

151641

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

151641


YENİ SIVI KRİSTAL BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE  
MESOMORFİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

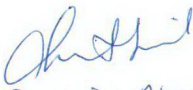
Kimyager Mehtap KESKİN

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında  
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Belkız BİLGİN ERAN

  
Prof. Dr. Ulvi AVCİATA

  
Prof. Dr. Ahmet GÜL

İSTANBUL, 2004

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1 GİRİŞ.....	1
2 SIVI KRİSTALLER.....	2
2.1 Tarihçe.....	3
2.2 Termotropik Sıvı Kristaller.....	4
2.2.1 Kalamitik Mesogenler.....	4
2.2.2 Kalamitik Mesogen Mesofazları.....	6
2.2.2.1 Nematik Faz.....	6
2.2.2.2 Simektik Faz.....	7
2.2.2.3 Kristal Simektik Faz.....	9
2.2.3 Diskotik Mesogenler.....	9
2.3 Liyotropik Sıvı Kristaller.....	12
2.4 Yapı ve Mesogenite İlişkisi.....	14
3 KIRAL SIVI KRİSTALLER.....	18
3.1 Kalamitik Kiral Sıvı Kristallerin Sentez Yöntemleri.....	18
3.2 Kiral Nematik (Kolesterik) Fazlar.....	23
3.3 Kiral Simektik Fazlar.....	25
3.4 Kiral Diskotik Fazlar.....	28
3.5 Kiral Sıvı Kristal Bileşik Tipleri.....	29
3.5.1 Kolesteril Bileşikleri.....	31
3.5.2 Birinci Tip Kiral Sıvı Kristal Bileşikleri.....	32
3.5.2.1 Azobenzen Bileşikleri.....	32
3.5.2.2 Azometin Bileşikleri.....	33
3.5.2.3 Bifenil Bileşikleri.....	34
3.5.3 İkinci Tip Kiral Bileşikler.....	34
3.5.3.1 (R)-3-Metiladipik AsidinAzometin Ester Türevi.....	34
3.5.3.2 (R)-3-Metiladipik Asidin Fenil ve 2-Pirimidinilfenil Esterleri.....	35
3.5.3.3 Laktik Asid ya da 1,2-Diollerden Türeyen Kiral Dimerik Mesogenler.....	36
3.5.4 Üçüncü Tip Sıvı Kristal Bileşikleri.....	37
3.5.4.1 Trisiklo[4.4.0.0 <sup>3,8</sup> ]dekan ya da "Twistane" Türevli Mesogenler.....	37
3.5.4.2 Alkil Kiral Sikloheksiliden-etanonlar.....	38
3.5.4.3 Kiral Heterosiklik Mesogenler.....	38
3.5.4.4 Sikloheksandan Türeyen Kiral Mesogenler.....	39
3.6 Kiral Metal Kompleksleri.....	40
4 MATERYAL.....	43

4.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	43
4.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler .....	44
5	DENEYSEL ÇALIŞMA .....	45
5.1	Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	45
5.1.1	(S)-2-Metilbutiltilosilat Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri .....	45
5.1.2	4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehit Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri.....	48
5.1.3	Salisilaldimin Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri .....	70
5.1.3.1	Kiral İmin Bileşikleri.....	71
5.1.3.2	Polieter Substitue İmin Bileşikleri.....	96
5.1.4	Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri .....	127
5.2	Sentezlenen Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi .....	140
6	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	159
6.1	Sentez ve Karakterizasyon .....	159
6.2	Mesomorfik özellikler.....	166
KAYNAKLAR.....		171
ÖZGEÇMİŞ.....		173

## KISALTIMA LİSTESİ

<sup>13</sup> C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
DSC	Diferansiyel tarama Kalorimetresi
<sup>1</sup> H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
Iso	İsotropik
K	Kristal
M <sup>+</sup>	Moleküler İyon Piki
MS	Kütle Spektrumu
N	Nematik
p-Tos	p-Toluen Sülfonik Asit
Sm	Simektik

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Katı, sıvı ve sıvı kristal fazlar .....	2
Şekil 2.2	Enanasiyotropik ve monotropik faz diyagramları .....	3
Şekil 2.3	Bazı kalamitik mesogenler .....	5
Şekil 2.4	Nematik fazın şematik diyagramı .....	6
Şekil 2.5	Simektik A, simektik B ve simektik C fazlarının şematik gösterimi .....	8
Şekil 2.6	Simektik F ve I fazı .....	8
Şekil 2.7	Sıvı kristal mesofazların termodinamik düzeni .....	9
Şekil 2.8	Benzenin diskotik heksaalkanoatları .....	10
Şekil 2.9	Bazı diskotik materyaller .....	10
Şekil 2.10	Diskotik nematik ve kolumnar heksagonal faz yapıları .....	11
Şekil 2.11	Bir amfifilik molekül ve misellerin şematik diyagramı .....	13
Şekil 2.12	Kalamitik mesogenlerin genel moleküler yapısı .....	15
Şekil 3.1	Kiral oktanolün Mitsunobu reaksiyonu ile mesogenik bileşiğin sentezlenmesi ..	19
Şekil 3.2	Kiral sıvı kristal oluşumu .....	20
Şekil 3.3	Aminoasidlerden kiral sıvı kristal maddelerin sentezi .....	21
Şekil 3.4	Aminoasidlerden diğer bir yolla kiral sıvı kristal maddelerin sentezi .....	22
Şekil 3.5	Kiral bir asitten ester reaksiyonu ile mesogen sentezi .....	23
Şekil 3.6	Kiral nematik faz yapısı .....	24
Şekil 3.7	Siyanobifenil bileşikler .....	25
Şekil 3.8	Kiral Simektik C fazının yapısı .....	26
Şekil 3.9	Ferroelektrik karışımlar için kiral materyallerin genel yapısı .....	28
Şekil 3.10	Kiral diskotik faz gösteren bir molekül .....	28
Şekil 3.11	Kiral kısım ve çekirdek biriminin pozisyonuna göre kiral sıvı kristal bileşiklerinin sınıflandırılması .....	30
Şekil 3.12	Sterol bazlı olmayan kiral nematogenlerin genel yapısı .....	32
Şekil 3.13	Kloro köprülü paladyum komplekslerinin geçiş sıcaklıkları .....	41
Şekil 3.14	Cis-paladyum(II) kompleksinin oluşumu .....	42
Şekil 3.15	Fenil halkalarıyla substitue olmuş $\beta$ -diketon ligandı .....	42
Şekil 5.1	Bileşik 1'in UV spektrumu .....	46
Şekil 5.2	Bileşik 1'in IR spektrumu .....	47
Şekil 5.3	Bileşik 2a' nın UV spektrumu .....	50
Şekil 5.4	Bileşik 2a' nın IR spektrumu .....	51
Şekil 5.5	Bileşik 2a' nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	52
Şekil 5.6	Bileşik 2a' nın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu .....	53
Şekil 5.7	Bileşik 2b' nın UV spektrumu .....	55
Şekil 5.8	Bileşik 2b' nın IR spektrumu .....	56
Şekil 5.9	Bileşik 2b' nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	57
Şekil 5.10	Bileşik 2b' nın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu .....	58
Şekil 5.11	Bileşik 2c' nin UV spektrumu .....	60
Şekil 5.12	Bileşik 2c' nin IR spektrumu .....	61
Şekil 5.13	Bileşik 2c' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	62
Şekil 5.14	Bileşik 2c' nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu .....	63
Şekil 5.15	Bileşik 2d' nin UV spektrumu .....	65
Şekil 5.16	Bileşik 2d' nin IR spektrumu .....	66
Şekil 5.17	Bileşik 2d' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	67
Şekil 5.18	Bileşik 2d' nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu .....	68
Şekil 5.19	Bileşik 2e' nin UV spektrumu .....	70
Şekil 5.20	Bileşik 2e' nin IR spektrumu .....	71
Şekil 5.21	Bileşik 2e' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	72
Şekil 5.22	Bileşik 2e' nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu .....	73

Şekil 5.23	Bileşik 7'nin UV spektrumu .....	77
Şekil 5.24	Bileşik 7'nin IR spektrumu .....	78
Şekil 5.25	Bileşik 7'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	79
Şekil 5.26	Bileşik 7'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	80
Şekil 5.27	Bileşik 7'nin MS(EI) spektrumu .....	81
Şekil 5.28	Bileşik 8a'nın UV spektrumu .....	83
Şekil 5.29	Bileşik 8a'nın IR spektrumu .....	84
Şekil 5.30	Bileşik 8a'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	85
Şekil 5.31	Bileşik 8a'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	86
Şekil 5.32	Bileşik 8a'nın MS(EI) spektrumu .....	87
Şekil 5.33	Bileşik 8b'nin UV spektrumu .....	89
Şekil 5.34	Bileşik 8b'nin IR spektrumu .....	90
Şekil 5.35	Bileşik 8b'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	91
Şekil 5.36	Bileşik 8b'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	92
Şekil 5.37	Bileşik 8b'nin MS(EI) spektrumu .....	93
Şekil 5.38	Bileşik 9'un UV spektrumu .....	95
Şekil 5.39	Bileşik 9'un IR spektrumu .....	96
Şekil 5.40	Bileşik 9'un <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	97
Şekil 5.41	Bileşik 9'un <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	98
Şekil 5.42	Bileşik 9'nin MS(EI) spektrumu .....	99
Şekil 5.43	Bileşik 10a'nın UV spektrumu .....	102
Şekil 5.44	Bileşik 10a'nın IR spektrumu .....	103
Şekil 5.45	Bileşik 10a'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	104
Şekil 5.46	Bileşik 10a'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	105
Şekil 5.47	Bileşik 10a'nın MS(EI) spektrumu .....	106
Şekil 5.48	Bileşik 10b'nin UV spektrumu .....	108
Şekil 5.49	Bileşik 10b'nin IR spektrumu .....	109
Şekil 5.50	Bileşik 10b'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	110
Şekil 5.51	Bileşik 10b'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	111
Şekil 5.52	Bileşik 10b'nin MS(EI) spektrumu .....	112
Şekil 5.53	Bileşik 10c'nin UV spektrumu .....	114
Şekil 5.54	Bileşik 10c'nin IR spektrumu .....	115
Şekil 5.55	Bileşik 10c'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	116
Şekil 5.56	Bileşik 10c'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	117
Şekil 5.57	Bileşik 10c'nin MS(EI) spektrumu .....	118
Şekil 5.58	Bileşik 10d' nin UV spektrumu .....	120
Şekil 5.59	Bileşik 10d' nin IR spektrumu .....	121
Şekil 5.60	Bileşik 10d' nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	122
Şekil 5.61	Bileşik 10d' nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	123
Şekil 5.62	Bileşik 10d'nin MS(EI) spektrumu .....	124
Şekil 5.63	Bileşik 10e' nin UV spektrumu .....	126
Şekil 5.64	Bileşik 10e' nin IR spektrumu .....	127
Şekil 5.65	Bileşik 10e' nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	128
Şekil 5.66	Bileşik 10e' nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	129
Şekil 5.67	Bileşik 10e'nin MS(EI) spektrumu .....	130
Şekil 5.68	Bileşik 11'in UV spektrumu .....	133
Şekil 5.69	Bileşik 11'in IR spektrumu .....	134
Şekil 5.70	Bileşik 11'in MS(EI) spektrumu .....	135
Şekil 5.71	Bileşik 12a'nın UV spektrumu .....	137
Şekil 5.72	Bileşik 12a'nın IR spektrumu .....	138
Şekil 5.73	Bileşik 12a' nın MS(EI) spektrumu .....	139

Şekil 5.74	Bileşik 12b'nin UV spektrumu .....	141
Şekil 5.75	Bileşik 12b'nin IR spektrumu .....	142
Şekil 5.76	Bileşik 12b'nin MS(EI) spektrumu .....	143
Şekil 5.77	Bileşik 7, 8a, 8b'nin mesofaz tekstürleri .....	145
Şekil 5.78	Bileşik 7'nin DSC termogramı .....	146
Şekil 5.79	Bileşik 8a'nın DSC termogramı .....	147
Şekil 5.80	Bileşik 8b'nin DSC termogramı .....	148
Şekil 5.81	Bileşik 9'un DSC termogramı .....	149
Şekil 5.82	Bileşik 10b'nin DSC termogramı .....	151
Şekil 5.83	Bileşik 10d'nin DSC termogramı .....	152
Şekil 5.84	Bileşik 10e'nin DSC termogramı .....	153
Şekil 5.85	Bileşik 12b'nin mesofaz tekstürleri .....	155
Şekil 5.86	Bileşik 11'in DSC termogramı .....	156
Şekil 5.87	Bileşik 12a'nın DSC termogramı .....	157
Şekil 5.88	Bileşik 12b'nin DSC termogramı .....	158
Şekil 6.1	Bileşik 7-10 ve 11-12'nin sentez şeması .....	161
Şekil 6.2	İmin ligandı 8b ve onun bakır kompleksi 12b'nin elektronik spektrumu .....	163
Şekil 6.3	Kiral imin 7, 8a, b'nin yan zincirlerdeki karbon ve oksijen atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi .....	167
Şekil 6.4	Kiral imin 7, 8a-b'nin yan zincirlerdeki karbon ve oksijen atomu sayısı değişiminin mesofaz aralığı üzerine etkisi .....	168
Şekil 6.5	İmin 10b-e'nin yan zincirlerdeki karbon ve oksijen atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi .....	169
Şekil 6.6	İmin 10b-e'nin yan zincirlerdeki karbon ve oksijen atomu sayısı değişiminin mesofaz aralığı üzerine etkisi .....	169
Şekil 6.7	Bakır(II) kompleksleri 11, 12a, b'nin yan zincirlerdeki karbon ve oksijen atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi .....	170

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 3-metiladipik asit ve 4-hidroksibenzeniliden-4'-alkoksianilinden türeyen diesterlerin geçiş sıcaklıkları .....	35
Çizelge 3.2 (R)-(+)-8- twistanol türevlerinin mezomorfik davranışı .....	38
Çizelge 3.3 Arilsikloheksiliden etanon türlerinin mesomorfik davranışları .....	38
Çizelge 3.4 Bakır(II), oksovanadyum(IV) ve paladyum(II)'nin kiral Schiff bazı ligantları ile yaptıkları komplekslerin mesomorfik özellikleri .....	40
Çizelge 4.1 Deneylede kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları .....	43
Çizelge 5.1 İmin bileşiklerinin (7-9) faz geçiş sıcaklıkları .....	144
Çizelge 5.2 İmin bileşiklerinin (10a-c) faz geçiş sıcaklıkları .....	150
Çizelge 5.3 Bakır(II) bileşiklerinin (11,12a-b) faz geçiş sıcaklıkları .....	154
Çizelge 6.1 İmin bileşikleri 7-10 ve bakır(II) kompleksleri 11-12'nin elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR) .....	162
Çizelge 6.2 İmin ligantlarının (7-10), $CDCl_3$ 'te alınan $^1H$ -NMR spektrumlarında yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma değerleri .....	164
Çizelge 6.3 İmin ligantlarının (7-10) $CDCl_3$ 'te alınan spektrumlarının $\delta$ (HC=N) kimyasal kayma (ppm) değerleri .....	165

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada değerli bilgi ve fikirleriyle bana yol gösteren tecrübeleri ile destekleyen, her şekilde yardımını ve desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam sayın Doç. Dr. Belkız Bilgin Eran'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatma çalışmalarında spektral ve elementer analizlerin, sıvı kristal özelliklerinin incelenmesinde termal analizlerin (DSC), Martin-Luther Üniversitesi/Halle (Almanya)'da yapılmasına olanak sağlayan sayın Prof. Dr. C. Tschierske'ye teşekkür ederim.

Ayrıca eğitimim boyunca emekleri geçen tüm hocalarıma, laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen araştırma görevlisi sayın Çiğdem Yörür başta olmak üzere tüm asistanlara, her zaman yanımda olan aileme ve dostlarıma çok teşekkür ederim.

## ÖZET

Bazı katı maddeler ısıtıldığında, sıvı hale geçmeden önce katı faz düzenine ve sıvı faz akışkanlığına sahip bir ara fazda bulunurlar. Bu ara fazı gösteren maddeler “sıvı kristaller” olarak adlandırılır. Günümüzde elektronik gösterge endüstrisi ve tıp da dahil olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılırlar.

Sıvı kristal maddelerin çok az bir kısmı kiral bileşiklerdir. Kiral sıvı kristaller, kiral kısmın sıvı kristale bağlı olan uç zincirde (I. Tip); iki sıvı kristal çekirdek arasında (II. Tip) ya da sıvı kristal çekirdek üzerinde (III. Tip) yer alıp almamasına göre üç sınıfta incelenirler.

Bu çalışmada ağırlıklı olarak kiral bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen farklı süstitüentlere sahip imin bileşikleri ve bunların bakır komplekslerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle (UV, IR, NMR, MS) ve elemental analiz yardımıyla aydınlatılmıştır. Sıvı kristal özelliği gösteren maddeler polarizasyon mikroskobu ve DSC ile incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Sıvı kristaller, kiral sıvı kristaller, imin, bakır(II) kompleksi

## ABSTRACT

Some solid materials have an intermediate phase which has a solid phase order and liquid phase fluidity when heated. The materials that show this intermediate phase are called "liquid crystals". Nowadays they are used in whereas areas including electronic displays, medicine and some industry.

Only a small section of the liquid crystals are chiral compounds. Chiral liquid crystals are evaluated in three classes according to position of the chiral moiety. Chirality in terminal chiral chains appended to liquid-crystalline core gives type I, a flexible chiral spacer chain between two liquid-crystalline core gives type II, a chiral point within the liquid-crystalline core gives type III.

In this research mainly chiral and achiral imin compounds and copper(II) complexes have been synthesised. The compounds have been characterized by using spectroscopic methods (UV, IR, NMR, MS) and elemental analysis. The liquid crystal properties have been investigated by polarization microscope and DSC.

**Keywords:** Liquid crystals, chiral liquid crystals, imin, copper(II) complex

## 1. GİRİŞ

Sıvı kristal maddelerin bir çeşidi olan kalamitik sıvı kristaller günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalamitik mesogenler, özellikle sıvı kristal göstergelerin (Liquid Crystal Displays; LCDs) gelişmesinde önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmanın amacı kalamitik molekül geometrisine sahip yeni sıvı kristal bileşiklerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması, mesomorfik özelliklerinin belirlenmesi ve sistematik bir şekilde yapı ve mesogenite ilişkisinin incelenmesidir.

Çalışma kapsamında ilk olarak *kiral imin* bileşiklerinin sentezinde kullanmak amacıyla (S)-2-metilbutiltilosilat'dan başlanarak (S)-4-(2-metilbutoksi)-2-hidroksibenzaldehit (**2a**) sentezlenmiştir. Bileşik **2a**'nın 4-alkil, 4-alkiloksi veya 3,4-dialkiloksianilin ile kondenzasyonu, amaçlanan kiral imin bileşiklerini (**7-9**) vermektedir. İkinci olarak mesogenik imin bileşiklerinde alkil grubunun polieter zinciri ile yer değiştirmesi sonucu mesomorfik özelliklerdeki değişiklikleri incelemek amacıyla benzer yöntemlerle *polieter süstitüe imin* (**10**) bileşikleri sentezlenmiştir. Son olarak, kiral metallomesogen eldesi için mesogenik imin bileşiklerinin (**7, 8**) bakır (II) asetat ile kompleksleştirilmesi sonucu, *bakır (II) bileşikleri II* elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle karakterize edilerek, sıvı kristal özellikleri optik polarizasyon mikroskobu ve termal analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Elde edilen bulgular tartışma ve sonuçlar kısmında ayrıntılı olarak belirtilmiştir.

## 2. SIVI KRİSTALLER

Madde katı, sıvı ve gaz olarak üç formda bulunmaktadır. Tamamen düzenli bir kristalde yapıdaki moleküller yönelimsel olarak uzun eksenleri boyunca düzenlenmiştir. Tam olarak düzenli bir moleküler kristal ısıtıldığında; kristal örgü içindeki moleküllerin termal hareketleri ve titreşimleri artar moleküllerin düzeni bozulur. Yönelimsel ve konumsal düzenlerin bozulup düzensiz izotropik sıvı oluşmasını sağlayan sıcaklık erime noktası olarak adlandırılır. Bu durum tüm bileşikler için geçerli değildir. Yani katı bir madde ısıtıldığında genellikle sıvı hale geçer ancak bazı maddeler katı halden sıvı hale geçerken bir ara fazda bulunurlar (Collings ve Hird, 1997; Donino, vd., 2003). Katı ve sıvı fazların her ikisinin özelliğini taşıyan; katı faz düzenine ve kısmi yönelimsel düzenlerinden dolayı sıvı akışkanlığına sahip olan ve Şekil 2.1’de görülen bu ara faz “*sıvı kristal faz*” ya da “*mesofaz*” olarak adlandırılmakta ve mesofazı oluşturma şekline göre iki sınıfta incelenmektedir. Katı fazdan sıvı faza geçiş sıcaklığın etkisiyle gerçekleşiyorsa sıvı kristal davranışı “*termotropik*”; çözücü etkisiyle gerçekleşiyor ise “*liyotropik*” olarak adlandırılmaktadır (Godquin ve Maitlis, 1991; Donino, vd. ve O’Hare, 1992).



Şekil 2.1 Katı, sıvı kristal ve sıvı fazları [1]

Maddenin katı fazdan mesofaza geçiş sıcaklığı “*erime noktası*”; mesofazdan izotropik akışkana dönüştüğü sıcaklık da “*berraklaşma (clear) noktası*” olarak adlandırılmaktadır. Sıvı

kristal hem ısıtma hem soğutma sırasında termodinamik olarak kararlı ise *enansiyotropik* tir. Bu nedenle Şekil 2.2.'deki birinci diyagram tamamen tersinirdir. Şekil 2.2.'deki ikinci diyagram da olduğu gibi sadece soğutma sırasında görülen termodinamik olarak kararlı fazlara *monotropik* denir. Enansiyotropik fazlar kristalin erime noktası ile berraklaşma noktası arasında yer alır (Donino, vd., 2003; Espiret vd., 1992).



1. diyagram



2. diyagram

Şekil 2.2 Enansiyotropik ve monotropik faz diyagramları

Sıvı kristallerle ilgili çeşitli terimler kullanılmaktadır. Sıvı kristal özelliği gösteren maddelere *mesogen* denilmekte ve bu maddeler *mesomorfizm* göstermektedir. Sıvı kristal madde bütün sıvı kristal çeşitlerini göstermezken, birçok madde sıvı kristal faz çeşitlerinden iki ya da üç tanesini gösterebilir (Collings ve Hird, 1997; Donino, vd., 2003).

## 2.1. Tarihçesi

1850'lerde sinir hücrelerinin ve magnezyum sabunlarının sıvı kristal özellik gösterdiği bilinmesine rağmen, "sıvı kristal faz" tanımlaması ilk olarak 1888'de kolesteril esterlerin iki farklı erime noktası bulunduğunu belirten *Reinitzer* tarafından yapılmıştır. Kolesteril benzoat olarak bilinen madde 145.5 °C de katı fazdan bulanık bir sıvıya dönüşmüştür, 178.5 °C de bulanık sıvı, berrak bir sıvı halini almıştır. Bu tanımlama birçok araştırmacının önünü açmış ve 1970'lerde Gray tarafından siyanobifenil sıvı kristallerin keşfi, sıvı kristal gösterge endüstrisinin doğuşuna ve hızla gelişmesine olanak sağlamıştır. Sıvı kristaller kimya, fizik, matematik ve elektronik mühendisliği gibi bilim dallarında önemli bir yere sahiptir (Reinitzer, 1888).

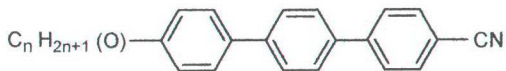
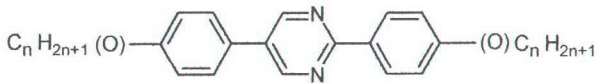
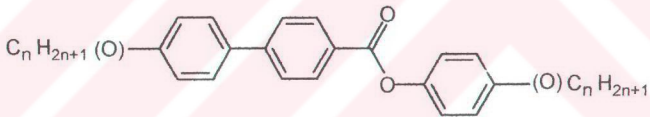
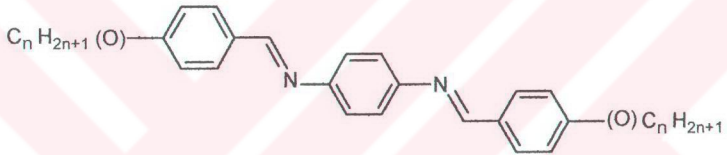
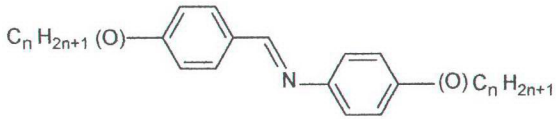
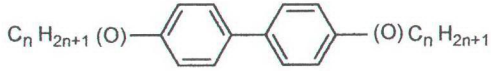
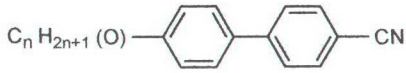
## 2.2. Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller, molekül geometrisine göre kalamitik ve diskotik olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Kalamitik moleküller uzun ve çubuksu bir yapıdadırlar. Diskotik moleküller ise disk şeklindedir (Donino, vd., 2003).

### 2.2.1. Kalamitik Mesogener

Sıvı kristallerin en çok rastlanan molekül tipi olan kalamitik mesogener, uzun çubuksu ve oldukça sert moleküllerdir. Bu moleküllerin moleküler eksenlerinden biri diğer ikisinden daha uzundur. Bu moleküller büyük bir anisotropiye sahip silindirler olarak tanımlanır. Kalamitik moleküller kararlı bir çekirdeğe sahiptir. Şekil 2.3'te bazı kalamitik mesogenlere örnek verilmiştir. Şekil 2.3'te görülen siyanobifeniller, sıvı kristal göstergelerin (Liquid Crystal Display; LCDs) gelişmesinde özel bir yere sahiptir.

Mevcut genel modeller, tüm sıvı kristal yapıları açıklamaya yeterli değildir. Günümüzde "banana" (bent-core) olarak adlandırılan ve molekülün eğimi  $120^\circ$  olan sıvı kristaller de keşfedilmiştir (Godquin ve Maitlis, 1991; Donino, vd., 2003).



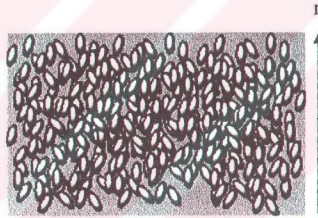
Şekil 2.3 Bazı kalamitik mesojenler (Donino, vd., 2003).

### 2.2.2. Kalamitik Mesogen Mesofazları

Kalamitik mesogenlerin sıvı kristal fazları nematik ve simektik olarak iki sınıfta incelenmektedir (Donino, vd., 2003).

#### 2.2.2.1. Nematik Faz

Nematik faz, mesofazlar arasında en basit yapıya sahip, oldukça akışkan ve en düzensiz yapıya sahip olan fazdır. Kısaca "N" ile gösterilir. Nematik kelimesi, maddelerin polarizasyon mikroskopunda gösterdikleri ipliksi yapıdan dolayı, Yunanca'da ipliksi anlamına gelen "nematos" sözcüğünden türetilmiştir. Nematik faz uzun moleküler eksenlerin korelasyonununun dolaylı sahip olduğu tek boyutlu yönelimsel molekül düzeni ile karakterize edilmektedir. Nematik fazın yönelimsel düzeninin kaybolması isotropik sıvıyı oluşturur (Collings ve Hird, 1997; Donino, vd., 2003). Nematik fazın şematik diagramı Şekil 2.4'te görülmektedir [1].



Şekil 2.1 Nematik fazın şematik diyagramı [2]

Şekil 2.4'te görülen  $n$  vektörü, fazlar içindeki moleküllerin ortalama yönelimini tanımlarken; fazlar içindeki düzen derecesi, düzen parametresi  $S$  ile eşitlik 2.1'de ifade edilmektedir;

$$S = 1/2(3 \cos^2\theta - 1) \quad (2.1)$$

Burada  $\theta$  molekül ve vektör arasındaki açıyı ifade etmektedir ve tüm moleküller üzerinde toplanmaktadır. Tipik olarak bir nematik faz için  $S$  0.4-0.7 arasındadır. İzotropik sıvıdan nematik faza geçiş süresizdir ve geçiş sırasında  $S$  değeri 0.3'ten 0.4'e yükselir. Nematik faz

gösteren sıvı kristaller, göstergelerin neredeyse tümünde kullanılmaktadır (Donino, vd., 2003).

### 2.2.2.2. Simektik Faz

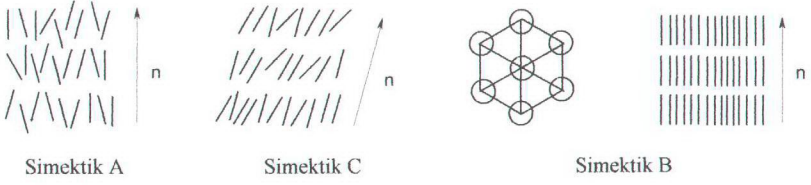
Simektik fazların birçok tipi vardır ve yapıları nematik fazlar gibi optik polarizasyon mikroskobu ile aydınlatılabilir. Simektik fazlar nematik fazlara göre çok daha fazla düzenlidirler ve yönelimsel düzenlerine ek olarak tabakalar içindeki moleküllerin kısmi pozisyonel düzeni ile karakterize edilirler. Çubuksu yapıdaki anisotropik kristal güçlü moleküller arası kuvvetlerle birarada tutulur. Yan moleküller arası kuvvetler, terminal kuvvetlerden daha güçlüyse sıcaklık etkisiyle terminal kuvvetler bozulur, düzlem içindeki yönelimsel düzenin kaybolması ve tam olarak açıklanamayan katmanlı bir molekül düzeni oluşmasıyla simektik faz meydana gelir (Collings ve Hird, 1997; Donino, vd., 2003).

Simektik faz ısıldığı zaman düzlem dışı düzen kaybolur ve nematik faz oluşur ya da yönelimsel düzenin ortadan kalkmasıyla isotropik sıvı meydana gelir.

Simektik fazlar Sm şeklinde gösterilir. Örneğin; simektik A için SmA şeklinde gösterilir En basit simektik faz olan simektik A fazı şematik olarak Şekil 2.5'te gösterilmiştir (Collings ve Hird, 1997).

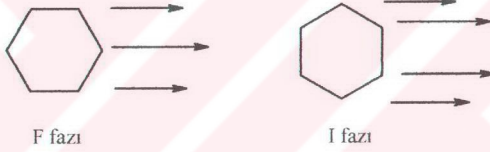
Nematik fazda olduğu gibi, moleküllerin uzun eksenlerinin ortalama yönelimleri aynı yöndedir. Moleküller, normal tabakasına dik olarak yönelmiş gevşek olarak tabakalar içersinde organize olmuşlardır. Tabakalar arasında difüzyon gerçekleşir ve faz akışkanlaşır. Bu gerçekte oldukça ideal bir durumdur. Bu ve bunu izleyen fazlardaki tabakalar çok daha az tanımlanırlar. Simektik fazlar bileşdiği oluşturan moleküllerin normal tabakaya göre eğimli olup olmamasına göre sınıflandırılabilir. Simektik A (SmA)'yı oluşturan moleküller eğimli değildir ve tabakalardaki moleküler pozisyonel düzene sahip değillerdir. Tabaka düzlemi içersinde ki moleküllerin eğilmesiyle SmA hafifçe modifiye olursa, akışkana benzer başka bir simektik faz (simektik C (SmC)) gözlenir. Yani Şekil 2.5'te SmC fazı, SmA fazının analogudur ve tabalardaki moleküller eğimli düzenlenmiştir (Collings ve Hird, 1997; Donino, vd., 2003).

Alternatif olarak SmA tabakalar içindeki hegzagonal simetriyi sağlayarak ve hegzagonal bir ağı tanımlayan yerlerde moleküllerin yer almasını sağlamak amacıyla, düzeni hafifçe artırarak modifiye edilebilir. Bu şekilde oluşan faz simektik B (SmB) fazıdır ve SmA fazından daha düzenlidir (Şekil 2.5). Tüm simektik fazlar gibi SmB de akışkandır ve moleküllerin tabakalar arası difüzyonu kolaydır (Collings ve Hird, 1997; Donino, vd., 2003).



Şekil 2.5 Simetrik A , Simetrik B ve Simetrik C fazlarının gösterimi

SmB'nin eğik analogları olan diğer iki simetrik faz daha akışkandır. Böylece simetrik I (SmI) fazı hegzagonal ağın tepesine, simetrik F (SmF) fazı hegzagonal ağın kenarına doğru eğilmiş SmB fazı gibi düşünülebilir (Şekil 2.6) (Collings ve Hird, 1997; Donino, vd., 2003).



Şekil 2.6 Simetrik F ve I fazı(Donino, vd., 2003).

Bu beş faz, gerçek simetrik fazdır ve normal faz sırası içinde Şekil 2.7'de gösterilen düzende olması beklenebilir. Nematik ve isotropik (Iso) fazlar bütünlük arz etmektedirler.

Bunlara ek olarak SmC, SmI ve SmF fazları; ya moleküle kiral bir sübtitüent ilavası ile ya da bir veya daha fazla faz gösteren rasemik bir maddenin çözülmesiyle kiral modifikasyonlar olarak (SmC\*, SmI\* ve SmF\*) elde edilebilir. Bu fazlardaki düşük simetri ( $C_2$ ) nedeniyle, moleküler dipoller ferroelektrik tabakalar içinde sıralanır (Donino, vd., 2003).

### 2.2.2.3 Kristal Simetrik Fazlar

Mesofazların başka bir sınıfı olan kristal simetrik fazlar, gerçek simetrik fazlardan türemişlerdir ve ekstra pozisyonel dizilime sahiptirler. Kristal simetrikler sıvı değil kristaldir ve daha düzenlidirler; mesofazdırlar ancak sıvı kristal fazı değildirler. Ayrıca moleküler

yönlenmenin düzensizliği oldukça önemlidir. Bu fazlar tabakalar arası korelasyonların görünümü ve bazı durumlarda da moleküler rotasyonel serbestlik kaybı ile karakterize edilirler. Böylece B, G ve J fazları (kristal) tabakalar arası korelasyonla sırasıyla SmB, SmF ve SmI fazlarıdır. E, H ve K fazları ise rotasyonel serbestliklerini kaybeden B, G ve J fazlarıdır (hem simektik hem de kristal B fazları). Bu fazlar önemli ölçüde düzensizliğe sahiptir ve bu nedenle katı ile sıvı fazlar arasındadır.

Kristal B fazında moleküller hegzagonal düzendedir ve hegzagonal örgülerin pozisyonları üç boyutta uzun eksenleri boyunca bir yönelime sahiptir. Kristal E fazı, sınırlı dönmesiyle herringbone-benzeri hegzagonal örgüden meydana gelir. Kristal J (J) ve kristal G (G) fazları B fazının eğimli analogu; kristal K (K) ve kristal H (H) fazları ise kristal E (E) fazının eğimli analoglarıdır (Collings ve Hird, 1997; Donino, vd., 2003).

### Polimorfizm

Simektik ve nematik faz birlikte görülüyorsa bu olaya *polimorfizm* denir. Mesofazların yapısı ve sayısı, uygun sıcaklıkta deneysel olarak belirlenmelidir. Bu amaçla bazı fiziksel teknikler uygulanmalıdır. Ancak birçok durumda mesofazların çeşitli termodinamik düzenlemesi Şekil 2.7'de gösterilen oldukça sabit bir düzen sağlar ("sıra dışı" ve "re-entrant" fazlar bilinmesine rağmen). Tek bir madde nadir olarak tüm bu fazları gösterebilir ve ampirik olarak belli kombinasyonlarda bulunması diğerlerine göre daha olasıdır (Collings ve Hird, 1997; Donino, vd., 2003).

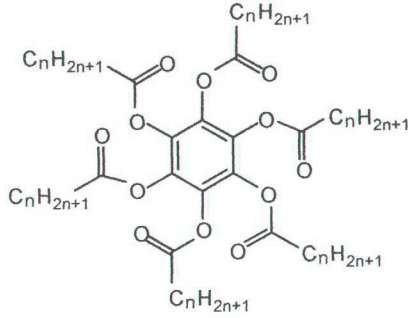


Şekil 2.7 Sıvı kristal mesofazların termodinamik düzeni ( Donino, vd., 2003 )

### 2.2.3. Diskotik Mesogenler

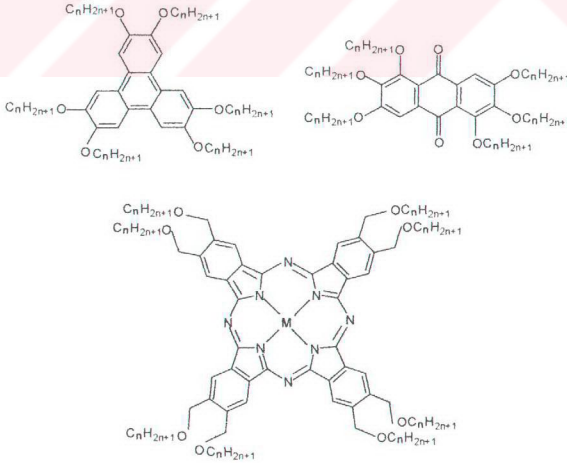
1970' lerin sonlarında Chandrasekhar, Sadashiva ve Suresh tarafından kolumnar faz oluşturan ve sıvı kristal moleküllerin yeni bir sınıfı olan diskotik mesogenler keşfedilmiştir. Bunlardan ilki ve bir heksaalkanoatbenzen olan madde Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Bir sıvı kristal faz içerdiği moleküllerin şekinden çok, simetrisi ve organizasyonu ile karakterize edilmektedir. Bu, bir çok diskotik olmayan molekül kolumnar fazları gösterdiği için, kolumnar sistemlerde oldukça önemlidir. Gerçekten kolumnar mesofazlar yıllardan beri bilinmektedir ve yapılan çalışmalar Spegt ve Skoulios tarafından çeşitli metal sabunları ile gerçekleştirilen deneylerle

1960'lara kadar dayanmaktadır. Kolumnar fazlar, fazın simetrisini belirten bazı tanımlayıcılarla birlikte "Col" kısaltması ile ifade edilir.



Şekil 2.8 Diskotik hekzaalkanoatbenzen (Donino, vd., 2003).

Diskotik mesogenlerin en önemli özelliği; tek ve kısa eksenleriyle oluşturulan anizotropisidir. İsimlerinden anlaşılacağı gibi bu moleküller disk benzeridir. Bu mesogenler disk benzeri moleküllere en az altı periferel alkil zincirinin eklenmesiyle oluşur. Bu disk benzeri çekirdek tamamen düzlemsel olmak zorunda değildir örneğin "hekzaa taç eteri" columnar mesofaz oluşturabilir. Diskotik mesogenlerden bazıları Şekil 2.9'da gösterilmiştir (Donino, vd., 2003).



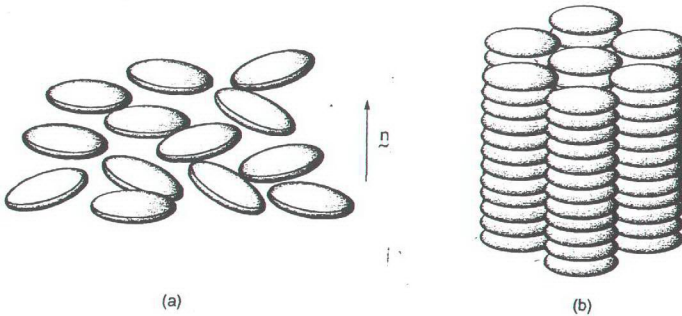
Şekil 2.9 Bazı diskotik materyeller (Donino, vd., 2003).

Diskotik moleküllerde; molekülün kısa eksenini tercihli olarak tek bir yöne yönelir. Bu fazda konumsal düzen yoktur. Konumsal düzen, sütun içinde molekülün kendi kendine düzenlenme eğilimini gösterir. Yani moleküller dikey düzlemdeki kolonlarda istiflenirken, kolonlar genellikle iki boyutlu örgü şeklinde hegzagonal ve dikdörtgenel olarak düzenlenirler.

Diskotik mesofazların yaygın olarak bilinen iki tipi **kolumnar** ve **nematik** fazlardır. Diskotik moleküller tarafından oluşturulan farklı tipleri vardır. Kolonun iki boyutlu örgüsünün farklı simetrisiyle yığılmış moleküllerinden dolayı bu çeşitlilik oluşur. Kolumnar fazların bir kısmında moleküller sütun eksenlerine paralel olmayan eksenlerine yan olarak yatmışlardır. Kolumnar fazdaki polimorfizm, kalamitik moleküller tarafından oluşturulan simetik mesofazlardaki polimorfizmin benzeridir. Kolumnar sıralanıştaki moleküllerin düzenli ya da düzensiz oluşu hegzagonal kolumnar faz ( $Col_h$ ) üzerinde önemli ölçüde etkilidir. Moleküllerin sütun içindeki sıralanışı düzenli ise  $Col_{ho}$ , düzensiz ise  $Col_{hd}$  olarak simgelenir. Örgüde bu moleküllerden buna en yakın komşu ile diğer molekül arasındaki uzaklık özdeştir.

Dikdörtgenel kolumnar fazda ( $Col_{rd}$ ) kolon içinde yalnızca düzensiz moleküller moleküller dikdörtgenel fazdadır. Örgüde bir moleküle komşu olan en yakın diğer bir molekül arasındaki uzaklık yönelimseldir. Çeşitli kolumnar fazların yapıları, kolon içindeki yığılmış bozuk paralara benzetilebilir.

Kalamitik fazlardan farklı olarak diskotik moleküllerde kısa eksen tarafından oluşturulan en basit faz **diskotik nematik fazdır** ve kısaca “ $N_D$ ” ile gösterilir. Bu nematik fazdaki oryantasyonel düzen Şekil 2.10a’da gösterilmiştir. Bu fazı gösteren materyaller oldukça nadirdir.



Şekil 2.10: Diskotik nematik (a) ve kolumnar hegzagonal (b) faz yapıları (Donino, vd., 2003).

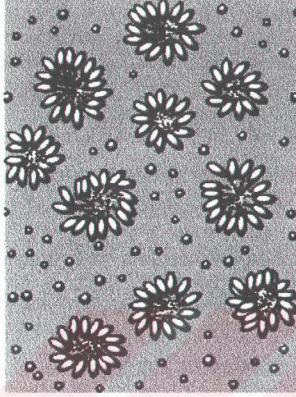
Mikroskopta çapraz polarizasyonda bakıldığında  $N_D$  fazı kalamitik nematik fazlarla özdeş optiksel özellik göstermesine rağmen, iki faz birbirinden tamamen farklıdır ve birbirine karışmaz.  $N_D$  fazı, kalamitik analogları gibi daha az viskoz ve daha az kristal fazdır. Diskler ve çubuksu olanlar anizotropiktir ve kısa eksenleri birbirine paralel olduğu için biraraya gelebilirler.  $N_D$  yapısı çökmüş bir bozuk para kolonunun dağınık bir şekilde birbirinden ayrılmasına benzetilebilir. **Nematik kolumnar faz** ( $N_C$ ) nematik düzendeki moleküllerin kısa kolonlarını içerir. (Collings ve Hird, 1997; Donino, vd., 2003).

### 2.3 Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristal geçişleri, çözücü etkisiyle meydana gelir ve bu bileşiklerde çözücü konsantrasyonu önemlidir. Liyotropik mesofazlar, mesogenlerin çözücü taneciklerinin toplanmasıyla misel yapısı; Şekil 2.11b’ de görüldüğü gibi misellerin bir araya gelmesi sonucu da liyotropik mesofazlar oluşur (Collings ve Hird, 1997; Donino, vd., 2003). Liyotropik mesogenler tipik olarak amfifiliktir. Yani hem liyofilik (çözücüye çeken) hem de liyofobik çözücüye iten kısımlardan oluşur. Çözücü konsantrasyonunun artması ve çözücünün soğutulması misellerin büyüklüğünü artırır. Bu tür amfifilik moleküller polar ya da apolar çözücülerde düzenli hal alırlar. Buna örnek olarak sabun ve çeşitli fosfolipidler verilebilir. Böyle bileşikler polar bir baş grup ve ona takılı hidrokarbon kuyruktan oluşur (Şekil 2.11a). Su gibi polar bir çözücüde çözüldüğünde hidrofob kuyruk bir araya toplanır ve hidrofil kısmı çözücüyle etkileşir. Ortaya çıkan yapı sabun için “misel”, fosfolipidler için “visel” olarak adlandırılır. Bu amfifilik moleküller hegzan gibi apolar bir çözücüyle karıştırılırsa, polar olan baş kısım apolar kuyruk kısmıyla biraraya gelerek çözücüyle etkileşir ve oluşan faz polar çözücülerde oluşan fazlardan farklı olarak tanımlanmak için “ters faz” olarak adlandırılır.



a) Amfifilik molekülün şematik diyagramı



b) Misellerin şematik diyagramı.

Şekil 2.11 Bir amfifilik molekül ve misellerin şematik diyagramı [2].

İltrimetilamonyum bromür (CTAB) gibi bir “surfactant” molekül suda çözüldüğünde kritik misel konsantrasyonu olarak adlandırılan ( $cmc$ ) bazı spesifik konsantrasyonlarda moleküller organize olarak misel oluşturur. Bu miseller, entropik olarak ortaya çıkan hidrofobik etkiyle oluşur. Surfactant monomer çözeltilerinde hidrofobik zincirler erir ve organize bir su tabakasıyla çevrelenir. Misel oluştuğunda su tabakası “bulk”a dönüşür, zincirler erir ve sistemin düzensizliği giderek artar. Miseller katyonik (CTAB gibi), anyonik ( $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  gibi) ya da iyonik olmayan ( $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$ ) surfactantlar tarafından oluşturulabilir.  $cmc$ 'ye daha fazla surfactant eklendiğinde, serbest surfactant konsantrasyonundan daha fazla misel konsantrasyonu artar. Bu durum, misel konsantrasyonu, liyotropik sıvı kristal fazın düzenlenmiş sıralarını oluşturmak için kendileri organize olacak kadar yüksek konsantrasyona ulaşana kadar sürer. Çeşitli iyi karakterize edilmiş liyotropik sıvı kristal fazlar ve karakterizasyonu “unequivocal” olan bir “intermediate” faz mevcuttur. Liyotropik mesofazların oluşumu için  $cmc$  konsantrasyonunun  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  mol  $dm^3$  değerleri arasında olması gerekirken, sudaki surfactant oranı ağırlık olarak yaklaşık %20 olmalıdır. Misellerin biraraya gelmesi sonucu liyotropik mesofazlar oluşur. Oluşan ilk mesofaz türetilen misellere bağlıdır. Örneğin küresel miseller, küresel misellerin kübik düzeni olarak

tanımlanan “micellar”  $I_1$  kübik fazları oluşturur. Burada 1, normal ya da suda yağ fazı (yüzeydeki iç ve polar baş gruplardaki hidrofobik zincirlere sahip misellerden oluşan faz) olarak belirtilmektedir. Ek olarak ikinci tip fazlarda, ters ya da yağda su fazı, bu düzen terstir. Bu fazlar yüksek surfactant konsantrasyonunda oluşmaktadır. Çubuk miseller ise, çubukların hegzagonal diziliminden oluşan hegzagonal mesofazları ( $H_1$ ) oluşturur. Disk miseller ise bir çözücü-ayırımı çift tabaka fazı olan “lamellar” fazı ( $L_\alpha$ ) meydana getirir.

Surfactant amfifiller tarafından oluşturulan liyotropik mesofazlara ek olarak, diğer iki tipten hiç biri *cmc* göstermez. Bu liyotropik fazlardan ilki katı-çubuksu polimerlerdir ve sulu ve sulu olmayan çözücülerde mesofaz oluşturabilirler. Bu mesofazlar nematik ya da hegzagonal tiptedir. Örnek olarak polimerik metal asetilid komplekslerini (vide infra) ve DNA'yı verebiliriz. Diğer tip ise genellikle, kromonik fazlar olarak tanımlanan liyotropik kolumnar fazlar oluşturan düz ve aromatik moleküllerden oluşmaktadır. Bu son sınıf iyonik ya da su içinde mesofaz meydana getiren güçlü hidrofilik periferik fonksiyonlu sistemlerden veya alkanlar gibi apolar çözücülerde mesofaz oluşturan ve apolar alkil zincirleri tarafından çevrelenen termotropik benzeri sistemlerden oluşur (Collings ve Hird, 1997; Donino, vd., 2003).

#### 2.4. Yapı ve Mesogenite İlişkisi

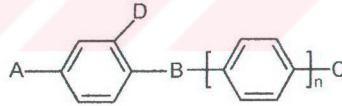
Sıvı kristallerin herbiri geçiş sıcaklıkları, erime noktası değerleri ve belirli faz morfolojisi veren kendine ait yapısal özel parçaların kombinasyonlarına sahiptir. Maddelerin fiziksel özelliklerini belirlemede yapısal parçaların kombinasyonları önemli bir yere sahiptir. Sıvı kristal fazların hem sterik hem de polarite özellikleriyle sınırlanır. Örneğin sıvı kristal fazları sadece spesifik moleküler yapılı maddelerde gözlenir. Spesifik bir sıcaklık aralığında üretilen sıvı kristal fazın, uygulamalarda kullanılabilmesi için moleküler yapısı ve fiziksel özelliklerinin uygun bir kombinasyonda olması gerekir.

Sıvı kristal maddelerin yapı-özellik ilişkisinde aydınlatılması gereken bazı noktaları sıralamak gerekirse bunlar:

- yapısal birimler ve nematik fazın ortaya çıkmasını sağlayan yapısal birimlerin kombinasyonları;
- simektik fazın yapısal özelliklerinin bir tipinden diğerine nasıl değiştiği;
- simektik fazı oluşmasına neden olan bileşiği meydana getiren, eğimli moleküllerin yapısal özellikleri;

- yapısal özelliklerin, sıvı kristal maddelerin fiziksel özelliklerine etkileridir (Collings ve Hird, 1997).

Kalamitik mesogenlerin yapısı, anizotropinin sağlanması için birbirine bağlanmış aromatik (ya da heteroaromatik) halkalardan oluşmuştur. Çekirdek olarak aromatik yapılar (1,4-fenil, 2,5-pirimidinil, 2,6-naftil gibi) alisiklik yapılara oranla (trans-1,4-sikloheksil gibi) daha sık kullanılır. Halkalar doğrudan ya da bağlayıcı gruplarla ( $-CO_2$ ,  $-C=C-$ ,  $-CH_2-CH_2-$  gibi) birleştirilebilir. Bağlayıcı gruplar çekirdeğin lineerliğini ve polarize olabilme anizotropisini muhafaza eder. Kalamitik mesogenler genellikle (Şekil 2.12) üç ya da daha fazla halkadan oluşmakta ve bağlayıcı gruplar (B) sistemin konjugasyonunu korumaktadır. İki uç grup (A ve C) aynı ya da farklı olabilmektedir. Sıvı kristal fazların oluşması için katı çekirdeğin yansız esneklik de gerekmektedir. Molekülün anizotropisini arttırmak ve erime noktasını düşürmek için de gerekli olan esneklik uç gruplar (genellikle bir alkil (ya da alkoksi) grubu) tarafından sağlanır. Uç gruplarda alkil zincirine ek olarak küçük dipolar gruplar da ( $-CN$ ,  $-NO_2$ ,  $-OMe$  gibi) olabilir. Uç gruplar dallanmış olarak ta bulunabilir ve dallanma üniteleri  $CH_3$  gibi non-polar ya da  $CN$ ,  $F$ ,  $CF_3$  gibi polar olabilir. Bu dizayn özellikle molekülün içine kiralik koymak için kullanılır. Bazen molekül bir yan gruba (D) sahiptir. Yan grup olarak  $F$ ,  $Cl$ ,  $CN$ ,  $CH_3$  gibi birçok farklı atom veya grup kullanılabilir. Bununla beraber en çok tercih edilen substituent elektronegativitesinin yüksek ve boyutunun küçük olmasından dolayı florudur (Collings ve Hird, 1997; Donino, vd., 2003).



Şekil 2.12: Kalamitik mesogenlerin genel moleküler yapısı (Donino, vd., 2003).

Kalamitik sıvı kristal maddelerde hem nematik hem simetik faz gözlenebilir. Sıvı kristal fazların teknolojiye kullanılan türlerinden en önemlisi nematik sıvı kristal fazdır. Genellikle tüm ticari sıvı kristal göstergelerinde simetik fazlara göre daha fazla kullanılır. Ayrıca kiral simetik C kristal fazının da gelecekte bir ferroelektrik göstergede kullanılabileceği düşünülmektedir.

Kısa uç zincirlerin kullanılması nematik faz oluşumunu kolaylaştırır. Uç zincirlerin uzun olması moleküllerin tabakalı düzenlenmesine sebep olur. Deney sonuçlarına göre uç birimlerin nematik fazın ortaya çıkmasındaki etkisi şu sıralamayla özetlenebilir:

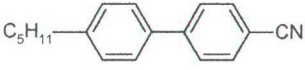


Simektik A fazı, en yaygın simektik faz olmasına rağmen simektik mesofazların bütün çeşitlerini ortaya çıkarmak için benzer yapısal özellikler kullanılır (bunun nedeni bu fazın en düzensiz simektik faz olması olabilir). Ayrıca özel polar yapısal birimler eğimli simektik fazları üretmek için gereklidir. Bunlardan en yaygını en yüksek düzensizlik derecesine sahip olan simektik C fazıdır. Daha düzenli simektik fazları tanımlamak genellikle zordur ve basit olarak  $S_m$  ya da  $S_mX$  ile ifade edilir. Bir madde simektik mesofazların hepsini göstermez. Birçok maddede simektik fazın birkaç tipi görülebilir ve birçok simektik madde yüksek sıcaklıkta nematik faz gösterebilir.

Simektik fazlar tabakalı yapıdadır ve nematik faza göre daha düzenlidir. Bir simektik fazı oluşturmak için gerekli olan moleküler yapı, moleküller arası çekimlere olanak vermelidir. Simektik fazlar, simetrik moleküler yapısı nedeniyle tercih edilirler. Bu nedenle çekirdekle uyumlu iki alkil/alkoksi uç zincire sahip tamamen aromatik ya da tamamen alisiklik birçok molekül tabaka benzeri bir yapı içinde iyi şekilde istiflenerek simektik fazları oluşturur. Simetrisinin bozulmasıyla ya da çekirdeğin tüm moleküler uzunluklara göre uzun olduğu durumlarda simektik formasyon destabilize olur ve nematik fazın oluşumu kolaylaşır. Ayrıca yan substituentlerin kullanımı, simektik fazları destabilize eden tabakasal istiflenmeyi ayırma eğilimindedir ve bu şekilde nematik faz oluşur. Çekirdek ünitesinin genişlemesi (2,6-disubstitue naftalin çekirdek birimi) tabakasal istiflenmeyi ayırır ve nematik fazı oluşturur. Eğer daha düzenli simektik faz oluşumu için yapısal şartlar uygun olmazsa simektik faz oluşmaz.

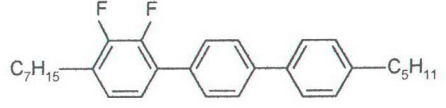
Birçok bileşik nematik faz gösterir. Teknolojik öneme sahip olan nematik fazların dizaynı ve sentezi üzerindeki bilimsel çalışmalar yoğunluktadır. Bu maddelerden bazıları (Bileşik I) nematogendir ve sadece nematik faz gösterir. Diğer bileşikler (Bileşik II) ise simektik mesofaz gösterdikleri sıcaklıkların yukarısında nematik faz gösterirler, bu bileşikler simektogeniktir. Kalamitik (nematik ve simektik) maddelerin yapıları oldukça çeşitlidir ve nematik faz farklı mesofazlar arasında en sık görülen sıvı kristal fazdır.

Nematogenik olan Bileşik I, III ve IV sıvı kristal göstergelerde (LCD) kullanılmaktadır.



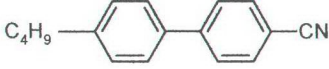
Bileşik I

*K* 24.0 *N* 35.0 *Iso*



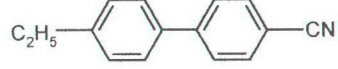
Bileşik II

*K* 56.0 *SmC* 105.5 *SmA* 131.0 *N* 136.0 *Iso*



Bileşik III

*K* 48.0 (*N* 16.5) *Iso*



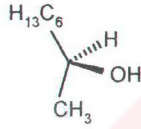
Bileşik IV

*K* 75.0 (*N* 22.0) *Iso*

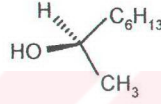
Bileşik I, 24.0 °C'de erir ve 35 °C'ye kadar nematik mesofaz gösterir, 11 °C'lik enansiyotropik nematik faz bölgesi içerir. Bileşik III'de ise isotropik sıvıya 48 °C'de geçilir ve 16.5 °C'ye soğutulmasıyla nematik faz görülür. Sonuç olarak nematik alan enansiyotropik değil, monotropiktir. Bileşik IV ise daha yüksek sıcaklıkta erir ve aşırı soğutmayla nematik faz oluşur (Collings ve Hird, 1997).

### 3. KİRAL SIVI KRİSTALLER

Dört farklı substituentin bağlı olduğu bir tetrahedral  $sp^3$  C atomu “kiral” olarak adlandırılmaktadır. Başka bir deyişle birbirinin ayna görüntüsü olduğu halde üst üste çakışmayan cisim ya da moleküller olarak tanımlanabilir. Kiral bileşikler asimetric molekül yapılarını belirtmek için kullanılır. Birbirinin ayna hayali olan kiral bileşikler, birbirinin “enansiyomer”idir. Örneğin 2-oktanol kiraldır ve genellikle kiral sıvı kristallerin sentezinde kullanılır. Aşağıda görülen (S)-2-oktanol ve (R)-2-oktanol bu maddenin izomerleridir.



(S)-2-oktanol



(R)-2-oktanol

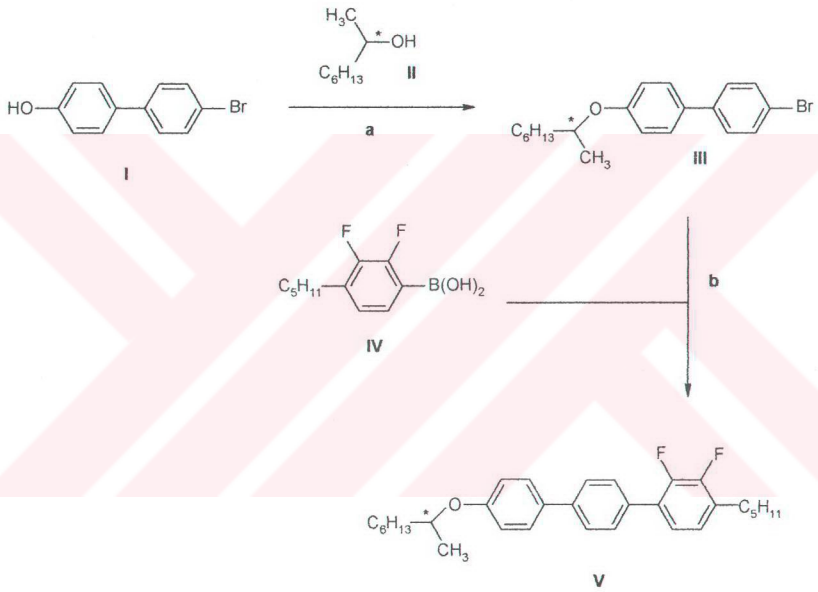
Fonksiyonel grupların uzaydaki konumları optiksel aktiviteden sorumludur. Örneğin bir enansiyomerin polarize ışık düzlemini döndürme yönü ayna görüntüsüyle zıt yönde fakat aynı dönme büyüklüğündedir. Enansiyomerlerin birebir oranındaki karışımı rasemik karışımı oluşturur. Rasemik karışımlar polarize ışık düzlemini çeviremez.

Kiral bileşikler ender olarak görülen sıvı kristal fazı oluşturma özelliğini göstermektedir. Sıvı kristal faz düzenindeki bir akışkanın sahip olduğu kiral moleküller, makroskopik sıvı kristal faz yapısının kiral olmasını sağlamaktadır. Kiral sıvı kristal molekülleri, heliks yapısında asimetric kiral bir yapı oluşturmaktadır. Heliks yapısı el gibidir. Örneğin bir enantiyomer sağ el heliksi oluştururken diğeri sol el heliksi oluşturmaktadır. Kiralite formu, moleküler kiralitenin, dolayısıyla sıvı kristal moleküllerinin uygun dizaynının sonucudur. Sıvı kristallerin kiralitesi, üzerinde hala araştırmaların sürdüğü özel ve geniş bir konudur.

Birçok kiral bileşik yüksek optiksel saflıkta *R* ve *S* enantiyomerleri halinde mevcuttur, bazıları da özel sentetik yöntemlerle hazırlanabilmektedir. Bu aşamada rasemikleşme riski gözönünde bulundurulurken, kiral bileşikler dikkatli bir şekilde seçilmelidir (Collings ve Hird, 1997).

### 3.1. KALAMİTİK KİRAL SIVI KRİSTALLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Kiral 2-butanol ve kiral 2-oktanol bileşiklerinin R ve S isomerleri kiral mesogenik materyallerin sentezinde yaygın olarak kullanılır. Şekil 3.1 de verilen bir örnekte mesogenik V bileşiği, kiral oktanolün Mitsunobu reaksiyonu ile elde edilen bileşik III üzerinden sentezlenir. Kiral ünitenin stereokimyası, kiral karbonda meydana gelen reaksiyon sırasında tersine çevrilir.

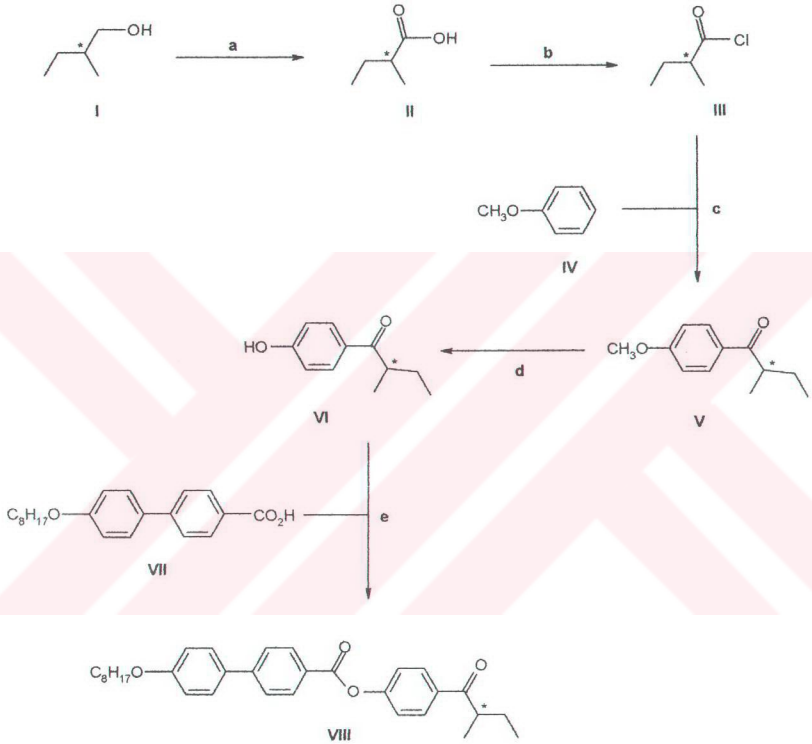


**a:** DEAD,  $PPh_3$ , THF

**b:**  $Pd(PPh_3)_4$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CH_3OCH_2CH_2PCH_3$ ,  $H_2O$

Şekil 3.1 Kiral oktanolün Mitsunobu reaksiyonu ile mesogenik bileşiğin sentezlenmesi (Collings ve Hird, 1997).

Kiral 2-metil-1-butanol, yaygın olarak sıvı kristallerin sentezinde kullanılmış doğal bir üründür. Şekil 3.2’de kiral birim, önce asit klorüre dönüştürülür ve Friedel–Crafts açılışu ile çekirdek ünitesine bağlanır. Kiral kısım tasarlanan mesogen birimine bağlandıktan sonra diğer reaksiyonlar, akiral mesogenler için kullanılan sentez yöntemleri ile aynıdır.

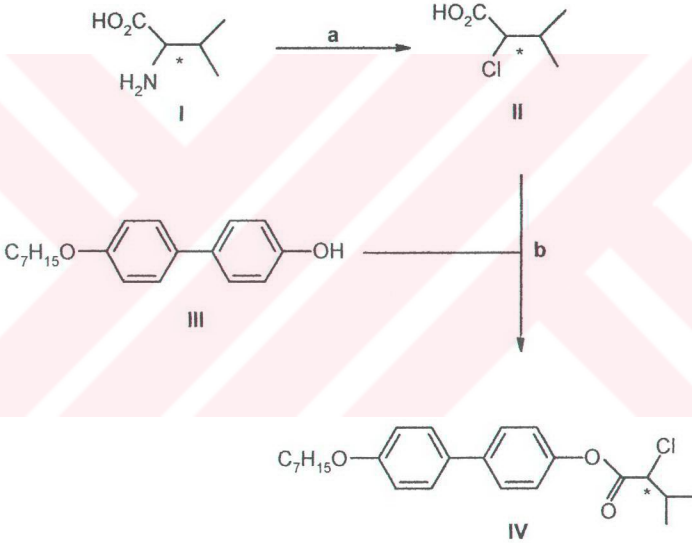


*K* 75 (*SmX* 65) *SmC*\* 130 *SmA* 186 *Iso*

**a:**  $\text{KMnO}_4$ ; **b:**  $\text{SOCl}_2$ ; **c:**  $\text{AlCl}_3$ ; **d:**  $\text{AlBr}_3$ ; **e:** DCC, DMAP.

