235 °C arasında eriyerek bulanık bir görünüm aldığını gözlemlemişlerdir [41].



Şekil 3. 1 Fittig ve Politis tarafından sentezlenen kalamitik sıvı kristal bileşiği [41].

1890 yılında Gattermann ve Ritschke, 4,4-di-n-alkiloksiazoksibenzen'in homolog serileri olan p-azoksianisol, p-azoksifentol ve anisol-azoksifentol bileşiklerini sentezlemişlerdir (bkz. Şekil 3.2) [42].

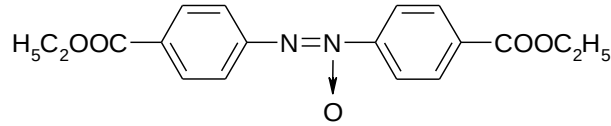


n = 1: p-azoksianisol = PAA

n = 2: p-azoksifentol = PAP

Şekil 3. 2 Gattermann ve Ritschke'nin sentezlediği homolog seri bileşikler [42].

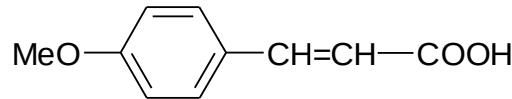
İlk smektik sıvı kristal bileşiği, Vorländer ve öğrencileri Meyer ile Dahlem tarafından sentezlenmiştir (bkz. Şekil 3.3). Bu bileşikte sıvı kristal özelliklerinin saptanması şans eseri olmuştur. Çünkü o zamanlar elde edilen küçük miktardaki bilgiler, sıvı kristal fazların ortaya çıkışı için gerekli olan yapısal moleküler düzenlenmelere ait kuralların türevlendirilmesi için yeterli değildi [42].



Şekil 3. 3 Vorländer ve grubu tarafından sentezlenen ilk sıvı kristal bileşik [42].

1900 yılında Vorländer, yeni sıvı kristal bileşiklerini sentezlemek ve moleküler yapı ile sıvı kristal özellikleri arasındaki bağlantıları ortaya çıkarmak amacıyla sistematik bir programa başlamıştır. Vorländer 1908 yılında, sıvı kristallerin kimyasal yapısıyla ilgili kuralını sunmuş ve sıvı kristal fazları elde etmenin bir yolu olarak, lineer yapıdaki moleküllere gereksinim duyulduğunu belirtmiştir. Bu kural, günümüzde halen geçerliliğini sürdürmekle birlikte, literatüre yeni kurallar da kazandırılmaktadır [42].

1901 yılında Van Romburgh, 4-metoksisinamik asit (bkz. Şekil 3.4) bileşiğini sentezlemiş ve bu maddenin 169 °C'de bulanık bir görünüm aldığını, ardından 185 °C'de berraklaştığını gözlemlemiştir. Bu bileşik, modern terminolojide "supramoleküler" olarak adlandırılan, hidrojen bağlı sıvı kristal bileşiklerinin ilk örneğidir [41].



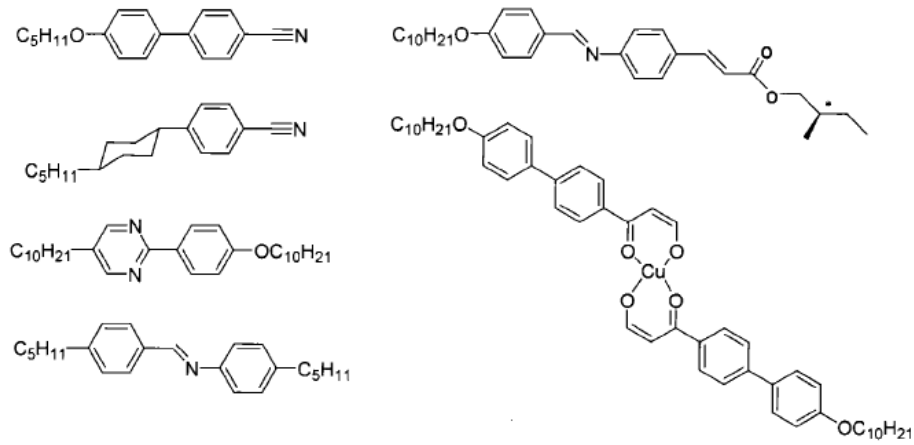
Şekil 3. 4 Van Romburgh'un sentezlediği kalamitik sıvı kristal bileşiği [41].

İlerleyen yıllarda ise, kalamitik sıvı kristallerin smektik fazları keşfedilmiştir [41].

1974 yılında Robert Meyer, kiral moleküllerin eğimli smektik fazlarının ferroelektrik özellikte olabileceğini belirtmiştir. Meyer'in bu tahmini 1975 yılında doğrulanmış ve bugüne kadar çok sayıda ferroelektrik sıvı kristal bileşiği sentezlenmiştir. Noel Clark ve Sven Lagerwal ise, ferroelektrik sıvı kristal bileşiklerinin teknolojik olarak kullanımlarının mümkün olduğunun farkına varmışlardır. Günümüzde, birçok teknolojik uygulamada kalamitik sıvı kristal bileşiklerinden yoğun olarak yararlanılmaktadır [13].

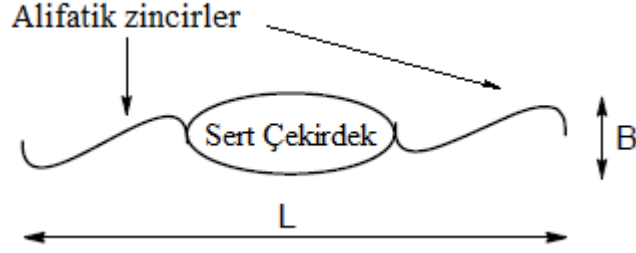
3.2 Genel Bilgi

Çubuk şeklindeki moleküller, geniş kanatlara sahip olmalarından dolayı sıklıkla sıvı kristal fazlarını oluştururlar ve bu bileşikler *kalamitik sıvı kristaller* olarak bilinirler (bkz. Şekil 3.5). Kalamitik mesogenler genellikle uzun eksenleri boyunca belirli sertliğe sahiptirler. Bu yapısal sertlik genellikle, birbirlerine direkt olarak veya bağlayıcı bir grup ile bağlanmış olan halka yapılarıyla oluşturulur. Diğer taraftan akışkanlık, molekülün bir ucunda (veya her iki ucunda) yer alan alifatik zincirler tarafından kazandırılır [3].



Şekil 3. 5 Kalamitik sıvı kristal moleküllere örnekler [3].

Kalamitik veya çubuk şekilli sıvı kristaller, Şekil 3.6'da görüldüğü üzere uzun moleküler şekle sahip mesomorfik bileşiklerdir. Moleküler uzunluğun (Length = L), moleküler genişlikten (Breadth = B) bariz bir şekilde büyük olması, moleküle anisotropi özelliğini kazandırmaktadır [21].



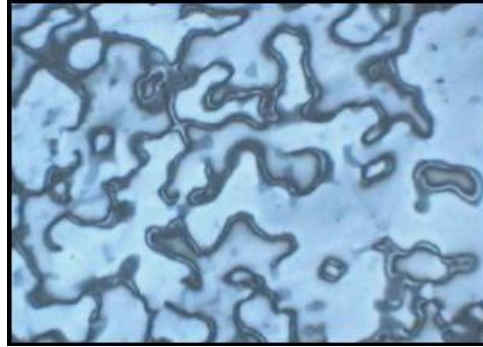
Şekil 3. 6 Kalamitik sıvı kristallerin genel şekli ($L \gg B$) [21].

3.3 Kalamitik Sıvı Kristal Moleküllerinin Fazları

Kalamitik mesogenlerin sıvı kristal mesofazları üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar nematik, smektik ve kiral mesofazlardır [43].

3.3.1 Nematik Mesofaz (N)

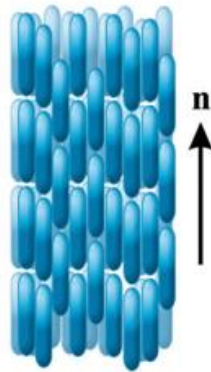
Nematik faza sahip moleküller polarizasyon mikroskopunda incelendiğinde, bu moleküllerin tekstürlerinin ipliksi görüntüye sahip oldukları görülmektedir (bkz. Şekil 3.7) ve bu nedenle nematik ismi, Yunanca ipliksi anlamına gelen "nemos" sözcüğünden türetilmiştir. Nematik faz tüm mesofazlar içinde en düzensiz yapıya sahip olup, viskozitesi en düşük olan fazdır. Bu nedenle oldukça akışkandır ve isotropik sıvılara en çok benzeyen fazdır [44].



Şekil 3. 7 Nematik fazın polarizasyon mikroskobu altındaki ipliksi görünümü [23].

Nematik fazda moleküller birbirlerine yaklaşık olarak paralel hizalanmışlardır. Bu fazda moleküller konumsal bir düzene sahip değillerken, yalnızca yönelimsel düzen gösterirler [45]. Moleküllerin uzun eksenleri boyunca tercih ettikleri en uygun yöne *direktör* adı verilmekte ve kısaca **n** ile gösterilmektedir (bkz. Şekil 3.8). Direktör, nematik faza sahip moleküller için ortalama bir yönelimi temsil etmekle beraber,

nematik faz için bir düzen parametresi olarak da görülebilir [46]. Ek olarak, yaklaşık kırk beş yıldır teknolojik uygulamalarda nematik fazdan yararlanılmaktadır [47].



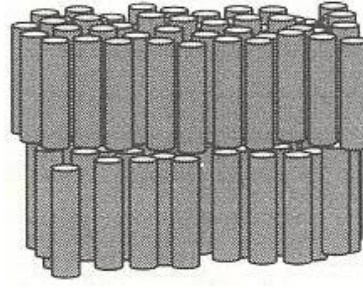
Şekil 3. 8 Nematik faza sahip moleküllerin yönlenmeleri [48].

3.3.2 Smektik Mesofazlar (Sm)

Yunanca sabun anlamına gelen "smectos" sözcüğünden türetilen smektik faz, Friedel tarafından isimlendirilmiştir. Smektik faz, nematik fazdan daha düzenli olup, hem pozisyonel ve hem de yönelimsel düzene sahiptir. Smektik faz içinde moleküller, tabaka yapıları oluştururlar ve tabakalar içinde serbestçe hareket edebilirler [44].

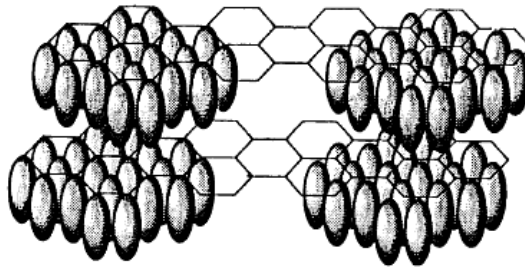
Nematik fazın aksine, birkaç çeşit smektik faz tanımlanmıştır. Smektik fazların sayısı tam olarak bilinmemekle birlikte, en çok karşılaşılan smektik fazlar, SmA, SmB, SmC, SmF, SmG, SmH, SmI ve SmK'dır. Smektik fazların çok çeşitli olmalarının sebebi, tabaka içinde ve tabakalar arasında moleküler düzenlenmelerin farklı olmasından kaynaklanmaktadır [49]. Smektik fazlar içinde en önemli olanlar, SmA, SmB ve SmC fazlarıdır [50].

Smektik A mesofazında moleküller, uzun moleküler eksenleri boyunca dönebilirler. Moleküller tabaka içinde dikey olarak yönlenmişlerdir (bkz Şekil 3.9). Tabakalar birbirleri üzerinden kayabilirler ve hatta moleküller bir tabakadan diğerine hareket edebilirler [44].



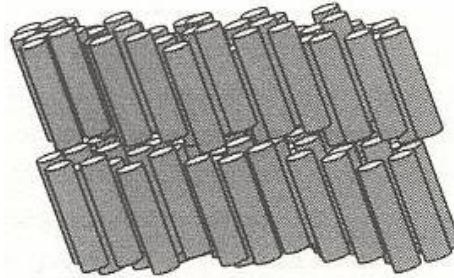
Şekil 3. 9 Smektik A mesofazında moleküllerin yerleşimleri [51].

Smektik B mesofazında moleküller, smektik düzlem içinde hekzagonal ağlar şeklinde yönlenmişlerdir (bkz. Şekil 3.10) [52].



Şekil 3. 10 Smektik B mesofazında moleküllerin yerleşimleri [52].

Smektik C mesofazında ise moleküller, Smektik A fazına benzer tabaka yapıları oluştururlar. Fakat SmC mesofazında moleküller, tabakalar içinde belirli bir açı ile yönlenirler (bkz. Şekil 3.11).



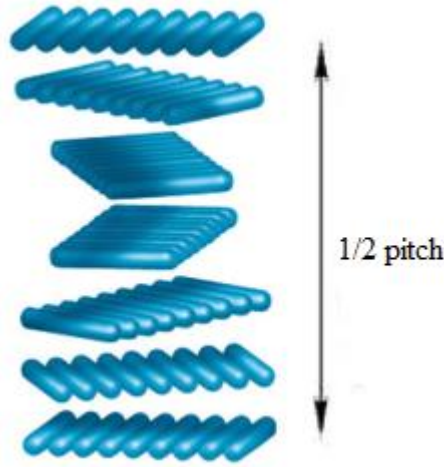
Şekil 3. 11 Smektik C mesofazında moleküllerin yerleşimleri [51].

3.3.3 Kiral Kalamitik Sıvı Kristaller ve Fazları

3.3.3.1 Kiral Nematik (Kolesterik, N*) Faz

Bu mesofaz, 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Reinitzer tarafından keşfedilen kolesteril benzoat bileşiğinde gözlemlendiğinden dolayı kolesterik (kiral nematik, N*) faz olarak da adlandırılır [36]. Bugün, kiral nematik faz sergileyen farklı birçok materyal vardır [49].

Kiral nematik faz, bir veya daha fazla kiral merkez içeren bir materyalin, nematik bir moleküle ilave edilmesiyle elde edilir. Kiral nematik faz, tıpkı nematik faza benzemektedir. Fakat burada moleküller, tabakalar halinde düzenlenmişlerdir ve her bir tabakada direktör belli belirsiz bir dönüş sergilemektedir. Heliksel yapıda olan bu dönüşün 360°'yi tamamlaması sonucu ortaya çıkan mesafeye *adım uzunluğu (pitch)* denir (bkz. Şekil 3.12). Pitch, genellikle sıcaklıkla ters orantılıdır; sıcaklık arttıkça azalır, sıcaklık azaldıkça artar [44].

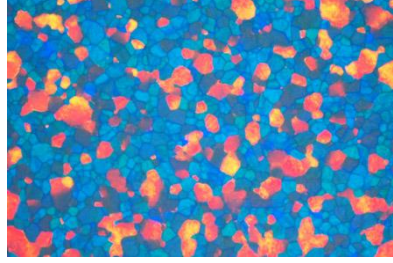


Şekil 3. 12 Kolesterik faza sahip moleküllerin düzenlenmeleri [48].

3.3.3.2 Blue (Mavi) Faz

"Blue faz", sıvı kristal sistemlerinde kiral nematik (kolesterik) faz ile isotropik sıvı faz arasında ortaya çıkan bir fazdır. Keşfi, Reinitzer'in 1888 yılındaki çalışmalarına kadar uzanmaktadır. 1956 yılında ise Gray, "Blue Faz" ismini vermiştir [53]. Bu faz oldukça akışkan olup, polarize ışığı seçici yansıtmasından dolayı karakteristik olarak yoğun mavi renge sahip tekstürler sergiler (bkz. Şekil 3.13). Blue faz oldukça dar sıcaklık aralığında,

yalnızca birkaç Kelvin’de gözlemlenebilmektedir. Bu nedenle uygulama alanlarında güçlükler neden olmaktadır. Fakat son yıllarda Blue faz aralığının oldukça geniş olduğu sıvı kristaller de rapor edilmiştir [54].



Şekil 3. 13 Blue faza ait örnek bir tekstür [55].

3.3.3.3 Kiral Smektik Fazlar (Sm^*)

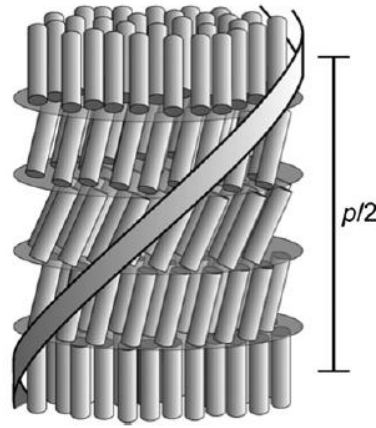
Kiral Smektik A (SmA^*) Fazı

Kiral smektik A fazının özellikleri, kiral olmayan smektik A fazının özelliklerine oldukça benzemektedir. Bu yüzden smektik A ve kiral smektik A fazlarını birbirinden ayırmak güçtür. Kiral smektik A fazına geçiş sırasında gözlenen dielektrik ve elektrooptik özellikler nedeniyle ilgi çekicidir. SmA^* fazının geçiş sıcaklıkları, SmC^* fazına yakındır ve SmC^* fazı gibi, SmA^* fazı da ferroelektrik özellik gösterir [56]. Diğer taraftan, moleküler düzenlenmeleri kiral smektik C fazındaki gibi eğimli olmamalarına rağmen elektroklinik etkiye (EC) sahiptir. Elektrokliniklik, kiral smektik A fazında ortaya çıkan ve küçük bir manyetik alan farkında bile kiral smektik C fazının gösterdiği dönme (switching) hızından 100 kat daha hızlı olan bir etkidir [57].

Kiral Smektik C (SmC^*) Fazı

Kiral smektik C fazı, SmC fazının kiral analogudur. SmC fazının molekülleri kiral olduğunda, faz yapısı temelde aynıdır. Fakat moleküler kiralite, moleküler eğimin yönünde belli belirsiz ve kademeli bir değişikliğe sebep olmaktadır. Burada, eğim açısında herhangi bir değişiklik söz konusu değildir. Tabakadan tabakaya kademeli olarak gerçekleşen eğim yönündeki bu değişiklik, heliks yapısının oluşmasına neden olur (bkz. Şekil 3.14). Burada, sıcaklık ile adım uzunluğu (pitch) doğru orantılıdır;

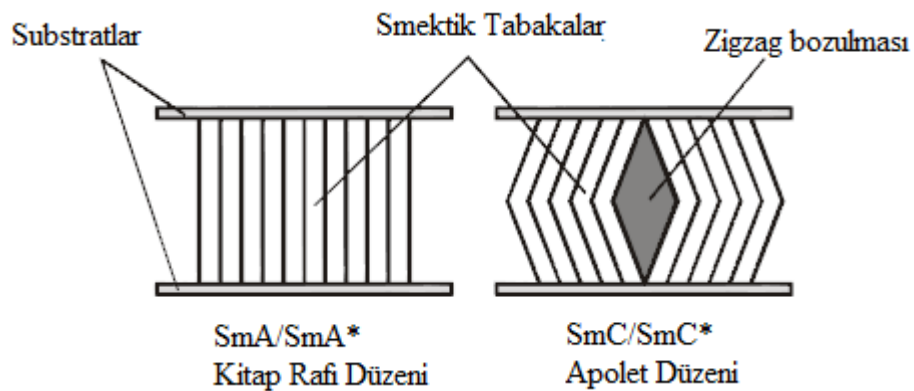
sıcaklık arttıkça uzar, sıcaklık azaldıkça kısalır [4]. SmC* fazı ferroelektrik özellik gösterebilmektedir. Bu özellik, birçok teknolojik sistem için temel oluşturmaktadır [50].



Şekil 3. 14 Kiral smektik C fazının heliks yapısı [58].

3.3.3.4 De Vries Özelliği Gösteren Sıvı Kristaller

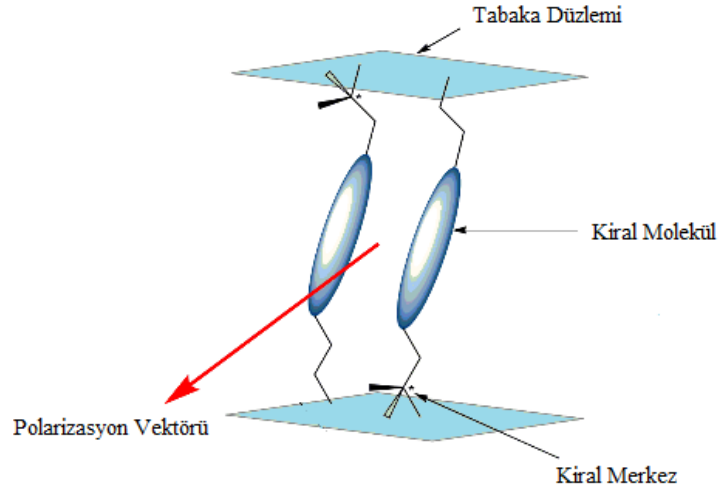
1990'lı yıllarda yapılan araştırmalarda, De Vries özelliğinin ferro- ve antiferroelektrik sıvı kristallerin paraelektrik olan kiral smektik A fazdan, kiral smektik C fazına geçişi sırasında molekülde meydana gelen kırılma açısı ile ilişkili olduğu keşfedilmiş ve bunun çeşitli problemlere yol açtığı gözlenmiştir. Bu fikri 1970'lerde ortaya atan ve ilk geliştiren kişi Amerikalı kristallograf Adriaan de Vries olması sebebiyle, bu özellik "**de Vries**" özelliği ismini almıştır [59]. De Vries özelliği gösteren sıvı kristaller, smektik A fazından, smektik C fazına geçerken tabaka aralıkları neredeyse değişmez. Fakat, smektik C fazına geçişte meydana gelen açı, zigzag bozulmalarına (chevron defects) neden olur [60]. Şekil 3.15'de zigzag bozulmalarına ait örnek bir model görülmektedir [61].



Şekil 3. 15 Smektik A fazından smektik C fazına geçişteki düzlemin bozulması [61].

3.3.3.5 Ferroelektrik, Antiferroelektrik ve Ferrielektrik Sıvı Kristaller

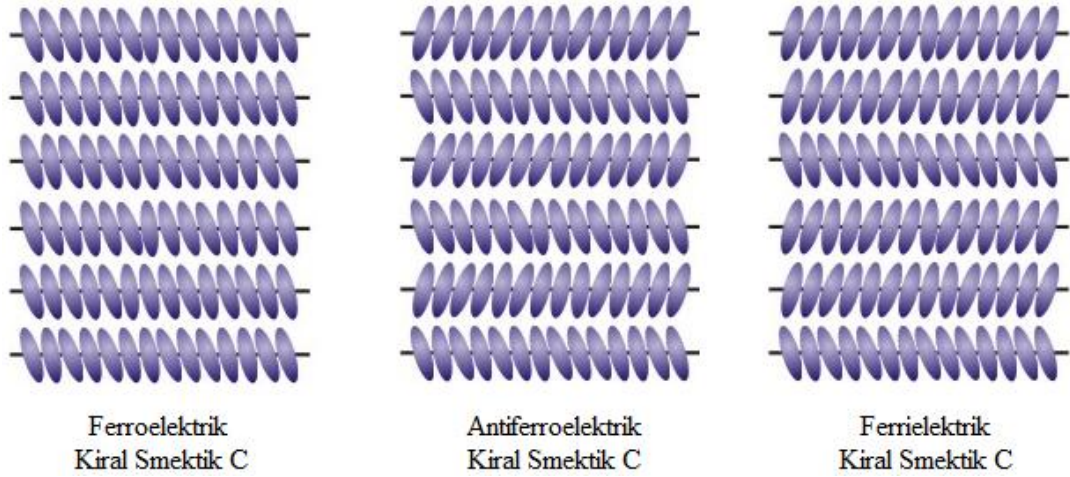
Sıvı kristallerde ferroelektrik özelliği ilk olarak 1975 yılında Meyer ve meslektaşları tarafından, eğimli kiral smektik faz olan SmC^* fazında keşfedilmiştir. Meyer, SmC^* fazı sergileyen moleküllerin, sahip oldukları moleküler kiraliteden ve bunun sonucunda meydana gelen heliksel düzenlenmeden dolayı, kendiliğinden polarizasyon meydana getirdiklerini rapor etmiştir (bkz. Şekil 3.16) [62]. Daha sonra 1980 yılında Clark ve Lagerwall, ferroelektrik özellik gösteren bileşiklerin elektrooptik uygulamalarda da kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Bu gelişmelerden sonra, ferroelektrik özellik gösterebilen optikçe aktif smektik sıvı kristallere olan ilgi yoğun bir şekilde artmıştır [21].



Şekil 3. 16 SmC^* fazında polarizasyon vektörünün yönü [63].

Antiferroelektrik sıvı kristaller ise, sentezlenen bileşiklerin antiferroelektrik özellik gösterdikleri bilinmeden, tesadüf eseri keşfedilmiştir. Antiferroelektrikliğin varlığı, bir takım seri deneyler sonucunda ortaya çıkarılmıştır [25]. Antiferroelektrik fazda da, ferroelektrik fazda olduğu gibi kendiliğinden polarizasyon ve kiralite mevcuttur [64]. Antiferroelektrik fazın, ferroelektrik fazdan farkı, ferroelektrik fazda yapının, heliksin her 180° 'de bir dönüşüyle tekrarlanmasıyken, antiferroelektrik fazda bu dönüş her 360° 'de bir olmaktadır [25]. Diğer önemli bir fark ise, antiferroelektrik fazda moleküllerin eğim yönü, ferroelektrik fazdaki moleküllerin eğim yönüne zıt olmasıdır [64]. Ferrielektrik sıvı kristal fazda ise, tabaka yapısındaki değişim simetrik değildir. Bir

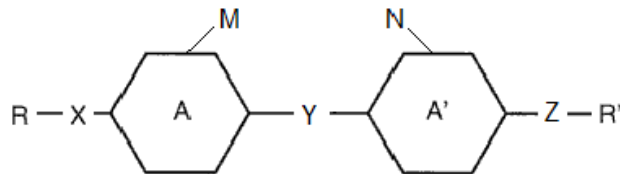
yöne eğimli olan tabaka sayısı, diğer yöne eğimli olan tabaka sayısından farklı olabilmektedir (bkz. Şekil 3.17) [63].



Şekil 3. 17 Ferroelektrik, antiferroelektrik ve ferrielektrik sıvı kristallerde moleküllerin düzenlenmeleri [65].

3.4 Kalamitik Sıvı Kristal Bileşiklerinde Yapı-Mesogenite İlişkisi

Şekil 3.18’de genel bir yapısı verilen kalamitik bileşiklerin çoğu, birbirlerine direkt olarak veya bağlayıcı gruplarla (Y) bağlanan iki veya daha fazla halka (A ve A’) içerir ve terminal zincirler (R ve R’) ile yanıl süstitüentlere de (M ve N) sahip olabilirler [66]. Sadece çekirdeğin kendisi sıvı kristal fazlarını ve düşük erime noktasını sağlayamaz. Esneklik ve düşük erime noktası, terminal zincirler ile elde edilir [11]. Terminal zincir olarak genellikle alkil grupları gibi esnek parçalar kullanılırken, yanıl süstitüent olarak halojenler ile metil ve siyano gibi küçük gruplar kullanılır [66].

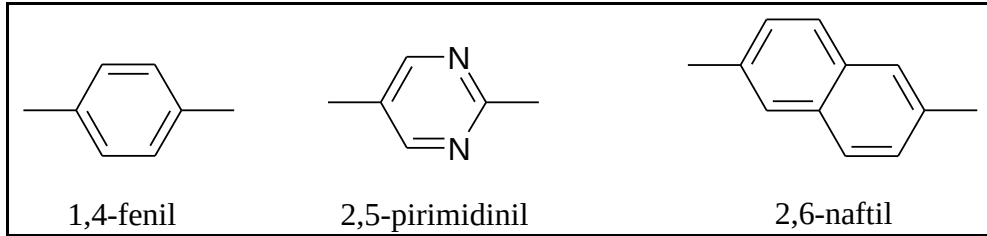


Şekil 3. 18 Kalamitik bileşiklerin genel yapısı [23].

3.4.1 Çekirdek Yapıları

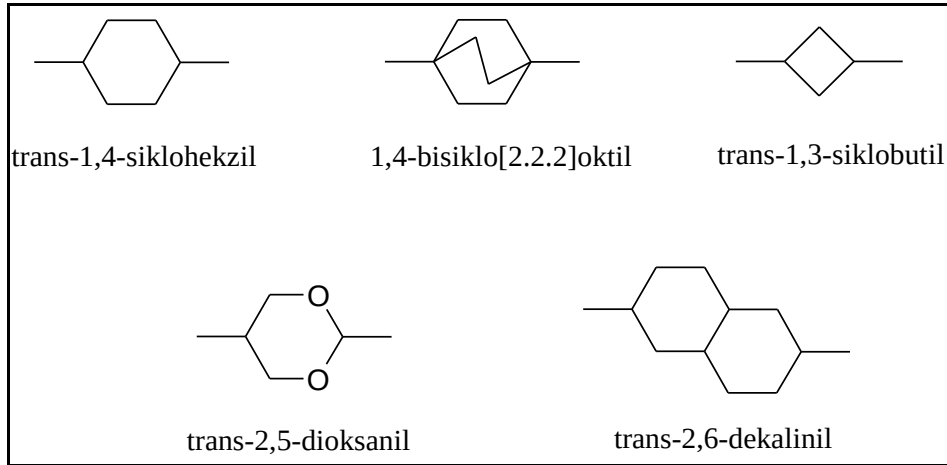
Kalamitik bir molekülde çekirdeğin tam olarak tanımlanması zor olabilmekle beraber, çekirdek genellikle lineer olarak bağlanmış halka birimlerinden oluşan sert birim olarak tanımlanır. Çekirdek sıklıkla, bağlayıcı gruplar ile yanal sübstitüentleri içeren halka yapıları olarak da kabul görmektedir [11].

Kalamitik sıvı kristal bileşiklerin çoğu, 1,4-fenil, 2,5-pirimidinil ve 2,6-naftil gibi aromatik halkalara sahiptir (bkz. Şekil 3.19). 1,4-fenil halkasının sentezi, göreceli olarak diğer halkaların sentezlerinden daha kolay olduğundan, kalamitik sıvı kristal molekülleri genellikle 1,4-fenil halkasını içerirler [11].



Şekil 3. 19 Kalamitik sıvı kristal moleküllerinde sıklıkla kullanılan halka yapıları [11].

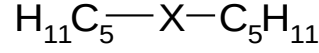
Daha az sıklıkta olmakla birlikte, alisiklik halka yapıları da kalamitik sıvı kristallerde kullanılmaktadır (bkz. Şekil 3.20) [11].

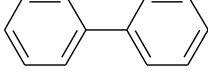


Şekil 3. 20 Kalamitik sıvı kristal moleküllerinde kullanılan alisiklik yapıya örnekler [11].

Moleküllerin mesogenitesi için gerekli olan başlıca anisotropi, çekirdek tarafından oluşturulur. Çekirdek aynı zamanda, göreceli olarak yüksek erime noktasının nedeni olarak kabul edilir ve halka sayısı arttıkça erime noktasında da artışlar gözlenir (bkz. Çizelge 3.1) [66].

Çizelge 3. 1 Kalamitik moleküllerde halka sayısının artışıyla erime noktalarının yükselmesi [66].



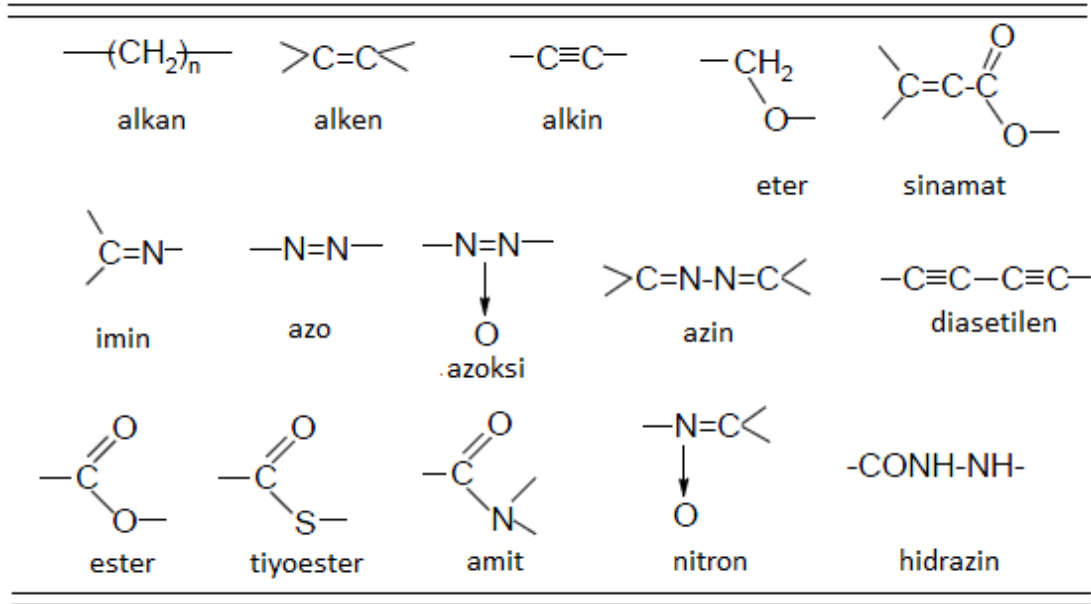
<i>X</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)</i>
	K 12 SmE 47 SmB 52 Iso
	K 192 Sm 213 Iso
	K 297 SmA 352 Iso

Erime noktalarının oldukça yüksek olmasından dolayı, halka sayısı yüksek olan molekülde mesogenik özellikler çoğu zaman belirlenemeyebilir. Bu nedendir ki, sert merkezi çekirdeğin kendisi, sıvı kristal fazlarını oluşturmada yeterli değildir. Erime noktasını düşürmek amacıyla moleküle ilave edilen terminal grup(lar), moleküle belirli bir esneklik kazandırarak faz oluşumuna yardımcı olurlar [66].

3.4.2 Bağlayıcı Gruplar

Kalamitik sıvı kristal bileşiklerinde bağlayıcı gruplar, molekülün esnekliğini ve uzunluğunu artırmak amacıyla kullanılırlar. Bağlantı grupları faz geçişlerine ve fiziksel özelliklere olan etkileri nedeniyle oldukça önemlidirler [50]. Sıvı kristal faz oluşumunu kolaylaştırmak için, bağlayıcı gruplar çekirdeğin doğrusallığını sürdürmeli ve molekülün diğer kısımlarıyla uyumlu olmalıdırlar [11].

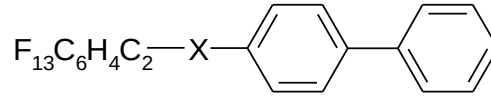
Bağlayıcı grup olarak önceleri azo (-N=N-) ve imin (Schiff bazı, -CH=N-) grupları kullanılmakla birlikte, son yıllarda farklı birçok grup da bağlayıcı grup olarak kendilerine yer bulmuşlardır (bkz. Şekil 3.21) [11].



Şekil 3. 21 Kalamitik sıvı kristal bileşiklerinde kullanılan bağlayıcı gruplar [21].

Bağlayıcı grupların sıvı kristal özellikleri üzerine olan etkilerini görmek amacıyla, örnek literatür çalışmaları Çizelge 3.2’de verilmiştir. Bu bileşiklerde, merkezi ünite olarak bifenil çekirdek ve terminal grup olarak fluoroalkil zinciri kullanılmıştır [67].

Çizelge 3. 2 Bağlayıcı grupların faz geçiş sıcaklıklarına etkileri [67].



Bileşik	X	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
I	-N=CH-	K 57 SmA 105 Iso
II	-NHC(O)-	K 175 Iso
III	-N(CH ₃)C(O)-	K 87 SmA 90 Iso
IV	-C(O)O-	K 80.5 SmA 113.2 Iso
V	-O(C)O-	K 70.5 SmA 72 Iso
VI	-SC(O)-	K 51.6 SmA 152 Iso
VII	-SCH ₂ O-	K 71.6 Iso
VIII	-SCH ₂ -	K 59.7 Iso
IX	-O-	K 81.4 SmE 96.1 SmA 105.5 Iso

Amit bağlayıcı grubunu içeren Bileşik II ve Bileşik III'de, tiyoeter bağlayıcı grubunu içeren Bileşik VIII ve hemitiyoasetal bağlayıcı grubunu içeren Bileşik VII'de smektik karakterin baskılandığı görülmektedir. $-OC(O)$ tipindeki ester bağlayıcı grubuna sahip Bileşik V, çok kısa aralıklı SmA fazını gösterirken, $-C(O)O-$ tipindeki ester bağlayıcı grubuna sahip Bileşik IV ve sırasıyla eter, imin ve tiyoester bağlayıcı gruplarını içeren Bileşik IX, Bileşik I ve Bileşik VI, geniş mesofaz aralığına sahip SmA fazını sergilemektedirler. Ek olarak Bileşik IX polimorfizme sahip olup, SmE fazını göstermektedir [67].

Son yıllarda, kalamitik sıvı kristal bileşiklerinde ester bağlayıcı grupları sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun nedeni, ester grubunun diğer gruplara göre daha kararlı oluşu, daha kolay sentezlenebilmesi ve düşük erime noktasına sahip uygulamaya yönelik sıvı kristal fazlarını oluşturabilmesidir. Ester grubu polar bir grup olup, bu polarlık moleküllerin tabakalı bir şekilde paketlenmelerini sağlar ve böylece smektik fazlar ortaya çıkar. Fakat smektik fazların gözlemlenebilmesi için, her iki terminal pozisyonda bulunan hidrokarbon zincirinin yeterince uzun olması gerekmektedir. Uzun hidrokarbon zincirleri moleküllerin tabakalı düzenlenmesini kararlı hale getirerek smektik fazların ortaya çıkışını kolaylaştırırlar [11].

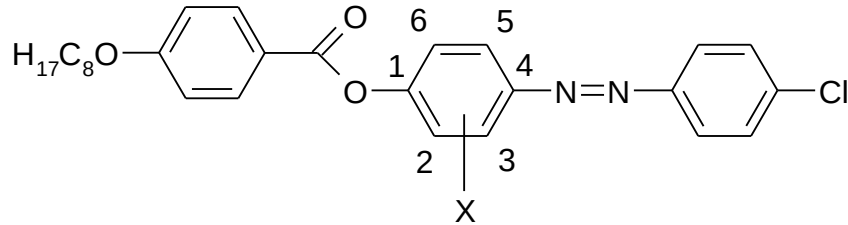
3.4.3 Yanal Sübstitüentler

Sıvı kristal sistemlerinde farklı birçok grup (F, Cl, Br, CN, NO_2 , CH_3 , CF_3 gibi), yanal sübstitüent olarak kullanılmaktadır. Bu gruplar, merkezi çekirdek halkaları üzerinde yer alabilecekleri gibi, dış halkalarda, terminal ve bağlayıcı grup üzerinde de bulunabilirler [11].

Denilebilir ki, bir molekülün yan kısımlarına ilave edilen herhangi bir sübstitüent, molekülün genişliğini (B) artırarak moleküler paketlenmeyi bozar ve sonuçta sıvı kristal faz kararlılığını azaltır. Faz kararlılığının azalması birçok açıdan olumsuz bir etki olarak görülürken, burada, moleküler paketlenmenin bozulması bilhassa istenilen bir durumdur. Mesomorfik ve fiziksel özellikler yönünden, yanal sübstitüentlerin kullanımından kaynaklanan moleküler paketlenmenin bozulması sıvı kristallerin uygulama alanlarında çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Birçok ilginç ve kullanışlı sıvı kristal materyal, uygun yanal sübstitüentlerin kullanımıyla elde edilmektedir [11].

Yanal sübstitüentlerin mesomorfik özellikler üzerine olan etkilerini incelemek amacıyla, literatür araştırması olarak Al-Hamdani ve grubunun (2010) çalışması Çizelge 3.3’de sunulmuştur. Sentezlenen bileşikler incelendiğinde, tüm fazların enansiyotropik olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3. 3 Yanal sübstitüentlerin faz geçiş sıcaklıklarına etkileri [68].



Bileşik	X	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
X	3-H	K ₁ 94.82 K ₂ 109.63 SmC 175.98 N 219.17 Iso
XI	3-OH	K 103.23 N 217.41 Iso
XII	3-Cl	K 80.81 N 160.89 Iso
XIII	2-Cl	K 77.92 N 160.00 Iso
XIV	3-CH ₃	K 89.13 N 165.8 Iso
XV	3-F	K 80.3 SmC 154.44 N 203.33 Iso

2-pozisyonundan klor atomunun bağlı olduğu Bileşik **XIII**’de klor atomu, ester grubuna yakın konumda olduğundan, bu iki grup arasında bir itme meydana gelmektedir. Sonuçta bu itme, nematik faz kararlılığının azalmasına sebebiyet vermektedir. Klor atomunun 3-pozisyonundan bağlı olduğu Bileşik **XII**’de ise, klor atomu ester grubuna uzak olduğundan, bu iki grup arasında bir itme söz konusu değildir. Bu nedenle, Bileşik **XIII**’ün faz kararlılığı, Bileşik **XII**’ye göre daha fazla azalıp, sonuç olarak berraklaşma noktası daha fazla düşecektir [68]. Bileşik **XI**’de ise -OH grubu, azometin grubu ile moleküliçi hidrojen bağı oluşturduğundan, -OH grubunun molekülün genişliği üzerine olan etkisi azalır. Bu nedenle Bileşik **XI**, diğer bileşiklerden daha yüksek nematik faz kararlılığına sahiptir [23].

Bileşik **XV**’de ise, flor sübstitüenti içeren azo bileşiği, sübstitüent içermeyen Bileşik **X**’daki gibi, yüksek sıcaklık aralığına sahip nematik ve smektik fazlarını sergiler. Bileşik

XV'deki flor sübstitüenti, diğer sübstitüentlerden daha küçük olduğundan, molekülün genişliğinin artmasına yardımcı olamaz. Dolayısıyla berraklaşma noktasında bir düşüş gözlenmez [23].

3.4.4 Terminal Sübstitüentler

Genel olarak kalamitik sıvı kristal bileşiklerinde sert çekirdek, sıvı kristal fazlarını oluşturmada tek başına etkili değildir. Faz oluşumunda düşük erime noktalarını sağlamak ve mesofaz yapısı içinde moleküler hizalanmayı kararlı hale getirmek amacıyla molekülün belirli oranda esnekliğe sahip olması gerekmektedir. Bu esneklik terminal sübstitüentlerin kullanılmasıyla elde edilir [23]. Terminal sübstitüent olarak genellikle alkil ve alkiloksi grupları kullanılmakla birlikte, florlanmış alkil ve alkiloksi grupları ile, halojenler, alkenil, alkinil, siyano ve nitro gibi çeşitli gruplar da kullanılmaktadır [66].

Terminal sübstitüentlerin mesomorfik özellikler üzerine çeşitli etkileri vardır. Örneğin, alkil, alkoksi veya dallanmış zincirler kullanılarak geçiş sıcaklıkları artırılıp azaltılabilir, siyano ve flor gibi polar sübstitüentler kullanılarak moleküler eksen boyunca dipoller oluşturulabilir, kiral dallanmış zincirler kullanılarak kiral mesogenler elde edilebilir veya spesifik bir faz oluşturulabilir (Örneğin, kısa alkil zincirleri nematik faz oluşturma eğilimindedir) [21].

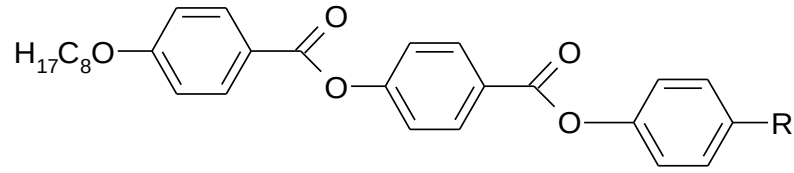
3.4.4.1 Düz Alkil ve Alkiloksi Zincirleri

Terminal zincirlerin faz oluşumundaki rolleri henüz tam anlamıyla anlaşılamamış olmasına rağmen, uzun alkil ve alkiloksi zincirlerinin sert çekirdeğe esneklik kazandırarak erime noktalarının düşmesine yardımcı olduğu ve böylelikle sıvı kristal fazlarını oluşturdukları bilinmektedir [11]. Genel olarak, terminal pozisyonunda sübstitüent içeren bileşiklerin, sübstitüent içermeyen bileşiklere göre daha kararlı mesofaz oluşturdukları bilinmektedir [23]. Ek olarak alkil ve alkiloksi zincirlerinin, sıvı kristal faz oluşumu için gerekli olan moleküler yönelmeleri kararlı hale getirdikleri kabul görmektedir [11].

Kabul gören bir kurala göre, homolog serilerde alkil (veya alkiloksi) zincirlerinin uzunlukları erime ve berraklaşma noktalarını önemli ölçüde etkiler. Genel olarak, bir homolog serinin kısa zincirli üyeleri yüksek erime ve berraklaşma noktalarına sahiptir. Orta uzunlukta zincire sahip üyelerde erime ve berraklaşma noktaları azalırken, uzun (veya çok uzun) zincirli üyelerde erime ve berraklaşma noktaları yeniden artmaktadır. Yüksek erime noktalarından dolayı kısa zincirli üyeler monotropik faz gösterirken, uzun zincirli üyeler enansiyotropik faza sahiptirler [66].

Birçok homolog seride, kısa zincirli üyeler nematik faz gösterirken, orta uzunlukta zincire sahip üyeler nematik ve smektik, uzun zincirli üyeler ise sadece smektik faz sergilerler [66]. Çizelge 3.4’de, alkil ve alkiloksi zincirlerinin faz geçiş sıcaklıklarına olan etkileri gösterilmiştir [69].

Çizelge 3. 4 Alkil ve alkiloksi zincirlerinin faz geçiş sıcaklıklarına etkileri [69].

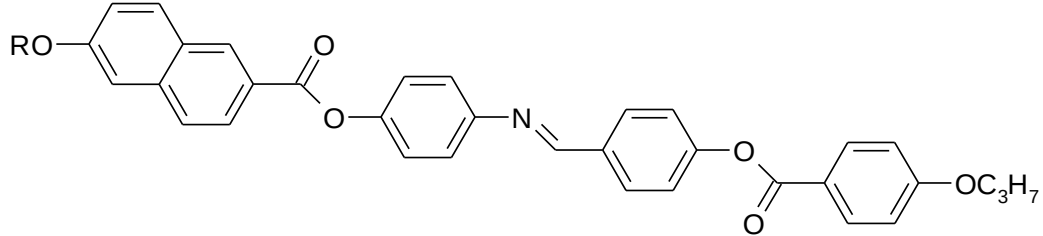


Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)								
R	K	SmC	SmA	N	Iso			
H	• 118	—		• 119	• 140	•		
OCH ₃	• 107	—		• 122	• 226	•		
OC ₂ H ₅	• 110	—		• 130	• 213	•		
OC ₃ H ₇	• 100	• 106	• 144	• 206	•			
OC ₄ H ₉	• 95	• 133	• 150	• 205	•			
OC ₅ H ₁₁	• 93	• 136	• 156	• 200	•			
OC ₆ H ₁₃	• 91	• 144	• 158	• 197	•			
OC ₇ H ₁₅	• 87	• 143	• 162	• 193	•			
OC ₈ H ₁₇	• 84	• 142	• 163	• 188	•			
CH ₃	• 109	—		• 134	• 195	•		
C ₂ H ₅	• 97	—		• 138	• 192	•		
C ₃ H ₇	• 89(	• 79)	• 144	• 192	•			
C ₄ H ₉	• 90	• 98	• 149	• 184	•			
C ₅ H ₁₁	• 85	• 101	• 152	• 185	•			
C ₆ H ₁₃	• 84	• 103	• 156	• 179	•			
C ₇ H ₁₅	• 81	• 98	• 158	• 178	•			
C ₈ H ₁₇	• 84	• 88	• 160	• 174	•			

Çizelge 3.4’de görüldüğü üzere, hem alkil ve hem de alkiloksi zincirlerinde zincir uzunluğu arttıkça erime ve berraklaşma noktalarında düşüşler gözlenmiştir. Kısa zincirli alkil (R = CH₃, C₂H₅) ve alkiloksi (R = OCH₃, OC₂H₅) üyelerde SmC fazı gözlenmemiştir. Ayrıca, C₃H₇ alkil zincirini içeren üye, monotropik SmC fazı sergilemiştir [69].

