

168316


**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**


**SIVI KRİSTALLERDE FLOROKARBON ZİNCİRLERİNİN
MESOMORFİK ÖZELLİKLER ÜZERİNDEKİ ETKİSİ**


Kimyager Hale OCAK

FBE Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ


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

Dr. Dr. Suheyra UZMİDİR


Doç. Dr. Yesim GÜRSEL


İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1 GİRİŞ	1
2 SIVI KRİSTALLER	2
2.1 Tarihçesi ve Gelişimi	2
2.2 Genel Bilgi	4
2.3 Sıvı Kristal Fazları	6
2.3.1 Kalamitik Sıvı Kristal Fazları	7
2.3.2 Diskotik Sıvı Kristal Fazları	10
2.3.3 Kiral Sıvı Kristal Fazları	11
3 FLORLANMIŞ TERMOTROPİK SIVI KRİSTALLER	16
3.1 Sıvı Kristal Sistemlerde Flor Atomunun Rolü	16
3.2 Molekülde Flor Atomunun Pozisyonu	17
3.3 Florokarbon Zinciri İçeren Kalamitik Mesogen Türleri	18
3.3.1 Çekirdeği Polisiklik Olanlar	18
3.3.2 Çekirdeği Monosiklik Olanlar	31
3.3.3 Ferroelektrik Sıvı Kristallerdeki Uygulamaları	34
3.3.3.1 Kiral Merkez İçerenler	35
3.3.3.2 Kiral Merkez İçermeyenler	40
3.4 Florokarbon Zinciri İçeren Diskotik Mesogen Türleri	41
4 MATERYAL	45
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	45
4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	47
5 DENEYSEL ÇALIŞMA	48
5.1 Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu	48
5.1.1 (S)-2-Metilbutiltosilat Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	48
5.1.2 (S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	51
5.1.3 (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	55
5.1.4 4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehit Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	59
5.1.5 4-Alkiloksibenzaldehit Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	74
5.1.6 Salisilaldimin Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	90

5.1.7	İmin Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	109
5.1.8	Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri.....	128
5.2	Sentezlenen Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi	139
6	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	155
6.1	Sentez ve Karakterizasyon.....	155
6.2	Mesomorfik Özellikler	161
KAYNAKLAR.....		166
ÖZGEÇMİŞ.....		168



SİMGE LİSTESİ

Col_h	Hekzagonal kolumnar faz
Col_r	Rectangular kolumnar faz
Iso	İsotropik
K	Kristal
LC	Liquid crystal
M^+	Moleküler iyon piki
\hat{n}	Yönlendirici vektör
N	Nematik faz
N^*	Kiral nematik faz
N_{Col}	Kolumnar nematik faz
N_D	Diskotik nematik faz
Sm	Smektik faz
Sm^*	Kiral smektik faz



KISALTMA LİSTESİ

¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
CDCl ₃	Dötero Kloroform
CRT	Catod Ray Tube
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetri
EA	Elementel Analiz
HTP	Helical Twisting Power
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
IR	Infrared
LCD	Liquid Crystal Display
MS	Kütle Spektrumu
p-Tos	p-Toluensulfonik Asid
STN	Super Twisted Nematik
TGB	Twist Grain Boundary
TLC	Thin Layer Chromatography
TMS	Tetrametilsilan
UV	Ultraviyole
VIS	Visible



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Mesogenik moleküller, oluşturduğu fazlar ve uygulama alanları	3
Şekil 2.2	Kalamitik sıvı kristaller için genel yapısal model	6
Şekil 2.3	Kalamitik sıvı kristaller için olası çekirdek modeli	6
Şekil 2.4	Nematik fazın şematik diagramı	7
Şekil 2.5	Smektik sıvı kristal faz tabaka düzeni	8
Şekil 2.6	Smektik mesofazlardaki düzenlenme	9
Şekil 2.7	Liyotropik sıvı kristallerde hegzagonal cross-section faz	9
Şekil 2.8	Liyotropik sıvı kristallerde lameler cross-section faz	10
Şekil 2.9	Diskotik moleküllerin oluşturduğu nematik fazlar	10
Şekil 2.10	Hekzagonal kolumnar ve rectangular kolumnar faz yapıları	11
Şekil 2.11	Kiral nematik fazın yapısı	12
Şekil 2.12	Sıcaklığın adım uzunluğu üzerindeki etkisi	12
Şekil 2.13	Kiral smektik C fazının yapısı	13
Şekil 2.14	Kiral smektik C fazında ferroelektriklik	14
Şekil 2.15	Antiferroelektrik sıvı kristal faz	14
Şekil 2.16	Kiral diskotik nematik faz yapısı	15
Şekil 3.1	Flor atomunun yer alabileceği molekül kısımları	17
Şekil 3.2	Moleküler yapıda flor atomunun pozisyonuna ilişkin molekül örnekleri	18
Şekil 3.3	Kısmen florlanmış alkanların sıvı kristal fazları ve mesofazlardaki düzeni	22
Şekil 3.4	Toplam zincir uzunluğunun geçiş sıcaklığına karşı grafiği	37
Şekil 3.5	Hekzaperfloroalkillenmiş trifenilen türevlerinin sentezi	43
Şekil 5.1	Bileşik 1'in UV spektrumu	49
Şekil 5.2	Bileşik 1'in IR spektrumu	50
Şekil 5.3	Bileşik 2'nin UV spektrumu	52
Şekil 5.4	Bileşik 2'nin IR spektrumu	53
Şekil 5.5	Bileşik 2'nin ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 5.6	Bileşik 3'ün UV spektrumu	56
Şekil 5.7	Bileşik 3'ün IR spektrumu	57
Şekil 5.8	Bileşik 3'ün ¹ H-NMR spektrumu	58
Şekil 5.9	Bileşik 4a'nın UV spektrumu	61
Şekil 5.10	Bileşik 4a'nın IR spektrumu	62
Şekil 5.11	Bileşik 4a'nın ¹ H-NMR spektrumu	63
Şekil 5.12	Bileşik 4b'nin UV spektrumu	65
Şekil 5.13	Bileşik 4b'nin IR spektrumu	66
Şekil 5.14	Bileşik 4b'nin ¹ H-NMR spektrumu	67
Şekil 5.15	Bileşik 4b'nin ¹³ C-NMR spektrumu	68
Şekil 5.16	Bileşik 4c'nin UV spektrumu	70
Şekil 5.17	Bileşik 4c'nin IR spektrumu	71
Şekil 5.18	Bileşik 4c'nin ¹ H-NMR spektrumu	72
Şekil 5.19	Bileşik 4c'nin ¹³ C-NMR spektrumu	73
Şekil 5.20	Bileşik 5a'nın UV spektrumu	76
Şekil 5.21	Bileşik 5a'nın IR spektrumu	77
Şekil 5.22	Bileşik 5a'nın ¹ H-NMR spektrumu	78
Şekil 5.23	Bileşik 5a'nın ¹³ C-NMR spektrumu	79
Şekil 5.24	Bileşik 5b'nin UV spektrumu	81
Şekil 5.25	Bileşik 5b'nin IR spektrumu	82
Şekil 5.26	Bileşik 5b'nin ¹ H-NMR spektrumu	83
Şekil 5.27	Bileşik 5b'nin ¹³ C-NMR spektrumu	84
Şekil 5.28	Bileşik 5c'nin UV spektrumu	86
Şekil 5.29	Bileşik 5c'nin IR spektrumu	87

Şekil 5.30 Bileşik 5c'nin ¹ H-NMR spektrumu	88
Şekil 5.31 Bileşik 5c'nin ¹³ C-NMR spektrumu	89
Şekil 5.32 Bileşik 6'nin UV spektrumu	92
Şekil 5.33 Bileşik 6'nin IR spektrumu	93
Şekil 5.34 Bileşik 6'nin ¹ H-NMR spektrumu	94
Şekil 5.35 Bileşik 6'nin ¹³ C-NMR spektrumu	95
Şekil 5.36 Bileşik 6'nin MS(EI) spektrumu	96
Şekil 5.37 Bileşik 7'nin UV spektrumu	98
Şekil 5.38 Bileşik 7'nin IR spektrumu	99
Şekil 5.39 Bileşik 7'nin ¹ H-NMR spektrumu	100
Şekil 5.40 Bileşik 7'nin ¹³ C-NMR spektrumu	101
Şekil 5.41 Bileşik 7'nin MS(EI) spektrumu	102
Şekil 5.42 Bileşik 8'in UV spektrumu	104
Şekil 5.43 Bileşik 8'in IR spektrumu	105
Şekil 5.44 Bileşik 8'in ¹ H-NMR spektrumu	106
Şekil 5.45 Bileşik 8'in ¹³ C-NMR spektrumu	107
Şekil 5.46 Bileşik 8'in MS(EI) spektrumu	108
Şekil 5.47 Bileşik 9'un UV spektrumu	111
Şekil 5.48 Bileşik 9'un IR spektrumu	112
Şekil 5.49 Bileşik 9'un ¹ H-NMR spektrumu	113
Şekil 5.50 Bileşik 9'un ¹³ C-NMR spektrumu	114
Şekil 5.51 Bileşik 9'un MS(EI) spektrumu	115
Şekil 5.52 Bileşik 10'un UV spektrumu	117
Şekil 5.53 Bileşik 10'un IR spektrumu	118
Şekil 5.54 Bileşik 10'un ¹ H-NMR spektrumu	119
Şekil 5.55 Bileşik 10'un ¹³ C-NMR spektrumu	120
Şekil 5.56 Bileşik 10'un MS(EI) spektrumu	121
Şekil 5.57 Bileşik 11'in UV spektrumu	123
Şekil 5.58 Bileşik 11'in IR spektrumu	124
Şekil 5.59 Bileşik 11'in ¹ H-NMR spektrumu	125
Şekil 5.60 Bileşik 11'in ¹³ C-NMR spektrumu	126
Şekil 5.61 Bileşik 11'in MS(EI) spektrumu	127
Şekil 5.62 Bileşik 12'nin UV spektrumu	130
Şekil 5.63 Bileşik 12'nin IR spektrumu	131
Şekil 5.64 Bileşik 12'nin MS(EI) spektrumu	132
Şekil 5.65 Bileşik 13'ün UV spektrumu	134
Şekil 5.66 Bileşik 13'ün IR spektrumu	135
Şekil 5.67 Bileşik 14'ün UV spektrumu	137
Şekil 5.68 Bileşik 14'ün IR spektrumu	138
Şekil 5.69 Bileşik 6, 7, 8'in mesofaz tekstürleri	140
Şekil 5.70 Bileşik 6'nin DSC termogramı	141
Şekil 5.71 Bileşik 7'nin DSC termogramı	142
Şekil 5.72 Bileşik 8'in DSC termogramı	143
Şekil 5.73 Bileşik 9, 10, 11'in mesofaz tekstürleri	145
Şekil 5.74 Bileşik 9'un DSC termogramı	146
Şekil 5.75 Bileşik 9'un (soğutma) DSC termogramı	147
Şekil 5.76 Bileşik 10'un DSC termogramı	148
Şekil 5.77 Bileşik 11'in DSC termogramı	149
Şekil 5.78 Bileşik 13 ve 14'ün mesofaz tekstürleri	151
Şekil 5.79 Bileşik 12'nin DSC termogramı	152
Şekil 5.80 Bileşik 13'ün DSC termogramı	153

Şekil 5.81 Bileşik 14'ün DSC termogramı	154
Şekil 6.1 Bileşik 6-8, 9-11 ve 12-14'ün sentez şeması	157
Şekil 6.2 Kiral salisilaldimin 6, 7 ve 8'in uç zincirdeki flor atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi	162
Şekil 6.3 Kiral salisilaldimin 6, 7 ve 8'in uç zincirdeki flor atomu sayısı değişiminin mesofaz aralığı üzerine etkisi.....	162
Şekil 6.4 Kiral imin 9, 10 ve 11'in uç zincirdeki flor atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi	163
Şekil 6.5 Kiral imin 9, 10 ve 11'in uç zincirdeki flor atomu sayısı değişiminin mesofaz aralığı üzerine etkisi.....	164
Şekil 6.6 Bakır(II) kompleksleri 12, 13 ve 14'ün uç zincirdeki flor atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.....	165
Şekil 6.7 Bakır(II) kompleksleri 12, 13 ve 14'ün uç zincirdeki flor atomu sayısı değişiminin mesofaz aralığı üzerine etkisi	165



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 4-bifenil türevlerinde farklı spacerin etkisi	21
Çizelge 3.2 Bileşik 67 serisinin geçiş sıcaklıkları	37
Çizelge 3.3 Bileşik 68 serisinin geçiş sıcaklıkları	39
Çizelge 3.4 Bileşik 69 serisinin geçiş sıcaklıkları	39
Çizelge 3.5 Mono- ve hekzaperfloroalkillenmiş trifenilenlerin faz davranışı.....	44
Çizelge 4.1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları.....	45
Çizelge 5.1 Salisilaldimin bileşiklerinin (6-8) faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri.....	139
Çizelge 5.2 İmin bileşiklerinin (9-11) faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri.....	144
Çizelge 5.3 Bakır(II) komplekslerinin (12-14) faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri.....	150
Çizelge 6.1 İmin bileşikleri 6-11 ve bakır(II) kompleksleri 12-14'ün elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR).....	158
Çizelge 6.2 İmin bileşiklerinin (6-11), CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	159
Çizelge 6.3 İmin bileşiklerinin (6-11), CDCl ₃ 'de alınan ¹³ C-NMR spektrumlarının δ(HC=N) kimyasal kayma (ppm) değerleri	160

ÖNSÖZ

Çalışmam boyunca bana yakın ilgisini ve her türlü desteğini gösteren, bilgi ve görüşleri ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında emeği geçen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Belkız Biigin Eran'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

Laboratuar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen araştırma görevlisi Sayın Çiğdem Yörür'e, laboratuar zamanlarını birlikte paylaştığım tüm arkadaşlarıma ve eğitim yaşamım boyunca bana verdikleri her türlü maddi ve manevi destekten dolayı aileme çok teşekkür ederim.



ÖZET

Sıvı kristal maddelerin yapısında son derece yaygın olarak kullanılan flor sübstitüentinin sahip olduğu küçük boyut ve yüksek polarite özelliği sıvı kristallerin önemli fiziksel özellikler kazanmasında anahtar rol oynar. Bu kombinasyon; erime noktası, geçiş sıcaklıkları, mesofaz şekli ve diğer fiziksel özelliklerin geniş bir aralığının modifikasyonuna müsaade eder.

Flor sübstitüenti kalamitik sıvı kristal yapının sert çekirdek kısmında, uç zincirde, kiral merkeze yakın bir konumda veya kiral merkezde lokalize olabilir.

Bu çalışmada kalamitik molekül geometrisine sahip florokarbon zinciri içeren kiral imin bileşikleri ve bu bileşiklerin bakır(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle (UV, IR, ¹H- ve ¹³C-NMR, MS) ve elementel analiz yardımıyla aydınlatılmıştır. Mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu ve DSC ile incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Sıvı kristaller, florlanmış mesogen, imin, bakır(II) kompleksi.

ABSTRACT

The small size and high polarity properties of a fluoro substituent which is commonly used in the structures of liquid crystal materials play a key role in gaining important physical properties of liquid crystals. This combination allows the modification of the melting point, transition temperatures, mesophase shape and a wide range of other physical properties.

A fluoro substituent can be located on the rigid core, within a terminal chain, at a near position of the chiral center or in the chiral center of a calamitic liquid crystal structure.

In this research, the synthesis and characterization of chiral imine compounds including a fluorocarbon chain which have calamitic molecular shape and their copper(II) complexes have been made. The structures of synthesized compounds have been characterized by using spectroscopic methods (UV, IR, ^1H - and ^{13}C -NMR, MS) and elemental analysis. The mesomorphic properties have been investigated by polarization microscope and DSC.

Keywords: Liquid crystals, fluorinated mesogen, imine, copper(II) complex.



1. GİRİŞ

Flor süstitüenti sıvı kristal maddelerin yapılarında son derece yaygın olarak kullanılmaktadır. Floroalkil gruplarının sağladığı stabilizasyon yeteneği, sentezlenen mesogenik kiral bileşiklerin sıvı kristal göstergelerdeki (LC Display) uygulamaları için ümit vericidir. Çünkü aynı molekül içinde kiral merkezin, perflorlanmış kuyruğun ve mesogenik çekirdeğin yer alması ferroelektrik termotropik sıvı kristallerin eldesinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışmanın amacı, kalamitik molekül geometrisine sahip sıvı kristallerde florokarbon zincirlerinin mesomorfik özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesidir.

Çalışma kapsamında ilk olarak florokarbon zinciri içeren kiral salisilaldimin bileşiklerinin sentezinde kullanmak amacıyla; (S)-2-metilbutiltosilat'dan (1) başlanarak (S)-1-(2-metilbutoksi)-4-nitrobenzen (2) sentezlenmiş ve bu bileşiğin indirgenmesi sonucunda (S)-4-(2-metilbutoksi)anilin (3) elde edilmiştir. Bileşik 3'ün 4-desiloksi-2-hidroksibenzaldehit ve 10 karbonlu zincirde farklı sayıda flor atomu içeren 4-(floroalkilalkoksi)-2-hidroksibenzaldehit'ler ile kondenzasyonu, amaçlanan salisilaldimin bileşiklerini (6-8) vermektedir. İkinci olarak florokarbon zinciri içeren kiral imin bileşiklerinde OH grubunun yokluğunun, OH grubuna sahip salisilaldimin bileşiklerine kıyasla mesomorfik özellikler üzerinde ne gibi değişimlere yol açtığını incelemek amacıyla benzer yöntemlerle imin bileşikleri (9-11) sentezlenmiştir. Son olarak, florokarbon zinciri içeren kiral metallomesogen eldesi için mesogenik salisilaldimin bileşiklerinin (6-8) bakır(II) asetat ile kompleksleştirilmesi sonucu bakır(II) kompleksleri (12-14) elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle karakterize edilerek, mesomorfik özellikleri optik ve kalorimetrik yöntemlerle incelenmiştir. Elde edilen bulgular tartışma ve sonuçlar kısmında ayrıntılı olarak belirtilmiştir.

2. SIVI KRİSTALLER

2.1 Tarihçesi ve Gelişimi

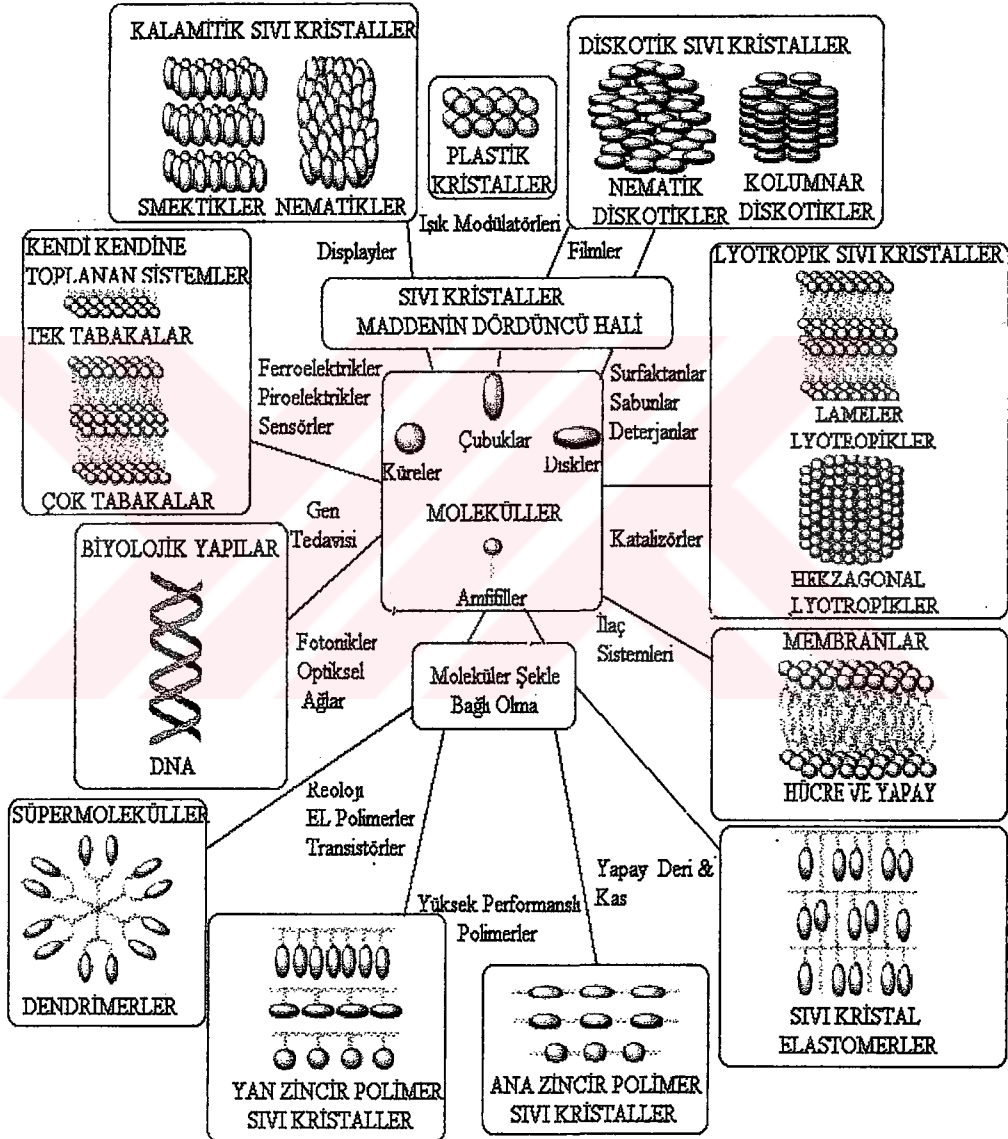
1850 ve 1888 yılları arasında; kimya, biyoloji, fizik gibi farklı alanlardaki birçok araştırmacı, erime noktası civarındaki sıcaklıklarda tuhaf davranan çeşitli maddelerin sıcaklıkla değişen optiksel özelliklerini incelemişlerdir. W. Heintz adlı araştırmacı 1850 yılında, stearin'in 52 °C sıcaklıkta katıdan bulanık bir sıvıya dönüştüğünü, 58 °C'de bulanık bir hal aldığını ve 62,5 °C sıcaklıkta berrak bir sıvıya dönüştüğünü gözlemlemiştir. Diğer araştırmacılar, kolesterolden sentezlenen bileşiklerin soğutulduğunda mavi tonlarında renklerin ortaya çıktığını belirtmişlerdir. Bazı biyologlar ise; sıvı biyolojik maddelerde sadece sıvı kristal fazda görülebilecek olan anisotropik optiksel davranış gözlemlemiştir [1].

Sıvı kristallerle ilk çalışmalar, 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Fredrich Reinitzer tarafından yapılmıştır. Reinitzer, bitkilerdeki kolesterolün biyolojik işleviyle ilgilenmekteyken, kolesterole benzer yapıdaki bir organik maddenin erime noktası etrafındaki davranışını gözlemlemiştir. Bugün kolesteril benzoat olarak bilinen bu madde, tıpkı W. Heintz'in stearin ile ilgili çalışmasında gözlemlediği gibi; 145,5 °C'de eriyerek bulanık bir sıvı oluşturuyor ve bulanık sıvı 178,5 °C'de net, saydam bir sıvı halini alıyordu. Reinitzer, maddenin bu yeni fazını "*sıvı kristal*" olarak tanımlamıştır [1].

1888 yılından sonra sıvı kristal alanındaki araştırmalar hızlanmıştır. 1970 lerden itibaren sıvı kristallerin halk arasında LCD (Liquid Crystal Display) olarak bilinen, yüksek içerikli düşük güçle çalışan dayanıklı düz panel göstergelerde bulunan yüksek teknolojiye sahip materyaller olarak kullanımına başlanmış, minimum enerjiyle dışardan gelen uyarıcılara (magnetik, elektrik, kimyasal ya da mekaniksel) karşılık veren, nispeten güçlü polar özelliklere sahip çubuksu moleküllerin düzenlenmesiyle oluşan sıvı kristal fazları gözlemlemek için güçlü bir eğilim ortaya çıkmıştır. Bunun bir sonucu olarak sıvı kristaller, son zamanlardaki elektronik materyallerin özünü oluşturmuş ve günümüzde büyük rağbet gören bir araştırma konusu haline almıştır (Goodby vd., 2001).

Sıvı kristalleri maddenin diğer hallerinden farklı olan madde hali olarak tanımlamak yeterli ve anlaşılır bir tanım değildir. Çünkü sıvı kristaller madde ile ilgili olan bütün sınıfları kapsar ve birbirinden farklı çok sayıda araştırma konularında yer alır (bkz. Şekil 2.1). Ayrıca, sıvı kristal alanı etrafındaki fizik ve kimyadan, biyoloji ve mühendisliğe kadar çok sayıdaki disiplin, araştırma ve aktivitelerin geniş bir spektrumuna da uygulamaya geçiş için bir vasıta olmaktadır. Fizik alanında "twist grain boundary fazı" keşfedilirken, biyoloji alanında hücre

membranlarının bazı komponentlerinin, bazı proteinlerin ve hatta DNA'nın doğasında sıvı kristal olduğu anlaşılmıştır. Kimyada kiraliteye giriş; sıvı kristal sistemlerinde termokromizm, elektrokinizm, ferroelektriklik, antiferroelektriklik ve piroelektriklik gibi lineer olmayan etkilerin keşfini başlatmıştır. Üstelik sıvı kristal gösterge alanındaki uygulamalardan başka sıvı kristaller; ışık modülatörleri ve fotonik aygıtlar, sabun ve deterjanlar, yüksek verimli güçlü polimerler, yapay kas, termal, kimyasal ve elektriksel sensörler, ilaç sistemleri gibi pratik kullanım alanlarına da sahip olmuştur (Goodby vd., 2001).



Şekil 2.1 Mesojenik moleküller, oluşturduğu fazlar ve uygulama alanları (Goodby vd., 2001).

2.2 Genel Bilgi

Sıvı kristal terimi gerçek katılar (kristaller) ve gerçek sıvılar (isotropik) arasındaki ara hali tanımlamak için kullanılır. Bu termodinamik faz, faz diagramında belirli bir bölge olarak görünür fakat bununla beraber katı ve sıvı iki hal arasındaki bir geçişten ziyade, maddenin dördüncü bir haliymiş gibi düşütlemez. Bu, kristale benzer bir ölçü düzeninin varolduğu moleküler düzendedir. “Mesofaz” ve “mesomorfik hal” terimleri de bu hali tarif etmek için kullanılabilir. Bir “mesogen” ise, bir mesofazı oluşturan molekül ya da molekül kısmıdır. Sıvı kristal hali tamamen tanımlayabilmek için, tipik yapı karakteristikleri ve morfolojisinin bir optiksel araştırmasında kullanılan polarizasyon mikroskobu gereklidir. Çoğunlukla iki özdeş mesofazın karıştırılabilir olmasından dolayı, bilinen bir mesofazla karıştırma da tayin edilecek mesofazı saptamayı sağlar. Mesofazın daha fazla ispatı ve tayini için; diferansiyel tarama kalorimetri (DSC) ve X-ray gereklidir. Sıvı kristallerdeki temel yapısal bilgi ise; katı haldeki şeklinin analogu olan tekstüründe mevcuttur. Tekstür, polarizasyon mikroskobuyla bakıldığında yeterli derecede büyük topolojiksel elementlerin toplamı olarak tanımlanabilir. Bütün tekstürler, moleküler yapı sonucu oluşan kısa sıralı moleküler düzene bağlıdır (Guittard vd., 1999).

Sıvı kristaller mesofazı oluşturma şekline göre iki sınıfa ayrılırlar:

- 1) Liyotropik Sıvı Kristaller
- 2) Termotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller, konsantre bir çözelti oluşturmak için belirli solventlerde katı kristallerin çözülmesiyle oluşturulur. Bunların kararlılığı; hem sıcaklığa hem de konsantrasyona bağlıdır. Liyotropik mesofazlar, mesogenlerin çözücü taneciklerinin toplanması sonucunda misel yapısı oluşturmasıyla ortaya çıkar. Liyotropik mesogenler tipik olarak amfiliktir. Yani hem liyofilik (solvente saldıran) ve hem de liyofobik (solventi iten) kısımlardan oluşur. Bu çözücü varlığında misel yapılarının oluşmasına sebep olur. Çözücü konsantrasyonunun artması ve çözücünün soğutulmasıyla misellerin büyüklüğü artar. Bu tür amfilik moleküller polar ya da apolar çözücülerde düzenli hal alırlar. Bu konuya verilebilecek en güzel örnek; sabun ve çeşitli fosfolipidlerdir. Bu tür bileşikler polar bir baş grup ve ona takılı hidrokarbon kuyruk grubundan oluşur. Su gibi polar bir çözücüyle çözüldüğünde, hidrofob kuyruk biraraya toplanır ve hidrofil kısmı çözücüye sunar. Ortaya çıkan yapı; sabun için “*misel*”, fosfolipidler için “*visel*” olarak adlandırılır. Bu amfilik moleküller hekzan gibi apolar bir çözücü ile karıştırılırsa benzer bir durum oluşur fakat burada polar olan baş kısım, apolar kuyruk kısmı ile bir araya toplanarak çözücü ile temas eder. Bunlar; polar çözücülerde

oluşan fazlardan ayırt etmek için “*ters faz*” olarak adlandırılır. Bu bileşikler geniş bir bilimsel alana ve özellikle biyolojide önemli yere sahip olurken, gösterdikleri mesofazlar biyolojik maddelerin çoğunda bulunur (Guittard vd., 1999; Collings ve Hird, 2001).

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

Termotropik bir mesofazda, tabakaların pozisyonel düzeninin kaybolması akıcılık kazandırırken, geriye kalan yönelimsel düzen anisotropi verir. Anisotropinin bir sonucu olarak, mesofazlar iki ya da hatta üç farklı kırılma indeksine, manyetik özelliklere ve elektrik akı yoğunluklarına sahip olabilir. Bu sayede bazı termotropik moleküller, elektrik ya da manyetik alan uygulamasıyla yönlendirilebilir. Bu önemli uygulamaların temelini oluşturmaktadır (Guittard vd.,1999).

Termotropik sıvı kristaller de “*kalamitik (çubuksu)*” ve “*diskotik (disk benzeri)*” olmak üzere iki alt sınıfa ayrılırlar. Kalamitik sıvı kristallerde moleküllerin moleküler eksenlerinden biri diğer ikisinden daha uzundur. Diskotik sıvı kristaller ise, molekül eksenini diğer ikisinden kısa olan disk benzeri moleküllerden oluşur. Burada da kalamitik sıvı kristallerde olduğu gibi molekülün kararlılık merkezi önemlidir.

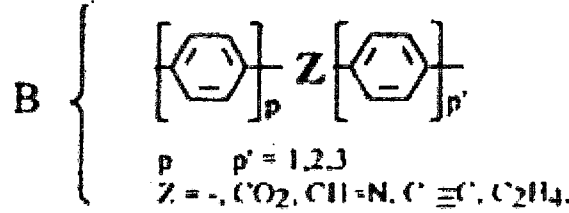
Çubuksu moleküllerin “*director*” olarak tanımlanan ve “ \hat{n} ” ile simgelenen bir yön boyunca birbirlerine paralel olarak sıraya girmesiyle en az düzenin varolduğu “*nematik faz*” ortaya çıkar. Kristal halden nematik faza geçiş, nematik fazdan isotropik faza geçişten aşağı yukarı on kat daha büyük bir entalpi değişimiyle sonuçlanır. Nematik bir moleküle kiral bir merkezin girişi, yönlendirici vektörün heliksel olduğu “*kolesterik faz*”a sebebiyet verir. “*Smektik faz*” nematiklerde bulunana ek bir düzenin varolduğu tabakalı fazdır ve SmA, SmB, SmC...gibi çeşitleri bulunur (Guittard vd.,1999).

Genellikle kalamitik sıvı kristal özelliklerine sahip organik bileşiklerin kimyasal yapısı Şekil 2.2 de görüldüğü gibidir. Burada A ve C uç gruplardır ve gerektiğinde bunlar kiral bir merkez ya da polar bir grup içerebilir. B sert çekirdeği temsil etmektedir ve genellikle Şekil 2.3 de Z ile gösterilen (-CO₂, -CH=N, -C₂H₄...) bağlayıcı grupla bağlanmış aromatik halkalardan oluşur.

A-B-C

Şekil 2.2 Kalamitik sıvı kristaller için genel yapısal model (Guittard vd.,1999).

Esnek uç zincirlerle birlikte; çubuksu polarize olabilen bir çekirdek, moleküler anisotropiyi artırır ve sıvı kristal oluşumunu kolaylaştırır.



Şekil 2.3 Kalamitik sıvı kristaller için olası çekirdek modeli (Guittard vd.,1999).

