

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

**KİRAL TERMİNAL ZİNCİR İÇEREN MUZ ŞEKLİ
MOLEKÜLLER: SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
MESOFAZLARIN İNCELENMESİ**

FULYA ÇAĞLA ÇELİKEL

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

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

İSTANBUL, 2014

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Kiral Terminal Zincir İçeren Muz Şekli Moleküller: Sentezi,
Karakterizasyonu ve Mesofazların İncelenmesi.**

Fulya Çağla Çelikel tarafından hazırlanan tez çalışması 04.04.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Doç. Dr. Hale OCAK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Osman ÇAKMAK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2013-01-02-YL05 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisansım boyunca bilimsel yönü ve insani özellikleriyle bana destek ve örnek olan, bilimsel bir çalışma yapmanın heyecanını ve gururunu yaşatan, şevkatini, hoşgörüsünü, yüksek enerjisini benden esirgemeyen ve üzerimde sonsuz emeği geçen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN'a sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreç boyunca bilimsel yönden ve hayat tecrübesiyle bana ışık tutan, sabrını, anlayışını, yardım severliğini, güler yüzlülüğünü benden bir an olsun esirgemeyen, şahsıma bir çok özelliğini örnek almaya çalıştığım çok değerli hocam, eş danışmanım Doç. Dr. Hale OCAK'a sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Zorlu laboratuvar çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, özellikle laboratuvar pratiğimin gelişmesinde bana çok yararı olan, sabrını, samimiyetini ve güler yüzlülüğünü esirgemeyen çok değerli hocam Dr. Dilek GÜZELLER-COŞKUN'a sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Gürkan KARANLIK'a, Sevgi NURAY'a, Hande KARABUĞA'ya tez çalışmam boyunca bana göstermiş oldukları her türlü yardım, manevi destek ve güzel arkadaşlıkları için sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tanıma fırsatı bulduğum, hayatıma renk katan diğer grup arkadaşlarıma ve Almanya'dan buraya tezimi yazmam için gerekli olan teknik yardımı sağlayan Ahmet HAYIRLI'ya sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca ve hayatımın her aşamasında benden maddi, manevi desteğini esirgemeyen canım ailem Şule-Tuncay ÇELİKEL'e sonsuz sevgilerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım boyunca ve hayatımın her aşamasında yanımda olan manevi kardeşim Belgin AYDIN'a da sonsuz sevgilerimi sunarım.

Nisan, 2014

Fulya Çağla ÇELİKEL

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|-------|
| SİMGE LİSTESİ..... | viii |
| KISALTMA LİSTESİ | ix |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | x |
| ÇİZELGE LİSTESİ | xiv |
| ÖZET | xvi |
| ABSTRACT..... | xviii |
| BÖLÜM 1 | |
| GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Literatür Özeti..... | 1 |
| 1.2 Tezin Amacı..... | 2 |
| 1.3 Hipotez..... | 3 |
| BÖLÜM 2 | |
| SIVI KRİSTALLER | 4 |
| 2.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi..... | 4 |
| 2.2 Genel Bilgi..... | 5 |
| 2.3 Sıvı Kristal Fazları | 6 |
| 2.3.1 Kalamitik Sıvı Kristal Fazları..... | 7 |
| 2.3.1.1 Nematik Faz | 9 |
| 2.3.1.2 Smektik Faz..... | 9 |
| 2.3.1.3 Kiral Mesofazlar | 11 |
| 2.3.2 Diskotik Sıvı Kristal Fazları | 12 |
| 2.3.2.1 Kolumnar Diskotik Faz | 13 |
| 2.3.2.2 Nematik Diskotik Faz | 13 |
| BÖLÜM 3 | |
| "BENT-CORE" SIVI KRİSTALLER..... | 14 |
| 3.1 "Bent-Core" Sıvı Kristallerin Tarihçesi | 14 |
| 3.2 Genel Bilgi..... | 17 |

| | | |
|------------------------------------|---|-----|
| 3.3 | "Bent-Core" Moleküllerin Sıvı Kristal Fazları | 19 |
| 3.4 | "Bent-Core" Moleküllerde Yapı Mesogenite..... | 22 |
| 3.5 | Kiral "Bent-Core" Bileşikler..... | 30 |
| BÖLÜM 4 | | |
| MATERYAL | | |
| 4.1 | Kullanılan Kimyasal Maddeler | 35 |
| 4.2 | Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler..... | 37 |
| BÖLÜM 5 | | |
| DENEYSEL ÇALIŞMA..... | | |
| 5.1 | SENTEZ VE KARAKTERİZASYON..... | 39 |
| 5.1.1 | Karboksilik Asit Türevi Lineer Yan Ünitelerin Sentezi..... | 39 |
| 5.1.1.1 | Etil-4-Alkiloksibenzoat Bileşiklerinin Sentezi (1a-e)..... | 40 |
| 5.1.1.2 | 4-Alkiloksibenzoik Asit Bileşiklerinin Sentezi (2a-e) | 46 |
| 5.1.1.3 | 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiklerinin Sentezi | 52 |
| 5.1.1.4 | 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik Asit Bileşiklerinin Sentezi (4a-e)..... | 61 |
| 5.1.2 | Fenol Türevi Kiral Lineer Yan Ünitenin Sentezi | 70 |
| 5.1.2.1 | (S)-3,7-Dimetiloktanol (5) | 71 |
| 5.1.2.2 | (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (6) | 73 |
| 5.1.2.3 | (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (7) | 75 |
| 5.1.2.4 | 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (8)..... | 77 |
| 5.1.2.5 | Etil-4-Benziloksibenzoat (9)..... | 79 |
| 5.1.2.6 | 4-Benziloksibenzoik asid (10) | 81 |
| 5.1.2.7 | 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil-4-benziloksibenzoat (11) | 83 |
| 5.1.2.8 | 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil-4-hidroksibenzoat (12)..... | 86 |
| 5.1.3 | Bükülmüş Benzoik Asit Türevi Bileşiklerin Sentezi..... | 90 |
| 5.1.3.1 | 3-[4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiklerinin Sentezi | 91 |
| 5.1.3.2 | 3-[4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzoik Asid Bileşiklerinin Sentezi | 100 |
| 5.1.4 | Yeni Kiral Asimetrik "Bent-Core" Bileşiklerin Sentezi..... | 109 |
| BÖLÜM 6 | | |
| MESOMORFİK ÖZELLİKLER | | |
| 6.1 | Kalamitik Molekül Geometrilik Karboksilik Asit Türevlerinin Mesomorfik Özellikleri | 126 |
| 6.2 | Kiral Kalamitik Fenolün Mesomorfik Özellikleri | 131 |
| 6.3 | Yeni Kiral Asimetrik Muz Şekli Bileşiklerin Mesomorfik Özellikleri | 134 |
| BÖLÜM 7 | | |
| SONUÇLAR VE TARTIŞMA | | |
| 7.1 | Sentez ve Karakterizasyon..... | 140 |
| 7.1.1 | Lineer Sert Çekirdek Üniteleri | 141 |

| | | |
|---------------------------|--|-----|
| 7.1.2 | Bükülmüş Sert Çekirdek Üniteleri | 147 |
| 7.1.3 | Yeni Kiral Asimetrik Muz Şekilli Bileşikler..... | 150 |
| 7.2 | Mesomorfik Özellikler..... | 153 |
| 7.2.1 | Lineer Kalamitik Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri..... | 153 |
| 7.2.2 | Yeni Asimetrik "Bent-Core" Bileşiklerin Mesomorfik Özellikleri. | 154 |
| BÖLÜM 8 | | |
| SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | | 156 |
| 8.1 | Merkezi Ünite Formlarının Sıvı Kristal Özelliğe Etkisi..... | 156 |
| 8.2 | Bağlantı Gruplarının ve Yönünün Sıvı Kristal Özelliğe Etkisi | 157 |
| 8.3 | Terminal Grup Etkisi | 159 |
| KAYNAKLAR | | 162 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | | 168 |

SİMGE LİSTESİ

| | |
|-------------------|--------------------------------|
| BP | Blue faz |
| B _n | Banana faz (n= 1,...,8) |
| Col _h | Hekzagonal kolumnar faz |
| Col _{ob} | Oblik kolumnar faz |
| Col _r | Rektangular kolumnar faz |
| Iso | İsotropik mesofaz |
| K | Kristal |
| LC | Liquid Crystal |
| n | Yönlendirici vektör |
| N | Nematik faz |
| N* | Kiral nematik (kolesterik) faz |
| P _A | Polar antiferroelektrik faz |
| P _{FE} | Polar ferrolelektrik faz |
| Sm | Smektik faz |
| SmA _b | Biaksiyal smektik A fazı |
| SmA _d | Unaksiyal smektik A fazı |
| Sm _a | Anticlinic smektik faz |
| Sm _s | Synclinic smektik faz |
| SmC* | Kiral smektik C fazı |
| z | Tabaka normalı |
| X | Karakterize edilemeyen faz |

KISALTMA LİSTESİ

| | |
|--|-------------------------------------|
| AF | Antiferroelektriklik |
| ¹³ C-NMR | Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans |
| CDCl ₃ | Dötero Kloroform |
| CH ₂ Cl ₂ | Diklorometan |
| DSC | Diferansiyel Tarama Kalorimetri |
| EtOH | Etanol |
| FE | Ferroelektriklik |
| HCl | Hidroklorik asit |
| ¹ H-NMR | Proton Nükleer Magnetik Rezonans |
| IR | Infrared |
| K ₂ CO ₃ | Potasyum karbonat |
| KOH | Potasyum hidroksit |
| LCD | Liquid Crystal Display |
| MgSO ₄ | Magnezyum sülfat |
| MeOH | Metanol |
| MS | Kütle spektrumu |
| N | Normalite |
| NaOH | Sodyum hidroksit |
| NaClO ₂ | Sodyum klorit |
| NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O | Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat |
| Pd/C | Paladyum /karbon katalizörü |
| PM | Polarizasyon mikroskobu |
| TLC | Thin Layer Chromatography |
| t-Butanol | Tersiyer Butanol |
| THF | Tetrahidrofur |

ŞEKİL LİSTESİ

| | Sayfa |
|------------|--|
| Şekil 2.1 | Kolesteril benzoat bileşiğinin molekül formülü [8]. 4 |
| Şekil 2.2 | (a) misel (b) visel yapılar [24]. 7 |
| Şekil 2.3 | Kalamitik sıvı kristal molekül gösterimi [25]. 8 |
| Şekil 2.4 | Sırasıyla nematik, smektik A ve smektik C mesofazlarında moleküllerin yönelimsel gösterimi [26]. 10 |
| Şekil 2.5 | Kiral nematik mesofazında moleküllerin düzenlenmesi [27]. 11 |
| Şekil 2.6 | Kiral smektik C fazının heliksel yapısının şematik gösterimi [29]. 12 |
| Şekil 2.7 | Kolumnar mesofazda moleküllerin düzenlenmesi [16]. 13 |
| Şekil 2.8 | a) Kolumnar hegzagonal b) kolumnar rektangular c) kolumnar oblik fazda kolonların iki boyutlu kafes görünümü [16]. 13 |
| Şekil 3.1 | Bileşik III'ün isotropik sıvı halden soğutulması sırasında meydana gelen B ₆ fazının yelpaze ("fan-shaped") tekstür görüntüsü [30]. 15 |
| Şekil 3.2 | "Bent-core" sıvı kristal molekül gösterimi [6]. 17 |
| Şekil 3.3 | Piperazin merkezi üniteye sahip "bent-core" bileşiğin moleküler gösterimi [32]. 18 |
| Şekil 3.4 | Sağ ve sol el koordinat sistemi gösterimi [6]. 19 |
| Şekil 3.5 | a) B ₁ , b) B ₂ , c) B ₃ , d) B ₄ , e) B ₆ , f) B ₇ fazlarının tekstür görüntüsü. 19 |
| Şekil 3.6 | Bağlantı gruplarının yönü farklı olan, ester (-COO) bağlantı grubuna sahip iki "bent" yapılı, resorsinol merkezi üniteye sahip bileşik serisinde gözlenmesi mümkün olan fazlar [6]. 27 |
| Şekil 3.7 | Yan zincirde ve iki sert çekirdek arasında asimetrik karbon atomu içeren ünitelerin kullanılması ile elde edilen "ben-core" bileşiklerin molekül yapısı [5]. 30 |
| Şekil 3.8 | Antiferroelektrik ve ferroelektrik faz moleküllerinin düzenlenmesi 31 |
| Şekil 3.9 | "Bent-core" moleküllerde kiral terminal zincirin dallandığı karbon atomunun numarasındaki değişiminin "switching" davranış üzerine etkisi [6]. 31 |
| Şekil 3.10 | Antiferroelektrik özellik gösteren polar "bent-core" bileşiğin moleküler yapısı [5]. 32 |
| Şekil 3.11 | Kolumnar fazın heliksel gösterimi [52]. 33 |
| Şekil 5.1 | Karboksilik asit türevi lineer yan ünitelerin sentez şeması 39 |
| Şekil 5.2 | Bileşik 1a'nın ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃). 43 |
| Şekil 5.3 | Bileşik 1b'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃). 43 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Şekil 5.4 | Bileşik 1c'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 44 |
| Şekil 5.5 | Bileşik 1d'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 44 |
| Şekil 5.6 | Bileşik 1e'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 45 |
| Şekil 5.7 | Bileşik 2a'nın ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 49 |
| Şekil 5.8 | Bileşik 2b'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 49 |
| Şekil 5.9 | Bileşik 2c'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 50 |
| Şekil 5.10 | Bileşik 2d'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 50 |
| Şekil 5.11 | Bileşik 2e'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 51 |
| Şekil 5.12 | Bileşik 3a'nın ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 56 |
| Şekil 5.13 | Bileşik 3a'nın ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 56 |
| Şekil 5.14 | Bileşik 3b'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 57 |
| Şekil 5.15 | Bileşik 3b'nin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 57 |
| Şekil 5.16 | Bileşik 3c'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 58 |
| Şekil 5.17 | Bileşik 3c'nin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 58 |
| Şekil 5.18 | Bileşik 3d'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 59 |
| Şekil 5.19 | Bileşik 3d'nin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 59 |
| Şekil 5.20 | Bileşik 3e'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 60 |
| Şekil 5.21 | Bileşik 3e'nin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 60 |
| Şekil 5.22 | Bileşik 4a'nın ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 65 |
| Şekil 5.23 | Bileşik 4a'nın ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 65 |
| Şekil 5.24 | Bileşik 4b'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 66 |
| Şekil 5.25 | Bileşik 4b'nin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 66 |
| Şekil 5.26 | Bileşik 4c'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 67 |
| Şekil 5.27 | Bileşik 4c'nin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 67 |
| Şekil 5.28 | Bileşik 4d'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 68 |
| Şekil 5.29 | Bileşik 4d'nin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 68 |
| Şekil 5.30 | Bileşik 4e'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 69 |
| Şekil 5.31 | Bileşik 4e'nin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 69 |
| Şekil 5.32 | Kiral kalamitik molekül geometrilili Bileşik 12'nin sentez şeması..... | 70 |
| Şekil 5.33 | Bileşik 5'in ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 72 |
| Şekil 5.34 | Bileşik 6'nın ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 74 |
| Şekil 5.35 | Bileşik 7'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 76 |
| Şekil 5.36 | Bileşik 8'in ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 78 |
| Şekil 5.37 | Bileşik 9'un ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 80 |
| Şekil 5.38 | Bileşik 10'un ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 82 |
| Şekil 5.39 | Bileşik 11'in ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 85 |
| Şekil 5.40 | Bileşik 11'in ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 85 |
| Şekil 5.41 | Bileşik 12'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 88 |
| Şekil 5.42 | Bileşik 12'nin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 89 |
| Şekil 5.43 | Bileşik 12'nin MS spektrumu (CDCl ₃)..... | 89 |
| Şekil 5.44 | Bükülmüş benzoik asit türevi Bileşik 14a-e'nin sentez şeması..... | 90 |
| Şekil 5.45 | Bileşik 13a'nın ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 95 |
| Şekil 5.46 | Bileşik 13b'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 96 |
| Şekil 5.47 | Bileşik 13c'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 97 |
| Şekil 5.48 | Bileşik 13d'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 98 |
| Şekil 5.49 | Bileşik 13e'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 99 |
| Şekil 5.50 | Bileşik 14a'nın ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 104 |

| | | |
|------------|---|-----|
| Şekil 5.51 | Bileşik 14b'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 105 |
| Şekil 5.52 | Bileşik 14c'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 106 |
| Şekil 5.53 | Bileşik 14d'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 107 |
| Şekil 5.54 | Bileşik 14e'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 108 |
| Şekil 5.55 | Kiral asimetrik "bent-core" Bileşik 15a-e'nin sentez şeması. | 109 |
| Şekil 5.56 | Bileşik 15a'nın ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 116 |
| Şekil 5.57 | Bileşik 15a'nın ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 117 |
| Şekil 5.58 | Bileşik 15b'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 118 |
| Şekil 5.59 | Bileşik 15b'nin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 119 |
| Şekil 5.60 | Bileşik 15c'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 120 |
| Şekil 5.61 | Bileşik 15c'nin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 121 |
| Şekil 5.62 | Bileşik 15d'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 122 |
| Şekil 5.63 | Bileşik 15d'nin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 123 |
| Şekil 5.64 | Bileşik 15e'nin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 124 |
| Şekil 5.65 | Bileşik 15e'nin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 125 |
| Şekil 6.1 | Bileşik 4a'nın (2.ısıtma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 230 °C'de N mesofaz tekstürü..... | 128 |
| Şekil 6.2 | Bileşik 4b'nin (2.ısıtma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 141 °C'de SmC, 217 °C'de N mesofaz tekstürü..... | 128 |
| Şekil 6.3 | Bileşik 4c'nin (2.ısıtma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 161 °C'de SmC, 198 °C'de N mesofaz tekstürü..... | 129 |
| Şekil 6.4 | Bileşik 4d'nin (2.ısıtma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 132 °C'de SmC, 202 °C'de N mesofaz tekstürü..... | 129 |
| Şekil 6.5 | Bileşik 4e'nin (2.ısıtma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 205 °C'de SmC, 209 °C'de N mesofaz tekstürü..... | 130 |
| Şekil 6.6 | Bileşik 11'in (2. ısıtma) DSC termogramı..... | 132 |
| Şekil 6.7 | Bileşik 11'in (2. soğutma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 82 °C'de SmA mesofaz tekstürü..... | 132 |
| Şekil 6.8 | Bileşik 12'nin (2. ısıtma) DSC termogramı..... | 133 |
| Şekil 6.9 | Bileşik 12'nin (2. soğutma) DSC termogramı..... | 133 |
| Şekil 6.10 | Bileşik 15a'nın (2. ısıtma) DSC termogramı..... | 135 |
| Şekil 6.11 | Bileşik 15a'nın (2. soğutma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 100 °C'de Col mesofaz tekstürü. | 135 |
| Şekil 6.12 | Bileşik 15b'nin (2. ısıtma) DSC termogramı..... | 136 |
| Şekil 6.13 | Bileşik 15b'nin (2. soğutma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 86 °C'de Col mesofaz tekstürü. | 136 |
| Şekil 6.14 | Bileşik 15c'nin (2. ısıtma) DSC termogramı..... | 137 |
| Şekil 6.15 | Bileşik 15c'nin (2. soğutma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 94 °C'de Col mesofaz tekstürü. | 137 |
| Şekil 6.16 | Bileşik 15d'nin (2. ısıtma) DSC termogramı..... | 138 |
| Şekil 6.17 | Bileşik 15d'nin (2. soğutma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 92 °C'de Col mesofaz tekstürü. | 138 |
| Şekil 6.18 | Bileşik 15e'nin (2. ısıtma) DSC termogramı..... | 139 |
| Şekil 6.19 | Bileşik 15e'nin (2. soğutma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 118 °C'de Col mesofaz tekstürü. | 139 |
| Şekil 7.1 | Alkiloksi terminal zincirli lineer ünitelerin (4a-e) sentez şeması..... | 141 |
| Şekil 7.2 | (S)-3,7-Dimetiloksi terminal zincirli lineer ünitenin (12) sentez şeması. .. | 144 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| Şekil 7.3 | Bileşik 11'in (a); ve 12'nin (b) FT-IR spektrumu. | 146 |
| Şekil 7.4 | Bükülmüş sert çekirdek ünitelerinin (13a-e ve 14a-e) sentez şeması. | 147 |
| Şekil 7.5 | Yeni kiral asimetrik muz şekilli bileşiklerin (15a-e) sentez şeması. | 150 |
| Şekil 7.6 | Bileşik 4a-e'deki terminal zincir uzunluğunun geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi. | 153 |
| Şekil 7.7 | Bileşik 11 ve 12'nin mesofaz özelliklerinin terminal gruplar açısından karşılaştırılması. | 154 |
| Şekil 7.8 | Bileşik 15a-e'deki terminal zincir uzunluğunun geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi. | 155 |
| Şekil 8.1 | Bileşik 15a-e ve Seri A1-5'nin [72] mesomorfik özelliklerinin merkezi ünite açısından karşılaştırılması. | 157 |
| Şekil 8.2 | Bileşik 15b, 15c ve Bileşik B1, B2'nin [74] mesomorfik özelliklerinin bağlantı grup yönü açısından karşılaştırılması. | 158 |
| Şekil 8.3 | Bileşik 15b-e ve Bileşik XI, XXII, XVI, XXIII'nin [35] mesomorfik özelliklerinin terminal gruplar açısından karşılaştırılması. | 160 |

ÇİZELGE LİSTESİ

| | Sayfa |
|-------------|--|
| Çizelge 3.1 | Vorländer'in sentezlemiş olduğu moleküller [30]..... 15 |
| Çizelge 3.2 | Merkezi ünitelerin faz geçiş sıcaklarına etkisi. 22 |
| Çizelge 3.3 | Erime noktası oldukça düşük olan resorsinol merkezi üniteli "bent-core" molekülün homolog serisi R: C _n H _{2n+1} O [46]..... 24 |
| Çizelge 3.4 | Bağlantı gruplarının "bent-core" bileşiklerin mesofaz özelliklerine etkisi [47]..... 25 |
| Çizelge 3.5 | Ester bağlantı gruplarının bağlanma yönünün ve terminal zincirindeki karbon sayısı değişiminin mesofaz oluşumuna etkisi [4]. 26 |
| Çizelge 3.6 | Terminal zincir uzunluğunun mesofaz yapısına etkisi [35]..... 28 |
| Çizelge 3.7 | Simetrik olmayan "bent-core" moleküllerde terminal ünitenin mesofaz davranışı üzerine etkisi [6]..... 29 |
| Çizelge 3.8 | Flor substitüentlerin etkisinde olan iki "bent-core" molekül serisinin mesofaz ve elektro-optik davranışları [49]. 34 |
| Çizelge 4.1 | Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları.....35 |
| Çizelge 6.1 | Bileşik 4a-e'nin faz geçiş sıcaklıkları ^a (°C); K: Kristal, N: Nematik, Sm: Smektik ve Iso: Isotropik mesofaz.....127 |
| Çizelge 6.2 | Bileşik 11 ve 12'nin faz geçiş sıcaklıkları ^a (°C), entalpi ^a (kJ/mol) değerleri; K: Kristal, Sm: Smektik, Iso: Isotropik mesofaz..... 131 |
| Çizelge 6.3 | Bileşik 15a-e'nin faz geçiş sıcaklıkları ^a (°C) ve entalpi ^a (kJ/mol) değerleri; K: Kristal Col: Kolumnar ve Iso: Isotropik mesofaz..... 134 |
| Çizelge 7.1 | Bileşik 3a-e'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....142 |
| Çizelge 7.2 | Bileşik 4a-e'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. 143 |
| Çizelge 7.3 | Bileşik 11 ve 12'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. 145 |
| Çizelge 7.4 | Bileşik 13a-e'nin CDCl ₃ 'de çekilen ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. 148 |
| Çizelge 7.5 | Bileşik 14a-e'nin CDCl ₃ 'de çekilen ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. 149 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Çizelge 7.6 | Bileşik 15a-e'nin $CDCl_3$ 'de çekilen 1H -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. | 151 |
| Çizelge 7.7 | Bileşik 15a-e'nin $CDCl_3$ 'de çekilen ^{13}C -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. | 152 |
| Çizelge 8.1 | Bileşik 15b'nin, Bileşik XI, XII, XIII, XIV ile mesomorfik özelliklerinin bağlantı grup yönü açısından karşılaştırılması..... | 159 |

Kiral Terminal Zincir İçeren Muz Şekli Moleküller: Sentezi, Karakterizasyonu ve Mesofazların İncelenmesi

Fulya Çağla ÇELİKEL

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN

Eş Danışman: Doç. Dr. Hale OCAK

Sıvı kristaller, katıların tipik düzenini ve sıvıların ise akışkanlığını bir arada gösteren kendiliğinden düzenlenebilir materyallerin özel bir sınıfıdır. Akiral bükülmüş çekirdekli sıvı kristallerin mesofazında elektro-optiksel çevrilmelerin keşfinden sonra, termotropik mesogenlerin bu yeni sınıfını kapsayan sıvı kristal çalışmaları oldukça önem kazanmıştır. "Bent-core" moleküllerin sıvı kristal fazındaki tabakadaki eğimli düzen ve makroskopik polar düzenlenmenin eşsiz kombinasyonu süperyapısal kiraliteye yol açmaktadır. Mesofazların bu dikkat çekici özelliği, elektro-optiksel çevrilmeye yönelik çok sayıda potansiyel uygulamada sıvı kristallerin kullanımını mümkün kılmaktadır.

"Bent-core" moleküllerin sıvı kristal davranışı, merkezi çekirdeğin yapısı, bükülmüş moleküllerin lineer ünitesindeki terminal zincirlerin uzunluğu ve türü, bağlantı gruplarının çeşitliliği ve yöneliminden etkilenmektedir. Bu gibi değişimler, özel sıvı kristal fazların oluşmasında önemli rol oynamaktadır. "Bent-core" moleküllerde ester bağlantı gruplarının yöneliminin mesomorfizm üzerindeki etkisi, kalamitik sıvı kristaller yapılarına oranla daha güçlüdür.

Bu çalışmada, ester bağlayıcı grubunun yönündeki farklılıklar, moleküler kiralitenin varlığı, uç zincirlerin uzunluğu gibi bazı değişimlerin ortaya çıkan mesofaz türünde ve geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla; kalamitik yapının terminal pozisyonunda (S)-3,7-Dimetiloktiloksi kiral zincir bulunduran 3-Hidroksibenzoik asid

türevi yeni asimetrik "bent-core" moleküllerin dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Yeni "bent-core" moleküllerin yapıları spektroskopik yöntemler (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin sıvı kristal özellikleri diferansiyel tarama kalorimetresi ve polarizasyon mikroskobu ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristaller, Kiralite, Bükülmüş çekirdekli moleküller, 3-Hidroksibenzoik Asid.

The Banana-Shaped Molecules Including Chiral Terminal Chains: The Synthesis, Characterization and Investigation of Mesophases

Fulya Çağla ÇELİKEL

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN

Co-Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hale OCAK

Liquid crystals are a special class of self-organized materials combining long-range order typical for crystals and the fluidity typical for liquids. After the discovery of electro-optical switching in the mesophase of achiral bent-core molecules, the liquid crystal studies comprising this new class of thermotropic mesogens have gained considerable interest. The unique combination of tilted organization in layers and macroscopic polar order within liquid crystal phase of the bent-shaped molecules leads to a superstructural chirality. This striking feature of the mesophases enables using liquid crystal materials for numerous potential applications in electrooptical switches.

The mesomorphic behaviour of bent-core mesogens is influenced by the structure of the central cores, the length and type of terminal chains, the diversity and orientation of linking groups in the linear units of the bent-core molecules. Such variations play a crucial role in the emergence of particular liquid crystal phases. Remarkably, the orientation of the ester linking groups has a major effect on the mesomorphism of bent-core molecules than that in calamitic liquid crystals.

In this study, the design, synthesis and characterization of 3-Hydroxybenzoic acid based new unsymmetrical bent-core molecules which have a (S)-3,7-Dimethyloctyloxy chiral chain at the one of the terminals of the rigid core have been carried out in order to investigate the influence of the some variations such as the reversal of the ester linking

group orientation, the existence of molecular chirality and the terminal chain length on the transition temperatures and type of the mesophases formed.

The structures of the new bent-core molecules have been characterized by spectroscopic methods (IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$). The liquid crystalline properties of the compounds have been investigated by differential scanning calorimetry and optical polarizing microscopy.

Keywords: Liquid crystals, Chirality, Bent-core molecules, 3-Hydroxybenzoic acid.

1.1 Literatür Özeti

1996 yılında Niori ve Takezoe tarafından bir sıvı kristal kongresinde "bent-core" bileşiklerin mesofaz özellikleri ilk kez açıklandıktan sonra pek çok araştırmacı, bu ileri malzemeler ve uygulama alanları konusunda çeşitli araştırmalar yapmıştır [1].

"Bent-core" moleküller, sert bir merkezi çekirdeğe iki lineer grubun belli bir açı ile bağlanması sonucu meydana gelirler. "Bent" yapı ile oluşan kısıtlı rotasyon sonucunda moleküllerin eğimli düzenlenmesi, yapılarında kiral bir grup bulundurmamaları halde mesofazlarında polar düzenlenme göstermelerine neden olur [2], [3]. Polarizasyon nedeniyle moleküller, tabakalar veya kolonlar arasında paralel veya antiparalel yönelir. Bu durum moleküllerin ferro- ve antiferroelektrik özellikler göstermesine sebep olur. "Bent-core" moleküllerin olağan dışı elektro-optik davranışlar göstermesi, çok sayıda teknolojik uygulamada kullanılmasına sebep olmuştur [3].

Şimdiye kadar, değişik yapıda sekiz tane B fazı rapor edilmiştir. Bunlardan bazıları tabakalar arasında, bazıları ise kolonlar arasında polar yönelim göstermektedir [1].

"Bent-core" bileşiklerin faz davranışları, kalamitik bileşiklerle karşılaştırıldığında, bileşiklerin yapısal çeşitliliğinin mesomorfik davranışlar üzerinde büyük rol oynadığı görülmektedir ve bu sebeple "bent-core" bileşiklerde yapı-mesogenite araştırmaları çok önemlidir. Genel olarak faz davranışları; halka yapısı ve genişliğinden, bağlantı gruplarının yapısından, pozisyonundan ve yönünden, yanal grupların varlığından ve terminal zincirin uzunluğundan etkilenmektedir [4].

Sıvı kristallerde, moleküler kiralite, çoğu zaman yapıya giren asimetrik bir karbon atomu ile sağlanmaktadır. Kiral bir grubun modifikasyonu kiral mesofazları meydana getirebileceği gibi, elektro-optiksel özellikleri de değiştirebilmektedir [5], [6]. Literatürde, kiral terminal zincire sahip resorsinol türevi "bent-core" moleküllerin kiral kolumnar fazlarında, elektro-optiksel özellikler gösteren mesofazların meydana geldiği rapor edilmiştir [5]. Takezoe ve arkadaşlarının bir çalışmasında ise, kiral terminal zincirin dallandığı C atomunun yerinin ve zincir uzunluğunun değişimi, sterik etki nedeniyle elektro-optiksel özelliklerin değişmesine neden olmuştur [6]. Kiral mesofazların dikkat çekici bu özelliği, çok sayıda potansiyel uygulamada kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Bu nedenle, son yıllardaki sıvı kristal araştırmaları, muz şekilli bileşiklerde kiralite üzerine yoğunlaşmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Maddenin özel bir sınıfı olan sıvı kristaller, dijital göstergeler, sensörler, LCD ekranlar gibi çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu tez çalışması kapsamında uygulamalarda aranan özelliklere sahip olabilecek yeni sıvı kristal malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu amacıyla, muz şekilli molekül geometrisinde yapısal çeşitlendirmeler yapılmıştır. Yeni sıvı kristal sistemleri elde edebilmek amacıyla, yapıda mesofaza kiral ve polar özellikler kazandırabilecek kiral bir grup, moleküler istiflenmeyi etkileyecek bağlantı yönü farklı gruplar ve asimetriyi sağlayacak 3-hidroksibenzoik asid merkezi ünitesi kullanılmıştır.

Yeni sıvı kristal sisteminde yapı-mesogenite ilişkisi açıklamak amacıyla, moleküler kiralitenin etkisi, ester bağlantı grubunun yönü, terminal zincir uzunluğunun geçiş sıcaklıklarına etkisi ve 3-hidroksibenzoik asid merkezi ünitesinin etkisi incelenmiştir.

Bileşik **2a-e**'nin 4-Hidroksibenzaldehit ile esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit'in (**3a-e**) oksidasyonu sonucu elde edilen 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4a-e**), geçiş sıcaklıklarındaki değişimin gözlenebilmesi için sentezlenen kalamitik yan ünitelerdir.

Yeni asimetrik "bent-core" serisi Bileşik **15a-e**'de moleküler kiralite (S)-3,7-Dimetiloktil kiral zinciri ile sağlanmıştır. 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (**8**) ile 4-Benziloksibenzoik asid (**10**)'in esterleşme reaksiyonu sonucunda 4-((S)-3,7-

Dimetiloktiloksi)fenil-4-Benziloksibenzoat (**11**) elde edilmiştir. Bileşik **11**'in katalitik indirgenme koşulları altındaki "deprotection" reaksiyonu sonucunda benzil grubu uzaklaştırılarak yönü farklı ester grupları içeren 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil-4-hidroksibenzoat (**12**) sentezlenmiştir.

Bileşik **4a-e**'nin 3-Hidroksibenzoik asid ile esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen Bileşik **13a-e**'nin oksidasyonu ile 3-[4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**14a-e**) elde edilmiştir. Bileşik **14a-e**'nin Bileşik **12** ile esterleşme reaksiyonu sonucunda yeni "bent-core" sıvı kristal homolog serisi (Bileşik **15a-e**) elde edilmiştir.

Sentezlenen tüm yeni bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ($^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$) ile karakterize edilmiştir.

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

1.3 Hipotez

"Bent-core" sıvı kristalleri meydana getiren kiral gruplar, terminal zincirler ve uzunlukları, bağlayıcı grupların çeşit ve yönleri, merkezi ünite yapısı gibi yapıya ait özelliklerin değişimi ile farklı yapıda mesogenik sonuçların elde edildiği bilinmektedir.

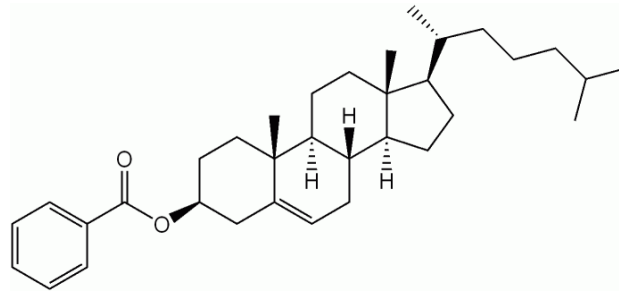
Yapılan literatür araştırmalarının bir sonucu olarak, tasarlanan yeni sıvı kristallerde,

- Kiral terminal grubun neden olduğu moleküler kiralitenin mesomorfik davranışa etki edeceği,
- Zincir uzunluğunun ve asimetric yapının sıvı kristalin geçiş sıcaklığını düşüreceği,
- Ester gruplarının yönünün değişmesi ile mesomorfik davranışın değişeceği,
- Muz şekilli molekül geometrisinde "non-symmetric" merkezi ünite 3-Hidroksibenzoik asidin kullanımının geçiş sıcaklıklarında düşüşe sebep olacağı,
- "Bent" yapının meydana getirdiği polar düzenin ilginç mesofaz davranışlarına neden olacağı düşünülmüştür.

SIVI KRİSTALLER

2.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi

1888 yılında Friedrich Reinitzer, havuçtan elde ettiği Kolesteril benzoat bileşiğinin ampirik formülünü belirlemek ve bundan yola çıkarak kimyasal yapısını aydınlatmak için yaptığı erime noktası tayininde Kolesteril benzoat bileşiğinin ısıtma ya da soğutma işlemi sırasında tersinir ve tekrar edebilen "çift erime geçişi" gösterdiğini ve erime sırasında oluşan renk yansımasını gözlemlemiştir. Reinitzer, Kolesteril benzoat adlı bileşiğin katı kristal halini ısıtmaya başladığında 145.5 °C'de anlaşılması güç, bulanık bir sıvının oluştuğunu, ısıtmaya devam ettiğinde ise 178.5 °C'de bu bulanık sıvının aniden ortadan kaybolduğu isotropik bir sıvının varlığını tespit etmiştir. Friedrich Reinitzer, bu bulanık sıvının maddenin yeni bir fazı olduğunu öneren ilk kişi olmuştur [7]. Şekil 2.1'de Kolesteril benzoat bileşiğinin molekül formülü görülmektedir [8].



Şekil 2.1 Kolesteril benzoat bileşiğinin molekül formülü [8].

Yaptığı çalışmalara tam anlamıyla bir açıklık getiremeyen Reinitzer, elde ettiği bu bileşiği kristal yapısını aydınlatması için, ışık ile kristal yapıların birbirleriyle olan

etkileşimini inceleyen, ısıtma tablalı mikroskopuyla uzmanlaşmış Alman fizikçi Otto Lehmann'a göndermiştir. Lehmann, bu maddenin optiksel özelliklerinin birbirine paralel yönelmiş moleküllerden oluştuğunu, çift kırınım özelliği gösterdiğini, anisotropik karakter taşıdığını belirtmiştir. Lehmann, akışkan ve bulanık görünümüne sahip bu fazın varlığını doğrulamış, hem sıvı hem de katılara ait özellikler içerdiği sonucuna ulaşmıştır. Sonuç olarak Lehmann, bu yeni maddeyi "sıvı kristal" olarak tanımlamıştır.

1922 yılında George Friedel, yaptığı araştırmalar sonucunda sıvı kristallerin elektrik alandaki yönelimini açıklayan ilk kişi olmuştur. Friedel, sıvı kristal fazların yönelimsel düzene göre sınıflandırılması gerekliliğini ve düzenlenmenin üç tip olduğunu öne sürmüştür. Bu fazlar; smektik, nematik ve kolesterik fazlardır. Ayrıca Friedel, sıvı kristal hali tanımlamak üzere "mesofaz" terimini kullanmayı önermiştir [9]. Friedrich Reinitzer, Kolesteril benzoat bileşiğinin keşfinden 10 yıl sonra elindeki 15 maddenin sıvı kristal özellik gösterdiğini anlamıştır. 1935 yılı itibariyle yaklaşık 1100 sıvı kristal madde sentezlenmiştir. 1890 yılına kadar bulunan bütün sıvı kristaller doğadan izole edildiği halde ilk sentetik sıvı kristal Gatterman ve Ritschke tarafından sentezlenen p-Azoksianisol bileşiğidir [10].

2.2 Genel Bilgi

Sıvı kristal özellikler organik moleküllerde, yüzey aktif maddelerin misel solüsyonlarında, ana ve yan zincirli polimerlerde ve çok sayıda biyolojik sistemde gözlenebilir [11].

Bir maddenin sıvı ile katı kristal hali arasındaki ara durumu **sıvı kristal** olarak tanımlanır. Katı ile sıvı hal arasındaki bu ara faz da **mesofaz** olarak adlandırılır [12]. Bir katı madde ısıtıldığında, belli bir sıcaklıkta erir ve sıvı hale geçer. Katı faz ve sıvı faz arasında doğrudan bir geçiş sıcaklığı bulundurmeyen bu maddelerin katı kristal fazdan mesofaza geçiş sıcaklığına **erime noktası**, oluşan mesofazın isotropik sıvıya dönüştüğü sıcaklığa ise **berraklaşma noktası** denir [13], [14]. Ayrıca, sıvı kristal özellik gösteren moleküller **mesogen** ve bu gösterilen özellik **mesomorfizm** olarak adlandırılır [13], [15].

Sıvı kristaller, katılara ve sıvılara ait bazı mekaniksel, optiksel ve yapısal özellikler taşır. Akışkanlık, hareketlilik, sıkıştırılmama, biçimlenmeme, damlacıkların birleşmesi gibi özellikler sıvılara ait; optiksel anizotropi, elektriksel ve optiksel özellikler, moleküllerin üç boyutlu periyodik düzenlenmesi ise katılara ait sıvı kristallerin göstermiş olduğu özelliklerdir. Sıvı kristaller, anizotropik kristal yapıları katıların ve isotropik sıvıların özelliklerini taşımasının yanı sıra, onlardan farklı olarak katı ve sıvılarda gözlenmeyen bazı özelliklere de sahiptir. Örneğin; moleküler düzen küçük bir elektrik veya manyetik alan ile kolayca bozulabilir. Yani sıvı kristallerde moleküller arası kuvvetler zayıf olduğundan zayıf etkilere karşı yüksek hassasiyet gösterirler [16].

Sıvı kristal materyaller, dışarıdan gelen minimum manyetik, elektrik, kimyasal ve mekaniksel enerjiye karşılık verebildikleri için, çeşitli uygulama alanlarında kullanılırlar [17].

Göstergeler (LC-Displays), saatler, hesap makineleri, dizüstü bilgisayar ekranları ve araba, gemi, uçak göstergeleri nematik ve kiral nematik fazların görüntü elde etmek amacıyla kullanıldıkları başarılı ticari kullanım alanlarıdır. Sıvı kristal termometreler, kıyafetler, boyalar, mürekkepler, kiral nematik fazın sıcaklık değişimlerinden etkilenerek renk değiştirmesi prensibine dayalı uygulama alanlarıdır [18], [19], [20]. Tek boyutlu iletken madde, fotoiletken madde, ışık yayan diyot, fotovoltaik güneş pili yapımında diskotik sıvı kristaller kullanılmaktadır [21].

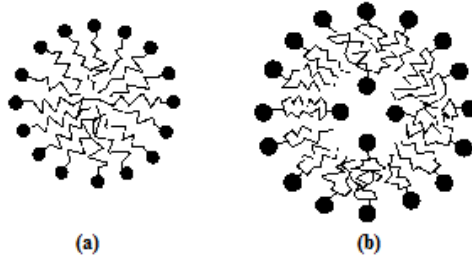
İlaç yapımında, ilaç yüzeyini ince tabaka halinde örtmek için kullanılan ve oral yolla alındığı takdirde vücudun uygun bölgesine geldiğinde parçalanarak ilacın etkisini göstermesini sağlayan maddeler liyotropik sıvı kristallerdir. Ayrıca tıpta, hastalık dokularının teşhisinde sıvı kristal içeren sensörler kullanılmaktadır [22].

2.3 Sıvı Kristal Fazları

Sıvı kristal moleküller, mesofaz oluşturma şekillerine göre iki temel başlık altında incelenir. Bunlar; termotropik ve liyotropik sıvı kristallerdir.

Faz geçişleri sadece sıcaklık etkisine bağlı olarak gerçekleşiyorsa bu fazlar **termotropik sıvı kristal**, konsantrasyon (sıcaklık da önemli bir etkendir) etkisine bağlı olarak gerçekleşiyorsa **liyotropik sıvı kristal**, her iki faz çeşidini de gösteriyorsa **amfotropik sıvı kristal** olarak adlandırılır [23].

Proteinler ve DNA gibi biyomolekül solüsyonları ve konsantre yüzey aktif madde solüsyonları liyotropik sıvı kristal sınıfını oluşturur. Ayrıca küçük moleküller, sıvı kristal polimerler, virüs gibi canlı sistemler sıvı kristal özellik gösteren basit bir sınıfı daha oluşturur. Bu sınıfta bulunan solvent içindeki amfifilik materyaller liyotropik miseller sistemi meydana getirir. Su içindeki sabun bu sisteme örnek olarak verilebilir. Bu tür bileşikler polar bir baş ve birden fazla hidrokarbon kuyruktan meydana gelir. Su gibi bir solvent ile çözüldüğünde, hidrofob kuyruklar bir araya toplanır ve hidrofilik başlar su ile etkileşir. Ortaya çıkan yapı sabun için misel, fosfolipitler için visel olarak adlandırılır (bkz. Şekil 2.2) [11].



Şekil 2.2 (a) misel (b) visel yapılar [24].

Termotropik sıvı kristaller, mesofazın ortaya çıkışına ve kararlı olup olmamasına göre **enansiyotropik** ve **monotropik mesofaz** olarak ikiye ayrılır. Enansiyotropik faz, hem katı kristalin ısıtılması ile hem de isotropik sıvının soğutulması ile oluşan termodinamik olarak kararlı bir mesofazdır. Monotropik faz ise, sadece isotropik fazın soğutulması ile oluşan termodinamik olarak kararsız bir mesofazdır [13], [14].

Termotropik sıvı kristaller molekül geometrilerine göre üç gruba ayrılır;

1. Kalamitik (çubuksu) sıvı kristal fazları
2. Diskotik (disk şeklinde) sıvı kristal fazları
3. Bükülmüş (bent-core) molekül geometrili sıvı kristal fazlarıdır.

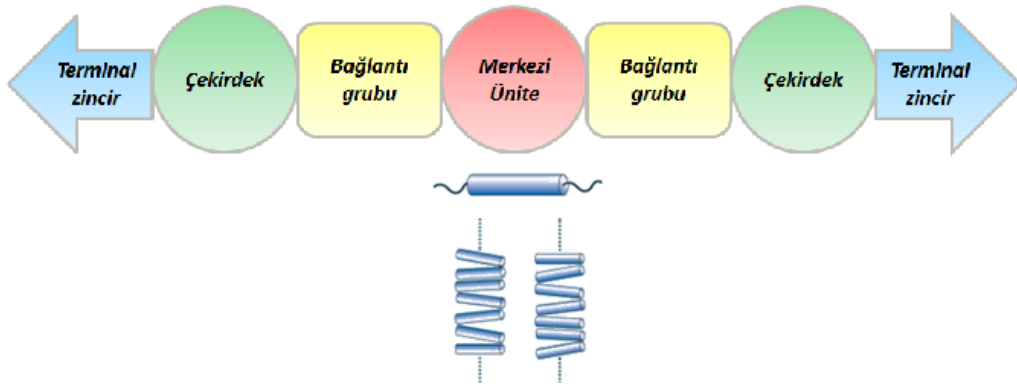
2.3.1 Kalamitik Sıvı Kristal Fazları

Kalamitik sıvı kristaller, çubuksu yapıya sahip moleküllerden meydana gelir. Bir kalamitik mesogen anisotropiden sorumlu sert çekirdeklerden ve bu yapıya eklenmesiyle sıvı kristal özellik kazandıran, hareketlilik ve esneklikten sorumlu

terminal zincirlerden meydana gelir (bkz. Şekil 2.3). Moleküllerin yönelimsel düzeninin korunabilmesi için yapıya esneklik kazandıran terminal zincirlere ihtiyaç vardır. Terminal zincir olarak genellikle alkil grupları, alkiloksi grupları, alkenil grupları, alkeniloksi grupları tercih edilebilir. Terminal zincirler düşük erime sıcaklıklarını elde etmek için önemlidir.

Sert çekirdek olarak çoğunlukla aromatik veya heteroaromatik yapılar tercih edilir, bunun yanı sıra alisiklik yapılar da kullanılır. Anisotropiden sorumlu çekirdekler doğrudan birbirlerine bağlanabilecekleri gibi bir bağlantı grubu ile de bağlanabilir.

Bağlantı grupları, faz geçiş sıcaklıklarına ve sıvı kristal moleküllerin fiziksel özelliklerine etkisi bakımından oldukça önemlidir. Ayrıca bağlantı grupları, molekülün doğrusallığını ve polarlanabilirliğini sürdürmeyi de sağlar. Bağlantı grupları olarak genellikle $-CH=N-$, $-COO-$, $-N=N-$, $-CH_2=CH_2-$, $-C=C-$ grupları tercih edilebilir [15].



Şekil 2.3 Kalamitik sıvı kristal molekül gösterimi [25].

Kalamitik mesogenlerin sıvı kristal mesofazları üç ayrı sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar;

- 1 Nematik faz
- 2 Smektik faz
 - a. Smektik A fazı
 - b. Smektik B fazı
 - c. Smektik C fazı
- 3 Kiral fazlardır.

2.3.1.1 Nematik Faz

Nematik faz molekülleri hemen hemen birbirine paralel hizalı, tek boyutlu yönlendirici yönünde yönelme eğiliminde bulunan moleküllerdir ve pozisyonel düzenlenme göstermezler [9].

Belli bir düzenlenme olsa dahi sürekli akıcılık ve hareketlilik gösterirler. Nematik faz en akışkan mesofaz özelliğine sahiptir ve bu özelliği ile isotropik faza en çok benzeyen mesofazdır. Ayrıca en düşük viskoziteye sahip mesofaz nematik fazdır. Nematik sözcüğü, mesofazın polarize bir mikroskop altında incelendiğinde gösterdiği iplikli görünümünden dolayı, Yunanca'da iplik anlamına gelen nemotos kelimesinden türetilmiştir [15].

2.3.1.2 Smektik Faz

Smektik faz molekülleri, nematik faz moleküllerinde olduğu gibi yönelimsel düzenlenme göstermekle birlikte kendi aralarında katmanlar ve düzlemler (tabakalar) oluşturacak şekilde pozisyonel düzenlenme de göstermektedir. Düzenin artması smektik fazın nematik faza göre daha fazla katıya benzediğini gösterir [15]. Bu faz moleküllerinin hareket yeteneği düzlemlerle sınırlanmıştır [13]. Bu düzlemlere "smektik düzlem" adı verilir. Bu düzlemler düşük sıcaklıklarda birbirleri üzerinden kayarak hareket etmektedir. Bunun nedeni ise düşük sıcaklıklarda düzlemler arasında bulunan etkileşimlerin zayıf olmasıdır. Smektik sözcüğü, mesofazın polarize bir mikroskop altında incelendiğinde tabakaların düşük sıcaklıklarda gösterdiği birbiri üzerinden kayma davranışından dolayı, Yunanca'da sabun anlamına gelen "smektos" kelimesinden türetilmiştir.

Smektik fazlar, faz moleküllerinin tabaka normaline göre eğimli olup olmamasına göre sınıflandırılabilirler.

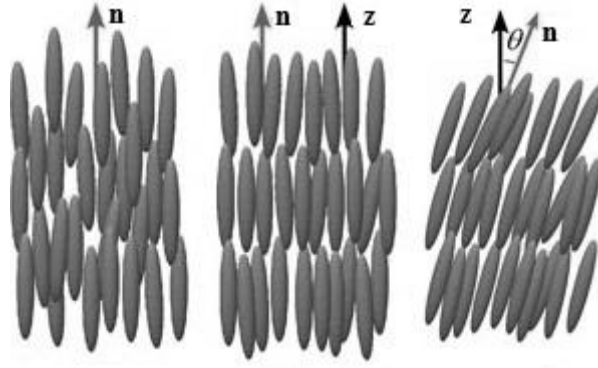
Smektik A fazında moleküller smektik düzlem içinde dikey olarak yönelmişlerdir. Tabakalar arasında yönelimsel ve pozisyonel düzen bulunmamaktadır. Nematik faz molekülleri gibi tek eksenlidirler. Yani smektik A fazı molekülleri, yönlendirici eksen etrafında dönebilme simetrisine sahiptir.

Smektik B fazında da benzer şekilde moleküller smektik düzlem içinde dikey olarak yönelmişlerdir. Fakat moleküller düzlem içinde hegzagonal ağlar oluşturacak şekilde

düzenlenmiştir. Bu faz molekülleri hekzagonal düzenlenmeye sahip olduğundan, smektik A mesofazından daha düzenlidir.

Smektik C fazında moleküller smektik A fazında olduğu gibi yerleşmişlerdir. Ancak yönlendirici eksen smektik düzlemin normali ile sabit bir açı oluşturacak şekilde yönlendirilmiştir. Yani bu fazın molekülleri smektik düzlemin normali ile eğim oluşturacak şekilde yönelir. Smektik C fazı smektik A fazından optik olarak 2 eksenli olmasından dolayı farklıdır [15].

Molekülün en uygun yönelimi uzun eksenler boyunca olur, molekülün tercih ettiği bu yöne direktör eksen veya yönlendirici eksen denir ve bu eksen "n" ile gösterilir. "z" tabaka normalidir. Kalamitik sıvı kristal faz moleküllerinin yönelimsel gösterimi Şekil 2.4'deki gibidir.

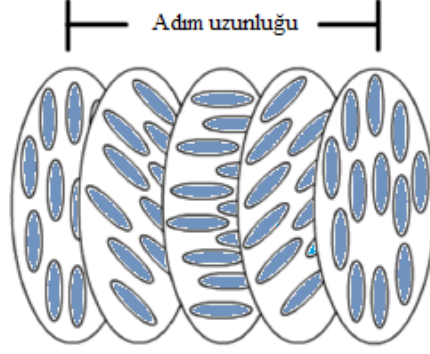


Şekil 2.4 Sırasıyla nematik, smektik A ve smektik C mesofazlarında moleküllerin yönelimsel gösterimi [26].

2.3.1.3 Kiral Mesofazlar

Kiral Nematik (Kolesterik) Faz

Kiral nematik faz molekülleri tabaka şeklinde düzenlenmektedir. Tabakalar çok ince ve moleküler düzleme paralel hizalıdır [9] (bkz. Şekil 2.5).



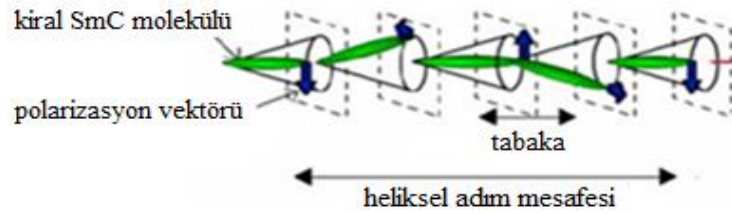
Şekil 2.5 Kiral nematik mesofazında moleküllerin düzenlenmesi [27].

Bu faz molekülleri, moleküllerinden birinin diğeri ile küçük bir açı oluşturacak şekilde dizilmesini sağlayan kuvvetlere ve kiral bir merkeze sahiptir. Bu durum bir alt ve bir üst katmandaki tabakaya kıyasla burkulmuş bir yönlendiriciye sahip, iki boyutlu nematik faz moleküllerine benzeyen bir yapının oluşmasına neden olur. Bu yapıda yönlendiricinin yönü, katmanın normali etrafında heliks eğrisi oluşturacak şekilde döner (bkz. Şekil 2.5).

Yani nematik faz moleküllerinde heliksel yönelim vardır, fakat pozisyonel düzen mevcut değildir. Kolesterik mesofazın önemli bir özelliği ise, yönlendiricinin heliks boyunca bir tam dönüş yapabilmesi için gereken adım mesafenin ("p" ile gösterilen "pitch") sıcaklıkla ilişkisi olmasıdır. Heliks yapısı bu faza adım mesafesine eşit dalga boyundaki ışığı seçici yansıma ile yansıtılabilir özelliği vermektedir. Dolayısıyla adım mesafesinin uzunluğu, görünür bölgedeki ışığın dalga boyuna eşit olduğu durumda renk yansıması olacaktır. Sıcaklığa bağlı olarak yansıyan ışığın dalga boyunun değişmesi sonucu adım mesafesi değişecektir. Bu nedenle kolesterik faz renklidir ve bu renklenme sıcaklığa, basınca, elektrik ve manyetik alana bağlıdır. 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Reinitzer tarafından keşfedilen Kolesteril benzoat bileşiği bu fazı gösterdiğinden, bu mesofaz kolesterik faz olarak adlandırılır [19].

Kiral Smektik Faz

Bu faz, smektik C fazının kiral benzeridir ve tabakalı bir düzene sahiptir. SmC^* olarak gösterilir. Smektik C fazı ile benzer olarak yönlendirici, smektik düzlem ile belirli bir açı yapar. Kiral smektik fazın smektik C fazından farkı, moleküllerinin bir düzlemden diğerine doğru heliks eğrisi oluşturacak şekilde yönlenmesidir. Başka bir deyişle smektik C* mesofazında yönlendirici, tabakalara paralel ya da dikey değildir, yani bir tabakadan diğerine doğru döner (bkz. Şekil 2.6). Bu fazın heliksel yapısı kiral nematik fazınkinden farklıdır [13]. Bu özelliklerinden dolayı optikçe aktiflik göstermesine ek olarak ferro- ve antiferroelektrik özellikler de göstermektedir [28].



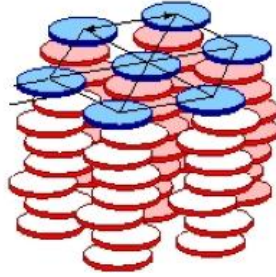
Şekil 2.6 Kiral smektik C fazının heliksel yapısının şematik gösterimi [29].

2.3.2 Diskotik Sıvı Kristal Fazları

Diskotik sıvı kristaller, disk şeklinde bir yapıya sahip olan moleküllerden oluşmaktadır. Bir diskotik mesogende düz, sert çekirdek ünitesi ile çekirdeği çevreleyen esnek, genellikle alifatik olan yan zincirler birlikte bulunur. Bir moleküle diskotik geometri verilebilmesi için, çoğunlukla simetrik çekirdek ve uygun uzunlukta yan zincirler kullanılmaktadır. Yan zincir ve çekirdek, kalamitik mesogenlerin fiziksel özelliklerini etkilediği kadar diskotik mesogenlerde de etkilidir. Bu mesogenlerin kalamitik mesogenlerden en büyük farkı kolon şeklindeki düzenlenmeleridir. Diskotik moleküller aralarındaki mesafe, genişlik, yükseklik bakımından farklılık gösterirler. Molekül çapları da bu farklılığın nedenlerindedir [15]. Sert çekirdek olarak genellikle aromatik üniteler kullanılır. Kullanılan bu aromatik üniteler çoğunlukla; benzen, naftalen, trifenilen gibi aromatik hidrokarbonlardır. Diskotik sıvı kristaller nematik diskotik ve kolumnar diskotik fazlar olmak üzere iki grupta incelenebilir [13].

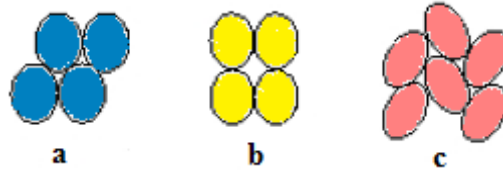
2.3.2.1 Kolumnar Diskotik Faz

Disk şeklindeki moleküllerin birbiri üzerine dizilip kolon şeklini aldığı mesofazlardır (bkz. Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Kolumnar mesofazda moleküllerin düzenlenmesi [16].

Bu kolonların farklı şekilde düzenlenmesi, farklı şekilde geometrilerin meydana gelmesine neden olur. Örneğin, hegzagonal-Col_h, dikdörtgen-Col_r ve oblik-Col_{ob} mesofazları Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Kolumnar fazlar büyük çoğunlukla, aromatik çekirdek üniteleri arasındaki güçlü π - π etkileşimleriyle oluşur. Kolumnar faz, nematik diskotik fazdan daha düzenlidir fakat diğer kolumnar fazlara göre daha düzensizdir [13].



Şekil 2.8 a) Kolumnar hegzagonal b) kolumnar dikdörtgen c) kolumnar oblik fazda kolonların iki boyutlu kafes görünümü [16].

2.3.2.2 Nematik Diskotik Faz

Yönelimsel düzenleri bakımından nematik diskotik fazlar, kalamitik mesogenlerdeki nematik mesofaza benzerlik gösterir. Nematik diskotik fazda, uzun dizi şeklinde sıralanmalar yoktur. Moleküller aynı yöne doğru yönelmişlerdir, dolayısıyla yönelimsel düzenlenme görülür ancak pozisyonel düzene rastlanmaz. Bu sebeple diğer kolumnar fazlardan daha kararsız bir yapıya sahiptir, en az düzenli mesofazdır. Nematik diskotik faza, kolumnar fazdan ve kalamitik nematik fazdan daha nadir rastlanır [13].

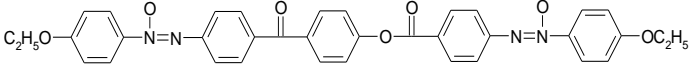
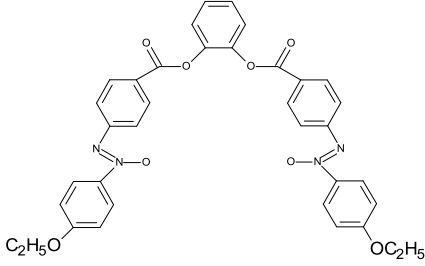
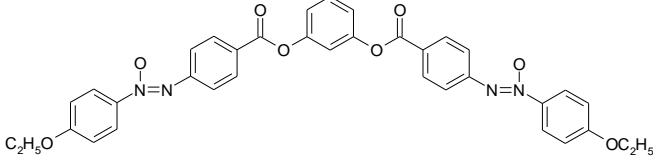
"BENT-CORE" SIVI KRİSTALLER

3.1 "Bent-Core" Sıvı Kristallerin Tarihçesi

1900'lü yıllarda Halle Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanı Vorländer, sıvı kristal bileşiklerin sentezi üzerine öncü çalışmaları başlatmıştır. Laboratuvarında emekli olduğu 1937 yılına kadar 2000'den fazla mesogenik bileşik sentezlenmiştir.

Sıvı kristal moleküllerin kimyasal yapısı ile mesofaz davranışları arasındaki genel ilişkiyi öğrenmek Vorländer'in o yıllardaki temel hedefidir. Vorländer, moleküler yapının mesofaz üzerine etkisini araştırmak için üç adet izomerik molekül sentezlemiştir (Çizelge 3.1).

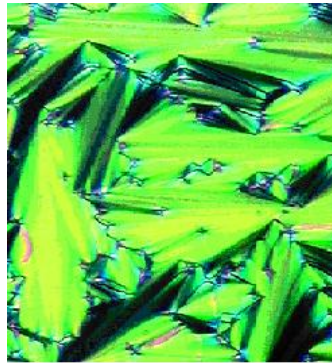
Çizelge 3.1 Vorländer'in sentezlemiş olduğu moleküller [30].

| Bileşik | Bileşik Yapısı | Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C) |
|---------|--|------------------------------|
| I |  | K 231 Iso |
| II |  | K 171 N 219 Iso |
| III |  | K 186 B ₆ 224 Iso |

I molekülünün berraklaşma noktası 240 °C'nin üzerinde olduğu için sıvı kristal davranışı belirlenememiştir. Bu bileşiğin nematik faz ve tanımlanamayan monotropik smektik bir faz gösterdiği varsayılmıştır.

II molekülü süper soğutma ile soğutulduğunda kalamitik bileşiklerin mesofazı olan nematik fazı göstermiştir.

III molekülü soğutma sırasında SmA fazını göstermiştir, Şekil 3.1'deki yelpaze ("fan-shaped") tekstürünü göstermiştir [30].