Thaker ve grubunun (2012) yaptığı bir başka çalışmanın sonuçları ise Çizelge 3.5’de sunulmuştur.

Çizelge 3. 5 Thaker ve grubunun sunduğu, alkil ve alkiloksi zincirlerinin faz geçişlerine olan etkileri.



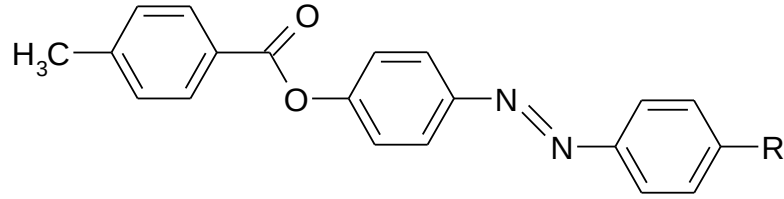
Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)							
R	K	SmA		N		Iso	
CH ₃	•	225	—	—	•	237	•
C ₂ H ₅	•	230	—	—	•	239	•
C ₃ H ₇	•	216	—	—	•	232	•
C ₄ H ₉	•	91	•	224	•	234	•
C ₅ H ₁₁	•	85	•	210	•	223	•
C ₆ H ₁₃	•	77	•	190	•	229	•
C ₇ H ₁₅	•	73	•	190	•	221	•
C ₈ H ₁₇	•	72	•	206	•	226	•
C ₁₀ H ₂₁	•	72	•	204	•	221	•
C ₁₂ H ₂₅	•	68	•	196	•	218	•
C ₁₄ H ₂₉	•	66	•	184	•	214	•
C ₁₆ H ₃₃	•	65	•	175	•	213	•

Benzer bir durum Çizelge 3.5’de de görülmektedir. Homolog serinin kısa zincirli üyelerine sahip bileşiklerinde (R = CH₃, C₂H₅ ve C₃H₇) yüksek erime ve berraklaşma noktaları görülmüştür. Ayrıca bu bileşiklerde SmA fazı gözlenmemiştir. SmA fazı, orta uzunluktaki C₄H₉ terminal zincirine sahip bileşikten itibaren ortaya çıkmıştır. Terminal pozisyonunda zincir uzunluğu arttıkça, erime ve berraklaşma noktalarında düşüşler gözlenmiştir [70].

3.4.4.2 Polar Gruplar

Kalamitik sıvı kristal bileşiklerinde polar yapıda farklı birçok grup, terminal süstitüent olarak kullanılmaktadır. En sık kullanılan polar gruplar halojenler (F, Cl, Br ve I) ile siyano ve nitro gruplarıdır. Özellikle siyano ve nitro grupları yüksek polarlığa sahip olup, bu nedenle berraklaşma noktalarını yükseltirler. Halojenler içerisinde flor atomu ise, göreceli olarak küçük atom çapına sahip olduğundan sıvı kristal faz kararlılığını sağlayamaz (bkz. Çizelge 3.6) [47].

Çizelge 3. 6 Polar grupların faz geçiş sıcaklıklarına etkileri [47].



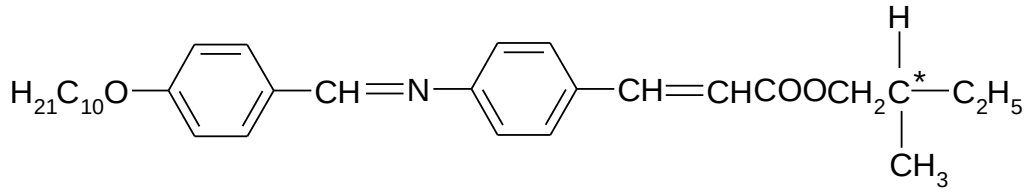
R	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
F	156.0 N 222.0 Iso
CH ₃	160.0 N 243.5 Iso
I	187.0 N 243.5 Iso
Br	178.0 N 251.0 Iso
Cl	167.0 N 252.0 Iso
NO ₂	179.5 N 289.0 Iso
CN	169.0 N 312.0 Iso

3.4.4.3 Kiral Gruplar

Kalamitik sıvı kristal bileşiklerinde düz alkil ve alkiloksi zincirlerinden başka, dallanmış yapılı zincirler de yapı içerisine ilave edilebilir. Bu zincirler genellikle kiral mesogenleri elde etmek amacıyla kullanılırlar [21].

Bilindiği üzere, akiral çubuksu moleküllerden oluşan eğimli smektik sıvı kristal bileşikleri, akiral eğimli smektik fazları (SmC gibi) oluştururlar ve ferroelektrik özelliği göstermezler [71]. Meyer ve grubunun rapor ettiği, ferroelektrik özelliği gösteren ilk bileşik, 2-metilbutil-4-(4-n-desiloksibenzilidenamino)sinemat bileşiğidir. Bu bileşik,

ferroelektrik özelliğinin gözlemlenebilmesi için gerekli olan kiral smektik C (SmC*) fazına sahiptir (bkz. Şekil 3.22).

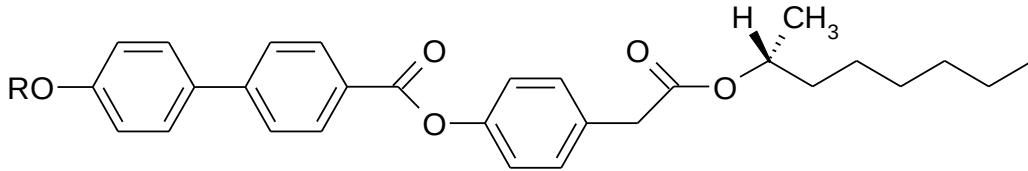


K 76.0 °C (SmI* 63.0 °C) SmC* 95.0 °C SmA 117.0 °C Iso

Şekil 3. 22 Meyer ve meslektaşları tarafından, ferroelektrik özelliğın rapor edildiğı ilk bileşik [62].

Çizelge 3.7’de ise, kiral bir mesogende bulunan terminal alkiloksi zincir uzunluğının faz geçiş sıcaklıklarına olan etkileri gösterilmiştir.

Çizelge 3. 7 Kiral bir mesogende terminal zincir uzunluğının faz geçiş sıcaklıklarına etkileri [72].



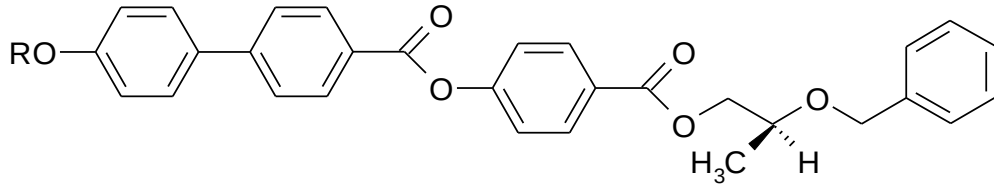
Bileşik	R	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
XVI	C ₇ H ₁₅	Iso 118 N* 114 SmA* 65 K
XVII	C ₈ H ₁₇	Iso 118 N* 116 SmA* 45 K
XVIII	C ₉ H ₁₉	Iso 114 N* 111 SmA* 58 K
XIX	C ₁₀ H ₂₁	Iso 111 N* 107 SmA* 53 K

Çizelge 3.7’deki bileşikler incelendiğinde, genel yapı içerisinde kiral karbon atomu bulunduğundan, tüm bileşiklerin göstermiş olduğu fazlar kiral yapıdadır (SmA* ve N*). Bileşik **XVII**, en düşük erime noktasına (45 °C) sahip olmakla birlikte, en geniş SmA* faz aralığına sahiptir (116 °C – 45 °C = 71 °C). Sentezlenen tüm bileşikler çok kısa faz aralığına sahip N* fazını gösterirler. Bileşik **XIX**, en düşük N* faz geçiş sıcaklığına

sahiptir. Tüm bileşiklerin faz geçiş sıralaması K-SmA*-N*-Iso şeklinde olup, bu bileşikler kiral nematik sıvı kristallerin uygulama alanları açısından uygundur [72].

Tsai ve grubu tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, terminal pozisyonlarından birinde benziloksi grubunun ve diğerinde alkoksi grubunun yer aldığı kiral bileşik serisi Çizelge 3.8’de incelenmiştir.

Çizelge 3. 8 Tsai ve grubunun incelediği kiral bileşik serisi [73].



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

Bileşik	n	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
XX	4	Iso 166.2 N* 157.3 SmA* 94.5 SmX* 89.2 K
XXI	5	Iso 162.3 N* 153.8 SmA* 71.7 SmX* 68.0 K
XXII	6	Iso 159.6 N* 152.0 SmA* 61.2 SmX* 89.2 K
XXIII	7	Iso 150.0 N* 143.8 SmA* 72.8 SmC* 49.8 SmX* 44.9 K
XXIV	8	Iso 150.0 N* 144.7 SmA* 82.5 SmC* 39.9 SmX* 30.6 K
XXV	9	Iso 146.3 N* 142.5 SmA* 86.9 SmC* 37.5 SmX* 30.8 K
XXVI	10	Iso 149.0 N* 146.1 SmA* 90.4 SmC* 34.1 SmX*

İlgili kiral bileşik serisi incelendiğinde, serinin düşük karbon atomuna sahip üyelerinde erime noktaları yüksek iken, zincir uzunluğu arttıkça erime noktasında da düşüşler gözlenmiştir. Benzer şekilde, serinin ilk üyeleri olan Bileşik **XX**, Bileşik **XXI** ve Bileşik **XXII**’de düzenli yapıdaki SmC* fazı gözlenmezken, bu faz serinin ancak orta uzunluktaki üyesi olan Bileşik **XXIII**’den itibaren ortaya çıkmıştır. Serinin tüm üyelerinde SmA* faz aralığı, N* faz aralığından daha geniş olup, N* faz aralıkları oldukça kısadır. Ek olarak, ilgili literatür çalışmalarıyla karşılaştırıldığında, kiral uçta yer alan sert fenil halkasının SmC* faz oluşumuna olumsuz bir etkisinin olmadığı görülmüştür [73].

3.4.4.4 Florlanmış Sıvı Kristaller

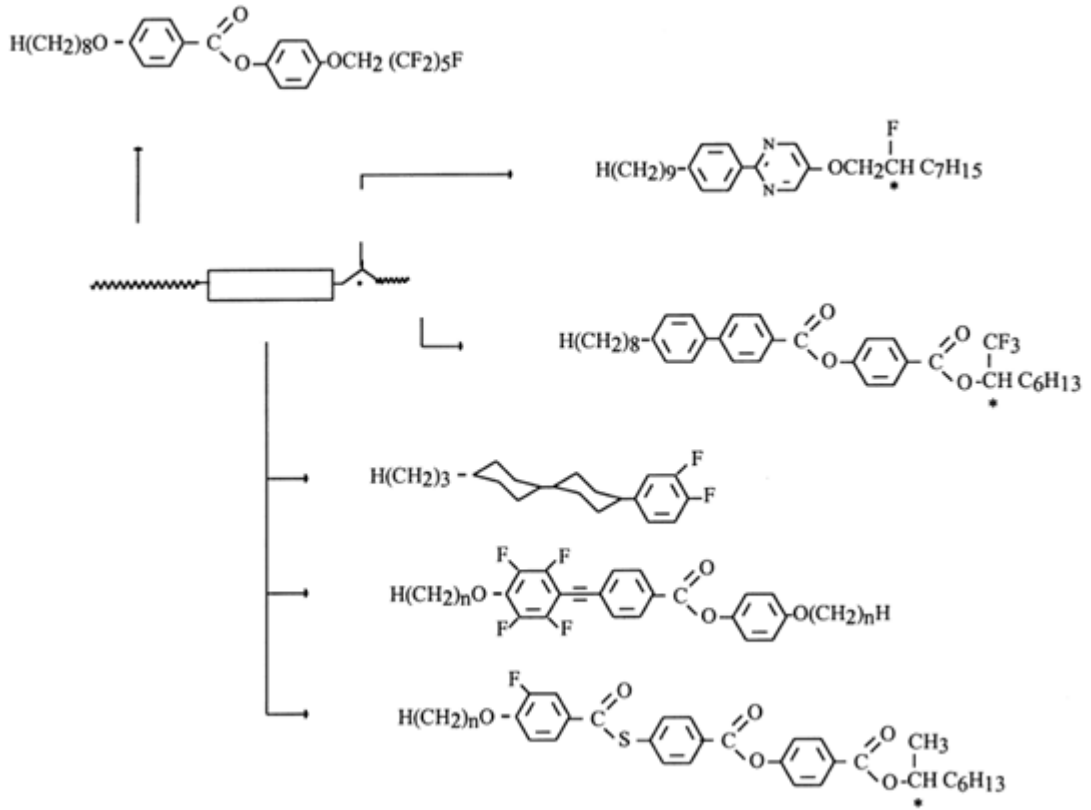
Sıvı kristal bileşiklerine flor atomunun girişı ve pozisyonunun seçimi, teknolojik açıdan ilgi uyandıran display ve non-display uygulamalara sahip materyallerin oluşturulmasına olanak sağlamaktadır [74]. Yüzey kaplama, alev geciktirici, biyotıp ve daha pek çok araştırma, bu bileşiklerin Moleküler Organize Sistemler (MOS) alanındaki bilgilerin artışına katkıda bulunmaktadır [67]. Sıvı kristal bileşiklerindeki flor atomunun sübstitüsyonunun, erime noktası, faz geçiş sıcaklıkları, mesofaz morfolojisi, dipol moment, elastik sabitler ve viskozite gibi özellikler üzerine kayda değer etkileri vardır [75]. Bu etkilerin temel nedeni olarak, flor sübstitüentlerinin küçük boyutta oluşları ve yüksek polariteye sahip olmaları gösterilebilir [74].

Nematojenik (nematik faza sahip) cihazlarda flor atomu genellikle sert çekirdek üzerinde yer alır. Aslında, elektronik endüstrisinde kullanılan materyaller için gereken özellikler; optik ve kimyasal kararlılık, geniş mesomorfik sıcaklık aralığı, düşük erime noktası, düşük viskozite ve düşük iletkenliktir. Florlanmış sistemlere dayalı nematojen dizaynına ise bu nedenle çok daha fazla ilgi vardır. Çünkü bu sistemler düşük iletkenliğe ve viskoziteye sahiptirler [67].

Diğer taraftan ferroelektrik smektojenler (smektik fazların kullanıldığı cihazlar) flor sübstitüentleriyle veya yüksekçe florlanmış bir kısmın moleküle girişı aracılığıyla elde edilir [67].

Flor sübstitüentleri, diskotik sıvı kristaller, "bent-core" sıvı kristaller, metal içeren sıvı kristaller (metalomesogenler), sıvı kristal polimerler ve liyotropik sıvı kristal sistemleri içerisinde de yer alabilmelerine rağmen, özellikle kalamitik sıvı kristal bileşiklerindeki mesomorfik özellikler üzerine olan etkileri yoğun bir şekilde incelenmektedir [47].

Kalamitik sıvı kristal bileşiklerinde flor atomu, farklı birçok pozisyonda yer alabilir. Şekil 3.23'de görüldüğü üzere flor atomu, moleküllerin ana alifatik çekirdek veya sert çekirdekleri üzerinde, kiral merkezlerinde veya kiral merkezlerinin yakınında ya da polar bir baş grup olarak olarak yer alabilirler. Bununla birlikte flor atomları, aynı molekülün iki farklı bölümünde de yer alabilir. Örnek olarak, flor atomları hem sert çekirdek ünitesi üzerinde ve hem de kiral merkezde yer alabilirler [67].



Şekil 3. 23 Flor atomunun farklı pozisyonlarda yer aldığı kalamitik sıvı kristal bileşiklerine örnekler [67].

Floroalkil Zincirlere Sahip Kalamitik Sıvı Kristaller

Sıvı kristal materyallerde hidrokarbon serileri kullanıldığında ortaya çıkan hatalar veya kararsızlıklar, moleküle flor atomlarının eklenmesiyle ortadan kaldırılabilir. Aslında, sıvı kristal materyallerin potansiyel kullanımları için en önemli noktalardan birisi, faz geçişi durumu boyunca geniş sıcaklık aralığına sahip olması, enansiyotropik özellik göstermesi ve yeniden kullanılabilir olmasıdır. Perflorlanmış yapılar kimyasal olarak kararlı olup, uygun şartlarda, mesomorfik fazların kararlılığını arttırıcı etki gösterirler [67].

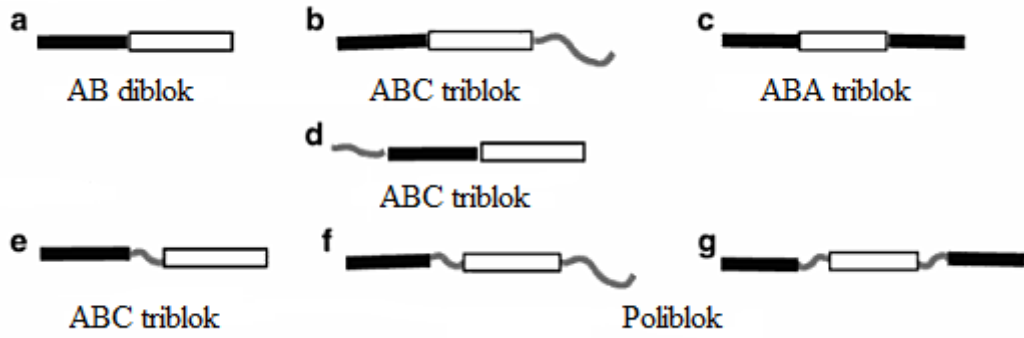
Flor-karbon bağı, flor-hidrojen bağı ile karşılaştırıldığında, flor-karbon bağının çok daha güçlü olduğu görülmektedir (flor-hidrojen bağ kuvveti $98.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ iken, flor-karbon bağ kuvveti $115.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ 'dir). Diğer yandan, flor-karbon bağı kuvvetli olmasına rağmen, florokarbonların moleküliçi tesiri zayıftır. Bu da, termal inertlik, polar ve alifatik moleküller ile uyumsuzluk ve yüksek dielektrik sabiti gibi özelliklerin florokarbonlarda toplanmasını sağlar [8], [47].

Özellikle, florlanmış alkil zincirleri içeren bileşikler, mesofazların kendiliğinden segregasyonuna (ayrılmasına) etkilerinden dolayı, sıvı kristal maddelerin oluşumunda önem kazanmıştır. Supramoleküler yapılarda, perflorlanmış alkil zincirleri ile hidrokarbon zincirleri arasındaki bağlanma enerjisi farkı, florlanmış ve florlanmamış hidrokarbonların uyumsuzluğuna, sonuç olarak da, liyotropik sıvı kristallerdeki lipofilik etkiye benzer, **florofobik etki** oluşumuna yol açar [64]. Hidrokarbon ve florokarbon kısımlarının her ikisi de su ve diğer polar maddelerle uyumsuzdurlar. Benzer şekilde, hidrokarbon ve florokarbon kısımları birbirleri ile de uyumsuzdurlar. Uygun uzunluk ve orandaki perflorlanmış kısımların birleşimi ise, mesomorfik özelliklerin belirlenmesinde önemli rol oynayan **mikrosegregasyon** oluşumuna olanak sağlar [54].

Genellikle, kalamitik sıvı kristal moleküllerin terminal zincirlerinin perflorlanması, nematik faz oluşumunu baskılayarak, smektik fazların oluşmasına sebep olur. Bu davranışın temel nedeni, florlanmış zincirlerin, moleküldeki aromatik ve alifatik yapı blokları ile uyumsuz olmasındandır. Bu uyumsuzluğa ek olarak, flor atomunun göreceli olarak hidrojen atomundan daha büyük oluşu nedeniyle, perflorlanmış zincirlerin florlanmamış alifatik zincirlerden daha sert oluşu ve sterik etkiler de smektik fazların oluşumuna katkıda bulunan faktörlerdendir [74].

Kalamitik sıvı kristal moleküllerine florlanmış zincirlerin girişi, florlanmış zincir ile aromatik çekirdek arasına alifatik zincirlerin girip girmemesine göre iki gruba ayrılabilir. Şekil 3.24'deki **(a-d)** yapıları incelendiğinde, bu yapılarda florlanmış zincirler ile aromatik çekirdekler arasında alifatik zincirlerin yer almadığı görülür. **(a)** yapısı, florlanmış (perflorlanmış veya semiflorlanmış) kısmın aromatik çekirdekten ayrıldığı, AB diblok yapısına bir örnektir. **(b)** ve **(d)** yapıları, alifatik zincirlerin, florlanmış zincirlerin ve aromatik çekirdeklerin birbirlerinden ayrıldığı, ABC triblok yapısına ve **(c)** yapısı ABA triblok yapısına birer örnektir [76].

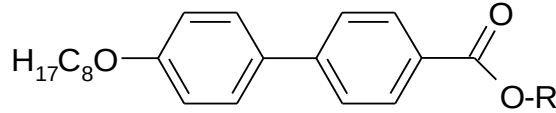
Şekil 3. 24'deki **(e-g)** yapıları ise, florlanmış kısımlar ile aromatik çekirdekler arasında alifatik bağlayıcı grupların yer aldığı yapılara birer örnektir. **(e)** yapısı, florlanmış kısımların, alifatik kısımların ve aromatik çekirdek grubunun birbirlerinden ayrıldığı, ABC triblok yapısına, **(f)** ve **(g)** yapıları ise poliblok yapılarına birer örnekler [76].



Şekil 3. 24 Kalamitik sıvı kristal moleküllerine florlanmış kısımların girişiyle oluşan blok yapılarına örnekler (Siyah dikdörtgen: Florlanmış kısım, beyaz dikdörtgen: Aromatik çekirdek ve gri zincir: Alifatik kısım) [76].

Bu tür yapılara sahip moleküller incelendiğinde, terminal zincirlerin florlanması hem mesofaz kararlılığının ve hem de nematik faza nazaran smektik fazların kararlılığının sağlandığı görülmüştür. Ayrıca, florlanmış zincirlere sahip moleküllerin, florlanmamış zincirlere sahip moleküllere göre erime noktalarında artışlar gözlenmiştir. Mesofaz kararlılığına ek olarak florlanmış zincirler, Çizelge 3.9’da görüldüğü gibi smektik A fazından ziyade smektik C fazını kararlı hale getirmektedirler [76].

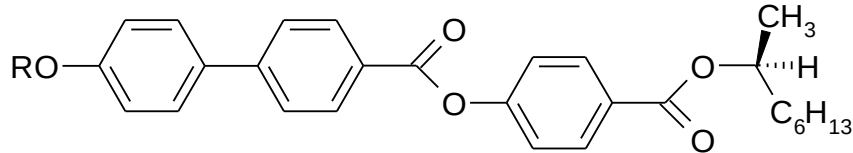
Çizelge 3. 9 Florlanmış zincirde SmC fazının kararlılığı [76].



R	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
-C ₈ H ₁₇	K 80 SmA 80 Iso
-CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₆ F	K 114 SmC 125 SmA 127 Iso

Son zamanlarda, kiral merkez içeren kalamitik sıvı kristal moleküllerin florlanması yönelik çalışmalar yoğunlaşmıştır. Çizelge 3.10’da görüldüğü üzere, ilgili molekülün akiral zincirinin florlanması, geniş mesofaz aralığına sahip sinklinik eğimli SmC* ve heliksel SmC*_α fazlarına sahip materyalin oluşmasına neden olmuştur [76].

Çizelge 3. 10 Kiral bir molekülde florlanmış zincirin faz geçiş sıcaklıkları üzerine olan etkileri [76].

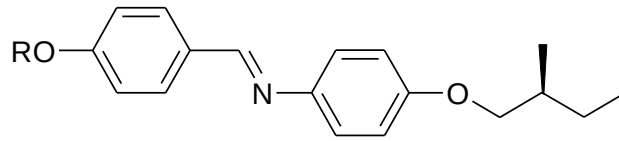


R	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
-C ₈ H ₁₇	K 74 SmC _A * 119 SmCFI 120 SmC* 122 SmC* _α 123 SmA* 148 Iso
-CH ₂ CH ₂ C ₆ F ₁₃	K 98 SmC* 138 SmC* _α 148 SmA* 121 Iso

Perfloroalkil zincirleri, hidrokarbon analoglarından hacimce daha geniş ve serttir. Yanal zincirler tarafından oluşturulan hacimsel değişimler, geçiş sıcaklıklarında daha büyük değişime neden olacağından, perfloroalkil zincirlerin veya bu zincirlerdeki flor atomu sayısının arttırılmasıyla mesofaz türü de değiştirilebilir [77].

Kiral bir bileşikte floroalkil zincirlerinin ve zincirdeki flor atomu sayısının artışının faz geçiş sıcaklıkları üzerine olan etkileri, Bilgin-Eran ve grubu tarafından incelenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, Çizelge 3.11’de sunulmuştur [74].

Çizelge 3. 11 Floroalkil zincir uzunluğunun faz geçiş sıcaklıklarına etkileri [74].



Bileşik	R	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
XXVII	-C ₁₀ H ₂₁	K 90 (SmC* 76 SmA 78) Iso
XXVIII	-(CH ₂) ₆ C ₄ F ₉	K 101 (SmC* 99) SmA 127 Iso
XXIX	-(CH ₂) ₄ C ₆ F ₁₃	K 94 (SmX* 70) SmC* 118 SmA 142 Iso

İncelenen ilgili molekül kiral merkeze sahip, imin bağlayıcı grubu içeren kalamitik bir sıvı kristal moleküldür. R grubu olarak, aynı karbon sayısına (10) sahip semiflorlanmış ve florlanmamış alkil zincirleri kullanılmış ve bu zincirlerin faz geçiş sıcaklıklarına etkileri karşılaştırılmıştır. Florlanmamış alkil zincirine sahip Bileşik **XXVII**, monotropik SmC* ve SmA fazlarını sergilerken, semiflorlanmış alkil zincirlerine sahip kiral imin bileşikler Bileşik **XXVIII** ve Bileşik **XXIX**, monotropik yapıdan termodinamik olarak daha kararlı olan enansiyotropik yapıda SmA fazını göstermektedirler. Ayrıca, yukarıda bahsedildiği üzere, semiflorlanmış zincirlere sahip bileşiklerin erime noktaları, florlanmamış zincire sahip bileşiğin erime noktasından daha yüksek değerdedirler. Semiflorlanmış zincirlere sahip Bileşik **XXVIII** ve Bileşik **XXIX** kendi aralarında incelendiğinde ise, semiflorlanmış zincirde daha az sayıda flor atomuna sahip Bileşik **XXVIII**, monotropik SmC* fazını göstermektedir. Zincirdeki flor atomu sayısının artışından dolayı, Bileşik **XXIX**'un faz geçiş sıcaklıkları Bileşik **XXVIII**'e göre artmıştır. Ayrıca, Bileşik **XXVIII**'de gözlemlenen monotropik SmC* fazı, Bileşik **XXIX**'da enansiyotropik olarak gözlenmiş, yani, SmC* fazının kararlılığı artmıştır. Ek olarak Bileşik **XXIX**'da, SmC* fazının altında monotropik bir faz (SmX*) ortaya çıkmıştır.

BÖLÜM 4

MATERYAL

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

Çizelge 4. 1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları.

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
1-Bromodekan	Merck	801676
1-Bromododekan	Merck	8.03268
1-Bromooktan	Merck	8.01969
1-(3-Dimetilaminopropil)-3-etilkarbodiimidhidroklorür	Alfa Aesar	A10807
2-Butanon	Teknik	-
4-Benziloksifenol	ABCR	AB10700

Çizelge 4. 1 (devamı)

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Aseton	Teknik	-
Benzilklorür	Merck	8.01809
Dietileter	Teknik	-
Difosforpentaoksit	Merck	100540
Diklorometan	Teknik	-
N,N-Disikloheksilkarbodiimid (DCC)	Merck	802954
Etil alkol	Teknik	-
Etil asetat	Teknik	-
Etil 4-Hidroksibenzoat	Merck	100887
Etil-4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilat	Aldrich	101008645
n-Hekzan	Teknik	-
Hidrobromik asit	Merck	10034
Hidroklorik asit	Teknik	-
Kloroform	Teknik	-
Magnezyum sülfat	Merck	106067
Metanol	Teknik	-
Palladyum karbon (% 10)	Alfa-Aesar	A12012

Çizelge 4. 1 (devamı)

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Potasyum karbonat	Merck	104924
Seasand extra pure	Merck	107711
Silica gel 60	Merck	109385
Silica gel 60 F254 TLC	Merck	M105554
(S)-(-)- β -Sitronellol	Aldrich	W509205
Sodyum hidroksit	Merck	106498
Sodyum klorür	Teknik	-
Sülfürik asit	Merck	100713
Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat	Sigma-Aldrich	155837
Tetrahidrofuran (THF)	Merck	K41207714

4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Sentezlenen bileşiklerin NMR (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) analizleri YTÜ ve Martin-Luther Üniversitesi'nde (Halle-Wittenberg, Almanya) yapılmıştır. Kalamitik mesogenlerin karakterizasyonu (Polarizasyon Mikroskobu ve DSC) YTÜ'de gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları aşağıda verilen analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır:

4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR):

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, kloroform-D (CDCl_3) ve DMSO içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile, Varian Unity 400 (Martin-Luther Üniversitesi, Halle-Wittenberg, Almanya) ve Bruker Avance III 500 (Yıldız Teknik Üniversitesi) spektrometreleri kullanılarak alınmıştır.

4.2.2 Polarizasyon Mikroskobu (PM):

Sentezlenen yeni mesogenlerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda "Leitz Laborlux 12 Pol" polarizasyon mikroskobu, "Leica DFC295" dijital kamera ve "Linkam TMS93" sıcaklık kontrollü "Linkam TMS 600" ve "Mettler Toledo FP82HT" ısıtma plakaları kullanılarak incelenmiştir.

4.2.3 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC):

Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri "Perkin-Elmer Pyris 6 DSC" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 °C min⁻¹) elde edilmiştir.

4.2.4 Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR):

Sentezlenen yeni mesogenlerden ve başlangıç maddelerinden seçilen örnek bileşiklerin FTIR spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvarı'nda alınmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

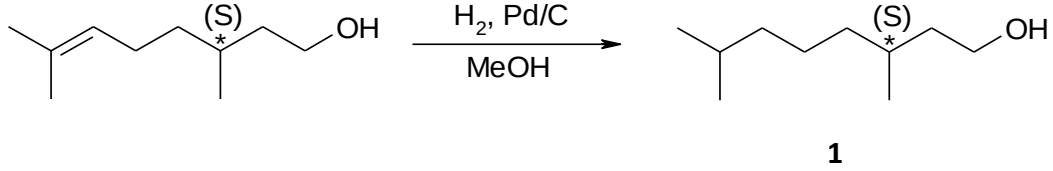
5.1.1 Kalamitik Kiral Fenol Bileşiğı 8'in Sentezi

Kalamitik kiral fenol bileşiğı 8'in sentezi, Şekil 5.1'de sunulan sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bileşik 8'in yapısı yapısı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.10-5.11).

5.1.1.1 (S)-3,7-Dimetiloktanol (1) Bileşiğinin Sentezi [78]

(C₁₀H₂₂O; 158.28 g/mol)



Reaktifler:

33 mmol (S)-(-)-β-sitronellol

Pd/C katalizörü (% 10 Pd)

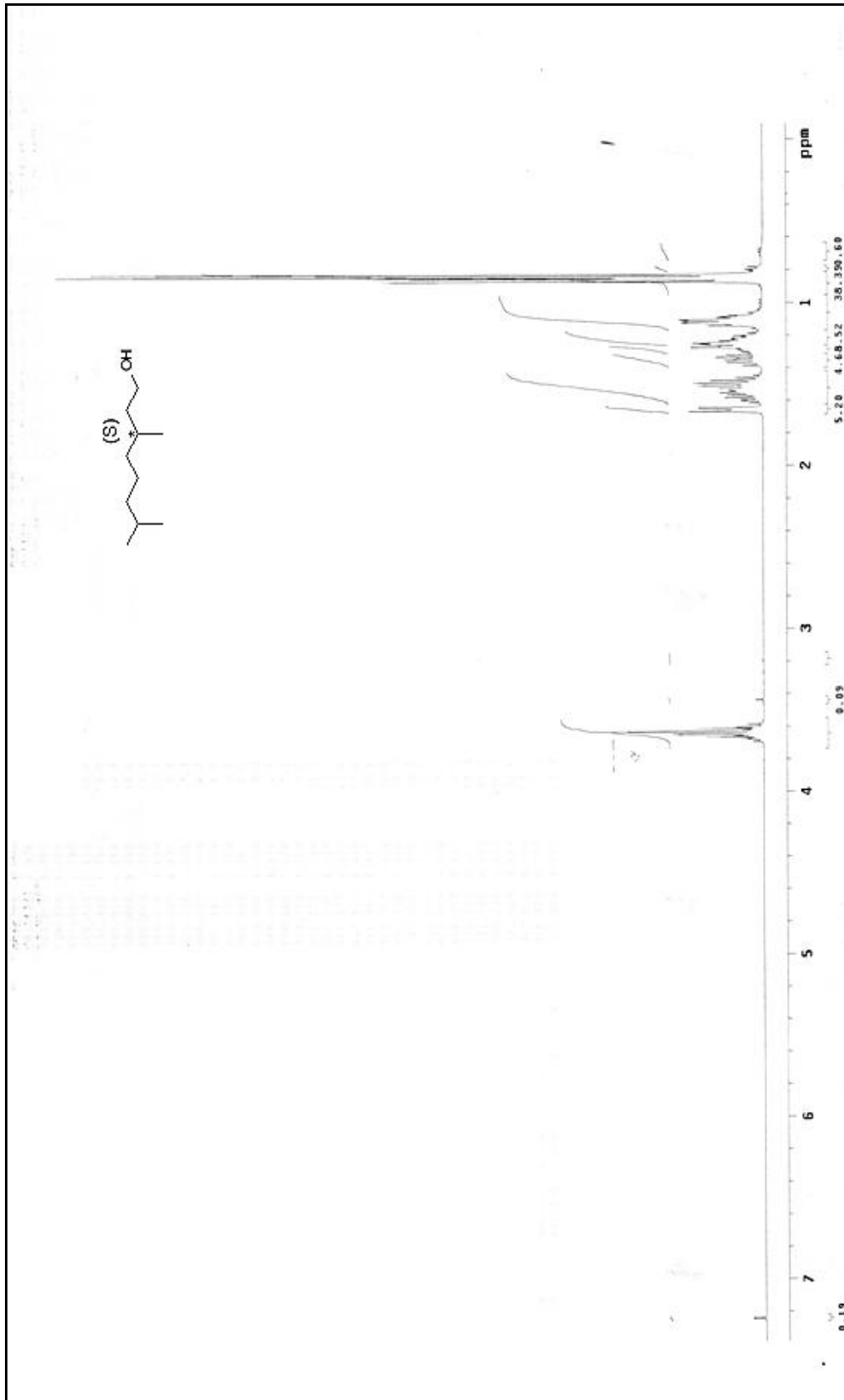
75 ml MeOH

(S)-3,7-Dimetiloktanol (**1**) bileşiğinin sentezi için, 33 mmol (S)-(-)-β-sitronellol metanolde çözülür. Argon atmosferi altında katalitik miktar Pd/C katalizörü eklenir ve reaksiyon karışımından H₂ gazı geçirilir. Reaksiyon karışımı H₂ atmosferinde 40 °C’de ve 5 bar basınçta (hidrojen basıncı) 25 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Elde edilen karışımındaki katalizör, silikajelden süzülür ve metanol ile yıkanır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan) ile saflaştırılır.

Verim: 4.96 g (% 95), açık sarı yağimsı sıvı.

Bileşik **1**’in yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.2).

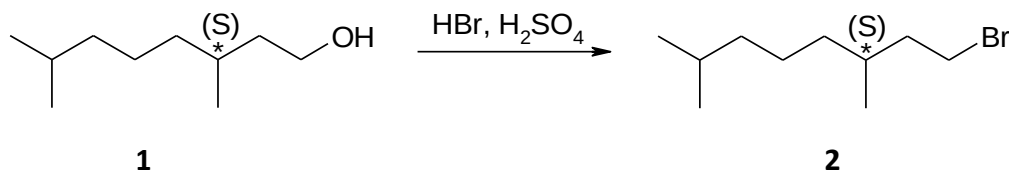
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.69-3.59 (m; 2H, OCH₂), 1.66-1.64 (m; 1H, CH), 1.61–1.45, 1.39-1.06 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.86 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃), 0.84 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).



Şekil 5. 2 Bileşik **1**'in ^1H -NMR spektrumu.

5.1.1.2 (S)-1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (2) Bileşiğinin Sentezi [79]

(C₁₀H₂₁Br; 221.18 g/mol)



Reaktifler:

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

3.5 ml H₂SO₄

23 ml % 48'lik HBr

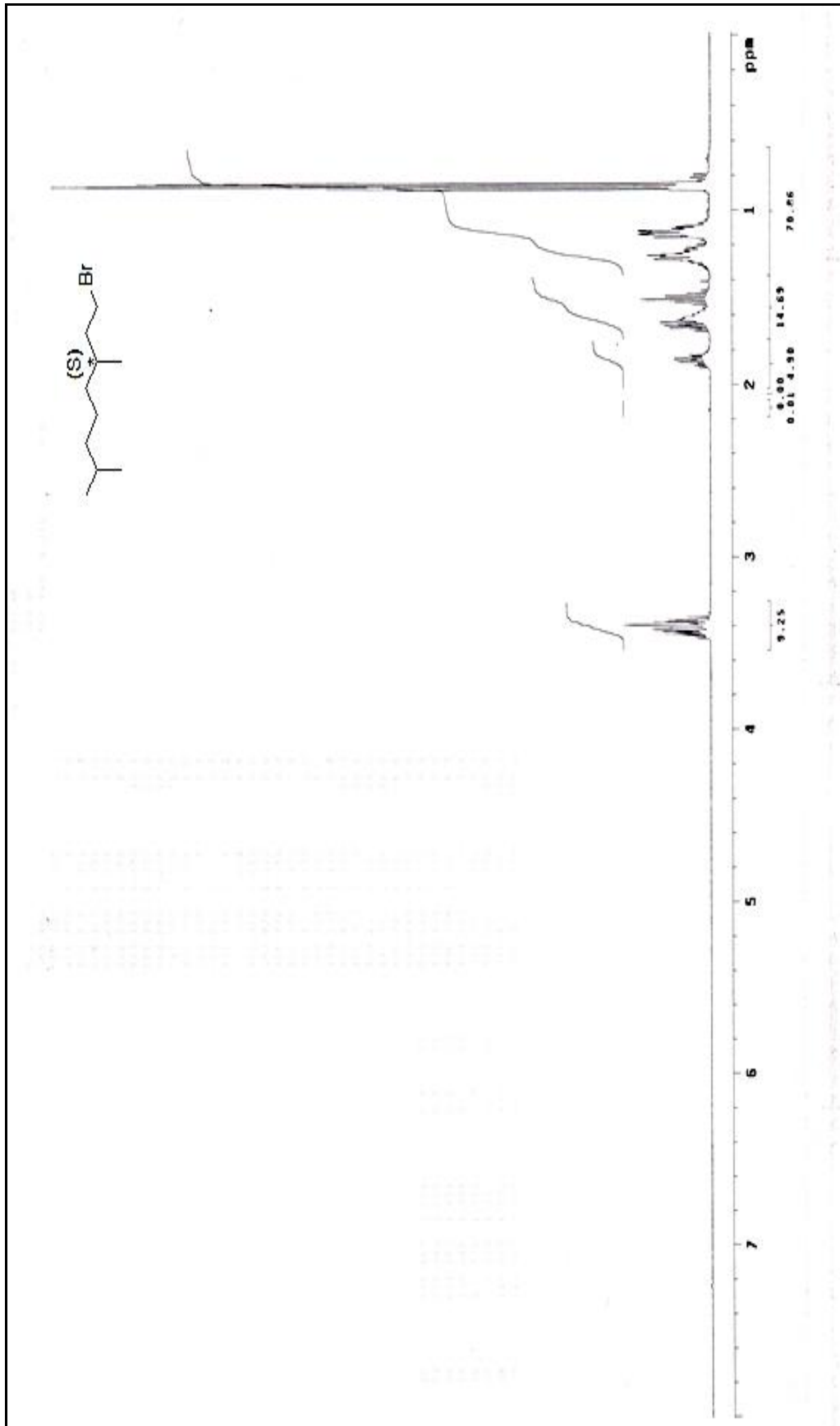
0.35 g Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat

(S)-1-bromo-3,7-dimetiloktan (**2**) bileşiğinin sentezi için, 31.2 mmol (S)-3,7-dimetiloktanol (**1**) üzerine 3.5 ml H₂SO₄ ve 23 ml % 48'lik HBr eklenir. Reaksiyon karışımına 0.35 g Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat katalizörü ilave edilerek geri soğutucu altında 25 saat kaynatılır. Reaksiyon sonucu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Ham ürün hekzan ile alınarak silikajel üzerinden süzülür. Hekzan döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kloroformda çözülür ve doymuş NaCl ile 3 kez ekstraksiyon yapılır. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutulur ve çözücü vakum altında uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi yapılarak saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan).

Verim: 5.18 g (% 75), açık sarı kıvamlı sıvı.

Bileşik **2**'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.3).

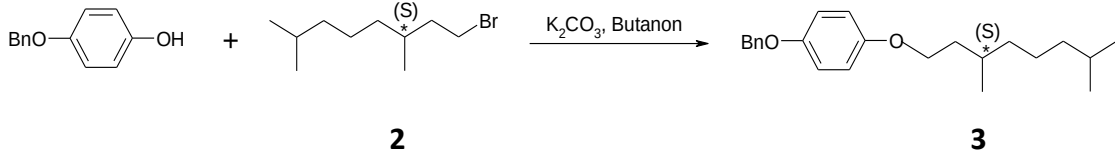
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.47-3.35 (m; 2H, CH₂Br), 1.90-1.83 (m; 1H, CH), 1.69-1.45, 1.31-1.09 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.88-0.84 (m; 9H, 3 CH₃).



Şekil 5. 3 Bileşik **2'**'nin ^1H -NMR spektrumu.

5.1.1.3 (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (3) Bileşiğinin Sentezi [80]

(C₂₃H₃₂O₂; 340.50 g /mol)



Reaktifler:

11.44 mmol (S)-3,7-Dimetiloktilbromür (2)

7.62 mmol 4-Benziloksifenol

11.44 mmol K₂CO₃

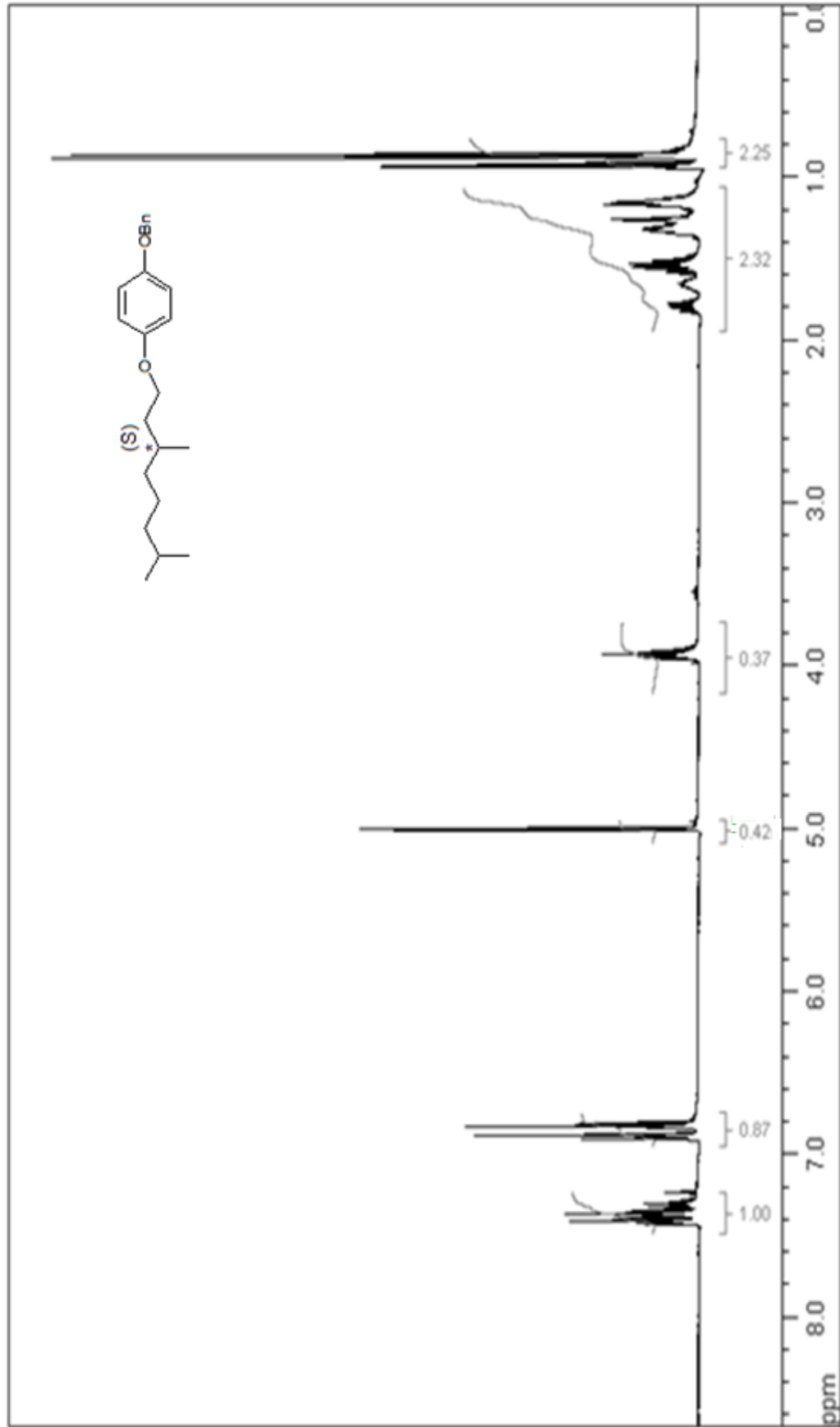
70 ml 2-Butanon

(S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (3) bileşiğinin sentezi için, 11.44 mmol (S)-1-bromo-3,7-dimetiloktan (2), 7.62 mmol 4-Benziloksifenol ve 11.44 mmol K₂CO₃, 2-butanon'da çözülerek Argon atmosferinde ve geri soğutucu altında 15 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (10:1)) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA (10:1)).

Verim: 2.28 g (% 88), sarı sıvı.

Bileşik 3'ün yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.4).

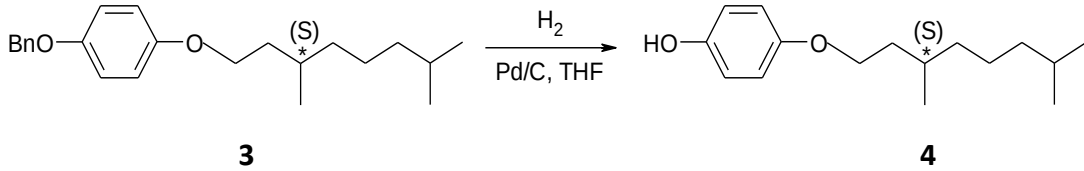
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.44-7.33 (m; 5 Ar-H), 6.89 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 6.82 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 5.01 (s; 2H, OCH₂), 3.96-3.90 (m; 2H, OCH₂), 1.88-1.83 (m; 1H, CH), 1.70-1.49, 1.35-1.13 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.93 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃), 0.87 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 6H, 2 CH₃).



Şekil 5. 4 Bileşik **3'**ün ^1H -NMR spektrumu.