Şekil 3.2 Kiral sıvı kristal oluşumu (Collings ve Hird, 1997).

Amino asitler, enansiyomerlerinin yüksek oranda bulunabilmesi nedeniyle, kalamitik molekül geometrisine sahip kiral sıvı kristal (özellikle ferroelektrik uygulamalar için tasarlanan sıvı kristal bileşiklerin) sentezlerinde sıklıkla kullanılan kiral birimlerdir. Şekil 3.3'de bu tür bir senteze örnek verilmiştir. Önce amino asit diazolandırılır ve amino grubu klor ile yer değiştirir. Bileşik II' deki asit grubu bileşik IV'i vermek üzere ester reaksiyonu ile mesogenik çekirdek ünitesine bağlanır. Bileşikdeki klor yüksek polarizasyon sağlar fakat bileşiğin kararsızlığından dolayı böyle maddelerin kullanımı sınırlıdır. Bileşiğin flor substitüe analogları daha kararlıdır. Bu daha kararlı maddeler Şekil 3.3'de gösterilen benzer yollarla elde edilirler fakat verim çok düşüktür.

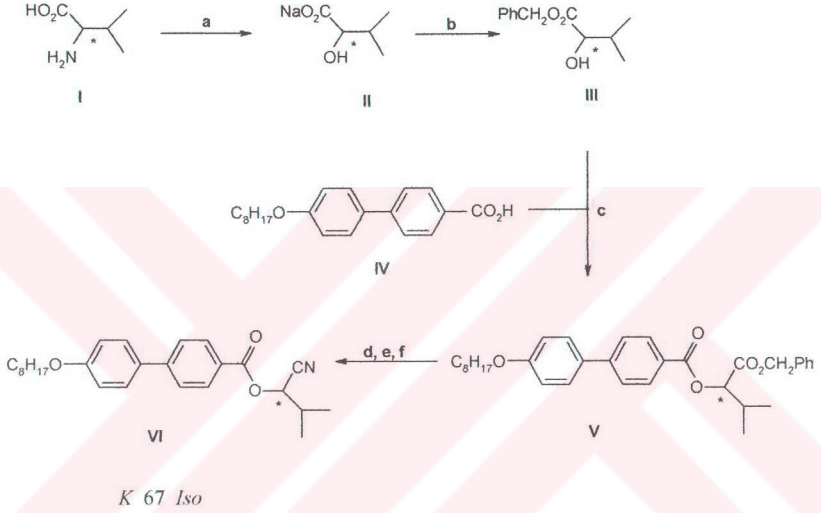


*K 72 (SmX 71) SmC\* 73.5 SmA 81.5 Iso*

**a:**  $NaNO_2$ , der.  $HCl_2$ ; **b:** 1)  $SOCl_2$ ; 2) III, piridin

Şekil 3.3 Aminoasitlerden kiral sıvı kristal maddelerin sentezi (Collings ve Hird, 1997).

Amino asitlerden başlanan diğer bir yöntemde (Şekil 3.4), amino grubu diazotlama reaksiyonu üzerinden hidroksil grubu ile yer değiştirir. Bileşik II'deki asit grubu benzil grubu ile esterleşir ve hidroksil grubu ile mesogenik üniteye bağlanır. Bileşikte karboksilik asit kısmının tamamen korunması, onun amaçlanan maddedeki (bileşik VI) siyano grubuna, klasik kimyasal reaksiyonlar sayesinde değişmesine izin verir. Polar siyano grubu ferroelektrik karışımlarda kendiliğinden yüksek polarizasyon sağlar.

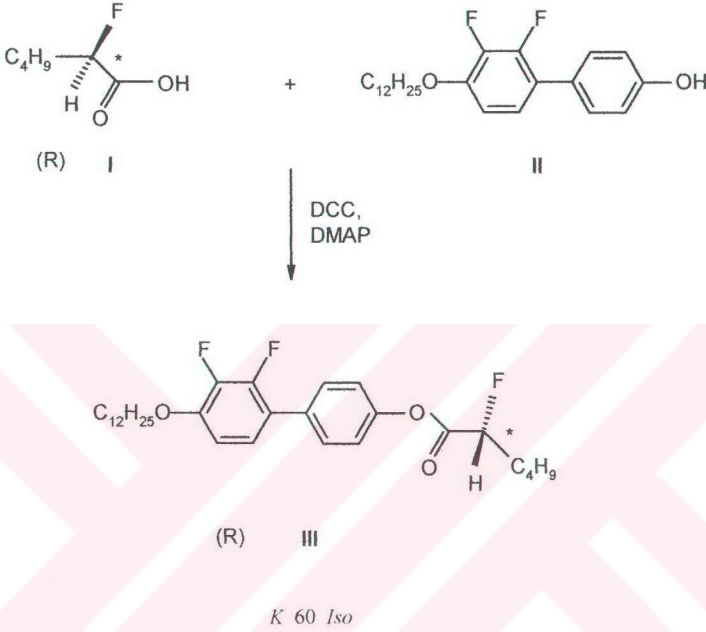


**a:**  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; **b:**  $\text{PhCH}_2\text{Br}$ , DMF; **c:** DCC, DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; **d:**  $\text{H}_2$ , Pd/C, EtOAc; **e:** (1) oksalil klorid, DMF; (2)  $\text{NH}_3$  (aq); **f:** tiyonil klorid, DMF.

Şekil 3.4 Aminoasitlerden diğer bir yolla kiral sıvı kristal maddelerin sentezi (Collings ve Hird, 1997).

Rasemik etil-2-floroheksanoat'ın lipaz enzimi ile enansiyomerlerine ayrılması ile elde edilen S ve R izomerleri de, kiral mesogenlerin elde edilmesinde kullanılan kiral birimlerdir. İzomerler hidroliz edildiklerinde sadece S izomer elde edilmiştir. Elde edilen asit tekrar esterleştirilerek enansiyomer seçicilikle R isomeri izole edilinceye kadar tekrar tekrar hidroliz edilirse R isomerde elde edilir.

Şekil 3.5'te kiral asitten (bileşik I) başlanarak basit olarak ester reaksiyonu ile elde edilen mesogen görülmektedir.



Şekil 3.5 Kiral bir asitten ester reaksiyonu ile mesogen sentezi (Collings ve Hird, 1997).

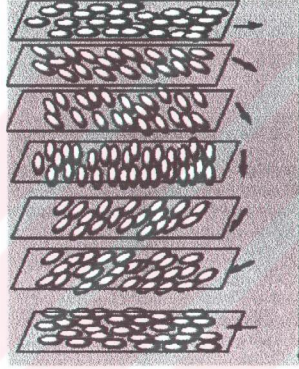
### 3.2. Kiral Nematik (Kolesterik) Fazlar

İlk termotropik sıvı kristal madde olan kolesterol benzoat, 1888'te Avustralyalı botanist Reinitzer tarafından keşfedilmiştir ve kiral nematik faz özelliği göstermektedir. Bu doğal ürün, kolesterol bazlı diğer bazı maddeler gibi asimetrik moleküler yapıya sahiptir ve optikçe aktiftir.

Tarih boyunca kiral nematik faz ( $N^*$ ), kolesterik faz olarak da adlandırılmıştır. Bunun nedeni bu fazı gösteren ilk materyallerin kolesterol türevidir. Günümüzde kiral nematik faz (kolesterik faz) gösteren kiral maddelerin kolesterine benzemeyen çok farklı tipleri vardır.

Kiral nematik faz, az miktarda bir kiral maddenin (mutlaka sıvı kristal yapıda olması gerekmez) nematik bir maddeye eklenmesiyle elde edilebilir.

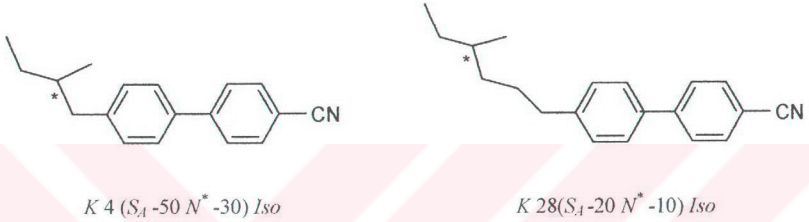
Şekil 3.6'da görüldüğü gibi kiral nematik fazın yapısı, nematik fazdaki gibi sıvı kristal moleküllerinin yönlendirici vektör etrafında paralel olarak düzenlenmesinden oluşur. Molekülün asimetrisi eksenin hafif ve kademeli bir rotasyonuna neden olmaktadır. Dereceli yönlendirici vektör değişimi spesifik bir sıcaklığa bağlı adıma sahip olan heliksi tanımlar. Kiral nematik faz bir eksen boyunca dönmeye sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda moleküller yüksek termal enerjiye sahiptirler, bu nedenle yönlendirici vektörün değiştiği yerdeki açı genişler ve adım kısalır. Sıcaklık düştükçe adım uzunluğu artar. Sıcaklıkla adım eğilimi ters orantılıdır (Collings ve Hird, 1997).



Şekil 3.6: Kiral nematik faz yapısı [2].

Heliks yapısı, heliksin adım uzunluğuna eşit dalgaboyundaki ışığı seçici olarak yansıtma özelliğine sahiptir. Dolayısıyla kiral nematik madde, heliks eksenleri ışığın yayılma yönüne paralel olacak şekilde dizilmelidir. Adım uzunluğu görünür ışığın dalga boyunun düzeninde ise; renkler seçici şekilde yansıtılır. Adım uzunluğu sıcaklığa bağlı olduğundan, yansıtılan ışığın rengi de sıcaklığa bağlıdır. Kiral nematik (kolesterik) maddelerin endüstride başarıyla kullanılmasının temelinde bu prensip vardır. Uygulama alanlarına örnek olarak termokromik termometre aygıtları ve sıcaklıkla rengi değişen diğer gereçleri (mürekkep, boya, giysi gibi nesnelere) verebiliriz (Collings ve Hird, 1997).

Reaksiyona girme kolaylığı açısından kiral birim çoğunlukla uç zincirde bulunur. Uç zincire genellikle dallanmış zincirden bir kiral merkezin dahil edilmesi ile büyük bir sterik etki oluşur. Bu etki berraklaşma noktasını düşürür. Kiral nematikler için model olarak kullanılacak madde nematik bir madde ise, berraklaşma noktası, kiral kısımların sterik etkisini uygun duruma getirmek için oldukça yüksek olmalıdır. Örneğin Şekil 3.7’de görülen siyanobifenil bileşiklerinde, berraklaşma noktası düşük olan nematik faz gösterir. Dolayısıyla kiral uç zincir kullanıldığında kiral nematik faz nadir görülür, sadece erime noktası düşük olur.



Şekil 3.7: Siyanobifenil bileşikleri (Collings ve Hird, 1997).

Sıvı kristal faz kararlılığının zayıflaması, erime noktasının düşmesi ve kiraliteyi oluşturan dallanmış bir zincir, viskoziteyi artırır. Yüksek viskozite kiral nematik maddelerin termokromik uygulamalarında bir sorun oluşturmaz.

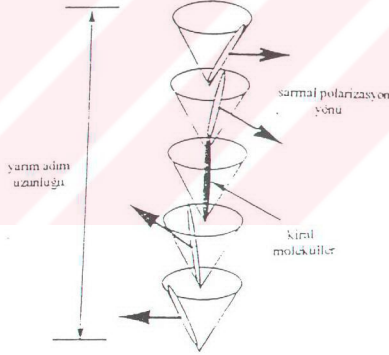
Kiral maddeler sıvı kristal olmayabilirler. Ancak bazı sıvı kristal göstergeler için nematik karışımlara eklenmesi gerekir. Örneğin, nematik göstergede 90°'lik heliks dönüşü (çeyrek heliks dönüşü) tepede ve alt tabakalarda düşey moleküler düzenlenmeyle meydana gelir. İki olası dönüş yönü vardır. Kiral bir maddeden küçük bir miktar karışıma eklenerek aygıtın her yerinde aynı dönme yönü sağlanır (Collings ve Hird, 1997).

### 3.3. Kiral Simetiklik Faz

Çok sayıda farklı tipte simetik sıvı kristal fazlar ( $S_C^*$ ,  $S_I^*$ ,  $S_F^*$ ) ve kiralite formu yaratabilen kiral simetik mesofazlar ( $J^*$ ,  $G^*$  ve  $K^*$ ,  $H^*$ ) mevcuttur. Kiral simetik mesofazların kiralite formu heliksel yapıdadır. Ancak heliks kiral nematik fazdaki heliksten farklıdır. Eğimli kiral simetik fazların çok sayıda olmasına ek olarak, Şekil 3.8’de görülen kiral simetik C fazı bu kategorideki en önemli fazdır; daha az düzenli ve daha az viskozdur. Kiral simetik C fazı ferroelektrik göstergelerde kullanılır, ancak heliks çözülmüş olmalıdır. Kiral simetik mesofazlarda heliks, kristal yapının çözülmüş etkisi içindedir ve kiralite şekli durdurulmuştur.

Kiral simetik C fazı ( $S_C^*$ ), SmC fazının kiral analogudur. Simetik fazının yapısı tabakalıdır ve tabaka içindeki moleküller normal tabakadan sıcaklığa bağımlı bir açıda (yaklaşık  $25^\circ$ ) eğimlidir.

Simetik C fazının tabakadan tabakaya moleküller eğiklik yönündeki derece derece değişimi heliks olarak tanımlanır. Kiral nematik fazda olduğu gibi, heliks sıcaklığa bağlı bir adıma sahiptir. Yüksek sıcaklıkta eğiklik açısı küçük, adım boyu ise uzundur. Düşük sıcaklıkta ise eğiklik açısı daha büyüktür ve adım kısaldır. Sıcaklığın adım üzerindeki etkisi kiral nematik fazlarda normalde görülenin tersidir. Hem kiral nematik hem de kiral simetik C fazı gösteren bir maddede, kiral simetik C fazının adımını genellikle daha uzun olur.  $S_I^*$  ve  $S_F^*$  fazlarının yapıları benzer olarak eğimlidir ve tabakaların eğimli yönleri boyunca helikselidir. Bununla beraber moleküller  $S_C^*$  fazı için olması gerekenden daha düzenli ve adımları daha uzundur.



Şekil 3.8: Kiral SmC (Collings ve Hird, 1997).

Kiral maddelerin bir çoğunda bir kiral simetik C fazının yukarısında, genellikle simetik A fazı ile arasında kiral nematik faz vardır. Ayrıca kiral simetik C sıvı kristal karışımlarının

çoğu mesogenik olmayan kiral maddeler olmasına rağmen yine de kiraliteyi ve diğer ferroelektrik karışımlar için gerekli olan fiziksel özellikleri sağlar.

Kiral simetik C maddelerinin dizaynı ferroelektrik cihazlarda kullanılabilmesi için yüksek polarizasyona ( $P_s$ ) ve düşük viskoziteye sahip olacak şekilde yapılmalıdır. İyi bir ferroelektrik karışım için materyalde bulunması gereken özellikler şunlardır:

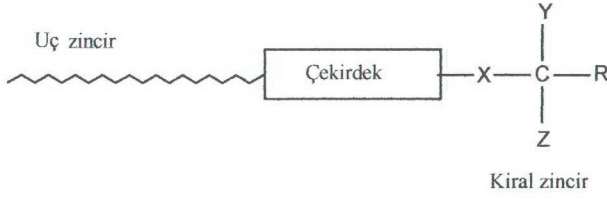
- düşük erime noktası (oda sıcaklığının altında)
- daha önce düzenli simetik fazların olmadığı geniş SmC alanı
- Iso-N-SmA-SmC şeklinde faz soğuma sırası
- 22.5°'lik eğiklik açısı ( $\theta$ )
- düşük optiksel anizotropi
- negatif dielektrik anizotropi
- yüksek dielektrik biaksiyalite
- yüksek kimyasal ve fotokimyasal kararlılık.

Simetik C fazının bulunduğu maddelerin az bir kısmı ferroelektrik gerçek kristal maddeler için uygundur. Gerçek kristal karışımı seçildiğinde bir kiral "dopant" gerekir. Kiral "dopant", ferroelektrik karışıma aşağıdaki özellikleri kazandırmalıdır:

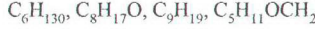
- yüksek spontane polarizasyon ( $P_s$ )
- uzun nematik adım
- gerçek kristal ve "dopant" arasında iyi erime kabiliyeti ve uygunluk

Kiral "dopant" mesogenik olmasa da mesogenik benzeri bir yapıya sahip olmalıdır. Gerçek kristal karışımların özelliklerini korumaya yardım etmelidir. Bu nedenle gerçek kristal maddelerin yapısına benzemesi tercih edilir. Sıvı kristal karışımları içindeki kiral maddelerin bir kısmı sıvı kristal değildir ya da sıvı kristal fazları ferroelektrik karışımların fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerinden daha az önemlidir (Collings ve Hird, 1997).

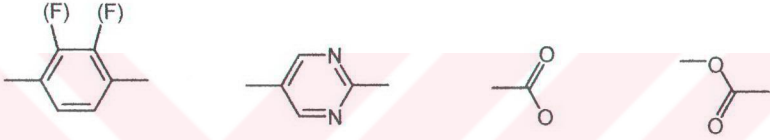
Ferroelektrik karışımlar için kiral materyallerin genel bir yapısı Şekil 3.9'da özetlenmiştir.



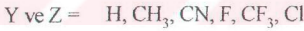
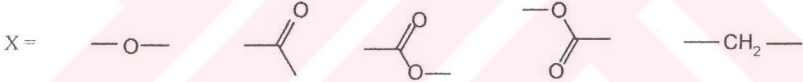
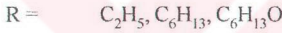
Genel uç zincir birimleri:



Çekirdek içinde bulunan genel birimler:



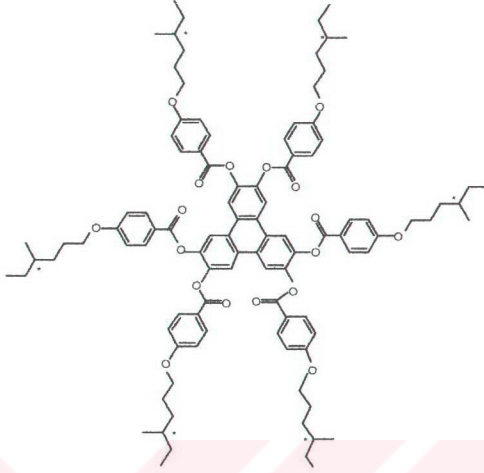
Genel kiral merkez birim kombinasyonları:



Şekil 3.9: Ferroelektrik karışımlar için kiral materyallerin genel yapısı (Collings ve Hird, 1997).

### 3.4. Kiral Diskotik Fazlar

Diskotik esas birimini saran çevresel birimlerin bir ya da daha fazlasının içine bir kiral birimin dahil edilmesiyle, diskotik sistemler kiral yapılabilir. Kiral diskotik nematik faz ( $N_D^*$ ), kalamitik nematik faza benzer şekilde, heliks olarak tanımlanan fazın başından sonuna kadar yönlendirici vektörün kademeli dönüşüne sahiptir. İlk kiral diskotik sıvı kristaller (Şekil 3.10) bütün çevresel birimleri kiral olan bir yapıya sahiptir ve sadece kiral nematik diskotik faz ( $N_D^*$ ) gösterir.



Şekil 3.10: Kiral diskotik faz gösteren bir molekül (Collings ve Hird, 1997).

Kiral merkezdeki dallanmış zincirlerin sterik etkisi moleküllerin sütun içerisindeki istiflenmesini engeller. Düzlemsel aromatik esas birimin geniş boyutu yüksek berraklaşma noktası sağlar. Sıvı kristal eğilimi çevresel zincirlerin çeşidine bağlıdır (Collings ve Hird, 1997; Donino, vd., 2003).

### 3.5. Kiral Sıvı Kristal Bileşik Tipleri

Kiral mesogenik bileşikler genellikle düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerdir ve oldukça çeşitli olmasına rağmen, kiral kısımın sıvı kristal arasındaki ilişkiye bağlı olarak üç alt grup halinde incelenebilirler. Aşağıda Şekil 3.11’de şematik olarak sınıflandırılan kiral bileşiklerde 1. grupta kiral merkez veya kiral merkezler, etkin sıvı kristal çekirdeğine bitişik olan yan alkil zincirlerinde yer alır. Bileşik moleküle bağlı iki ya da daha fazla kiral yan gruba sahip olabilir. 1. Grup maddeler, sentezlerinin kolaylığı ve kimyasal ara ürün olarak kullanılabilmeleri nedeniyle tercih edilen kiral sıvı kristal bileşikleridir. 2. Grup maddelerde ise kiral merkez iki sıvı kristal çekirdek birimleri arasında bulunur. Yapısı dimerleşmiş ya da çiftleşmiş bir moleküle benzer. Kiral grubu taşıyan esnek birimin uzunluğu değiştirilerek moleküllerin özellikleri değiştirilebilir. Bu da merkez eksenin dönme serbestliğini sınırlayan prosesle oluşur. Ancak bu maddelerin bir dezavantajı vardır. Genellikle polarize olabilen

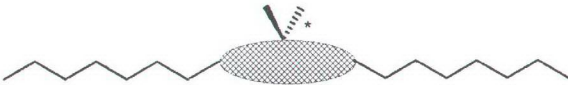
çekirdek birimleri ( $sp^2$ -hibridize karbon iskeleti), apolar bir kısım ( $sp^3$  hibridize karbon iskeleti) tarafından ayrılmıştır. Böylece çekirdeklerin etkin konjugasyonu önlenir ve oluşabilecek herhangi bir sıvı kristal özelliği kararsız hale gelir. 3. Grup bileşiklerde ise kiral merkez bir şekilde etkin sıvı kristal çekirdeğe birleşmiştir. Sınıflandırılan bu üç grup kiral bileşik şematik olarak Şekil 3.11'de gösterilmiştir (Demus vd., 1998).



1. Grup Kiral Bileşikler; Kiral uç zincirin bağlı olduğu sıvı kristal çekirdek.



2. Grup Kiral Bileşikler; İki sıvı kristal çekirdek arasındaki esnek kiral zincir.

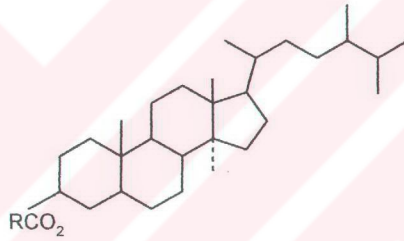


3. Grup Kiral Bileşikler; Kiral kısım yada yapısal moleküler asimetri sıvı kristal çekirdeğe bağlı.

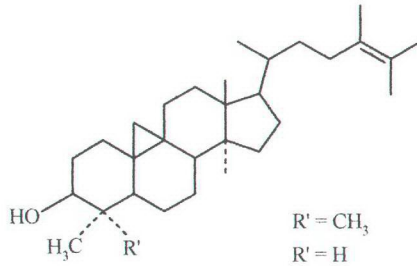
Şekil 3.11 Kiral kısım ve çekirdek biriminin pozisyonuna göre kiral sıvı kristal bileşiklerinin sınıflandırılması (Demus, vd., 1998).

### 3.5.1. Kolesteril Bileşikleri

Kolesteril esterler, sıvı kristal olarak tanımlanan ilk maddelerdir ve sterol bazlı sıvı kristal sistemlerdir (Demus vd., 1998). Kolestrolün yapısı (Bileşik I), esterlerinin mesofaz oluşturma nedenini kısmen açıklar. Onyediy karbon atomu, üç tanesi altı üyeli, bir tanesi de beş üyeli olan dört adet birbirine yapışık halka oluşturur. Bu da bir simetri merkezi olmayan, görelî ve katı benzeri sert bir yapı oluşturur. Onyediy karbon atomunda, yedi karbon kiral ya da asimettiktir. Bunun sonucu olarak optikçe aktiftirler ve 3. grup kiral bileşikler sınıfına girerler (Gray, 1956). Türevleri kolesterik faz gösteren kolesterol sadece doğal olarak bulunmaz, sentezlenebilir. Örneğin triterpenoidlerden olan 24-metil sikloartenol' ün (Bileşik II) laurat, miristat ve palmitat esterleri ilk olarak muz kabuğundan izole edilmişlerdir (Demus vd., 1998).



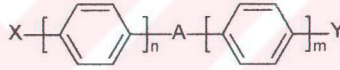
Bileşik I



Bileşik II

### 3.5.2 Birinci Tip Kiral Sıvı Kristal Bileşikleri

Kolesteril esterler gibi bir çok madde, viskozite ve dielektrik anizotropisi gibi bazı fiziksel özellikleri nedeniyle elektrooptik gösterge endüstrisinde kullanımı uygun değildir. Bunların yerine tercih edilen yeni kirale maddeler, nematogenik maddelerdir. Bu bileşiklerin mutlaka mesogenik olmaları gerekli değildir, yapıları nematik bileşiklere benzer olduğu için bu maddelerin nematik sıvı kristallerle uygun oranlarda karıştırılması ile istenen materyaller elde edilir. Kiral nematogenler; azobenzen türevleri, azometin materyalleri (Schiff's bazları) ve fenil/ bifenil esterleri olmak üzere üç sınıf altında toplanabilir. Aynı zamanda (R)-2-(4-hidroksifenoksi)-propanoik asit türevleri ve bazı misel oluşturan kirale nematik sıvı kristaller de birinci tip kirale sıvı kristal bileşikler olarak incelenebilir. Bu sınıflandırma Şekil 3.12'deki genel yapı ile gösterilebilir (Demus vd., 1998).



X ve Y = Alkil veya alkoksi (kirale ya da rasemik)

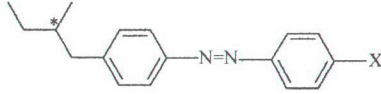
n ve m = 1 veya 2

A = -N=N-, -CH=N- veya -CO<sub>2</sub>-

Şekil 3.12: Sterol bazlı olmayan kirale nematogenlerin genel yapısı (Demus vd., 1998).

#### 3.5.2.1 Azobenzen Bileşikleri

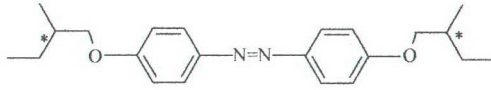
Azo bağlayıcı gruplar, sıvı kristal kimyasında sıklıkla kullanılırlar. Bu gruplardaki bağ, bir substitüe aril diazoniyum tuzu ile uygun şekilde aktive edilmiş substitüe bir benzenoid bileşiği arasındaki reaksiyon sonucu oluşur. (R)-4-(2-metilbutil)-4'-substitüe azobenzenler, kirale azobenzenlerin tipik örnekleridir. Bunlar, (+)-2-metilbutilbenzen gibi kirale başlangıç maddelerinden elde edilirler. Aşağıda bu bileşiklere (Bileşik I ve II) ait örnekler verilmiştir (Demus vd., 1998).



X = OC<sub>3</sub>H<sub>11</sub>; K 31.8 N\* 65.6 *Iso* (Hsu ve Dolphin, 1977).

X = OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; K 35.9 N\* 58.2 *Iso* (Hsu ve Dolphin, 1977).

Bileşik I

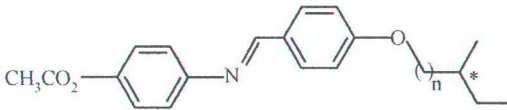


K 112 *Iso*; β = 4.7 (Demus vd., 1998).

Bileşik II

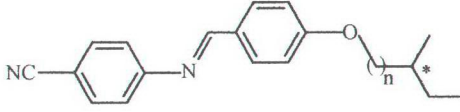
### 3.5.2.2. Azometin Bileşikleri

Azometin grupları (ya da Schiff Bazı), azo bağlayıcı gruplara benzer olarak birçok mesogende kullanılan bağlayıcı bir gruptur ve birçok kiral nematik maddenin sentezlenmesinde yer alır. İki halkalı azometinler olan Bileşik I ve II, düşük termal stabiliteye ve dar bir faz aralığına sahip olan kiral nematik faz gösterir. Bileşik III gibi üç halkalı maddeler yüksek termal stabiliteye sahiptir. Bu mesogenlerdeki azometin bağı (-CH=N-), maddenin rengini verir fakat kolay hidrolizlendiği için bu durum bazı uygulamalarda dezavantaj olarak değerlendirilebilir (Demus vd., 1998).



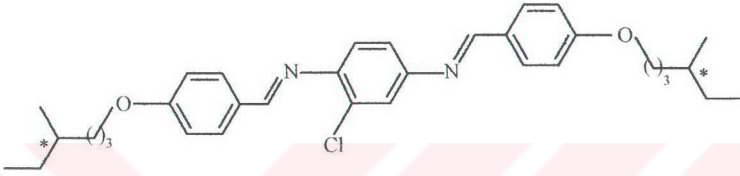
n = 1; K 70.0 (N\* 56.0) *Iso* (Castellano vd., 1974).

Bileşik I



$n = 3$ ;  $K$  40.0  $SmX^*$  48.0  $N^*$  66.0  $Iso$  (Castellano vd., 1974)

Bileşik II

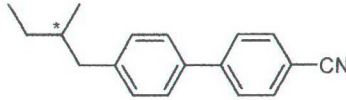


$K$  50 ( $SmX^*$  43.5)  $N^*$  146  $Iso$  (Castellano vd., 1974)

Bileşik III

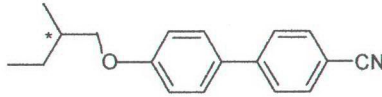
### 3.5.2.3. Bifenil Bileşikleri

Bazıları çok düşük termal faz stabilitesine sahip olmasına rağmen, iyi bir sıvı kristal karakter gösteren bu nematik maddelerin, kiral modifikasyonu, twisted nematik ve supertwisted nematik göstergelerde kullanılan elektrooptik karışımlarda, reverse twist dopants olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu bileşiklere spesifik örnek olarak  $-30$  °C'de bir  $N^*$ - $Iso$  geçişi gösteren (S)-4-(2-metilbutil)-4'-siyanobifenil (Bileşik I) ve  $9$  °C'de bir monotropik faz gösteren (S)-4-(2-metilbutiloksi)-4'-siyanobifenil (Bileşik II) verilebilir (Gray ve Donell, 1976).



$K$  4 ( $SmA^*$  -54  $N^*$  -30)  $Iso$  (Gray ve Donell, 1976).

Bileşik I



K 53.5 (N\*9) Iso (Gray ve Donell, 1976).

## Bileşik II

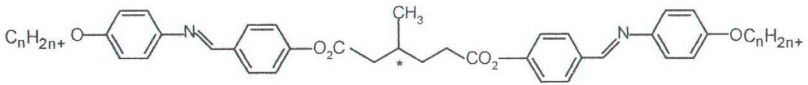
## 3.5.3. İkinci Tip Kiral Bileşikler

Bu sınıfa ait maddeler düzenlenebilir ve esnek bağlayıcı birimin uzunluğu değiştirilerek kiral merkezle ilgili hareket sterik olarak sınırlandırılabilir (Demus vd., 1998).

## 3.5.3.1. (R)-3-Metiladipik Asidin Azometin Ester Türevleri

Bu maddelerin ilk örnekleri Çizelge 3.1'de gösterilen yapıları sahip olan *bis*-azo-metinlerin (Bileşik I ve Bileşik II) bir homolog serisine aittir (Barbera vd., 1989). (R)-3-metiladipik asit ile 4-hidroksibenzaldehitin *bis*-[4-formilfenil](R)-3-metiladipat'a esterifikasyonu ile elde edilirler. Daha sonra uygun 4-alkoksi-anilinle kondanse edilerek istenen *bis*-azometindimer elde edilir. Bu homolog serisinde sadece ilk üyeler (etoksi (Bileşik I), butoksi (Bileşik II) ve heksiloksi (Bileşik III)), kiral nematik faz gösterirler. Çizelge 3.1'de bu maddelerin geçiş sıcaklıkları verilmiştir (Demus vd., 1998).

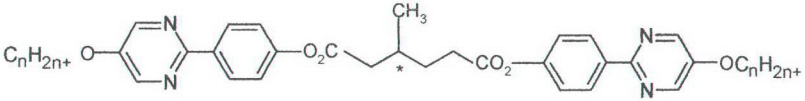
Çizelge 3.1 3-metiladipik asit ve 4-hidroksibenziliden-4'-alkoksianilinden türeyen diesterlerin geçiş sıcaklıkları (Demus vd., 1998)



Bileşik no	n	Geçiş sıcaklıkları (°C)
Bileşik I	2	K 156.3 N* 236.6 Iso
Bileşik II	4	K 154.6 Sml 158.5 Sm2 169.3 N* 210.9 Iso
Bileşik III	6	K 122.8 Sml 140.0 Sm2 174.7 SmA* 190.0 N* 195.5 Iso

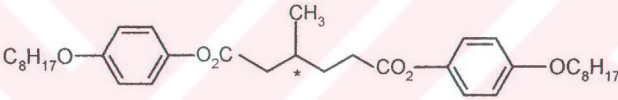
### 3.5.3.2. (R)-3-Metiladipik Asidin Fenil ve 2-Pirimidinilfenil Esterleri

Bunlar *bis*-azometinlerden farklı olarak 2-pirimidinilfenil (Bileşik I ve Bileşik II) ve fenil çekirdek birimleri (Bileşik III) içerirler. Disikloheksilkarbodiimid (DCC) ve 4-*N,N*-dimetilaminopiridin katalizörü kullanılarak, (R)-3-metiladipik asidin uygun substitue fenol ile esterifikasyonu ile elde edilirler. Bu iki sınıfın üyelerinin yapıları ve faz geçişleri Bileşik I ve III'te gösterilmiştir. 2-pirimidinilfenil bazı bileşikler (Bileşik I-II) için geçiş sıcaklıkları sadece dar bir aralıkta monotropik kiral nematik faz gösterirler (Demus vd., 1998).



Bileşik I;  $n = 7$ ;  $K$  139.6 ( $N^*$  136.9) *Iso* (Demus vd., 1998).

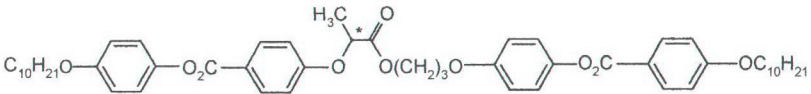
Bileşik II;  $n = 8$ ;  $K$  130.9 ( $N^*$  127.7) *Iso* (Demus vd., 1998).



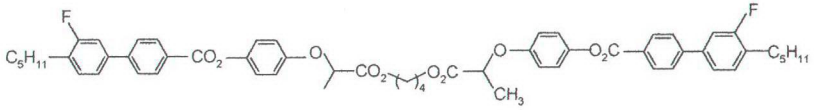
Bileşik III; e.n.: 56.7 °C (Demus vd., 1998).

### 3.5.3.3. Laktik Asid ya da 1,2-Diollerden Türeyen Kiral Dimerik Mesogenler

(R)-2-oksipropanoloksi kısmı, tanımlı ve benzer olmayan sıvı kristal çekirdek sistemleri arasında kiral birim olarak yer alır. Tipik yapıları Bileşik I ve II ile gösterilebilir. Bileşik I dar bir bölgede monotropik kiral nematik ve simektik A\* fazı gösterirken, bileşik II, dar bir enansiyotropik kiral nematik ve monotropik simektik A\* fazı gösterir. Buradan, laktik asid türevi (R)-2-oksipropanoiloksi kısmının sıvı kristal faza tamamen uygun olmadığı sonucu çıkarılabilir. Bu da sıvı kristal çekirdekleri arasındaki zayıf konjugasyondan ya da moleküllerin lineer olmayan doğasından kaynaklanabilmektedir (Demus vd., 1998).



Bileşik I;  $K$  104.9 ( $SmA^*$  80.4  $N^*$  83.7) *Iso* (Marcos vd., 1993).



Bileşik II,  $K_1$  59.3  $K_2$  99.0 ( $S_{mA}^*$  98.6)  $N^*$  109.6 *Iso* (Demus vd., 1998).

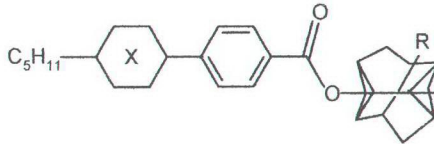
### 3.5.4. Üçüncü Tip Sıvı Kristal Bileşikleri

Bu tip kiral mesogenler yapısal olarak alışılmadık ve ilginç sıvı kristal maddeleri içerir. Çekirdek içinde kiral bir atomu yer alması sonucu ya da çekirdeğin uzaysal asimetrisinin bir sonucu olarak oluşan küresel moleküler asimetri sonucu kiralite oluşur. Bir sıvı kristal sisteminin kiralitesi, kiral merkezin mesojenik çekirdeğe yaklaştırılmasıyla, kiral merkez etrafındaki grupların hareketinin sınırlandırılması sonucu artırılabilir (Demus vd., 1998). Kiralitedeki bu artış, heliks adım uzunluğunun kısalması ya da kiral dopantın kendiliğinden polarizasyonundaki artışla kendini belli eder. Bu bileşikler kiral nematik faz göstermelerine rağmen pahalı olmaları, pratik olmayan ayırma teknikleri, kimyasal ve fotokimyasal kararsızlıkları nedeniyle kullanımları sınırlıdır (Geivandov vd., 1989).

#### 3.5.4.1. Trisiklo[4.4.0]<sup>3,8</sup>dekan ya da "Twistane" Türevi Mesogenler

Bu sınıfa örnek olarak (R)-(+)-8-alkiltwistanil (Bileşik I), 4-(*trans*-4-pentilsikloheksil)benzoatlar (Bileşik II) ya da 4'-pentilbifenil-4-karboksilatlar (Bileşik III) verilebilirler ve kiral nematik faz gösterirler (Geivandov vd., 1989). Çizelge 3.2'de (R)-(+)-8-twistanol türevlerinin mezomorfik davranışı gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 (R)-(+)-8- twistanol türevlerinin mezomorfik davranışı (Demus vd., 1998).

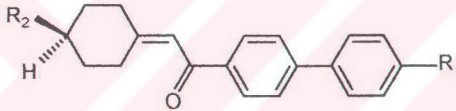


Bileşik no	X	R	Geçiş sıcaklıkları
Bileşik I	Ph	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	K 94.2 N* 119.2 Iso
Bileşik II	Ph	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	K 71.8 N* 126.4 Iso
Bileşik III	Ch	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	K 65.0 N* 124.7 Iso

### 3.5.4.2. Alkil Kiral Sikloheksiliden-etanonlar

Kiral nematik ve simetik faz gösteren sikloheksiliden-etanon türevleri Çizelge 3.3'te örnek olarak verilmiştir. (S)- veya (R)-sikloheksiliden etanon (Bileşik I-II) gibi bileşikler bu sınıfa örnek olarak verilebilir ve kiral nematik faz gösterirler (Scherowsky ve Gay 1989).

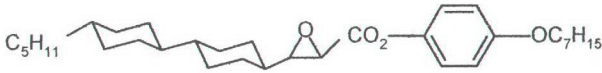
Çizelge 3.3 Arilsikloheksiliden etanon türlerinin mesomorfik davranışları (Demus vd., 1998).



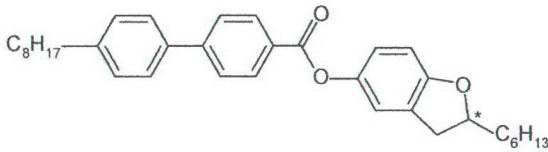
Bileşik no	Konfigürasyon	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Geçiş sıcaklıkları (°C)
Bileşik I	(S)-	C <sub>5</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	K 43 SmX* 63 N* 67 Iso
Bileşik II	(S)-	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	K 65 N* 124 Iso

### 3.5.4.3. Kiral Heterosiklik Mezogenler

Bu sınıfa örnek olarak kiral nematik faz gösteren (2R, 3S)-(-)-4-heptoksifenil 3-[*trans*-4-(*trans*-4-pentilsikloheksil)sikloheksil]oksiran-2-karboksilat (Bileşik I) ve 2-alkil-2,3-dihidrobenzofuran (Bileşik II) verilebilir. Bileşik I'in geçiş sıcaklığından anlaşılacağı gibi kiral nematik faz oldukça yüksek bir termal stabiliteye sahiptir. Bu, yüksek berraklaşma noktasının nedeni, iki sikloheksan halkasının direkt bir sonucu olarak düşünülebilir. Aynı zamanda bu madde simetik A fazı gösterir. Bu epoksit formu kararlıdır. Bunun nedeni elektron çeken karboksil kısmının, halka açılması prosesi eğilimini azaltarak oksiran halkasının bazikliğini azaltmasıdır (Demus vd., 1998).



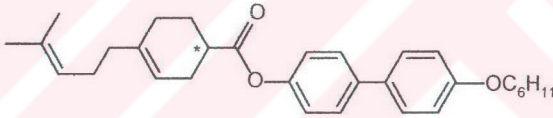
Bileşik I;  $K$  52.0  $SmB^*$  121.0  $SmA^*$  159.7  $N^*$  167.5  $Iso$  (Scherowsky vd., 1990)



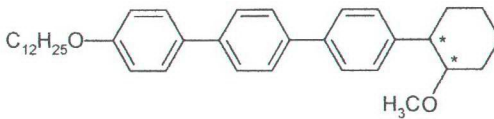
Bileşik II;  $K$  115  $SmC^*$  140  $SmA^*$  183  $N^*$  185  $Iso$  (Demus vd., 1998).

#### 3.5.4.4. Sikloheksandan Türeyen Kiral Mezogenler

Bileşik I ve II bu sınıfa örnek olarak verilebilir (Demus vd., 1998).



Bileşik I;  $K$  79  $Sm_2$  94  $Sm_1$  113  $SmC^*$  132  $SmA^*$  133  $N^*$  150  $Iso$  (Demus vd., 1998).

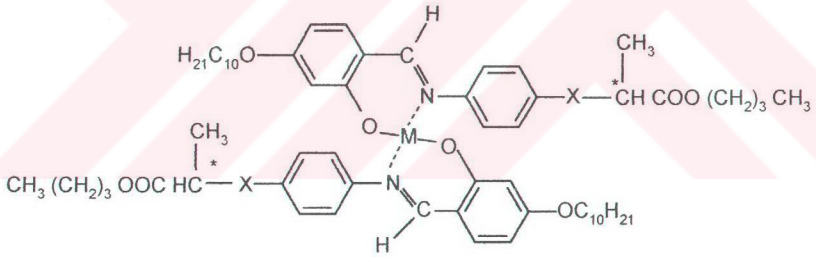


Bileşik II;  $K$  120.1  $SmA^*$  127.4  $N^*$  139.9  $Iso$  (Demus vd., 1998).

### 3.6. Kiral Metal Kompleksleri

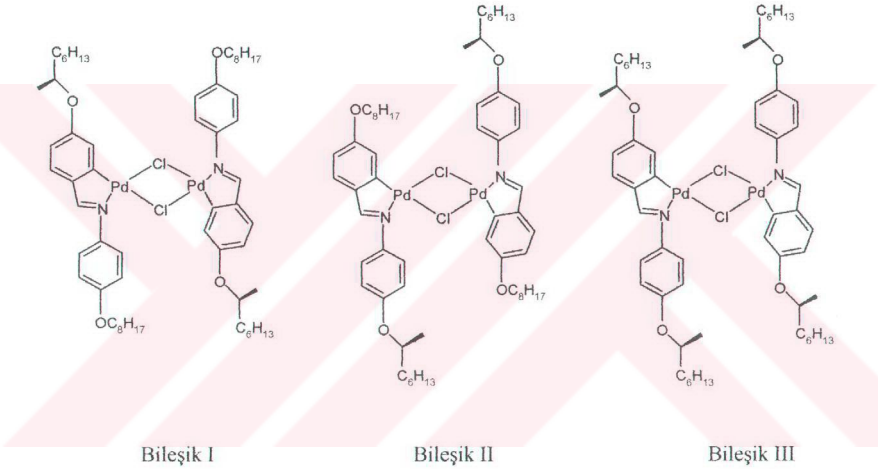
İmin ligantları molekül içinde bir stereogenik merkez birleşimi ile modifiye olabilmektedir. Örnek olarak kirial kısım olarak L-butil laktat ve metal merkez olarak bakır (II) ve oksovanadyum (IV)'ün birleşimini verebiliriz. Bu kompleksler ferroelektrik özellik gösteren ilk paramagnetik metalomesojenlerdir. Başka bir yaklaşım ise aynı kirial uçlu fakat kirial metal merkez olarak paladyum (II) içeren sistemler üzerine kurulmuştur. Ligandların farklı yapısal modifikasyonları üzerinde yapılan çalışmalar, mesomorfik özelliklerin kirial karbon ve katı çekirdek arasındaki mesafeye yakından ilişkili olduğunu göstermiştir. Dallanma çekirdekten uzaklaştıkça, mesofazın kararlılığı artar. Sadece sinnamat türevleri termodinamik olarak karalı bir ferroelektrik kirial simetik C (SmC\*) faz (Çizelge 3.4) gösterirler. Ayrıca Ghedini ve arkadaşları değişik kirial alkoksianilinlere sahip ligandların paladyum (II) komplekslerini tanımlamışlardır. Sadece sitronelil türevi soğutma prosesinde potansiyel olarak ferroelektrik SmC\* fazı gösterirler (Serrano, 1996).

Çizelge 3.4 Bakır(II), oksovanadyum(IV) ve paladyum(II)'nin kirial Schiff bazı ligantları ile yaptıkları komplekslerin mesomorfik özellikleri (Serrano, 1996).



M	X	Mesomorfik Özellikler						
		K	SmC*	M	I			
Cu	-CH=CH-COO-	•	109.2	•	120	SmA	160.1	•
VO	-CH=CH-COO-	•	125.0	•	137	SmA	177.0	•
Pd	-CH=CH-COO-	•	132.2	•	156	SmA	183.4	•
Pd	-COO-	•	123.6	(•	114)	Ch	126.5	•
Pd	-O-	•	108.8	(•	33.5	SmA	73.2)	•

Kalamitik paladyum komplekslerinde yan uçların modifiye edilmesiyle kiralite sağlanabilir. Burada amaç potansiyel olarak bir ferroelektrik  $SmC^*$  fazının oluşturulmasıdır (Şekil 3.13). Daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda klor köprüleri içeren kompleksleri kullanılmıştır. Bunun nedeni de yüksek bir mesomorfizm göstermeleri ve geniş bir simektik C fazı oluşturmalarıdır. İki kiral alkoksi substituenti içeren bileşikler (2-oktiloksi) bir enansiyotropik ferroelektrik  $SmC^*$  fazı gösterirler. Dört kiral uç içeren kompleksler sadece bir monotropik  $SmC^*$  fazı gösterirler. Her durumda isotropik sıvı soğutulurken, simektik C fazı, simektik A fazından önce oluşur (Serrano, 1996).



Bileşik 1;  $K_1$  115.2  $K_2$  127.9  $SmC^*$  155.8  $SmA$  219.9 *Iso*

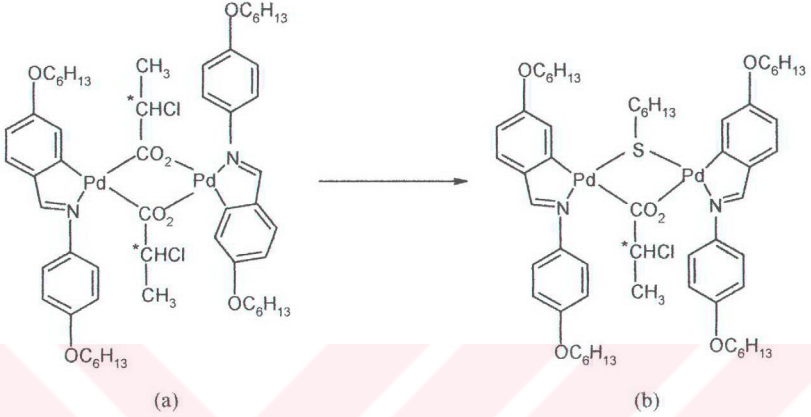
Bileşik 2;  $K$  132.3  $SmC^*$  175.7  $SmA$  230.1 *Iso*

Bileşik 3;  $K$  113.7 ( $SmC^*$  88.3)  $SmA$  230.1 *Iso*

Şekil 3.13: Kloro köprülü paladyum komplekslerinin geçiş sıcaklıkları (Serrano, 1996).

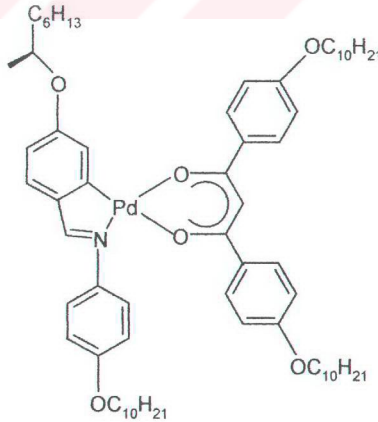
Asetat köprülü paladyum kompleksleri sıvı kristal değerlerdir. Ancak Şekil 3.14'da görülen  $CH_3-CHCl-COO^-$  gibi diğer karboksilat köprülü bileşikler simektik A fazının oluşumuna neden olur. Bu köprüler asetat gruplarından daha hacimlidir. Bunun nedeninin, karbon-klor bağının sunduğu dipollük olabileceği düşünülmektedir. Sonuçta moleküller arası etkileşim

artar.  $\alpha$ -kloro-karboksilat köprülerinden birinin, bir tiyolat grubuyla (Şekil 3.14b) yer değiştirmesi sonucu, kolesterik faz gösteren bir *cis*-paladyum(II) kompleksi oluşur.



Şekil 3.14 *cis*-Paladyum(II) kompleksinin oluşumu (Serrano, 1996).

Bir simetrik C fazının oluşumu, fenil halkalarıyla substitue olmuş bir geniş  $\beta$ -diketon ligandının kullanılmasıyla sağlanabilir (Şekil 3.15). Bu şekilde, mononükleer *orto*-paladlanmış azometin kompleksleri için bir ferroelektrik SmC\* fazı gözlenmiştir. Bu faz, bileşiğin dinükleer kompleks analoglarından çok daha düşük sıcaklıklarda oluşur.



Şekil 3.15 Fenil halkalarıyla substitue olmuş  $\beta$ -diketon ligandı (Serrano, 1996).

#### 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, firmaları ve katalog numaraları.

Kullanılan madde	Firma adı	Katalog numarası
Bakır (II) asetat	Fluka	61146
1-bromobütan	Merck	801602
1-bromoheksan	Merck	801603
1-bromooktadekan	Merck	814432
Dietil eter	Teknik	
2,4-dihidroksibenaldehit	Fluka	37513
Dikloro metan	Merck	106049
Dimetilformamid	Merck	103034
Etil alkol	Teknik	
Etil asetat	Merck	100864
n-hekzan	Teknik	
4-hekzilanilin	Aldrich	23,350-1
4-hekziloksianilin	Aldrich	22,210-0
Hidroklorik asit	Teknik	
Kloroform	Teknik	
Magnezyum sülfat	Merck	106067
S(-)-2-metilbutanol	Fluka	806031
Piridin	Merck	822301
Potasyum hidroksit	Merck	105032
Potasyum hidrojen karbonat	Merck	4852
Sodyum hidrojen karbonat	Teknik	
Sodyum klorür	Teknik	
Toluen	Merck	108323
4-toluensulfonik asit	Merck	822308
4-tosil klorür	Merck	808326

## 4.2. Kullanılan Cihaz ve Gereçler

Sentezlenen ürünler ve başlangıç maddelerinin UV ve FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvarı'nda; NMR (Nükleer Magnetik Rezonans), MS (Kütle) ve EA (Elementel Analiz) spektrumları Martin-Luther Üniversitesi Halle-Wittenberg (Almanya)'da; polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemeler Yıldız Teknik Üniversitesi Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda ve Martin-Luther Üniversitesi'nde; DSC (Diferansiyel Termal Analiz) ölçümleri ise Martin-Luther Üniversitesi'nde alınmıştır.

Sentezlenen ürünler ve başlangıç maddelerinin UV spektrumları kloroform çözeltisinde "Philips PU 8700 UV/VIS" spektrometresinde ölçülmüştür.

FTIR spektrumları kloroform çözeltisi ve sodyum klorür tabletleri kullanılarak Mattson 1000 marka FTIR spektrometresinde alınmıştır.

NMR ( $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR) spektrumları kloroform-D ( $\text{CDCl}_3$ )'de tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak AC-200 L veya Bruker 360 MHz, Bruker 90 MHz spektrometresi veya Varian VXR-400, AM-270 spektrometresi ile ölçülmüştür.

MS spektrumları Varian MAT 711 veya Inctectra GmbH, AMD 402 spektrometrelerinde alınmıştır.

EA ölçümleri CHNS-932 Leco Co Elementel Analiz Cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Sıvı kristal incelemeleri için Leitz Laborlux 12 Pol Polarizasyon Mikroskobu ve Linkam

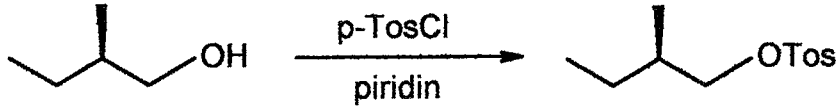
TMS93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcılı tabla; DSC termogramları için

Perkin-Elmer DSC-7 cihazları kullanılmıştır.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 5.1 Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu

5.1.1 (S)-2-Metilbutiltosilat Bileşiğinin Sentezi ( $C_{12}H_{18}O_3S$ ; 242.3 g/mol) (1)(Otterholm, vd., 1987).



1

**Reaktifler:** 20 mmol 2-metilbutanol

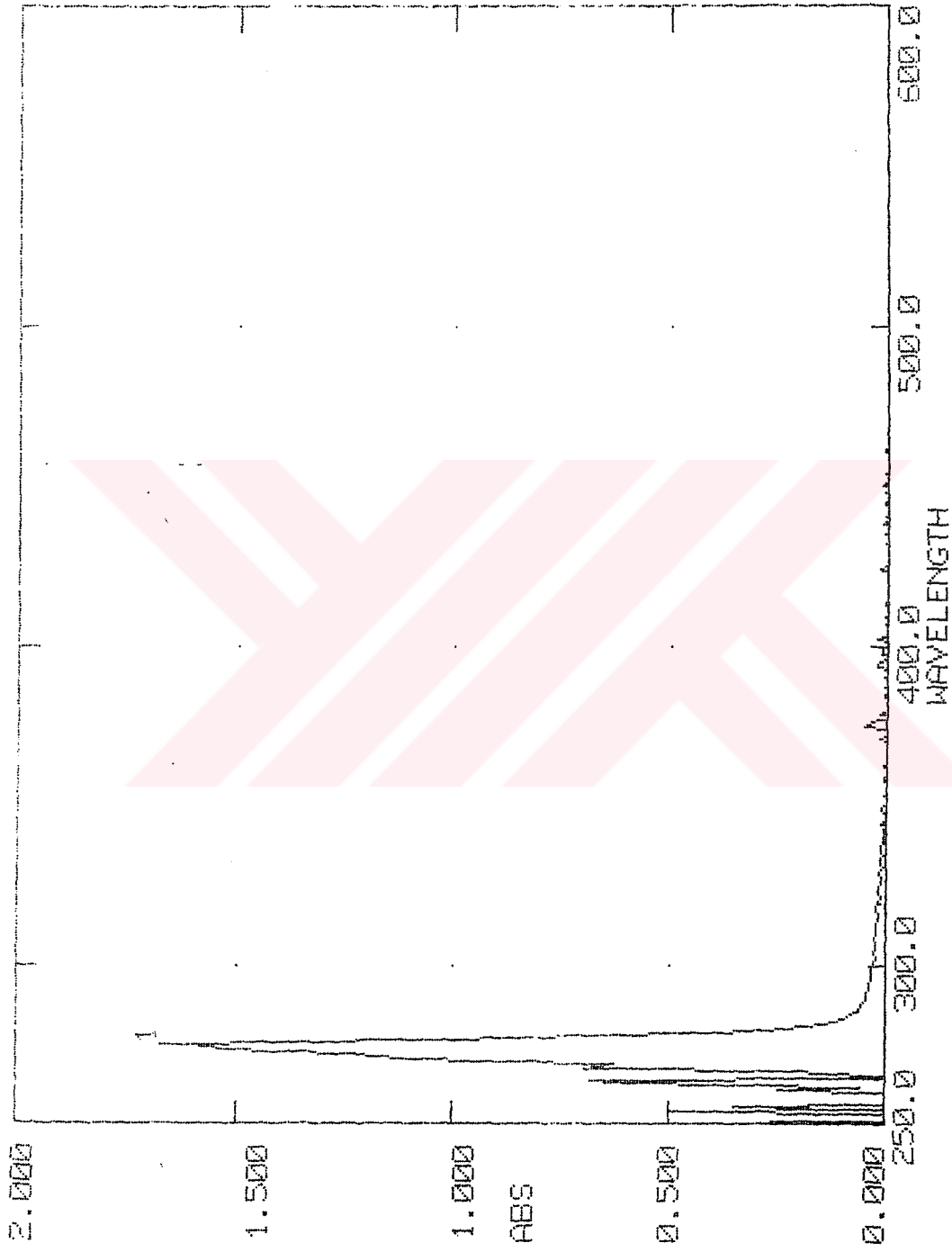
24 mmol p-tosil klorür

25 ml piridin

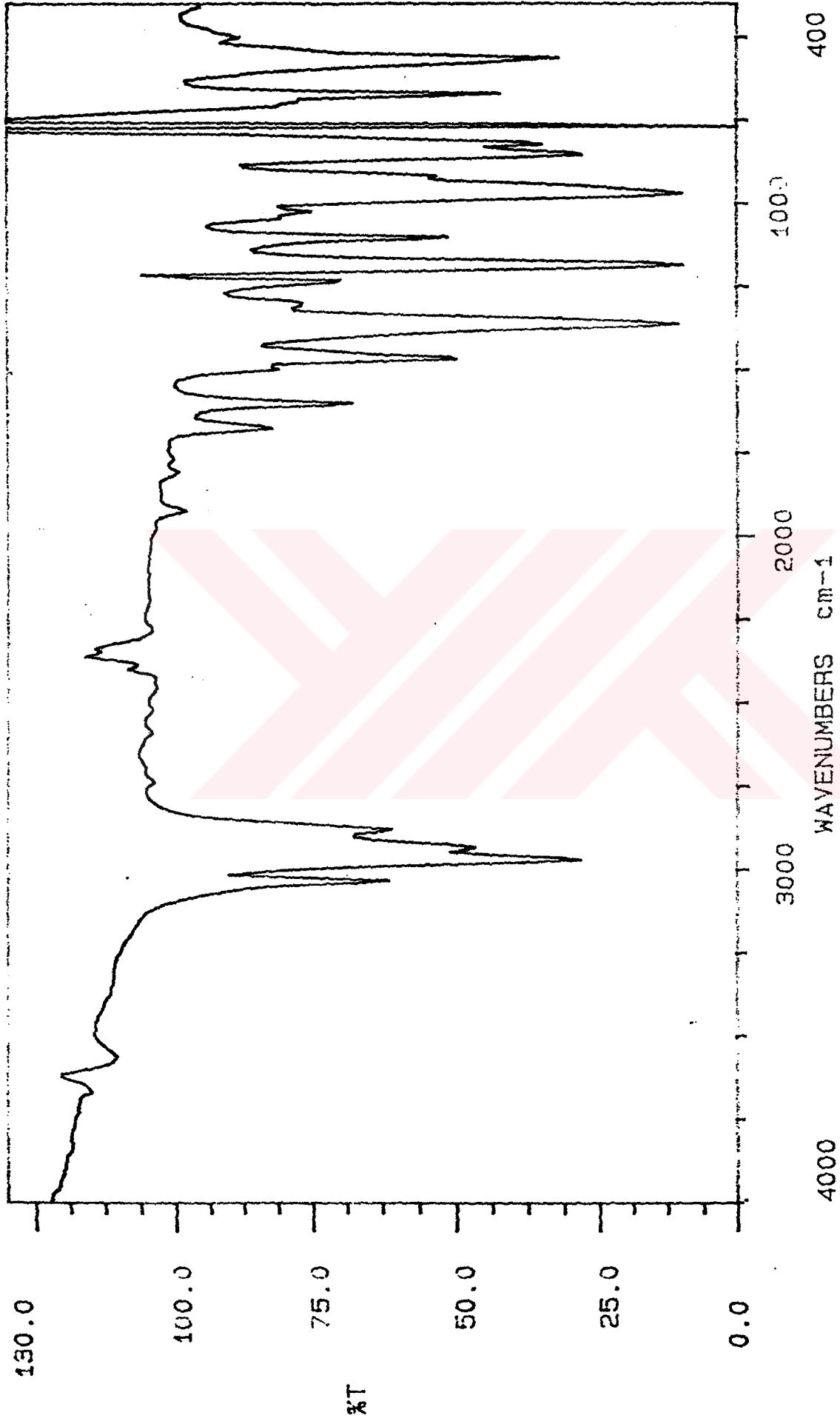
**Verim:** 16.33g (% 83) açık sarı sıvı.

(S)-2-Metilbutiltosilat bileşiğinin sentezi için 2-metilbutanol'ün (20 mmol) piridin içindeki çözeltisi buz banyosuna alındıktan sonra üzerine 0 °C de kısım kısım p-tosil klorür (24 mmol) eklenir ve 24 saat karıştırılır. Elde edilen madde beher içindeki buzlu su karışımına dökülerek, HCl çözeltisi ile karışımın pH'ı 7 ye ayarlanır. Karışım üç kez dietil eter ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş sodyum klorür çözeltisi ile yıkanarak, susuz magnezyum sülfat üzerinden kurutulur ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen (S)-2-Metilbutiltosilat bileşiğinin yapısı UV ve FT-IR spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 5.1-Şekil 5.2).

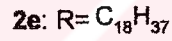
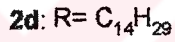
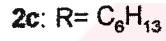
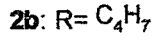
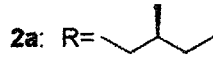
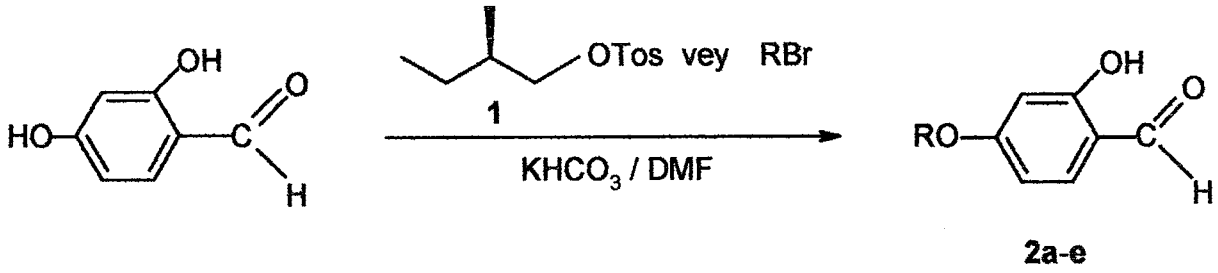


Şekil 5.1 Bileşik 1' in UV spektrumu



Şekil 5.2 Bileşik 1' in IR spektrumu

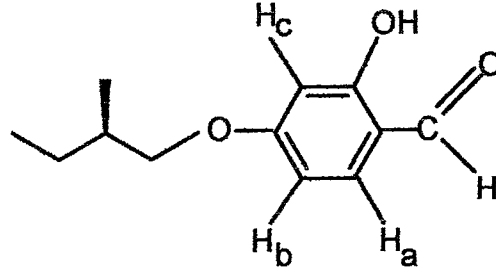
### 5.1.2 4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehit Bileşiklerinin Sentezi



**2a-e** bileşiklerinin sentezi için DMF çözeltisi içindeki 2,4-dihidroksi-benzaldehit üzerine KHCO<sub>3</sub> eklendikten sonra; **2a** bileşiği [(S)-4-(2-metilbutoksi)-2-hidroksibenzaldehit] için, (S)-2-Metilbutiltosilat bileşiğinin (1) DMF çözeltisi; **2b-e** bileşiklerinin sentezi için ise uygun alkil bromürün DMF çözeltisi eklenerek karıştırılmıştır.

Sentezlenen **2a-e** bileşiklerinin yapısı UV-VIS, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 5.3-Şekil 5.22).