Şekil 3.1 Bileşik **III**'ün isotropik sıvı halden soğutulması sırasında meydana gelen B₆ fazının yelpaze ("fan-shaped") tekstür görüntüsü [30].

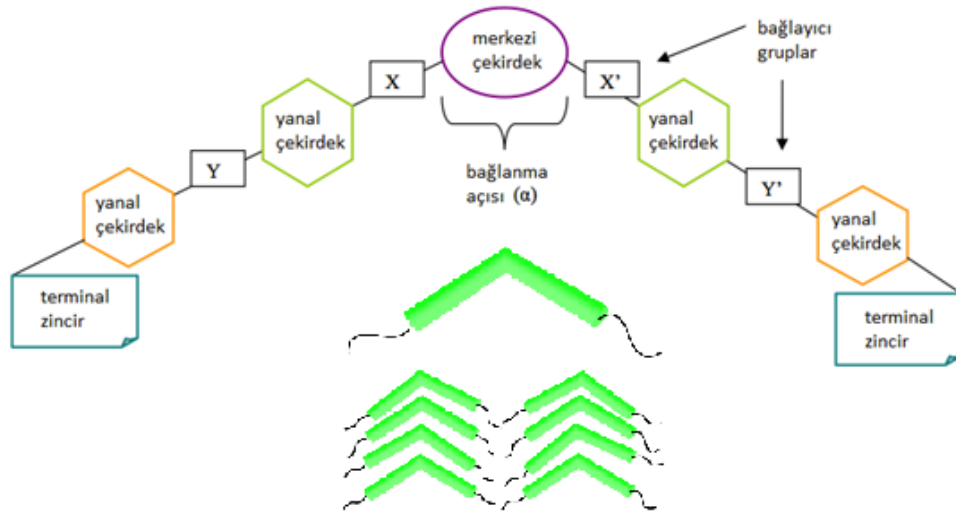
Vorländer yaptığı çalışmalar sonucunda sentezlediği bu bileşiklerin kalamitik mesogenlerden farkını anlayamamıştır. Bu yüzden sentezlediği bu bileşiklerin yapılarını "bad-rod" olarak adlandırmıştır.

1996 yılında Watanabe ve çalışma arkadaşları, Matsunaga'nın sentezlemiş olduğu muz şekilli molekülden ilham alarak ferroelektrik özellik gösterebilecek polar akiral moleküllerle ilgilenmişlerdir ve Matsunaga'nın sentezlemiş olduğu molekül üzerinde çalışarak bu molekülün polar swicthing özellik gösterdiğini keşfetmişlerdir.

Aynı yıl Niori ve Takezoe tarafından bir sıvı kristal kongresinde "bent-core" bileşiklerin mesofaz özellikleri ilk kez açıklanmış ve önceden Vorländer tarafından sentezlenmiş olan "bent-core" molekülün mesofazı B₆ fazı olarak tanımlanmıştır [1].

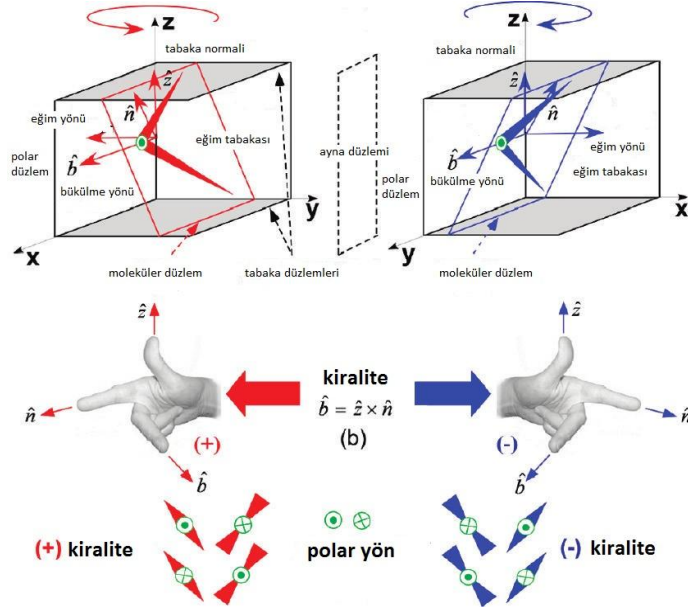
3.2 Genel Bilgi

"Bent-core" moleküller, sert bir merkezi çekirdeğe iki lineer grubun belli bir açı ile bağlanması sonucu meydana gelirler (bkz. Şekil 3.2). Bu mesogenlerin tipik özelliklerini oluşturan bağlanma açısı (α), molekülün kimyasal yapısına bağlı olarak 105° ve 140° arasında değişebilir. "Bent-core" moleküllerde mesomorfizm molekülde merkezi ünitenin 1,3-disübstitüe benzen, 2,6-disübstitüe piridin, 2,7-disübstitüe naftalen ya da 3,4-disübstitüe bifenil halkasını içerdiği durumlarda sıklıkla gözlenir. Bu gibi durumlarda yaklaşık 120° 'lik bükülme açısı oluşur, ki bu açı polar mesofazın oluşmasını sağlayan sıkı paketlenmenin meydana gelebilmesi için en uygun koşul olarak düşünülür [31].



Şekil 3.2 "Bent-core" sıvı kristal molekül gösterimi [6].

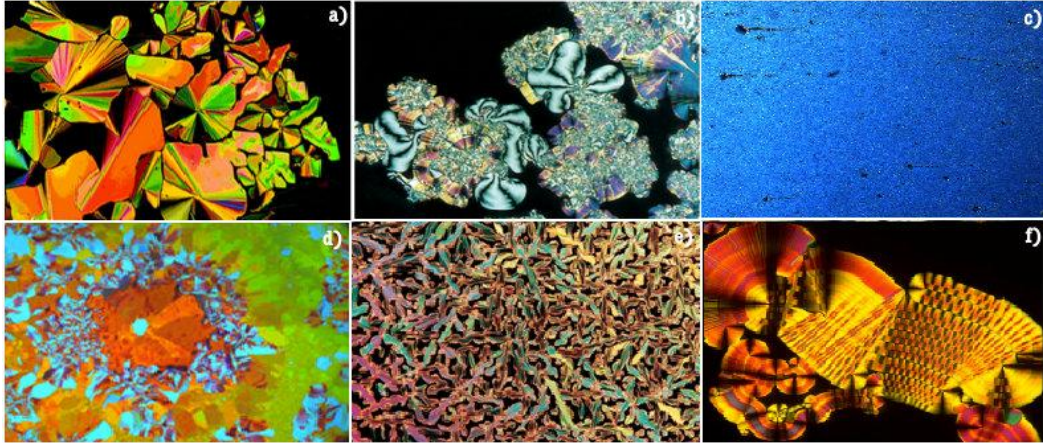
Bağlanma açısı bu limitlerin dışında olan moleküller çoğunlukla polar olmayan mesofazlar gösterirler. Bağlanma açısı, 6 üyeli (benzen) halkaların yerine 5 üyeli heterosiklik bileşikler kullanılarak ya da merkezi sert çekirdek birimine süstitüentler bağlanarak değiştirilebilir [6]. Piperazin, tetrahidropiran, 1,3,4-Oksadiazol türevleri gibi 6 üyeli aromatik olmayan bileşiklerin fazları, daha geniş bükülme açıları nedeniyle "bent-core" ve "kalamitik" mesogenlerin fazları arasında ve sınırdadır. Örneğin, Şekil 3.3'de görülen piperazin merkezi üniteye ve sekiz karbonlu alkiloksi terminal üniteye sahip "bent-core" bileşik $SmCP_A$ fazını ve nematik faz gösterir. Piperazin'in kısa zincirli homologları "B" fazı göstermeyip nematik faz gösterirken, daha uzun zincirli homologları yalnızca $SmCP_A$ fazını göstermektedir [32].



Şekil 3.4 Sağ ve sol el koordinat sistemi gösterimi [6].

3.3 "Bent-Core" Moleküllerin Sıvı Kristal Fazları

"Bent-core" bileşiklerin mesogenik fazları ve faz yapıları X-ışınları ve diğer tekniklerle belirlenmiştir. B₁'den B₇'ye kadar yedi tane "bent-core" sıvı kristal fazı tanımlanmıştır. Burada "B" harfi bükük (bent), muz (banana), yay (bow) ya da bumerang (boomerang) anlamlarına gelmektedir. Bu fazlarla birlikte ilerleyen zamanlarda B₈ fazı da tespit edilmiştir [1].



Şekil 3.5 a) B₁, b) B₂, c) B₃, d) B₄, e) B₆, f) B₇ fazlarının tekstür görüntüsü.

"Bent-core" bileşiklerin mesogenik fazları ve faz yapıları X-ışınları ve diğer tekniklerle belirlenmiştir. B₁'den B₇'ye kadar yedi tane bent-core sıvı kristal fazı tanımlanmıştır.

Burada "B" harfi bükük (bent), muz (banana), yay (bow) ya da bumerang (boomerang) anlamlarına gelmektedir. Bu fazlarla birlikte ilerleyen zamanlarda B_8 fazı da tespit edilmiştir [1].

B_1 fazı, bu faz rektangular kolumnar (Col_r) faz yapısına benzediğinden kolumnar faz olarak kabul edilir [37]. Soğutma sırasında polarizasyon mikroskobu altında tekstür görüntüsü incelendiğinde çiçeğe benzer (mosaic-like) bir yapının varlığına rastlanmıştır [1]. Sonraları bu fazın birçok alt fazının olduğu ve "switching" davranış gösterebileceği bulunmuştur [36]. Bu faz molekülleri genellikle kısa alkil terminal üniteleri içerir [37]. Şekil 3.5'de B_1 fazının tekstür görüntüsü görülmektedir [38].

B_2 fazı, polar düzene sahip eğimli smektik bir mesofazdır [39]. Yoğun olarak çalışılan bu faz, polar "switching" davranışına sahiptir. Antiferroelektrik özellik gösterdiğinden antiferroelektrik polar smektik faz ($SmCP_A$) olarak da tanımlanır. Eğer faz moleküllerinin eğim yönü bütün tabakalar için aynıysa synclinic (SmC_sP_A), farklıysa anticlinic (SmC_aP_A) faz olarak adlandırılır [1]. Şekil 3.5'de B_2 fazının tekstür görüntüsü görülmektedir [40].

B_3 fazı, yüksek düzenli smektik faz olarak kabul edilir ve kristalimsi modifikasyonlara sahiptir. Bu faz molekülleri ince tabakalar halinde ve eğimli olarak düzenlenmiştir ve "switching" davranış göstermez. B_2 fazının hızlı soğutma ile elde edilen tekstür görüntüsü B_3 fazı tekstür görüntüsü ile benzerlik göstermektedir, fakat bu yavaş soğutma ile mümkün değildir. Şekil 3.5'de B_3 fazının tekstür görüntüsü görülmektedir [1].

B_4 fazında B_3 fazındaki gibi kristalimsi özellikler gözlenmiştir. Moleküllerinde smektik tabakalaşma mevcuttur. Polarizasyon mikroskobu altında şeffaf koyu mavi alanlar halinde görüldüğünden karakteristik rengi mavidir ve heliksel düzenlenme gösterir [41]. Şekil 3.5'de B_4 fazının tekstür görüntüsü görülmektedir [42].

B_5 fazı, B_2 fazının soğutulmasıyla elde edilir ve göstermiş olduğu tekstür görüntüsü ile B_2 fazına benzemektedir. Ferro- ve antiferroelektrik özellik gösteren birçok alt fazı bulunmaktadır [1].

B_6 fazı, kalamitik moleküllerdeki SmA fazına benzemektedir. Genellikle çok kısa terminal zincirli "bent-core" moleküllerde bu faza rastlanmıştır [1]. Şekil 3.5'de B_6 fazının tekstür görüntüsü görülmektedir [40].

B₇ fazı antiferroelektrik switching davranış göstermesinden dolayı SmCP_A fazı olarak tanımlanmaktadır. Polarizasyon mikroskobu altında bu faz iplikli heliks görünümü, dama şekilli veya koni şekilli alanlar gösterir [43]. Şekil 3.5’de B₇ fazının tekstür görüntüsü görülmektedir [44].

B₈ fazı özelliğini gösteren bileşikler isoftalik asitten türetilmiş, n-alkil karboksilat grubu içeren "bent-core" bileşiklerdir. Bu faz kalamitik mesogenlerde de görülmüştür. İsootropik fazdan kademeli olarak soğutma işlemi yapıldığında sarmal etki B₇ fazında olduğu gibi büyür, soğutmaya devam edildiğinde yelpaze tekstür görüntüsü gözlenir, tabaka normaline göre paralel yönelme yok olur ve antiferroelektriksel "switching" davranış gözlenir [1].

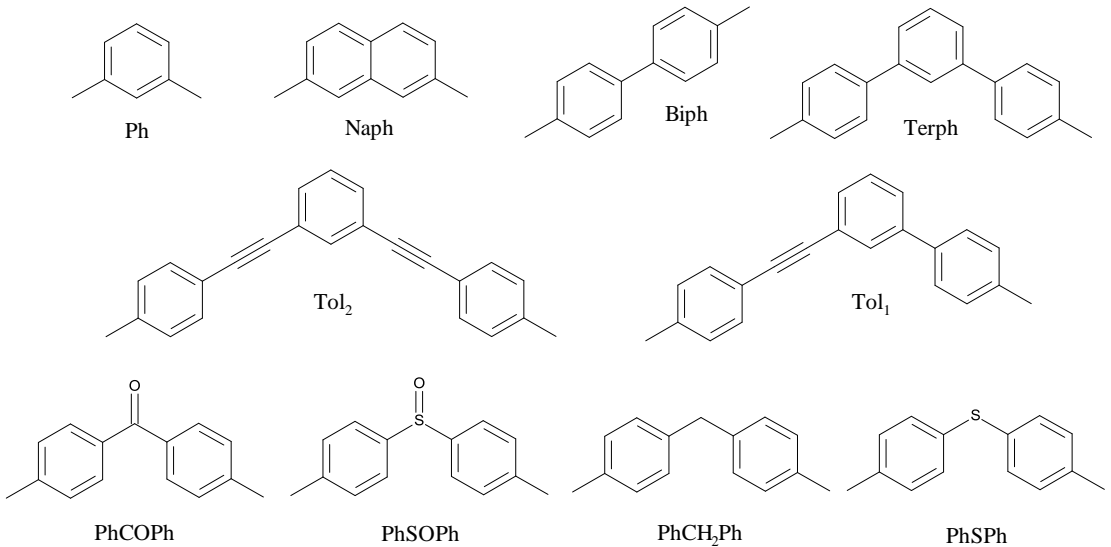
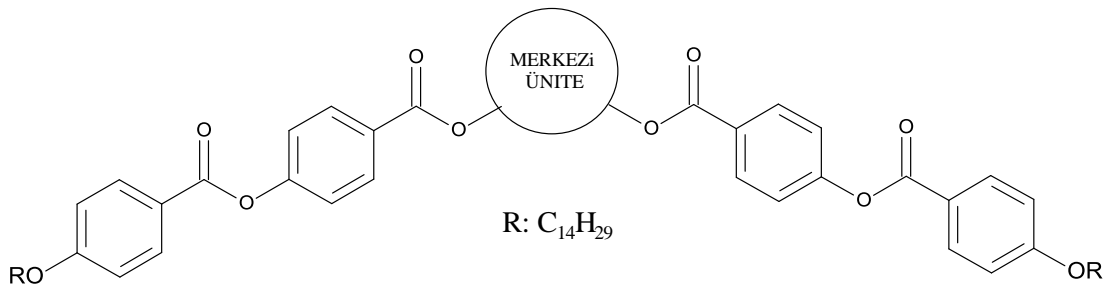
3.4 "Bent-Core" Moleküllerde Yapı Mesogenite

"Bent-core" moleküllerin olağanüstü faz davranışlarında yapı mesogenite ilişkisinin önemi çok büyüktür. Mesomorfik özellikler genellikle, merkezi ünite yapısı ve genişliğinden, bağlantı gruplarının yapısından, pozisyonundan ve yönünden, yanıl grupların varlığından, terminal zincirin yapısı ve uzunluğundan belirgin bir şekilde etkilenirler.

Merkezi Ünitenin Etkisi

Merkezi çekirdek ile ilgili modifikasyonlar molekülün sertliği ve terminal zincirin polaritesi ile ilişkilidir. Merkezi çekirdek moleküle anisotropik özellik kazandırır. Bükülmüş sert çekirdeğin genişliği artıkça daha kararlı mesofazlar meydana gelir [3].

Çizelge 3.2 Merkezi ünitelerin faz geçiş sıcaklarına etkisi.



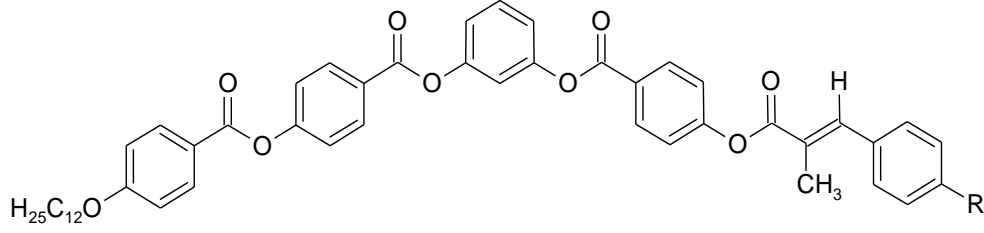
| Merkezi Ünite | Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C) |
|----------------------|---|
| Ph | K 103.9 SmC _a P _A 183.3 Iso |
| Naph | K 103 SmC _a P _A 118 Iso |
| Biph | K 74.2 SmC _a P _A 156.9 Iso |
| Terph | K 158 SmCP _A 202 Iso |
| Tol ₁ | K 137 Col _r 203 Iso |
| Tol ₂ | K 136 Col _r 204 Iso |
| PhCOPh | K 155.6 SmC _a P _A 195.3 Iso |
| PhSOPh | K 143.5 SmC _a P _A 162.2 Iso |
| PhCH ₂ Ph | K 123.9 SmC _a P _A 161.6 Iso |
| PhSPh | K 150.8 Col _r 156.2 Iso |

Genellikle sert çekirdeğin genişliğinin artması kararlı columnar fazları oluşturur (fenil < bifenil < naftalen < m-terfenil < Tol₁ < Tol₂) [6].

Yapısında 2,7-disüstitüe naftalen türevi bulunduran "bent-core" moleküller, yüksek termal kararlılığa sahip mesofazlar meydana getirir [31]. Çizelge 3.2'de görüldüğü gibi bükülmüş sert çekirdeğin genişlemesi ile SmCP_A fazının yerini daha kararlı bir mesofaz olan columnar faz almıştır [3]. p-Disüstitüe fenil halkalarının metilen (CH₂), karbonil (CO), sülfid (S), sülfoksit (SO) grupları ile bağlanması sonucu meydana gelen merkezi üniteler, sülfid ve metilen grupları ile oluşturulduğunda 120°'lik bükülme açısını değiştirmekle kalmayıp aynı zamanda karbonil ve sülfoksit gruplarının yapıya girmesiyle kuvvetli polarite ve tepe açısında kiralite meydana getirmektedir [31].

Çeşitli merkezi üniteler kullanılarak geniş mesofaz aralığına sahip mesogenler elde edilmesine karşın, simetrik olmayan (muz şekilli molekülün iki yarısı birbirinden farklı) resorsinol merkezi ünitenin kullanımıyla geniş mesofaz aralığına sahip mesogenler elde edilebilir [6]. Ayrıca "non-symmetric" merkezi ünitenin kullanımıyla faz geçiş sıcaklıklarını düşürmek de mümkündür (Çizelge 3.3) [45]. Son yıllarda, "bent" molekül şekline ve mesofaz özelliğine sahip binlerce molekül rapor edilmiştir. Bu bileşiklerin çoğu, resorsinol merkezi üniteli simetrik moleküllerdir.

Çizelge 3.3 Erime noktası oldukça düşük olan resorsinol merkezi üniteli "bent-core" molekülün homolog serisi R: $C_nH_{2n+1}O$ [46].



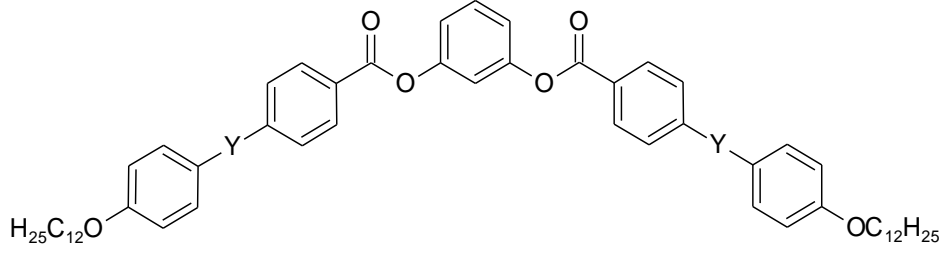
| Bileşik | n | K | °C | B ₂ | °C | B ₁ | °C | Iso |
|---------|----|---|--------------|----------------|---------------|----------------|--------------|-----|
| IV | 6 | . | 83.0 29.5 | - | . | . | 91.0 14.2 | . |
| V | 8 | . | 86.5 44.2 | . | 92.0 17.5 | - | . | . |
| VI | 10 | . | 79.0 54.7 | . | 97.5 19.2 | - | . | . |
| VII | 12 | . | 89.0 70.0 | . | 99.0 20.0 | - | . | . |
| VIII | 14 | . | 85.5 71.8 | . | 100.5 21.1 | - | . | . |
| IX | 16 | . | 89.0 43.8 | . | 101.0 19.7 | - | . | . |
| X | 18 | . | 83.5 83.4 | . | 101.0 21.3 | - | . | . |

K: Kristal faz; B₂: B₂ fazı; Iso: Isotropik faz.

Bağlantı Gruplarının Etkisi

Merkezi halkaları ya da diğer halkaları birbirine bağlayan bağlantı grupları molekülün dipol momentini değiştirir. Bağlantı gruplarının "bent-core" bileşiklerin mesofaz davranışlarına, molekülün şekli üzerine etkisi, kalamitik mesogenlere kıyasla çok kuvvetlidir [33]. Bağlantı grupları olarak Schiff bazı üniteleri (azometin üniteleri) ve ayrıca çok kararlı olduğu belirlenen ve ilk olarak bifenil türevlerinde kullanılan ester bağları kullanılmaktadır. Sonraları Schiff bazı ünitesi içeren bileşikler yerine, stilben (1,2-Difenil eten) ve tolan (Difenil asetilen) türevi bileşikler sentezlenmiştir. Genellikle, Schiff bazı üniteleri içeren bileşikler ester bağı içeren bileşiklere oranla daha geniş polimorfik mesofazlara sahiptir. Ayrıca Çizelge 3.4'de görüldüğü gibi Schiff bazı ünitelerinin yerine ester bağlarının kullanımı geçiş sıcaklıklarını düşürmüştür. Stilben türevleri içeren bileşikler ise yüksek geçiş sıcaklıkları nedeniyle ayrıntılı incelenememiştir [47].

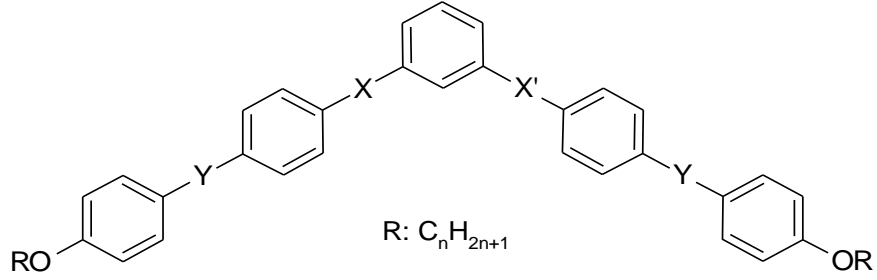
Çizelge 3.4 Bağlantı gruplarının "bent-core" bileşiklerin mesofaz özelliklerine etkisi [47].



| Y-Y | Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C) |
|----------------|--|
| -N=CH, CH=N- | K ? B ₄ 139.7 B ₃ 151.9 B ₂ 173.9 Iso |
| -COO, OOC- | K 106 SmCP _A 117 Iso |
| -COS, SOC- | K 109 SmCP _A 114 Iso |
| -CH=HC, CH=HC- | K 183 LC > 200 |

Bağlantı gruplarından birinin ters dönüşü, oluşan isomerik bileşiğin çok farklı bir mesofaz kararlılığı göstermesine, hatta sıvı kristal özelliklerin kaybolmasına neden olabilir. Bu durum kalamitik mesogenler için izah edilemiyor olsa da, "bent-core" moleküllerin tabakalar arasında paketlenme davranışı ile açıklanabilir [33].

Çizelge 3.5 Ester bağlantı gruplarının bağlanma yönünün ve terminal zincirindeki karbon sayısı değişiminin mesofaz oluşumuna etkisi [4].



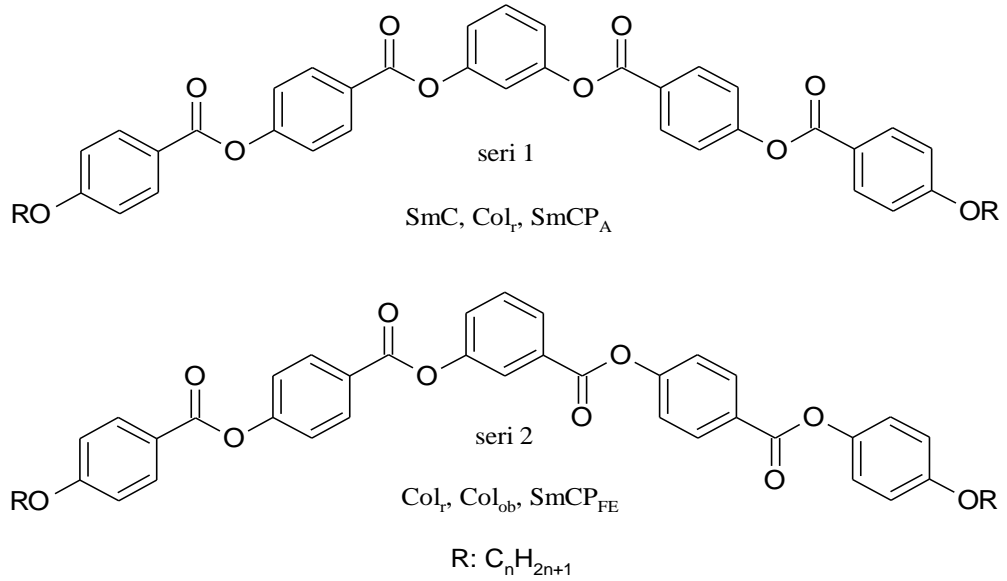
| Bileşik | n | Y | X | X' | Y' | K | °C | SmCP | °C | Col | °C | Iso |
|---------|----|-----|-----|-----|-----|---|-----|-----------------|------|------------------|------|-----|
| XI | 8 | COO | COO | COO | COO | • | 126 | - | | • ^{ob} | 138 | • |
| XII | 8 | COO | COO | COO | OOC | • | 131 | - | | (• ^r | 124) | • |
| XIII | 8 | COO | COO | OOC | COO | • | 111 | - | | • ^r | 131 | • |
| XIV | 8 | COO | COO | OOC | OOC | • | 125 | - | | (• ^{ob} | 121) | • |
| XV | 8 | OOC | OOC | COO | COO | • | 201 | - | | (• | 193) | • |
| XVI | 12 | COO | COO | COO | COO | • | 105 | - | | • ^{ob} | 140 | • |
| XVII | 12 | COO | COO | COO | OOC | • | 120 | (• ^a | 112) | - | | • |
| XVIII | 12 | COO | COO | OOC | COO | • | 110 | • ^a | 133 | - | | • |
| XIX | 12 | COO | COO | OOC | OOC | • | 109 | • ^a | 119 | - | | • |
| XX | 12 | OOC | OOC | COO | COO | • | 191 | - | | (• | 189) | • |

K: Kristal faz; SmCP: Smektik Polar C fazı; Col: Kolumnar faz; Iso: Isotropik faz.
^a Antiferroelektrik, ^{ob} oblik, ^r rektangular.

XX/12 ve **XVI/12** molekülleri için yelpaze ya da mozaik tekstür görüntüsü elde edilmiştir. **XII/8**, **XIII/8**, **XIV/8** molekülleri kolumnar faz gösterirken **XVII/12**, **XVIII/12**, **XIX/12** molekülleri $SmCP_A$ fazını göstermektedir. **XI/8** ve **XVI/12** moleküllerinin ikisi de Col_{ob} faz göstermektedir (bkz. Çizelge 3.5). Fakat bu iki molekülün fiziksel davranışları birbirlerinden farklıdır. **XI/8** molekülü elektrik alan uygulandığında elektro-optik davranış göstermiyorken, **XVI/12** molekülü elektrik alanda ferroelektrik $SmCP$ fazına geçiş göstermektedir. **XVI/12** molekülünün önceden elektrik alanda elektro-optik davranış göstermediği rapor edilmiş olmasına rağmen, Weissflog ve çalışma grubu tarafından bu molekülün elektrik alanda elektro-optik davranış gösterdiği belirlenmiştir.

Görüldüğü gibi, fiziksel özellikler ve mesofaz özellikleri ester bağlantı gruplarının bağlanma yönünden etkilenmektedir. Bir homolog serideki fazlar aynı olsa dahi, bu fazların fiziksel özellikleri birbirinden farklı olabilir [4].

Ester bağlantı gruplarının yönü farklı olan ve resorsinol merkezi üniteye sahip "bent" yapılı iki bileşik serisinde gözlenen fazlar Şekil 3.6'da görülmektedir.



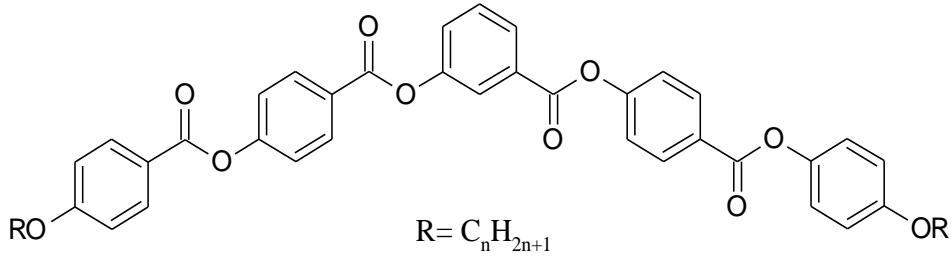
Şekil 3.6 Bağlantı gruplarının yönü farklı olan, ester (-COO) bağlantı grubuna sahip iki "bent" yapılı, resorsinol merkezi üniteye sahip bileşik serisinde gözlenmesi mümkün olan fazlar [6].

Terminal Ünitenin Etkisi

"Bent-core" bileşiklerin moleküler organizasyonu elektrostatik etkileşimlerin dengesine bağlıdır. Elektrostatik etkileşim dengesi molekülün polar kısmı ve terminal zincirler tarafından oluşturulan Van der Waals etkileşimleri ile görülür [48]. Terminal ünite olarak en çok alkil ve alkiloksi zincirleri kullanılır. Terminal ünitedeki hidrokarbon zincirinin uzunluğu faz yapısının belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır [6]. Kısa zincirli "bent-core" moleküller B_1 fazını gösterirken, uzun zincirli homologlar SmCP (B_2) mesofazını göstermektedir [40]. Dallanmış zincir içeren "bent-core" moleküller düşük erime sıcaklığı göstermeleri bakımından önemlidirler. Bu materyaller genelde camsı özellik gösterirler [6].

Çizelge 3.6'da terminal zincir uzunluğunun faz yapısında meydana getirdiği değişiklikler incelenmiştir. Bileşik **XXI** klasik Col_r (B_1) fazın mozaik tekstür görüntüsüne sahiptir. Zincir uzunluğunun artması ile Bileşik **XI**, **XXII** ve **XVI** Col_r fazdan farklı bir faz göstermiştir. Bu faz yapısı X-ray çalışmaları sonucunda Col_{ob} faz olarak tanımlanmıştır. Bileşik **XXIII**, **XXIV** ve **XXV** ise düşük zincirli homologlardan farklıdır. Bu mesofaz yapısı ise SmCP fazıdır [35].

Çizelge 3.6 Terminal zincir uzunluğunun mesofaz yapısına etkisi [35].

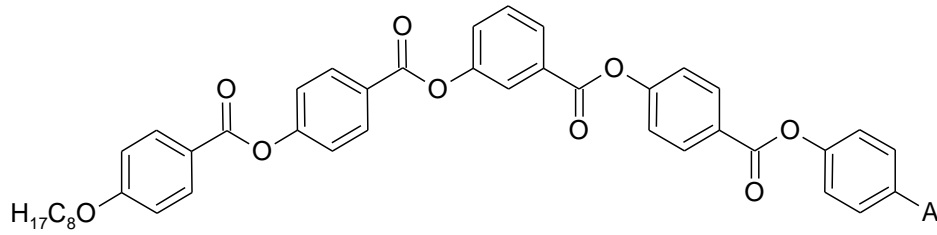


| Bileşik | n | Faz geçiş sıcaklığı (°C) |
|---------|----|------------------------------------|
| XXI | 6 | K 142 (Col_r 134) Iso |
| XI | 8 | K 124 B_x (Col_{ob}) 136 Iso |
| XXII | 10 | K 102 B_x (Col_{ob}) 137 Iso |
| XVI | 12 | K 107 B_x (Col_{ob}) 138 Iso |
| XXIII | 14 | K 111 SmC_5P_F 138.5 Iso |
| XXIV | 16 | K 114 SmC_5P_F 138 Iso |
| XXV | 18 | K 115.5 SmC_5P_F 137.5 Iso |

K: Kristal faz; Col_r : Kolumnar dikdörtgen faz; B_x Col_{ob} : Kolumnar oblik faz;
Iso: Isotropik faz.

Çizelge 3.7'de görülen F, Cl, CF₃ gibi düşük şiddette dipol momente sahip terminal gruplar içeren "bent-core" moleküller eğimli SmCP_A fazını göstermiştir. Yüksek şiddette dipol momente sahip –CN– grubunu içeren "bent-core" molekül ise eğimli olmayan polar smektik (SmA_dP_A) faz göstermiştir. Bu tür çoğu bileşik tek eksenli (uniaksiyal) SmA_d fazından, polar iki eksenli (biaksiyal) SmA_dP_A fazına direkt geçiş gösterir, fakat bu faz eğimli değildir. Bu durum, terminal ünitelerdeki dipol moment şiddetinin mesofaz üzerine etkisinin açık bir kanıtıdır [6].

Çizelge 3.7 Simetrik olmayan "bent-core" moleküllerde terminal ünitenin mesofaz davranışı üzerine etkisi [6].

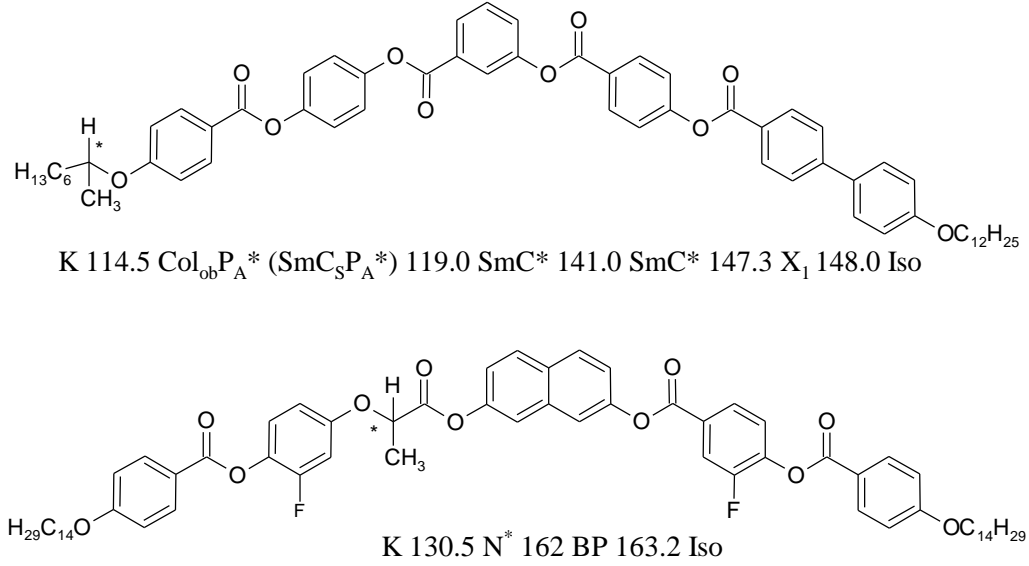


| Bileşik | A | Faz geçiş sıcaklığı (°C) |
|---------|-----------------|--|
| XXVI | CN | K 130 SmA _d P _A SmA _d P _A 143 SmA _d 154 Iso |
| XXVII | F | K 122 SmCP _A 127 Iso |
| XXVIII | Cl | K 126 SmCP _A 146 Iso |
| XXIX | CF ₃ | K 141 SmCP _A 159 Iso |

K: Kristal faz; SmA_dP_A: Polar iki eksenli (biaksiyal) antiferroelektrik smektik A fazı;
SmA_d: Tek eksenli (unaksiyal) smektik A fazı; Iso: Isotropik faz.

3.5 Kiral "Bent-Core" Bileşikler

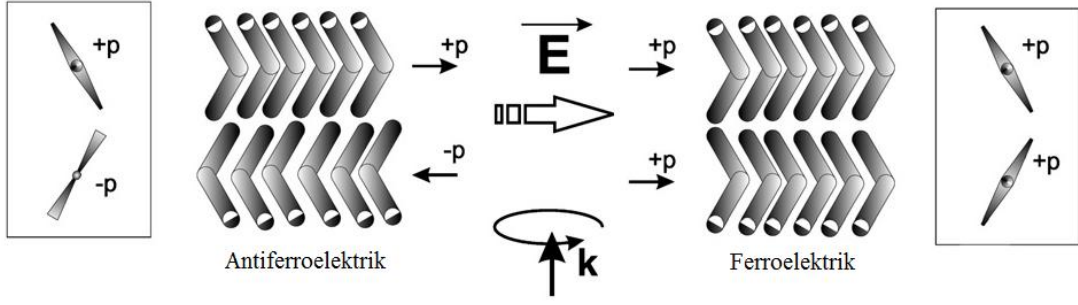
Kiral "bent-core" mesofazların oluşumu genellikle kiral mesogenlerin kullanımı ile gerçekleştirilir. Moleküler kiralite için bunun anlamı, molekülün asimetric bir karbon atomu içermesidir. Kiral merkezi oluşturan karbon atomu, sıvı kristal molekülün yan zincirinde, sert çekirdeğinde veya iki sert çekirdek arasında yer alabilir (Şekil 3.7) [5]



Şekil 3.7 Yan zincirde ve iki sert çekirdek arasında asimetric karbon atomu içeren ünitelerin kullanılması ile elde edilen "ben-core" bileşiklerin molekül yapısı [5].

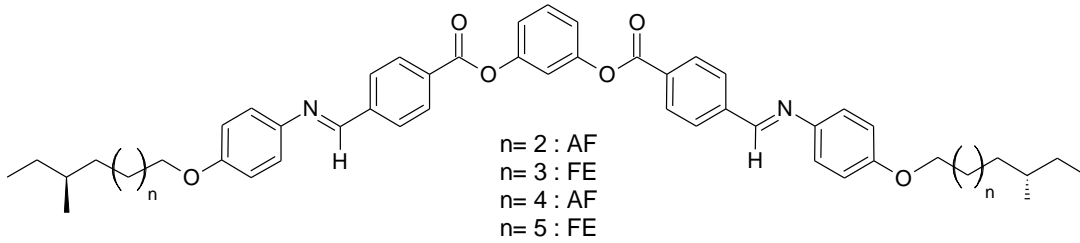
"Bent-core" sıvı kristallerin kısıtlı rotasyonu sonucunda polar tabakalar arasındaki moleküllerin eğimli yönlenmesiyle kendiliğinden bir polarizasyon meydana gelir (p). Bu faz moleküllerine ait polarizasyon vektörü tabakadan tabakaya paralel yönlenebiliyorsa **ferroelektrik**, antiparalel yönlenebiliyorsa **antiferroelektrik** özellik gösterir. **Ferrielektrik** fazda ise polarizasyonun yönü bir tabakadan diğerine kısmi olarak dengelenebilmektedir (bkz. Şekil 3.8) [3].

İlk zamanlarda, polar yapıların oluşabilmesi için mesofaz içinde moleküler düzeyde kirallığın olması gerektiği düşünülmüştür. Buna karşın, 1996'da Niori tarafından mesofazında elektro-optiksel "switching" özellik gösteren akiral "bent-core" bir molekül keşfedilmiş ve bu moleküller ilgi odağı olmuştur. Bu keşiften hemen sonra Link, kiral ve rasemik yapıda bulunan bir molekülün iki fazının da antiferroelektrik özellik gösterdiğini kanıtlanmıştır. Nakata ise, sentezlemiş olduğu rasemik yapı bir fazın ferroelektrik özellikte olduğu sonucuna ulaşmıştır [49].



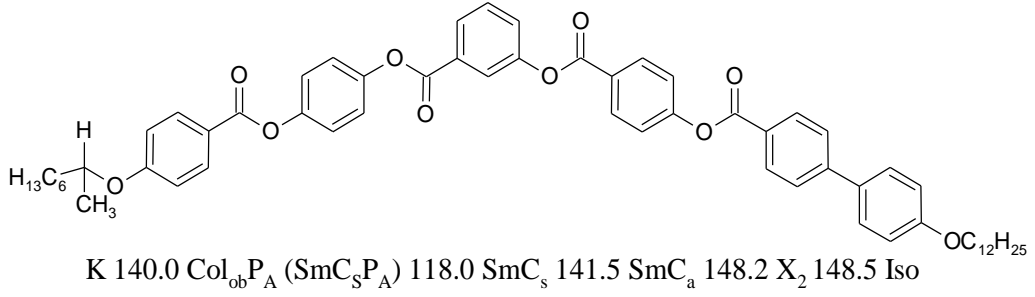
Şekil 3.8 Antiferroelektrik ve ferroelektrik faz moleküllerinin düzenlenmesi.

Takezoe tarafından yapılan bir çalışmada, terminal zincirin dallandığı karbon atomunun numarasındaki değişim ile antiferroelektrik özellik gösteren smektik bir fazın ferroelektrik özellik gösterebileceği tespit edilmiştir. Şekil 3.9’da görülen bileşik serisinde $n=2, 4$ olduğunda antiferroelektrik "switching" davranış gözlenirken, $n=3, 5$ olduğunda ferroelektrik "switching" davranış gözlenir. Bunun nedeni tabakalararası arayüzlerdeki sterik etkileşimlerdir. Ayrıca bazı materyallerin ferroelektrik özellik gösterdiği sıcaklığın altında antiferroelektrik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda terminal zincir daha hareketli ve düzensiz olduğundan, ferroelektrik "switching" davranış gösteren bir bileşik düşük sıcaklıklarda antiferroelektrik "switching" davranış gösterebilir [6].



Şekil 3.9 "Bent-core" moleküllerde kiral terminal zincirin dallandığı karbon atomunun numarasındaki değişiminin "switching" davranış üzerine etkisi [6].

Sıvı kristal moleküllerin ferroelektrik özellik göstermesinde kiralitenin önemi büyük olduğu halde, kiral olmayan mesogenlerin de bu özellikleri göstermesi, ferro- ve antiferroelektrik özellik gösteren mesofazların oluşmasında polaritenin yani polar düzenin önemini ortaya koymaktadır [50] (bkz. Şekil 3.10).

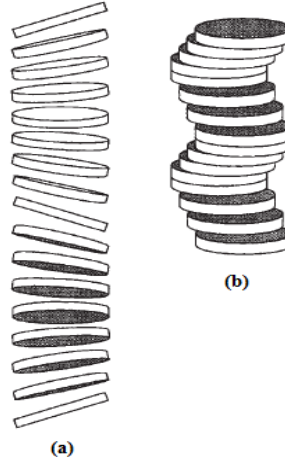


Şekil 3.10 Antiferroelektrik özellik gösteren polar "bent-core" bileşiğin moleküler yapısı [5].

Diğer yandan polifilik ve "bowl-shaped" moleküller kiral olmayan ve ferroelektrik özellik gösteren moleküller olarak dizayn edilmiştir [3].

Kiral kolumnar fazlar

Kolumnar faz moleküllerinin eğimli düzenlenmesi ve kendiliğinden oluşan polarizasyon kolonlar arasındaki ayna simetrisinin bozulmasına neden olabilir. Ayna simetrisinin kaybolması ise faz moleküllerinin heliks şeklinde düzenlenmesine neden olur. Heliksel yönelim, moleküler direktör yöneliminin ya da molekül pozisyonunun kolonlar arasında spiral şeklinde olmasıyla (a) ya da kolon kafesinin heliksel olarak bozulmasıyla ortaya çıkmaktadır (b) (bkz. Şekil 3.11). Kiral moleküllere ait SmC fazında olduğu gibi, heliksel yönelim göstermeyen kiral bir molekülün kolumnar faz moleküllerinin optiksel eksen (kendiliğinden oluşan polarizasyon vektörü, kolon ekseni ve ayna simetrisi göstermeyen optiksel eksen) yönünde eğimli yönelmesi kiral olarak tanımlanmasına neden olabilir. Kendiliğinden ortaya çıkan kiralite diğer sıvı kristal moleküllerde olduğu gibi kolumnar fazlara dairesel çift renklilik, güçlendirilmiş özel optiksel dönme (amplified specific rotation), piezoelektrik yanıt ve elektro-optik özellikler kazandırmaktadır [51].



Şekil 3.11 Kolumnar fazın heliksel gösterimi [52].

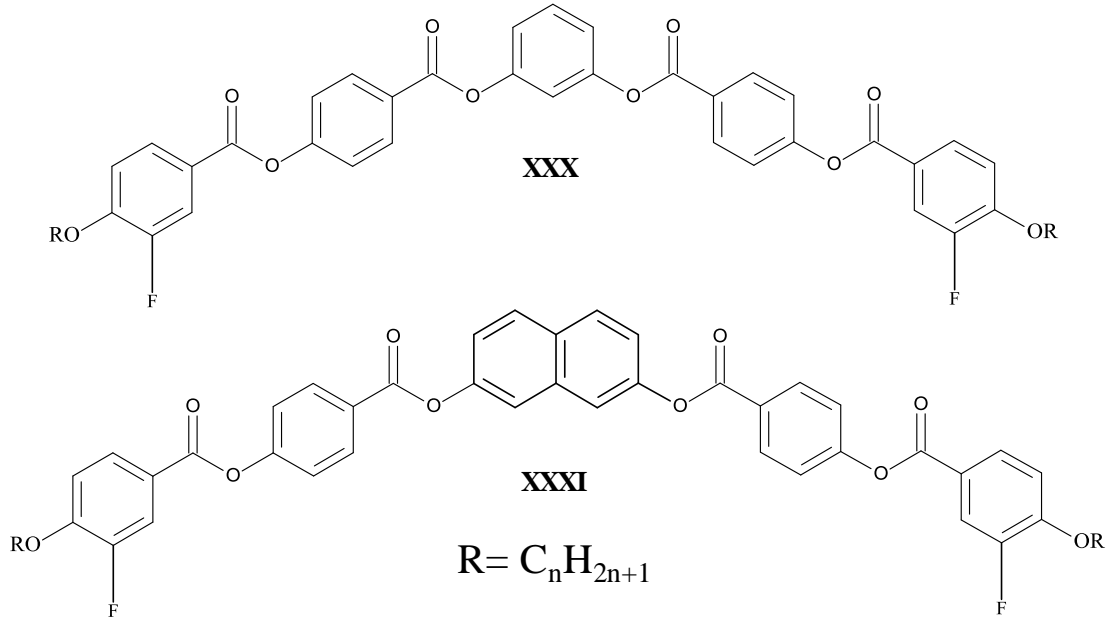
"Bent-core" moleküllerin kolumnar mesofazlarında elektro-optik özellikler

1996 yılında, Niori tarafından yapılan bir çalışmada akiral "bent-core" bileşiklerin ferroelektrik "switching" davranış gösterdiği ilk kez rapor edilmiştir (daha sonradan bu fazın antiferroelektrik özellik gösterdiği kanıtlanmıştır). Sonrasında yapılan çalışmalar ve gözlemler sonucunda, "bent-core" moleküllerin ferro- ve antiferro elektrik özellikler göstermesinin nedeninin tabakalar arasındaki etkileşimler olduğu düşünülmüştür. Buna karşın, tabaka yapısının makroskobik polarizasyondan etkili bir şekilde kaçışını sağlayan engellenmiş oluşumu nedeniyle kolumnar fazlarda bu durumun geçerli olmadığı sonucuna ulaşılmıştır [49].

Kiral materyallerin eğimli smektik fazları genel olarak elektro-optik "switching" davranış gösterebilirken, kiral eğimli kolumnar faz moleküllerinin bazılarında herhangi bir optiksel etki görülmez. Dipollerin elektrik alanda yönlenmeye karşı olan direnci, bu fazın özelliklerinin sıvı kristallerden daha çok katı kristallerin doğasına benzemesinden kaynaklanmaktadır [53].

Kolumnar faz çeşitlerinin elektro-optik davranışlarını incelemek adına Çizelge 3.8'deki bileşiklerin on sekiz ve yirmi karbonlu serileri incelenmiştir. Flor substitüentlerinin etkisinde bulunan Bileşik **XXX-18** ve **XXX-20** kolumnar dikdörtgen fazın nadir gözlenen ferro- ve antiferroelektrik özellikteki mesofazlarını sergilerken, Bileşik **XXXI-18** ve **XXXI-20** ise antiferroelektrik özellikte kolumnar oblik faz yapısı göstermiştir [49].

Çizelge 3.8 Flor substitüentlerin etkisinde olan iki "bent-core" molekül serisinin mesofaz ve elektro-optik davranışları [49].



| Bileşik | Faz geçiş sıcaklığı (°C) |
|--|-------------------------------------|
| XXX-18 | K 118 Col _{rF} 128.5 Iso |
| XXX-20 | K 117.5 Col _{rAF} 127 Iso |
| XXXI-18 | K 151 Col _{obAF} 182.5 Iso |
| XXXI-20 | K 149.5 Col _{obAF} 180 Iso |
| K: Kristal faz; Col _{rFE} : Ferroelektrik kolumnar dikdörtgen faz; Col _{rAF} : Antiferroelektrik kolumnar dikdörtgen faz; Col _{obAF} : Antiferroelektrik kolumnar dikdörtgen oblik faz; Iso: Isotropik faz. | |

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.

| Kullanılan Maddeler | Firma Adı | Katalog Numarası |
|------------------------------|------------|------------------|
| Aseton | Teknik | - |
| Benzilklorür | Merck | 8.01809 |
| 4-Benziloksifenol | Alfa-Aesar | A14843 |
| t-Butanol | Merck | 822264 |
| 2-Butanon | Teknik | - |
| Desilbromür | Merck | 8.01676 |
| Dietileter | Teknik | - |
| Diklorometan | Teknik | - |
| 4-Dimetilaminopiridin (DMAP) | Alfa Aesar | A10807 |

| | | |
|-------------------------------------|---------------|---------|
| N,N'-Disikloheksilkarbodiimid (DCC) | Merck | 802954 |
| Dodesilbromür | Merck | 8.03268 |
| Etil alkol | Teknik | - |
| Etil asetat | Teknik | - |
| Etil-4-hidroksibenzoat | Merck | 100887 |
| n-Hekzan | Teknik | - |
| Hekzilbromür | Merck | 8.01603 |
| Hidrobromik asit | Merck | 10034 |
| Hidroklorik asit | Teknik | - |
| 3-Hidroksibenzaldehit | Sigma-Aldrich | H19808 |
| 4-Hidroksibenzaldehit | Merck | 804536 |
| Kloroform | Teknik | - |
| Metanol | Teknik | - |
| Oktilbromür | Merck | 8.01969 |
| Paladyum karbon (% 10) | Alda-Aesar | A12012 |
| Potasyum Karbonat | Merck | 104924 |
| Resorsinol | Merck | 8.22303 |
| Seasand extra pure | Merck | 107711 |
| Silica gel 60 | Merck | 109385 |
| Silicajel 60 F254 TLC | Merck | M105554 |
| (S)-(-)- β -Sitronellol | Aldrich | W509205 |

| | | |
|------------------------------------|---------------|------------|
| Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat | Merck | A617749543 |
| Sodyum hidroksit | Merck | 106498 |
| Sodyum klorit | Fluka | 71390 |
| Sülfirik asit | Merck | 100713 |
| Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat | Sigma-Aldrich | 155837 |
| Tetradesilbromür | Merck | 8.18896 |
| Tetrahidrofuran | Merck | 1.08114 |

4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Sentezlenen tüm bileşiklerin DSC ölçümleri, bileşiklerin NMR analizleri ve polarizasyon mikroskobu ile ilgili çalışmalar Yıldız Teknik Üniversitesi'nde yapılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları aşağıda verilen analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR):

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, kloroform-D (CDCl_3) içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile, Bruker Avance III 500 (Yıldız Teknik Üniversitesi) spektrometreleri kullanılarak alınmıştır.

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR):

Sentezlenen yeni mesogenlerin Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları, Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvar'ında "Perkin Elmer Spektrum One" spektroskopisinde alınmıştır.

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 tablaları kullanılarak incelenmiştir.

Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC):

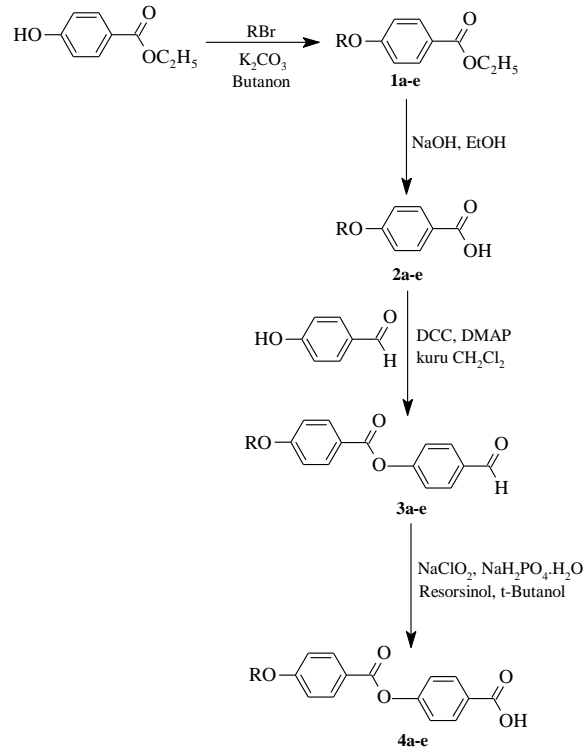
Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri “Perkin-Elmer DSC 6” diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 °C min⁻¹) elde edilmiştir.

DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 SENTEZ VE KARAKTERİZASYON

5.1.1 Karboksilik Asit Türevi Lineer Yan Ünitelerin Sentezi

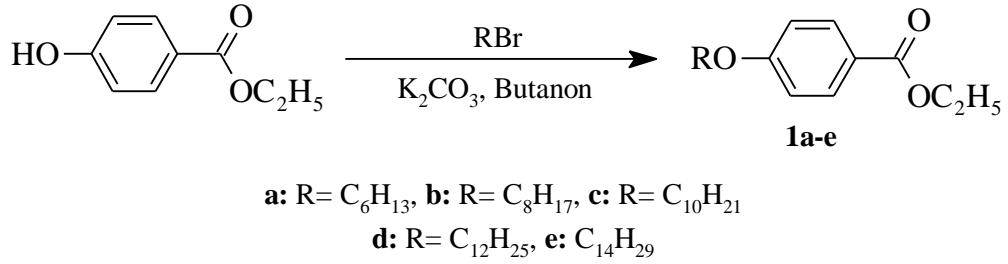
Yeni "bent-core" bileşiklerin lineer sert çekirdek ünitesini oluşturacak olan karboksilik asit türevi düz zincirli lineer ünitelerin sentezi aşağıdaki sentez yolu izlenerek gerçekleştirilmiştir (bkz. Şekil 5.1).



a: $R = C_6H_{13}$; b: $R = C_8H_{17}$; c: $R = C_{10}H_{21}$; d: $R = C_{12}H_{25}$; e: $R = C_{14}H_{29}$

Şekil 5.1 Karboksilik asit türevi lineer yan ünitelerin sentez şeması.

5.1.1.1 Etil-4-Alkiloksibenzoat Bileşiklerinin Sentezi (1a-e)



Reaktifler:

90 mmol Alkilbromür

60 mmol Etil-4-hidroksibenzoat

90 mmol K₂CO₃

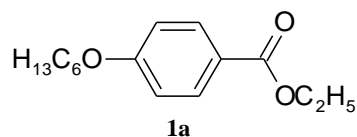
150 ml 2-Butanon

Yöntem:

Etil-4-Alkiloksibenzoat (**1a-e**) bileşiklerinin sentezi için, 60 mmol Etil-4-hidroksibenzoat, butanon'da çözülerek üzerine 90 mmol alkilbromür ve 90 mmol K₂CO₃ eklenir. Azot gazı atmosferinde, geri soğutucu altında 13 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, butanon ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum altında uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1)).

Bileşik **1a-e**'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.2-5.6).

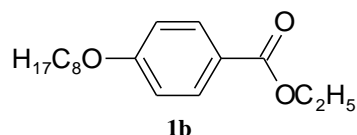
Etil-4-hekziloksibenzoat (1a) [54] (C₁₅H₂₂O₃; 250.33 g/mol):



Verim: 14 g (% 95) renksiz sıvı.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 3.99 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.81-1.74 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.47-1.43 (m; 2H, CH₂), 1.36 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.33-1.31 (m; 4H, 2 CH₂), 0.89 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, CH₃).

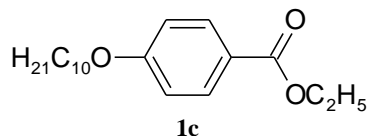
Etil-4-oktiloksibenzoat (1b) [54] (C₁₇H₂₆O₃; 278.39 g/mol):



Verim: 15 g (% 90) renksiz sıvı.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.87-1.74 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.49-1.40 (m; 2H, CH₂), 1.36 (t, *J* ≈ 7.2 Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.33-1.27 (m; 8H, 4 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 6.2 Hz; 3H, CH₃).

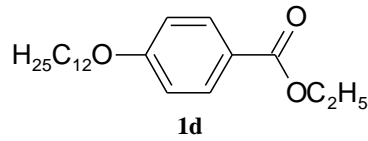
Etil-4-desiloksibenzoat (1c) [54] (C₁₉H₃₀O₃; 306.45 g/mol):



Verim: 17 g (% 92) renksiz sıvı.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.87-1.74 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.47-1.40 (m; 2H, CH₂), 1.36 (t, *J* ≈ 7.2 Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.33-1.26 (m; 12H, 6 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

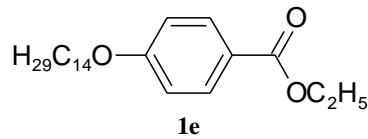
Etil-4-dodesiloksibenzoat (1d) [54] (C₂₁H₃₄O₃; 334.49 g/mol):



Verim: 18 g (% 90) beyaz kristal.

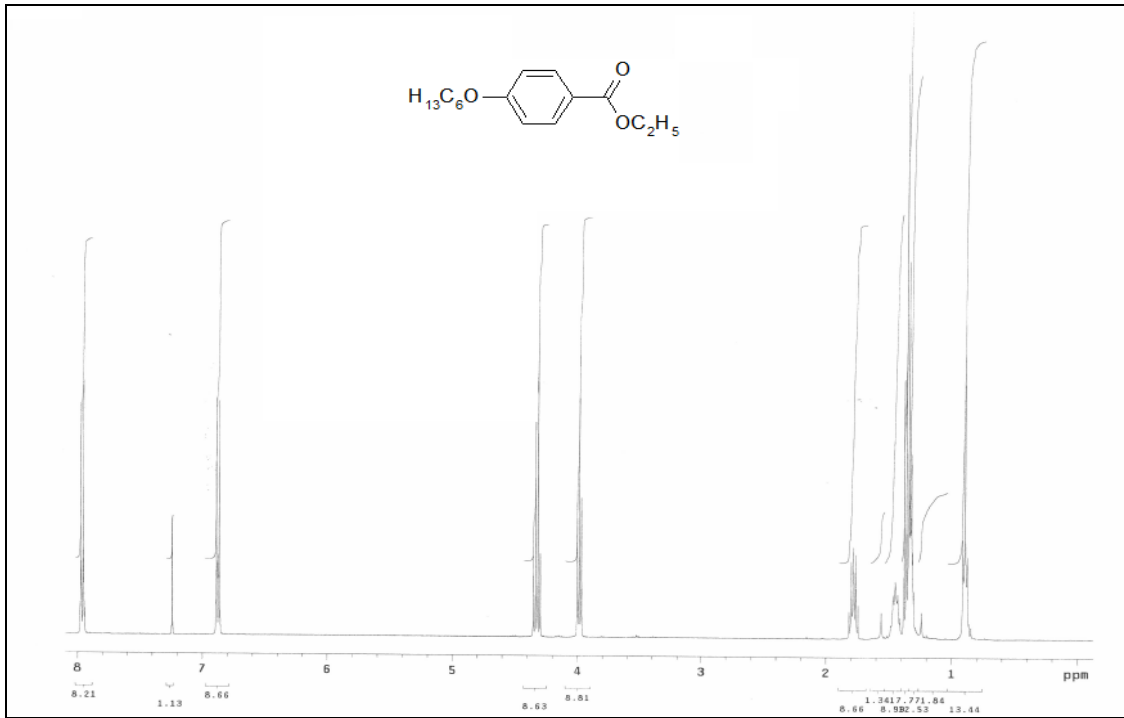
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.81-1.74 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.46-1.40 (m; 2H, CH₂), 1.36 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.33-1.20 (m; 16H, 8 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).