5.1.1.4 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (**4**) Bileşiğinin Sentezi [81]

(C₁₆H₂₆O₂, 250.38 g/mol)



Reaktifler:

4.15 mmol (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (**3**)

Pd/C (% 10 Pd)

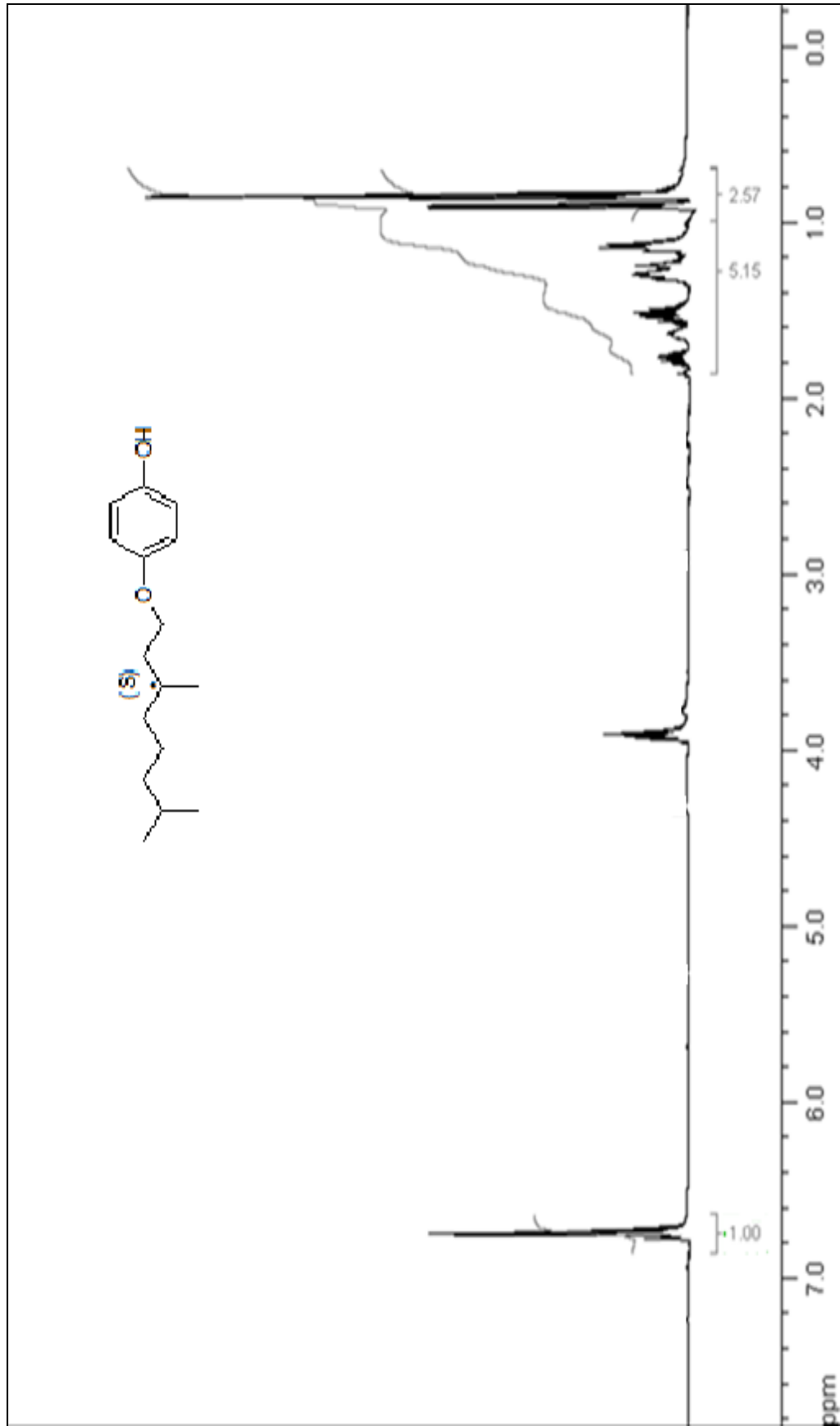
50 ml kuru THF

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (**4**) bileşiğinin sentezi için, 4.15 mmol (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (**3**) 50 ml THF'de çözülür. Ardından, Argon atmosferi altında katalitik miktar Pd/C (% 10 Pd) eklenir ve reaksiyon karışımından H₂ gazı geçirilir. Reaksiyon karışımı H₂ atmosferi altında 40 °C'de ve 5 bar basınçta 8 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Elde edilen karışımdaki katalizör, süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırılır ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücüsü uzaklaştırılır. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, CH₂Cl₂).

Verim: 0.99 g (% 95), viskoz açık sarı sıvı.

Bileşik **4**'ün yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.5).

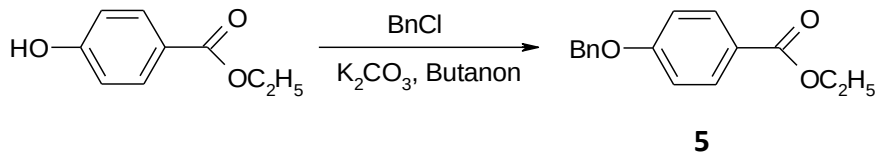
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.77 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.73 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.96-3.88 (m; 2H, OCH₂), 1.85-1.68 (m; 1H, CH), 1.66-1.45, 1.39-1.06 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.91 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).



Şekil 5. 5 Bileşik **4**'ün ^1H -NMR spektrumu.

5.1.1.5 Etil-4-benziloksibenzoat (5) Bileşiğinin Sentezi [82]

(C₁₆H₁₆O₃; 256.30 g/mol)



Reaktifler:

38.8 mmol Etil-4-hidroksibenzoat

58.2 mmol Benzilklorür

58.2 mmol K₂CO₃

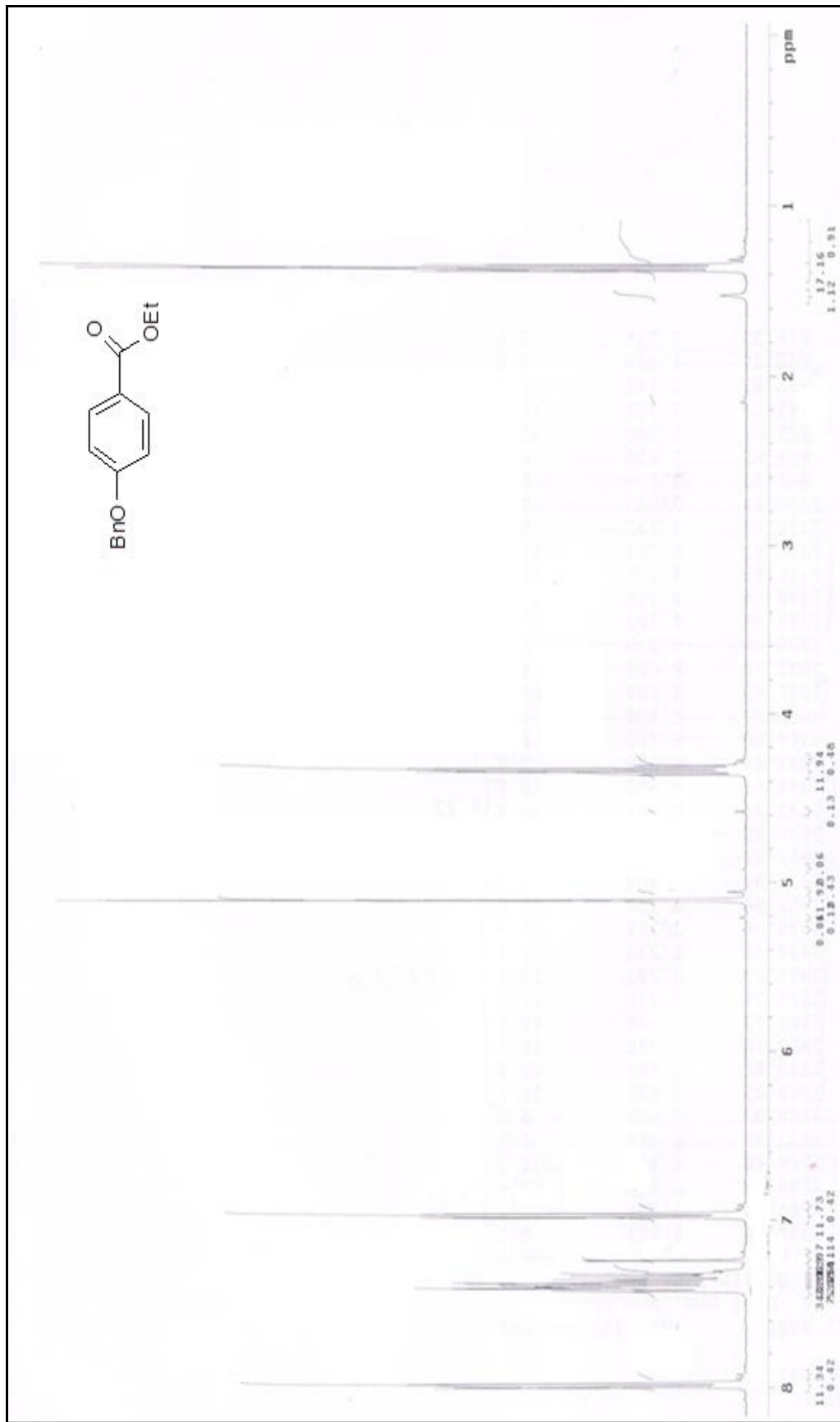
70 ml 2-Butanon

Etil-4-benziloksibenzoat (**5**) bileşiğinin sentezi için, 38.8 mmol Etil-4-hidroksibenzoat, 58.2 mmol benzilklorür ve 58.2 mmol K₂CO₃, 2-butanonda çözülerek Argon atmosferinde ve geri soğutucu altında 150 °C’de 12 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, CHCl₃).

Verim: 8.45 g (% 85), beyaz kristal.

Bileşik **5**’in yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.6).

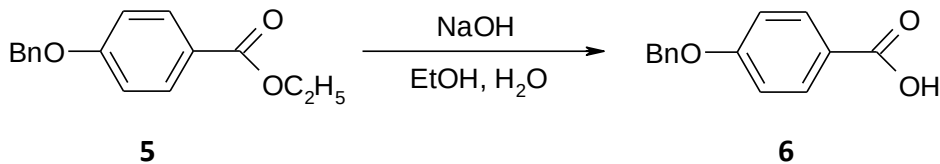
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.98 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.42-7.30 (m; 5 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.10 (s; 2H, OCH₂), 4.33 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; OCH₂CH₃), 1.36 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; OCH₂CH₃).



Şekil 5. 6 Bileşik **5**'in ^1H -NMR spektrumu.

5.1.1.6 4-Benziloksibenzoik asit (6) [83]

(C₁₄H₁₂O₃; 228.25 g/mol)



Reaktifler:

20 mmol Etil-4-benziloksibenzoat (**5**)

60 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

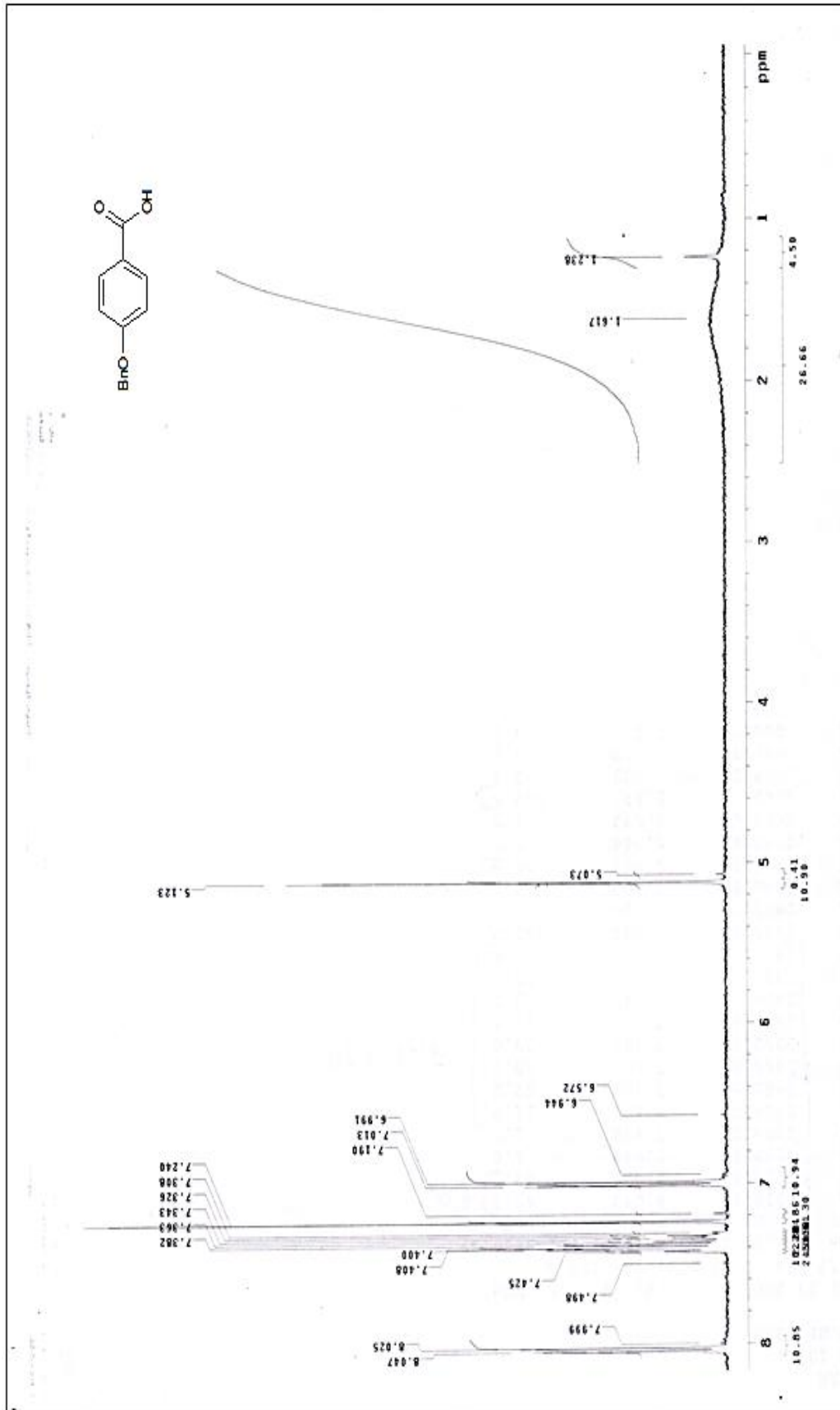
60 ml Etanol

4-Benziloksibenzoik asit (**6**) bileşiğinin sentezi için, 20 mmol Etil-4-benziloksibenzoat (**5**), 60 ml etanolde çözülür ve üzerine 60 mmol 10 N NaOH çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında 12 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Ardından sıcak çözelti suya dökülür ve 1 N HCl ilavesi ile pH'ı 1-2 arasına ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozeden süzülür ve etanolden kristallendirilir.

Verim: 3.79 g (% 83), beyaz kristal.

Bileşik **6**'nın yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.7).

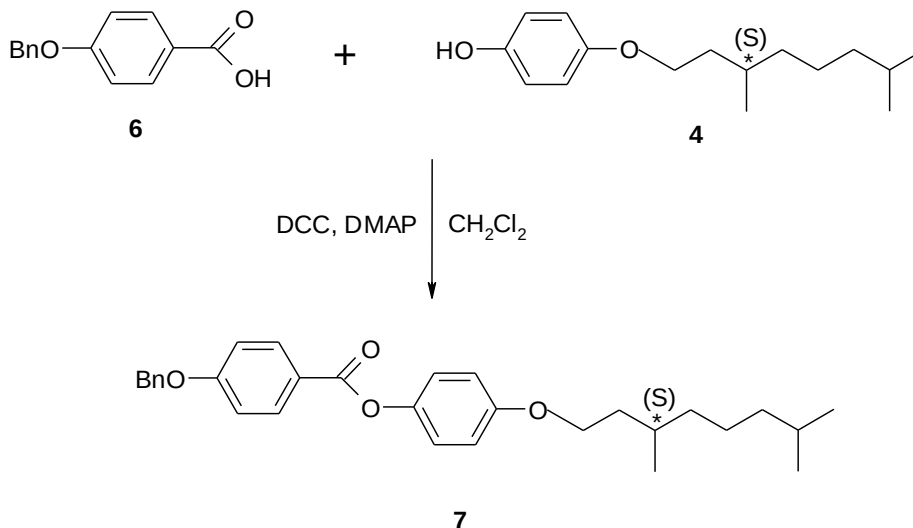
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.04 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.42–7.31 (m; 5 Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 5.12 (s; 2H, OCH₂).



Şekil 5. 7 Bileşik **6'**'nin ¹H-NMR spektrumu.

5.1.1.7 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (7) [80]

(C₃₀H₃₆O₄; 460,61 g/mol)



Reaktifler:

7.13 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (4)

6.41 mmol 4-Benziloksibenzoik asit (6)

10.7 mmol DCC

0.57 mmol DMAP

50 ml kuru CH₂Cl₂

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (7) bileşiğinin sentezi için, 6.41 mmol 4-Benziloksibenzoik asit (6) ve 7.13 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (4), 50 ml CH₂Cl₂'de çözülerek, üzerine 10.7 mmol DCC ve 0.57 mmol DMAP eklenir ve Argon atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücüsü uzaklaştırılır. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, CHCl₃) ve ardından etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

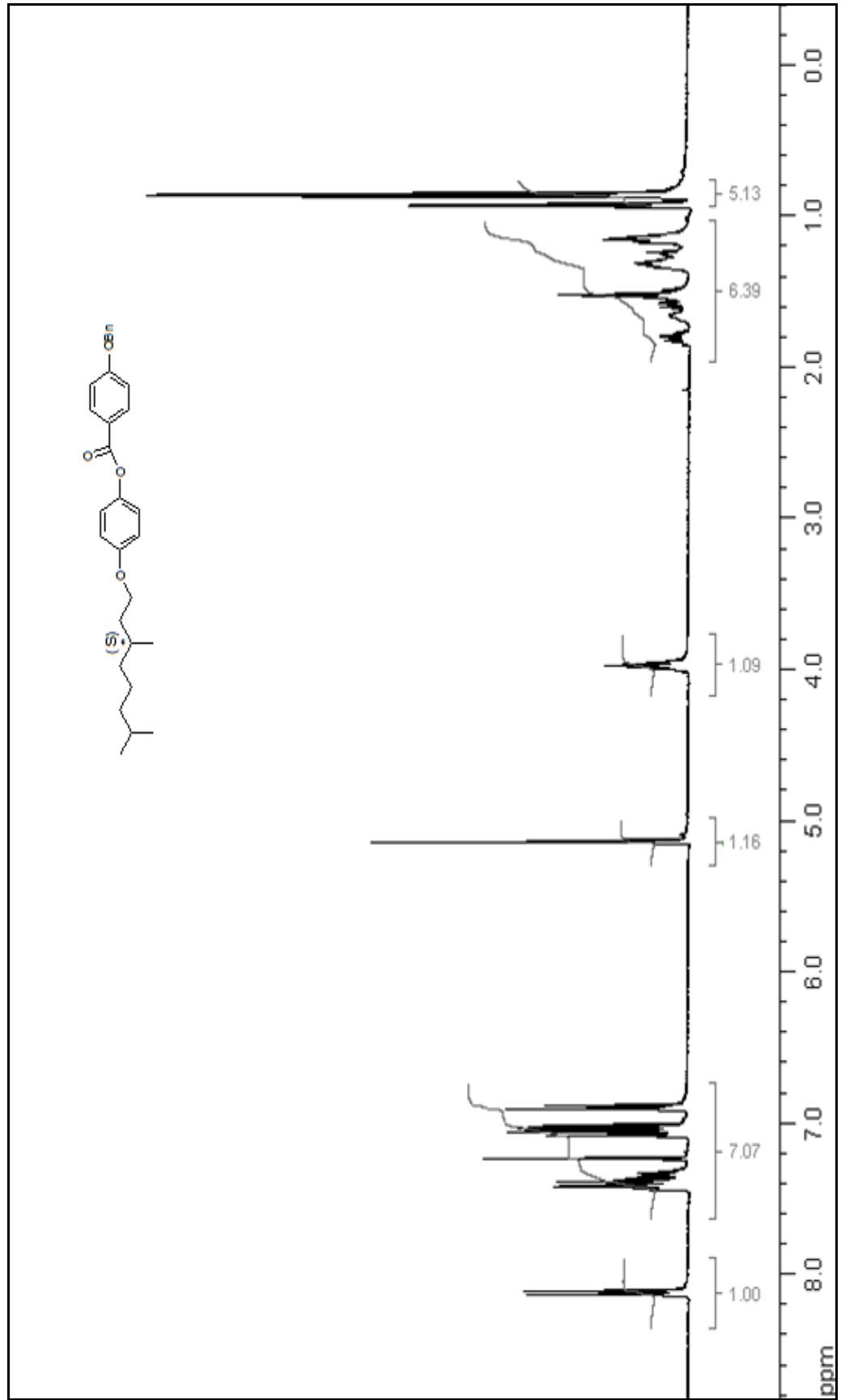
Verim: 1.59 g (% 54), beyaz kristal.

Bileşik 7'nin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.8-5.9).

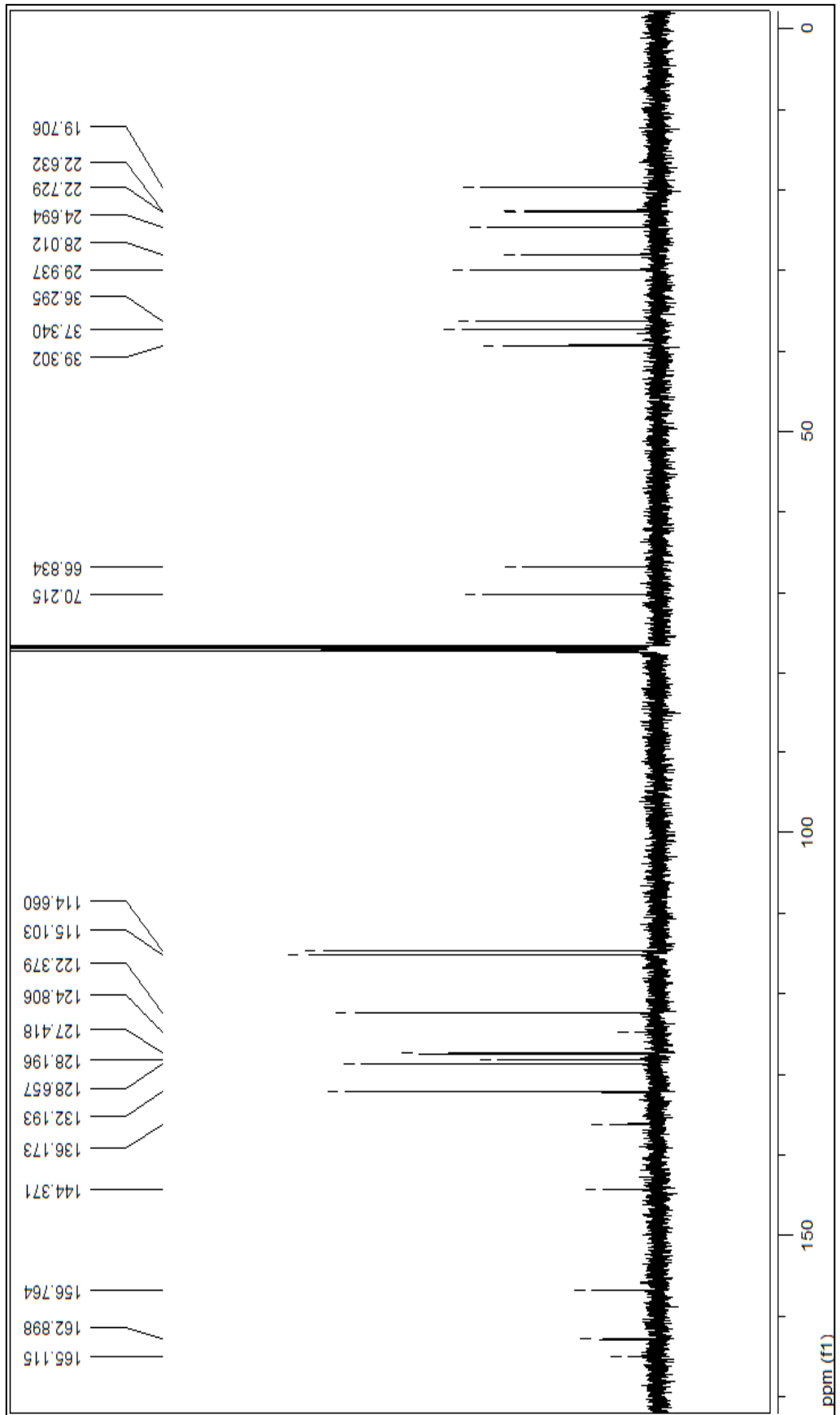
Geçiş sıcaklıkları: K 86 °C SmA 87 °C Iso (Polarizasyon Mikroskobu ile belirlenmiştir).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.44-7.33 (m; 5 Ar-H), 7.08 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.03 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.14 (s; 2H, OCH₂), 3.99-3.95 (m; 2H, OCH₂), 1.86-1.76 (m; 1H, CH), 1.72-1.47, 1.38-1.12 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.93 (d, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d, $J \approx 6.8$ Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.12 (s; CO), 162.90, 156.74, 144.37, 136.17, 124.81 (5s; 5 Ar-C), 132.20, 128.67, 128.20, 127.43, 122.38, 115.11, 114.67 (7d; 13 Ar-CH), 70.22, 66.84 (2t; 2 OCH₂), 39.30, 37.34, 36.30, 24.70 (4t; 4 CH₂), 29.94, 28.01 (2d; 2 CH), 22.73, 22.63, 19.71 (3q; 3 CH₃).



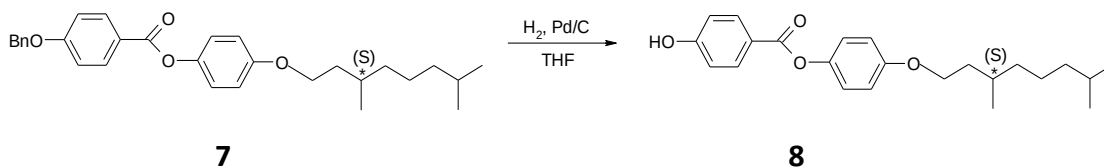
Şekil 5. 8 Bileşik **7**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5. 9 Bileşik 7'nin ¹³C-NMR spektrumu.

5.1.1.8 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (8) [80]

(C₂₃H₃₀O₄; 370.49 g/mol)



Reaktifler:

1.54 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**7**)

Pd/C (% 10 Pd)

50 ml kuru THF

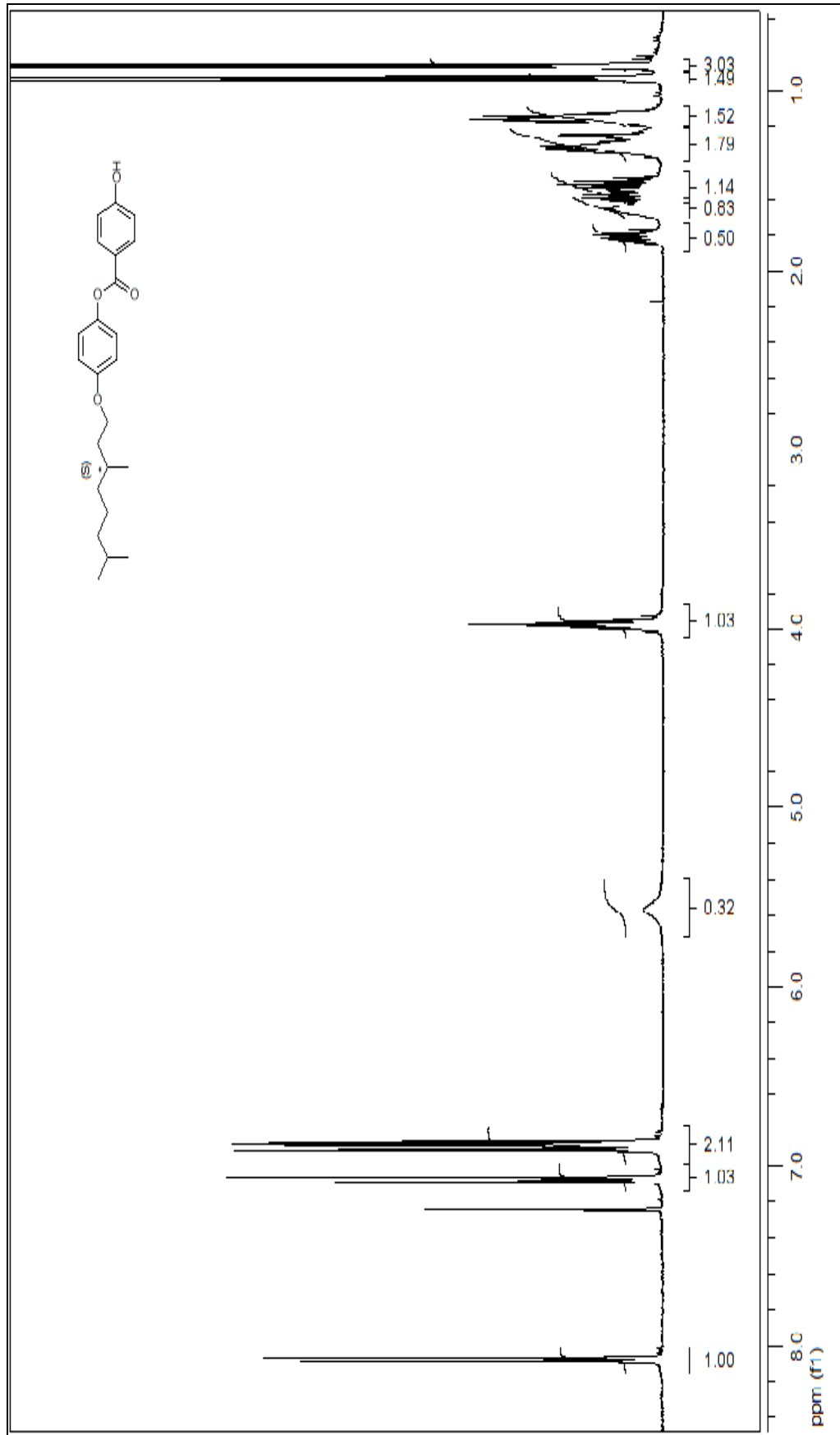
4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**) bileşiğinin sentezi için, 1.54 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**7**) 50 ml THF’de çözülür. Ardından, Argon atmosferi altında katalitik miktar Pd/C (% 10 Pd) eklenir ve reaksiyon karışımından H₂ gazı geçirilir. Reaksiyon karışımı H₂ atmosferi altında 40 °C’de ve 5 bar basınçta 8 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Elde edilen karışımdaki katalizör, süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırılır ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücüsü uzaklaştırılır. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, CH₂Cl₂) ve ardından hekzan ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Verim: 0.53 g (% 93), beyaz kristal.

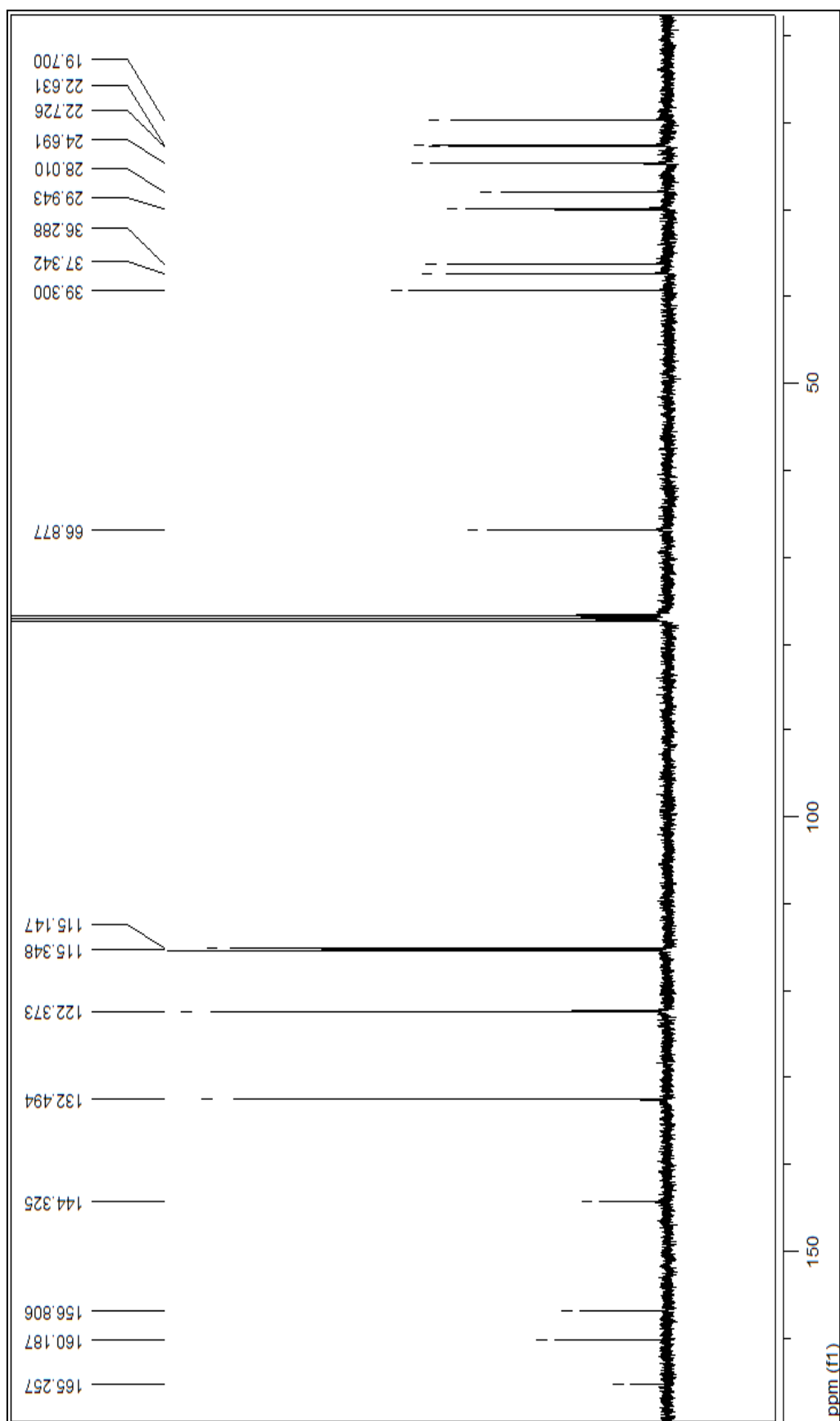
Bileşik **8**’in yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.10-5.11).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.56 (s, OH), 4.02-3.93 (m; 2H, OCH₂), 1.86-1.67 (m; 1H, CH), 1.65-1.47, 1.37-1.14 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.93 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.26 (s; CO), 160.19, 156.81, 144.33, 122.37 (4s; 4 Ar-C), 132.49, 122.37, 115.35, 115.15 (4d; 8 Ar-CH), 66.88 (t; OCH₂), 39.30, 37.34, 36.29, 24.69 (4t; 4 CH₂), 29.94, 28.01 (2d; 2 CH), 22.73, 22.63, 19.70 (3q; 3 CH₃).



Şekil 5. 10 Bileşik **8'**in ^1H -NMR spektrumu.

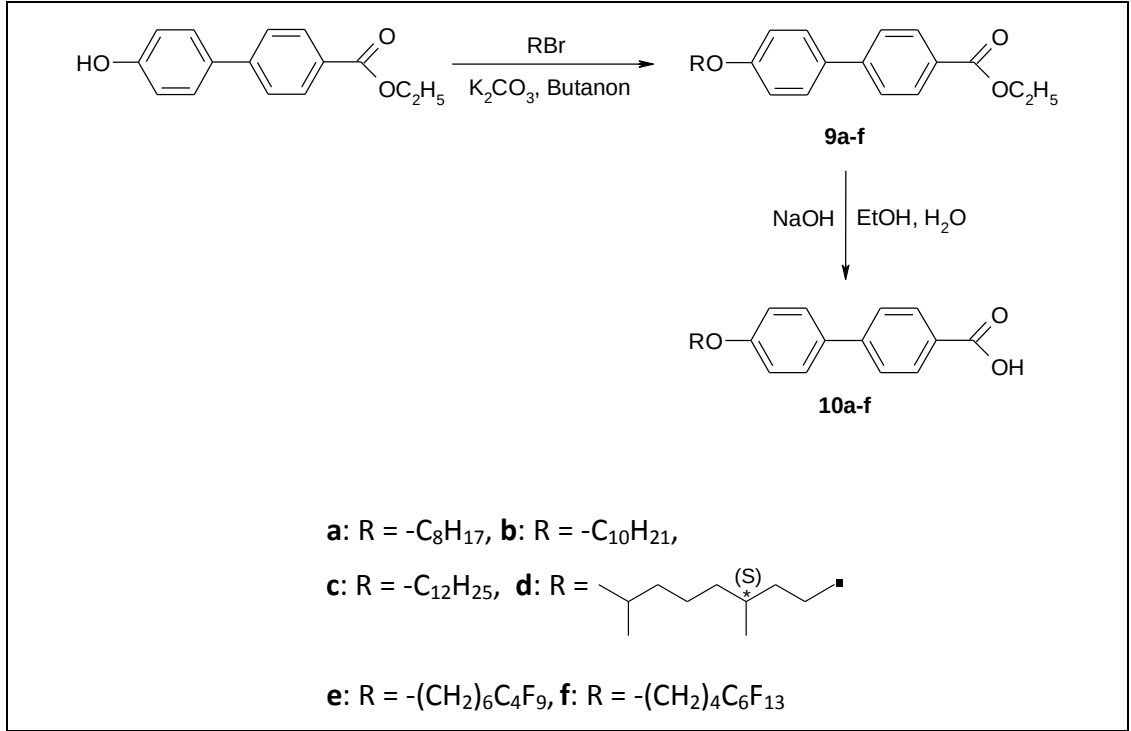


Şekil 5. 11 Bileşik **8**'in ¹³C-NMR spektrumu.

5.1.2 Bifenil Karboksilik Asitlerin Sentezi

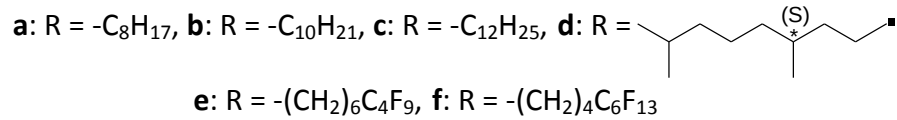
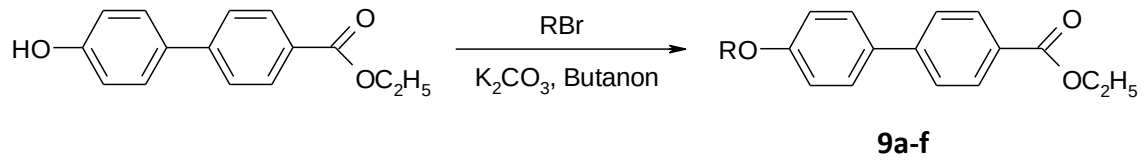
Bifenil karboksilik asit **10a-f**'nin sentezi, Şekil 5.12'de sunulan sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bileşik **10a-d**'nin yapısı ^1H -NMR spektroskopik yöntemi, Bileşik **10e, f**'nin yapısı ise ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.19-5.26).



Şekil 5. 12 Bifenil karboksilik asitlerin sentez şeması.

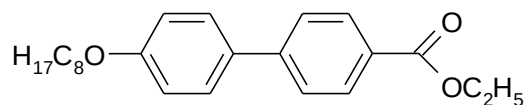
5.1.2.1 Etil-4-alkoksibifenil-4'-karboksilat (9a-f) Bileşiklerinin Sentezi



Etil-4-alkoksibifenil-4'-karboksilat (**9a-f**) bileşiklerinin sentezi için, Etil-4-hidroksibifenil-4'-karboksilat, ilgili alkil bromür ve K₂CO₃, 2-butanonda çözülerek Argon atmosferinde ve geri soğutucu altında 150 °C'de 10 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uçurulur. Ham ürün etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **9a-f**'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.13-5.18).

Etil-4-oktiloksibifenil-4'-karboksilat (9a) [84] ($C_{23}H_{30}O_3$; 354.49 g/mol)



9a

Reaktifler:

5.3 mmol Etil-4-hidroksibifenil-4'-karboksilat

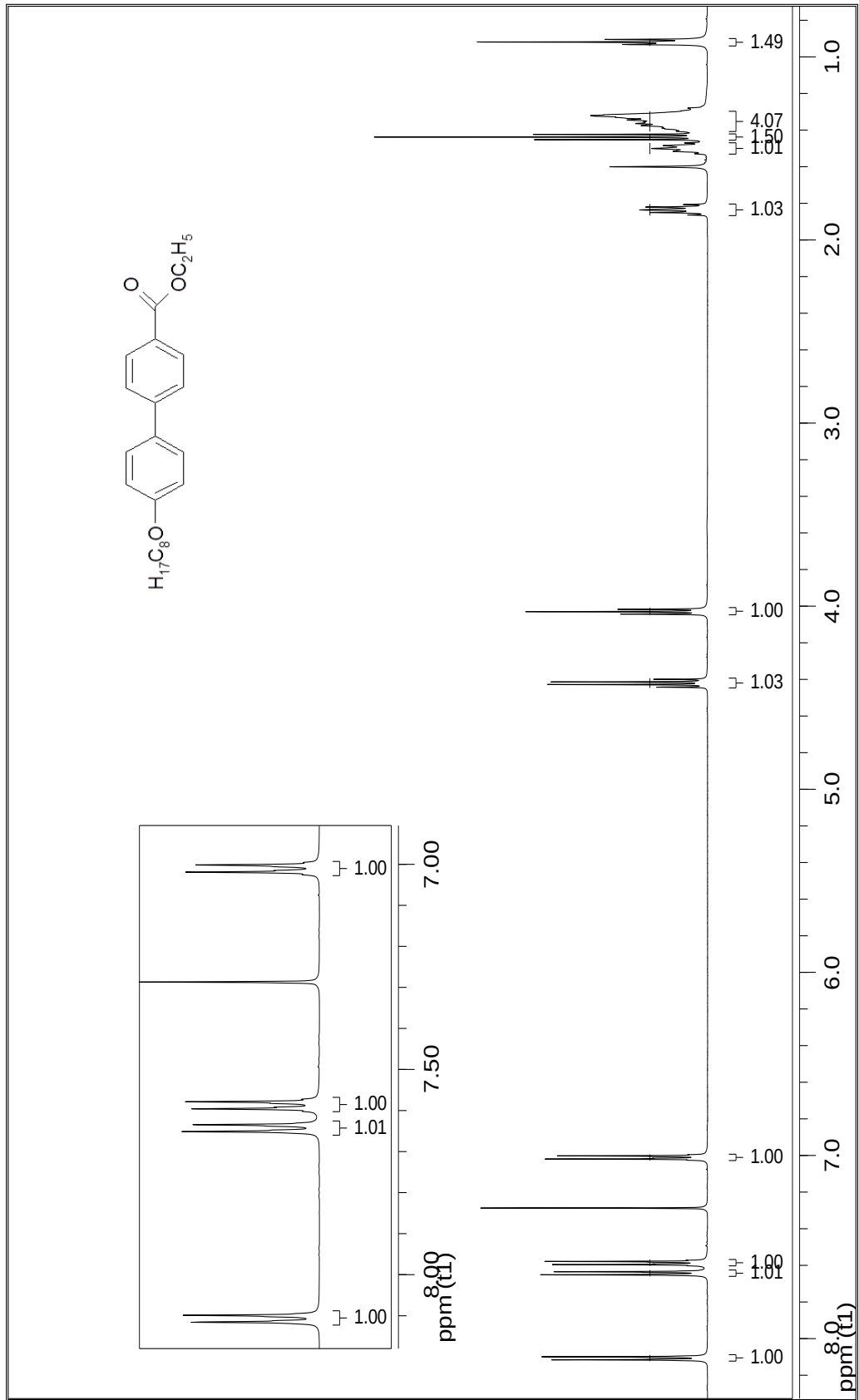
8 mmol Oktilbromür

8 mmol K_2CO_3

70 ml 2-Butanon

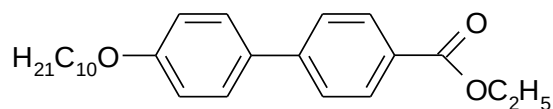
Verim: 1.47 g (% 78), beyaz kristal.

^1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.11 (d, $J \approx 8.4$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.64 (d, $J \approx 8.4$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.59 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.01 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.42 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, $COOCH_2$), 4.03 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.86-1.81 (m; 2H, CH_2), 1.53-1.47 (m; 2H, CH_2), 1.41-1.28 (m; 8H, 4 CH_2), 1.44 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 0.92 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).



Şekil 5. 13 Bileşik **9a**'nın ^1H -NMR spektrumu.

Etil-4-desiloksibifenil-4'-karboksilat (9b) [85] ($C_{25}H_{34}O_3$; 382.54 g/mol)



9b

Reaktifler:

6.7 mmol Etil-4-hidroksibifenil-4'-karboksilat

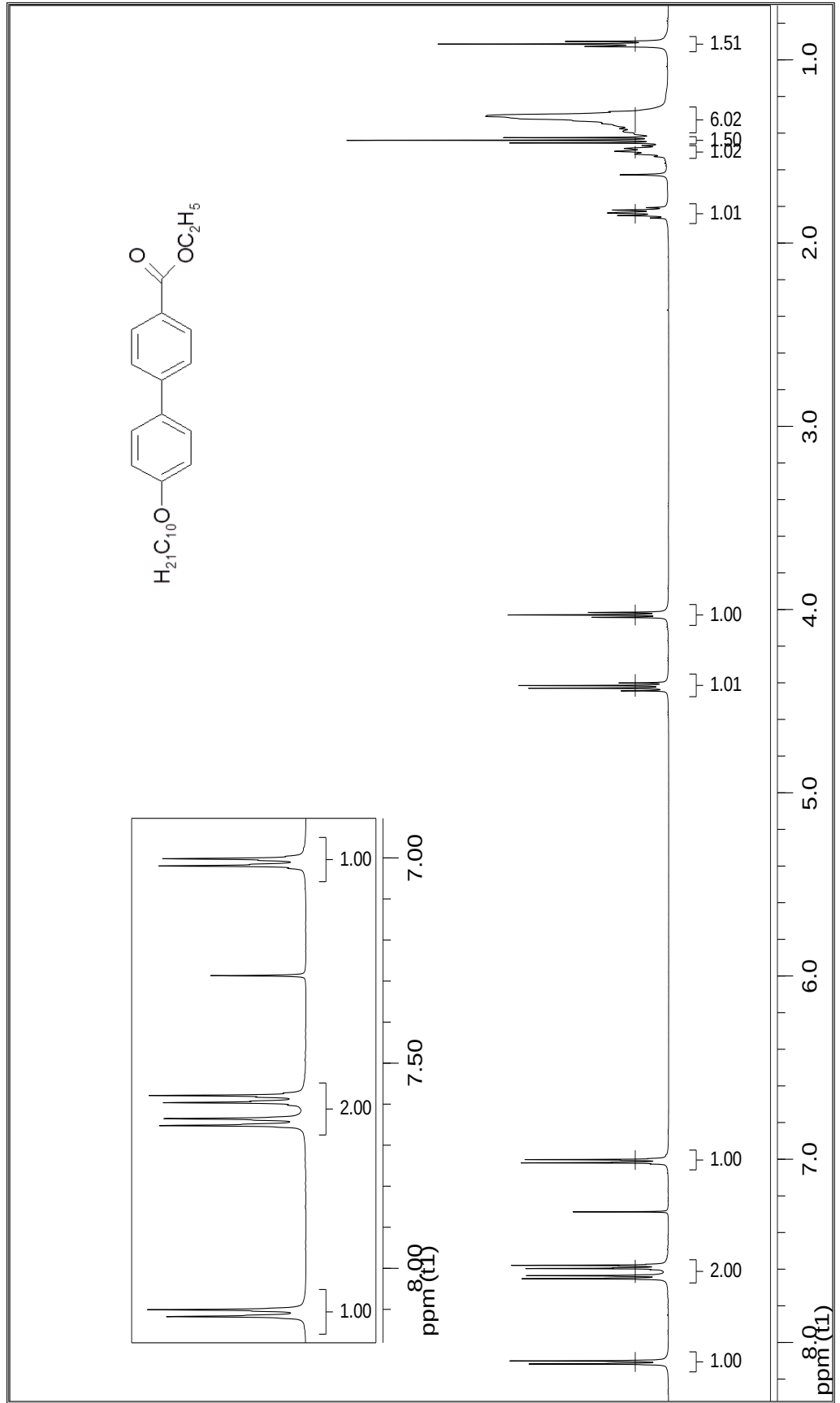
10 mmol Desilbromür

10 mmol K_2CO_3

70 ml 2-Butanon

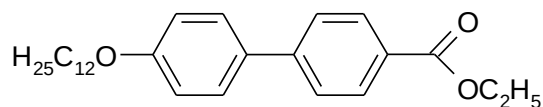
Verim: 2.36 g (% 92), beyaz kristal.