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

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

2.3 Sıvı Kristal Fazları

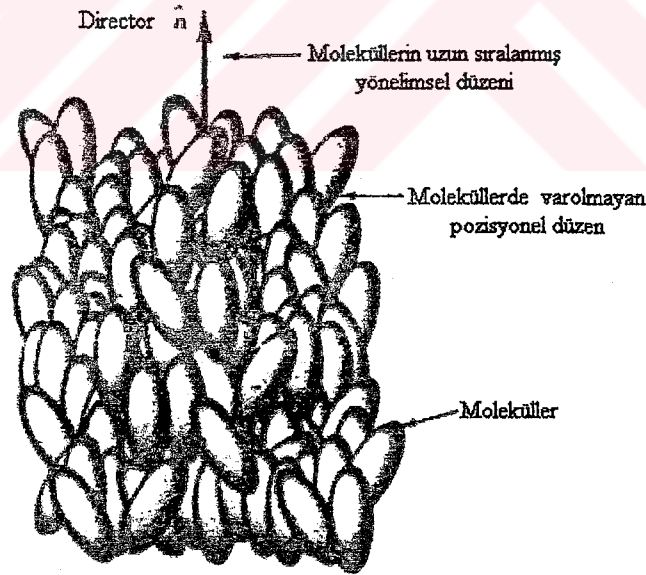
Sıvı kristal fazlar; yüksek molekül seviyesi, bir moleküldeki hareketlilik ve düzen gibi özelliklere sahip maddenin büyüleyici hallerini ifade eder. Bu eşsiz kombinasyon, minimum enerjiyle dışardan gelen uyarıcılara (magnetik, elektrik, kimyasal ya da mekaniksel) karşılık veren sistemleri mümkün kılar. Bunun için sıvı kristal maddeler, pek çok uygulamada önemli bir yere sahiptir. Çubuksu molekül geometrisine sahip düşük molekül ağırlıklı termotropik sıvı kristaller, mobil iletişim ve bilgi sistemlerinin gelişimi için elektronik aygıtlarda kullanılmak üzere geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Ayrıca çubuksu ve disk benzeri moleküllerin; ışık modülatörleri, fotokondüktörler ve polarize ışığı yayan materyaller gibi pek çok yüksek teknolojiye sahip yeni uygulama alanları vardır. Buna ilaveten doğal ipek ve kevlar gibi yüksek gerilim direncine sahip fiberler, sıvı kristal haldeki polimerik materyallerin işlenerek uygun materyal özelliklerin kazandırılmasına önemli örneklerdir. Liyotropik sıvı

kristaller ise; kolloit jel proseslerde tanımlanmış yapılardan inorganik materyallerin üretimi ve gen uygulamalarında potansiyel taşıyıcı olarak tartışılan katyonik ve nötral yağlardan DNA'nın mesogenik kompleksinin üretimi için önemli modellerdir (Tschierske, 2001a).

2.3.1 Kalamitik Sıvı Kristal Fazları

Sıvı kristal maddelerin kendi kendine organize olabilmesi için gerekli temel öge; düzen ve hareketliliğin bileşimidir. Bu tür sistemlerin hareketliliği; esnek zincirler olarak adlandırılan molekül ya da molekül parçalarının genlik hareketleriyle sağlanır. Moleküler düzen ise; yönelimsel ve pozisyonel olmak üzere iki unsurdan meydana gelir. Yönelimsel düzen supra moleküllerin (hidrojen bağlı supra moleküller gibi...) ya da anisometrik moleküllerin paralel olarak aynı hizada düzenlenmesiyle ortaya çıkar. Pozisyonel düzen ise; başlıca amfifilik ve özel çekici kuvvetler neticesinde oluşur. Bu kuvvetler moleküllerin kendi kendine organize olabilmesine yardım edebilir (Tschierske, 2001a).

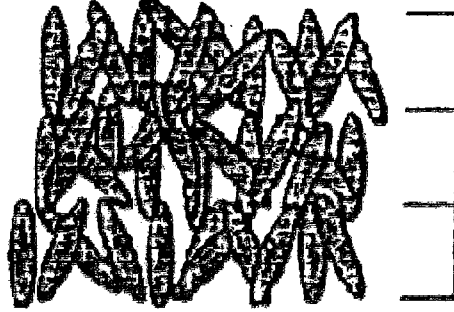
Nematik faz (N), kalamitik sıvı kristallerin en basit sıvı kristal fazıdır ve bu fazdaki moleküller yalnızca tercihli yönelimsel düzene sahiptir. Bu fazda pozisyonel düzen yoktur (Gennes vd., 1974). Nematik fazın şematik diagramı Şekil 2.4 de görülmektedir.



Şekil 2.4 Nematik fazın şematik diagramı (Demus vd., 1998).

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

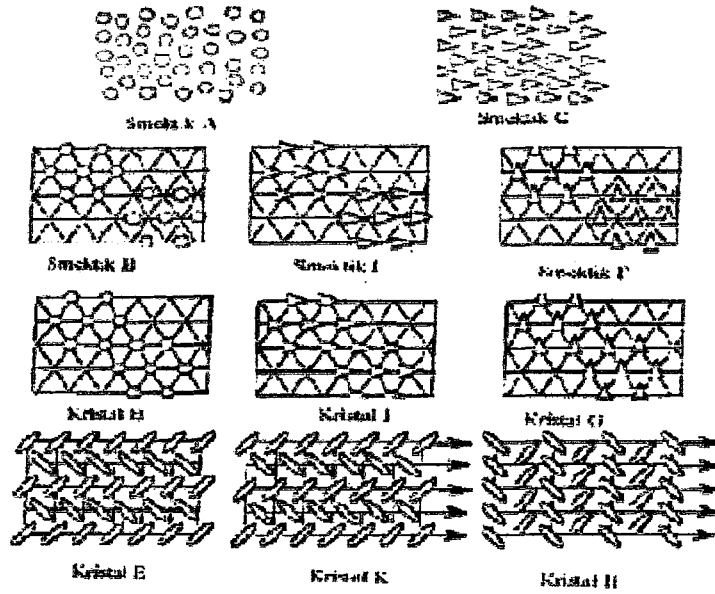
Nematik fazdan daha düzenli olan *smektik faz*; moleküller arası kuvvetlerin çekiminin, terminal kuvvetlerin çekiminden güçlü olması ve ısı etkisiyle terminal kuvvetlerin bozulmasıyla ortaya çıkar. Düzlem içinde yönelimsel düzen kaybolur ve moleküller Şekil 2.5 de görüldüğü gibi tabakalı düzenlenirler.



Şekil 2.5 Smektik sıvı kristal faz tabaka düzeni (Collings ve Hird, 2001).

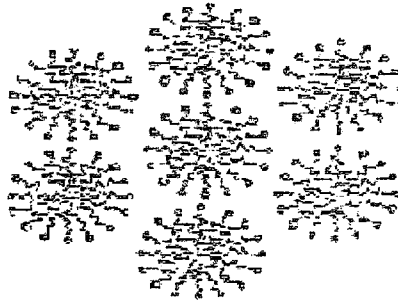
Smektik fazlar, üç boyutta uzun eksenleri boyunca sıralanmış, konumsal düzene sahip, akıcılığı olmayan kristal smektikler ve oldukça az düzenli ve sıvı olan gerçek smektik sıvı kristaller olarak sınıflandırılmıştır. Smektik fazlar, bileşiği oluşturan moleküllerin, normal tabakaya göre eğimli olup olmamasına göre de sınıflandırılabilir. Şekil 2.6 da farklı smektik mesofazlardaki farklı düzenlenme gösterilmektedir. *Smektik A*'yı meydana getiren moleküller eğimli değildir ve tabakalararası konumsal düzen yoktur. *Smektik C* fazı, *smektik A* fazının eğimli analogudur. *Smektik B* fazı, bileşiği meydana getiren moleküllerin hegzagonal düzen edinmelerinden dolayı, *smektik A* fazından daha düzenlidir. *Smektik B*, *smektik I* ve *smektik F* fazı olarak adlandırılan iki eğimli analog oluşturur. Bunlar, hegzagonal kafesin tepe ve kenarlara doğru eğilmesinden dolayı moleküllerin eğimli olduğu fazlardır. Şekil 2.6 daki üçgen şeklindeki moleküllerin yönü eğiklik yönünü göstermektedir (Collings ve Hird, 2001).

Kristal smektikler sıvı değil kristaldir ve daha düzenlidirler. *Kristal B* fazında moleküller hegzagonal şekilde düzenlenirken, *kristal E* fazı sınırlı dönmesiyle hegzagonal kafesin büzülmesinden meydana gelir. *Kristal J* ve *kristal G* fazları, *kristal B* fazının; *kristal K* ve *kristal H* fazları, *kristal E* fazının eğimli analoglarıdır (Collings ve Hird, 2001).

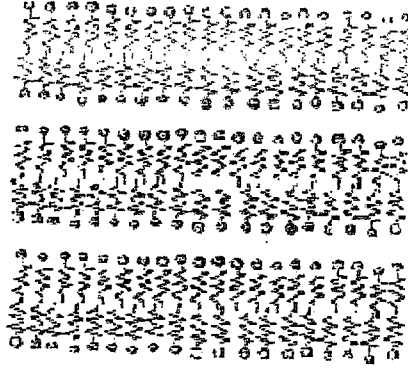


Şekil 2.6 Smektik mesofazlardaki düzenlenme (Collings ve Hird, 2001).

Amfifilik moleküllerin sıvı kristal fazları kalamitik ve diskotik sıvı kristal fazlarından olabilir. Düşük konsantrasyonda misel ve visel formundadır. Bu yapıdaki moleküllerin yönelimsel, bazen de konumsal düzenleri vardır fakat misel ve viseller kendi içlerinde düzen oluşturamazlar. Yüksek konsantrasyonda ise, yapı misel ve visellerin kendi aralarında düzenlendiği bir hal alır. Şekil 2.7 de misellerin hegzagonal diziliminden oluşan “hegzagonal cross-section faz”, Şekil 2.8 de ise “lameler cross-section faz” görülmektedir. Farklı yapıda ve kafes tipine sahip olan kübik fazlar da dikkat çekici olmaktadır. Bu fazda amfifilik moleküller, küre şeklinde düzenlenir ve bu küresel tanecikler bir araya gelerek kendi kendilerine kübik örgü yapısı oluşturur. Bu küresel tanecikler çok yakın ya da birbiri ile temas halinde olabilir (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.7 Liyotropik sıvı kristallerde hegzagonal cross-section faz (Collings ve Hird, 2001).

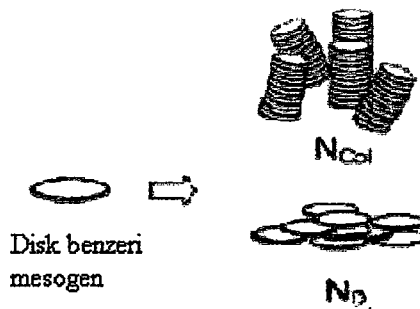


Şekil 2.8 Liyotropik sıvı kristallerde lameler cross-section faz (Collings ve Hird, 2001).

2.3.2 Diskotik Sıvı Kristal Fazları

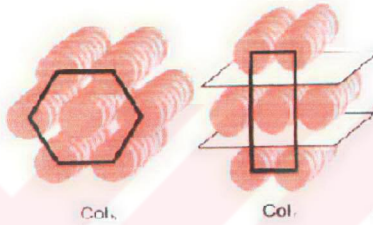
Başlangıçta mesomorfizmi çubuksu yapıdaki moleküllerin meydana getirmiş olabileceği düşünülmüştür. Fakat sonraki yıllarda yapılan çalışmalar, çoğu molekülün yapısının mesofaz oluşturabilme yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir. Bunların en önemlileri diskotik moleküllerdir. 1970 de Chandrasekhar tarafından keşfedilmiştir (Collings ve Hird, 2001).

Diskotik mesofazların yaygın olarak bilinen iki temel tipi; *kolumnar* ve *nematik* fazlardır. Diskotik moleküller de nematik faz meydana getirebilirler. Diskotik nematik faz (N_D), kalamitik nematik fazlarla özdeş optiksel özellik göstermektedir. Buna rağmen iki faz tamamiyle farklıdır ve birbiri içinde karışmaz. N_D fazı, kalamitik analogları gibi daha az viskoz ve daha az sıvı kristal fazdır. N_D yapısı, çökmüş bir bozuk para kolonunun dağınık bir şekilde birbirinden ayrılmasına benzetilebilir. Kolumnar nematik faz (N_{Col}) ise; moleküllerin kısa kolonlar oluşturduğu ve bu kolonlarda nematik bir düzenlemenin olduğu fazdır. Diskotik moleküllerde görülen nematik fazlar Şekil 2.9 da gösterilmiştir.



Şekil 2.9 Diskotik moleküllerin oluşturduğu nematik fazlar (Tschierske, 2001a).

Kolumnar mesofazın diskotik moleküller tarafından sergilenen birçok farklı tipi vardır. Bu çeşitlilik, kolonun iki boyutlu örgüsünün farklı simetriyle (hexagonal, rectangular ve oblique) yığılmış moleküllerinden dolayı meydana gelir. Hekzagonal örgüde bir molekül ile ona komşu olan en yakın molekül arası uzaklık özdeşdir. Hekzagonal kolumnar fazın (Col_h), kolumnar sıralanıştaki moleküllerin düzenli ya da düzensiz olduğuna büyük ölçüde bağlı olduğu düşünülür. Moleküllerin sütun içindeki sıralanışları düzenli ise Col_{ho} , düzensiz ise Col_{hd} olarak simgelenir. Rectangular kolumnar fazda (Col_r), örgüdeki bir molekülden komşu olan en yakın diğer bir molekül arası uzaklık eşit değildir (Collings ve Hird, 2001). Şekil 2.10 da Col_h ve Col_r fazları gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Hekzagonal kolumnar ve rectangular kolumnar faz yapıları (Tschierske, 2001a).

2.3.3 Kiral Sıvı Kristal Fazları

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

1888 yılında Avusturyalı botanikçi Reiniter tarafından keşfedilen ilk termotropik sıvı kristal madde (kolesteril benzoat), bugün kiral nematik faz (N^*) olarak bilinen fazı göstermektedir. Bu bileşik doğal halde kiral yapıdadır ve optikçe aktiftir. Kiral nematik fazın var olduğu ilk maddeler kolesterol türevleri olduğundan, kiral nematik faz kolesterik faz olarak adlandırılmıştır (Collings ve Hird, 2001).

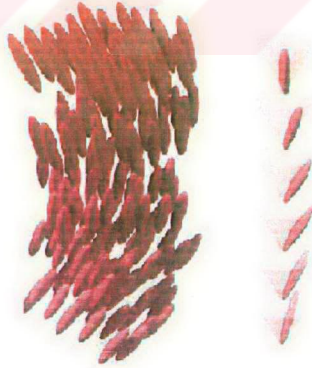
Kiral nematik faz, nematik maddeye kiral bir maddenin küçük bir miktarının eklenmesiyle meydana getirilebilir. Bu kiral maddenin sıvı kristal olması şart değildir. Kiral nematik fazın yapısı, nematik fazdaki gibi yönlendirici vektörün istatistiksel paralel düzenlenmesi içindeki sıvı

olmasından dolayı; yansıtılan ışığın rengi de sıcaklığa bağlıdır. Termokromik termometre aygıtların ve sıcaklıkla rengi değişen tüm nesnelerin başarılı ticari kullanımının arkasında, kiral nematik (kolesterik) maddelerin bu özelliği yatmaktadır (Collings ve Hird, 2001).

Son zamanlarda; “Super twisted nematik (STN)” aygıtlara uygulanabilen kiral nematik maddeler ilgi çekmekte ve genellikle bu maddeler alçak viskozite, geniş nematik faz aralığı ve geniş heliksel dönüş gücüne (Helical Twisting Power, HTP) sahip bir kiral dopant içeren akiral gerçek sıvı kristal karışımlarından meydana gelmektedir (Aoki vd., 2003).

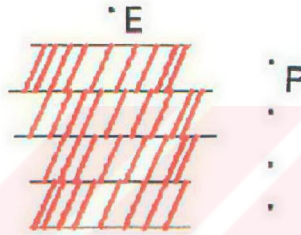
Kiral nematik fazların özel doğasına ilaveten, çok sayıda farklı tipte kiral smektik fazlar (SmC^* , SmI^* ve SmF^*) ve bileşiği oluşturan moleküllerin moleküler kiralitesinin bir sonucu gibi kiralite formu yaratabilen kiral smektik mesofazlar (J^* , G^* ve K^* , H^*) vardır. Bütün kiral smektik mesofazların kiralite formu, heliksel yapı formunu alır. Fakat heliks, kiral nematik fazdaki heliksten farklı bir yolla kendini ifade eder (Collings ve Hird, 2001).

Kiral smektik C fazı (SmC^*), smektik C fazının kiral analogudur. Smektik C fazının yapısı lamelerdir ve tabakalar içindeki moleküller sıcaklığa bağımlı bir açıda eğimlidir. Tabakadan tabakaya derece derece eğiklik yönündeki bu değişim, heliks olarak tanımlanır. Kiral nematik fazda olduğu gibi heliks, sıcaklığa bağlı bir adıma sahiptir ve adım üzerindeki sıcaklığın etkisi, kiral nematik fazlarda normalde görülen aksidir. SmI^* ve SmF^* fazlarının yapıları da benzer olarak eğimlidir, bununla beraber SmC^* fazı için olması gerekenden daha düzenlidir ve heliks adımları daha uzundur (Collings ve Hird, 2001). Şekil 2.13 de kiral smektik C (SmC^*) fazının yapısı görülmektedir.



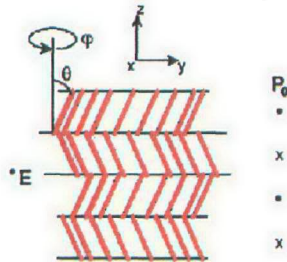
Şekil 2.13 Kiral smektik C fazının yapısı [3].

Bilindiği gibi keşfedilen ilk termotropik sıvı kristal olan kolesteril benzoat doğal halde kiral yapıdadır. Bununla beraber, kiral bileşikler ve onların gösterdiği mesofazlar uzun bir süre detaylı incelenememiştir. Meyer tarafından 1975 yılında kiral smektik C fazında ferroelektrikliğin keşfi, kiral sıvı kristallerin gelişimine ve bu alandaki çalışmalara hız kazandırmıştır. Meyer SmC^* fazında moleküllerin eğimli istiflenmesinin bir sonucu olarak; smektik tabaka düzlemine paralel ve eğim yönüne dikey kendi kendine polarizasyon meydana geldiğini ispat etmiştir. Polarizasyonun büyüklüğü moleküler faktörler tarafından belirlenir. Şekil 2.14'de görüldüğü gibi moleküllerin birbirine komşu tabakalar içinde eğim yönü, aynı doğrultudadır (Sadashiva, 1999; Tschierske, 2001b).



Şekil 2.14 Kiral smektik C fazında ferroelektriklik [4].

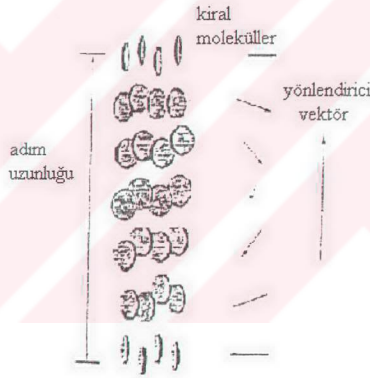
Ferroelektrik özelliğin keşfinden sonra; çok sayıda yeni bileşik sentezlenmiş ve sistematik olarak çalışılmıştır. Sonraları kiral smektik sıvı kristaller üzerindeki dikkatli araştırmalar sonucu, antiferroelektrik faz keşfedilmiştir. Bu fazda moleküllerin eğim yönü, birbiri ardına gelen tabakalarda zıt bir doğrultuda olmasına rağmen antiferroelektrik sıvı kristaller, ferroelektrik sıvı kristallere benzemektedir. Şekil 2.15'de tabakadan tabakaya polarizasyonun zıt yönde olduğu görülmektedir (Sadashiva, 1999; Tschierske, 2001b).



Şekil 2.15 Antiferroelektrik sıvı kristal faz [4].

1972 yılında Gennes, moleküllerin tabaka düzlemine dikey düzenlendiği smektik A fazı yapısı içinde dönüş ya da bükülmelerin, lokalize olmayan bir dönüş düzeninin varlığıyla dahil edilebileceğini keşfetmiştir. Bu faza “twist grain boundary A” ya da kısaca “ TGB_A fazı” denmiştir. Son on yılda, TGB_A fazına sahip çok sayıda bileşik sentezlenmiştir. TGB_A fazının en önemli karakteristik özelliği, ipliksi tekstürünün olmasıdır. SmC ve SmC^* fazlarının da TGB_C ve TGB_C^* fazları keşfedilmiştir. TGB fazlarının ortaya çıkışı için gerekli en önemli koşul, moleküler yapıda yüksek optiksel safılık ve molekülle bağlantılı güçlü kiralitedir (Sadashiva, 1999).

Diskotik sistemler, diskotik esas birimin çevresini saran çevresel birimlerin bir ya da daha fazlasının içine bir kiral birimin dahil edilmesiyle kiral yapılabilir. Kiral diskotik nematik faz (N_D^*), heliks olarak tanımlanan, fazın başından sonuna kadar yönlendirici vektörün kademeli dönüşüyle, kalamitik kiral nematik faza benzer yapıya sahiptir (Collings ve Hird, 2001). Şekil 2.16 da kiral diskotik nematik fazın heliks yapısı görülmektedir.



Şekil 2.16 Kiral diskotik nematik faz yapısı (Collings ve Hird, 2001).

3. FLORLANMIŞ TERMOTROPİK SIVI KRİSTALLER

3.1 Sıvı Kristal Sistemlerde Flor Atomunun Rolü

Son yıllarda sıvı kristallerde flor sübstitüentinin kullanımının, ileri teknoloji aygıtlara uygun optimize olmuş özelliğe sahip maddelerin gelişimi için gerekli oluşu, bu alanda yoğun bir araştırma potansiyeli yaratmıştır. Flor sübstitüentinin sahip olduğu küçük boyut (1.47\AA) ve yüksek polarite, sıvı kristallerin önemli fiziksel özellikleri üzerinde uygulamalar için faydalı olan alışılmamış ve tuhaf etkiler yaratmasına sebep olmaktadır (Hird vd., 2003).

Flor sübstitüenti sıvı kristal yapının çok farklı yerlerinde lokalize olabilir. Sıvı kristal sistemlerdeki flor atomunun pozisyonunun seçimi ve girişi, display ya da non-display uygulamaları için önemli bir teknolojik alan sunan smektik ve nematik maddelerin oluşumuna müsaade eder (Guittard vd., 1999).

Nematogenik aygıtlardaki özellikler genellikle flor sübstitüentler olarak adlandırılan florun girişiyle elde edilir. Elektronik endüstrisinde kullanılan maddeler için gerekli özellikler ise şunlardır:

- Optiksel ve kimyasal kararlılık,
- Geniş mesomorfik sıcaklık aralığı,
- Düşük erime noktası,
- Düşük viskozite,
- Düşük iletkenlik.

Florlanmış sisteme dayanan nematogen dizaynı, daha fazla dikkat çekmektedir. Çünkü düşük iletkenlik ve viskoziteye sahiptirler. Daha da fazlası, flor sübstitüentlerinin pozisyonunun kontrollü seçimi, ticari uygulamalar için uygun olan dielektrik anisotropi yaratmaya müsaade etmektedir. Diğer yandan ferroelektrik smektogenler de flor sübstitüentinin kullanımı ya da perflorlanmış kısımların yapıya girişiyle elde edilebilir. Ferroelektrik sıvı kristal maddelerin gelişimi için düşük viskozite, geniş mesofaz aralığı ve düşük erime noktası gereklidir. Flor sübstitüenti bu ihtiyaçları karşılayacak başlıca özelliklere sahiptir (Guittard vd., 1999).

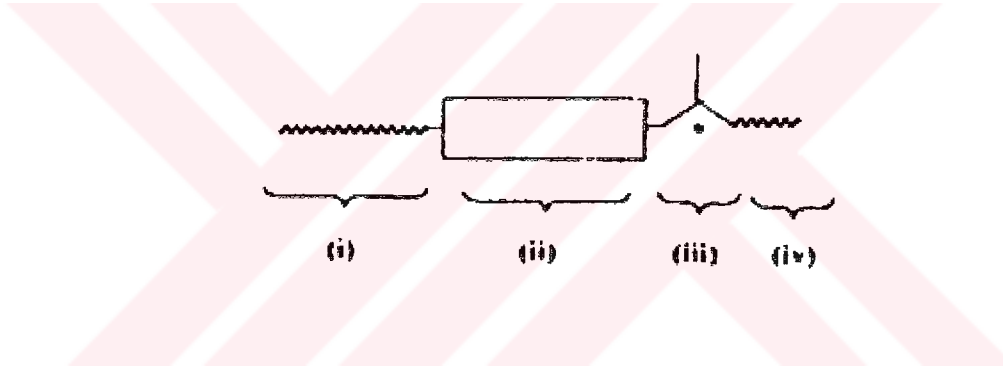
Sıvı kristal maddelerde flor atomunun kullanımı, hidrokarbon serilerinde iddia edilen kararsızlık ya da kusurlardan kaçınmak için ilginç alternatifler oluşturması nedeniyle de dikkat çekicidir. Gerçekten; sıvı kristal maddelerde potansiyel kullanımlarındaki en önemli noktalardan biri de; faz geçişi esnasındaki enansiyotropi ve tekrar oluşabilirlik, kimyasal kararlılık ve geniş bir mesomorfik aralığının oluşudur (Guittard vd., 1999).

Perflorlanmış parçalar, kimyasal olarak kararlıdır ve uygun koşullarda oluşan mesomorfik fazların da daha kararlı olmasını sağlayabilirler (Guittard vd., 1999).

3.2 Molekülde Flor Atomunun Pozisyonu

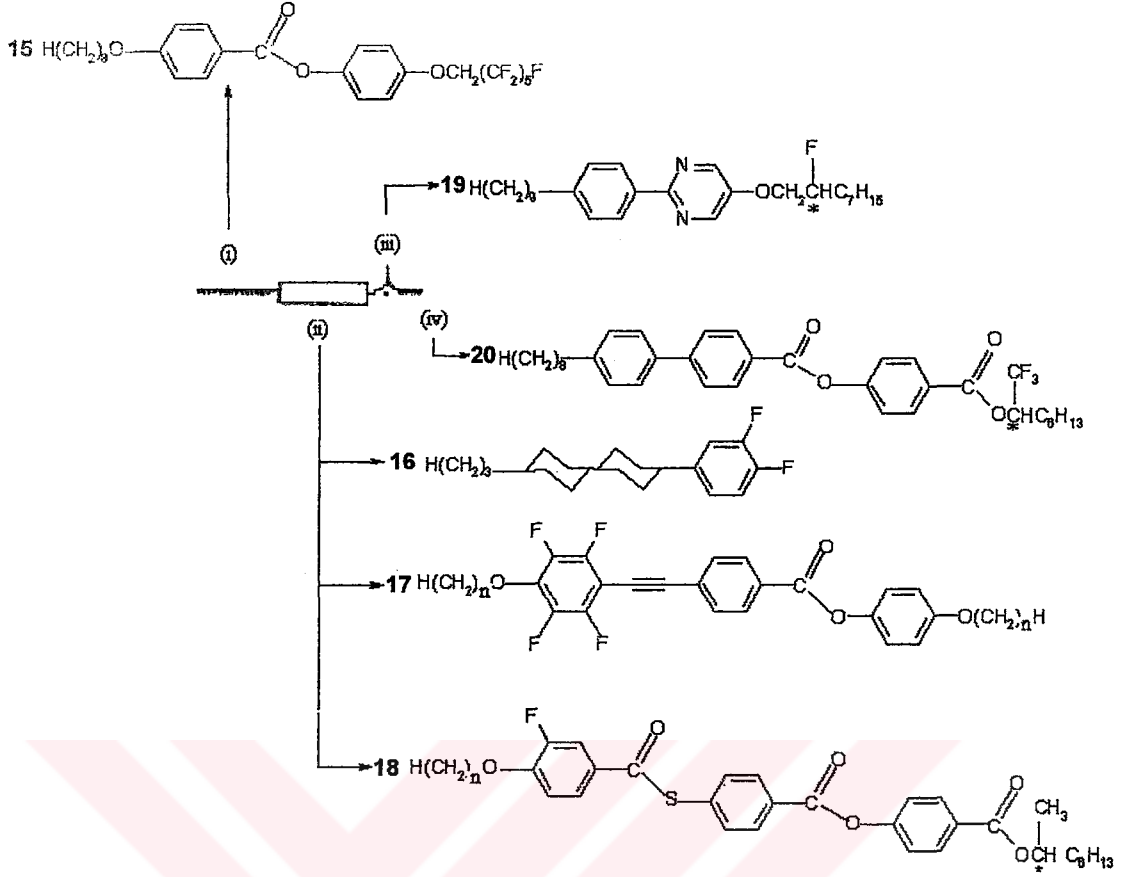
Flor atomlarının girişi, Şekil 3.1 deki gibi tanımlanan her moleküler grupta etkileyici olabilir. Özellikle bunlar şu konumlarda yer alabilir:

- i. Ana alifatik çekirdek üzerinde
- ii. Sert çekirdek üzerinde
 - Halkalar arasında
 - Aromatik halkalarda
- iii. Kiral merkezde
- iv. Kiral merkeze yakın ya da bir polar baş grup gibi.



Şekil 3.1 Flor atomunun yer alabileceği molekül kısımları (Guittard vd., 1999).

Flor atomları bunlardan başka, farklı kısımlarda aynı zamanda da yer alabilir. Örneğin (ii)+(iii) gibi. Şekil 3.2 de flor atomunun değişik pozisyonlarda yer aldığı moleküllere örnek verilmiştir.



Şekil 3.2 Moleküler yapıda flor atomunun pozisyonuna ilişkin molekül örnekleri (Guittard vd., 1999).

3.3 Florokarbon Zinciri İçeren Kalamitik Mesogen Türleri

Flor süstitüentleri, kalamitik sıvı kristal yapılarına çok çeşitli pozisyonlarda yerleştirilebilmektedir. Bir uç zincir kısmında flor süstitüentinin bulunması zinciri daha polar ve sert yapmaya neden olur. Çoğu durumda çalışılmış kuyruklar lineerdir. Çünkü yapılan çalışmalar lineer kuyruğun, dallanmış kuyruklardan daha geniş smektogen aralığı ortaya çıkardığını göstermiştir (Guittard vd., 1999).

3.3.1 Çekirdeği Polisiklik Olanlar

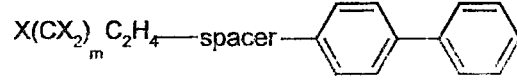
En basit polisiklik çekirdek, oda sıcaklığında ortaya çıkan nematik sıvı kristallerin hazırlanması için ticari uygulamaya sahip bifenil türevlerinde bulunur. 4-bifenil türevleri için başlıca iki etki çalışılmıştır: Perflorlanmış kuyruğun etkisi ve spacer'ın etkisi.

1. Hidrokarbon homologlarıyla karşılaştırmak için bir perflorlanmış kuyruğun girişinin etkisi:

Alifatik zincirin doğasıyla birbirinden ayrılan hidrokarbon (21, 22) ve florlanmış (23, 24) iki seri karşılaştırılmıştır. Hidrokarbon serileri, florlanmış bileşiklerle karşılaştırıldığında, gözlenebilir bir sıvı kristal karaktere sahip olmadığı görülmüştür. Yine de 4-bifenil türevlerinin olduğu literatürler incelendiğinde sürpriz olmayan bu sonuç dikkate değerdir. Bu hidrokarbon serilerindeki eter, ester, tiyoeter, keton gibi bağlantıların varyasyonu, araştırmacılara göre termotropik mesomorfizm göstermez. Aynı davranış, 4-bifenil ünitesine alifatik hidrokarbon kısmın direkt bağlandığı zaman da görülmüştür. Tam tersine; hidrokarbon analogları gibi aynı uzunlukta bir florlanmış kuyruğun varlığı ise; sıvı kristal davranışı yaratır. Çoğu çalışma; termotropik mesomorfizmde alifatik bir zincirdeki hidrojen atomlarının flor atomlarıyla yer değiştirmesinin etkisini anlamayı arttırmak için yapılmıştır. Perfloroalkil zinciri içeren bileşiklerden elde edilen bütün sonuçlar; sadece 1, 2 ya da 3 flor atomuna sahip yapılar için elde edilenden farklıdır. Flor atomlarının artan sayısının belirli viskozite ya da dielektrik sabiti gibi fizikokimyasal özellikler üzerinde güzel bir etki ürettiği görülmüştür. Flor atomlarının girişinin nematik ya da kolesterik fazın bastırılmasına sebep olduğunun görünmesi perflorlanmış serilerin yer aldığı çoğu çalışmada dikkate değerdir. Flor atomu var olduğunda, smektik faz sıcaklık aralığı ve mesofazın termal kararlılığı artar (Guittard vd., 1999).

Bununla beraber; Fialkov'un çalışmasında; 4-benzoik asit türevlerinin kuyruğunda flor atomlarıyla hidrojen atomlarının tam süstitüsyonunun, bunların hidrokarbon analoglarında görülen sıvı kristal davranışının bastırılmasına neden olduğu görülür (Fialkov vd., 1980). Bu nedenle sadece kimyasal ve termal kararlı perflorlanmış kuyruğun varlığına değil etilenik spacer'a da bağlı olarak, bileşik 23 ve 24 yapılarında alışılmışın dışında mesomorfizm gözlenir. Mesogen ünitesine florlanmış zincir direkt bağlandığında yok olan termotropik mesomorfizmin şiddetini arttırmak için metilen grubunun varlığının gerekli olduğu görülür. Örneğin; perflorlanmış zincir 4-bifenil grubuna direkt bağlandığında mesomorfik özellik gözlenmemiştir ve bu özellik sert çekirdek ve florlanmış kuyruk arasında spacer gibi olan metilen gruplarının sayısının bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir. Bu nedenle; özellikle bir kısma florlanmış zincirin girişi, smektik fazların eldesi için ilginç bir alternatif gibi düşünülebilir (Guittard vd., 1999).

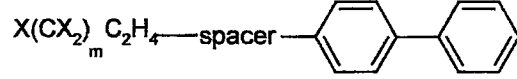
Janulis'un çalışmasında smektik C fazının eldesi için mesomorfik fazın doğasına spacer'ın etkisi incelenmiştir (Janulis vd., 1992).