Etil-4-tetradeciloksibenzoat (1e) [54] (C₂₃H₃₈O₃; 362.55 g/mol):

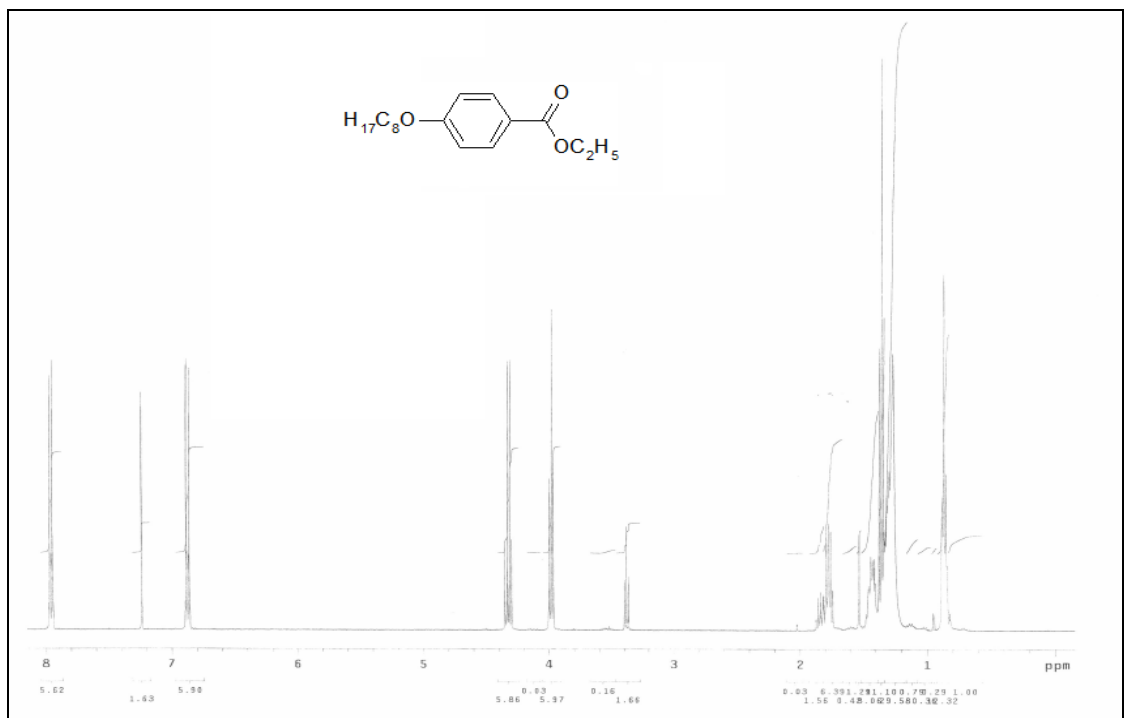


Verim: 20 g (% 90) beyaz kristal.

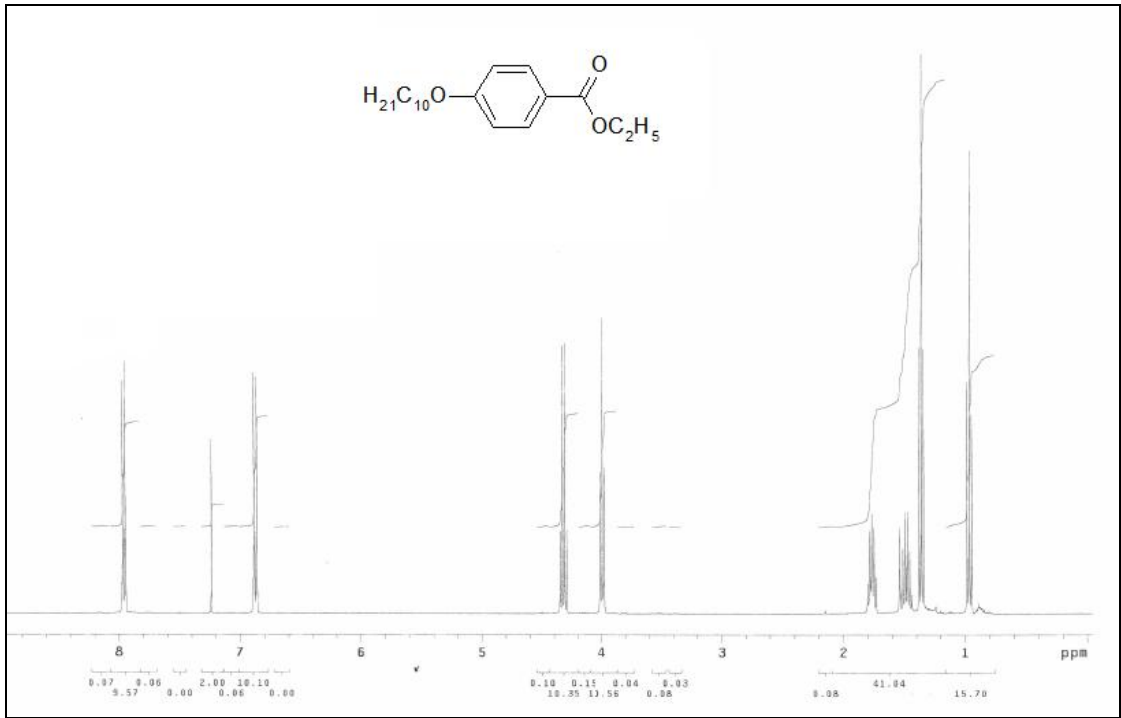
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 3.98 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.81-1.74 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.46-1.40 (m; 2H, CH₂), 1.36 (t, *J* ≈ 7.2 Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.33-1.20 (m; 20H, 10 CH₂), 0.86 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).



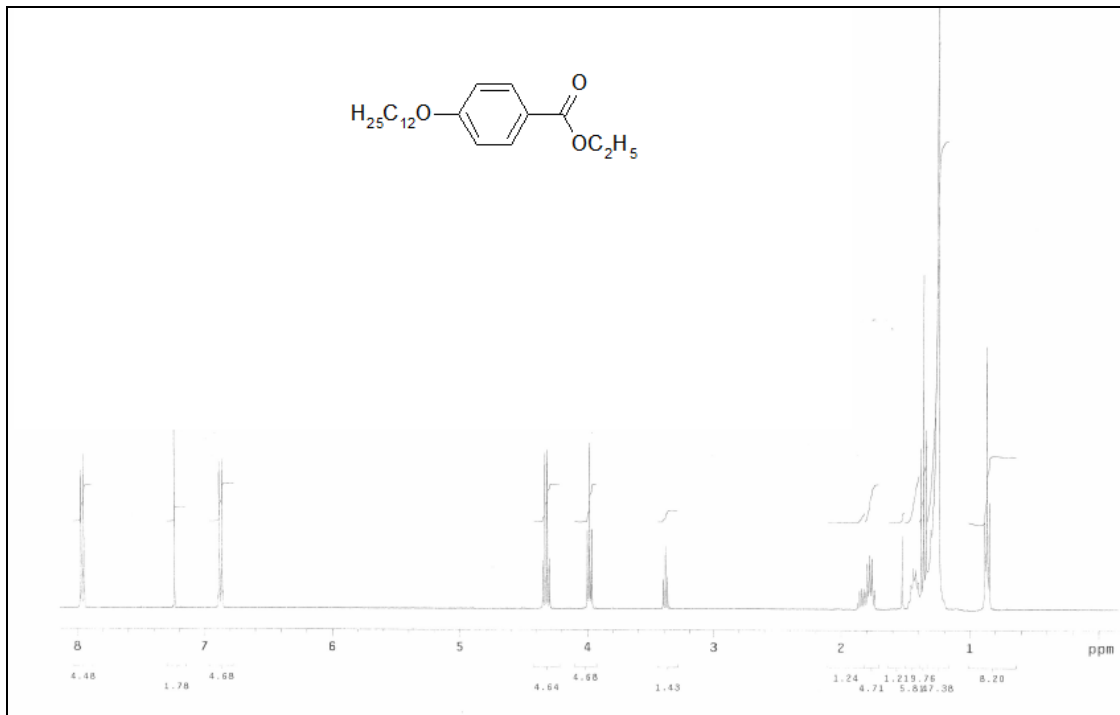
Şekil 5.2 Bileşik **1a**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃).



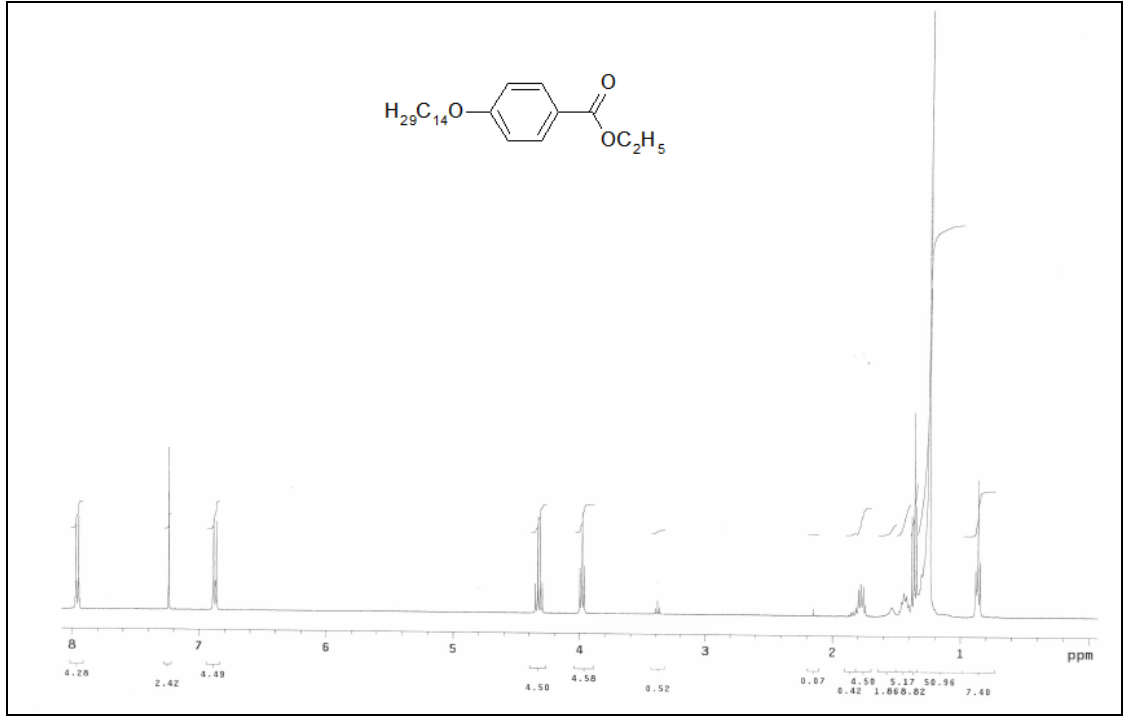
Şekil 5.3 Bileşik **1b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5.4 Bileşik **1c**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

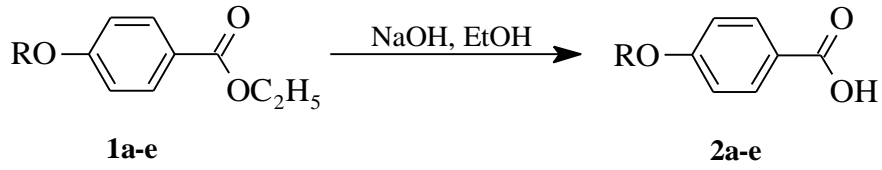


Şekil 5.5 Bileşik **1d**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5.6 Bileşik **1e**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

5.1.1.2 4-Alkiloksibenzoik Asid Bileşiklerinin Sentezi (2a-e)



Reaktifler:

16.5 mmol Etil-4-alkiloksibenzoat (**1a-e**)

33 mmol NaOH

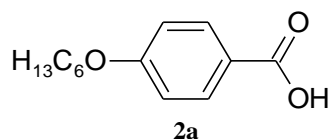
70 ml Etanol

Yöntem:

4-Alkiloksibenzoik Asid (**2a-e**) bileşiğinin sentezi için, Etil-4-alkiloksibenzoat (**1a-e**) Etanol'de çözülür ve üzerine 10 N NaOH çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında 5 saat kaynatılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Sıcak çözelti suya dökülür ve 1N HCl ilavesi ile pH'ı 1-2 civarına ayarlanır. Çöken ham ürün krozeden süzülür ve Etanol'den kristallendirilir.

Bileşik **2a-e**'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.7-5.11).

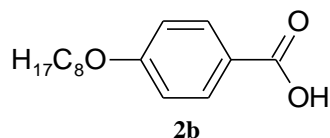
4-Hekziloksibenzoik asid (2a) [55] (C₁₃H₁₈O₃; 222.28 g/mol):



Verim: 3.4 g (% 90) beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.02 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.00 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.83-1.76 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.47-1.42 (m; 2H, CH₂), 1.36-1.31 (m; 4H, 2 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, CH₃).

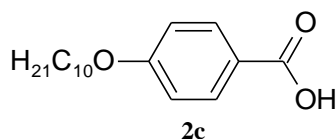
4-Oktiloksibenzoik asid (2b) [55] (C₁₅H₂₂O₃; 250.34 g/mol):



Verim: 3.8 g (% 91) beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.02 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 4.00 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.82-1.75 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.44-1.41 (m; 2H, CH₂), 1.33-1.27 (m; 8H, 4 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).

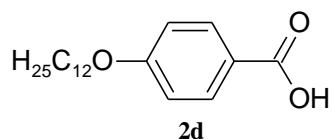
4-Desiloksibenzoik asid (2c) [55] (C₁₇H₂₆O₃; 278.39 g/mol)



Verim: 4.4 g (% 95) beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.03 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.00 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.83-1.76 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.41 (m; 2H, CH₂), 1.36-1.24 (m; 12H, 6 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).

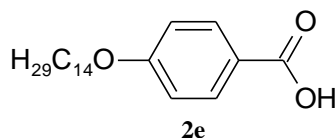
4-Dodesiloksibenzoik asid (2d) [56] (C₁₉H₃₀O₃; 306.45 g/mol):



Verim: 4.8 g (% 95) beyaz kristal.

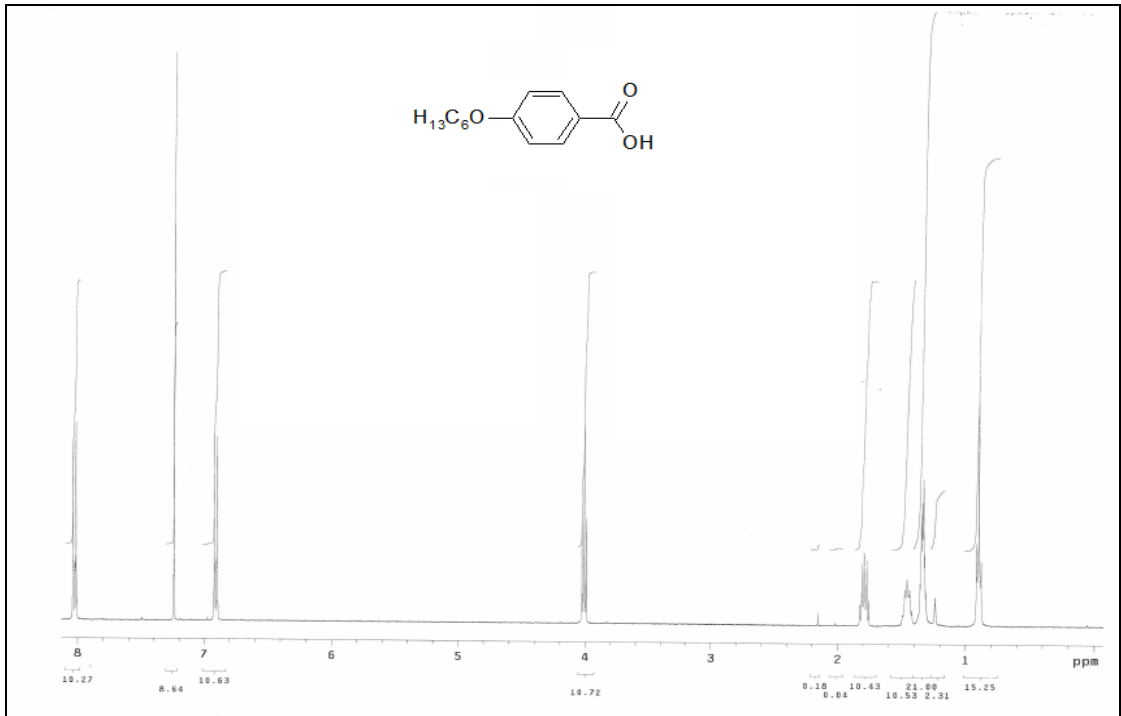
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.02 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.00 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.82-1.75 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.41 (m; 2H, CH₂), 1.32-1.18 (m; 16H, 8 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).

4-Tetradesiloksibenzoik asid (2e) [57] (C₂₁H₃₄O₃; 334.5 g/mol):

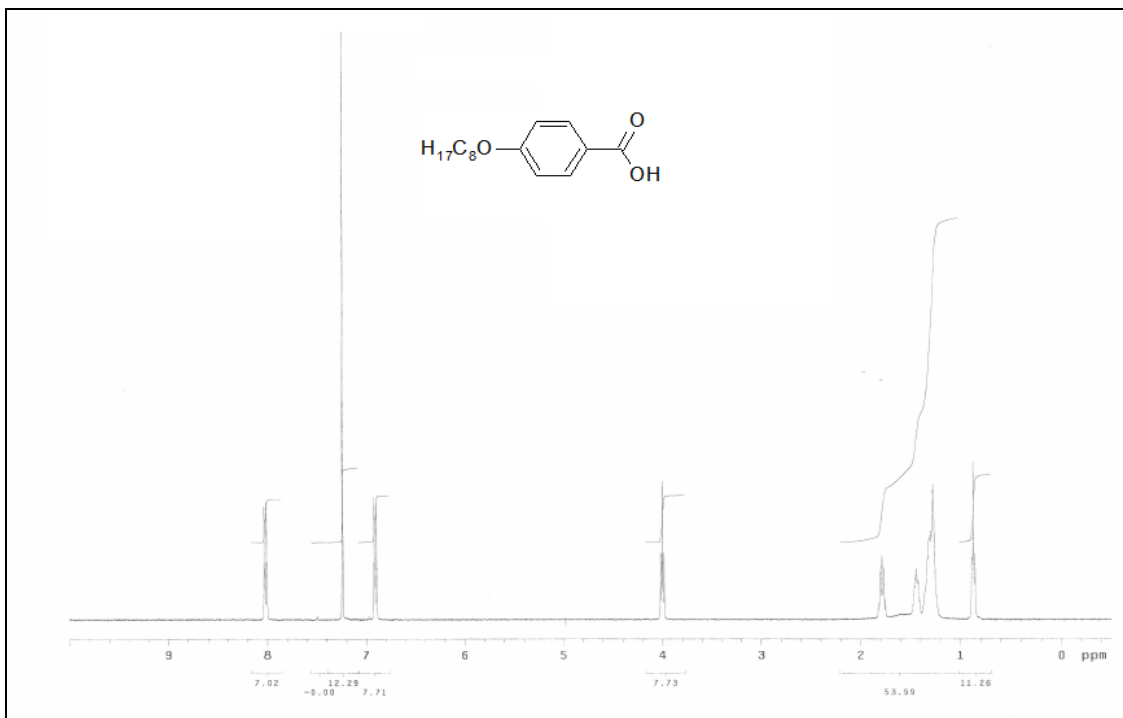


Verim: 5.3 g (% 96) beyaz kristal.

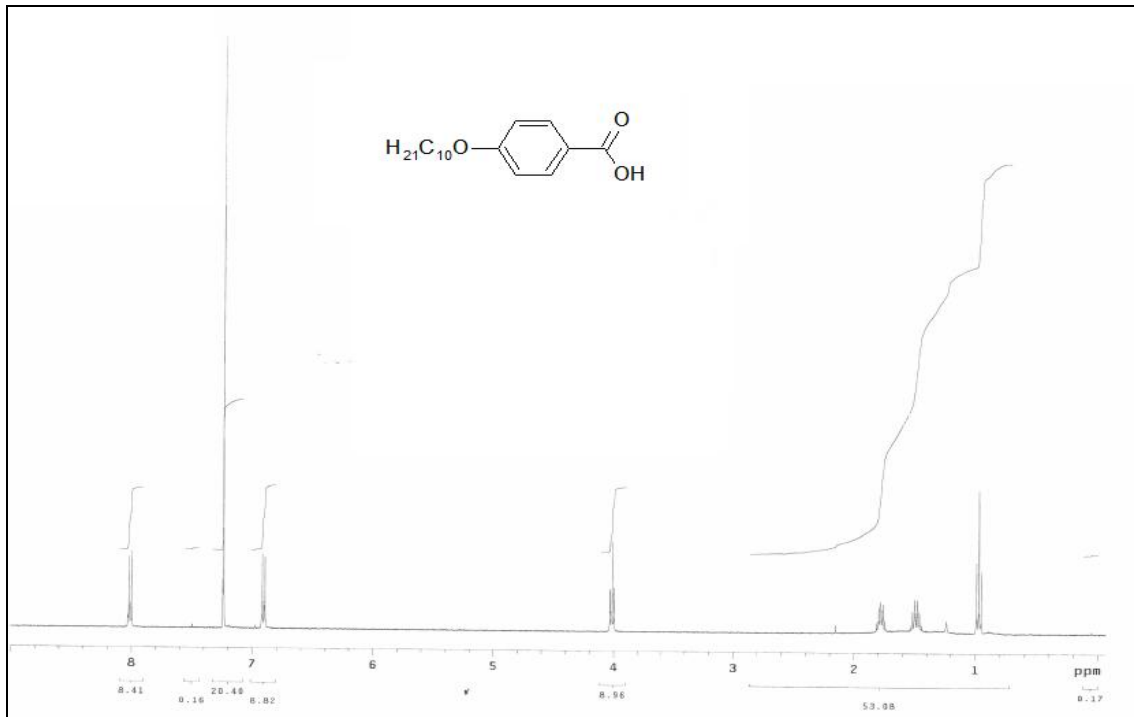
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.03 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.02 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.83-1.77 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.56-1.43 (m; 2H, CH₂), 1.35-1.26 (m; 20H, 10 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH₃).



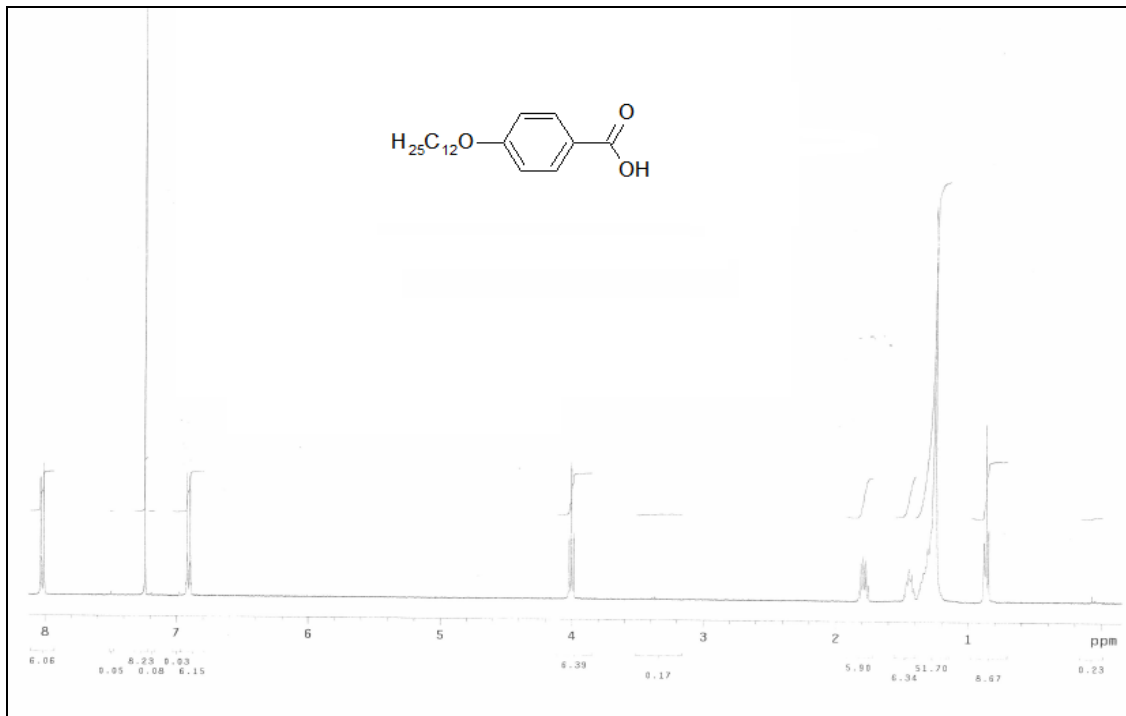
Şekil 5.7 Bileşik **2a**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃).



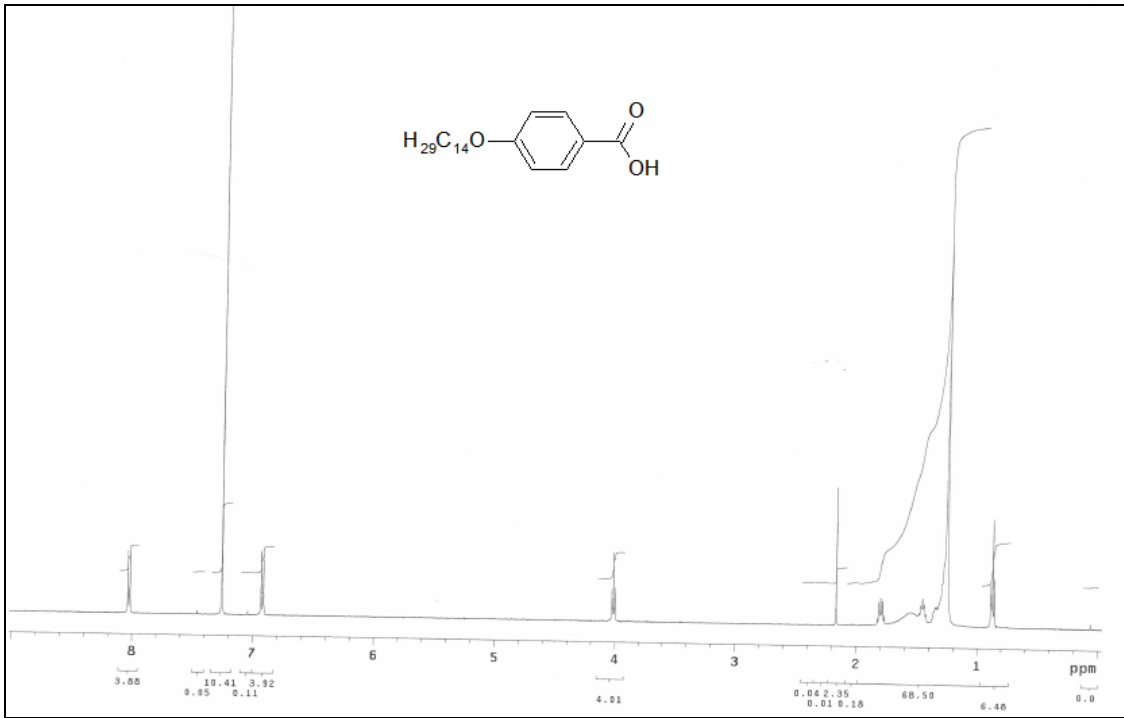
Şekil 5.8 Bileşik **2b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5.9 Bileşik **2c**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

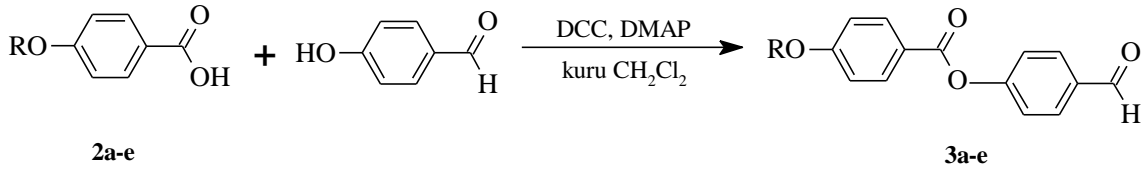


Şekil 5.10 Bileşik **2d**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5.11 Bileşik **2e**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

5.1.1.3 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiklerinin Sentezi (3a-e)



Reaktifler:

15 mmol 4-Alkiloksibenzoik asid (**2a-e**)

16.5 mmol 4-Hidroksibenzaldehit

19 mmol DCC

1.4 mmol DMAP

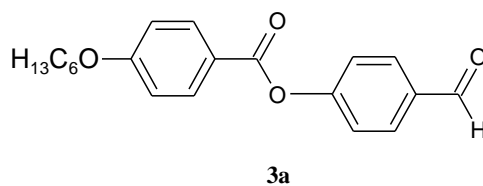
120 ml kuru CH₂Cl₂

Yöntem:

4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3a-e**) bileşiklerinin sentezi için, 4-Alkiloksibenzoik asid (**2a-e**) CH₂Cl₂'da çözülerek üzerine 4-Hidroksibenzaldehit, DCC ve DMAP eklenir. Azot atmosferi altında, oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CHCl₃ ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, CHCl₃).

Bileşik **3a-e**'nin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.12-5.21).

4-[(4-Hekziloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3a) [58] (C₂₀H₂₂O₄; 326.39 g/mol):

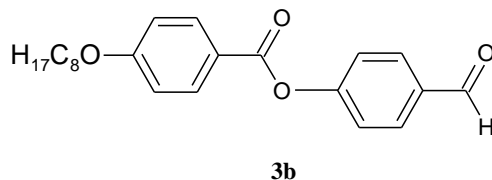


Verim: 4.4 g (% 90) beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.95 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.83-1.78 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.49-1.45 (m; 2H, CH₂), 1.37-1.32 (m; 4H, 2 CH₂), 0.91 (t, *J* ≈ 7.2 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 190.80 (s; CHO), 163.01 (s; COO), 163.87, 155.93, 133.94, 120.89 (4s; 4 Ar-C), 132.39, 131.16, 122.56, 114.47 (4d; 8 Ar-CH), 68.46 (t; OCH₂), 31.57, 29.10, 25.69, 22.61 (4t; 4 CH₂), 14.02 (q; CH₃).

4-[(4-Oktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3b) [58] (C₂₂H₂₆O₄; 354.45 g/mol):

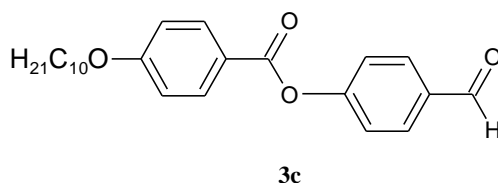


Verim: 4.9 g (% 92) beyaz kristal.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.83-1.78 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.49-1.43 (m; 2H, CH₂), 1.38-1.24 (m; 8H, 4 CH₂), 0.88 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 190.94 (s; CHO), 164.22 (s; COO), 163.89, 155.93, 133.90, 120.82 (4s; 4 Ar-C), 132.42, 131.21, 122.59, 114.42 (4d; 8 Ar-CH), 68.41 (t; OCH₂), 31.78, 29.30, 29.20, 29.07, 25.97, 22.63 (6t; 6 CH₂), 14.07 (q; CH₃).

4-[(4-Desiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3c) [58] (C₂₄H₃₀O₄; 382.5 g/mol):

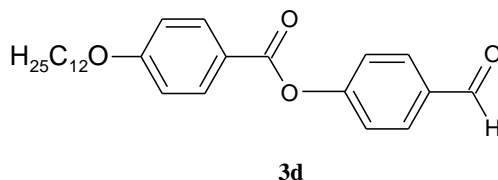


Verim: 5.2 g (% 90) beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.83-1.73 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.52-1.43 (m; 2H, CH₂), 1.35-1.20 (m; 12H, 6 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 190.69 (s; CHO), 164.06 (s; COO), 163.76, 155.82, 133.85, 120.82 (4s; 4 Ar-C), 132.33, 131.11, 122.51, 114.41 (4d; 8 Ar-CH), 68.46 (t; OCH₂), 31.97, 29.62, 29.63, 29.43, 29.38, 29.17, 26.07, 22.76 (8t; 8 CH₂), 14.19 (q; CH₃).

4-[(4-Dodesiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3d) [58] (C₂₆H₃₄O₄; 410.55 g/mol):

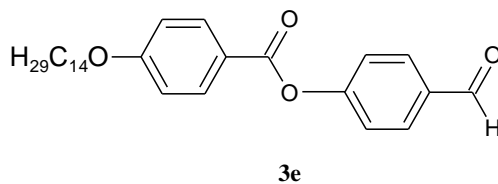


Verim: 5.9 g (% 95) beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.55-1.42 (m; 2H, CH₂), 1.37-1.16 (m; 16H, 8 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 190.79 (s; CHO), 164.13 (s; COO), 163.85, 155.89, 133.90, 120.85 (4s; 4 Ar-C), 132.37, 131.14, 122.54, 114.44 (4d; 8 Ar-CH), 68.43 (t; OCH₂), 31.93, 29.67, 29.65, 29.60, 29.56, 29.36, 29.11, 25.99, 24.71, 22.70 (10t; 10 CH₂), 14.12 (q; CH₃).

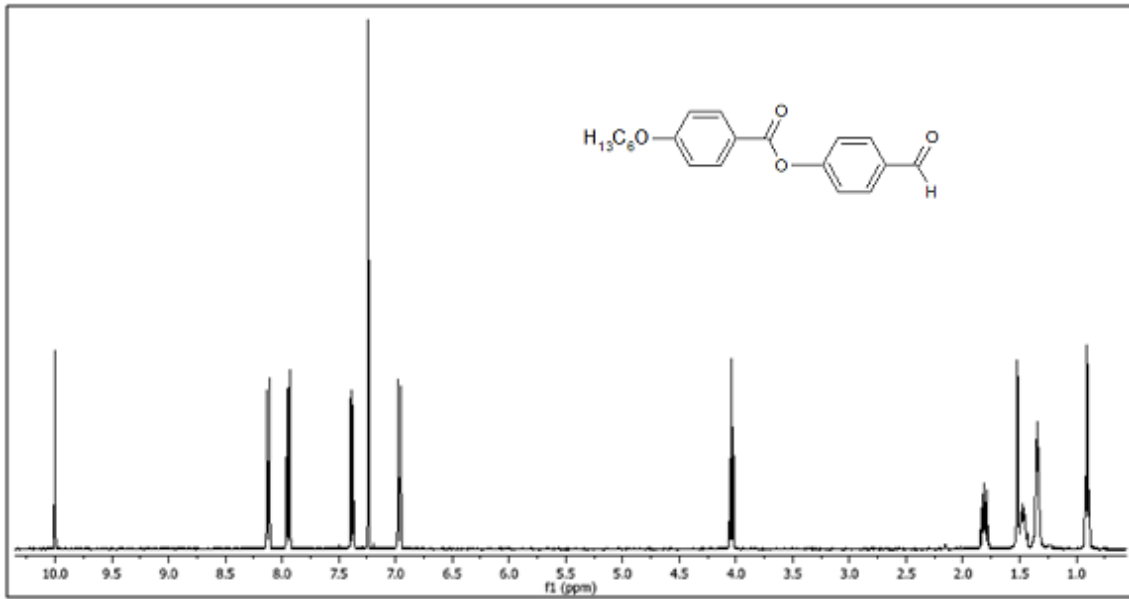
4-[(4-Tetradesiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3e) [57] (C₂₈H₃₈O₄; 438.61 g/mol):



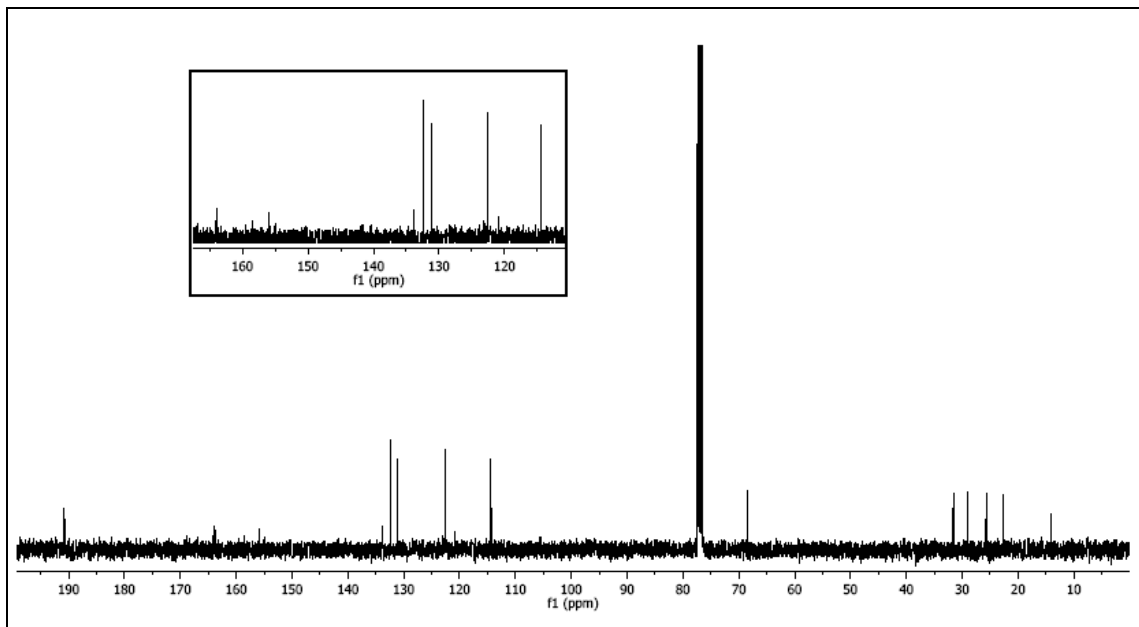
Verim: 6.3 g (% 96) beyaz kristal.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.02 (s; CHO), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.96 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.40 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.05 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.79 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.44 (m; 2H, CH₂), 1.37-1.26 (m; 20H, 10 CH₂), 0.88 (t, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH₃).

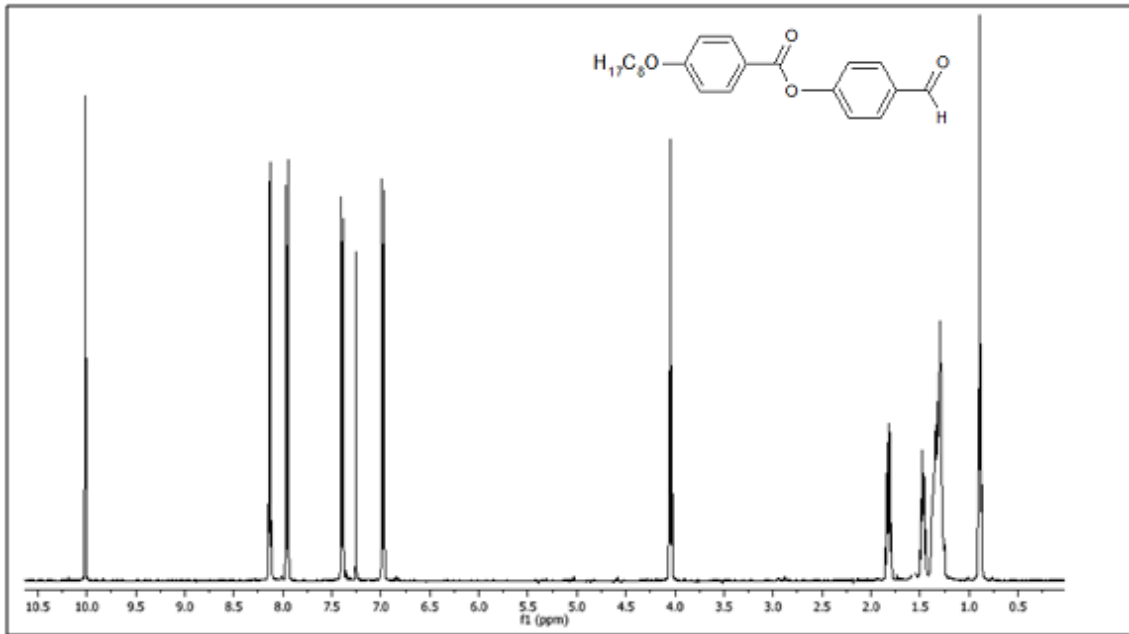
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 190.94 (s; CHO), 164.21 (s; COO), 163.87, 155.90, 133.88, 120.80 (4s; 4 Ar-C), 132.40, 131.19, 122.57, 114.42 (4d; 8 Ar-CH), 68.39 (t; OCH₂), 31.89, 29.64, 29.62, 29.61, 29.55, 29.54, 29.51, 29.32, 29.32, 29.05, 25.94, 22.65 (12t; 12 CH₂), 14.08 (q; CH₃).



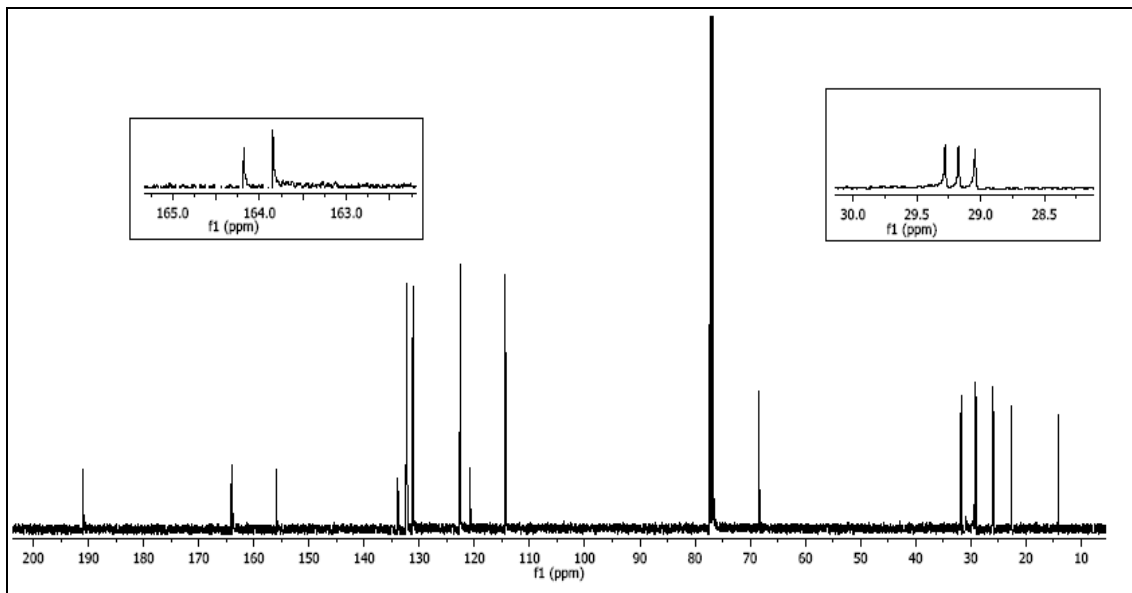
Şekil 5.12 Bileşik **3a**'nın ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).



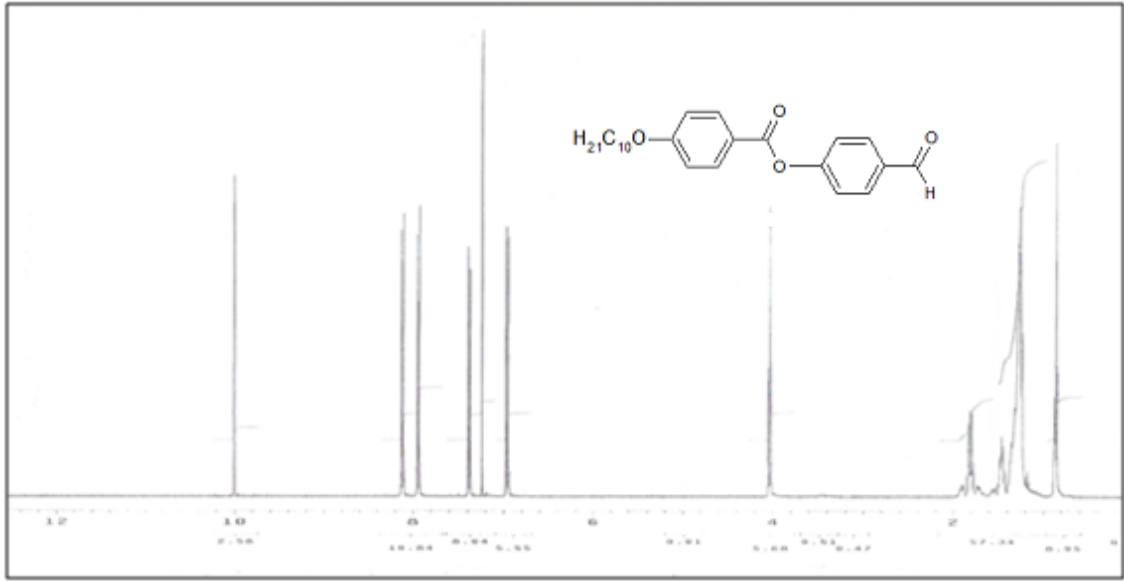
Şekil 5.13 Bileşik **3a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).



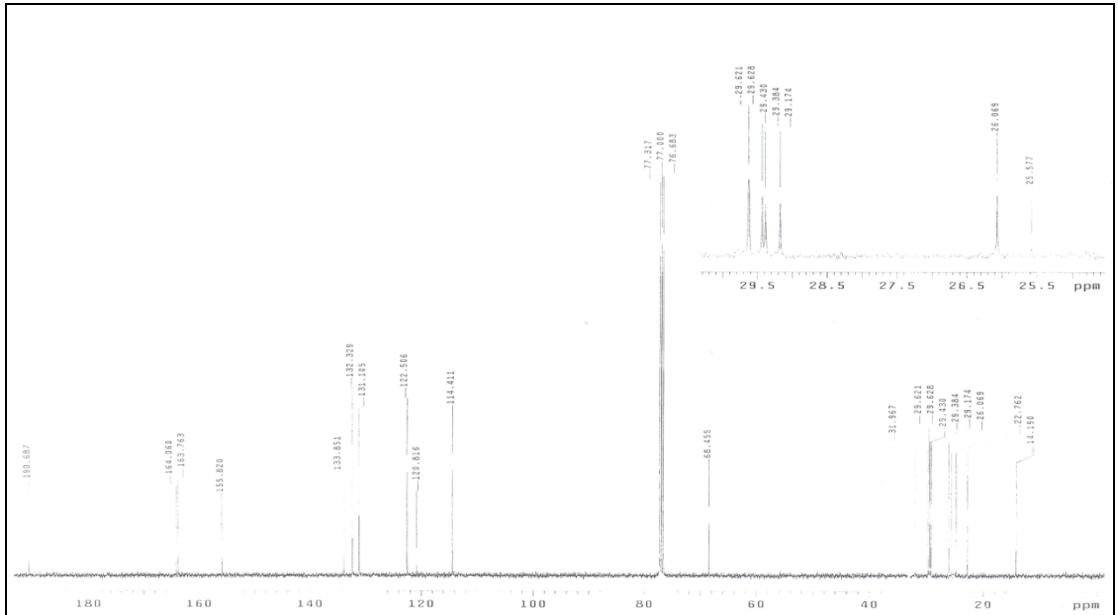
Şekil 5.14 Bileşik **3b**'nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).



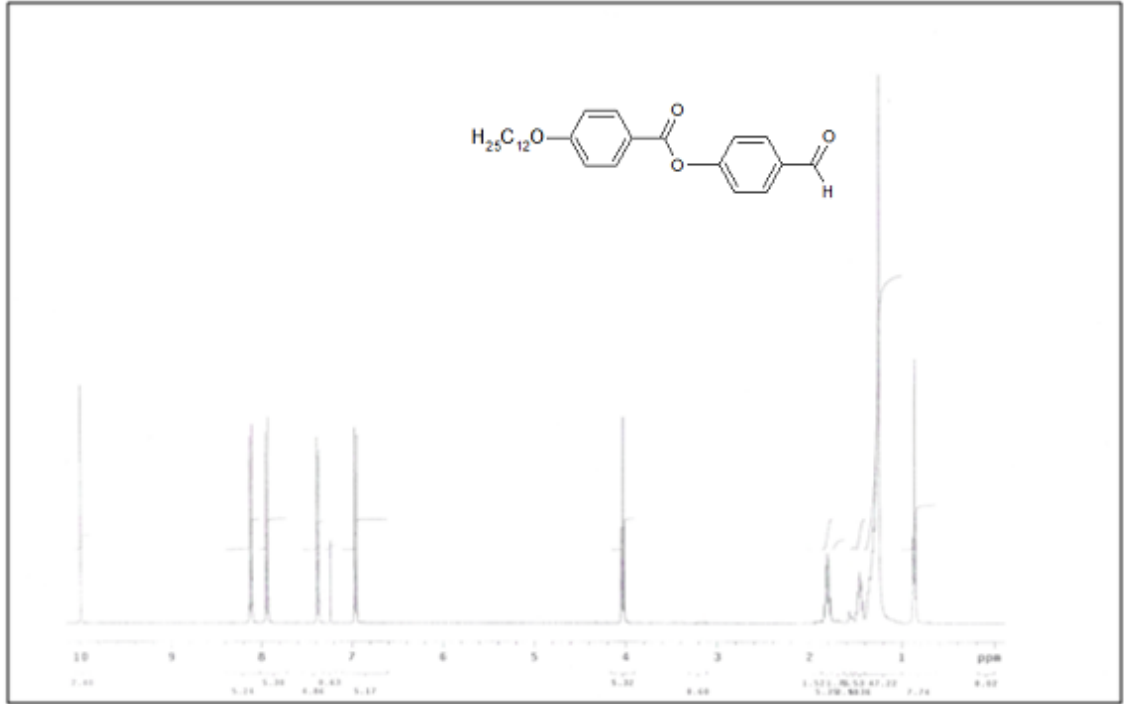
Şekil 5.15 Bileşik **3b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).



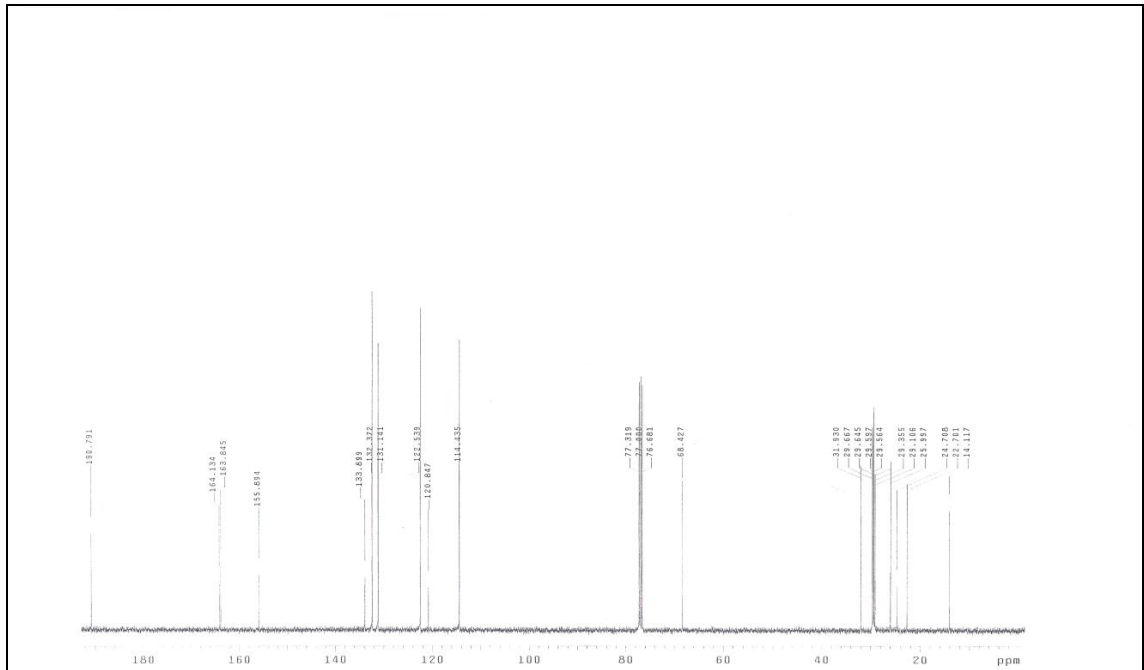
Şekil 5.16 Bileşik 3c'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).



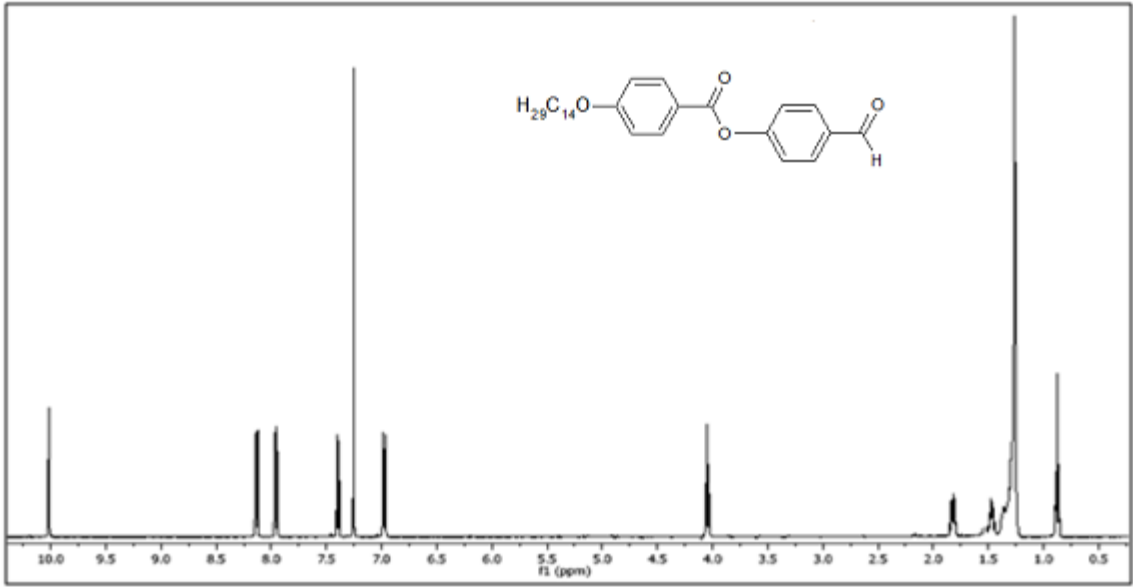
Şekil 5.17 Bileşik 3c'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).



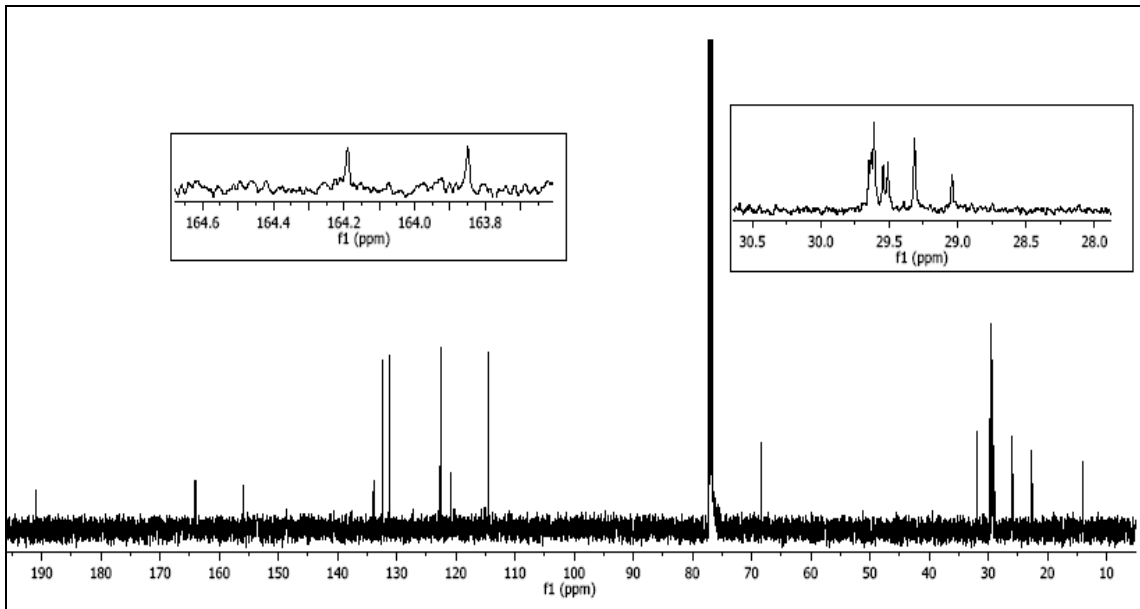
Şekil 5.18 Bileşik **3d**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5.19 Bileşik **3d**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl₃).

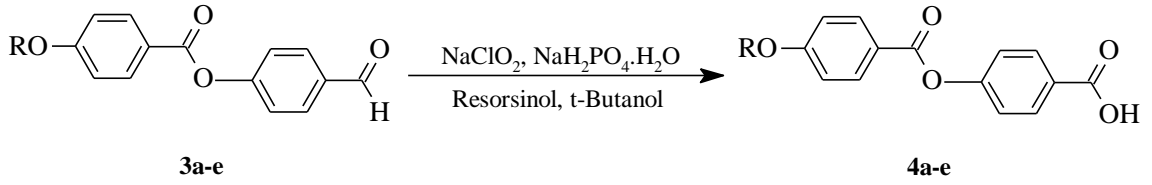


Şekil 5.20 Bileşik **3e**'nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 5.21 Bileşik **3e**'nin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

5.1.1.4 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik Asid Bileşiklerinin Sentezi (4a-e)



Reaktifler:

7 mmol 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3a-e**)

10 mmol Resorsinol

40 mmol Sodyum klorit

21 mmol Sodyumdihidrojenfosfatmonohidrat

112 ml t-Butanol

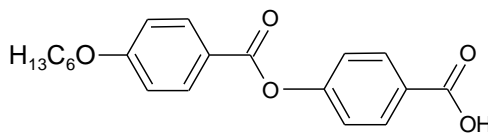
38 ml Su

Yöntem:

Bileşik **4a-e**'nin sentezi için, 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3a-e**) ve Resorsinol t-Butanol'de çözülür. NaClO₂ ve NaH₂PO₄·H₂O'nin sudaki çözeltisi reaksiyon karışımına 15 dakikalık periyod boyunca damlatma hunisi yardımıyla ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uçurulur ve kalıntı suya dökülerek 1M HCl ilavesi ile çözeltinin pH'ı 3'e ayarlanır. Çöken ham ürün krozedden süzülür, su ve hekzan ile yıkanır ve Etanol'den kristallendirilir.

Bileşik **4a-e**'nin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.22-5.31).

4-[(4-Hekziloksi)benzoiloksi]benzoik asid (4a) [59] (C₂₀H₂₂O₅; 342.39 g/mol):



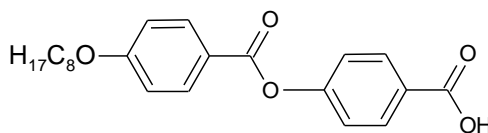
4a

Verim: 2.2 g (% 90) beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.78 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.49-1.46 (m; 2H, CH₂), 1.37-1.32 (m; 4H, 2 CH₂), 0.91 (t; *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.81 (s; COOH), 163.80 (s; COO), 163.79, 155.48, 126.42, 121.02 (4s; 4 Ar-C), 132.38, 131.82, 121.97, 114.44 (4d; 8 Ar-CH), 68.44 (t; OCH₂), 31.58, 29.10, 25.69, 22.61 (4t; 4 CH₂), 14.03 (q; CH₃).

4-[(4-Oktiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (4b) [59] (C₂₂H₂₆O₅; 370.45 g/mol):



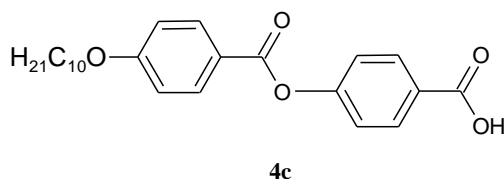
4b

Verim: 2.2 g (% 85) beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.43 (m; 2H, CH₂), 1.34-1.24 (m; 8H, 4 CH₂), 0.88 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.85 (s; COOH), 164.18 (s; COO), 163.76, 155.49, 126.50, 121.02 (4s; 4 Ar-C), 132.36, 131.82, 121.96, 114.45 (4d; 8 Ar-CH), 68.50 (t; OCH₂), 31.93, 29.45, 29.34, 29.24, 26.13, 22.79 (6t; 6 CH₂), 14.22 (q; CH₃).

4-[(4-Desiloksi)benzoiloksi]benzoik acid (4c) [60] (C₂₄H₃₀O₅; 398.50 g/mol):

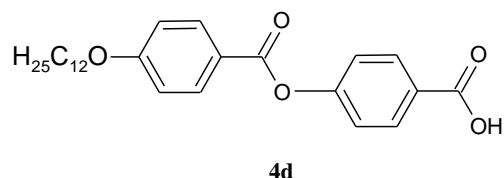


Verim: 2.5 g (% 88) beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.84-1.78 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.49-1.43 (m; 2H, CH₂), 1.35-1.24 (m; 12H, 6 CH₂), 0.87 (t; *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.82 (s; COOH), 164.32 (s; COO), 163.83, 155.50, 126.51, 120.97 (4s; 4 Ar-C), 132.41, 131.85, 121.99, 114.42 (4d; 8 Ar-CH), 68.40 (t; OCH₂), 31.89, 29.55, 29.54, 29.35, 29.31, 29.09, 25.98, 22.67 (8t; 8 CH₂), 14.10 (q; CH₃).

4-[(4-Dodesiloksi)benzoiloksi]benzoik acid (4d) [61] (C₂₆H₃₄O₅; 426.55 g/mol):

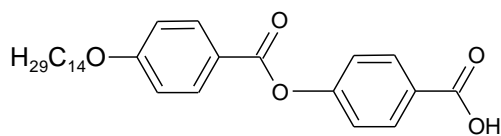


Verim: 2.7 g (% 90) beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.77 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.43 (m; 2H, CH₂), 1.35-1.19 (m; 16H, 8 CH₂), 0.87 (t; *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.86 (s; COOH), 164.14 (s; COO), 163.71, 155.43, 126.44, 120.97 (4s; 4 Ar-C), 132.31, 131.77, 121.92, 114.40 (4d; 8 Ar-CH), 68.45 (t; OCH₂), 32.00, 29.80, 29.74, 29.71, 29.67, 29.64, 29.44, 29.19, 26.08, 22.78 (10t; 10 CH₂), 14.20 (q; CH₃).