^1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.11 (d, $J \approx 8.4$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.64 (d, $J \approx 8.4$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.59 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.01 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.42 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, $COOCH_2$), 4.03 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.86-1.81 (m; 2H, CH_2), 1.53-1.47 (m; 2H, CH_2), 1.39-1.28 (2m; 12H, 6 CH_2), 1.44 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 0.91 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).



Şekil 5. 14 Bileşik **9b**'nin ^1H -NMR spektrumu.

Etil-4-dodesiloksibifenil-4'-karboksilat (9c) [86] ($C_{27}H_{38}O_3$; 410.60 g/mol)



9c

Reaktifler:

6.7 mmol Etil-4-hidroksibifenil-4'-karboksilat

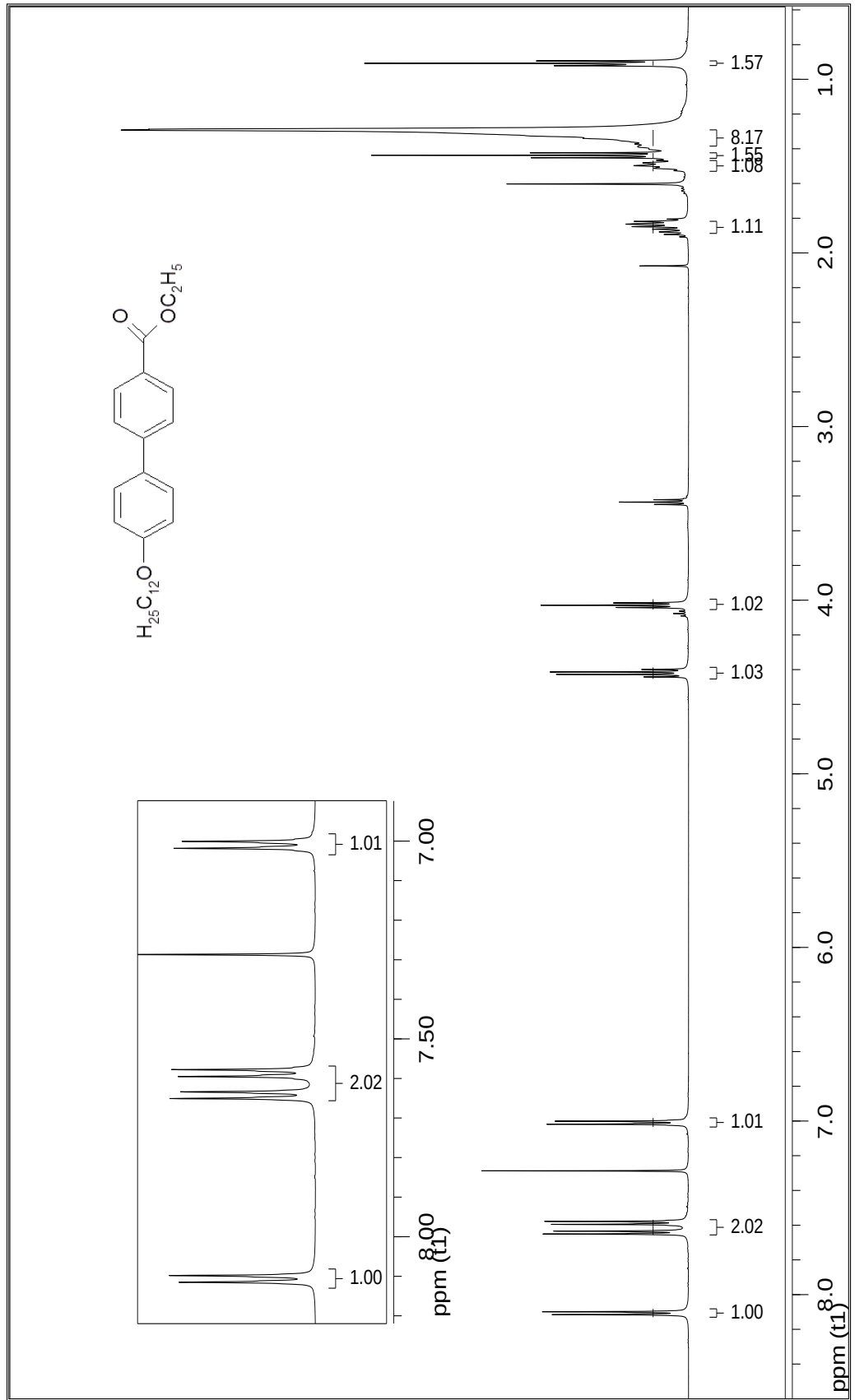
10 mmol Dodesilbromür

10 mmol K_2CO_3

70 ml 2-Butanon

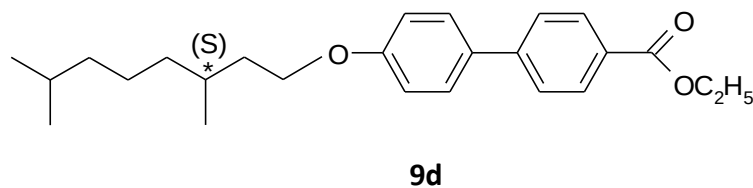
Verim: 2.34 g (% 85), beyaz kristal.

^1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.11 (d, $J \approx 8.4$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.64 (d, $J \approx 8.4$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.59 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.01 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.42 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, $COOCH_2$), 4.03 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.91-1.80 (m; 2H, CH_2), 1.53-1.47 (m; 2H, CH_2), 1.40-1.29 (m; 16H, 8 CH_2), 1.44 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 0.91 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).



Şekil 5. 15 Bileşik **9c**'nin ^1H -NMR spektrumu.

Etil-4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)-4'-karboksilat (9d) [87] ($C_{25}H_{34}O_3$; 382.54 g/mol)



Reaktifler:

4 mmol Etil-4-hidroksibifenil-4'-karboksilat

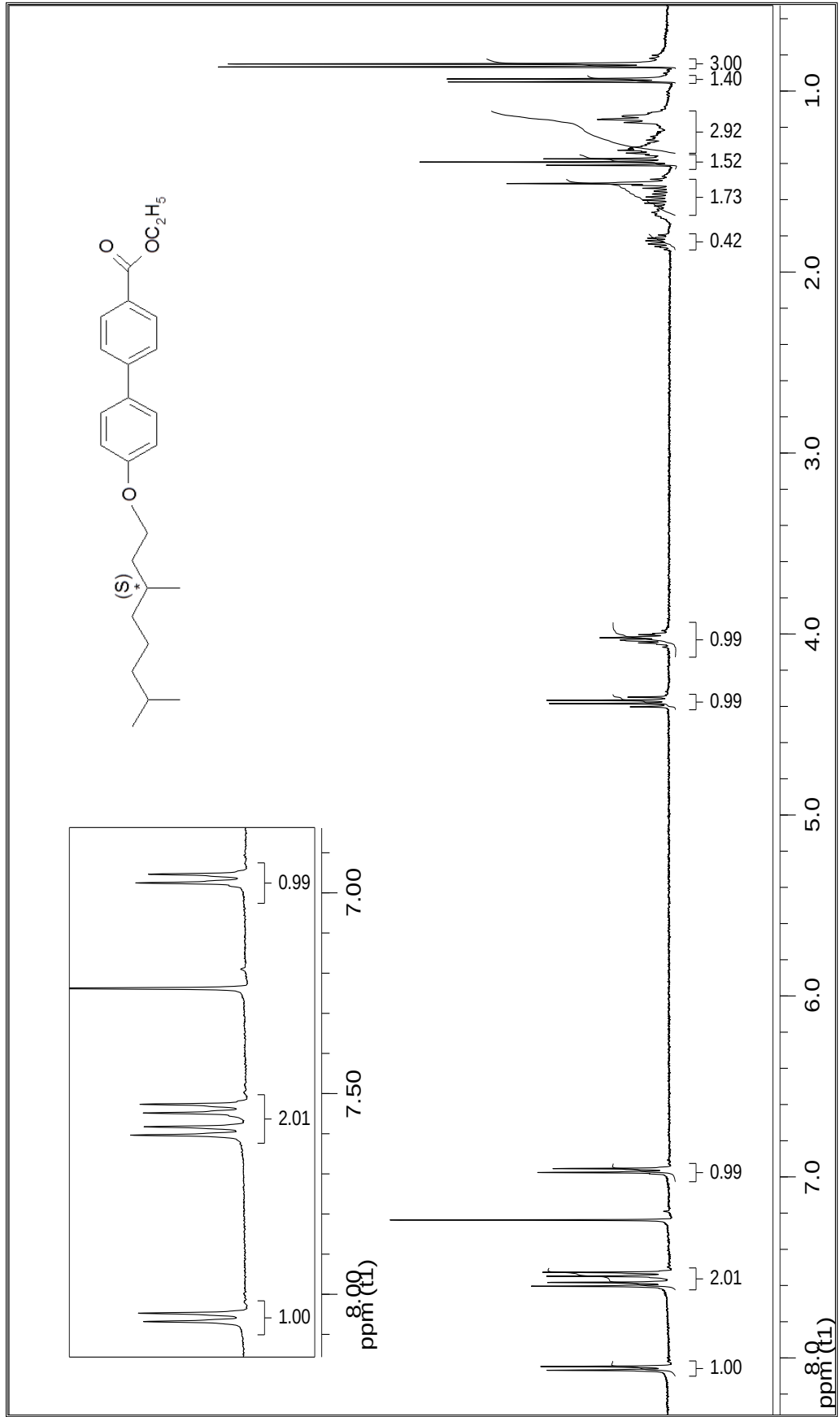
6 mmol (S)-1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (**2**)

6 mmol K_2CO_3

70 ml 2-Butanon

Verim: 1.38 g (% 90), beyaz kristal.

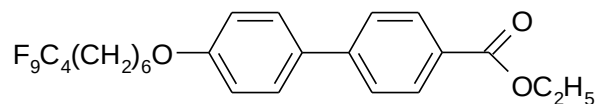
^1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.06 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.59 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.54 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.37 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, $COOCH_2$), 4.07-3.98 (m; 2H, OCH_2), 1.88-1.79 (m; 1H, CH), 1.69-1.49 (m; 3H, CH, CH_2), 1.34-1.12 (m; 6H, 3 CH_2), 1.39 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH_2CH_3), 0.94 (d, $J \approx 6.5$ Hz; 3H, CH_3), 0.86 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH_3).



Şekil 5. 16 Bileşik **9d**'nin ^1H -NMR spektrumu.

Etil-4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenil-4'-karboksilat (9e)

(C₂₅H₂₅O₃F₉; 544.46 g/mol)



9e

Reaktifler:

4 mmol Etil-4-hidroksibifenil-4'-karboksilat

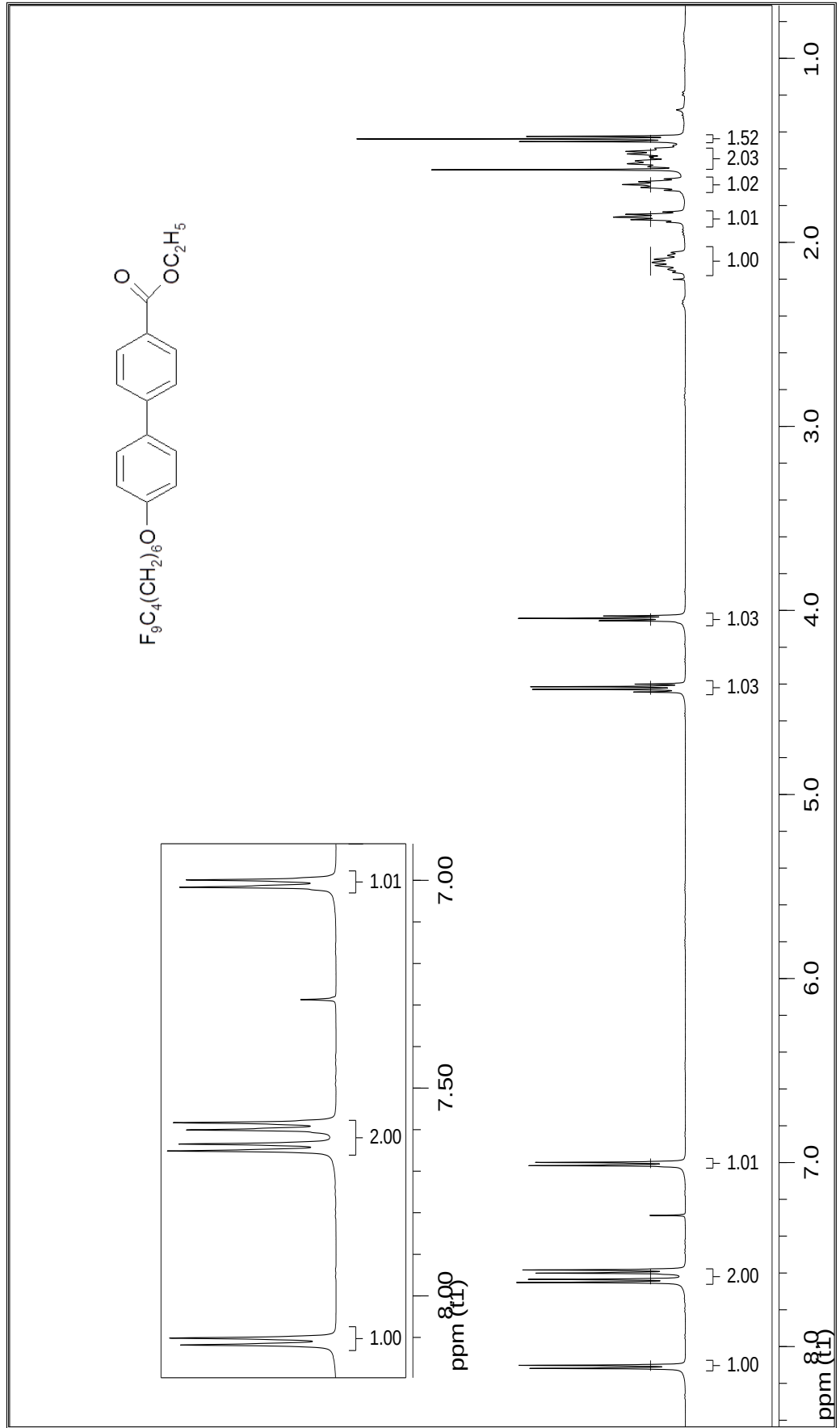
6 mmol 7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesilbromür

6 mmol K₂CO₃

70 ml 2-Butanon

Verim: 1.39 g (% 64), beyaz kristal.

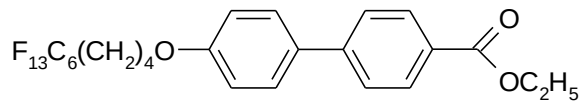
¹H NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.11 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.64 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.59 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.01 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.42 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 4.04 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH₂), 2.16-2.05 (m; 2H, CH₂), 1.89-1.83 (m; 2H CH₂), 1.72-1.65 (m; 2H, CH₂), 1.61-1.49 (m; 4H, 2 CH₂), 1.42 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH₂CH₃).



Şekil 5. 17 Bileşik **9e**'nin ^1H -NMR spektrumu.

Etil-4-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridekaflorodesiloksi)bifenil-4'-karboksilat (9f)

(C₂₅H₂₁O₃F₁₃; 616.42 g/mol)



9f

Reaktifler:

4 mmol Etil-4-hidroksibifenil-4'-karboksilat

6 mmol 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridekaflorodesilbromür

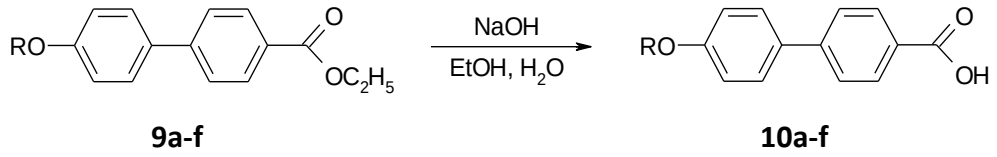
6 mmol K₂CO₃

70 ml 2-Butanon

Verim: 2.27 g (% 92), beyaz kristal.

¹H NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.02 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.55 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.51 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.33 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 3.99 (t, *J* ≈ 5.8 Hz; 2H, OCH₂), 2.15-2.07, 1.88-1.76, 1.55-1.47 (3m; 6H, 3 CH₂), 1.34 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH₂CH₃).

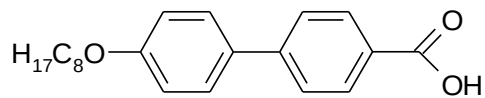
5.1.2.2 4-Alkoksibifenil-4'-karboksilik Asit (10a-f) Bileşiklerinin Sentezi



4-alkoksibifenil-4'-karboksilik asit (**10a-f**) bileşiklerinin sentezi için, Bileşik **9a-f** etanolde çözülür ve üzerine 10 N NaOH çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında 12 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Ardından sıcak çözelti suya dökülür ve 1 N HCl ilavesi ile pH'ı 1-2 arasına ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozeden süzülür ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **10a-d**'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi, Bileşik **10e, f**'nin yapısı ise ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.19-5.26).

4-Oktiloksibifenil-4'-karboksilik Asit (10a) [88] ($C_{21}H_{26}O_3$; 326.44 g/mol)



10a

Reaktifler:

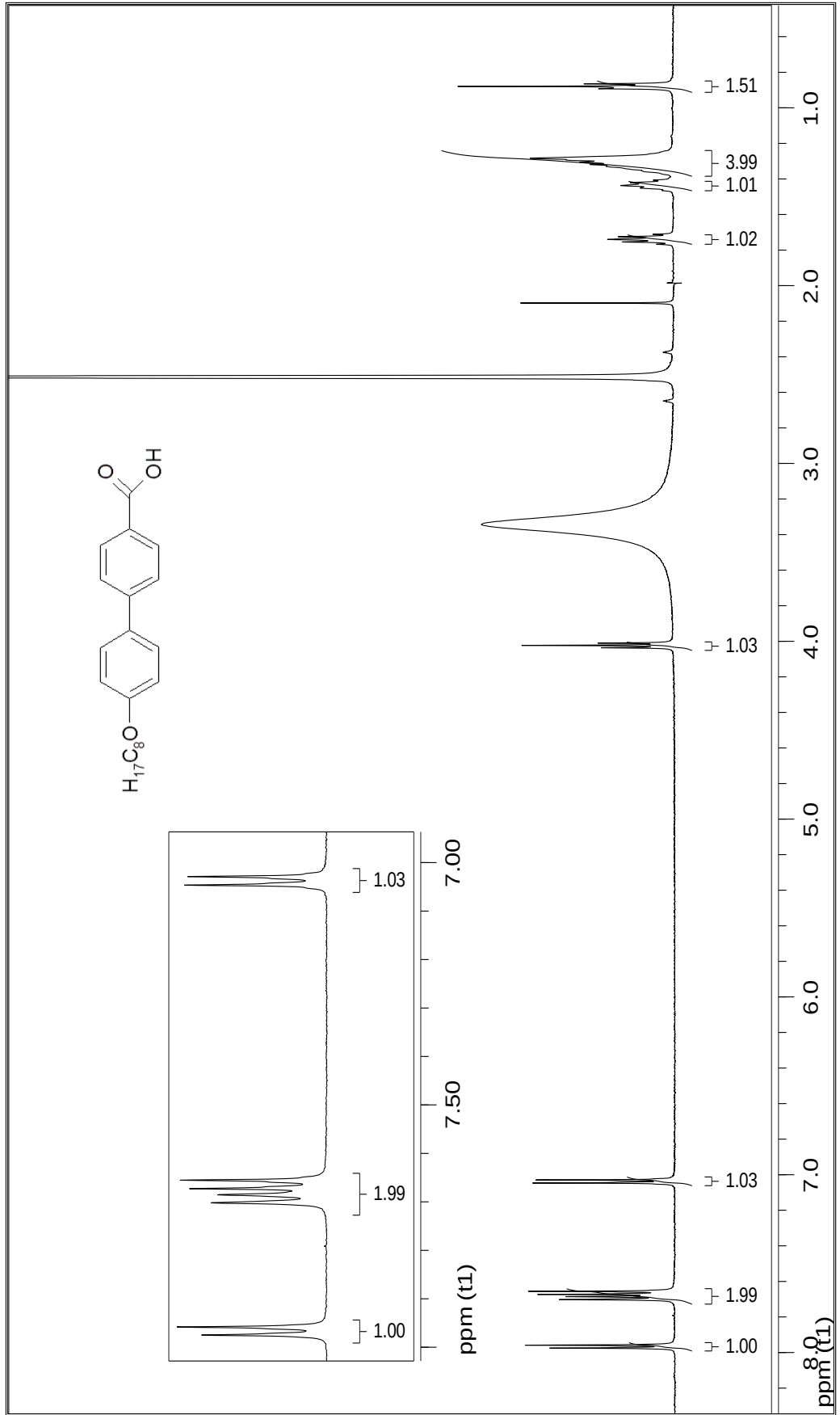
4.1 mmol Etil-4-oktiloksibifenil-4'-karboksilat (**9a**)

12.3 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

60 ml Etanol

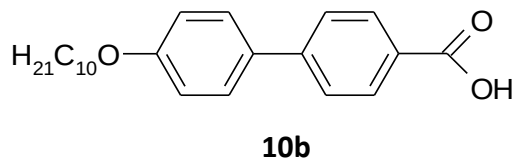
Verim: 1.3 g (% 97), beyaz kristaller.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 7.97 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.69 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.66 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.04 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.02 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.77-1.71, 1.46-1.41, 1.38-1.28 (3m; 12H 6 CH_2), 0.88 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).



Şekil 5. 19 Bileşik **10a**'nın ¹H-NMR spektrumu.

4-Desiloksibifenil-4'-karboksilik Asit (10b) [89] ($C_{23}H_{30}O_3$; 354.49 g/mol)



Reaktifler:

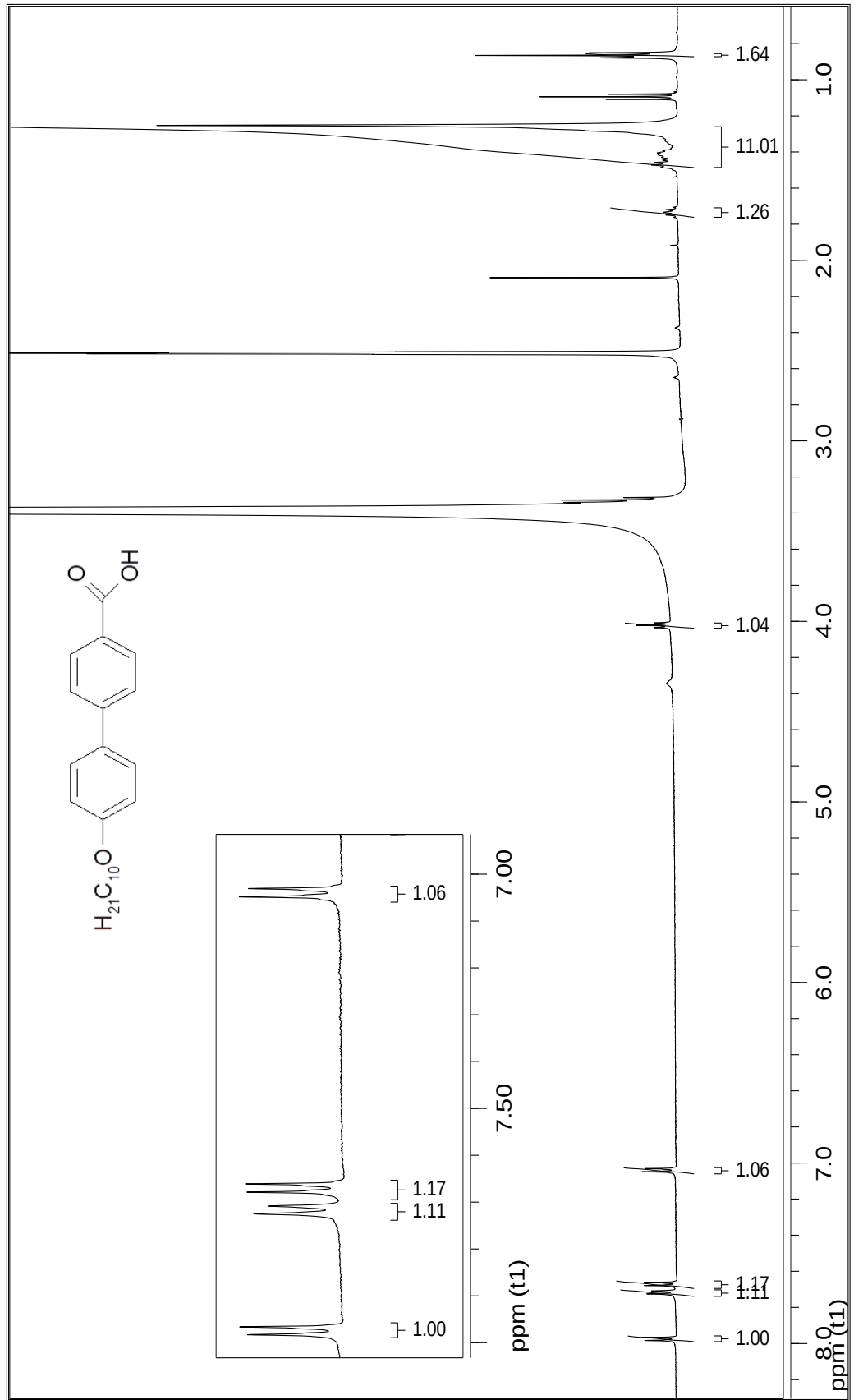
7.8 mmol Etil-4-desiloksibifenil-4'-karboksilat (**9b**)

23.4 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

60 ml Etanol

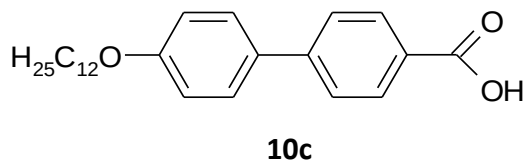
Verim: 1.99 g (% 72), beyaz kristaller.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 7.97 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.72 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.67 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.04 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.02 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.76-1.71, 1.48-1.39, 1.35-1.25 (3m; 16H, 8 CH_2), 0.86 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).



Şekil 5. 20 Bileşik **10b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4-Dodesiloksibifenil-4'-karboksilik Asit (10c) [89] ($C_{25}H_{34}O_3$; 382.54 g/mol)



Reaktifler:

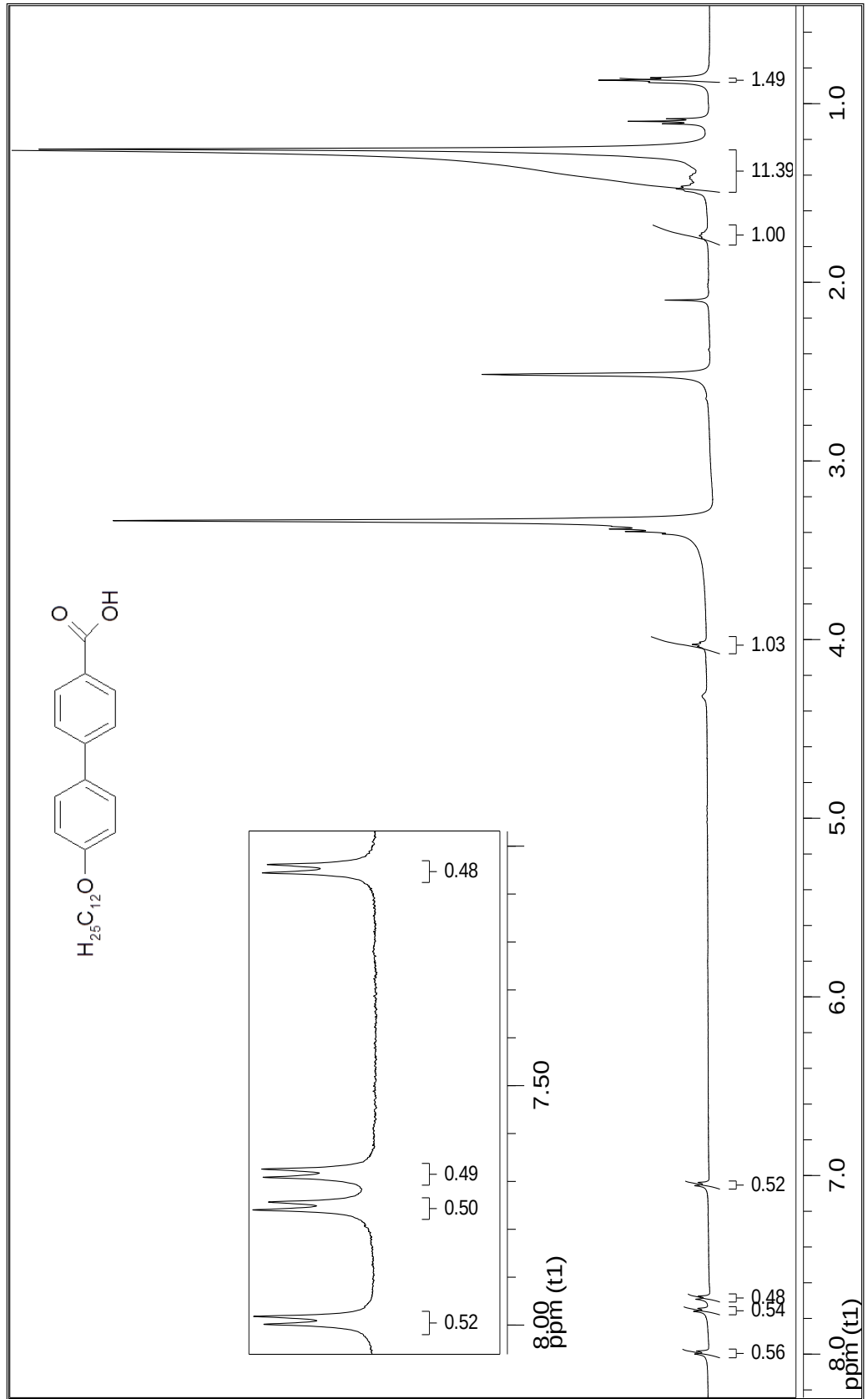
10.2 mmol Etil-4-dodesiloksibifenil-4'-karboksilat (**9c**)

30.6 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

60 ml Etanol

Verim: 3.32 g (% 85), beyaz kristaller.

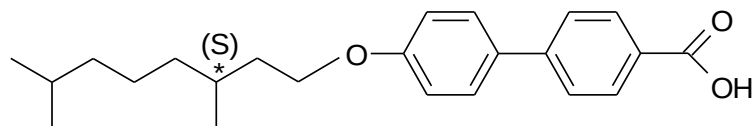
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 7.99 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.75 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.68 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.05 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.03 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.76-1.71, 1.48-1.39, 1.38-1.25 (3m; 20H, 10 CH_2), 0.87 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3).



Şekil 5. 21 Bileşik **10c**'nin ¹H-NMR spektrumu.

4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)bifenil-4'-karboksilik Asit (10d) [87]

(C₂₃H₃₀O₃; 354.49 g/mol)



10d

Reaktifler:

7.2 mmol Etil-4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)-4'-karboksilat (**9d**)

21.6 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

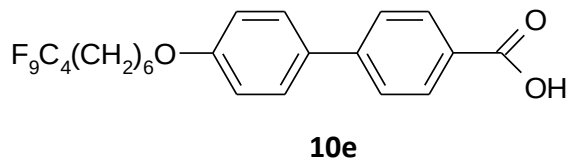
60 ml Etanol

Verim: 1.91 g (% 75), beyaz kristaller.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) = 8.12 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.64 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.56 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.98 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.06-4.00 (m; 2H, OCH₂), 1.86-1.80 (m; 1H, CH), 1.68-1.48 (m; 3H, CH, CH₂), 1.35-1.14 (m; 6H, 3 CH₂), 0.94 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenil-4'-karboksilik Asit (10e)

(C₂₃H₂₁O₃F₉; 516.40 g/mol)



Reaktifler:

2.38 mmol Etil-4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenil-4'-karboksilat (**9e**)

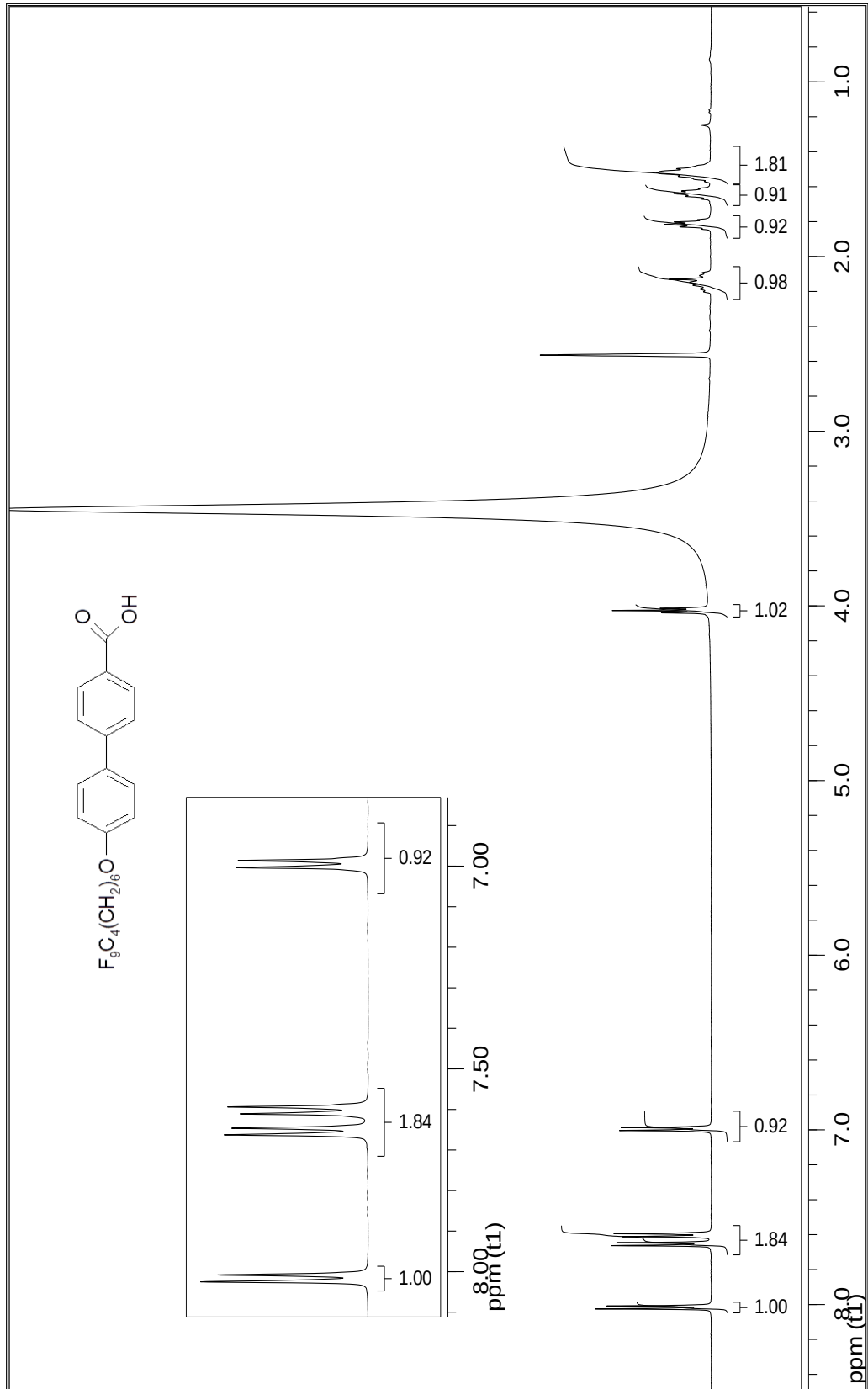
7.1 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

60 ml Etanol

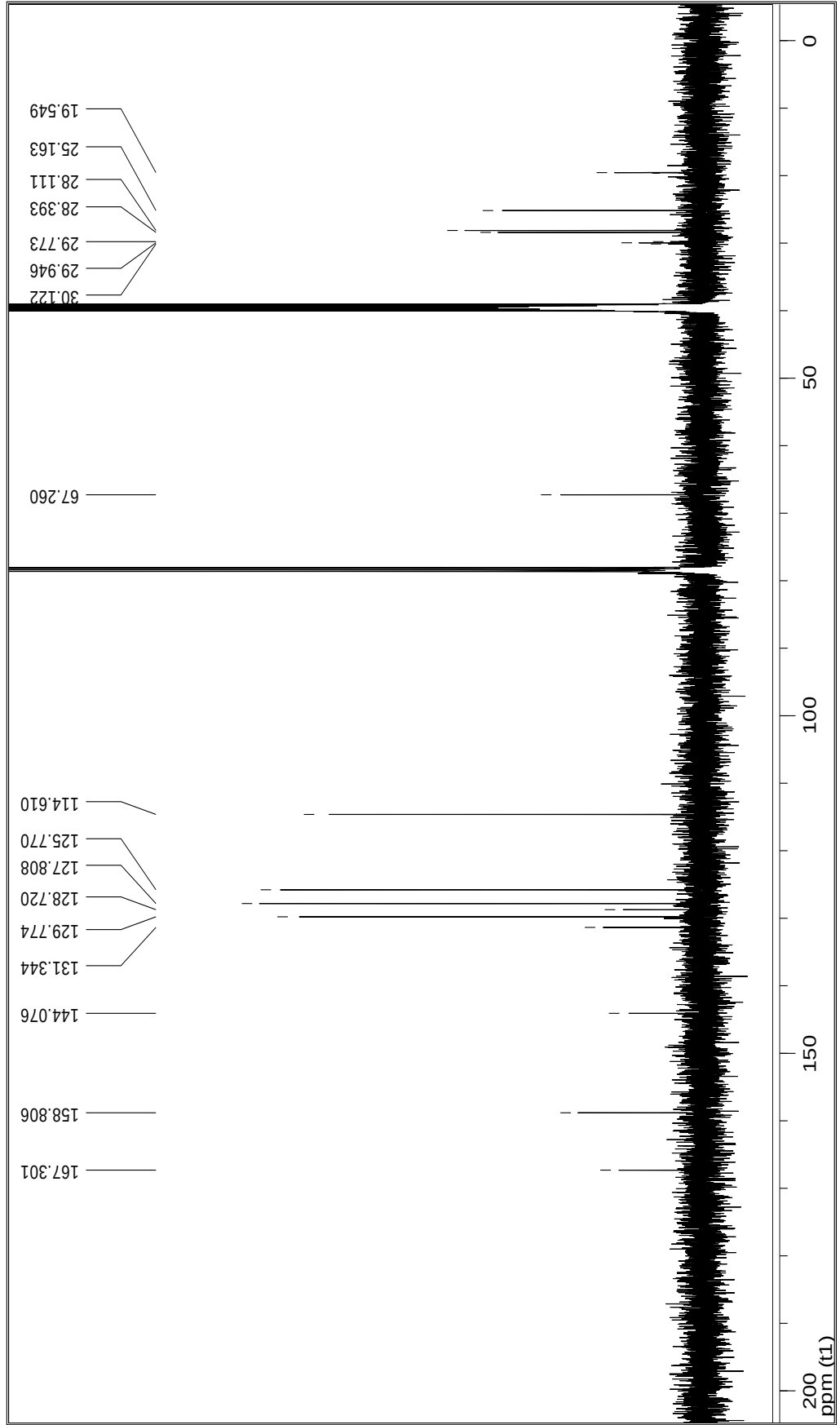
Verim: 1.1 g (% 90), beyaz kristaller.

¹H NMR: (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 8.02 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.65 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.60 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.03 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH₂), 2.20-2.09 (m; 2H, CH₂), 1.84-1.79 (m; 2H, CH₂), 1.67-1.61 (m; 2H, CH₂), 1.57-1.50 (m; 4H, 2 CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ (ppm) = 167.30 (COOH), 158.81, 144.08, 131.34, 128.72 (4s; 4 Ar-C), 129.77, 127.81, 125.77, 114.61 (4d; 8 Ar-CH), 67.26 (t; OCH₂), 30.12, 29.95, 29.77 (3s; 3 CF₂), 28.39, 28.11, 25.16 (3t; 5 CH₂), 19.55 (s; CF₃).



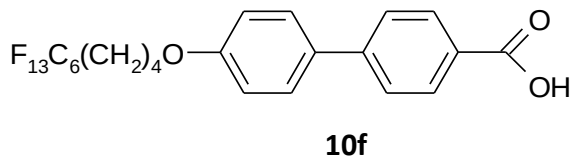
Şekil 5. 23 Bileşik **10e**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5. 24 Bileşik **10e**'nin ¹³C-NMR spektrumu.

4-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridekaflorodesiloksi)bifenil-4'-karboksilik Asit (10f)

(C₂₃H₁₇O₃F₁₃; 588.37 g/mol)



Reaktifler:

3.6 mmol Etil-4-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridekaflorodesiloksi)bifenil-4'-karboksilat (**9f**)

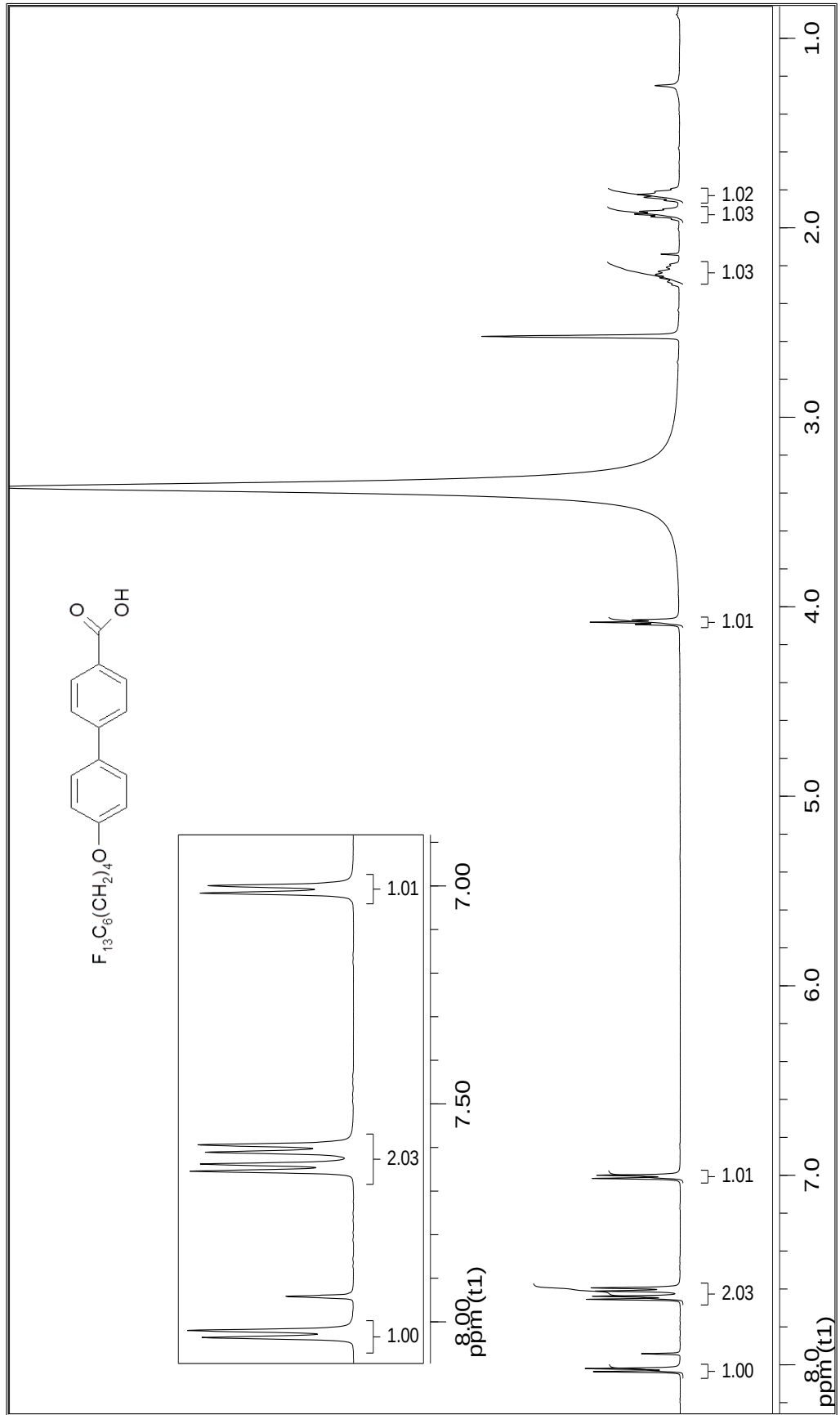
10.8 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

60 ml Etanol

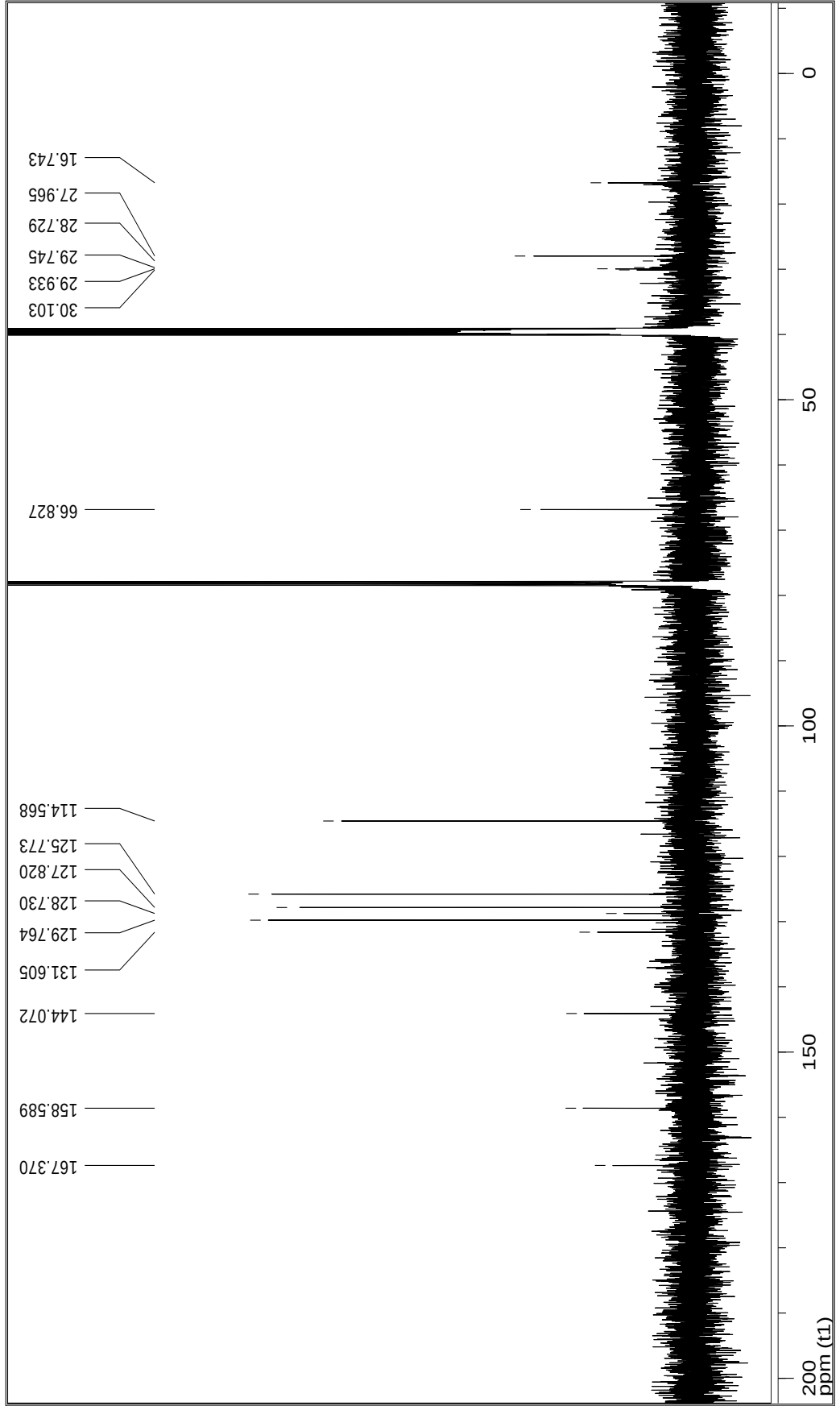
Verim: 1.99 g (% 94), beyaz kristaller.