21, 22

spacer = -N=CH-; -SC(O)-

X = H; m = 4, 6, 8; K → Iso (Guittard vd., 1999).



23, 24

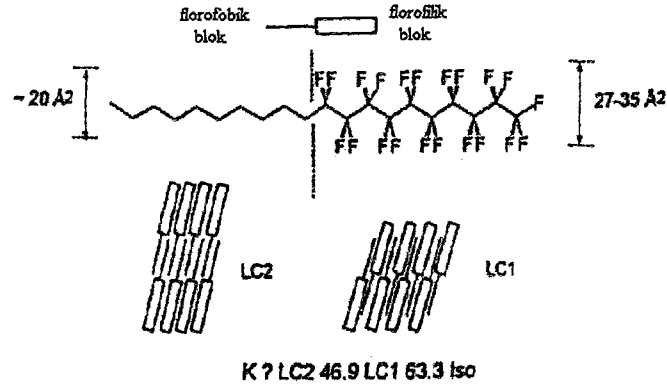
spacer = -N=CH-; -SC(O)-

X = F; m = 4, 6, 8; K → LC → Iso (Guittard vd., 1999).

2. Kısmen florlanmış kuyruk bağlı spacer'ın etkisi:

Florlanmış kuyruğa mesogenik çekirdek bağlı farklı spacerları içine alan 4-bifenil türevlerinin mesomorfik davranışının değerlendirilmesi, baştanbaşa tüm yapılar için dikkati çeken bazı ilginç özellikler gösterir. Amid (25, 26) gibi ya da tiyoeter tipleri (30) gibi bazı spacerlar, hemitiyoasetal (29) türevlerinde olduğu gibi smektik karakteri bastırır. -OC(O)- (28) tipindeki ester spacerlarına benzeyenler ise; çok küçük aralığa sahip smektik davranış gösterirler. -C(O)O- (27) tipindeki ester, -O- (31) eter, -N=CH- (23a) imin ya da -SC(O) (24a) tiyoester bileşikleri geniş aralığa sahip enansiyotropik SmA davranışı gösterirler. Buna ilaveten bileşik 31'de smektik E fazı da görülmektedir. Sentezlenmiş bifenil türevlerinden elde edilen bilgiler, perflorlanmış kuyruktan dolayı smektik özelliklerin arttığını göstermiştir. Ayrıca bu bilgiler florlanmış kuyruğun smektogenik potansiyeli artırılabilen özellikler üzerine spacerin etkisini de göstermektedir. Smektik fazı yaratmak için 2-F-alkiletil zincirinin yardım ettiği Çizelge 3.1 deki sonuçlarda açıktır. Fakat sıvı kristal davranışın kararlılığına ve oluşumuna, sert çekirdeğe florlanmış kuyruğun bağlandığı ünitenin doğası da aynı derecede tesir etmektedir (Guittard vd., 1999).

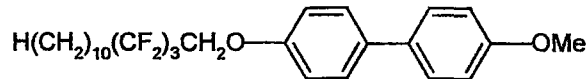
düzenlenmesine (LC_2) neden olur ki, bu düzenlenme de hidrokarbon ve florokarbon zincirleri ayrılmaz (Tschierske, 1998).



Şekil 3.3 Kısmen florlanmış alkanların sıvı kristal fazları ve mesofazlardaki düzeni (Tschierske, 1998).

Klasik kalamitik sıvı kristallere ve diskotik sıvı kristallere perflorlanmış segmentlerin girişi, sırasıyla smektik ve kolumnar mesofazlara önemli bir stabilizasyon sağlar. Nematik fazlar genellikle bastırılır. Ayrıca polykatenar bileşiklerin mesomorfik özellikleri de anlamlı bir şekilde florlanmadan etkilenir. Kısmen florlanmış alkanlar içinde, florokarbon ve hidrokarbon zincirlerinin farkı nedeniyle, sterik etkilerle, florofobik etki yarış içindedir. Buna ilaveten modüle edilmiş smektik fazlar, bu sterik baskıdan kaçınmak için oluşturulur (Tschierske, 1998).

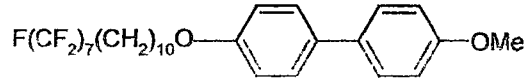
Florlanmış segmentleri içine alan bazı kalamitik bileşikler (polifilik moleküller), ferroelektrik özelliğe sahip kiral olmayan sıvı kristalleri elde etmek için mikro-segregasyonu kullanma amacıyla sentezlenmiştir. Merkezi hidrokarbon parçalı molekül (bileşik 33), alifatik ve aromatik kısımların dar iç mesafeli SmA fazını gösterir ve biblok (perflorlanmış blok ve hidrokarbon blok) bileşik gibi düşünülebilir. Bileşik 32 ve 34 ile karşılaştırıldığında, ayrılmış düzenlemeler göstermektedir (Guittard vd., 1999).



32

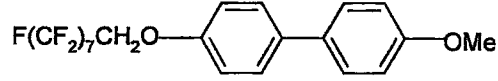
K 60.0 SmE 87.5 Iso (Guittard vd., 1999).

23



33

K 123 SmA 145 Iso (Guittard vd., 1999).

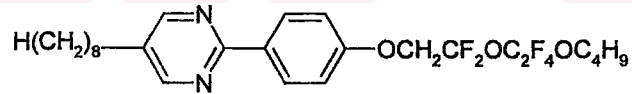


34

K 72 SmE 138 SmA 168 Iso (Guittard vd., 1999).

Polifilik kavramından hareketle, 4,4'-siyanobifenil türü bileşikler sentezlenmiştir ve bunlarda hidrojen bağlarından multi-blok düzenlenmeye sebep olmak için omega pozisyonunda bir karboksilli asid fonksiyonlu grubu dahil edilmiştir (Guittard vd., 1999).

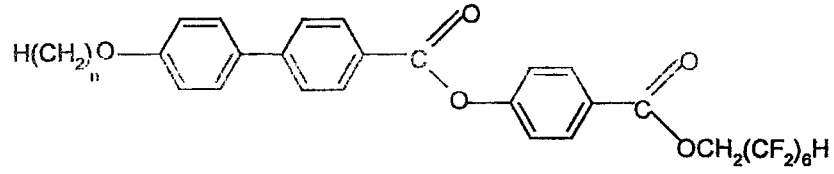
Son yapılan çalışmaların çoğunda, bir alkil ve bir polifloroalkil gruplu fenilpirimidinden türemiş bazı bileşikler sentezlenmiştir. Bileşik 35'in SmA → SmC faz geçişi için kritik sıcaklık kapasitesi üzerine bazı ilginç çalışmalar yapılmıştır (Guittard vd., 1999).



35

SmC — SmA — Iso (Guittard vd., 1999).

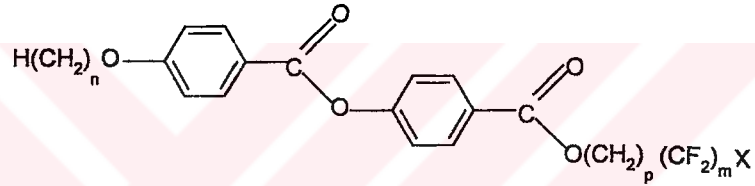
Bileşik 36 için hidrokarbon kuyruğunun uzunluğuna bağlı olarak mesofazın aralığında azalma görülür ($n = 3$ için 88.1 °C iken; $n = 16$ için 46.7 °C). Bu serilerde; kısa uç hidrokarbon zincirli mesogenler ($n = 3, 4$), A tipinde geniş monofazik mesomorfik aralığa sahiptir. Hidrokarbon kuyruğun uzaması ve n 'in 5 in üzerine çıkmasıyla, SmA fazı yerine geniş enansiyotropik SmC fazının ortaya çıktığı görülür. Serinin son üyesi için ($n = 16$) sadece SmA fazı ortaya çıkar (Chen vd., 1998).



36

$n = 3-12, 16$ (Chen vd., 1998).

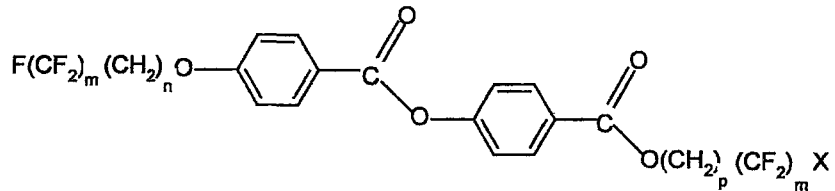
Fenil benzoattan türemiş bileşik 37 için yapıya florun girişi, SmC fazının önemini belirtir. Uç pozisyonda florun olması, serinin bütün üyeleri için enansiyotropik SmC fazını ortaya çıkarır. Perflorlanmış kuyruğun artışı, SmA fazını bastırır ve bunun sonucunda SmC \rightarrow Iso direkt geçiş meydana gelir (Kromm vd., 1996).



37

$p/m/X = 1/3/F, 1/4/H, 2/6/F; n = 6-14$ (Kromm vd., 1996).

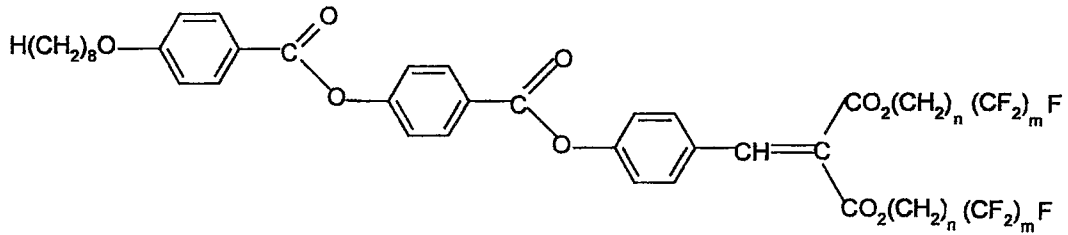
Bileşik 38 için $n =$ çift olduğunda hem SmA hem de SmC fazı görülürken, $n =$ tek olduğunda sadece SmC fazı görülür. Perflorlanmış kısım ve dibenzoat çekirdeğiyle SmA ve SmC fazlarının varlığı stabilize edilir. Florometilen ünitelerinin artışı, berraklaşma noktasında bir artışa sebep olur (Kromm vd., 1996).



38

$p/m/X = 1/3/F, 1/4/H, 2/6/F; n = 4-6, m = 4, 6$ (Kromm vd., 1999).

Çalışılmış bir başka molekül yapısı, bileşik 39 ve bileşik 40'dır. Bu bileşikler oldukça florlanmış dallanmış yan zincir içermektedirler. Dallanmış yan zincirinde karboksilli grup arasında bir metilen ($n = 1$) ünitesine sahip bileşik 39a, smektik fazın yukarısında dar bir aralıkta nematik faza sahiptir. Florlanmamış dallanmış yan zincir içeren bileşiklerle kıyaslandığında, smektik fazların kararlılığı ve clear noktalarında bir artış vardır. Bileşik 39 ve bileşik 40'ın karışımı ise, bir yön içinde dipollü dimer çiftlerinin dizaynına götürür. Bununla beraber, bu bileşikler ferroelektrik özellik göstermez (Dietzmann vd., 1996; Pelzl vd., 1997; Lose vd., 1998).



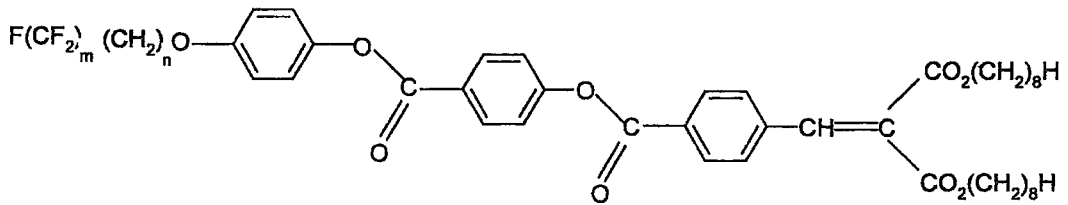
39

$$m/n = 3/1, 6/2, 7/1$$

39a

$$m/n = 7/1 \text{ K } 119 \text{ SmC } 137.8 \text{ SmA } 143 \text{ N } 147.2 \text{ Iso}$$

(Dietzmann vd., 1996; Pelzl vd., 1997; Lose vd., 1998).



40

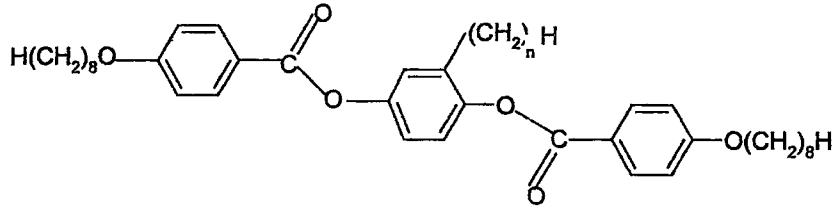
$$m/n = 3/1, 6/2, 7/1$$

40a

$$m/n = 7/1 \text{ K } 59 \text{ (SmX } 56.1) \text{ SmC } 68.3 \text{ SmA } 154.8 \text{ Iso}$$

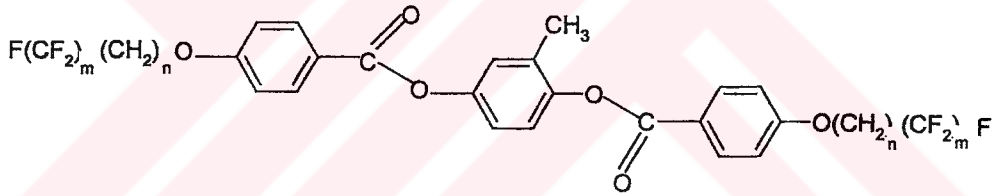
(Dietzmann vd., 1996; Pelzl vd., 1997; Lose vd., 1998).

Nematik faz elde etmek için hidrokarbon serilerinde (bileşik 41) kalamitik bir yapıya yan zincir eklenir. Florlanmış seriler (bileşik 42 ve bileşik 43) olduğu takdirde ise; bir yan zincirin girişi (metil ya da n-alkanoilmetilen) nematik fazın çekirdeklenmesinde etkiye sahip değildir. Ana ekseninde florlanmış parça ve hidrokarbon kısım arasındaki mikro-segregasyon tabakanın düzenine hakimdir. Bununla beraber, yandan gelen süstitüentlerin varlığı, $SmC \rightarrow SmA$ geçişini ve aynı zamanda SmA mesofaz kararlılığının azalmasına müsaade eder (Small vd., 1999).



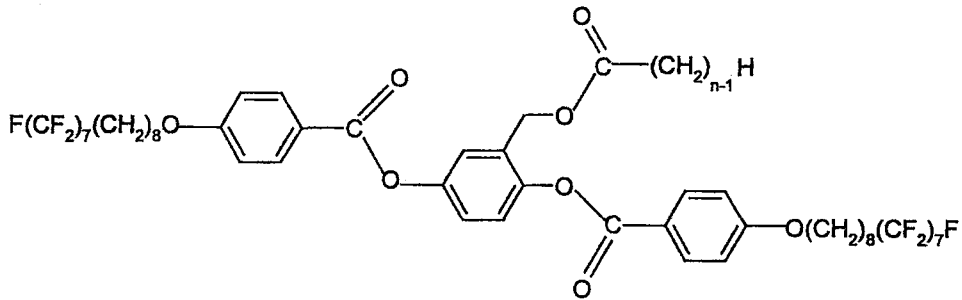
41

$n = 0-12, 16$ $K - N - Iso$ (Small vd., 1999).



42

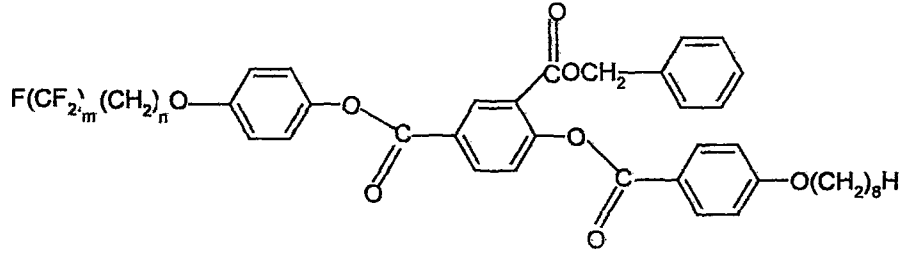
$n = 4-6, 8; m = 6-8$ $K - SmC - SmA - Iso$ (Small vd., 1999).



43

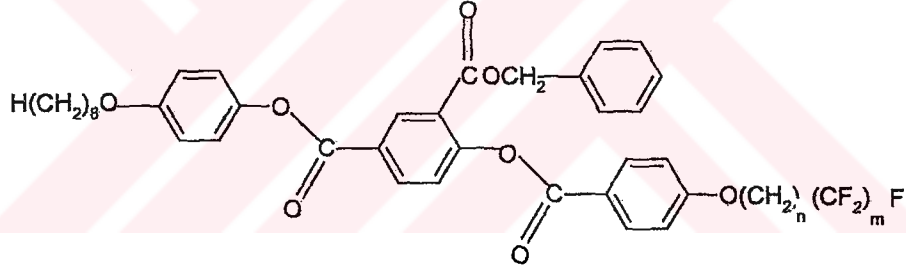
$n = 2-13$ $K - SmC - SmA - Iso$ (Small vd., 1999).

Uç pozisyonda F-alkilalkoksi zincirli yan zincir süstitüeli mesogener (bileşik 44-47), hidrokarbon homologlarıyla kıyaslandığında, smektik fazın kararlılığında ve berraklaşma noktalarında bir artış görülür. Molekülün F-alkil kuyruğunun pozisyonu (bileşik 44 ya da bileşik 45); geçiş sıcaklığının yüksekliğinde ve bu serilerde polimorfizm görülmemesinde küçük bir etkiye sahiptir. Janulis'in çalışmasında gözlemediği gibi; hidrokarbon zinciri yerine florlanmış bir kuyruğun girişi nematik fazın yerine smektik fazı kararlı kılar. Gerçekten de bileşik 46 içindeki oktiloksi grubuyla perflorlanmış kuyruğun değişmesi nematik bir fazın meydana çıkmasını sağlar (Dietzmann vd., 1997).



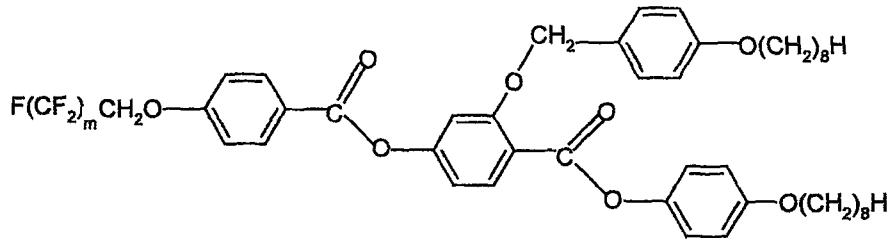
44

$m = 3, 6-9, 11; n = 1, 2$ (Dietzmann vd., 1997).



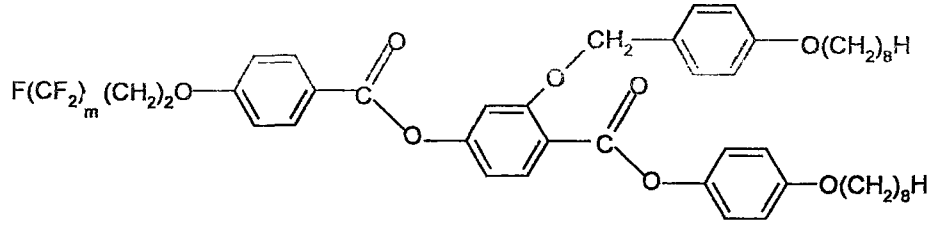
45

$m = 3, 6-9, 11; n = 1, 2$ (Dietzmann vd., 1997).



46

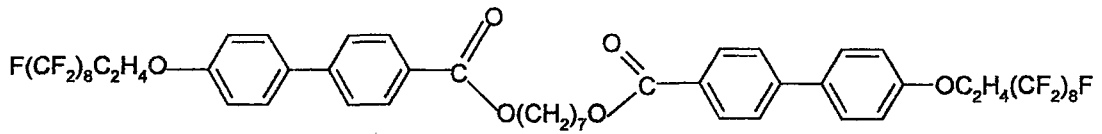
$m = 3, 6-9, 11; n = 1, 2$ (Dietzmann vd., 1997).



47

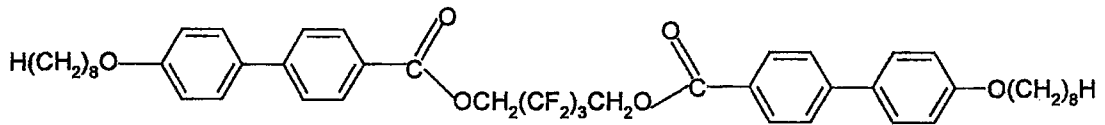
$m = 3, 6-9, 11; n = 1, 2$ (Dietzmann vd., 1997).

Diğer bir çalışma ise; bir spacer ile bağlı simetrik bimesogenik kısımlardan meydana gelen twin moleküllerin sentezi üzerinedir. Bileşik 49-51 sıvı kristal özellikleri göstermemiştir. Fakat karışımlarda kullanıldığında özel sıvı kristal davranışlı çiftli sistemler ortaya çıkarır. Hidrokarbon homolog spacer ile karşılaştırıldığında, twin şeklinde spacer gibi bulunan CF_2 ünitesini içeren bileşikler için sıvı kristal davranış keşfedilmemiştir. Sondaki pozisyona florlanmış kuyruğun girişi (bileşik 48), LC fazının meydana çıkışıyla termotropik davranışın kuvvetle değiştiğini gösterir. Fakat erime noktasının da bu arada $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar artışı daha fazla incelemeyi önler. Bu twin molekül şekliyle ve merkezin rijitliğiyle yakından ilişkilidir. Gerçekten, kiral merkez içeren bimesogenik kısmı organosiloksan üniteleri ihtiva eden twin moleküllerde yapılan diğer bir çalışmada, yüksek polarizasyon ($200-450\text{ nC cm}^2$), yüksek eğim açısı (38° civarında), $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde geniş bir sıcaklık aralığı ve antiferroelektrik faz ortaya çıkar (Guittard vd., 1999).



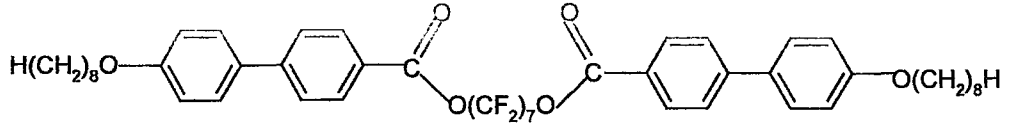
48

K 369 N > 400 Iso (bozunma) (Guittard vd., 1999).



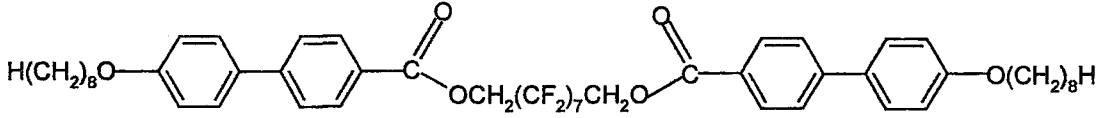
49

K 115 Iso (Guittard vd., 1999).



50

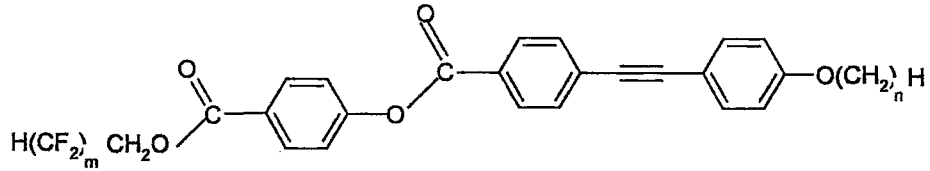
K 143 Iso (Guittard vd., 1999).



51

K 157 Iso (Guittard vd., 1999).

Omega pozisyonunda hidrojen olan kısmen florlanmış yan zincir içeren bazı bileşiklerin (bileşik 52) sentezi, SmC-SmA geçişi yerine SmA-N faz sırasına sahip olan m ve n değerleri düşük bileşikler hariç çoğunun, geniş sıcaklık aralığında SmA-SmC faz geçişli bir enansiyotropik termotropik sıvı kristal davranışı ortaya çıkardığını gösterir. Dört başlangıç değerinde m kısmının artışı hidrokarbon zincirinin uzamasıyla SmB fazına neden olur. Diflorometilen ünitesinin sayısının artışı smektogenik karakterin stabilize olduğunu gösterirken, aynı zamanda SmC fazının sıcaklık aralığı için kaydedilen artış da dikkate değerdir (Yang vd., 1999).



52

$m = 2, 4, 6; n = 4-10, 12$

52a

$m/n = 2/6 : K 122.8 SmC 150.1 SmA 208.3 Iso$ (Yang vd., 1999).

52b

$m/n = 4/6$: *K* 105.0 *SmC* 169.1 *SmA* 210.2 *Iso* (Yang vd., 1999).

53c

$m/n = 6/6$: *K* 112.8 *SmC* 181.1 *SmA* 219.1 *Iso* (Yang vd., 1999).

Sikloheksil ünitesi içeren sıvı kristal benzil floaloalkileterler *SmB* fazı gösterirler. Monotropik hal gösteren bileşik 56 ile karşılaştırıldığında, 100 °C'nin üzerinde enansiyotropik davranış gösteren kiral merkez içermeyen bileşik 53-55 için mesofaz aralıkları daha yüksektir. Bir sikloheksil halkanın uzaklaştırılması, sıvı kristal karakteri bastırır. Bu maddelerin, düşük kırılma anisotropi göstermesi ve düşük kırılma anisotropisi için katkı maddeleri gibi kullanabilmeleri dikkat çekicidir (Yang vd., 1998).



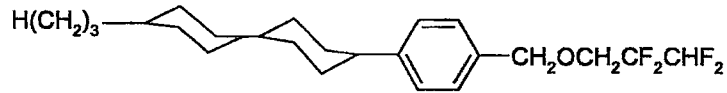
53

K 32.1 *SmB* 167.4 *Iso* (Yang vd., 1999).



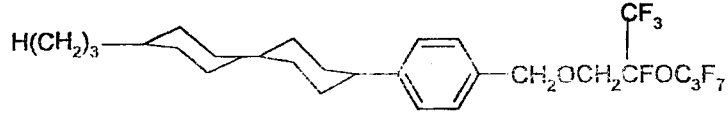
54

K 36.5 *SmB* 160.6 *Iso* (Yang vd., 1999).



55

K 34.0 *SmB* 148.7 *Iso* (Yang vd., 1999).



56

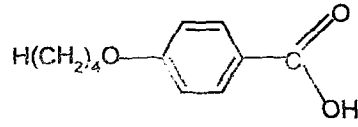
K 146.4 (*SmB* 144.5) *Iso* (Yang vd., 1999).

3.3.2 Çekirdeği Monosiklik Olanlar

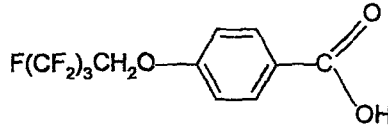
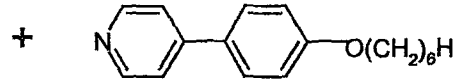
Polifloroalkil ya da polifloroalkoksi zincirli sıvı kristaller üzerine yapılan çalışmalar smektik mesofaz ve mesofaz termal kararlılığının arttığını göstermiştir. Son yıllarda, florlanmış zincirin yapıya girişinin mesogenite için gerekli olan aromatik halkaların sayısını azaltabilmeye imkan verdiği yani bir anlamda; umulmadık LC özellikleri gösteren monofenil türevlerinin sentezini sağladığı ortaya çıkmıştır. Bu olağanüstü bir durumdur, çünkü hidrojen bağlı hidrokarbon serilerinde bu gibi davranış umulmaz (Guittard vd., 1999).

Florofobik etkinin kullanıldığı tek aromatik halkalı moleküller için uygun moleküler dizaynı da smektik sıvı kristal fazların oluşumuna müsaade eder. Perfloroalkil zincirlerinin hem mikro-segregasyonu hem de rijitliği bu etkiye yardımcı olur. Perflorlanmanın miktarının ve zincir uzunluğunun artması mesofaz kararlılığını artırır (Tschierske, 1998).

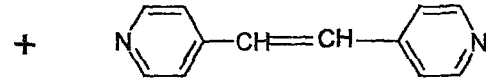
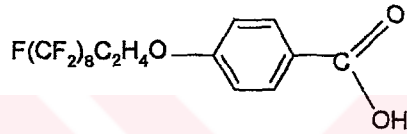
Florlanmış alkil zincirinin hidrojen bağlı sıvı kristallerin kararlılığı üzerine etkileri, bileşik 57-60'da görülmektedir. Mesomorfik hallerin ortaya çıkışı için hidrojen bağlarının varlığı geçmiş çalışmalarda tanımlanmıştır. F-alkil kısımlarının assosiyasyonu smektik fazları stabilize eder (Guittard vd., 1999).



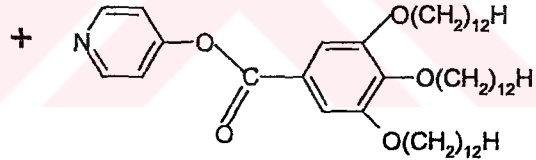
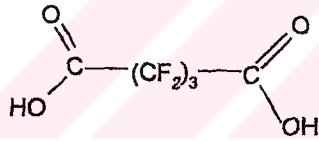
57



58

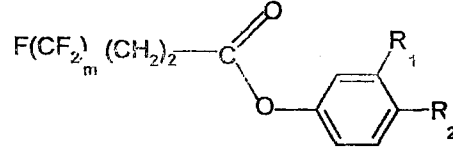


59



60

Bileşik 61'de görülen 2-n-perfloroalkiletil-3 ve/veya 4-sübstitüe benzoatların bazı türevleri için gözlenen sonuçlar, uzun bir perfloroalkil gruba sahip olmanın şart olduğunu göstermiştir. Ayrıca yandan gelen sübstitüent de zorunludur çünkü aromatik halkada en azından polar bir sübstitüentin mesofaz oluşumu için gerekli olduğu düşünülür. Buna ilaveten moleküle bent bir yapı veren R_1 'in varlığı, tabakalı moleküler düzenlenme için gereklidir. Genellikle yandan gelen bir sübstitüent mesomorfik özellikleri azaltır ya da moleküler düzenlenme içindeki düzeni azaltır. Bu durumlarda yandan gelen sübstitüent enansiyotropik mesofazların çekirdeklenmesi için uzaysal şekile (bent yapıya) sebep olabilir (Takenaka, 1992).



61

$n = 6, 8, 10$ $R_1 = H, NO_2, CN, CH_3, F, Br$; $R_2 = OCH_3, F, CN, CF_3, H, C_4H_9, OC_{10}H_{21}, OC_6H_{13}$

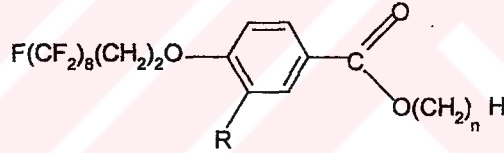
61a

$n = 10$; $R_1 = NO_2$; $R_2 = H$ *K 62 Sm 92 Iso* (Takenaka, 1992).

61b

$n = 10$; $R_1 = CN$; $R_2 = H$ *K 77 Sm 90 Iso* (Takenaka, 1992).

Bir başka çalışmada 2 ve 4 pozisyonlarında süstitüsyon tanımlanmıştır. Bileşik 62'de görülen serinin bütün üyeleri monotropik geçişler gösterir. Smektik A - Isotropik geçiş sıcaklığı ve entalpisi, heksil kısmı için mesomorfik karakterin bastırılmasıyla birlikte hidrokarbon kuyruğunun uzamasıyla azalır (Okamoto vd., 1997).

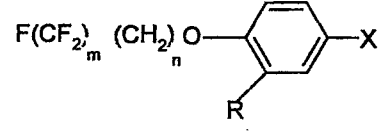


62

$n = 1-6$; $R = H, Br, NO_2$ (Okamoto vd., 1997).

Bileşik 61'nin aksine, bileşik 63 için benzen halkasında süstitüsyon (R) mesomorfizm meydana getirmek için gerekli değildir. Lameler sıvı kristal oluşturma kabiliyeti hidrokarbon/perflorlanmış segmentlerin (m/n) oranının, $n+m = 10$ ve 12 olduğundan az olmasını gerektirir. Kısmen florlanmış kısımların uzunluğunun (m+n) artışı sıvı kristal fazları kararlı kılar. Daha geniş mesomorfik alan 12 °C civarındadır. Sıvı kristal davranışın gözlemlendiği diğer üyeler için mesofaz, enansiyotropik olarak 1 °C ya da 2 °C üzerinde görülür. Üç fazlı davranışa sahip 28 °C mesofaz genişliği gösteren eşsiz bir bileşik benzoik türevlerindedir. Bu durumda sadece florlanmış kuyruk nedeniyle mesofazın geniş aralığının olduğunu düşünmek mümkün değildir. Çünkü hidrojen bağları meydana gelmektedir ve sonuçta gerçek florofobik etki maskelenir. Bundan başka sadece florofobik etkiye dayanan 30

°C üzerinde mesofaz genişliği gösteren enansiyotropik maddeleri işaret eden bir başka moleküler şekil de geliştirilmiştir (Guittard vd., 1999).