**(S)-4-(2-metilbutoksi)-2-hidroksibenzaldehit** ( $C_{12}H_{16}O_3$ ; 208.3 g/mol) (**2a**) (Otterholm, vd., 1987)



**Reaktifler:** 4 mmol 2,4-dihidroksi benzaldehit  
4.4 mmol (S)-2-Metilbutiltosilat  
4.4 mmol  $KHCO_3$   
20 ml DMF

**Safılaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

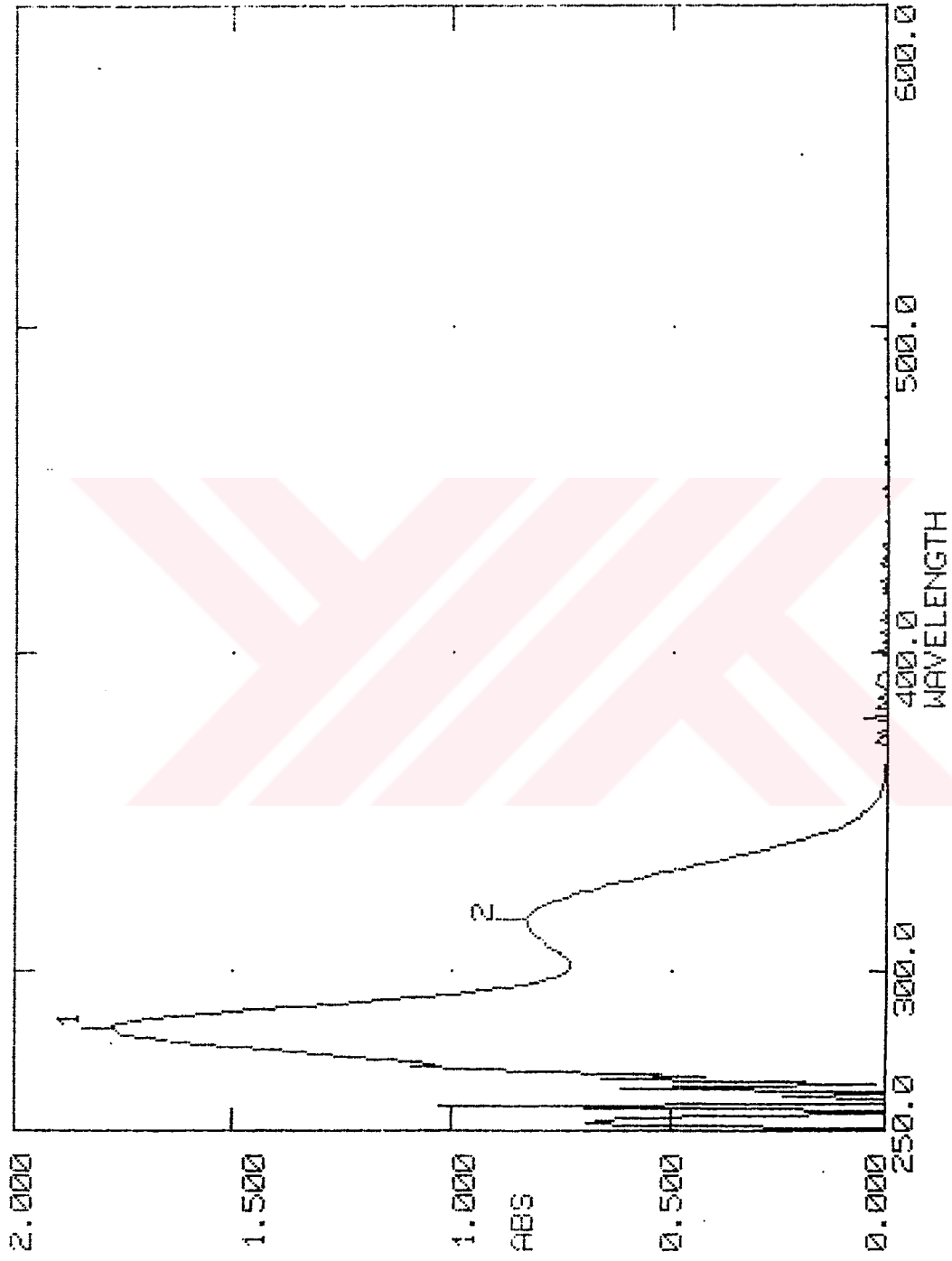
**Verim:** 2.84g (% 91) açık sarı yağimsı madde.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 282.0, 316.0$ .

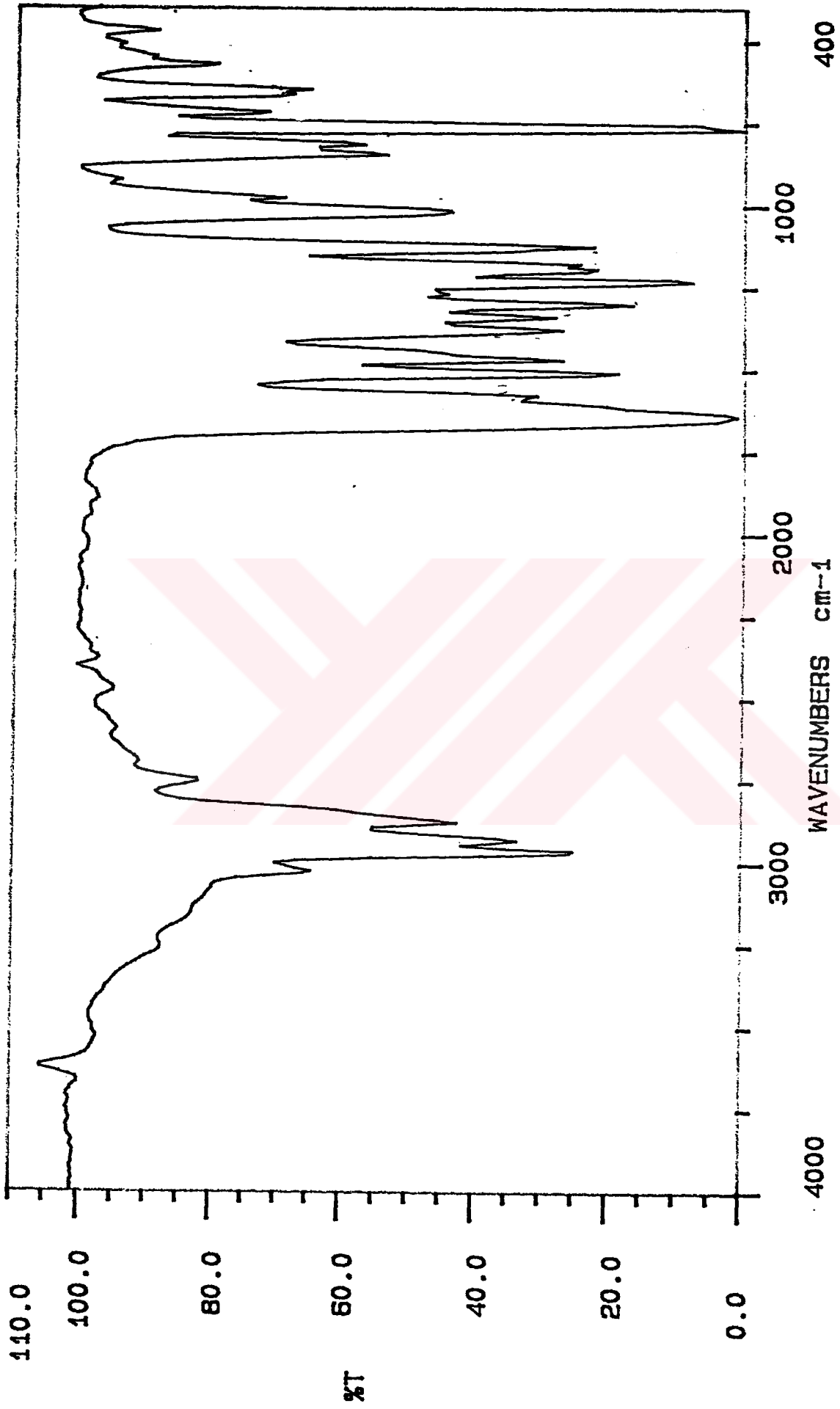
**IR:**  $\gamma = 1753 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\delta = 11.44$  (s; OH), 9.67 (s; CHO), 7.38 (d,  $J \approx 8.7$  Hz;  $H_a$ ), 6.50 (dd,  $J \approx 2.3$  ve  $J \approx 8.7$  Hz;  $H_b$ ), 6.39 (d,  $J \approx 2.3$  Hz;  $H_c$ ), 3.84, 3.76 (2dd, herbiri  $J \approx 6.5$  ve  $J \approx 9.1$  Hz;  $OCH_2$ ), 1.92-1.82, 1.58-1.48, 1.34-1.22 (3m; CH ve  $CH_2$ ), 1.0 (d,  $J \approx 6.9$  Hz;  $CH_3$ ), 0.93 (t,  $J \approx 7.5$  Hz;  $CH_3$ ).

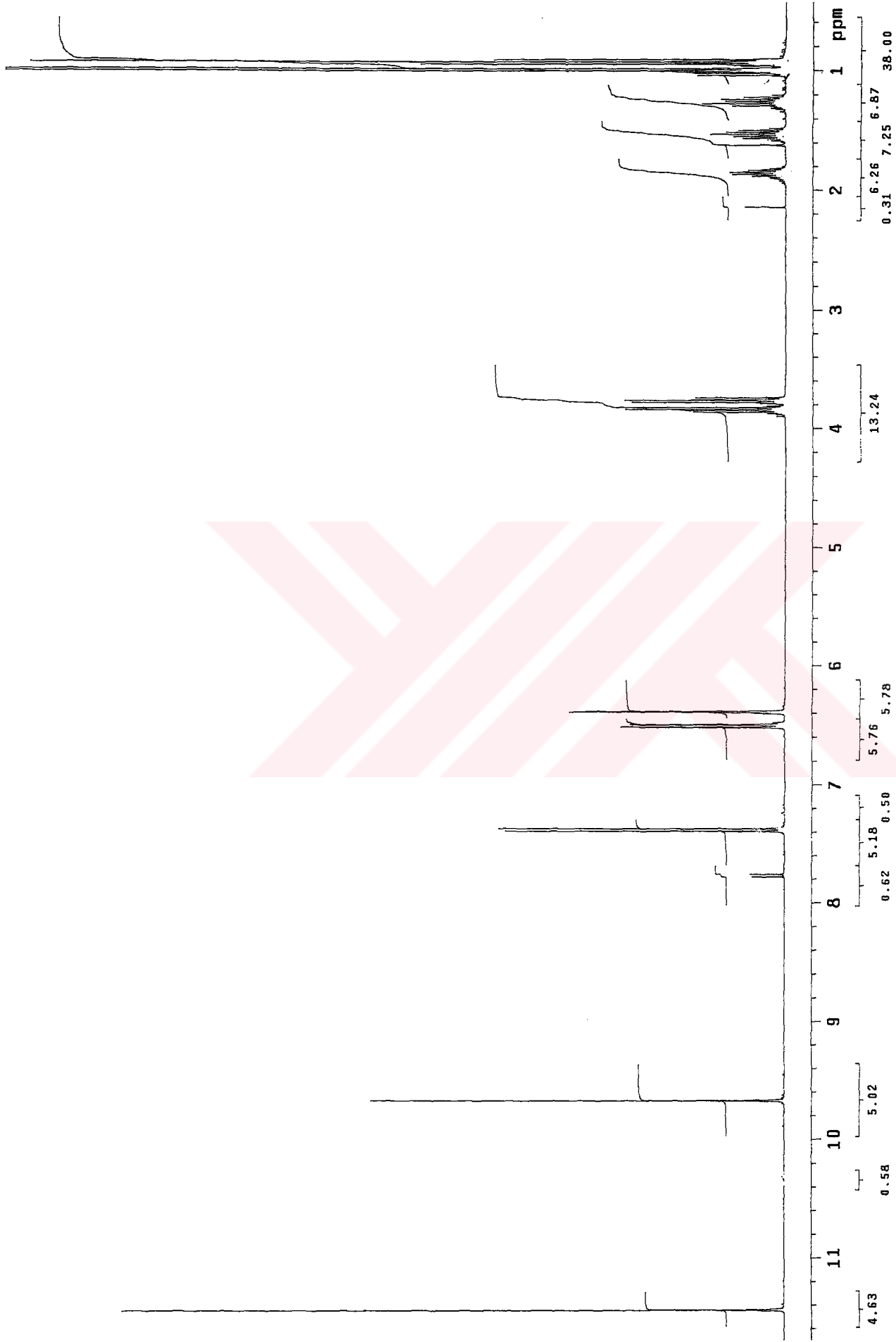
**$^{13}\text{C-NMR}$ :**  $\delta = 194.19$  (d; CHO), 166.55, 164.47, 114.96 (3s; aromatik C), 135.11, 108.68, 101.05 (3d; aromatik CH), 73.25 (t;  $OCH_2$ ), 34.42 (d; kiral CH), 25.95 (t;  $CH_2$ ), 16.33, 11.16 (2q; 2  $CH_3$ ).



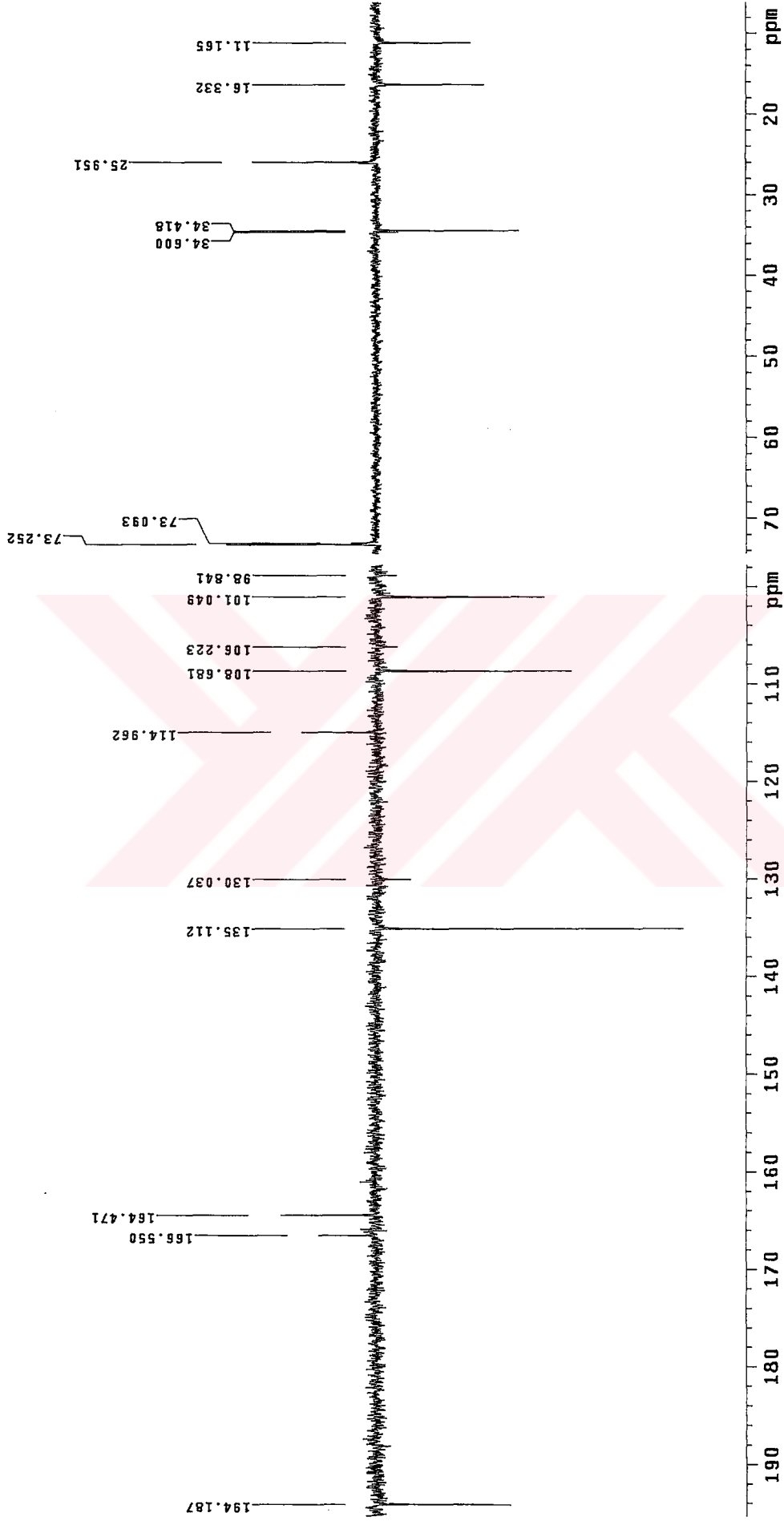
Şekil 5.3 Bileşik 2a' nin UV spektrumu



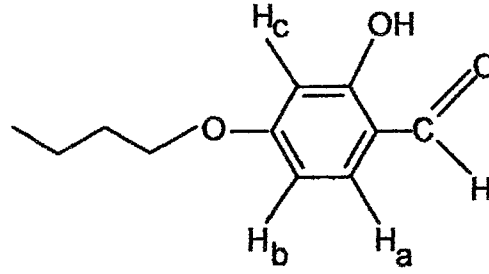
Şekil 5.4 Bileşik 2a' nin IR spektrumu



Şekil 5.5Bileşik 2a' nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.6 Bileşik 2a' nın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**4-Butoksi-2-hidroksibenzaldehit (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>; 194.2 g/mol) (2b) (Yoshitaka, 1984)**

**Reaktifler:** 4 mmol 2,4-dihidroksi benzaldehit  
 4.4 mmol n-butilbromür  
 4.4 mmol KHCO<sub>3</sub>  
 20 ml DMF

**Safılaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

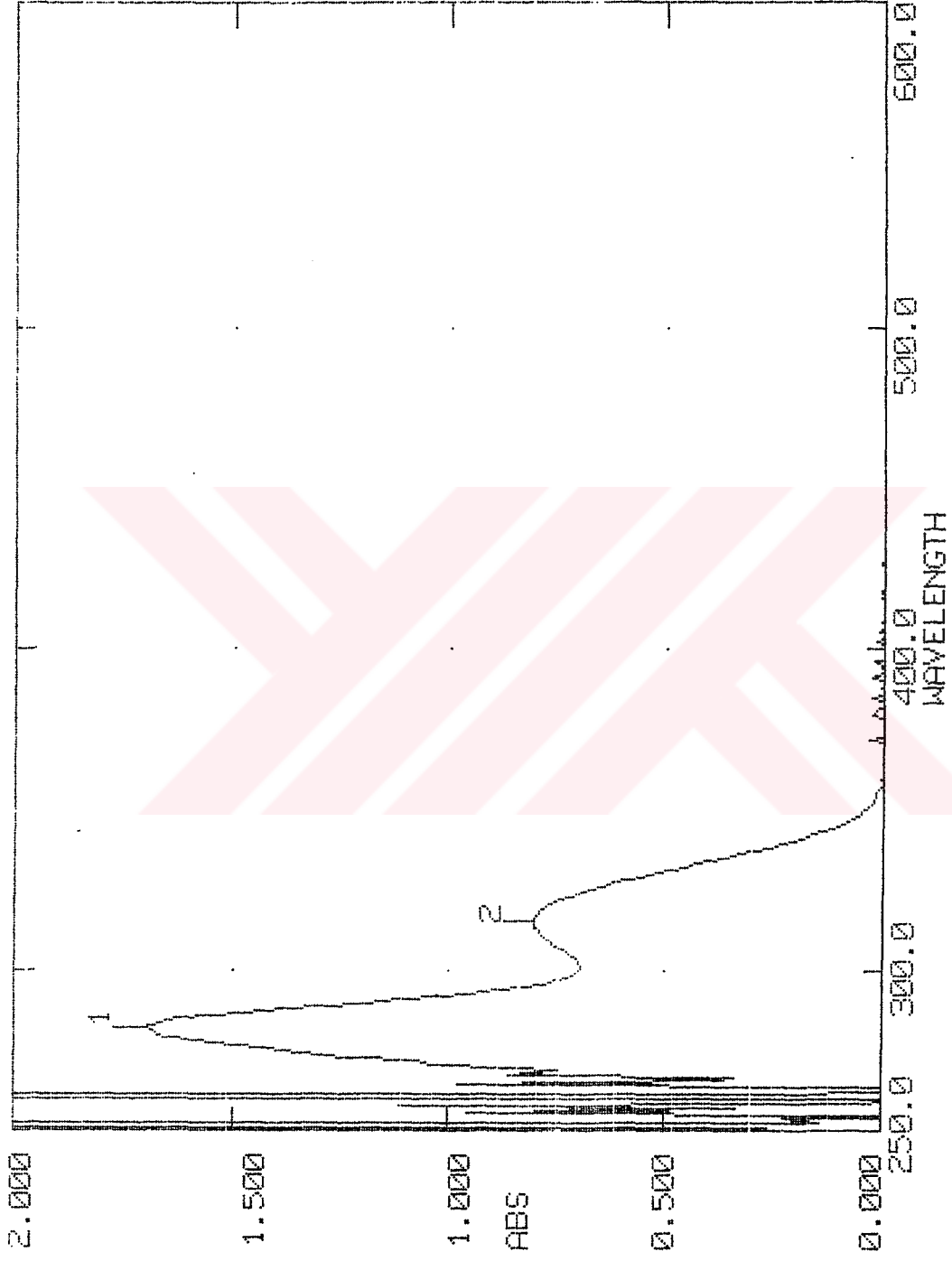
**Verim:** 1.36g (% 70) sarı yağimsı madde.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 282.0, 316.0$ .

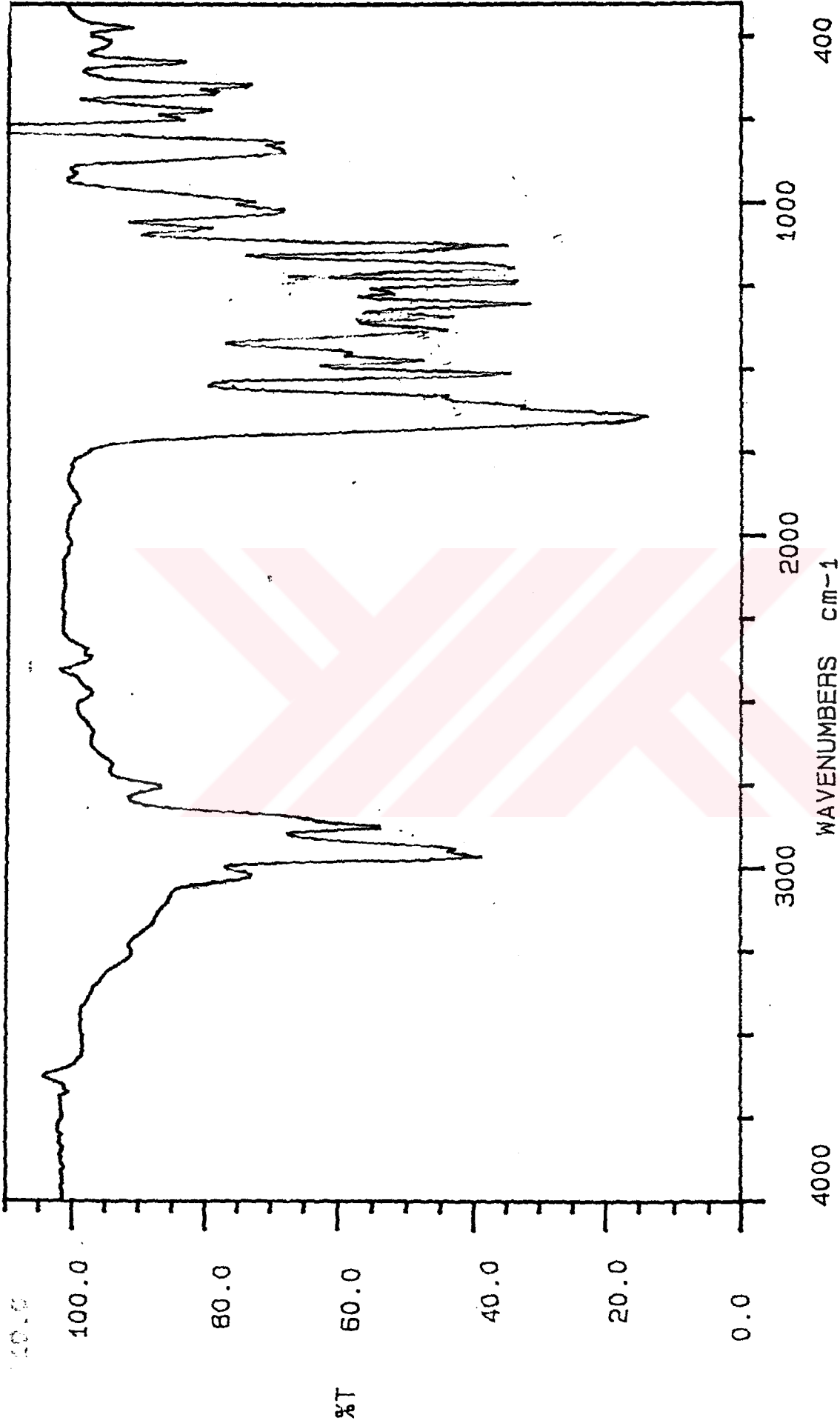
**IR:**  $\gamma = 1651 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta = 11.45$  (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.39 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; H<sub>a</sub>), 6.50 (dd,  $J \approx 2.3$  ve  $J \approx 8.7$  Hz; H<sub>b</sub>), 6.39 (d,  $J \approx 2.3$  Hz; H<sub>c</sub>), 3.99 (t,  $J \approx 6.5$  Hz; OCH<sub>2</sub>) 1.83-1.73, 1.52-1.42 (2m; 2 CH<sub>2</sub>), 0.96 (t,  $J \approx 7.4$  Hz; CH<sub>3</sub>).

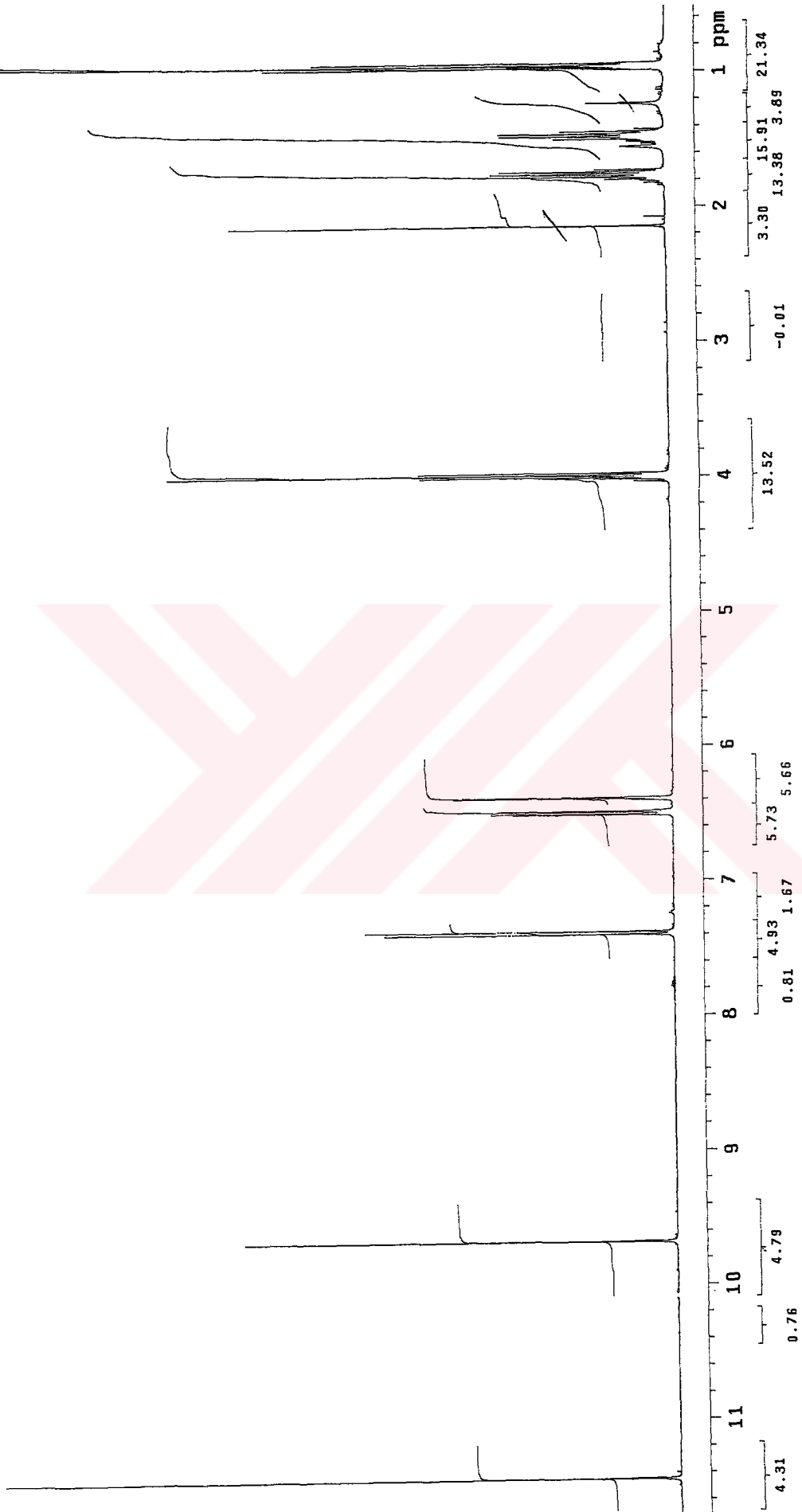
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta = 194.25$  (d; CHO), 166.46, 164.51, 115.00 (3s; aromatik C), 135.16, 108.73, 101.05 (3d; aromatik CH), 68.26 (t; OCH<sub>2</sub>), 30.92, 19.10 (2t; 2 CH<sub>2</sub>), 13.71 (q; CH<sub>3</sub>).



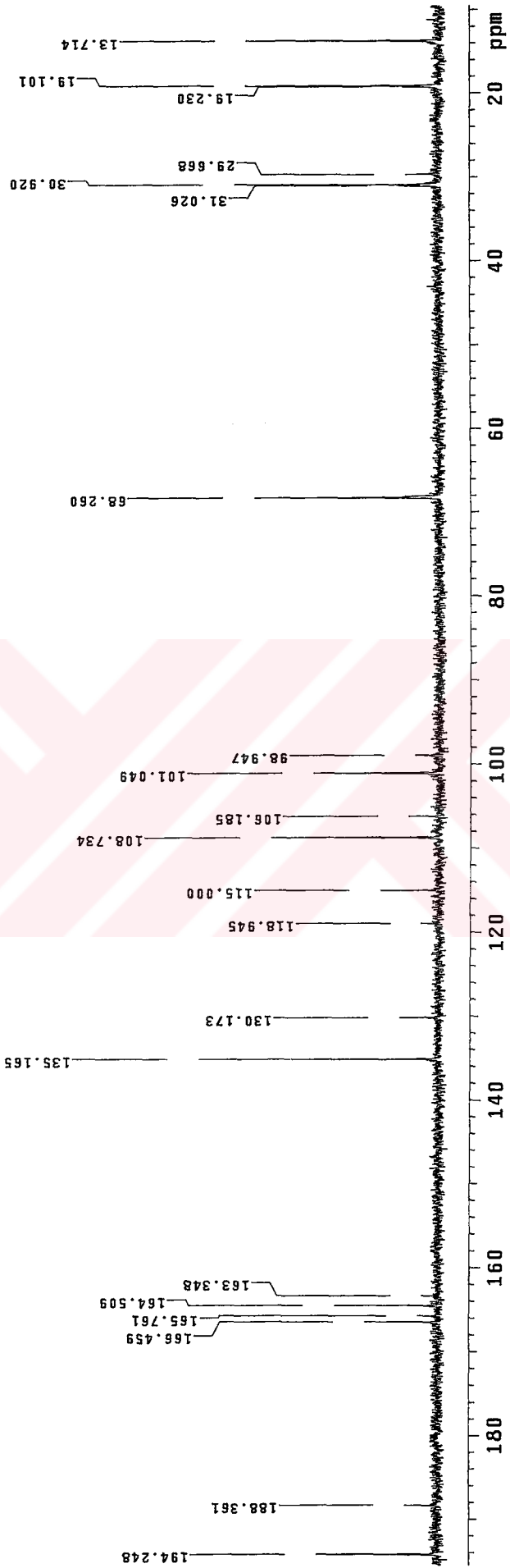
Şekil 5.7 Bileşik 2b' nin UV spektrumu



Şekil 5.8 Bileşik 2b' nin IR spektrumu

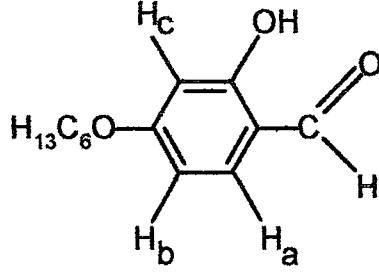


Şekil 5.9 Bileşik 2b' nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.10 Bileşik 2b' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**4-Hekziloksi-2-hidroksibenzaldehit (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>; 222.3 g/mol) (2c) (Aiello, 1999)**



**Reaktifler:** 4 mmol 2,4-dihidroksi benzaldehit

4.4 mmol n-hekzilbromür

4.4 mmol KHCO<sub>3</sub>

20 ml DMF

**Saflaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

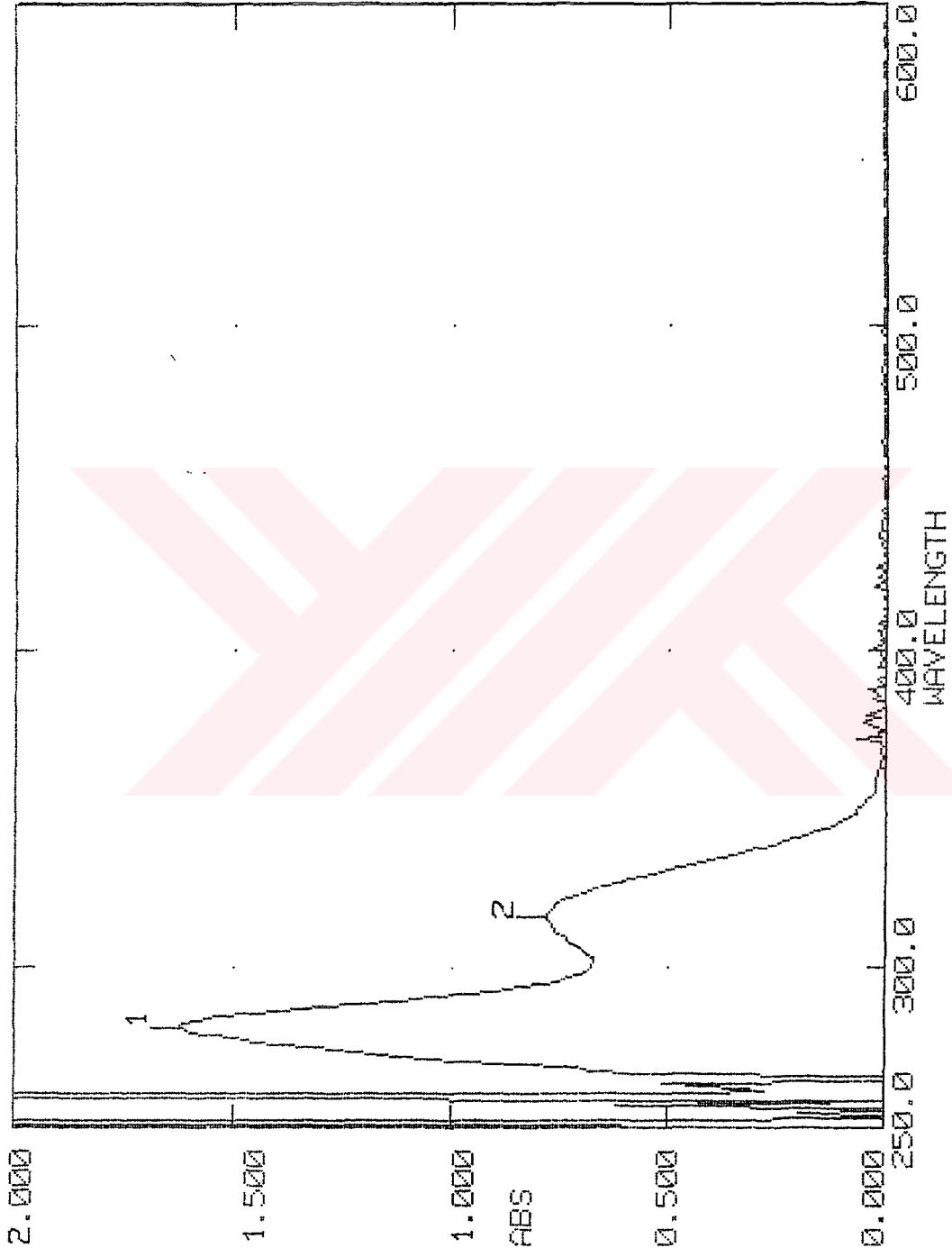
**Verim:** 1.83g (% 82) sarı yağimsı madde.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 281.0, 316.0$ .

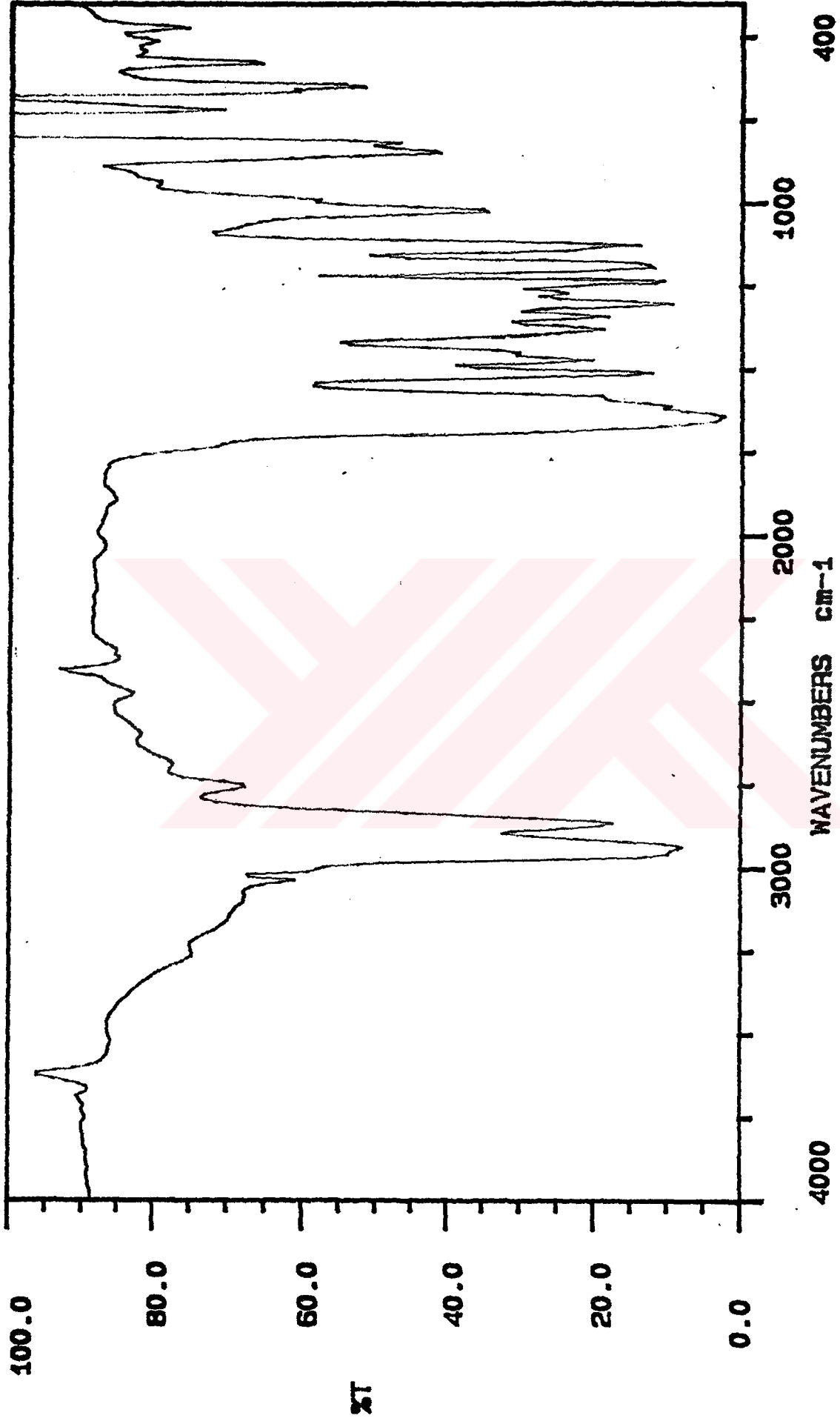
**IR:**  $\gamma = 1625 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta = 11.44$  (s; OH),  $9.65$  (s; CHO),  $7.36$  (d,  $J \approx 8.7$  Hz; H<sub>a</sub>),  $6.49$  (dd,  $J \approx 2.3$  ve  $J \approx 8.7$  Hz; H<sub>b</sub>),  $6.36$  (d,  $J \approx 2.3$  Hz; H<sub>c</sub>),  $3.96$  (t,  $J \approx 6.5$  Hz; OCH<sub>2</sub>)  $1.83-1.72$ ,  $1.50-1.27$  (2m; 4 CH<sub>2</sub>),  $0.88$  (t,  $J \approx 6.8$  Hz; CH<sub>3</sub>).

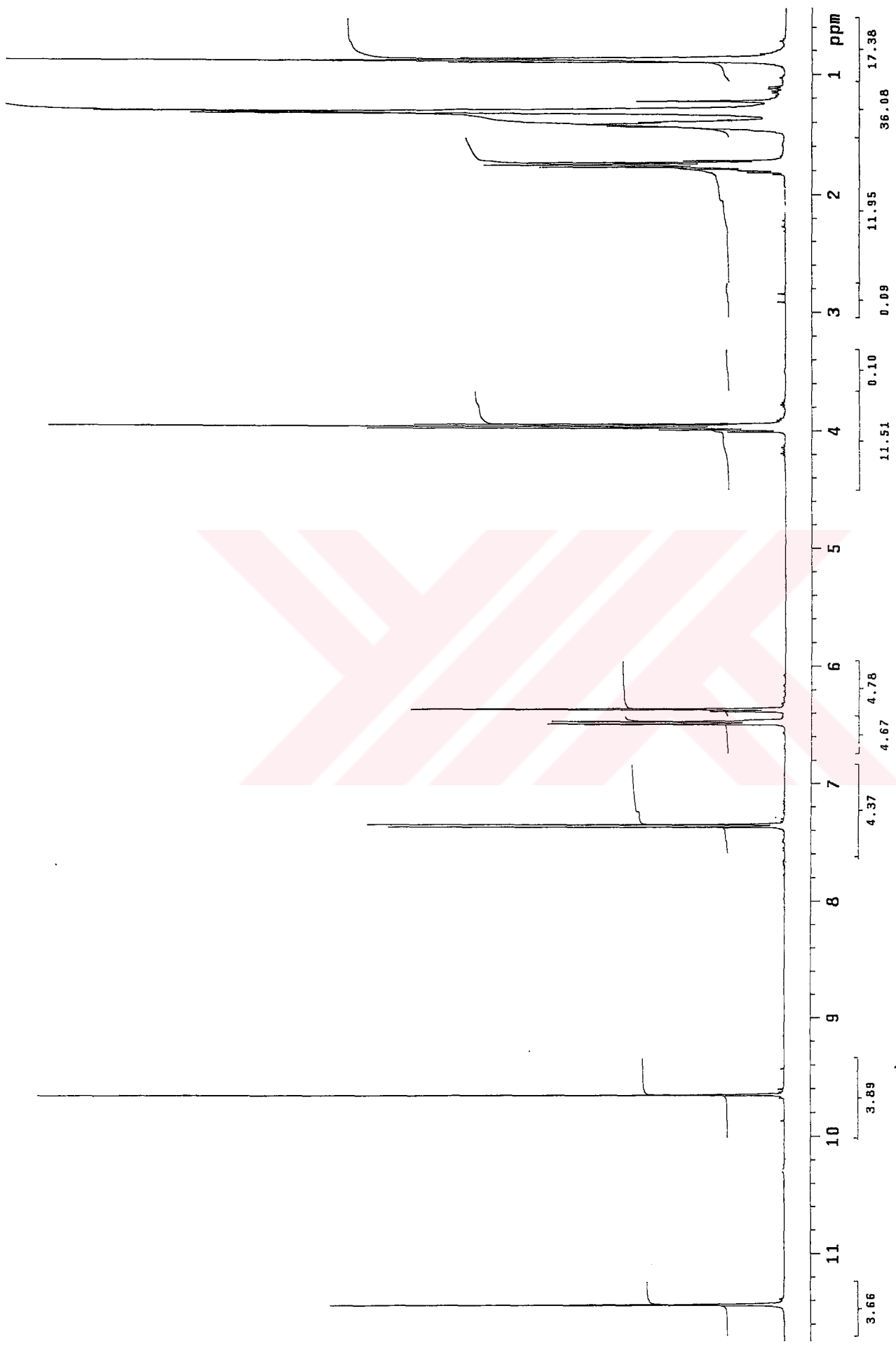
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta = 194.01$  (d; CHO),  $166.29$ ,  $164.35$ ,  $114.94$  (3s; aromatik C),  $135.03$ ,  $108.59$ ,  $101.01$  (3d; aromatik CH),  $68.53$  (t; OCH<sub>2</sub>),  $31.45$ ,  $28.87$ ,  $25.56$ ,  $22.52$  (4t; 4 CH<sub>2</sub>),  $13.95$  (q; CH<sub>3</sub>).



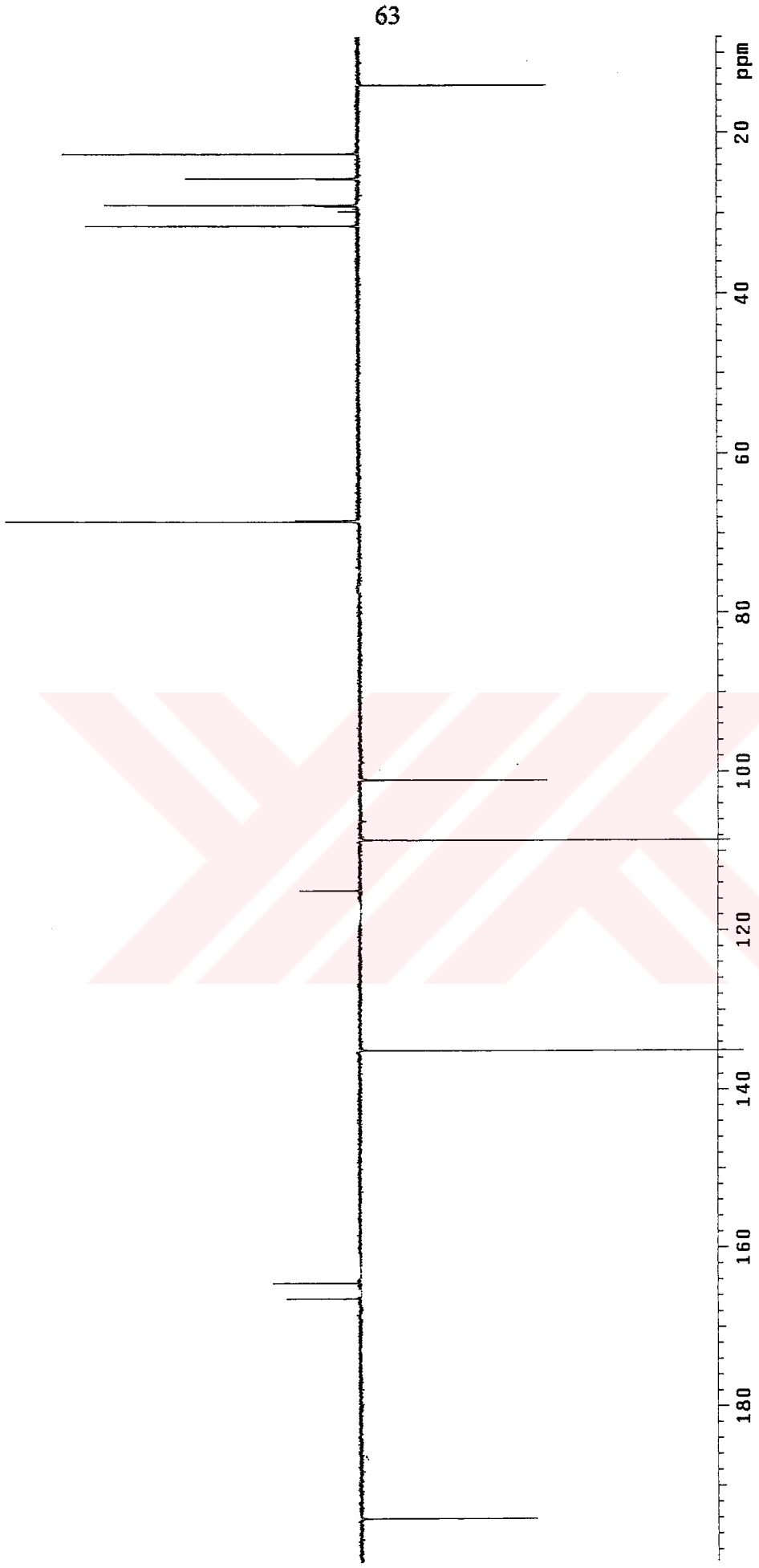
Şekil 5.11 Bileşik 2c' nin UV spektrumu



Şekil 5.12 Bileşik 2c' nin IR spektrumu

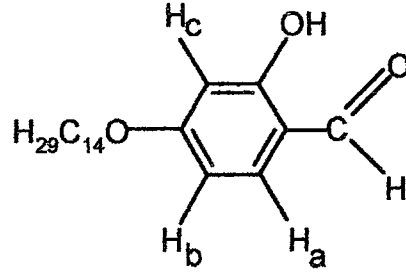


Şekil 5.13 Bileşik 2c' nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 5.14 Bileşik 2c' nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

**4-Tetradesiloksi-2-hidroksibenzaldehit) (C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>; 334.5 g/mol) (2d) (Binnemans, vd., 2000)**



**Reaktifler:** 4 mmol 2,4-dihidroksi benzaldehit

4.4 mmol n-tetradesilbromür

4.4 mmol KHCO<sub>3</sub>

20 ml DMF

**Saflaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

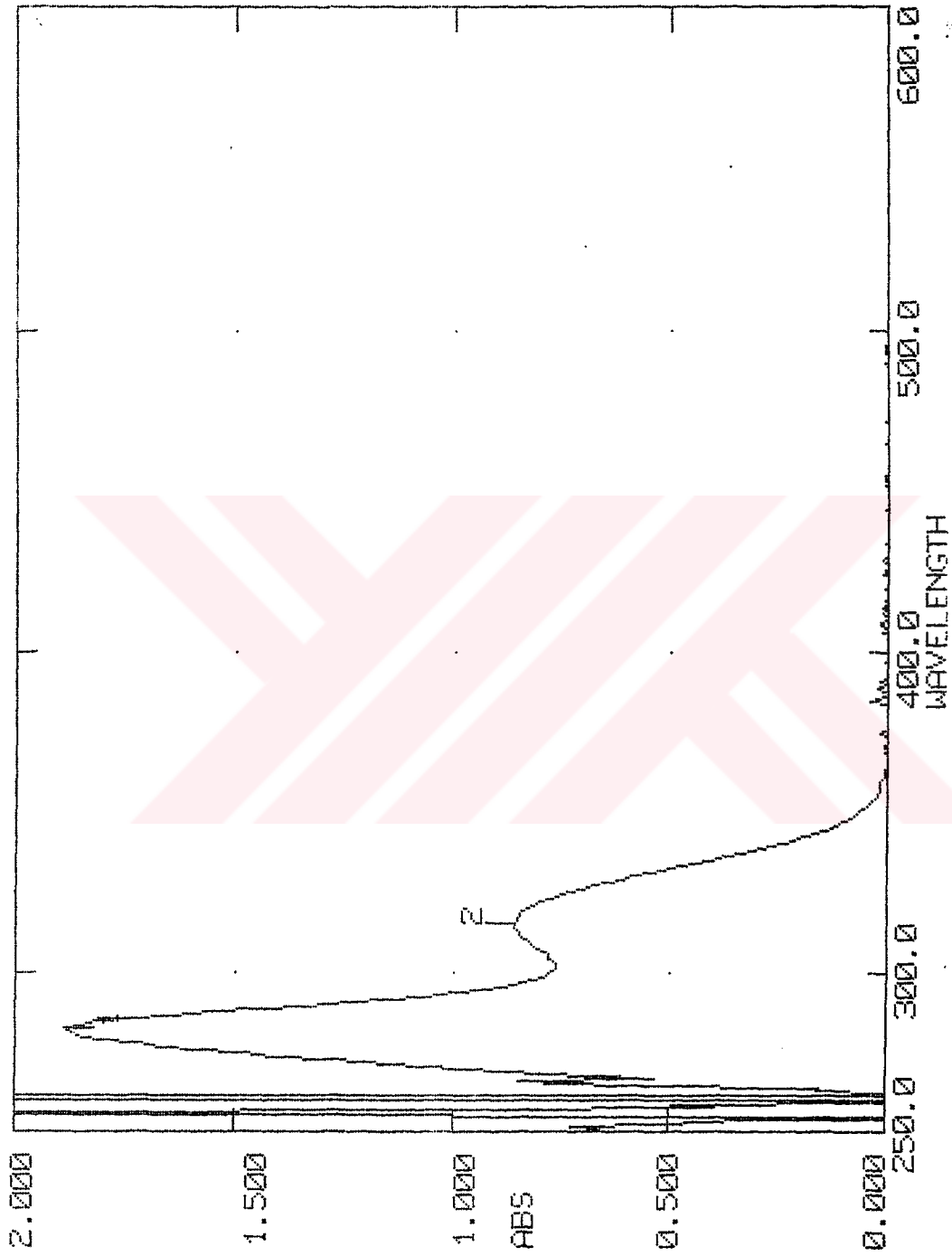
**Verim:** 1.10g (% 80) Beyaz kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 282.0, 315.0$ .

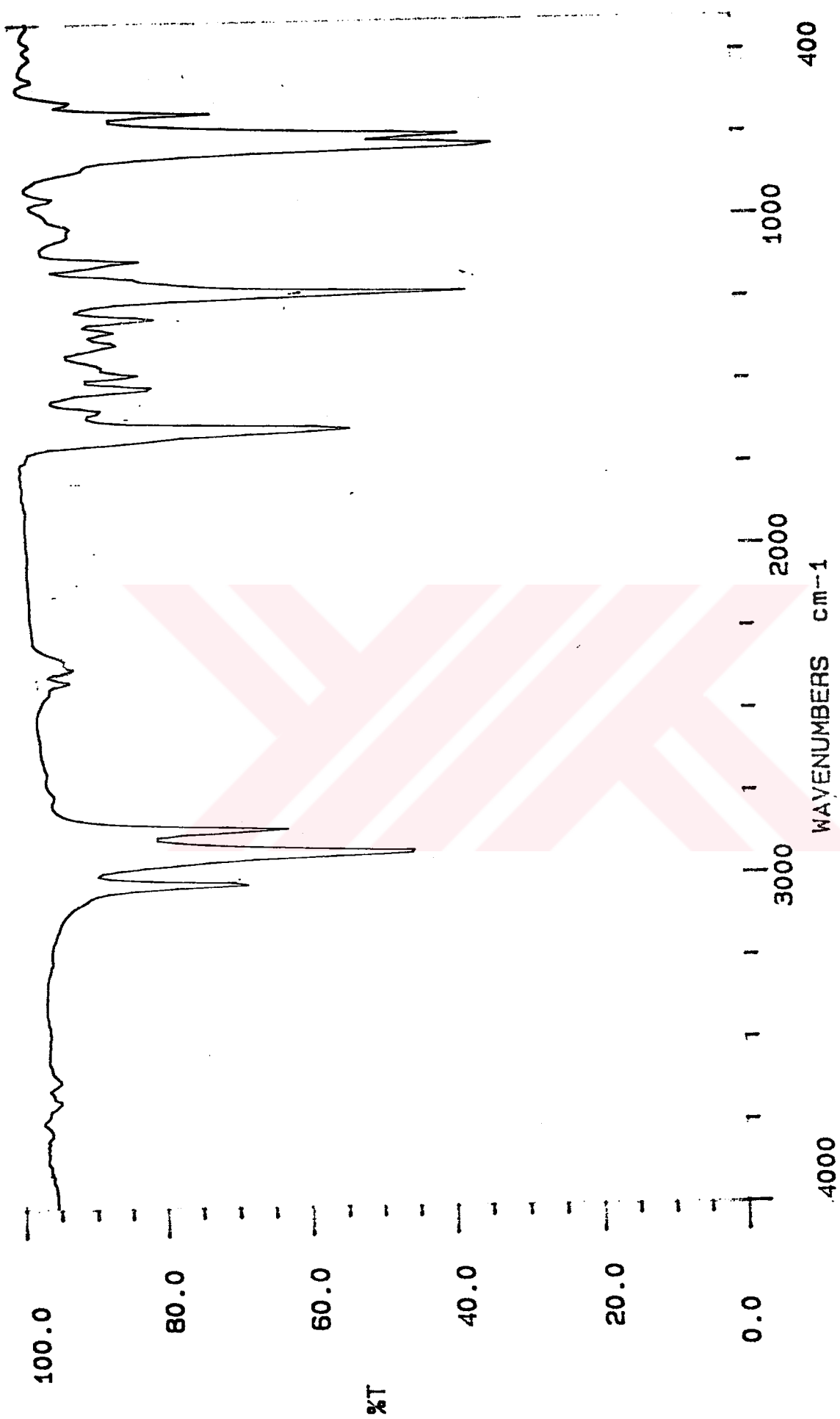
**IR:**  $\gamma = 1625 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta = 11.45$  (s; OH),  $9.68$  (s; CHO),  $7.39$  (d,  $J \approx 8.7$  Hz; H<sub>a</sub>),  $6.50$  (dd,  $J \approx 2.3$  ve  $J \approx 8.7$  Hz; H<sub>b</sub>),  $6.39$  (d,  $J \approx 2.3$  Hz; H<sub>c</sub>),  $3.98$  (t,  $J \approx 6.5$  Hz; OCH<sub>2</sub>)  $1.79$ - $1.74$ ,  $1.46$ - $1.24$  (2m; 12 CH<sub>2</sub>),  $0.86$  (t,  $J \approx 6.8$  Hz; CH<sub>3</sub>).

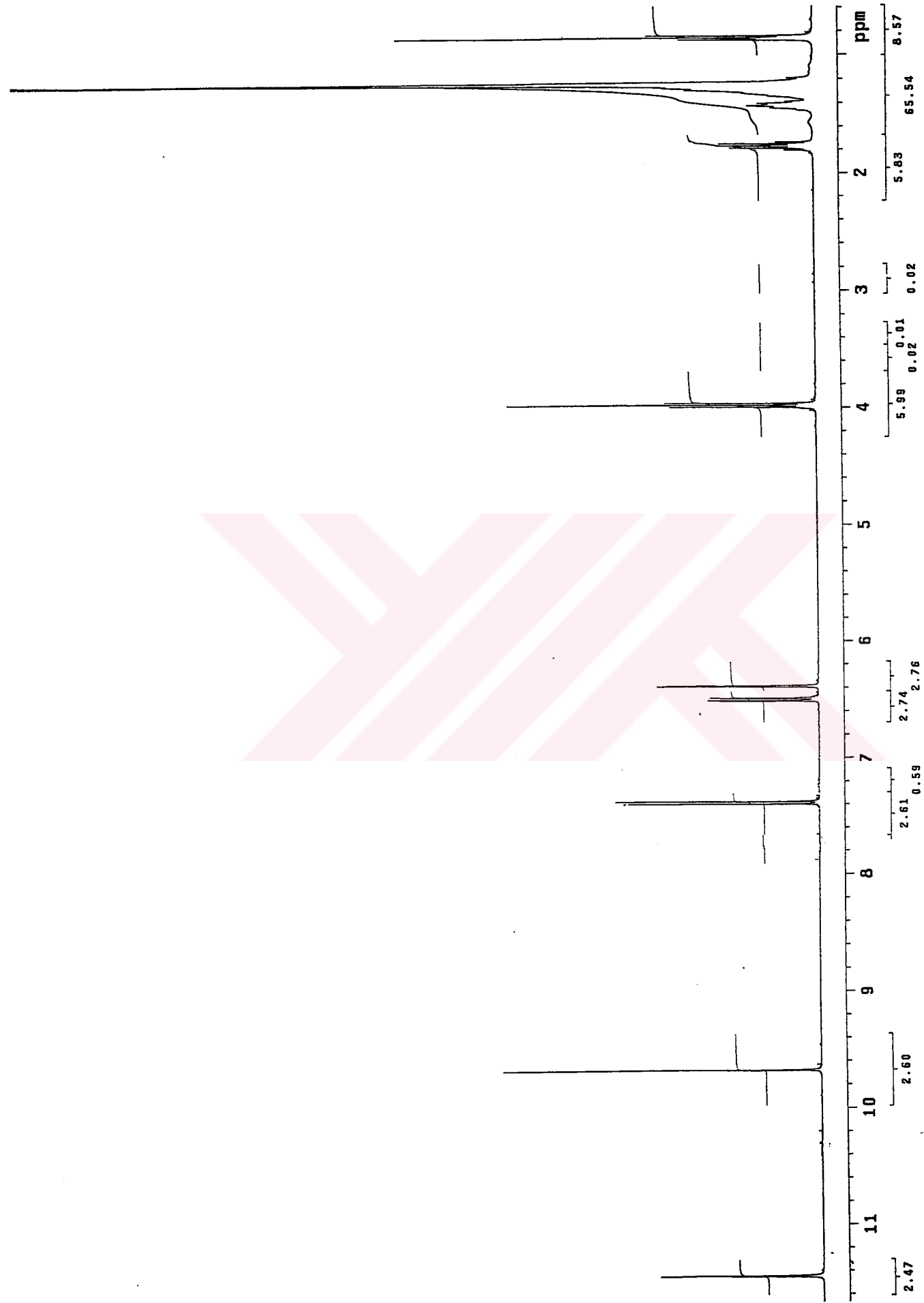
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta = 194.12$  (d; CHO),  $166.41$ ,  $164.48$ ,  $115.03$  (3s, aromatik C),  $135.11$ ,  $108.74$ ,  $101.09$  (3d, aromatik CH),  $68.64$  (t; OCH<sub>2</sub>),  $31.96$ ,  $29.73$ ,  $29.71$ ,  $29.69$ ,  $29.61$ ,  $29.57$ ,  $29.39$ ,  $29.34$ ,  $29.98$ ,  $25.97$ ,  $22.73$  (11t; 12 CH<sub>2</sub>),  $14.15$  (q; CH<sub>3</sub>).