4-[(4-Tetradesiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (4e) [62] (C₂₈H₃₈O₅; 454.61 g/mol):

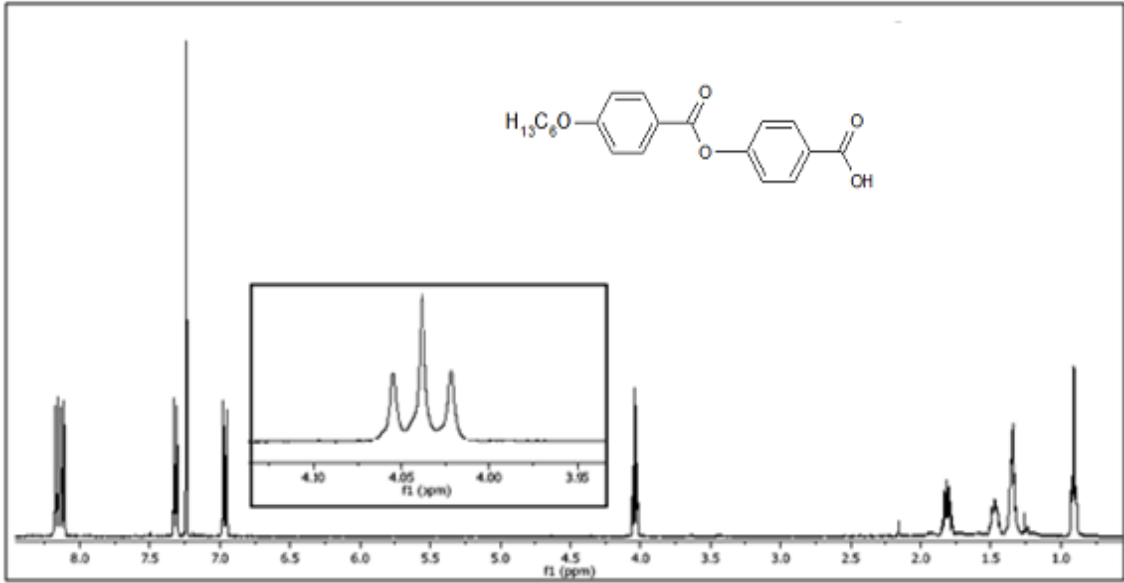


4e

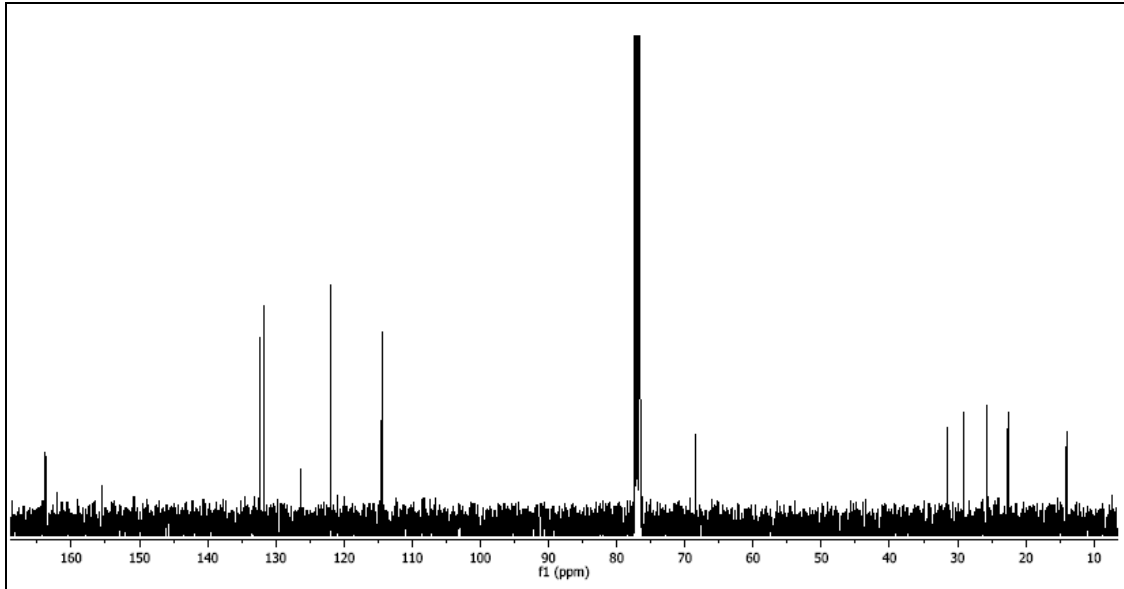
Verim: 3 g (% 95) beyaz kristal.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.16 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.25 (m; 22H, 11 CH₂), 0.87 (t; *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

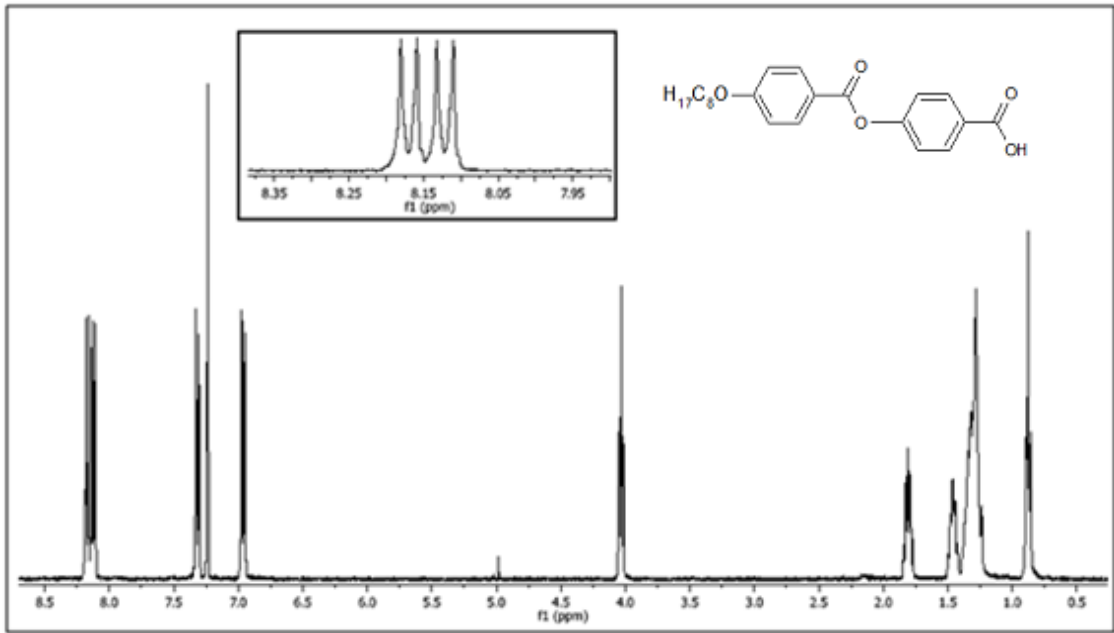
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.80 (s; COOH), 164.20 (s; COO), 163.71, 155.37, 126.22, 120.98 (4s; 4 Ar-C), 132.31, 131.74, 121.92, 114.40 (4d; 8 Ar-CH), 68.46 (t; OCH₂), 32.00, 29.82, 29.80, 29.74, 29.71, 29.67, 29.64, 29.44, 29.19, 26.08, 22.78, 20.92 (12t; 12 CH₂), 14.20 (q; CH₃).



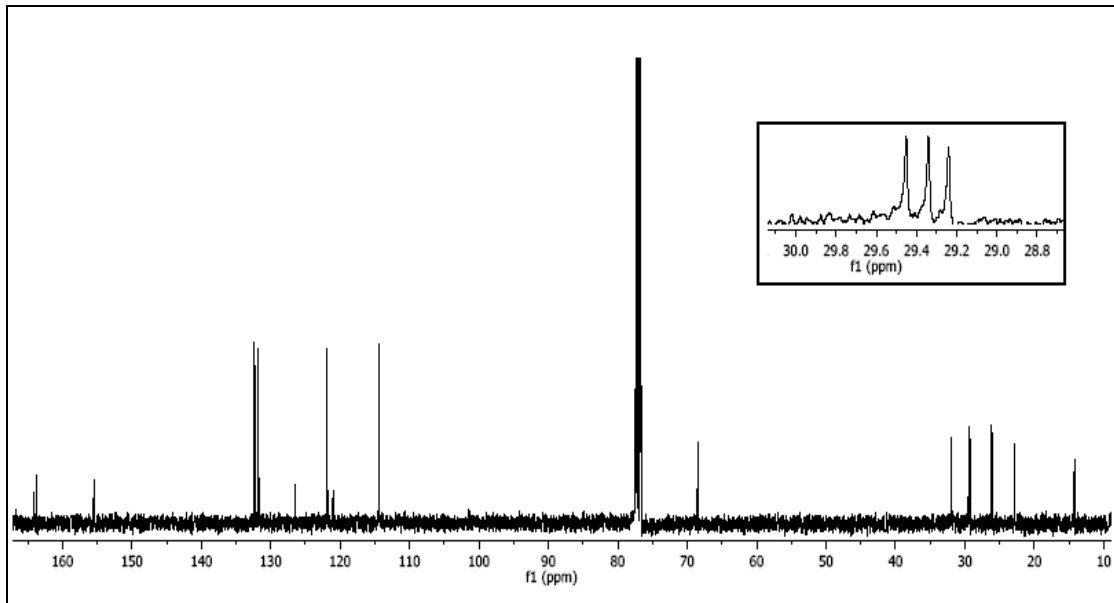
Şekil 5.22 Bileşik **4a**'nın ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



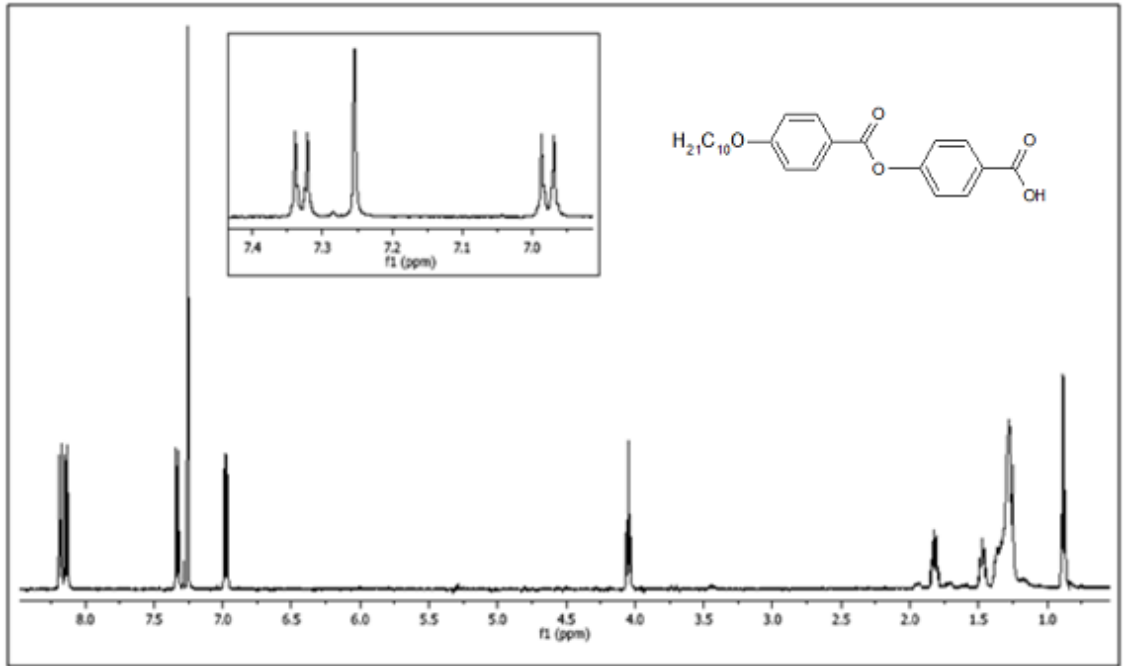
Şekil 5.23 Bileşik **4a**'nın ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).



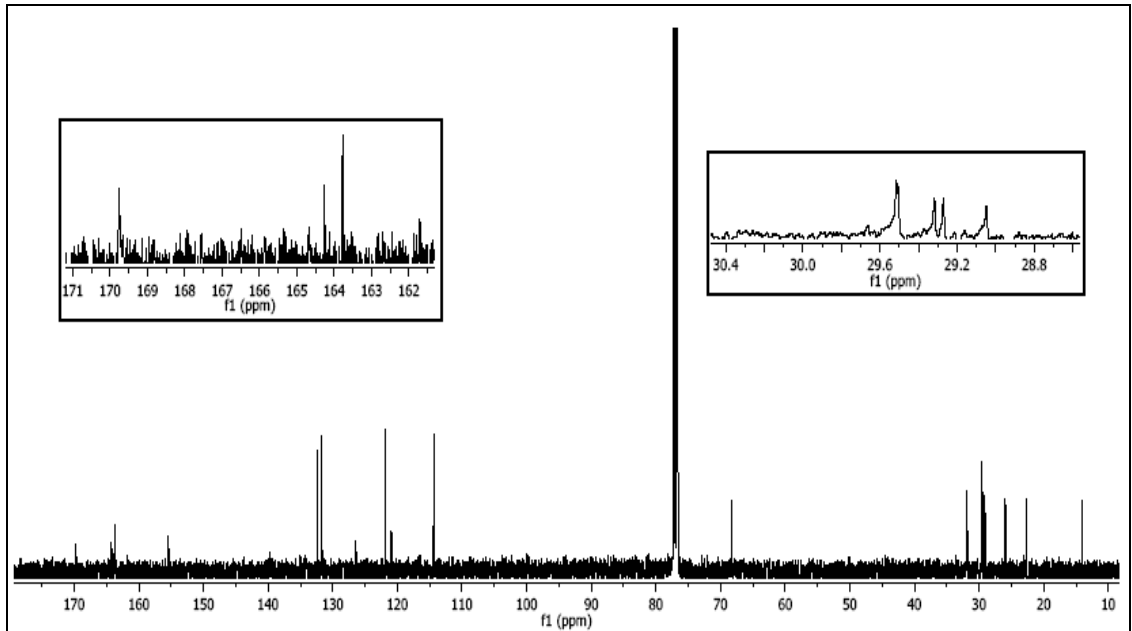
Şekil 5.24 Bileşik **4b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).



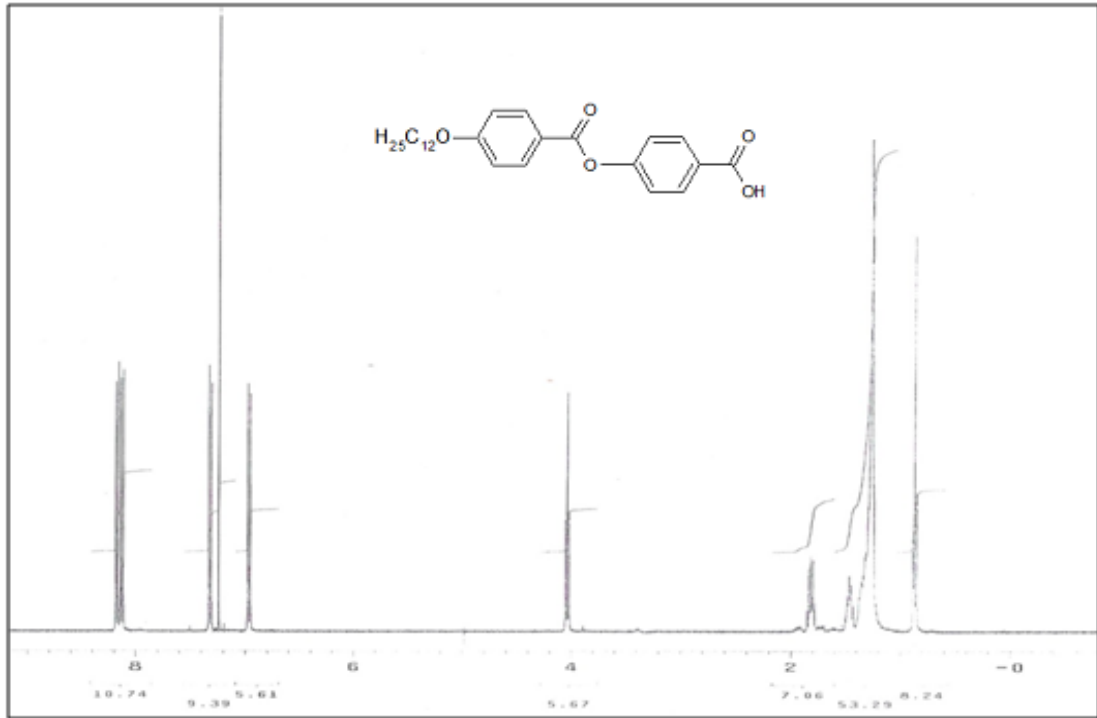
Şekil 5.25 Bileşik **4b**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).



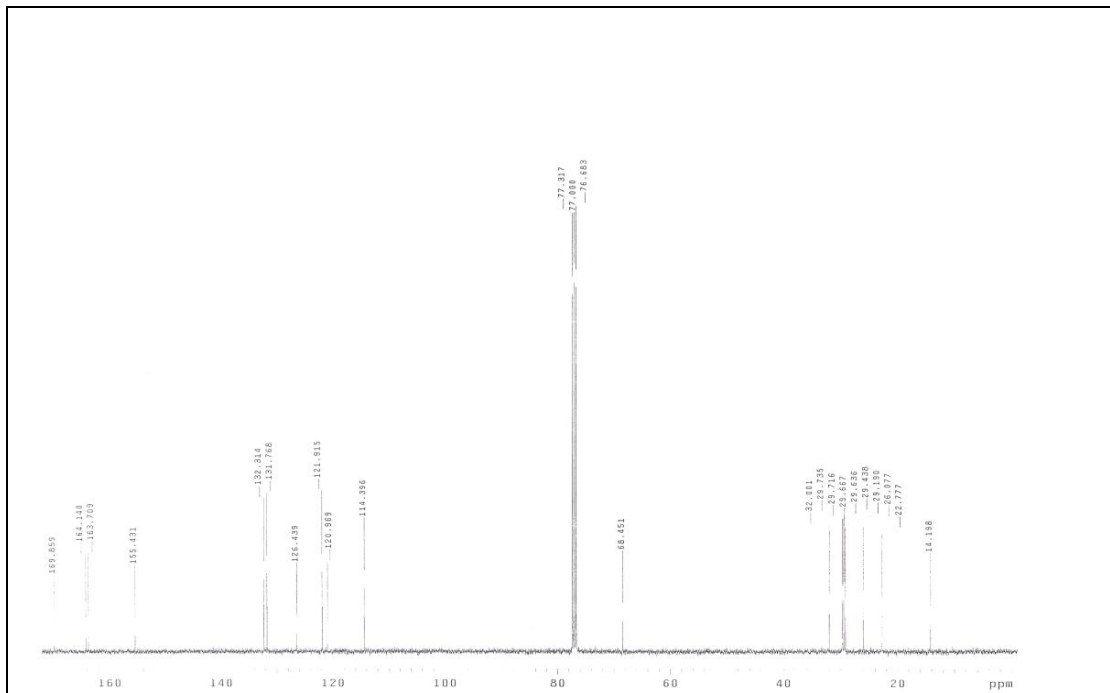
Şekil 5.26 Bileşik **4c**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).



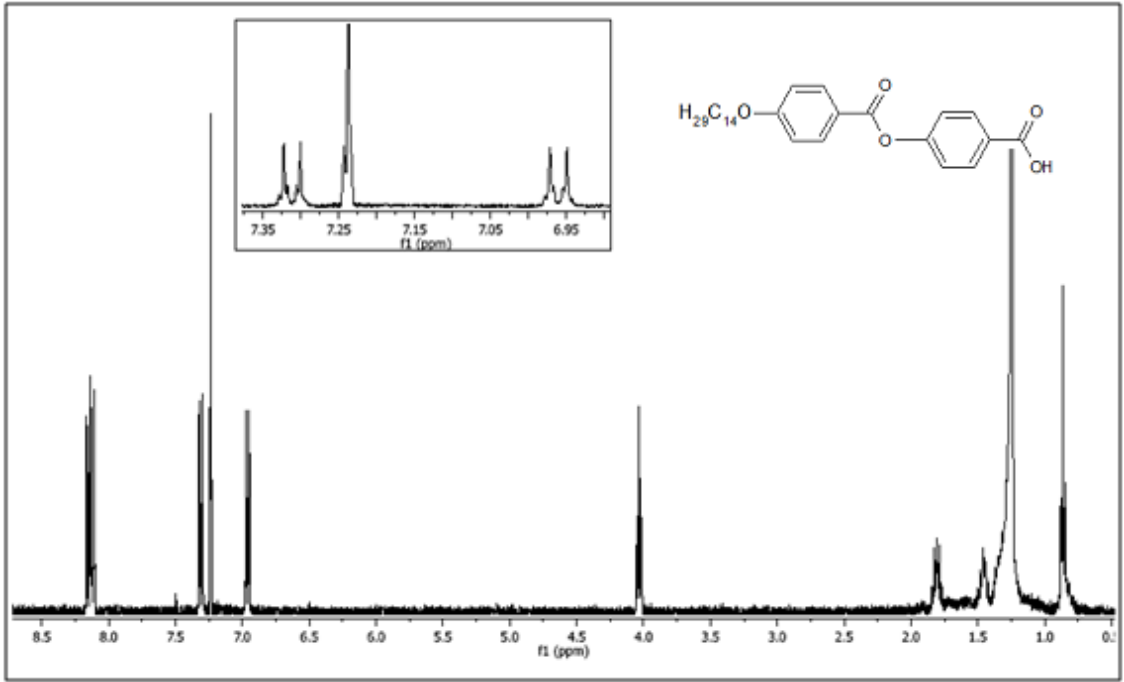
Şekil 5.27 Bileşik **4c**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).



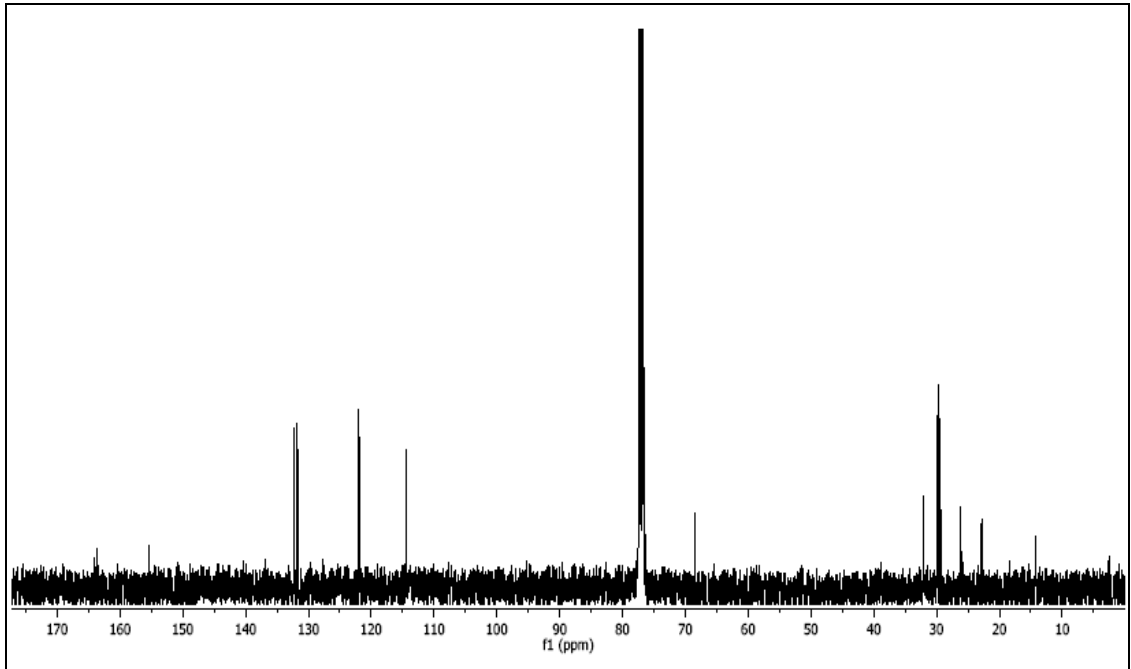
Şekil 5.28 Bileşik **4d**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5.29 Bileşik **4d**'nin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).



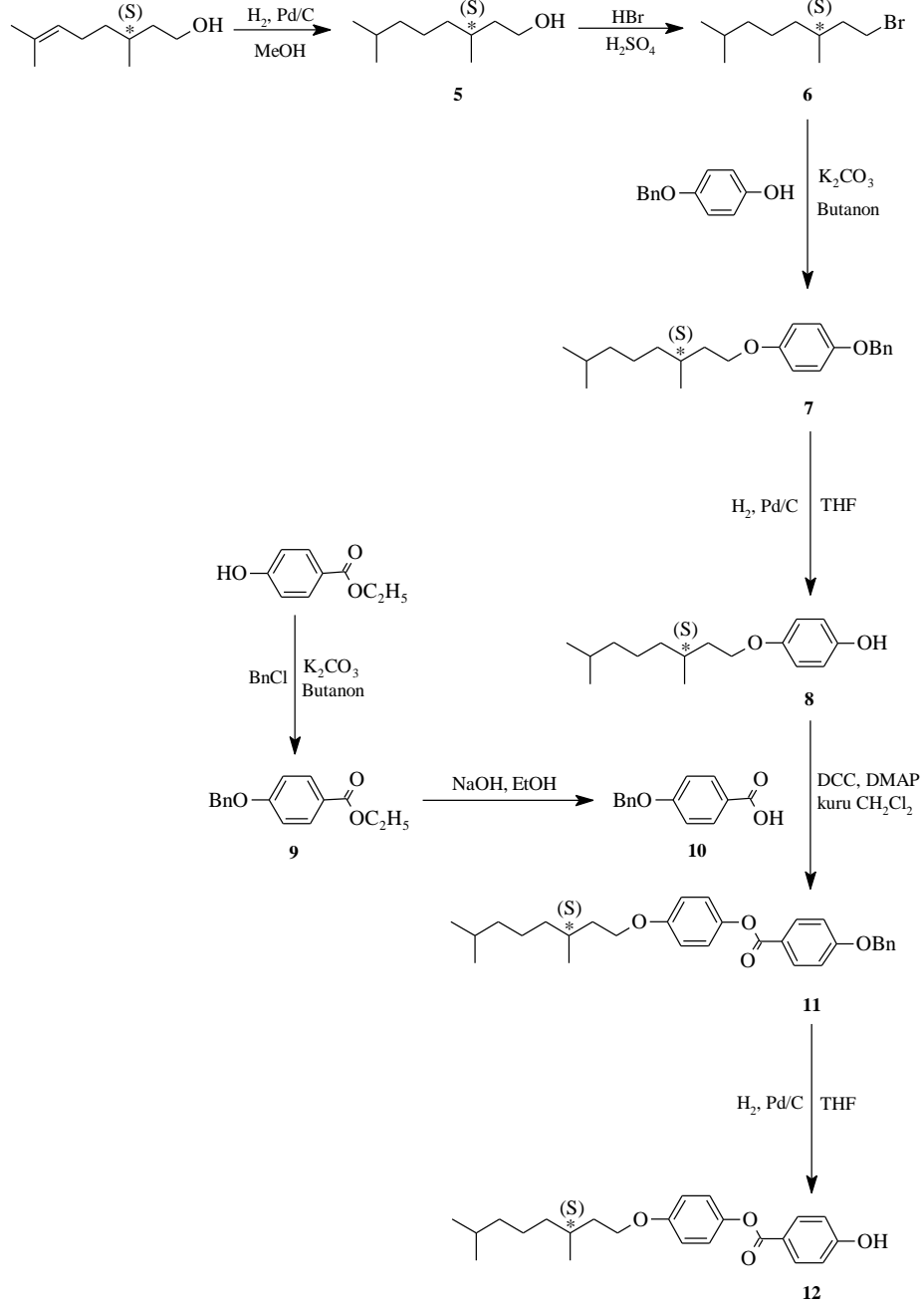
Şekil 5.30 Bileşik 4e'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).



Şekil 5.31 Bileşik 4e'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

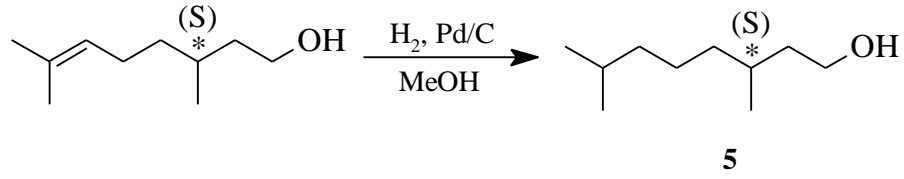
5.1.2 Fenol Türevi Kiral Linear Yan Ünitenin Sentezi

Simetrik olmayan yeni "banana-shaped" bileşiklerin linear sert çekirdek ünitesini oluşturacak olan hidroksil uçlu dallanmış zincirli bileşiğin eldesi, Şekil 5.32’de sunulan sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.32 Kiral kalamitik molekül geometrili Bileşik **12**'nin sentez şeması.

5.1.2.1 (S)-3,7-Dimetiloktanol (5) [63] (C₁₀H₂₂O; 158.29 g/mol)



Reaktifler:

32 mmol (S)-(-)-β-Sitronellol

Pd/C katalizörü (%10 Pd)

75 ml Metanol

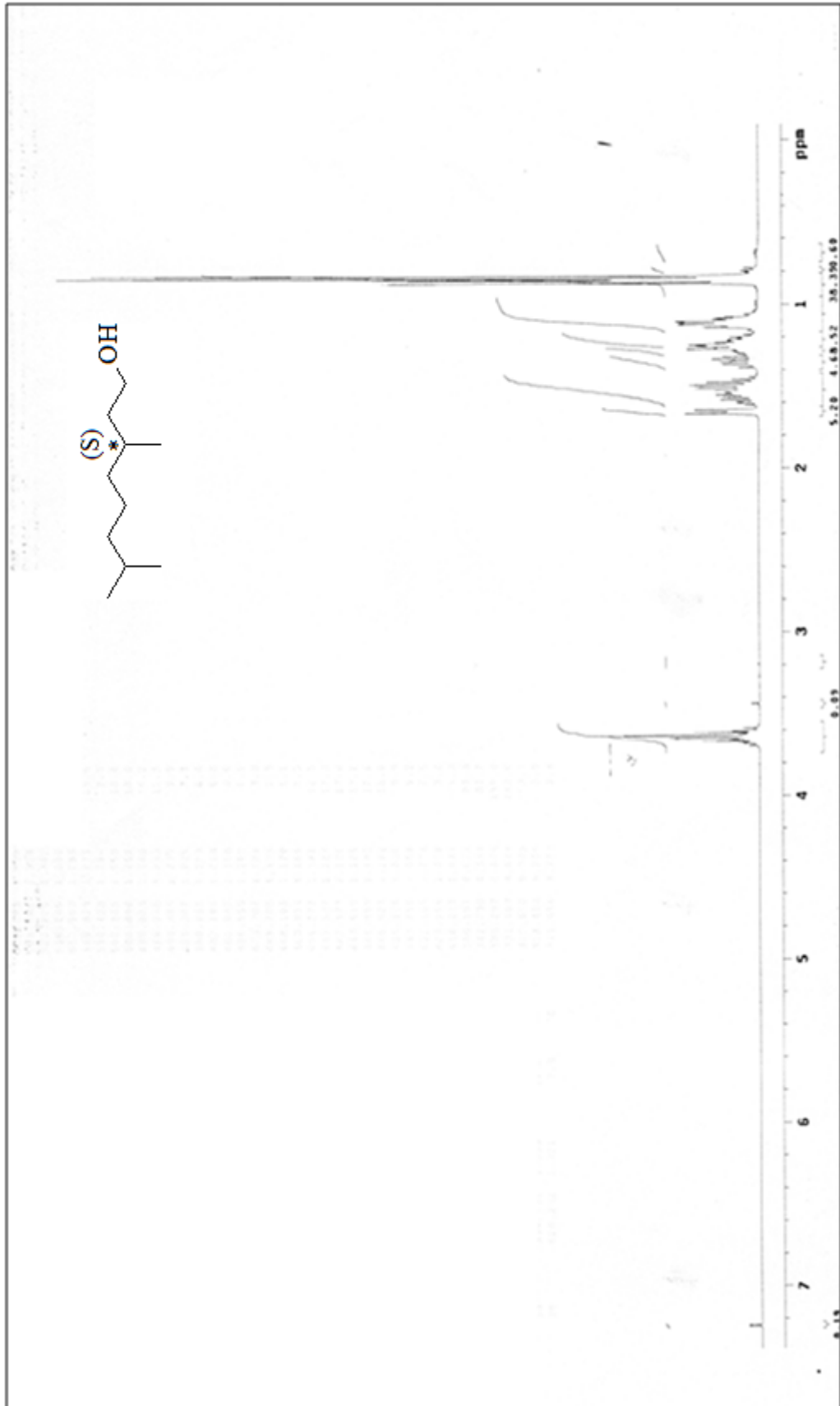
Yöntem:

(S)-3,7-Dimetiloktanol (5) bileşiğinin sentezi için, (S)-(-)-β-sitronellol metanolde çözülür. Argon atmosferi altında katalitik miktar Pd/C katalizörü eklenir ve reaksiyon karışımından H₂ gazı geçirilir. Reaksiyon karışımı H₂ atmsferinde 40 °C'de ve 4 bar basınçta (hidrojen basıncı) 17 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Elde edilen karışımındaki katalizör silikajelden süzülür ve metanol ile yıkanır. Çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan) yapılarak saflaştırılır.

Verim: 5 g (% 99) açık sarı yağimsı sıvı.

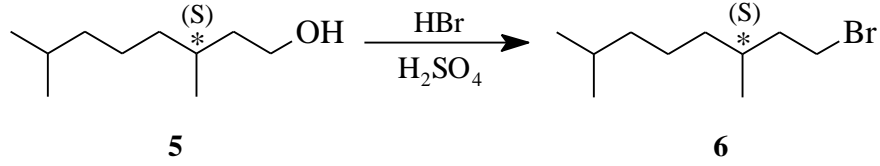
Bileşik 5'in yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.33).

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 5.33 Bileşik 5'in ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

5.1.2.2 (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (6) [64] (C₁₀H₂₁Br; 221.18 g/mol)



Reaktifler:

40 mmol (S)-3,7-Dimetiloktanol (5)

25 ml HBr

5 ml H₂SO₄

0.35 g Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat

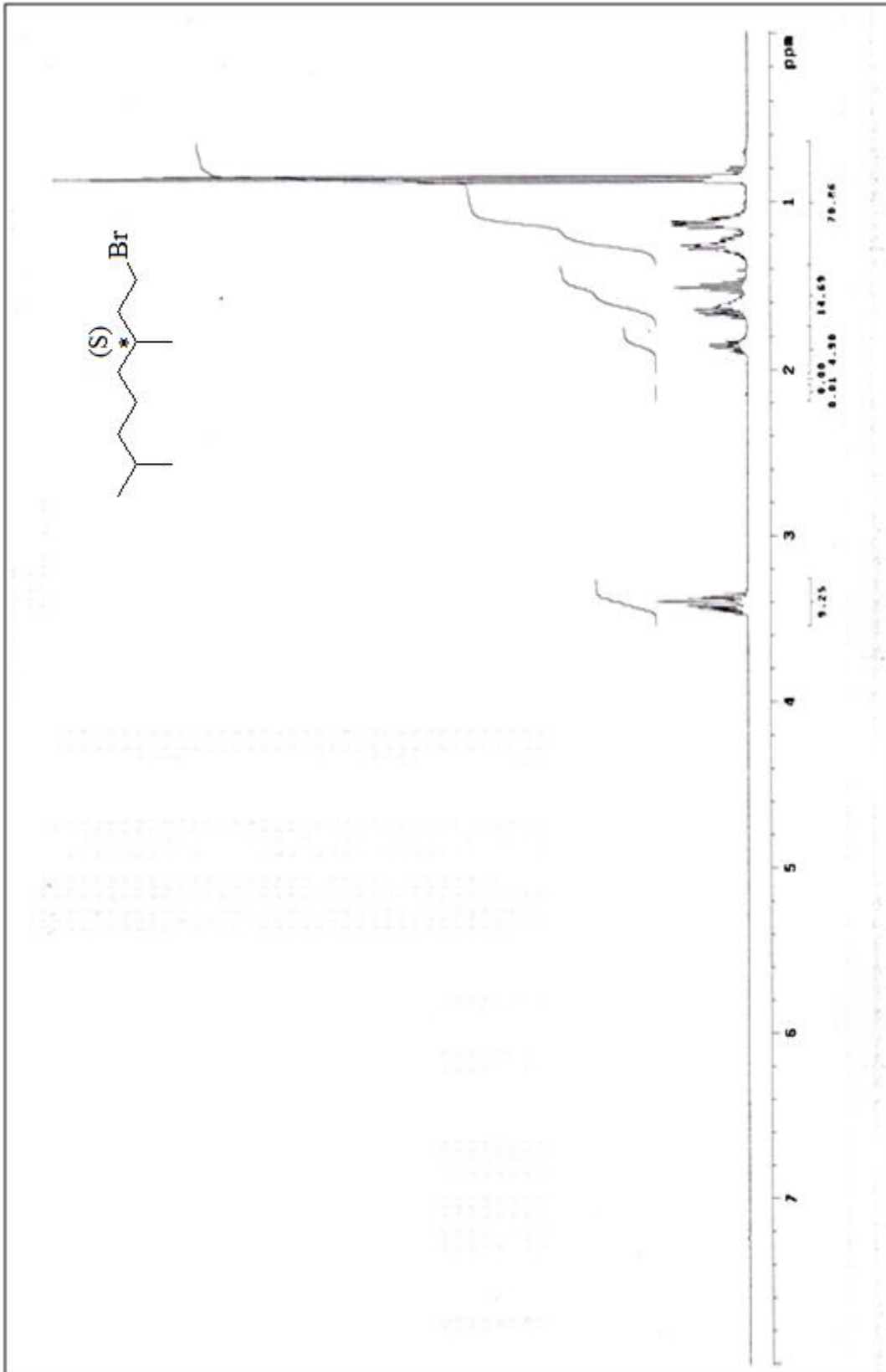
Yöntem:

(S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (6) bileşiminin sentezi için (S)-3,7-Dimetiloktanol üzerine HBr ve H₂SO₄ (% 48'lik) eklendikten sonra, 0.35 g Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat ilave edilerek geri soğutucu altında 20 saat kaynatılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CHCl₃ ile yıkanır, çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün CHCl₃ ve doymuş tuzlu su çözeltisi ile üç kez ekstrakte edilir, MgSO₄ ile kurutulur ve çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uçurulur. Elde edilen madde silikajel üzerinden süzülür, hekzan ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Verim: 6.4 g (% 72) açık sarı kıvamlı sıvı.

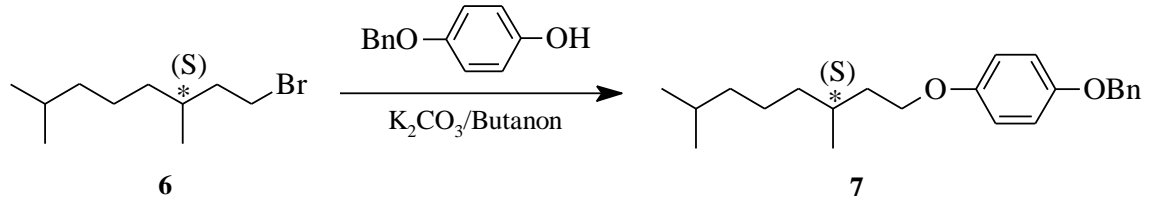
Bileşik 6'nın yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.34).

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, 4CH₂), 0.88-0.84 (m; 9H, 3CH₃).



Şekil 5.34 Bileşik **6**'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

5.1.2.3 (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (7) [65] (C₂₃H₃₂O₂; 340.50g/mol)



Reaktifler:

25 mmol 3,7-Dimetiloktilbromür (6)

16 mmol 4-Benziloksifenol

25 mmol K₂CO₃

135 ml 2-Butanon

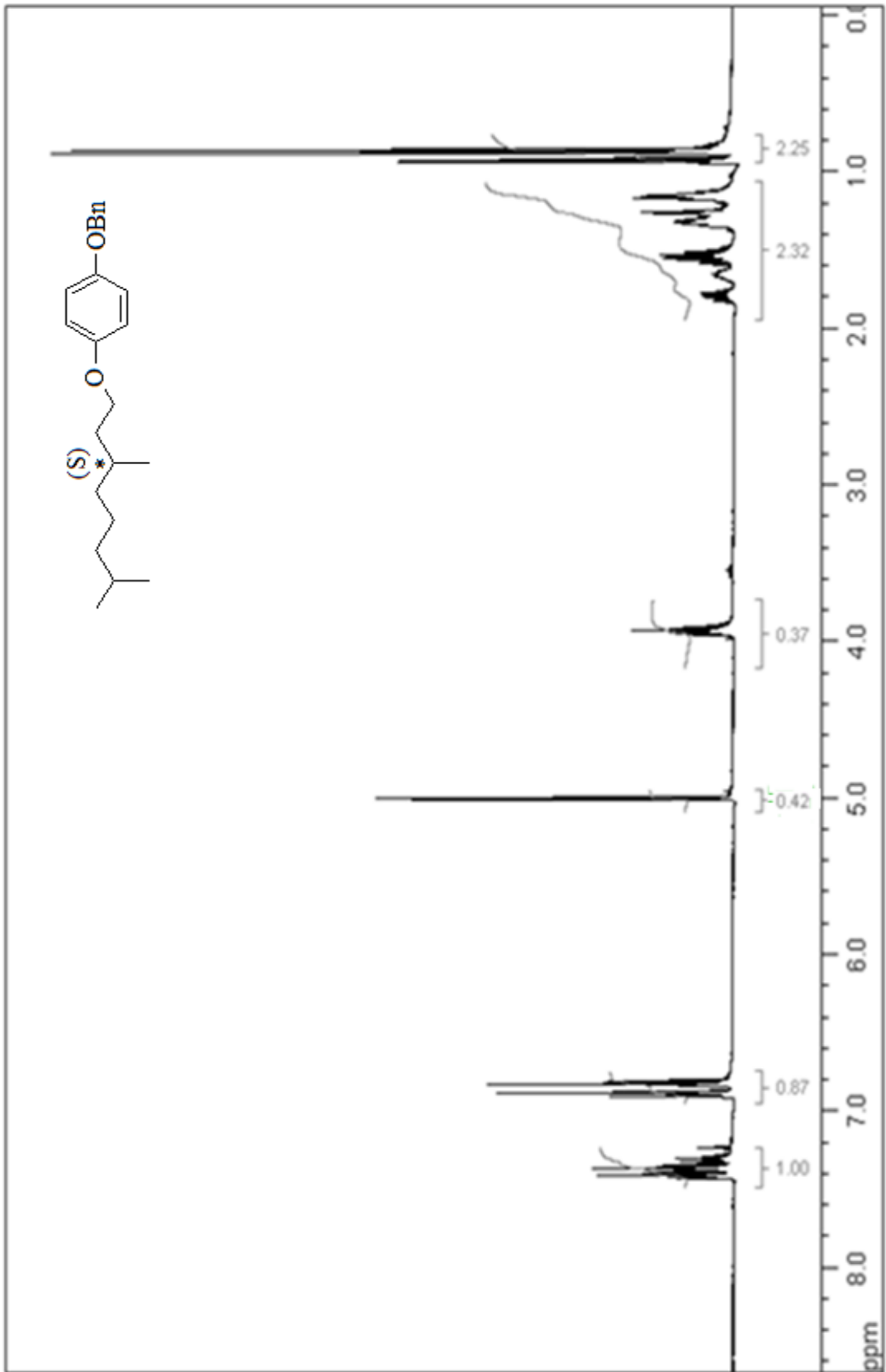
Yöntem:

3,7-Dimetiloktil-4-Benziloksifenil eter (7) bileşiğinin sentezi için, butanon çözeltisi içindeki 4-Benziloksifenol, 3,7-Dimetiloktilbromür (6) ve K₂CO₃ bileşiği azot atmosferinde geri soğutucu altında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcıda vakum altında çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA (20:1)).

Verim: 5 g (% 92) sarı sıvı.

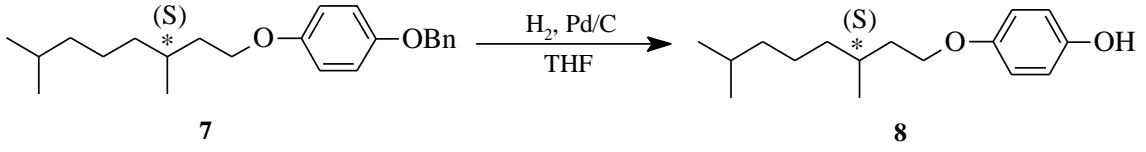
Bileşik 7'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.35).

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 5.35 Bileşik 7'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

5.1.2.4 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (**8**) [66] (C₁₆H₂₆O₂; 250.38 g/mol)



Reaktifler:

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

0.1 g Pd/C (%10 Pd)

50 ml kuru THF

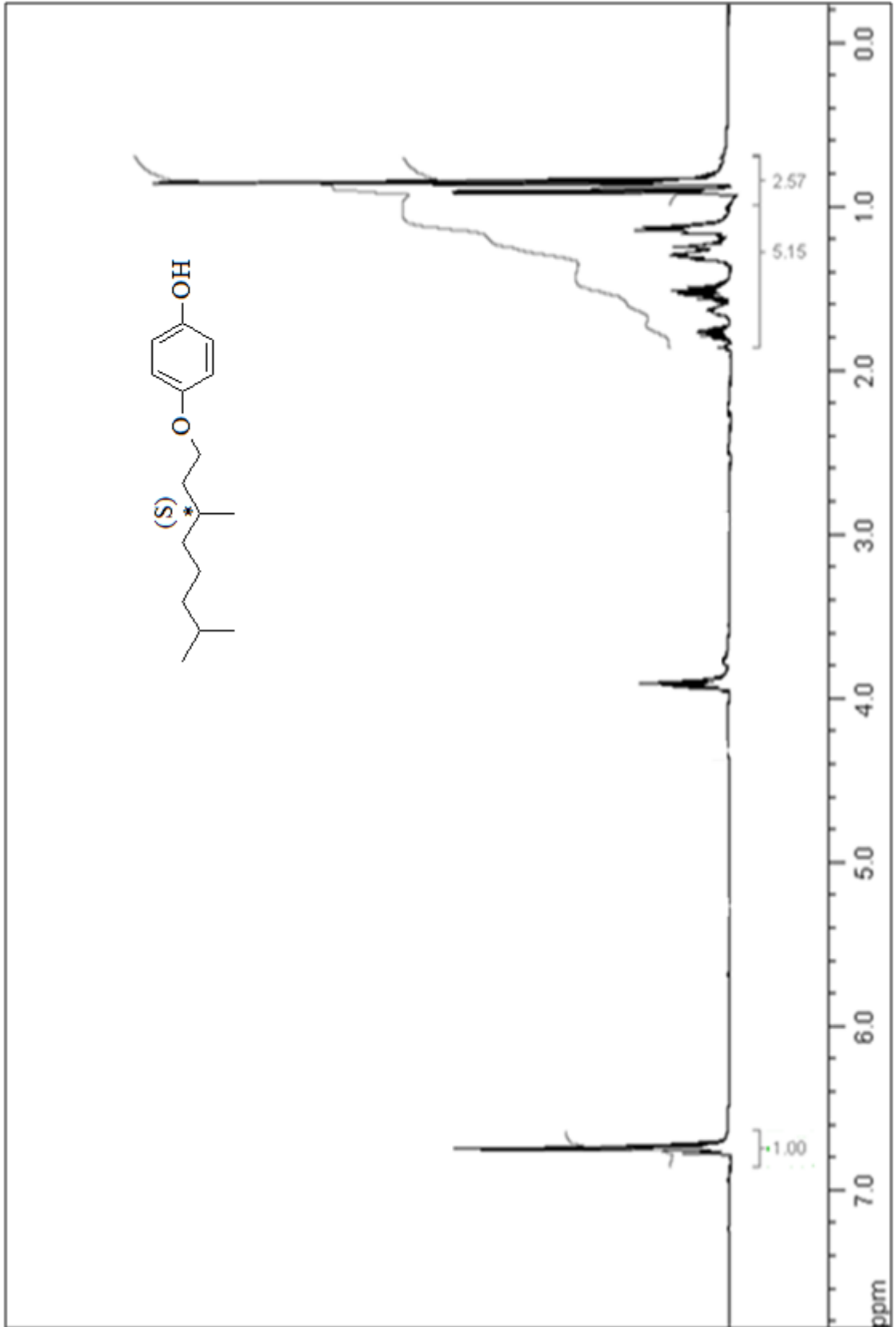
Yöntem:

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (**8**) bileşiğinin sentezi için, (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (**7**) THF'de çözülür ve Ar atmosferi altında katalitik miktar Pd/C (% 10 Pd) ilave edilir. Reaksiyon karışımı, H₂ atmosferinde, 40 °C'de ve 4 bar basınçta 7 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımındaki katalizör silikajelden süzülerek ayrılır ve çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, diklorometan) ve sonrasında hekzan ile kristalizasyon yapılarak saflaştırılır.

Verim: 1.2 g (% 95) sarı kıvamlı sıvı.

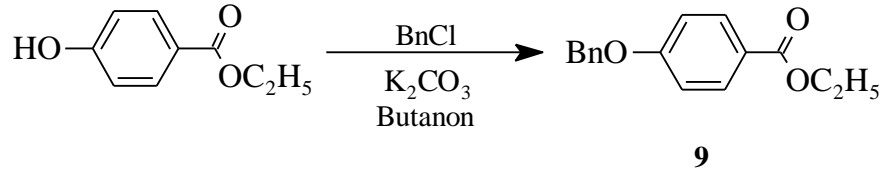
Bileşik **8**'in yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.36).

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 5.36 Bileşik **8**'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

5.1.2.5 Etil-4-Benziloksibenzoat (9) [67] (C₁₆H₁₆O₃; 256.30 g/mol)



Reaktifler:

38.8 mmol Etil-4-hidroksibenzoat

58.2 Benzilchlorür

58.2 mmol K₂CO₃

150 ml 2-Butanon

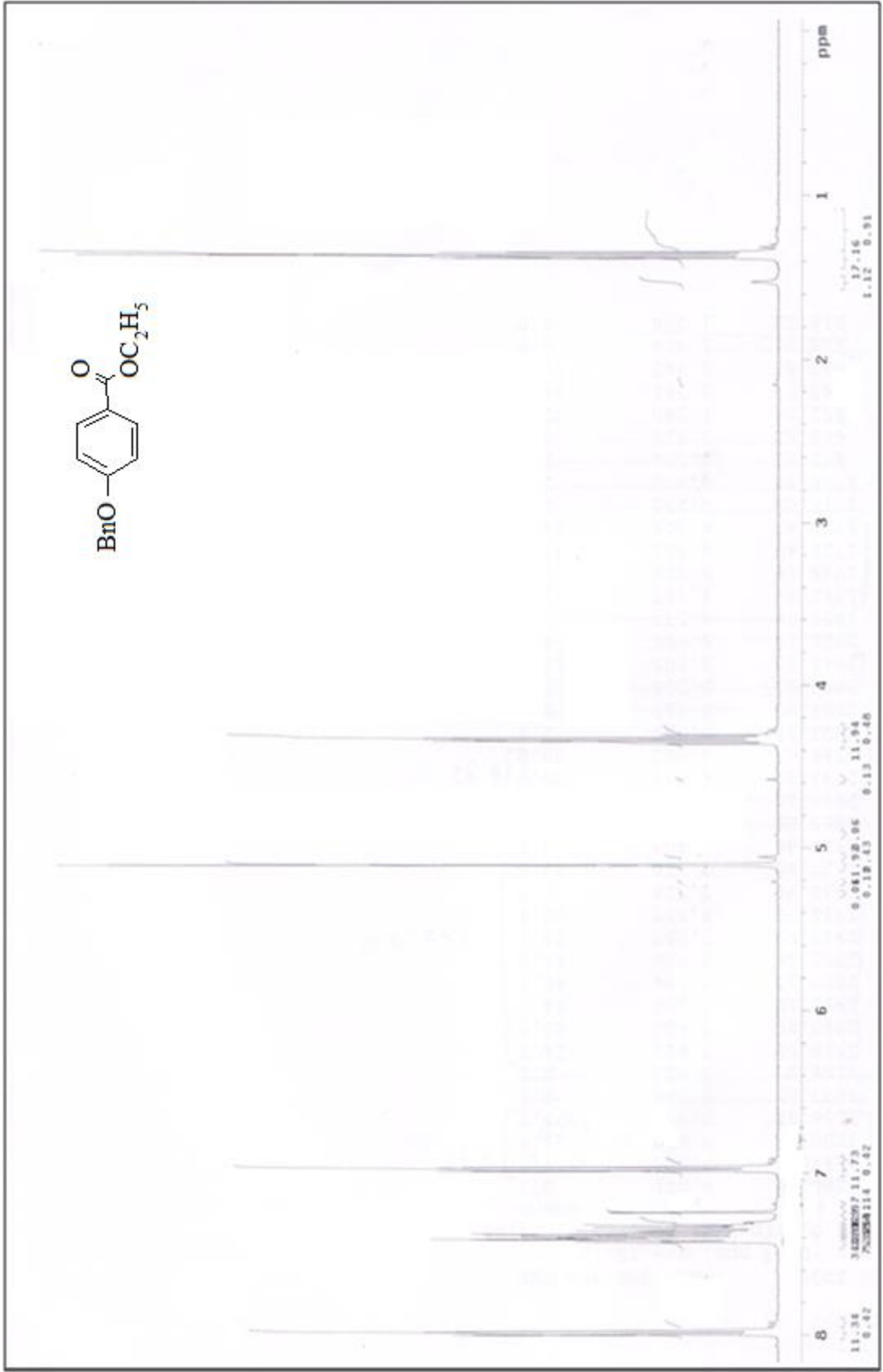
Yöntem:

Etil-4-Benziloksibenzoat (9) bileşiğinin sentezi için, Etil-4-hidroksibenzoat Butanon'da çözülerek üzerine Benzilchlorür ve K₂CO₃ eklenir. Azot atmosferinde, geri soğutucu altında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CHCl₃ ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA (20:1)).

Verim: 9.4 g (% 95), beyaz katı.

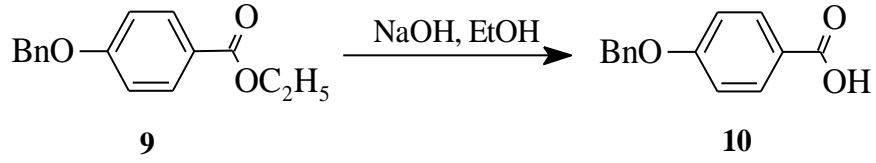
Bileşik 9'un yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.37).

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; 3H, OCH₂CH₃), 1.36 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH₂CH₃).



Şekil 5.37 Bileşik 9'un ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

5.1.2.6 4-Benziloksibenzoik asid (10) [68] (C₁₄H₁₂O₃; 228.25 g/mol)



Reaktifler:

20 mmol Etil-4-Benziloksibenzoat (**9**)

40 mmol NaOH

100 ml Etanol

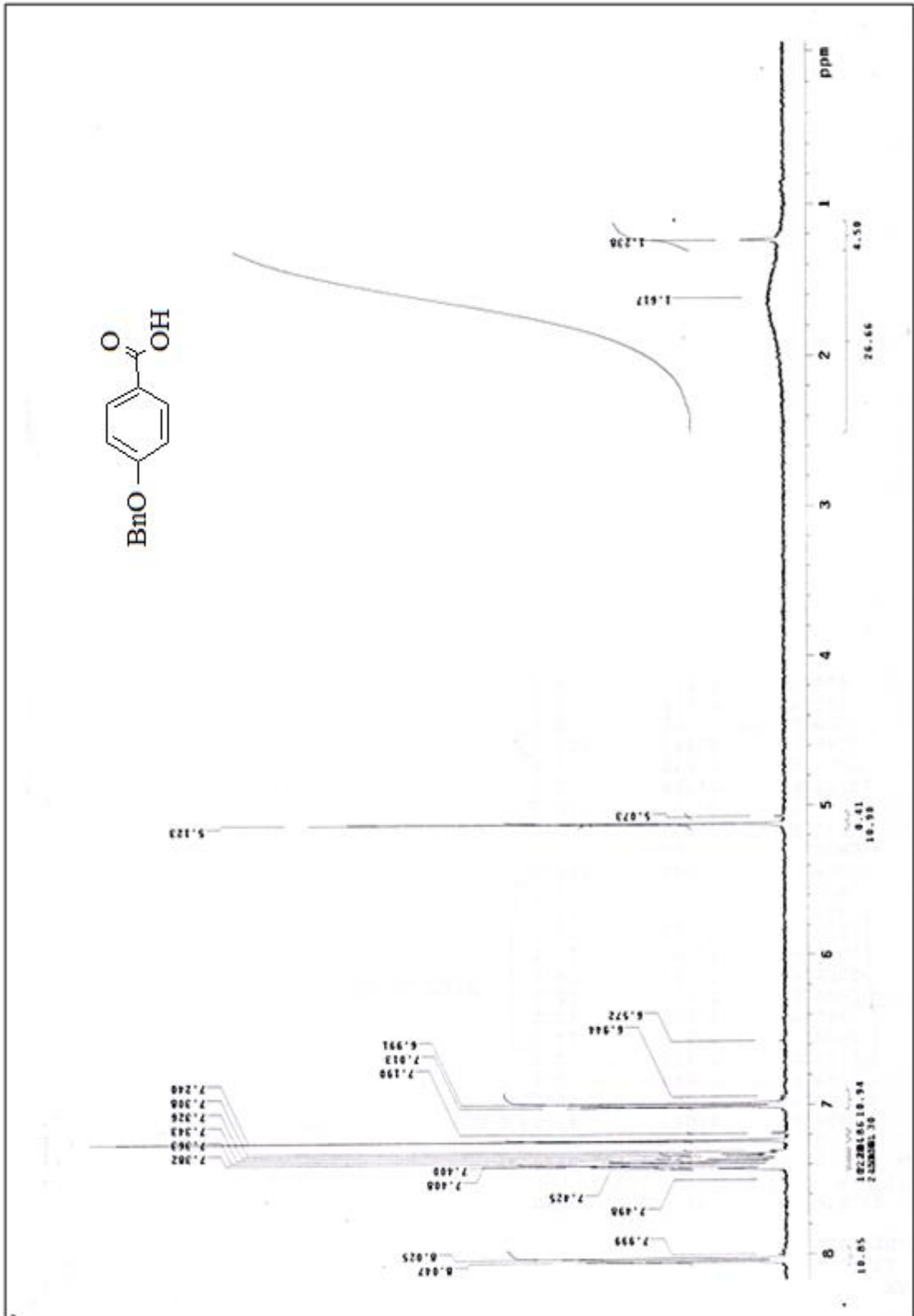
Yöntem:

4-Benziloksibenzoik asid (**10**) bileşğinin sentezi için, Bileşik (**9**) Etanol içinde çözülr ve üzerine NaOH çözeltilisi eklenerek geri soğutucu altında 20 saat kaynatılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Sıcak çözeltili suya dökülür ve 1N HCl ilavesi ile pH'ı 1-2 civarına ayarlanır. Çöken ham ürün krozeden süzülür, hekzan ile yıkanır ve etanolden kristallendirilir.

Verim: 4.1 g (% 90) beyaz kristal.

Bileşik **10**'un yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.38).

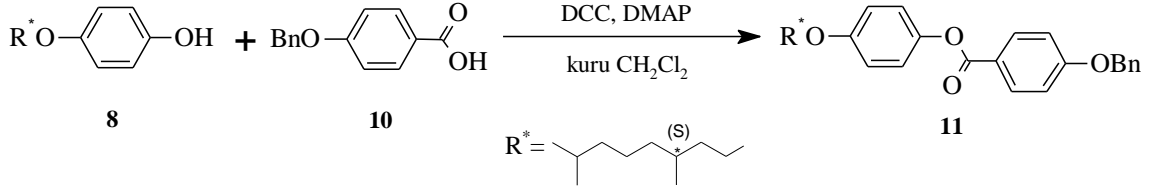
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.04 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.42–7.31 (m; 5 Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 5.12 (s; 2H, OCH₂).



Şekil 5.38 Bileşik 10'un ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

5.1.2.7 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil-4-benziloksibenzoat (**11**) [65]

(C₃₀H₃₆O₄; 460.61 g/mol)



Reaktifler:

10 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (**8**)

9 mmol 4-Benziloksibenzoik asid (**10**)

15 mmol DCC

0.8 mmol DMAP

120 ml kuru CH₂Cl₂

Yöntem:

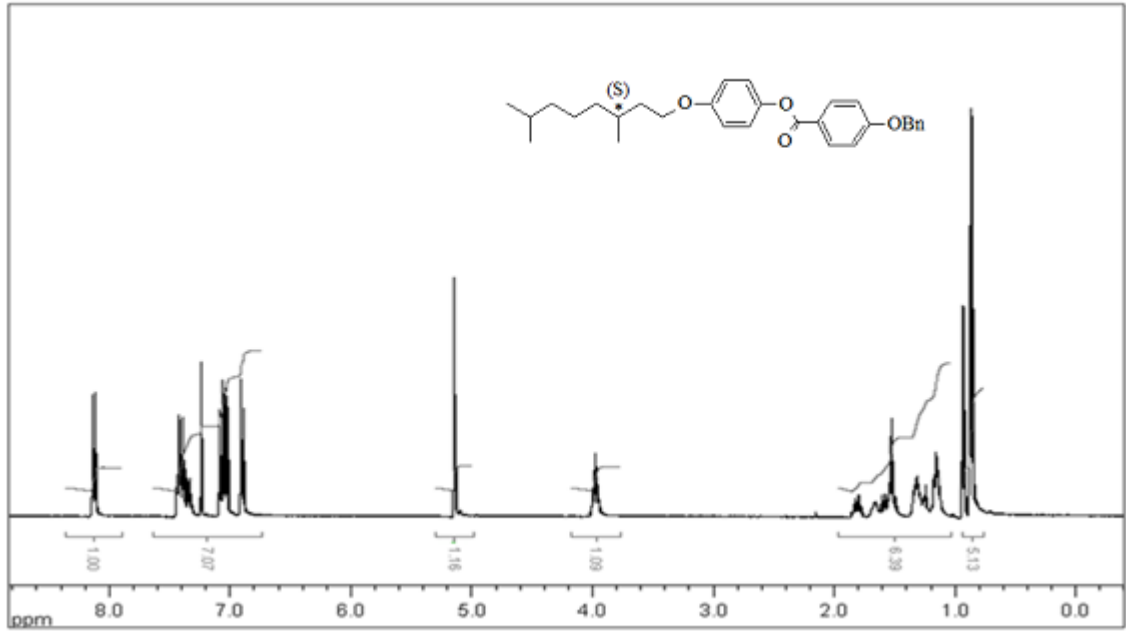
4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil-4-Benziloksibenzoat (**11**) bileşğinin sentezi için, 4-Benziloksibenzoik asid (**10**) kuru CH₂Cl₂'da çözümlenerek üzerine Bileşik **8**, DCC ve DMAP eklenir. Azot gazı atmosferinde, oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CHCl₃ ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, CHCl₃).

Verim: 3 g (% 72) beyaz kristal.