63

$$m = 0, 4, 6, 8$$

$$n = 4, 6, 8, 12$$

$$X = \text{CN}, \text{NO}_2, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CO}_2\text{H}, \text{COCH}_3$$

$$R = \text{H}, \text{CH}_3$$

Floroalkil gruplarının kimyasal ve termal kararlılığı, farklı spacerlarla mesofazları oluşturma yetenekleri ve moleküler şekilleri; display aygıtlarda uygulamalar için yeni sıvı kristal maddeleri elde etmek amacıyla mesogenik kiral bileşiklerin sentezi için ümit vericidir.

3.3.3 Ferroelektrik Sıvı Kristallerdeki (FLC) Uygulamaları

1975 yılında Meyer tarafından kiral smektik C fazında (SmC^*) ferroelektrikliğin keşfi ve 1980 yılında Clark ve Lagerwall tarafından ferroelektrik sıvı kristallerin elektrooptiksel aygıtlarda kullanılma teklifi, akademik ve endüstriyel araştırma alanında büyük bir uğraş yarattı. Sonradan, ferroelektrik sıvı kristal maddeler ve onların uygulamaları üzerine yaygın çalışmalar yapıldı. Gerçek sürede çalışan uzaysal ışık modülatörleri, yüksek-hızlı elektrooptik kepenklere ilaveten, tekrarlanan operasyonlarda çok yüksek hız gerektiren uygulamalar ve optiksel işlemler için hardware, ferroelektrik sıvı kristal teknolojisini yaymaya imkan sunar. Transistör ya da diğer aktif elemanlara ihtiyaç duyulmayan yüksek çözünürlüklü ekranlarda genellikle klasik nematik sıvı kristaller kullanılır. Prensip, ferroelektrik sıvı kristaller diğerlerinin yapmadığı sıvı kristal teknolojisini yapabilecek potansiyele sahiptir ve klasik twisted nematik ya da süper twisted nematik aygıtlar için ilginç alternatifler sunmak için kullanılırlar (Guittard vd., 1999).

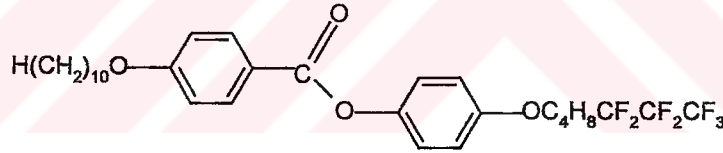
Moleküler yapı ve mesomorfik özellikler arasındaki ilişkiyi incelemek suretiyle, arzu edilir özellikte maddeler hazırlanmış, çeşitli moleküler dizaynlar yapılmış ve çok sayıda ferroelektrik sıvı kristaller sentezlenmiştir. Başlangıçta en azından çekirdekte iki aromatik halka ve sondaki zincirlerinin birinde kiral grup içeren iki uç zincire sahip maddeler

bulunmuştur. Fakat ferroelektrik özellikler kiral merkez olmadan da elde edilebilmektedir (Guittard vd., 1999).

Önceki çalışmalar perflorlanmış kuyruğun smektogenik karakteri üzerine dikkati çekmiştir. Mesogen bağlayıcısı yoluyla kiral üniteli F-alkillenmiş kısmın assosiyasyonu ise, çekici alternatifler sunmaktadır. Bu amaçla, iki ya da üç aromatik halka ve alifatik kiral kuyruk içeren ve diğer uçta kısmen florlanmış kuyruk bulunan çeşitli bileşik serileri hazırlanmıştır (Guittard vd., 1999).

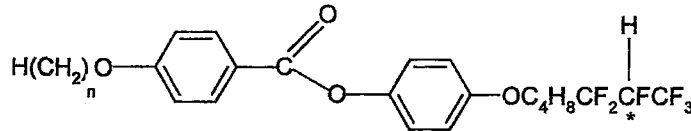
3.3.3.1 Kiral Merkez İçerenler

Soğurken Iso-SmA-SmC-B-K faz sırası gösteren bileşik 64'e, perflorlanmış zincirde bir asimetric karbonun girişi, eğimli SmC fazının kaybolmasına sebep olmuştur (bileşik 65). Bununla beraber diğer taraftan flor atomlarının sayısının artışı SmC fazının görünmesine yardım etmiştir ve belki de moleküldeki flor yoğunluğundaki artışla bu faz kararlı kılınır. 2-floro-oktanol yan zinciri içeren analoglarıyla karşılaştırıldığında 4-2H-perfloropropil-1-butanol'lü türevlerinin polarizasyonu oldukça küçüktür (50 nC cm^{-1} 'den aşağıda) (Liu ve Nohira, 1998).



64

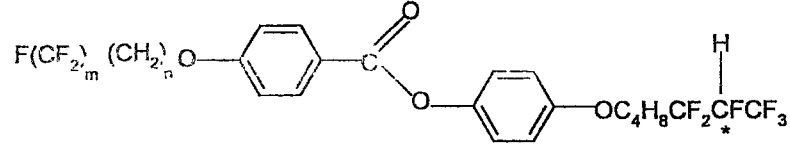
K (9.1 *B* 51.8 *SmC*) 66.4 *SmA* 104.5 *Iso* (Liu ve Nohira, 1998).



65

$n = 10$ *K* 70.9 (*B* 46.6) *SmA* 80.6 *Iso* (Liu ve Nohira, 1998).

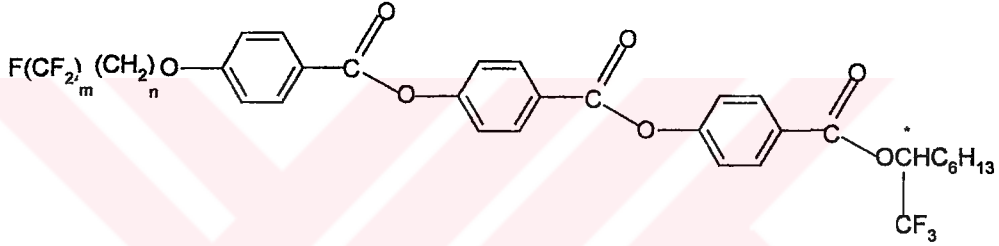
36



66

$m/n = 6/3$ K 80.0 (SmC ya da SmC^* 78.0) SmA 115.1 Iso (Liu ve Nohira, 1998).

Aynı serilerde lineer zincirin uzunluğunun faz sırasının modifikasyonuna sebep olması dikkate değerdir. Bu durum bileşik 67'de söz konusudur. Bu yapılar ferroelektrik SmC^* fazı ve paraelektrik A fazı SmA^* gösterirler. Bu gibi yapılarda, faz sırası florometilen ve metilen sırasının uzunluğuna bağlıdır (Guittard vd., 1999).



67

$m/n = 3/6$ K 122.6 SmC^* 144.6 SmA 151.0 Iso (Guittard vd., 1999).

67a

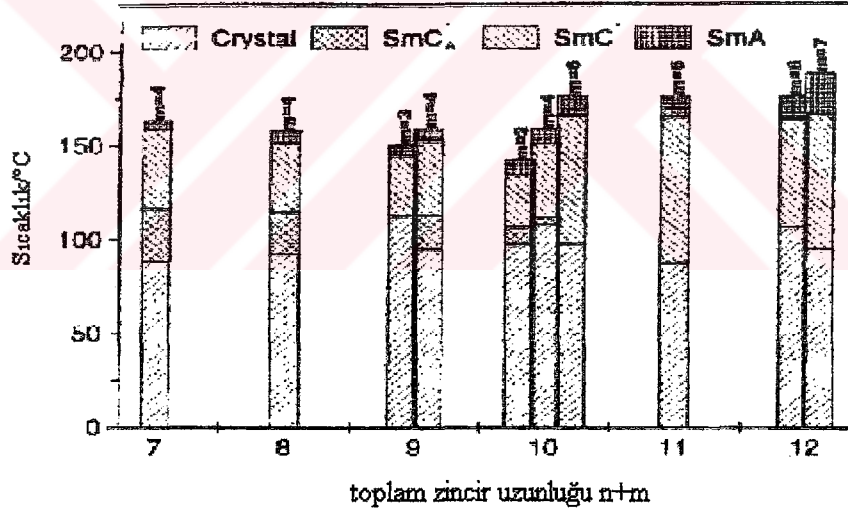
$m/n = 4/6$ K 108.0 SmC_A^* 111.7 SmC_{FI}^* 112 SmC 150 SmA 158.4 Iso (Guittard vd., 1999).

67b

Heliksel adımın hemen hemen sıcaklıktan bağımsız olabildiği bulunmuştur. Antiferroelektrik faz sırası göstermeyen bileşik 67a ile karşılaştırıldığında bileşik 67b oldukça geniş bir antiferroelektrik faz göstermektedir. Bununla beraber eğim açısı ve polarizasyon aynı düzendedir. Bu bileşik 67 serisinin diğer üyeleri için bulunan mesofaz çeşitleri ve mesofaz aralıkları Çizelge 3.2 de ve Şekil 3.4 de görülmektedir (Guittard vd., 1999).

Çizelge 3.2 Bileşik 67 serisinin geçiş sıcaklıkları (°C) (Nguyen vd., 1999).

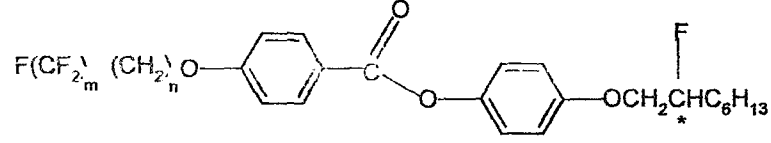
m	n	K	SmC _A *	SmC*	SmA	Iso				
2	8	●	97.4	●	106.9	●	133.8	●	142	●
4	3	●	88.2	●	116.6	●	159	●	164	●
4	4	●	92.4	●	115	●	152	●	158	●
4	5	●	95	●	113	●	153	●	160	●
6	4	●	97.6	●		●	166	●	177	●
6	5	●	87.6	●		●	165.5	●	177	●
6	6	●	106.8	●		●	164	●	177	●
7	5	●	95.1	●		●	166.8	●	189	●



Şekil 3.4 Toplam zincir uzunluğunun geçiş sıcaklığına karşı grafiği (Nguyen vd., 1999).

Bileşik 68 ve bileşik 69 serilerinde görülen mesofaz aralıkları karşılaştırıldığında; karbonoiloksi grubunun yönelmesi şiddetli bir şekilde mesomorfik davranışı etkilemektedir. Mesomorfik hal göstermemesine rağmen monosiklik türevleri (bileşik 70), oda sıcaklığında SmC* fazlı sıvı kristal geçişler göstermesi için fenilpirimidinlerin serilerinin hakiki sıvı kristal karışımlarına ferroelektrik sıvı kristal dopant olarak kullanılmıştır (Guittard vd., 1999).

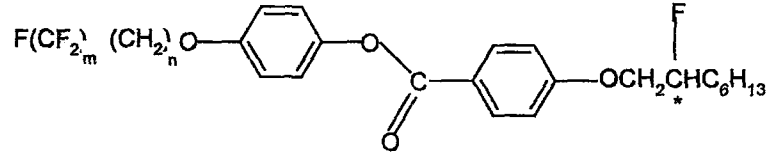
38



68

m ya da n = 3, 4

m/n = 4/3 K 62.6 SmX 65.3 SmC* 103 SmA 119.6 Iso (Guittard vd., 1999).



69

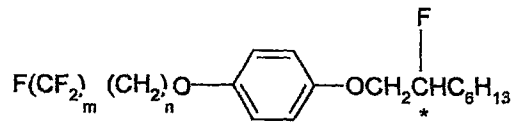
m ya da n = 3, 4

69a

m/n = 4/3 K (76.0 SmC*) 79.4 SmA 129.2 Iso (Guittard vd., 1999).

69b

m/n = 6/3 K 83.7 SmC* 92.0 SmA 149.5 Iso (Guittard vd., 1999).



70

m ya da n = 3, 4 (Guittard vd., 1999).

Bileşik 68 serisinin diğer üyeleri için bulunan mesofaz çeşitleri ve mesofaz aralıkları Çizelge 3.3 de, bileşik 69 serisinin diğer üyeleri için bulunan mesofaz çeşitleri ve mesofaz aralıkları Çizelge 3.4 de verilmiştir.

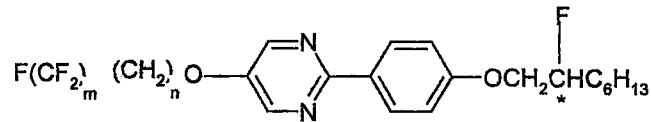
Çizelge 3.3 Bileşik 68 serisinin geçiş sıcaklıkları (°C) (Liu ve Nohira, 1997a).

m+n	m	n	K	SmX	SmC*	SmA	Iso
7	3	4	•	85.7	-	• 93	• 106.3
8	2	6	•	97	-	• 101.2	•
8	3	5	•	85.6	-	(• 84)	• 113
8	4	4	•	93.8	-	• 107	• 119.4
9	3	6	•	88.7	-	(• 85)	• 111.2
9	4	5	•	76.1	(• 43.8)	• 98.4	• 120.4
9	6	3	•	74.1	-	• 121.2	• 141.6

Çizelge 3.4 Bileşik 69 serisinin geçiş sıcaklıkları (°C) (Liu ve Nohira, 1997a).

m+n	m	n	K	SmC*	SmA	Iso
7	3	4	•	-	• 83.5	• 113.3
8	2	6	•	-	• 89.3	• 107.2
8	3	5	•	-	• 63.4	• 121.1
8	4	4	•	-	• 79.8	• 128.8
9	3	6	•	-	• 89.0	• 119.5
9	4	5	•	-	• 62.8	• 129.7

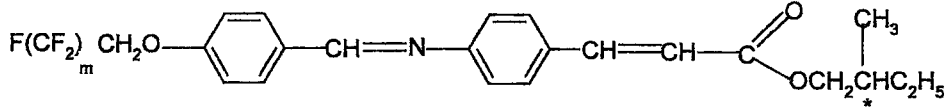
Hem kiral merkezde, hem de uç pozisyonda flor atomu içeren bileşik 71 serileri fenilpirimidinden türetilir. Baştan aşağı bu seri enansiyotropik kiral smektik C fazı gösterir. Akiral kısımda florun yoğunluğunun artışı smektik A fazı yerine, kiral smektik C fazını ortaya çıkarır. Fakat bir de saf halde geniş polarizasyon gösterir (Liu ve Nohira, 1997b).



71

m = 2-4, 6; n = 3-6, 8, 9 (Liu ve Nohira, 1997b).

İki aromatik halka arasında Schiff bazı içeren sinamat türevlerinde (bileşik 72) 1, 3, 6 ya da 7 diflorometilen üniteli florlanmış kuyruğun uzunluğunun artmasının, SmC fazı yerine SmA fazının kararlılığını çoğalttığı görülür. Hidrokarbon homologlarıyla karşılaştırıldığında, lineer kuyruğun sonunda flor atomlarının varlığı, hidrokarbon homologlarından daha yüksek sıcaklıklarda mesofazı kararlı kılar. Hidrokarbon homologlarında SmB fazı görülürken, flor ile hidrojenin usule uygun süstitüsüyonu SmC fazıyla SmB fazının yer değiştirmesini sağlar (Cumming vd., 1996).

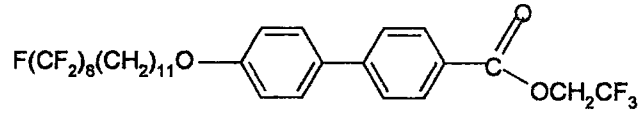


72

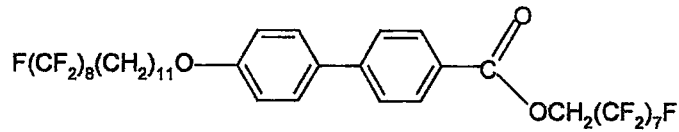
$m = 1, 3, 6, 7$ (Cumming vd., 1996).

3.3.3.2 Kiral Merkez İçermeyenler

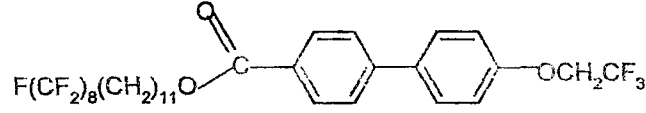
Sondaki pozisyonda iki perflorlanmış kuyrukla (bileşik 74) ya da bir perflorlanmış kuyruk ve bir triflorometilen grupta süstitüe olmuş (bileşik 73, 75) biaril türevleri içeren akiral polifilik moleküller çalışılmıştır. Bu bileşikler alışılmışın dışında ferroelektrik sıvı kristal özellikler gösterirler. Bileşik 75'in 19 °C olan sıcaklık aralığına sahip SmC faz gösterdiği bulunmuştur (Guittard vd., 1999).



73



74



75

Ferroelektrik özellikler için kiral merkezin şart olmadığı dikkat çekicidir. Çünkü tıpkı banana moleküllerde olduğu gibi, moleküler şekil de bu karaktere sahip olabilmektedir (Guittard vd., 1999).

DSC, polarizasyon mikroskobu, dielektrik ölçümler ve eğim açılarından elde edilen sonuçlar; çoğu durumda aynı molekül içinde kiral merkezin, perflorlanmış kuyruğun ve mesogenik çekirdeğin assosiyasyonunun ferroelektrik termotropik sıvı kristallerin eldesi için önemli bir konu olduğunu göstermektedir (Guittard vd., 1999).

Florun etkisi sıvı kristal alanında yeni gelişmelere yol açmıştır. Bu bakımdan florun bazı özelliklerinin vurgulanması önemlidir:

- Mesogenik çekirdekte iyi bir süstitüent olmasına müsaade eden güçlü elektronegatifliği,
- Sıvı kristal özelliklerin çekirdeklenmesi için uygun durumda özel şartlar altında mikrofazik ayrıma sebep olmasına izin veren güçlü uygunsuzluğu.

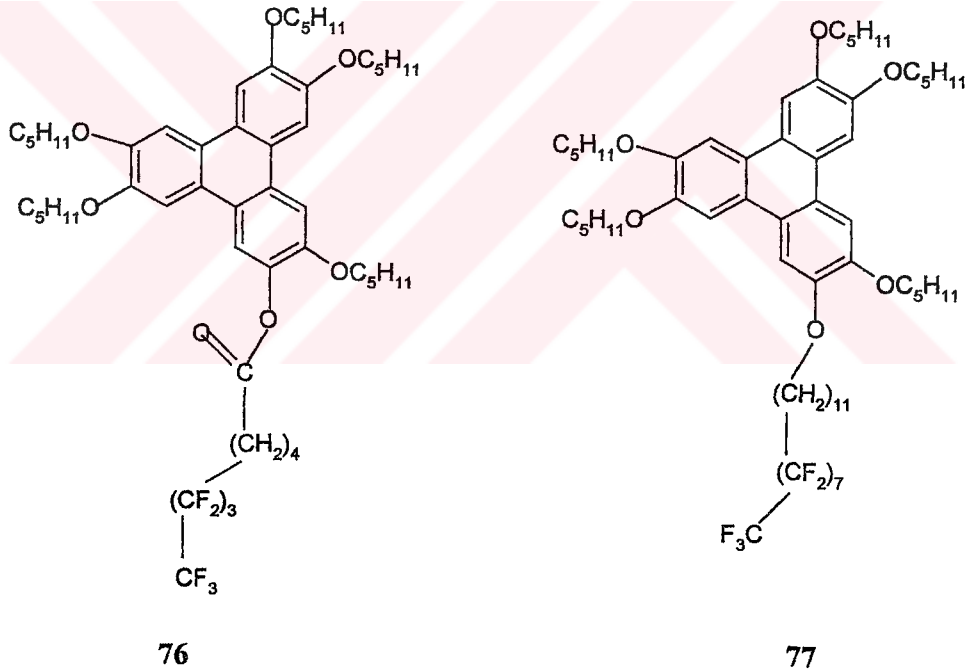
Bunlardan başka; poliblok ya da Schiff bazı içeren ya da içermeyen banana-shaped sıvı kristallerde olduğu gibi kiral bir merkezli ya da merkezless ferroelektrik özellikleri önceden görmek de mümkündür. Bu özellikler ilk olarak hidrojen bağı içermeyen monosiklik sıvı kristallere müsaade eder. Üstelik organoflorlanmış kısımlar sıvı kristal gelişiminde daha az tanımlanmış fakat çok iyi bilinen yüzey aktif madde özelliklerine sahiptir. Bunların belirli yüzey aktif madde özellikleri hidrokarbon homologlarıyla karşılaştırıldığında düşük konsantrasyonlarda ortaya çıkar. Bu sebepten dolayı florlanmış bileşikler oto yağlama ya da kaplama gibi kullanım alanı bulmaktadır (Guittard vd., 1999).

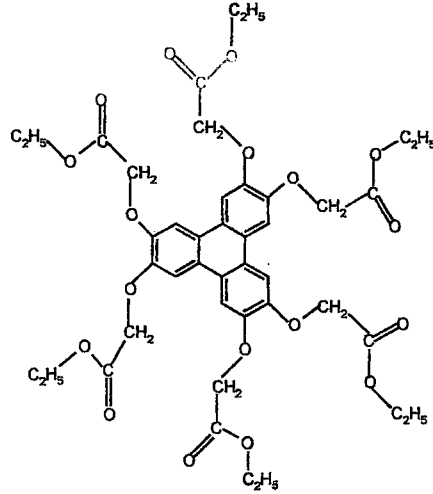
3.4 Florokarbon Zinciri İçeren Diskotik Mesogen Türleri

Florokarbon zincirleri içeren bileşikler, supramoleküler özelliklerinden dolayı artan bir ilgiye sahiptirler. Aromatik ve alifatik parçalar için florokarbonların azalan benzerliği nedeniyle, amfifilik davranış gösterir ve yüksek düzenli yapılar oluşturmak için yönelirler. Bu alışılmamış katı hal yapılarına ve özellikle sıvı kristalliğe ilginç yüzey aktif madde etkileri ve karışık davranış verir (Dahn vd., 1995).

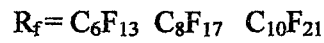
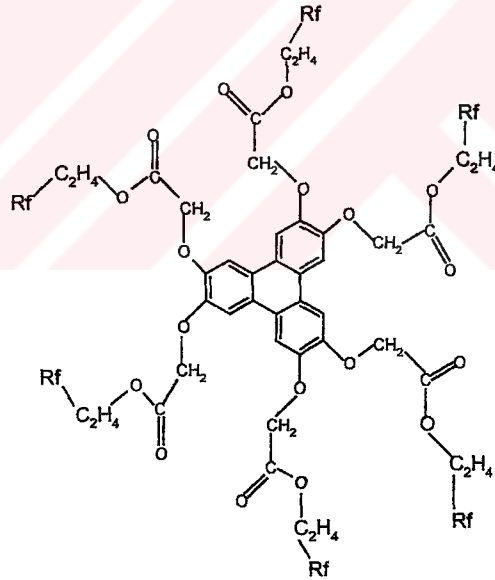
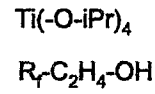
$CF_3(CF_2)_n(CH_2)_mCH_3$ gibi diblok moleküllerin, hem düşük molekül ağırlıklı parçalar ve hem de mikroblok polimerler gibi sıvı kristal davranış gösterdiği bilinir. Çubuksu moleküllere kısmi florlanmış alkil zincirlerinin takılmasıyla, hibrid kuyruk sübstitüeli kalamitikler, moleküler yüzeyde çeşitli birbirine uymayan segmentlerden oluşur. Bazı sistemler mikrofaz ayırımına meyilli olur ve buna ilaveten başlıca lameler yapılar oluşturur. Meydana gelen smektik fazlar, yan zincir uzunluğuyla monoton bir şekilde artmış berraklaşma sıcaklıkları ile artan kararlılık gösterir (Dahn vd., 1995).

Mesogenlerin ikinci önemli sınıfı olan fonksiyonel diskotikler sistemlerde florokarbon-hidrokarbon zincir arası etkileşmeler ilginç bir konu olduğu için kendini göstermektedir. Yan zincirlerin kısmi florlanmasıyla dikkat çeken mesofaz kararlılığı kavramı diskotik sistemlerde de yaygındır. Monoperfloroalkillenmiş bileşik 76-77 ve diğer bileşikler 78-81 için diskotik çekirdek olarak trifenilen kullanılmıştır (Dahn vd., 1995).





78



79

80

81

Şekil 3.5 Hekzaperfloroalkillenmiş trifenilen türevlerinin sentezi (Dahn vd., 1995).

Dört tane florlanmış karbon atomuna sahip tek ester bağlı C₉'lu zincir içeren bileşik 76, florlanmamış trifenilenlere benzer davranış göstermektedir. Bileşik 77'deki tek C₁₉ zincirinin uzunluğu, kritik limiti aşar. Bu trifenilen türevi 55 °C'de erimektedir. Fakat polarizasyon

mikroskobu ya da DSC ölçümleriyle yapılan çalışmalarda LC davranışa rastlanmamıştır. Molekülün düzensiz geometrisi ve $-(CF_2)$ segmentlerinin kristalizasyona doğru yönelimi LC özellikleri bastırmaktadır. Simetrik süstitüe trifenilenlerin (bileşik 79, 80 ve 81) DSC ile belirlenen faz davranışı Çizelge 3.5 de görülmektedir. Bunlar için berraklaşma noktası gözlenemeyebilir çünkü 215 °C civarında bozulma meydana gelir. Başlangıç maddesi Şekil 3.5 de görülen hekzaetil ester (bileşik 78) ile karşılaştırıldıklarında erime noktaları oldukça düşüktür ve 30 °C'den 115 °C'ye yukarısına kadar sapmaktadır. Mesofaz stabilizasyonu, yandan gelen zincirlerin birbirine uymayan florlanmış ve florlanmamış kısımlarının ayrımıyla açıklanabilir ve buna ilaveten kolumnar yapılara sebep olur. Monoflorlanmış bileşiğin düşük berraklaşma noktası, tek florlanmış zincir tarafından kolumnar paketlenmeye rahatsızlık oluşturabilir (Dahn vd., 1995). Bileşik 76-81 için tüm bilgiler Çizelge 3.5 de özetlenmiştir.

Çizelge 3.5 Mono- ve hekzaperfloroalkillenmiş trifenilenlerin faz davranışı (Dahn vd., 1995).

Bileşik	Faz davranışı
76	K 38 D _h 98 Iso
77	K 55 Iso
78	K 122 D _h 172 Iso
79	K 30 D _h 210 bozunma
80	K 47 D _h 217 bozunma
81	K 115 D ₇ 215 bozunma

Diskotik sistemlere kısmen florlanmış alkil zincirlerinin girişi, termodinamik, yapısal ve dinamik özellikleri çok kuvvetli bir şekilde etkiler ve mesofazı da genişletmenin çok yönlü bir yoludur. Bu yapılar anlamlı bir şekilde normallerinden farklı olmamaktadır ve mesofaz yapısı esasen değişmez. Yandan gelen zincirlerin uzunluğuna uyan daha geniş iç kolumnar boyutlar gösterir (Dahn vd., 1995).

4. MATERYAL

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

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

Kullanılan Madde	Firma Adı	Katalog Numarası
Aseton	Teknik	
Bakır(II) asetat	Fluka	61146
1-Bromodekan	Merck	801676
Dietileter	Teknik	
2,4-Dihidroksibenzaldehit	ABCR	A12868
Dimetilformamid	Merck	103034
Etil alkol	Teknik	
Etanol (%96)	Merck	100971
Etil asetat	Teknik	
Fe tozu	Riedel	065427
n-Hekzan	Teknik	
Hidroklorik asid (%37)	Merck	100314
4-Hidroksibenzaldehit	Merck	804536
Kloroform	Teknik	
Magnezyum sülfat	Merck	106067
Metanol	Teknik	
S(-)-2-Metil-1- butanol	Fluka	806031

Çizelge 4.1 in Devamı

Kullanılan Madde	Firma Adı	Katalog Numarası
4-Nitrofenol	Merck	820896
Piridin	Merck	822301
Potasyum hidrojen karbonat	Merck	4852
Potasyum hidroksit	Merck	105032
Potasyum karbonat	Merck	104928
Seasand extra pure	Merck	107711
Silica gel 60	Merck	109385
Sodyum bikarbonat	Teknik	
Sodyum klorür	Teknik	
Toluen	Merck	108323
p-Toluensulfonik asid	Merck	822308
p-Toluensulfonil 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 Laboratuvar'ında; DSC (Diferansiyel Termal Analiz) ölçümleri ise Martin-Luther Üniversitesi'nde alınmıştır.

Sentezlenen ürünler ve başlangıç maddelerinin UV spektrumları kloroform çözeltisinde Agilent 8453 marka UV/VIS spektrometresinde ölçülmüştür.

FTIR spektrumları kloroform çözeltisi ve sodyum klorür tabletleri kullanılarak Perkin Elmer marka FTIR spektrometresinde alınmıştır.

NMR (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) spektrumları kloroform-D (CDCl_3 'da) 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.

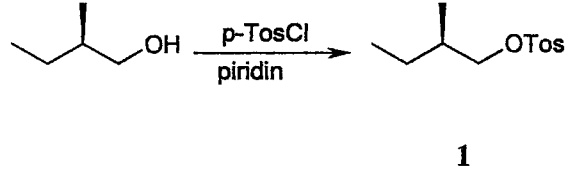
Sıvı kristal incelemeleri için Leitz Laborlux 12 Polarizasyon Mikroskobu ve Linkam TMS93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcılı tabla; DSC termogramları için Perkin-Elmer DSC cihazları kullanılmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu

5.1.1 (S)-2-Metilbutiltosilat Bileşiğinin Sentezi

(S)-2-Metilbutiltosilat (1) (Otterholm vd., 1987) ($C_{12}H_{18}O_3S$; 242.337 g/mol):



Reaktifler: 80 mmol S(-)-2-Metil-1-butanol

96 mmol p-Toluensulfonil klorür

100 mL Piridin

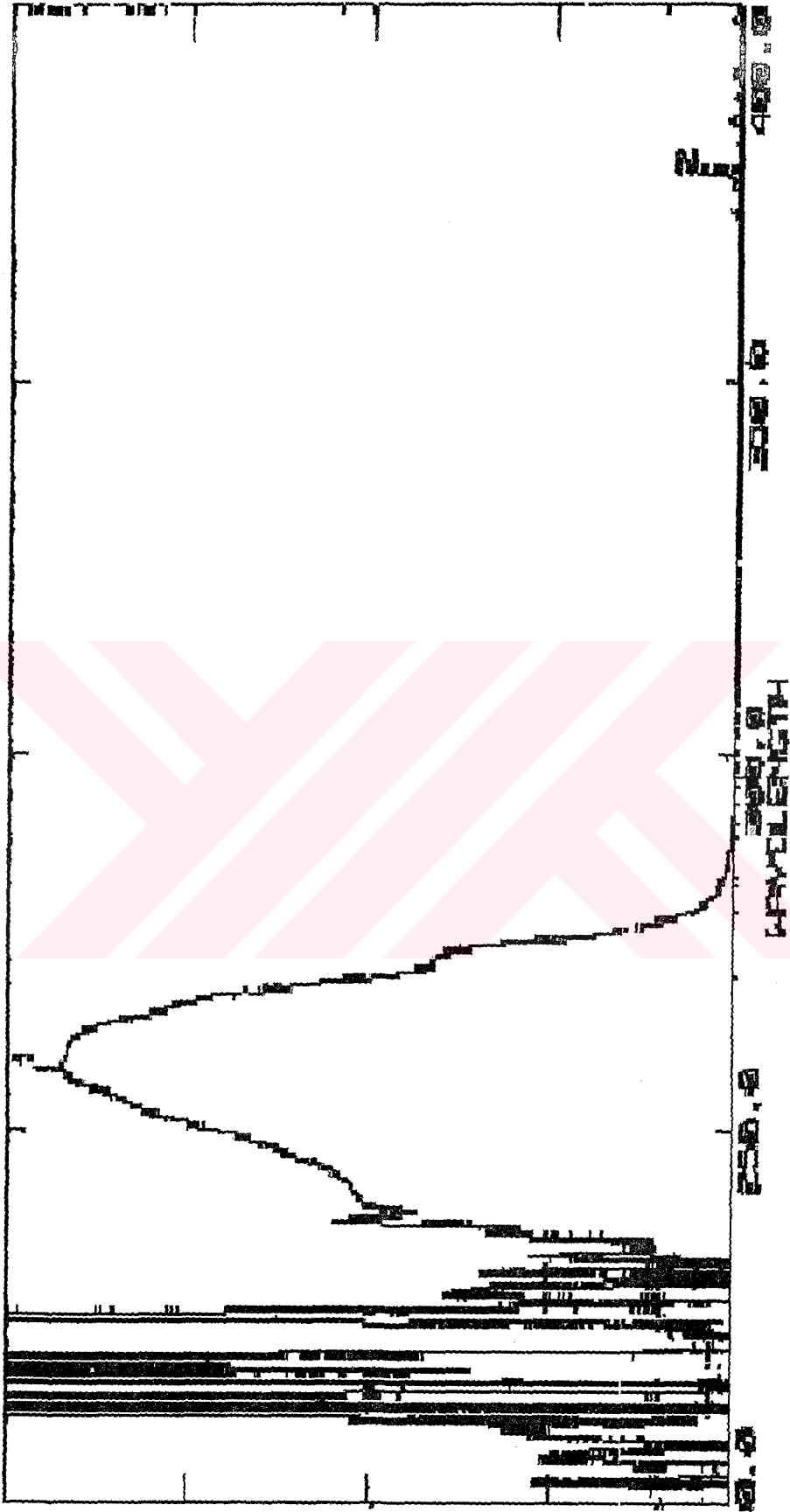
(S)-2-Metilbutiltosilat (1) bileşiğinin sentezi için S(-)-2-metil-1-butanol'ün (80 mmol) piridin (100 mL) içindeki çözeltisi buz banyosuna alındıktan sonra üzerine 0 °C'de kısım kısım p-toluensulfonil klorür (96 mmol) eklenir ve 24 saat karıştırılır. Elde edilen madde beher içindeki buzlu su karışımına 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 (1) bileşiğinin yapısı UV ve FT-IR spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 5.1-Şekil 5.2).