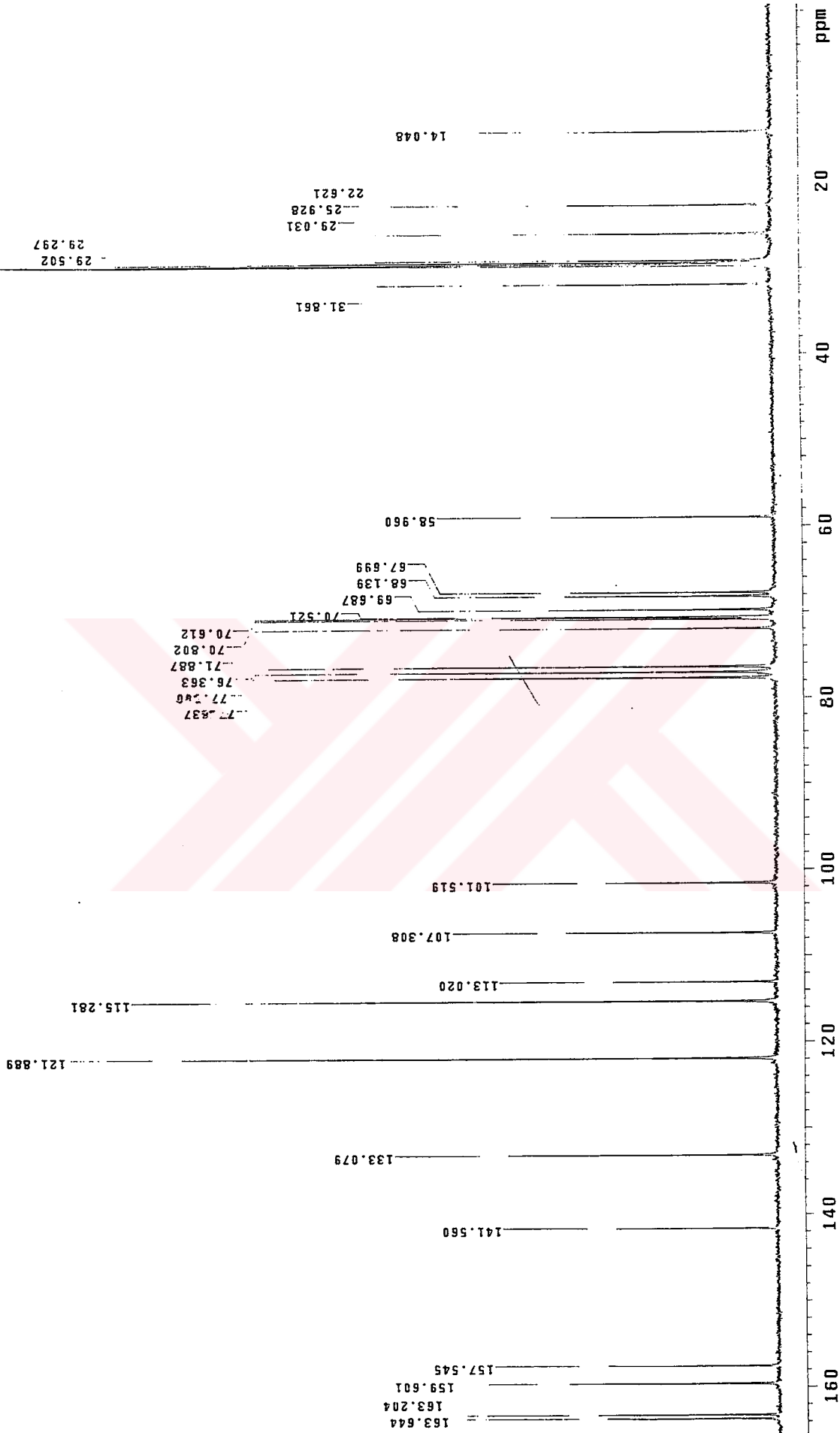
Şekil 5.15 Bileşik 2d' nin UV spektrumu

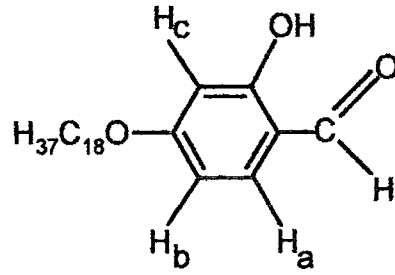


Şekil 5.16 Bileşik 2d' nin IR spektrumu



Şekil 5.17 Bileşik 2d' nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Şekil 5.18 Bileşik 2d' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

**4-Oktadesiloksi-2-hidroksibenzaldehit** ( $C_{25}H_{42}O_3$ ; 390.6 g/mol) (**2e**) (Aiello, vd., 1999)

**Reaktifler:** 4 mmol 2,4-dihidroksi benzaldehit

4.4 mmol n-oktadesilbromür

4.4 mmol  $KHCO_3$

20 ml DMF

**Safılaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

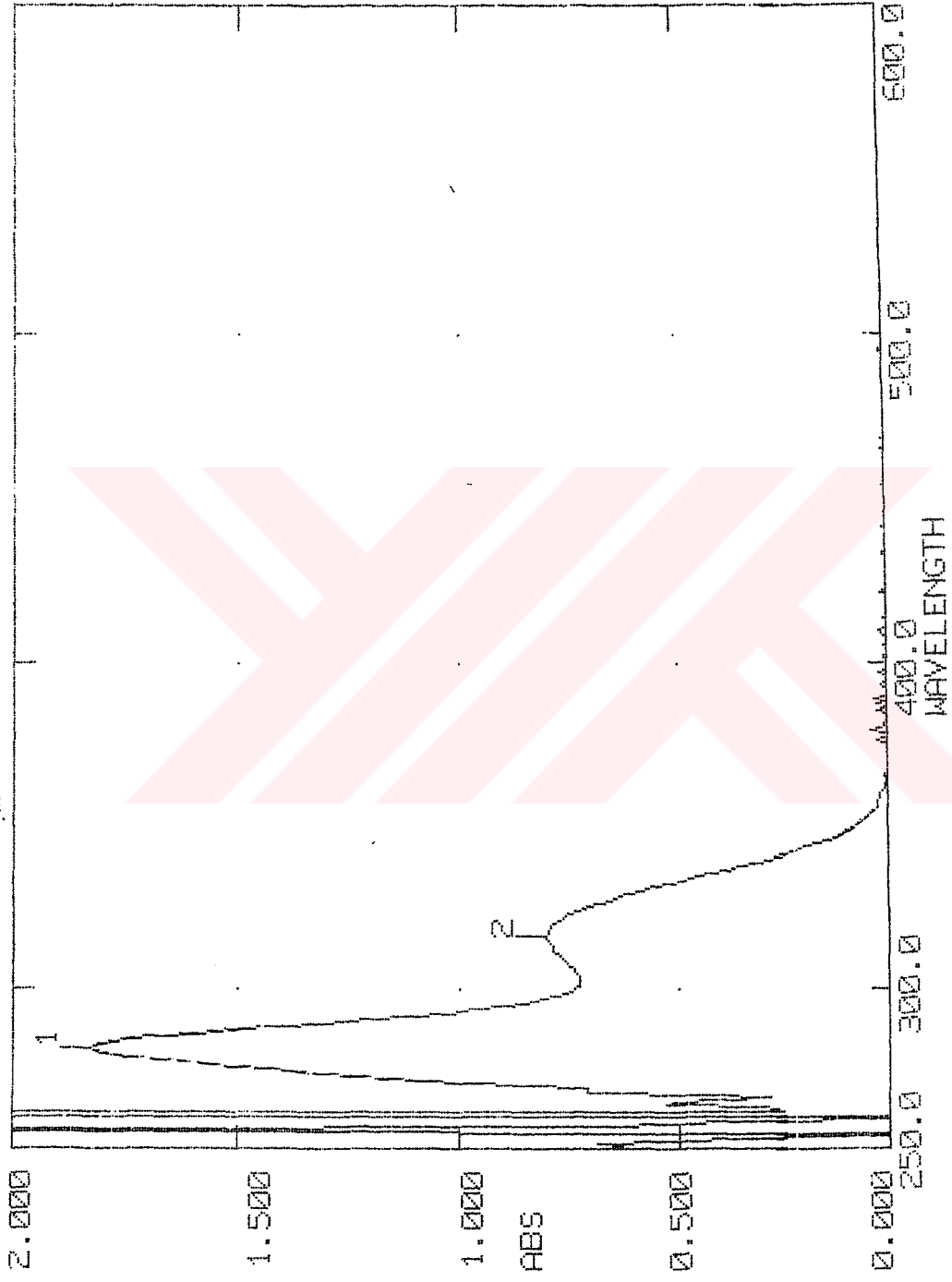
**Verim:** 2.43g (% 78) sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 282.0, 316.0$

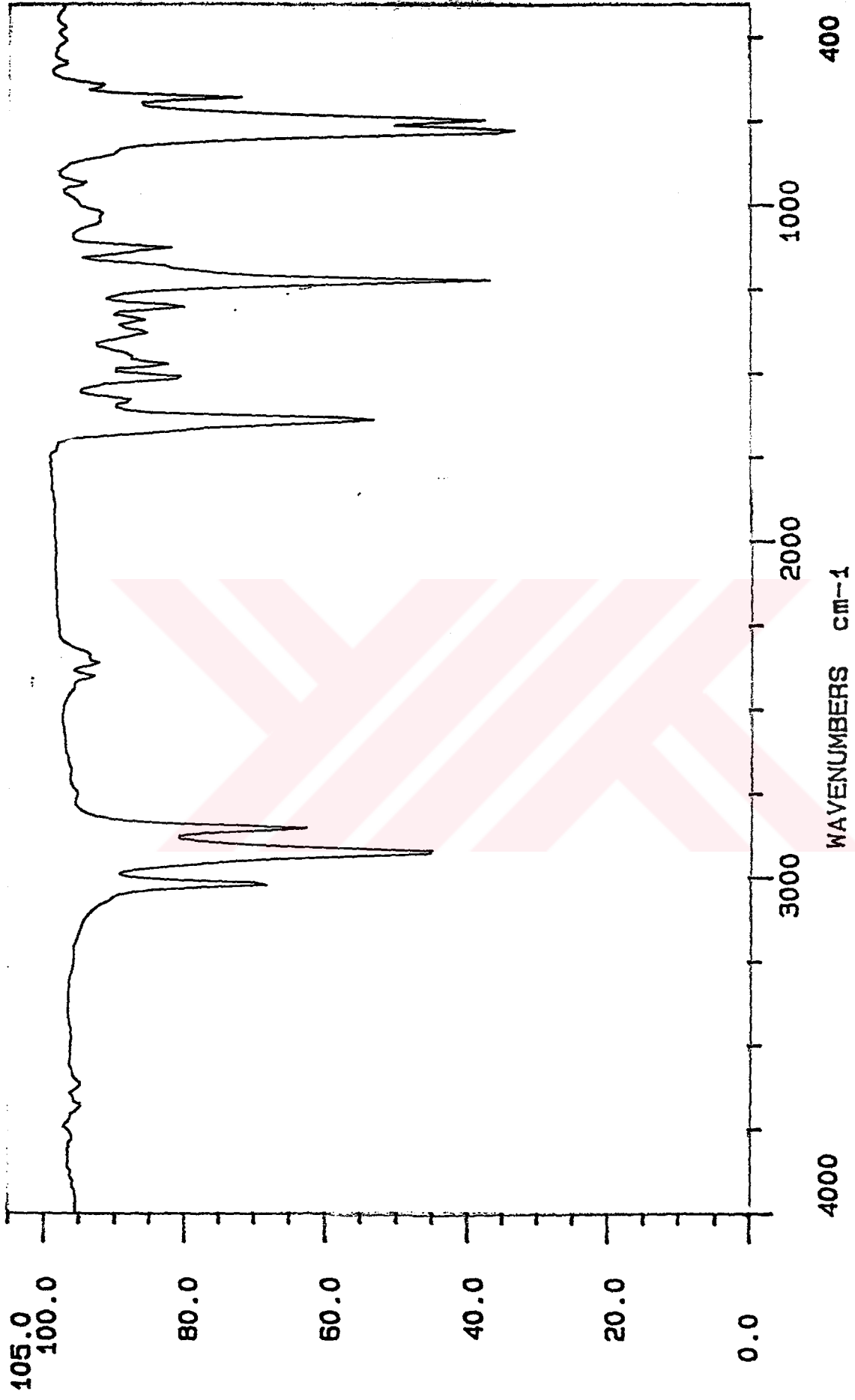
**IR:**  $\gamma = 1625 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\delta = 11.45$  (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.39 (d,  $J \approx 8.7$  Hz;  $H_a$ ), 6.50 (dd,  $J \approx 2.3$  ve  $J \approx 8.7$  Hz;  $H_b$ ), 6.39 (d,  $J \approx 2.3$  Hz;  $H_c$ ), 3.99 (t,  $J \approx 6.5$  Hz;  $OCH_2$ ), 1.81-1.74, 1.46-1.24 (2m; 16  $CH_2$ ), 0.86 (t,  $J \approx 7.4$  Hz;  $CH_3$ ).

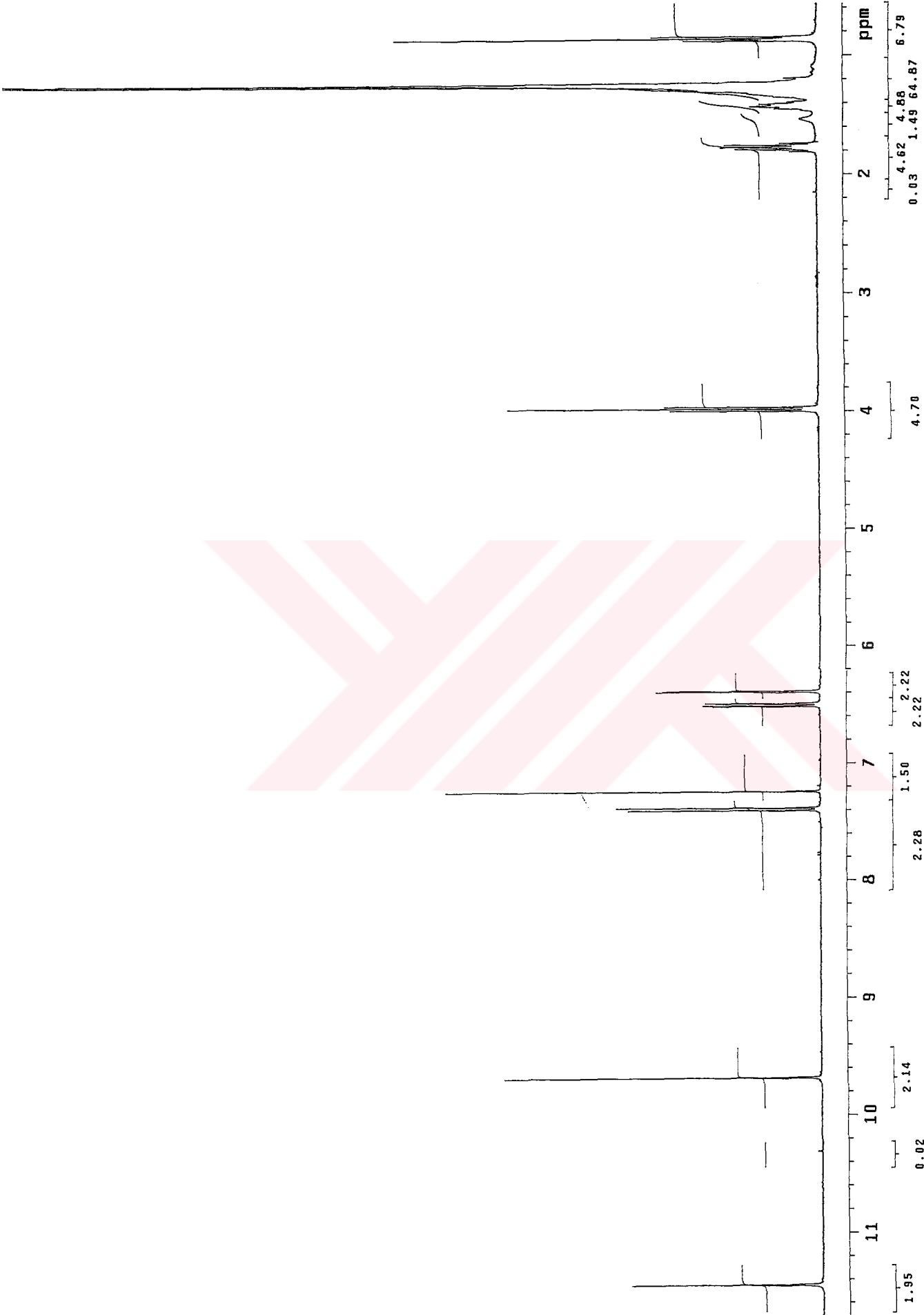
**$^{13}\text{C-NMR}$ :**  $\delta = 194.12$  (d; CHO) 166.41, 164.48, 115.02 (3s, aromatik C), 135.12, 108.75, 101.09 (3d, aromatik CH), 68.64 (t;  $OCH_2$ ), 31.97, 29.74, 29.71, 29.61, 29.57, 29.40, 29.35, 28.98, 25.97, 22.74 (10t; 16  $CH_2$ ), 14.15 (q;  $CH_3$ ).



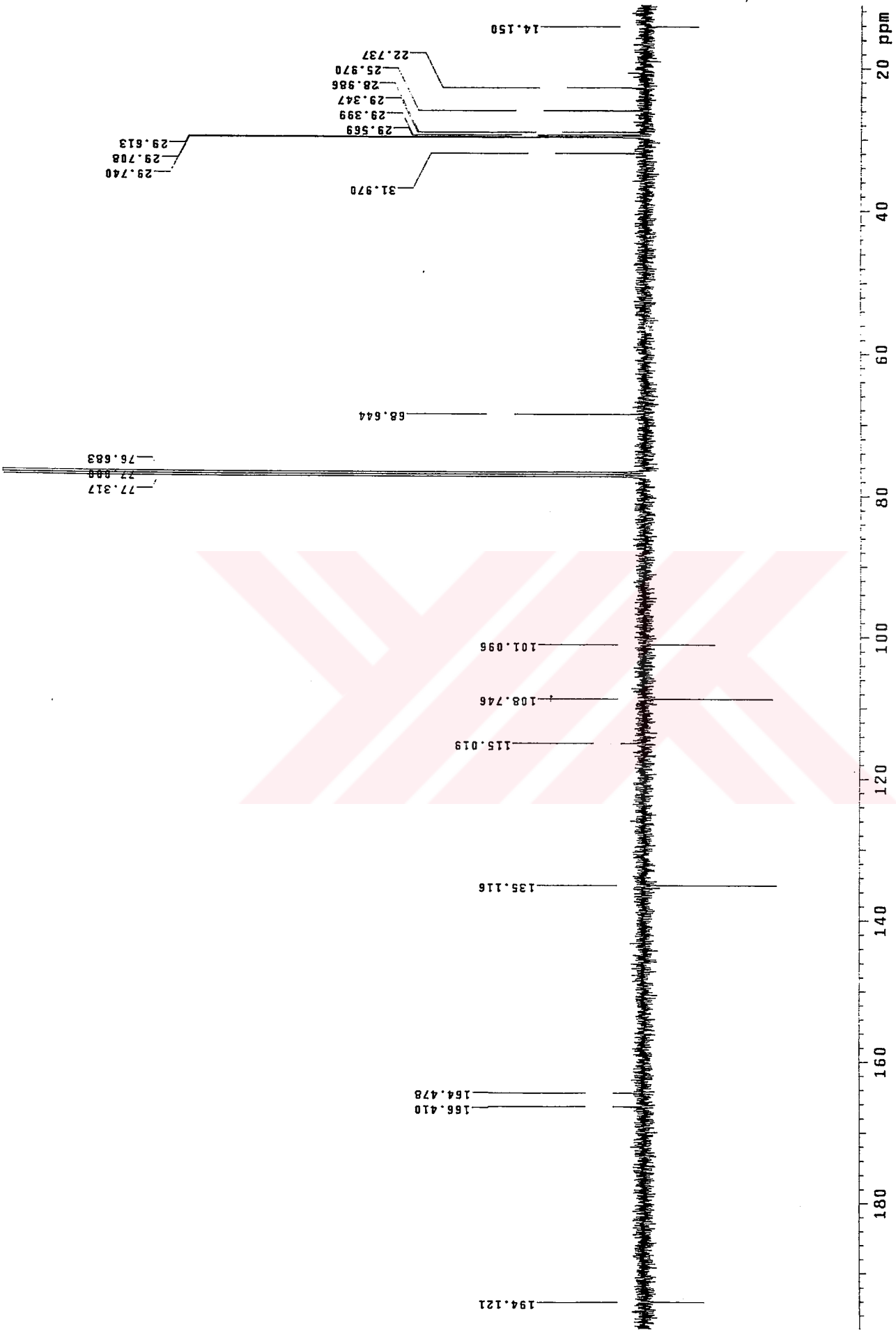
Şekil 5.19 Bileşik 2e' nin UV spektrumu



Şekil 5.20 Bileşik 2e' nin IR spektrumu

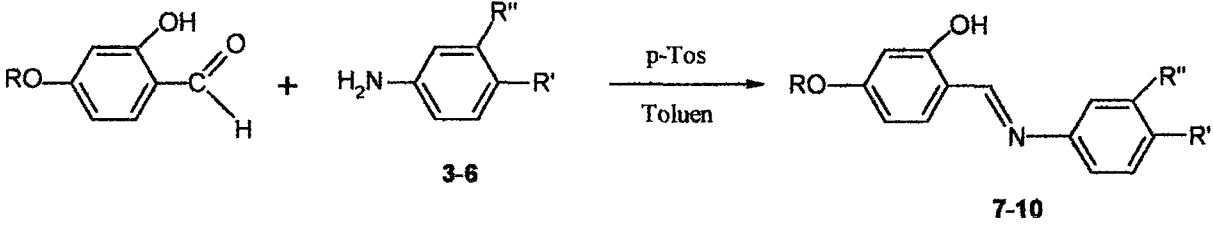


Şekil 5.21 Bileşik 2e' nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 5.22 Bileşik 2e' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

### 5.1.3 Salisilaldiminin Bileşiklerinin Sentezi



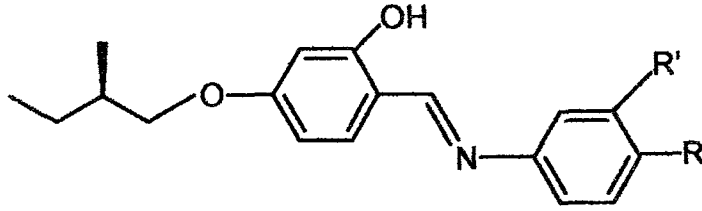
- 3:**  $R^1 = C_6H_{13}$      $R'' = H$   
**4a:**  $R^1 = OC_6H_{13}$      $R'' = H$   
**4b:**  $R^1 = OC_{12}H_{25}$      $R'' = H$   
**5:**  $R^1 = R'' = OC_{10}H_{21}$   
**6:**  $R^1 = O(CH_2CH_2O)_3CH_3$      $R'' = H$

İmin bileşikleri uygun 2-hidroksi-4-alkiloksibenzaldehit (2) ile 4-alkil, 4-alkiloksi veya 3,4-dialkiloksianilinin, toluen içerisinde, p-toluensulfonilik asit katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Reaksiyon karışımı, 160 °C'de geri soğutucu altında ve Dean-Stark su tutucu kullanılarak argon atmosferinde 5 saat süreyle kaynatılır. Reaksiyon karışımı soğutularak üçer kez önce dietil eter sonra sırasıyla doymuş sodyum hidrojen karbonat ( $NaHCO_3$ ) ve doymuş sodyum klorür ( $NaCl$ ) çözeltisi ile ekstrakte edilir. Organik faz magnezyum sülfat ( $MgSO_4$ ) üzerinden kurutularak çözücü döner buhar buharlaştırıcıda uçurular. Bu şekilde elde edilen ürün uygun çözücünden birkaç kez kristallendirilerek veya kromatografik yöntemlerle saflaştırılır.

Sentezlenen imin bileşiklerinin yapıları, UV-VIS, IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, MS ve Elementer analiz ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.23-Şekil 5.67).

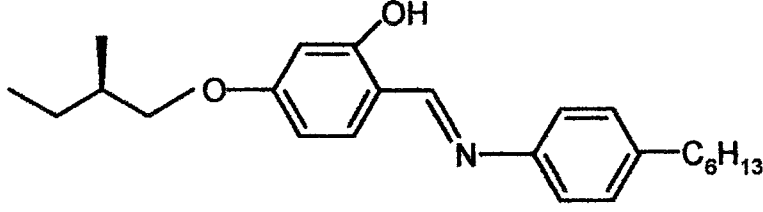
İmin bileşiklerinin erime noktası ve berraklaşma (clear) noktası, sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi kısmında Çizelge 5.1-Çizelge 5.2' de verilmiştir.

## 5.1.3.1 Kiral İmin Bileşikleri



7-9

7: R= C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>      R' = H8a: R= OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>      R' = H8b: R= OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>      R' = H9: R= R' = OC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

**(S)-5-(2-metilbutoksi)-2-[[[4-hekzilfenil]imino]metil]fenol (C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>; 367.5 g/mol) (7)**

**Reaktifler:** 2.5 mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)-2-hidroksibenzaldehit (**2a**)  
 3 mmol 4-hekzilanilin (**3**)  
 40 mg p-toluensülfonikası  
 25 ml toluen

**Safılaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

**Verim:** 0.81 g (% 80.6) sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 341.0$ .

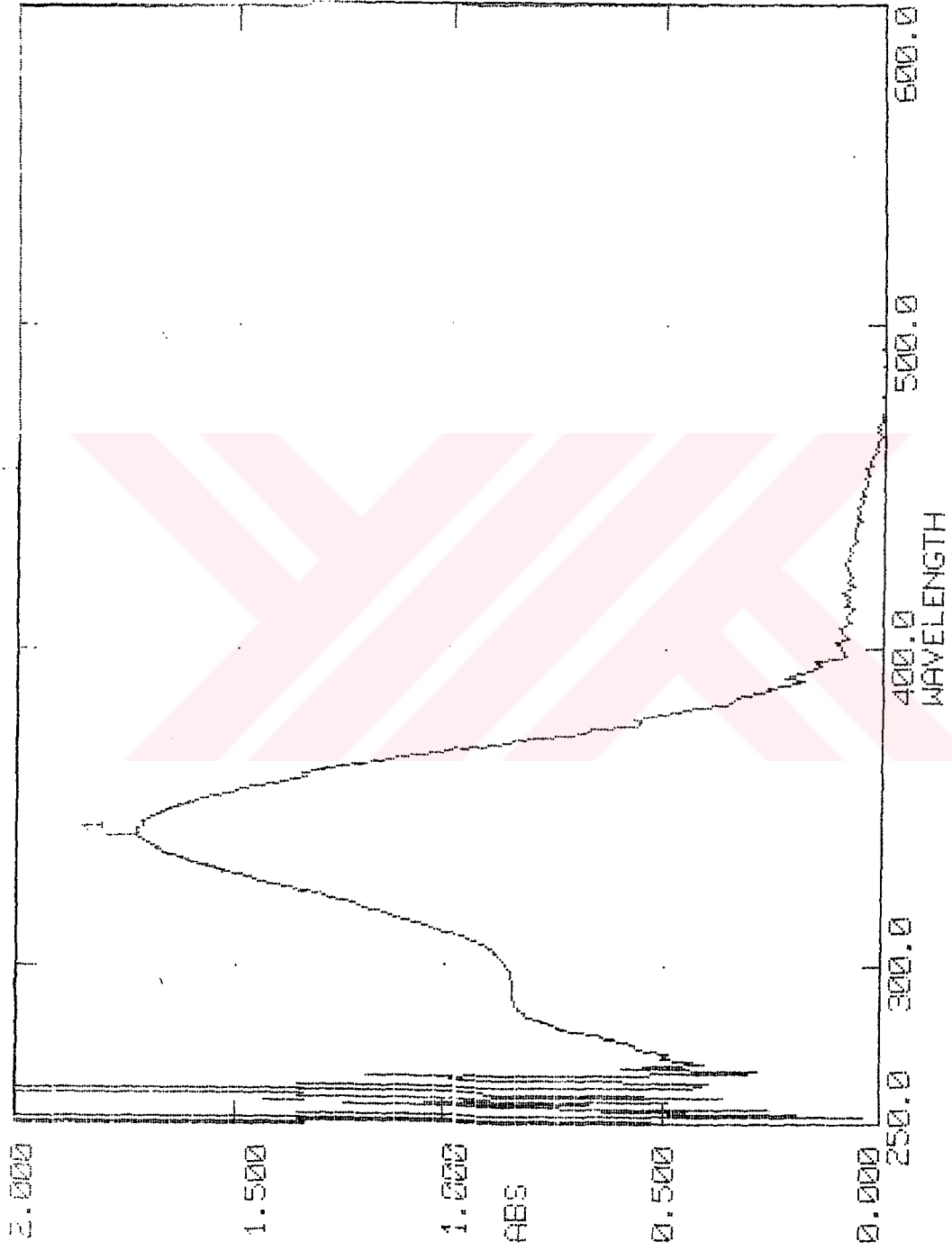
**IR:**  $\gamma = 1625 \text{ cm}^{-1}$  (HC=N).

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta = 13.88$  (s; OH), 8.50 (s; HC=N), 7.24-7.13 (m; 5 aromatik H), 6.52-6.46 (m; 2 aromatik H) 3.85, 3.77 (2dd, herbiri  $J \approx 6.5$  ve  $J \approx 9.1$  Hz; OCH<sub>2</sub> (kiral alkil zinciri)), 2.62 (t,  $J \approx 7.7$  Hz;  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.92-1.84 (m; kiral CH), 1.66-1.52 (m; CH<sub>2</sub>), 1.39-1.22 (m; 5 CH<sub>2</sub>), 1.02 (d,  $J \approx 6.8$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.96, 0.90 (2t, sırasıyla  $J \approx 7.5$  ve  $J \approx 7.0$  Hz; 2 CH<sub>3</sub>).

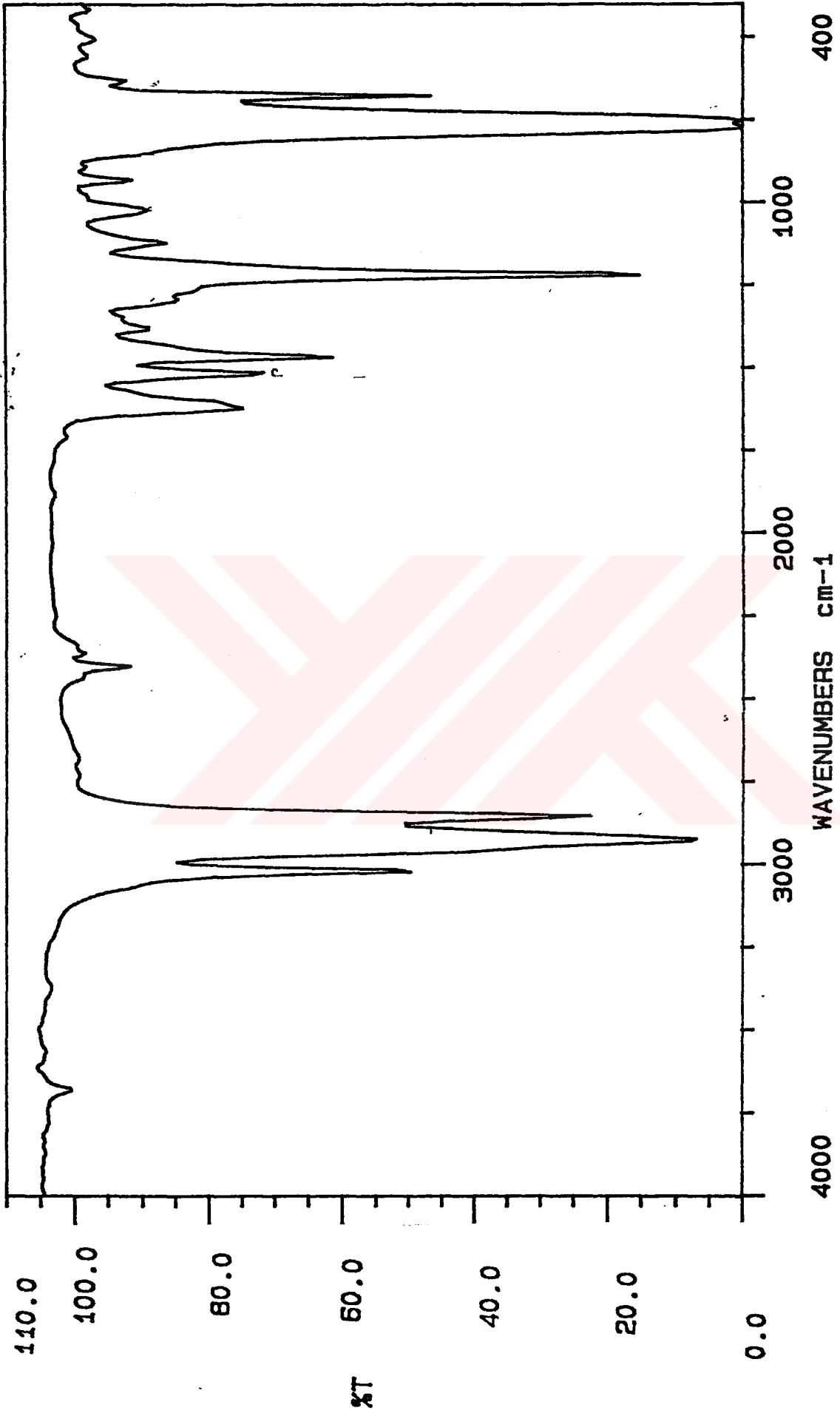
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta = 163.93, 163.52, 145.88, 141.22, 112.98$  (5s; 5 aromatik C), 160.46 (d, HC=N), 133.19, 129.19, 120.69, 107.39, 101.62 (5d; sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 aromatik CH), 72.98 (t; OCH<sub>2</sub>), 35.51 (t;  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 34.60 (d; kiral CH), 31.73, 31.47, 28.97, 26.14, 22.63 (5t; 6 CH<sub>2</sub>), 16.49, 14.10, 11.29 (3q; 3 CH<sub>3</sub>).

**MS (EI):** m/z (%) = 367 (74) [M<sup>+</sup>], 297 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 226 (90) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]

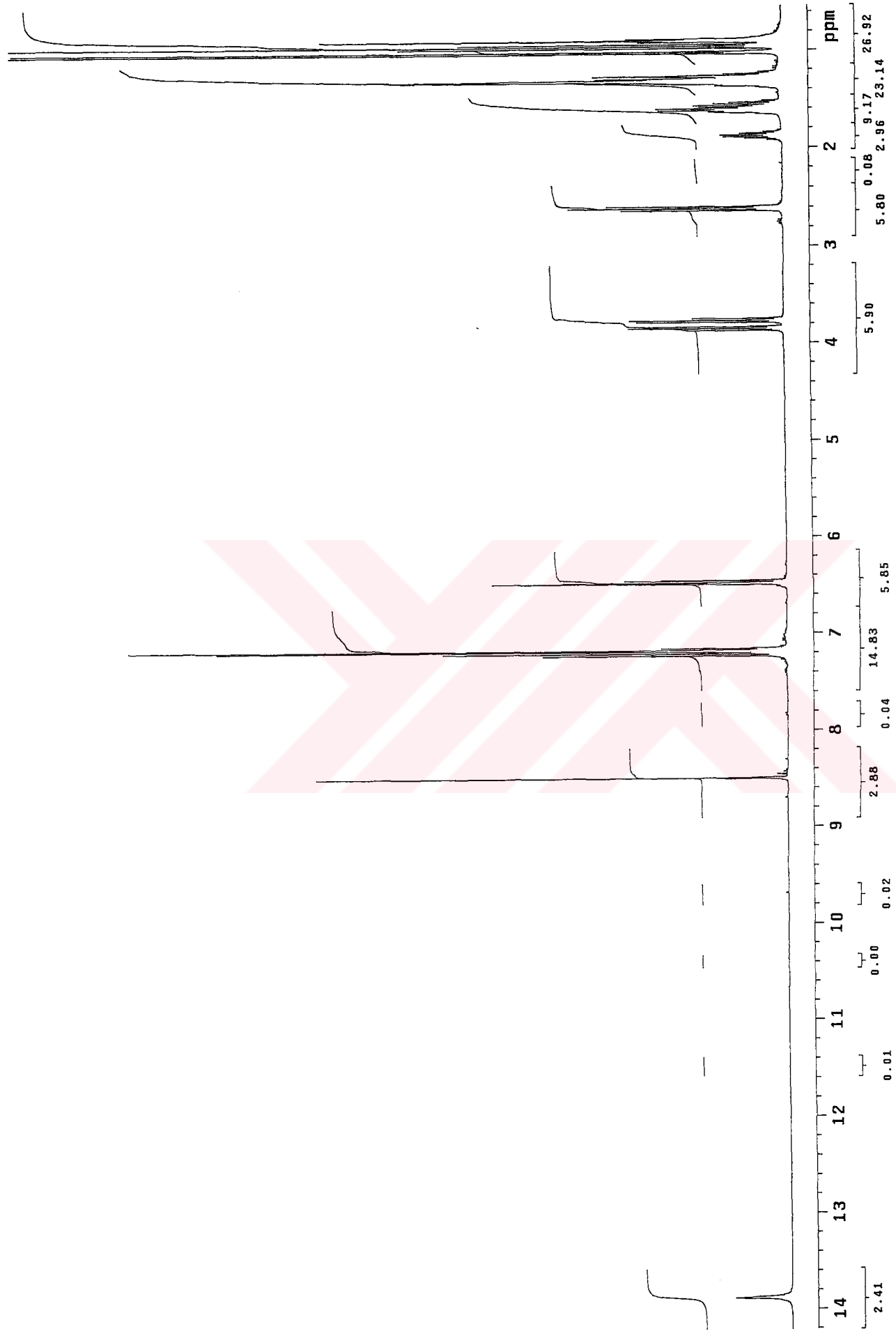
**EA:** hesaplanan: C % 78.78, H % 9.05, N % 4.08; bulunan: C % 78.44, H % 9.05, N % 3.81.



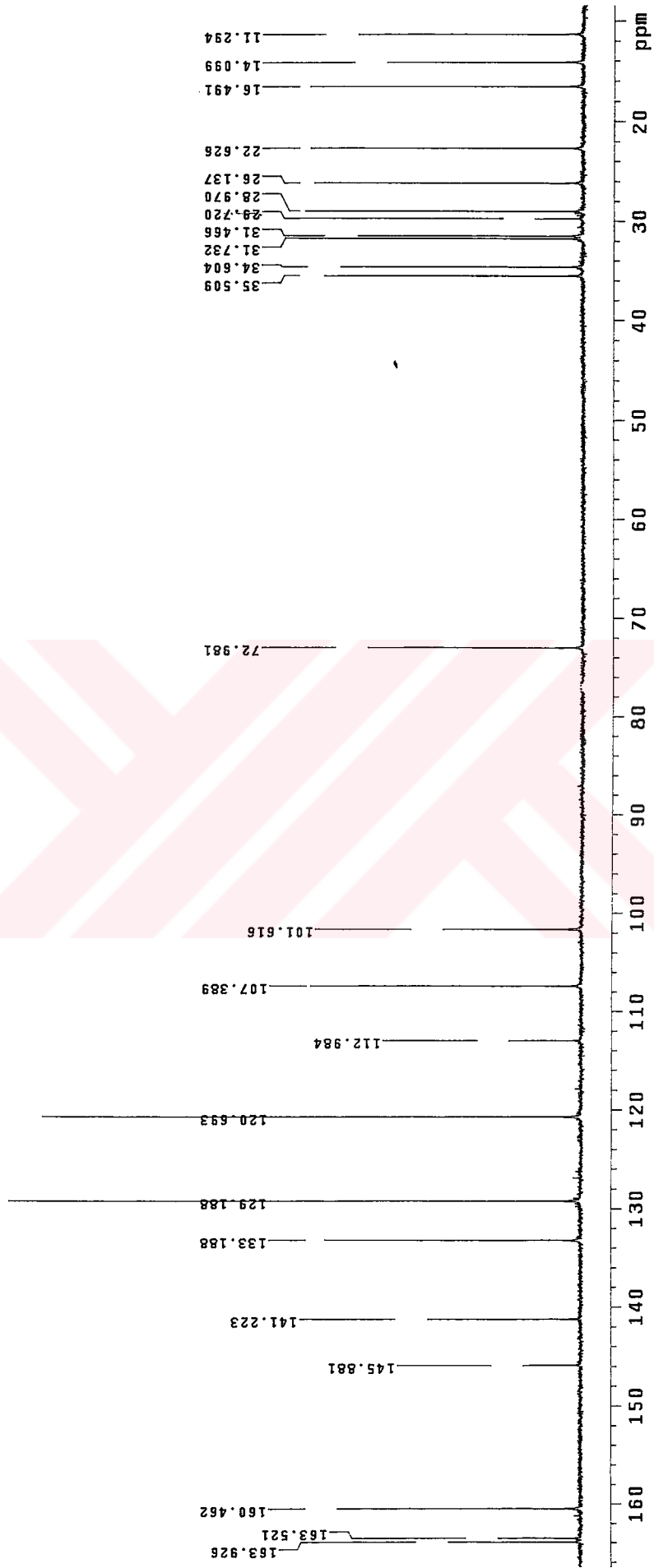
Şekil 5.23 Bileşik 7' nin UV spektrumu

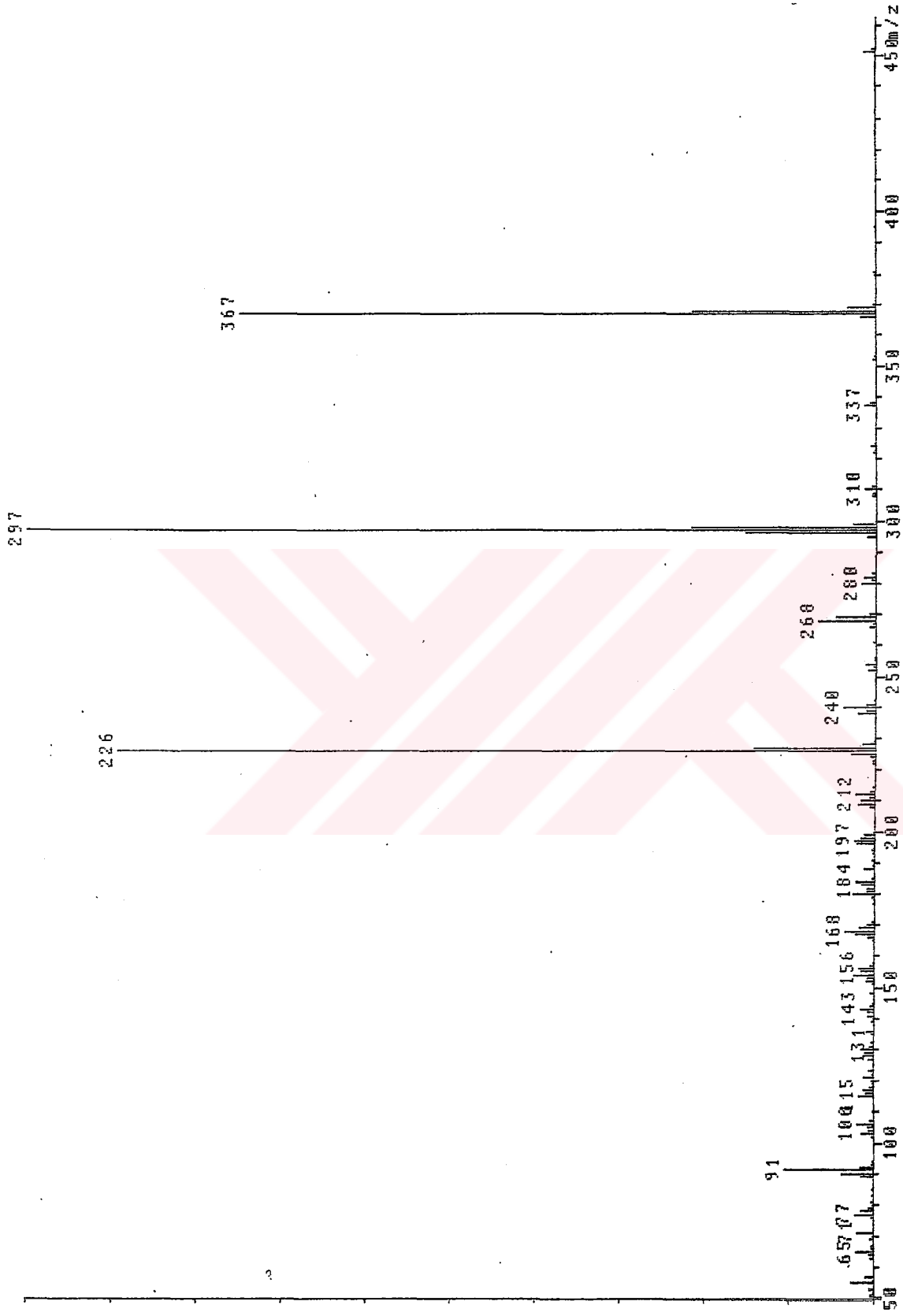


Şekil 5.24 Bileşik 7' nin IR spektrumu



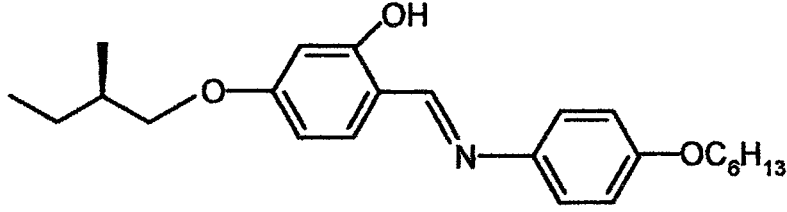
Şekil 5.25 Bileşik 7' nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Şekil 5.26 Bileşik 7' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 5.27 Bileşik 7'nin MS(EI) spektrumu

**(S)- 5-(2-metilbutoksi)-2-[[[4-hekziloksifenil]imino]metil]fenol (C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub>; 383.53 g/mol) (8a):**



**Reaktifler:** 2.5 mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)-2-hidroksibenzaldehit (2a)  
3 mmol 4-hekziloksianilin (4a)  
40 mg p-toluen sülfonik asit  
25 ml toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (n-hekzan/metanol).

**Verim:** 0.75g (% 78) sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 286.0, 352.0$

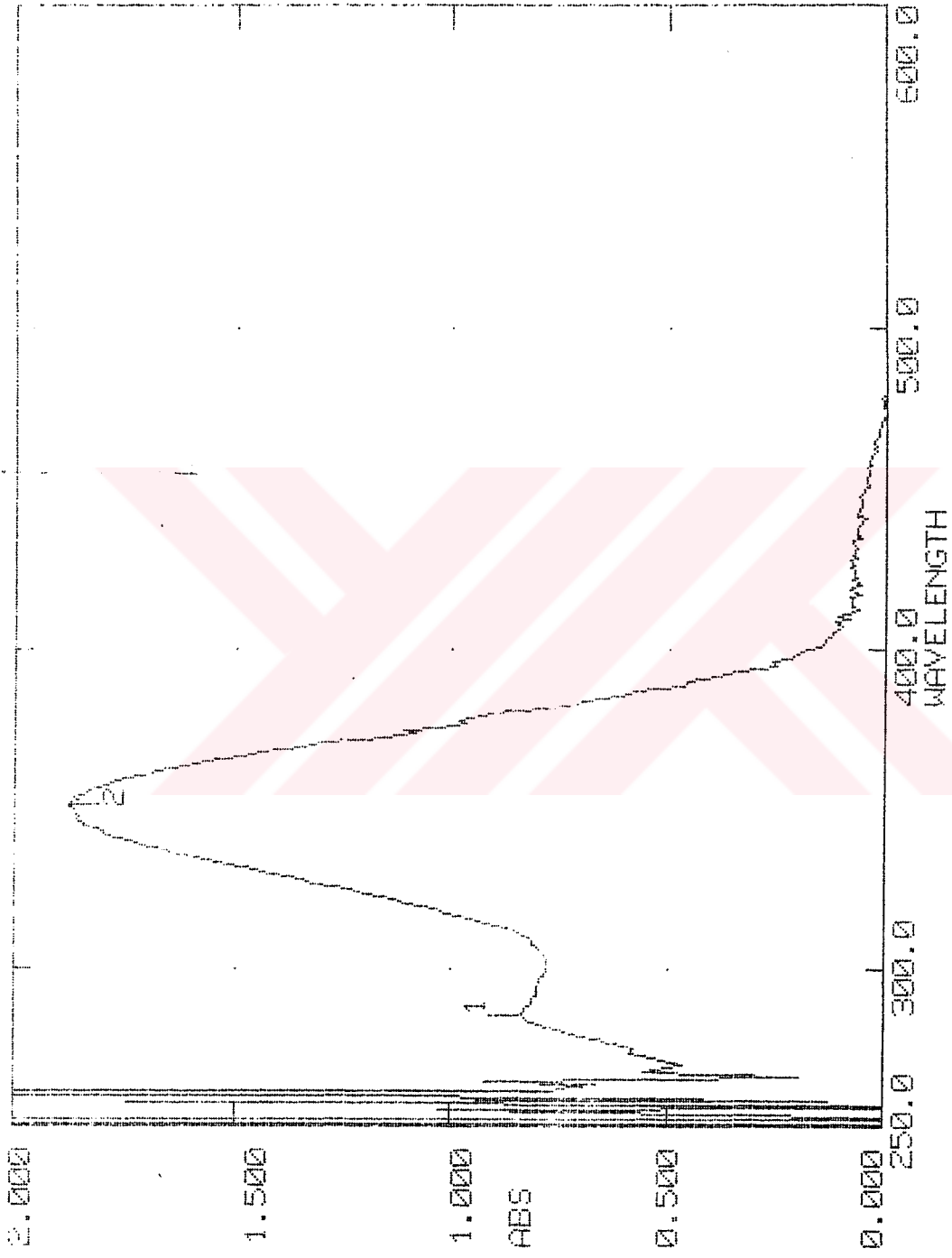
**IR:**  $\gamma = 1625 \text{ cm}^{-1}$  (HC=N).

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta = 13.88$  (s; OH), 8.47 (s; HC=N), 7.24-7.18 (m; 3 aromatik H), 6.90 (d,  $J \approx 8.9$  Hz; 2 aromatik H), 6.47-6.44 (m; 2 aromatik H), 3.95 (t,  $J \approx 6.5$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 3.84, 3.75 (2dd, herbiri  $J \approx 6.5$  ve  $J \approx 9.1$  Hz; OCH<sub>2</sub> (kiral alkil zinciri)), 1.90-1.82 (m; CH), 1.81- 1.74 (m; CH<sub>2</sub>), 1.60- 1.21 (4m; 4 CH<sub>2</sub>), 1.00 (d,  $J \approx 6.9$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.94, 0.90 (2t, sırasıyla  $J \approx 7.5$  ve  $J \approx 6.9$  Hz; 2 CH<sub>3</sub>).

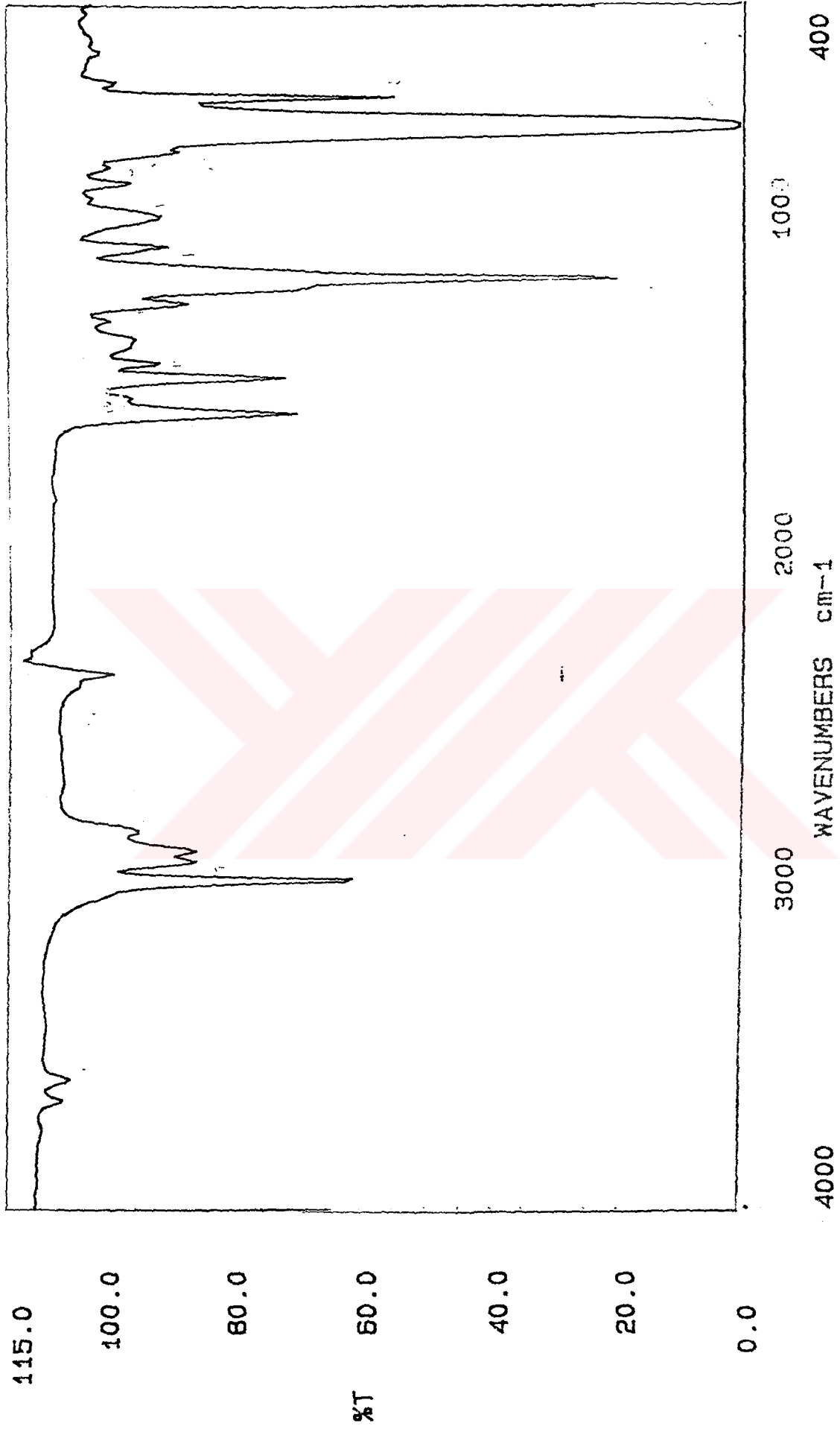
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta = 163.57, 163.25, 157.84, 141.16, 113.04$  (5s; 5 aromatik C), 159.29 (d; HC=N), 132.96, 121.84, 115.12, 107.31, 101.62 (5d; sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 aromatik CH), 73.02, 68.39 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 34.67 (d; kiral CH), 31.66, 29.34, 26.21, 25.80, 22.68 (5t; 5 CH<sub>2</sub>) 16.58, 14.11, 11.37 (3q, 3 CH<sub>3</sub>).

**MS (EI):** m/z (%) = 383 (100) [M<sup>+</sup>], 313 (42) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 229 (50) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>].

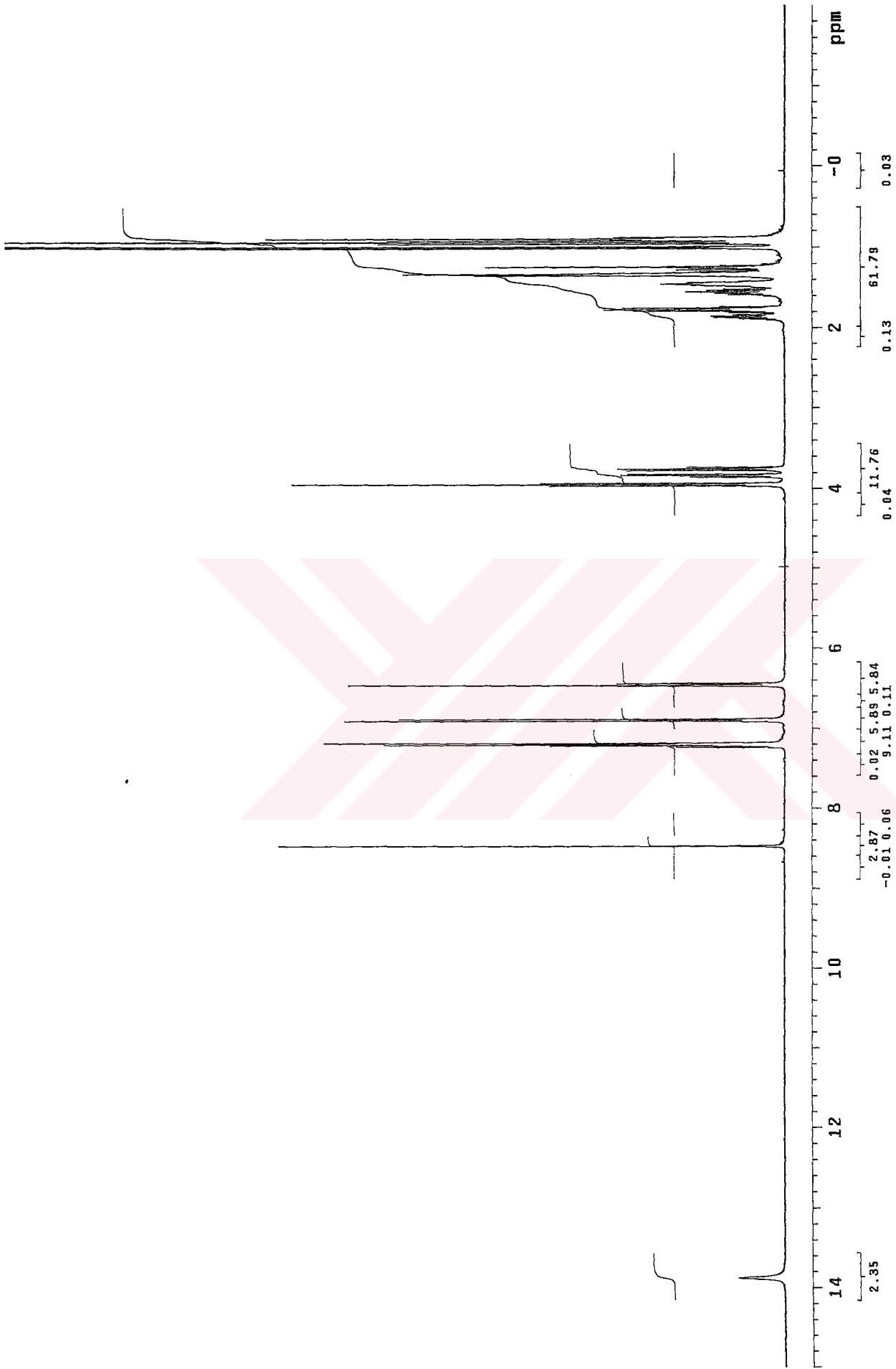
**EA:** hesaplanan: C % 75.06, H % 8.59, O % 3.82; bulunan: C % 75.17, H % 8.67, N % 3.65.



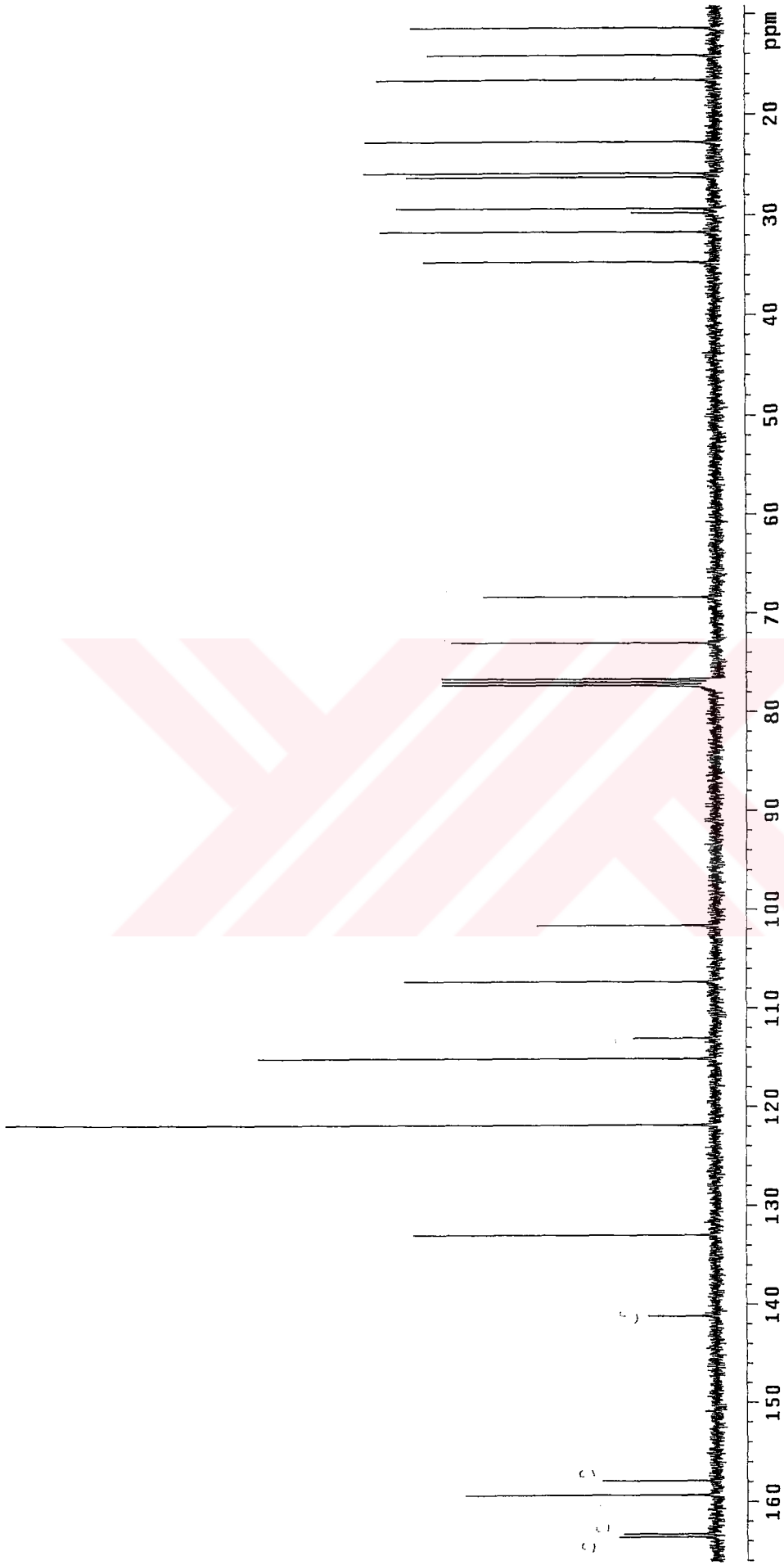
Şekil 5.28 Bileşik 8a' nın UV spektrumu



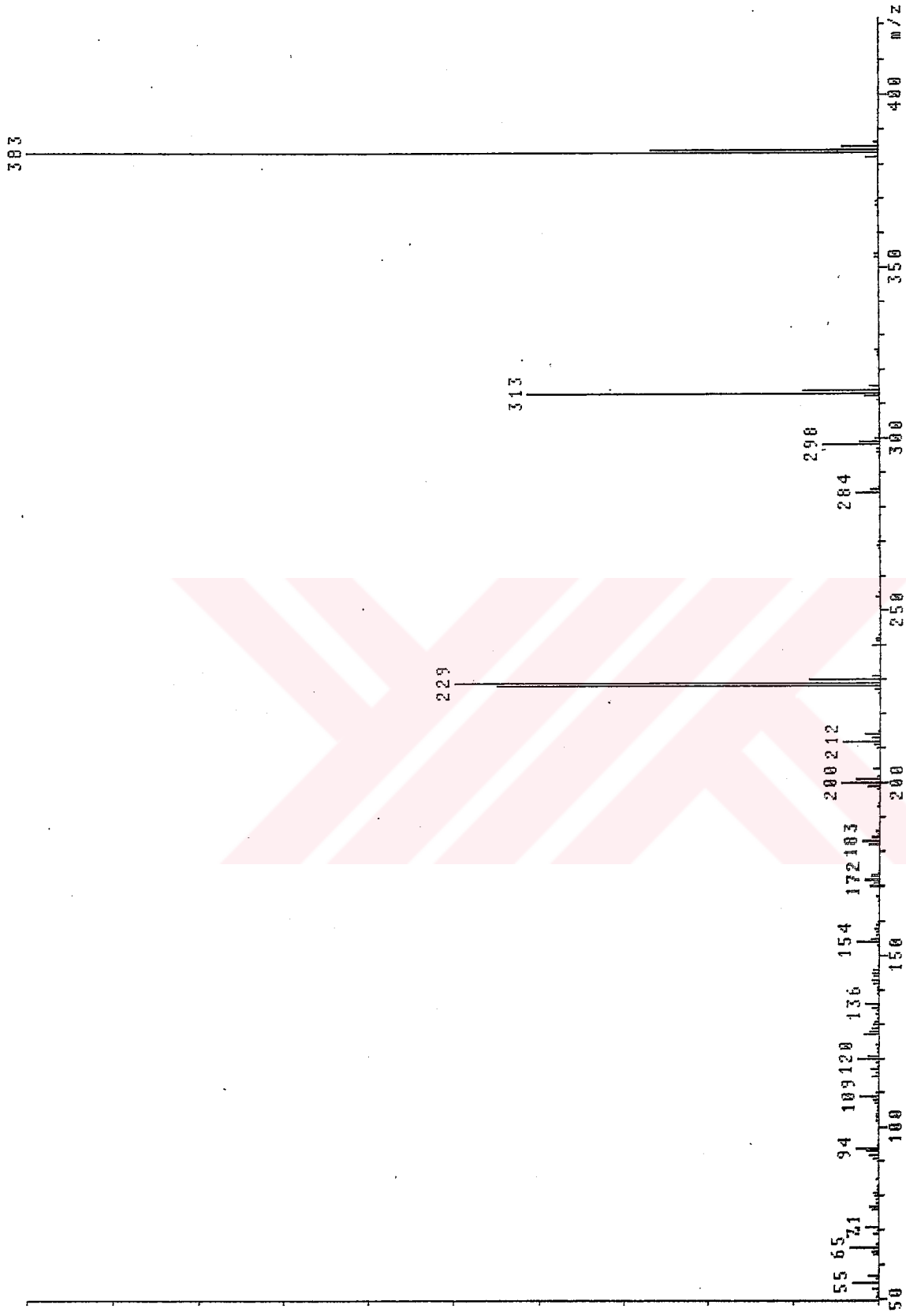
Şekil 5.29 Bileşik 8a' nin IR spektrumu



Şekil 5.30 Bileşik 8a' nın  $^1\text{H-NMR}$  spektromu

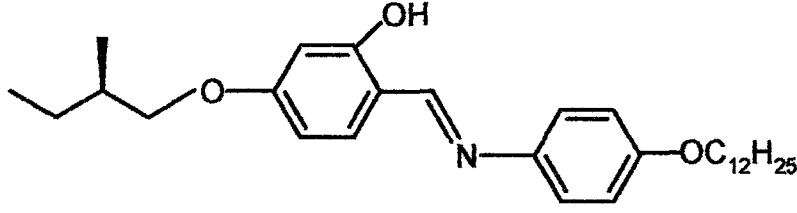


Şekil 5.31 Bileşik 8a' nın  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.32 Bileşik 8a'nın MS(EI) spektrumu

(S)- 5-(2-metilbutoksi)-2-[[[4-dodesiloksifenil]imino]metil]fenol (C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>3</sub>; 467.7 g/mol) (8b):



**Reaktifler:** 2.5 mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)-2-hidroksibenzaldehit (2a)  
3 mmol 4-dodesiloksianilin (4b) (Bilgin-Eran, Tschierske, 2001)  
40 mg p-toluensülfonik asit  
25 ml toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (n-hekzan/metanol).