¹H NMR: (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 8.03 (d, *J* ≈ 8.2 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.65 (d, *J* ≈ 8.2 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.60 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.01 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.08 (t, *J* ≈ 5.9 Hz; 2H, OCH₂), 2.30-2.19 (m; 2H, CH₂), 1.95-1.90 (m; 2H, CH₂), 1.86-1.79 (m; 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ (ppm) = 167.37 (COOH), 158.59, 144.07, 131.61, 128.73 (4s; 4 Ar-C), 129.76, 127.82, 125.77, 114.57 (4d; 8 Ar-CH), 66.83 (t; OCH₂), 30.10, 29.93, 29.74 (3s; 5 CF₂), 28.73, 27.96 (2t; 3 CH₂), 16.77 (s; CF₃).



Şekil 5. 25 Bileşik **10f**'nin ^1H -NMR spektrumu.

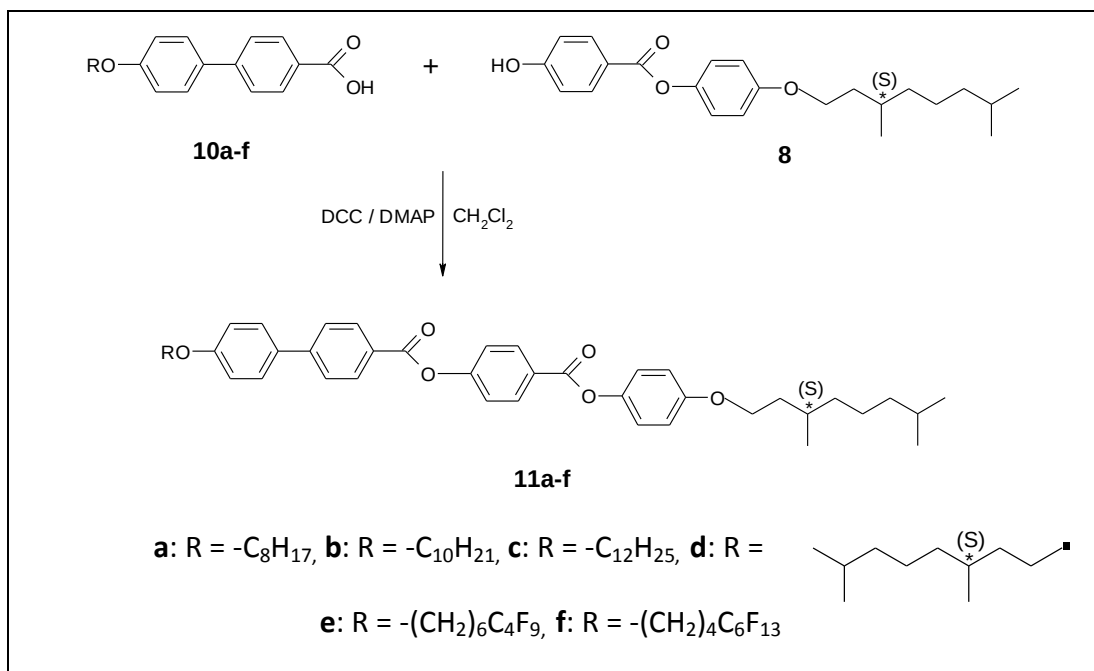


Şekil 5. 26 Bileşik **10f**'nin ¹³C-NMR spektrumu.

5.1.3 Kiral Kalamitik Bileşik 11a-f'nin Sentezi

Kiral kalamitik Bileşik **11a-f**'nin sentezi, Şekil 5.27'de sunulan sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bileşik **11a-f**'nin yapısı, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.28-5.39).



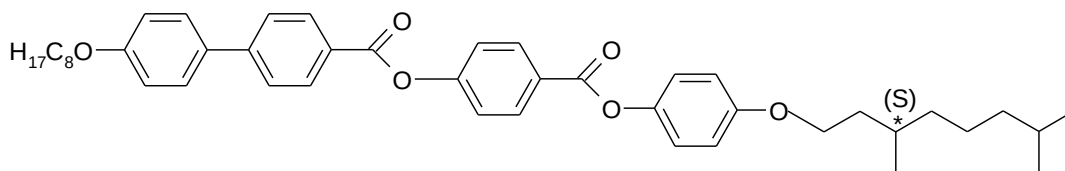
Şekil 5. 27 Kiral kalamitik Bileşik **11a-f**'nin sentez şeması.

Kiral kalamitik Bileşik **11a-f**'nin sentezi için, 4-Alkoksibifenil-4'-karboksilik asit **10a-f** ve 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**), CH_2Cl_2 'de çözülerek, üzerine DCC ve DMAP eklenir ve Argon atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl_3) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH_2Cl_2 ile yıkanır ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücüsü uzaklaştırılır. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, CHCl_3) ve ardından etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **11a-f**'nin yapısı, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.28-5.39).

4-[(S)-3,7-Dimetiloktiloksi]fenoksikarbonil]fenil 4-Oktiloksibifenil-4'-karboksilat

(11a) (C₄₄H₅₄O₆; 678.91 g/mol)



11a

Reaktifler:

1.35 mmol 4-oktiloksibifenil-4'-karboksilik asit (**10a**)

1.5 mmol 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**)

2.25 mmol DCC

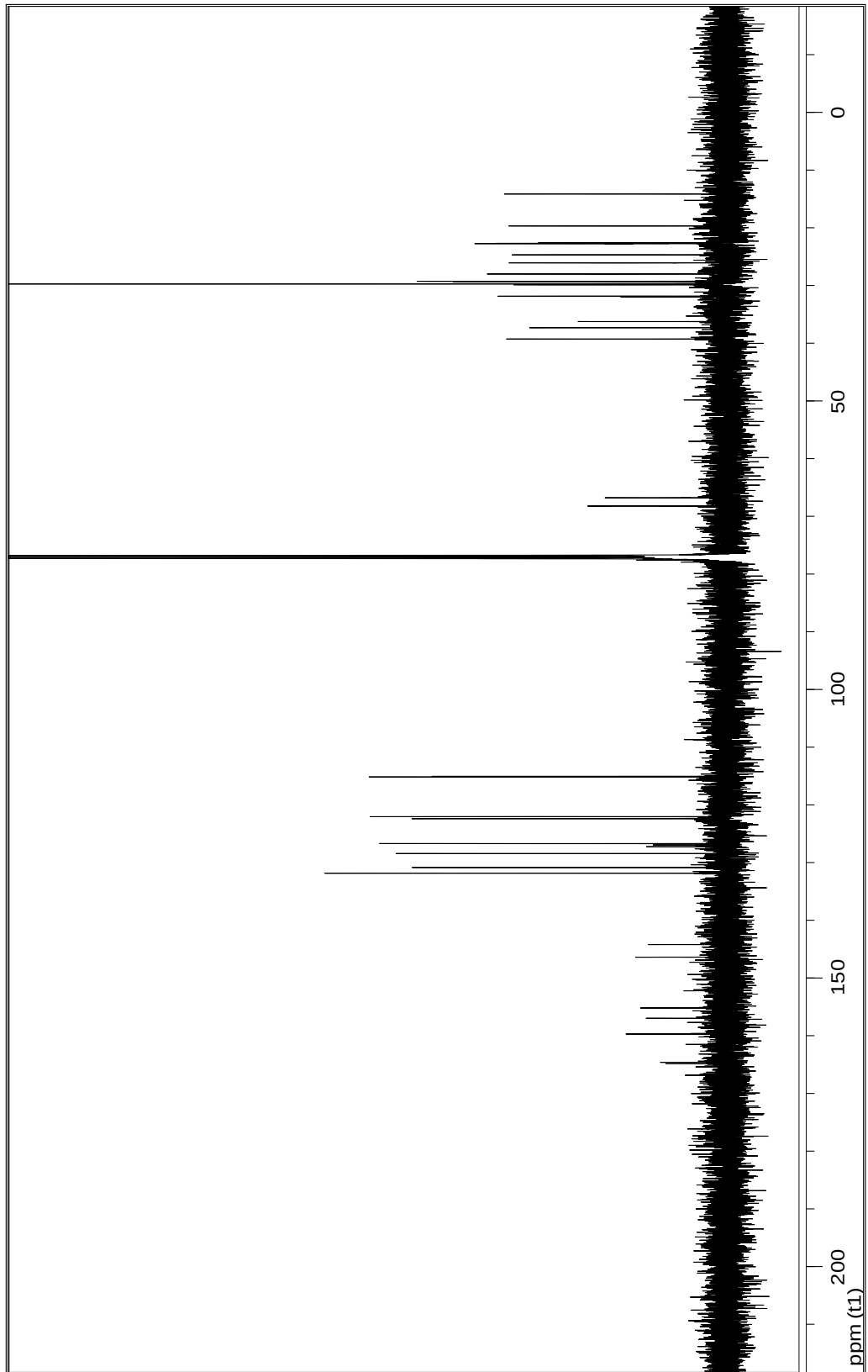
0.12 mmol DMAP

50 ml CH₂Cl₂

Verim: 0.165 g (% 18), beyaz kristaller.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.22 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.18 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.65 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.54 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.06 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.94 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 3.97-3.91 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.80-1.72 (m; 3H, CH, CH₂), 1.65-1.36, 1.29-1.09 (2m; 19H, CH, 9 CH₂), 0.88 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.84-0.80 (m; 9H, 3 CH₃).

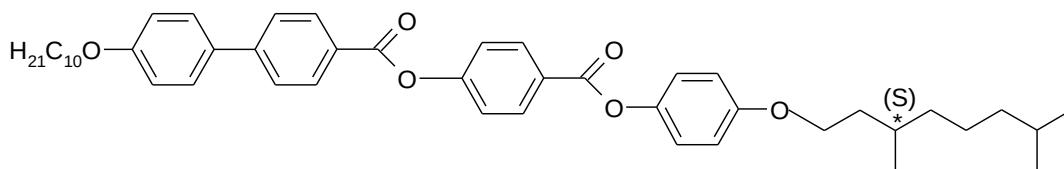
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.85, 164.60 (2s; 2 CO), 159.70, 156.97, 155.18, 146.37, 144.19, 130.36, 127.24, 126.94 (8s; 8 Ar-C), 131.83, 130.84, 128.42, 126.70, 122.38, 122.03, 115.15, 115.04 (8d; 16 Ar-CH), 68.20, 66.77 (2t; 2 OCH₂), 39.26, 37.31, 36.23, 31.95, 29.72, 29.38, 29.26, 26.07, 24.68, 22.68 (10t; 10 CH₂), 29.86, 28.00 (2d; 2 CH), 22.73, 22.63, 19.67, 14.12 (4q; 4 CH₃).



Şekil 5. 29 Bileşik **11a'**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

4-[(S)-3,7-Dimetiloktiloksi]fenoksikarbonil]fenil 4-Desiloksibifenil-4'-karboksilat

(11b) (C₄₆H₅₈O₆; 706.96 g/mol)



11b

Reaktifler:

1.13 mmol 4-desiloksibifenil-4'-karboksilik asit (**10b**)

1.25 mmol 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**)

1.88 mmol DCC

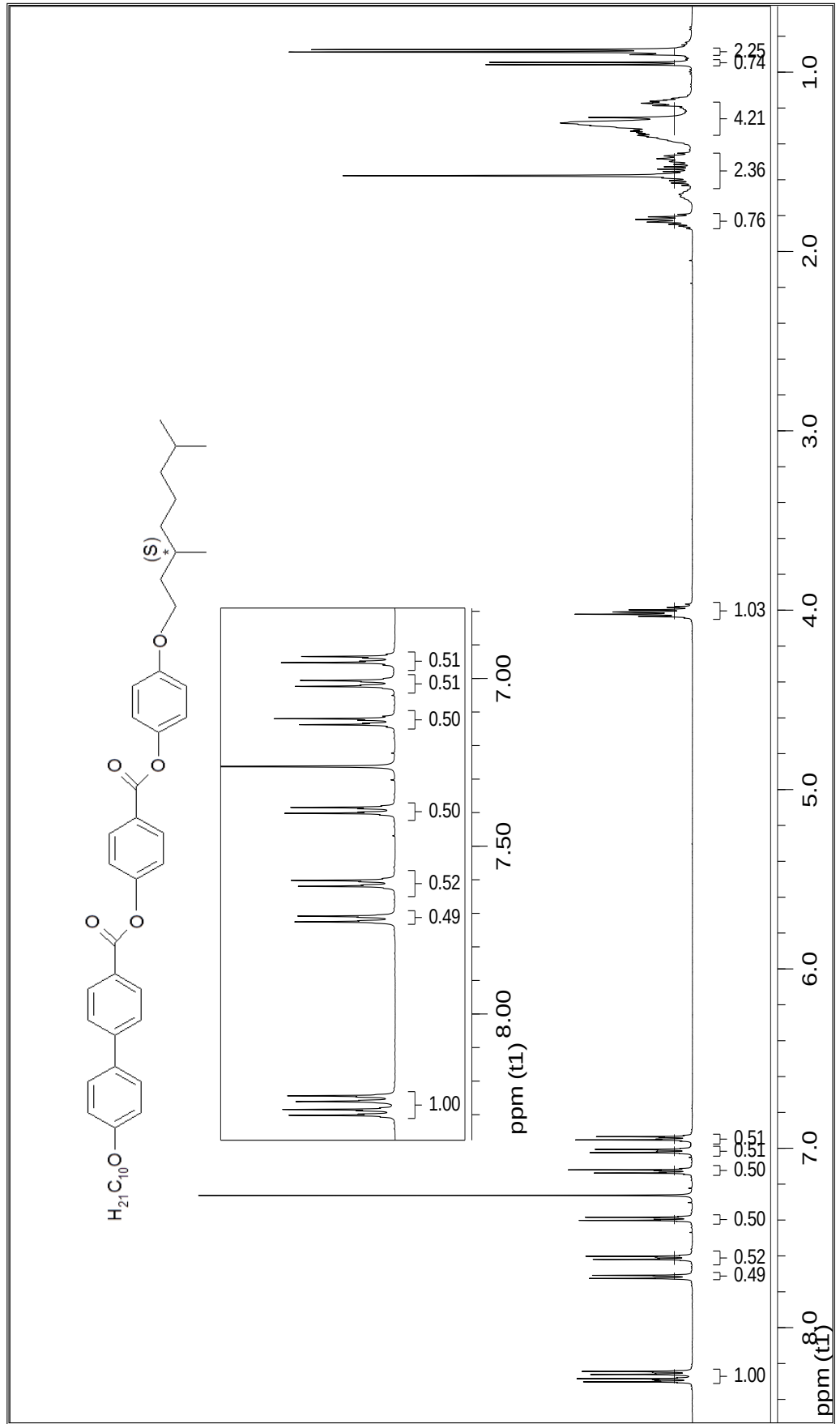
0.1 mmol DMAP

50 ml CH₂Cl₂

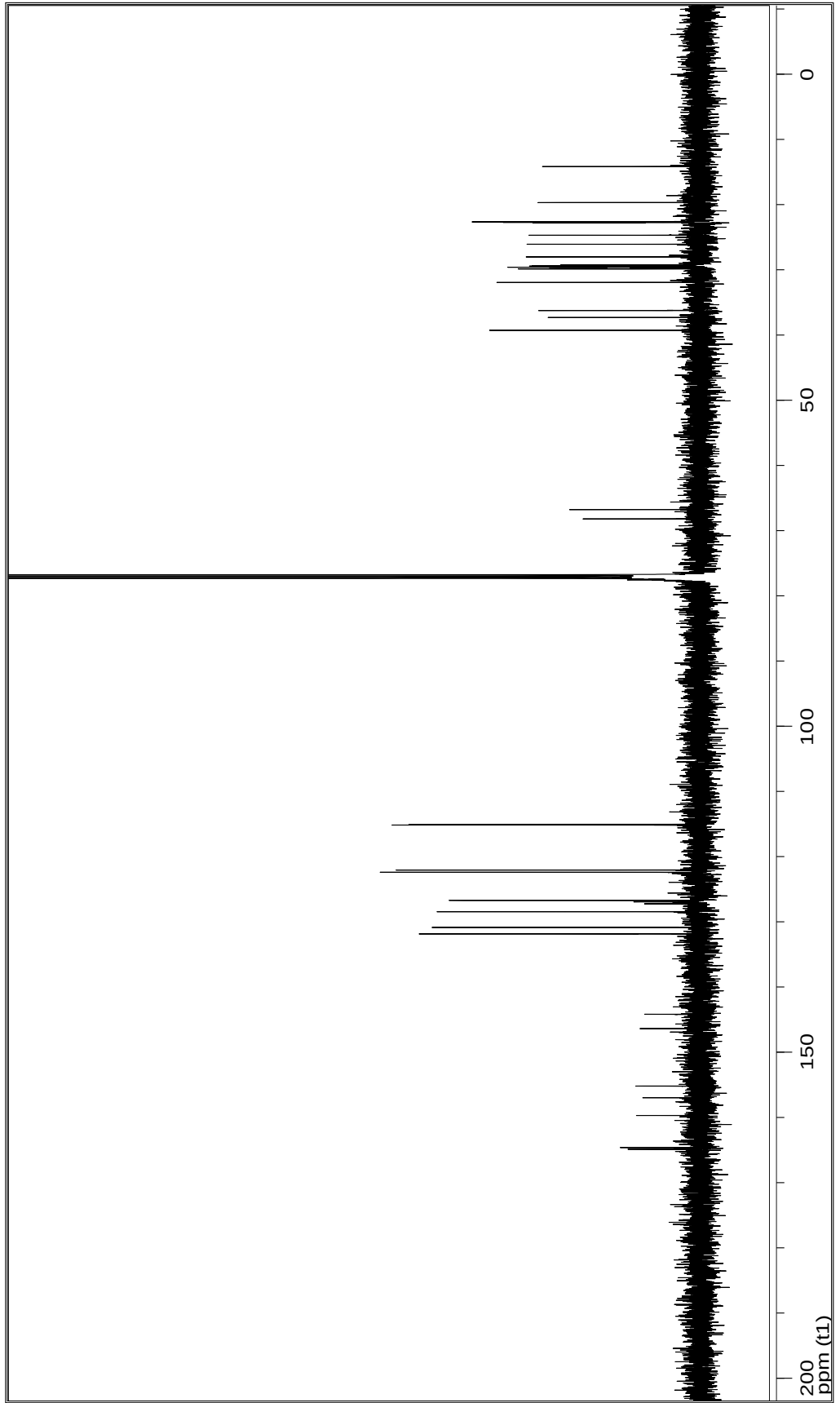
Verim: 0.288 g (% 36), beyaz kristaller.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.25 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.72 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.61 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.39 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.13 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.01 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.94 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.04-3.98 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.87-1.79 (m; 3H, CH, CH₂), 1.72-1.45, 1.35-1.14 (2m; 23H, CH, 11 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.90-0.87 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.87, 164.62 (2s; 2 CO), 159.69, 156.96, 155.18, 146.37, 144.17, 132.22, 127.23, 126.93 (8s; 8 Ar-C), 131.84, 130.85, 128.43, 126.70, 122.39, 122.05, 115.14, 115.03 (8d; 16 Ar-CH), 68.19, 66.76 (2t; 2 OCH₂), 39.26, 37.30, 36.23, 31.93, 29.72, 29.59, 29.43, 29.35, 29.26, 26.07, 24.69, 22.71 (12t; 12 CH₂), 29.85, 28.00 (2d; 2 CH), 22.74, 22.64, 19.67, 14.15 (4q; 4 CH₃).

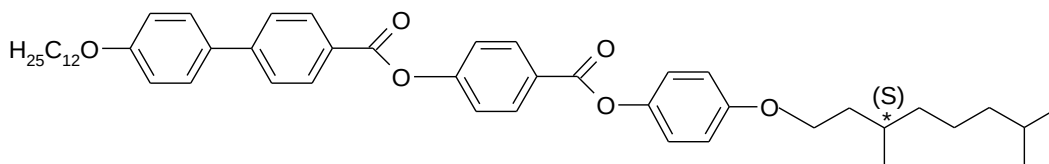


Şekil 5. 30 Bileşik **11b'**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5. 31 Bileşik **11b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

4-[(S)-3,7-Dimetiloktiloksi]fenoksikarbonil]fenil 4-Dodesiloksibifenil-4'-karboksilat
(11c) (C₄₈H₆₂O₆; 735.02 g/mol)



11c

Reaktifler:

1.18 mmol 4-dodesiloksibifenil-4'-karboksilik asit (**10c**)

1.31 mmol 4-[(S)-3,7-dimetiloktiloksi]fenil 4-hidroksibenzoat (**8**)

1.97 mmol DCC

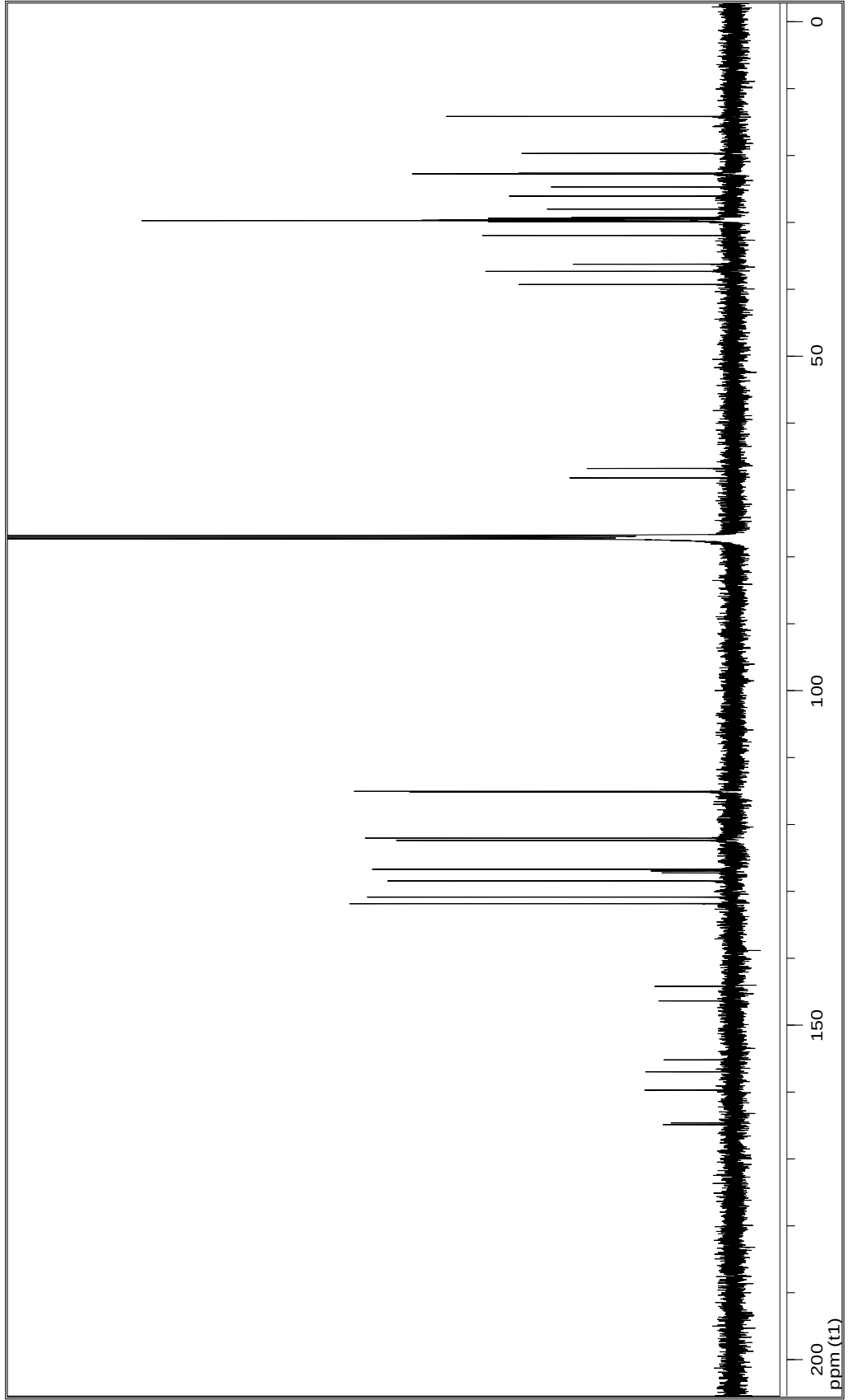
0.1 mmol DMAP

50 ml CH₂Cl₂

Verim: 0.138 g (% 16), beyaz kristaller.

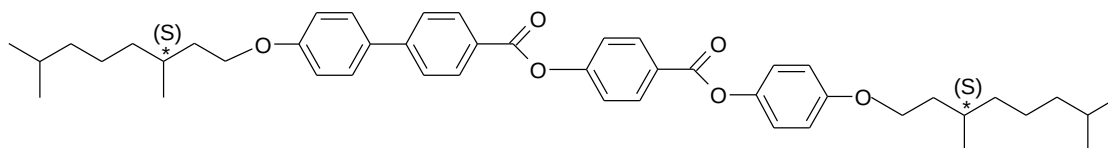
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.22 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.18 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.64 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.54 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.06 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.94 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 3.97-3.89 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.80-1.72 (m; 3H, CH, CH₂), 1.63-1.37, 1.31-1.06 (2m; 27H, CH, 13 CH₂), 0.88 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.83-0.80 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.86, 164.60 (2s; 2 CO), 159.70, 156.97, 155.18, 146.36, 144.18, 132.66, 127.23, 126.93 (8s; 8 Ar-C), 131.83, 130.84, 128.43, 126.71, 122.38, 122.04, 115.14, 115.03 (8d; 16 Ar-CH), 68.20, 66.77 (2t; 2 OCH₂), 39.27, 37.31, 36.23, 31.95, 29.72, 29.67, 29.63, 29.61, 29.42, 29.38, 29.27, 26.07, 24.69, 22.72 (14t; 14 CH₂), 29.86, 28.00 (2d; 2 CH), 22.74, 22.63, 19.68, 14.15 (4q; 4 CH₃).



Şekil 5. 33 Bileşik **11c'**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

4-[(S)-3,7-Dimetiloktiloksi]fenoksikarbonil]fenil 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi) bifenil-4'-karboksilat (11d) (C₄₆H₅₈O₆; 706.96 g/mol)



11d

Reaktifler:

1.46 mmol 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)bifenil-4'-karboksilik Asit (**10d**)

1.62 mmol 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**)

2.43 mmol DCC

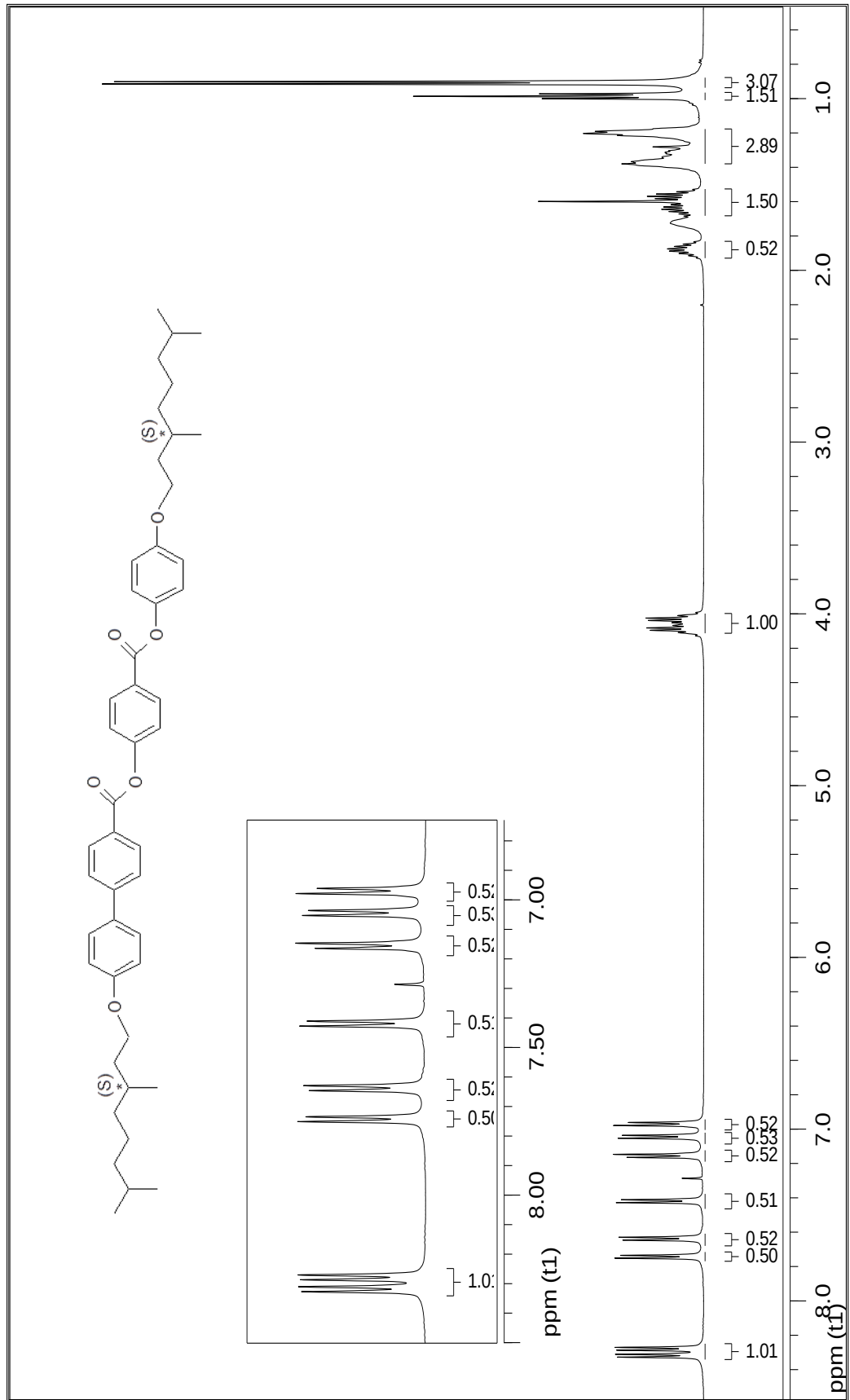
0.13 mmol DMAP

50 ml CH₂Cl₂

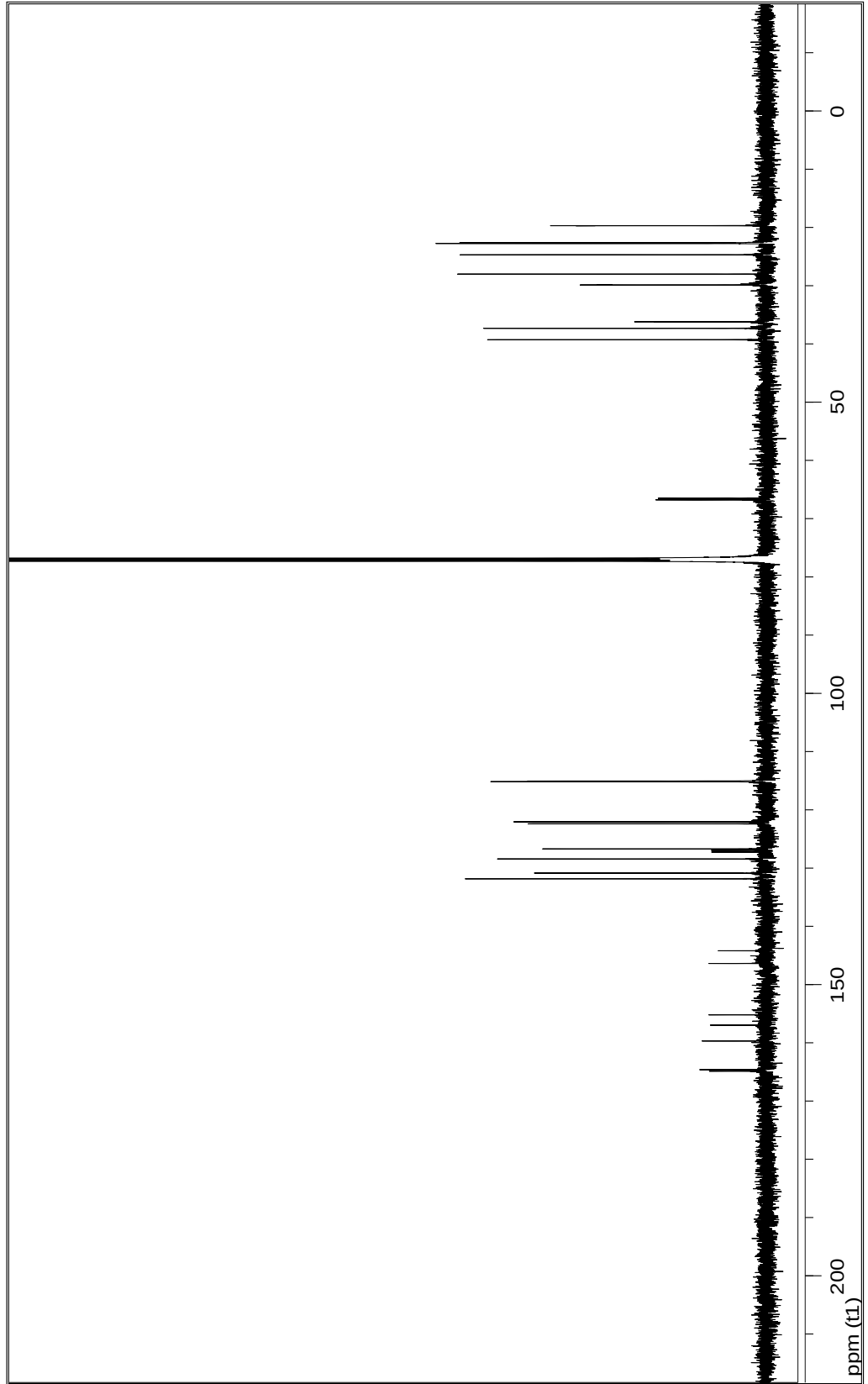
Verim: 0.565 g (% 55), beyaz kristaller.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.32 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.28 (d, *J* ≈ 8.1 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.74 (d, *J* ≈ 8.1 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.64 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.42 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.15 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.04 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.13-3.99 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.93-1.83 (m; 2H 2 CH), 1.72-1.53, 1.38-1.18 (2m; 18H, 2 CH, 8 CH₂), 1.00-0.97 (m; 6H, 2 CH₃), 0.91 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 12H, 4 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.86, 164.60 (2s; 2 CO), 159.68, 156.97, 155.18, 146.36, 144.19, 133.24, 127.24, 126.94 (8s; 8 Ar-C), 131.83, 130.84, 128.43, 126.70, 122.38, 122.04, 115.15, 115.05 (8d; 16 Ar-CH), 66.77, 66.51 (2t; 2 OCH₂), 39.27, 37.31, 36.24, 24.69 (4t; 8 CH₂), 29.86, 28.00 (2d; 4 CH), 22.74, 22.64, 19.68 (3q; 6 CH₃).

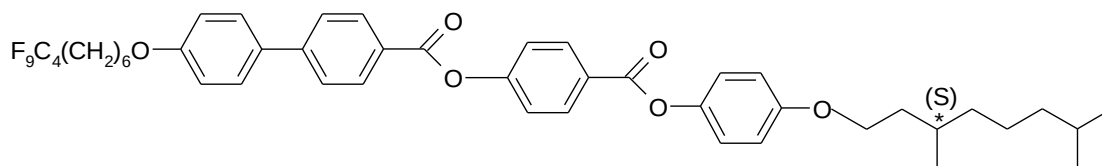


Şekil 5. 34 Bileşik **11d**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 5. 35 Bileşik **11d**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

4-(((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenoksikarbonil]fenil 4- (7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafloro-desiloksi) bifenil-4'-karboksilat (11e) (C₄₆H₄₉O₆F₉; 868.88 g/mol)



11e

Reaktifler:

1.29 mmol 4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenil-4'-karboksilik Asit (**10e**)

1.43 mmol 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**)

2.15 mmol DCC

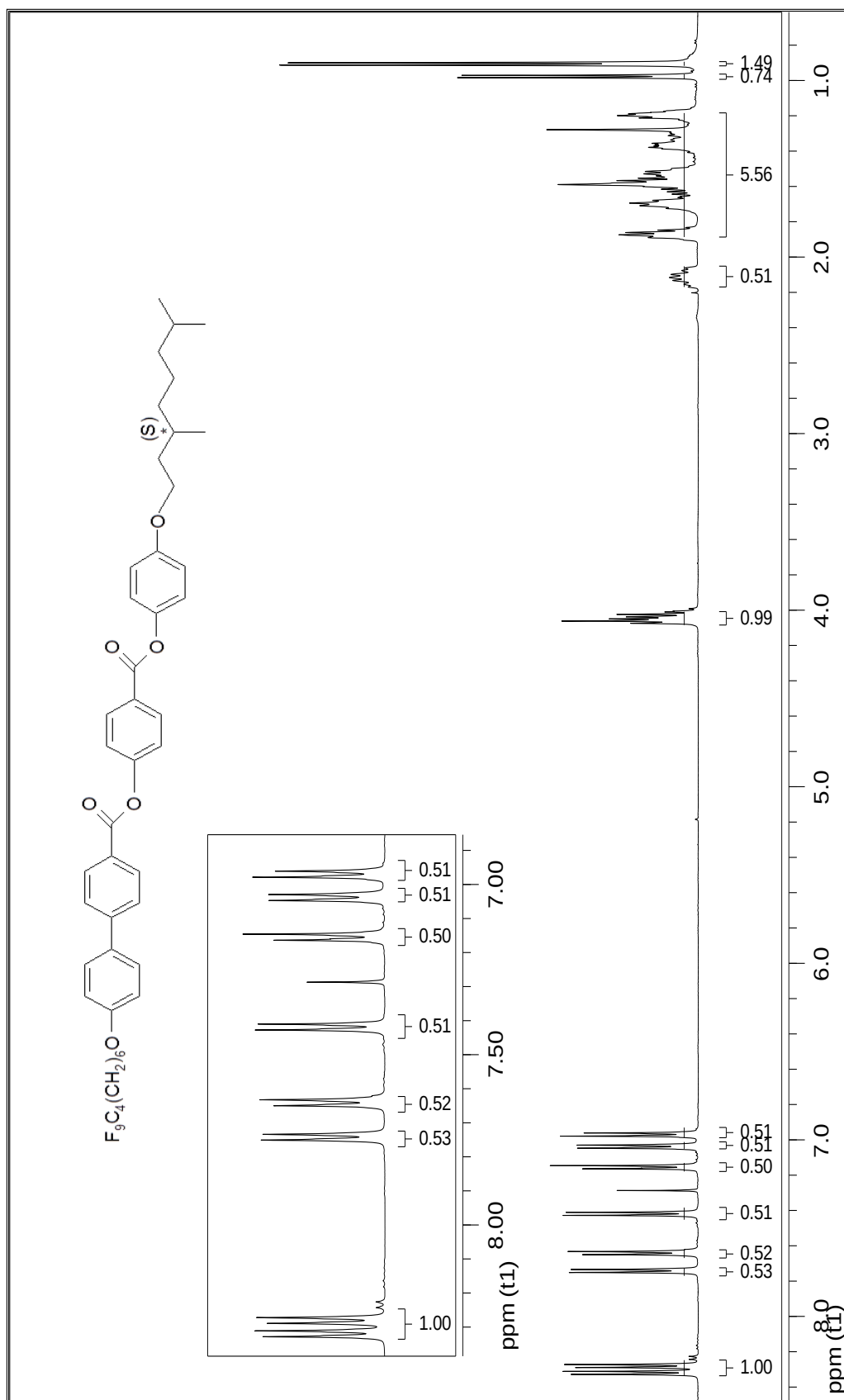
0.11 mmol DMAP

50 ml CH₂Cl₂

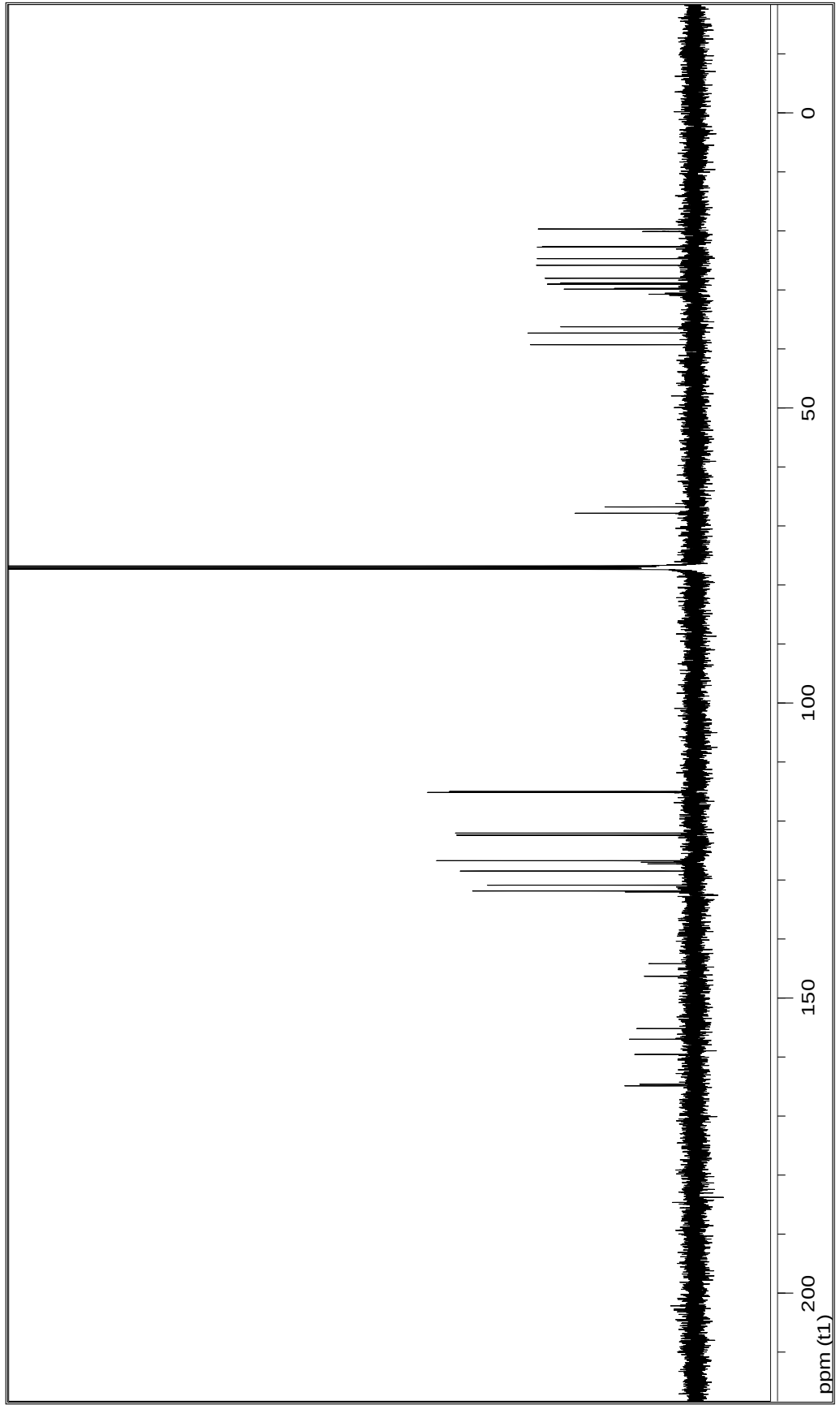
Verim: 0.28 g (% 25), beyaz kristaller.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.28 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.74 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.64 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.42 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.15 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.04 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.07-4.00 (m; 4H, 2 OCH₂), 2.17-2.06 (m; 2H, CH₂), 1.90-1.83, 1.72-1.49, 1.39-1.17 (3m; 18H, 2 CH, 8 CH₂), 0.98 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.91 (d, *J* ≈ 6.3 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.86, 164.59 (2s; 2 CO), 159.54, 156.97, 155.17, 146.30, 144.17, 131.99, 127.24, 126.99 (8s; 8 Ar-C), 131.84, 130.85, 128.47, 126.71, 122.38, 122.04, 115.14, 114.99 (8d; 16 Ar-CH), 67.84, 66.76 (2t; 2 OCH₂), 39.27, 37.31, 36.23, 29.72, 29.01, 28.87, 25.80, 24.69 (8t; 9 CH₂), 30.90, 30.72, 30.55 (3s; 3 CF₂), 29.86, 28.00 (2d; 2 CH), 22.74, 22.64, 19.67 (3q; 3 CH₃), 20.09 (CF₃).