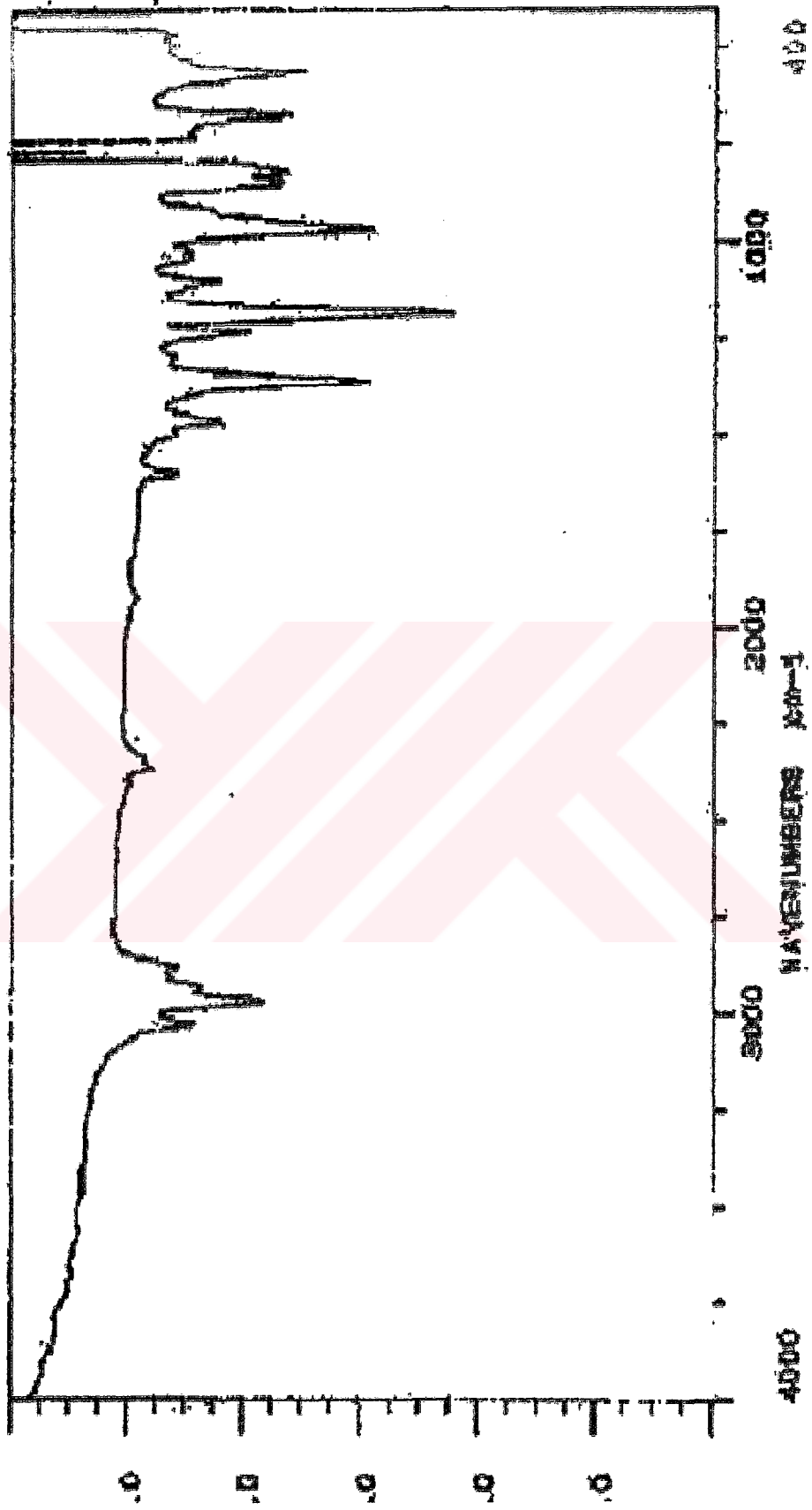
Verim: 17.84 g (%92) açık sarı sıvı.

UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 258.0$.

IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 3029$ (aromatik C-H gerilmesi), 2028, 2902 (-CH₃, -CH₂, -CH, C-H gerilmesi), 1150-1400 (SO₂ gerilmesi).



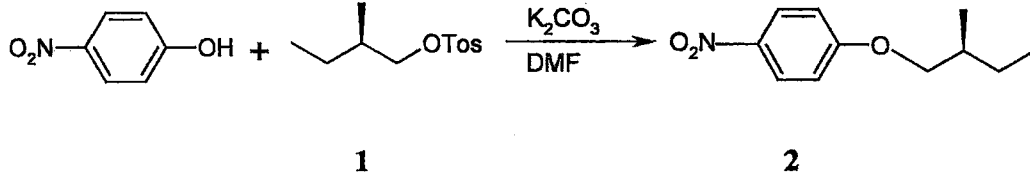
Şekil 5.1 Bileşik 1'in UV spektrumu



Şekil 5.2 Bileşik 1'in IR spektrumu

5.1.2 (S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen Bileşığının Sentezi

(S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (2) (Bilgin-Eran vd., 2001) ($C_{11}H_{15}NO_3$; 209,245 g/mol):



Reaktifler: 10 mmol p-Nitrofenol

11 mmol (S)-2-Metilbutiltosilat (1)

37.5 mL DMF

11 mmol K_2CO_3

(S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (2) bileşığının sentezi için (S)-2-Metilbutiltosilat (1) (11 mmol), p-nitrofenol (10 mmol) ve K_2CO_3 (11 mmol), DMF'de (37.5 mL) çözülür ve 150 °C'de Ar atmosferinde geri soğutucu altında 5 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/5:1) ile kontrol edilir. Karışım silikajel üzerinden kloroform yardımıyla süzülür ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen (S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (2) bileşığının yapısı UV, FT-IR ve 1H -NMR spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 5.3-Şekil 5.5).

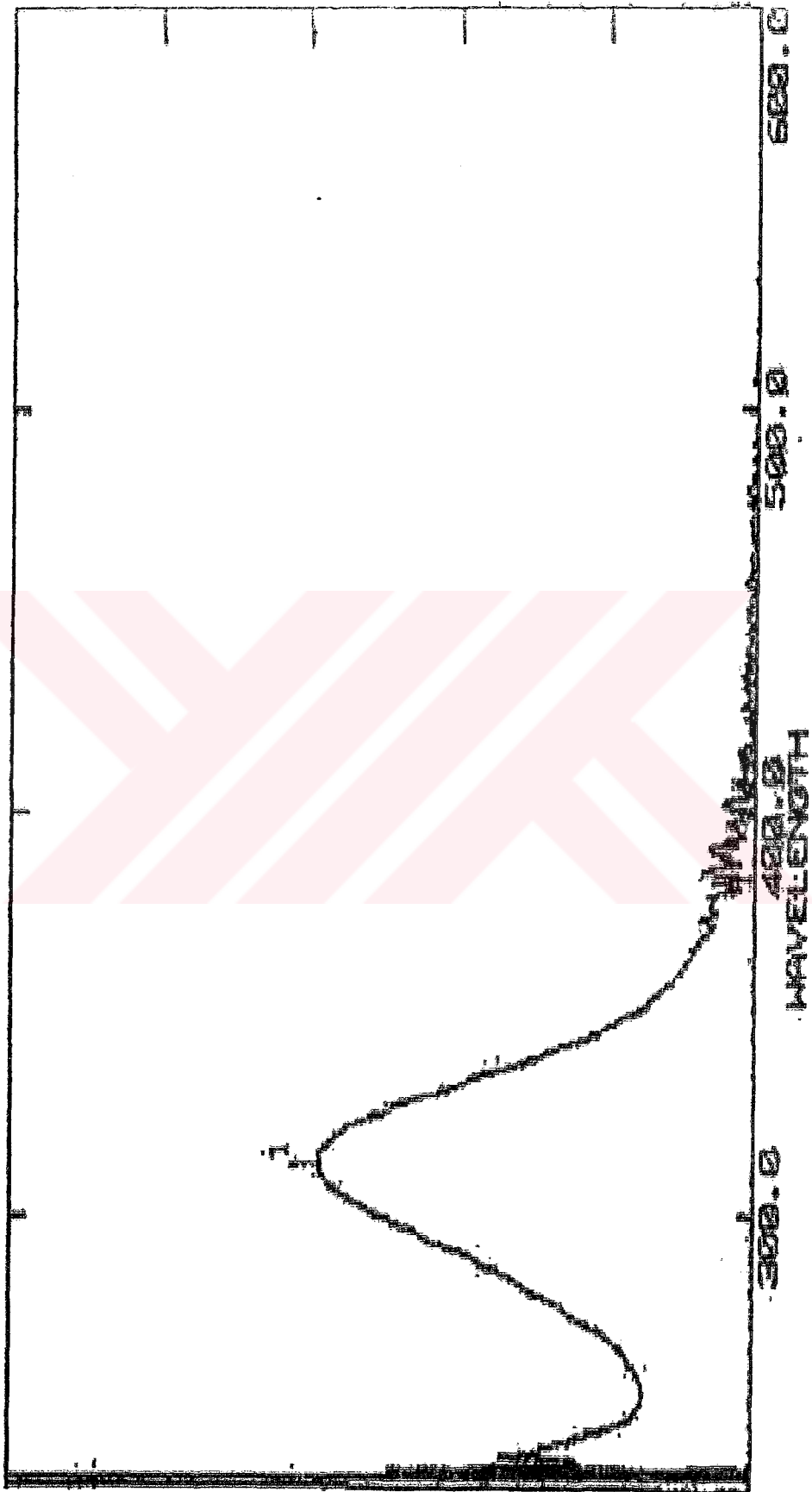
Saflaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1)).

Verim: 1.02 g (%49) sarı sıvı.

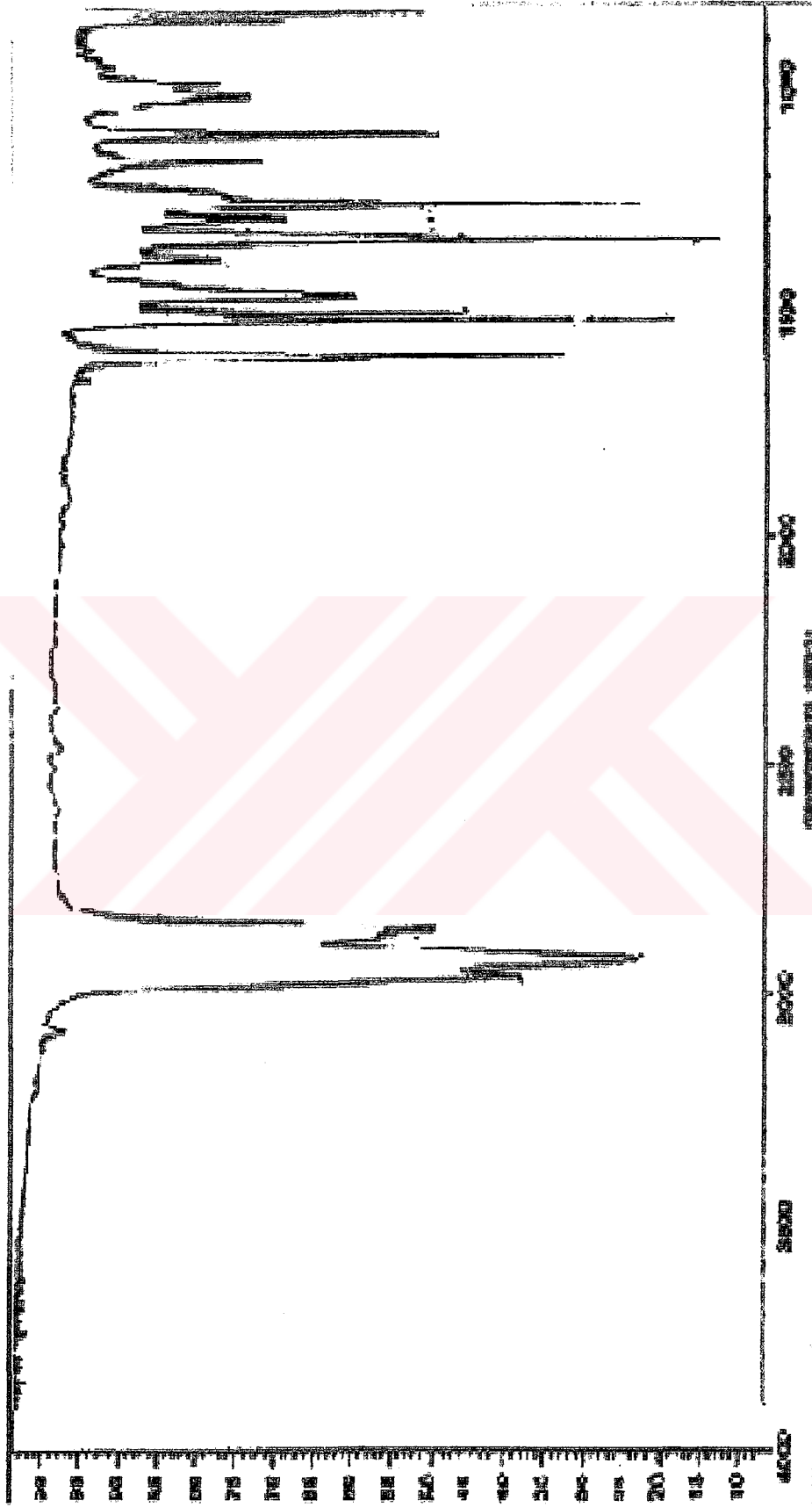
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 313.0$.

IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 1520, 1331$ ($-\text{NO}_2$ gerilmesi), 2960, 2926, 2874 ($-\text{CH}_3, -\text{CH}_2, -\text{CH}, \text{C-H}$ gerilmesi), 1609 (aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi), 1465 ($-\text{CH}_3$ eğilmesi), 1259 (alkil aril eter C-O-C gerilmesi).

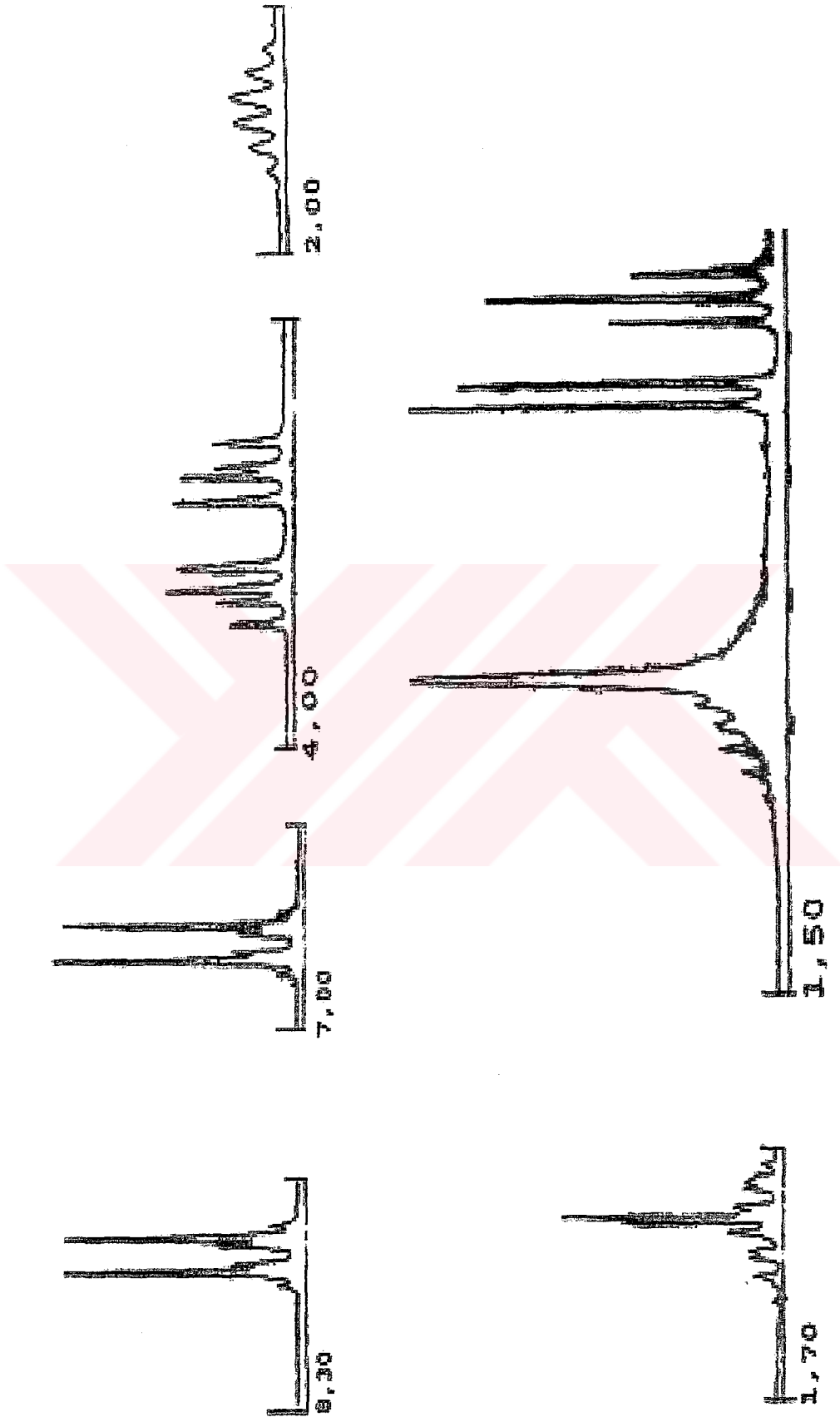
1H -NMR: $\delta(\text{ppm}) = 8.19, 6.94$ (2d, $J \approx 9$ Hz; aromatik H), 3.91, 3.83 (2dd, $J \approx 6.5$ Hz ve $J \approx 9$ Hz; OCH_2), 1.87-1.76, 1.63-1.50, 1.29-1.18 (3m; CH, CH_2), 1.04 (d, $J \approx 6.5$ Hz; CH_3), 0.86 (t, $J \approx 6.5$ Hz; CH_3).



Şekil 5.3 Bileşik 2'nin UV spektrumu



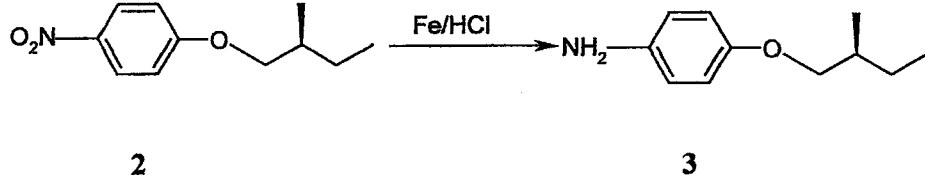
Şekil 5.4 Bileşik 2'nin IR spektrumu



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

5.1.3 (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin Bileşiğinin Sentezi

(S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (3) (Eran-Bilgin vd., 2001) ($C_{11}H_{17}NO$; 179.263 g/mol):



Reaktifler: 10 mmol (S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (2)

55 mmol Fe Tozu

0.3 mL HCl (%20)

25 mL EtOH

5 mL H₂O

11.5 mmol NaHCO₃

(S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (3) bileşiğinin sentezi için (S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (2)'in (10 mmol) EtOH içindeki çözeltisi üzerine, %20 HCl (0.3 mL), H₂O (5 mL) ve kısım kısım Fe tozu (55 mmol) eklenir ve 110 °C'de Ar atmosferinde geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edildikten sonra, NaHCO₃ ilave edilerek 1 saat daha kaynatılmaya devam edilir. Karışım silikajel üzerinden sıcak EtOH yardımıyla süzülür ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (3) bileşiğinin yapısı UV, FT-IR ve ¹H-NMR spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 5.6-Şekil 5.8).

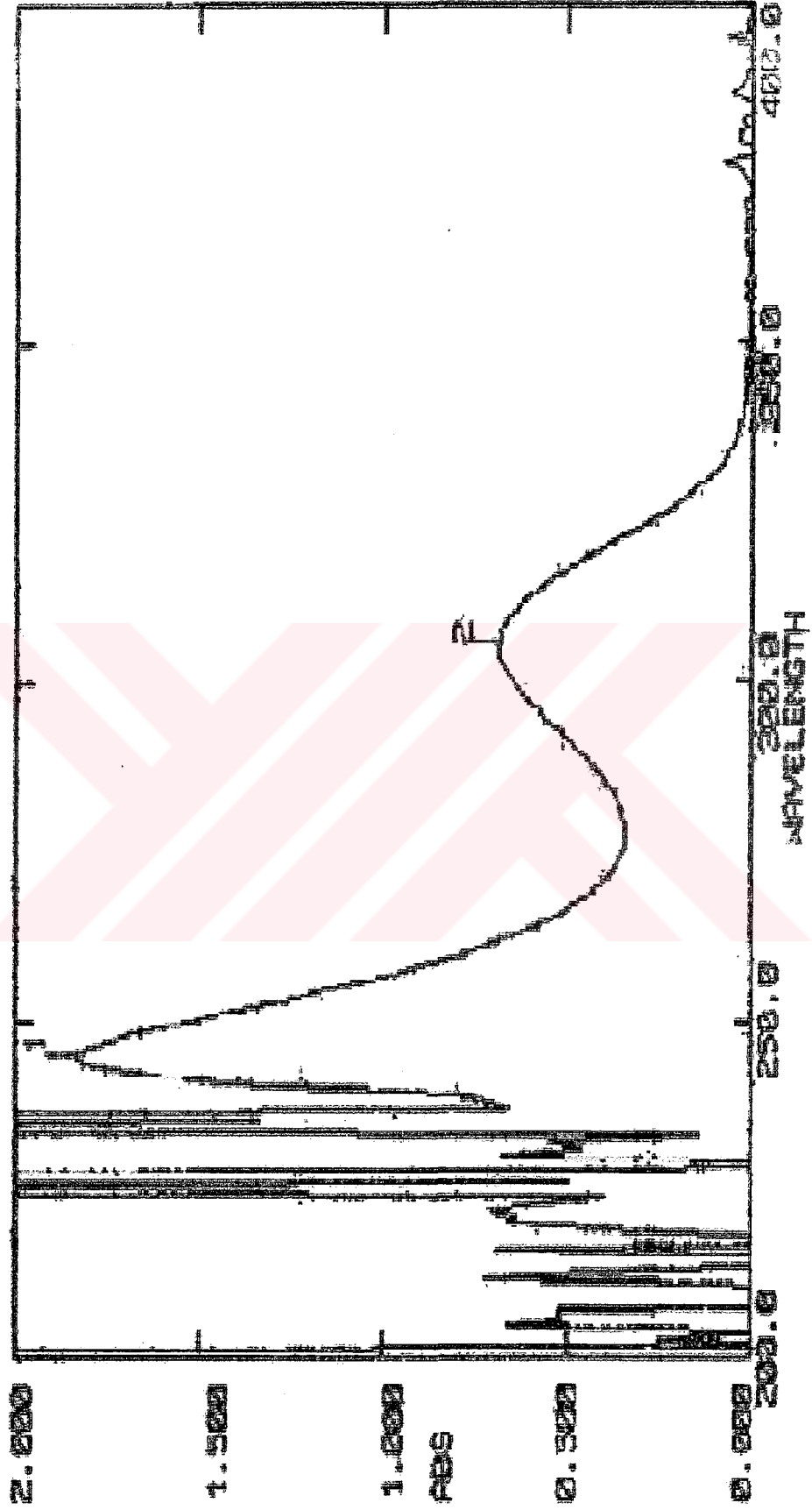
Saflaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (10:1)).

Verim: 1.65 g (%92) sarı yağimsı madde.

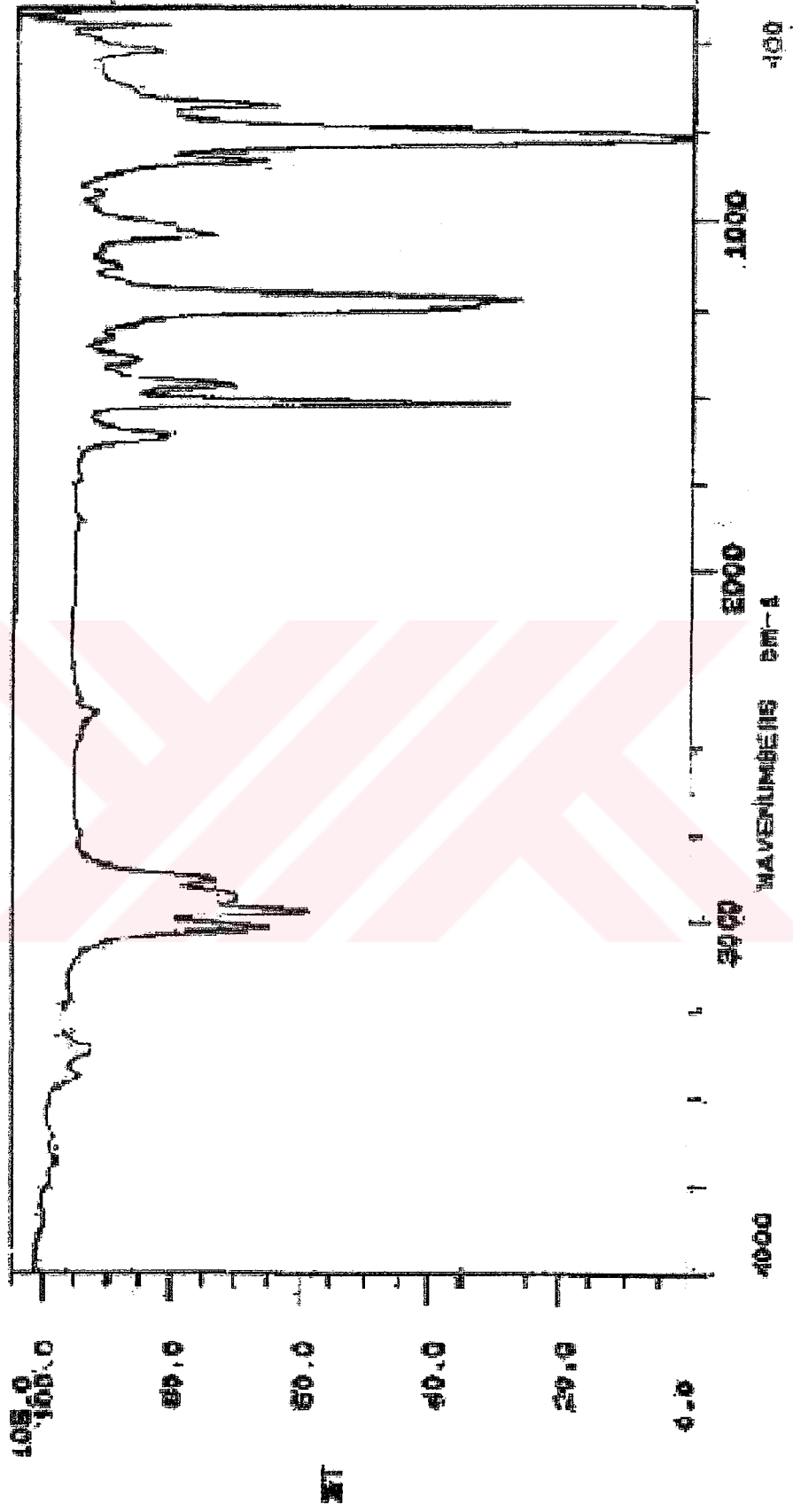
UV-VIS: λ(nm) = 245.0, 306.0.

IR: γ(cm⁻¹) = 3439, 3361 (-NH₂ gerilmesi), 3029 (aromatik C-H), 2978, 2927, 2876 (-CH₃, -CH₂, -CH, C-H gerilmesi), 1626 (-NH₂ eğilmesi), 1523 (aromatik C=C gerilmesi), 1472 (-CH₃ eğilmesi), 1242 (alkil aril eter C-O-C gerilmesi).

¹H-NMR: δ(ppm) = 6.75, 6.64 (2d, J ≈ 9 Hz; aromatik H), 3.75, 3.65 (2dd, J ≈ 6.5 Hz ve J ≈ 9 Hz; OCH₂), 3.41 (s, geniş; NH₂), 1.87-1.76, 1.63-1.50, 1.29-1.18 (3m; CH, CH₂), 1.04 (d, J ≈ 6.5 Hz; CH₃), 0.84 (t, J ≈ 6.5 Hz; CH₃).



Şekil 5.6 Bileşik 3'ün UV spektrumu

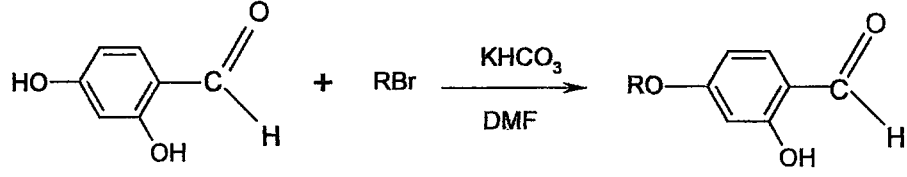


Şekil 5.7 Bileşik 3'ün IR spektrumu



Şekil 5.8 Bileşik 3'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5.1.4 4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehyt Bileşiklerinin Sentezi



4a-c

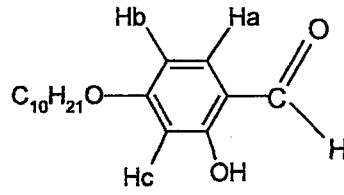
4a: R= -C₁₀H₂₁

4b: R= -(CH₂)₆C₄F₉

4c: R= -(CH₂)₄C₆F₁₃

4a-c bileşiklerinin sentezi için DMF çözültisi içindeki 2,4-dihidroksibenzaldehyt üzerine KHCO₃ ve uygun alkil bromür eklenerek, 160 °C'de Ar atmosferinde geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/5:1) ile kontrol edildikten sonra; çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulup katı haldeki ürün kloroform yardımıyla silikajel üzerinden süzülür. Kloroform döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen **4a-c** bileşiklerinin yapısı UV-VIS, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 5.9-Şekil 5.19).

4-Desiloksi-2-hidroksibenzaldehit (4a) (Claramunt vd., 1999) ($C_{17}H_{26}O_3$; 278.395 g/mol):**4a**

Reaktifler: 10 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldehit

10 mmol 1-Bromodekan

20 mL DMF

10 mmol $KHCO_3$

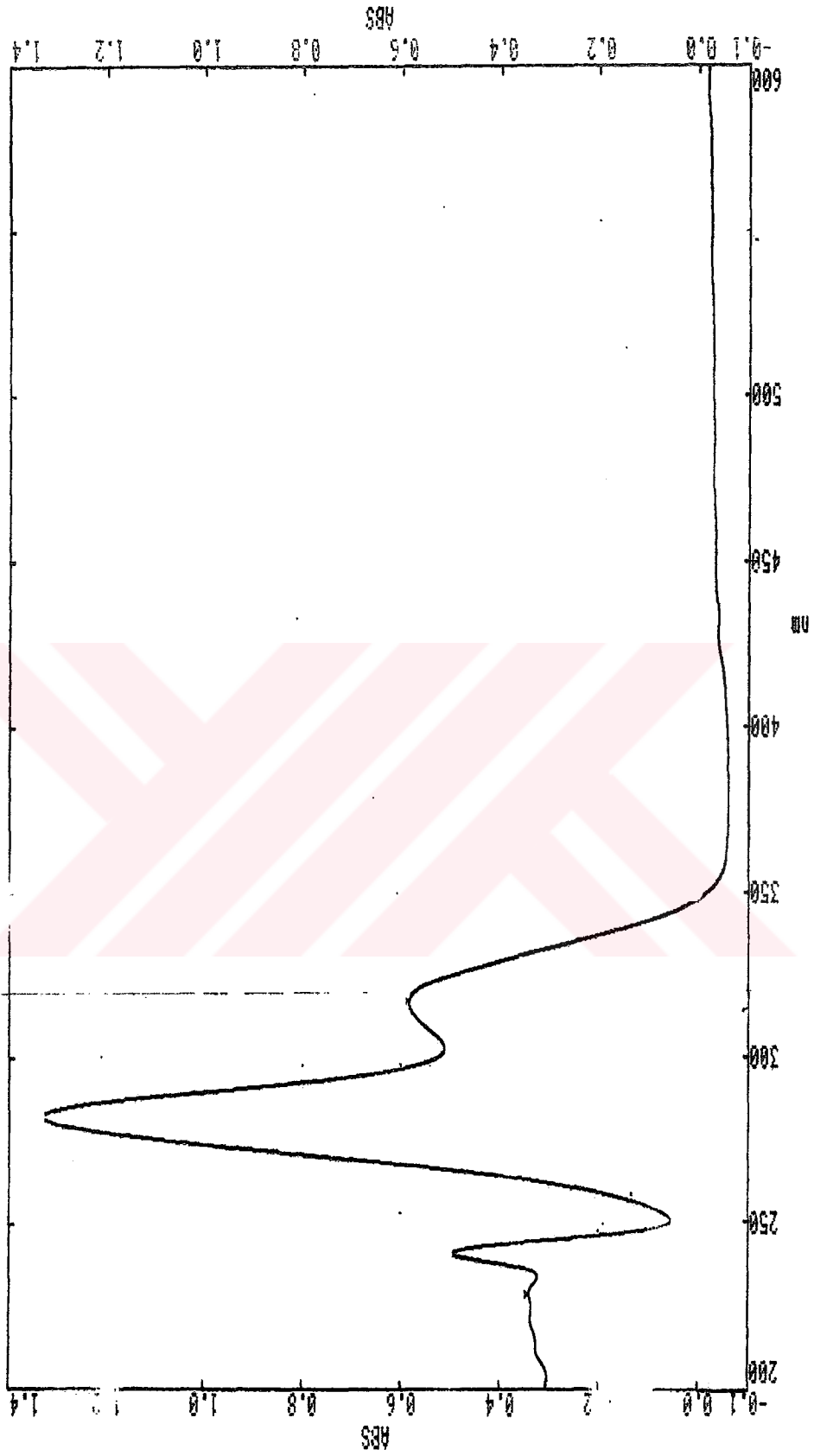
Safılaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1)).