**Verim:** 0.99g (% 84) sarı kristaller

**UV-VIS:**  $\lambda$ (nm) = 287.0, 350.0

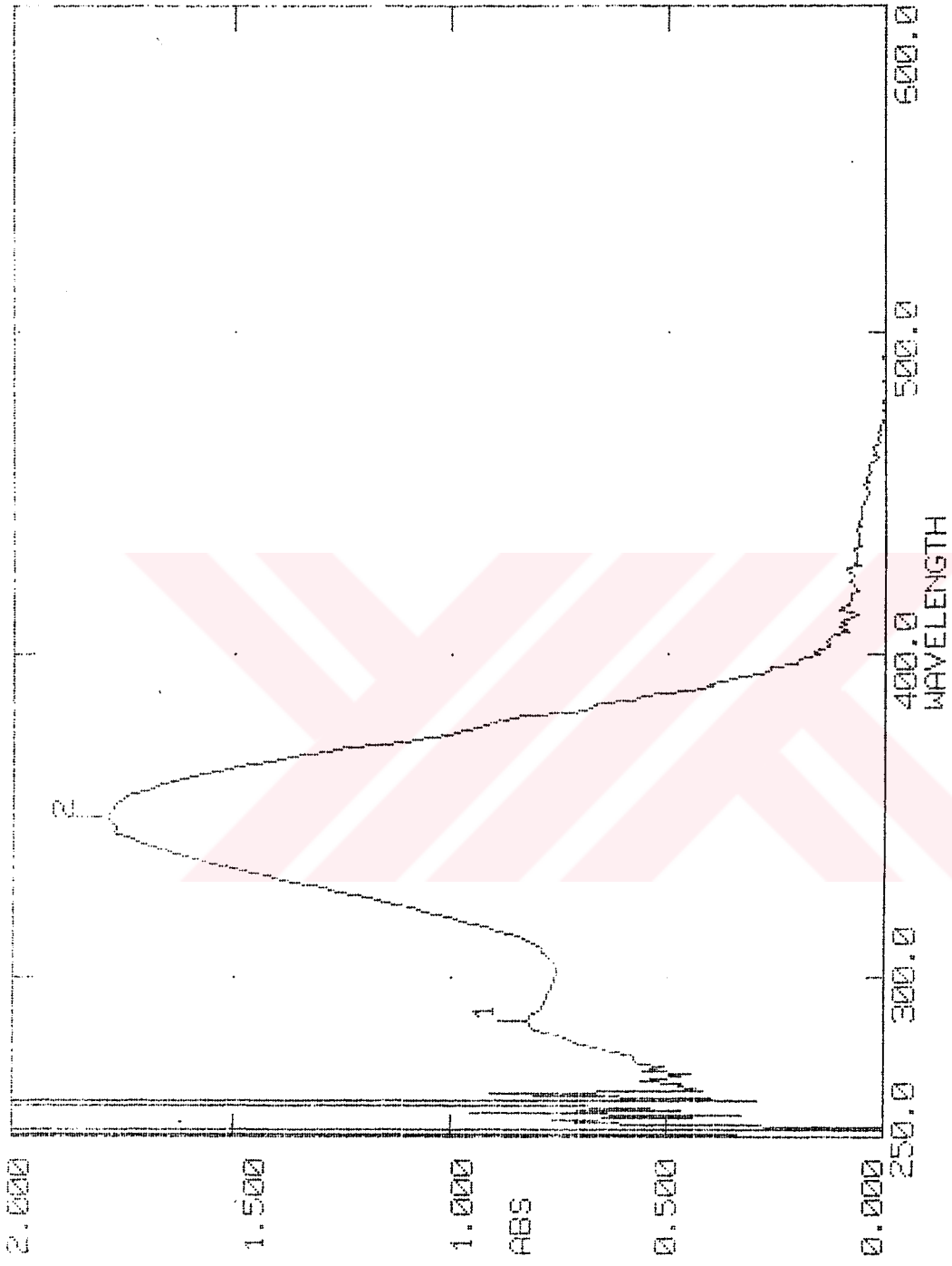
**IR:**  $\gamma$  = 1625 cm<sup>-1</sup> (HC=N).

**<sup>1</sup>H-NMR :**  $\delta$ = 13.88 (s; OH), 8.47 (s; HC=N), 7.21-7.18 (m; 3 aromatik H), 6.90 (d, J  $\approx$  8.9 Hz; 2 aromatik H), 6.47-6.44 (m; 2 aromatik H), 3.95 (t, J  $\approx$  6.5 Hz; OCH<sub>2</sub>), 3.84, 3.75 (2dd, herbiri J  $\approx$  6.5 ve J  $\approx$  9.2 OCH<sub>2</sub> (kiral alkil zinciri)), 1.89-1.82 (m; CH), 1.81- 1.74 (m; CH<sub>2</sub>), 1.60- 1.21 (m; 10 CH<sub>2</sub>), 1.0 (d, J  $\approx$  6.9 Hz; CH<sub>3</sub>), 0.94, 0.87 (2t, sırasıyla J  $\approx$  7.5 Hz ve J  $\approx$  6.9 Hz; 2 CH<sub>3</sub>).

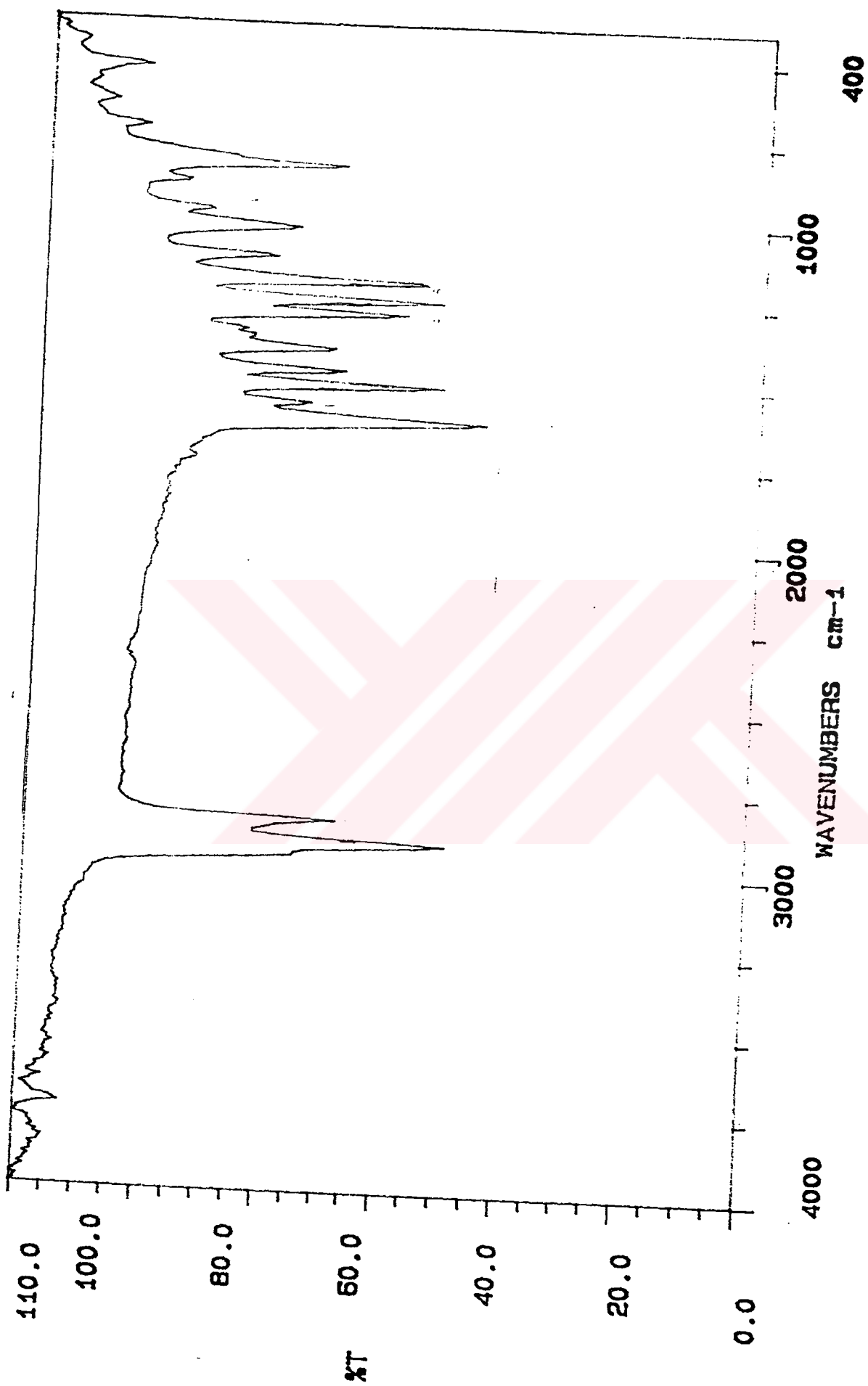
**<sup>13</sup>C-NMR :**  $\delta$ = 163.57, 163.25, 157.85, 141.17, 113.04 (5s; 5 aromatik C), 159.29 (d, HC=N), 132.95, 121.84, 115.12, 107.31, 101.62 (5d; sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 aromatik CH), 73.02, 68.39 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 34.68 (d; kiral CH), 31.99, 29.74, 29.71, 29.67, 29.66, 29.48, 29.42, 29.37, 26.21, 26.13, 22.77 (11t; 11 CH) 16.58, 14.20, 11.38 (3q, 3 CH<sub>3</sub>).

**MS (EI):** m/z (%) = 467 (100) [M<sup>+</sup>], 397 (14) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 299 (8) [M<sup>+</sup> - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>], 229 (44) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>].

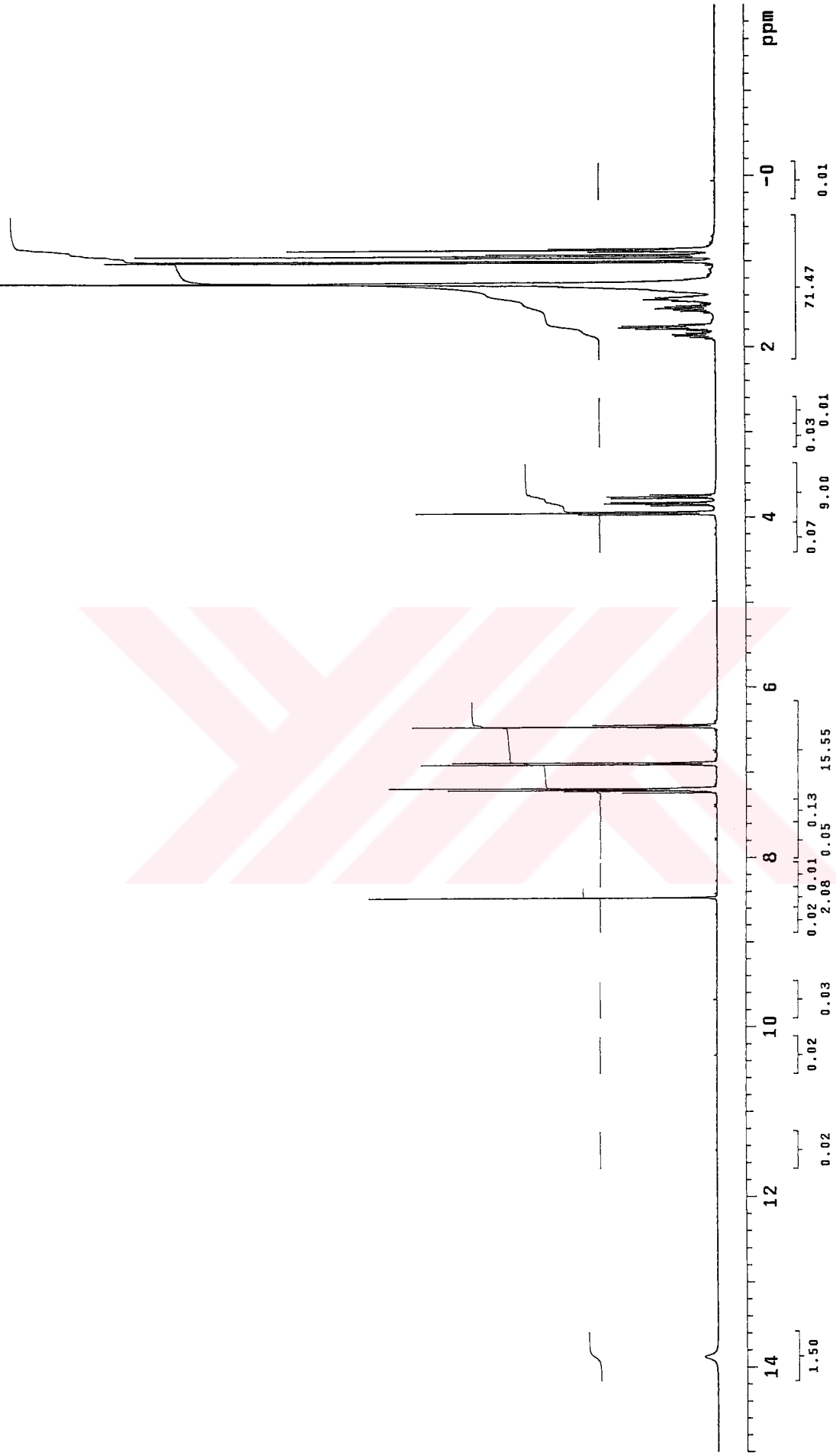
**EA:** hesaplanan: C % 77.18, H % 9.49, N % 3.28; bulunan: C % 77.04, H % 9.70, N % 2.99.



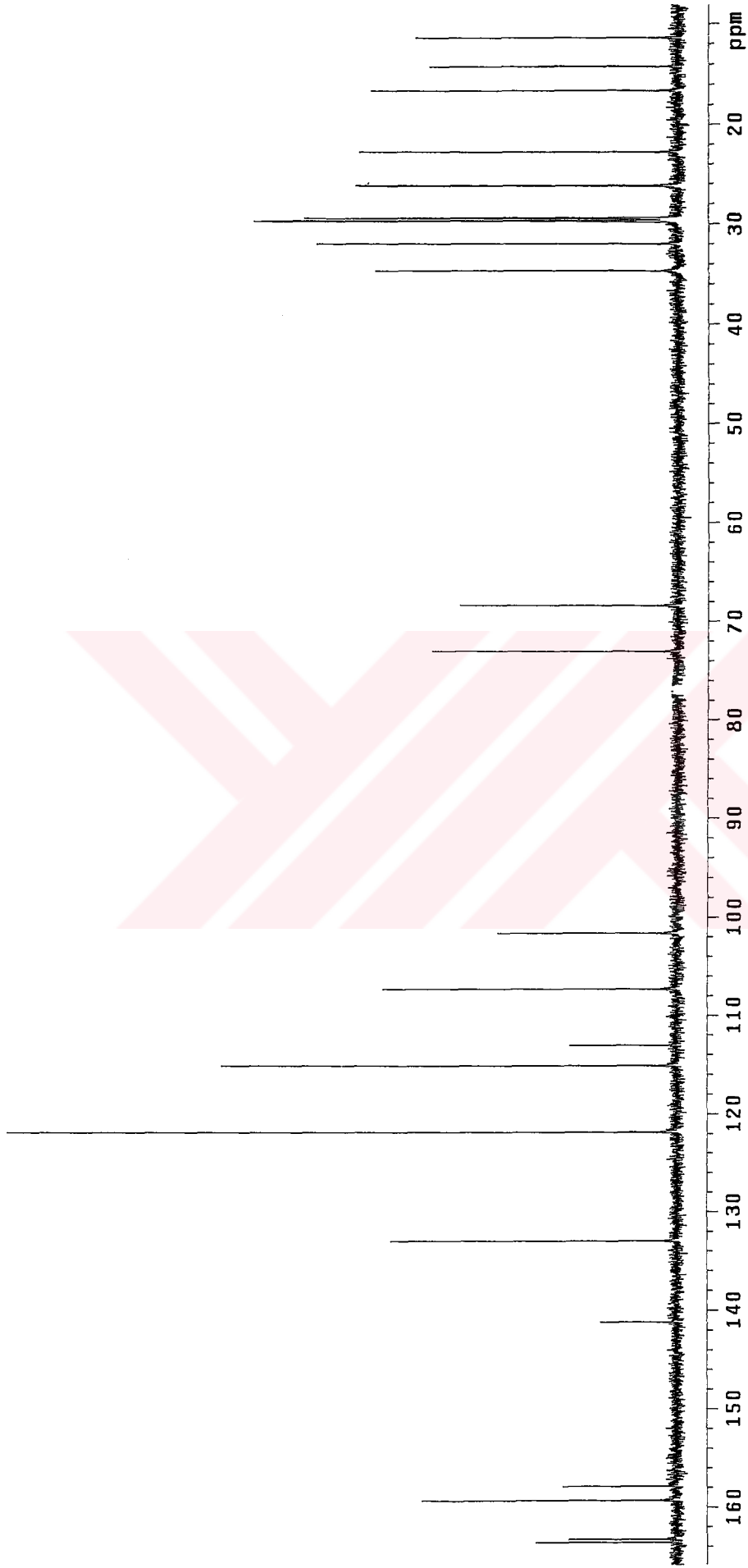
Şekil 5.33 Bileşik 8b' nin UV spektrumu



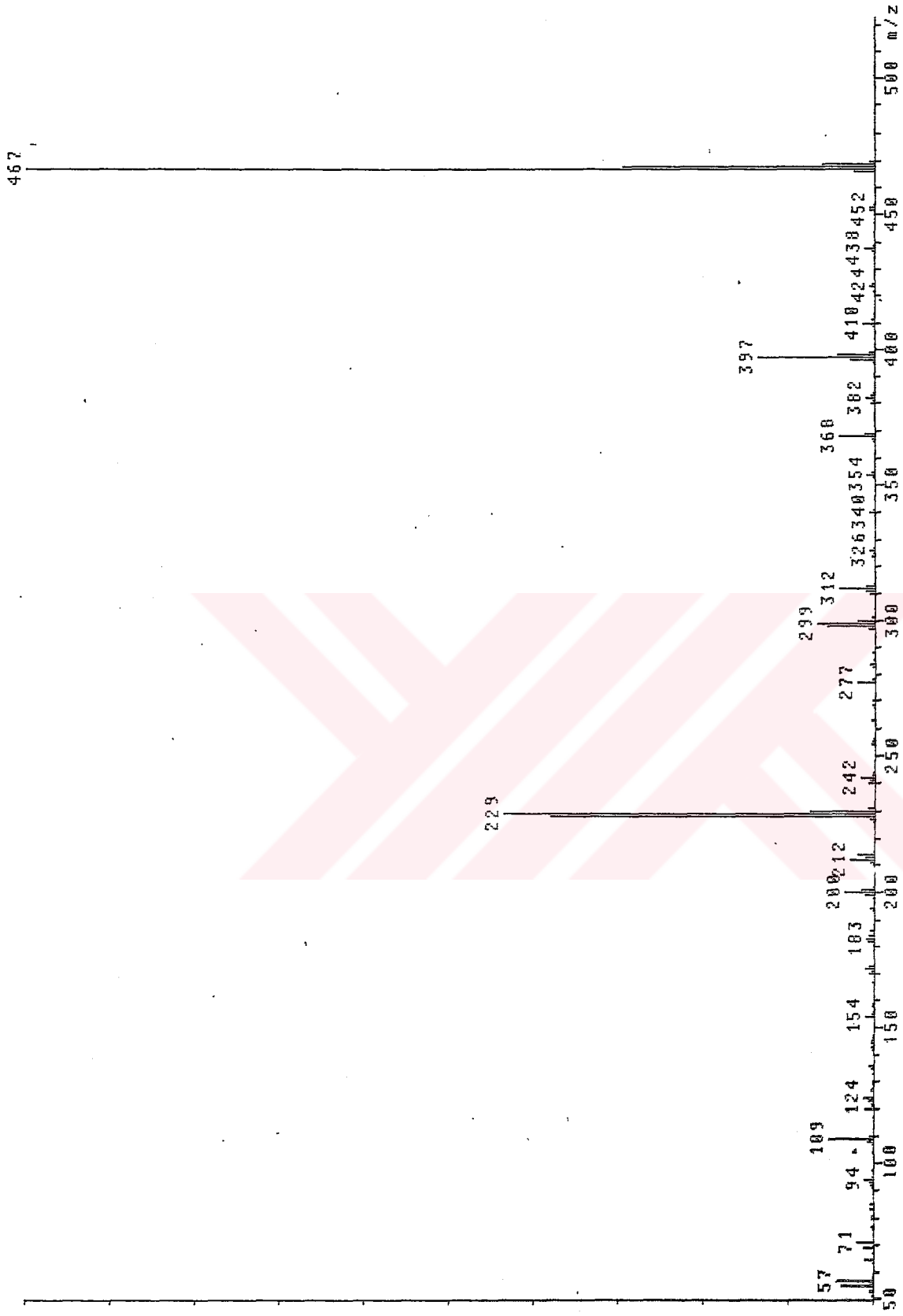
Şekil 5.34 Bileşik 8b' nin IR spektrumu



Şekil 5.35 Bileşik 8b'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

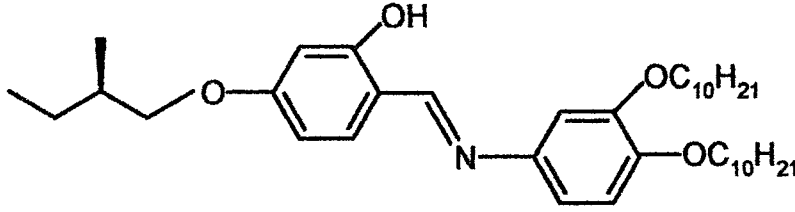


Şekil 5.36 Bileşik 8b'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.37 Bileşik 8b'nin MS(ED) spektrumu

**(S)-5-(2-metilbutoksi)-2-[[[3,4-didesiloksifenil]imino]metil]fenol (C<sub>38</sub>H<sub>61</sub>NO<sub>4</sub>; 595.9 g/mol) (9)**



**Reaktifler:** 2.5 mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)-2-hidroksibenzaldehit (2a)  
 3 mmol 3,4-didesiloksianilin (5) (Bilgin-Eran, Tschierske, 2001)  
 40 mg p-toluensülfonikasit  
 25 ml toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton).

**Verim:** 1.33g (% 89.3) sarı iğnemsli kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 286.0, 356.0$ .

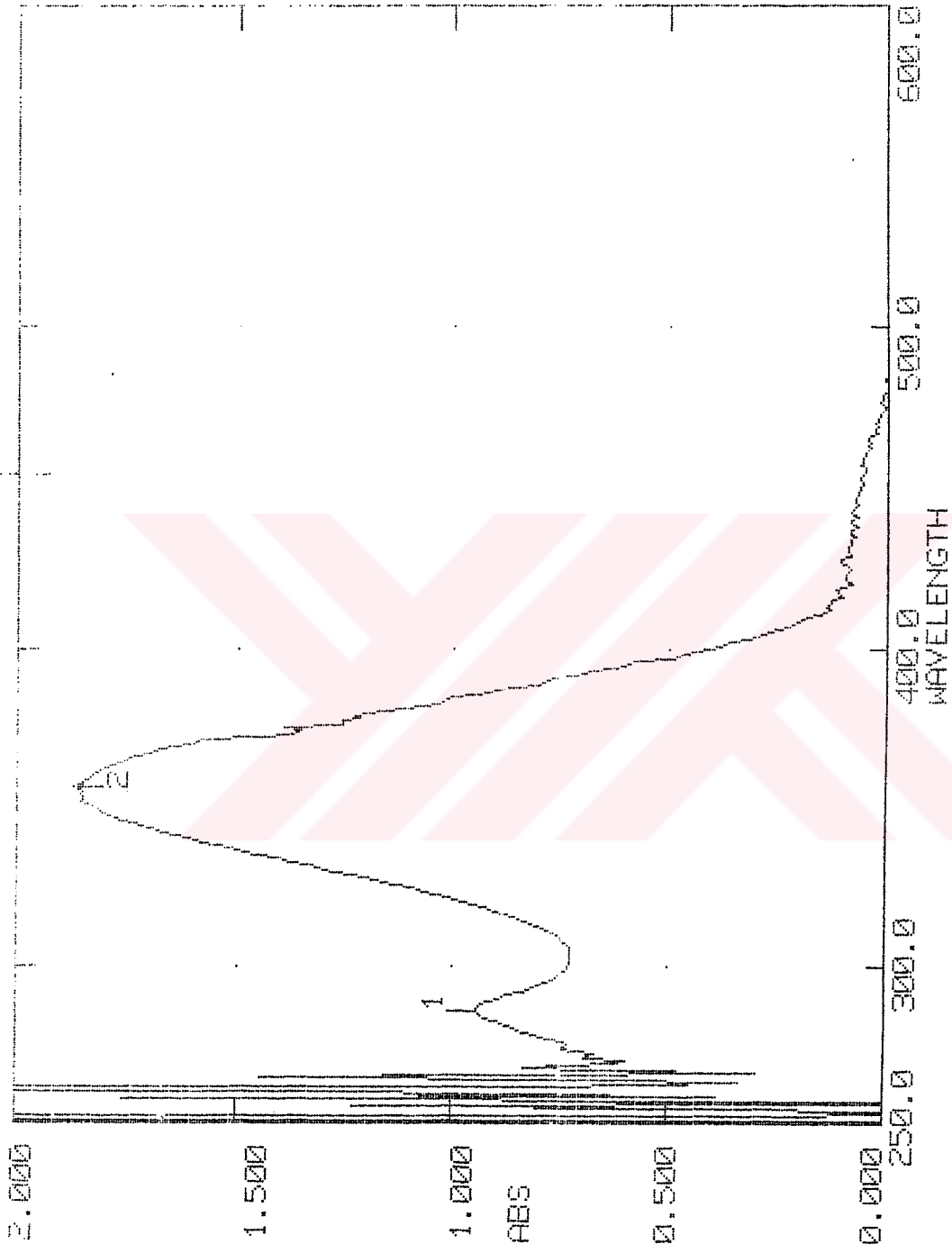
**IR:**  $\gamma = 1625 \text{ cm}^{-1}$  (HC=N).

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta = 13.86$  (s; OH), 8.47 (s; HC=N), 7.22 (d,  $J \approx 8.18 \text{ Hz}$  aromatik H), 6.88–6.79 (m; 3 aromatik H), 6.47–6.44 (m; 2 aromatik H) 4.01, 3.99 (2t,  $J \approx 6.6 \text{ Hz}$ ; 2 OCH<sub>2</sub>), 3.84, 3.76 (dd, herbiri  $J \approx 6.5$  ve  $J \approx 9.1 \text{ Hz}$ ; OCH<sub>2</sub> (kiral alkil zinciri), 1.89-1.77, 1.59-1.23 (2m; 1 CH ve 17 CH<sub>2</sub>), 1.59- 1.30 (17m; 17 CH<sub>2</sub>), 1.28- 0.85 (4 m; 4 CH<sub>3</sub>).

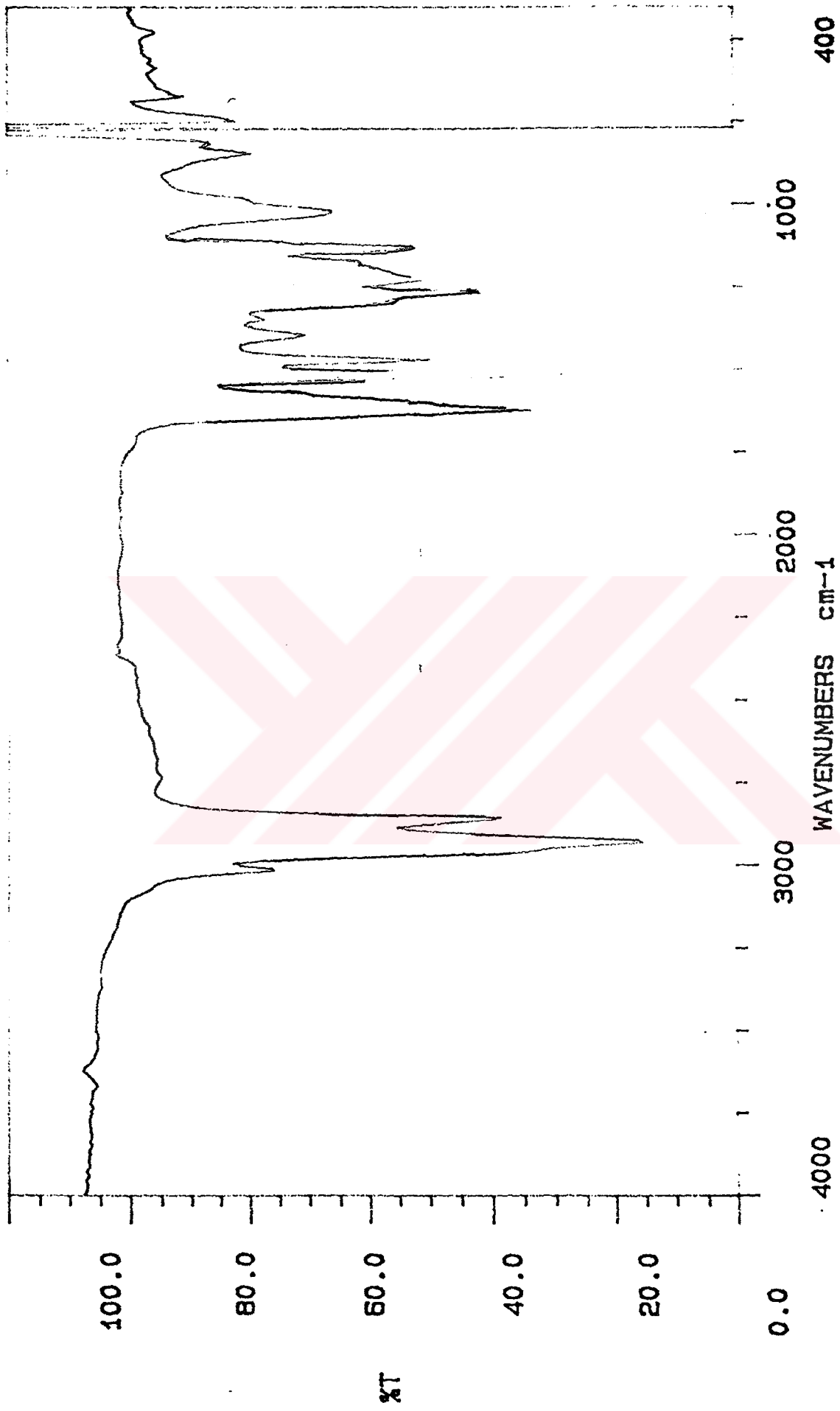
**<sup>13</sup>C-NMR:** 163.69 (d, HC=N),  $\delta = 163.36, 149.80, 148.00, 141.88, 114.51, 113.01$  (6s; 6 aromatik C), 159.50, 133.03, 112.58, 107.44, 107.34, 101.62 (6d, 6 aromatik CH), 73.00, 69.76, 69.38 (3t; 3 OCH<sub>2</sub>), 34.63 (d; kiral CH), 31.94, 29.66, 29.61, 29.47, 29.41, 29.38, 29.34, 26.15, 26.09, 22.71 (10t; 17 CH<sub>2</sub>), 16.52, 14.12, 11.31 (3t; 4 CH<sub>3</sub>).

**MS (EI):** m/z (%) = 595 (100) [M<sup>+</sup>], 525 (3) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>], 314 (8) [M<sup>+</sup> - 2xC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 244 (24) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> - 2xC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>].

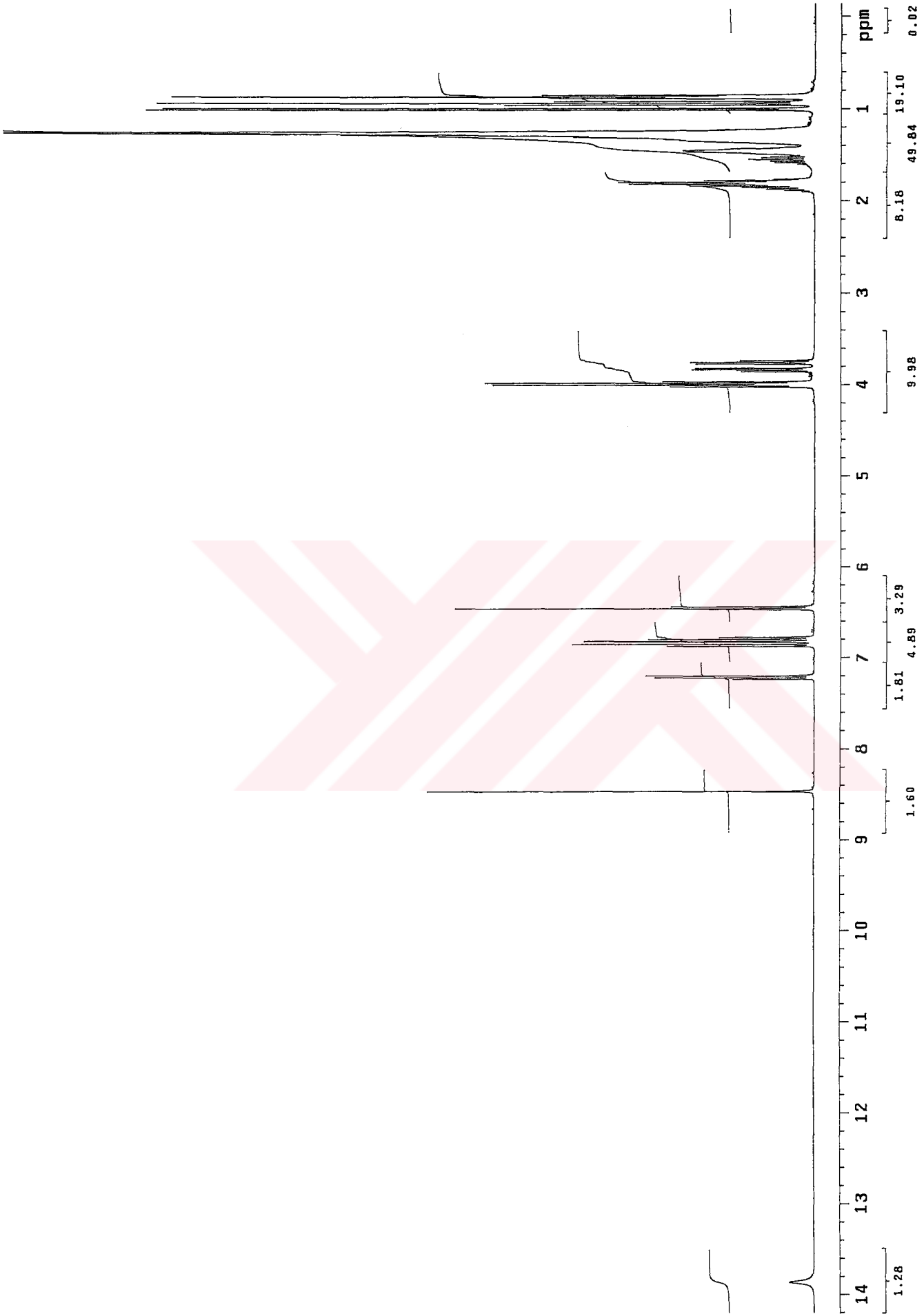
**EA:** hesaplanan: C % 79.69, H % 10.06, N % 2.66; bulunan: C % 79.59, H % 10.31, N % 2.35.



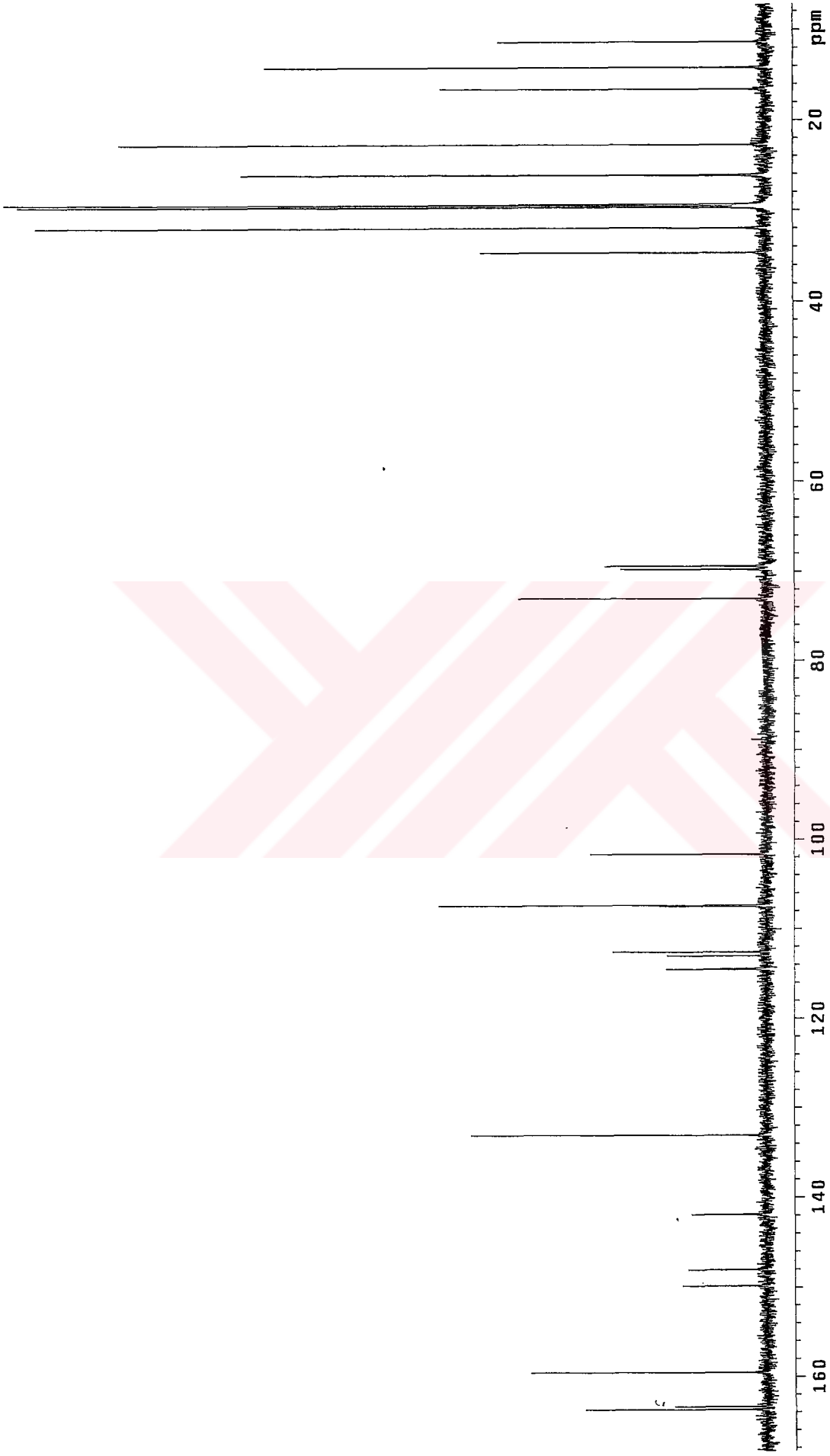
Şekil 5.38 Bileşik 9'un UV spektrumu



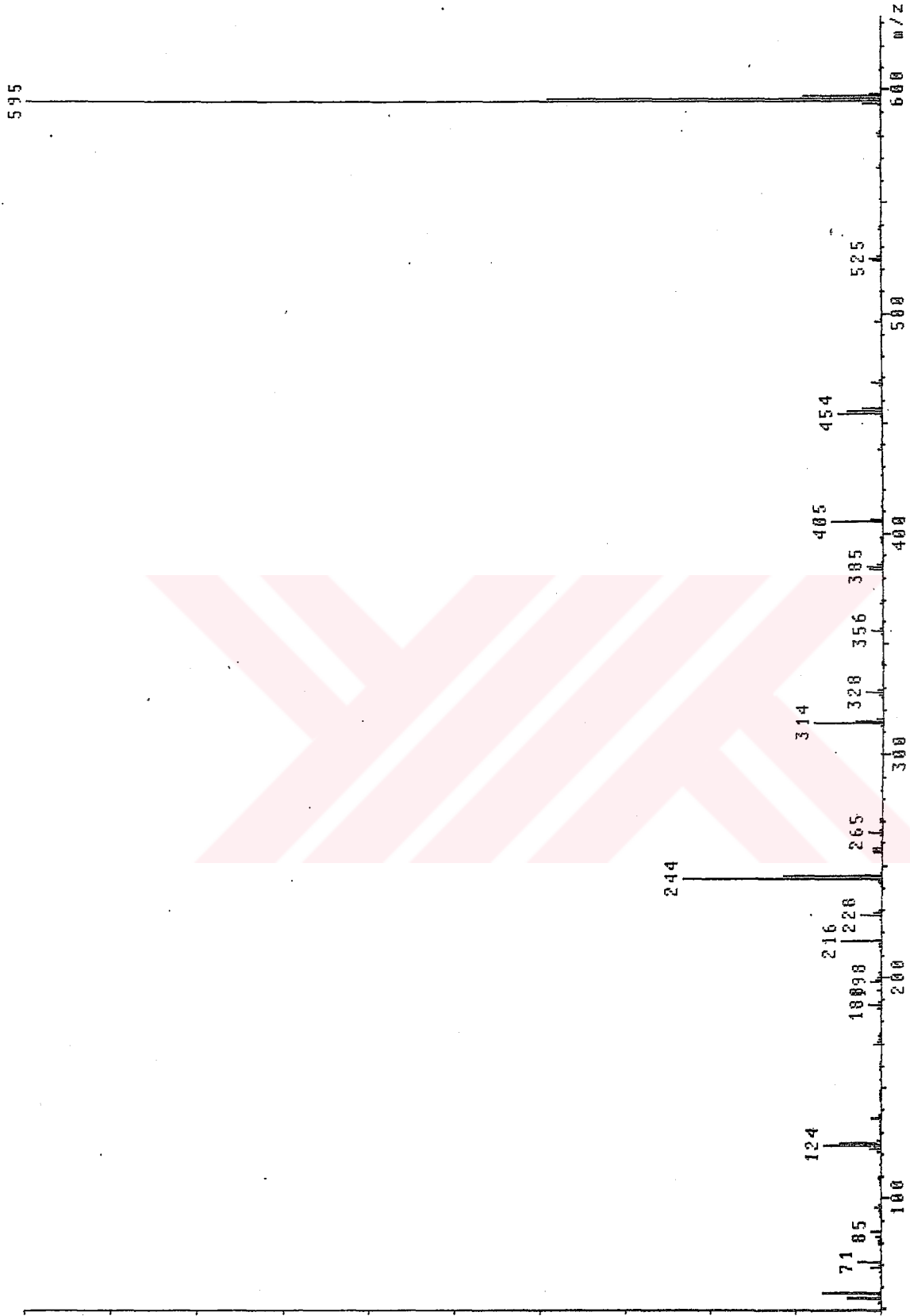
Şekil 5.39 Bileşik 9'un IR spektrumu



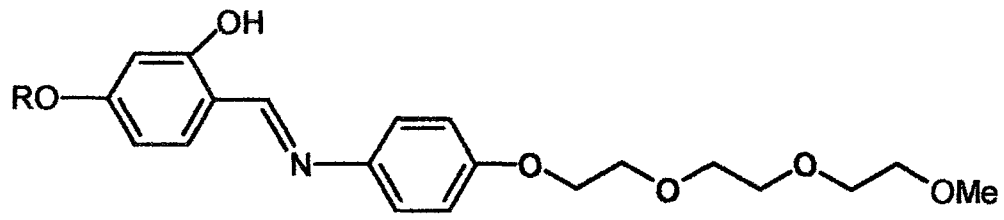
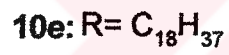
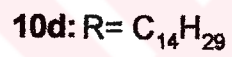
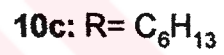
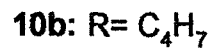
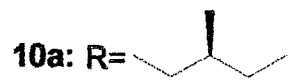
Şekil 5.40 Bileşik 9'un  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



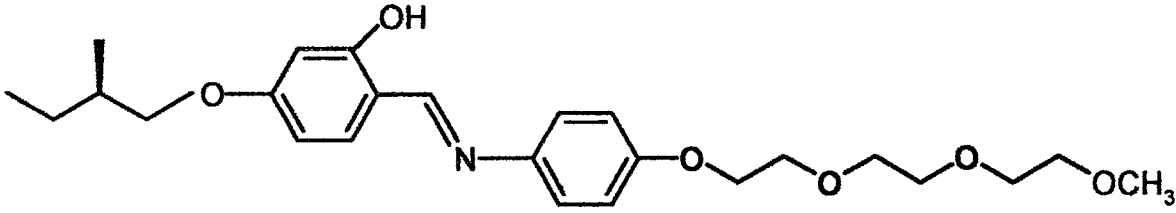
Şekil 5.41 Bileşik 9' un  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.42 Bileşik 9'nin MS(EI) spektrumu

**5.1.3.2 Polieter Süstitüe İmin Bileşikleri****10**

**(S)-5-(2-metilbutoksi)-2-[[4-(1,4,7,10-tetraokzaundesil)fenil]imino]metil]fenol**  
**(C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>6</sub>; 445.6 g/mol) (10a)**



**Reaktifler:** 2.5 mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)-2-hidroksibenzaldehit (**2a**)  
 3 mmol 4-(1,4,7,10-tetraokzaundesil)anilin (**6**) (Bilgin-Eran, Tschierske, 2001)  
 40 mg p-toluensülfonikasıit  
 25 ml toluen

**Safılaştırma:** Kolon ve preparatif ince tabaka kromatografisi (bazık Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Hekzan:  
 Etilasetat).

**Verim:** 0.66g (% 60) sarı yağımsı madde.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 244.0, 286.0, 350.0$ .

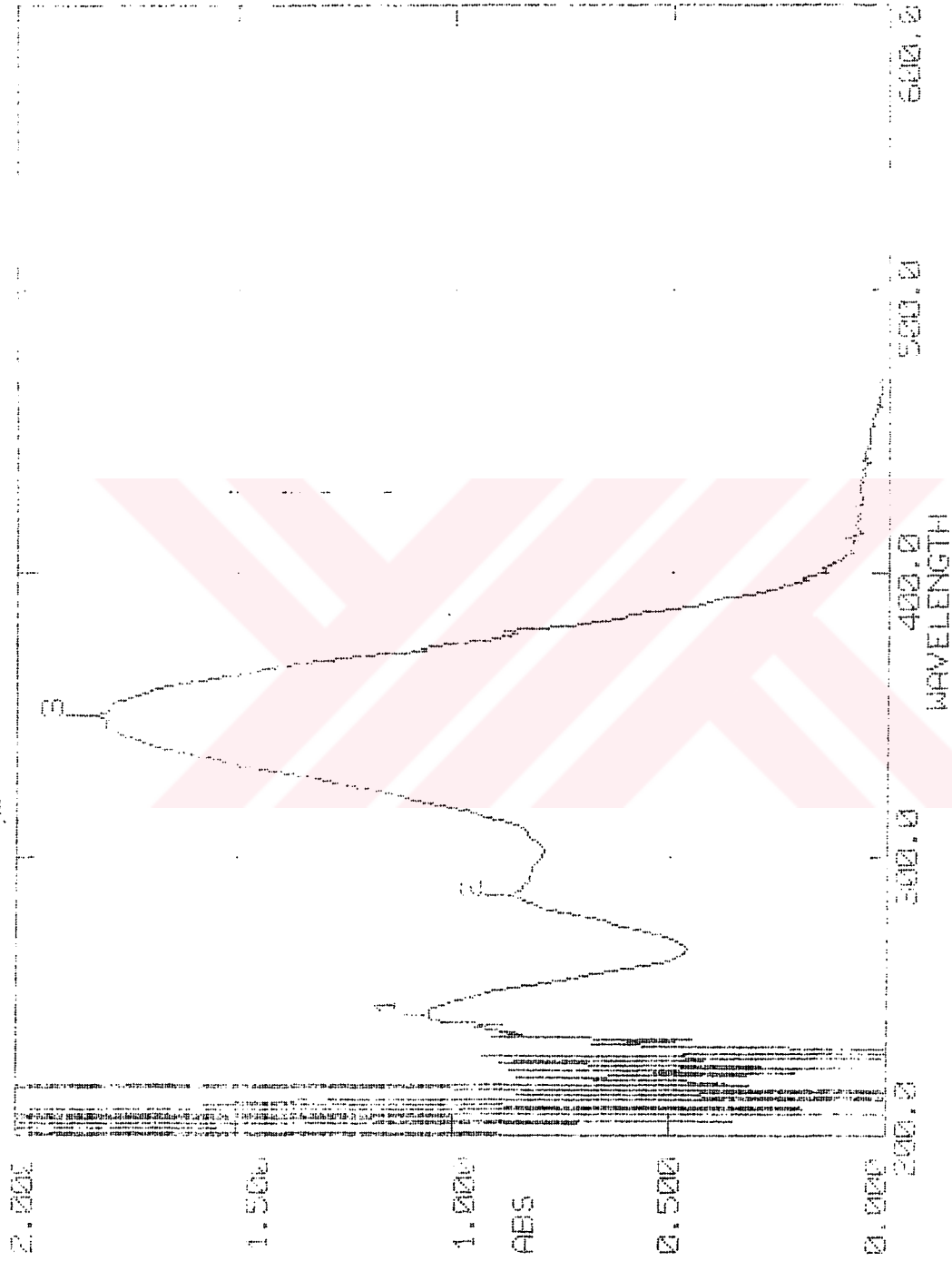
**IR:**  $\gamma = 1625 \text{ cm}^{-1}$  (HC=N).

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta = 13.83$  (s; OH),  $8.47$  (s; HC=N),  $7.24-7.17$  (m; 3 aromatik H),  $6.92$  (d,  $J \approx 8.9$  Hz; 2 aromatik H),  $6.46-6.43$  (m; 2 aromatik H),  $4.13$  (t,  $J \approx 4.7$  Hz; OCH<sub>2</sub>),  $3.86-3.52$  (m; 6 OCH<sub>2</sub>),  $3.36$  (s; OCH<sub>3</sub>),  $1.90-1.82$  (m; CH),  $1.60-1.51$  (m; CH<sub>2</sub>),  $1.0$  (d,  $J \approx 6.6$  Hz; CH<sub>3</sub>),  $0.94$  (t,  $J \approx 7.5$  Hz; CH<sub>3</sub>).

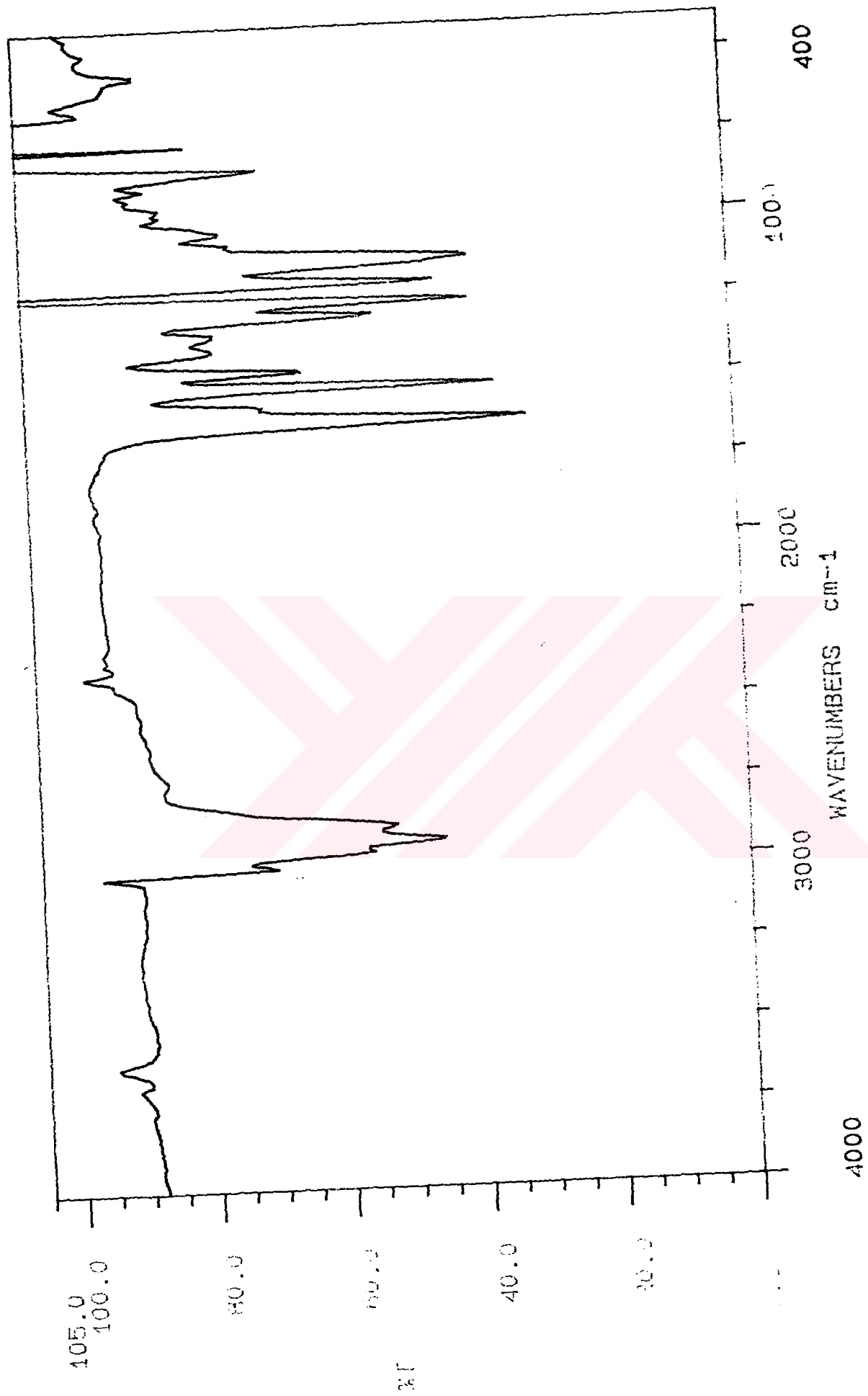
**<sup>13</sup>C-NMR :**  $\delta = 163.62, 163.35, 157.53, 141.62, 113.04$  (5s; 5 aromatik C)  $159.60$  (d; HC=N),  $133.04, 121.89, 115.30, 107.36, 101.61$  (5d; sırasıyla 1, 2, 2, 1, ve 1 aromatik CH),  $73.01, 71.96, 70.87, 70.68, 70.59, 69.76, 67.81$  (7t; 7 OCH<sub>2</sub>),  $59.03$  (q; OCH<sub>3</sub>),  $34.62$  (d; kiral CH)  $26.15$  (t; CH<sub>2</sub>),  $16.52, 11.31$  (2q; 2 CH<sub>3</sub>).

**MS (EI):**  $m/z$  (%) =  $445$  (100) [M<sup>+</sup>],  $299$  (12) [M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>],  $229$  (35) [M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>].

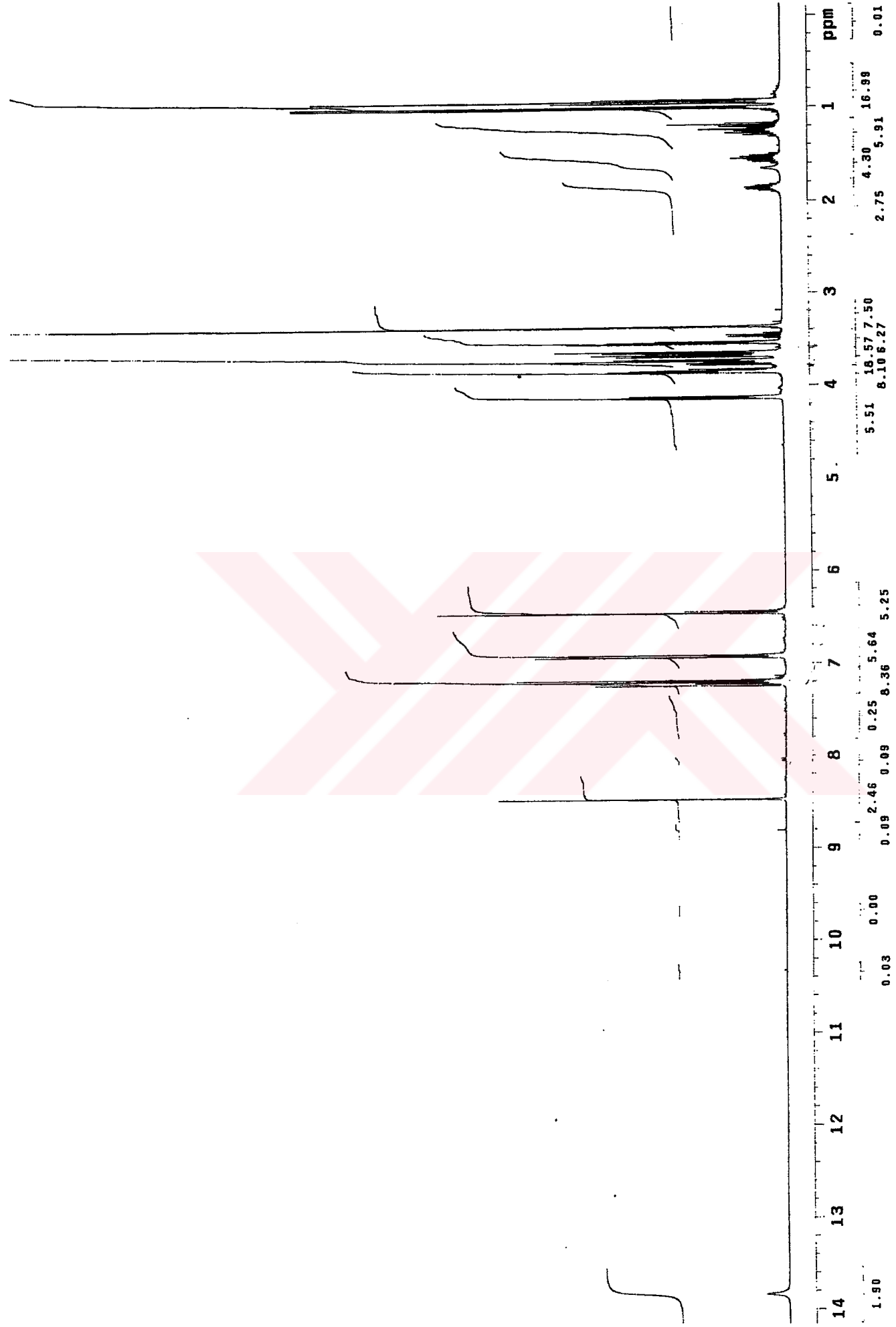
**EA:** hesaplanan: C %67.39, H %7.92, N %3.14; bulunan: C %67.44, H %7.87, N %2.96.



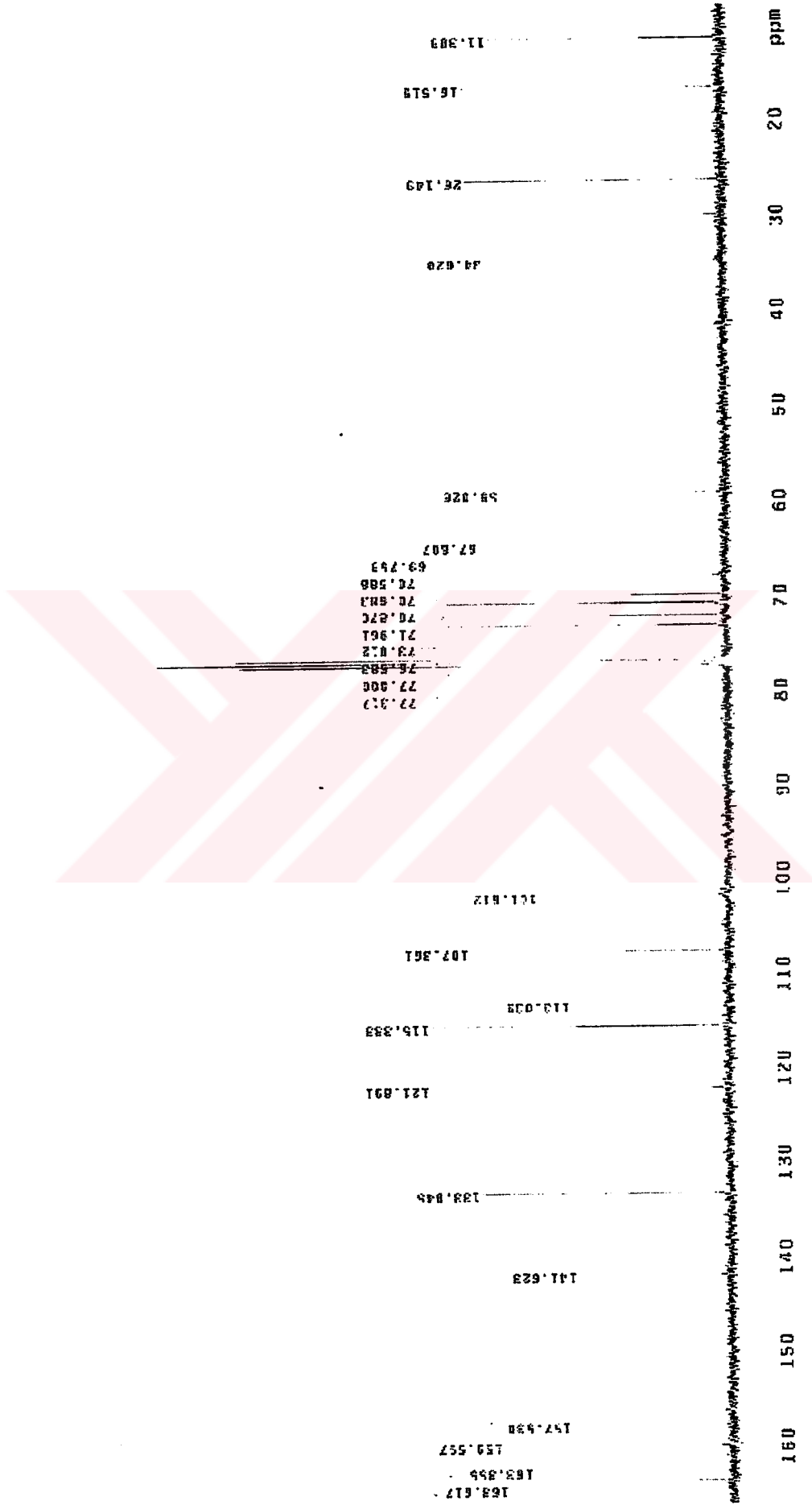
Şekil 5.43 Bileşik 10a'nın UV spektrumu



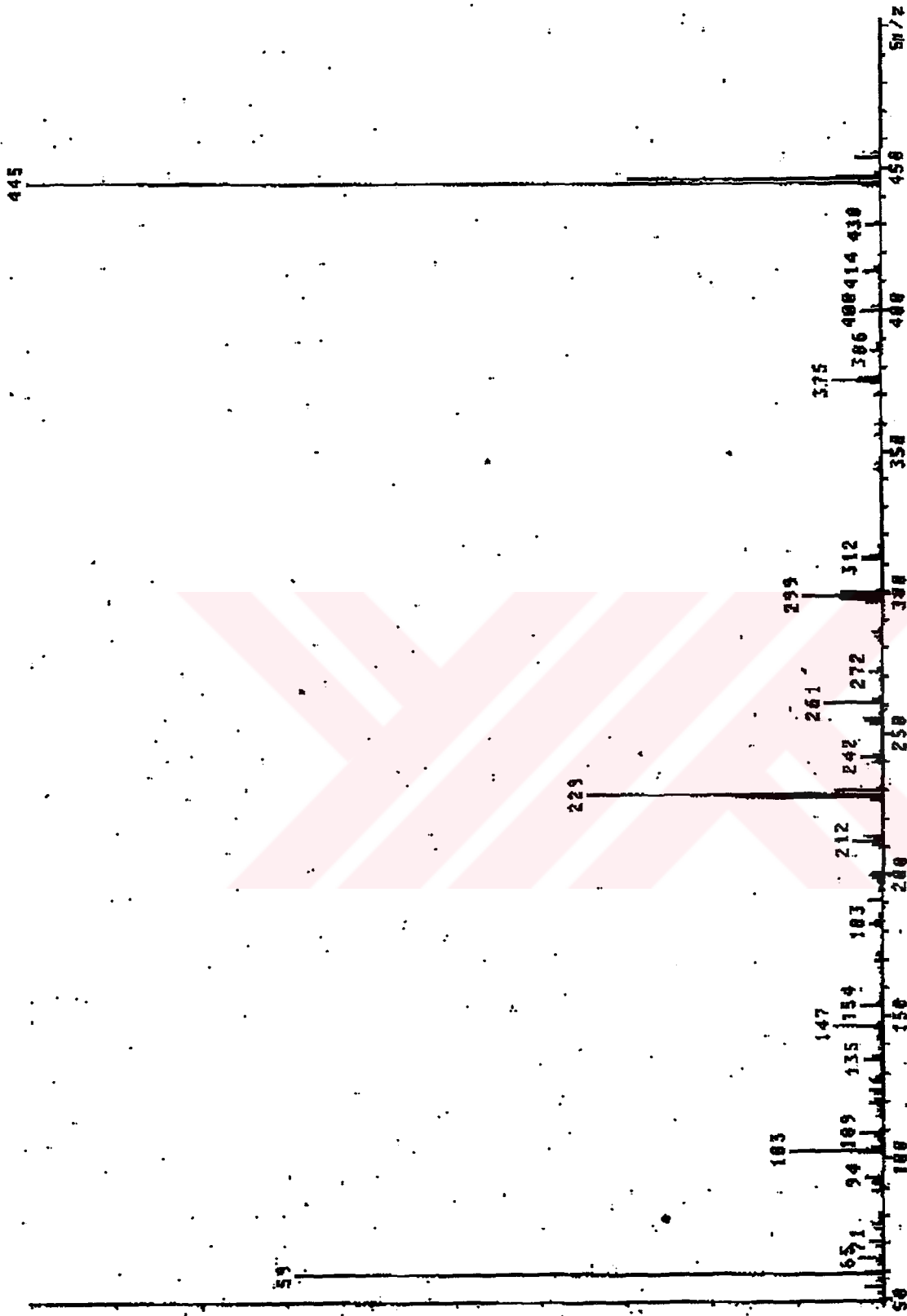
Şekil 5.44 Bileşik 10a'nın IR spektrumu



Şekil 5.45 Bileşik 10a'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

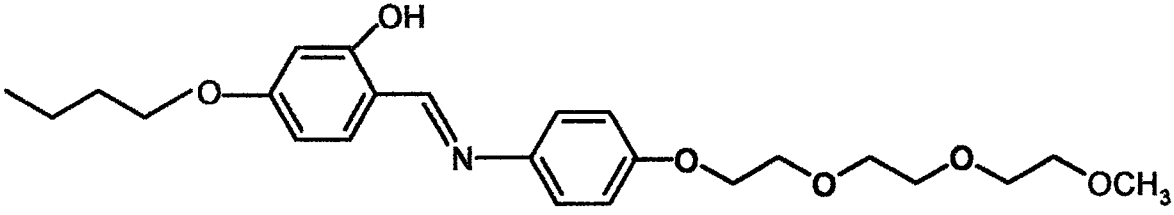


Şekil 5.46 Bileşik 10a'nın <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 5.47 Bileşik 10a'nın MS(EI) spektrumu

**5-butoksi-2-[[[4-(1,4,7,10-tetraokzaundesil)fenil]imino]metil]fenol**  
**(C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>6</sub>; 430.5 g/mol) (10b)**



**Reaktifler:** 2.5 mmol 4-butoksi-2-hidroksibenzaldehit (**2b**)  
 3 mmol 4-(1,4,7,10-tetraokzaundesil)anilin (**6**) (Bilgin-Eran Tschierske, 2001)  
 40 mg p-toluensülfonikasıit  
 25 ml toluen

**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (metanol).

**Verim:** 0.67g (% 62.3).

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 285.0, 348.0$ .