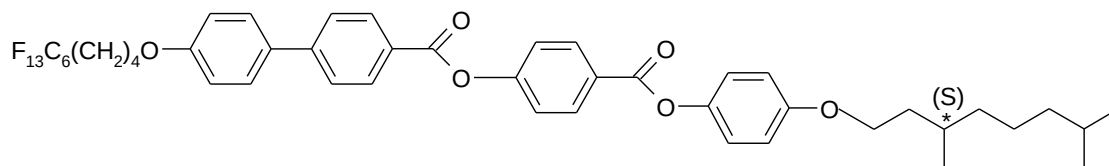


Şekil 5. 36 Bileşik **11e**'nin ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5. 37 Bileşik **11e**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

4-(((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenoksikarbonil]fenil 4- (5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridekaflorodesiloksi) bifenil-4'-karboksilat (11f) (C₄₆H₄₅O₆F₁₃; 940.84 g/mol)



11f

Reaktifler:

1.42 mmol 4-(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridekaflorodesiloksi)bifenil-4'-karboksilik Asit (**10f**)

1.58 mmol 4-(((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**)

2.37 mmol DCC

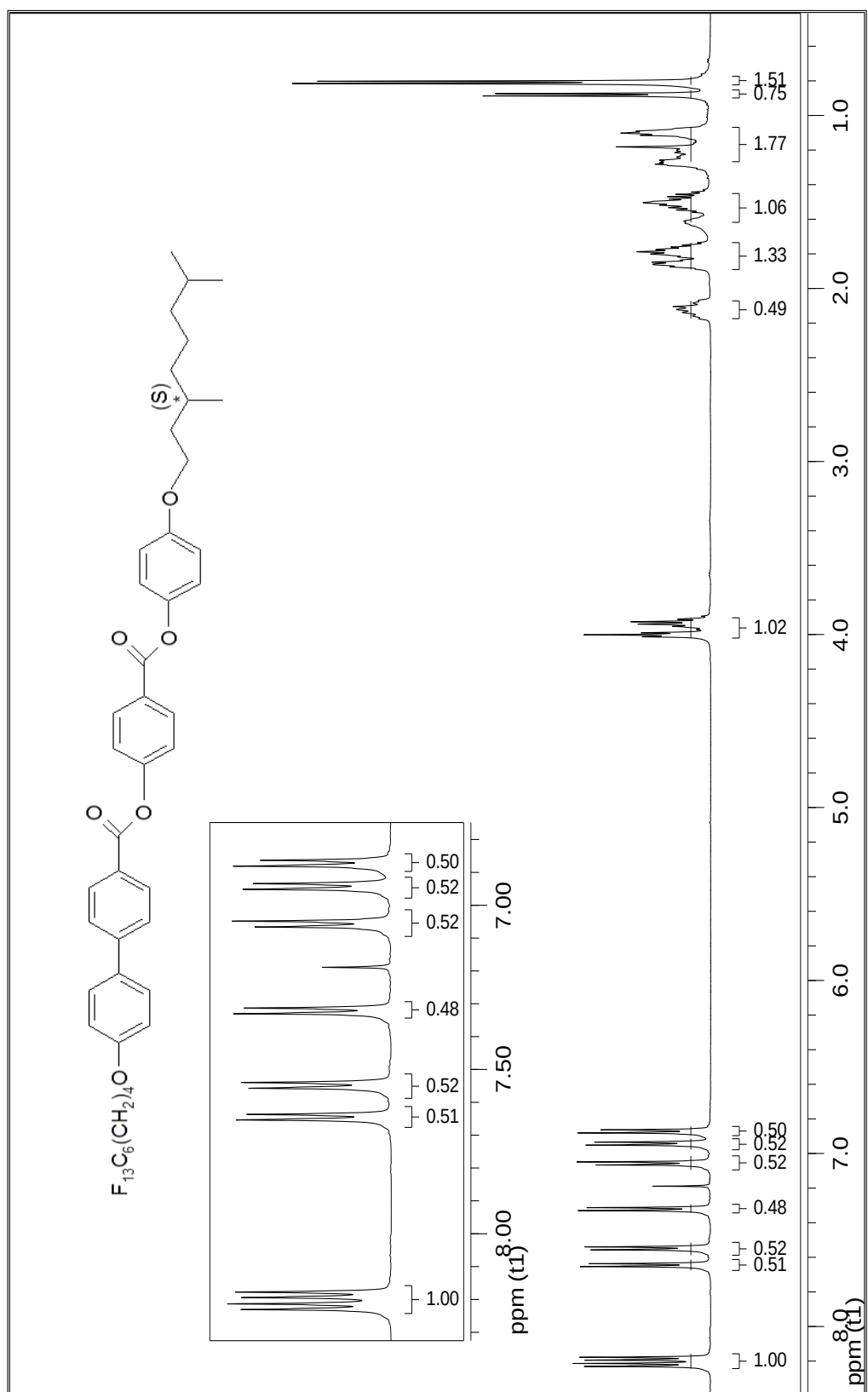
0.13 mmol DMAP

50 ml CH₂Cl₂

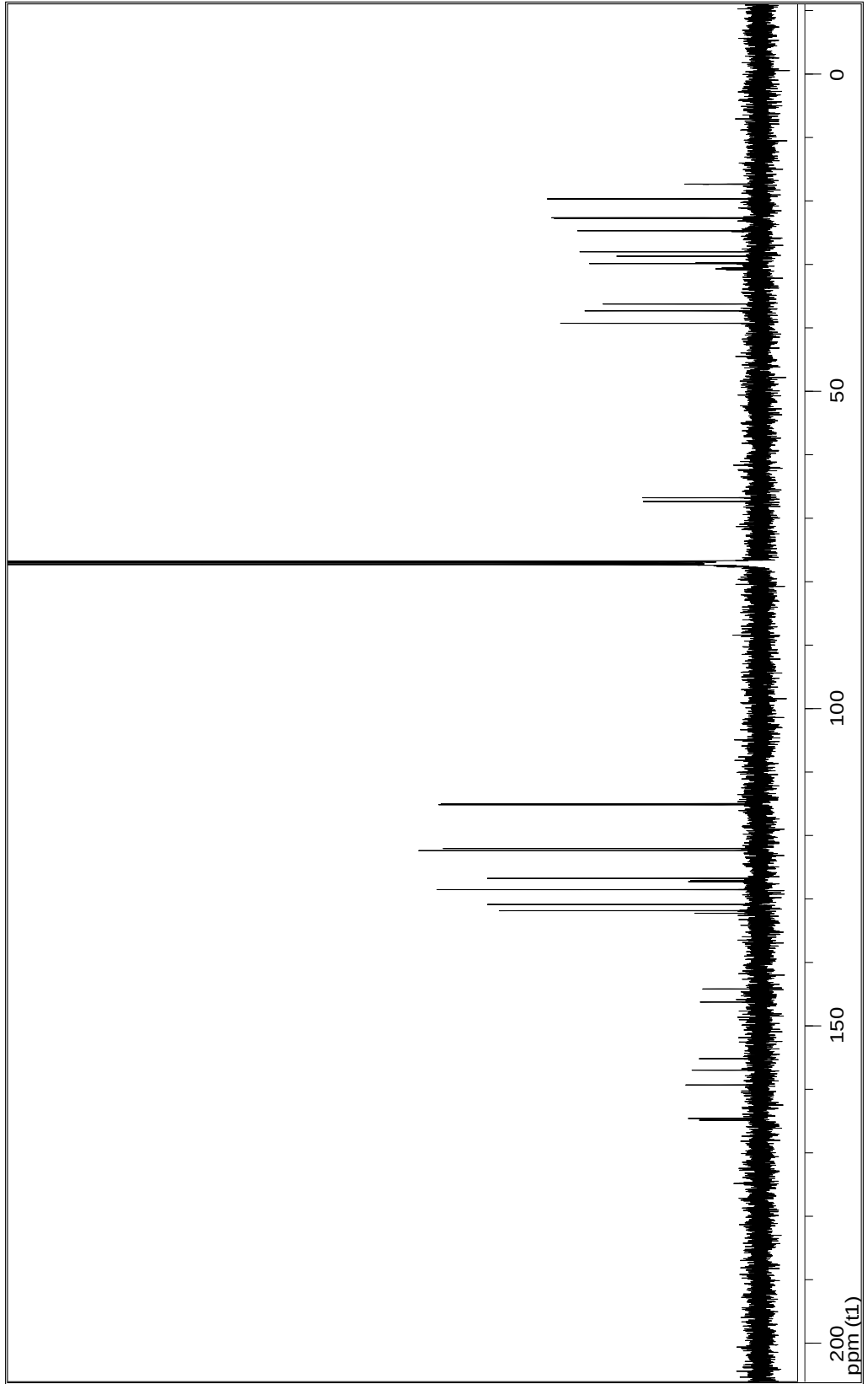
Verim: 0.441 g (% 33), beyaz kristaller.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.22 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.19 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.65 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.55 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.06 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.94 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.00 (t; *J* ≈ 5.8 Hz; 2H, OCH₂), 3.95-3.91 (m; 2H, OCH₂), 2.17-2.07 (m; 2H, CH₂), 1.89-1.73, 1.62-1.43, 1.33-1.06 (3m; 14H, 2 CH, 6 CH₂), 0.88 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.81 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.85, 164.58 (2s; 2 CO), 159.30, 156.97, 155.16, 146.23, 144.17, 132.24, 127.25, 127.06 (8s; 8 Ar-C), 131.84, 130.86, 128.52, 126.74, 122.38, 122.03, 115.14, 114.98 (8d; 16 Ar-CH), 67.35, 66.76 (2t; 2 OCH₂), 39.27, 37.31, 36.23, 29.72, 28.70, 24.69 (6t; 7 CH₂), 30.86, 30.69, 30.51 (3s; 5 CF₂), 29.86, 28.00 (2d; 2 CH), 22.74, 22.63, 19.67 (3q; 3 CH₃), 17.34 (CF₃).



Şekil 5. 38 Bileşik **11f**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5. 39 Bileşik **11f**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

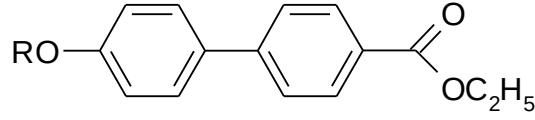
5.2 Mesomorfik Özellikler

Tez kapsamında sentezlenen kalamitik sıvı kristallerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda "Leitz Laborlux 12 Pol" polarizasyon mikroskobu, "Leica DFC295" dijital kamera, "Linkam TMS93" sıcaklık kontrollü "Linkam TMS 600" ve "Mettler Toledo FP82HT" ısıtma plakaları kullanılarak incelenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri "Perkin-Elmer Pyris 6 DSC" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek belirlenmiştir.

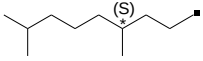
5.2.1 Bifenil Esterlerin Mesomorfik Özellikleri

Etil-4-Alkoksibifenil-4'-karboksilat bileşikler **9a-f**'nin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, polarizasyon mikroskobu ve sıcaklık kontrollü ısıtıcı tablada incelenmiştir. Daha önce rapor edilen Bileşik **9a** ve **9b**'nin geçiş sıcaklıklarının literatür ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bifenil grubu içeren kalamitik mesogenlerin enansiyotropik sıvı kristal özelliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Kalamitik Bileşik **9a-f**'nin polarizasyon mikroskobu incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 Bifenil ester **9a-f**'nin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C); K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.



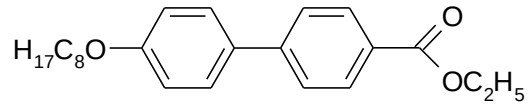
9a-f

Bileşik	R	T (°C)
9a^b	-C ₈ H ₁₇	K 75 SmE 88 SmB 96 SmA 112 Iso
9b^b	-C ₁₀ H ₂₁	K 71 SmE 80 SmB 90 SmA 104 Iso
9c	-C ₁₂ H ₂₅	K 74 SmE 78 SmB 92 SmA 102 Iso
9d		K 73 Iso
9e	-(CH ₂) ₆ C ₄ F ₉	K 100 SmA 161 Iso
9f	-(CH ₂) ₄ C ₆ F ₁₃	K 115 SmA 188 Iso

^aGeçiş sıcaklıkları, polarizasyon mikroskobu ile belirlenmiştir.

^b[90]:Gray ve Goodby, (1976), Mol. Cryst. Liq. Cryst., 37(1): 157-188.

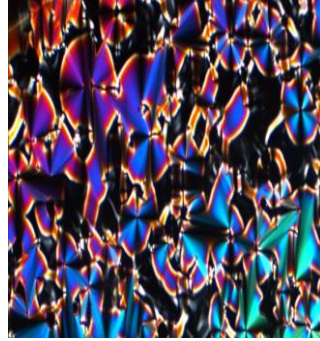
İsotropik fazın kademeli olarak soğutulması sırasında Bileşik **9a-c** ve Bileşik **9e, f**'nin mesofazlarına ait tekstürler Şekil 5.40-5.44'de görülmektedir.



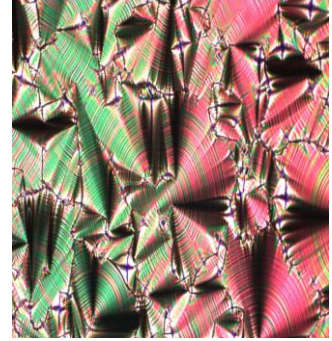
9a



(a)

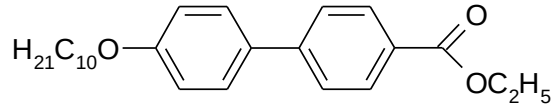


(b)

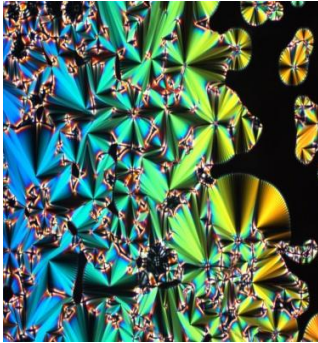


(c)

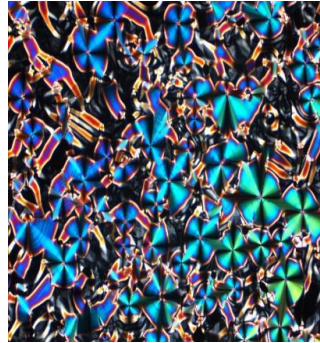
Şekil 5. 40 Soğutma sırasında bifenil ester **9a**'nın; (a) 102 °C'de SmA, (b) 93 °C'de SmB ve (c) 77 °C'de SmE mesofaz tekstürleri.



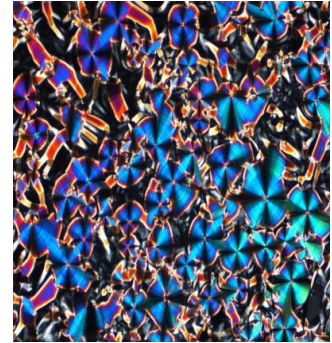
9b



(a)

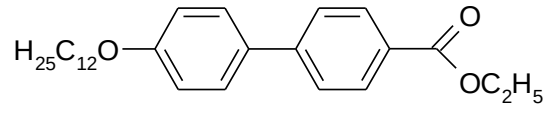


(b)

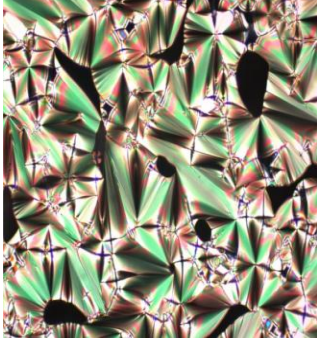


(c)

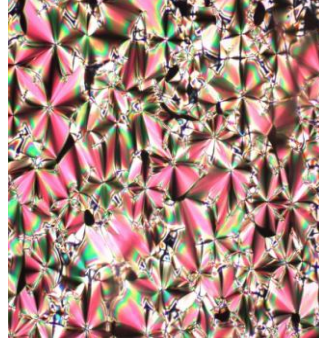
Şekil 5. 41 Soğutma sırasında bifenil ester **9b**'nin; (a) 99 °C'de SmA, (b) 82 °C'de SmB ve (c) 72 °C'de SmE mesofaz tekstürleri.



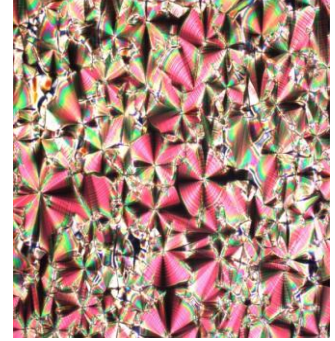
9c



(a)

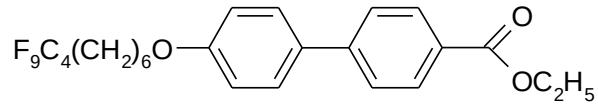


(b)

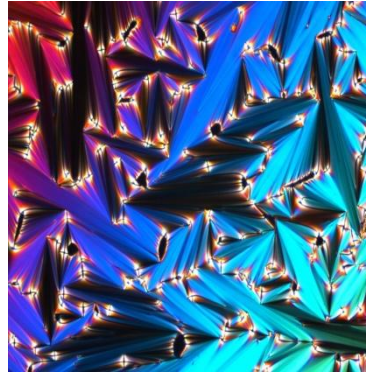


(c)

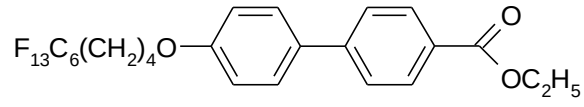
Şekil 5. 42 Soğutma sırasında bifenil ester **9c**'nin; (a) 92 °C'de SmA, (b) 80 °C'de SmB ve 70 °C'de SmE mesofaz tekstürleri.



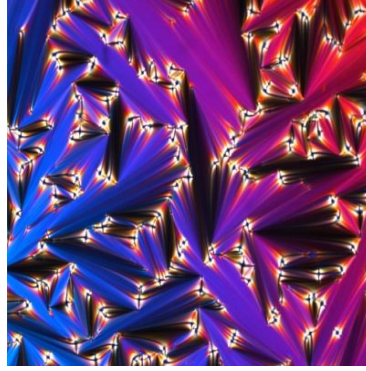
9e



Şekil 5. 43 Soğutma sırasında bifenil ester **9e**'nin 146 °C'de SmA mesofaz tekstürü.



9f

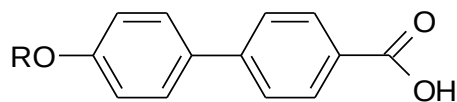


Şekil 5. 44 Soğutma sırasında bifenil ester **9f**'nin 170 °C'de SmA mesofaz tekstürü.

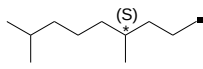
5.2.2 Bifenil Karboksilik Asitlerin Mesomorfik Özellikleri

4'-Alkoksibifenil-4-karboksilik asit bileşikleri **10a-f**'nin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, polarizasyon mikroskobu ve sıcaklık kontrollü ısıtıcı tablada incelenmiştir. Daha önce rapor edilen Bileşik **10a-d**'nin geçiş sıcaklıklarının literatür ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bifenil grup içeren kalamitik mesogenlerin enansiyotropik sıvı kristal özelliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Kalamitik Bileşik **10a-f**'nin polarizasyon mikroskobu incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5. 2 Bifenil karboksilik asit **10a-f**'nin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C); K: kristal, Sm: smektik, N: nematik ve Iso: isotropik mesofaz.



10a-f

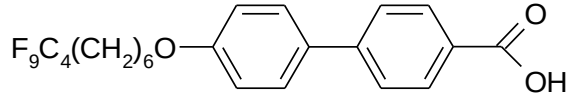
Bileşik	R	T (°C)
10a^b	-C ₈ H ₁₇	K 183 SmX 255 N 264.5 Iso
10b^b	-C ₁₀ H ₂₁	K 172.5 SmX 256.5 N 257 Iso
10c^b	-C ₁₂ H ₂₅	K 165 SmX 252 Iso
10d^c		K 163 SmI*224 N* 226 Iso
10e	-(CH ₂) ₆ C ₄ F ₉	K 193 SmC 275 Iso
10f	-(CH ₂) ₄ C ₆ F ₁₃	K 208 SmC 286 Iso

^aGeçiş sıcaklıkları, polarizasyon mikroskobu ile belirlenmiştir.

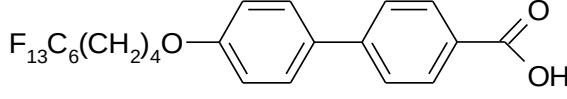
^b[91]:Gray vd., (1955), J. Chem. Soc., 1412-1420.

^c[87]: Bilgin-Eran vd., (2011), Soft Matter, 7: 8266-8280.

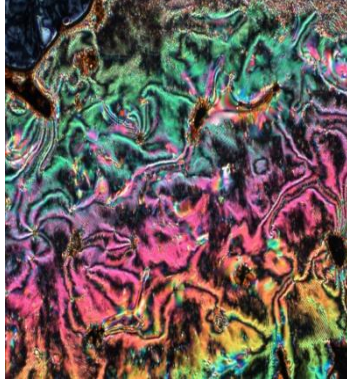
İsotropik fazın kademeli olarak soğutulması sırasında Bileşik **10e**'nin SmC (226 °C) ve Bileşik **10f**'nin SmC (261 °C) mesofazlarına ait tekstürler Şekil 5.45'de görülmektedir.



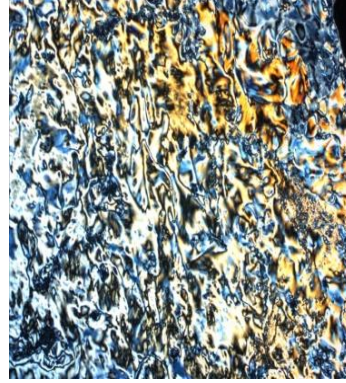
10e



10f



(a)



(b)

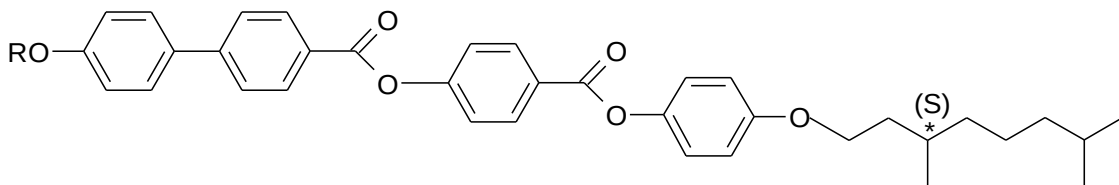
Şekil 5. 45 Soğutma sırasında bifenil karboksilik asit; (a) **10e**'nin 226 °C ve (b) **10f**'nin 261 °C'deki SmC mesofaz tekstürleri.

5.2.3 Kiral Kalamitik Fenol Esterlerinin Mesomorfik Özellikleri

Uygulamalara yönelik yeni sıvı kristallerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonunu amaçlayan bu çalışmada, ester bağlayıcı gruplarıyla bifenil ve fenil halkalarının bağlanması sonucu elde edilen kalamitik sert çekirdek ünitesi farklı hareketli zincirlerle çevrelenmiştir. Kiral kalamitik Bileşik **11a-f**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda sıvı kristal özellik gösterdikleri saptanmıştır. Bileşiklerin isotropik sıvıdan soğutulmaları sırasında tabakalı düzene sahip kiral mesofazlar ortaya çıkmıştır. Bileşik **11a-f**, polimorfizm sergilemekte ve moleküler kiralitenin mesogenite üzerindeki etkisi görülmektedir.

Smektogenik bileşikler **11a-f**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC ile belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5. 3 Kiral kalamitik fenol esterleri **11a-f**'nin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ mol⁻¹) değerleri; K: kristal, Sm: smektik, Iso: isotropik ve M: Bilinmeyen mesofaz.



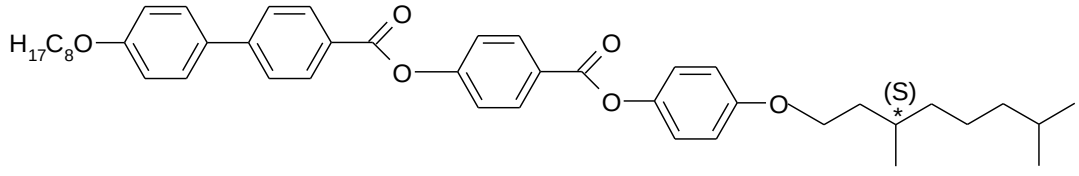
11a-f

Bileşik	R	T (°C) (ΔH kJ/mol)
11a	-C ₈ H ₁₇	<i>K</i> 100.1 [13.1] <i>M</i> ₁ 109.8 [1.6] <i>SmA</i> * 241.8 [2.1] <i>Iso</i>
11b	-C ₁₀ H ₂₁	<i>K</i> 118.2 [41.8] (<i>SmX</i> 104.2 [4.1]) <i>SmC</i> * 214.3 [0.2] <i>SmA</i> * 253.5 [5.8] <i>Iso</i>
11c	-C ₁₂ H ₂₅	<i>K</i> 103.0 [31.8] (<i>M</i> ₂ 91.9 [3.3]) <i>SmC</i> * 188.9 [0.3] <i>SmA</i> * 225.3 [3.7] <i>Iso</i>
11d		<i>K</i> 118.5 [33.7] <i>SmC</i> * 188.1 [0.6] <i>M</i> ₃ 216.7 [0.1] <i>SmA</i> * 221.3 [2.6] <i>Iso</i>
11e	-(CH ₂) ₆ C ₄ F ₉	<i>K</i> (<i>M</i> ₄ 76.2 [8.3]) 127.3 [17.1] <i>SmC</i> * 234.9 [0.5] <i>SmA</i> * 264.8 [5.1] <i>Iso</i>
11f	-(CH ₂) ₄ C ₆ F ₁₃	<i>K</i> 116.2 [33.7] <i>SmC</i> * 252.9 [0.3] <i>SmA</i> * (?) ^b 275.3 [3.6] <i>Iso</i>

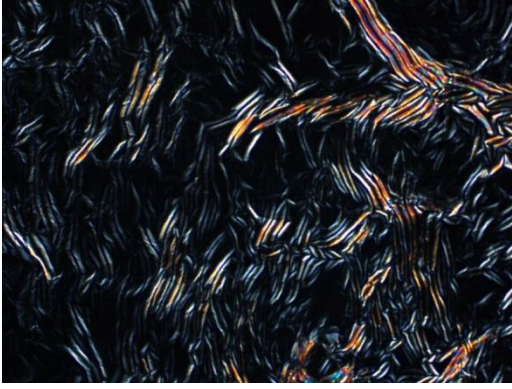
^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min⁻¹ oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler köşeli parantez [...] içerisinde. Monotropik geçişler parantez (...) içerisinde yazılmıştır.

^bPM incelemelerinde ısıtıcı tabla ile 300 °C'ye kadar çıkılabildiği ve maddede bozunma gözlemlendiği için faz karakterizasyonunda problem yaşanmıştır.

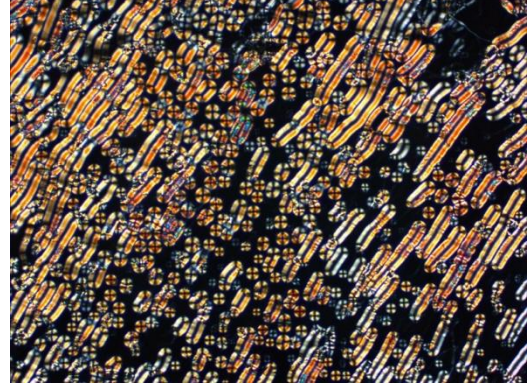
Mesogenik Bileşik **11a-f**'nin isotropik fazdan soğutulmaları sırasında polarizasyon mikroskobunda gözlenen mesofaz tekstürleri ve 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma ile alınan DSC termogramları Şekil 5.46-5.63'de verilmiştir.



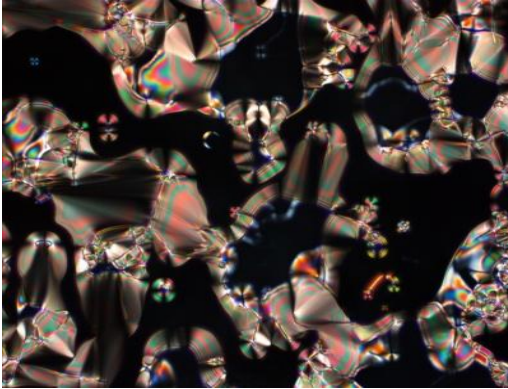
11a



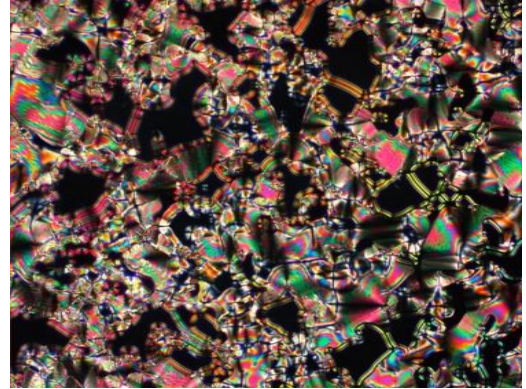
(a)



(b)

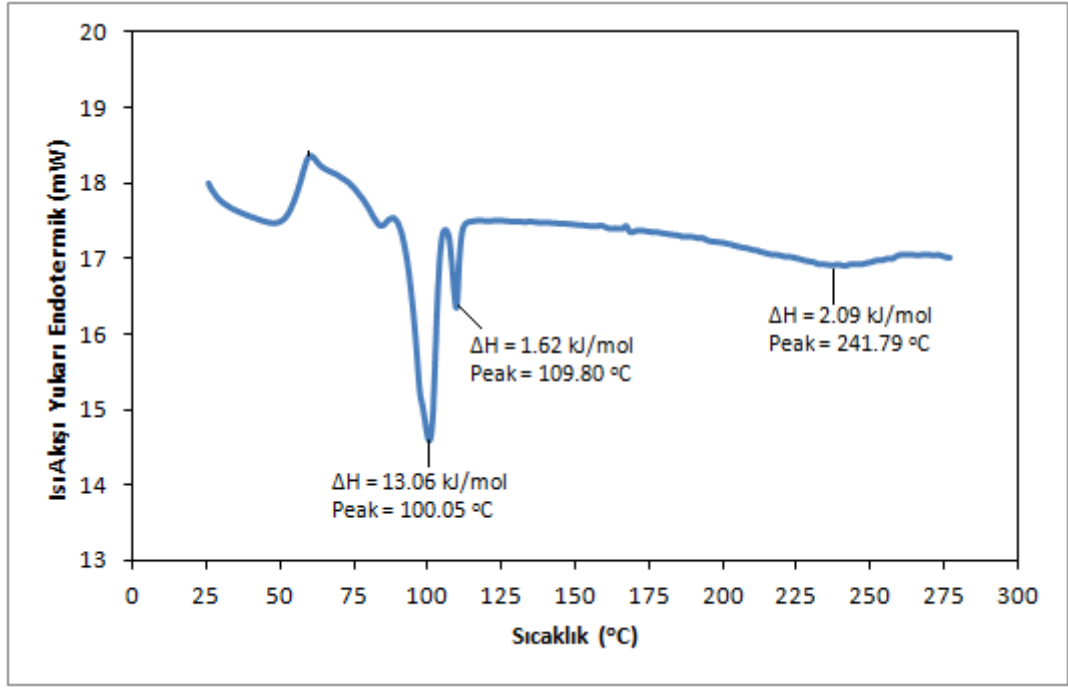


(c)

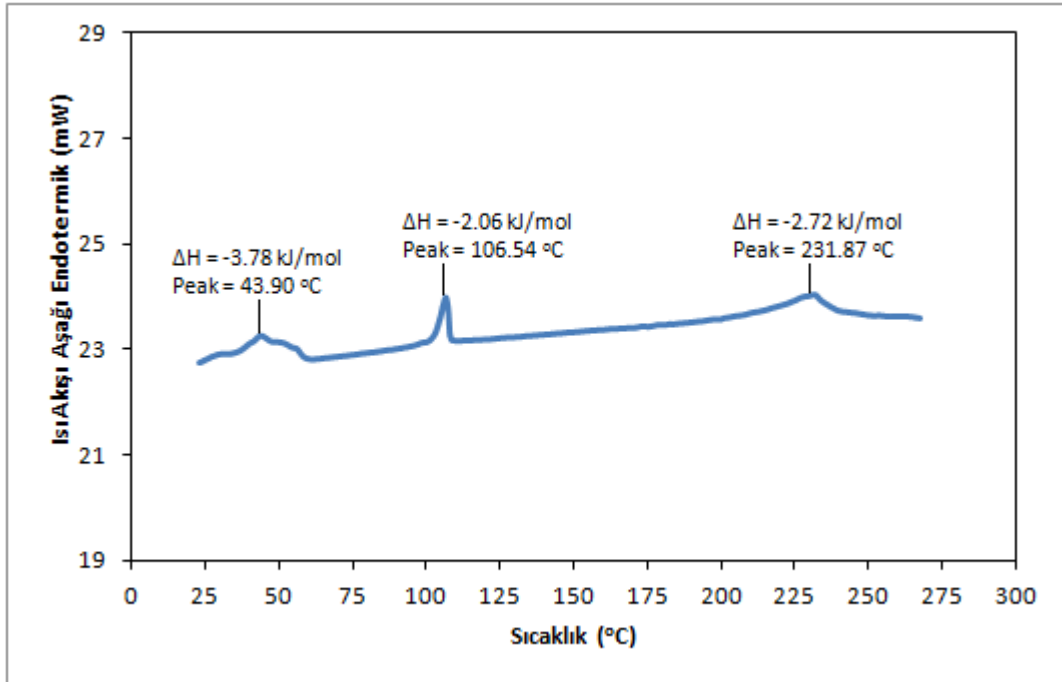


(d)

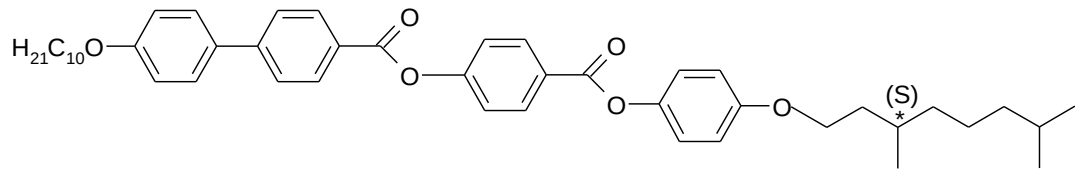
Şekil 5. 46 Bileşik **11a**'nın ısıtma sırasında; (a) 105 °C'de M_1 ve (b) 114 °C'de SmA^* , soğutma sırasında; (c) 220 °C ve (d) 126 °C'de SmA^* mesofaz tekstürleri.



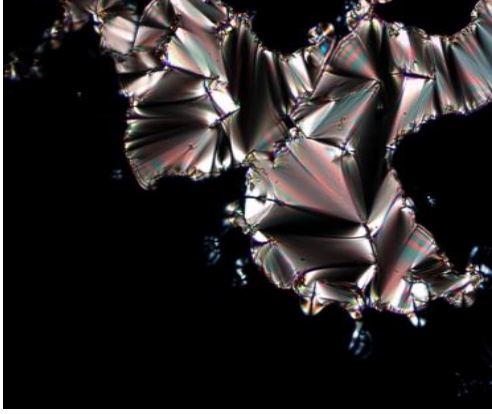
Şekil 5. 47 Bileşik **11a**'nın (2. ısıtma) DSC termogramı.



Şekil 5. 48 Bileşik **11a**'nın (2. soğutma) DSC termogramı.



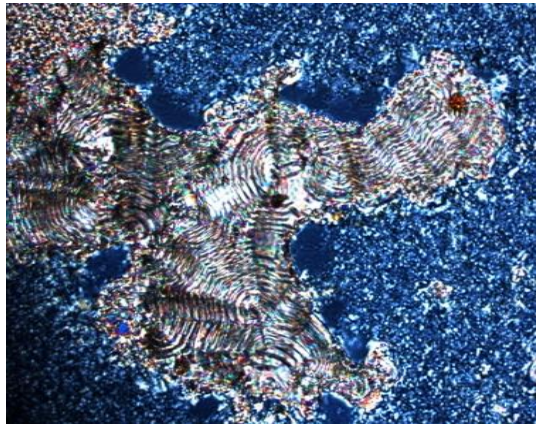
11b



(a)

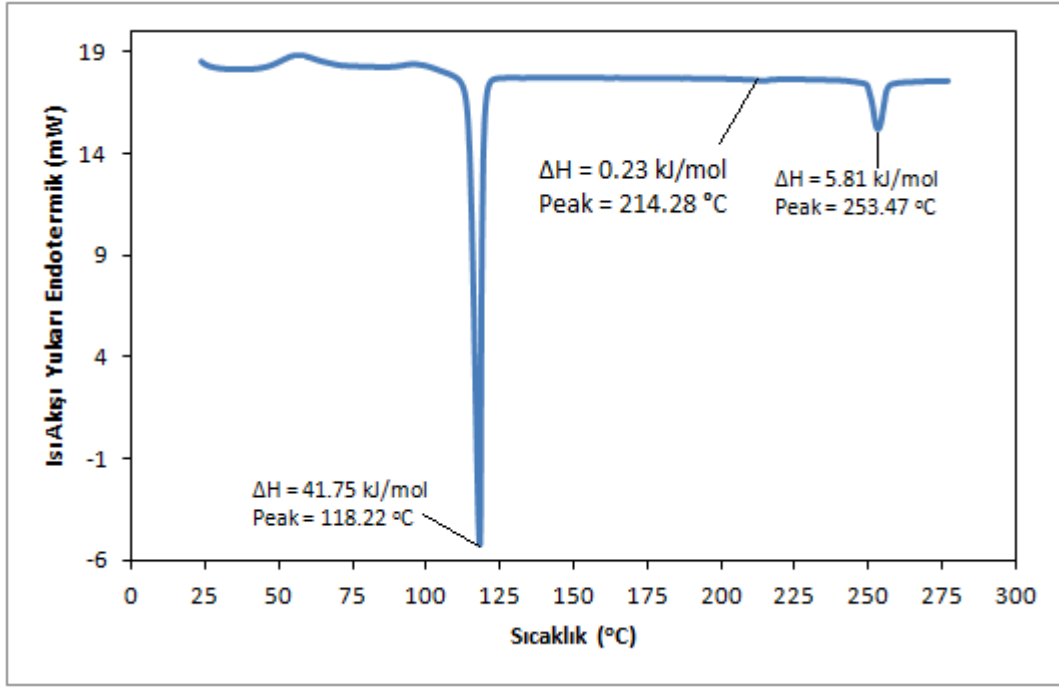


(b)

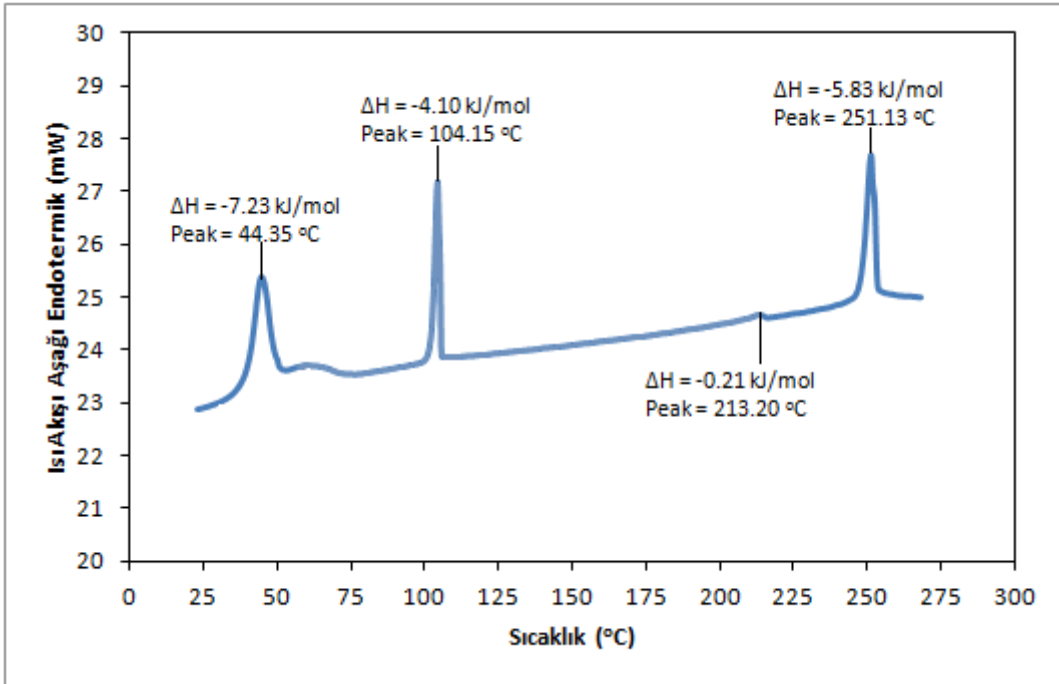


(c)

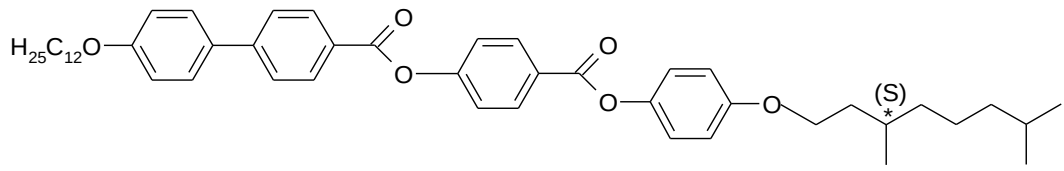
Şekil 5. 49 Bileşik **11b**'nin soğutma sırasında; (a) 235 °C'de SmA*, (b) 206 °C'de SmC* ve (c) 102 °C'de SmX* mesofaz tekstürleri.



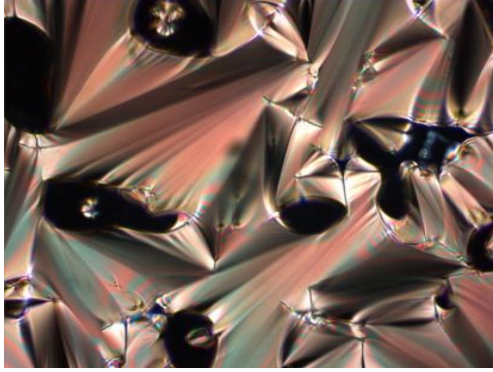
Şekil 5. 50 Bileşik **11b**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.



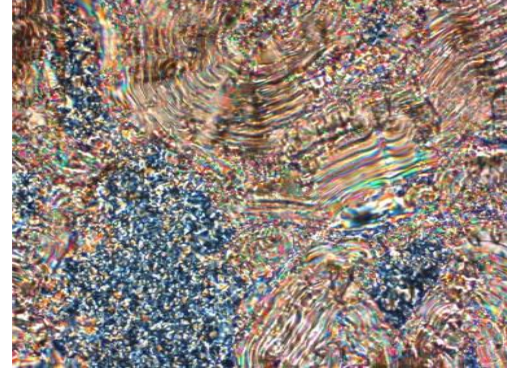
Şekil 5. 51 Bileşik **11b**'nin (2. soğutma) DSC termogramı.



11c

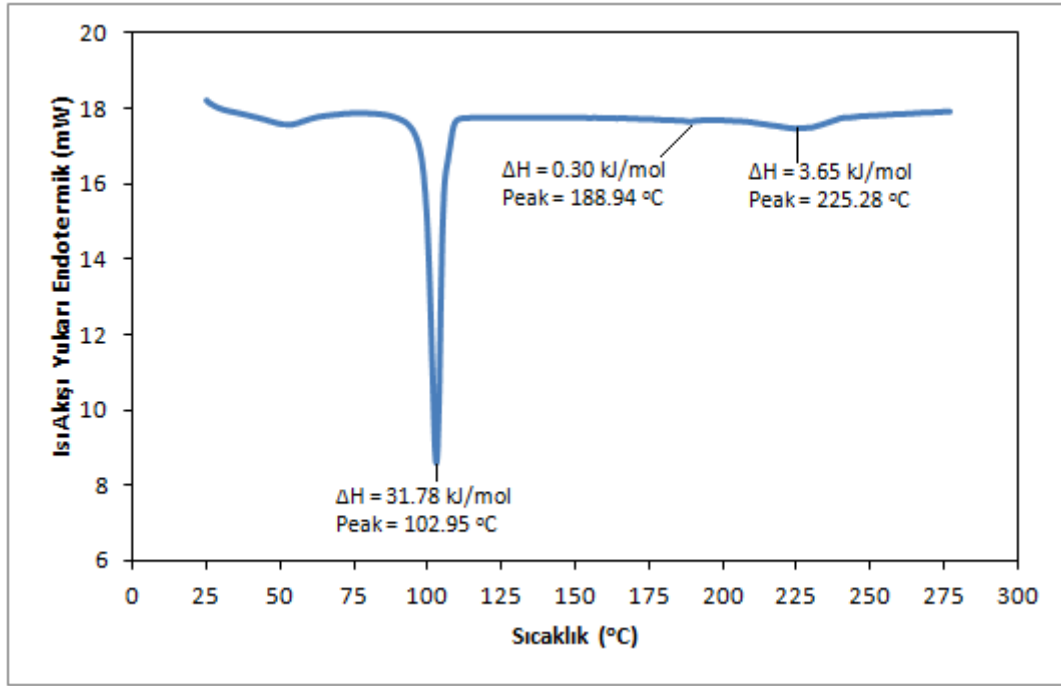


(a)

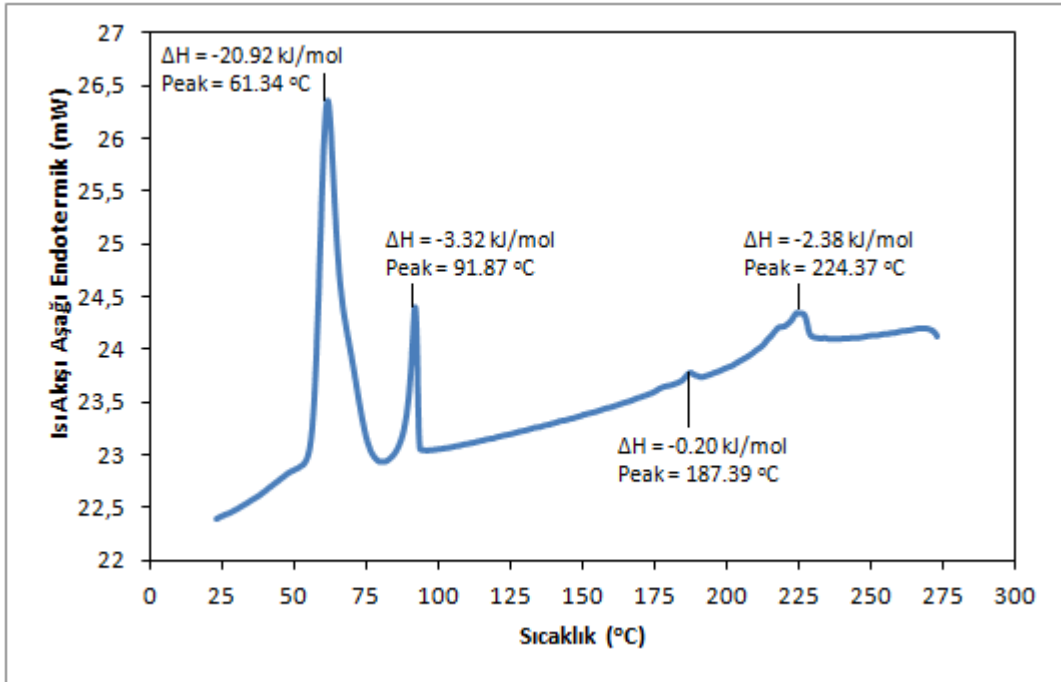


(b)

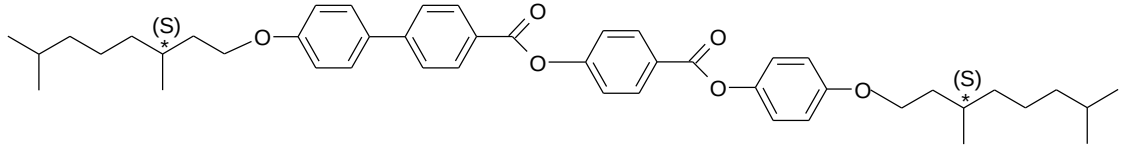
Şekil 5. 52 Bileşik **11c**'nin soğutma sırasında; (a) 210 °C'de SmA* ve (b) 176 °C'de SmC* mesofaz tekstürleri.



Şekil 5. 53 Bileşik **11c**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.



Şekil 5. 54 Bileşik **11c**'nin (2. soğutma) DSC termogramı.



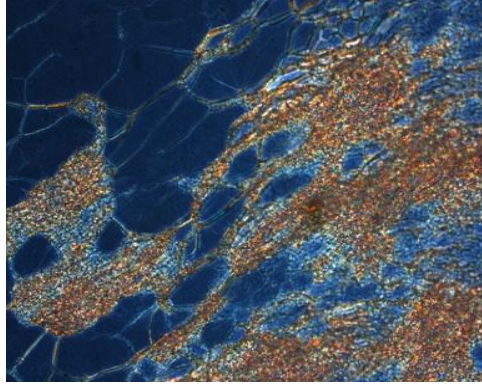
11d



(a)

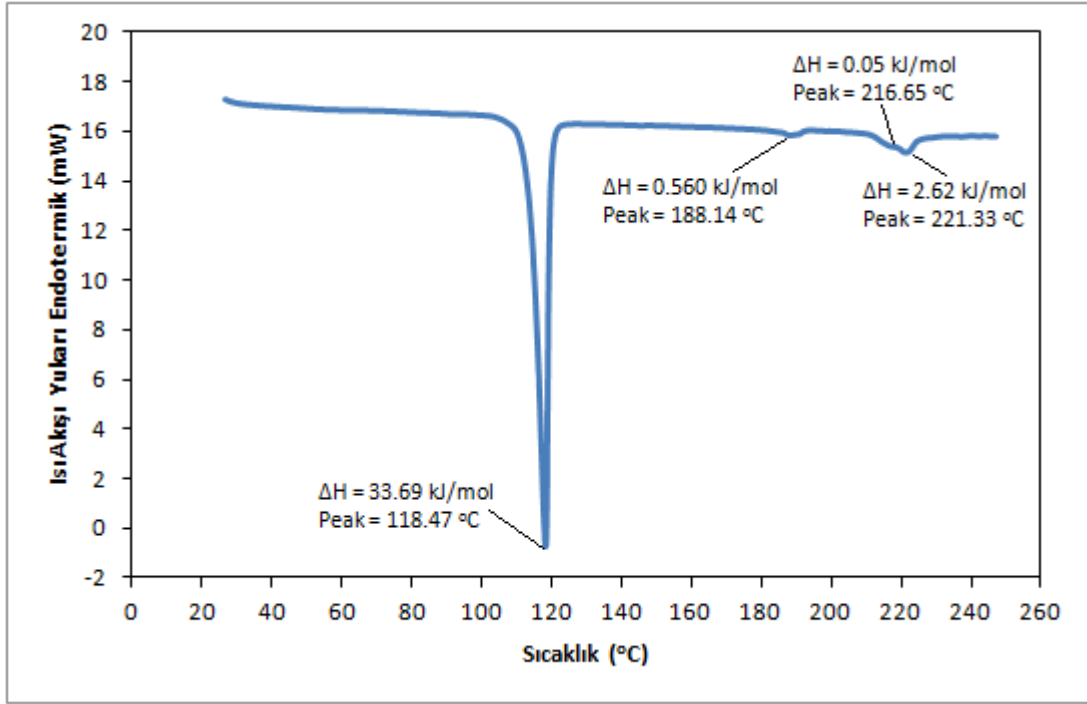


(b)

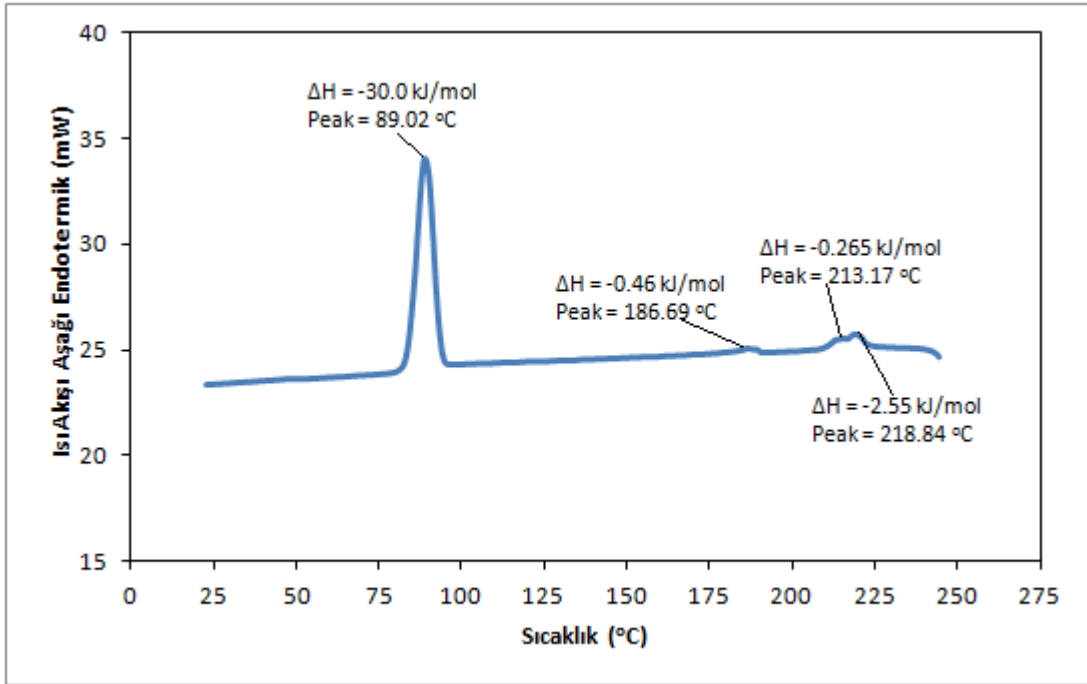


(c)

Şekil 5. 55 Bileşik **11d**'nin soğutma sırasında; (a) 217 °C'de SmA*, (b) 212 °C'de M_3 ve (c) 146 °C'de SmC* mesofaz tekstürleri.