Verim: 1.95 g (%70) beyaz kristaller.

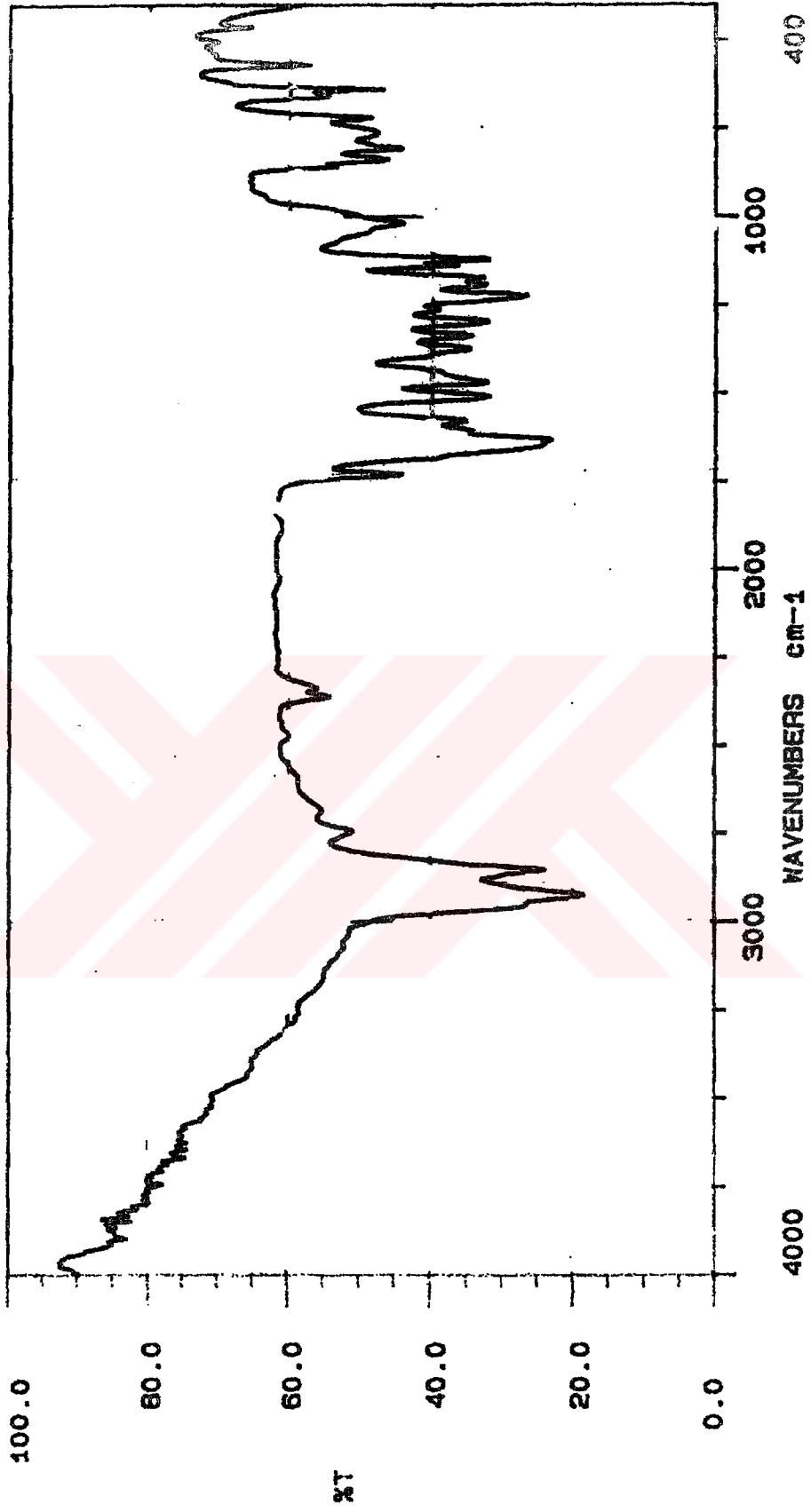
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 281.9, 316.8$.

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

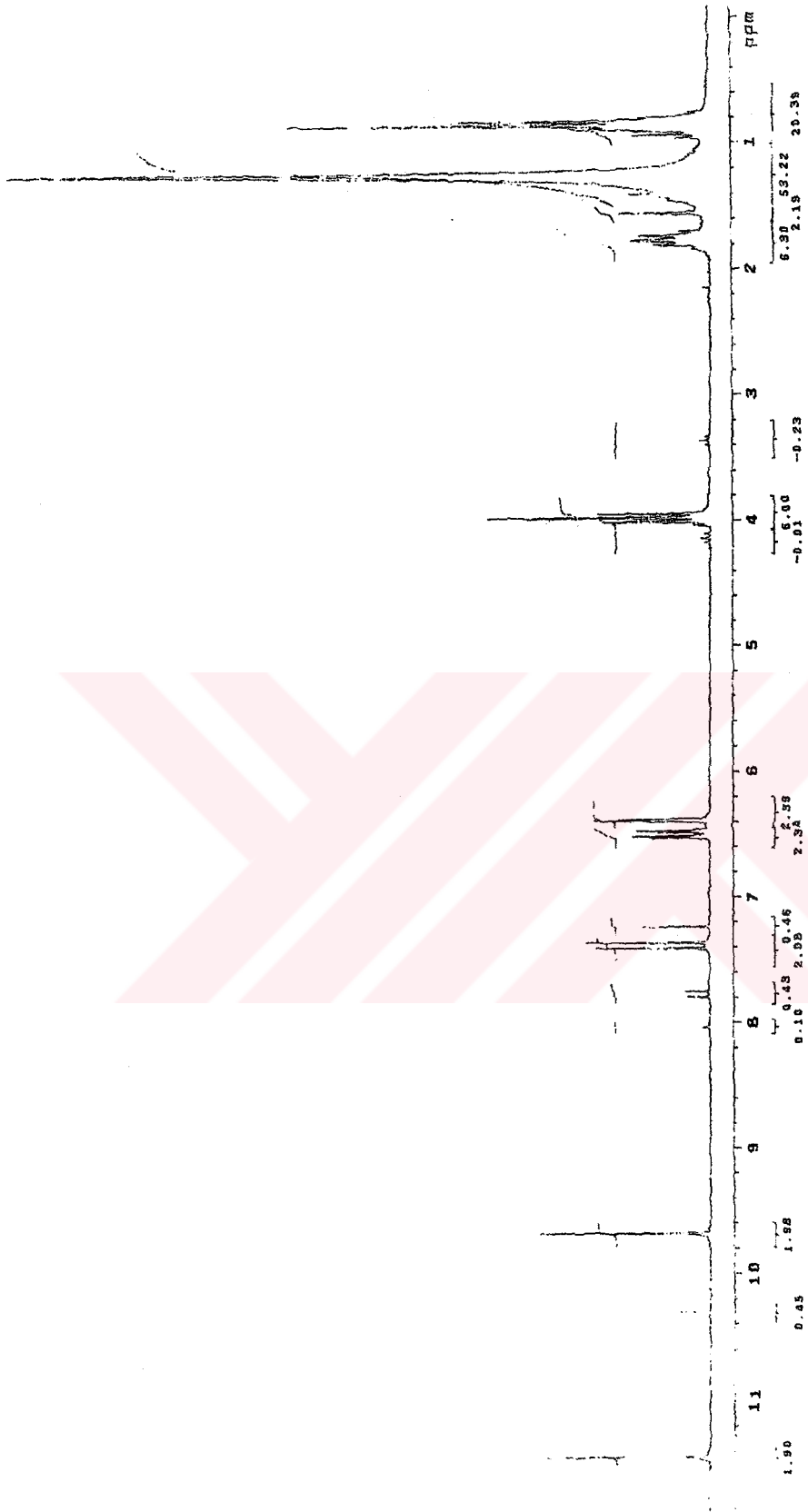
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 11.45$ (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.38 (d, $J \approx 8.7$ Hz; Ha), 6.51 (dd, $J \approx 2.4$ Hz ve $J \approx 8.7$ Hz; Hb), 6.37 (d, $J \approx 2.3$ Hz; Hc), 3.99 (t, $J \approx 7$ Hz; OCH_2), 1.81-1.6, 1.6-1.0 (2m; 8 CH_2), 0.89 (t, $J \approx 6.5$ Hz; CH_3).



Şekil 5.9 Bileşik 4a'nın UV spektrumu

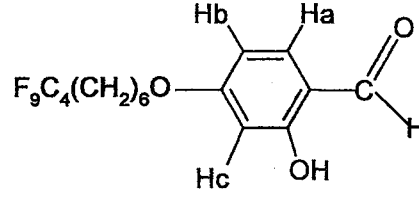


Şekil 5.10 Bileşik 4a'nın IR spektrumu



Şekil 5.11 Bileşik 4a'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)-2-hidroksi benzaldehit (4b) ($C_{17}H_{17}F_9O_3$; 440.302 g/mol):



4b

Reaktifler: 10 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldehit

11 mmol 1-Bromo-1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodekan
(Johansson vd., 1996).

20 mL DMF

10 mmol $KHCO_3$

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

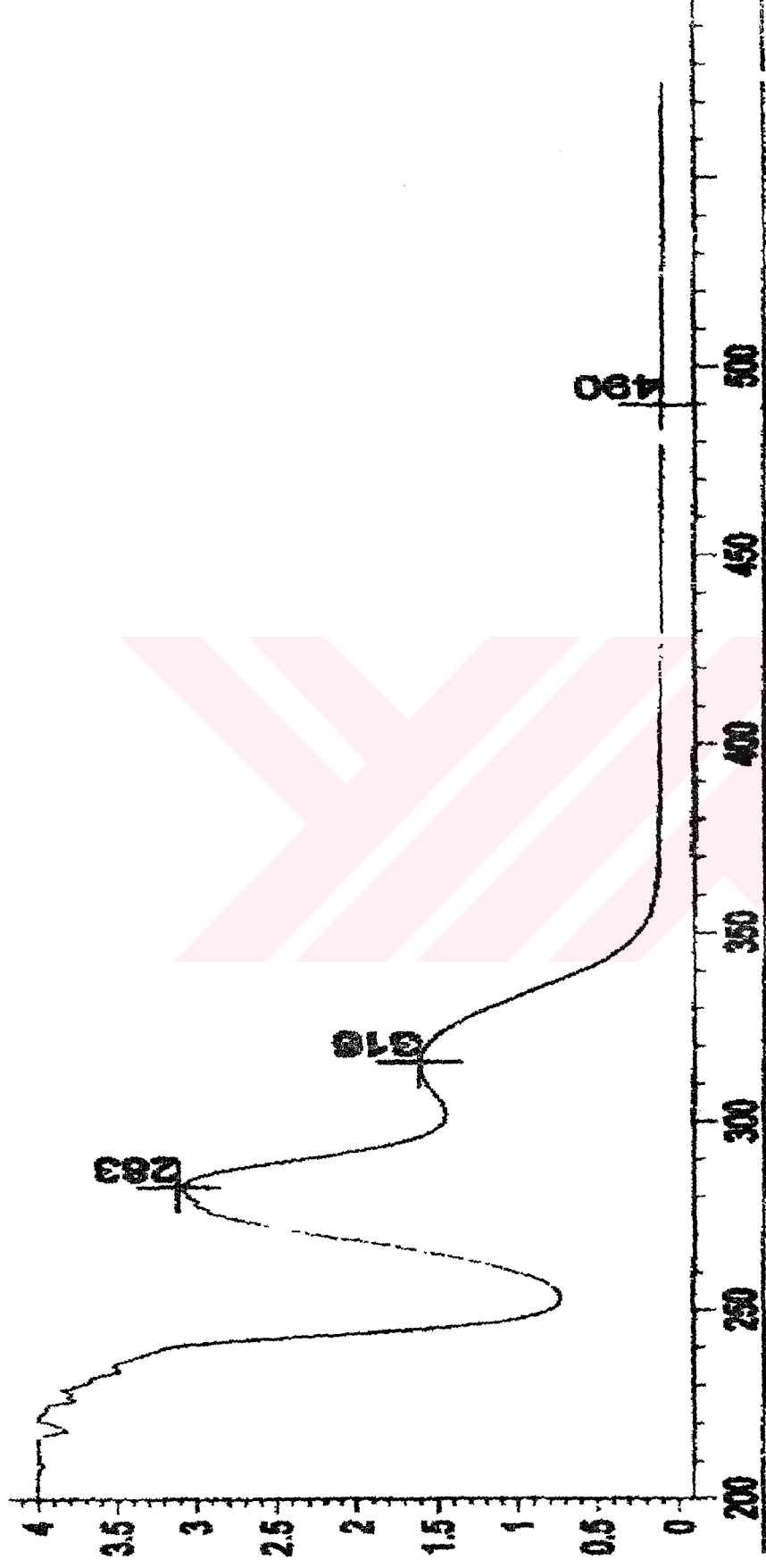
Verim: 4.13 g (%94) krem kristaller.

UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 283.0, 316.0$.

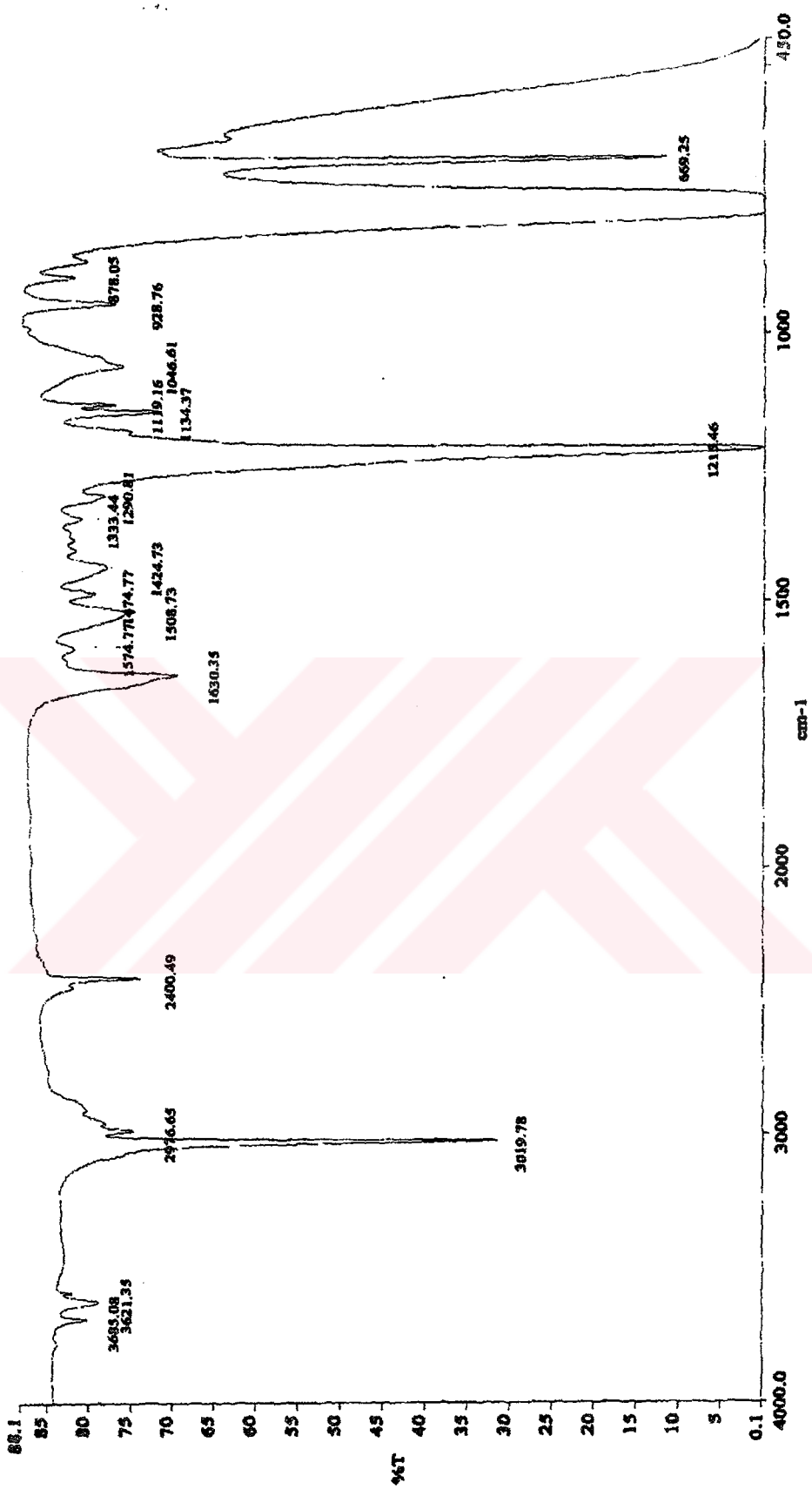
IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 1630$ (C=O gerilmesi).

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 11.45(\text{s}; \text{OH})$, $9.69(\text{s}; \text{CHO})$, $7.40(\text{d}, J \approx 8.7 \text{ Hz}; \text{Ha})$, $6.50(\text{dd}, J \approx 2.3 \text{ Hz ve } J \approx 8.7 \text{ Hz}; \text{Hb})$, $6.39(\text{d}, J \approx 2.3 \text{ Hz}; \text{Hc})$, $3.99(\text{t}, J \approx 6.3 \text{ Hz}; \text{OCH}_2)$, $2.13-2.04, 1.83-1.43(2\text{m}; 5 \text{ CH}_2)$.

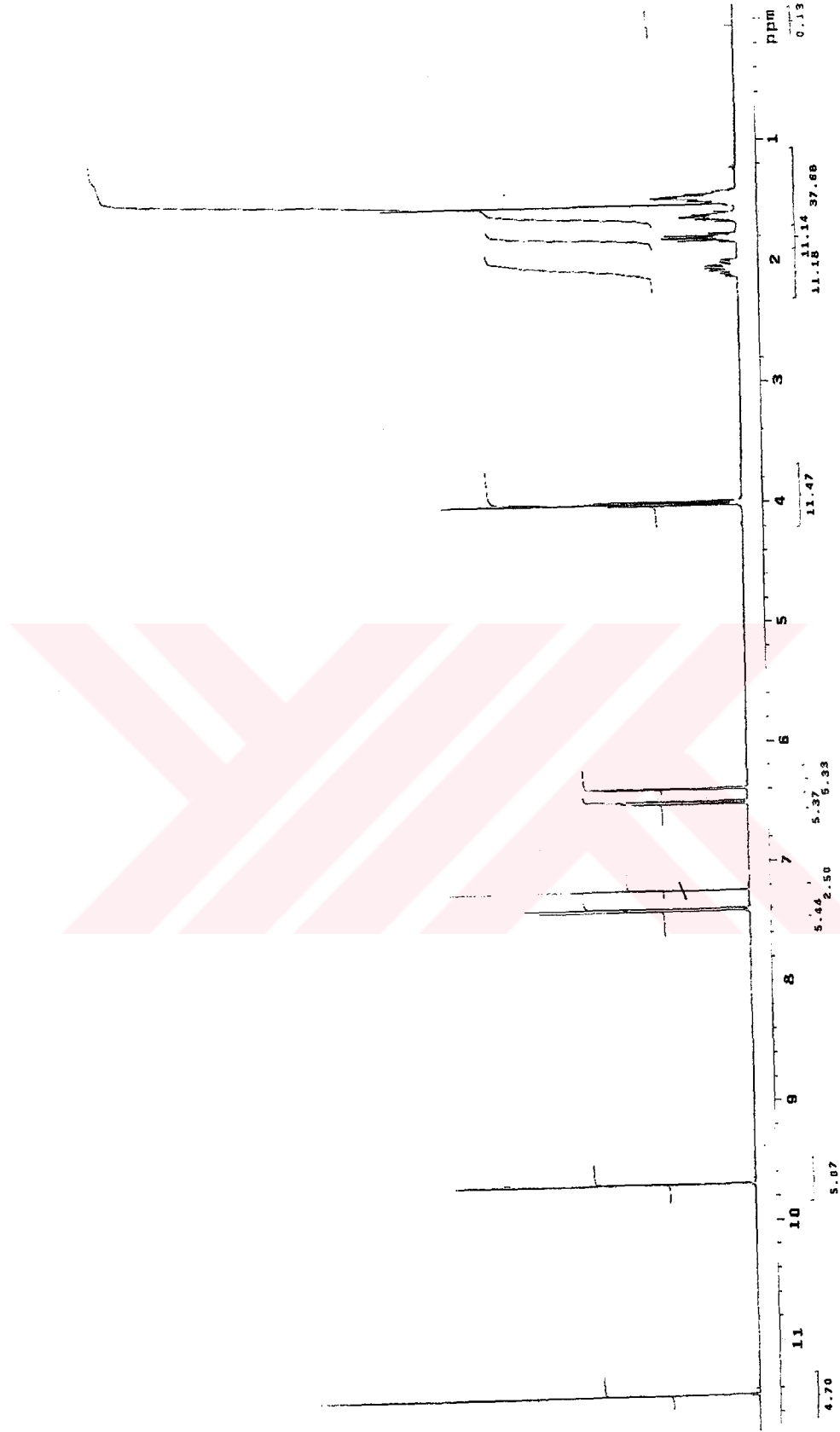
$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 194.12(\text{d}; \text{CHO})$, $166.19, 164.44, 115.10(3\text{s}; 3 \text{ aromatik C})$, $135.12, 108.63, 101.08(3\text{d}; 3 \text{ aromatik CH})$, $68.25(\text{t}; \text{OCH}_2)$, $30.99, 30.77, 30.55, 20.06(4\text{s}; 4 \text{ alifatik zincir C'nu})$, $28.79, 28.72, 25.69, 20.13, 20.10(5\text{t}; 5 \text{ CH}_2)$.



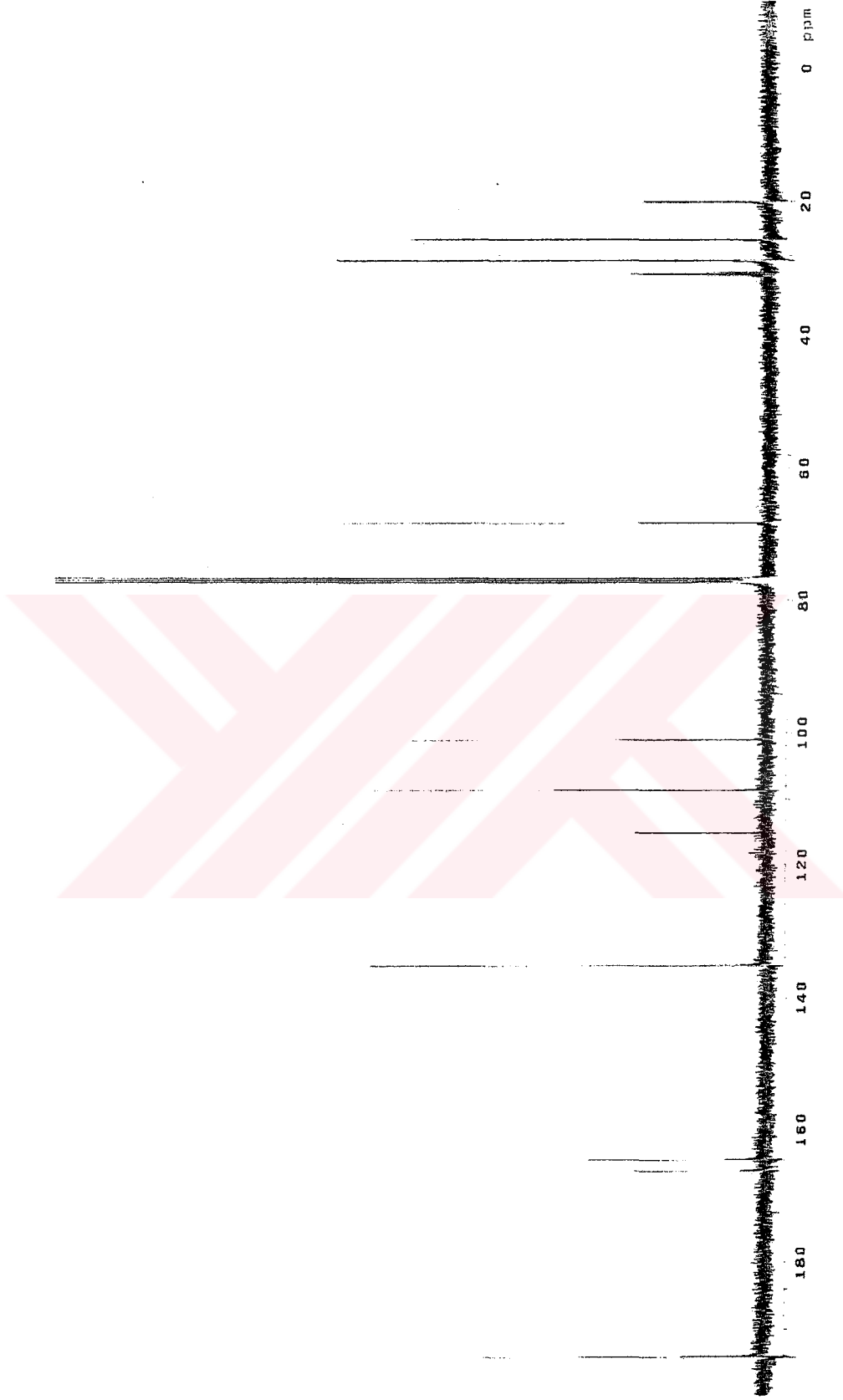
Şekil 5.12 Bileşik 4b'nin UV spektrumu



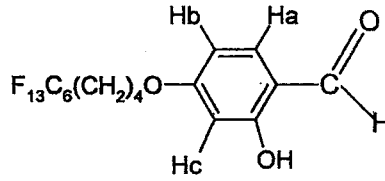
Şekil 5.13 Bileşik 4b'nin IR spektrumu



Şekil 5.14 Bileşik 4b'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.15 Bileşik 4b'nin ^{13}C -NMR spektrumu

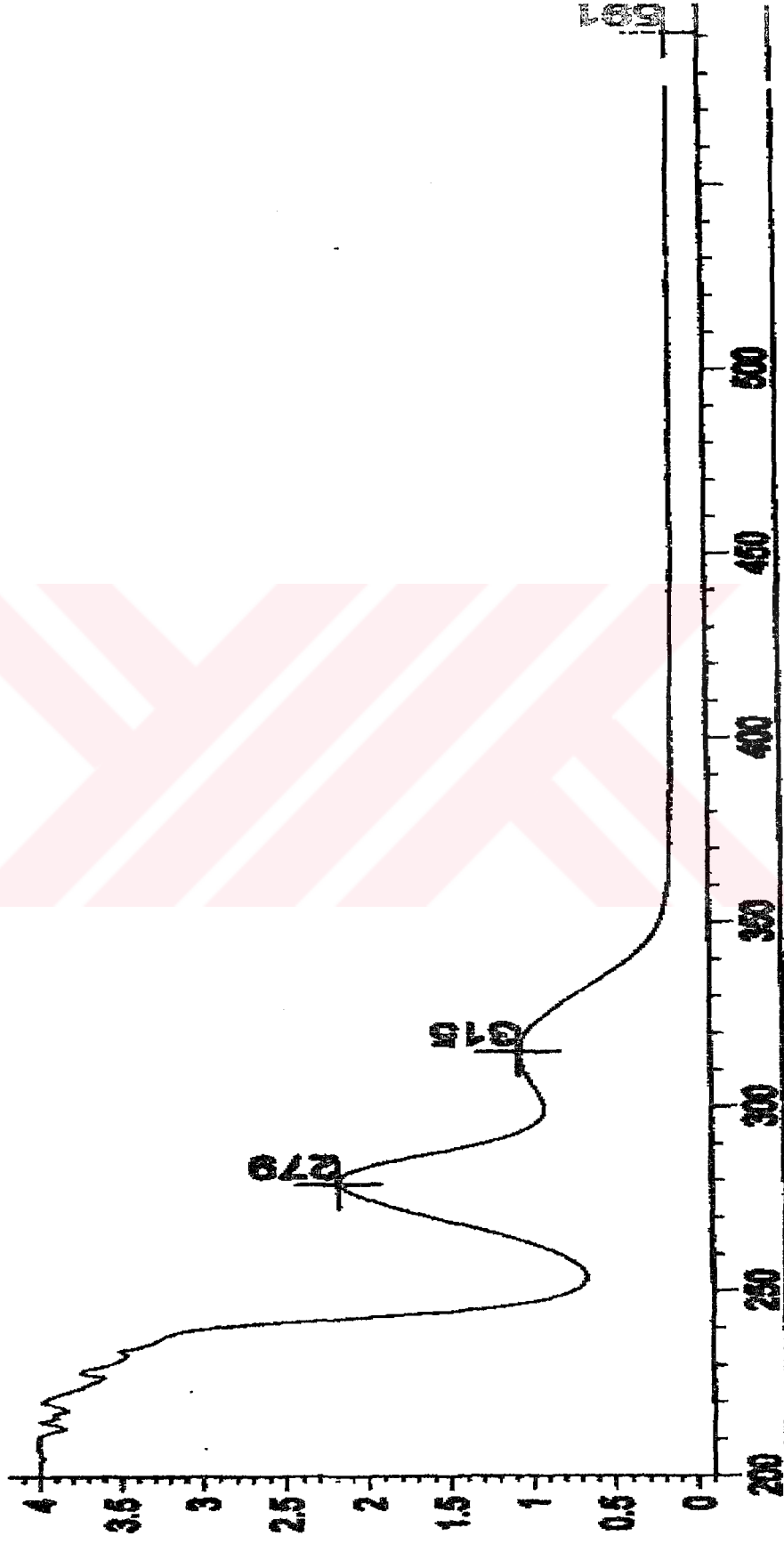
4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)-2-hidroksibenzaldehit (4c)(C₁₇H₁₃F₁₃O₃; 512.262 g/mol):**4c****Reaktifler:** 10 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldehit

11 mmol 1-Bromo-1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodekan

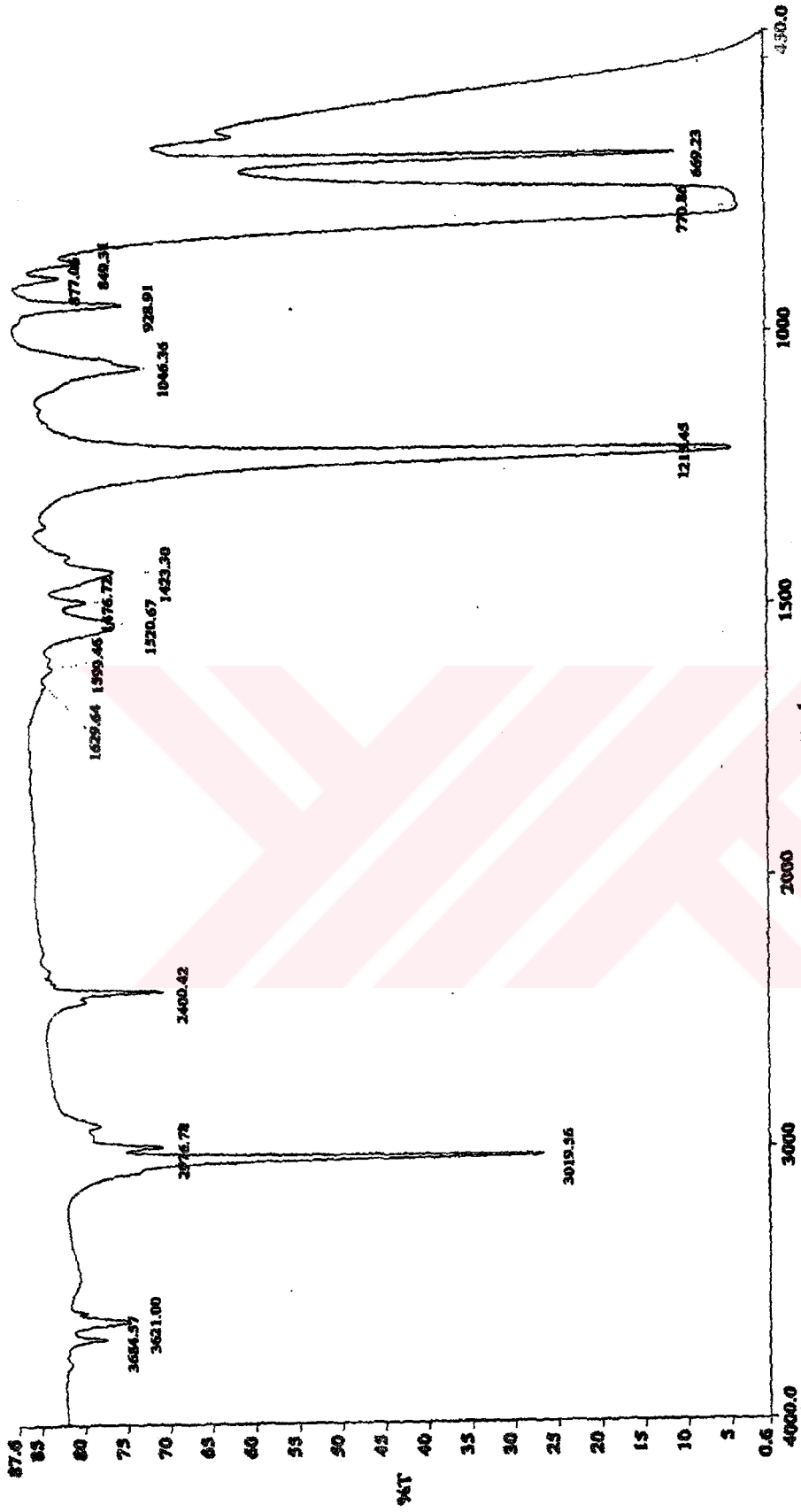
(Johansson vd., 1996).