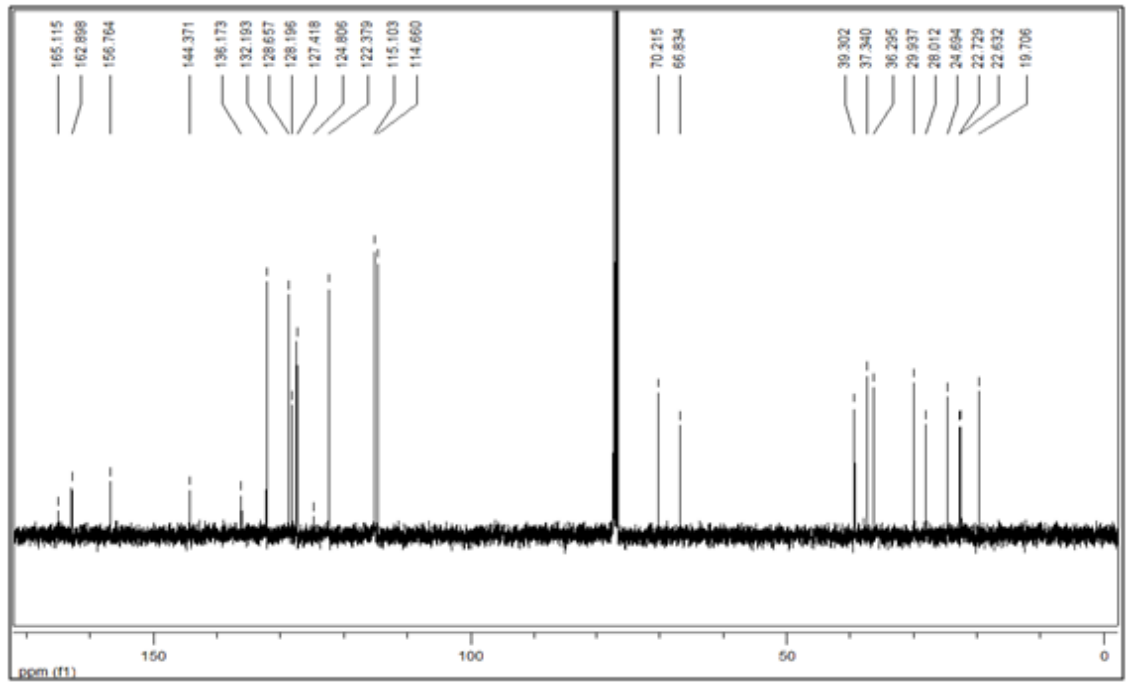
Bileşik **11**'in yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.39, 5.40).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.44-7.33 (m; 5 Ar-H), 7.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 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* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d, *J* ≈ 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).



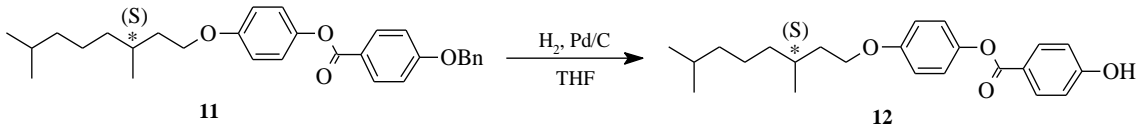
Şekil 5.39 Bileşik **11**'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5.40 Bileşik **11**'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl₃).

5.1.2.8 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil-4-hidroksibenzoat (**12**) [65]

(C₂₃H₃₀O₄; 370.49 g/mol)



Reaktifler:

1.5 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil-4-Benziloksibenzoat (**11**)

Pd/C katalizörü (% 10 Pd)

50 ml THF

Yöntem:

4-(3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**12**) bileşiğinin sentezi için, 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**11**) THF’de çözülür ve Ar atmosferi altında katalitik miktar Pd/C (% 10 Pd) ilave edilir. Reaksiyon karışımı H₂ atmosferinde 40 °C’de 4 bar basınçta (H₂ basıncı) 7 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımındaki katalizör silikajelden süzülerek ayrılır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, diklorometan) ile saflaştırılır ve hekzan ile kristallendirilir.

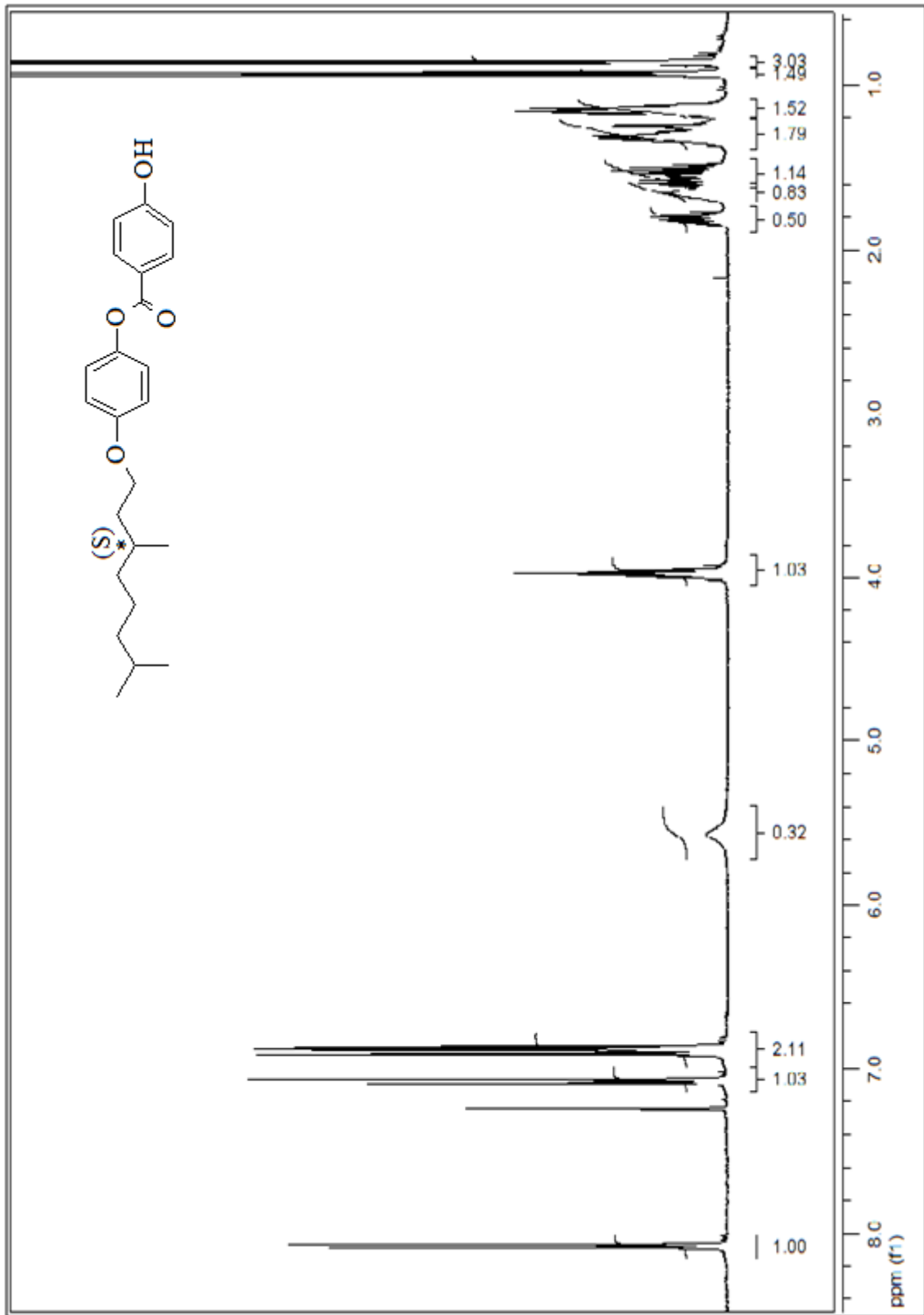
Verim: 0.35 g (% 63), beyaz kristal.

Bileşik **12**’nin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.41, 5.42, 5.43).

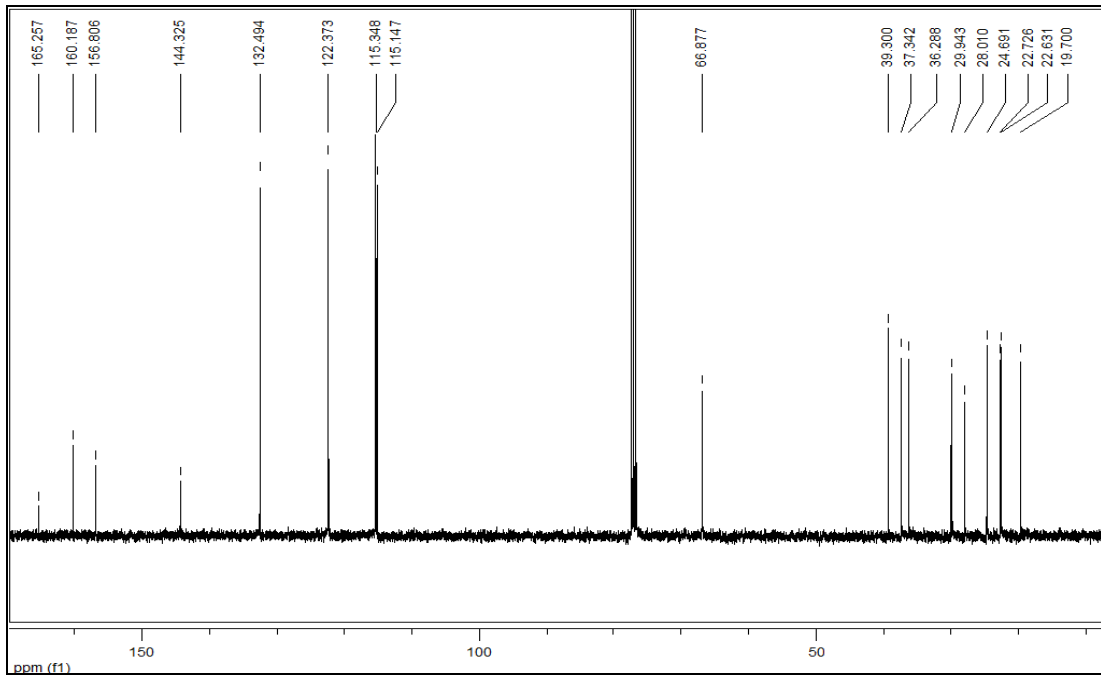
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.56 (s, OH), 4.02-3.93 (m; 2H, OCH₂), 1.86-1.67 (m; 1H, CH), 1.65-1.47, 1.37-1.14 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.93 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃), 0.86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

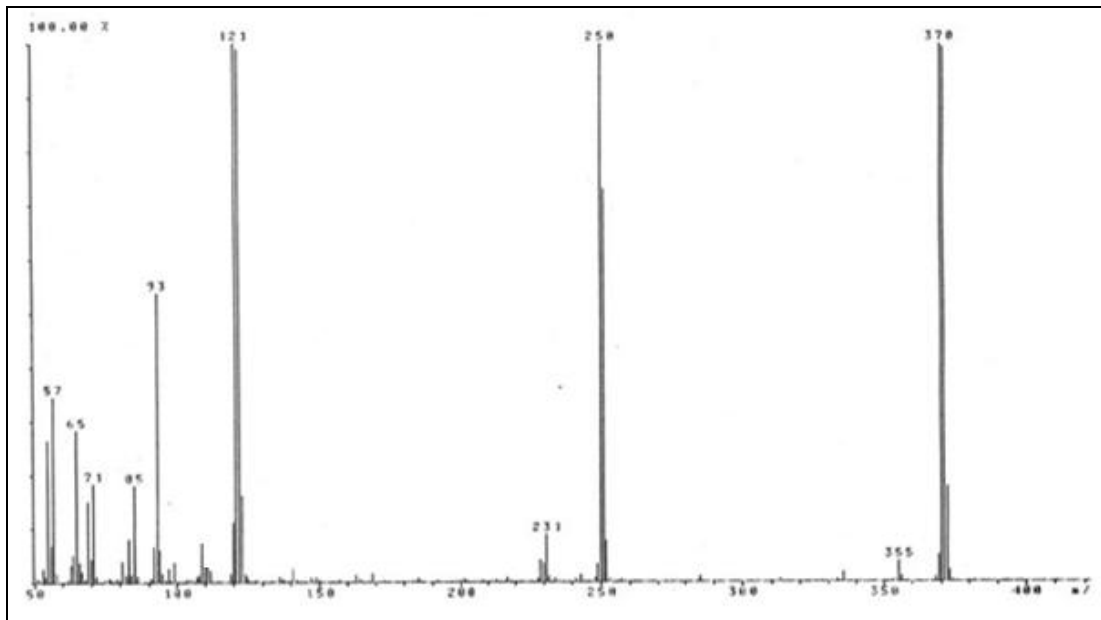
MS (EI): m/z (%) = 370 (95) $[M^+]$, 250 (98) $[M^+ - C_7H_4O_2]$, 121 (100) $[C_7H_5O_2]$, 93 (48) $[C_6H_5O]$.



Şekil 5.41 Bileşik 12'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).



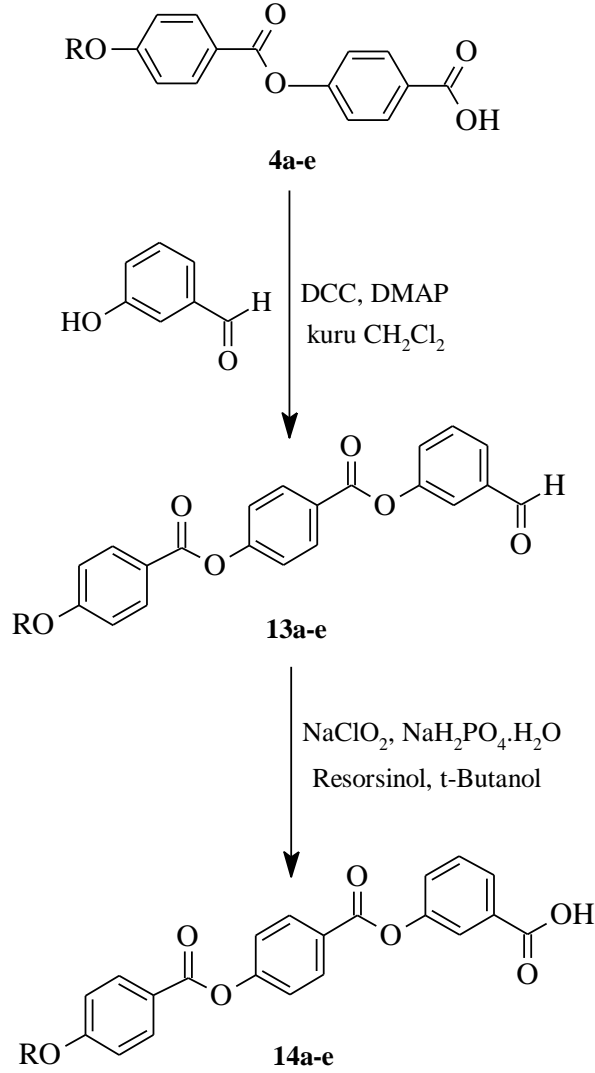
Şekil 5.42 Bileşik **12**'nin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 5.43 Bileşik **12**'nin MS spektrumu (CDCl_3).

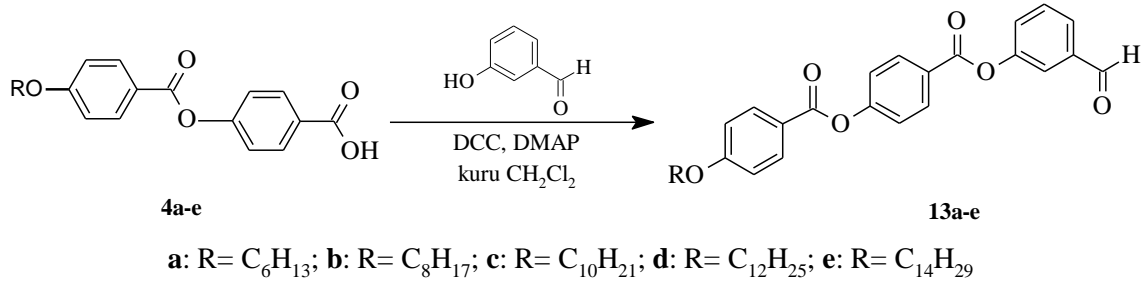
5.1.3 Bükülmüş Benzoik Asit Türevi Bileşiklerin Sentezi

3-Hidroksibenzoik asit türevi bileşiklerin sentezi için aşağıdaki sentez yolu izlenmiştir (bkz. Şekil 5.44).



Şekil 5.44 Bükülmüş benzoik asit türevi Bileşik **14a-e**'nin sentez şeması.

5.1.3.1 3-[4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

4.5 mmol 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4a-e**)

5 mmol 3-Hidroksibenzoilaldehit

7.4 mmol DCC

0.4 mmol DMAP

100 ml kuru CH₂Cl₂

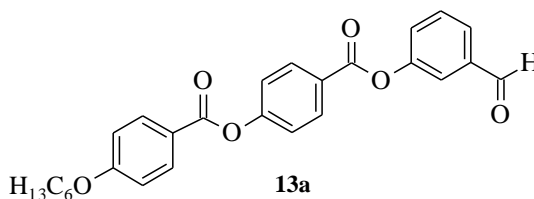
Yöntem:

Bileşik **13a-e**'nin sentezi için, 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4a-e**) CH₂Cl₂'da çözülerek üzerine 3-Hidroksibenzoilaldehit, DCC ve DMAP eklenerek azot atmosferinde, oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CHCl₃ ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, CHCl₃).

Sentezlenen Bileşik **13a-e**'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.45-5.49).

3-[4-(4-(Hekziloksibenzoiloksi)benzoiloksi)benzaldehit (13a) [69]

(C₂₇H₂₆O₆; 446.50 g/mol)

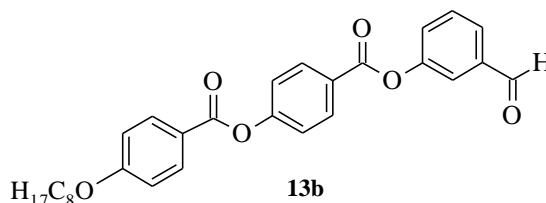


Verim: 1.4 g (% 70), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.98 (s; HCO), 8.22 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.07 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.76-7.74 (m; Ar-H), 7.7-7.69 (m; Ar-H), 7.57-7.54 (m, Ar-H), 7.45 (ddd, *J* ≈ 1.0, *J* ≈ 2.3, *J* ≈ 8.1 Hz; Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.79-1.73 (m; 2H, CH₂), 1.45-1.39 (m; 2H, CH₂), 1.31-1.27 (m; 4H, 2 CH₂), 0.84 (t, *J* ≈ 7 Hz; 3H, CH₃).

3-[4-(4-(Oktiloksibenzoiloksi)benzoiloksi)benzaldehit (13b) [69]

(C₂₉H₃₀O₆; 474.55 g/mol)

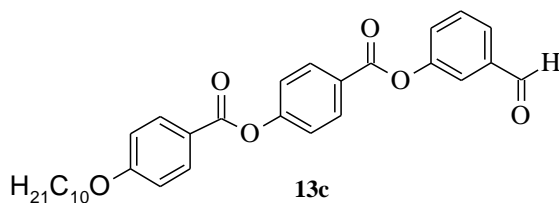


Verim: 1.7 g (% 79), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.97 (s; HCO), 8.22 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.09 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.76-7.74 (m; Ar-H), 7.7-7.69 (m; Ar-H), 7.57-7.54 (m; Ar-H), 7.45 (ddd, *J* ≈ 1.0 *J* ≈ 2.3 *J* ≈ 8.1 Hz; Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.83 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.79-1.73 (m; 2H, CH₂), 1.68-1.65 (m; 2H, CH₂), 1.44-1.38 (m; 2H, CH₂), 1.33-1.09 (m; 4H, 2 CH₂), 0.82 (t, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃).

3-[4-(4-Desiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (13c) [69]

(C₃₁H₃₄O₆; 502.61 g/mol)

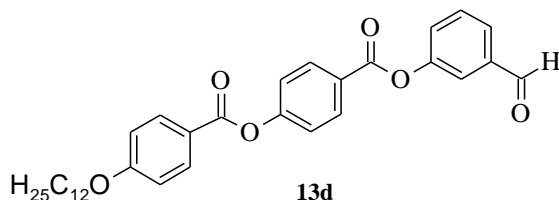


Verim: 1.6 g (% 72), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.98 (s; HCO), 8.22 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.09 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.76-7.74 (m; Ar-H), 7.7-7.69 (m; Ar-H), 7.57-7.54 (m; Ar-H), 7.45 (ddd; *J* ≈ 0.9, *J* ≈ 2.2, *J* ≈ 8.0 Hz; Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; OCH₂), 1.85-1.83 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.79-1.73 (m; 2H, CH₂), 1.68-1.65 (m; 2H, CH₂), 1.44-1.38 (m, 2H, CH₂), 1.28-1.09 (m; 8H, 4 CH₂), 0.81 (t, *J* ≈ 6.67 Hz; 3H, CH₃).

3-[4-(4-Dodesiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (13d) [69]

(C₃₃H₃₈O₆; 530.66 g/mol)

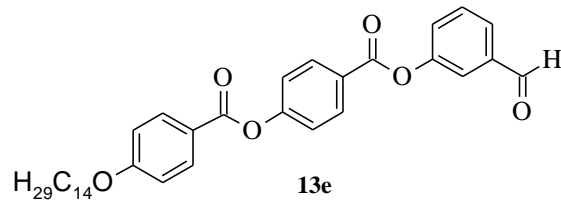


Verim: 1.8 g (% 75), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.97 (s; HCO), 8.21 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.76-7.74 (m; Ar-H), 7.7-7.69 (m; Ar-H), 7.57-7.54 (m; Ar-H), 7.45 (ddd; *J* ≈ 0.9, *J* ≈ 2.2, *J* ≈ 8.0 Hz; Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.83 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.78-1.73 (m; 2H, CH₂), 1.68-1.65 (m; 2H, CH₂), 1.4-1.38 (m; 2H, CH₂), 1.29-1.09 (m; 12H, 6 CH₂), 0.81 (t, *J* ≈ 6.73 Hz; 3H, CH₃).

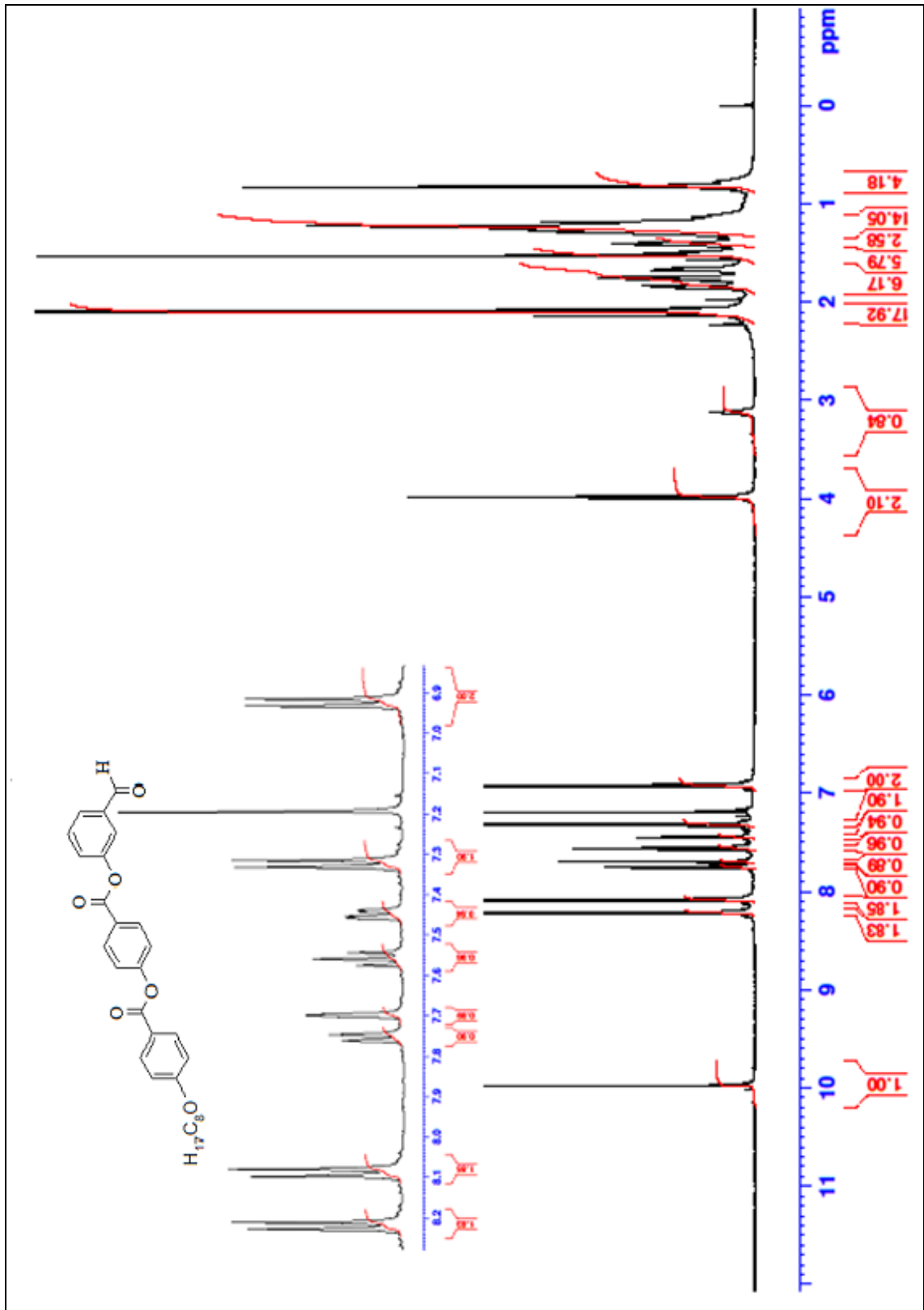
3-[4-(4-Tetradesilbenzoiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (13e)

(C₃₅H₄₂O₆; 558.71 g/mol)

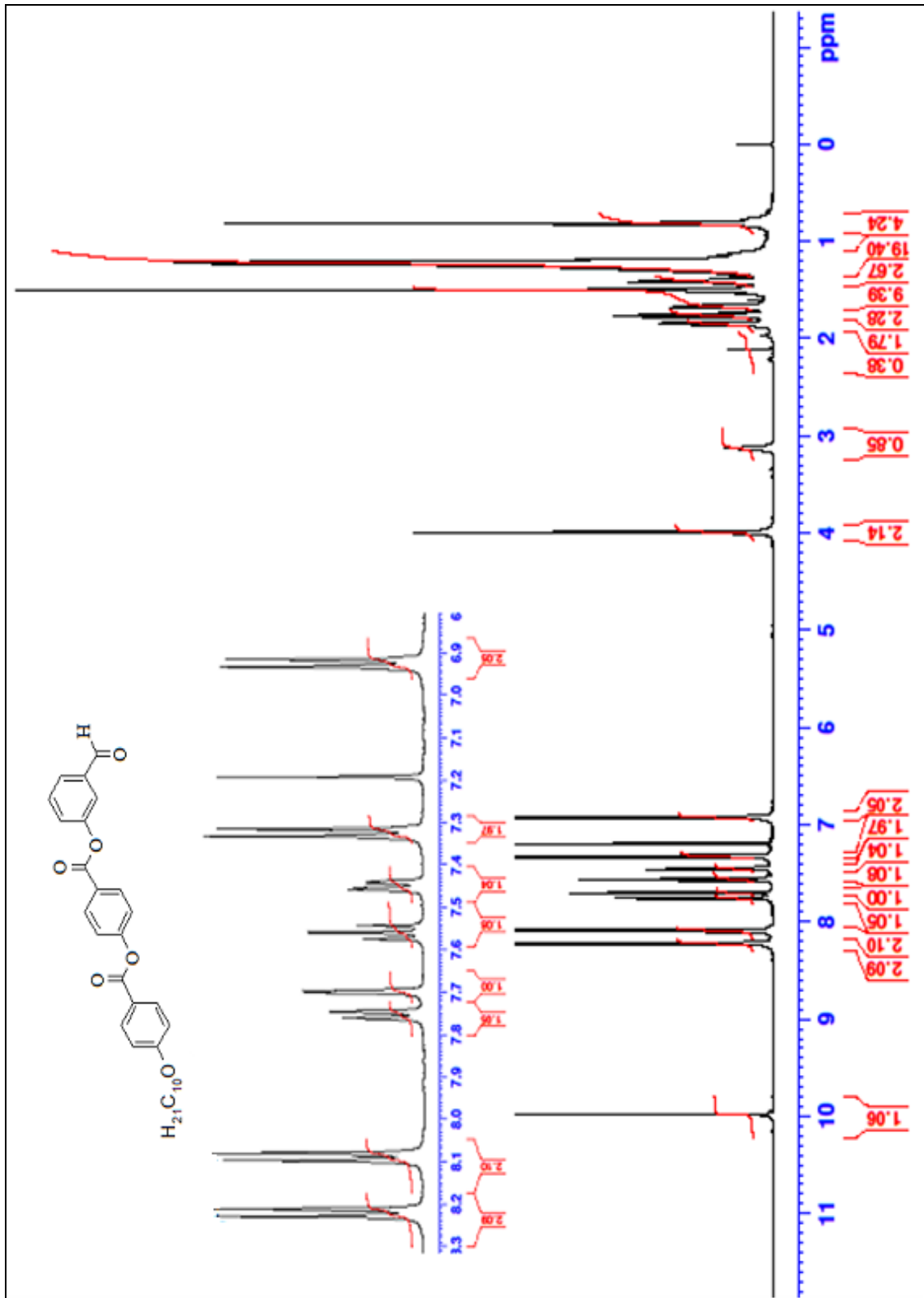


Verim: 2.4 g (% 95), beyaz kristal.

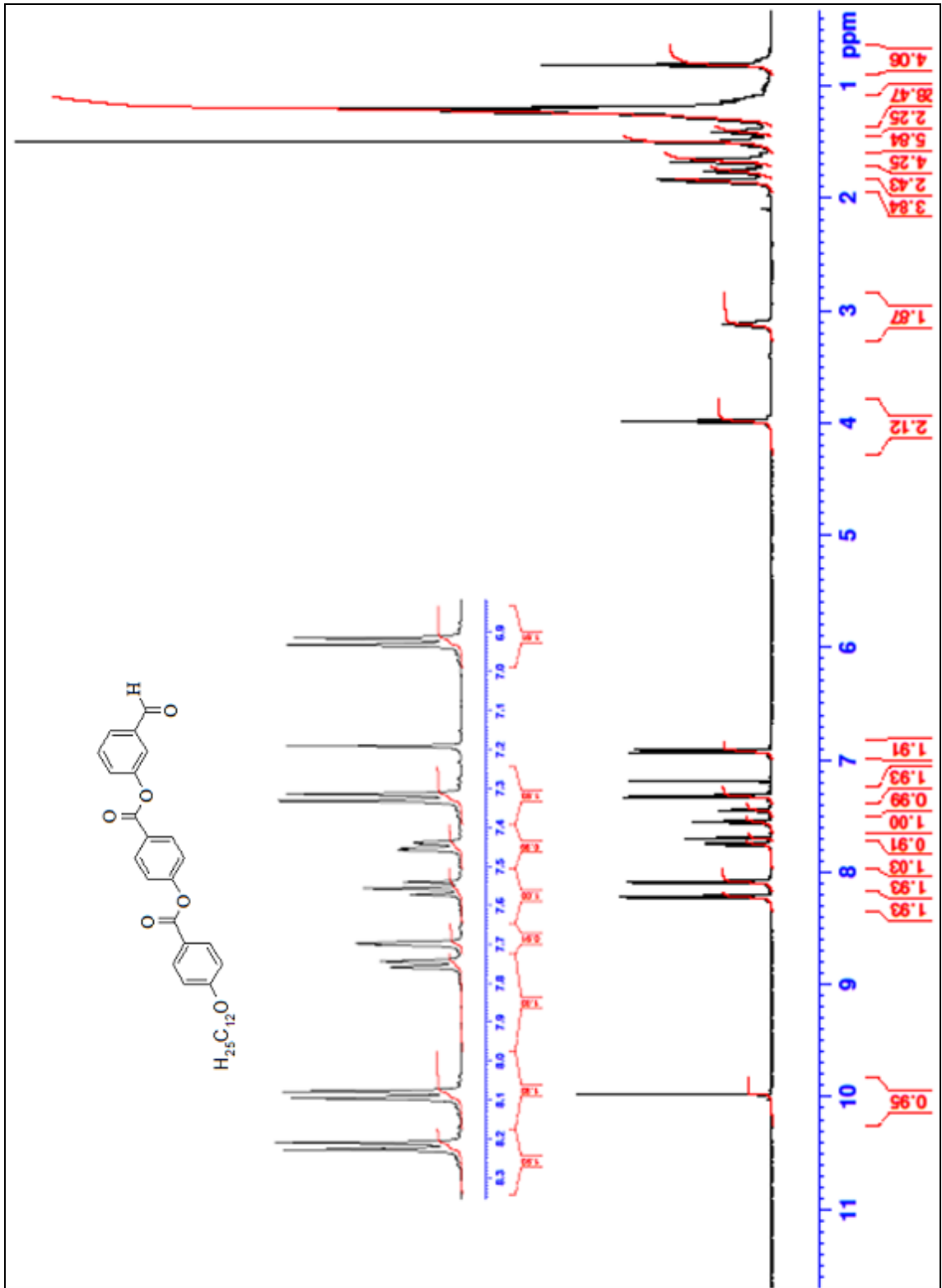
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.97 (s; HCO), 8.22 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.76-7.74 (m; Ar-H), 7.7-7.69 (m; Ar-H), 7.57-7.54 (m; Ar-H), 7.45 (ddd, *J* ≈ 0.9, *J* ≈ 2.2, *J* ≈ 7.9 Hz; Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.83 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.78-1.73 (m; 2H, CH₂), 1.68-1.65 (m; 2H, CH₂), 1.43-1.38 (m; 2H, CH₂), 1.29-1.0 (m; 16H, 8 CH₂), 0.81 (t, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃).



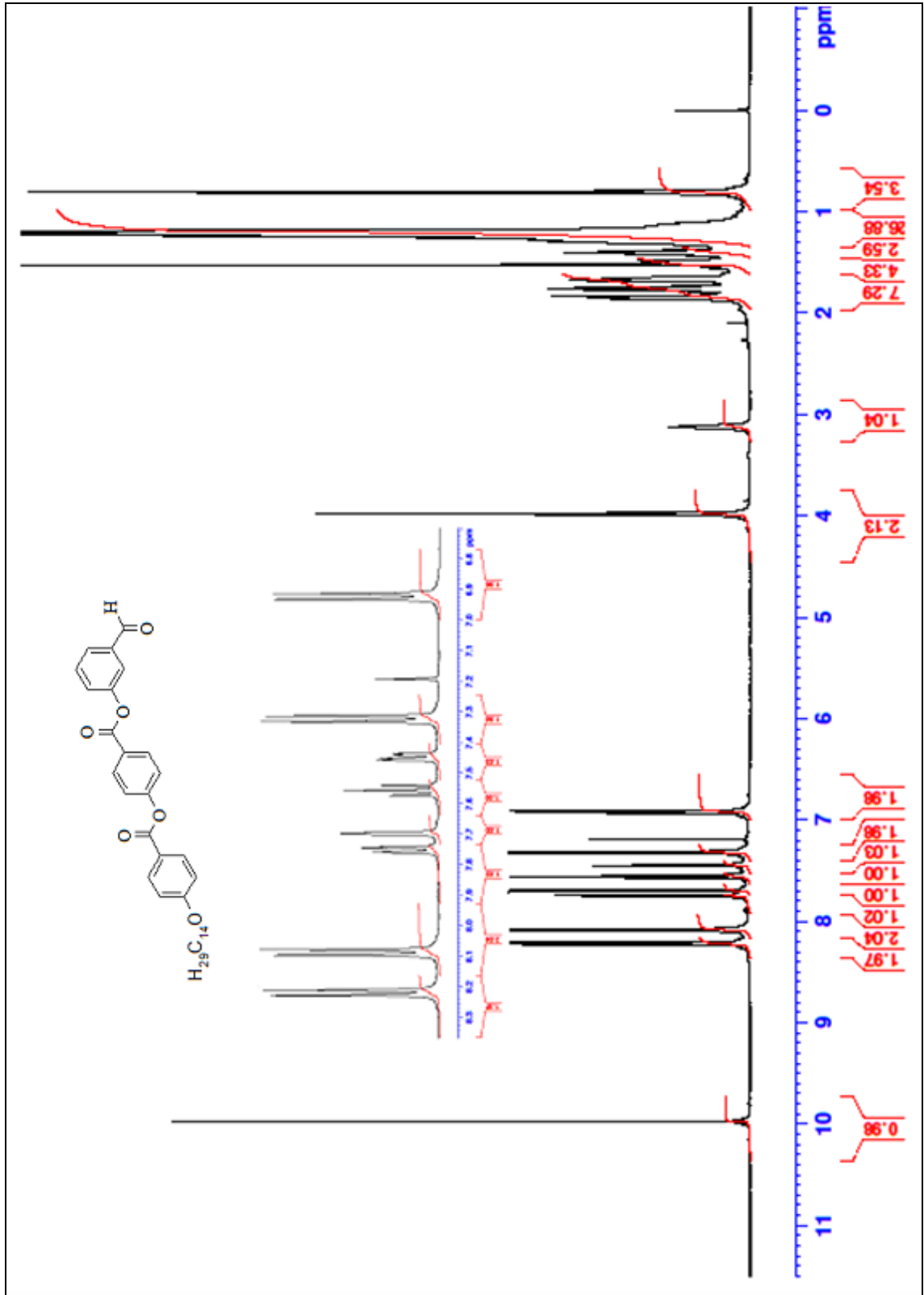
Şekil 5.46 Bileşik **13b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).



Şekil 5.47 Bileşik **13c**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

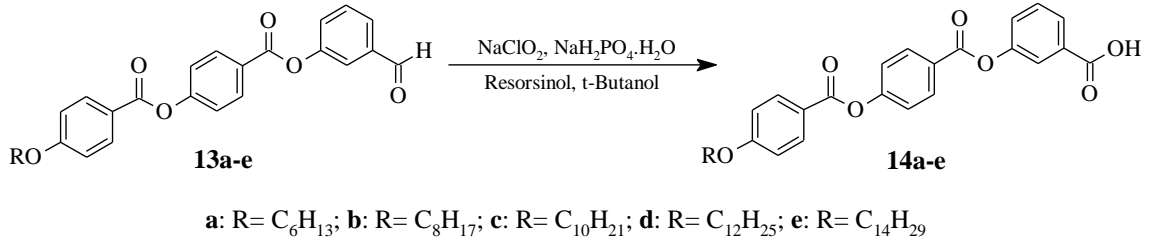


Şekil 5.48 Bileşik **13d**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5.49 Bileşik **13e**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

5.1.3.2 3-[4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzoik Asid Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

3.5 mmol 3-[4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**13a-e**)

4.5 mmol Resorsinol

40 mmol Sodyum Klorit

21 mmol Sodyumdihidrojenfosfatmonohidrat

160 ml t-Butanol

50 ml H₂O

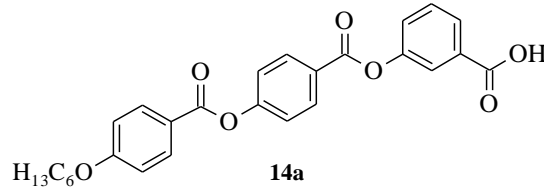
Yöntem:

Bileşik **14a-e**'nin sentezi için, 3-[4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**13a-e**) ve Resorsinol t-Butanol'de çözülür. NaClO₂ ve NaH₂PO₄.H₂O'un sudaki çözeltisi reaksiyon karışımına 15 dakikalık periyod boyunca damlatma hunisi yardımıyla ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uçurular ve kalıntı suya dökülerek 1M HCl ilavesi ile çözeltinin pH'ı 3'e ayarlanır. Çöken ham ürün krozeden süzülür, su ve hekzan ile yıkanır ve Etanol'den kristallendirilir.

Bileşik **14a-e**'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.50-5.54).

3-[4-(4-Hekziloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzoik Asid (14a) [69]

(C₂₇H₂₆O₇; 462.50 g/mol)



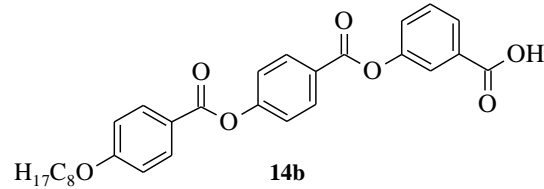
Verim: 1.5 g (% 95), beyaz kristal.

Geçiş sıcaklığı: K 162-164 °C Iso.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.22 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 8.09 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.97-7.95 (m; Ar-H), 7.89-7.88 (m; Ar-H), 7.5-7.42 (m; Ar-H), 7.43-7.41 (m; Ar-H), 7.31 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 3.99 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.79-1.14 (m; 8H, 4 CH₂), 0.83 (t, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃).

3-[4-(4-Oktiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzoik Asid (14b) [69]

(C₂₉H₃₀O₇; 490.55 g/mol)



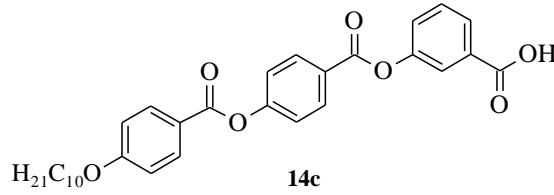
Verim: 1.4 g (% 83), beyaz kristal.

Geçiş sıcaklığı: K 161-163 °C Iso.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.22 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 8.09 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.96-7.94 (m; Ar-H), 7.88 (m; Ar-H), 7.5-7.4 (m; Ar-H), 7.42-7.41 (m; Ar-H), 7.31 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 3.99 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.79-1.14 (m; 12H, 6 CH₂), 0.83 (t, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃).

3-[4-(4-Desiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzoik Asid (14c) [69]

(C₃₁H₃₄O₇; 518.60 g/mol):



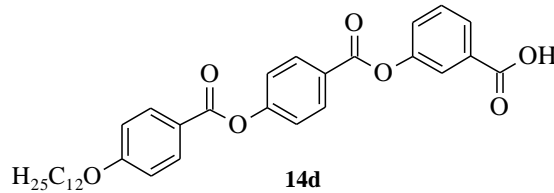
Verim: 1.74 g (% 96), beyaz kristal.

Geçiş sıcaklığı: K 153-155 °C Iso.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.21 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.09 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.94-7.93 (m; Ar-H), 7.87-7.86 (m; Ar-H), 7.47-7.44 (m; Ar-H), 7.39-7.37 (m; Ar-H), 7.31 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.99 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.88-1.0 (m; 16H, 8 CH₂), 0.82 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃).

3-[4-(4-Dodesiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzoik Asid (14d) [69]

(C₃₃H₃₈O₇; 546.66) g/mol)

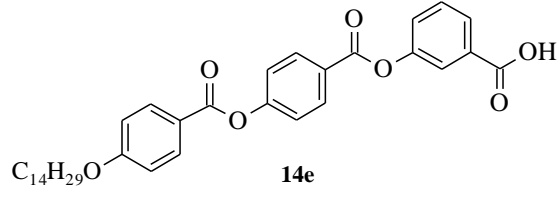


Verim: 1.68 g (% 88), beyaz kristal.

Geçiş sıcaklığı: K 151-153 °C Iso.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.22 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 8.09 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.97-7.95 (m; Ar-H), 7.89 (m; Ar-H), 7.5-7.47 (m; Ar-H), 7.43-7.41 (m; Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 6.9 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 3.98 (t, *J* ≈ 6.3 Hz; 2H, OCH₂), 1.78-1.73 (m; 4H, 2 CH₂), 1.46-1.11 (m; 16H, 8 CH₂), 0.81 (t, *J* ≈ 5.55 Hz; 3H, CH₃).

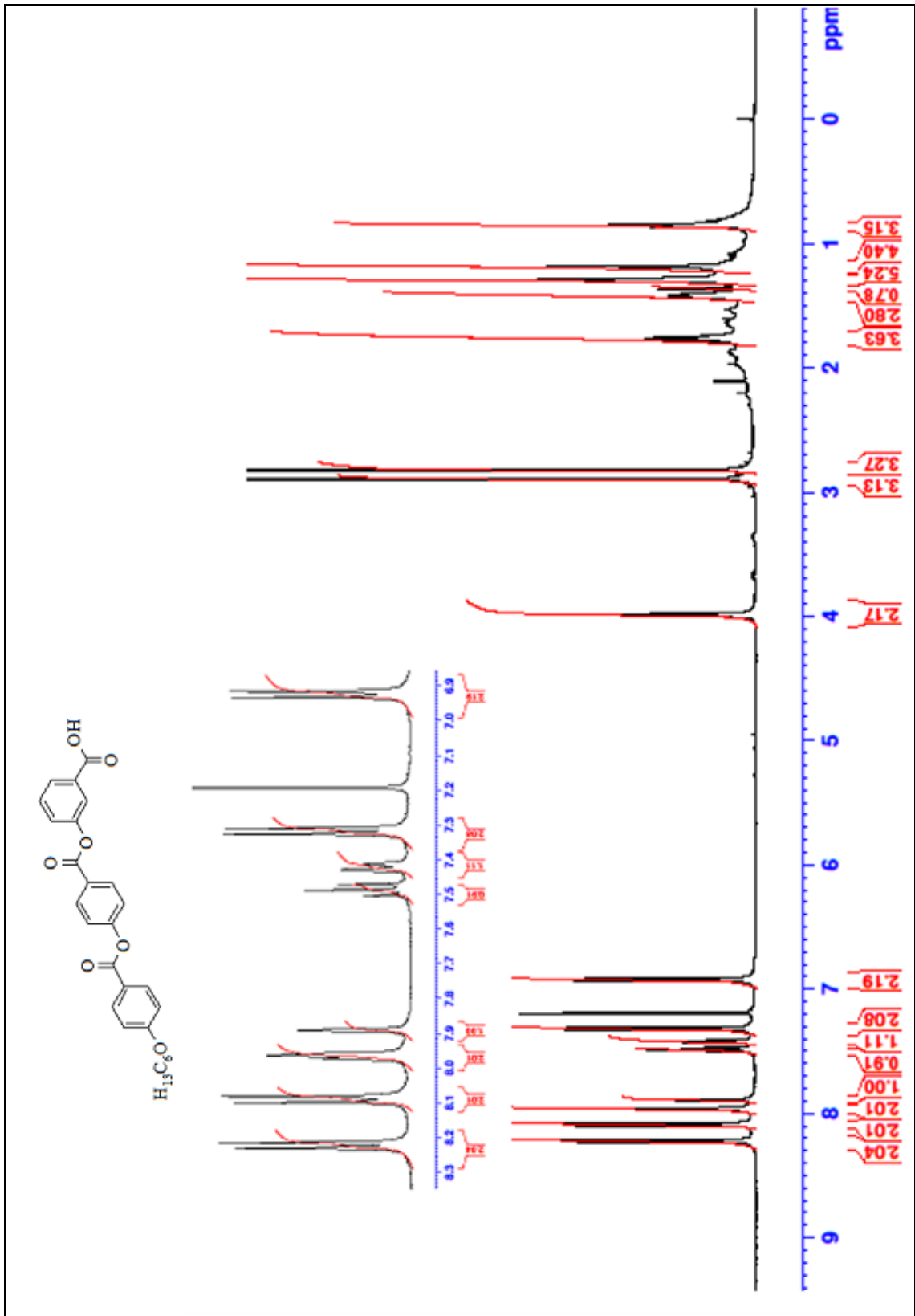
3-[4-(4-Tetradesilbenzoiloksi)benzoiloksi]benzoik Asid (14e) (C₃₅H₄₂O₇; 574.71)
g/mol):



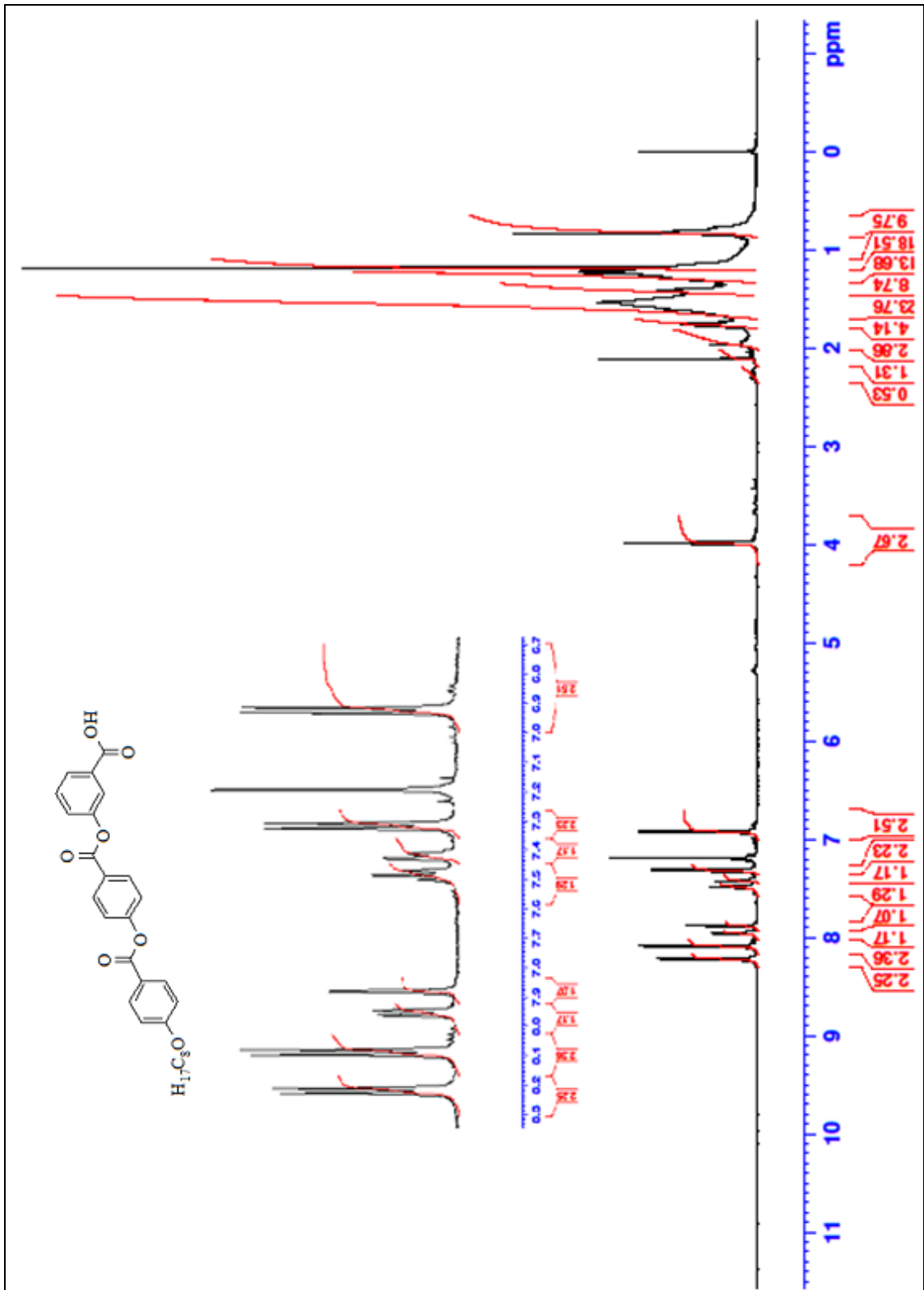
Verim: 2 g (% 98), beyaz kristal.

Geçiş sıcaklığı: K 149-151 °C Iso.

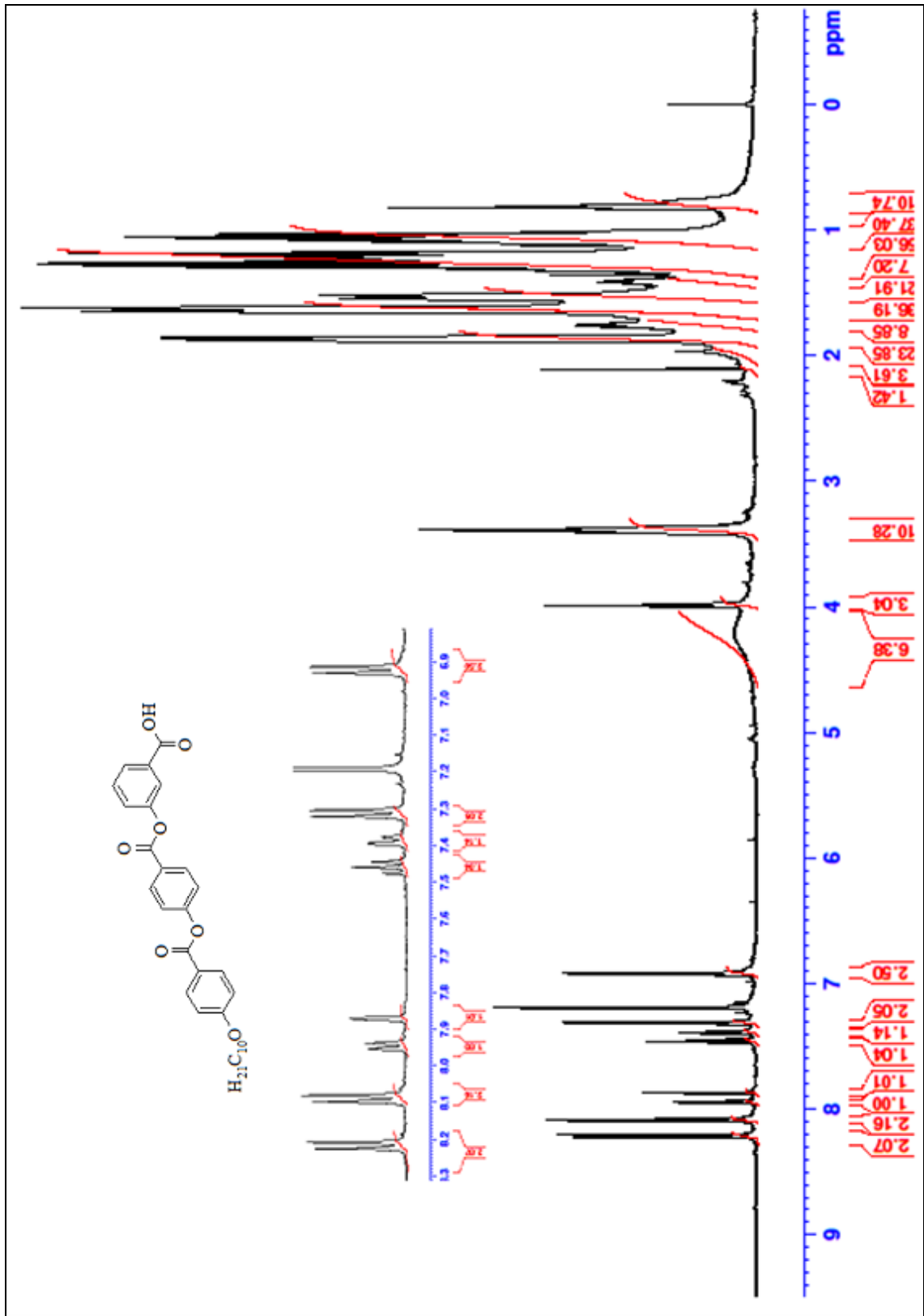
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.22 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 8.09 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.97-7.96 (m; Ar-H), 7.89 (m; Ar-H), 7.5-7.47 (m; Ar-H), 7.43-7.41 (m; Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 6.9 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.78-1.73 (m; 4H, 2 CH₂), 1.44-1.11 (m; 20H, 10 CH₂), 0.81 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃).



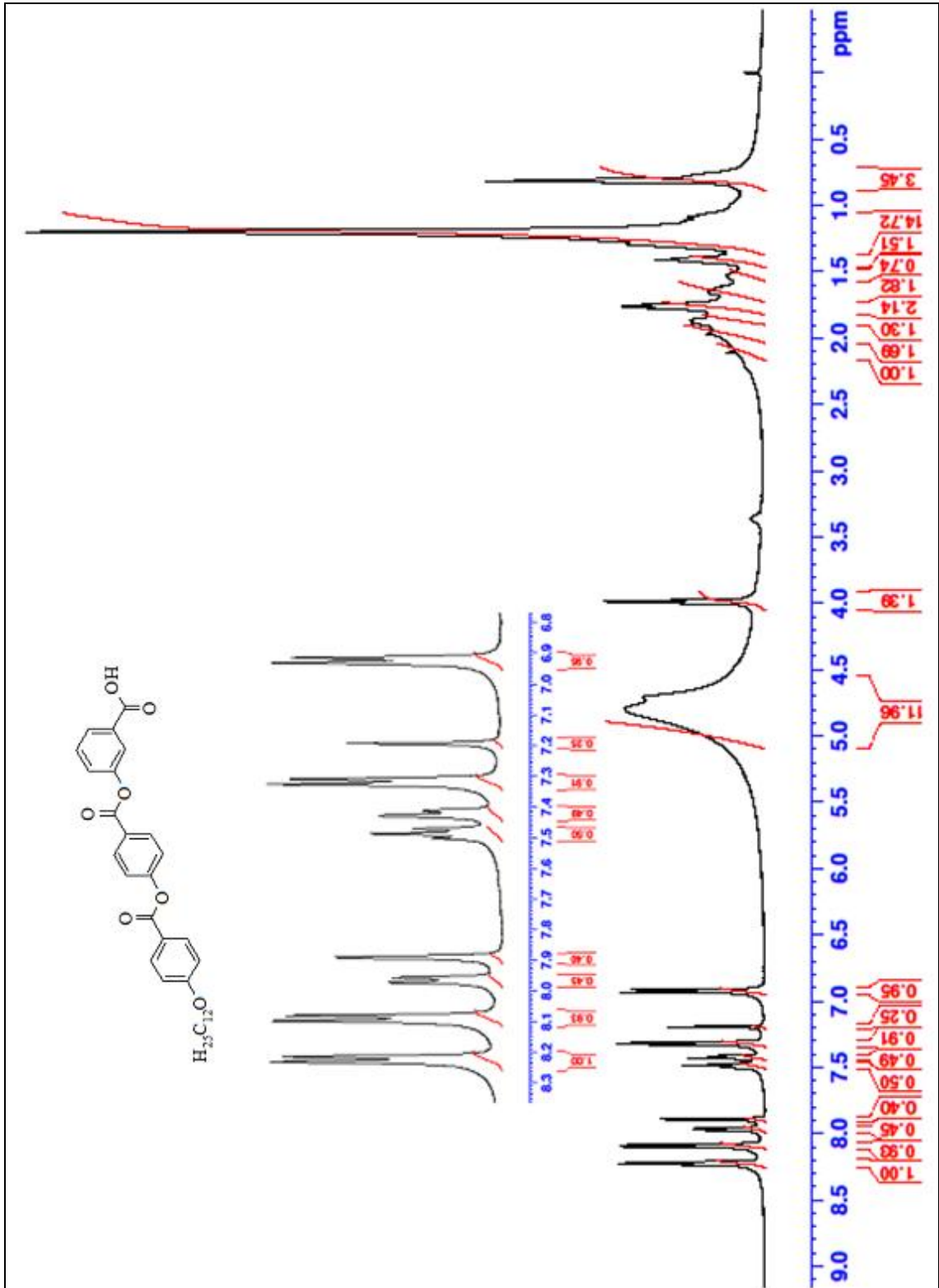
Şekil 5.50 Bileşik **14a**'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).



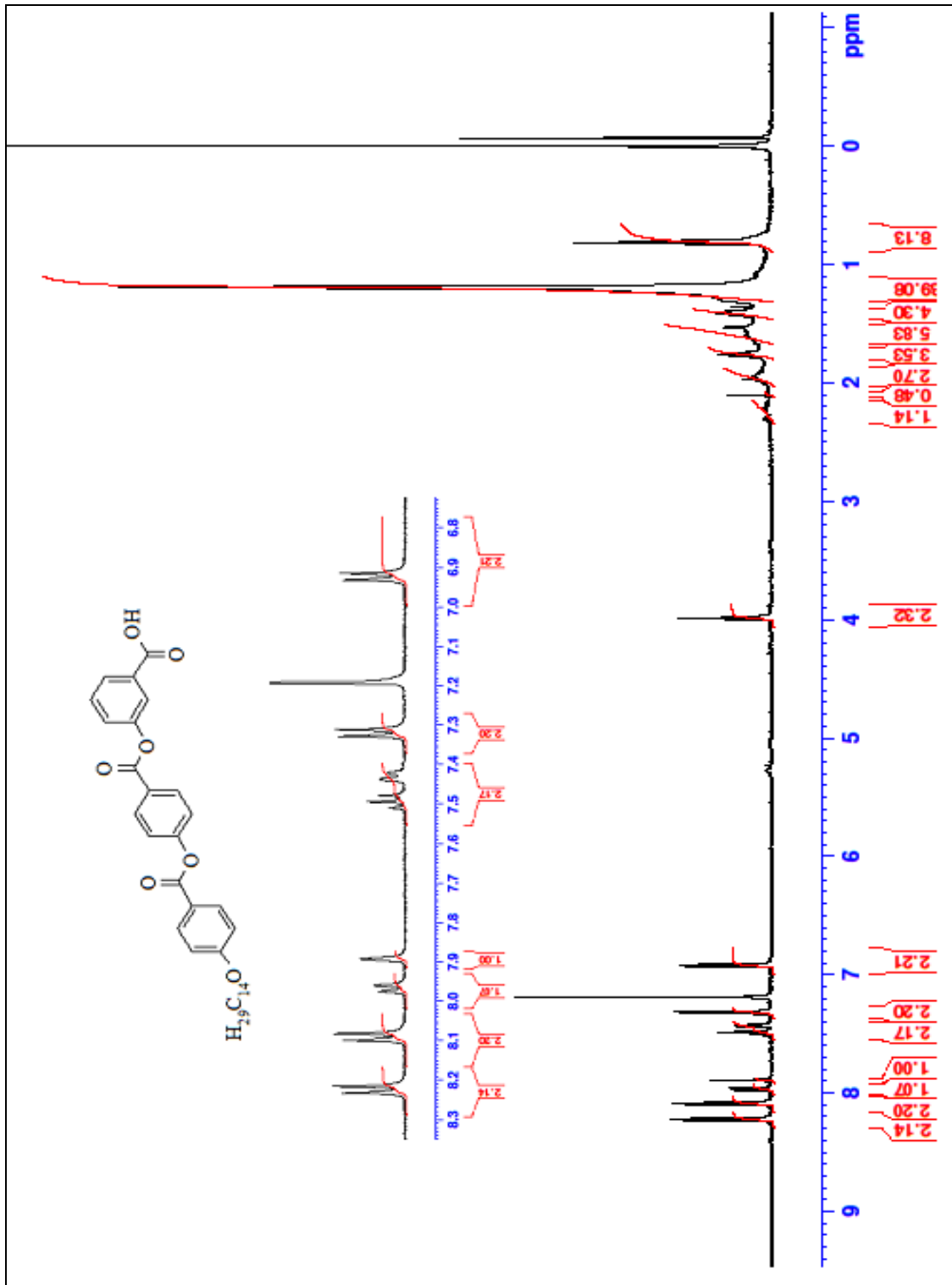
Şekil 5.51 Bileşik **14b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5.52 Bileşik **14c**'nin 1H -NMR spektrumu (CDCl₃).