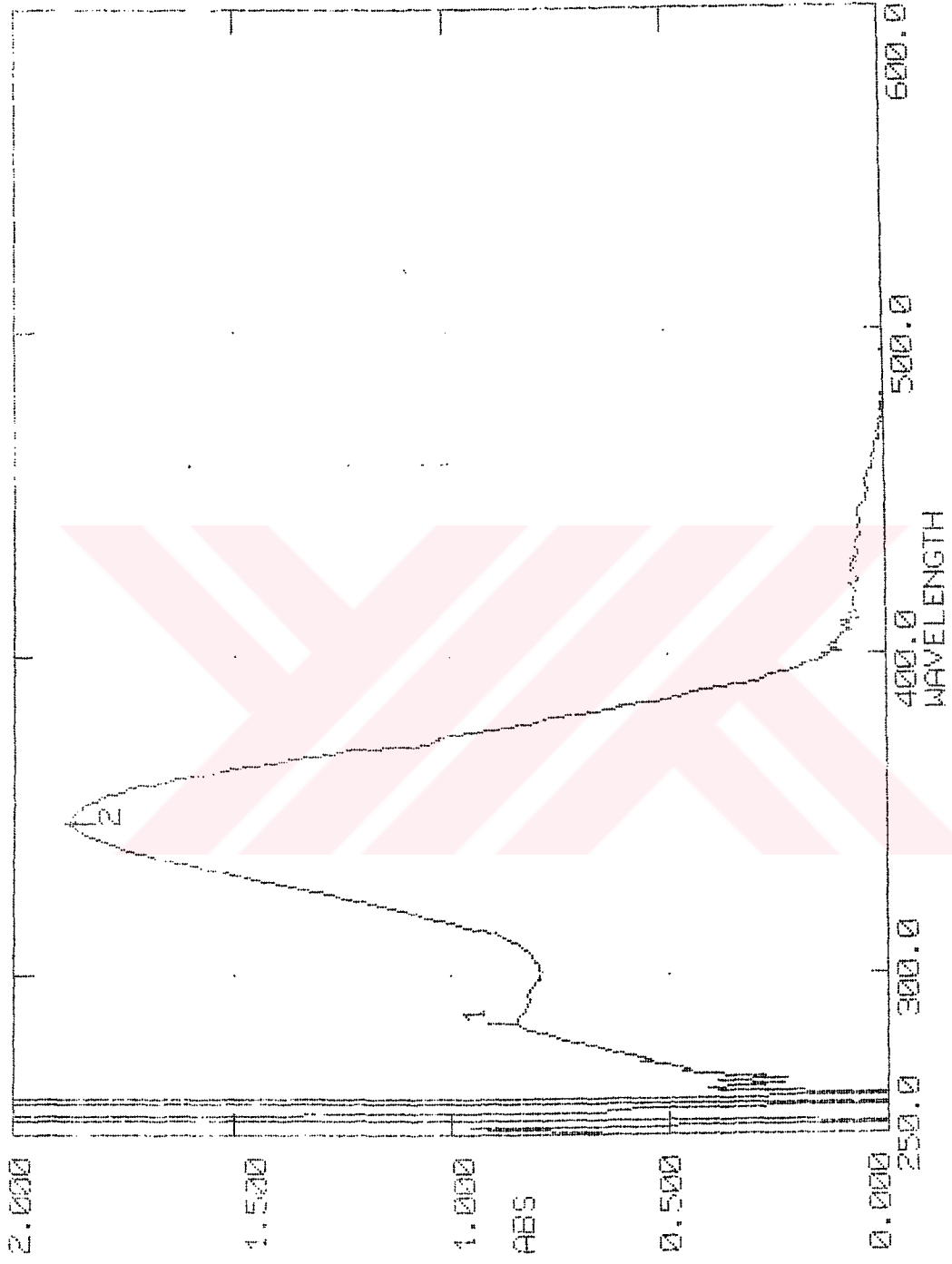
**IR:**  $\gamma = 1625 \text{ cm}^{-1}$  (HC=N).

**<sup>1</sup>H-NMR :**  $\delta = 13.84$  (s; OH), 8.48 (s; HC=N), 7.23-7.17 (m; 3 aromatik H), 6.92 (d,  $J \approx 8.9$ ; Hz; 2 aromatik H), 6.47-6.42 (m; 2 aromatik H), 4.13, 3.98, 3.85 (3t, sırasıyla  $J \approx 4.5$  ve  $J \approx 6.4$ ,  $J \approx 4.5$  Hz; 3 OCH<sub>2</sub>) 3.74-3.51 (m; 4 OCH<sub>2</sub>), 3.36 (s; OCH<sub>3</sub>), 1.84 - 1.70, 1.55 - 1.42 (2m; 2 CH<sub>2</sub>), 0.96 (t,  $J \approx 7.4$  Hz; CH<sub>3</sub>).

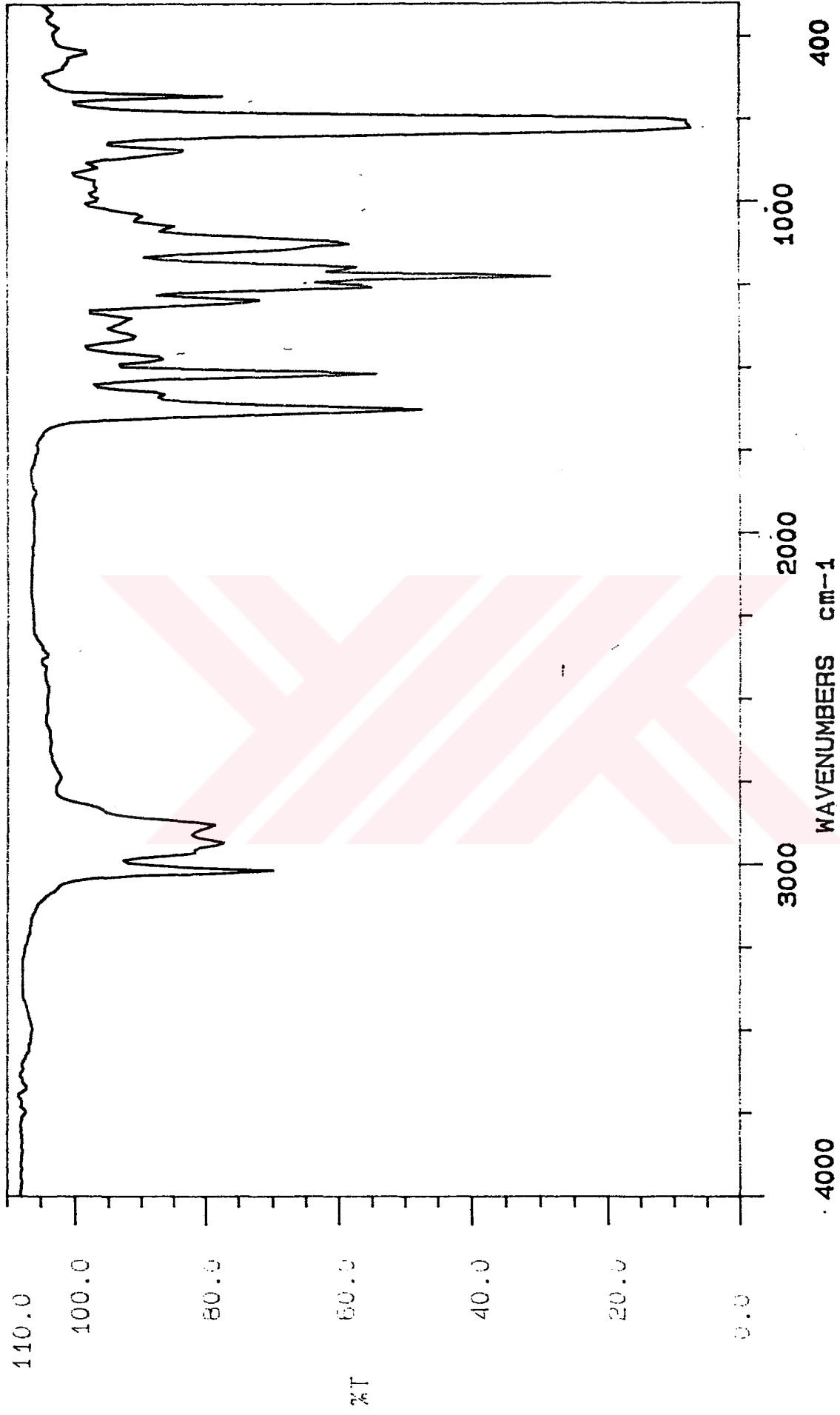
**<sup>13</sup>C-NMR :**  $\delta = 163.70, 163.26, 157.60, 141.64, 113.07$  (5s; 5 aromatik C) 159.67 (d, HC=N), 133.12, 121.94, 115.33, 107.38, 101.56 (5d; sırasıyla 1, 2, 2, 1, ve 1 aromatik CH), 71.94, 70.85, 70.67, 70.57 69.74, 67.87, 67.76 (7t; 7 OCH<sub>2</sub>), 59.02 (q; OCH<sub>3</sub>), 31.12, 29.67 (2t, 2 CH<sub>2</sub>), 13.79 (q; CH<sub>3</sub>).

**MS (EI):** m/z (%) = 431 (100) [M<sup>+</sup>], 285 (34) [M<sup>+</sup> - C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>], 228 (27) [M<sup>+</sup> - C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>].

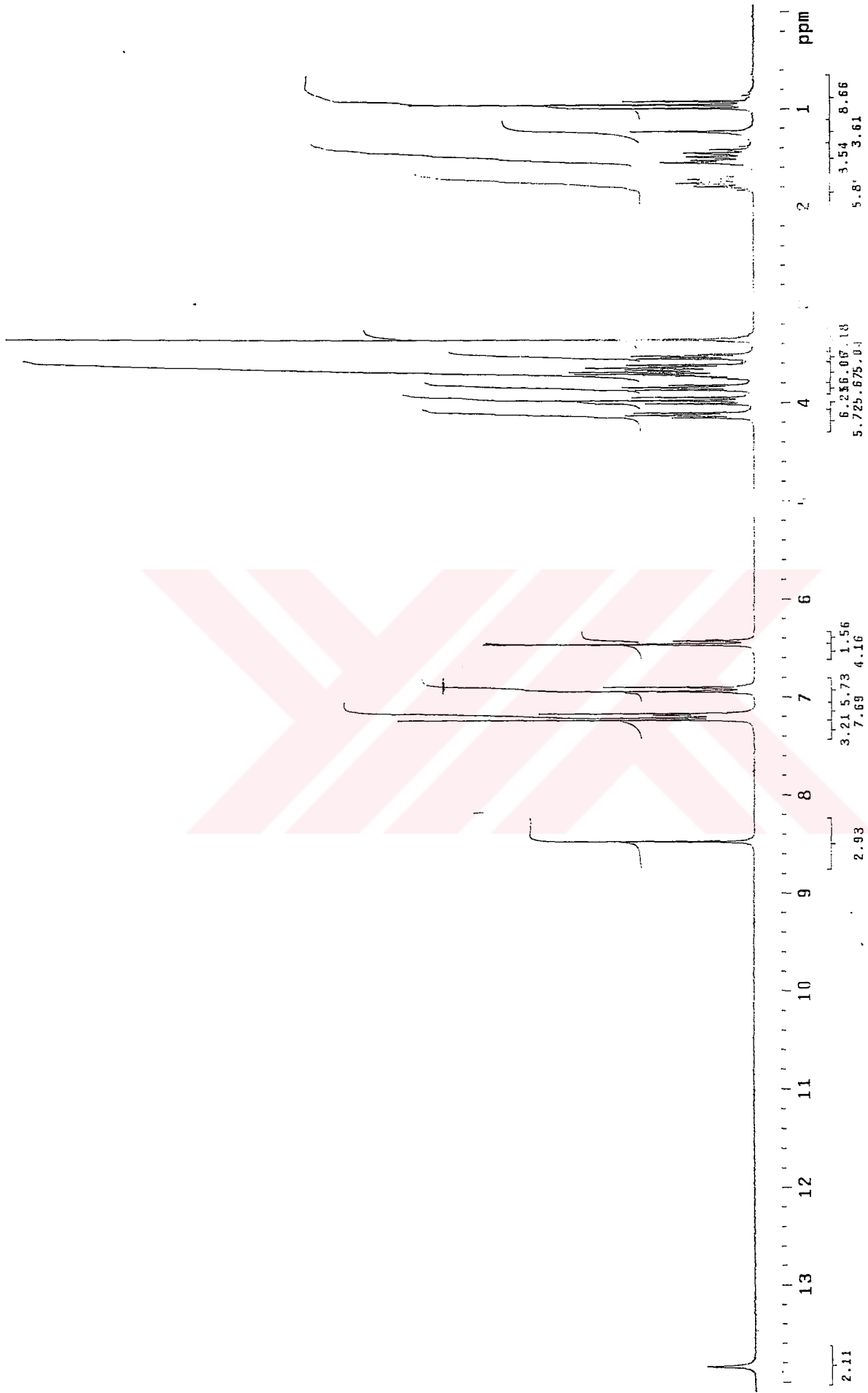
**EA:** hesaplanan: C %66.95, H %7.49, N %3.25; bulunan: C %66.80, H %7.71, N %3.25.



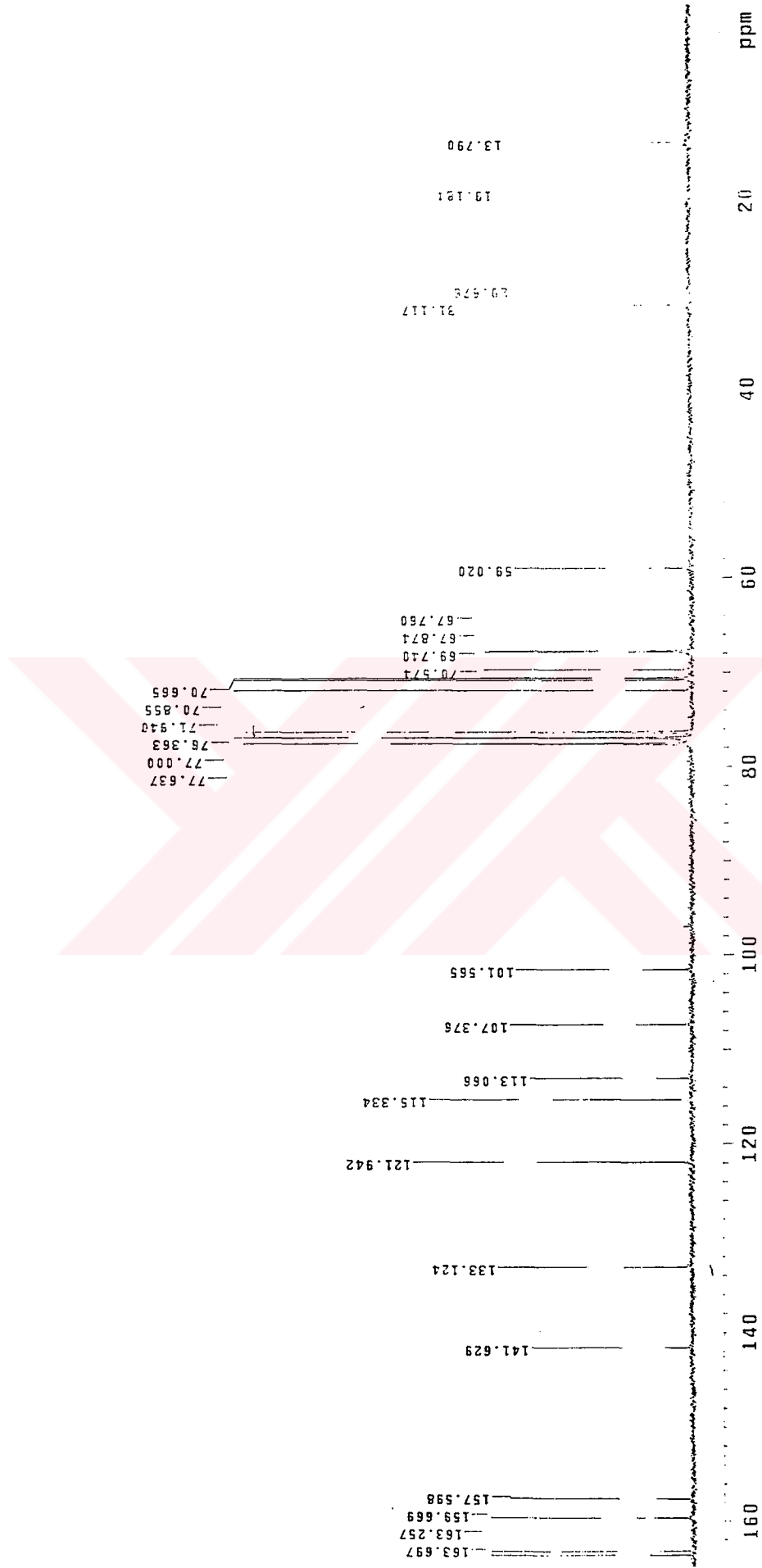
Şekil 5.48 Bileşik 10b' nin UV spektrumu



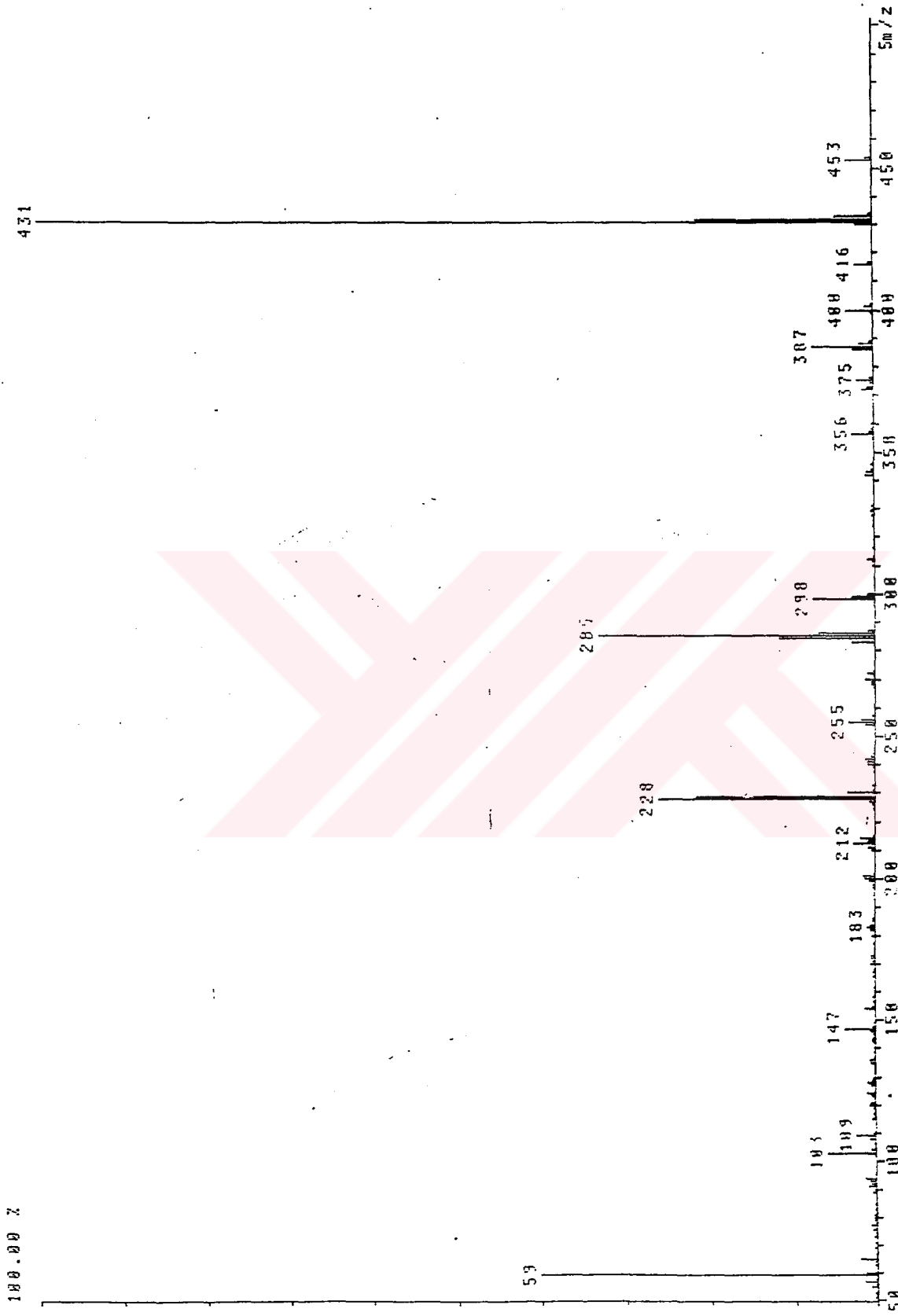
Şekil 5.49 Bileşik 10b' nin IR spektrumu



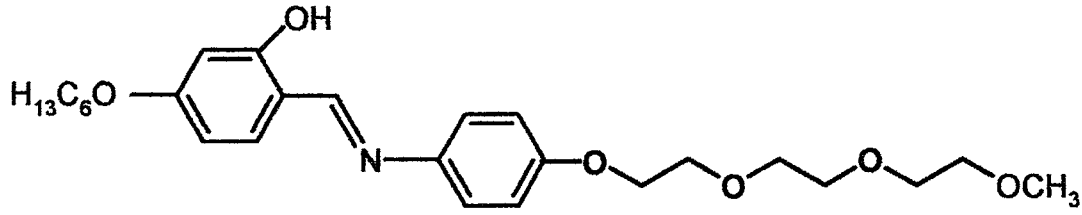
Şekil 5.50 Bileşik 10b' nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 5.51 Bileşik 10b' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 5.52 Bileşik 10b'nin MS(ED) spektrumu

**5-hekziloksi-2-[[[4-(1,4,7,10-tetraokzaundesil)fenil]imino]metil]fenol****(C<sub>26</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>6</sub>; 459.6 g/mol) (10c)**

**Reaktifler:** 2.5 mmol 4-hekziloksi-2-hidroksibenzaldehit (**2c**)  
 3 mmol 4-(1,4,7,10-tetraokzaundesil)anilin (**6**)(Bilgin-Eran, Tschierske, 2001)  
 40 mg p-toluensülfonikasit  
 25 ml toluen

**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (metanol).

**Verim:** 0.68g (% 60) sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 286.0, 349.0$ .

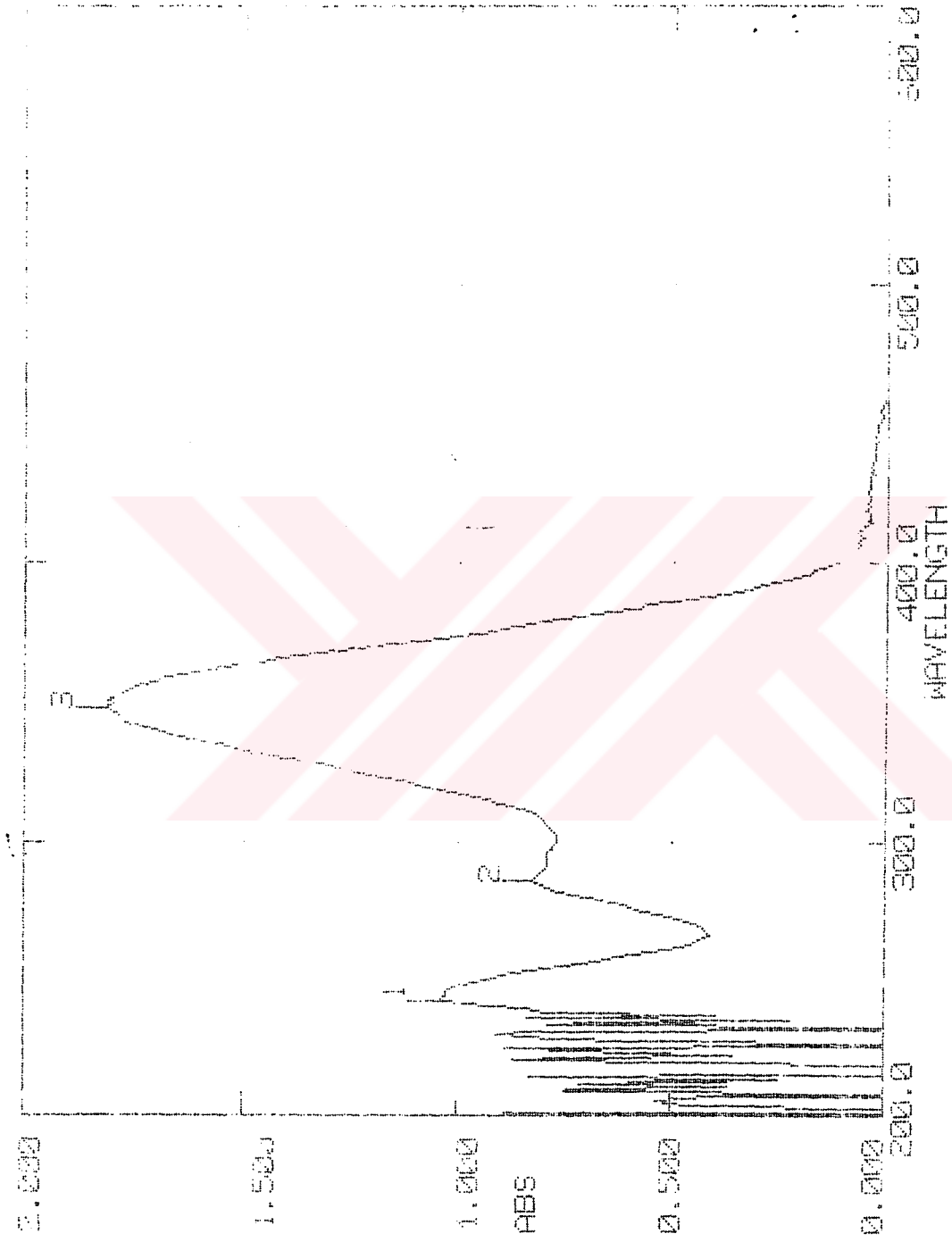
**IR:**  $\gamma = 1625 \text{ cm}^{-1}$  (HC=N).

**<sup>1</sup>H-NMR :**  $\delta = 13.84$  (s; OH), 8.47 (s; HC=N), 7.22-7.17 (m; 3 aromatik H), 6.92 (d,  $J \approx 8.9$  Hz; 2 aromatik H), 6.46-4.43 (m; 2 aromatik H), 4.13, 3.97, 3.85 (3t, sırasıyla  $J \approx 4.8$ ,  $J \approx 6.6$  ve  $J \approx 4.8$  Hz; 3 OCH<sub>2</sub>), 3.74-3.52 (m; 4 OCH<sub>2</sub>), 3.36 (s; OCH<sub>3</sub>) 1.80-1.73, 1.47-1.42, 1.40-1.32 (3m; 4 CH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $J \approx 7.05$  Hz; CH<sub>3</sub>).

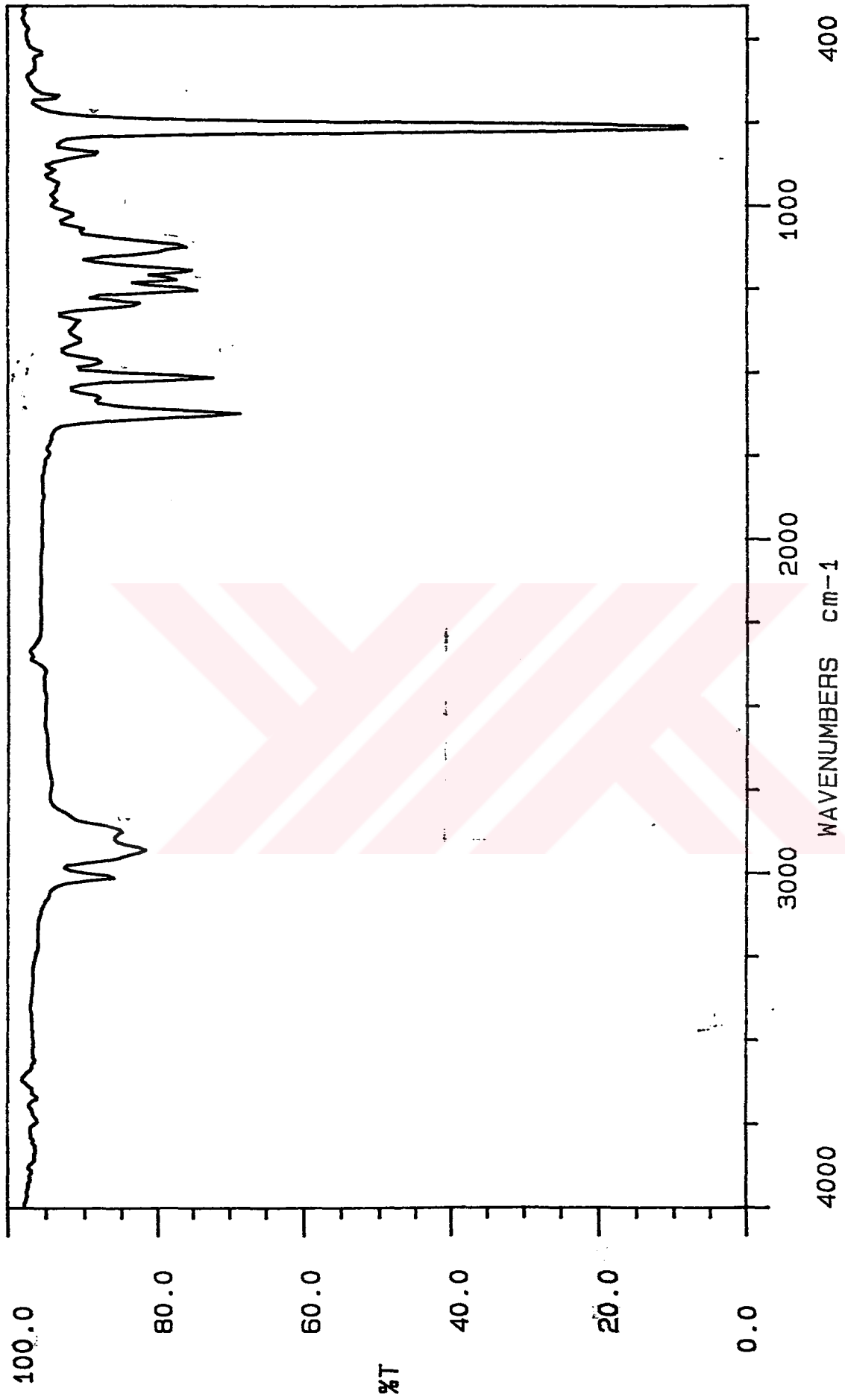
**<sup>13</sup>C-NMR :**  $\delta = 163.60, 163.16, 157.52, 141.58, 113.04$  (5s; 5 aromatik C) 159.57 (d, HC=N), 133.05, 121.87, 115.31, 107.32, 101.57 (5d; 1, 2, 2, 1 ve 1 aromatik CH), 71.94, 70.85, 70.67, 70.59, 69.74, 68.19, 67.79 (7t; 7 OCH<sub>2</sub>), 59.00 (q; OCH<sub>3</sub>), 31.56, 29.08, 25.58, 22.59 (4t, 4 CH<sub>2</sub>), 13.02 (q; CH<sub>3</sub>).

**MS (EI):**  $m/z$  (%) = 459 (100) [M<sup>+</sup>], 313 (24) [M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>], 228 (14) [M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>].

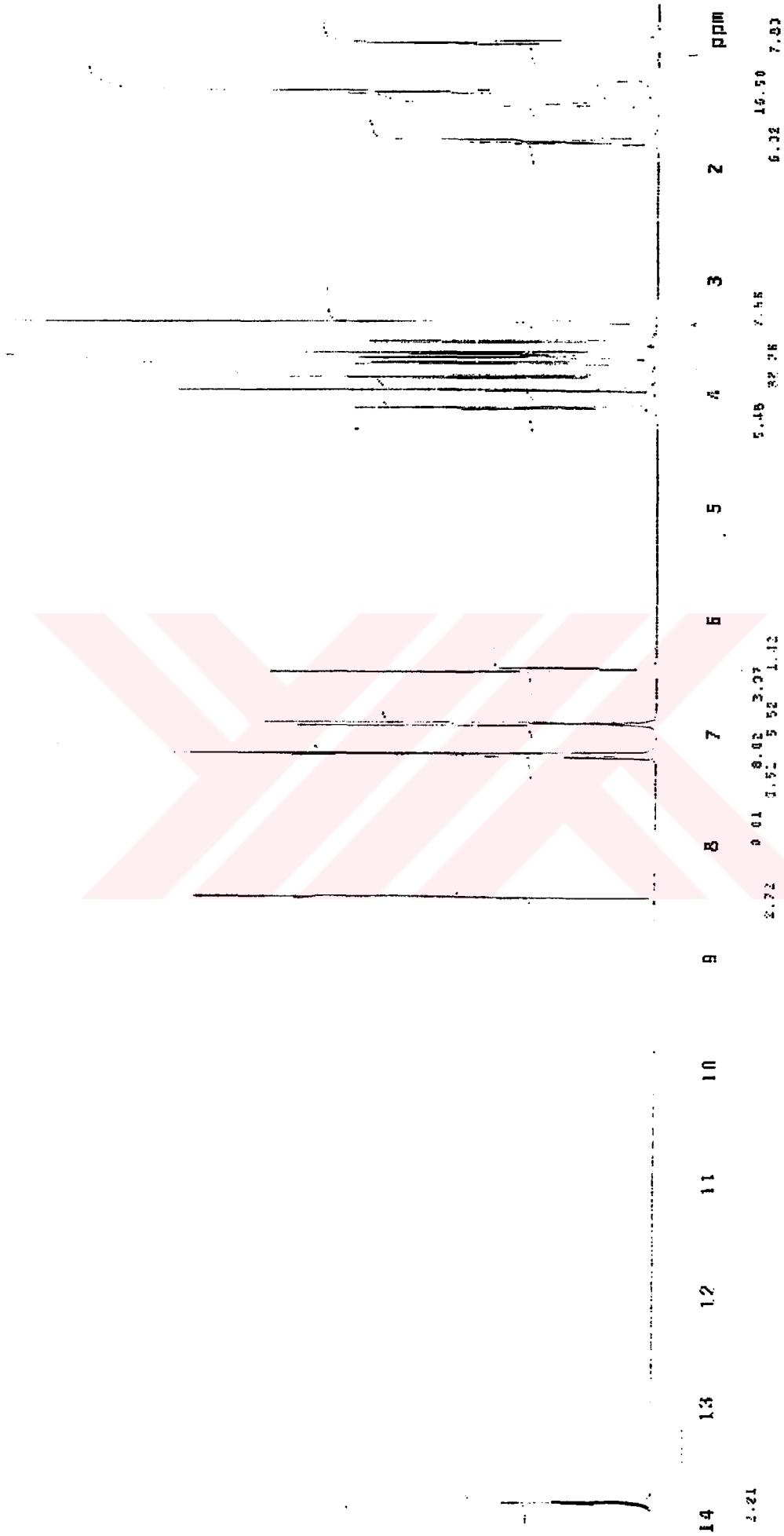
**EA:** hesaplanan: C %67.95, H %8.12, N %3.05; bulunan: C %68.26, H %7.95, N %3.06.



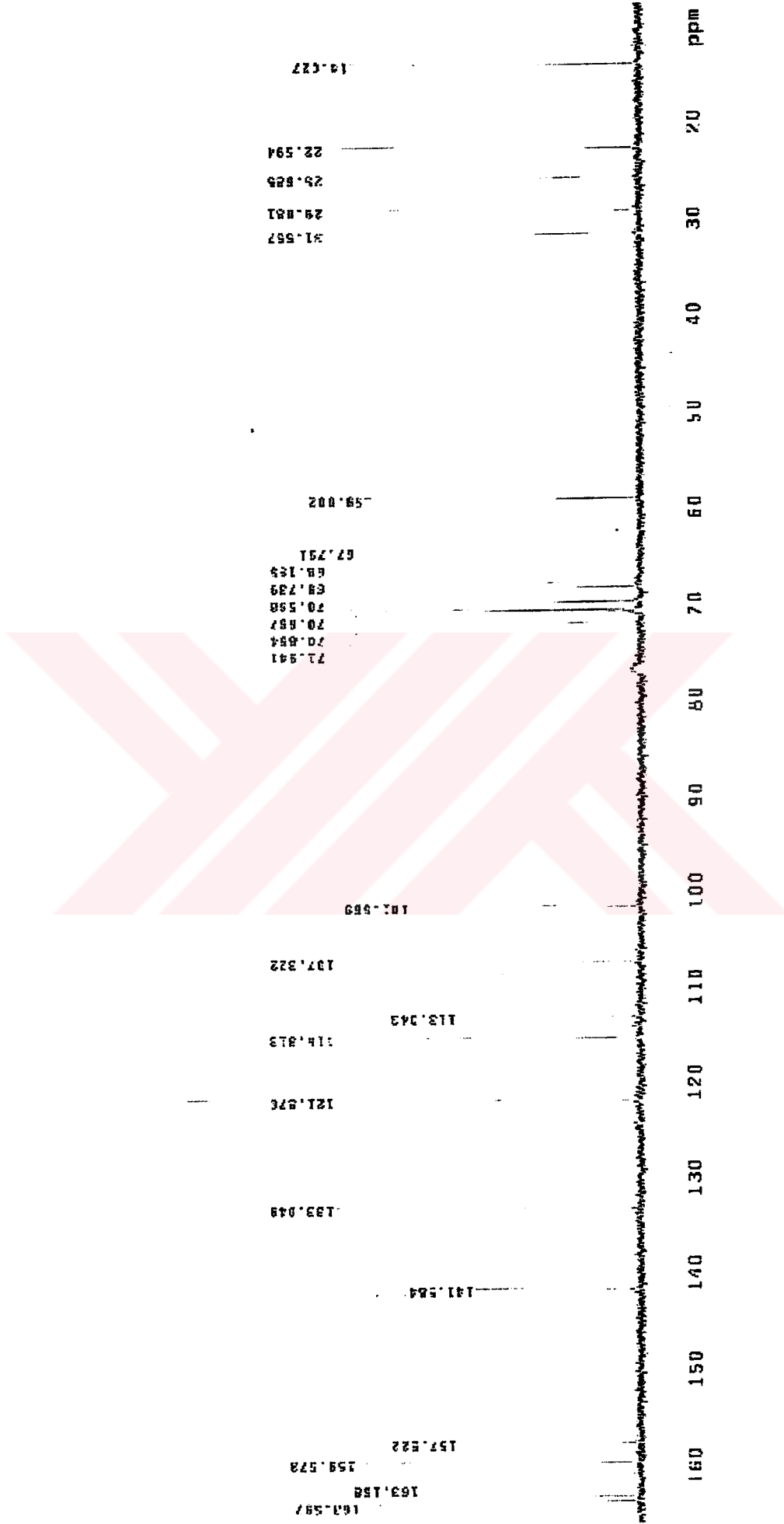
Şekil 5.53 Bileşik 10c' nin UV spektrumu



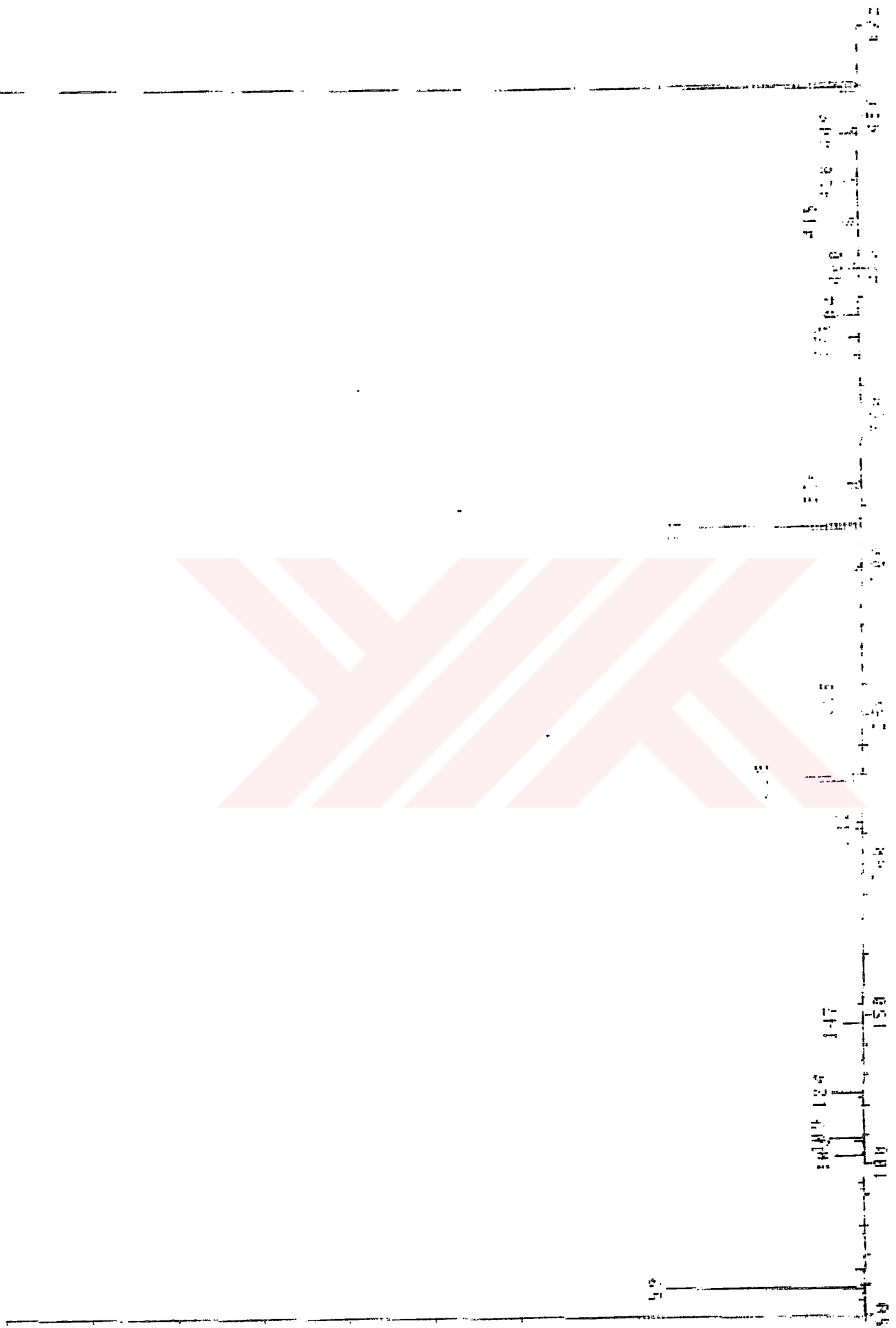
Şekil 5.54 Bileşik 10c' nin IR spektrumu



Şekil 5.55 Bileşik 10c' nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

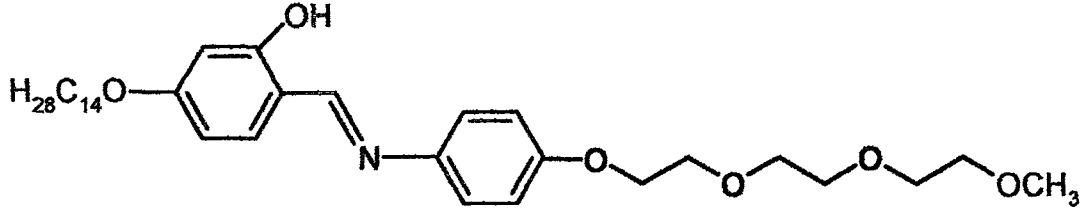


Şekil 5.56 Bileşik 10c' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 5.57 Bileşik 10c'nin MS(EI) spektrumu

**(S)-5-(2-tetradesiloksi)-2-[[[4-(1,4,7,10-tetraokzaundesilfenil]imino]metil]fenol**  
**(C<sub>34</sub>H<sub>53</sub>NO<sub>6</sub>; 571.8 g/mol) (10d)**



**Reaktifler:** 2.5 mmol 4-tetradesiloksi-2-hidroksibenzaldehit (**2d**)

3 mmol 4-(1,4,7,10-tetraokzaundesil)anilin (**6**) (Bilgin-Eran, Tschierske, 2001)

40 mg p-toluensülfonikasıit

25 ml toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (metanol).

**Verim:** 1.42g (% 82.9) koyu sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 286.0, 347.0$ .

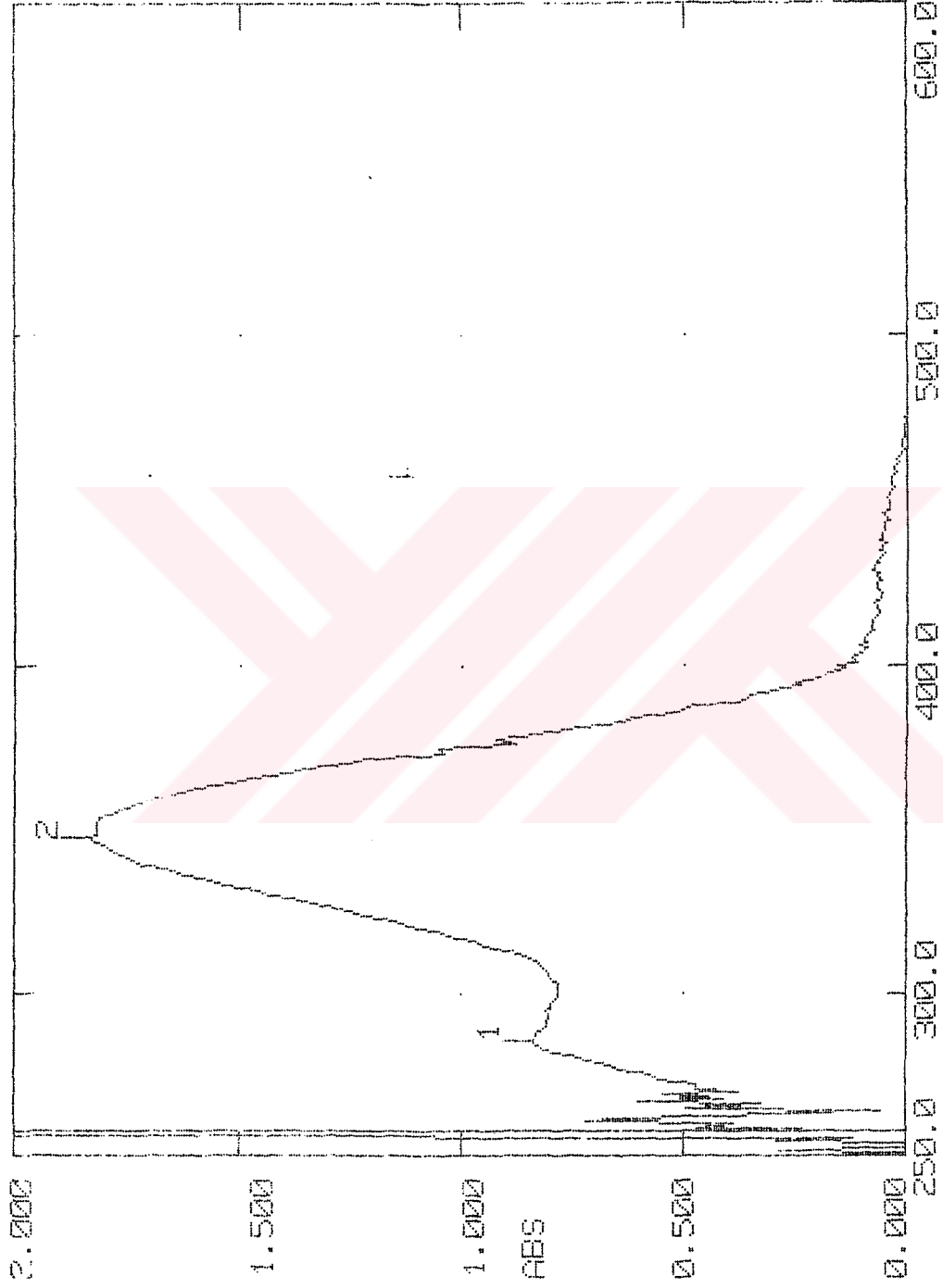
**IR:**  $\gamma = 1625 \text{ cm}^{-1}$  (HC=N).

**<sup>1</sup>H-NMR :**  $\delta = 13.84$  (s; OH), 8.48 (s; HC=N), 7.22-7.17 (m; 3 aromatik H), 6.92 (d,  $J \approx 8.9$  Hz; 2 aromatik H), 6.47-6.42 (m; 2 aromatik H), 4.13, 3.97, 3.85 (3t, sırasıyla  $J \approx 4.9$ ,  $J \approx 6.5$  ve  $J \approx 4.9$  Hz; 3 OCH<sub>2</sub>), 3.74-3.51 (m; 4 OCH<sub>2</sub>), 3.36 (s; OCH<sub>3</sub>) 1.77 – 1.25 (m; 12 CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $J \approx 6.5$ ; CH<sub>3</sub>).

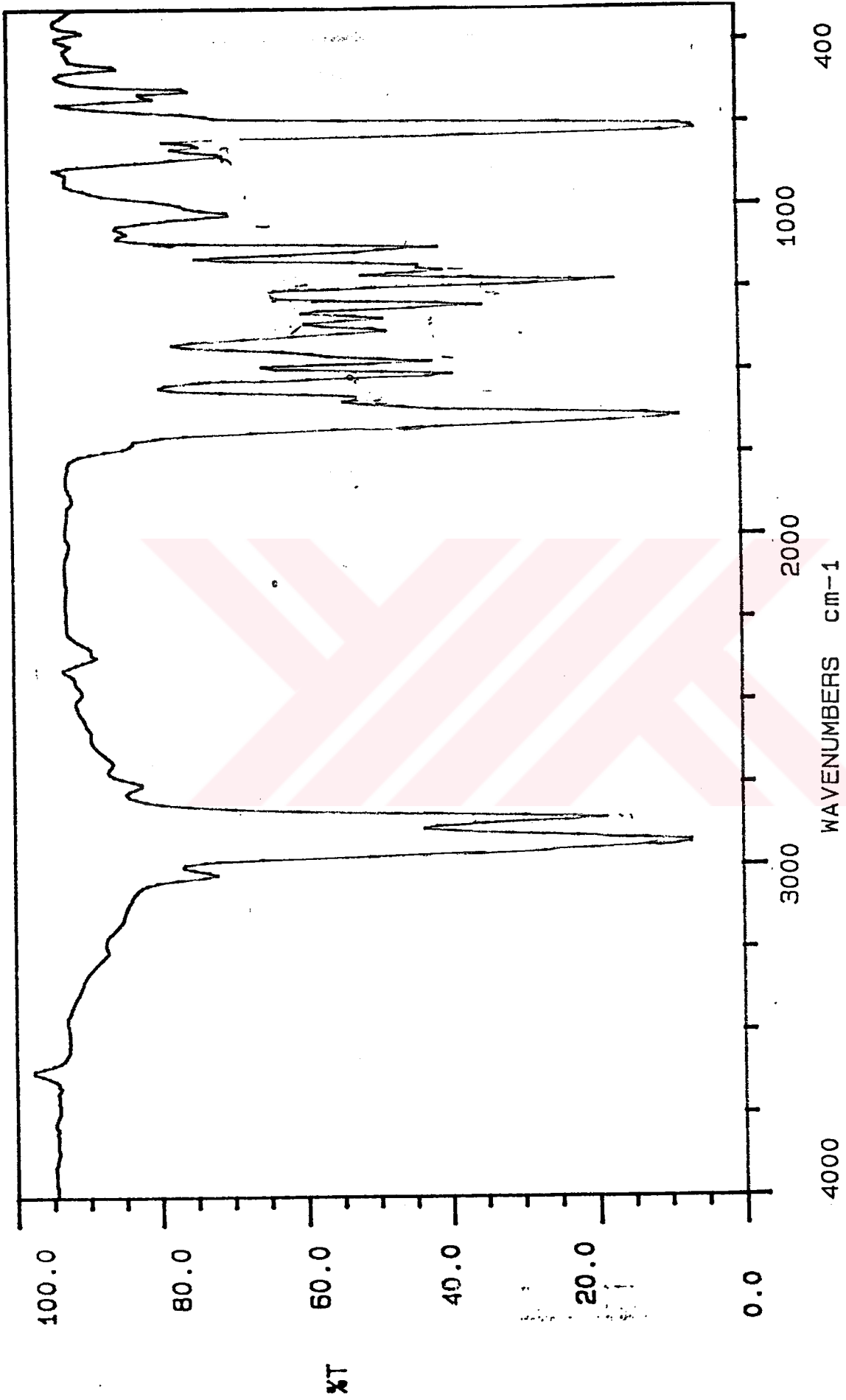
**<sup>13</sup>C-NMR :**  $\delta = 163.64, 163.20, 157.54, 141.56, 113.02$  (5s; 5 aromatik C) 159.60 (d, HC=N), 133.08, 121.89, 115.28, 107.31, 101.52 (5d; 1, 2, 2, 1 ve 1 aromatik CH), 71.89, 70.80, 70.61, 70.52 69.69, 68.14, 67.70 (7t; 7 OCH<sub>2</sub>), 58.96 (q; OCH<sub>3</sub>), 31.86, 29.59, 29.52, 29.50, 29.29, 29.03, 25.93, 22.62 (8t, 12 CH<sub>2</sub>), 14.05 (q; CH<sub>3</sub>).

**MS (EI):** m/z (%) = 571 (100) [M<sup>+</sup>], 375 (22) [M<sup>+</sup> - C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>].

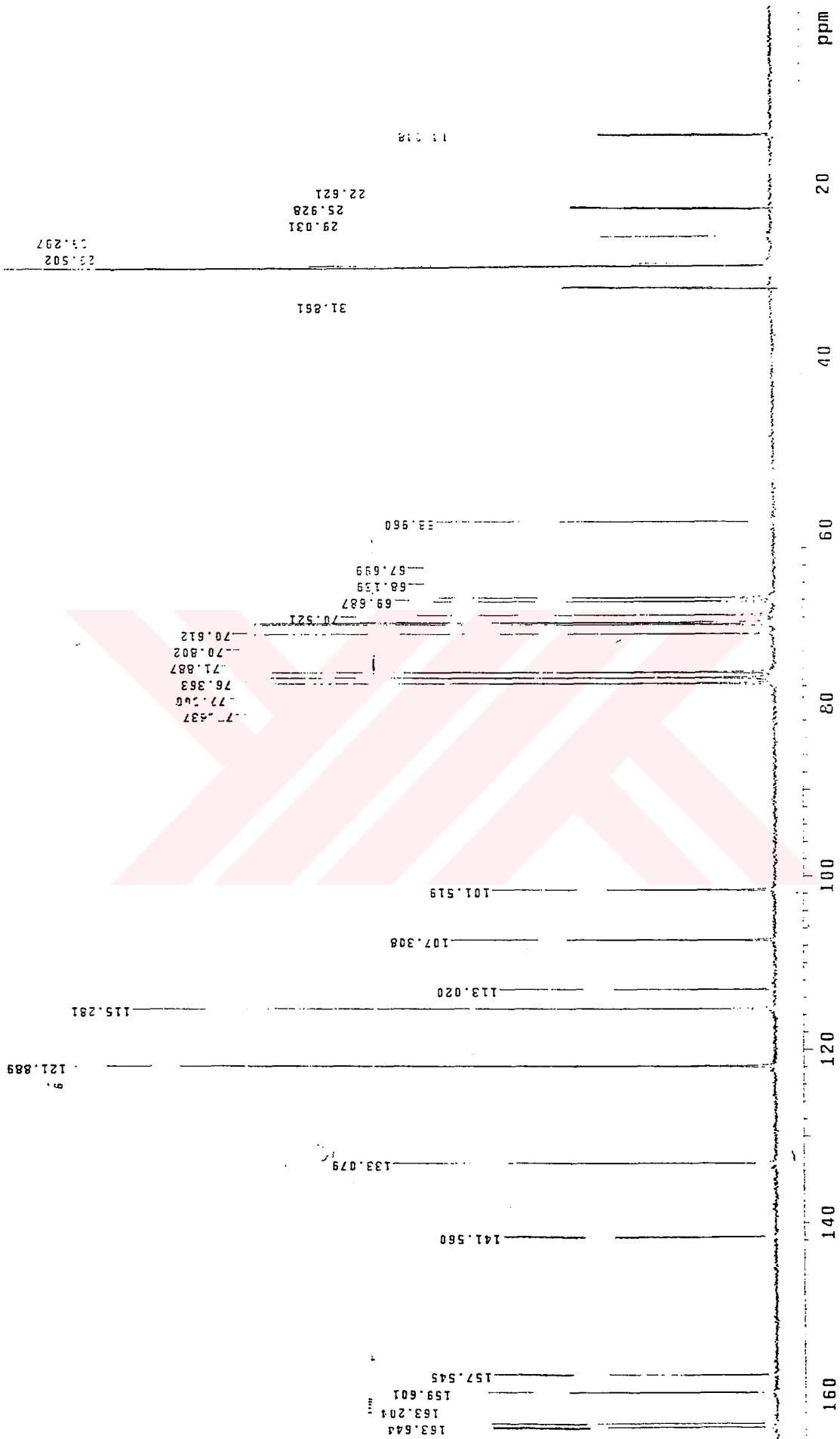
**EA:** hesaplanan: C % 71.43, H % 9.12, N % 2.28; bulunan: C % 71.41, H % 9.34, N % 2.44



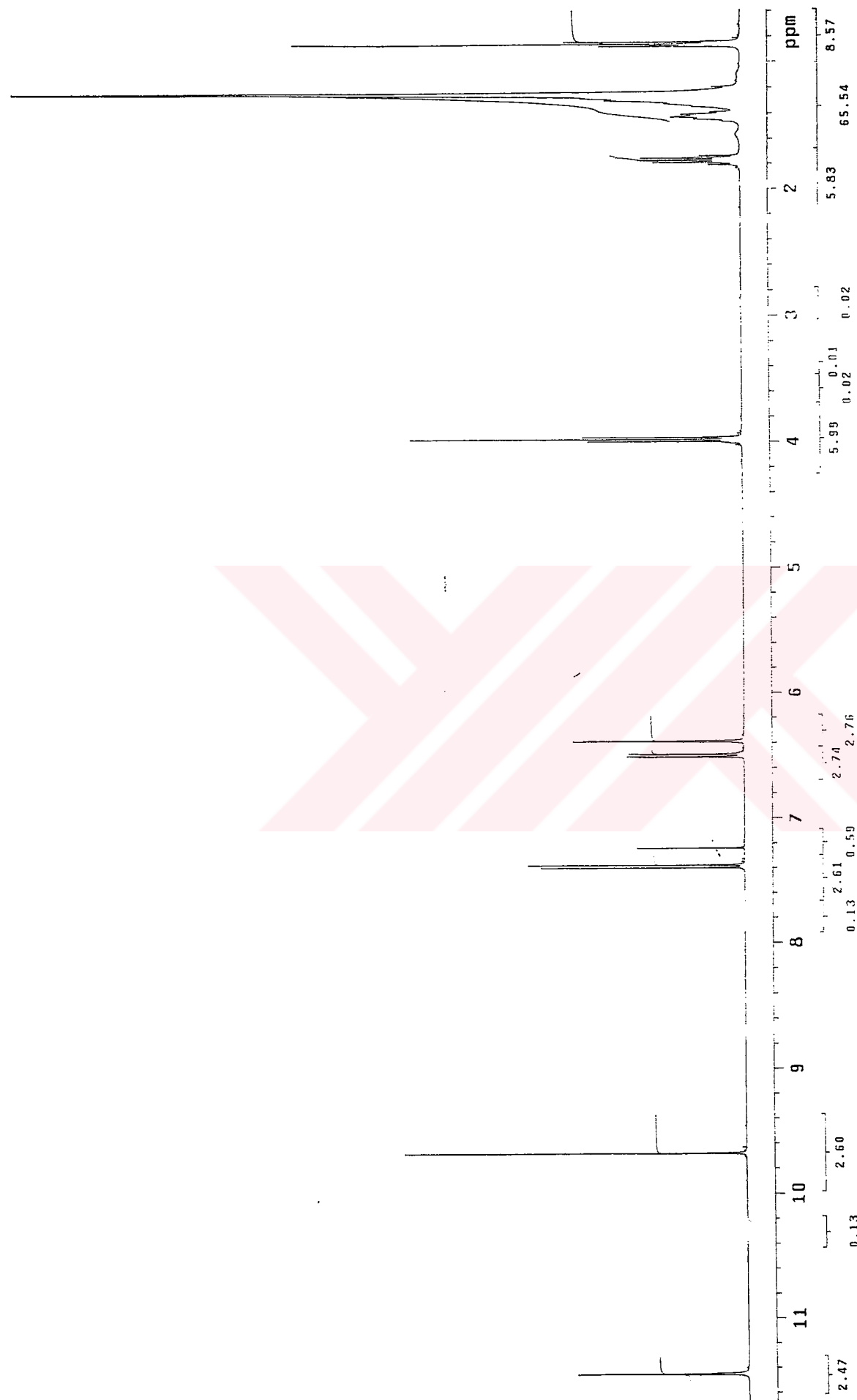
Şekil 5.58 Bileşik 10d' nin UV spektrumu



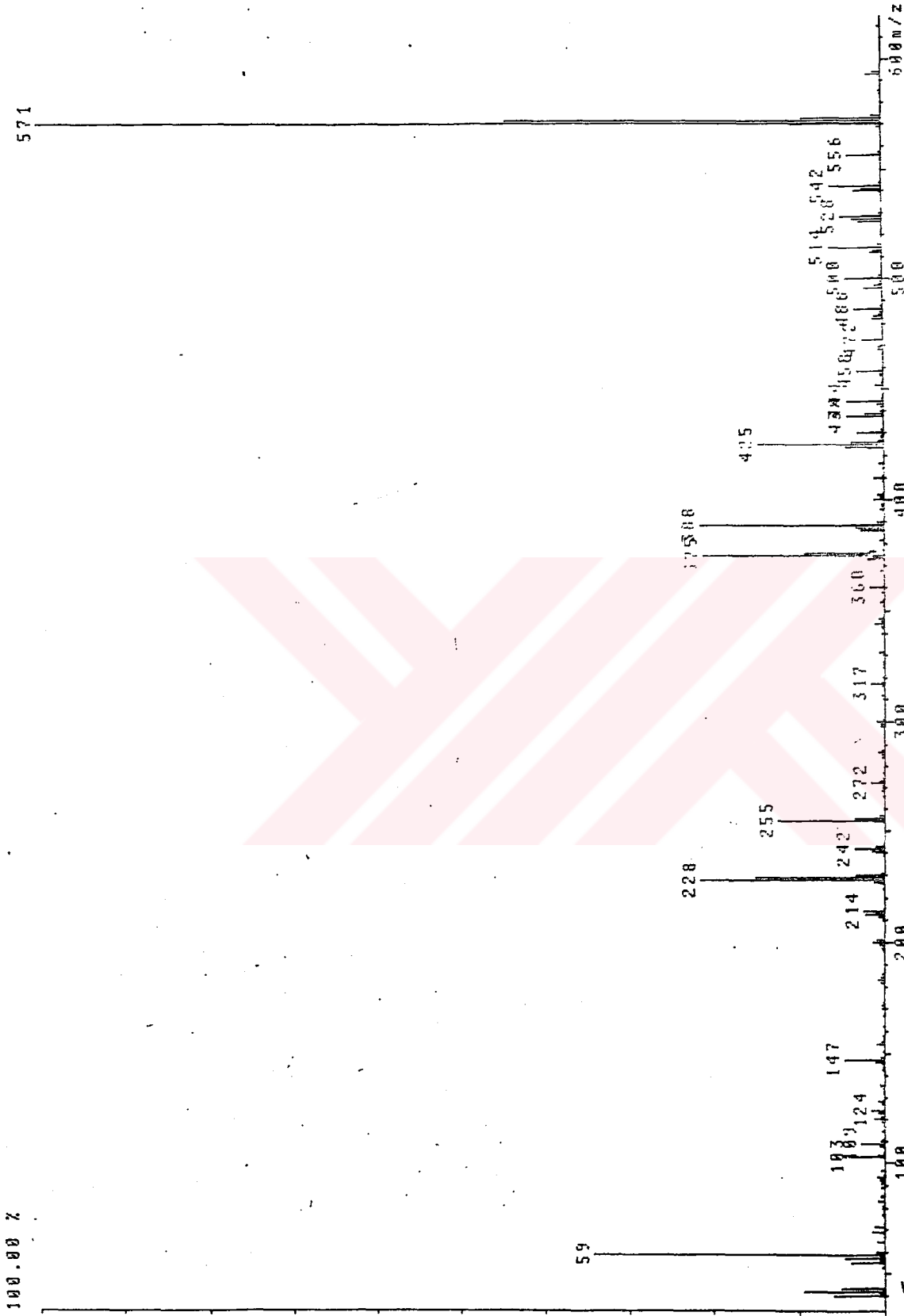
Şekil 5.59 Bileşik 10d' nin IR spektrumu



Şekil 5.60 Bileşik 10d' nin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

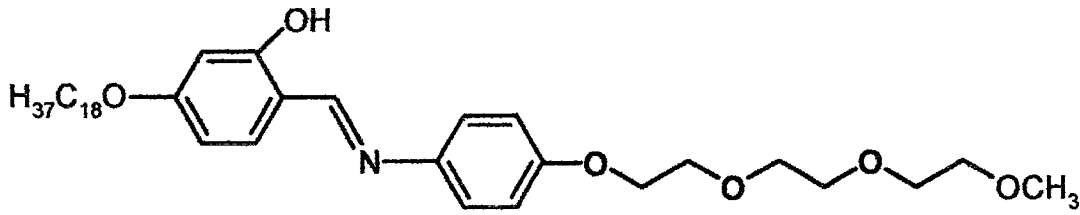


Şekil 5.61 Bileşik 10d' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 5.62 Bileşik 10d'nin MS(EI) spektrumu

**(S)-5-(2-tetradesiloksi)-2-[[[4-(1,4,7,10-tetraokzaundesilfenil]imino]metil]fenol**  
**(C<sub>38</sub>H<sub>61</sub>NO<sub>6</sub>; 627.9 g/mol) (10e)**



**Reaktifler:** 2.5 mmol 4-oktadesiloksi-2-hidroksibenzaldehit (2e)  
 3 mmol 4-(1,4,7,10-tetraokzaundesil)anilin (6) (Bilgin-Eran, Tschierske, 2001)  
 40 mg p-toluensülfonik asit  
 25 ml toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (metanol).