20 mL DMF

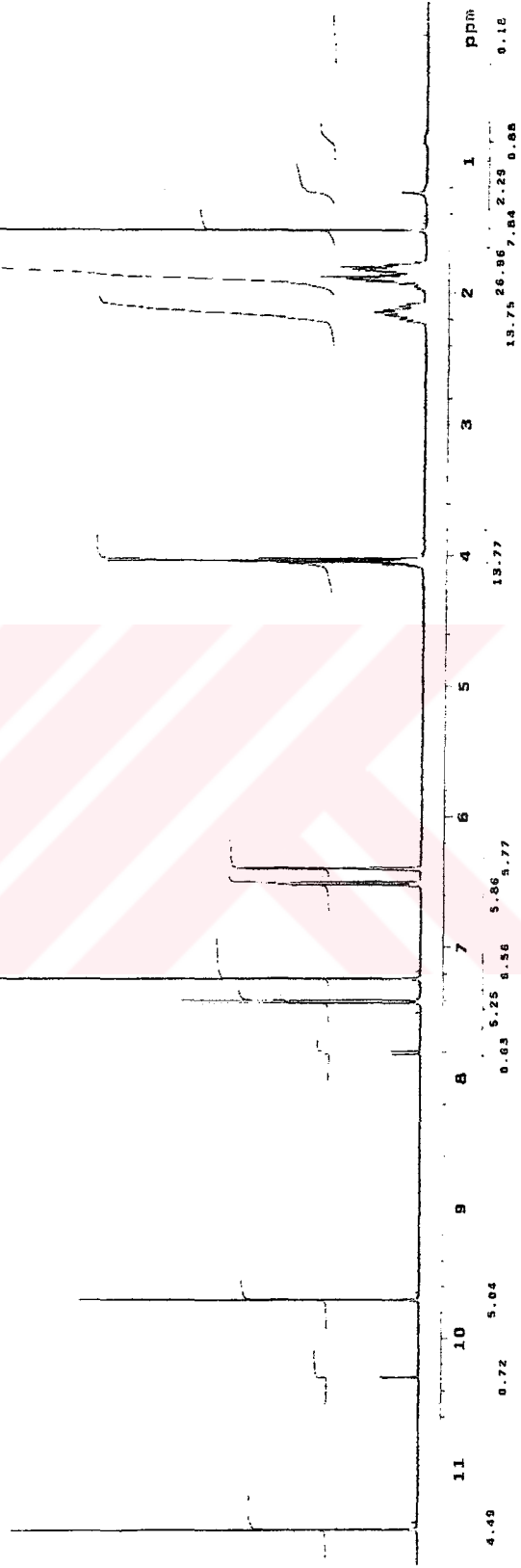
10 mmol KHCO₃**Safılaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1)).**Verim:** 4.86 g (%95) beyaz kristaller.**UV-VIS:** $\lambda(\text{nm}) = 279.0, 315.0$.**IR:** $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 1629$ (C=O gerilmesi).**¹H-NMR:** $\delta(\text{ppm}) = 11.45$ (s; OH), 9.70 (s; CHO), 7.41 (d, $J \approx 8.7$ Hz; Ha), 6.51 (dd, $J \approx 2.3$ Hz ve $J \approx 8.7$ Hz; Hb), 6.40 (d, $J \approx 2.3$ Hz; Hc), 4.04 (t, $J \approx 5.9$ Hz; OCH₂), 2.22-2.09, 1.91-1.81 (2m; 3 CH₂).**¹³C-NMR:** $\delta(\text{ppm}) = 194.18$ (d; CHO), 165.87, 164.42, 115.24 (3s; 3 aromatik C), 135.18, 108.56, 101.09 (3d; 3 aromatik CH), 67.72 (t; OCH₂), 30.91, 30.69, 30.47, 17.30 (4s; 6 alifatik zincir C'nu), 28.57, 28.50 (2t; 3 CH₂).



Şekil 5.16 Bileşik 4c'nin UV spektrumu



Şekil 5.17 Bileşik 4c'nin IR spektrumu

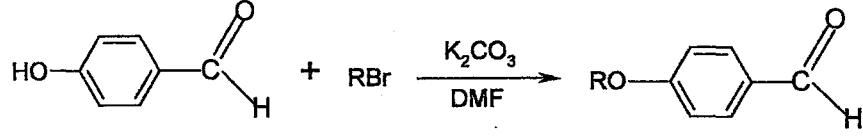


Şekil 5.18 Bileşik 4c'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.19 Bileşik 4c'nin ^{13}C -NMR spektrumu

5.1.5 4-Alkiloksibenzaldehyt Bileşiklerinin Sentezi



5a-c

5a: R= -C₁₀H₂₁

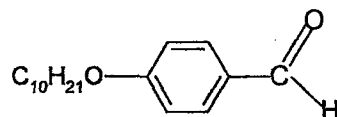
5b: R= -(CH₂)₆C₄F₉

5c: R= -(CH₂)₄C₆F₁₃

5a-c bileşiklerinin sentezi için DMF çözeltisi içindeki 4-hidroksibenzaldehyt üzerine K₂CO₃ ve uygun alkil bromür eklenerek, 160 °C'de Ar atmosferinde geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/5:1) ile kontrol edildikten sonra, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulup katı haldeki ürün kloroform yardımıyla silikajel üzerinden süzülür. Kloroform döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen **5a-c** bileşiklerinin yapısı UV-VIS, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 5.20-Şekil 5.31).

4-Desiloksibenzaldehit (5a) (Bubel vd., 1979) ($C_{17}H_{26}O_2$; 262.393 g/mol):



5a

Reaktifler: 10 mmol 4-Hidroksibenzaldehit

11 mmol 1-Bromodekan

20 mL DMF

10 mmol K₂CO₃

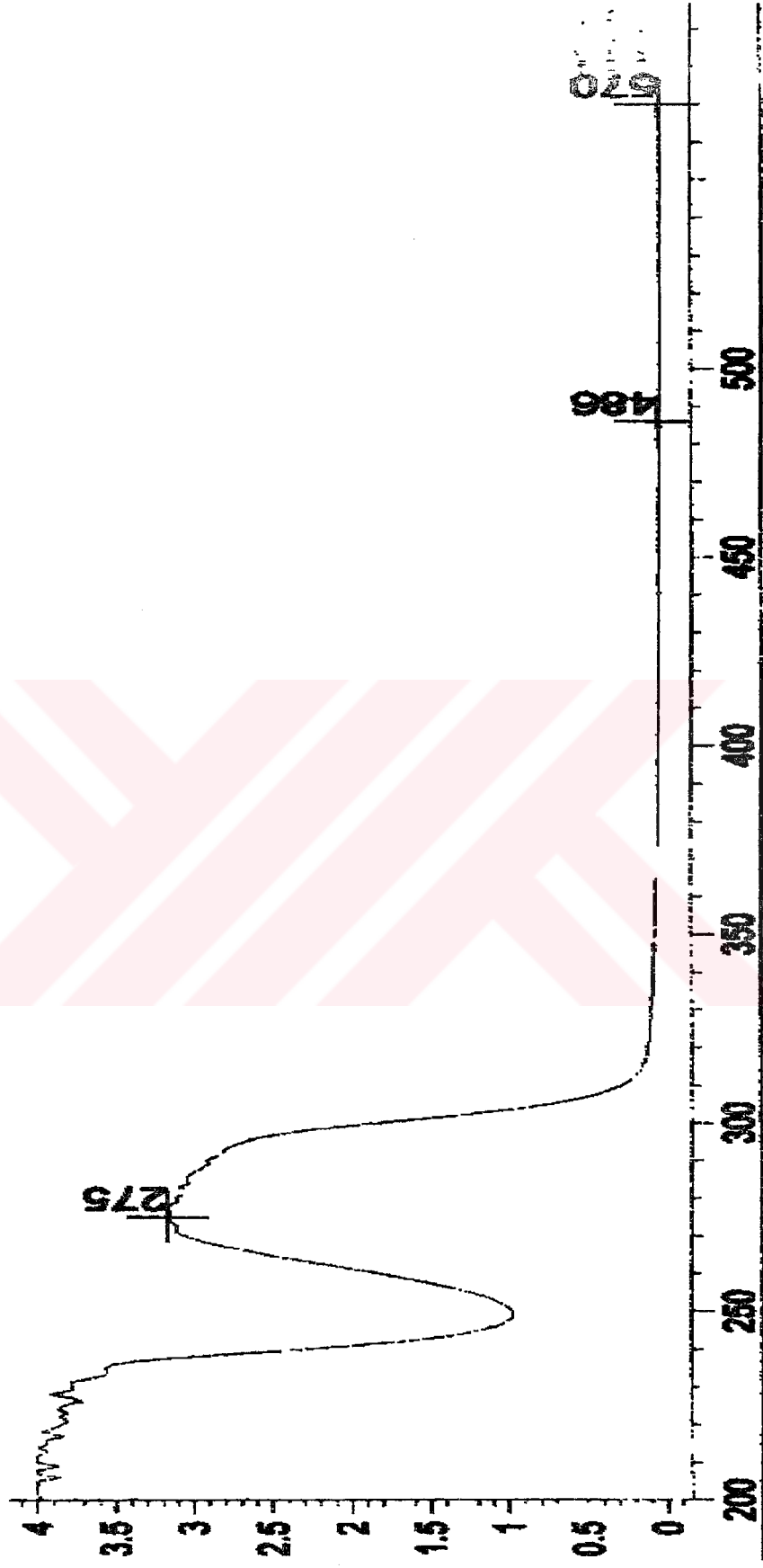
Verim: 2.34 g (%89) sarı sıvı.

UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 275.0$.

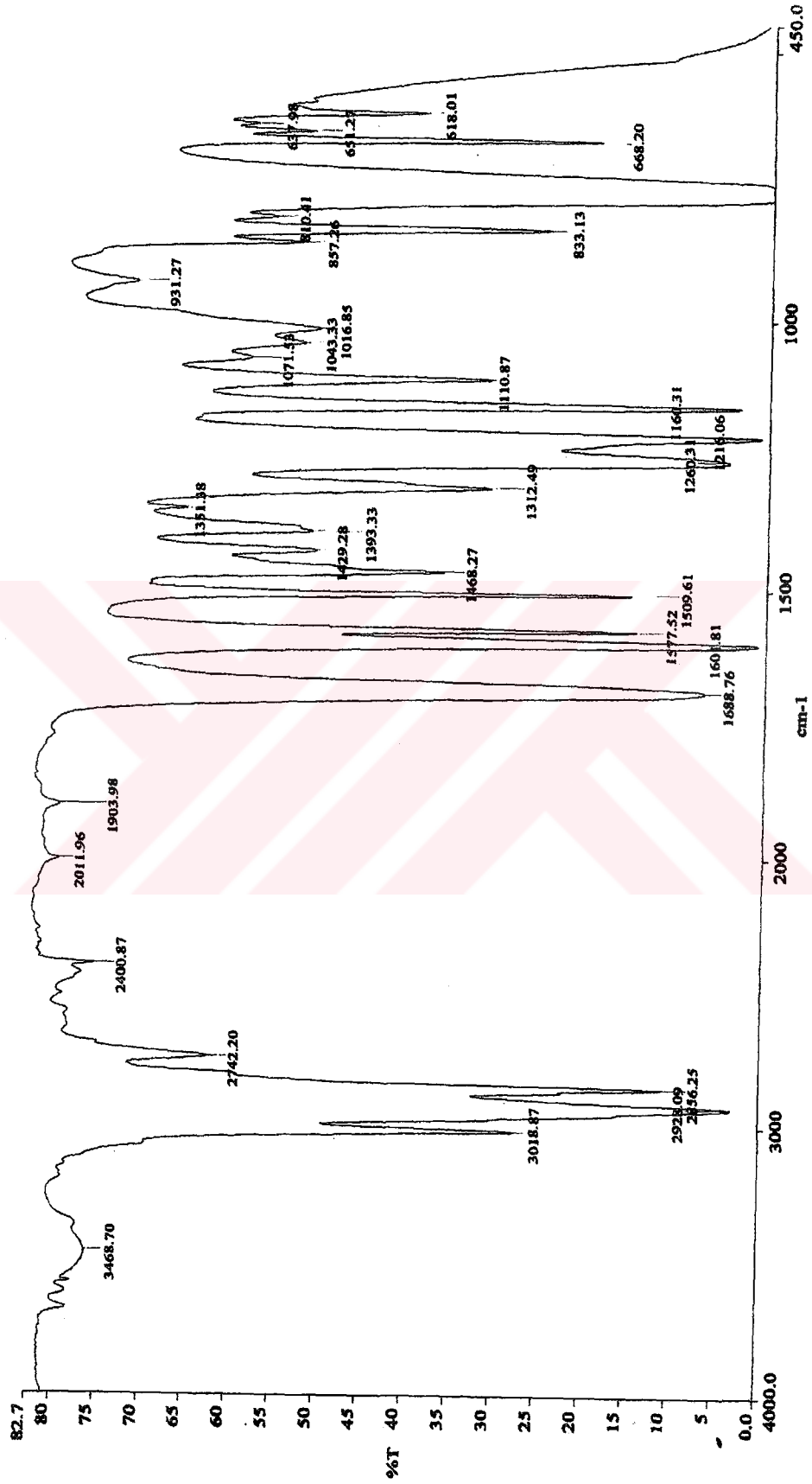
IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 1688$ (C=O gerilmesi).

¹H-NMR: $\delta(\text{ppm}) = 9.85$ (s; CHO), 7.79, 6.96 (2d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 aromatik H), 4.01 (t, $J \approx 6.5$ Hz; OCH₂), 1.82-1.75, 1.46-1.16 (2m; 8 CH₂), 0.86 (t, $J \approx 6.5$ Hz; CH₃).

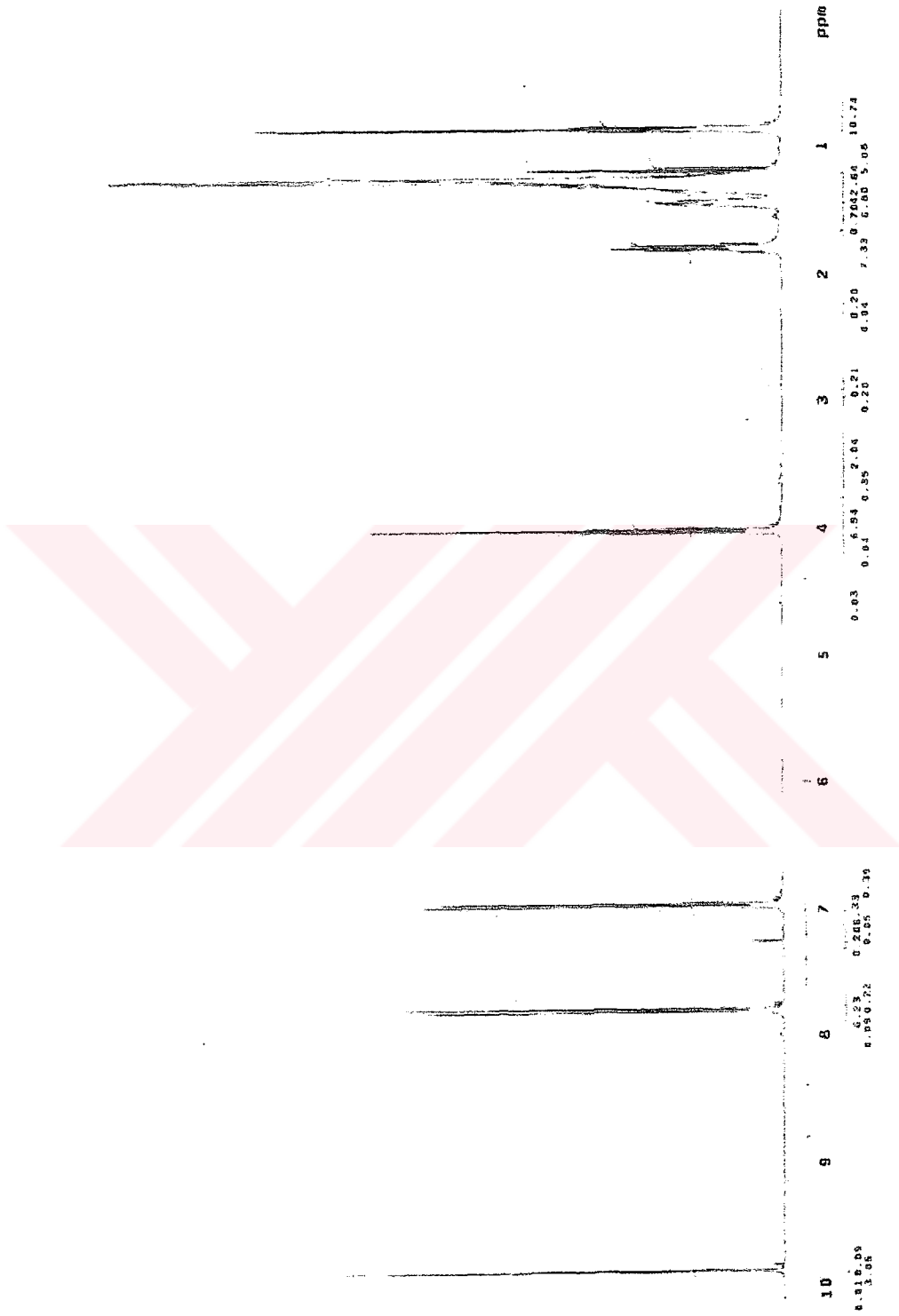
¹³C-NMR: $\delta(\text{ppm}) = 190.62$ (d; CHO), 164.19, 129.73 (2s; 2 aromatik C), 131.89, 114.71 (2d; 4 aromatik CH), 68.42 (t; OCH₂), 31.89, 29.54, 29.44, 29.33, 29.30, 29.07, 25.96, 22.67 (8t; 8 CH₂), 14.09 (q; CH₃).



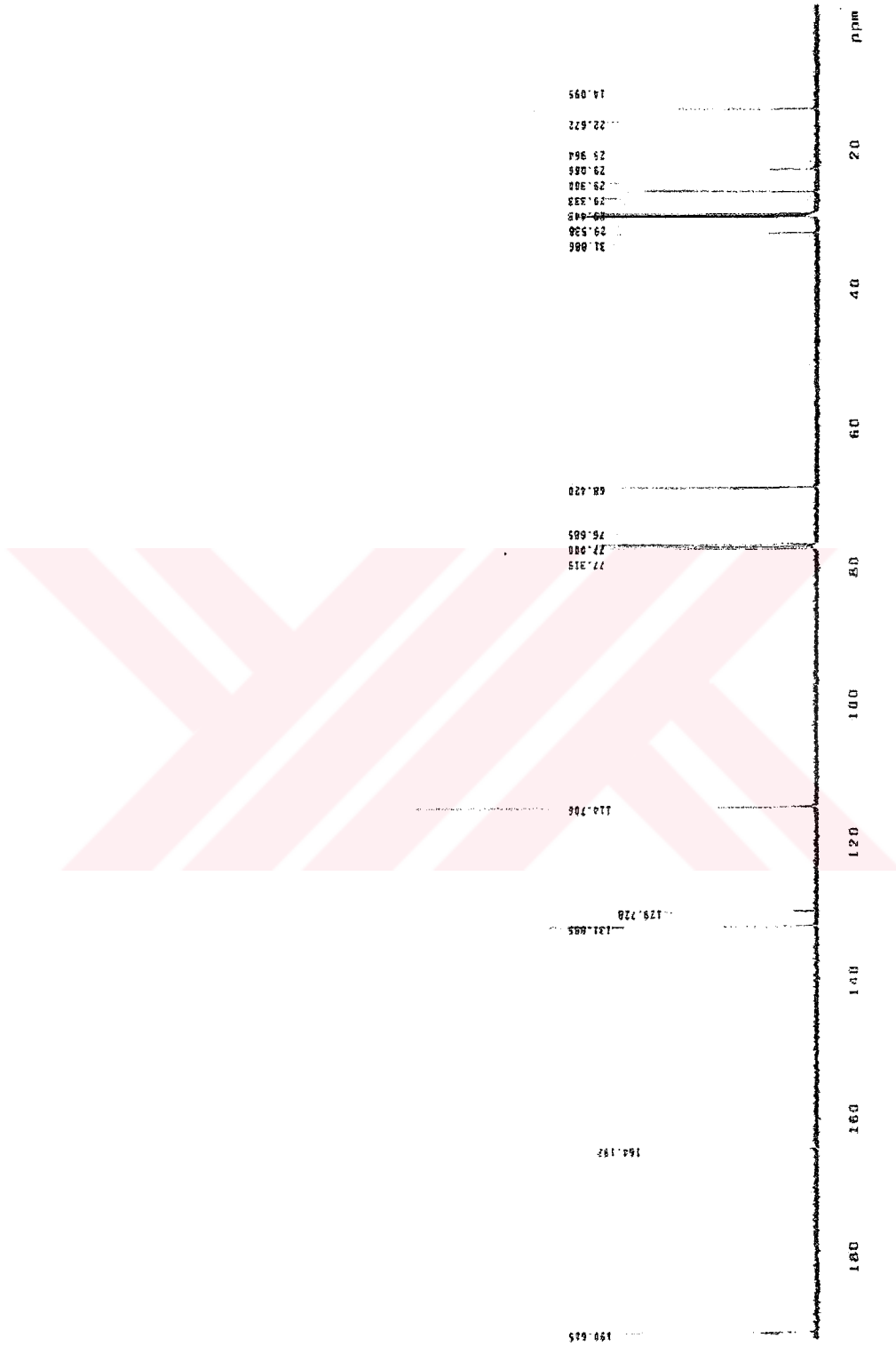
Şekil 5.20 Bileşik 5a'nın UV spektrumu



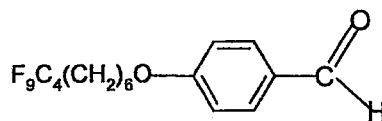
Şekil 5.21 Bileşik 5a'nın IR spektrumu



Şekil 5.22 Bileşik 5a'nın ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.23 Bileşik 5a'nın ^{13}C -NMR spektrumu

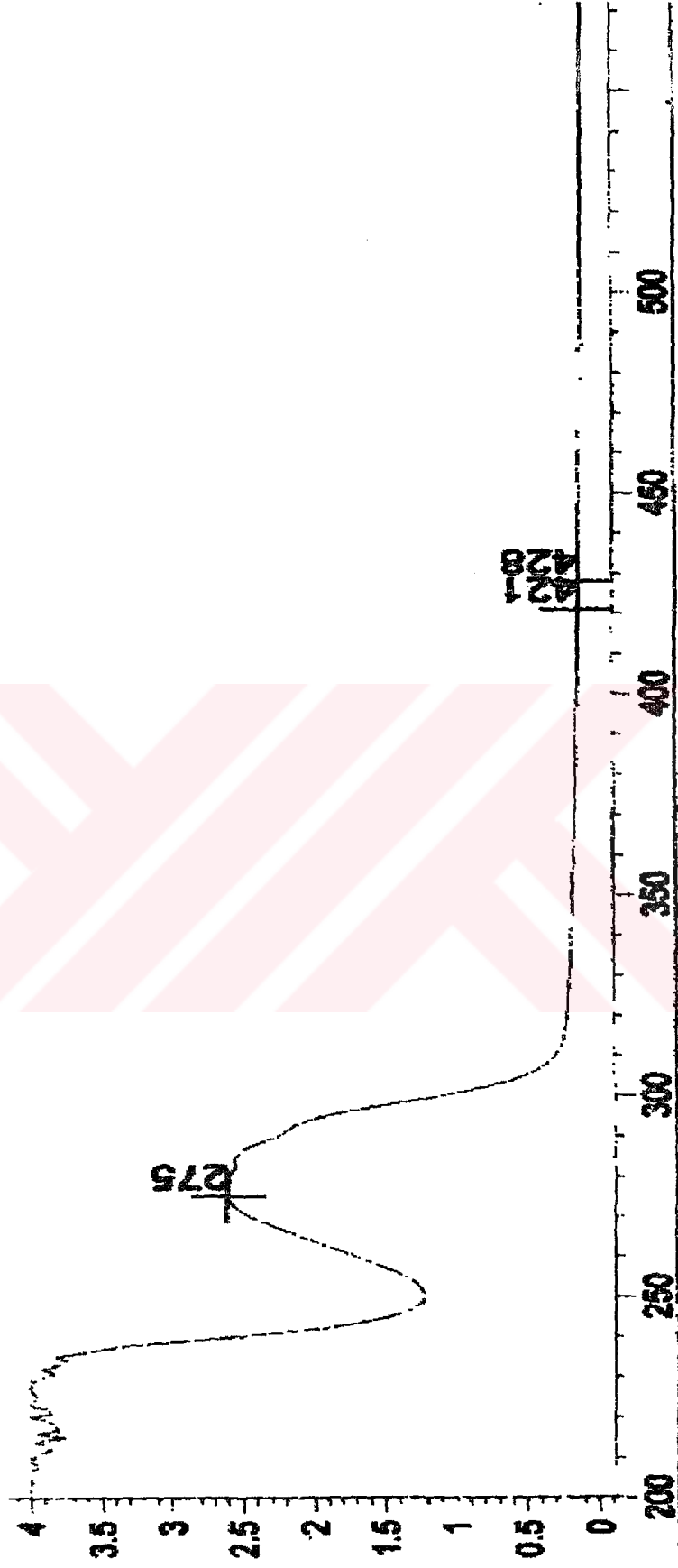
4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)benzaldehit (5b)**(C₁₇H₁₇F₉O₂; 424.303 g/mol):****5b****Reaktifler:** 10 mmol 4-Hidroksibenzaldehit

11 mmol 1-Bromo-1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodekan

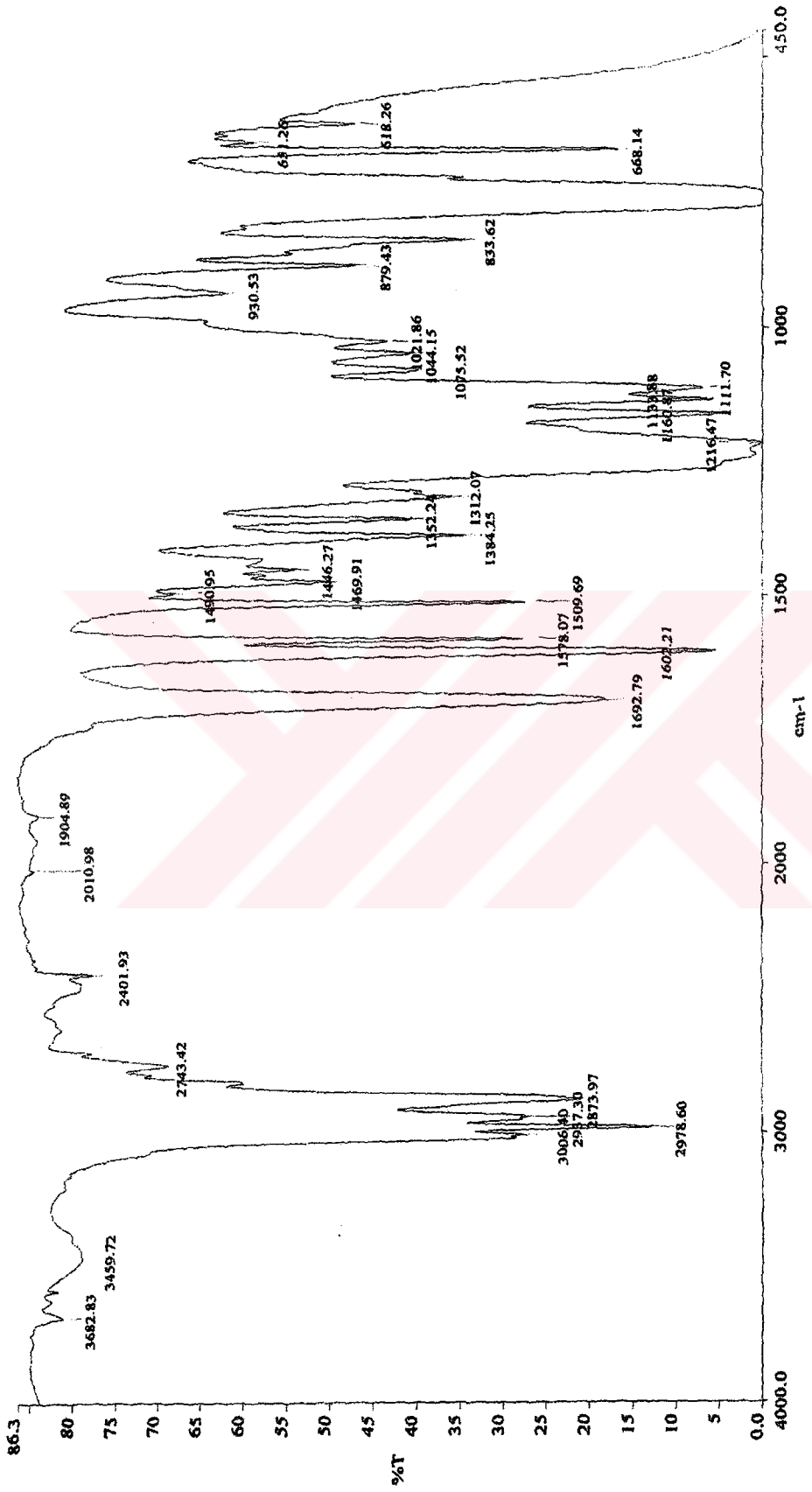
(Johansson vd., 1996).

20 mL DMF

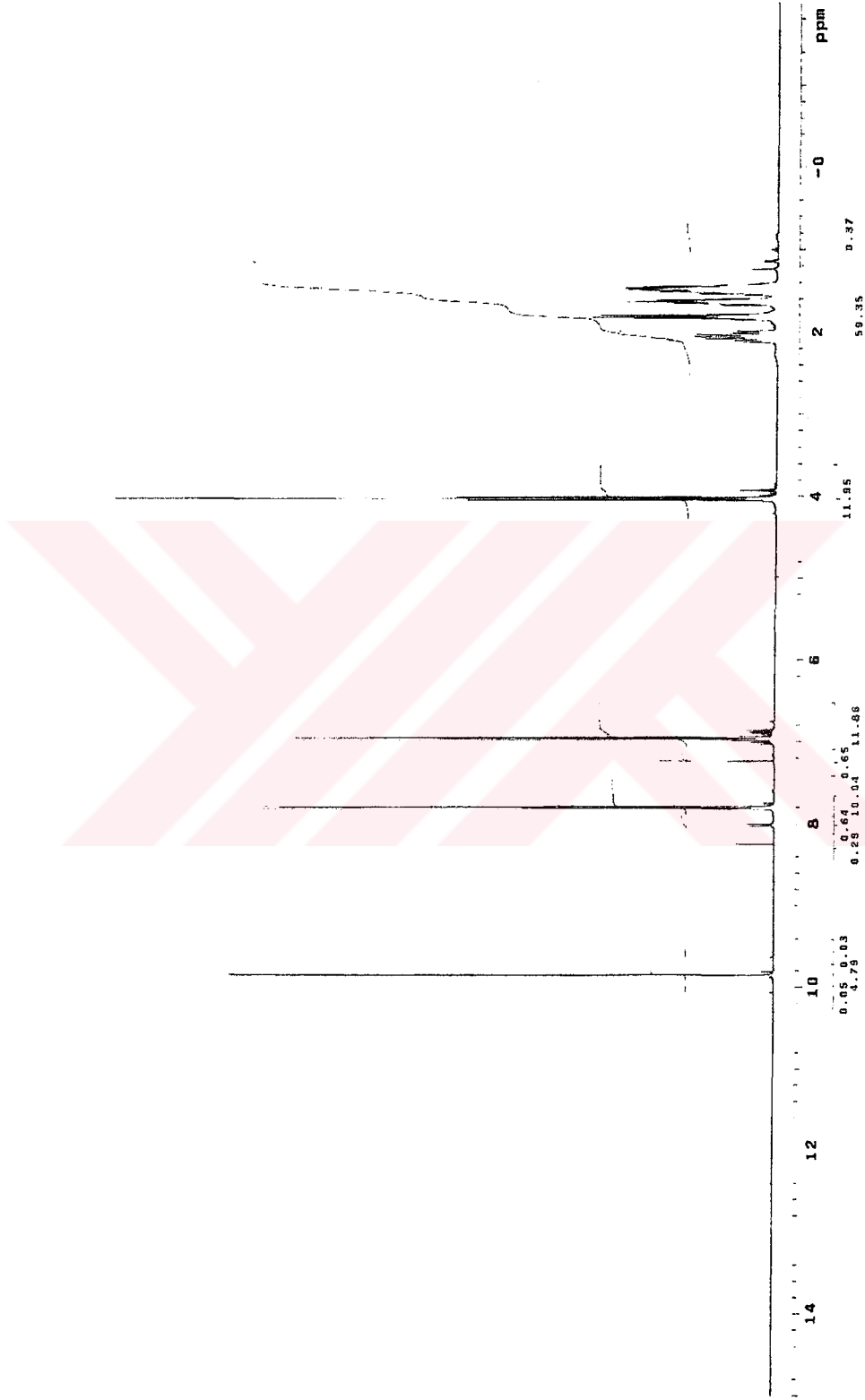
10 mmol K₂CO₃**Safılaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1))**Verim:** 4.17 g (%98) sarı sıvı.**UV-VIS:** λ(nm) = 275.0.**IR:** γ(cm⁻¹) = 1692 (C=O gerilmesi).**¹H-NMR:** δ(ppm) = 9.86 (s; CHO), 7.81, 6.97 (2d, J ≈ 8.7 Hz; 4 aromatik H), 4.03 (t, J ≈ 6.4 Hz; OCH₂), 2.11-2.04, 1.86-1.43 (2m, 5 CH₂).**¹³C-NMR:** δ(ppm) = 190.53 (d; CHO), 163.96, 129.82 (2s; 2 aromatik C), 131.88, 114.66 (2d; 4 aromatik CH), 68.11 (t; OCH₂), 31.03, 30.80, 30.58, 20.13 (4s; 4 alifatik zincir C'nu), 29.05, 28.90, 28.88, 25.79, 20.16 (5t; 5 CH₂).