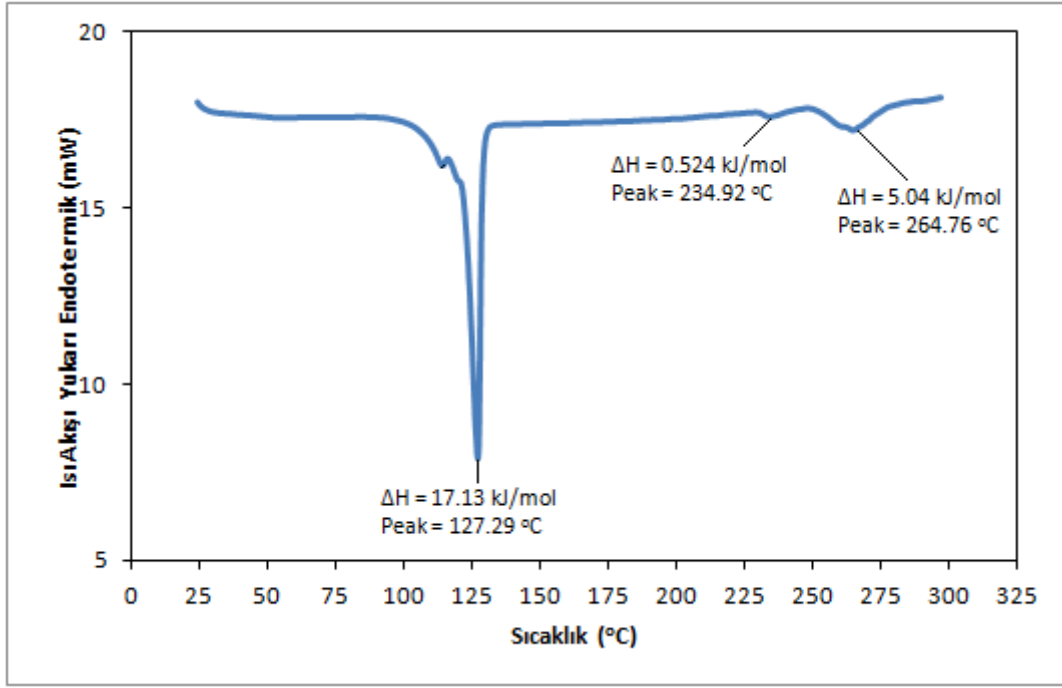
Şekil 5. 56 Bileşik **11d**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.



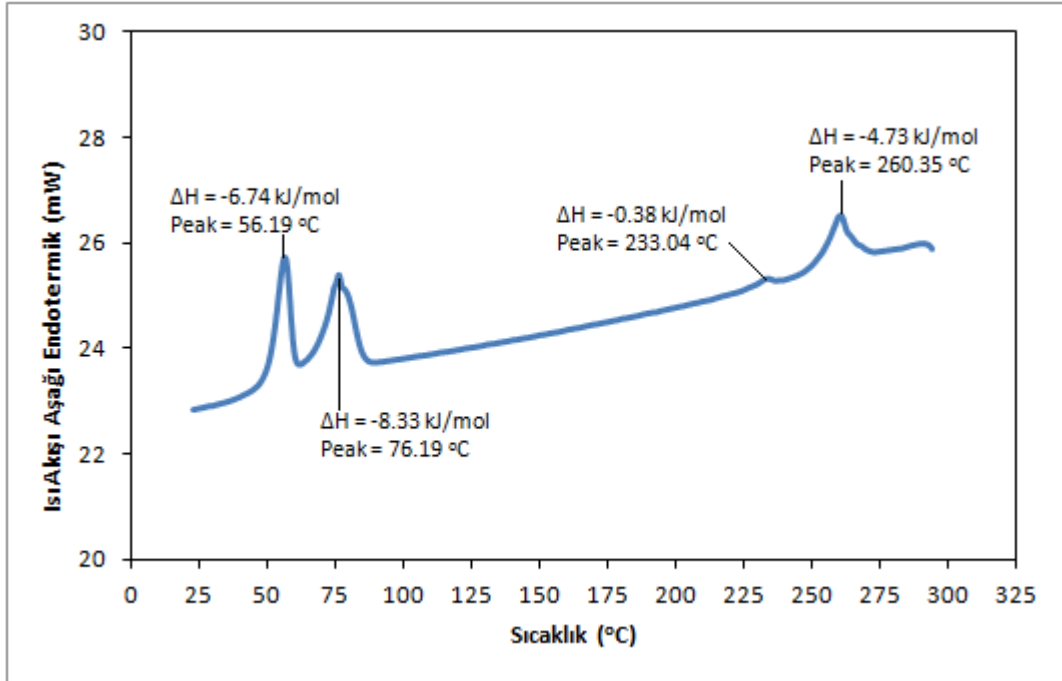
Şekil 5. 57 Bileşik **11d**'nin (2. soğutma) DSC termogramı.



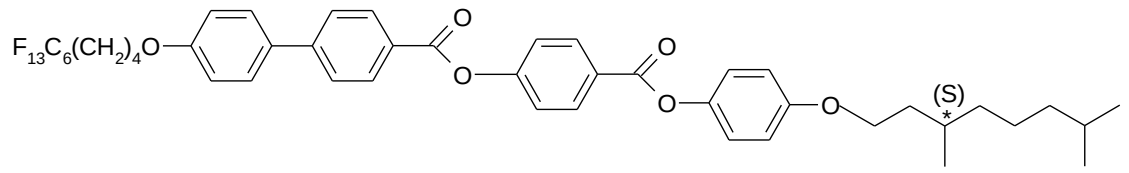
133



Şekil 5. 59 Bileşik **11e**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.



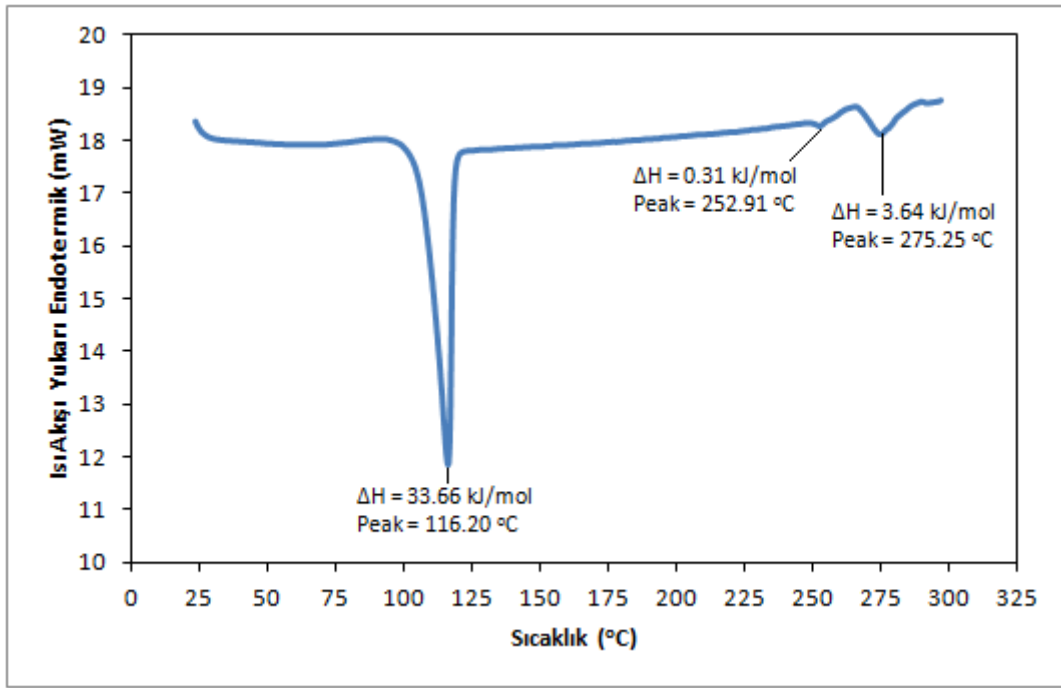
Şekil 5. 60 Bileşik **11e**'nin (2. soğutma) DSC termogramı.



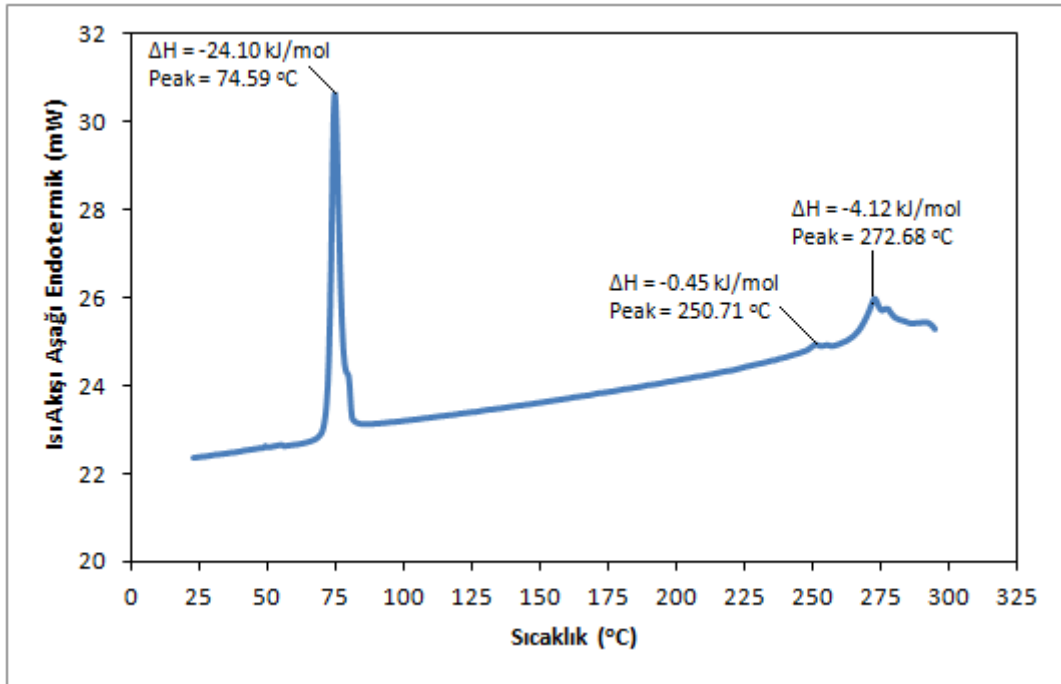
11f



Şekil 5. 61 Soğutma sırasında Bileşik **11f**'nin 220 °C'de SmC* mesofaz tekstürü.



Şekil 5. 62 Bileşik **11f**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.



Şekil 5. 63 Bileşik **11f**'nin (2. soğutma) DSC termogramı.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Sentez ve Karakterizasyon

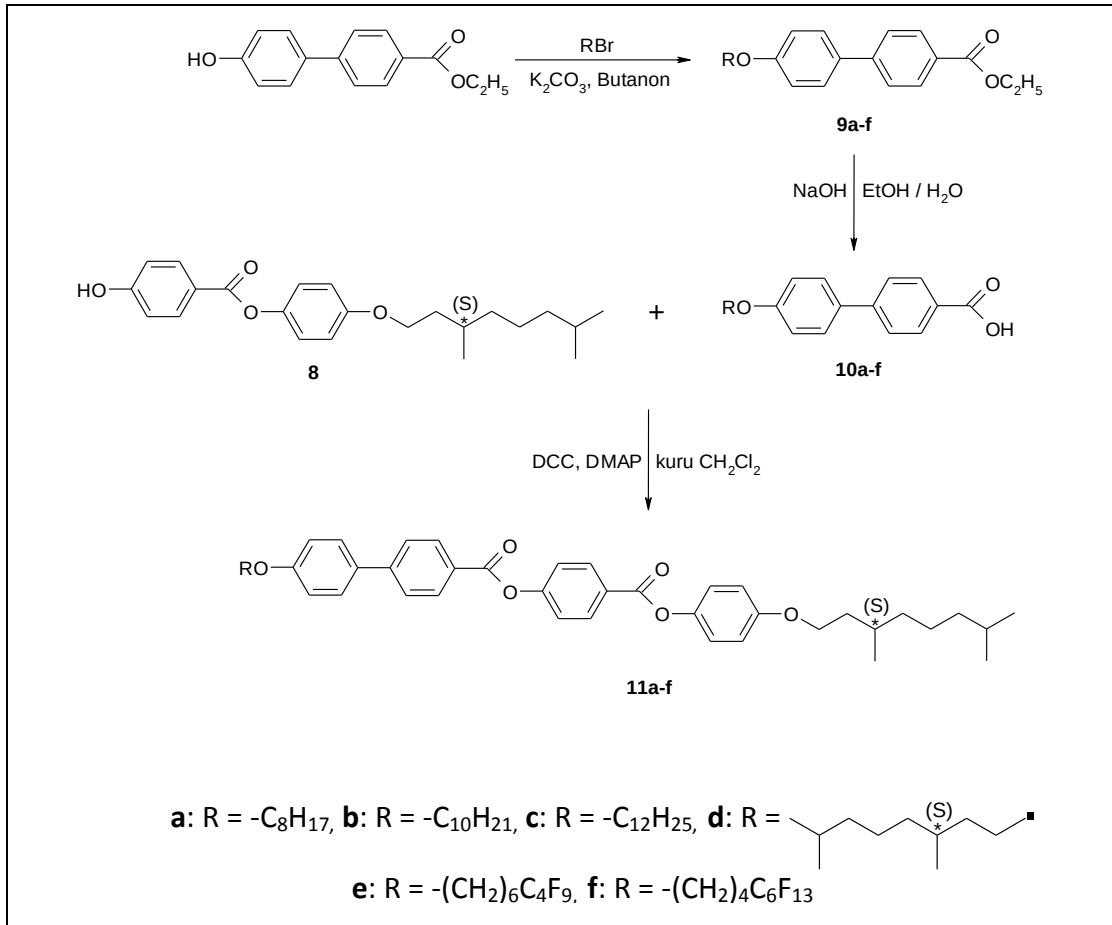
Bu çalışmada; mikrosegregasyon ve kiralitenin mesomorfik özellikler üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, aynı molekül içinde terminal pozisyonda kiral zincirler ve semiflorlanmış kısımların ya da alkoksi grupların kombine edildiği kalamitik molekül geometrili yeni sıvı kristal bileşiklerinin dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, bu bileşikler yapı-mesogenite açısından incelenmiştir. Bu dizaynda moleküler yapıya bifenil sert çekirdek ünitesi ve ester bağlayıcı gruplar dahil edilerek, geniş mesomorfik sıcaklık aralığında kararlı mesofaz sergileyen kiral mesogenlerin eldesi hedeflenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kullanılarak karakterize edilmiş, mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile incelenmiştir.

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, CDCl_3 ve DMSO içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile başlangıç maddeleri için Varian Unity 400 (Martin-Luther Üniversitesi, Almanya) ve son ürünler için Yıldız Teknik Üniversitesi'nde Bruker Avance III 500 spektrometreleri kullanılarak alınmıştır. Son ürünlerin NMR spektrumlarında yaklaşık olarak 0.05-0.1 ppm'lik bir kayma gözlenmektedir. Bunun sebebi cihazın kalibrasyon farkından kaynaklanmaktadır.

Kalamitik molekül geometrisine sahip yeni sıvı kristal bileşiklerin (**11a-f**) sentezi, Şekil 6.1 ve Şekil 6.2’de verilen aşamalardan oluşmaktadır.

İlk aşamada; (S)-(-)- β -sitronello’ün Pd/C katalizörlüğündeki hidrojenasyonu ile (S)-3,7-Dimetiloktanol (**1**) bileşiği elde edilmiştir. (S)-3,7-Dimetiloktanol (**1**) bileşiğinin H₂SO₄ ve HBr ile reaksiyonu sonucu (S)-1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (**2**) bileşiği oluşmuştur. Bu bileşiğin 4-Benziloksifenol ile verdiği eterleşme reaksiyonu sonucu (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (**3**) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik **3**’ün katalitik indirgeme koşulları altındaki "deprotection" reaksiyonu sonucunda benzil grubu uzaklaştırılarak, Bileşik **4**’ün eldesi sağlanmıştır. Diğer taraftan, Etil-4-hidroksibenzoat’ın Benzilklorür ile olan eterleşme reaksiyonu sonucunda Etil-4-benziloksibenzoat (**5**) bileşiği elde edilmiş ve bu bileşiğin NaOH/Etanol ile yapılan hidrolizi 4-Benziloksibenzoik asit (**6**) bileşiğini vermiştir. Bileşik **4** ve Bileşik **6**’nın DCC ve DMAP katalizörlüğündeki esterleşme reaksiyonu ile elde edilen Bileşik **7**’nin, katalitik indirgeme koşulları altındaki "deprotection" reaksiyonu sonucunda Benzil grubu uzaklaştırılarak Bileşik **8** elde edilmiştir (bkz. Şekil 6.1).

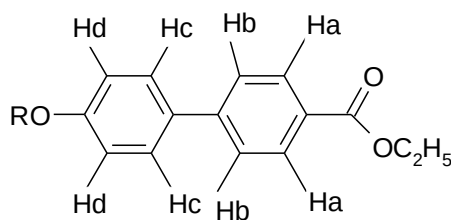
Kiral kalamitik Bileşik **11a-f**'nin sentezi için, bifenil çekirdek üniteli karboksilik asitlerin (**10a-f**) sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle, uygun alkilbromür ve Etil-4-hidroksibifenil-4'-karboksilat'ın eterleşme reaksiyonu sonucu, Etil-4-alkoksibifenil-4'-karboksilat (**9a-f**) bileşiği sentezlenmiştir. Etil-4-alkoksibifenil-4'-karboksilat'ın (**9a-f**), NaOH/Etanol varlığında hidroliz reaksiyonu sonucu Etil-4-alkoksibifenil-4'-karboksilik asit (**10a-f**) bileşiği elde edilmiştir. Sentezin son aşamasında ise, Bileşik **10a-f** ve Bileşik **8**'in DCC ve DMAP katalizörlüğündeki esterifikasyonu sonucunda, hedeflenen yeni kiral kalamitik bileşikler **11a-f** elde edilmiştir (bkz. Şekil 6.2).



Şekil 6. 2 Yeni kiral kalamitik Bileşik **11a-f** için sentez şeması.

Yeni tasarlanan smektogenik sıvı kristalleri elde edebilmek amacıyla sentezlenen Bileşik **9a-f** ve **10a-f**'nin yapıları $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemi kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir. Farklı periferel çevreye sahip esterler **9a-f** ve asitler **10a-f**'nin yapılarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6. 1 Bileşik **9a-f**'nin CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

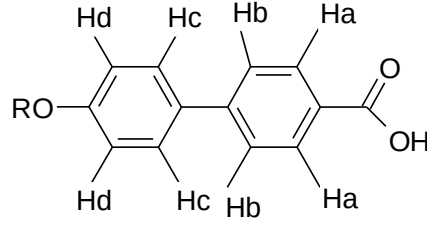


9a-f

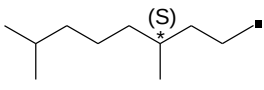
Bileşik	R	$\delta_{\text{aromatik H}}$	δ_{OCH_2}
9a^a	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	d; 8.11 (Ha), 7.64 (Hb), 7.59 (Hc), 7.01 (Hd)	q; 4.42 (OCH_2CH_3), t; 4.03 (OCH_2)
9b^b	$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	d; 8.11 (Ha), 7.64 (Hb), 7.59 (Hc), 7.01 (Hd)	q; 4.42 (OCH_2CH_3), t; 4.03 (OCH_2)
9c^c	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	d; 8.11 (Ha), 7.64 (Hb), 7.59 (Hc), 7.01 (Hd)	q; 4.42 (OCH_2CH_3), t; 4.03 (OCH_2)
9d^d		d; 8.06 (Ha), 7.59 (Hb), 7.54 (Hc), 6.96 (Hd)	q; 4.37 (OCH_2CH_3), m; 4.07-3.98 (OCH_2)
9e	$-(\text{CH}_2)_6\text{C}_4\text{F}_9$	d; 8.11 (Ha), 7.64 (Hb), 7.59 (Hc), 7.01 (Hd)	q; 4.42 (OCH_2CH_3), t; 4.04 (OCH_2)
9f	$-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$	d; 8.02 (Ha), 7.55 (Hb), 7.51 (Hc), 6.92 (Hd)	q; 4.33 (OCH_2CH_3), t; 3.99 (OCH_2)

^a[84], ^b[85], ^c[86], ^d[87].

Çizelge 6. 2 Bileşik **10a-f**'nin DMSO-D₆'da alınan ¹H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



10a-f

Bileşik	R	$\delta_{\text{aromatik H}}$	δ_{OCH_2}
10a^a	-C ₈ H ₁₇	d; 7.97 (Ha), 7.69 (Hb), 7.66 (Hc), 7.04 (Hd)	t; 4.02 (OCH ₂)
10b^b	-C ₁₀ H ₂₁	d; 7.97 (Ha), 7.72 (Hb), 7.67 (Hc), 7.04 (Hd)	t; 4.02 (OCH ₂)
10c^b	-C ₁₂ H ₂₅	d; 7.99 (Ha), 7.75 (Hb), 7.68 (Hc), 7.05 (Hd)	t; 4.03 (OCH ₂)
10d^c		d; 8.12 (Ha), 7.64 (Hb), 7.56 (Hc), 6.98 (Hd)	m; 4.06-4.00 (OCH ₂)
10e	-(CH ₂) ₆ C ₄ F ₉	d; 8.02 (Ha), 7.65 (Hb), 7.60 (Hc), 7.00 (Hd)	t; 4.03 (OCH ₂)
10f	-(CH ₂) ₄ C ₆ F ₁₃	d; 8.03 (Ha), 7.65 (Hb), 7.60 (Hc), 7.01 (Hd)	t; 4.08 (OCH ₂)

^a[88], ^b[89], ^c[87].

Çizelge 6.1 ve 6.2'de görüldüğü gibi, bifenil ester bileşikler **9a-f**'nin hidrolizi ile aromatik halkada ester grubunun yerini asit grubu almış ve aromatik protonların rezonans olduğu kimyasal çevre değişmiştir. Hidroliz reaksiyonu, ¹H-NMR spektrumunda etoksi grubuna ait 4.33-4.42 ppm aralığında gözlemlenen OCH₂ grubuna

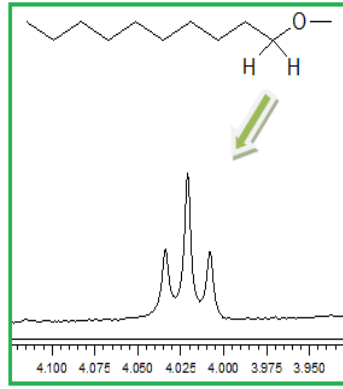
ait kuartet ve 1.39-1.44 aralığında gözlemlenen CH₃ grubuna ait tripletin kaybolması ile izlenmiştir.

Yeni kiral kalamitik sıvı kristal **11a-f'** nin yapıları ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile uyum içerisindedir. Bileşik **11a-f'** nin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarında yapı için önemli proton ve karbonların kimyasal kayma değerleri sırasıyla Çizelge 6.3 ve 6.4'de verilmiştir.

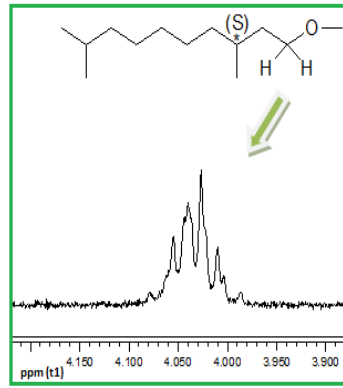
Çizelge 6.3'de yapı karakterizasyonu için önemli olan kalamitik sert çekirdeği oluşturan aromatik ünitelere ait protonların ve OCH₂ protonlarının kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Spektrumlarda gözlemlenen yapıya ait protonların kimyasal kayma değerleri ve spin-spin etkileşimleri sonucu ortaya çıkan yarılmalar, beklenen yapı ile uyum içerisindedir.

Terminal zincirlerin mesogenite üzerindeki etkisini incelemek amacıyla sentezlenen Bileşik **11a-f'** nin, ¹H-NMR spektrumlarında kalamitik bileşiklerin aromatik iskeletinde yer alan protonların kimyasal çevreleri özdeş veya benzerdir, kimyasal kayma farklılıkları beklendiği gibi yan zincirlerin protonlarında gözlenmiştir. Kalamitik molekül geometrisini oluşturan aromatik sert çekirdeğe eter grupları ile bağlanan terminal zincirlerin karakterizasyonunda belirleyici olan –OCH₂ grubuna ait piklerin büyütülmüş şekilleri Şekil 6.3'de verilmiştir.

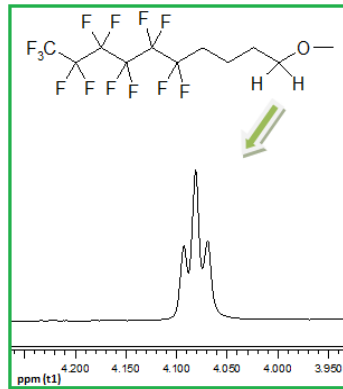
Aromatik sert çekirdeğe desiloksi grubunun bağlandığı Bileşik **10b'** nin OCH₂ grubunda yer alan protonlar 4.02 ppm'de triplet olarak rezonans olurken, dallanmış zincire sahip Bileşik **10d'** nin ilgili OCH₂ protonları multipler olarak 4.06-4.00 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. Aromatik sert çekirdeğe floroalkoksi grubunun bağlandığı Bileşik **10f'** de ise OCH₂ grubundaki protonlar 4.08 ppm'de triplet olarak rezonans olmuştur (bkz. Şekil 6.3).



(a)



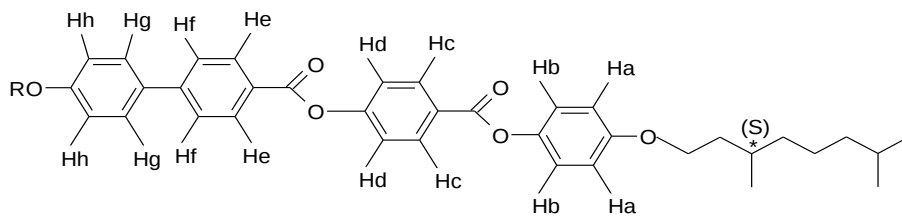
(b)



(c)

Şekil 6. 3 Sırasıyla Bileşik **10b**, **10d** ve **10f**'nin aromatik sert çekirdeklerine bağlı zincirlerindeki –OCH₂ gruplarının ¹H-NMR spektrumları.

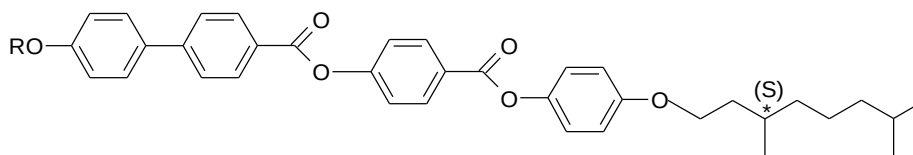
Çizelge 6. 3 Bileşik **11a-f**'nin CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



11a-f

Bileşik	R	$\delta_{\text{Aromatik H}}$	δ_{OCH_2}
11a	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	d; 8.22 (Hc), 8.18 (He), 7.65 (Hf), 7.54 (Hg), 7.32 (Hd), 7.06 (Hb), 6.94 (Hh), 6.87 (Ha)	m, 3.97-3.91 (2 OCH_2)
11b	$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	d; 8.29 (Hc), 8.25 (He), 7.72 (Hf), 7.61 (Hg), 7.39 (Hd), 7.13 (Hb), 7.01 (Hh), 6.94 (Ha)	m, 4.04-3.98 (2 OCH_2)
11c	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	d; 8.22 (Hc), 8.18 (He), 7.64 (Hf), 7.54 (Hg), 7.32 (Hd), 7.06 (Hb), 6.94 (Hh), 6.87 (Ha)	m, 3.97-3.89 (2 OCH_2)
11d		d; 8.32 (Hc), 8.28 (He), 7.74 (Hf), 7.64 (Hg), 7.42 (Hd), 7.15 (Hb), 7.04 (Hh), 6.97 (Ha)	m, 4.13-3.99 (2 OCH_2)
11e	$-(\text{CH}_2)_6\text{C}_4\text{F}_9$	d; 8.32 (Hc), 8.28 (He), 7.74 (Hf), 7.64 (Hg), 7.42 (Hd), 7.15 (Hb), 7.04 (Hh), 6.97 (Ha)	m, 4.07-4.00 (2 OCH_2)
11f	$-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$	d; 8.22 (Hc), 8.19 (He), 7.65 (Hf), 7.55 (Hg), 7.32 (Hd), 7.06 (Hb), 6.94 (Hh), 6.87 (Ha)	t; 4.00, m; 3.95-3.91 (2 OCH_2)

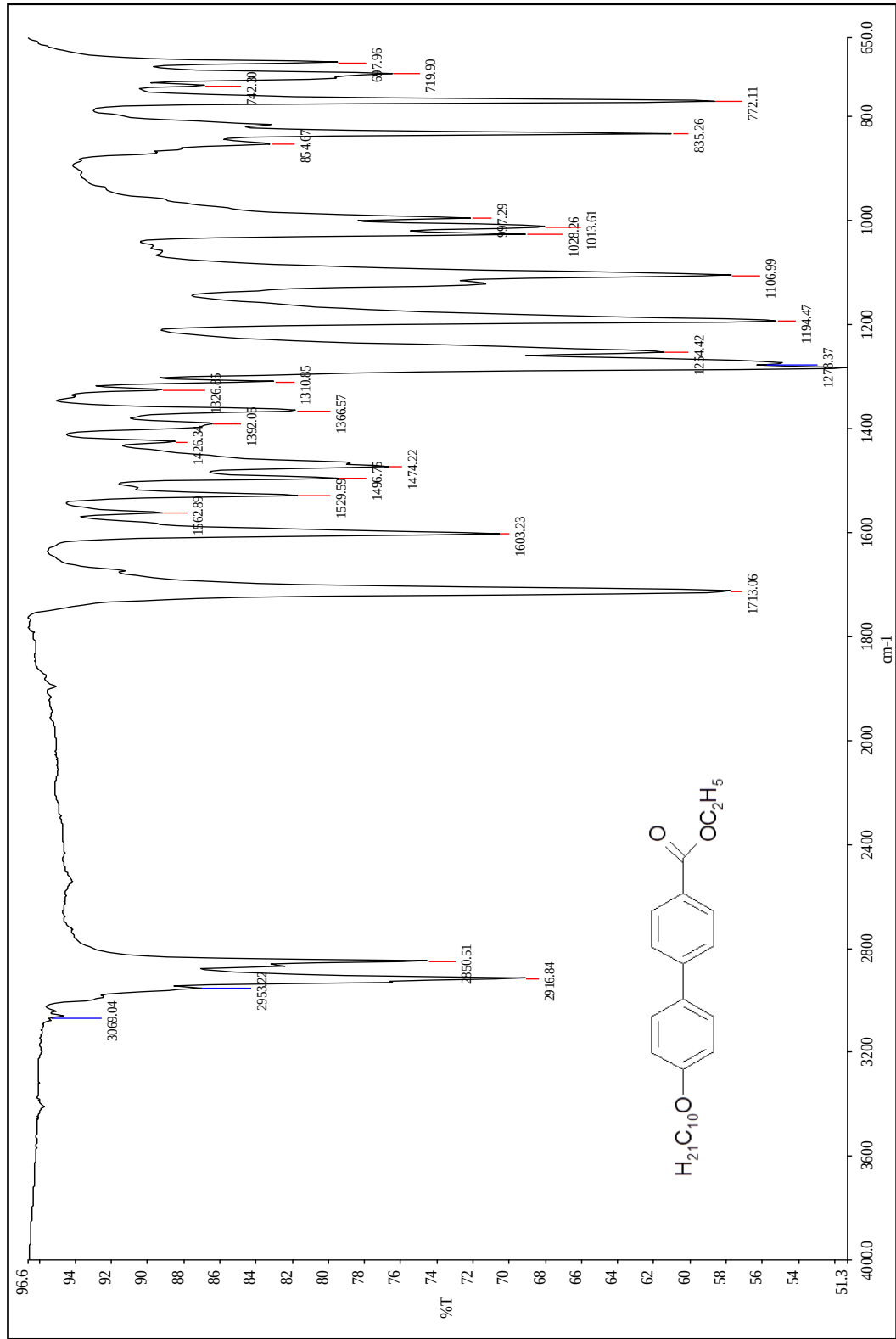
Çizelge 6. 4 Bileşik **11a-f**'nin CDCl_3 'de alınan ^{13}C -NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



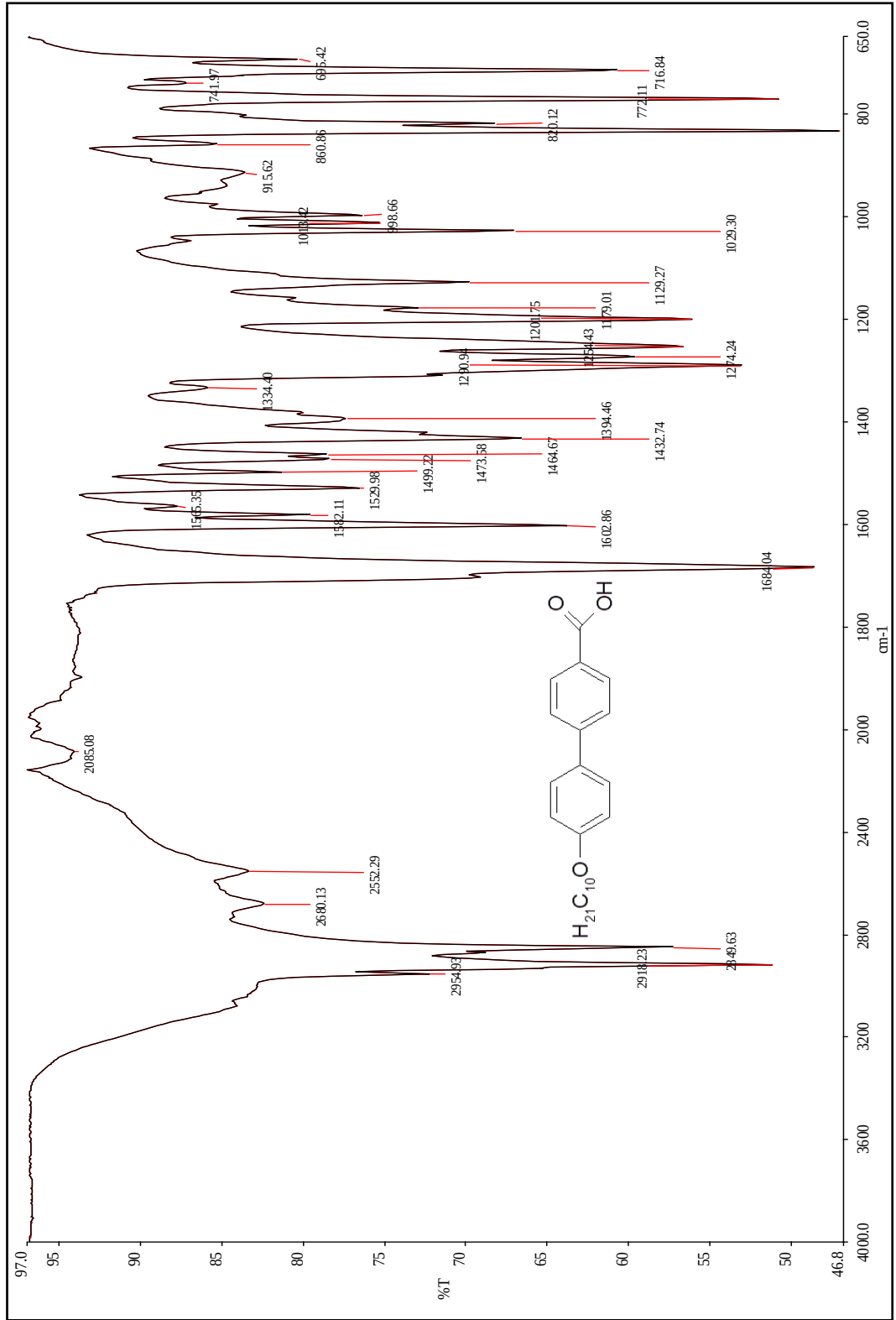
11a-f

BİLEŞİK	R	δ_{CO}	$\delta_{\text{Ar-C}}$	$\delta_{\text{Ar-CH}}$	δ_{OCH_2}
11a	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	164.85, 164.60	159.70, 156.97, 155.18, 146.37, 144.19, 130.36, 127.24, 126.94	131.83, 130.84, 128.42, 126.70, 122.38, 122.03, 115.15, 115.04	68.20 (OCH_2), 66.77 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}^*$)
11b	$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	164.87, 164.62	159.69, 156.96, 155.18, 146.37, 144.17, 132.22, 127.23, 126.93	131.84, 130.85, 128.43, 126.70, 122.39, 122.05, 115.14, 115.03	68.19 (OCH_2), 66.76 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}^*$)
11c	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	164.86, 164.60	159.70, 156.97, 155.18, 146.36, 144.18, 132.66, 127.23, 126.93	131.83, 130.84, 128.43, 126.71, 122.38, 122.04, 115.14, 115.03	68.20 (OCH_2), 66.77 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}^*$)
11d		164.86, 164.60	159.68, 156.97, 155.18, 146.36, 144.19, 133.24, 127.24, 126.94	131.83, 130.84, 128.43, 126.70, 122.38, 122.04, 115.15, 115.05	66.77, 66.51 (2 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}^*$)
11e	$-(\text{CH}_2)_6\text{C}_4\text{F}_9$	164.86, 164.59	159.54, 156.97, 155.17, 146.30, 144.17, 131.99, 127.24, 126.99	131.84, 130.85, 128.47, 126.71, 122.38, 122.04, 115.14, 114.99	67.84 (OCH_2), 66.76 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}^*$)
11f	$-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$	164.85, 164.58	159.30, 156.97, 155.16, 146.23, 144.17, 132.24, 127.25, 127.06	131.84, 130.86, 128.52, 126.74, 122.38, 122.03, 115.14, 114.98	67.35 (OCH_2), 66.76 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}^*$)

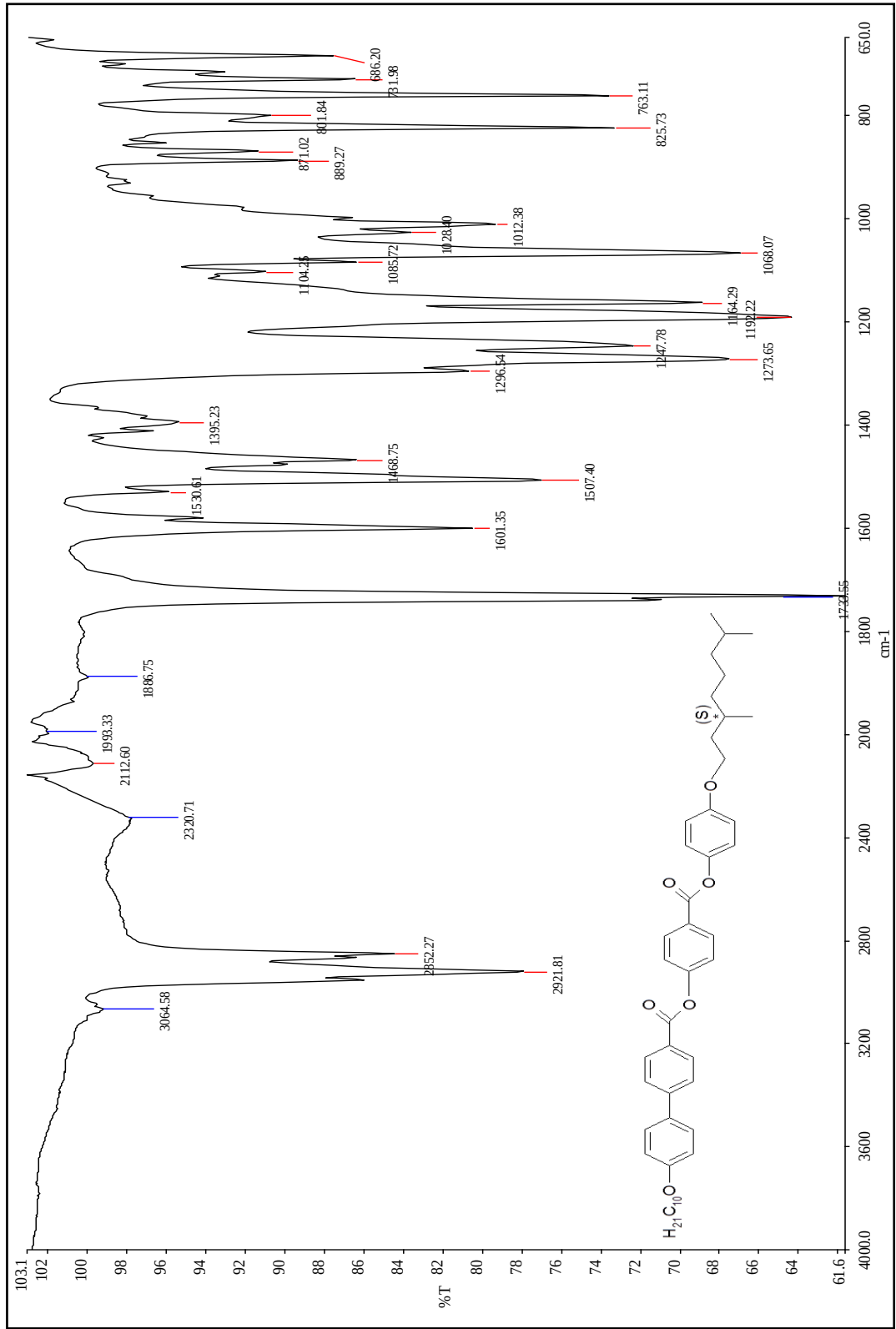
Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen kalamitik sıvı kristallerin her bir serisinden örnek olarak seçilen Bileşik **9b**, **10b** ve **11b**'nin infrared spektrumları incelendiğinde, her üç bileşikte de 3000 cm^{-1} in hemen üzerinde aromatik gruba ait C-H gerilme bantları ve 2900 cm^{-1} ve 2800 cm^{-1} civarlarında ise alifatik gruba ait C-H gerilme bantları görülmektedir. Karbonil grubuna ait gerilme titreşimi, Bileşik **9b** için 1713 cm^{-1} de ve Bileşik **10b** için 1684 cm^{-1} de görülmektedir. Bileşik **11b**'nin karbonil grubuna ait gerilme titreşimi ise, iki adet olarak 1733 cm^{-1} civarında görülmektedir. Bileşik **10b**'nin karbonil grubuna ait gerilme titreşiminin **9b** ve **11b** ester bileşiklerindeki karbonil gruplarına ait gerilme titreşiminden daha düşük frekansta ortaya çıkması, bileşiğin asit yapısında olduğunu doğrulamaktadır. Her üç bileşikte de beklenildiği gibi, 1600 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} de aromatik gruplara ait C=C gerilme titreşimleri ve 1400 cm^{-1} civarlarında alifatik gruplara ait C-H eğilme titreşimleri görülmektedir (bkz. şekil 6.4-6.6).



Şekil 6. 4 Bileşik **9b**'nin IR spektrumu.



Şekil 6. 5 Bileşik **10b'**'nin IR spektrumu.

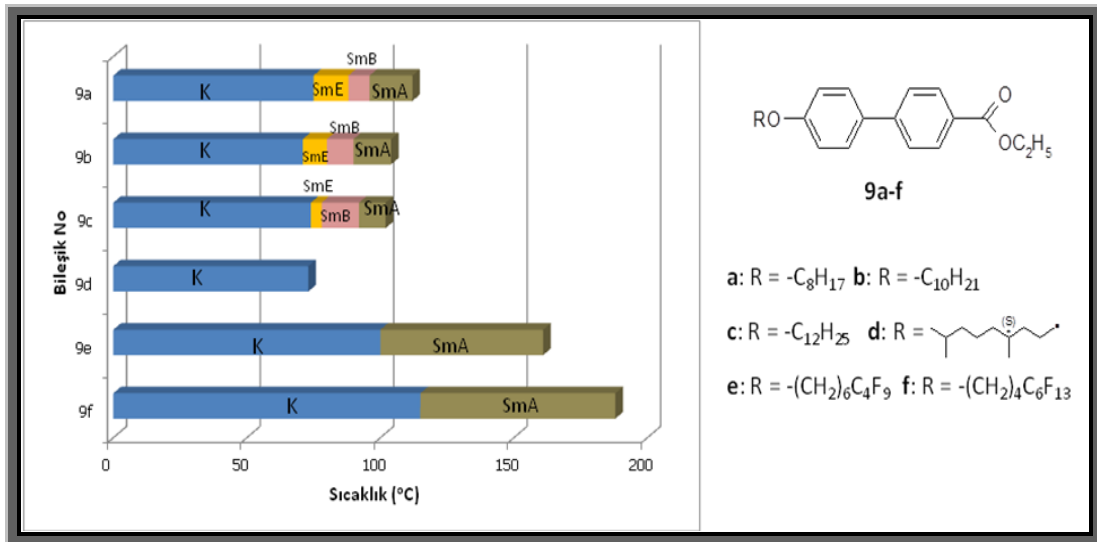


Şekil 6. 6 Bileşik **11b**'nin IR spektrumu.