**Verim:** 0.98g (% 63) yeşilimsi sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda(\text{nm}) = 286.0, 349.0$ .

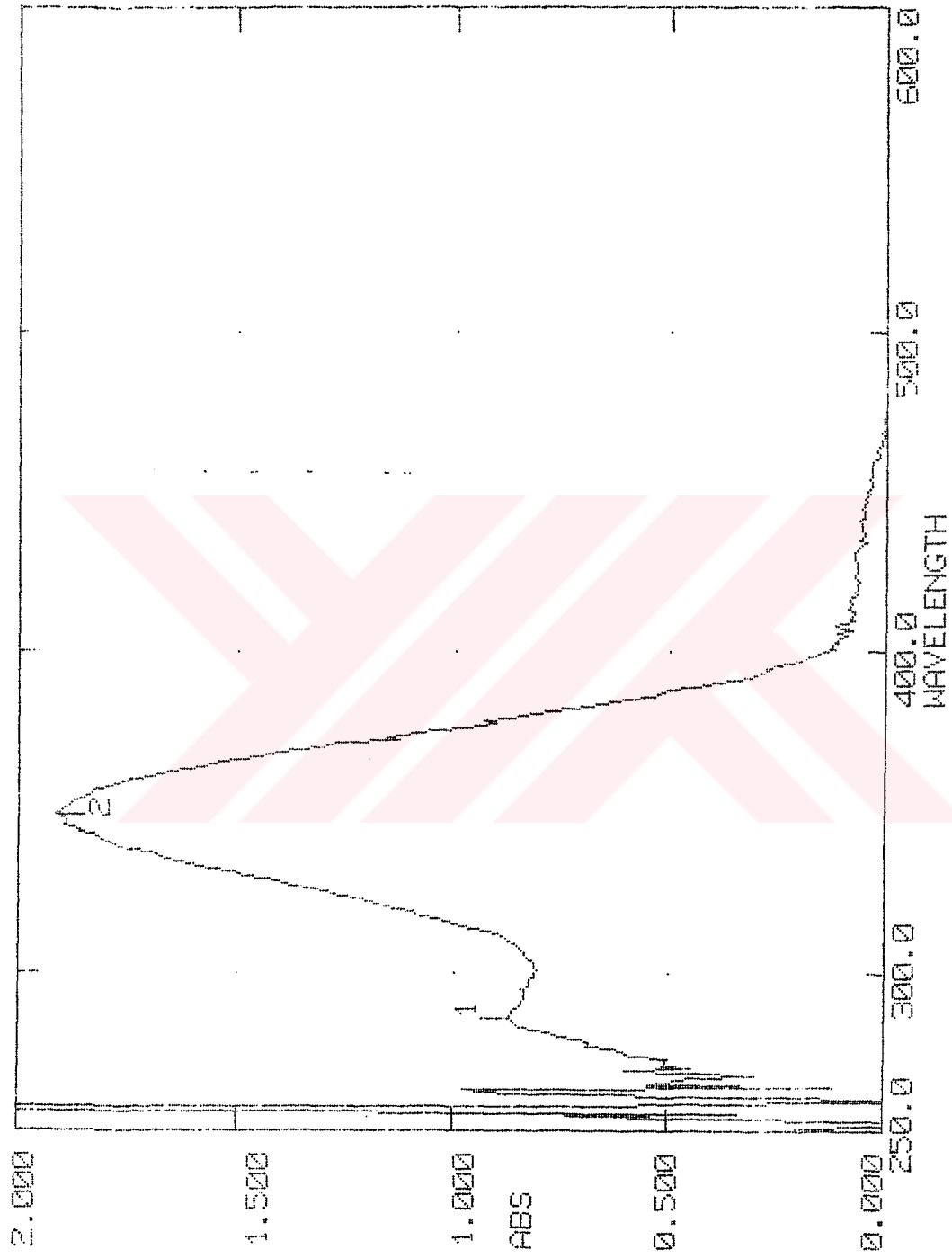
**IR:**  $\gamma = 1625 \text{ cm}^{-1}$  (HC=N).

**<sup>1</sup>H-NMR :**  $\delta = 13.84$  (s; OH), 8.48 (s; HC=N), 7.22-7.18 (m; 3 aromatik H), 6.92 (d,  $J \approx 9.1$  Hz; 2 aromatik H), 6.47-6.43 (m; 2 aromatik H), 4.13, 3.97, 3.86 (3t, sırasıyla  $J \approx 4.9$ ,  $J \approx 6.5$  ve  $J \approx 4.9$  Hz; 3 OCH<sub>2</sub>), 3.74-3.52 (m; 4 OCH<sub>2</sub>), 3.36 (s; OCH<sub>3</sub>), 1.79 – 1.75, 1.55 – 1.19 (2m; 16 CH<sub>2</sub>), 0.86 (t,  $J \approx 6.5$ ; CH<sub>3</sub>).

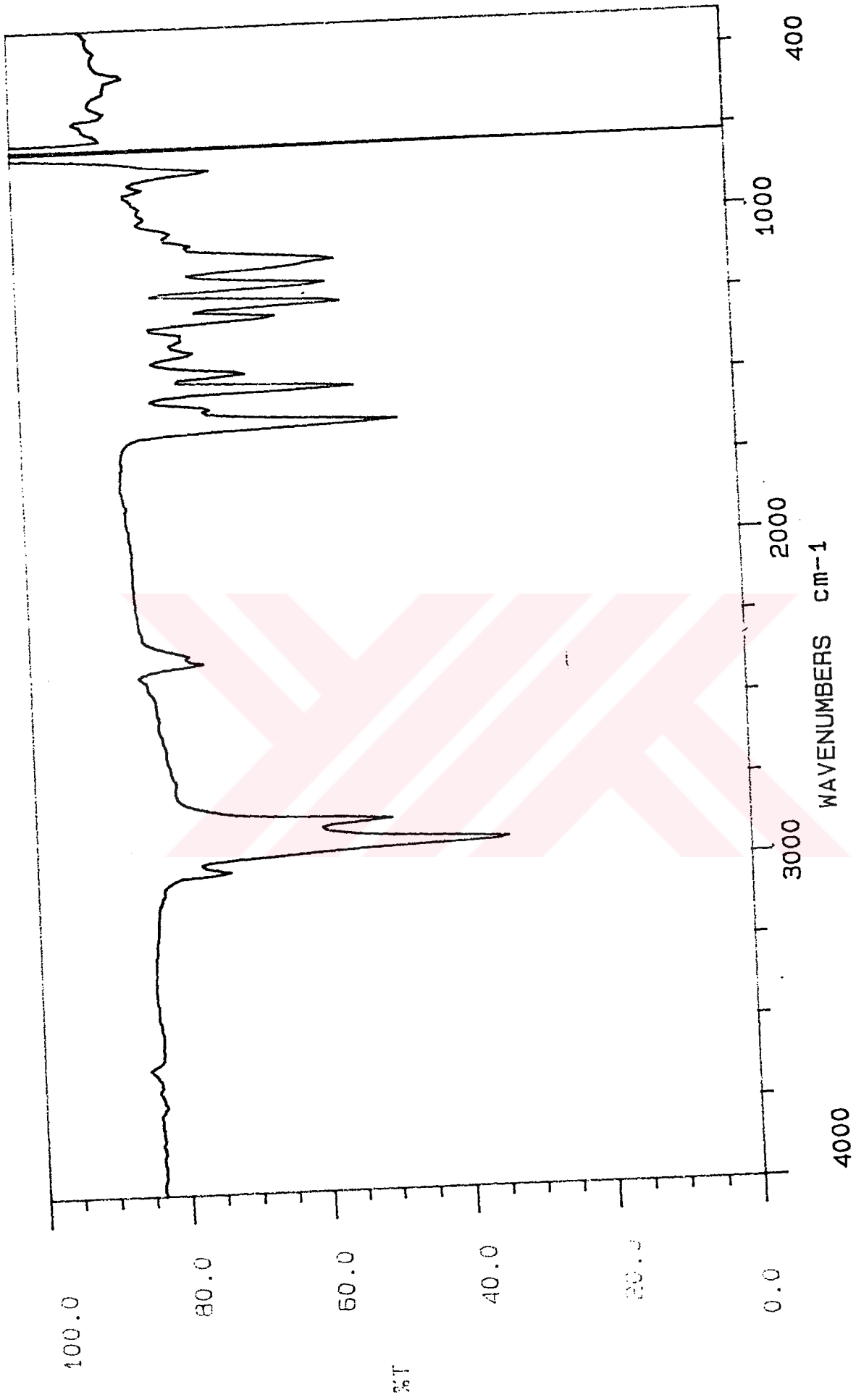
**<sup>13</sup>C-NMR :**  $\delta = 163.70, 163.26, 157.60, 141.64, 113.07$  (5s; 5 aromatik C), 159.67 (d, HC=N), 133.12, 121.94, 115.34, 107.39, 101.57 (5d; sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 aromatik CH), 71.94, 70.85, 70.66, 70.57, 69.75, 68.21, 67.76 (7t; 7 OCH<sub>2</sub>), 59.02 (q; OCH<sub>3</sub>), 31.90, 29.67, 29.34, 29.07, 25.97, 22.67 (6t, 16 CH<sub>2</sub>), 14.09 (q; CH<sub>3</sub>).

**MS (EI):**  $m/z$  (%) = 627 (100) [M<sup>+</sup>], 481 (6) [M<sup>+</sup> - C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>], 375 (15) [M<sup>+</sup> - C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>], 228 (12) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub> - C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>].

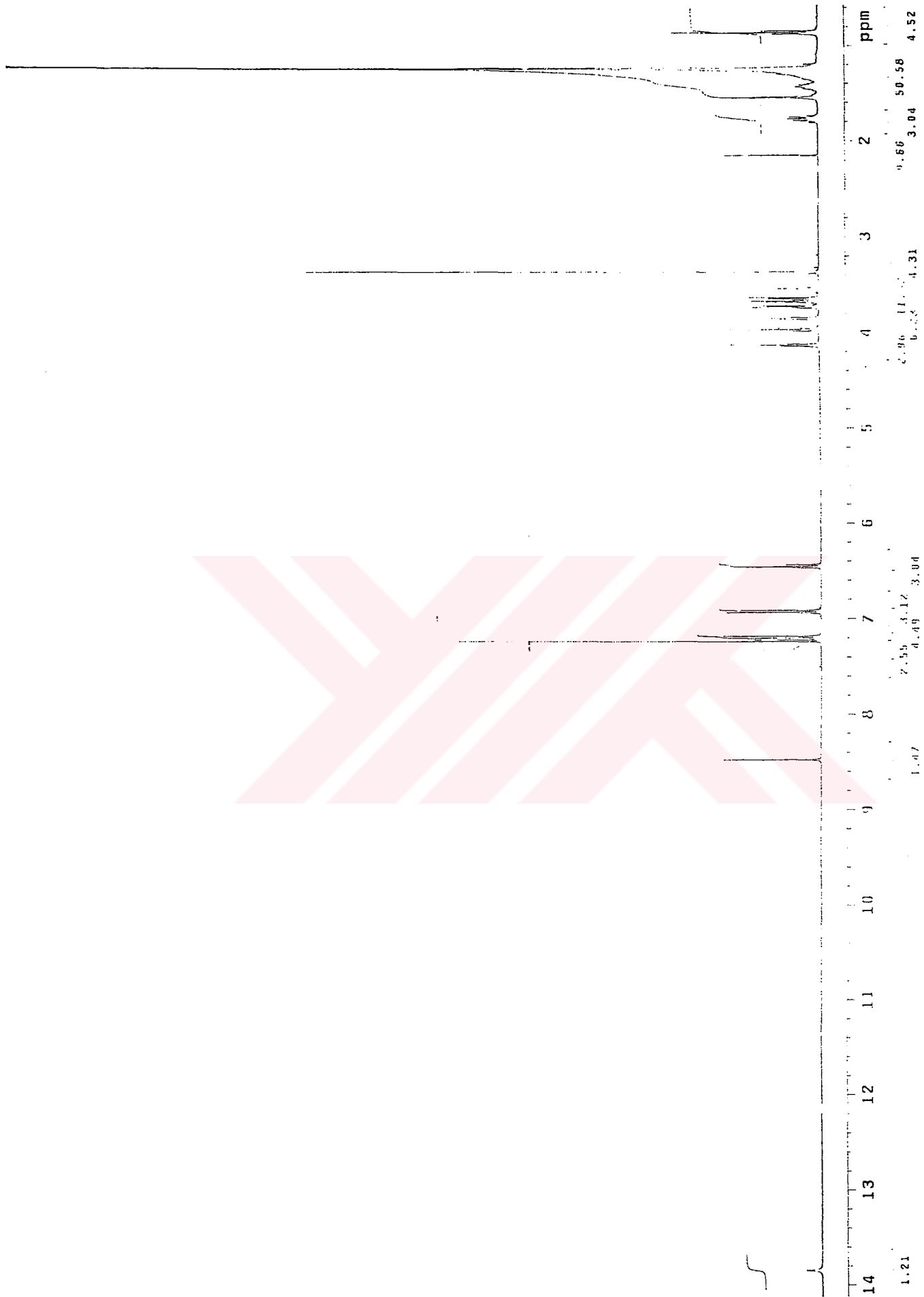
**EA:** hesaplanan: C % 73.00, H % 9.59, N % 2.56; bulunan: C % 72.69, H % 9.79, N % 2.23



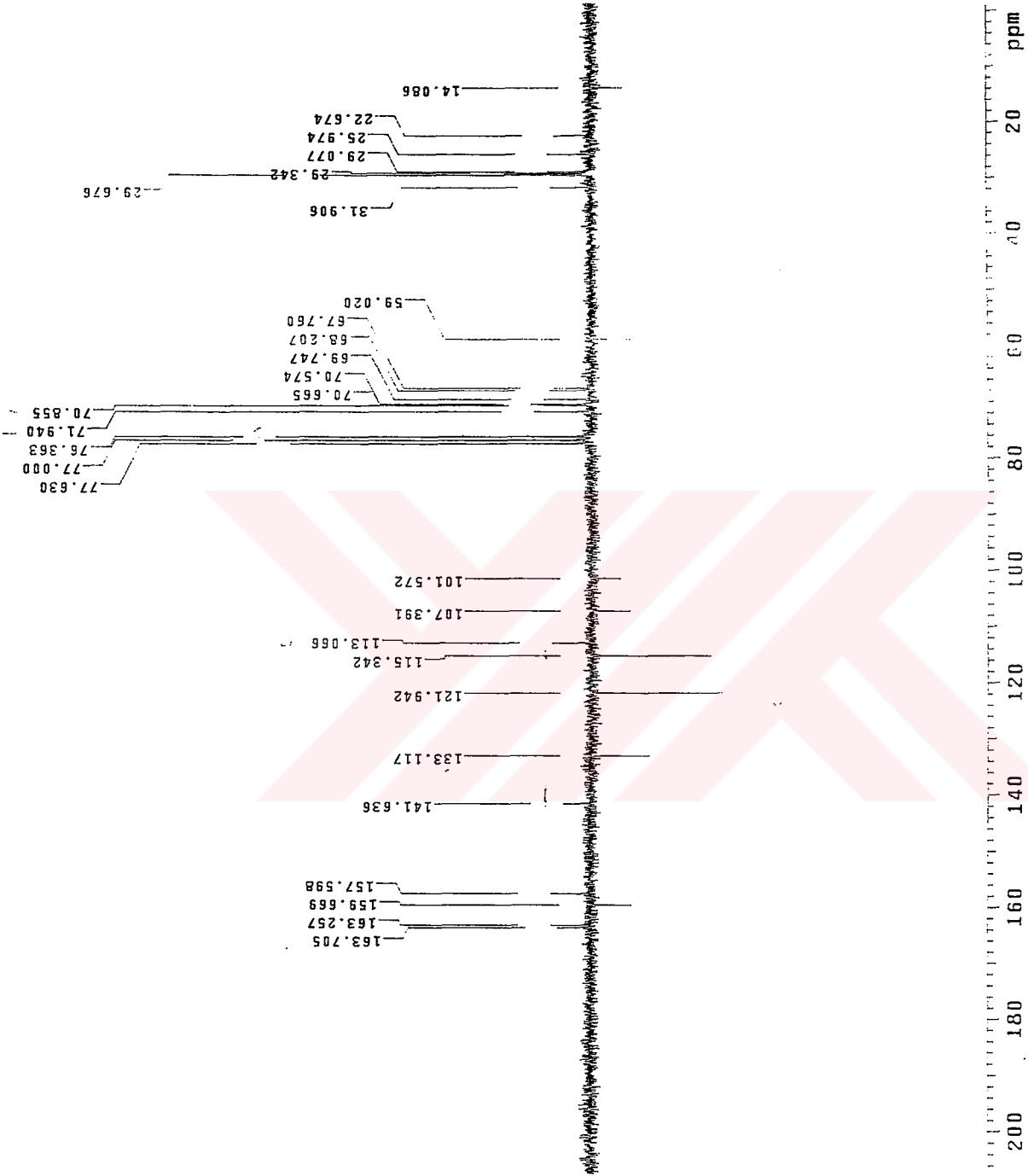
Şekil 5.63 Bileşik 10e' nin UV spektrumu



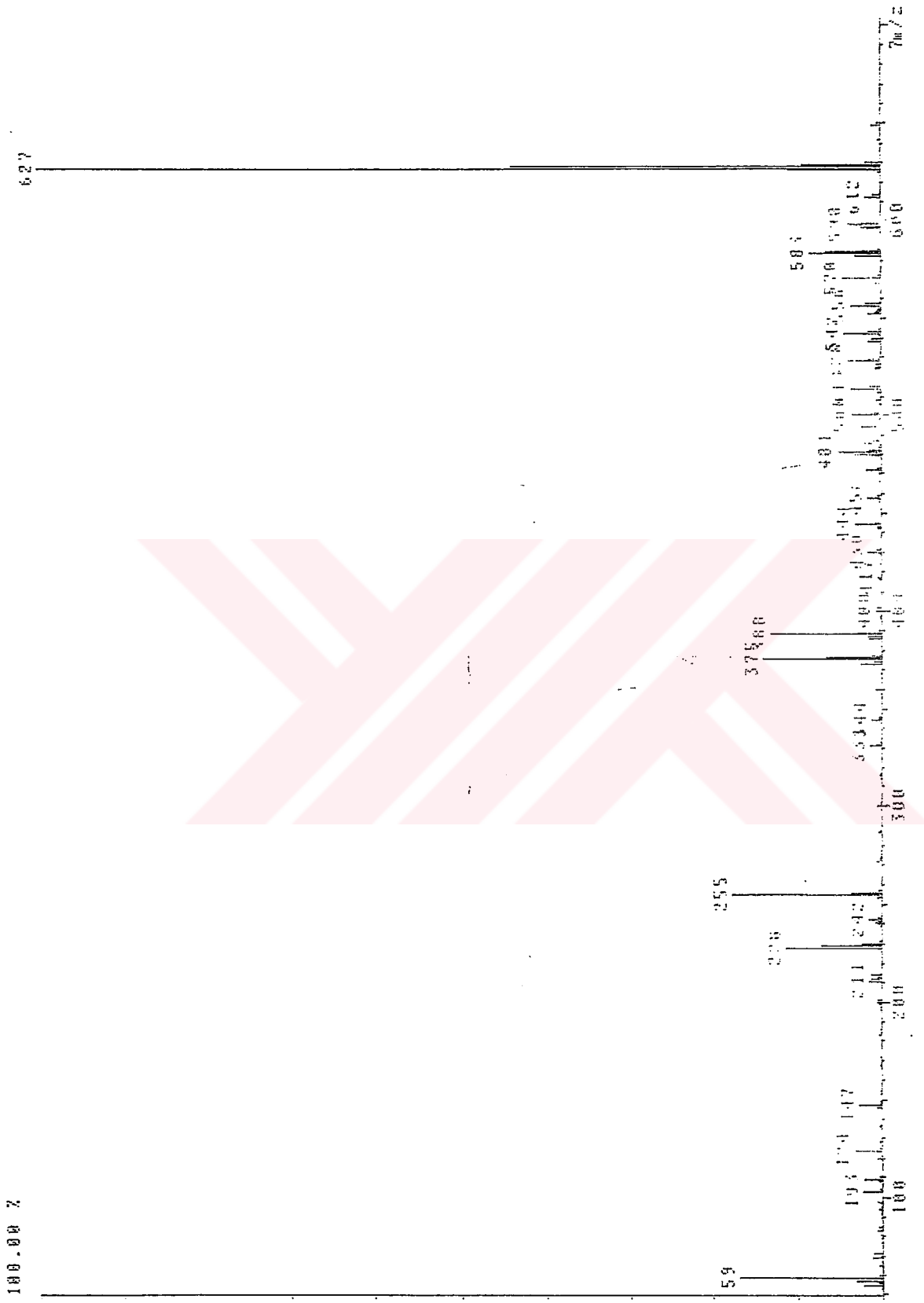
Şekil 5.64 Bileşik 10e' nin IR spektrumu



Şekil 5.65 Bileşik 10e' nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

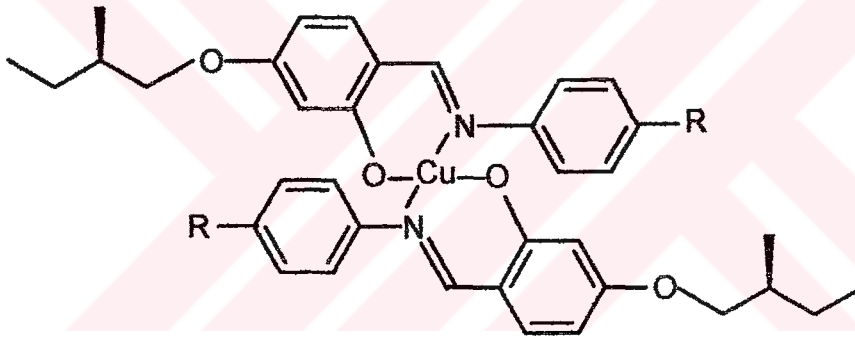
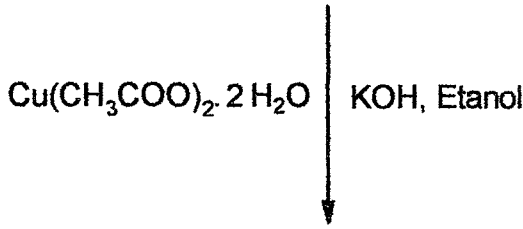
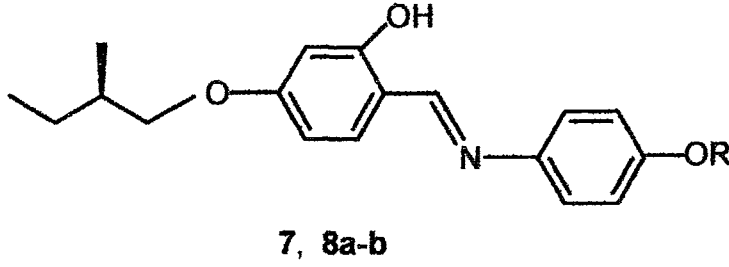


Şekil 5.66 Bileşik 10e' nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



Şekil 5.67 Bileşik 10e'nin MS(EI) spektrumu

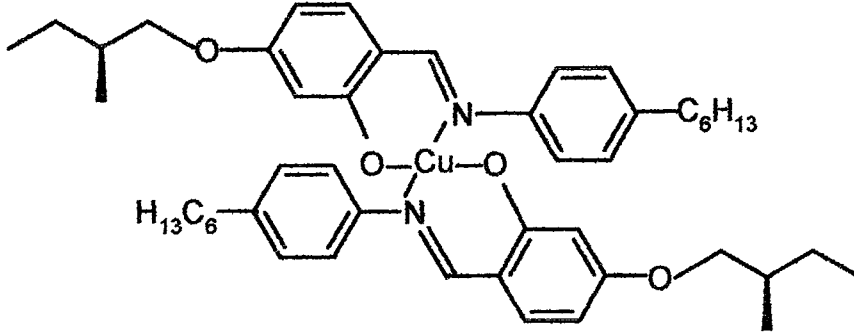
#### 5.1.4. Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi



İmin ligandlarının (7,8a-b) susuz etanoldeki (10 ml) çözeltisine, KOH' in (0.7 g) susuz etanoldeki (50 ml) çözeltisinden yeterli miktarda eklenerek ortamın bazik olması sağlanır. Karışıma bakır(II)asetatdihidrat ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) eklenerek oda sıcaklığında, argon atmosferinde 24 saat karışması sağlanır. Elde edilen madde etanol ile yıkanarak süzülür. Aseton / metanol karışımından tekrarlanan kristalizasyon ile saflaştırılır.

Bakır (II) komplekslerinin yapıları MS ve elementer analiz ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.68-Şekil 5.76)

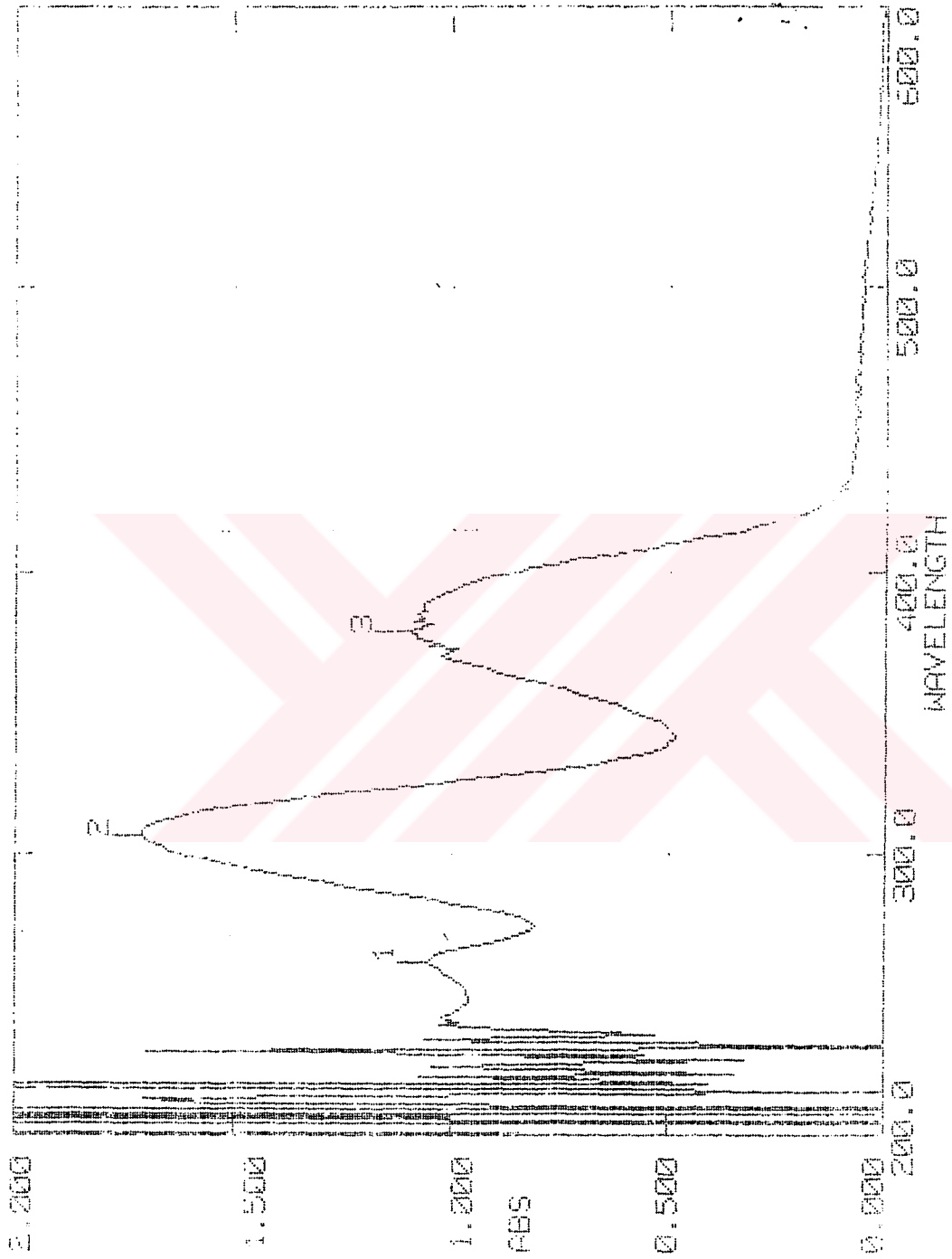
Bakır (II) komplekslerinin erime ve berraklaşma (clear) noktaları sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi kısmında kısmında Çizelge 5.3' de verilmiştir.

**Bis[(N-4'-heksilfenil)-4-n-(2metil)butoksisilisilaldiminato)bakır(II)****(C<sub>48</sub>H<sub>64</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 796.6 g/mol) (11)****Reaktifler:** 0.5 mmol (S)-5-(2-metilbutoksi)-2-[[[4-hekzilfenil]imino]metil]fenol (7)0.5 mmol Cu(AcO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

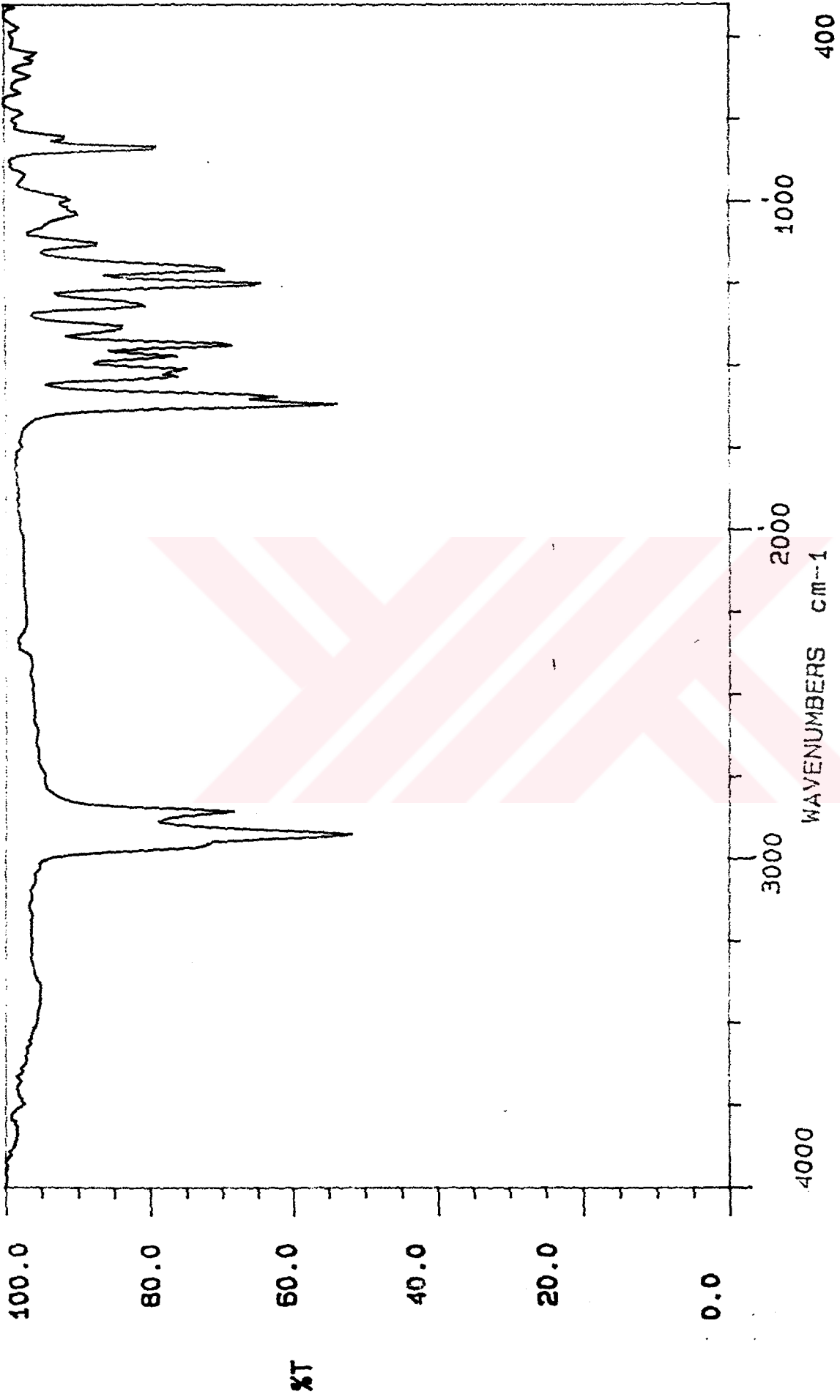
10 ml Etanol

0.7 g KOH' ın 50 ml etanoldeki çözeltisi

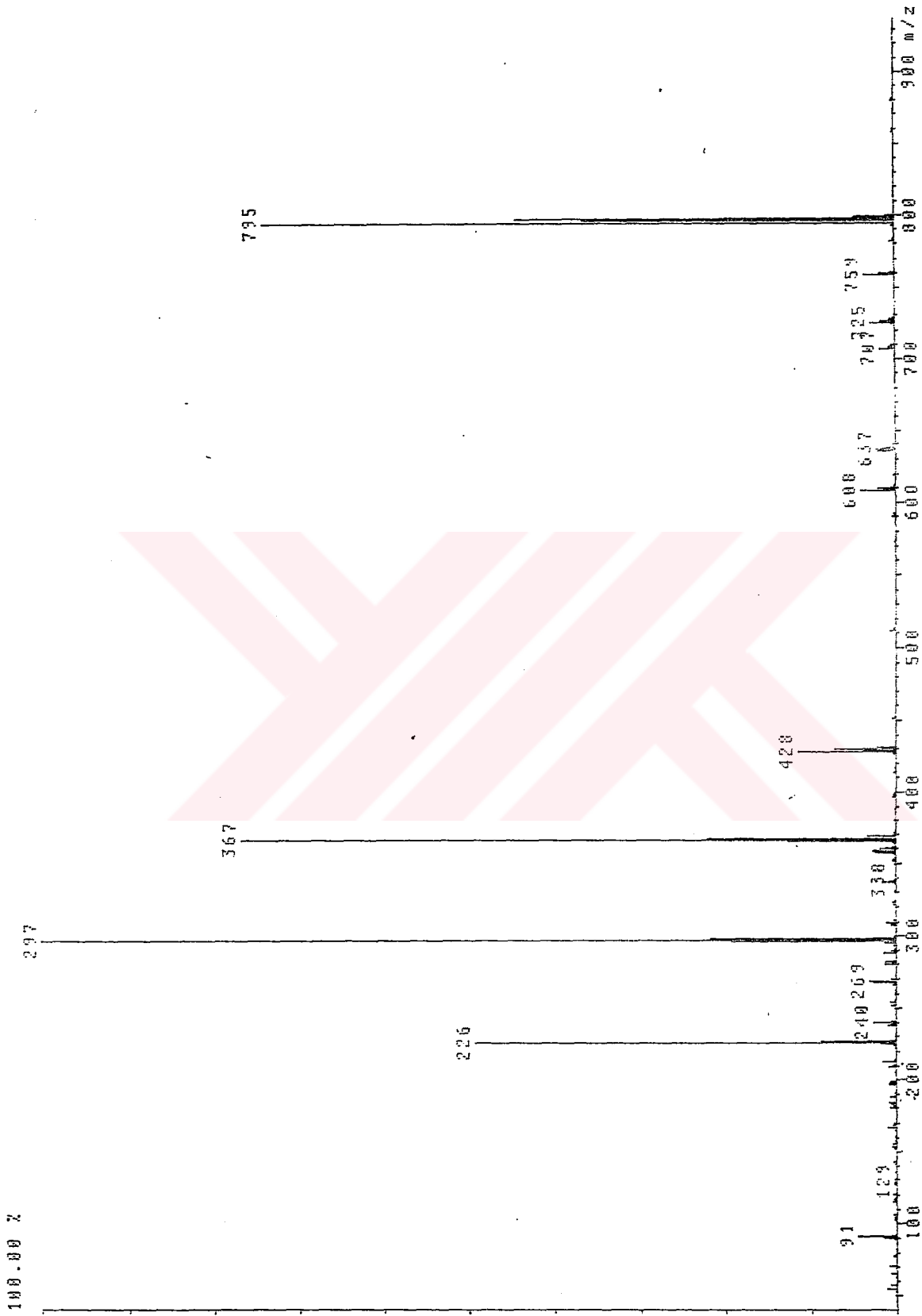
**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).**Verim:** 0.26g (% 65.2) kahverengi kristaller.**UV-VIS:** λ(nm) = 261.0, 307.0, 379.0.**IR:** γ = 1617cm<sup>-1</sup>**MS (EI):** m/z (%) = 795 (74) [M<sup>+</sup>], 367 (77) [C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>NO<sub>2</sub>], 297 (100) [C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>], 226 (50) [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>].**EA:** hesaplanan: C % 72.68, H % 8.16, N % 3.82; bulunan: C % 72.37, H % 8.10, N % 3.52.



Şekil 5.68 Bileşik 11'in UV spektrumu

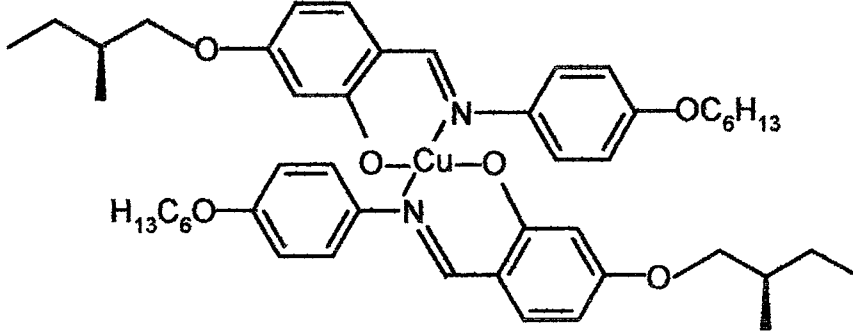


Şekil 5.69 Bileşik 11'in IR spektrumu



Şekil 5.70 Bileşik 11'in MS(EI) spektrumu

**Bis[(N-4'-heksiloksifenil)-4-n-(2metil)butoksisalisilaldiminato)bakır(II)**  
**(C<sub>48</sub>H<sub>64</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ; 828.6 g/mol) (12a)**



**Reaktifler:** 0.5 mmol (S)-5-(2-metilbutoksi)-2-[[[4-heksiloksifenil]imino]metil]fenol (**8a**)

0.5 mmol Cu(AcO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

10 ml Etanol

0.7 g KOH' ın 50 ml etanoldeki çözeltisi

**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

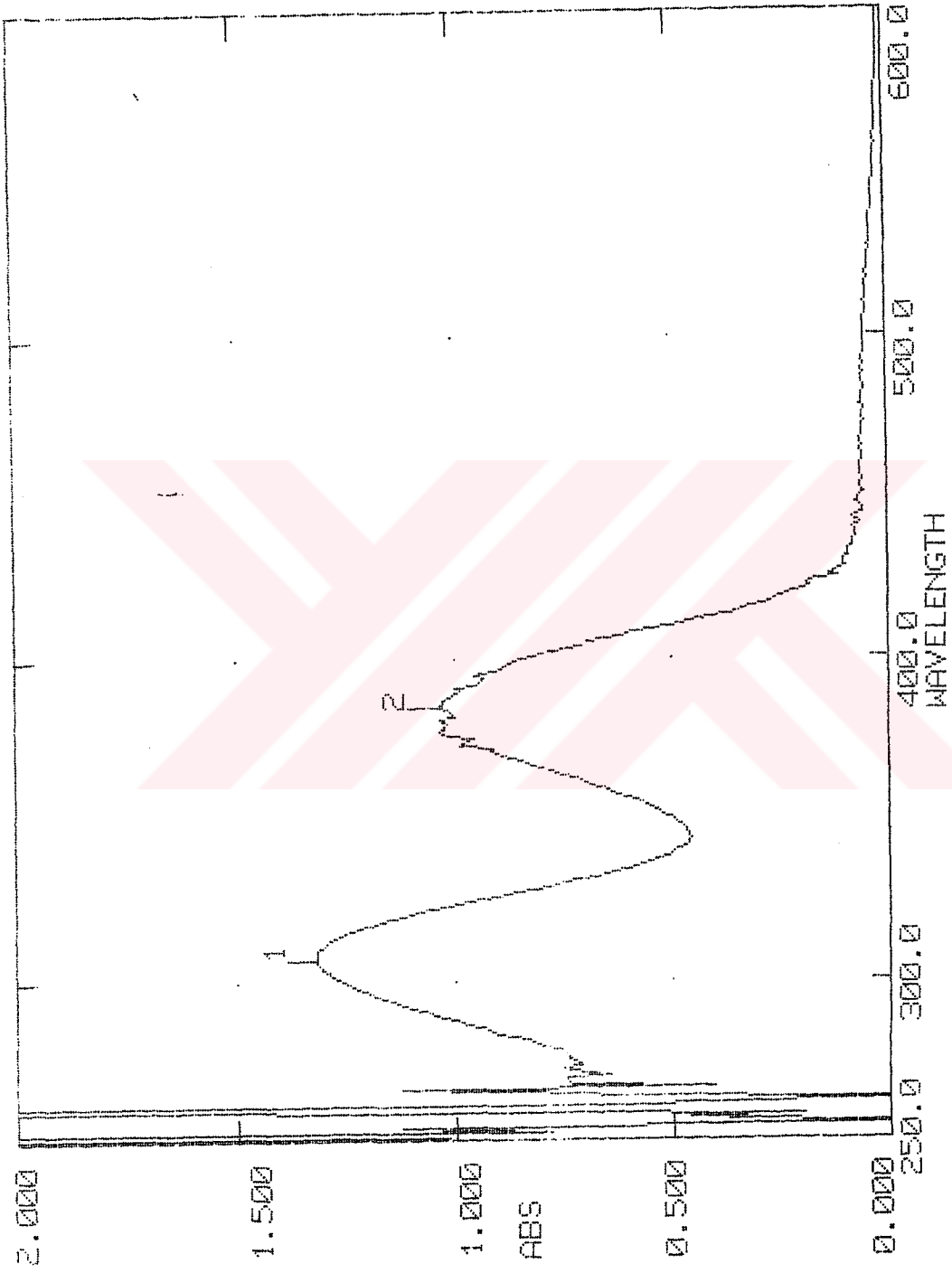
**Verim:** 0.26g (0.62.8) kahverengi kristaller.

**UV-VIS:** λ(nm) = 307.0, 385.0.

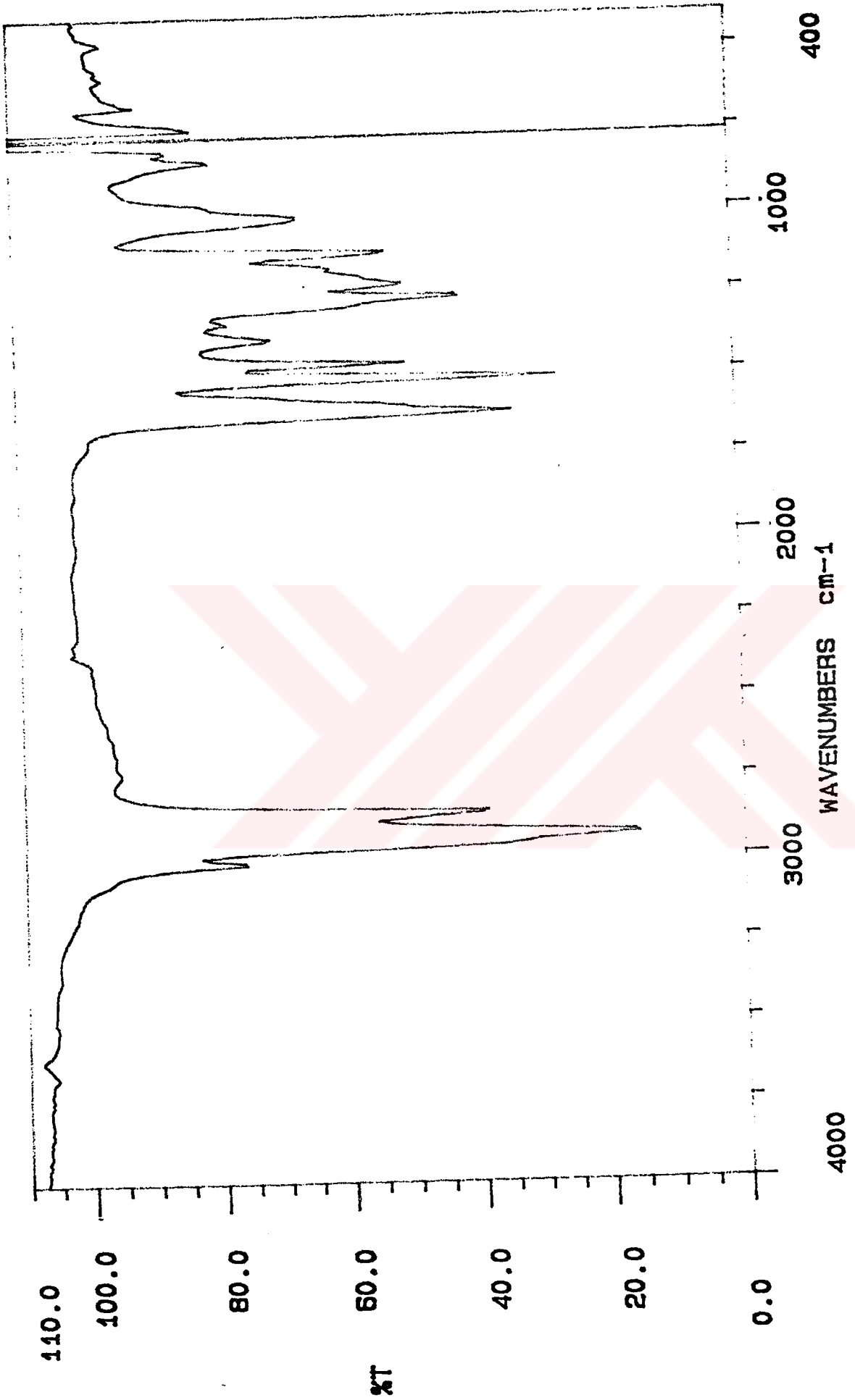
**IR:** γ = 1617cm<sup>-1</sup>

**MS (EI):** m/z (%) = 827 (25) [M<sup>+</sup>], 383 (100) [C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>NO<sub>3</sub>], 313 (45) [C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>], 229 (30) [C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>].

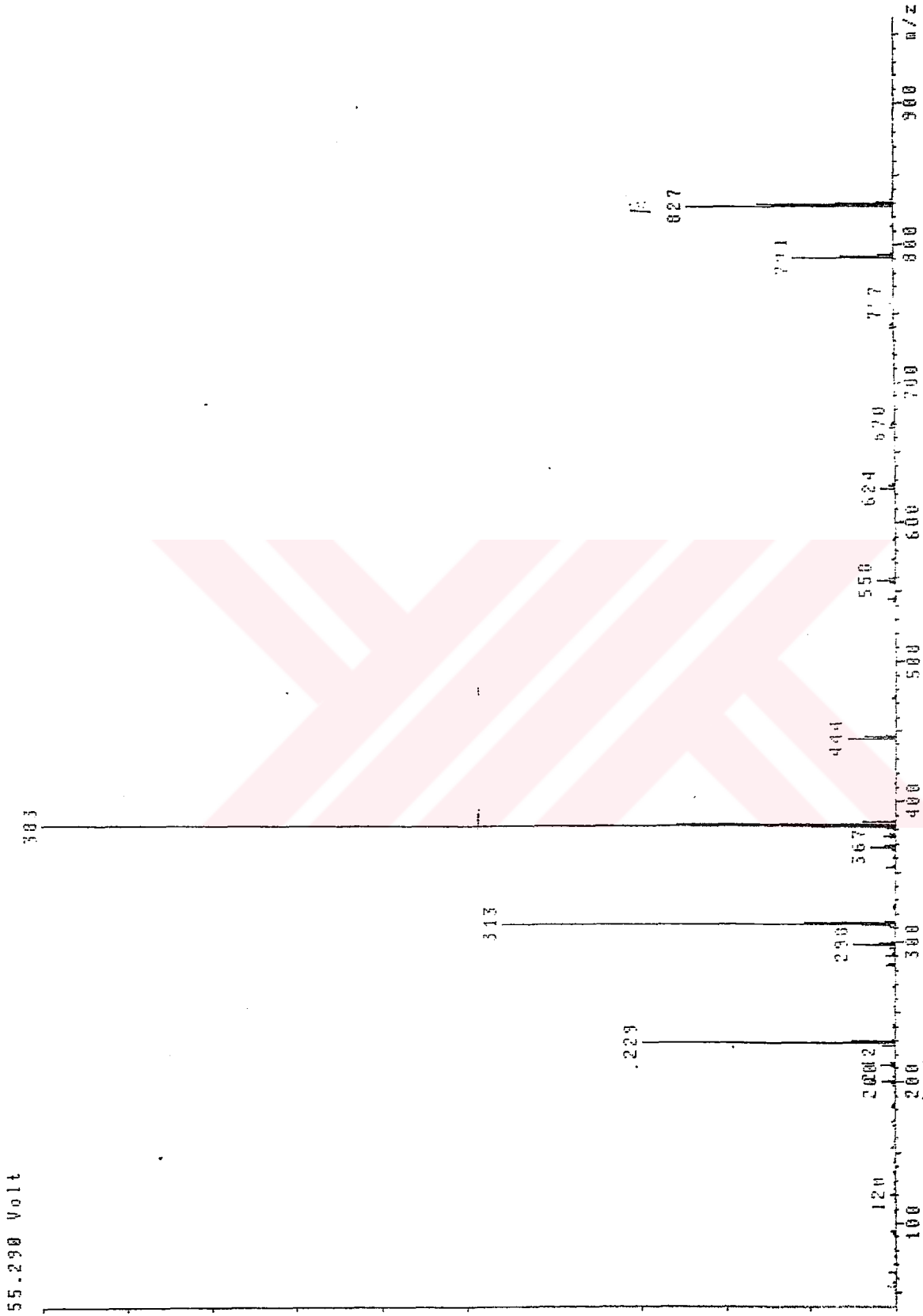
**EA:** hesaplanan: C % 69.56, H % 7.67, N % 3.39; bulunan: C % 69.58, H % 7.78, N % 3.38.



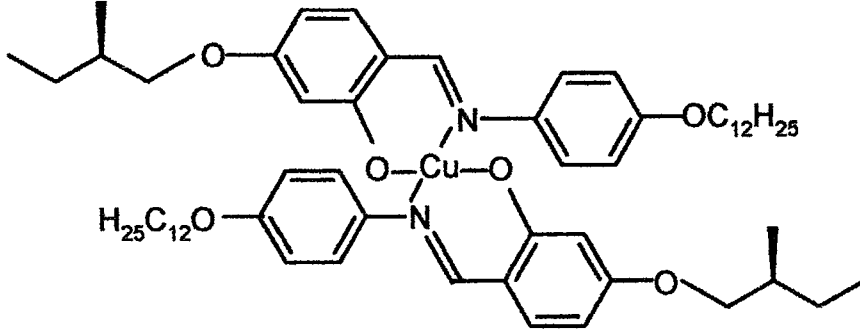
Şekil 5.71 Bileşik 12a'nın UV spektrumu



Şekil 5.72 Bileşik 12a'nın IR spektrumu



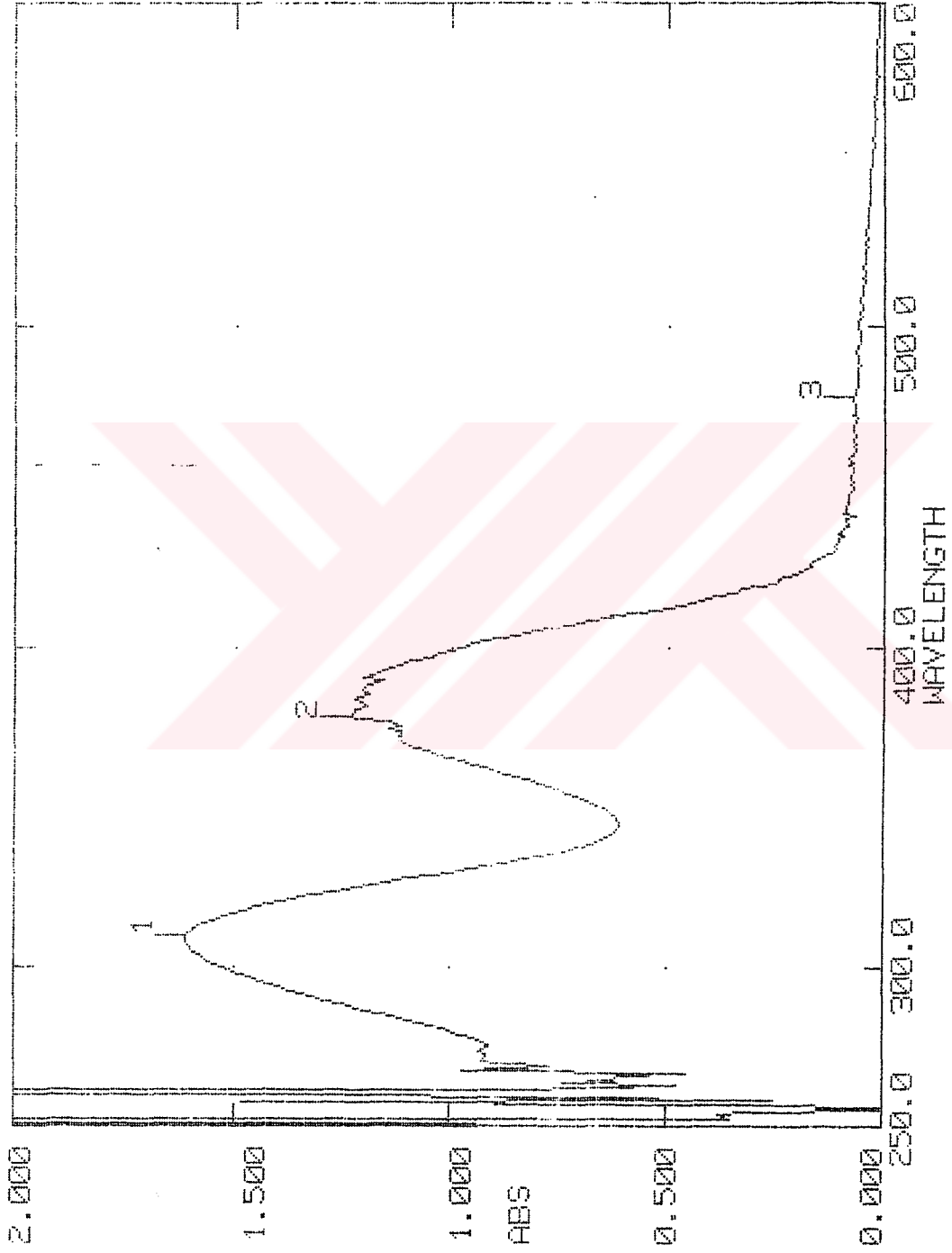
Şekil 5.73 Bileşik 12a'nın MS(EI) spektrumu

**Bis[(N-4'-dodesiloksifenil)-4-n-(2metil)butoksisalisilaldiminato)bakır(II)****(C<sub>60</sub>H<sub>88</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; 996.9 g/mol) (12b)****Reaktifler:** 0.5 mmol (S)-5-(2-metilbutoksi)-2-[[[4-dodesiloksifenil]imino]metil]fenol (**8b**)0.5 mmol Cu(AcO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O

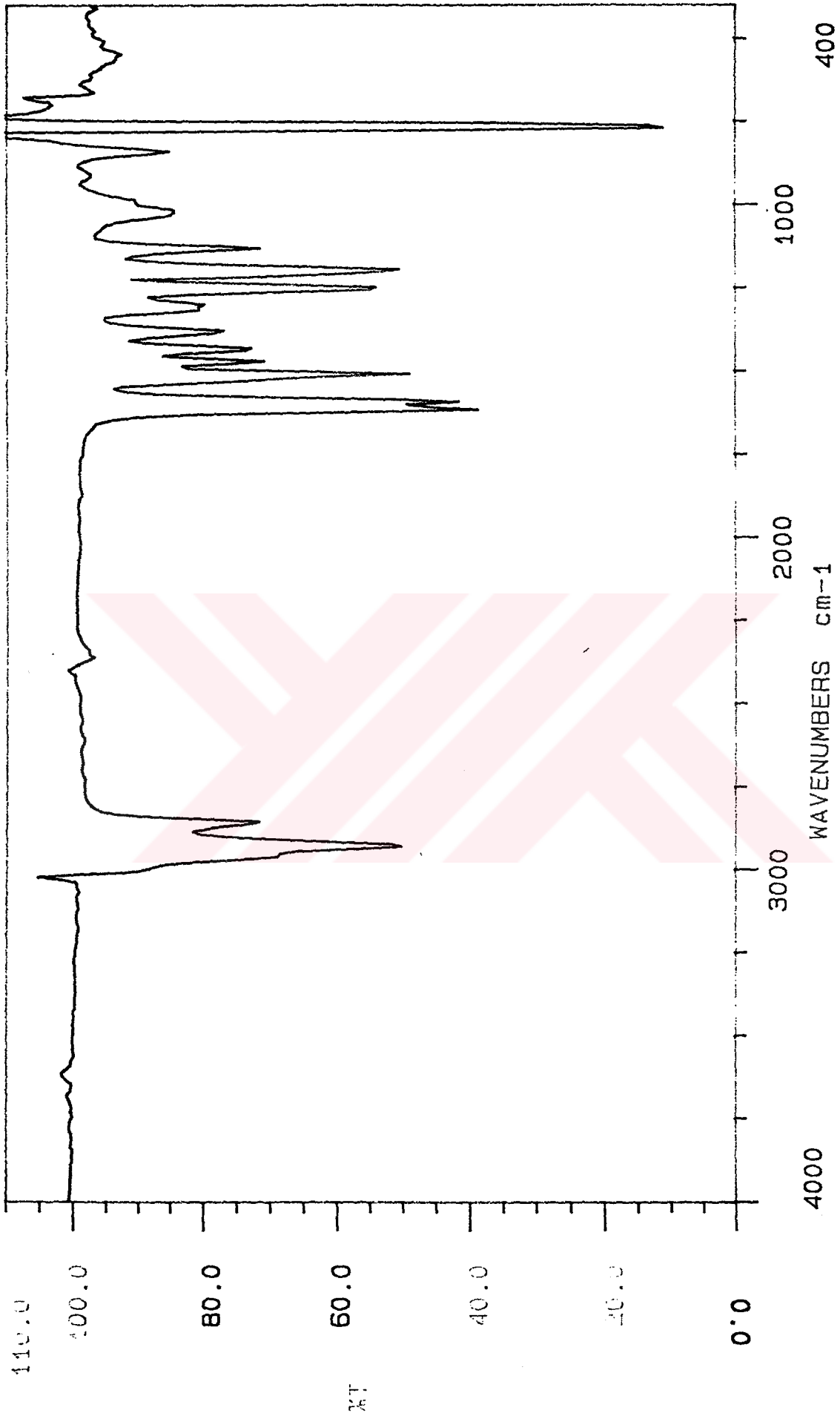
10 ml Etanol

0.7 g KOH' ın 50 ml etanoldeki çözeltisi

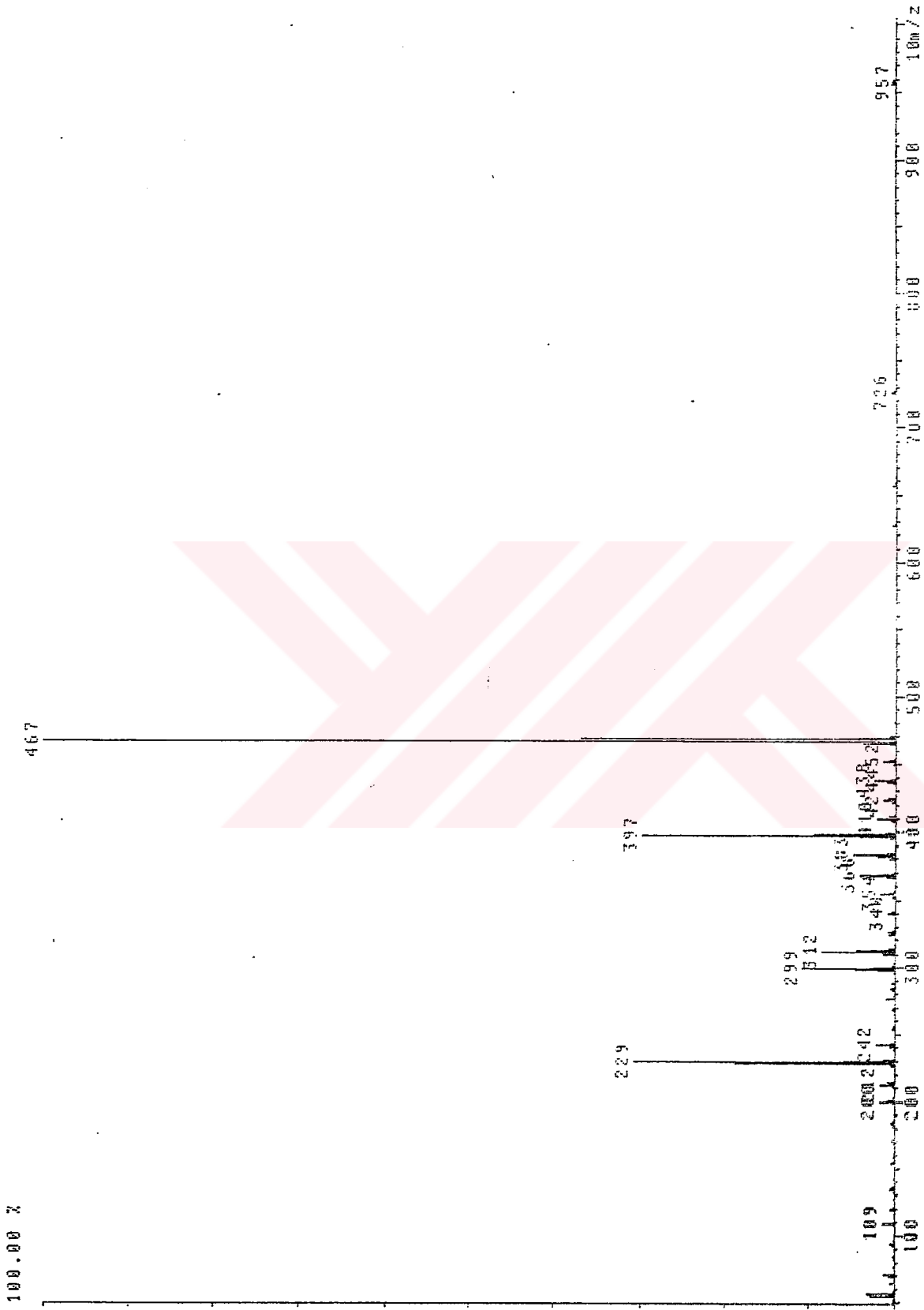
**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).**Verim:** 0.32g (% 64.2) kahverengi kristaller.**UV-VIS:** λ(nm) = 310.0, 379.0.**IR:** γ = 1617cm<sup>-1</sup>**MS (EI):** m/z (%) = .996 [M<sup>+</sup> yüksek olduğu için ölçülemedi], 467 (100) [C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>NO<sub>3</sub>], 397 (30) [C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub>], 229 (32) [C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>].**EA:** hesaplanan: C % 72.11, H % 8.69, N % 2.98; bulunan: C % 72.29, H % 8.89, N % 2.81.



Şekil 5.74 Bileşik 12b'nin UV spektrumu



Şekil 5.75 Bileşik 12b'nin IR spektrumu



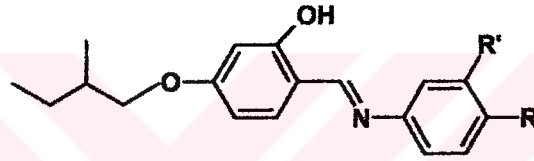
Şekil 5.76 Bileşik 12b'nin MS(EI) spektrumu

## 5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi

Optik Polarizasyon Mikroskobu ve Difensiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ile sentezlenen yeni bileşiklerin mesomorfik özellikleri incelenmiştir.