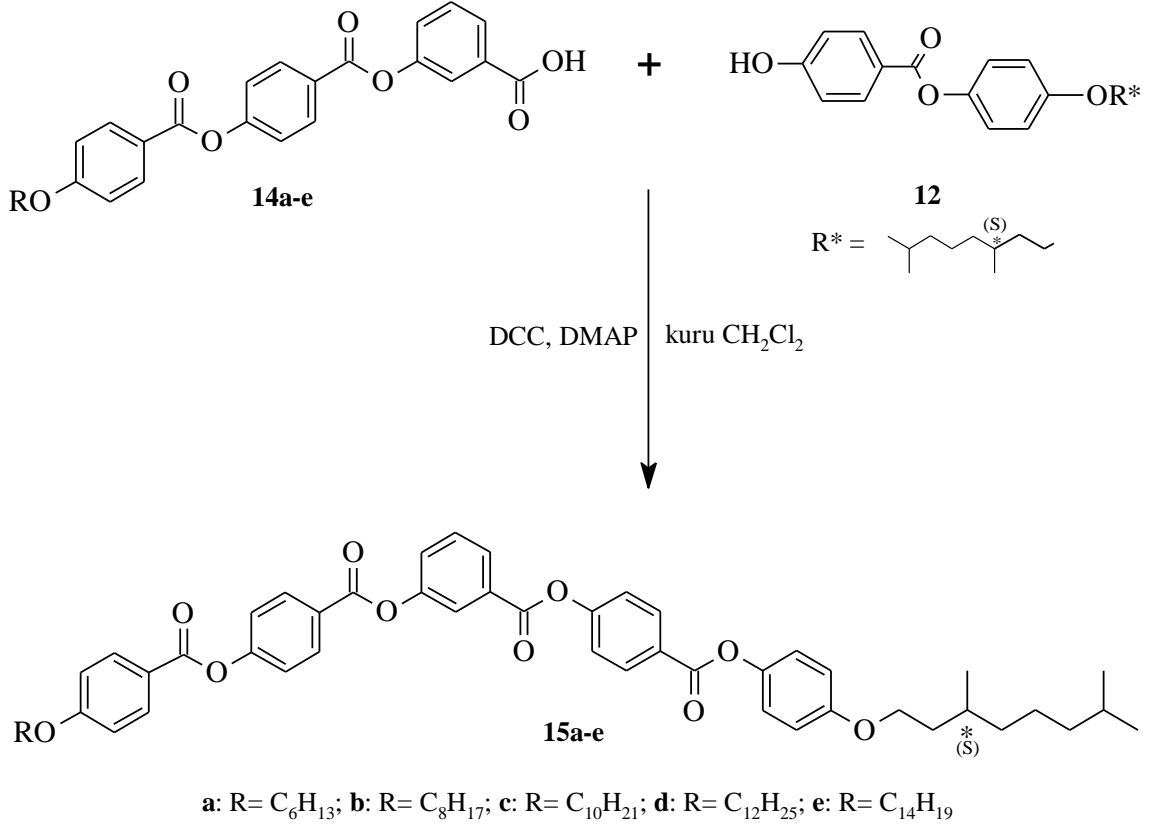
Şekil 5.53 Bileşik **14d**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5.54 Bileşik **14e**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

5.1.4 Yeni Kiral Asimetrik "Bent-Core" Bileşiklerin Sentezi

Simetrik olmayan 3-Hidroksibenzoik asid türevi "bent-core" moleküllerin sentezi için aşağıdaki sentez yolu izlenmiştir (bkz. Şekil 5.55). Sentezlenen Bileşik **15a-e**'nin PM incelemeleri sonucunda, bileşiklerin sıvı kristal özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.55 Kiral asimetrik "bent-core" Bileşik **15a-e**'nin sentez şeması.

Reaktifler:

1 mmol 3-[4-(4-(Alkiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**14a-d**)

1.1 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil-4-hidroksibenzoat (**12**)

1.6 mmol DCC

0.1 mmol DMAP

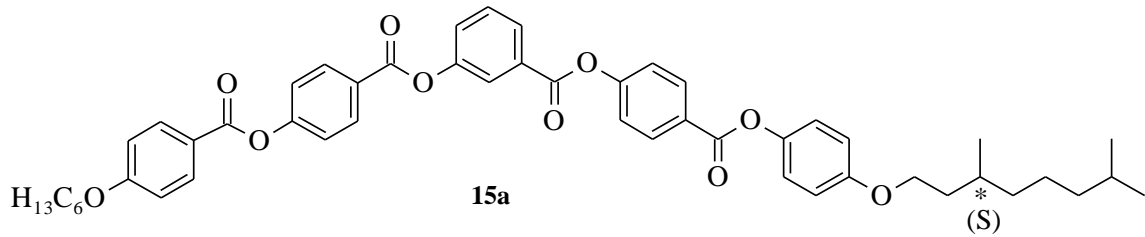
100 ml kuru CH₂Cl₂

Yöntem:

Bileşik **15a-e** sentezi için, 3-[4-(4-(Alkiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**14a-e**) CH₂Cl₂'da çözülerek üzerine 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil-4-hidroksibenzoat (**12**), DCC ve DMAP eklenir. Azot atmosferi altında, oda sıcaklığında 3 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CHCl₃ ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum altında uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, CHCl₃), CH₂Cl₂/EA çözeltilisinden kristallendirilir.

Bileşik **15a-e**'nin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.56-65).

3-[4-(4-Hekziloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzoik asid 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi fenoksi)karbonil)fenil ester (15a) (C₅₀H₅₄O₁₀; 814.97 g/mol):

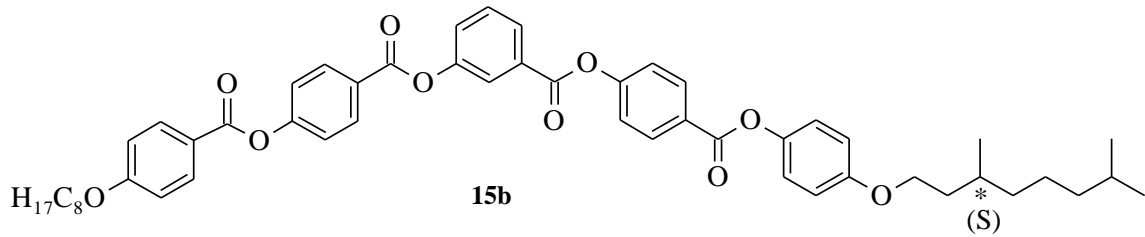


Verim: 0.44 g (% 54), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.24-8.21 (m; 4 Ar-H), 8.09-8.08 (m; 3 Ar-H), 8.02-8.01 (m; Ar-H), 7.57-7.54 (m; Ar-H), 7.49-7.47 (m; Ar-H), 7.33-7.3 (m; 4 Ar-H), 7.05 (d, *J* ≈ 9 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 9 Hz; 2 Ar-H), 3.99 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 3.95-3.9 (m; 2H, OCH₂), 1.78-1.0 (m; 20H, 10 CH₂), 0.88 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.85-0.8 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.79, 164.33, 164.31, 163.89 (4s; COO), 163.74, 156.97, 155.67, 154.89, 151.08, 144.17, 130.68, 129.92, 127.86, 127.52, 127.46, 126.34, 123.67, 120.88 (10s ve 4d; 10 Ar-C ve 4 Ar-CH), 132.46, 131.93, 131.87, 122.36, 122.26, 121.94, 115.15, 114.46 (8d; 8 Ar-CH), 68.42, 66.77 (2t; 2 OCH₂), 29.86, 27.99 (2d; 2 CH), 39.26, 37.29, 36.23, 31.55, 29.06, 25.67, 24.67, 22.60 (8t; 8 CH₂), 22.73, 22.62, 19.67, 14.04 (4q; 4 CH₃).

3-[4-(4-Oktiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzoik asid 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi fenoksi)karbonil)fenil ester (15b) (C₅₂H₅₈O₁₀; 843.57 g/mol):

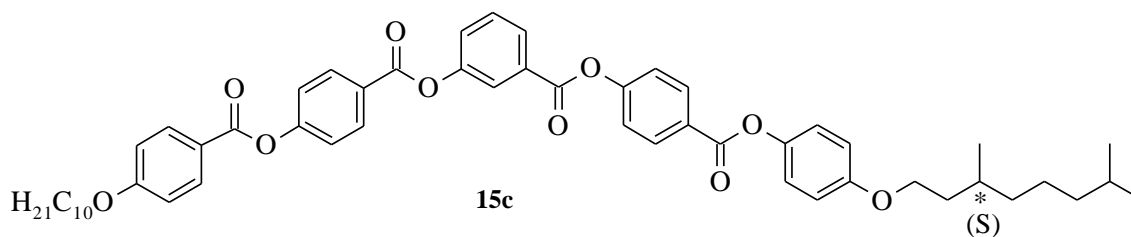


Verim: 0.56 g (% 66), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.24-8.21 (m; 4 Ar-H), 8.09-8.08 (m; 3 Ar-H), 8.02 (m; Ar-H), 7.57-7.54 (m; Ar-H), 7.49-7.47 (m; Ar-H), 7.33-7.3 (m; 4 Ar-H), 7.05 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.99 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 3.95-3.9 (m; 2H, OCH₂), 1.88-1.0 (m; 24H, 12 CH₂), 0.88 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.84-0.8 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.79, 164.33, 164.31, 163.89 (4s; COO), 163.74, 156.97, 155.67, 154.89, 151.08, 144.17, 130.68, 129.92, 127.86, 127.53, 127.46, 126.34, 123.68, 120.87 (10s ve 4d; 10 Ar-C ve 4 Ar-CH), 132.46, 131.93, 131.88, 122.36, 122.27, 121.94, 115.15, 114.46 (8d; 8 Ar-CH), 68.42, 66.77 (2t; 2 OCH₂), 29.86, 27.99 (2d; 2 CH), 39.26, 37.29, 36.23, 31.82, 29.34, 29.23, 29.09, 25.99, 24.68, 22.62 (10t; 10 CH₂), 22.73, 22.67, 19.67, 14.12 (4q; 4 CH₃).

3-[4-(4-Desiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzoik asid 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi fenoksi)karbonil)fenil ester (15c) (C₅₄H₆₂O₁₀; 871.08 g/mol):

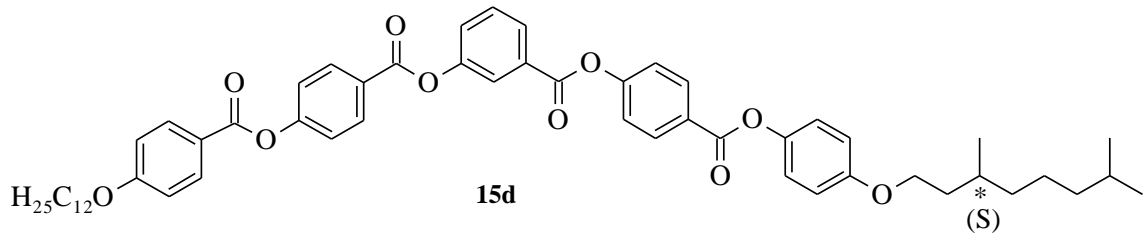


Verim: 0.63 g (% 72), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.31-8.28 (m; 4 Ar-H), 8.16-8.15 (m; 3 Ar-H), 8.09 (m; Ar-H), 7.64-7.61 (m; Ar-H), 7.56-7.54 (m; Ar-H), 7.40-7.37 (m; 4 Ar-H), 7.12 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 6.94 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 4.05 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH₂), 4.02-3.96 (m; 2H, OCH₂), 1.92-1.1 (m; 28H, 14 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.9-0.87 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.79, 164.33, 164.31, 163.89 (4s; COO), 163.74, 156.97, 155.67, 154.89, 151.08, 144.17, 130.68, 129.92, 127.86, 127.53, 127.46, 126.34, 123.68, 120.87 (10s ve 4d; 10 Ar-C ve 4 Ar-CH), 132.46, 131.93, 131.88, 122.36, 122.26, 121.94, 115.15, 114.46 (8d; 8 Ar-CH), 68.42, 66.77 (2t; 2 OCH₂), 29.86, 27.99 (2d; 2 CH), 39.26, 37.30, 36.23, 31.94, 31.91, 29.57, 29.37, 29.33, 29.09, 25.99, 24.68, 22.69 (12t; 12 CH₂), 22.73, 22.62, 19.67, 14.14 (4q; 4 CH₃).

3-[4-(4-Dodesiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzoik asid 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi fenoksi)karbonil)fenil ester (15d) (C₅₆H₆₆O₁₀; 899.13 g/mol):

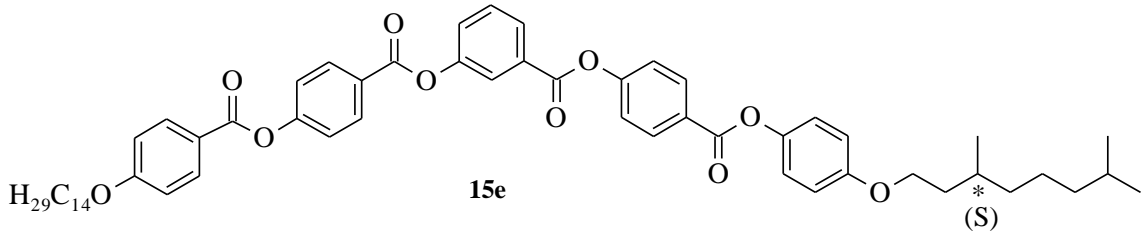


Verim: 0.68 g (% 76), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.31-8.28 (m; 4 Ar-H), 8.16-8.15 (m; 3 Ar-H), 8.09 (m; Ar-H), 7.64-7.61 (m; Ar-H), 7.56-7.54 (m; Ar-H), 7.40-7.37 (m; 4 Ar-H), 7.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.94 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.05 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 4.0-3.96 (m; 2H, OCH₂), 1.92-1.14 (m; 32H, 16 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.89-0.85 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.78, 164.33, 164.32, 163.89 (4s; COO), 163.73, 156.97, 155.67, 154.89, 151.08, 144.17, 130.68, 129.92, 127.86, 127.53, 127.46, 126.34, 123.68, 120.88 (10s ve 4d; 10 Ar-C ve 4 Ar-CH), 132.45, 131.92, 131.87, 122.36, 122.26, 121.94, 115.15, 114.46 (8d; 8 Ar-CH), 68.42, 66.77 (2t; 2 OCH₂), 29.86, 27.99 (2d; 2 CH), 39.26, 37.30, 36.23, 31.93, 29.671, 29.65, 29.60, 29.57, 29.37, 29.09, 25.99, 25.47, 24.68, 22.71 (14t; 14 CH₂), 22.73, 22.63, 19.67, 14.14 (4q; 4 CH₃).

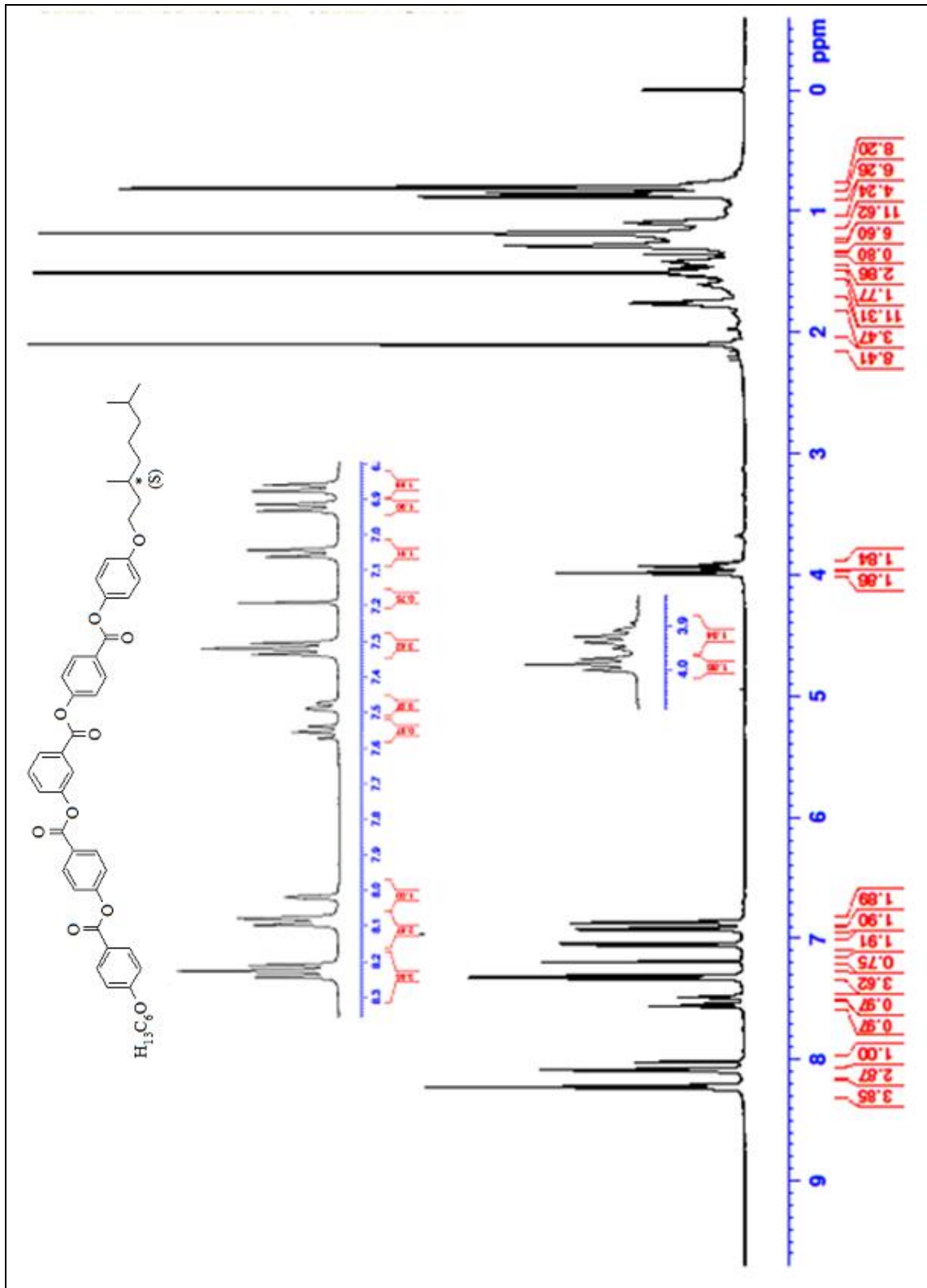
3-[4-(4-Tetradesiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzoik asid 4-((S)-3,7-dimetiloktil oksifenoksi)karbonil)fenil ester (15e) (C₅₈H₇₀O₁₀; 927.18 g/mol):

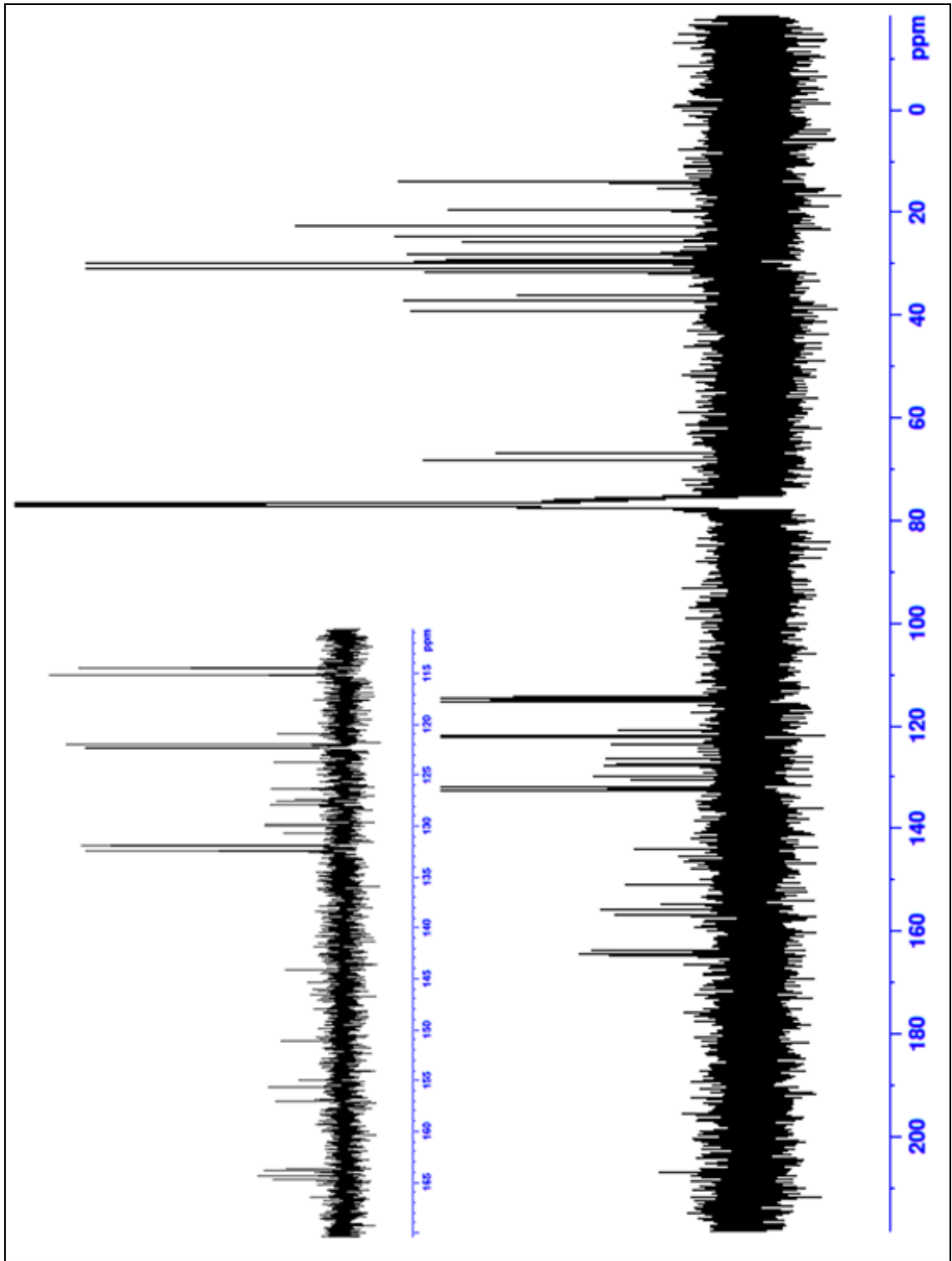


Verim: 0.72 g (% 78), beyaz kristal.

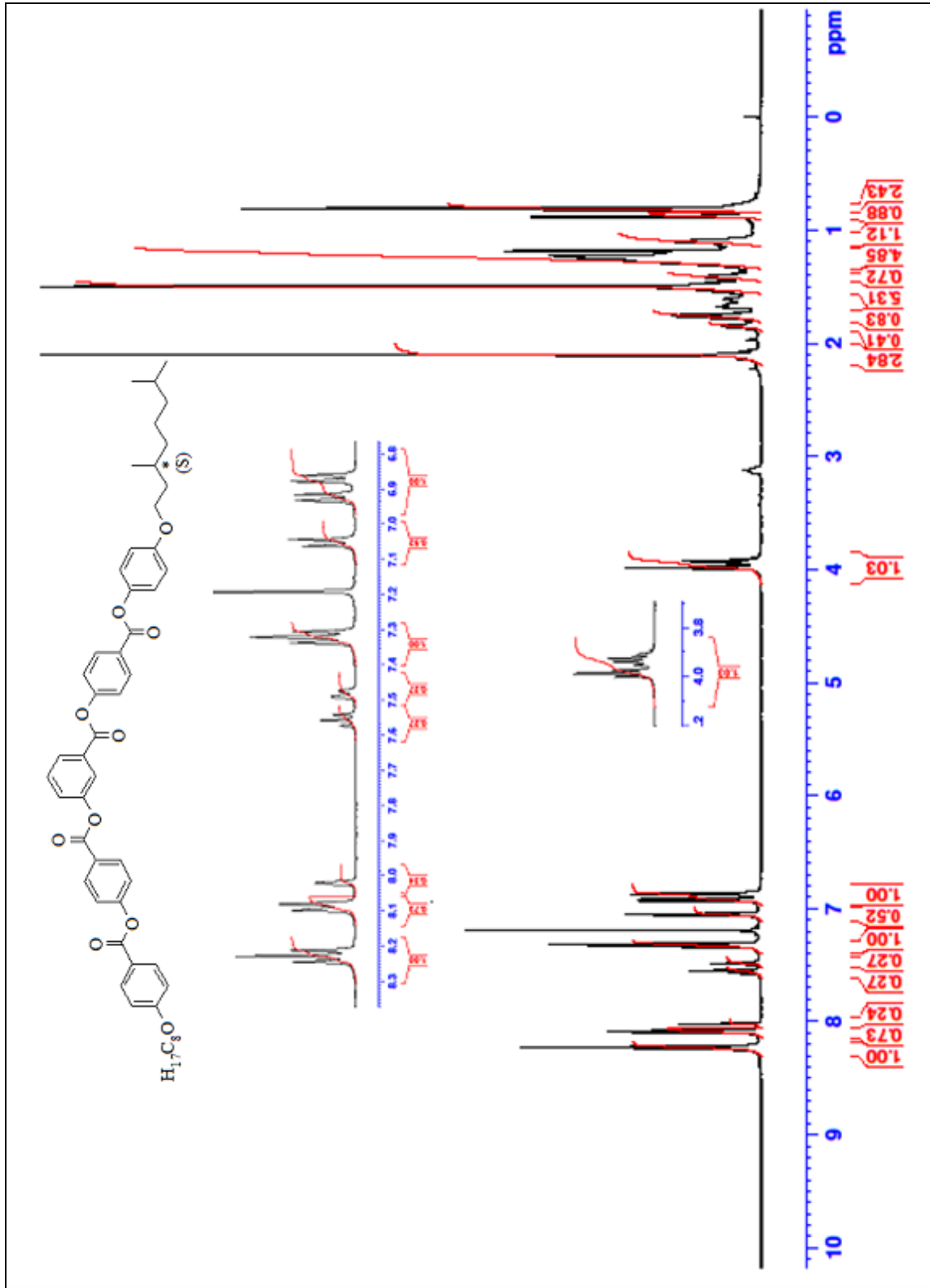
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.24-8.21 (m; 4 Ar-H), 8.09-8.08 (m; 3 Ar-H), 8.02 (m; Ar-H), 7.57-7.54 (m; Ar-H), 7.49-7.47 (m; Ar-H), 7.33-7.3 (m; 4 Ar-H), 7.05 (d, *J* ≈ 9 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 9 Hz; 2 Ar-H), 3.99 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 3.95-3.91 (m; 2H, OCH₂), 1.79-1.73 (m; 4H, 2 CH₂), 1.64-1.0 (m; 32H, 16 CH₂), 0.88 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.82-0.8 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.79, 164.32, 164.32, 163.89 (4s; COO), 163.74, 156.97, 155.67, 154.89, 151.08, 144.17, 130.68, 129.92, 127.87, 127.53, 127.46, 126.34, 123.68, 120.87 (10s ve 4d; 10 Ar-C ve 4 Ar-CH), 132.46, 131.93, 131.88, 122.36, 122.27, 121.94, 115.15, 114.46 (8d; 8 Ar-CH), 68.63, 66.77 (2t; 2 OCH₂), 29.86, 27.99 (2d; 2 CH), 39.26, 37.30, 36.23, 31.94, 29.71, 29.69, 29.67, 29.66, 29.61, 29.57, 29.38, 29.37, 29.09, 25.99, 24.68, 22.71 (16t; 16 CH₂), 22.73, 22.63, 19.67, 14.15 (4q; 4 CH₃).

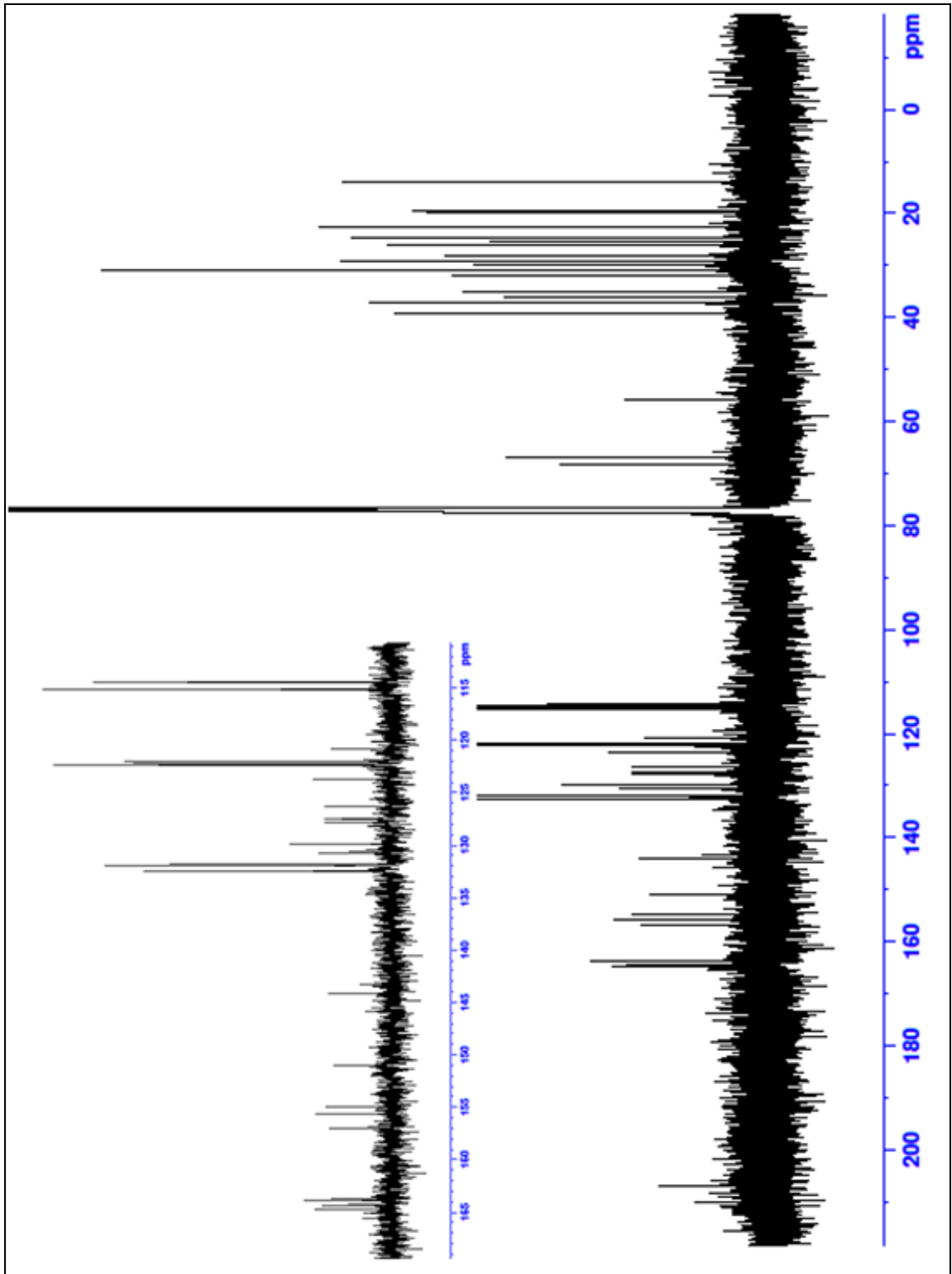




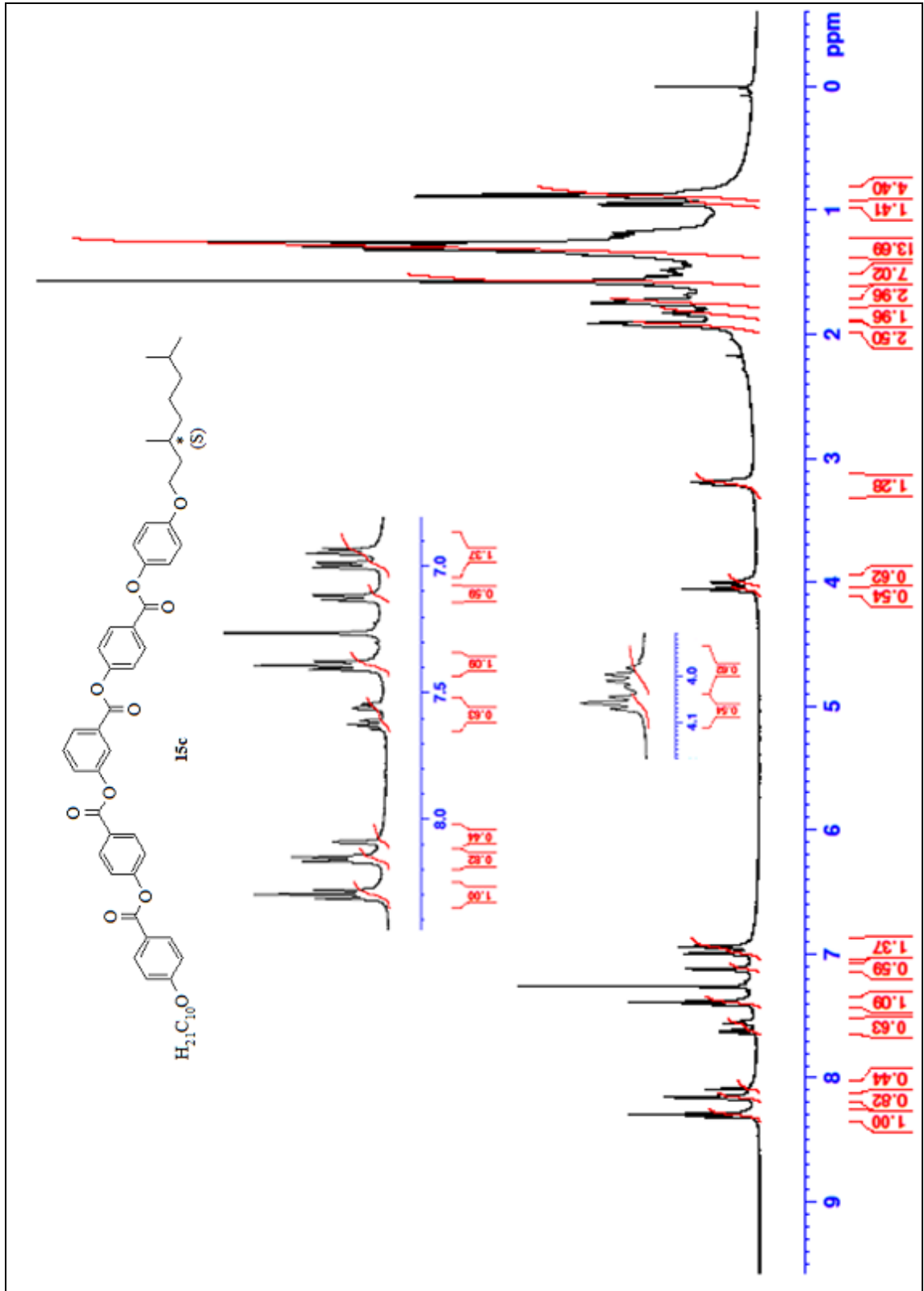
Şekil 5.57 Bileşik **15a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).



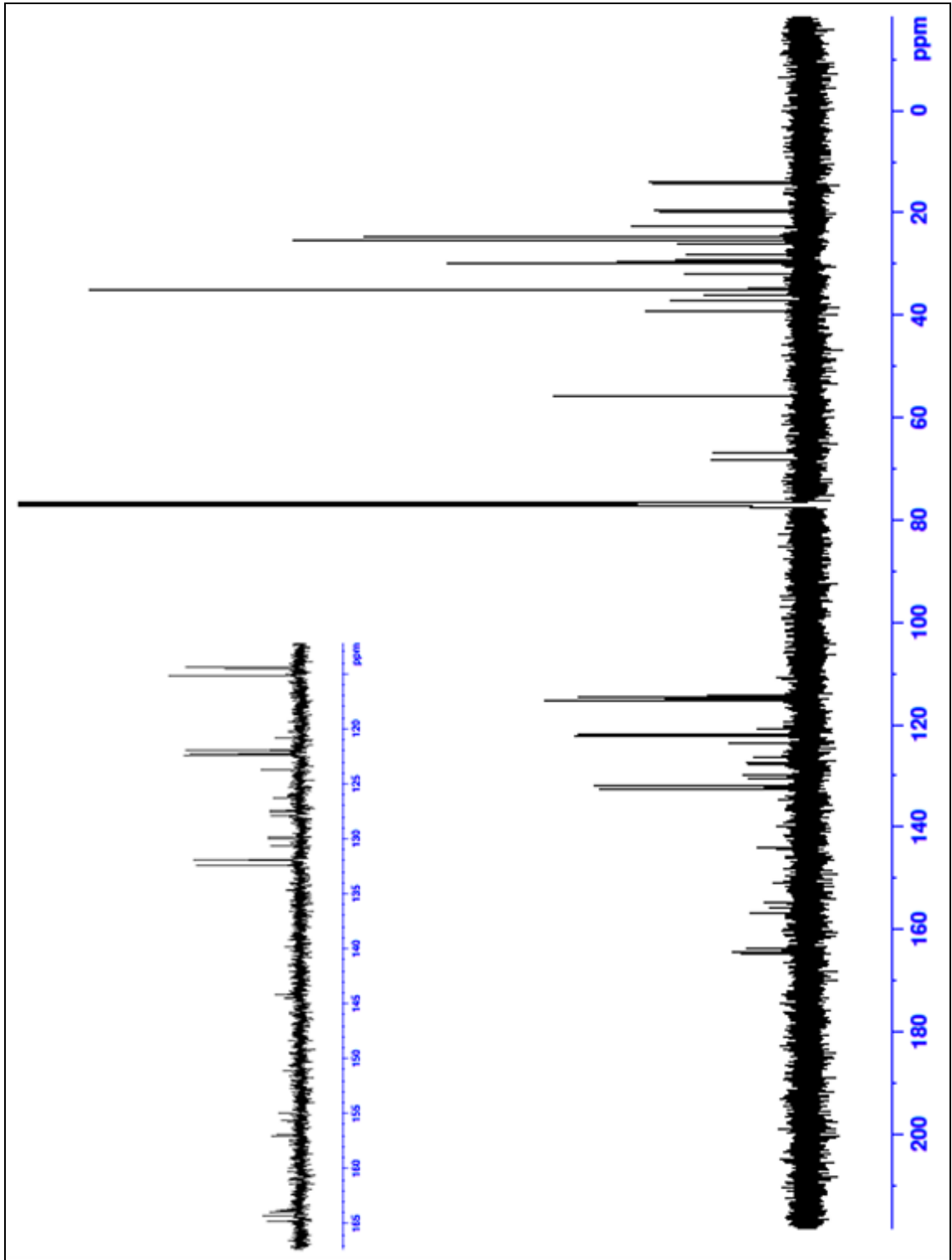
Şekil 5.58 Bileşik **15b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).



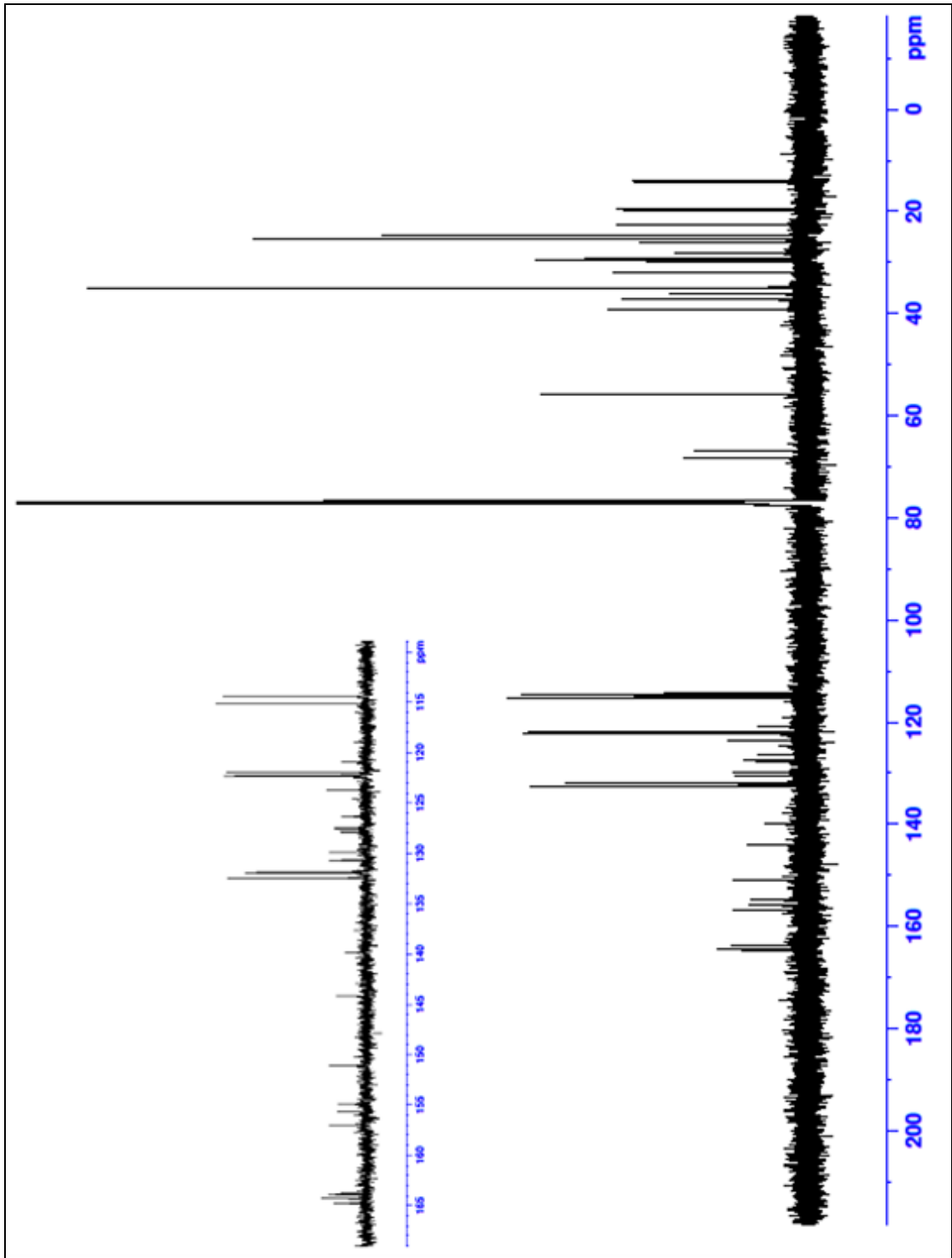
Şekil 5.59 Bileşik **15b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).



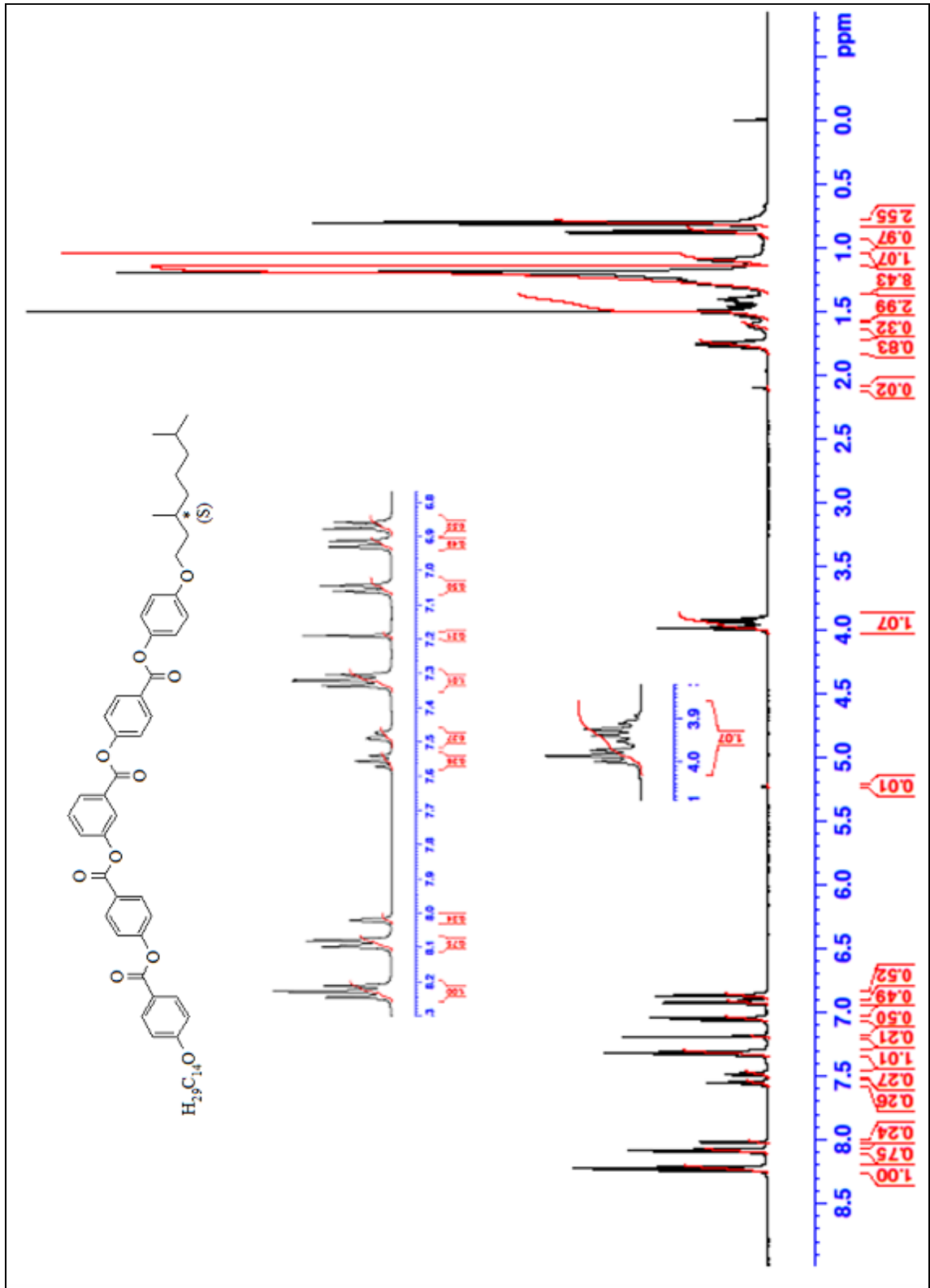
Şekil 5.60 Bileşik **15c**'nin 1H -NMR spektrumu (CDCl₃).



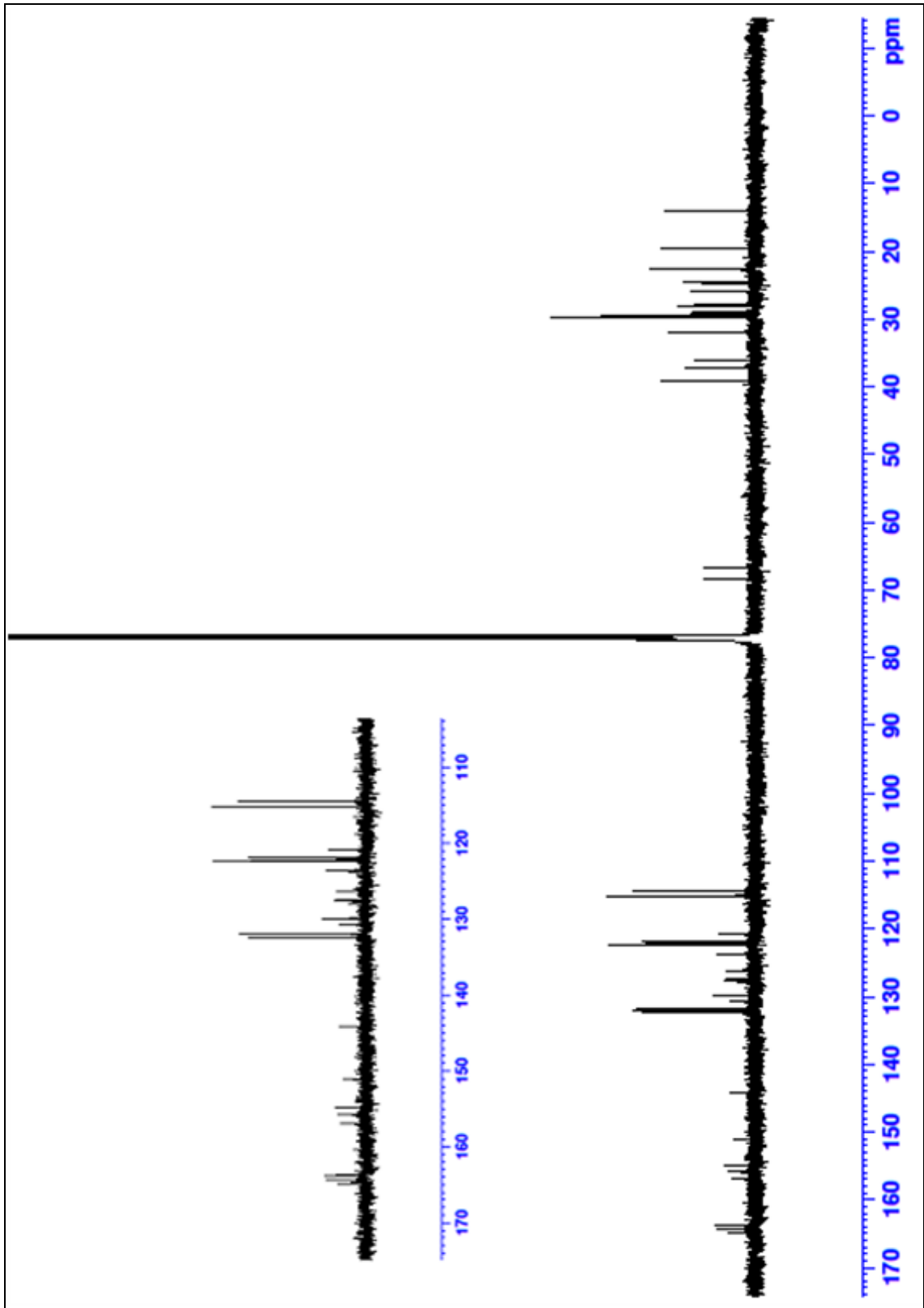
Şekil 5.61 Bileşik **15c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 5.63 Bileşik **15d**'nin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 5.64 Bileşik **15e**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5.65 Bileşik **15e**'nin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

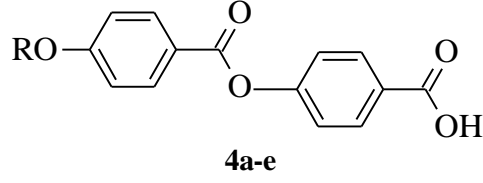
MESOMORFİK ÖZELLİKLER

Bükülmüş moleküler geometriyi oluşturmak üzere sentezlenmiş kalamitik yan üniteler ve 3-Hidroksibenzoik asid merkezi üniteli asimetrik "bent-core" 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 tablaları kullanılarak incelenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri "Perkin-Elmer DSC-6" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 K min⁻¹) elde edilmiştir.

6.1 Kalamitik Molekül Geometrilik Karboksilik Asit Türevlerinin Mesomorfik Özellikleri

4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asit **4a-e**'nin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, Polarizasyon Mikroskobu ve sıcaklık kontrollü ısıtıcı tablada incelenmiştir. Enansiyotropik sıvı kristal özellik gösteren Bileşik **4a-e**'nin belirlenen geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Bileşik **4a-e**'nin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C); K: Kristal, N: Nematik, Sm: Smektik ve Iso: Isotropik mesofaz.



| BİLEŞİK | R | T °C (ΔH kJ/mol) |
|-----------------------|---------------------------------|--|
| 4a^b | C ₆ H ₁₃ | K 160.6 (13.4) N 235.8 (4.1) Iso |
| 4b^b | C ₈ H ₁₇ | K 137.4 (11.8) SmC 168.8 (0.9) N 228.5 (4.7) Iso |
| 4c^b | C ₁₀ H ₂₁ | K 128.9 (14.7) SmC 184.1 (1.3) N 201.6 (2.3) Iso |
| 4d^b | C ₁₂ H ₂₅ | K 119.8 (17.4) SmC 201.6 (1.6) N 213.0 (2.9) Iso |
| 4e^c | C ₁₄ H ₂₉ | K 119.5 (19.4) SmC 209 ^d N 212.7 (10.7) Iso |

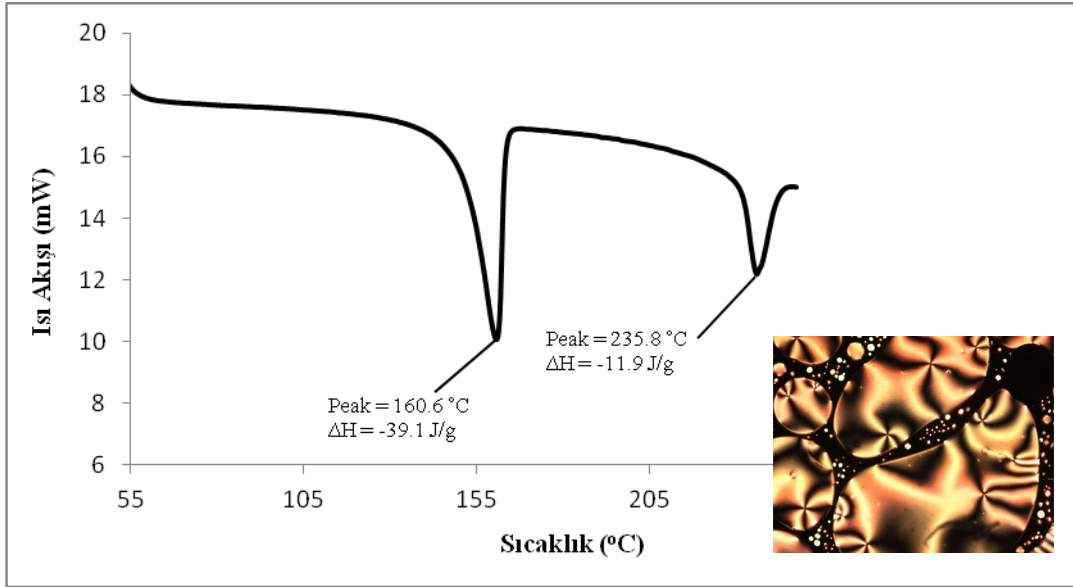
^aDSC, Perkin Elmer-6, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez (...) içerisinde.

^bKaynak [70]: 4a: K 130 N 232 Iso; 4b: K 128 SmA 191 N 222 Iso; 4c: K 133 SmA 204 N 218 Iso; 4d: K 120 SmA 182 N 213 Iso.

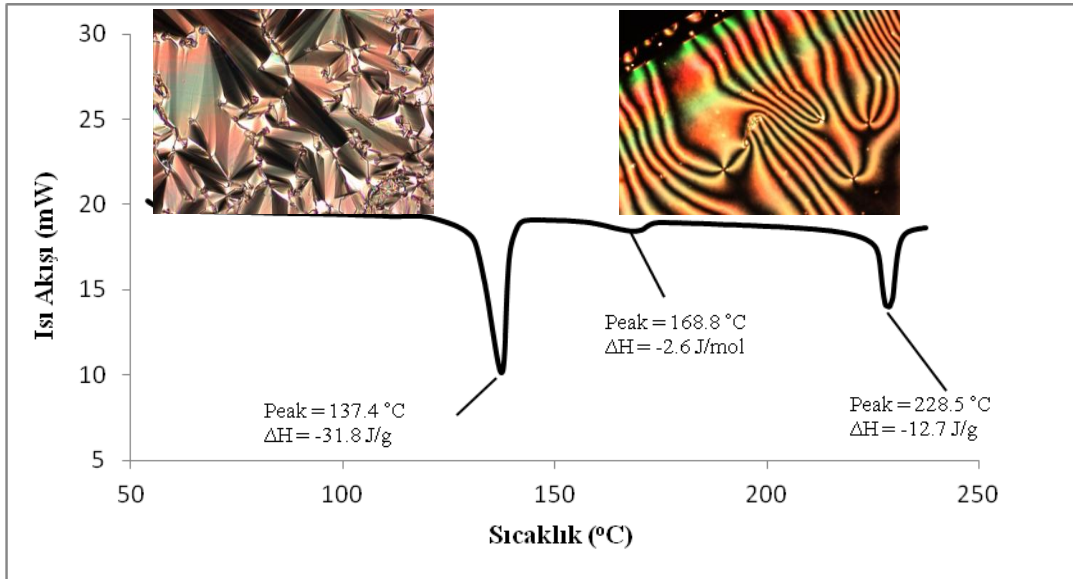
^cKaynak [71]: 4e: K 118 SmC 209 N 214 Iso.

^dFaz geçiş sıcaklığı polarizasyon mikroskobu ile belirlenmiştir.

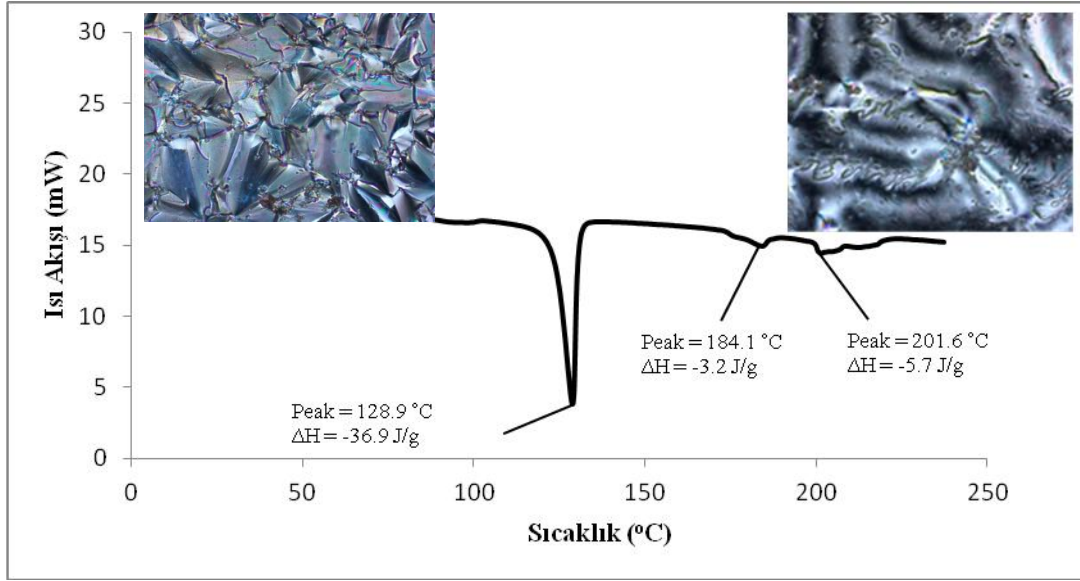
Düz terminal zincirli kalamitik yan ünite **4a-e**'nin soğutma sırasında polarizasyon mikroskobundaki mesofaz tekstürleri Şekil 6.1-6.5'de verilmiştir.



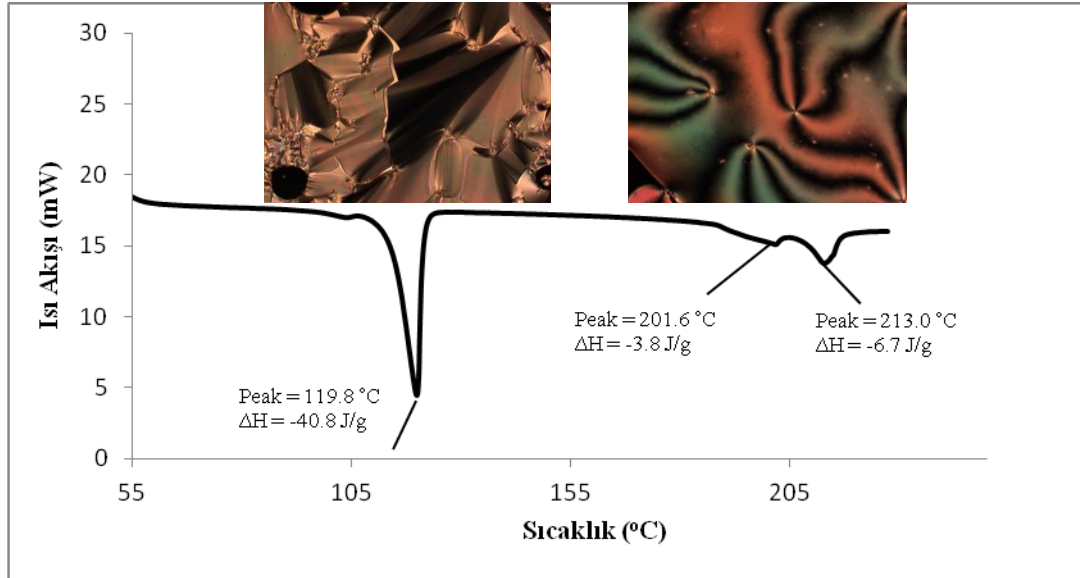
Şekil 6.1 Bileşik **4a**'nın (2.ısıtma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 230 °C'de N mesofaz tekstürü.