6.2 Mesomorfik Özellikler

6.2.1 Bifenil Esterlerin Mesomorfik Özellikleri

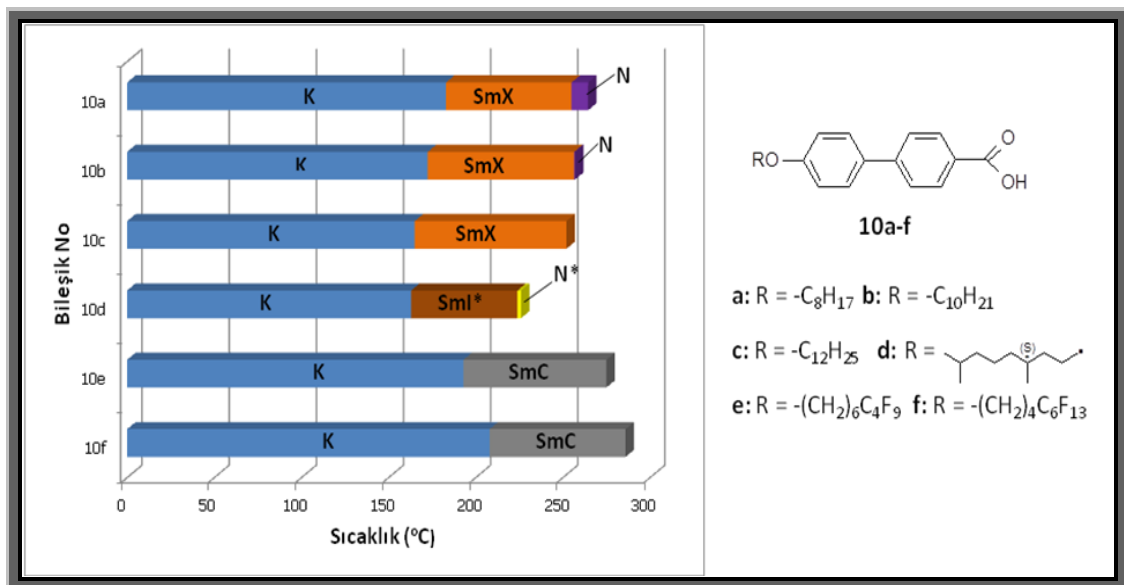
Kalamitik ester bileşiklerini elde edebilmek amacıyla sentezlenen bifenil esterler, Polarizasyon Mikroskobu ile ayrıntılı olarak incelendiğinde, sıvı kristal özelliğe sahip oldukları ve enansiyotropik mesofaz gösterdikleri belirlenmiştir. Alkil sübstitüe Bileşik **9a-c**, tabakalı fazlara sahip olup, smektik polimorfizm sergilemiştir. Bileşik **9d**'de ise yapıya eklenen (S)-3,7-Dimetiloktil grubu, sıvı kristal faz oluşumunu engellemiş, dolayısıyla **9d** bileşiğinde sıvı kristal özellik gözlenmemiştir. Semifloro terminal zincir içeren bifenil esterler **9e** ve **9f**'nin erime ve berraklaşma noktalarında, florlanmış segmentin varlığından dolayı belirgin bir şekilde artış gözlenmiştir. Bileşiklerin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.7'de sunulmuştur.



Şekil 6. 7 Bifenil esterler **9a-f**'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

6.2.2 Bifenil Karboksilik Asitlerin Mesomorfik Özellikleri

Kalamitik ester bileşiklerini elde edebilmek amacıyla sentezlenen bifenil karboksilik asitler, Polarizasyon Mikroskobu ile ayrıntılı olarak incelendiğinde, sıvı kristal özelliğe sahip oldukları ve enansiyotropik mesofaz gösterdikleri belirlenmiştir. Alkil sübstitüe Bileşik **10a** ve **10b**'de, ısıtma sırasında tabakalı bir mesofaz (SmX) ve isotropik sıvıdan önce nematik faz gözlenmiştir. Bileşik **10c**'de ise sadece SmX fazı ortaya çıkmıştır. Bileşik **10a-c**'de zincir uzunluğunun artışı nematik fazın kaybolması ile sonuçlanmıştır [91]. Bileşik **10d**, sahip olduğu (S)-3,7-Dimetiloktil grubundan dolayı, kiral mesofazlar (SmI* ve N*) sergilemiştir [87]. Semifloro terminal zincir içeren bifenil karboksilik asitler **10e** ve **10f**'nin erime ve berraklaşma noktalarında, florlanmış segmentin varlığından dolayı belirgin bir şekilde artış gözlenmiş ve SmC mesofazı ortaya çıkmıştır. Bileşiklerin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.8'de sunulmuştur.



Şekil 6. 8 Bifenil karboksilik asitler **10a-f**'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

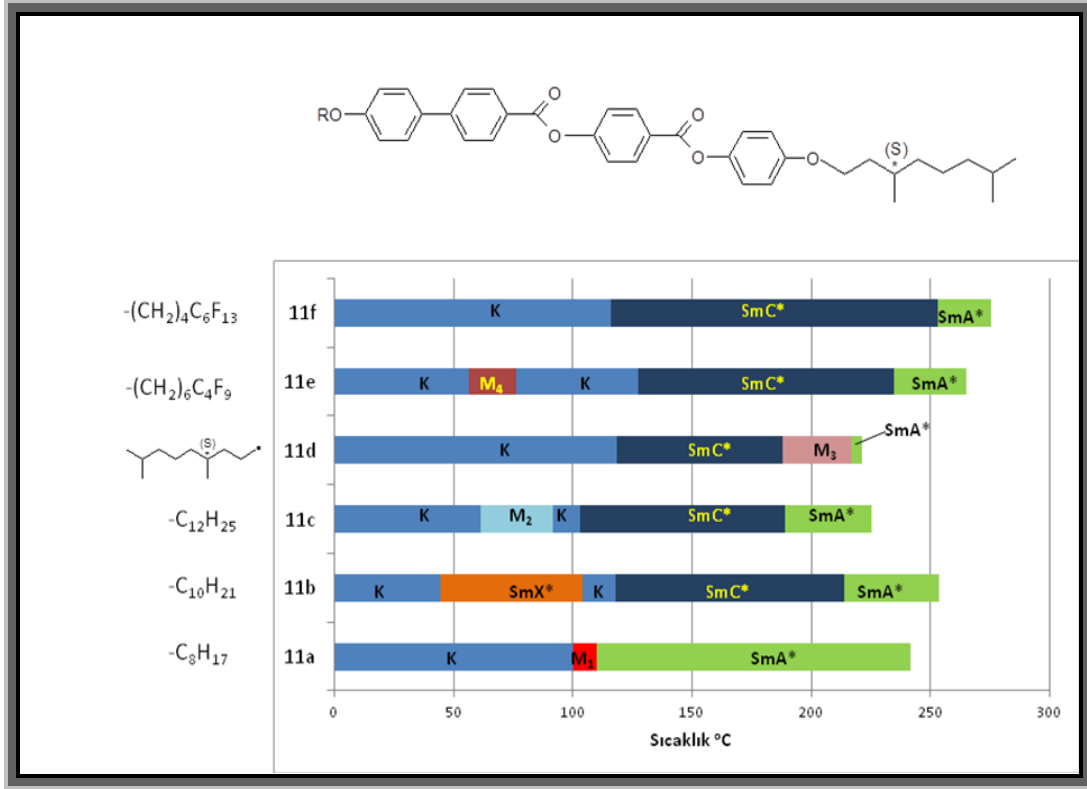
6.2.3 Kiral Kalamitik Fenol Esterlerinin Mesomorfik Özellikleri

Terminal pozisyonlarında alkoksi ve kiral grup içeren kalamitik molekül geometrili Bileşik **11a-d**'nin polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile yapılan incelemeleri sonucunda, yeni sentezlenmiş bileşiklerin sıvı kristal özelliğe sahip oldukları gözlenmiştir. Alkoksi uçlu ve kiral zincir içeren kalamitik fenol esterleri, polimorfizm sergilemekte ve tabakalı yapıda düzenlenmektedir. Bileşik **11a**, **11b** ve **11c**, enansiyotropik olarak ortaya çıkan smektik mesomorfizm sergilemektedir. Bileşik **11b** ve **11c**'de, zincir uzunluğundaki artışla, SmC* mesofazı ortaya çıkmakta ve SmA* fazına ait mesomorfik sıcaklık aralığı azalmaktadır. Ayrıca, Bileşik **11a**, **11b** ve **11c**'de, düşük sıcaklıklarda monotropik olarak gözlemlenen ek mesofazlar (M₁, SmX* ve M₂) ortaya çıkmıştır.

Dallanmış terminal zincire sahip Bileşik **11d**, enansiyotropik olarak ortaya çıkan SmC* ve SmA* mesofazları sergilemektedir. Bileşik **11d**'deki hacimli dallanmış yan zincir, mesofaz kararlılığında etkili olmuştur. Bileşiğe ait mesofaz aralıkları ve berraklaşma noktasında, aynı sayıda C atomu içeren lineer zincire sahip Bileşik **11b** ile karşılaştırıldığında, belirgin bir şekilde azalma gözlenmiştir. Literatürde uç zincirlerdeki hacimsel artışın, mesofaz kararlılığı üzerinde baskın rol oynadığı ve lineer uçlu benzer moleküllere göre geçiş sıcaklıklarında düşüşe neden olduğu rapor edilmiştir [92].

Floroalkil zincirlerine sahip Bileşik **11e** ve **11f**, diğer bileşiklerle benzer şekilde enansiyotropik olarak ortaya çıkan kararlı SmC* ve SmA* mesofazları sergilemektedir. Florlanmış segmentin yapıya girişi, literatürlerde de rapor edildiği şekilde sıvı kristal sıcaklık aralıklarında ve geçiş sıcaklıklarında artışa neden olmuştur. Ayrıca, **11e** ve **11f** bileşiklerinin SmC* mesofaz aralıkları, dikkat çekici şekilde artmıştır. Literatürlerde, florlanmış zincirlerin, smektik fazın doğasını kuvvetle etkilediği, tabakaya eğimli moleküler istiflenmeye yol açtığı rapor edilmektedir [8], [74], [93], [94].

Flor atomunun mesofaz sıcaklıklarında ve kararlılığında yarattığı etki, daha fazla sayıda Flor atomuna sahip Bileşik **11f**'nin mesomorfik özelliklerinde de açıkça görülmektedir. Flor içeriğindeki artışla, berraklaşma noktası yükselmekte ve SmC* (tabakaya eğimli kiral mesofaz) mesofaz aralığı genişlemektedir. Bileşiklerin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.9'da sunulmuştur.



Şekil 6. 9 Bileşik 11a-f'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

6.3 Elektrooptik İncelemeler (EO)

6.3.1 EO Hakkında Genel Bilgi

Kiral kalamitik sıvı kristal numunelerinin mesofaz özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra polar çevrilebilme "switching" özelliğini de araştırmak amacıyla, polarizasyon mikroskobu, ısıtma ünitesi, osiloskop, jeneratör ve amplifikatörden oluşan bir düzenek kullanılır. Bu sisteme bağlanan bir bilgisayar, sıvı kristal numunesinde ortaya çıkan optik değişimlere karşılık gelen bilgilerin toplanmasını ve ayrıntılı değerlendirilmesini sağlar. Elde edilen verilerin değerlendirilmesiyle moleküllerin mesofazdaki düzeni ve polarizasyon değerinin büyüklüğü (P_s) saptanır.

Elektro-optik davranışı incelenecek sıvı kristal bileşiği; 'cell' adı verilen 1 cm^2 yüzey alanına sahip ve farklı μm kalınlığında olabilen (5, 6, 10 μm vb.) ITO kaplı iki cam plaka arasına isotropik haldeyken konur. EO incelemede numuneye farklı voltaj, direnç ve frekans değerleri uygulanarak, numuneden elde edilen akım cevabı ve numunenin mikroskop altında tekstüründe meydana gelen optiksel değişim birlikte değerlendirilir ve bileşiğin polar çevrilme özelliği hakkında sonuca varılır.

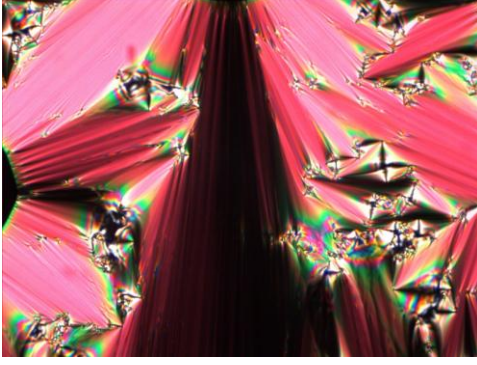
Optiksel davranışın araştırılmasında kullanılan başlıca metod AC alan (Alternative current field) incelemesidir. Bu yöntemde numuneden elde edilen akım cevabı eğrisi elde edilir ve akım cevabı piklerinin integrasyonundan polarizasyonun büyüklüğü (P_s) hesaplanır. Akım cevabı eğrisinde her yarı periyotta saptanan iki pik antiferrolelektrik çevrilme (af switching), bir pik ise ferroelektrik çevrilmeyi (fe switching) işaret eder [95].

6.3.2 Kiral Kalamitik Mesogenlerin EO İncelemeleri

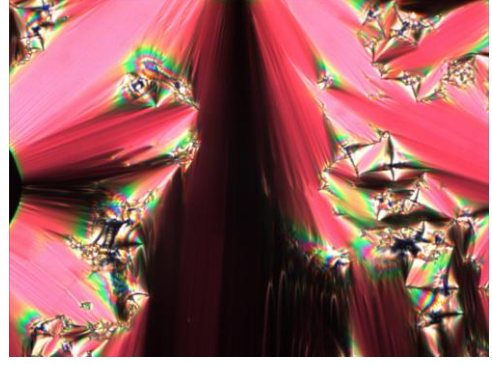
Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen yeni kiral bileşiklerin mesofaz özellikleri dikkate alınarak, *n*-Desiloksi terminal zincire sahip kiral kalamitik mesogen Bileşik **11b**'nin elektro-optik özelliği araştırılmıştır.

Elektro-optik inceleme 10 μm kalınlığında indiyum kalay oksit (ITO) kaplı ek poliimid tabaka içermeyen plaka kullanılarak yapılmıştır. Uygulanan üçgen dalga elektrik alanı altındaki tekstür değişimleri ve verilen cevabın türü farklı sıcaklıklarda değişik voltajlar uygulanarak incelenmiştir. SmC^* ve SmA^* mesofaz aralığına karşılık gelen sıcaklıklardaki incelemelerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir (bkz. Şekil 6.10-6.12).

AC alanda yapılan elektro-optik incelemede soğutma sırasında SmA^* tekstür oluşumundan sonra, uygulanan voltaja akım cevabı alınamamıştır.



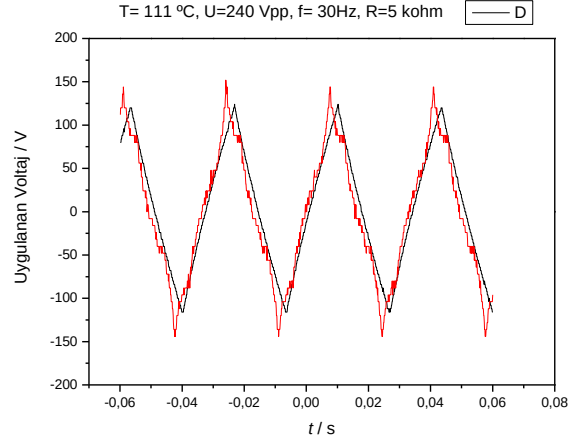
(a)



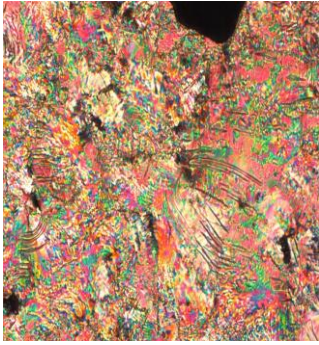
(b)

Şekil 6. 10 a) Bileşik **11b** için 216 °C’de SmA* mesofazına ait tekstür (216 °C, 4 Vpp, 50 Hz, 5 kohm) ve b) aynı koşullar altında voltaj kapatıldıktan sonraki SmA* tekstür görüntüsü.

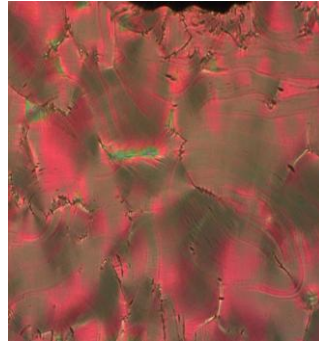
Yapılan incelemelerde soğutma sırasında oluşan SmC* mesofazında oldukça yüksek voltajda (12 Vpp) tekstür değişimleri gerçekleşmiş ve üçgen dalga alanı altında her bir yarı periyoda karşılık gelen bir polarizasyon akım piki saptanmıştır.



(a)



(b)



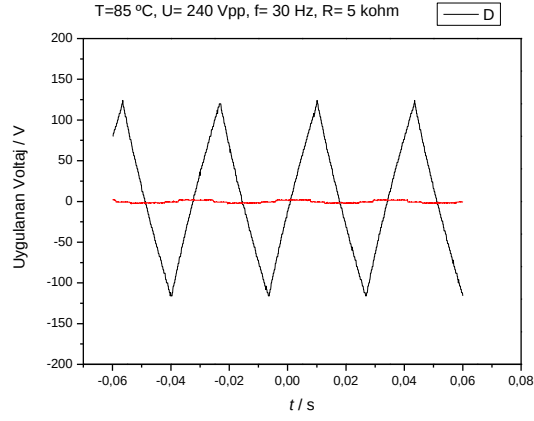
(c)



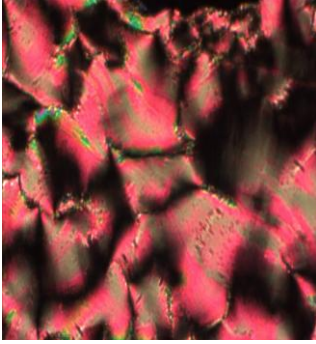
(d)

Şekil 6. 11 a) Üçgen dalga elektrik alanı altında Bileşik **11b** için SmC* mesofaz aralığında uygulanan voltaja karşı elde edilen akım cevabına ait grafik (111 °C, 12 Vpp, 30 Hz, 5 kohm), b) voltaj öncesi SmC* mesofazına ait tekstür, c) 111 °C'de aynı koşullar altındaki SmC* mesofazına ait tekstür ve d) voltaj kapatıldıktan sonraki tekstür görüntüsü.

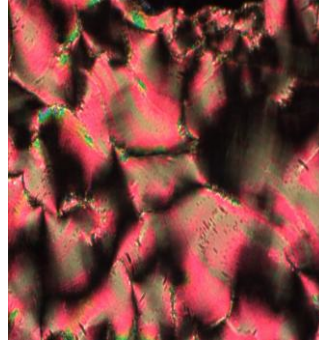
SmX* mesofaz aralığında AC alanda yapılan elektro-optik incelemede ise, soğutma sırasında 85 °C'de uygulanan voltaja akım cevabı alınamamıştır.



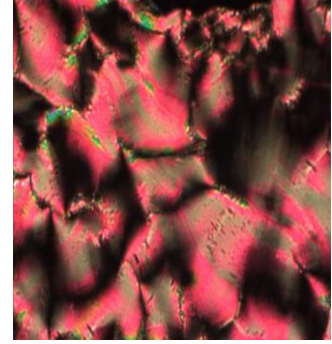
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6. 12 a) Üçgen dalga elektrik alanı altında Bileşik **11b** için SmX* mesofaz aralığında uygulanan voltaja karşı elde edilen akım cevabına ait grafik (85 °C, 12 Vpp, 30 Hz, 5 kohm), b) voltaj öncesi SmX* mesofazına ait tekstür, c) 85 °C'de aynı koşullar altındaki SmX* mesofazına ait tekstür ve d) voltaj kapatıldıktan sonraki tekstür görüntüsü.

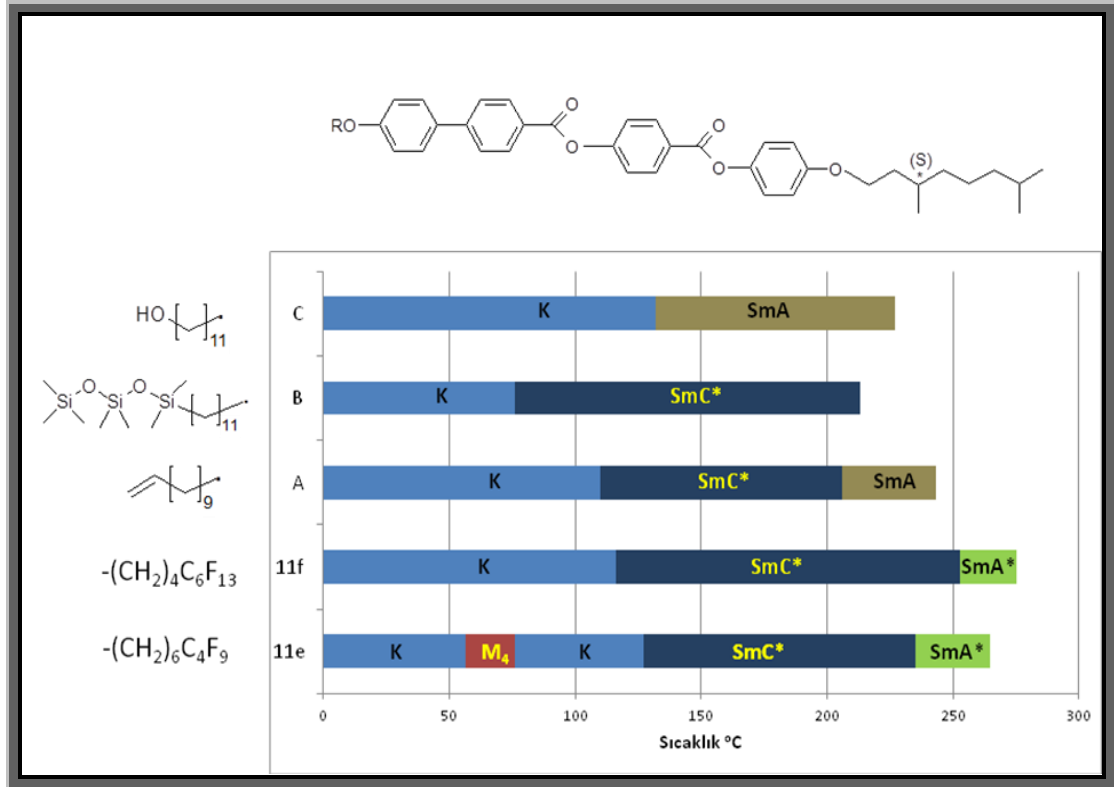
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Mikrosegregasyon ve kiralitenin mesomorfizm üzerine olan etkilerini incelemek amacıyla tasarlanan, sentezlenen ve çeşitli yöntemlerle karakterize edilen yeni kiral kalamitik mesogenlere ve başlangıç ünitelerine ait ilgili veriler Bölüm 5 ve Bölüm 6’da detaylı olarak sunulmuştur. Kalamitik çekirdeğin terminal pozisyonlarından birinde kiral segmentin sabit tutulması ve diğer pozisyonun çeşitlendirilmesiyle elde edilen yeni bileşikler, ilginç mesomorfik davranışlar sergilemiştir. Farklı segmentlerin aynı yapıda yer almasıyla ortaya çıkan bu yeni sıvı kistal sistemlerinde yapı-mesogenite ilişkisi araştırılmıştır.

Polifilik moleküller, kalamitik moleküllerin uç pozisyonlarına kimyasal olarak farklı segmentlerin (florokarbon zincir, oligosiloksan segment, polieter zinciri vs.) girişiyle elde edilir ve uçlardaki uyumsuz ünitelerin varlığı mikrosegregasyona neden olurlar [96]. Farklı segmente sahip polifilik moleküllerde mesomorfizmdeki mikrosegregasyon etkisi, florokarbon zincirine sahip polifilik Bileşik **11e** ve **11f** ile olefinik uç içeren **A** bileşiği [80], siloksan türevi **B** bileşiği [80] ve hidroksi uç içeren **C** bileşiği [80] Şekil 7.1’deki bar diyagramında karşılaştırılmıştır.

Siloksan içeren sıvı kristaller ile ilgili yapılan çalışmalarda, hacimli siloksan ünitesinin mesogenik yapıya girişiyle, mikrosegregasyon sonucu smektik fazların oluştuğu rapor edilmiştir [97]. Olefinik uçlu **A** bileşiği enansiyotropik SmC* ve SmA mesofazı sergilemekte, aynı mesogenik yapıya hacimli siloksan ünitesinin girişi ise (Bileşik **B**), florokarbon segmentin girişine benzer şekilde tabakaya eğimli SmC* mesofazının geniş bir sıcaklık aralığında ortaya çıkmasına neden olmakta, fakat SmA* mesofazı

kaybolmaktadır. Hidroksi uç grubuna sahip olan Bileşik **C**'de ise, olefinik uçlu **A** bileşiğindeki gibi SmA fazı ortaya çıkmakta, fakat **C** bileşiğinde SmC* fazı gözlenmemektedir (bkz. Şekil 7.1).



Şekil 7. 1 Farklı terminal uçlara sahip kalamitik ester bileşiklerinin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

Florokarbon zincirli **11e** ve **11f** bileşiğinde, SmC* mesofaz aralığının önemli ölçüde artarken ve diğer yandan teknolojik öneme sahip diğer bir faz olan SmA* mesofazının korunuyor olması, mesomorfik açıdan dikkat çekicidir. İlginç mesomorfik davranışlara sahip Bileşik **11e** ve **11f** için planlanan mesofaz X-Ray incelemeleri sonucunda, sıvı kristal halinde moleküllerin düzenlenmelerinin saptanması ve moleküler modellemesi devam edecek araştırmalardır.

Sıvı kristallerin teknolojik uygulamalarında özellikle iki durum arzu edilmektedir. Bunlardan ilki, uygulamalarda kullanılacak sıvı kristal materyallerin mesofaz aralıklarının geniş olmasıdır. Tez kapsamında sentezlenen tüm yeni bileşikler, polimorfizm göstermiş ve tabakalı mesofazlar ortaya çıkmıştır. Farklı ünitelerin bir arada kullanılması ile tasarlanan kalamitik molekül geometrisine sahip bileşikler, beklenen amaç doğrultusunda, sıvı kristal halde geniş sıcaklık aralıklarında tabakalı bir

şekilde paketlenmiştir. Özellikle uygulamalarda önemli olan SmC* mesofazı geniş mesofaz aralıklarında Bileşik **11b-f**'de ortaya çıkmıştır.

Arzu edilen bir diğer durum ise, sıvı kristal materyallerin faz geçiş sıcaklıklarının olabildiğince düşük değerlerde olmasıdır. Zincir uzunluğu ve dallanması sıvı kristal özelliklerin ortaya çıkışında ve faz yapısını belirlemede önemli rol oynamaktadır. Bileşik **11a-f** karşılaştırıldığında (bkz. Şekil 6.9) Bileşik **11d**'de kalamitik yapıya süstitüe iki dallanmış zincir, berraklaşma noktasında düşüşe sebep olmaktadır. *n*-Desiloksi süstitüe Bileşik **11b** serinin en düşük erime noktasına sahip bileşiğidir. Yeni kalamitik mesogenlerde terminal pozisyonda kiral ünitenin varlığı, özellikle SmC* fazında kiral mesofaz özelliği sağlamıştır.

Kalamitik molekül geometrisine sahip yeni sıvı kristal Bileşik **11a-f**'de, hareketli kısmı oluşturan zincirlerin farklılaştırılmasının, mesomorfik özellikler açısından geçiş sıcaklıklarında ve mesofaz türünde değişim yarattığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Yazici, O., Ocak, H., Yasa-Sahin, O., Sakar, D., Cankurtaran, O., Karaman, F. ve Bilgin-Eran, B., (2012). "Investigation of acid-base and surface characteristics of a thermotropic semifluorinated salicylaldimine liquid crystal by inverse gas chromatography", *Liquid Crystals*, 39(12): 1421-1426.
- [2] Pegenau, A., Hegmann, T., Tschierske, C. ve Diele, S., (1999). "The Importance of Micro Segregation for Mesophase Formation: Thermotropic Columnar Mesophases of Tetrahedral and other Low-Aspect Ratio Organic Materials", *Chem. Eur. J.*, 5(5): 1643-1660.
- [3] Paraskos, A.J., (2004). Unusual Molecular Architectures in Liquid Crystals and Polymer Chemistry, Doctoral Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Boston.
- [4] Liu, A., Sun, Q., Cui, J., Zheng, J., Liu, W. ve Wan, X., (2011). "Tuning Mesomorphic Properties and Handedness of Chiral Calamitic Liquid Crystals by Minimal Modification of the Effective Core", *Chirality*, 23: E74-E83.
- [5] Lunkwitz, R., Tschierske, C., Gießelmann, F. ve Kruth, H., (1998). "Mesogenic behavior of optically active allenes-a new class of FLC", *Ferroelectrics*, 212(1): 265-272.
- [6] Bubnov, A., Kašpar, M., Novotná, V., Hamplová, V., Glogarová, M., Kapernaum, N. ve Giesselmann, F., (2008). "Effect of lateral methoxy substitution on mesomorphic and structural properties of ferroelectric liquid crystals", *Liquid Crystals*, 35(11): 1329-1337.
- [7] Galli, G., Saliva, B., Lotz, A., Komitov, L., Scherowsky, G., ve Chiellini E., (2000). "New Monomer Liquid Crystals Containing A Chiral 2,2- or 2,3-disubstituted Oxirane Ring", *Designed Monomers and Polymers*, 3(4): 463-477.
- [8] Bilgin-Eran, B., Tschierske, C., Diele, S. ve Baumeister, U., (2006). "Synthesis and mesomorphism of fluoroalkylated organometallic mesogens", *J. Mater. Chem.*, 16: 1136-1144.
- [9] Thaker, B.T., Dhimmar, Y.T., Patel, B.S., Solanki, D.B., Patel, N.B., Chothani, N.J. ve Kanojiya, J.B., (2011). "Studies of Calamitic Liquid Crystalline Compounds

- Involving Ester-Azo Central Linkages with a Biphenyl Moiety”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 548(1): 172-191.
- [10] Thaker, B.T. ve Kanojiya, J.B., (2011). “Synthesis, Characterization and Mesophase Behavior of New Liquid Crystalline Compounds Having Chalcone as a Central Linkage”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 542(1): 84/[606]-98/[620].
 - [11] Collings, P.J. ve Hird, M., (2001). *Introduction to Liquid Crystals, Chemistry and Physics*, Taylor&Francis Ltd., London.
 - [12] Fodor-Csorba, K., Vajda, A., Jakli, A., Slugovc, C., Trimmel, G., Demus, D., Gacs-Baitz, E., Hollye, S. ve Gallif, G., (2004). “Ester type banana-shaped liquid crystalline monomers: synthesis and physical properties”, *Journal of Material Chemistry*, 14: 2499-2506.
 - [13] Palffy-Muhoray, J.P., (2007). “Orientationally Ordered Soft Matter: The Diverse World of Liquid Crystals”, *Physics Today*, 60(9): 54-60.
 - [14] Practice WCS, Drills and Practice Techniques for West Coast Swing Dancers, The Structure of Myelin, <http://practice-wcs.com/wp/why-practice-works/>, 5 Mart 2013.
 - [15] Liquid Crystals, History and Properties of Liquid Crystals, http://www.nobelprize.org/educational/physics/liquid_crystals/history/index.html, 5 Mart 2013.
 - [16] Discovery of Liquid Crystals, http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM3100/v06/undervisning/smateriale/kjm3100_liquid_crystals_f.pdf, 10 Mart, 2013.
 - [17] Lehmann’s Polarization Microscope, http://www.personal.soton.ac.uk/tim/crystals_that_flow/lehmann_microscope.jpg, 10 Nisan 2013.
 - [18] Kim, K.H. ve Song, J.K., (2009). “Technical Evolution of Liquid Crystal Displays”, *NPG Asia Mat.*, 1(1): 29-36.
 - [19] Order and Disorder, <http://cactuspinchudoenglish.tumblr.com/>, 10 Nisan 2013.
 - [20] Baron, M., (2001). “Definitions of Basic Terms Relating to Low-Molar-Mass and Polymer Liquid Crystals (IUPAC Recommendations)”, *Pure Appl. Chem.*, 73(5): 845-895.
 - [21] Tiong, H.S., (2006). *Synthesis and Characterization of Some Calamitic Liquid Crystals Consisting of Cholesterol, Rod-like Imine and Biphenyl-4-Carboxylate Components*, Doctoral Thesis, Universiti Sains Malaysia, Pulau Pinang, Malaysia.
 - [22] Chandrasekhar, S., (1992). *Liquid Crystals, Second Edition*, Cambridge University Press, Cambridge.
 - [23] Shing, G.Y., (2011). *Synthesis and Characterization Smectic and Nematic Phases in 4-(Dimethylamino)benzylidene-4'-alkanoxyanilines*, Bachelor of

Science (Hons) Chemistry, Universiti Tunku Abdul Rahman, Kampar, Perak, Malaysia.

- [24] Höger, S., Weber, J., Leppert, A. ve Enkelmann, V., (2008). "Shape-persistent macrocycle with intraanular alkyl groups: some structural limits of discotic liquid crystals with an inverted structure", *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 4(1): 1-8.
- [25] Singh, S., Parmar, A.S. ve Singh, A., (2008). "Phase Transitions in Ferroelectric Liquid Crystals", *Phase Transitions*, 81(9): 815-855.
- [26] Donino, B., Guillion, D., Deschenaux, R. ve Bruce D.W., (2003). *Comprehensive Coordinaton Chemistry II*, Oxford, Chapter 7.9, 357-627.
- [27] Gainar. A., (2012). *Polycatenar Amphiphilic Liquid Crystals*, Yüksek lisans tezi, The University of York Department of Chemistry, York.
- [28] Domenici, V., Geppi, M. ve Veracini, C.A., (2007). "NMR in Chiral and Achiral Smectic Phases: Structure, Orientational Order and Dynamics", *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 50: 1-50.
- [29] Discotic Liquid Crystals, Classification of Discotic Liquid Crystalline Phases, http://translatorchineseenglish.blogspot.com/2010_10_01_archive.html, 12 Nisan 2013.
- [30] Madhusudana, N.V., (2009). "On Some Liquid Crystals Made of Banana-Shaped Molecules and Their Mixtures with Rod-like Molecules", *Liquid Crystals*, 36(10-11): 1173-1184.
- [31] Takezoe, H. ve Takanishi, Y., (2006). "Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World", *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(2A): 597-625.
- [32] 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.
- [33] Findeisen-Tandel, S., Weissflog, W., Baumeister, U., Pelzl, G., Shreenivasa, Murthy, H.N.S. ve Yelamaggad, C.V., (2012). "Laterally Substituted Symmetric and Nonsymmetric Salicylideneimine-Based Bent-Core Mesogens", *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 8: 129-154.
- [34] Weissflog, W., Nadasi, H., Dunemann, U., Pelzl, G., Diele, S., Eremin, A. ve Kresse, H., (2001). "Influence of Lateral Substituents on the Mesophase Behaviour of Banana-Shaped Mesogens", *J. Mater. Chem.*, 11: 2748-2758.
- [35] Nakata, M., (2006). *Chirality and Polarity in Bent-core Liquid Crystals*, Doctoral Thesis, Tokyo Institute of Technology Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo.
- [36] Yaşa, Ö., (2010). *Bükülmüş Molekül Geometrilili Sıvı Kristal Bileşiklerin Tasarımı, Sentezi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [37] Walba, D.M., (2003). "Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerates", Topics in Stereochemistry, Materials-Chirality, 24: 457-518.
- [38] Pelzl, G., Diele, S. ve Weissflog, W., (1999). "Banana-Shaped Compounds-A New Field of Liquid Crystals", Adv. Mater., 11(9): 707-724.
- [39] 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.
- [40] B₈ Phase, <http://dspace.rrri.res.in/bitstream/2289/3872/7/chapter%201.pdf>, 13 Nisan 2013.
- [41] Demus, D., (2001). "One Century Liquid Crystal Chemistry: From Vorlander's Rods to Disks, Stars and Dendrites", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 364(1): 25-91.
- [42] Demus, D., (1989). "Plenary Lecture. One hundred years of liquid-crystal chemistry: Thermotropic liquid crystals with conventional and unconventional molecular structure", Liquid Crystals, 5(1): 75-110.
- [43] Arines, J., (2009). "Impact of Liquid Crystals in Active and Adaptive Optics", Materials, 2: 549-561.
- [44] Dixon, M.S., (2009). The Synthesis of Liquid Crystalline Materials for Organic Semiconductor Device Applications, Doctoral Thesis, The University of Hull, Hull.
- [45] Kirchhoff, J., (2010). Investigations Into Complex Liquid Crystal Mixtures, Doctoral Thesis, The Florida State University College of Arts and Sciences, Florida.
- [46] Ho, C.Y., Wang, L.S., Lin, F.H. ve Lee, J.Y., (2011). "Synthesis and mesomorphic properties of chiral smectic A phase liquid crystals of wide temperature range", Liquid Crystals, 38(3): 381-390.
- [47] Hird, M., (2007). "Fluorinated liquid crystals – properties and applications", Chem. Soc. Rev., 36: 2070-2095.
- [48] Nematic and Cholesteric Phases of Liquid Crystals, http://2012books.lardbucket.org/books/general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/section_15_08.html, 20 Nisan 2013.
- [49] Bisoyi, H.K., (2009). Synthesis and Characterization of Novel Mesogenic Materials, Doctoral Thesis, Jawaharlal Nehru University Raman Research Institute, Bangalore.
- [50] Cristaldi, D.J.R., Pennise, S. ve Pulvirenti, F., (2009). "Liquid Crystal Displays Drivers", Springer, Netherlands.
- [51] General Ontology, Cosmos and Nomos, Liquid Crystals, http://www.metafysica.nl/ontology/general_ontology_29m1.html, 20 Nisan 2013.

- [52] Jones, R.G., Kahovec, J., Stepto, R., Wilks E.S., Hess, M., Kitayama, T. ve Metanowski, W.V., (2009). *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature*, RSC Publishing, Cambridge.
- [53] Seideman, T., (1990). "The liquid-crystalline blue phases", *Rep. Prog. Phys.*, 53: 659-705.
- [54] Khairuddean, M., (2008). *Synthesis of Fluorinated Liquid Crystals*, Doctoral Thesis, Kent State University, Kent, Ohio, USA.
- [55] Textures of Liquid Crystals, Blue Phase, <http://dept.kent.edu/spie/liquidcrystals/textures2.html>, 22 Nisan 2013.
- [56] Blinov, L.M., (2011). "Structure and Properties of Liquid Crystals", First Edition, Springer, Moscow.
- [57] Garoff, S. ve Meyer, R.B., (1979). "Electroclinic effect at the A-C phase change in a chiral smectic liquid crystal", *Physical Review Letters*, 38(15): 848 – 851.
- [58] Ayub, K., Moran, M., Lazar, C. ve Lemieux, R.P., (2010). "Liquid crystals with axially chiral 3,3'-dinitro-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl cores: the lateral shielding effect of bicyclo[2.2.2]octane-1-carboxylate terminal chains", *J. Mater. Chem.*, 20(32): 6655-6661.
- [59] Lagerwall, J. P. F., (2002). *Structures and Properties of the Chiral Smectic C liquid Crystal Phases, Ferro- and Antiferroelectricity in Soft Matter*, Doctoral Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.
- [60] Ortiz, R., (2009). "Designing for Informal Learning of Liquid Crystal and Characterizing Ferroelectric Properties of Smectic Liquid Crystals", California Polytechnic State University, Rey Senior Project, California.
- [61] Lagerwall, J.P.F. ve Giesselmann, F., (2006). "Current Topics in Smectic Liquid Crystal Research", *Chem. Phys. Chem.*, 7: 20–45.
- [62] Singh, S., (2002). *Liquid Crystals Fundamentals*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore.
- [63] Radini, I.A.M., (2010). *The Synthesis and Properties of Liquid Crystals with Bulky Terminal Groups for Bookshelf Geometry Ferroelectric Mixtures*, Doctoral Thesis, University of Hull, Hull.
- [64] Güzeller, D., (2007). *Metalomesogenlerde Floroalkil Zincirlerinin Mesomorfik Özelliklere Etkisi, Yüksek Lisans Tezi*, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [65] University of Cambridge Department of Engineering, Chiral Smectic Phase, <http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/lcintro2.html>, 24 Nisan 2013.
- [66] Demus, D., Goodby, J., Gray, G.W., Spiess, H.W. ve Vill, V., (1998). *Handbook of Liquid Crystals*, Vol.1, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany.
- [67] Guittard, F., De Givenchy, E.T., Geribaldi, S. ve Cambon, A., (1999). "Highly fluorinated thermotropic liquid crystals: an update", *Journal of Fluorine Chemistry*, 100: 85-96.

- [68] Al-Hamdani, U.J., Gassim, T.E. ve Radhy, H.H., (2010). "Synthesis and Characterization of Azo Compounds and Study of the Effect of Substituents on Their Liquid Crystalline Behavior", *Molecules*, 15: 5620-5628.
- [69] Tasaka, T., Okamoto, H., Petrov, V.F. ve Takenaka S., (2001). "Liquid crystalline properties of dissymmetric molecules VI. The effect of alkyl chain length on molecular arrangement in the smectic A phase in three-aromatic-ring systems with two ester groups", *Liquid Crystals*, 28(7): 1025-1034.
- [70] Thaker, B.T., Chothani, N.J., Dhimmar, Y.T., Patel, B.S., Solanki, D.B., Patel, N.B., Kanojiya, J.B. ve Tandel, R.S., (2012). "Synthesis, characterisation and liquid crystalline properties of some Schiff base-ester central linkage involving 2,6-disubstituted naphthalene ring system", *Liquid Crystals*, 39(5): 551-569.
- [71] Cepic, M., (2007). "Chirality, Chirality Transfer and the Chiroclinic Effect", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 475(1): 151-161.
- [72] Tsai, W.L., Huang, K.Y., Hsueh, C.Y., Wang, K.T., Wen, C.C., Lai, H.M. ve Cheng, P.S., (2006). "Synthesis and Liquid Crystal Properties of Chiral Compounds Containing the Core Structure of 6-Hydroxynicotinic Acid or 4-Hydroxyphenylacetic Acid", *Journal of the Chinese Chemical Society*, 53(6): 1385-1390.
- [73] Tsai, W.L., Kuo, K.T. ve Wang, H.C., (2008). "Synthesis and Phase Behavior of Liquid Crystals Containing 2(S)-benzyloxypropanol or 2(S)-benzyloxypropanoic Acid Moiety", *Ferroelectrics*, 364: 102-106.
- [74] Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Tschierske, C., Baumeister, U. ve Pelzl, G., (2009). "Effect of fluorocarbon chains on the mesomorphic properties of chiral imines and their complexes with copper(II)", *J. Mater. Chem.*, 19: 6995-7001.
- [75] Hird, M. ve Toyne, K.J., (1998). "Fluoro Substitution in Thermotropic Liquid Crystals", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 323(1): 1-67.
- [76] Tschierske, C., (2012). *Liquid Crystals Materials Design and Self Assembly*, Springer, Berlin Heidelberg.
- [77] Guillevis, M.A. ve Bruce D.W., (2000). "Mesomorphic imines and their complexes with rhenium(I): a cubic mesophase in a rod-like mesogen with perfluorinated terminal chains", *Liquid Crystals*, 27(1): 153-156.
- [78] Eidenschink, R., Escher, C., Geelhaar, T., Hittich, R., Kurmeier, H. A., Pauluth, D. ve Waechtler, A., (1987). "Optically active compounds having at least two chiral centers, for smectic liquid-crystal phases", *PCT Int. Appl.*, 8705018 A2 19870827.
- [79] Cohen, N., Scott, C. G., Neukom, C., Lopresti, R. J., Weber, G. ve Saucy, G., (1981). "Total synthesis of all eight stereoisomers of α -tocopheryl acetate. Determination of their diastereoisomeric and enantiomeric purity by gas chromatography", *Helvetica Chimica Acta*, 64(4): 1158-73.
- [80] Karaağaç, B., (2012). *Kiral Sıvı Kristallerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Faz Davranışlarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [81] Chin, E., Goodby, J. W., (1986). "A protection-deprotection method for the synthesis of substituted benzoyloxybenzoates", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 141(3-4): 311-20.
- [82] Roddecha, S. ve Anthamatten, M., (2010). "Synthesis and thermotropic behaviour of imidazole-terminated liquid crystals", *Liquid Crystals*, 37(4): 389-397.
- [83] Jakli, A.; Pintre, I. C., Serrano, J. L. R., Blanca, M. ve Fuente, M., (2009). "Piezoelectric and Electric-Field-Induced Properties of a Ferroelectric Bent-Core Liquid Crystal", *Advanced Materials*, 21(37): 3784-3788.
- [84] Buka, A., Bata, L., Pintér, K. ve Szabon, J., (2010). "Molecular Relaxation in Highly Ordered Orthogonal Smectic SA, SB and SE Phases", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 72(9-10): 285-289.
- [85] Bialecka-Florjanczyk, E., Sledzinska, I. Ve Gorecßka, E., (2012). "The influence of structural changes of symmetrical dimers containing two phenyl groups on liquid crystalline behaviour", *Liquid Crystals*, 39(10): 1216-1221.
- [86] Tao, K., Wu, T., Lu, D., Bai, R., Li, H. ve An, L., (2008). "Synthesis and characterization of a novel two-component organogelator based on ion-bonded discotic complex", *Journal of Molecular Liquids*, 142: 118-123.
- [87] Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Prehm, M., Schymura, S., Lagerwall, J.P.F. ve Tschierske, C., (2011). "Effects of chain branching and chirality on liquid crystalline phases of bent-core molecules: blue phases, de Vries transitions and switching of diastereomeric states", *Soft Matter*, 7: 8266-8280.
- [88] Wu, S.L. ve Huang, H.H., (2007). "Synthesis and mesomorphic properties of chiral liquid crystals derived from (S)-2-(6-hydroxy-2-naphthyl)propionic acid with a methyleneoxy linking group", *Liquid Crystals*, 34(7): 871-876.
- [89] Wu, S.L., Yang, Z.L. ve Yu, L.J., (2007). "Antiferroelectric liquid crystals with amide linking group positioned at chiral tail", *Liquid Crystals*, 34(10): 1145-1149.
- [90] Gray, G.W. ve Goodby, J.W., (1976). "Some Effects of Small Changes in Molecular Framework on the Incidence of Smectic C and Other Smectic Liquid Crystal Phases in Esters", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 37(1): 157-188.
- [91] Gray, G.W., Hartley, J.B. ve Jones, B., (1955). "Mesomorphism and Chemical Constitution. Part V. The Mesomorphic Properties of the 4'-n-Alkoxydiphenyl-4-carboxylic Acids and Their Simple Alkyl Esters", *J. Chem. Soc.*, 1412-1420.
- [92] Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Prehm, M. ve Tschierske, C., (2013). "Bent-core compounds with two branched chains: evidence of a new dark conglomerate mesophase", *Soft Matter*, 9(18): 4590-4597.
- [93] Bilgin-Eran, B., Tschierske, C., Diele, S. ve Baumeister, U., (2006). "Fluoroalkylated mononuclear ortho-metallated mesogens: new molecules at the calamitic- discotic cross-over point", *J. Mater. Chem.*, 16: 1145-1153.

- [94] Bilgin-Eran, B., Yörür, Ç., Tschierske, C., Prehm, M. ve Baumeister, U., (2007). "Liquid crystals based on semiperfluorinated imines and salicylaldimato metal complexes. A comparative study of alkyl, alkoxy and polyether substituents", J. Mater. Chem., 17: 2319-2328.
- [95] Ocak, H., (2010). Yeni Sıvı Kristal Sistemlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Mesomorfik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [96] Tschierske, C., (2001). "Micro-segregation, molecular shape and molecular topology – partners for the design of liquid crystalline materials with complex mesophase morphologies", J. Mater. Chem., 11: 2647-2671.
- [97] Robinson, W.K., Carboni, C., Kloess, P., Perkins, S.P. ve Coles, H.J., (1998). "Ferroelectric and antiferroelectric low molar mass organosiloxane liquid crystals", Liquid Crystals, 25(3): 301-307.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	Gürkan KARANLIK
Doğum Tarihi ve Yeri	15.05.1989 – Beyoğlu / İstanbul
Yabancı Dili	İngilizce
E-posta	karanlik.gurkan@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Organik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lise	Fen Bilimleri	Sağmalcılar Anadolu Lisesi	2006

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-2013	Yıldız Teknik Üniversitesi	Asistan Öğrenci
2010	Ülker Bisküvi San. A.Ş.	Üretim Böl. Stajyeri
2010	Pharmavision San. ve Tic. A.Ş.	Kalite Kontrol Böl. Stajyeri

ÖDÜLLERİ

1. YTÜ – Kimya Lisans Bölüm Birinciliği (2011)
2. YTÜ – Fen-Edebiyat Fakülte Üçüncülüğü (2011)