Sıvı kristal bileşik eldesi amacı ile dizaynı yapılan 4-alkil, -alkiloksi veya 3,4-dialkiloksi sübstitüe anilin ve (S)-4-(2-metilbutoksi)-2-hidroksibenzaldehit'in kondenzasyonundan sentezlenen imin bileşikleri 7, 8 ve 9'un polarizasyon mikroskobunda ısıtıcı tabla yardımı ile yapılan incelemeleri bileşiklerin kiral mesofaza sahip olduklarını göstermiştir. İmin bileşiği 9'da mesomorfizm gözlenmemiştir. Bileşik 7, 8 ve 9'un DSC ile belirlenen geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 İmin bileşiklerinin (7-9) faz geçiş sıcaklıkları<sup>a</sup> (°C) ve entalpi<sup>a</sup> (kJ mol<sup>-1</sup>) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.

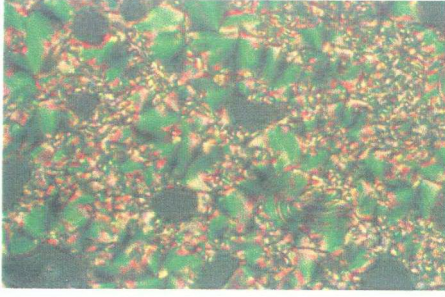


Bileşik	R	R'	T °C ( $\Delta H$ kJ/mol)
7	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	K 43.9 (21.0) SmC* 50.4 (0.5) Iso
8a	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	K 40.4 (9.6) SmX* 85.6 (5.0) SmC* 101.5 (5.1) Iso
8b	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	K 68.2 (29.5) SmC* 94.4 (3.9) Iso
9	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 61.7 (51.3) Iso

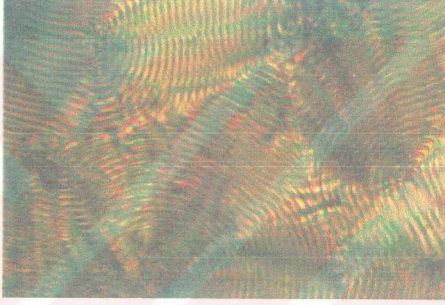
<sup>a</sup>Erime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10 K min<sup>-1</sup> oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.

Soğutma sırasında bileşik; 7'nin 45.4 °C'de, 8a'nın 92.0 °C'de, 8b'nin 76.5 °C'de mesofaz tekstürleri Şekil 5.77'de verilmiştir.

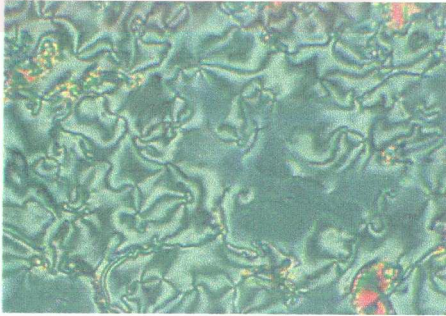
İmin 7, 8a, 8b ve 9'un 10 K min<sup>-1</sup> oranında ısıtma ile alınan DSC termogramları Şekil 5.78-Şekil 5.81'de görülmektedir.



(a)

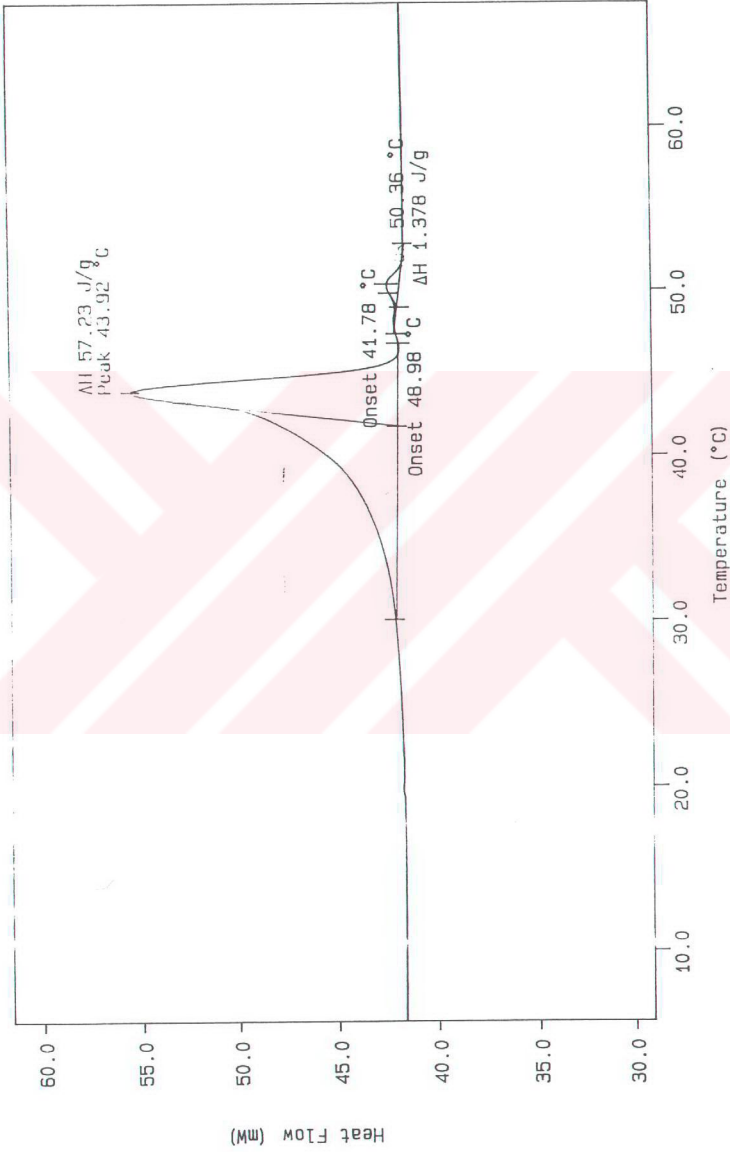


(b)

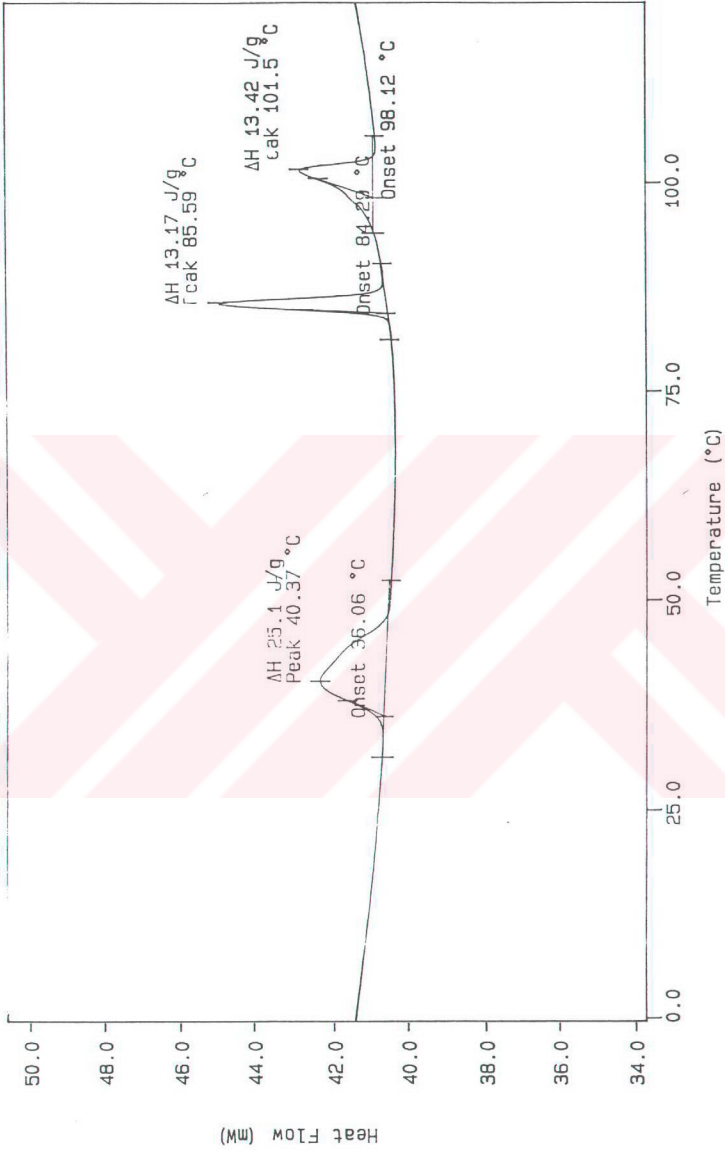


(c)

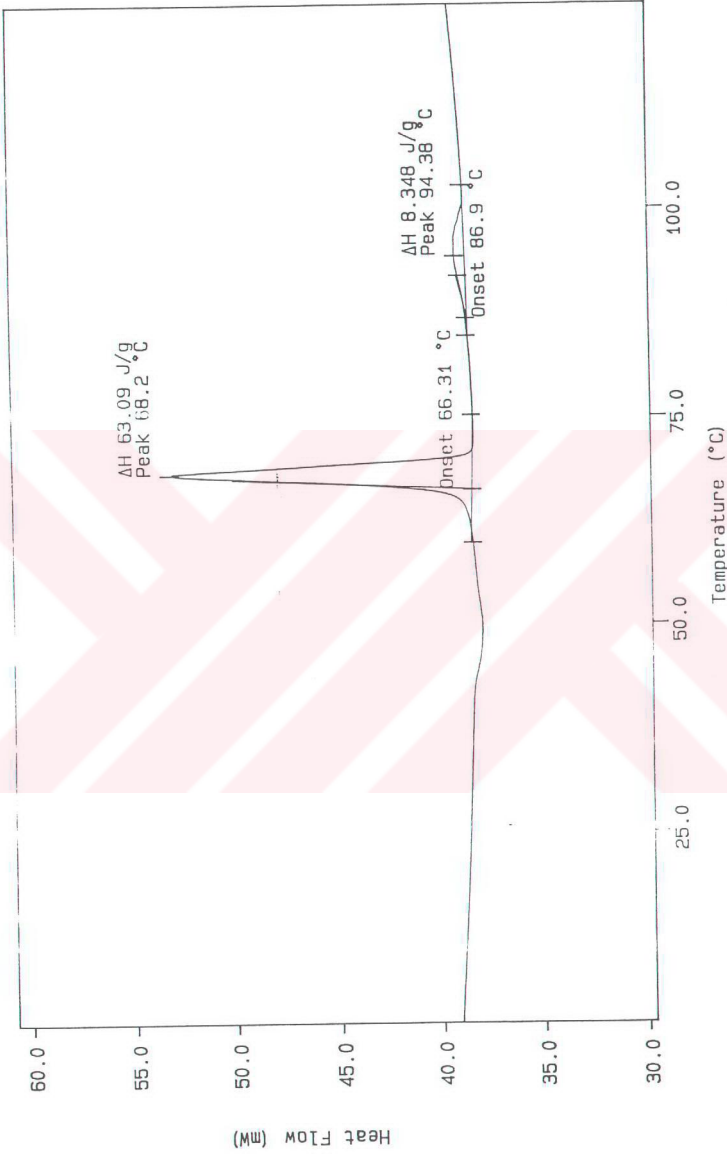
Şekil 5.77 Soğutma sırasında bileşik; (a) 7'nin 45.4 °C'de, (b) 8a'nın 92.0 °C'de, (c) 8b'nin 76.5 °C'de mesofaz tekstürleri.



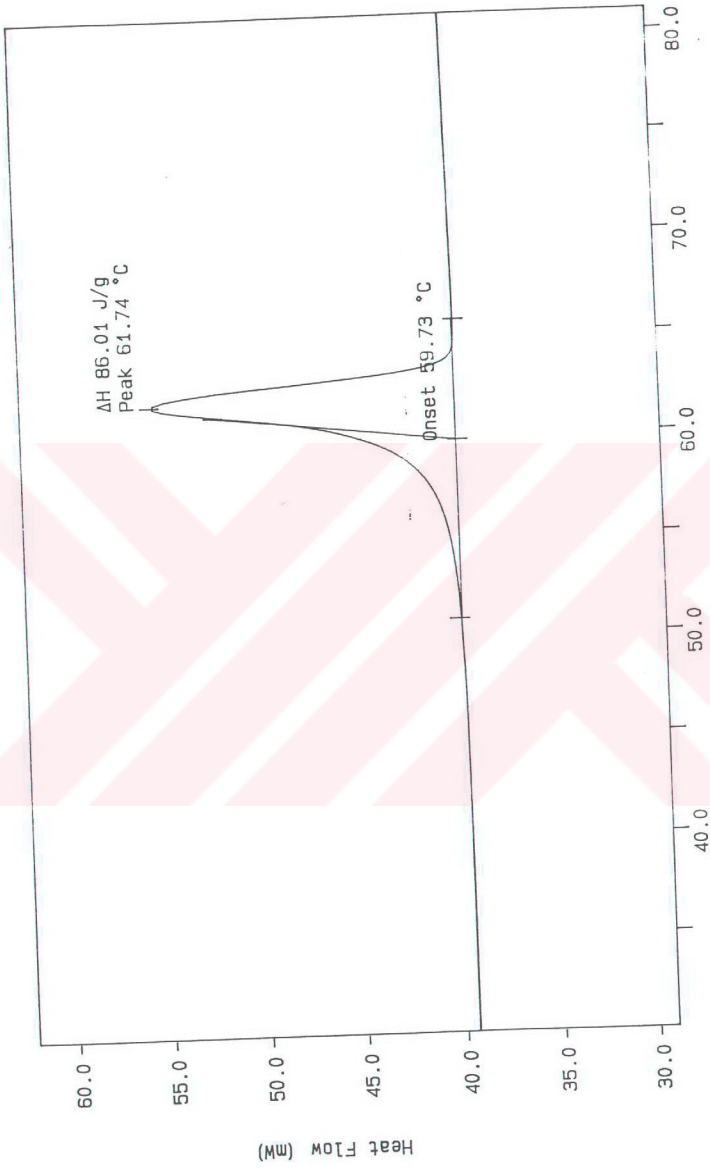
Şekil 5.78 Bileşik 7'nin DSC termogramı



Şekil 5.79 Bileşik 8a'nın DSC termogramı



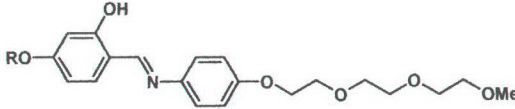
Şekil 5.80 Bileşik 8b'nin DSC termogramı



Şekil 5.81 Bileşik 9'un DSC termogramı

Polieter süstitüe imin bileşikleri **10a-e**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları Çizelge 5.2'de sunulmuştur. Şekil 5.82-Şekil 5.84'te bileşiklere ait DSC termogramları görülmektedir.

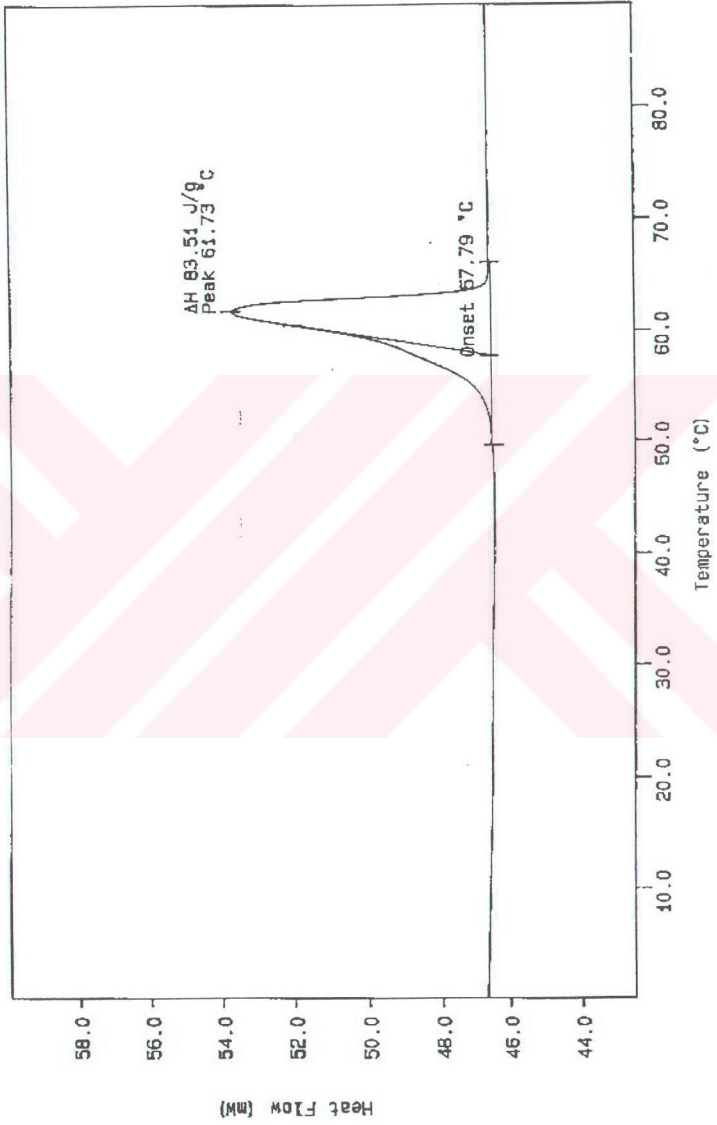
Çizelge 5.2 İmin bileşiklerinin (**10a-e**) faz geçiş sıcaklıkları<sup>a</sup> (°C) ve entalpi<sup>a</sup> (kJ mol<sup>-1</sup>) değerleri: K: kristal, N: nematik ve Iso: isotropik mesofaz.



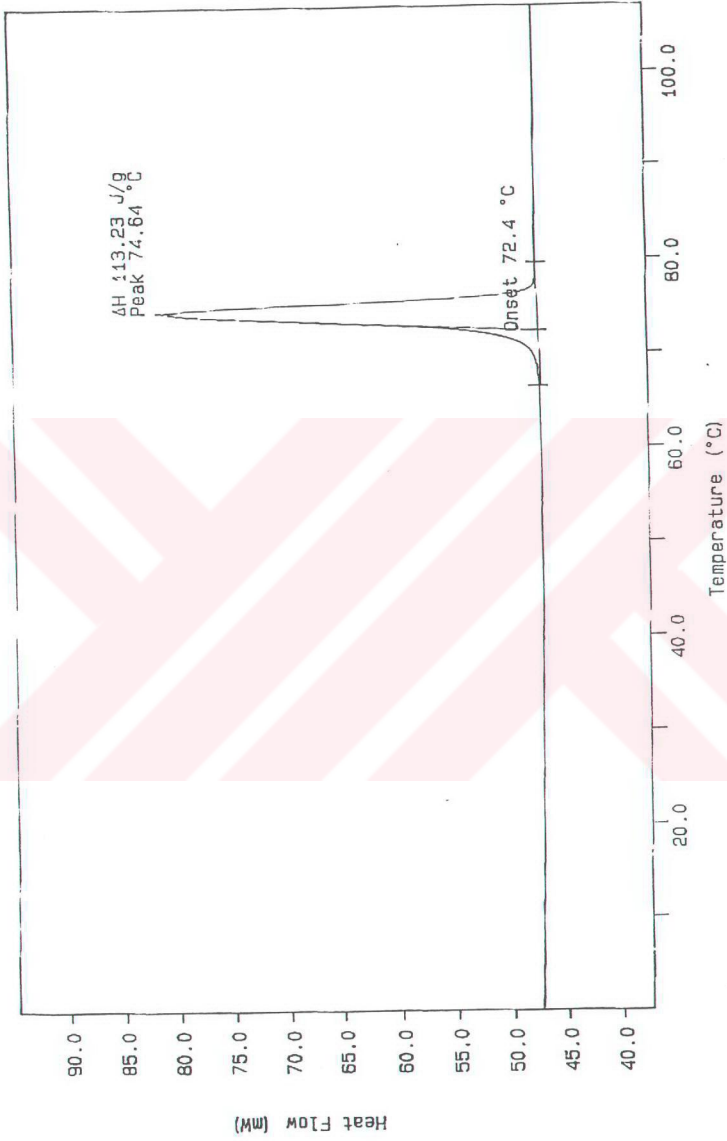
Bileşik	R	T °C ( $\Delta H$ kJ/mol)
<b>10a</b>		SIVI
<b>10b</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	K 61.7 (36.0) {N 36.5 (0.5)} Iso
<b>10c<sup>b</sup></b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 56 {SmC 44.5 N 47.7} Iso
<b>10d</b>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	K 74.6 (64.7) Iso
<b>10e</b>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	K 82.9 (75.9) Iso

<sup>a</sup>Eriye ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10 K min<sup>-1</sup> oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içindedir, { } monotropik faz geçişi.

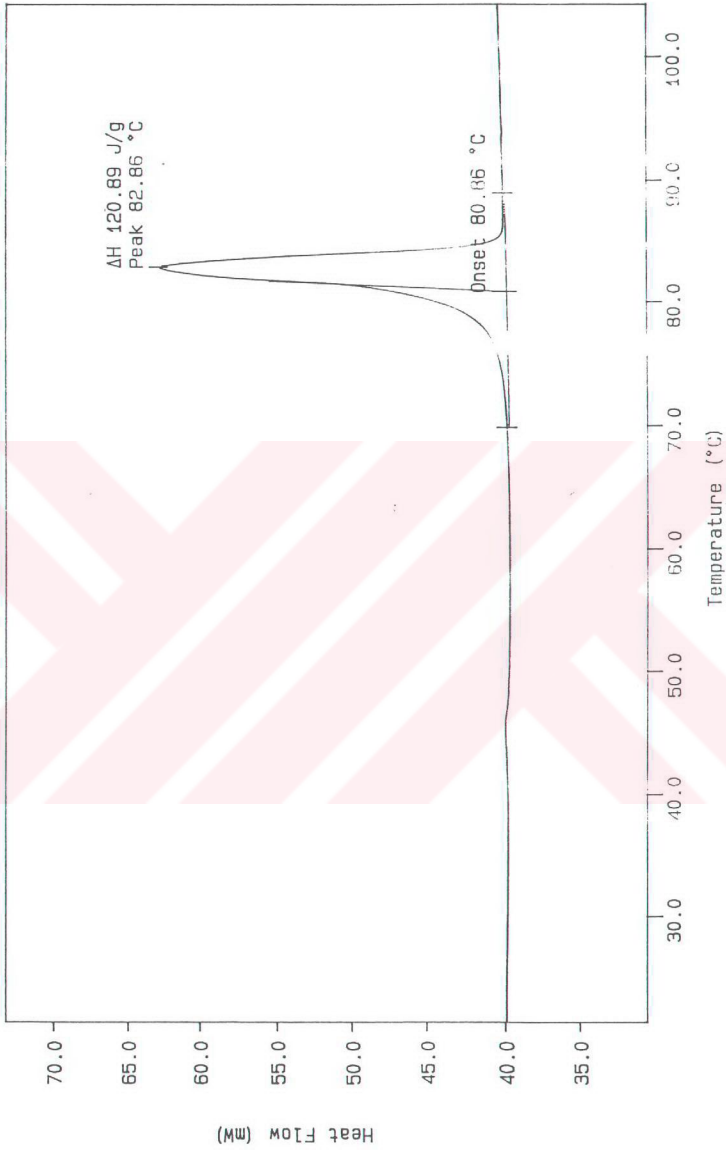
<sup>b</sup>Bileşik **10c**'nin mesofaz geçiş sıcaklıkları polarizasyon mikroskobunda 5 K min<sup>-1</sup> oranında ısıtma ile incelenmiştir.



Şekil 5.82 Bileşik 10b'nin DSC termogramı



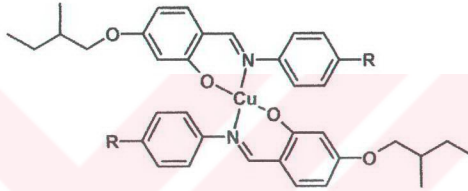
Şekil 5.83 Bileşik 10dmin DSC termogramı



Şekil 5.84 Bileşik 10'e'nin DSC termogramı

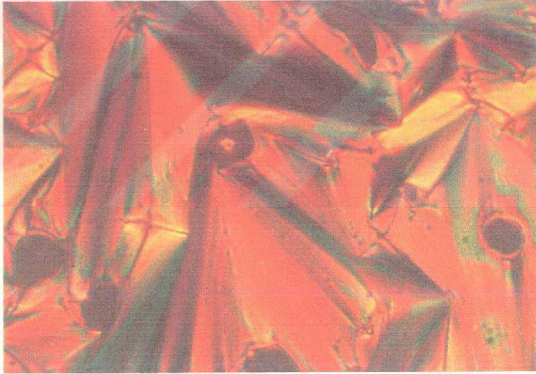
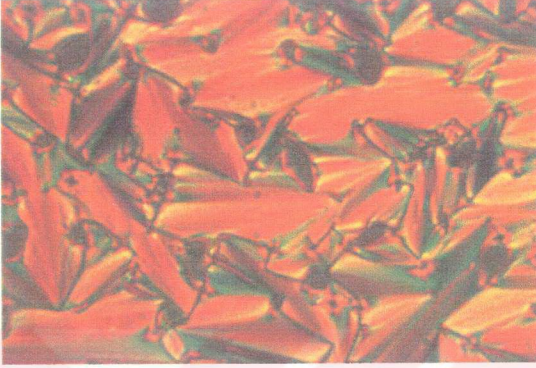
Kalamitik molekül geometrisine sahip bakır(II) kompleksleri **11,12a-b**'nin mesomorfik özelliklerinin incelenmesi sonucu belirlenen geçiş sıcaklıkları Çizelge 5.3'de verilmiştir. Şekil 5.85'de **12b**'nin mesofaz tekstürleri, Şekil 5.86-Şekil 5.88'de bileşiklere ait DSC termogramları görülmektedir.

Çizelge 5.3 Bakır(II) bileşiklerinin (**11,12a-b**) faz geçiş sıcaklıkları<sup>a</sup> (°C) ve entalpi<sup>b</sup> (kJ mol<sup>-1</sup>) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.

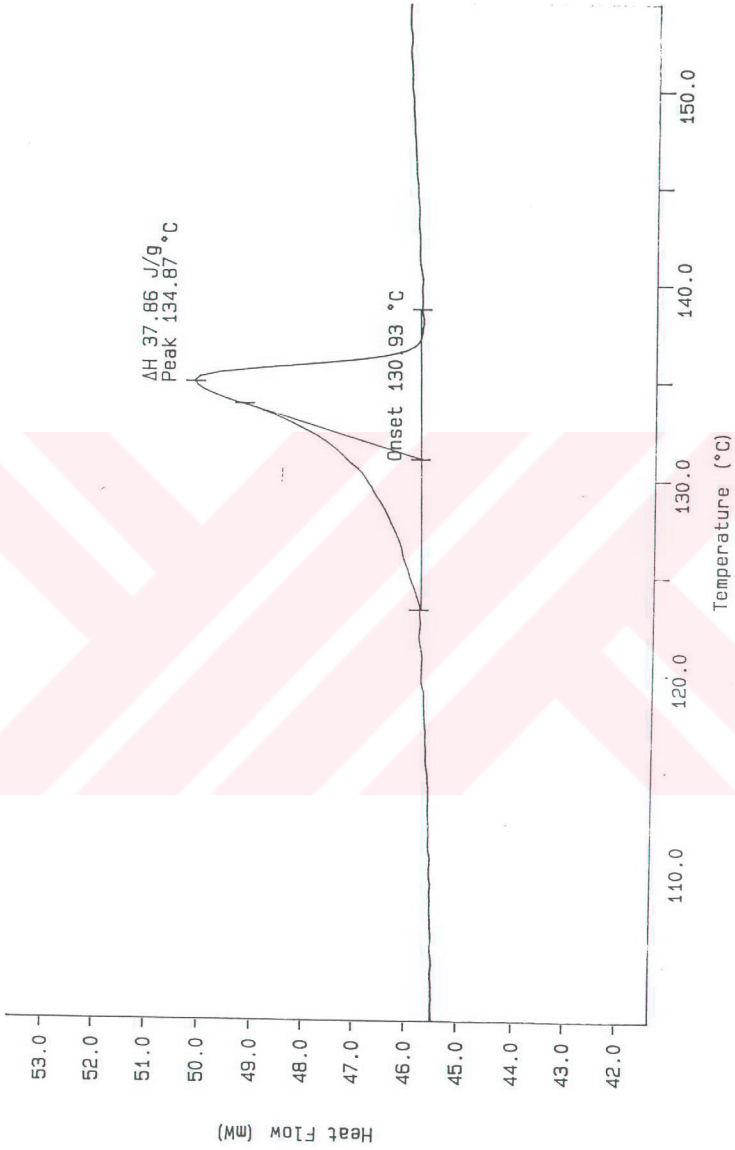


Bileşik	R	T °C (ΔH kJ/mol)
<b>11</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 134.9 (30.2) Iso
<b>12a</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 146.5 (52.6) Iso
<b>12b</b>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	K 124.3 (47.1) {SmA* 120.1 (3.4)} Iso

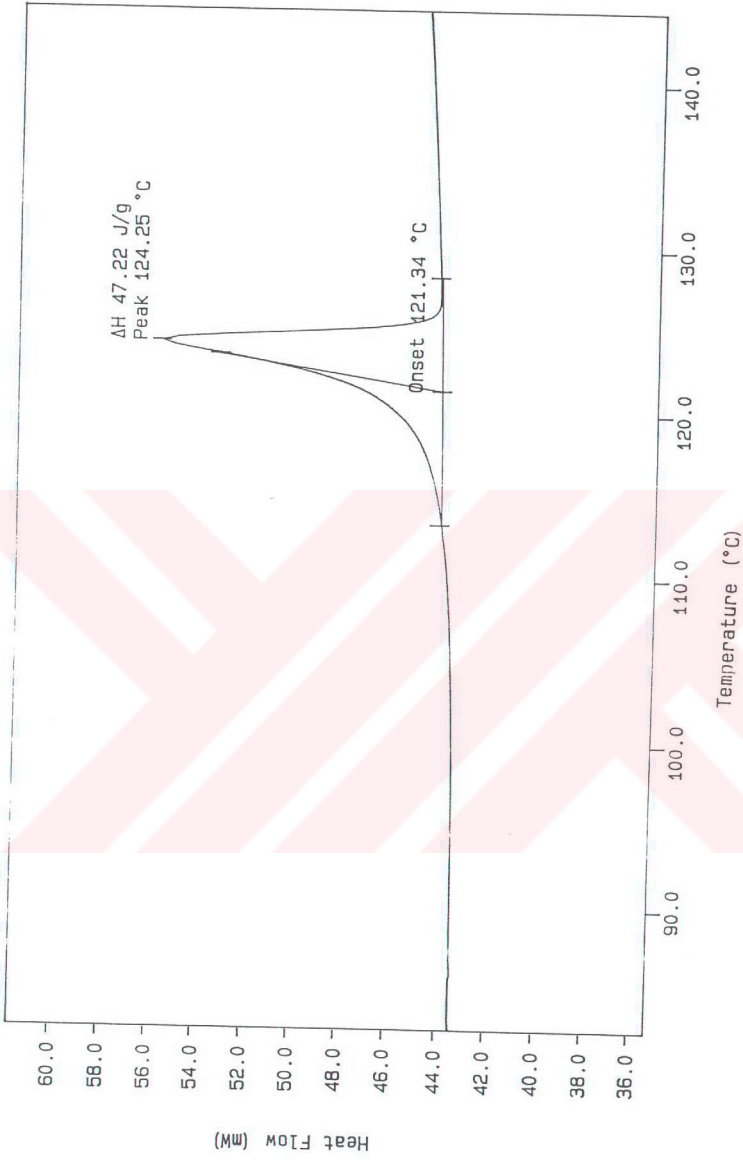
<sup>a</sup>Erime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10 K min<sup>-1</sup> oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir, { } monotropik faz geçişi.



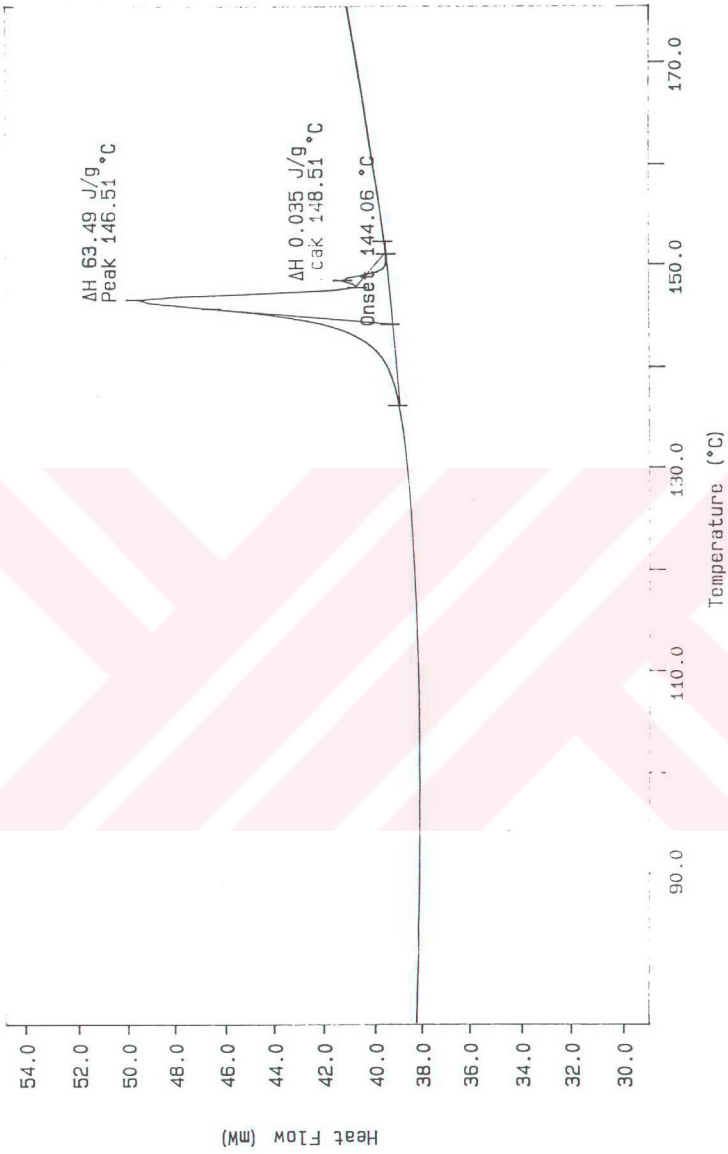
Şekil 5.85 Soğutma sırasında 12b'nin; 112 °C'de farklı bölgelerdeki mesofaz tekstürleri.



Şekil 5.86 Bileşik 11'in DSC termogramı



Şekil 5.88 Bileşik 12b'nin DSC termogramı

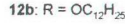
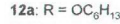
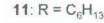
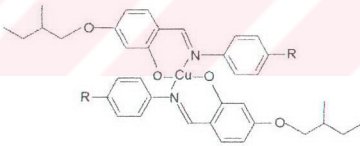
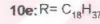
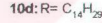
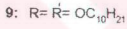
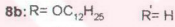
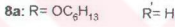
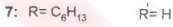
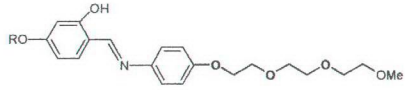
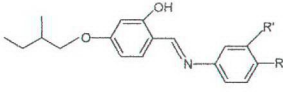


Şekil 5.87 Bileşik 12a'nın DSC termogramı

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1 Sentez ve Karakterizasyon

Sıvı kristal özelliğe sahip bileşiklerin sentezi amacıyla, aşağıda molekül formülleri görülen yeni kalamitik molekül geometrisine sahip *kiral imin* (7-9), polieter süstitüe imin (10) ve *bakır(II) kompleksleri*'nin (11, 12) dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve bu sıvı kristalik sistemler, yapı-mesogenite açısından incelenmiştir.



Kiral mesofaz oluşturan kiral mesogenler, uygulamalarda sıklıkla aranan elektro-optik özelliklerinden dolayı ilginçtirler. Sıvı kristal özelliğe sahip maddelerin çok az bir kısmı kiral mesofaza sahiptir (Collings, 2001). Kiral bir grubun varlığında mesomorfik özelliklerin değişimini incelemek amacıyla tasarlanan kiral imin bileşiklerinde (7-9) kiral kısım, (S)-2-metilbutil grubu sayesinde sağlanmıştır. Bu bileşiklerin sentezi için Şekil 6.1'de sentez şemasında görülen, (S)-2-metilbutanol'den başlanarak (S)-2-metilbutiltilosilat (1) (Otterholm, 1987) elde edilir. (S)-2-metilbutiltilosilat'ın DMF içerisinde 2,4-dihidroksibenzaldehid ile geri soğutucu altındaki reaksiyonu bileşik 2a'yı verir. Bileşik 2a'nın 4-alkil (3), 4-alkiloksi (4)

veya 3,4-dialkiloksianilinle (5), p-toluensulfonik asit katalizörlüğünde, argon atmosferi altında kondenzasyon reaksiyonu sonucu, yüksek verim ile imin bileşikleri (7-9) elde edilmiştir. Bu bileşiklerin sentezinde, bileşiklerin kiral olmayan analoglarının eldesine benzer sentez yöntemleri kullanılmıştır (Bilgin-Eran, 2001, 2002).

Kiral imin bileşiklerinin (7-9), polieter süstitüe analogları (10) da benzer yöntemlerle, 2,4-dihidroksibenzaldehit'in uygun alkil bromürler veya (S)-2-metil-butiltosilat (1) ile, eter reaksiyonu ve oluşan ürünün 4-(1,4,7,10-tetraokzaundesil)anilin (6) ile kondenzasyonu sonucu sentezlenmişlerdir (bkz. Şekil 6.1).

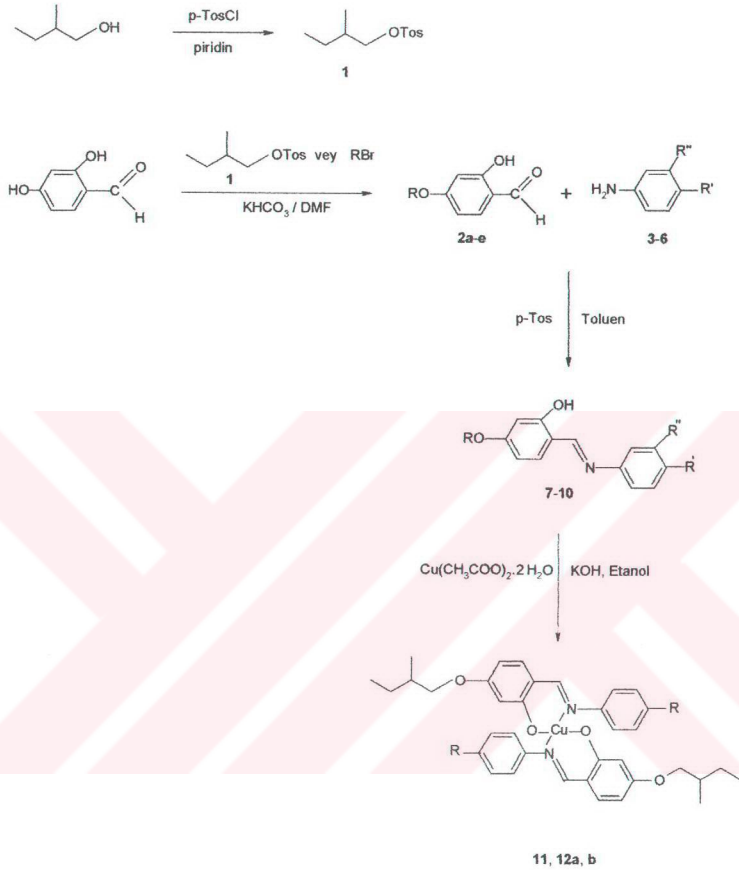
Ligand 7, 8a ve 8b'nin mutlak etanol içerisinde bakır(II)asetat dihidrat ile reaksiyonu bakır(II) komplekslerini (11, 12a, b) verir (bkz. Şekil 6.1). İyi bir verim ile elde edilen kompleksler aseton/metanol karışımından tekrarlanan kristalizasyon ile saflaştırılmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen kalamitik mesogenlerin başlangıç maddeleri olan 2a-e'nin yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak, ilgili veriler deneysel kısımda sunulmuştur.

Farklı alkil çevresine sahip tüm yeni imin bileşiklerinin (7-10) yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler (UV, IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, MS, EA) ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları ve spektroskopik veriler tamamen uyum içerisinde. Paramanyetik özellikleri nedeni ile NMR spektroskopisinden yararlanılamayan bakır(II) komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında IR, UV, MS, EA yöntemleri kullanılmıştır.

Mesogenik imin ligandları (7, 8a ve 8b) ve onların bakır(II) komplekslerinin (11, 12a ve 12c) UV-VIS spektrumları karşılaştırıldığında, ligandlarda 341-352 nm arasında görülen absorpsiyon bantları, komplekslerde 379-385 nm'ye kaymıştır.

Yeni sentezlenen bileşiklerinin ilgili elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR) Çizelge 6.1'de görülmektedir.



Şekil 6.1 Bileşik 7-10 ve 11-12'nin sentez şeması.

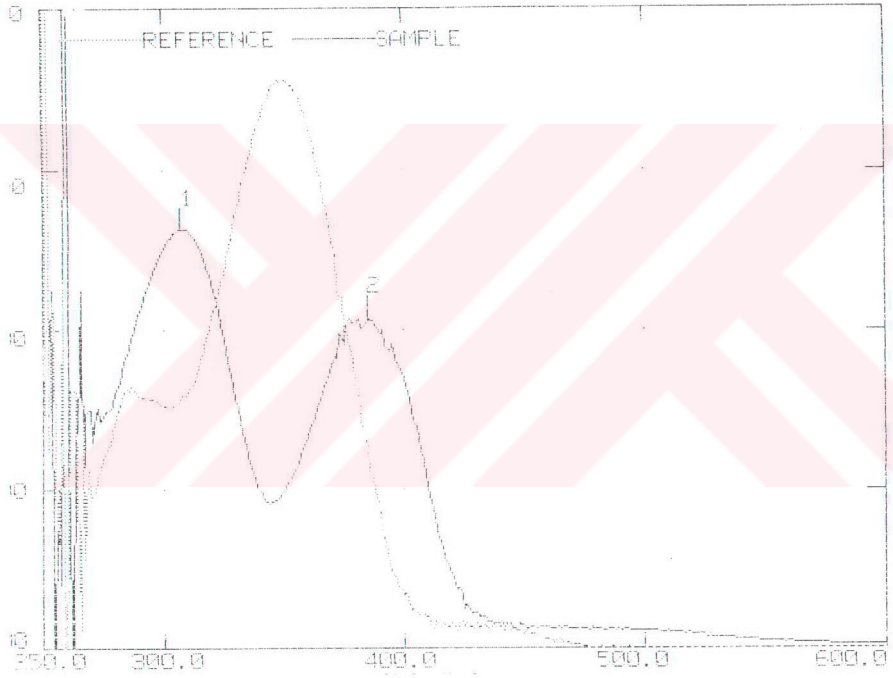
Çizelge 6.1 İmin bileşikleri 7-10 ve bakır(II) kompleksleri 11-12'nin elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR).

Bileşik	$\lambda(\text{nm})$	$\nu_{\text{C=N}}(\text{cm}^{-1})$
7	341.0	1624
8a	352.0	1624
8b	350.0	1624
9	356.0	1624
10a	350.0	1624
10b	348.0	1624
10c	348.0	1624
10d	347.0	1624
10e	349.0	1624
11	379.0	1617
12a	385.0	1617
12b	379.0	1617

Şekil 6.2'de, farklı alkil çevresine sahip imin (7-8) ve bakır bileşikleri (11-12) serilerinin tüm üyelerine örnek olacak kiral imin **8b** ve onun Cu kompleksi **12b** bileşiklerinin karşılaştırmalı UV-VIS spektrumları verilmiştir. Ligandlara oranla daha düşük enerjili absorpsiyona sahip olan komplekslerdeki kayma, yapı aydınlatılmasında kompleksleşmenin olduğunu gösteren önemli bir veridir.

Schiff bazları kolay hidrolizlenmelerinden dolayı termal kararlılığı az olan maddelerdir, bu nedenle bu bileşiklerin sentezi veya saflaştırma işlemlerinde güçlüklerle karşılaşılır. Schiff bazı türevi olan 7-10 bir serbest -OH grubu olan salisilaldimin bileşiğidir ve bu nedenden dolayı -OH süstitüe olmayan analogları ile karşılaştırıldıklarında daha kararlı bileşiklerdir. Hidroksi hidrojeni, imin grubunun azotu ile molekül içi hidrojen köprü bağları yapar, bu molekülün ve aynı zamanda mesofazın kararlılığını artırır (Otterholm, 1987). Molekül içi hidrojen köprü bağlarından dolayı IR spektrumunda OH bandı gözükmez.

Marcos ve arkadaşlarının (Marcos, vd., 1989; Ghedini, vd., 1991) yeni sentezlenen **11-12** bileşiklerine benzer yapıdaki bakır kompleksleri üzerine yaptıkları çalışmada  $1614\text{ cm}^{-1}$  de görülen  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilim bandının serbest Schiff bazlarına oranla  $5-9\text{ cm}^{-1}$  daha düşük frekansa kaydığı belirtilmiştir. İmin ligandları (**7, 8**) ve onların bakır(II) komplekslerinin (**11,12**) IR spektrumlarında beklenen C=N gerilim bantları sırasıyla  $\approx 1624\text{ cm}^{-1}$  ve  $1617\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir (bkz. Çizelge 6.1).

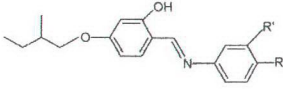


Şekil 6.2 İmin ligandı **8b** (---) ve onun bakır(II) kompleksi **12b** (—)'nin elektronik spektrumu.

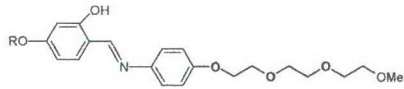
Mesogenik kiral imin bileşiklerinin (**7-9**) ve polieter sübtitüe imin serisi **10**'un NMR verileri beklenen yapı ile uyum içerisindedir. Ligandların  $^1\text{H}$  spektrumlarındaki  $\delta(\text{HC}=\text{N})$  değeri  $8.50-$

8.47 ppm arasında görülmektedir ve bu değer imin bileşikleri (Praefcke, 1992; Bilgin-Eran, 2001) için beklenen aralıktadır.

Çizelge 6.2. İmin ligantlarının (7-10),  $\text{CDCl}_3$ ' de alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri.



- 7: R =  $\text{C}_6\text{H}_{13}$        $\text{R}' = \text{H}$   
 8a: R =  $\text{OC}_6\text{H}_{13}$        $\text{R}' = \text{H}$   
 8b: R =  $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$        $\text{R}' = \text{H}$   
 9: R =  $\text{R}' = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}$



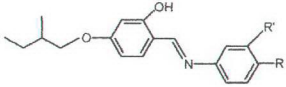
- 10a: R =  $\text{C}_6\text{H}_{13}$       10d: R =  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$   
 10b: R =  $\text{C}_4\text{H}_7$       10e: R =  $\text{C}_{16}\text{H}_{37}$   
 10c: R =  $\text{C}_6\text{H}_{13}$

Bileşik	$\delta_{\text{OH}}$	$\delta_{\text{HC=N}}$	$\delta_{\text{arom.H}}$	$\delta_{\text{OCH}_2}$ , $\delta_{\alpha\text{-CH}_2}$
7	13.88	8.50	m, 7.24-7.13; m, 6.52-6.46	dd, 3.85, 3.77; t, 2.62
8a	13.88	8.47	m, 7.24-7.18; d, 6.90; m, 6.47-6.44	t, 3.95; dd, 3.84, 3.75
8b	13.88	8.47	m, 7.21-7.18; d, 6.90; m, 6.47-6.44	t, 3.95; dd, 3.84, 3.75
9	13.86	8.47	d, 7.22; m, 6.88-6.79; m, 6.47-6.44	t, 4.01, 3.99; dd, 3.84, 3.76
10a	13.83	8.47	m, 7.24-7.17; d, 6.92; m, 6.46-6.43	t, 4.13; m, 3.86-3.52
10b	13.84	8.48	m, 7.23-7.17; d, 6.92; m, 6.47-6.42	t, 4.13, 3.98, 3.85; m, 3.74-3.51
10c	13.84	8.47	m, 7.22-7.17; d, 6.92; m, 6.46-4.43	t, 4.13, 3.97, 3.85; m, 3.74-3.52
10d	13.84	8.48	m, 7.22-7.17; d, 6.92; m, 6.47-6.42	t, 4.13, 3.97, 3.85; m, 3.74-3.51
10e	13.84	8.48	m, 7.22-7.18; d, 6.92; m, 6.47-6.43	t, 4.13, 3.97, 3.86; m, 3.74-3.52

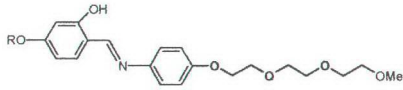
Çizelge 6.2'de yeni sentezlenen iminlerin yapı için önemli olan  $^1\text{H NMR}$  sonuçları görülmektedir. Bileşiklerin alkil çevresindeki değişiklerin kimyasal kayma değerleri üzerine

etkisi olmadığı (veya yok denecek kadar az olduğu) için Çizelge 6.3’de sadece iminlerin  $\delta(\text{HC}=\text{N})$   $^{13}\text{C}$  NMR sonuçları verilmiştir. Deneysel kısımda bileşiklerin karakterizasyonuna ait veriler ayrıntıları ile sunulmuştur.

Çizelge 6.3 İmin ligantlarının (7-10)  $\text{CDCl}_3$ ’te alınan spektrumlarının  $\delta(\text{HC}=\text{N})$  kimyasal kayma (ppm) değerleri.



7, 8a-b



10a-e

Bileşik	R	R'	$\delta_{\text{HC}=\text{N}}$
7	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	H	160.46
8a	$\text{OC}_6\text{H}_{13}$	H	159.29
8b	$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	H	159.29
9	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	163.69
10a		—	159.60
10b	$\text{C}_4\text{H}_7$	—	159.67
10c	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	—	159.57
10d	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	—	159.60
10e	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	—	159.67

Tüm yeni bileşiklerin yapı aydınlatma çalışmalarında kütle spektroskopisinden de yararlanmış ve MS (EI) ölçümleri sonucu bileşiklerin mol pikleri ve başlıca parçalanma ürünleri saptanmıştır. Son olarak Elemental Analiz’den yararlanılarak, C, H ve N’un yüzde oranlarının, beklenen yapıya uygun olduğu görülmüştür. Bu analizlerle ilgili örnekler deneysel kısımda verilmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin saflığı TLC ile kontrol edilmiş, ayrıca EA ve DSC sonuçları da bileşiklerin saflıklarını doğrulamıştır.

## 6.2 Mesomorfik Özellikler

Yeni sentezlenen bileşikler üzerine polarizasyon mikroskobu ve DSC ile yapılan incelemeler sonucu kiral imin **7**, **8a**, **b** ve polieter süstitüe imin **10b**, **c**' nin termotropik sıvı kristal özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir.

Kiral imin **7**, **8a**, **b**'de beklenildiği gibi kiral mesofaz ortaya çıkmış ve özellikle **8a**'da tipik kiral simetik C fazının güçlü "fluctuation" a sahip "cholesteric polygonal" parmak izi tekstürü gözlenmiştir (bkz. Şekil 5.77). Her üç bileşikte (**7**, **8a**, **b**) de SmC\* mesofazı hem ısıtma hem soğutma sırasında yani enasiyotropik olarak ortaya çıkmıştır.

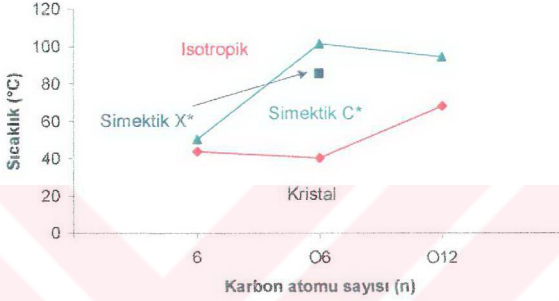
İmin **7** ve **8a** mesomorfik özellikler açısından karşılaştırıldıklarında, iki molekül arasındaki tek fark olan oksijen atomu (heksil yan zinciri (**7**) yerine heksiloksi (**8a**) zinciri), erime noktasında küçük bir düşüşe neden olurken, mesofaz aralığının genişlemesine sebep olmuştur. Bileşik **7**'de dar bir sıcaklık aralığında gözlenen SmC\* fazı bileşik **8a**'da daha geniş bir sıcaklık aralığında ortaya çıkmış ve SmC\* fazının altında SmX\* fazı da gözlenmiştir. Soğutma sırasında, mesogenik imin **7**'ye ait "broken fan-shaped" tekstürü, bölüm 5.2'de Şekil 5.77'de görülmektedir.

Şekil 5.77'de "Schlieren" tekstür fotoğrafı verilen imin bileşiği **8b**, bileşik **8a** ile karşılaştırıldığında artan yan zincir uzunluğu ile erime noktasında bir artış meydana gelirken, berraklaşma "clear" noktasında düşüş gözlenmiştir.

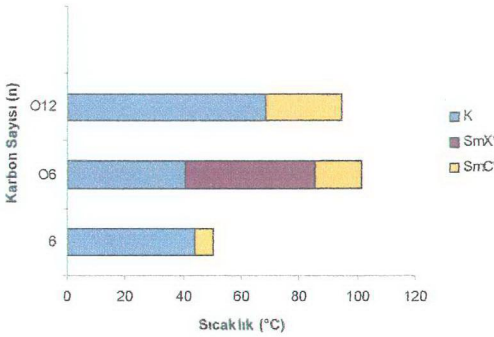
Kiral salisilaldimin **7**, **8a**, **b** mesomorfik özellikleri, -OH grubuna sahip olmayan analogları (Hsu, 1977) ile karşılaştırıldığında mesofazda stabilizasyon gözlenmiştir. Bunun nedeni, Otterman ve arkadaşlarının çalışmalarında (Otterman, 1987) bahsedilen hidrojen köprü bağları ile açıklanmaktadır. Molekül içi hidrojen köprü bağları, moleküllerin tabakalı bir düzende paketlenmesini sağlamıştır. Kiral iminlerin, ester ve farklı alkil yan zincirlerine sahip analoglarında (Castellano, 1973; Barbera, 1988; Marcos, 1992) da, tabakalı yapıda düzenlenmiş mesofazlar ortaya çıkmıştır. Kiral bir yan zincir ve polar bir -CN grubuna sahip imin (Hsu, 1977) analoglarında ise başlıca kolesterik nematik mesofaz gözlenmiştir.

Mesogenik salisilaldimin **7**, **8a**, **b**' nin kiral olmayan analogları (Marcos, 1989; Hoshino, 1998; Hoshino, vd., 1998; Ghedini, 1991; Sakagami, 2001; Bilgin-Eran, 2002) ile mesomorfik özellikleri karşılaştırıldığında, özellikle yan zincirlerdeki süstitüentlerin türü ve uzunluğuna bağlı olarak moleküller nematik ve tabakalı yapıda düzenlenmiştir. Erime ve berraklaşma noktaları genellikle daha yüksektir. Bileşik **7**, **8a**, **b**'de kiral yan zincir erime noktasını düşürürken, kiral mesofazın ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bu uygulamalarda aranan bir özelliktir.

Kiral imin 7, 8a, b'nin alkil çevresindeki karbon ve oksijen atomu sayısı ile geçiş sıcaklıkları değişimi grafik şeklinde Şekil 6.3'de sunulmuştur. Benzer karşılaştırma, mesofaz aralıklarının daha iyi görülmesi amacıyla bar diyagramları şeklinde Şekil 6.4'te verilmiştir.



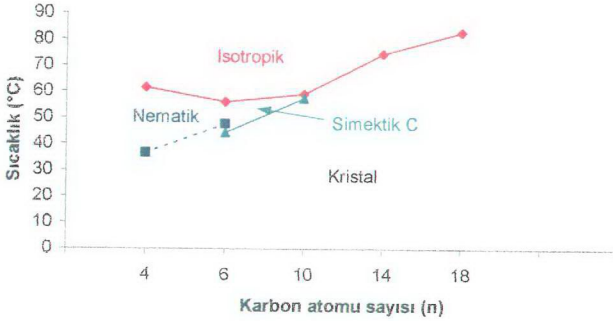
Şekil 6.3 Kiral imin 7, 8a, b'nin yan zincirlerdeki karbon ve oksijen atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.



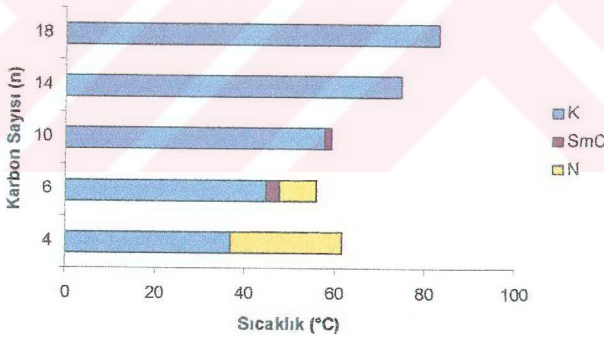
Şekil 6.4 Kiral imin 7, 8a, b'nin yan zincirlerdeki karbon ve oksijen atomu sayısı değişiminin mesofaz aralığı üzerine etkisi.

Anilin kısmında polieter yan zincirine sahip imin **10a-e**'de, aldehit kısmına 4 pozisyonundan sübstitüe farklı uzunluktaki alkil zincirleri seçilerek mesomorfik özelliklerin değişimi incelenmiştir. Bileşik **10a**'da kalamitik çekirdeğe yan zincir olarak bağlanan kirale kısım, erime noktasını düşürerek bileşiğin oda sıcaklığında sıvı halde bulunmasına ve sıvı kristal özelliğın kaybolmasına sebep olmuştur. **10a**'nın kirale olmayan analogundaki (**10b**), dört karbona sahip düz zincir, monotropik mesofazın ortaya çıkmasına neden olmuştur. Yan zincir uzunluğundaki artış mesofazda stabilizasyona sebep olurken (**10c**), belirli bir noktadan sonra (**10d**) sıvı kristal fazların tekrar kaybolması ile sonuçlanmıştır.

İmin **10b-e**'nin alkil çevresindeki karbon atomu sayısı ile geçiş sıcaklıkları değişimi grafik şeklinde Şekil 6.5'te sunulmuştur. Benzer karşılaştırma, mesofaz aralıklarının daha iyi görülmesi amacıyla bar diyagramları şeklinde Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.5 İmin 10b-e'nin yan zincirlerdeki karbon ve oksijen atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi, karbon sayısı 10 için kaynak: Bilgin-Eran, Tschierske, 2002).

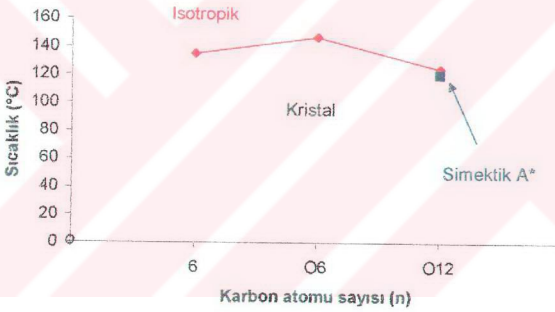


Şekil 6.6 İmin 10b-e'nin yan zincirlerdeki karbon ve oksijen atomu sayısı değişiminin mesofaz aralığı üzerine etkisi, karbon sayısı 10 için kaynak: (Bilgin-Eran, Tschierske, 2002).

Tüm yeni bakır(II) kompleksleri (11, 12a, b), daha önce sentezlenen kiral olmayan yapısal analoglarına (Hoshino, 1998; Ghedini, 1991) benzer mesomorfik özellikler gösterirler. Bölüm 5.2'de, Çizelge 5.3'de bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve termodinamik verileri

verilmiştir. Oda sıcaklığında mikrokristal katı olan bileşik **12b** isotropik sıvının soğutulması sırasında smektik mesofaz gösterir. **12b**'de görülen bu mesofaz, polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemeler sonucu optik tekstürlerinden smektik A\* olarak saptanmıştır. Bölüm 5.2, Şekil 5.85'de, soğutma sırasında mesofazın "fan-shaped" tekstürü görülmektedir.

Kiral imin ligandları **7**, **8a** ve **8b**'nin sıvı kristal özellikleri, bakır(II) kompleksleri **11**, **12a**, **b** ile karşılaştırıldığında erime noktalarında belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu artıştan dolayı moleküllerin hareketliliği azalmış ve bileşik **11** ve **12a**'da mesofaz kaybolmuştur. Bileşik **12c**'de aynı sebepten dolayı, uzun alkil grubu sayesinde *monotropik* mesofaz ortaya çıkmıştır. Bakır(II) kompleksleri **11**, **12a**, **b**'nin yan zincirlerdeki karbon ve oksijen atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi Şekil 6.7'de görülmektedir.



Şekil 6.7 Bakır(II) kompleksleri **11**, **12a**, **b**'nin yan zincirlerdeki karbon ve oksijen atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.

**KAYNAKLAR**

- Aiello, I., Ghedini, M., La Deda, M., Pucci, D., Francescangelli, O., (1999), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 8: 1367-1372
- Barbera, J., Melendez, E., Serrano, J. L. Ve Sierra, M. T., (1988), 85: 405-413.
- Barbera, J., Omenat, A., Serrano, J. L., (1989), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 166: 167-171.
- Bilgin-Eran, B., Tschierske, C., (2001), henüz yayınlanmamış sonuçlar.
- Bilgin-Eran, B., Singer, D., Praefcke, K., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001) 111.
- Bilgin-Eran, B., Yörür, Ç., Uzman, S., *J. Organomet. Chem.*, 655 (2002) 105
- Bilgin-Eran, B., Tschierske, C., 19th International Liquid Crystal Conference, 2002, Edinburgh, P293.
- Binnemans, K., Galyametdinov, Y. G., Rik Van D., Bruce, D. W., Collinson, S. R., Polishchuk, P., Bikhantaev, I., Haase, W., Prosvirin, V., Tinchurina, L., Litvinow, I., Goubajdullin, A., Rackmatullin, A., Uytterhoeven, R., Meervelt, L. V., (2000), *J. Am. Chem. Soc.*, 122: 4335-4344.
- Bruce D. W. ve O'Hare D., (1992), *Inorganik Materials*, Wiley.
- Castellano, J. A., Oh, C. S. Ve McCaffrey, M. T., (1973), 27: 417-429. Castellano, J. A., Oh, Ch. S., McCaffrey, (1974), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 27: 419-429
- Collings, P. J. ve Hird, M., (2001), *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor & Francis Ltd., London.
- Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W. Spiess, H.-W. ve Vill, V., (1998), *Handbook of liquid crystals 2A*, Weinheim.
- Donino, B., Guillion, D., Deschenaux, Bruce, D. W., (2003), *Comprehensive Coordination Chemistry II* Eds. McCleverty, J. A., Meyer, T. J., Pergamon, Oxford.
- Espiret P. vd., (1992), *Coord. Chem. Rev.* 117: 215
- Geivandov, R. Ch., Gocharova, I. V., Titov, V. V., (1989), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 166: 101-103.
- Ghedini, M., Morrone, S., Gatteschi, D., Zanchini, C., (1991), *Chem. Matter*, 3: 752-758
- Gray, G. W., McDonnell, D. G., (1976), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 37: 189- 211.
- Gray, G. W., (1956), *J. Chem. Soc.*, 3733.
- Hoshino, N., (1998), *Coordination Chemistry*, 174: 77-108
- Hoshino, N., Takahashi, K., Sekivchi, T., Tanaka, H., Matsunaga, Y., (1998), *Inorg. Chem.*, 37: 882-889.
- Hsu, Y. Y. ve Dolphin, D., (1977), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 42: 319-325
- Marcos, M., Omenat, A., Serrano, J. L., (1993), *Liq. Cryst.*, 13: 843-850.
- Marcos, V. M., Serrano, J. L., Sierra, T. ve Gimenez, M. J., (1992), *Angew. Chem.* 104: 11.
- Marcos, M., Romero, P. ve Serrano, J. L., (1989), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 167: 123-134.
- Otterholm, B., Nilsson, M., Lagerwall, S. T. ve Skarp, K., (1987), *Liquid Crystals*, 2: 757-769.
- Praefcke: K. Praefcke, D. Singer, B. Gündoğan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1992) 223 181.
- Reintzer F., (1988), *Monatsh. Chem.* 9: 421, *Liq. Cryst.* (1989) 5: 7

Sakagami, S., Koga, T ve Takase, A., *Liquid Crystals*, 2001, 28:1199-1202

Scherowsky, G., Gay, J., (1989), *Liq. Cryst.*, 5: 1253-1258.

Scherowsky, G., Gay, J., Sharma, N. K., (1990), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 178: 179-192

Serrano, J. L., (1996), *Metallomesogens*, Weinheim Giroud-Godquin, A.-M. Ve Maitlis P.M. (1991), *Angew. Chem.* 103: 370; *Angaw. Chem.* (1991), *Int. Ed. Engl*: 30: 37

Yoshitaka, O., *Chem. Pharm. Bulletin*, (1984) 32: 4260-4270

#### **INTERNET KAYNAKLARI**

[1] [www.liqcryst.chemie.uni\\_hamburg.de/LC daily/nematic1](http://www.liqcryst.chemie.uni_hamburg.de/LC_daily/nematic1)

[2] [www.cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis\\_slc/node](http://www.cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_slc/node)

[3] [www.lassp.cornell.edu/sethna/Liquid Crystals/Blue Phase/Chiral\\_Nematik\\_Phases](http://www.lassp.cornell.edu/sethna/Liquid Crystals/Blue Phase/Chiral_Nematik_Phases)



**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi	23.09.1977	
Doğum Yeri	Kocaeli	
Lise	1992-1995	İzmit Lisesi
Lisans	1996-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen – Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2001-2003	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı