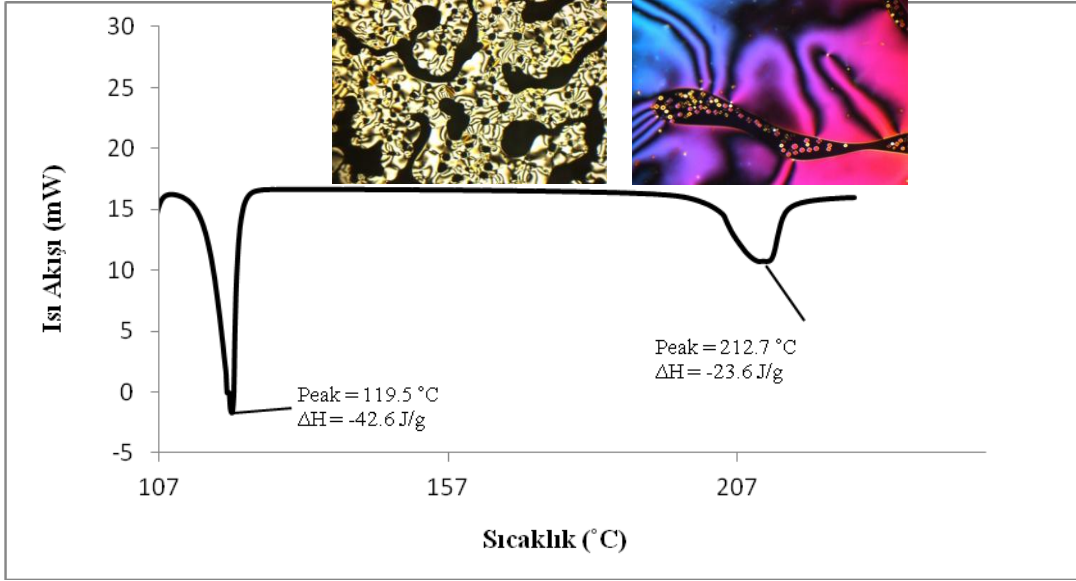
Şekil 6.2 Bileşik **4b**'nin (2.ısıtma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 141 °C'de SmC, 217 °C'de N mesofaz tekstürü.



Şekil 6.3 Bileşik **4c**'nin (2.ısıtma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 161 °C'de SmC, 198 °C'de N mesofaz tekstürü.



Şekil 6.4 Bileşik **4d**'nin (2.ısıtma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 132 °C'de SmC, 202 °C'de N mesofaz tekstürü.

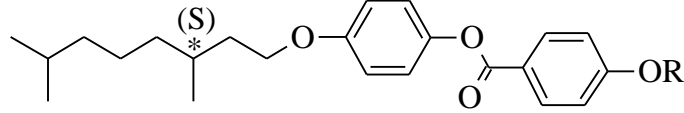


Şekil 6.5 Bileşik **4e**'nin (2.ısıtma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 205 °C'de SmC, 209 °C'de N mesofaz tekstürü.

6.2 Kiral Kalamitik Fenolün Mesomorfik Özellikleri

Kiral kalamitik Bileşik **12** ve başlangıç maddesi Bileşik **11**'in faz geçişleri, sıcaklık kontrollü ısıtıcı tabla yardımıyla Polarizasyon Mikroskobu ve DSC'de incelenmiştir. Bileşik **11** ve **12**'nin geçiş sıcaklıkları Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2 Bileşik **11** ve **12**'nin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C), entalpi^a (kJ/mol) değerleri; K: Kristal, Sm: Smektik, Iso: Isotropik mesofaz.

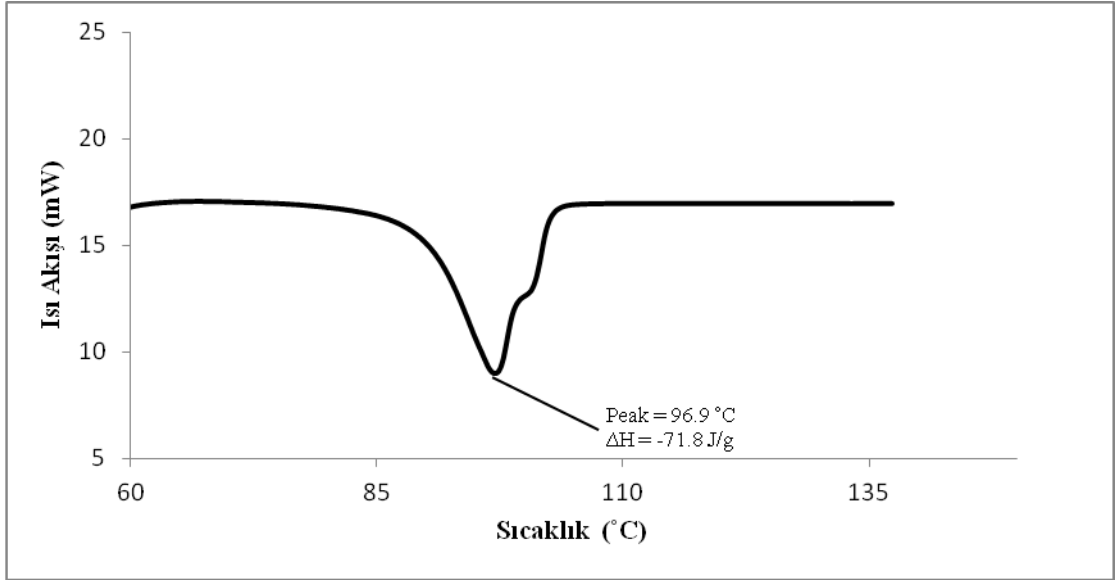


| BİLEŞİK | R | T °C (ΔH kJ/mol) |
|---------|--------|---|
| 11 | Benzil | K 96.9 (33.1) {SmA 83 ^b }Iso |
| 12 | H | K 172.9 (44.5) Iso |

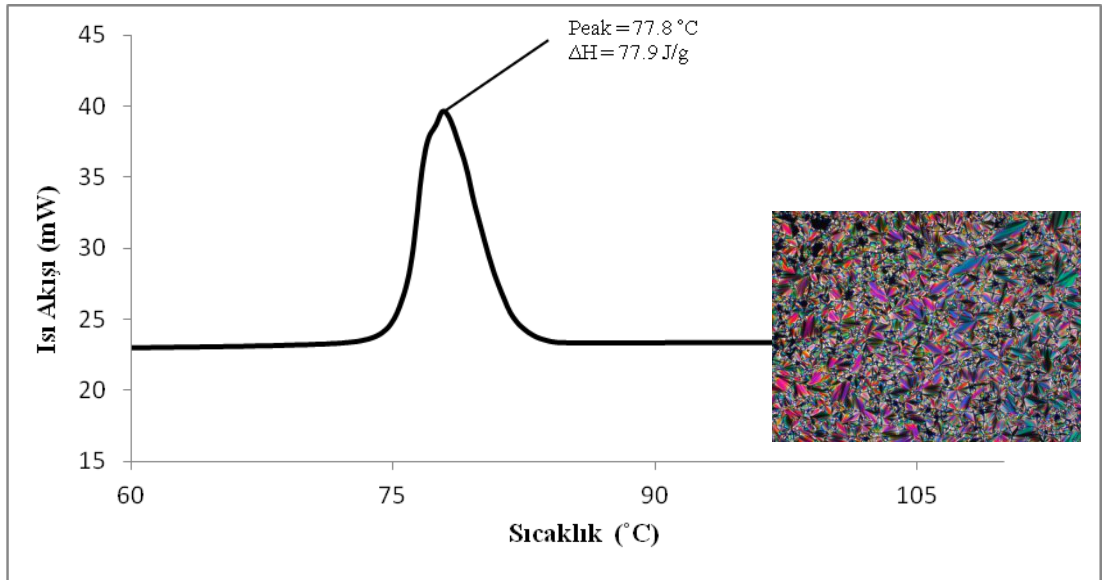
^aDSC, Perkin Elmer-6, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez (...) içerisinde.

^bMonotropik geçiş sıcaklığı polarizasyon mikroskobu ile belirlenmiştir.

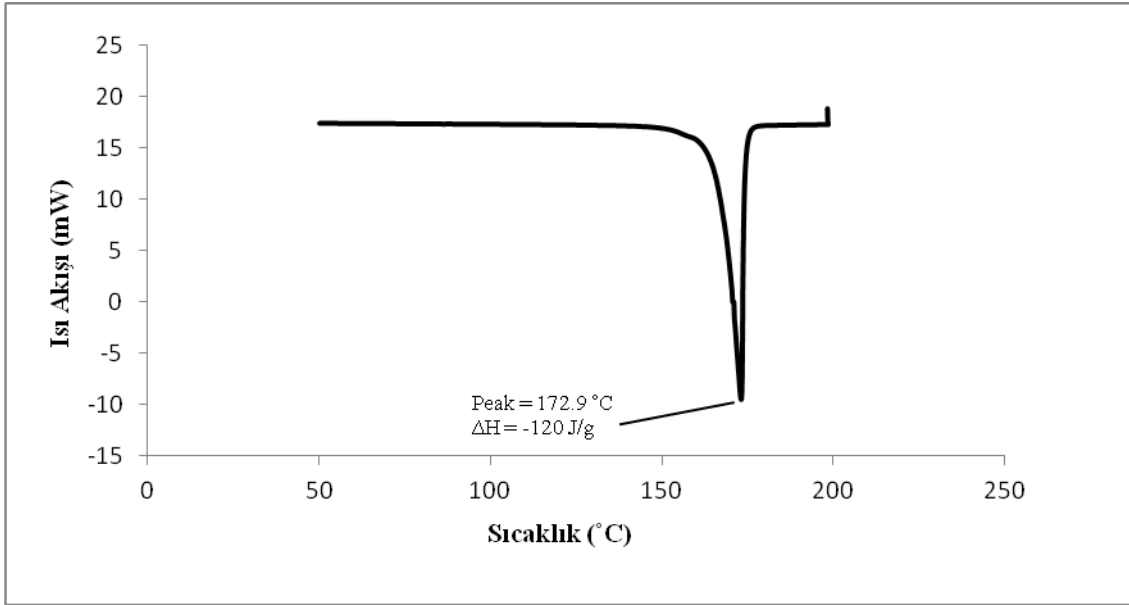
Bileşik **11** ve **12**'nin ısıtma ve soğutma sırasındaki DSC termogramları Şekil 6.6-6.9'da verilmiştir. Soğutma sırasında Bileşik **11**'in Polarizasyon Mikroskobu'nda gözlenen mesofaz tekstürü Şekil 6.7'de görülmektedir.



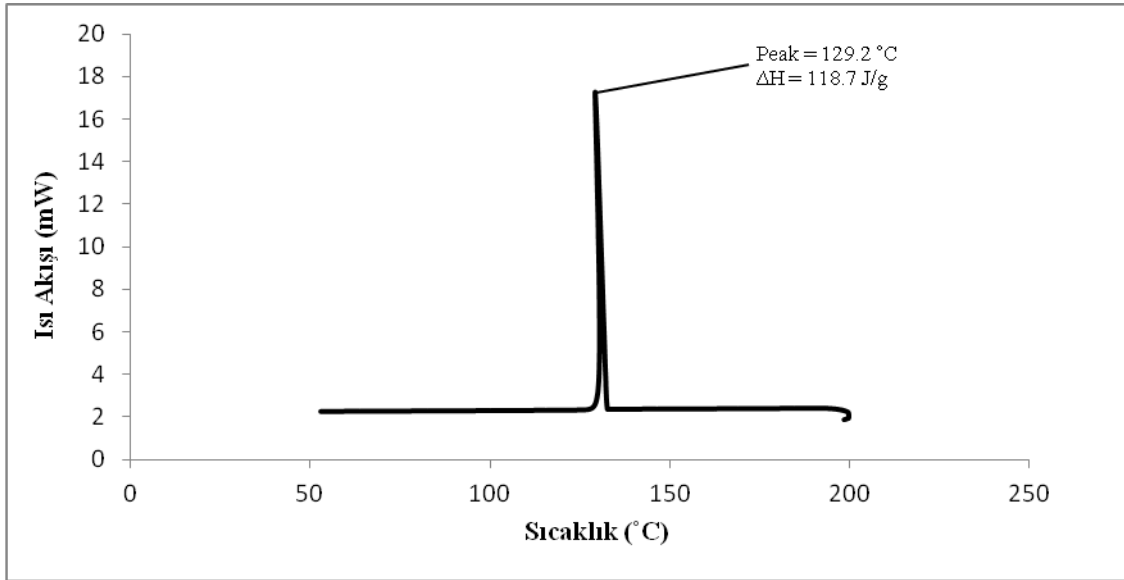
Şekil 6.6 Bileşik **11**'in (2. ısıtma) DSC termogramı.



Şekil 6.7 Bileşik **11**'in (2. soğutma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 82 °C'de SmA mesofaz tekstürü.



Şekil 6.8 Bileşik 12'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.

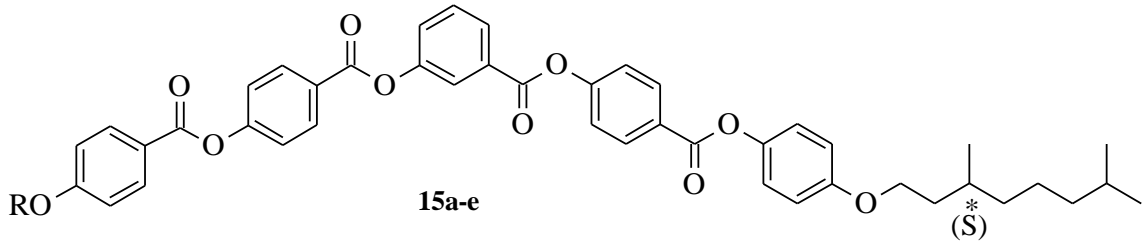


Şekil 6.9 Bileşik 12'nin (2. soğutma) DSC termogramı.

6.3 Yeni Kiral Asimetrik Muz Şekli Bileşiklerin Mesomorfik Özellikleri

Bükülmüş molekül geometrili asimetrik Bileşik **15a-e**'nin mesomorfik özellikleri, Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi ile incelenmiştir. Bileşik **15a-e**'nin sıvı kristal özelliğe sahip olduğu ve kolumnar mesofaz gösterdiği belirlenmiştir. Çizelge 6.3'de Bileşik **15a-e**'nin geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri verilmiştir.

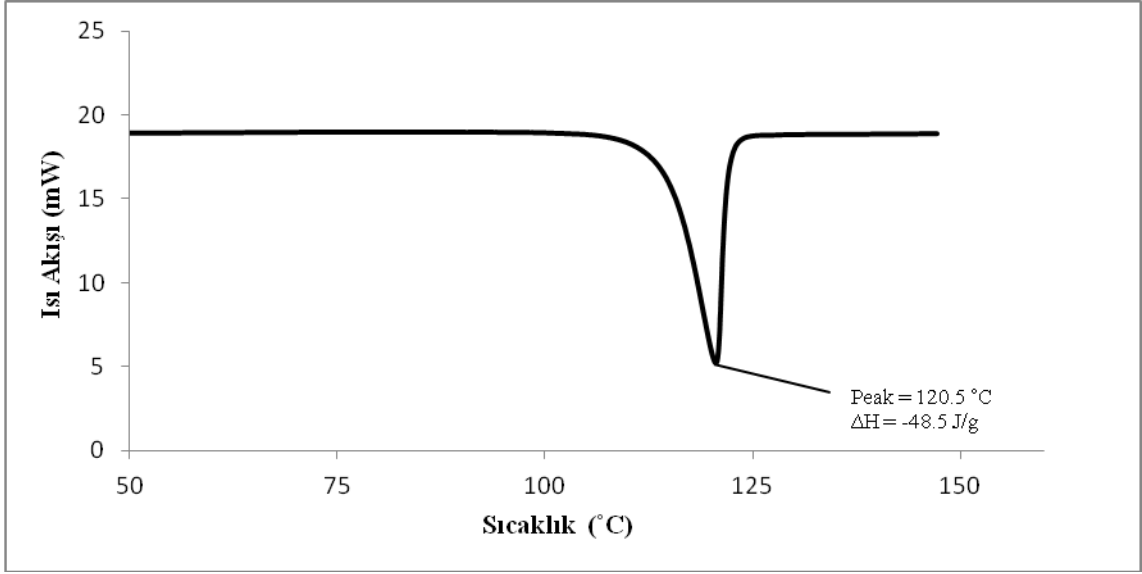
Çizelge 6.3 Bileşik **15a-e**'nin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ/mol) değerleri; K: Kristal Col: Kolumnar ve Iso: Isotropik mesofaz.



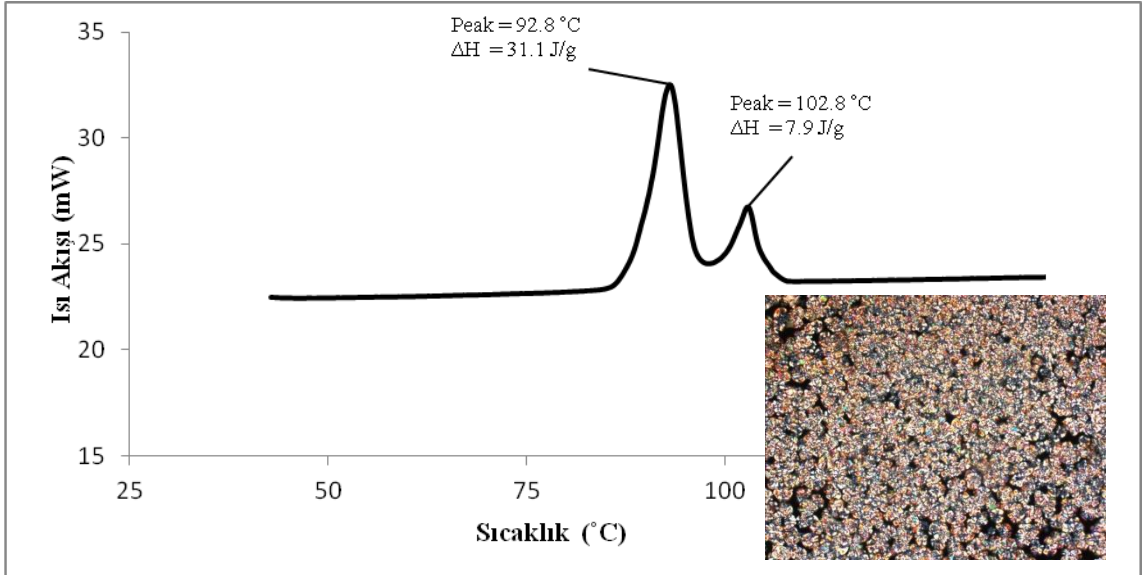
| BİLEŞİK | R | T °C (ΔH kJ/mol) |
|---------|---------------------------------|---|
| 15a | C ₆ H ₁₃ | K 120.5 (39.5) {Col 102.3 (6.4)} Iso |
| 15b | C ₈ H ₁₇ | K 110.2 (27.4) {Col 99.5 (4.4)} Iso |
| 15c | C ₁₀ H ₂₁ | K 101.7 (17.5) Col 119.5 (12.2) Iso Iso 115.2 (14.7) Col 70.0 (20.5) K |
| 15d | C ₁₂ H ₂₅ | K 103.3 (17.1) Col 113.0 (1.9) Iso Iso 106.6 (8.9) Col 76.9 (23.0) K |
| 15e | C ₁₄ H ₂₉ | K 103.5 (25.6) Col 122.2 (12.4) Iso Iso 119.4 (13.3) Col 79.3 (22.9) K |

^aDSC, Perkin Elmer-6, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez (...) içerisinde.

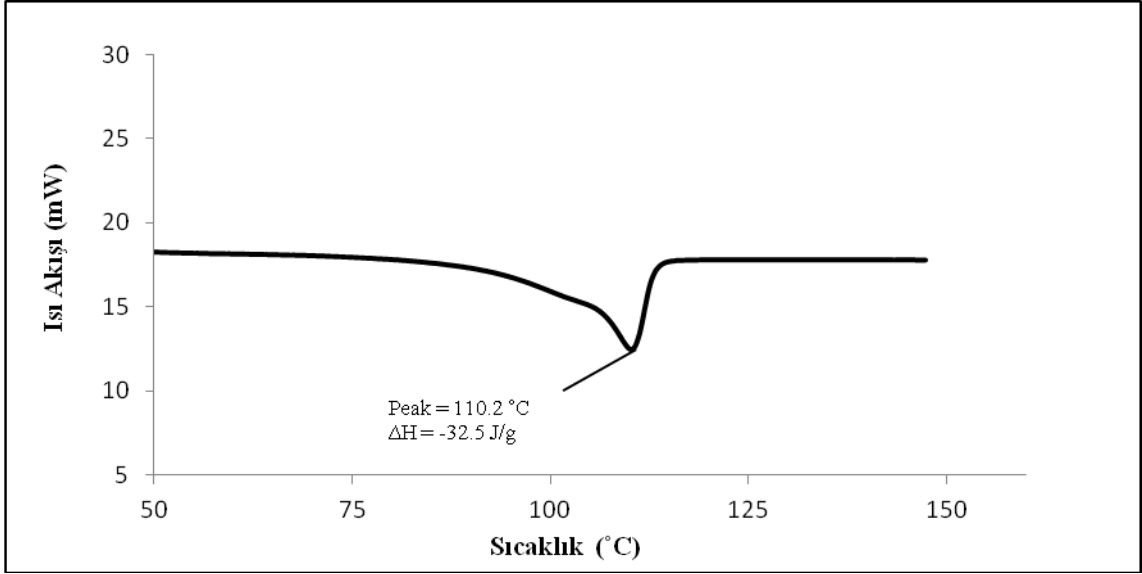
Bileşik **15a-e**'nin ısıtma ve soğutma sırasındaki DSC termogramları ve soğutma sırasında polarizasyon mikroskobunda gözlenen mesofaz tekstürleri Şekil 6.10-6.19'da verilmiştir.



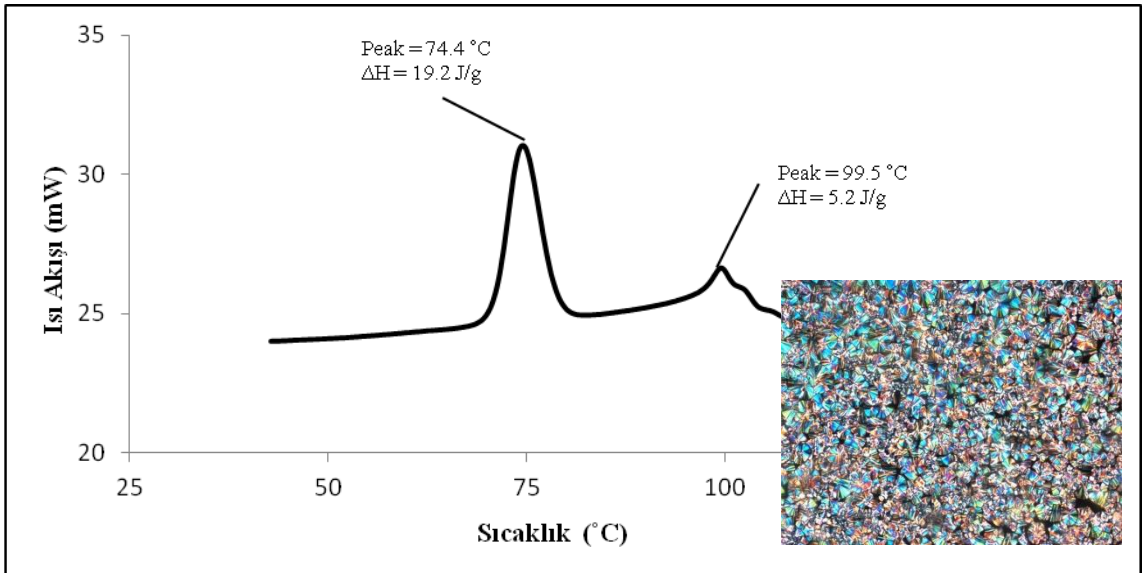
Şekil 6.10 Bileşik **15a**'nın (2. ısıtma) DSC termogramı.



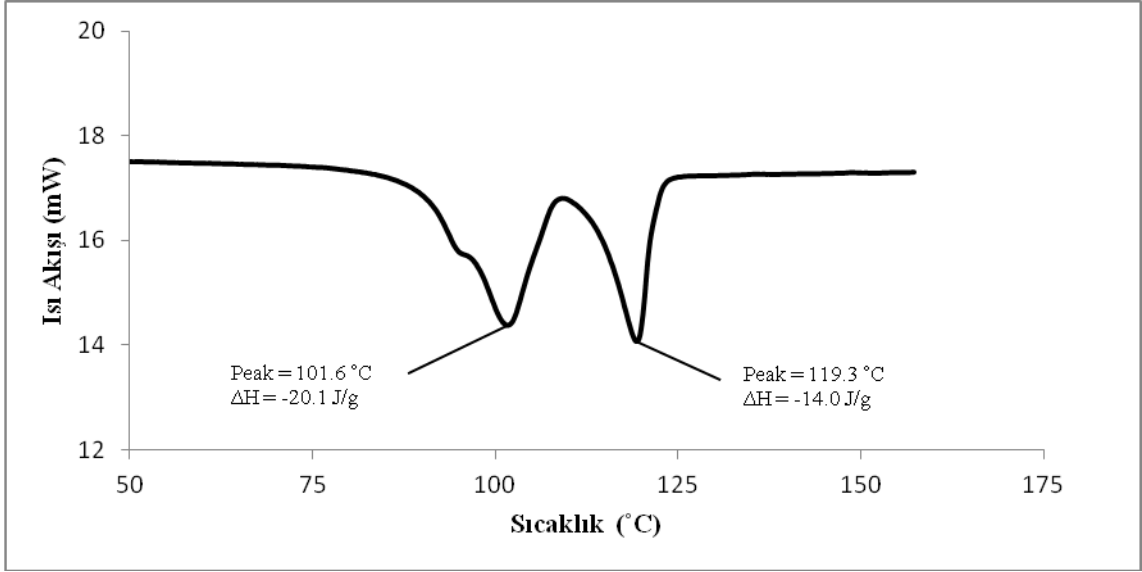
Şekil 6.11 Bileşik **15a**'nın (2. soğutma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 100 °C'de Col mesofaz tekstürü.



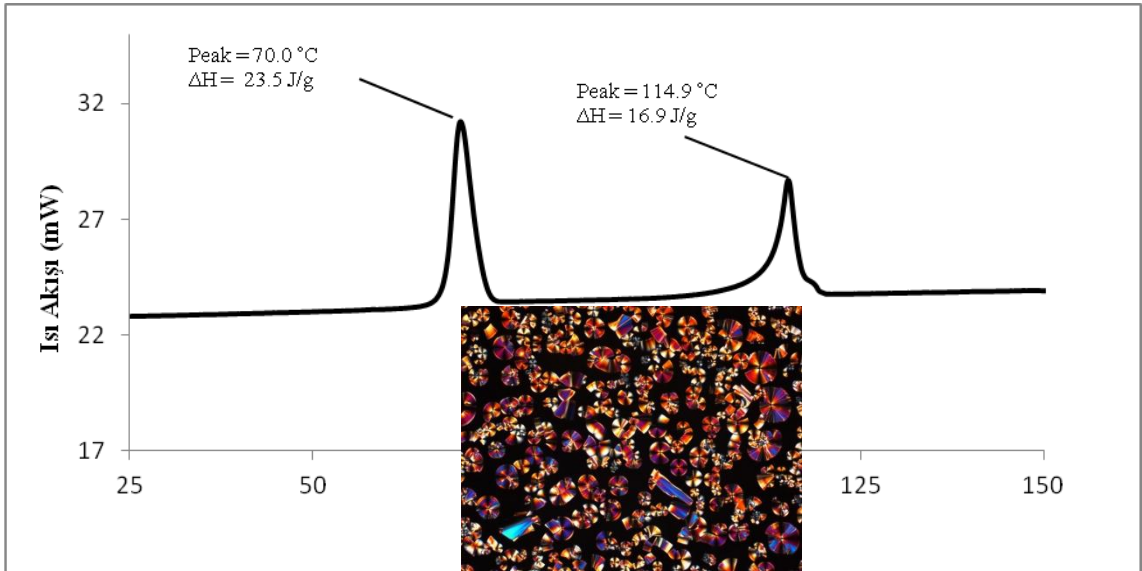
Şekil 6.12 Bileşik **15b**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.



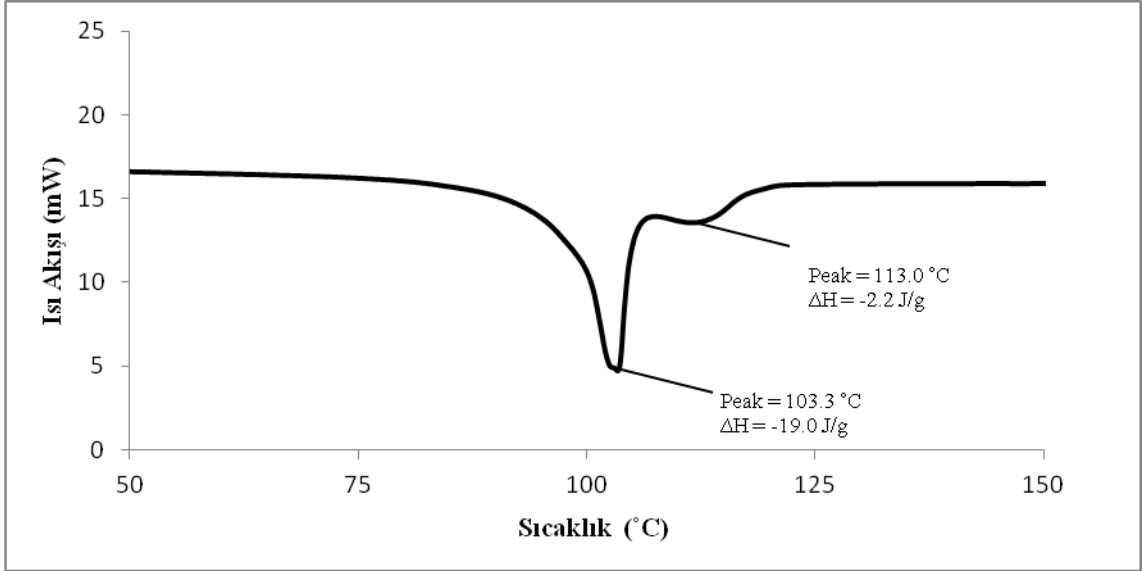
Şekil 6.13 Bileşik **15b**'nin (2. soğutma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 86 °C'de Col mesofaz tekstürü.



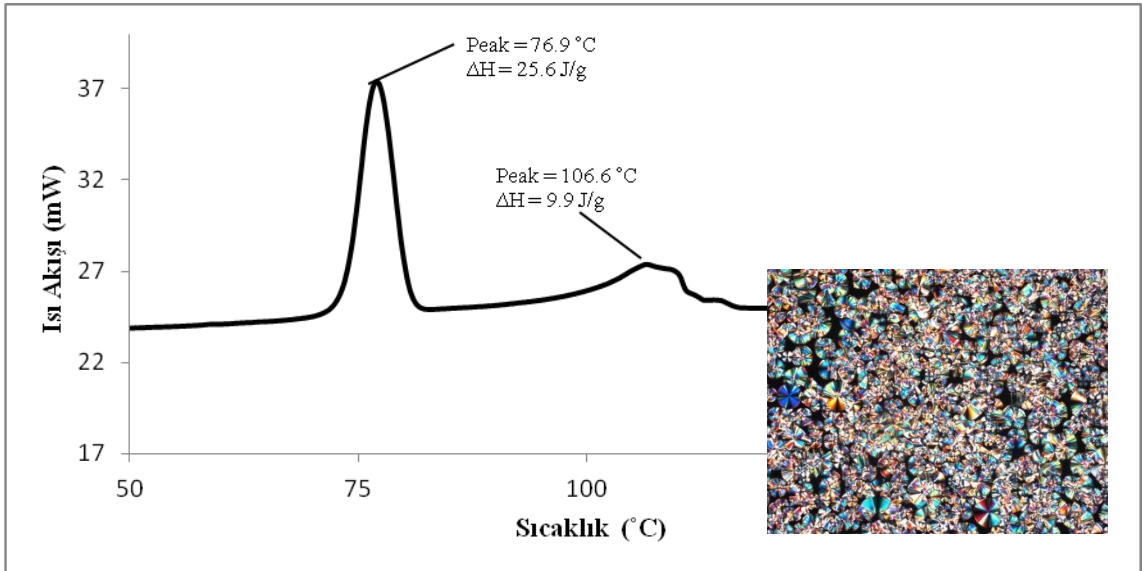
Şekil 6.14 Bileşik **15c**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.



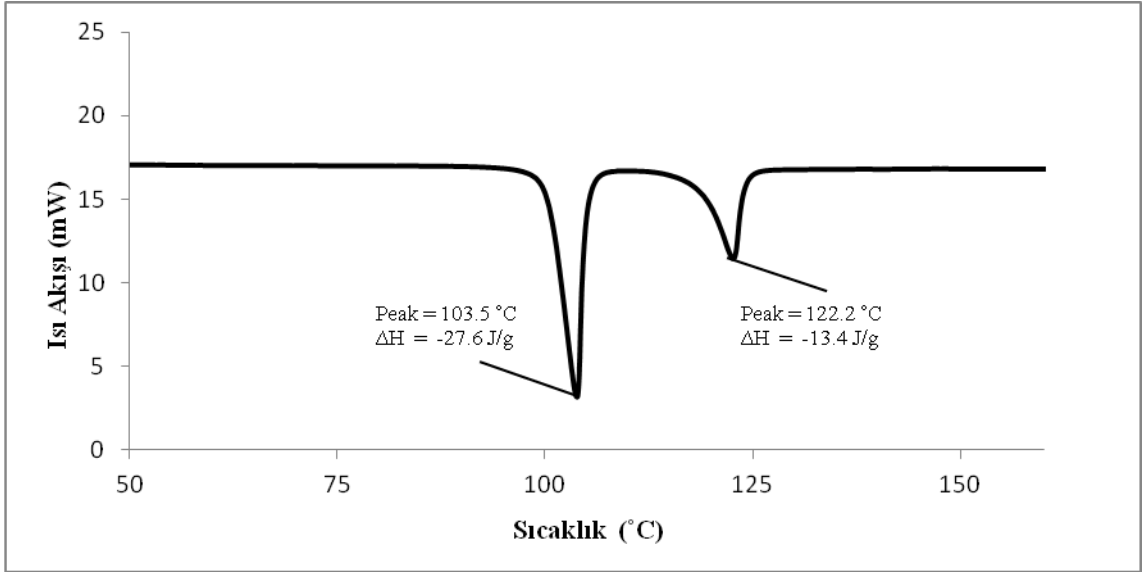
Şekil 6.15 Bileşik **15c**'nin (2. soğutma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 94 °C'de Col mesofaz tekstürü.



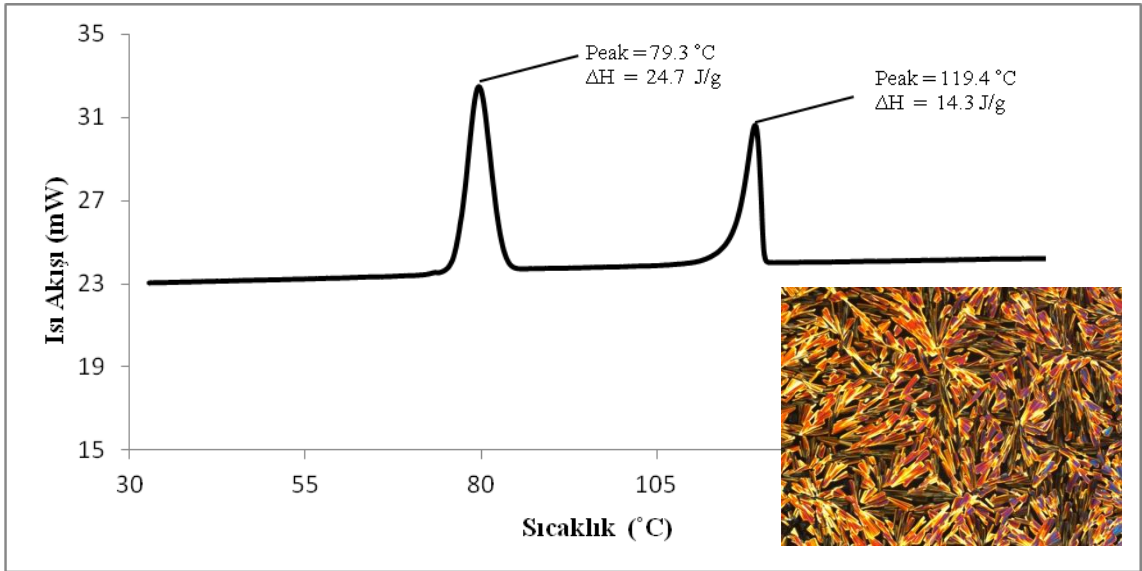
Şekil 6.16 Bileşik **15d**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.



Şekil 6.17 Bileşik **15d**'nin (2. soğutma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 92 °C'de Col mesofaz tekstürü.



Şekil 6.18 Bileşik **15e**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı.



Şekil 6.19 Bileşik **15e**'nin (2. soğutma) DSC termogramı ve soğutma sırasındaki 118 °C'de Col mesofaz tekstürü.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Sentez ve Karakterizasyon

Yeni kiral asimetric muz şekilli mesogenlerin dizaynı, sentezi ve karakterizasyonunu amaçlayan bu çalışmada, lineer yan ünitelerde yer alan kiral terminal zincirin kullanımı ve hareketli düz zincirlerin farklılaştırılması sonucu bir seri bileşik elde edilmiştir.

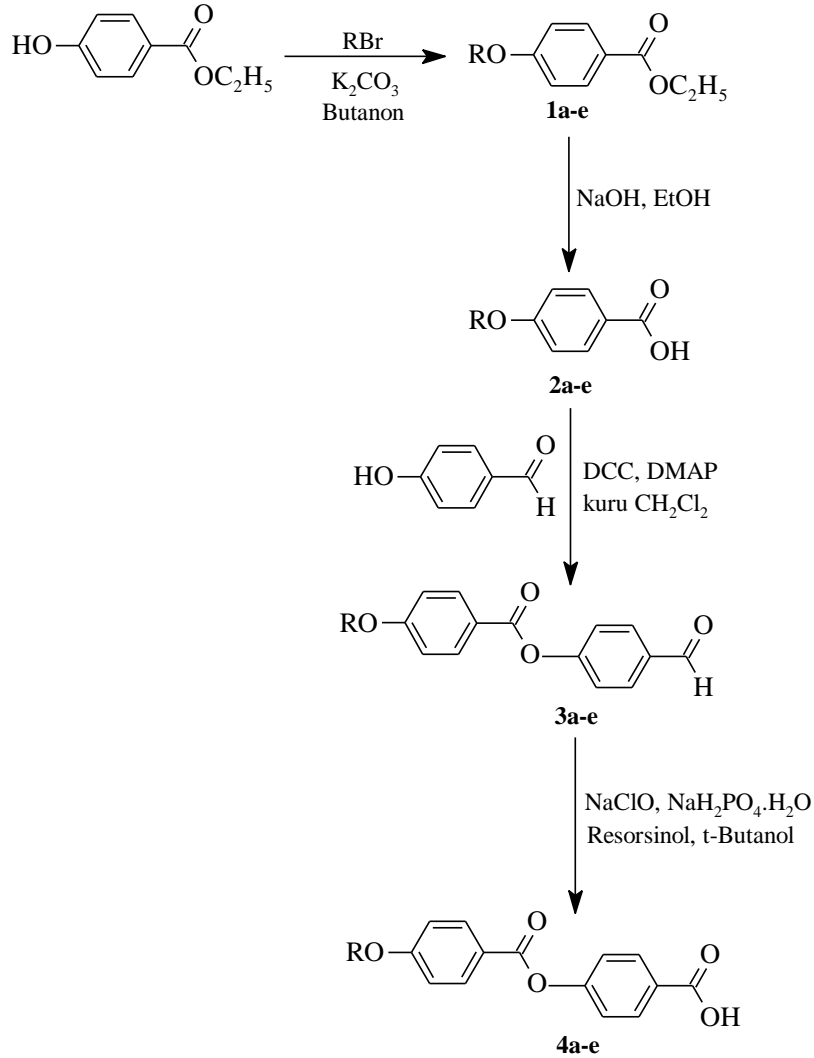
Fenol türevi kiral kalamitik yan ünite ve asit türevi kalamitik yan üniteler ester bağlayıcı gruplar ile birbirine bağlanarak yeni "bent-core" bileşikler elde edilmiş ve elde edilen yapılarıdaki mesomorfik değişimler incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ($^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$) kullanılarak karakterize edilmiş, mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile incelenmiştir. Karakterizasyon ile ilgili veriler deneysel bölümde ayrıntılı olarak sunulmuştur. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir.

Yeni kiral asimetric "bent-core" bileşiklerin eldesi için gerçekleştirilen genel sentez aşamaları Şekil 7.1, 7.2, 7.4, 7.5'de sunulmuştur.

7.1.1 Lineer Sert Çekirdek Üniteleri

Kalamitik Molekül Geometrilik Karboksilik Asitler:

Alkiloksi terminal zinciri taşıyan lineer çekirdek ünitesi **4a-e** dört aşamalı bir reaksiyon dizisi ile sentezlenmiştir (Şekil 7.1). Etil-4-hidroksibenzoat ile alkibromürün ($C_nH_{2n+1}Br$, $n = 6,8,10,12,14$) Williamson eter reaksiyonu sonucunda Bileşik **1a-e** elde edilmiştir. Bileşik **1a-e**'nin bazik ortamda hidrolizi ile oluşan Bileşik **2a-e**'nin 4-Hidroksibenzaldehit ile DCC, DMAP varlığında ılımlı ortamda esterleşme reaksiyonu sonucu Bileşik **3a-e** sentezlenmiştir. Bileşik **3a-e**'nin $NaClO_2$, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ ile yükseltgenmesi sonucu 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4a-e**) elde edilmiştir.

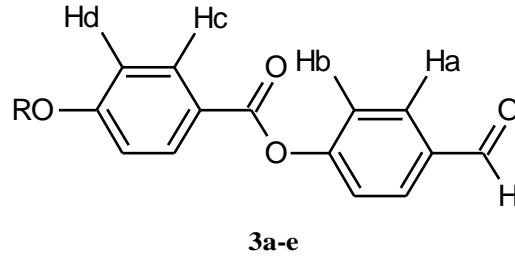


a: $R = C_6H_{13}$, **b:** $R = C_8H_{17}$, **c:** $R = C_{10}H_{21}$, **d:** $R = C_{12}H_{25}$, **e:** $R = C_{14}H_{29}$

Şekil 7.1 Alkiloksi terminal zincirli lineer ünitelerin (**4a-e**) sentez şeması.

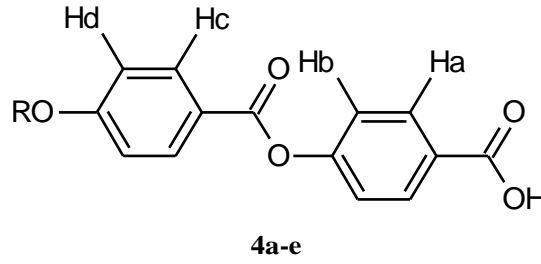
Yeni tasarlanan "bent-core" sıvı kristalleri elde edebilmek amacıyla sentezlenen Bileşik **4a-e**'nin yapıları $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile uyum içerisindedir. Farklı sayıda karbon atomu içeren terminal zincirlere sahip kalamitik aldehit **3a-e** ve asit **4a-e**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri (ppm) Çizelge 7.1 ve 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Bileşik **3a-e**'nin CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



| Bileşik | R | δ_{HCO} | δ_{Aromatik} | δ_{OCH_2} |
|---------|------------------------------|-----------------------|---|-------------------------|
| 3a | C_6H_{13} | s; 10.0 | d; 8.12 (Ha), 7.95 (Hc), 7.38 (Hb), 6.97 (Hd) | t; 4.04 |
| 3b | C_8H_{17} | s; 10.0 | d; 8.12 (Ha), 7.94 (Hc), 7.38 (Hb), 6.96 (Hd) | t; 4.03 |
| 3c | $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ | s; 10.0 | d; 8.12 (Ha), 7.94 (Hc), 7.38 (Hb), 6.96 (Hd) | t; 4.04 |
| 3d | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ | s; 10.0 | d; 8.12 (Ha), 7.94 (Hc), 7.38 (Hb), 6.96 (Hd) | t; 4.03 |
| 3e | $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ | s; 10.02 | d; 8.13 (Ha), 7.96 (Hc), 7.40 (Hb), 6.98 (Hd) | t; 4.05 |

Çizelge 7.2 Bileşik **4a-e**'nin CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



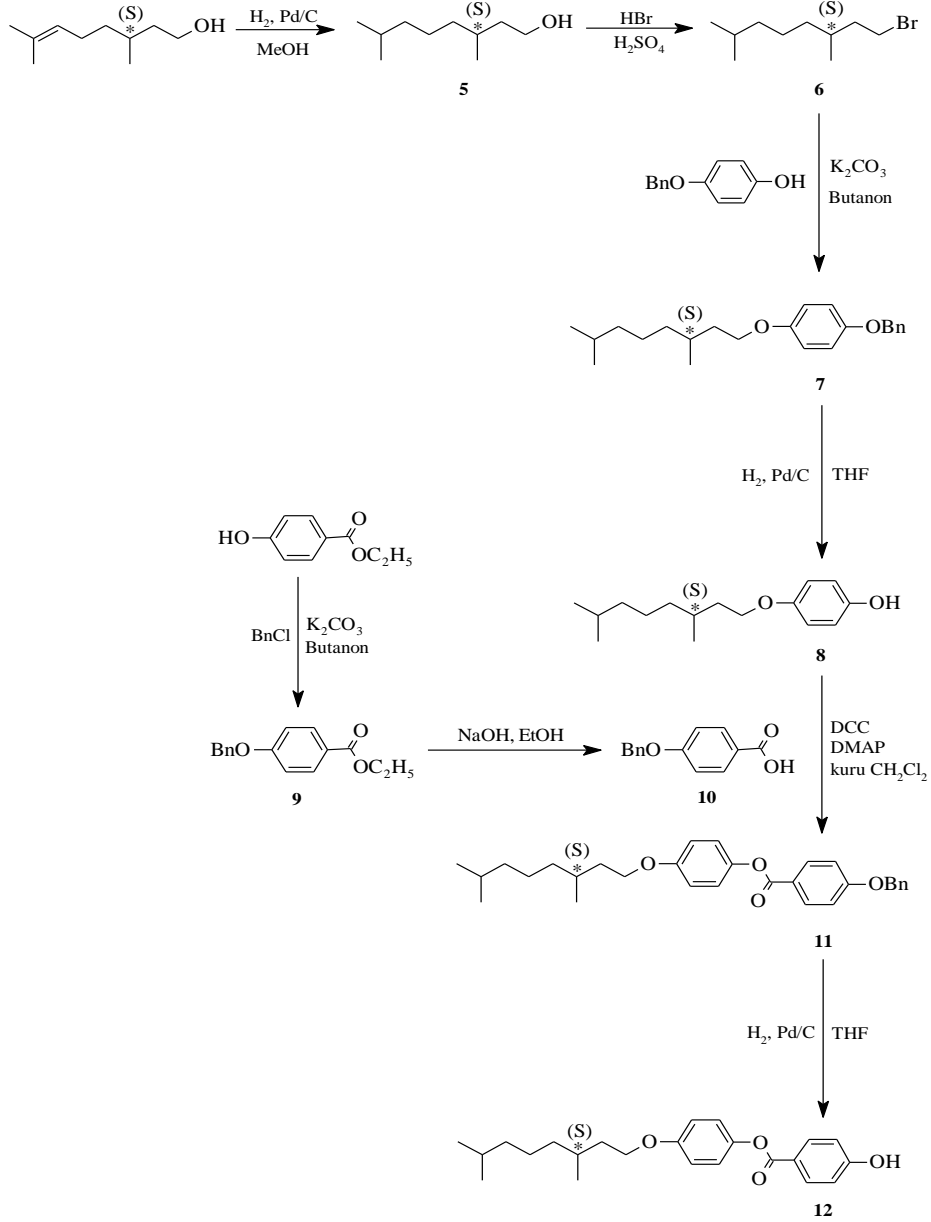
| Bileşik | R | δ_{Aromatik} | δ_{OCH_2} |
|---------|---------------------------------|---|-------------------------|
| 3a | C ₆ H ₁₃ | d; 8.17 (Ha), 8.12 (Hc), 7.32 (Hb), 6.97 (Hd) | t; 4.04 |
| 3b | C ₈ H ₁₇ | d; 8.17 (Ha), 8.12 (Hc), 7.32 (Hb), 6.96 (Hd) | t; 4.03 |
| 3c | C ₁₀ H ₂₁ | d; 8.17 (Ha), 8.12 (Hc), 7.32 (Hb), 6.96 (Hd) | t; 4.03 |
| 3d | C ₁₂ H ₂₅ | d; 8.17 (Ha), 8.12 (Hc), 7.32 (Hb), 6.96 (Hd) | t; 4.04 |
| 3e | C ₁₄ H ₂₉ | d; 8.16 (Ha), 8.12 (Hc), 7.31 (Hb), 6.96 (Hd) | t; 4.03 |

Çizelge 7.1 ve 7.2'de görüldüğü gibi, Bileşik **3a-e**'de aromatik halkada yer alan aldehit grubunun yükseltgenmesi sonucu oluşan asit grubu protonların rezonans olduğu kimyasal çevrenin değişimine sebep olmuştur. Bileşik **3a-e**'nin ¹H-NMR spektrumunda 10 ppm'de singlet olarak gözlenen HCO protonunun Bileşik **4a-e**'nin ¹H-NMR spektrumunda kaybolması reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Kiral Kalamitik Molekül Geometrilik Fenol Ünitesi:

(S)-3,7-Dimetiloksi terminal birimi taşıyan lineer çekirdek ünitesi sekiz aşamalı bir reaksiyon dizisi ile sentezlenmiştir (bkz. Şekil 7.2). Kiral zincir (S)-(-)- β -Sitronellol'ün doymamış ucu katalitik ortamda H₂ gazı ile reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen Bileşik **5**'in asidik ortamda bromlanmasıyla Bileşik **6** elde edilmiştir. Bileşik **6** ile 4-Benziloksifenolün Williamson eter reaksiyonu sonucunda (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (**7**) oluşmuştur. Bileşik **7**'nin katalitik ortamda "deprotection" reaksiyonu sonucu Bileşik **8** elde edilmiştir. Etil-4-hidroksibenzoat'ın benzilchlorür ile eterleşme reaksiyonu sonucunda oluşan Bileşik **9**'un hidrolizi ile 4-Benziloksibenzoik asid (**10**) elde edilmiştir. Bileşik **8** ile Bileşik **10**'un DCC ve DMAP varlığında

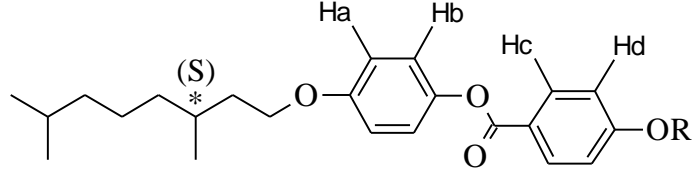
esterleşme reaksiyonu sonucunda 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil-4-Benziloksibenzoat (**11**) oluşmuştur. Bileşik **11**'in katalitik ortamda "deprotection" reaksiyonu ile Bileşik **12** sentezlenmiştir.



Şekil 7.2 (S)-3,7-Dimetiloksi terminal zincirli lineer ünitenin (**12**) sentez şeması.

Sentezlenen Bileşik **11** ve **12**'nin yapısı 1H -NMR spektroskopik yöntemi ile karakterize edilmiştir. Bileşik **11** ve **12**'nin beklenen yapısı spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir. Bileşik **11** ve **12**'nin 1H -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri (ppm) Çizelge 7.3'de verilmiştir.

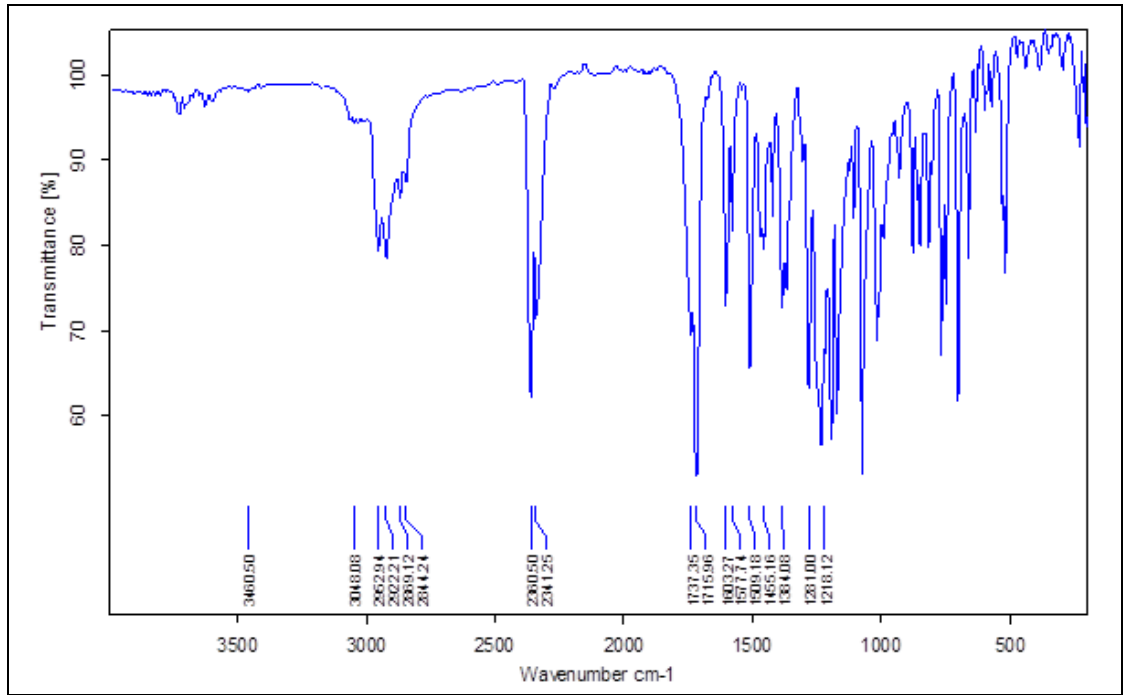
Çizelge 7.3 Bileşik **11** ve **12**'nin CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



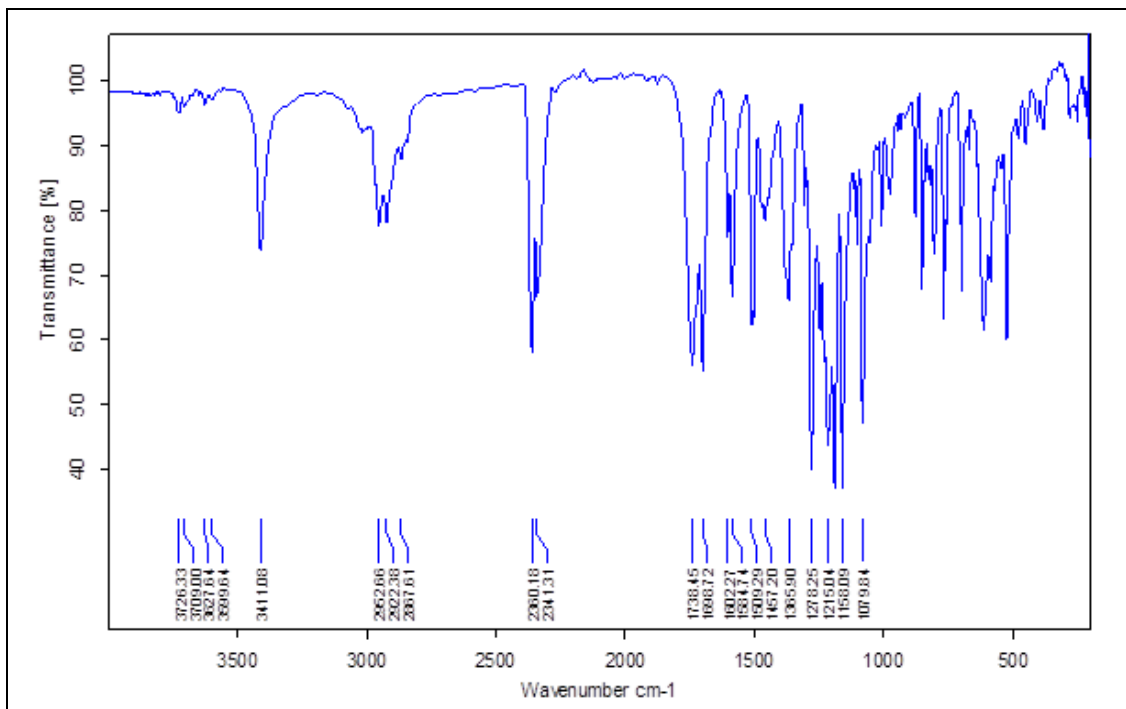
11 ve 12

| BİLEŞİK | R | $\delta_{\text{Aromatik H}}$ | Benzilik δ_{OCH_2} | δ_{OCH_2} , δ_{OBn} ve δ_{OH} |
|--------------------|----|--|----------------------------------|---|
| 11 ^[65] | Bn | d; 8.13 (Hc), d; 7.08 (Hb) d; 7.03 (Hd), d; 6.90 (Ha) | s; 5.01 | m; 3.99-3.95 (OCH ₂) m; 7.44-7.33 (OBn) |
| 12 ^[65] | H | d; 8.08 (Hc), d; 7.08 (Hb) d; 6.90 (Hd), d; 6.87 (Ha) | - | m; 4.02-3.93 (OCH ₂) s; 5.56 (OH) |

Bileşik **11**'in "deprotection" reaksiyonu sonucunda benzil grubunun uzaklaştırılması ile elde edilen Bileşik **12**'nin ¹H-NMR spektrumunda benzil grubuna ait 7.44-7.33 ppm civarında multiplet olarak rezonans olan aromatik protonların ve 5.01 ppm'de rezonans olan benzilik OCH₂ grubunun kaybolması reaksiyonun gerçekleştiğini gösterir. Bileşik **12**'nin sentez reaksiyonu IR spektroskopisinden de yararlanılarak izlenmiştir (bkz Şekil 7.3). Bileşik **11** ve **12**'nin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında 3411 cm⁻¹ civarında gözlenen OH gerilim bandı reaksiyonun gerçekleştiğini göstermiştir. 2300 cm⁻¹ civarındaki pikler cihazdan kaynaklanmaktadır.



(a)

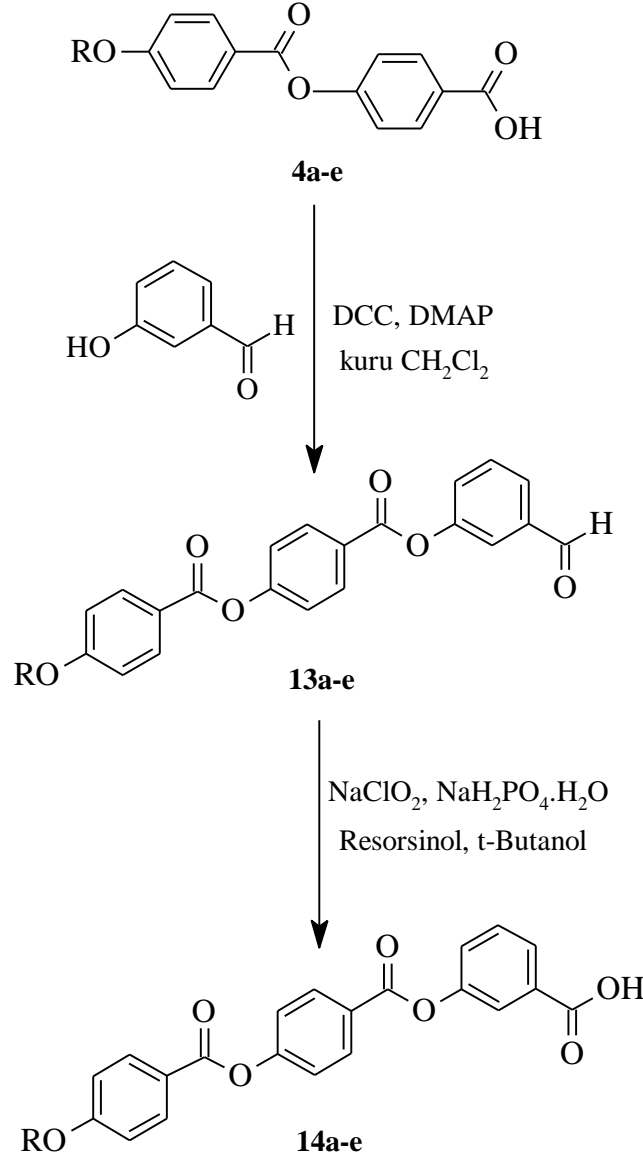


(b)

Şekil 7.3 Bileşik 11'in (a); ve 12'nin (b) FT-IR spektrumu.

7.1.2 Bükülmüş Sert Çekirdek Üniteleri

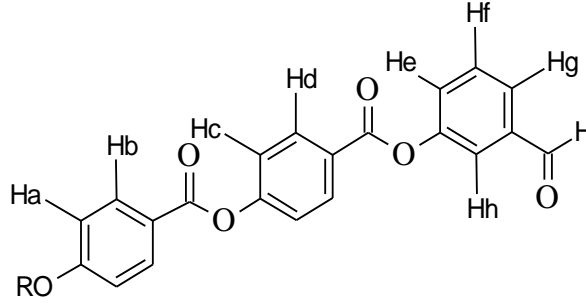
Bükülmüş sert çekirdek üniteleri Şekil 7.4'de görülen reaksiyon dizisi ile sentezlenmiştir. 3-Hidroksibenzoik asit ile Bileşik **4a-e**'nin DCC ve DMAP varlığında esterleşme reaksiyonu sonucu 3-[4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi] benzaldehit (**13a-e**) elde edilmiştir. Bileşik **13a-e**'nin NaClO_2 , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile yükseltgenmesi sonucu Bileşik **14a-e** meydana gelmiştir.



Şekil 7.4 Bükülmüş sert çekirdek ünitelerinin (**13a-e** ve **14a-e**) sentez şeması.

Sentezlenen Bileşik **13a-e** ve **14a-e**'nin yapıları ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir. Bileşik **13a-e** ve **14a-e**'nin ¹H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri (ppm) Çizelge 7.4 ve 7.5'de verilmiştir.

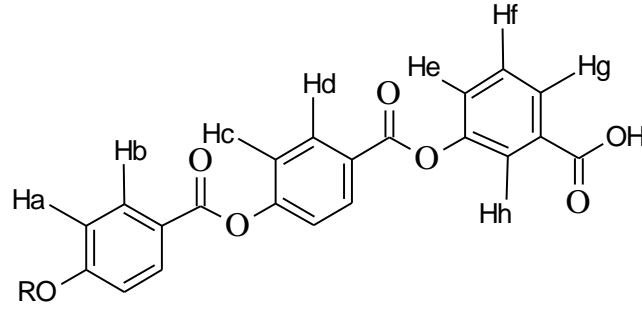
Çizelge 7.4 Bileşik **13a-e**'nin CDCl₃'de çekilen ¹H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



13a-e

| BİLEŞİK | R | δ_{HCO} | $\delta_{\text{Aromatik H}}$ | $\delta_{\text{aromatik-çekirdek H}}$ | δ_{OCH_2} |
|---------|---------------------------------|-----------------------|--|--|-------------------------|
| 13a | C ₆ H ₁₃ | s; 9.98 | d; 8.22 (Hd) d; 8.07 (Hb) d; 7.32 (Hc) d; 6.92 (Ha) | m; 7.76-7.74 (Hg), m; 7.7-7.69 (Hh) m; 7.57-7.54 (Hf), ddd; 7.45 (He) | t; 3.98 |
| 13b | C ₈ H ₁₇ | s; 9.97 | d; 8.22 (Hd) d; 8.09 (Hb) d; 7.32 (Hc) d; 6.92 (Ha) | m; 7.76-7.74 (Hg), m; 7.7-7.69 (Hh) m; 7.57-7.54 (Hf), m; 7.45 (He) | t; 3.98 |
| 13c | C ₁₀ H ₂₁ | s; 9.98 | d; 8.22 (Hd) d; 8.09 (Hb) d; 7.32 (Hc) d; 6.92 (Ha) | m; 7.76-7.74 (Hg), m; 7.7-7.69 (Hh) m; 7.57-7.54 (Hf), ddd; 7.45 (He) | t; 3.98 |
| 13d | C ₁₂ H ₂₅ | s; 9.97 | d; 8.21 (Hd) d; 8.08 (Hb) d; 7.32 (Hc) d; 6.92 (Ha) | m; 7.76-7.74 (Hg), m; 7.7-7.69 (Hh) m; 7.57-7.54 (Hf), ddd; 7.45 (He) | t; 3.98 |
| 13e | C ₁₄ H ₂₉ | s; 9.97 | d; 8.22 (Hd) d; 8.08 (Hb) d; 7.32 (Hc) d; 6.92 (Ha) | m; 7.76-7.74 (Hg), m; 7.7-7.69 (Hh) m; 7.57-7.54 (Hf), ddd; 7.45 (He) | t; 3.98 |

Çizelge 7.5 Bileşik **14a-e**'nin CDCl₃'de çekilen ¹H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



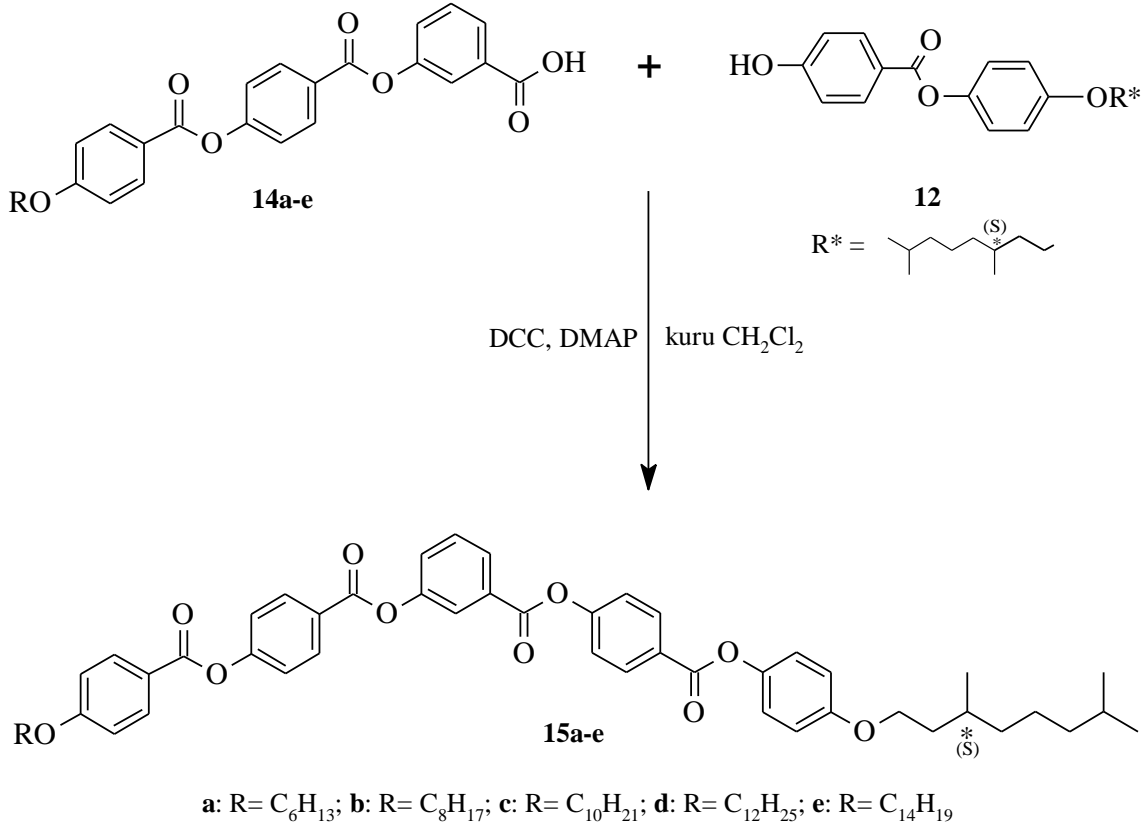
14a-e

| BİLEŞİK | R | $\delta_{\text{Aromatik H}}$ | $\delta_{\text{aromatik-çekirdek H}}$ | δ_{OCH_2} |
|---------|---------------------------------|--|--|-------------------------|
| 14a | C ₆ H ₁₃ | d; 8.22 (Hd) d; 8.09 (Hb) d; 7.31 (Hc) d; 6.92 (Ha) | m; 7.97-7.95 (Hg), m; 7.89-7.88 (Hh) m; 7.5-7.42 (Hf), m; 7.43-7.41 (He) | t; 3.99 |
| 14b | C ₈ H ₁₇ | d; 8.22 (Hd) d; 8.09 (Hb) d; 7.31 (Hc) d; 6.92 (Ha) | m; 7.96-7.94 (Hg), m; 7.88 (Hh) m; 7.5-7.4 (Hf), m; 7.42-7.41 (He) | t; 3.99 |
| 14c | C ₁₀ H ₂₁ | d; 8.21 (Hd) d; 8.09 (Hb) d; 7.31 (Hc) d; 6.92 (Ha) | m; 7.94-7.93 (Hg), m; 7.87-7.86 (Hh) m; 7.47-7.44 (Hf), m; 7.39-7.37 (He) | t; 3.99 |
| 14d | C ₁₂ H ₂₅ | d; 8.22 (Hd) d; 8.09 (Hb) d; 7.32 (Hc) d; 6.90 (Ha) | m; 7.97-7.95 (Hg), m; 7.89 (Hh) m; 7.5-7.47 (Hf), m; 7.43-7.41 (He) | t; 3.98 |
| 14e | C ₁₄ H ₂₉ | d; 8.22 (Hd) d; 8.09 (Hb) d; 7.32 (Hc) d; 6.90 (Ha) | m; 7.97-7.96 (Hg), m; 7.89 (Hh) m; 7.5-7.47 (Hf), m; 7.43-7.41 (He) | t; 3.98 |

Bileşik **13a-e**'de aromatik halkada yer alan aldehit grubunun yükseltgenmesi sonucu oluşan asit grubu protonların rezonans olduğu kimyasal çevrenin değişimine sebep olmuştur. Bileşik **13a-e**'nin ¹H-NMR spektrumunda 9.97-9.98 ppm civarında singlet olarak gözlenen HCO protonunun Bileşik **14a-e**'nin ¹H-NMR spektrumunda kaybolması reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

7.1.3 Yeni Kiral Asimetrik Muz Şekilli Bileşikler

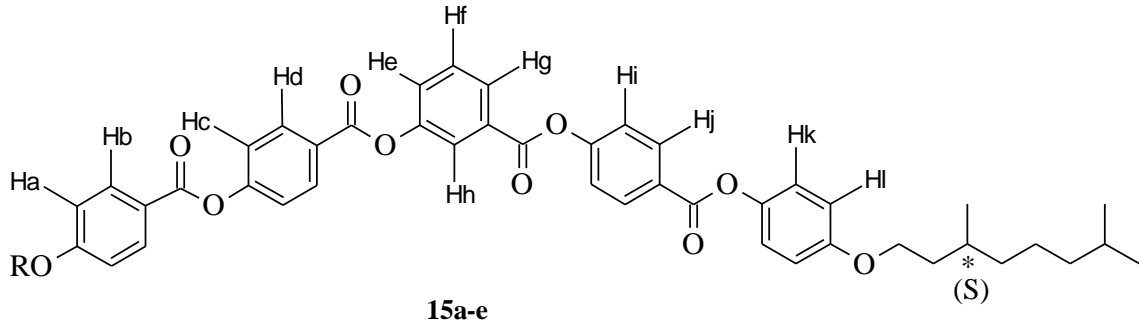
Yeni kiral asimetrik muz şekilli sıvı kristal serisinin sentezi Şekil 7.5’de görülen sentez yolu izlenerek gerçekleştirilmiştir. 3-[4-(4-Alkiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**14a-e**)’in DCC ve DMAP varlığında (S)-3,7-Dimetiloksi terminal zincirli lineer ünite (**12**) ile esterleşmesi sonucu yeni mesogenik "bent-core" bileşiklerin (**15a-e**) sentezi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.5 Yeni kiral asimetrik muz şekilli bileşiklerin (**15a-e**) sentez şeması.

Sentezlenen Bileşik **15a-e**'nin yapıları ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemi ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir. Bileşik **15a-e**'nin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların ve karbonların kimyasal kayma değerleri (ppm) Çizelge 7.6 ve 7.7’de verilmiştir.

Çizelge 7.6 Bileşik **15a-e**'nin CDCl₃'de çekilen ¹H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



| BİLEŞİK | R | $\delta_{\text{Aromatik H}}$ | $\delta_{\text{OCH}_2 \text{ ve OCH}_2^*}$ |
|---------|---------------------------------|--|--|
| 15a | C ₆ H ₁₃ | m; 8.24-8.21 (Hj-Hd), m; 8.09-8.08 (Hb-Hg), m; 8.02 (Hh) m; 7.57-7.54 (Hf), m; 7.49-7.47 (He), m; 7.33-7.30 (Hc-Hi) d; 7.05 (Hk), d; 6.92 (Ha), d; 6.87 (Hl) | t; 3.99 m; 3.95-3.9 |
| 15b | C ₈ H ₁₇ | m; 8.24-8.21 (Hj-Hd), m; 8.09-8.08 (Hb-Hg), m; 8.02 (Hh) m; 7.57-7.54 (Hf), m; 7.49-7.47 (He), m; 7.33-7.3 (Hc-Hi) d; 7.05 (Hk), d; 6.92 (Ha), d; 6.87 (Hl) | t; 3.99 m; 3.95-3.9 |
| 15c | C ₁₀ H ₂₁ | m; 8.31-8.28 (Hj-Hd), m; 8.16-8.15 (Hb-Hg), m; 8.09 (Hh) m; 7.64-7.61 (Hf), m; 7.56-7.54 (He), m; 7.40-7.37 (Hc-Hi) d; 7.12 (Hk), d; 6.99 (Ha), d; 6.94 (Hl) | t; 4.02 m; 4.0-3.96 |
| 15d | C ₁₂ H ₂₅ | m; 8.31-8.28 (Hj-Hd), m; 8.16-8.15 (Hb-Hg), m; 8.09 (Hh) m; 7.64-7.61 (Hf), m; 7.56-7.54 (He), m; 7.40-7.37 (Hc-Hi) d; 7.12 (Hk), d; 6.99 (Ha), d; 6.94 (Hl) | t; 4.05 m; 4.0-3.96 |
| 15e | C ₁₄ H ₂₉ | m; 8.24-8.21 (Hj-Hd), m; 8.09-8.08 (Hb-Hg), m; 8.02 (Hh) m; 7.57-7.54 (Hf), m; 7.49-7.47 (He), m; 7.33-7.3 (Hc-Hi) d; 7.05 (Hk), d; 6.92 (Ha), d; 6.87 (Hl) | t; 3.99 m; 3.95-3.9 |

Esterleşme reaksiyonu sonucu meydana gelen Bileşik **15a-e**'nin lineer sert ünitelere ve aromatik çekirdeğe ait protonlarının, düz ve kiral terminal üniteye ait OCH₂ protonlarının kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Yeni "bent-core" bileşiklerin (**15a-e**) ¹H-NMR spektrumundaki lineer üniteler ve çekirdeğe ait aromatik protonlar 8.31-6.87 ppm civarında rezonans olmuştur. Protonların rezonans olduğu kimyasal çevrenin değişimi reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 7.7 Bileşik **15a-e**'nin CDCl₃'de çekilen ¹³C-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

| BİLEŞİK | R | C=O | Aromatik C ve Aromatik CH | OCH ₂ |
|---------|---------------------------------|--------------------------------------|--|------------------------|
| 15a | C ₆ H ₁₃ | 164.79 164.33 164.31 163.89 | 163.74, 156.97, 155.67, 154.89, 151.08, 144.17, 130.68, 129.92, 127.86, 127.52, 127.46, 126.34, 123.67, 120.88, 132.46, 131.93, 131.87, 122.36, 122.26, 121.94, 115.15, 114.46 | 2t; 68.42 66.77 |
| 15b | C ₈ H ₁₇ | 164.79 164.33 164.31 163.89 | 163.74, 156.97, 155.67, 154.89, 151.08, 144.17, 130.68, 129.92, 127.86, 127.53, 127.46, 126.34, 123.68, 120.87, 132.46, 131.93, 131.88, 122.36, 122.27, 121.94, 115.15, 114.46 | 2t; 68.42 66.77 |
| 15c | C ₁₀ H ₂₁ | 164.79 164.33 164.31 163.89 | 163.74, 156.97, 155.67, 154.89, 151.08, 144.17, 130.68, 129.92, 127.86, 127.53, 127.46, 126.34, 123.68, 120.87, 132.46, 131.93, 131.88, 122.36, 122.26, 121.94, 115.15, 114.46 | 2t; 68.42 66.77 |
| 15d | C ₁₂ H ₂₅ | 164.78 164.33 164.32 163.89 | 163.73, 156.97, 155.67, 154.89, 151.08, 144.17, 130.68, 129.92, 127.86, 127.53, 127.46, 126.34, 123.68, 120.88, 132.45, 131.92, 131.87, 122.36, 122.26, 121.94, 115.15, 114.46 | 2t; 68.42, 66.77 |
| 15e | C ₁₄ H ₂₉ | 164.79 164.32 164.32 163.89 | 163.74, 156.97, 155.67, 154.89, 151.08, 144.17, 130.68, 129.92, 127.87, 127.53, 127.46, 126.34, 123.68, 120.87, 132.46, 131.93, 131.88, 122.36, 122.27, 121.94, 115.15, 114.46 | 2t; 68.63 66.77 |

Çizelge 7.7'de lineer sert ünitelere ve aromatik çekirdeğe ait karbonların, bunları birbirine bağlayan karbonil gruplarının, düz ve kiral terminal üniteye ait OCH₂ karbonlarının kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Bileşik **15a-e**'nin ¹³C-NMR spektrumlarında karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri beklenen yapı ile uyum içerisindedir.

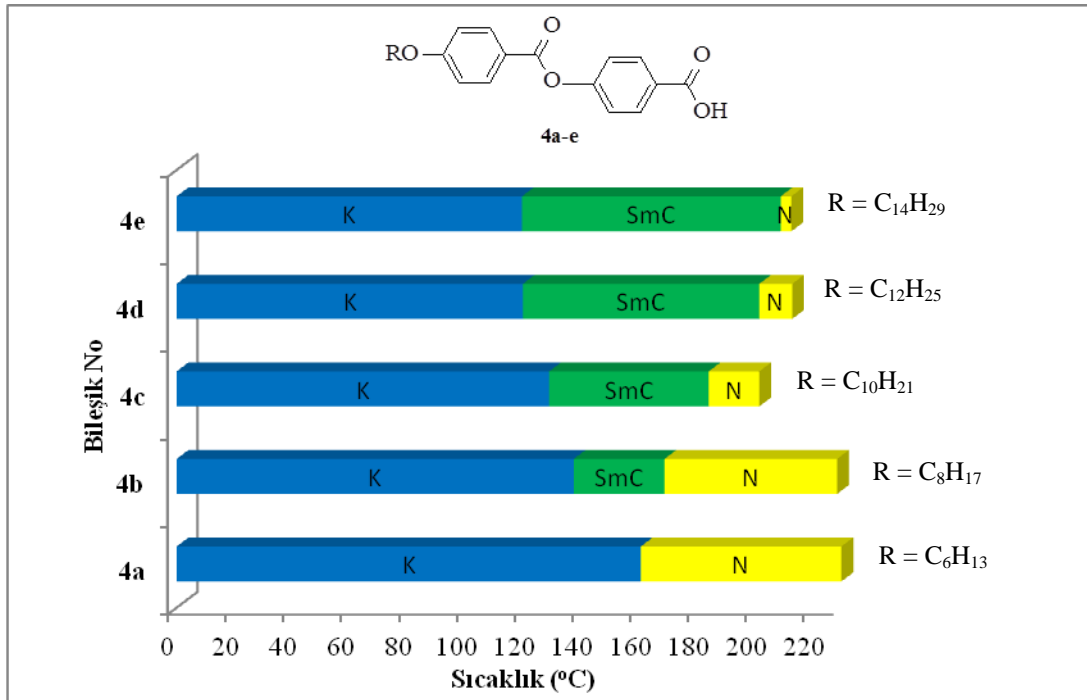
7.2 Mesomorfik Özellikler

7.2.1 Lineer Kalamitik Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri

Bükülmüş molekül geometrili sıvı kristal oluşturmak amacıyla, sentezi gerçekleştirilen kalamitik üniteler Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile ayrıntılı olarak incelenmiş ve bileşiklerin sıvı kristal özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir.

Düz Terminal Zincirli Lineer Üniteler:

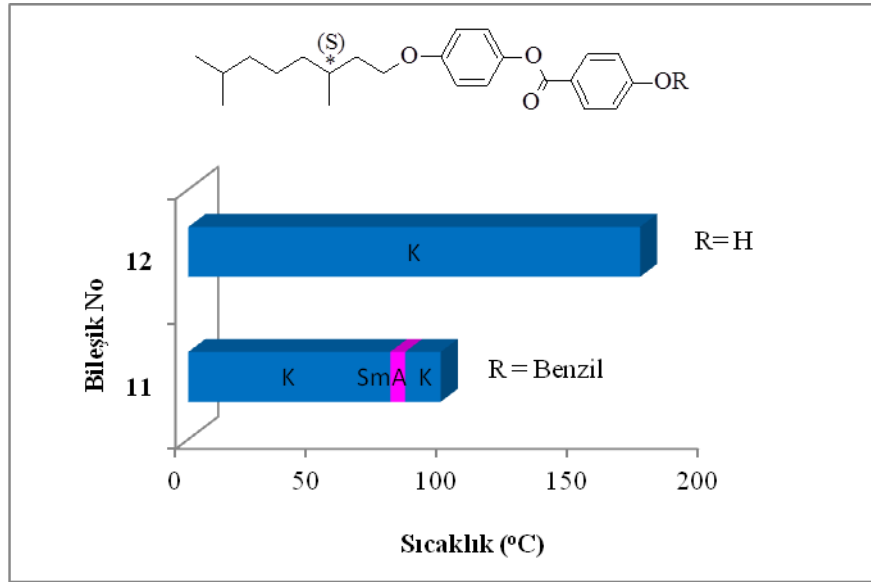
Kalamitik molekül geometrili ünitelerde yer alan terminal zincirin tür ve uzunluğundaki sistematik değişimin mesomorfik özelliklere etkisini incelemek amacıyla sentezlenen karboksilik asit türevi Bileşik **4a-e**'nin polarizasyon mikroskobunda incelenmesi sonucunda enansiyotropik mesofaz gösterdikleri belirlenmiştir. Hekziloksi terminal zincirine sahip Bileşik **4a** geniş bir aralıkta nematik mesofaz gösterirken, zincir uzunluğunun artışı ile isotropik fazdan soğutma sırasında önce dar bir aralıkta nematik faz meydana gelmiş ve soğutma ile tabakalı bir düzenlenme sonucu smektik mesofaz ortaya çıkmıştır. Bileşik **4a-e**'nin geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türünü gösteren bar diyagramı Şekil 7.6'da sunulmuştur.



Şekil 7.6 Bileşik **4a-e**'deki terminal zincir uzunluğunun geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.

Kiral Lineer Ünite:

Kiral terminal zincire sahip kalamitik ünite Bileşik **12** ve başlangıç maddesi Bileşik **11**'in polarizasyon mikroskobu ve DSC ile incelenmesi sonucunda Benziloksi süstitüe Bileşik **11**'in sıvı kristal özelliğe sahip olduğu ve monotropik SmA mesofazını gösterdiği belirlenmiştir. Benzil grubunun katalitik ortamda "deprotection" reaksiyonu ile uzaklaştırılması sonucu elde edilen Bileşik **12**'de mesomorfik özellik kaybolmuş, moleküller kristal düzende istiflenmiştir. Bileşik **11** ve **12**'nin geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türünü gösteren bar diyagramı Şekil 7.7'de sunulmuştur.

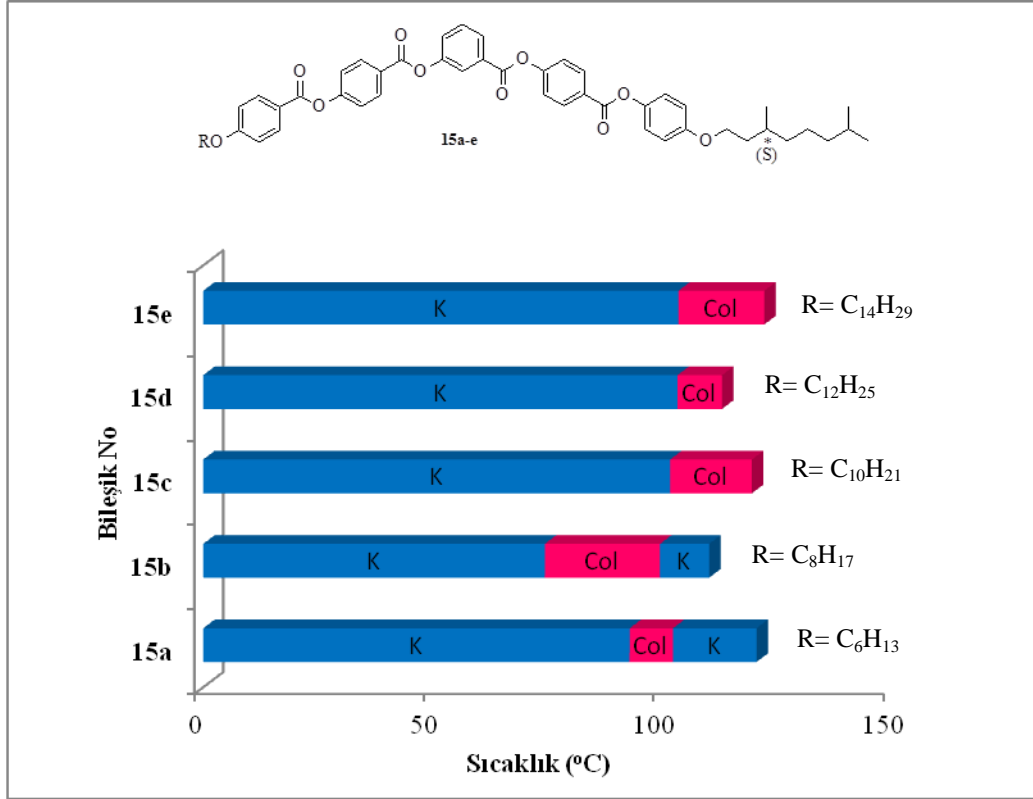


Şekil 7.7 Bileşik **11** ve **12**'nin mesofaz özelliklerinin terminal gruplar açısından karşılaştırılması.

7.2.2 Yeni Asimetrik "Bent-Core" Bileşiklerin Mesomorfik Özellikleri

Bükülmüş molekül geometrili asimetrik sıvı kristallerde, bağlayıcı grup yönünün ve terminal zincir yapısının mesomorfik özelliklere etkisini incelemek amacıyla sentezlenen yeni mesogen serisi Bileşik **15a-e** PM ve DSC ile ayrıntılı olarak incelenmiş ve bileşiklerin sıvı kristal özellikleri belirlenmiştir. Bileşik **15a-e**'nin isotropik fazdan soğutulmaları sırasında tipik "spherulitic-like" tekstüre sahip kolumnar mesofaz (Col) gözlenmiştir. Serinin kısa zincirli üyeleri Bileşik **15a** ve **15b**'de kolumnar faz monotropik olarak gözlemlenirken, zincir uzunluğunun artışı ile Bileşik **15c-e**'de enasiyotropik olarak ortaya çıkmıştır. Seride zincir uzunluğunun artışı

beklenildiği gibi erime noktalarında düşüşe sebep olmuştur. Bileşik **15a-e**'nin mesofaz geçişlerini gösteren bar diyagramı Şekil 7.8'de sunulmuştur.



Şekil 7.8 Bileşik **15a-e**'deki terminal zincir uzunluğunun geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

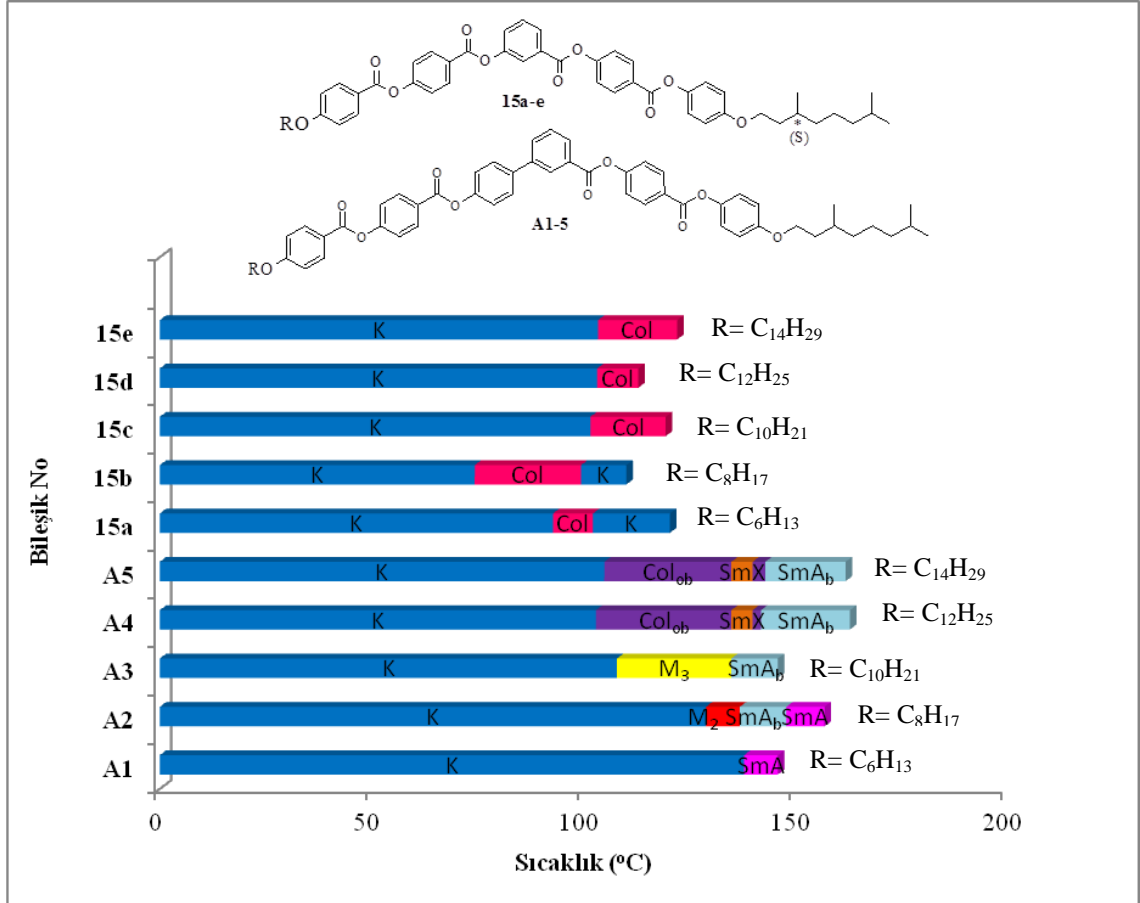
Tez çalışması kapsamında, alışılmamış özellikler göstermeleri nedeniyle teknolojiye geniş bir kullanım alanına sahip olan sıvı kristal malzemelerde, yapı-mesogenite ilişkisini araştırmak amacıyla yeni muz şekilli moleküller tasarlanmıştır. Çalışma grubumuzda daha önce yapılan çalışmalar ve literatür araştırmaları göz önünde bulundurularak 3-Hidroksibenzoik asid merkezi ünitesi içeren asimetric yeni "bent-core" moleküllerin (Bileşik **15a-e**) sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, bu yapılarda bağlayıcı grup yönü, terminal zincir türü ve uzunluğundaki değişimlerin mesogenite üzerine etkisi araştırılmıştır. Yeni bileşiklerdeki yapısal farklılıkların mesogenite üzerine etkisi aşağıdaki bar diyagramlarında özetlenmiştir (bkz. Şekil 8.1, 8.2 ve 8.3)

8.1 Merkezi Ünite Formlarının Sıvı Kristal Özelliğe Etkisi

Literatür çalışmaları, çeşitli merkezi üniteler kullanılarak geniş mesofaz aralığına sahip mesogenlerin elde edilebilmesine karşın, simetric olmayan resorsinol merkezi ünitenin kullanımıyla geniş mesofaz aralığına sahip mesogenlerin elde edilebildiğini göstermektedir [6]. Ayrıca "non-symmetric" merkezi ünitenin kullanımıyla faz geçiş sıcaklıklarını düşürmek mümkündür [45].

Tez çalışması kapsamında sentezlenen ve kiral zincir içeren asimetric muz şekilli moleküllerde "non-symmetry", molekülün her iki yanında yer alan lineer ünitelerin terminal pozisyonunda farklı uzunluk ve türde zincir kullanımıyla ve "non-symmetric" merkezi çekirdek 3-Hidroksibenzoik asid'in kullanımıyla sağlanmıştır.

Bileşik **15a-e**, grubumuzda sentezlenen ve merkezi çekirdeği bifenil olan Bileşik **A** serisi [72] ile karşılaştırıldığında; yapıya 3-Hidroksibenzoik asid merkezi ünitesinin girişiyle moleküllerin daha kararlı ve daha geniş mesofaz aralığında kolumnar fazda düzenlendiği gözlenmiştir. Bifenil merkezi üniteli Seri **A**'da gözlemlenen polimorfizm Bileşik **15a-e**'de kaybolmuştur (bkz. Şekil 8.1). Merkezi ünitenin değişimi moleküllerin tabakalı yapı yerine kolumnar yapıda istiflenmesine sebep olmuştur.



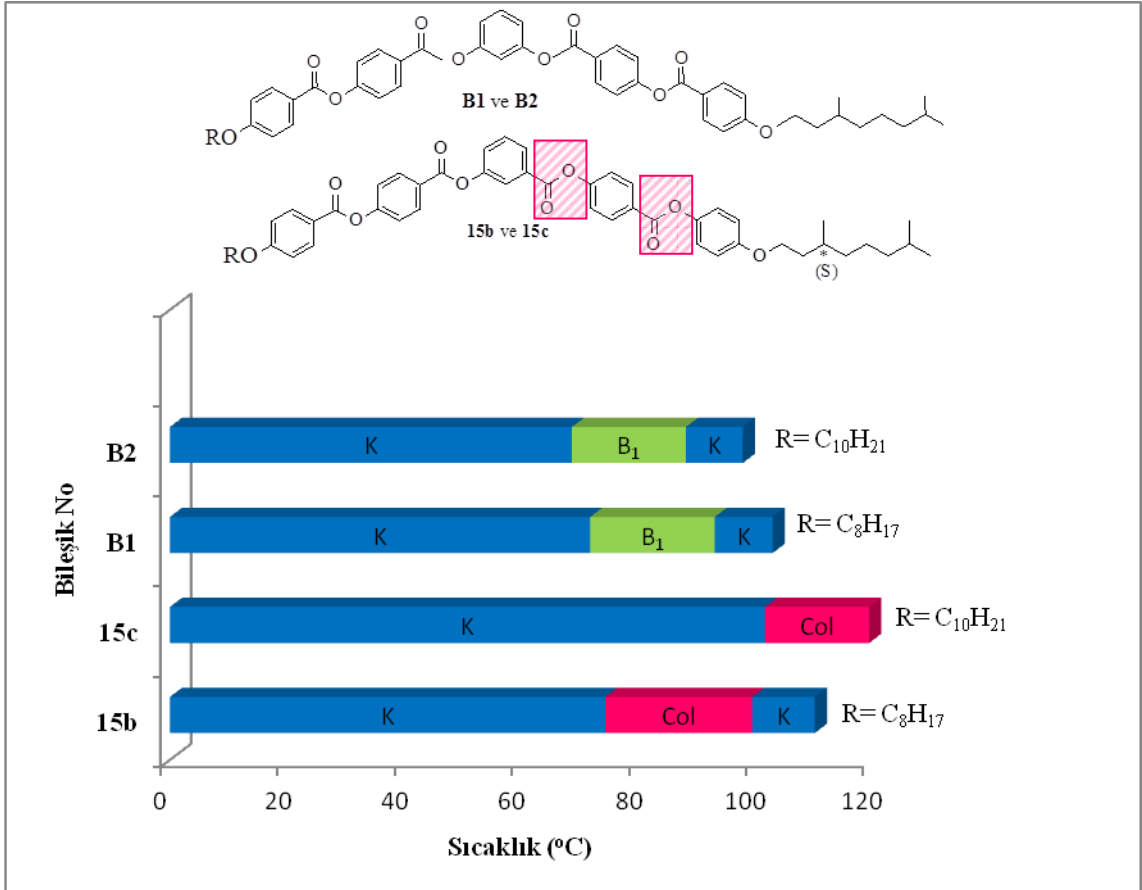
Şekil 8.1 Bileşik **15a-e** ve Seri **A1-5**'nin [72] mesomorfik özelliklerinin merkezi ünite açısından karşılaştırılması.

8.2 Bağlantı Gruplarının ve Yönünün Sıvı Kristal Özelliğe Etkisi

Merkezi halkaları veya diğer halkaları birbirine bağlayan bağlantı gruplarının "bent-core" bileşiklerin mesofaz davranışlarına etkisi çok büyüktür [33]. Çeşitli bağlantı grupları kullanılarak geniş polimorfik mesofazlara sahip mesogenler elde etmek mümkündür [47].

Literatürde bağlantı gruplarından birinin yönünün farklandırılması ile çok farklı mesomorfik özelliklerin ortaya çıkacağı rapor edilmiştir [4, 73]. Bu durum kalamitik mesogenler için izah edilemiyor olsa da, "bent-core" moleküllerin tabakalar arasındaki paketlenme davranışı ile açıklanabilir [33].

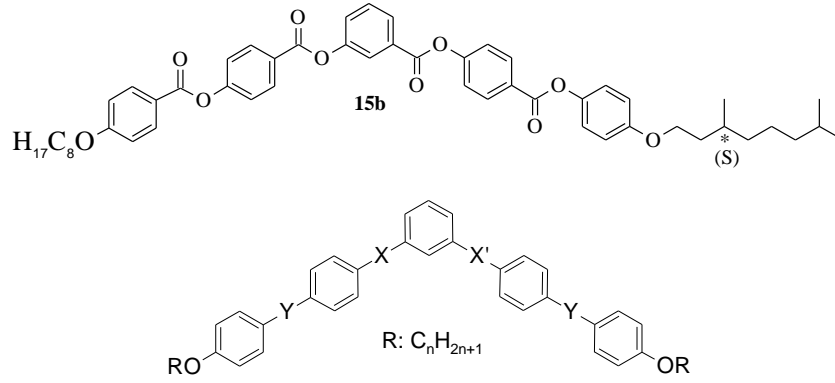
Tez kapsamında incelenen Bileşik **15** serisi için tasarım yapıldığında, sentez aşamaları iki ester bağlantı grubunun yönünün farklı olacağı şekilde planlanmıştır. Grubumuzda sentezlenen ve Bileşik **15b** ve **15c** ile bağlantı gruplarının yönü açısından farklılık gösteren analog Bileşik **B** serisinin [74], mesomorfik davranışları karşılaştırıldığında, mesofaz kararlılığının arttığı gözlenmiştir. Bileşik **B2**'de monotropik olarak ortaya çıkan mesofaz, bağlantı yönünün değişimi ile Bileşik **15c**'de enansiyotropik olarak oluşmuştur. Ayrıca Bileşik **15** serisinde bağlantı grubu yönü değişiminin erime noktalarında artışa sebep olduğu gözlenmiştir (bkz. Şekil 8.2).



Şekil 8.2 Bileşik **15b**, **15c** ve Bileşik **B1**, **B2**'nin [74] mesomorfik özelliklerinin bağlantı grubu yönü açısından karşılaştırılması.

Weissflog ve grubu [4] tarafından sentezlenen Bileşik **XI**, **XII**, **XIII**, **XIV**'in tez çalışması kapsamında sentezlenen dallanmış terminal zincir içeren analog Bileşik **15b** ile karşılaştırıldığında; ester bağlantı grup yönündeki değişimlerin moleküllerin kolumnar fazda düzenlenmesinde çeşitliliğe yol açtığı, faz kararlılığı ve geçiş sıcaklıkları üzerinde etkin rol oynadığı gözlenmiştir (bkz. Çizelge 8.1).

Çizelge 8.1 Bileşik **15b**'nin, Bileşik **XI**, **XII**, **XIII**, **XIV** ile mesomorfik özelliklerinin bağlantı grup yönü açısından karşılaştırılması.



| Bileşik | Y | X | X' | Y' | R | Faz Geçiş Sıcaklığı (°C) |
|---------|-----|-----|------------|------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| XI | COO | COO | COO | COO | C ₈ H ₁₇ | K 126 Col _{ob} 138 Iso |
| 15b | COO | COO | COO | COO | C ₈ H ₁₇ | K 110.2 {Col 99.5} Iso |
| XII | COO | COO | COO | OOC | C ₈ H ₁₇ | K 131 {Col _r 124} Iso |
| XIII | COO | COO | OOC | COO | C ₈ H ₁₇ | K 111 Col _r 131 Iso |
| XIV | COO | COO | OOC | OOC | C ₈ H ₁₇ | K 125 {Col _{ob} 121} Iso |

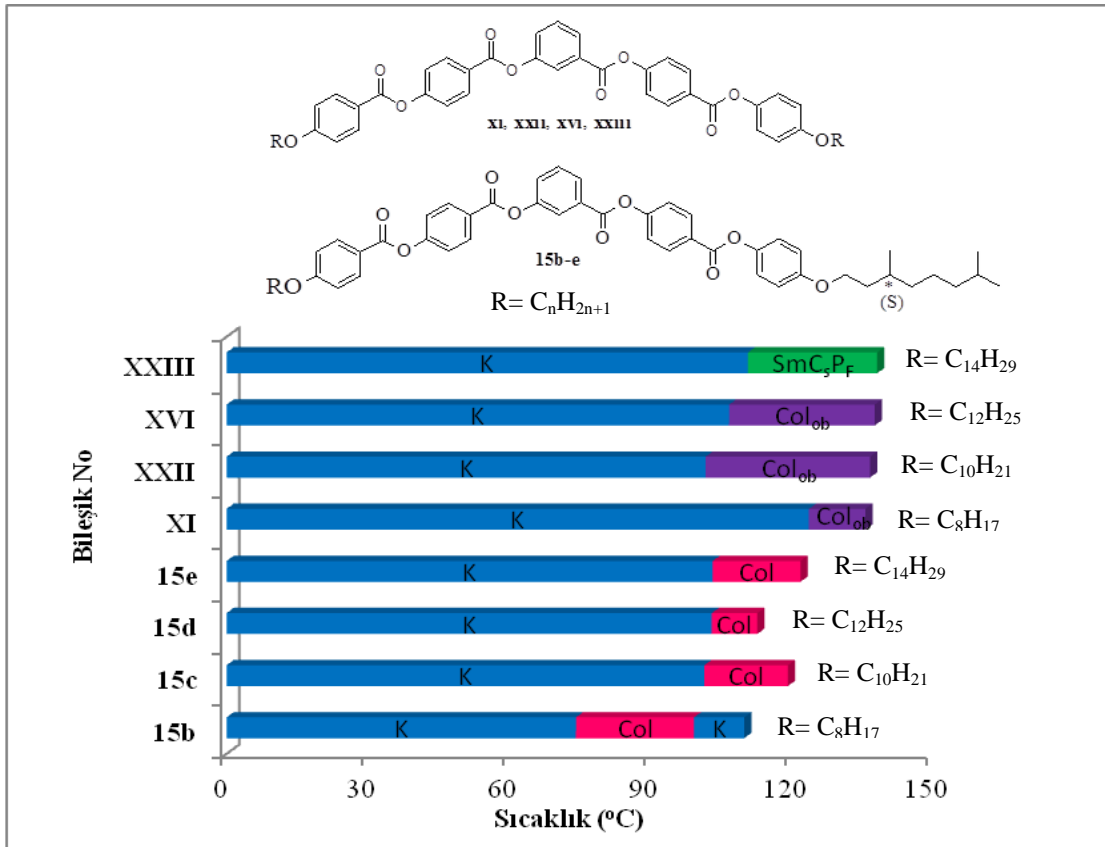
K: Kristal faz; Col: Kolumnar faz; Iso: Isotropik faz.
^{ob} oblik, ^r rektangular.

8.3 Terminal Grup Etkisi

Kalamitik moleküllerde yapıya kiral bir ünitenin dahil olmasıyla ortaya çıkan kiral mesogenler, mesomorfik ve elektro-optik özelliklerinden ötürü oldukça etkileyici bir araştırma konusu ve teknolojik uygulama alanıdır. Bu durum, kiralitenin "bent" yapıya dahil edilmesini çekici hale getirmiştir.

B. K. Sadashiva ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, kolumnar faz gösteren kiral ve rasemik terminal zincirli kalamitik üniteye sahip iki bileşiğin faz yapısı incelenerek moleküler kiralitenin önemi ortaya konmuştur [5] Diğer yandan literatür çalışmaları dallanmış zincir içeren "bent-core" moleküllerin düşük erime sıcaklığına sahip olduğunu göstermektedir [6].

Tez çalışması kapsamında sentezlenen on karbonlu dallanmış zincire sahip Bileşik **15b-e** ile, B.K Sadashiva ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen ve terminal zincirlerinde kiral karbon atomu içermeyen Bileşik **XI**, **XXII**, **XVI**, **XXIII** [35] ile karşılaştırıldığında, dallanmanın beklendiği gibi geçiş sıcaklıklarını düşürdüğü gözlenmiştir. Her iki seri mesofaz kararlılığı açısından incelendiğinde, dallanmanın moleküler istiflenmede düzensizliği arttırdığı belirlenmiştir.



Şekil 8.3 Bileşik **15b-e** ve Bileşik **XI**, **XXII**, **XVI**, **XXIII**'nin [35] mesomorfik özelliklerinin terminal gruplar açısından karşılaştırılması.

Bu çalışmada sentezi, yapısal ve mesomorfik karakterizasyonu gerçekleştirilen Bileşik **15a-e**'nin; moleküler dizaynında öngörülen hedeflere ulaşılmıştır. Terminal zincirdeki dallanma, "non-symmetric" merkezi ünitenin varlığı ve ester bağlantı gruplarının molekülün her iki yarısında farklı yönelime sahip olmasıyla; düşük faz geçiş sıcaklıklarına sahip "spherulitic-like" tekstürle ortaya çıkan kolumnar mesofaz (Col) gözlenmiştir. Seri içinde terminal zincir uzunluğunun artışı ise; daha kararlı ve geniş mesofaz aralığında kolumnar fazın sergilenmesini sağlamıştır.

Kiral terminal grubun moleküler yapıya girişinden kaynaklanan moleküler kiralitenin sergilenen Col mesofazdaki etkilerinin, bileşik serisinin elektro-optiksel özelliklerin incelenmesiyle ortaya çıkacağı düşünülmektedir. Literatürlerde, "bent-core" moleküler yapıda ve terminal kiral grubun var olduğu bileşiklerin Col mesofazında; moleküler kiralitenin etkisinin gözlemlendiği çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır. Dolayısıyla, Bileşik **15a-e**'nin Col mesofazın yapısının detaylı araştırılması oldukça önem taşımaktadır. Bu bağlamda, mesofaz X-ray ve elektro-optik incelemeler, devam edeceğimiz çalışmalar arasındadır.

KAYNAKLAR

- [1] Takezoe, H. ve Takanishi, Y., (2006). "Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World", Japanese Journal of Applied Physics, (45): 597-635.
- [2] Zhang, Y., Baumeister, U., Tschierske*, C., O'Callaghan, M. J., ve Walker, C., (2010). "Achiral Bent-Core Molecules with a Series of Linear or Branched Carbosilane Termini: Dark Conglomerate Phases, Supramolecular Chirality and Macroscopic Polar Order", Chem. Mater, (22): 2869-2884.
- [3] Shen, D., Pegenau, A., Diele, S., Wirth, I. ve Tschierske, C. *, (2000). "Molecular Design of Non chiral Bent-Core Liquid Crystals with Antiferroelectric Properties", J. Am. Chem. Soc., (122): 1593-1601.
- [4] Weissflog*, W., Naumann, G., Kosata, B., Schröder, M. W., Eremin, A., Diele, S., Vakhovskaya, Z., Kresse, H., Friedemann, R., Krishnan, S. A. R., ve Pelzl, G., (2005). "Ten Isomeric Five-Ring Bent-Core Mesogens: The Influence of The Direction of The Carboxyl Connecting Groups on The Mesophase Behaviour", J. Mater. Chem, (15): 4328-4337.
- [5] Reddy, R. A., Sadashiva*, B. K. ve Baumeister, U., (2005). "Liquid Crystalline Properties of Unsymmetrical Bent-Core Compounds Containing Chiral Moieties", J. Mater. Chem., (15): 3303-3316.
- [6] 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.
- [7] Reinitzer, F., (1888). "Beiträge zur Kenntniss des CholesterinsMonatsh", Chem. (9): 421-441; for an English translation see (1889). Liq. Cryst, (5): 7-18.
- [8] Wikipedia, The Free Encyclopedia, Chemical Structure of Cholesteryl Benzoate, http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cholesteryl_benzoate.png, 23 Ocak 2014.
- [9] Cristaldi*, D. J. R., Pennise, S. ve Pulvirenti, F., (2009). "Liquid Crystal Display Drivers. Techniques and Circuits", Sipringer, Netherlands.
- [10] Sluckin, T., J., Dunmur, D., A. ve Stegemeyer, H., (2004). "Crystals That Flow: Classic Papers from the History of Liquid Crystals", Taylor & Francis Ltd, London/GB.

- [11] Kumar, S., (2001). Liquid crystals; Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions, second edition, Cambridge University, United Kingdom.
- [12] Davidson, A. J., (2004). Flexoelectric Switching in a Bistable Nematic Device, PhD Thesis, University of Strathclyde, Glasgow.
- [13] Donino*, B., Guillion, D., Deschenaux ve Bruce, D. W., (2003). "Comprehensive Coordination Chemistry II Eds McCleverty", J.A., Meyer, T.J., Pergamon, Oxford.
- [14] Espinet, P., Esteruelas, M. A., Oro, L. A., Serrano, J. L; Sola, E., (1992). "Transition Metal Liquid Crystals: Advanced Materials Within The Reach of The Coordination Chemist", Coord. Chem. Rev. (117): 74-215.
- [15] Colling, P. J., ve Hird, M., (2001). Introductions to Liquid Crystals, second edition, Taylor&Francais Ltd, London.
- [16] Andrienko, D., (2006). Introduction to Liquid Crystal, second edition, International Max Planck Research School, Bad Marienberg.
- [17] Goodby*, J. W., Bruce, D. W., Hird, M., Imrie, C. ve Neal, M., (2001). "An introduction to Materials Discussion No. 4: Molecular topology in liquid crystal", J. Mater. Chem., (11): 2631-2636.
- [18] Wikipedia, The Free Encyclopedia, Liquid Crystal, http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_crystal, 23 Ocak 2014.
- [19] Virtual Textbook, Applications of Liquid Crystals, <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/apps/apps.htm>, 23 Ocak 2014.
- [20] Uses of Liquid Crystals, Televisions and Displays, Thermometers, Art, http://www.ehow.com/list_6008805_uses-liquid-crystals.html, 23 Ocak 2014.
- [21] Whang*, X. ve Zhou, Q., (2004). Liquid Crystalline Polymers, World Scientific Publishing, Singapore.
- [22] Colourful World of Liquid Crystals, Medical Applications, http://www.iitk.ac.in/infocell/Archive/dirmar2/techno_crystals.html, 23 Ocak 2014.
- [23] Surfactants Introduction to Liquid Crystals, Types of Liquid Crystals. <http://www.slideshare.net/Annie05/introduction-to-liquid-crystalspresentation#btnNext>, 23 Ocak 2014.
- [24] Singh, S., (2000). "Phase Transitions in liquid crystals", Physics Reports (324): 107-269.
- [25] Tschierske, C., (2002). "News and Views", International Weekly Journal of Sience, (419): 681-683.
- [26] Dr. Jonathan Fernsler - Research, Liquid Crystals, <http://www.calpoly.edu/~jfernle/Research/Liquid%20Crystals/LCphases.jpg>, 23 Ocak 2014.
- [27] Virtual Textbook, Cholesteric Phases, <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/textbook.htm>, 23 Ocak 2014.
- [28] Serrano, J. L., (1996). "Metallomesogens Synthesis, Properties and Applications", Advanced Materials, (8): 864-866.

- [29] Virtual Textbook, Ferroelectric Liquid Crystal Structure, <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/textbook.htm>, 23 Ocak 2014.
- [30] Pelzl*, G., Wirth, I. ve Weissflog, W., (2000). "The First 'Banana Phase' Found in an Original Vorländer Substance", Institut für Physikalische Chemie Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Mühlpforte 1, D-06108 Halle/S., Germany.
- [31] Gimeno, N., Clemente, M. J., Forcen, P., Serrano, J. L. ve Ros, M. B., (2009). "on The Supramolecular Packing of Bent-Shaped Molecules: The Influence of The Central Bent-Core on The Liquid Crystalline Behaviour", *New. J. Chem.*, (33): 2007-2014.
- [32] Hird*, M., (2005). "Banana-Shaped and Other Bent-Core Liquid Crystals", *Liq. Cryst. Today*, (14): 9-21.
- [33] 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.
- [34] Pelzl, G., Schröder, M. W., Eremin, A., Diele, S., Das, B., Grande, S., Kresse, H. ve Weissflog*, W., (2006). "Field-Induced Phase Transitions and Reversible Field-Induced Inversion of Chirality in Tilted Smectic Phases of Bent-Core Mesogens", *Eur. Phys. J. E.*, (21): 293-303.
- [35] Murthy, S. H. N., ve Sadashiva, B. K., (2005). "Ferroelectric and Antiferroelectric Switching Behaviour in New Unsymmetrical Bent-Core Compounds Derived from 3-Hydroxybenzoic Acid", *J. Mater. Chem.*, (15): 2056-2064.
- [36] Szydłowska*, J., Mieczkowski, J., Matraszek, J., Bruce, D. W., Gorecka, E., Pocięcha, D. ve Guillon, D., (2003). "Bent-Core Liquid Crystals Forming Two- and Three- Dimensional Modulated Structures", *Phys. Rev. E* (67): 031702-1-031702-5.
- [37] Sekine*, T., Niori, T., Sone, M., Watanabe, J., Choi, S. W., Takanishi, Y. ve Takezoe, H., (1997). "Origin of Helix in Achiral Banana-Shaped Molecular Systems Jpn", *J. Appl. Phys.*, (36): 6455-6463.
- [38] Shubashree, S., Sadashiva*, B. K. ve Dhara, S., (2002). "Banana-shaped Mesogens: Effect of 2-Methylresorcinol as The Central Unit on The Mesomorphic Properties of Five-Ring Esters", *Liq. Cryst.*, (29): 789-797.
- [39] Link, D. R., Natale, G., Shao, R., MacLennan, J. E., Clark, N. A., Körblova, E. ve Walba*, D. M., (1997). "Spontaneous Formation of Polar Chiral Layers from Achiral Molecules in a Novel Antiferroelectric Liquid Crystal Phase" *Science*, (278): 1924-1927.
- [40] Reddy, R. A. ve Sadashiva*, B. K., (2003). "Influence of Fluorine Substituent on The Mesomorphic Properties of Five-Ring Ester Banan-Shaped Molecules", *Liq. Cryst.* (30): 1031-1050.
- [41] Heppke, G. ve Moro, D., (1998). "Chiral Order from Achiral Molecules Science", (279): 1872-1873.

- [42] Çelikel, F. Ç., (2011). Resorsinol Merkezi Üniteli "Bent-Core" Moleküller, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [43] Coleman, D. A., Fernsler, J., Chattham, N., Nakata, M., Takanishi, Y., Korblova, E., Link, D. R., Shao, R. F., Jang, W. G., MacLennan, J. E., Mondainn-Monval, O., Boyer, C., Weisslog*, W., Pelzl, G., Chien, L. C., Zasadzinski, J., Watanabe, J., Walba, D. M., Takezoe, H. ve Clark, N. A., (2003). "Polarization-modulated Smectic Liquid Crystal Phases", *Science*, (301): 1204-1211.
- [44] Deb, R., Nath, R. K., Paul, M. K., Rao, N. V. S., Tuluri, F., Shen, Y., Shao, R., Chen, D., Zhu, C., Smalyukh, I., ve Clark, N. A., (2010). "Four-ring Achiral Unsymmetrical Bent-Core Molecules Forming Strongly Fluorescent Smectic Liquid Crystals with Spontaneous Polar and Chiral Ordered B7 and B1 Phases", *J. Mater. Chem.*, (20): 7332-7336.
- [45] Fodor-Csorba*, K., Vajda, A., Galli, G., Jakli, A., Demus, D., Holly, S. ve Gacs-Baitz, E., (2002). "Ester-Type Banana-Shaped Monomers and Investigations of Their Electro-Optical Properties", *Macromol. Chem. Phys.*, (203): 1556-1563.
- [46] Shreenivasa Murthy, H. N. ve Sadashiva*, B. K., (2004). "Synthesis and Mesomorphic Properties of Unsymmetrical Bent-Core Compounds Containing 1,3-Phenylene or 2,7-Naphthylene as The Central Unit", *Liq. Cryst.*, (31): 1347-1356.
- [47] Pelzl*, G., Diele, S. ve Weissflog, W., (1999). "Banana-Shaped Compounds-A New Field of Liquid Crystals", *Adv. Mater.*, 11(9): 707-724.
- [48] Bedel*, J. P., Rouillon, J. C., Marcerou, J. P., Laguerre, M., Nguyen, H. T. ve Achard, M. F., (2002). "Influence of Fluoro Substituents on The Mesophase Behaviour of Banana-Shaped Molecules", *J. Mater. Chem.*, (12): 2214-2220.
- [49] Amaranatha, R., Raghunathan, V. A., ve Sadashiva*, B. K., (2005). "Novel Ferroelectric and Antiferroelectric Smectic and Columnar Mesophases in Fluorinated Symmetrical Bent-Core Compounds", *Chem. Mater.* (17): 274-283.
- [50] Baena, M. J., Barbera, P., Espinet, P., Ezcurra, A., Ros*, M. B. ve Serrano, J. L., (1994). "Ferroelectric Behavior in Metal-Containing Liquid Crystals: A Structure-Activity Study", *J. Am. Chem. Soc.*, (116): 1899-1906.
- [51] Scherowsky, G. ve Chen, X. H., (1995). "Ferroelectric Switching in Columnar Phases of Novel Chiral Discotic Liquid Crystals", *J. Mater. Chem.*, (5): 417-421.
- [52] Nostrum, C. F., Bosman, A. W., Gelinck, G. H., Schouten, P. G., Warman, J. M., Kentgens, A. P. M., Devillers, M. A. C., Meijerink, A., Picken, S. J., Sohling, U., Schouten, A. J. ve Nolte, R. J. M., (1995). "Supramolecular Structure, Physical-Properties and Langmuir Blodgett Film Formation of an Optically-Active Liquid Crystalline Phthalocyanine, *Chemistry: A European Journal*", *Chem. Eur. J.*, (1): 171-82.
- [53] Bock, H. ve Helfrich, W., (1992). "Ferroelectrically Switchable Columnar Liquid Crystal", *Liq. Cryst.*, (12): 697-703.

- [54] Tantrawong, S., Styring, P. ve Goodby, J. W., (1993). "Discotic Mesomorphism in Oxovanadium (V) Complexes Possessing Four Alkyl Substituents", *J. Mater. Chem.*, 3(12): 1209-1216.
- [55] Jongen, L., Goderis, B., Dolbnya, I. ve Binnemans, I., (2003). "Influence of The Chain Length on The Thermal Behaviour of Lanthanide III 4-Alkoxybenzoates", *Chem. Mater.*, (15): 212-217.
- [56] Balamurugan, R. ve Kannan P., (2010). "Photoisomerization Behavior of Bisbenzylidene and 1,3,4 Oxadiazole-Based Liquid Crystalline Polyesters", *J. Applied Polymer Science*, (116): 1902-1912.
- [57] Thaker, B., T. ve Patel, Pranay, P., (2008). "Molecular Crystals and Liquid Crystals: Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Materials Incorporating The Novel 4 Amino-1,2,4-triazole and Isonicotinic Acid Hydrazide Moiety", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (482): 3–20.
- [58] Šepelj, M., Lesac, A., Baumeister, U., Diele, S., Nguyen, H. L. ve Bruce, D. W., (2007). "Intercalated Liquid-Crystalline Phases Formed by Symmetric Dimers with an A, Ω -Diiminoalkylene Spacer", *J. Mater. Chem.*, (17): 1154-1165.
- [59] Wang, W., Yang, C., Jiang, H. Z., Deng, H. M., Wang, J., ve Hao, J., (2008), "Synthesis and Characterization of Liquid Crystals Containing a Trans-Decalin Ring", *Liquid Crystals*, 35(6): 665-673.
- [60] Achten, R., Cuypers, R., Giesbers, M., Koudijs A., Marcelis A. ve Sudhölter J. R., (2004). "Asymmetric Banana-Shaped Liquid Crystals with Two Different Terminal Alkoxy Chains", *Liquid Crystals*, (31): 1167-1174.
- [61] Chen, X., Tennetti, K. K., Li, C. Y., Bai, Y., Wan, X., Fan, X., Zhou, Q. F., Rong, L. ve Hsiao, B. S., (2007), "Side-Chain Liquid Crystalline Poly(meth)acrylates with Bent-Core Mesogens", *Macromolecules*, (40): 840-848.
- [62] Pérez-Gregorio, V., Cano, M., Gascón, I., Gimeno, N., Ros, M. B. ve López, M. C., (2013). "Study of an Ethylene Oxide-Terminated Bent-Core Compound: Synthesis and Langmuir-Blodgett Film Structure", *Journal of Colloid and Interface Science*, (406): 60-68.
- [63] 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.
- [64] Cohen, N., Scott, C. G., Neukom, C., Lopresti, R. J., Weber, G. ve Saucy, G., (1981). "Total Synthesis of All Eight Stereoisomers of A-Tocopheryl Acetate. Determination of Their Diastereoisomeric and Enantiomeric Purity by gas Chromatography", *Helvetica Chimica Acta*, 64(4): 1158-73.
- [65] Karaağaç, B., (2010). *Kiral Sıvı Kristallerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Faz Davranışlarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- [66] Chin, E. ve Goodby, J. W., (1986). "A protection-deprotection method for the synthesis of substituted benzoyloxybenzoates", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 141(3-4), 311-20.
- [67] Roddecha, S. ve Anthamatten, M., (2010). "Synthesis and Thermotropic Behaviour of İmidazole-Terminated Liquid Crystals", *Liquid Crystals*, 37(4): 389-397.
- [68] 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.
- [69] Prasad, V., Kang, S. W., Qib, X. ve Kumar*, S. (2004). "Photo-responsive and Electrically Switchable Mesophases in a Novel Class of Achiral Bent-Core Azo Compounds", *J. Mater. Chem.*, (14): 1495-1502.
- [70] ^bKozmik, V., Kuchar, M., Svoboda, S., Novotna, V., Glogarova, M., Baumeister, U., Diele, S. ve Pelzl, G., (2005). "Laterally Substituted Naphthalene -2,7-Diol-based Bent-Shaped Liquid Crystals", *Liquid Crystals*, 32(9): 1151-1160.
- [71] ^cPerez, A., Gimeno, N., Vera, F., Ros, M., B., Serrano, J., L. ve Fuente, M. R., (2008). "New H-Bonded Complexes and Their Supramolecular Liquid-Crystalline Organizations", *Eur. J. Org. Chem.*, 826-833.
- [72] Güzeller-Coşkun, D., (2014). Bükülmüş Molekül Geometrilili Asimetrik Sıvı Kristallerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [73] Reddy, A. R., Baumeister, U., Chao, J. L., Kresse, H. ve Tschierske, C., (2010). "Silylated Bent-Core Molecules: The İnfluence of The Direction of The Carboxyl Connecting Groups on The Mesophase Behaviour", *Soft Matter*, (6): 3883–3897.
- [74] Şahin, Ö. Y., (2010). Bükülmüş Molekül Geometrilili Sıvı Kristal Bileşiklerin Tasarımı, Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fulya Çağla ÇELİKEL
Doğum Tarihi ve Yeri : 29.10.1989/ İSTANBUL
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : fulyacelikelster@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

| Derece | Alan | Okul/Üniversite | Mezuniyet Yılı |
|-----------|---------------|----------------------------|----------------|
| Y. Lisans | Organik Kimya | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2014 |
| Lisans | Kimya | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2011 |
| Lise | Sayısal | Çemberlitaş Kız Lisesi | 2006 |

YAYINLARI

Bildiri

1. F. Çağla Çelikel, D. Güzeller, H. Ocak, B. Bilgin-Eran, New Unsymmetrical Bent-Core Mesogens Derived From 3-Hydroxy Benzoic acid, 44th IUPAC World Chemistry Congress, P0434, 2013, Yüksek Lisans, Uluslararası-poster-bildiri.

Proje

1. Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN, Yüksek Lisans Öğrencisi Fulya Çağla ÇELİKEL, 2013-01-02-YL05, Kiral Terminal Zincir İçeren Bifenil Merkezli Muz Şekli Moleküller: Sentezi, Karakterizasyonu ve Mesofazlarının İncelenmesi, Fen-Edebiyat, Kimya, 2013-06-14, 2014-06-14.