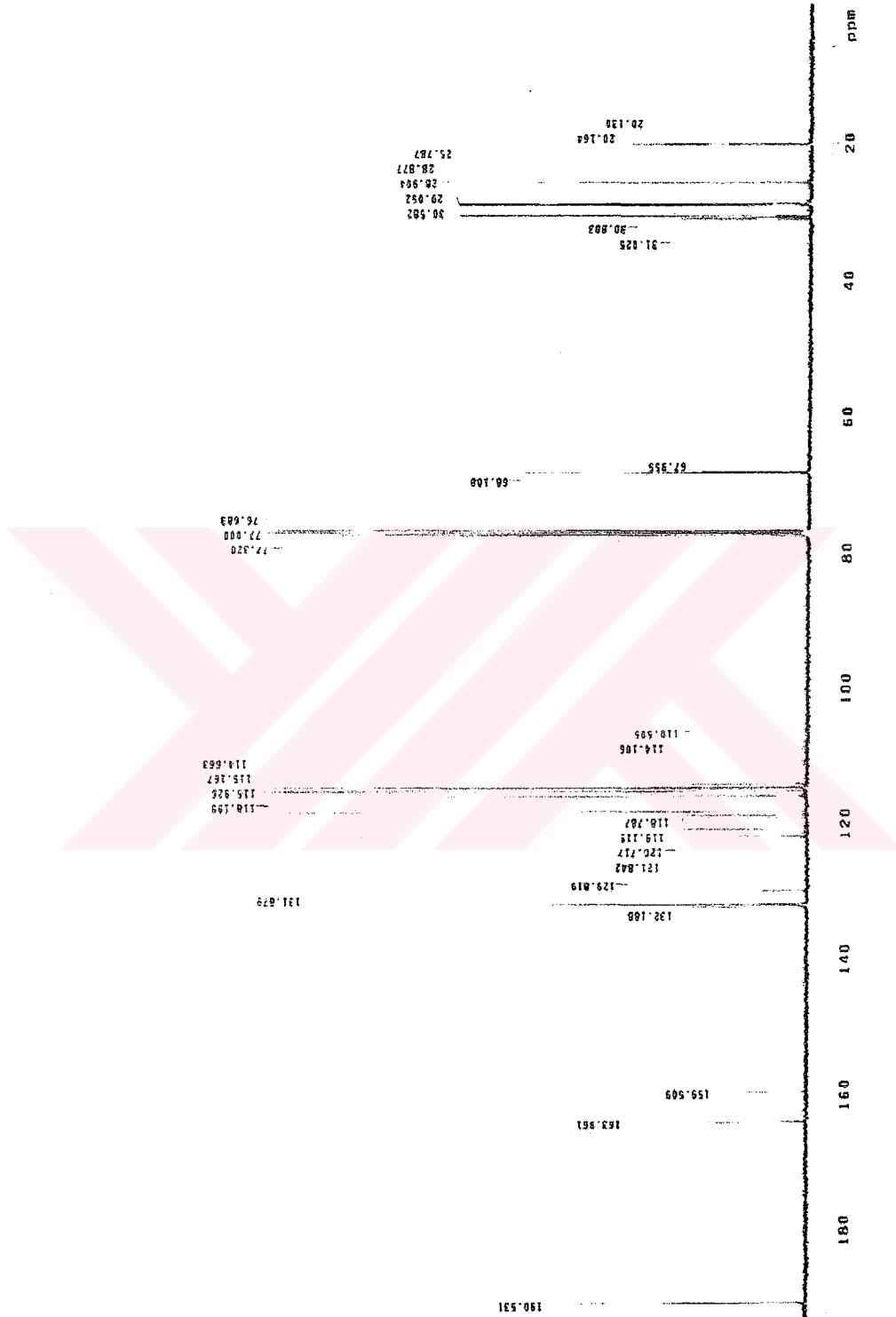
Şekil 5.24 Bileşik 5b'nin UV spektrumu



Şekil 5.25 Bileşik 5b'nin IR spektrumu

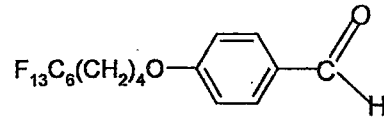


Şekil 5.26 Bileşik 5b'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.27 Bileşik 5b'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

**4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)benzaldehit (5c) (C₁₇H₁₃F₁₃O₂;
496.263 g/mol):**



5c

Reaktifler: 10 mmol 4-Hidroksibenzaldehit

11 mmol 1-Bromo-1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodekan

(Johansson vd., 1996).

20 mL DMF

10 mmol K₂CO₃

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

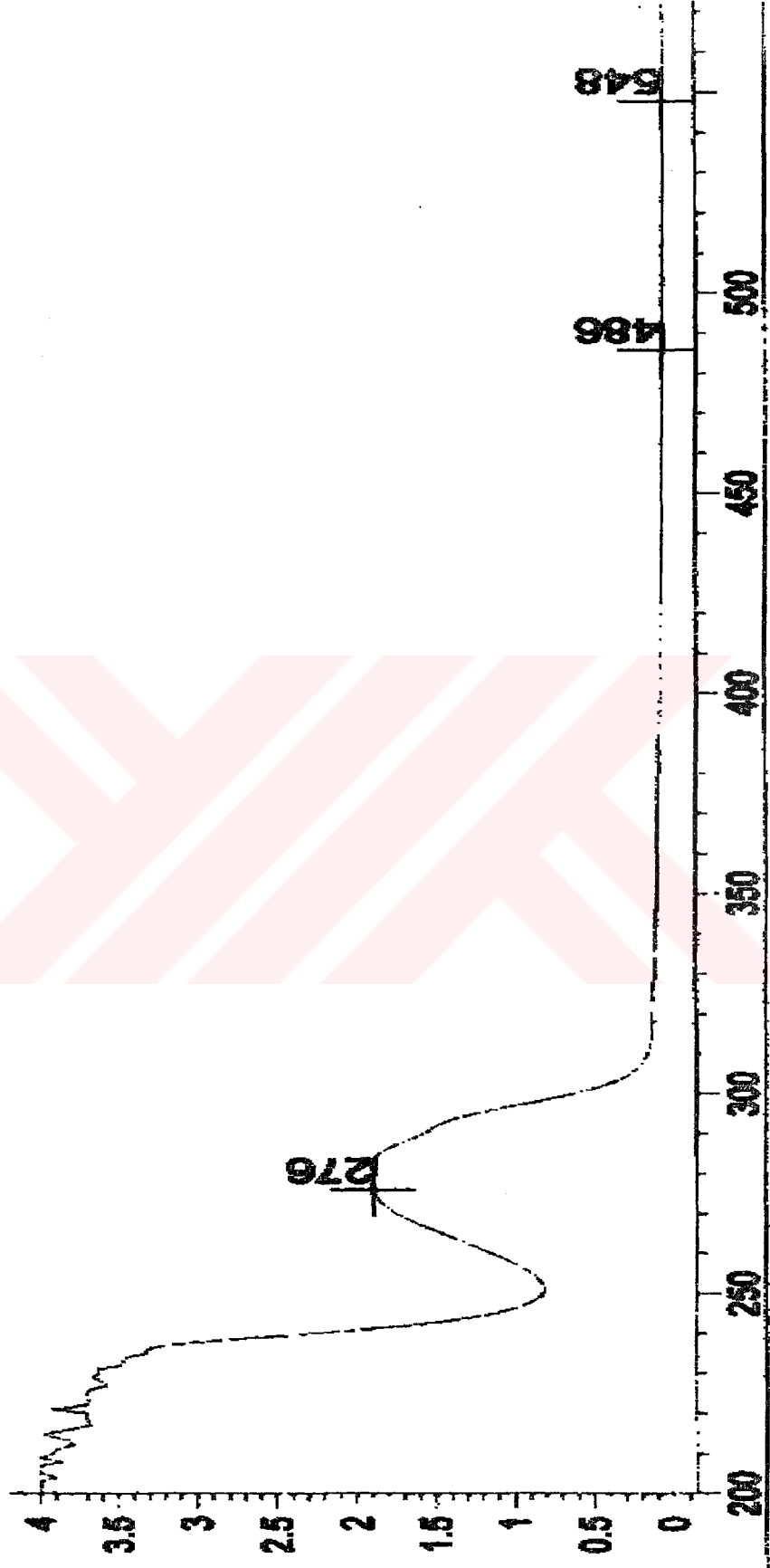
Verim: 4.72 g (%95) beyaz kristaller.

UV-VIS: λ(nm) = 276.0.

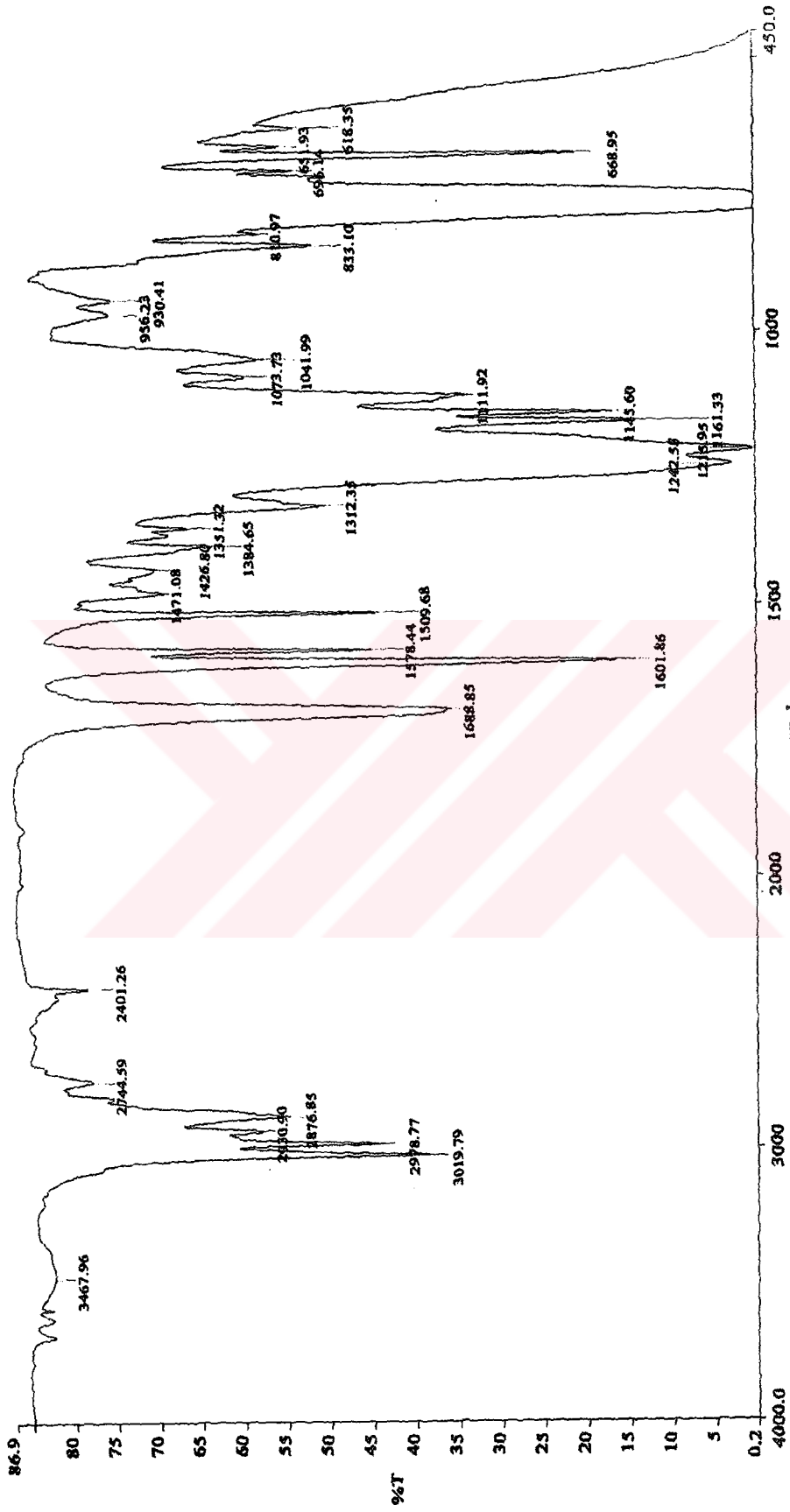
IR: γ(cm⁻¹) = 1688 (C=O gerilmesi).

¹H-NMR: δ(ppm) = 9.87 (s; CHO); 7.82, 6.97 (2d, J ≈ 8.7 Hz; 4 aromatik H), 4.07 (t, J ≈ 5,9 Hz; OCH₂), 2.20-2.09, 1.93-1.79 (2m; 3 CH₂).

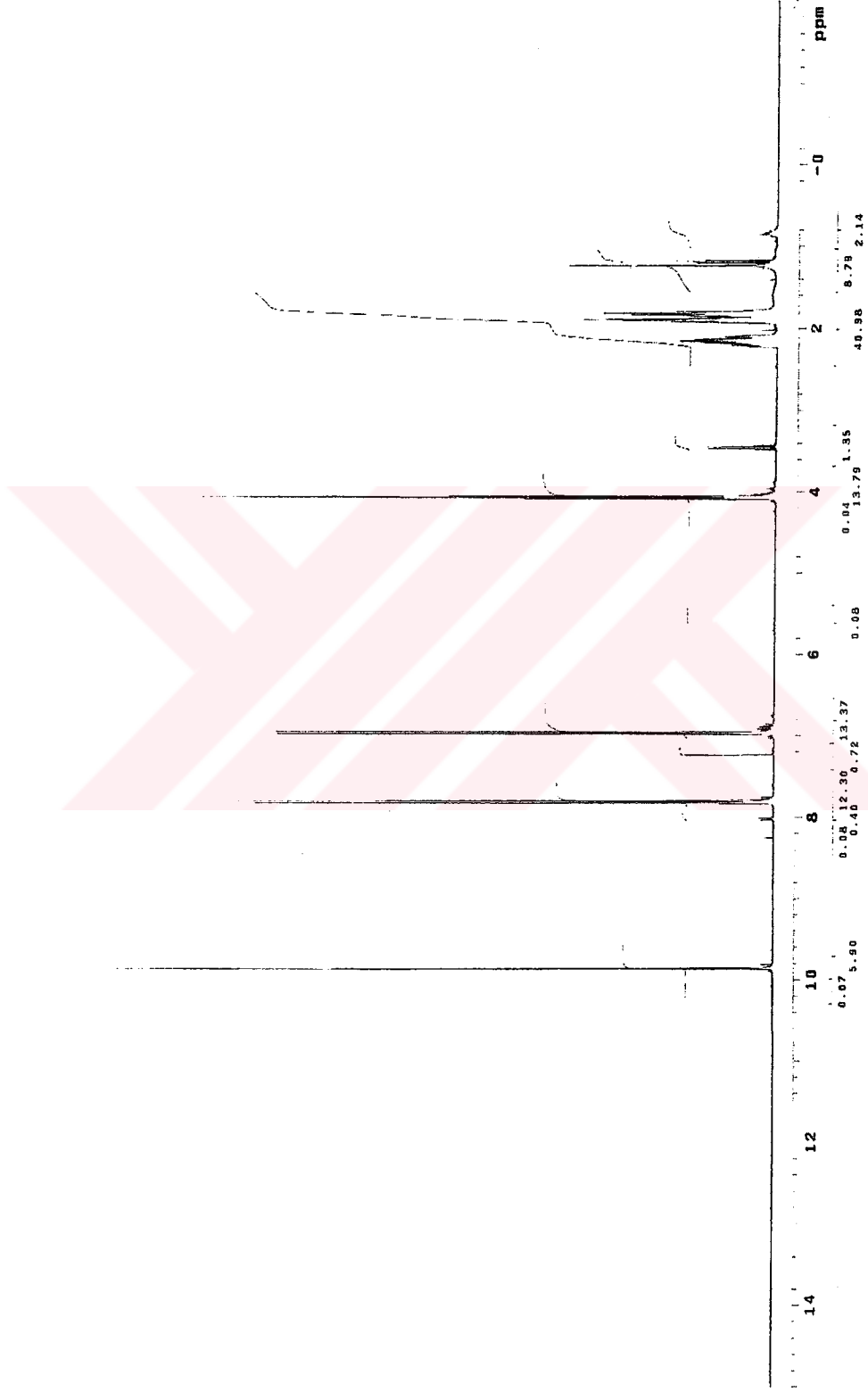
¹³C-NMR: δ(ppm) = 190.50 (d; CHO), 163.66, 130.03 (2s; 2 aromatik C), 131.89, 114.64 (2d; 4 aromatik CH), 67.60 (t; OCH₂), 30.97, 30.75, 30.53, 17.38 (4s; 6 alifatik zincir C'nu), 29.77, 28.63 (2t; 3 CH₂).



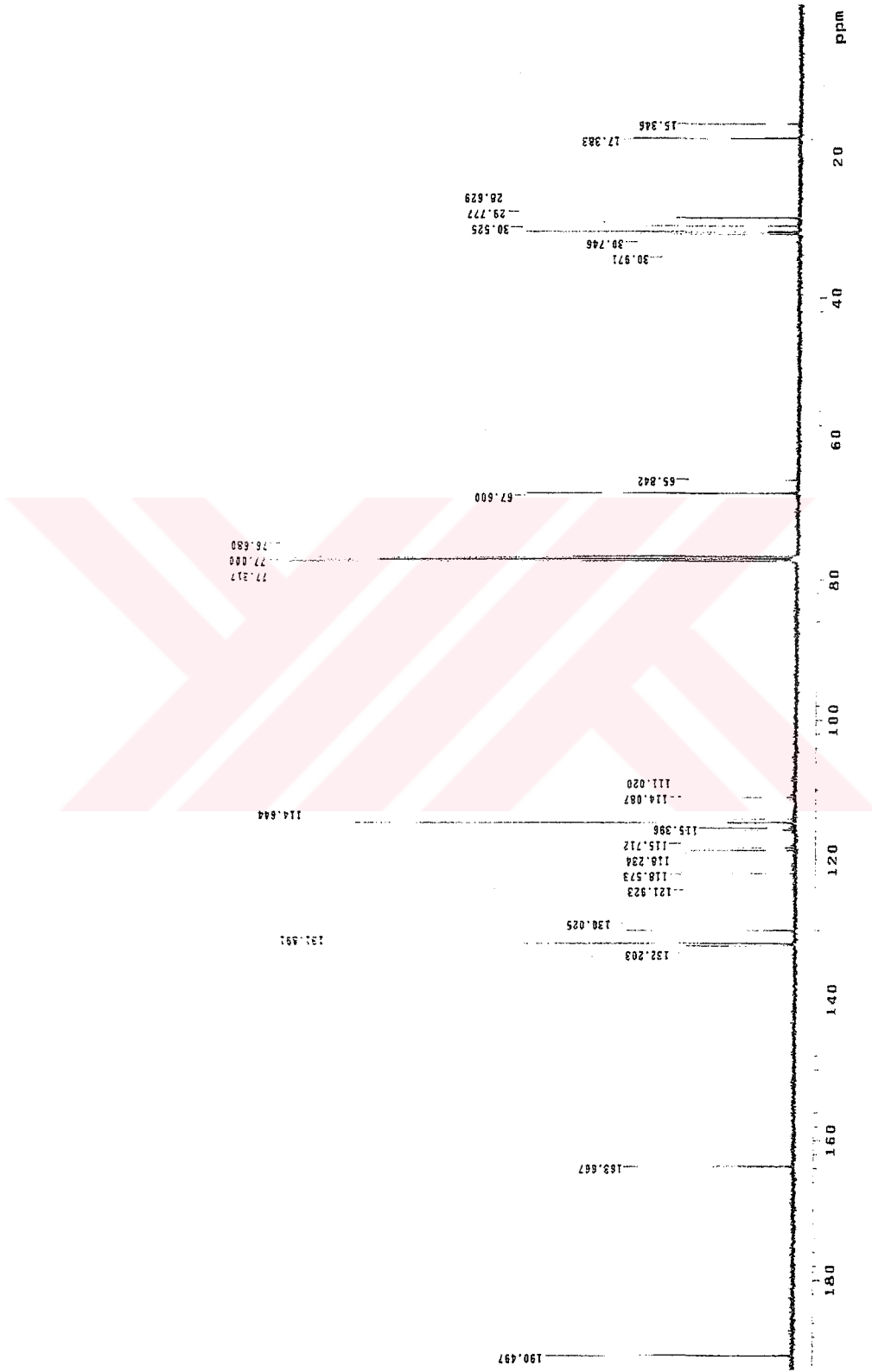
Şekil 5.28 Bileşik 5c'nin UV spektrumu



Şekil 5.29 Bileşik 5c'nin IR spektrumu

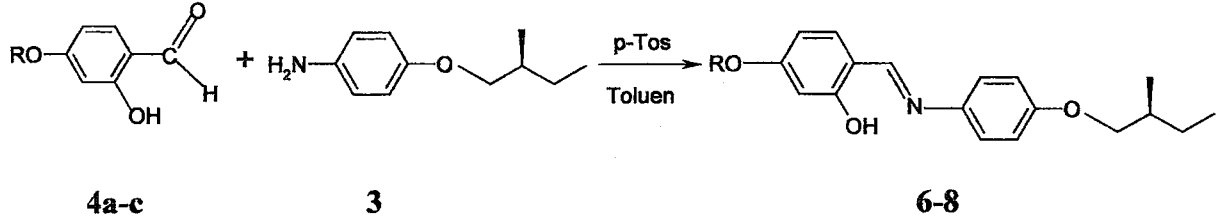


Şekil 5.30 Bileşik 5c'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.31 Bileşik 5c'nin ^{13}C -NMR spektrumu

5.1.6 Salisilaldimin Bileşiklerinin Sentezi



4a: R= -C₁₀H₂₁

4b: R= -(CH₂)₆C₄F₉

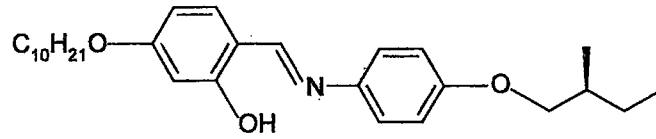
4c: R= -(CH₂)₄C₆F₁₃

Salisilaldimin bileşikleri uygun 4-alkiloksi-2-hidroksibenzaldehyt (4a-c) ile (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin'in (3) toluen içerisinde p-toluensulfonik asid katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Reaksiyon karışımı, 140 °C'de geri soğutucu altında ve Dean-Stark su tutucu kullanılarak Ar atmosferinde 5 saat süreyle kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/10:1) ile kontrol edildikten sonra, karışım üç kez dietileter ve doymuş NaHCO₃ çözeltisi yardımıyla ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanarak, susuz MgSO₄ üzerinden kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Bu şekilde elde edilen ürün uygun çözücünden birkaç kez kristallendirilerek veya kromatografik yöntemlerle saflaştırılır.

Sentezlenen 6-8 bileşiklerinin yapıları, UV-VIS, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.32-Şekil 5.46).

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

(S)-5-Desiloksi-2-[[[4-(2-metilbutoksi)fenil]imino]metil]fenol (6) (Barbera vd., 1989)
($C_{28}H_{41}NO_3$; 439.64 g/mol):



6

Reaktifler: 2.5 mmol 4-Desiloksi-2-hidroksibenzaldehit (4a)

3 mmol (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (3)

40 mg p-Toluensulfonik asid

25 mL Toluen

Safılaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

Verim: 0.80 g (%73) sarı kristaller.

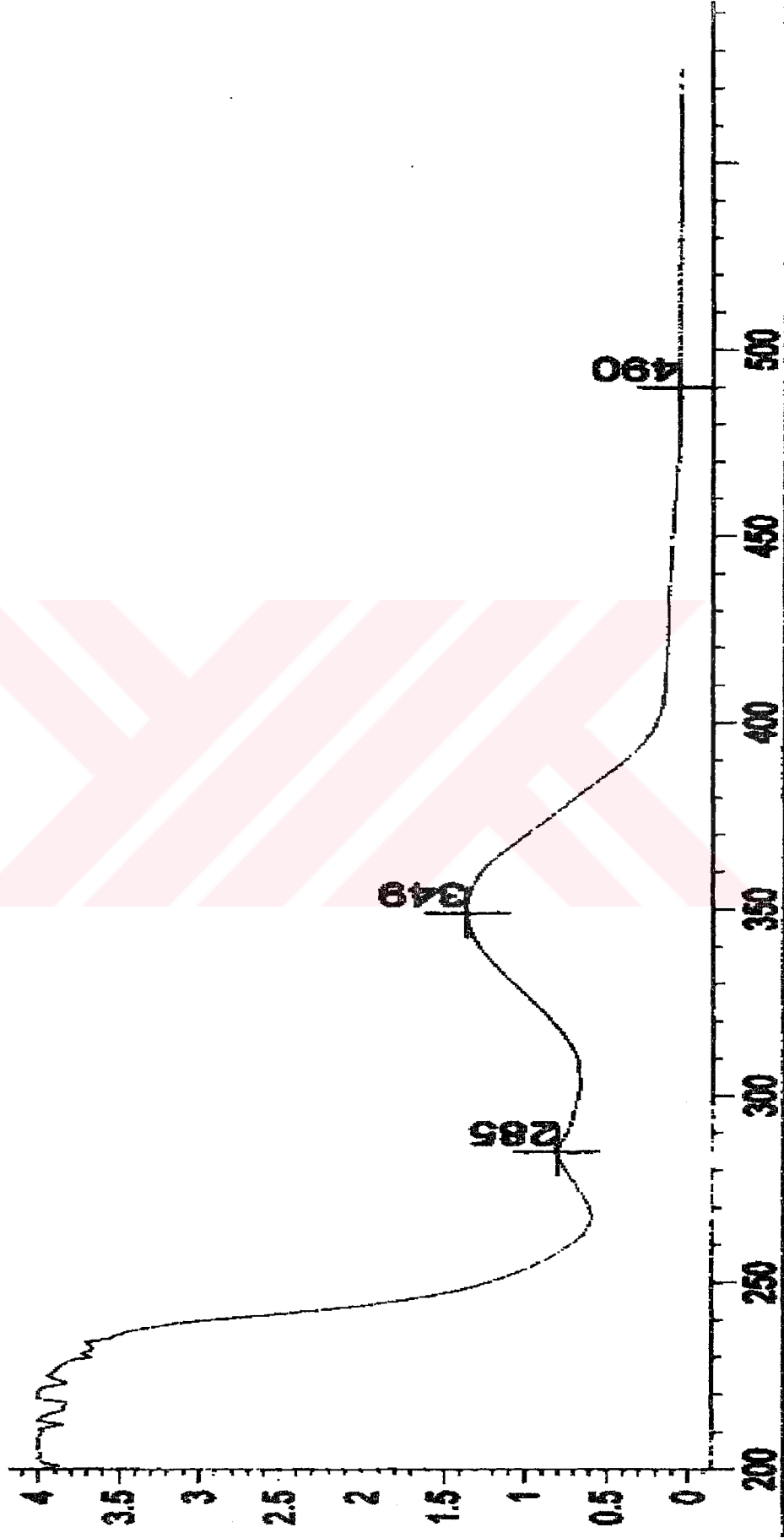
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 285.0, 349.0$

IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 1615$ (HC=N).

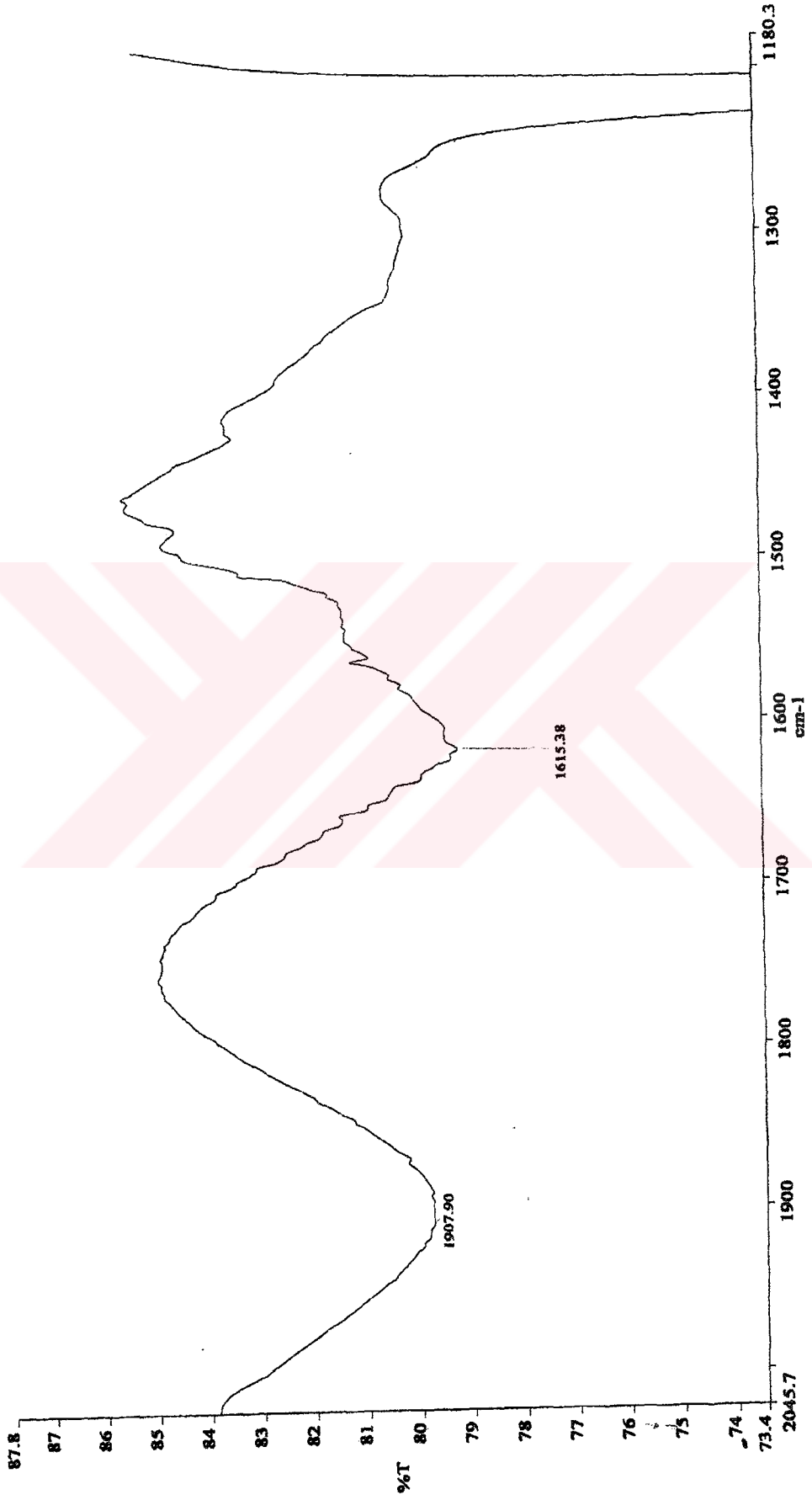
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 13.90$ (s; OH), 8.48 (s; HC=N), 7.22-7.19 (m; 3 aromatik H), 6.91 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 6.47-6.43 (m; 2 aromatik H), 3.97 (t, $J \approx 6.6$ Hz; OCH₂), 3.82, 3.74 (2dd, her biri $J \approx 6.0$ Hz ve $J \approx 8.9$ Hz; OCH₂ (kiral alkil zinciri)), 1.87-1.85 (m; CH), 1.80-1.76 (m; CH₂), 1.59-1.23 (m; 8 CH₂), 1.01 (d, $J \approx 6.6$ Hz; CH₃), 0.95, 0.87 (2t, sırasıyla $J \approx 7.4$ Hz ve $J \approx 6.8$ Hz; 2 CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 163.68, 163.17, 158.13, 141.18, 113.09$ (5s; 5 aromatik C), 159.37 (d, HC=N), 133.04, 121.89, 115.18, 107.34, 101.60 (5d; 5 aromatik CH), 73.24, 68.22 (2t; 2 OCH₂), 34.78 (d; kiral CH), 31.92, 29.72, 29.58, 29.39, 29.33, 29.13, 26.18, 26.03, 22.71 (9t; 9 CH₂), 16.56, 14.13, 11.34 (3q; 3 CH₃).

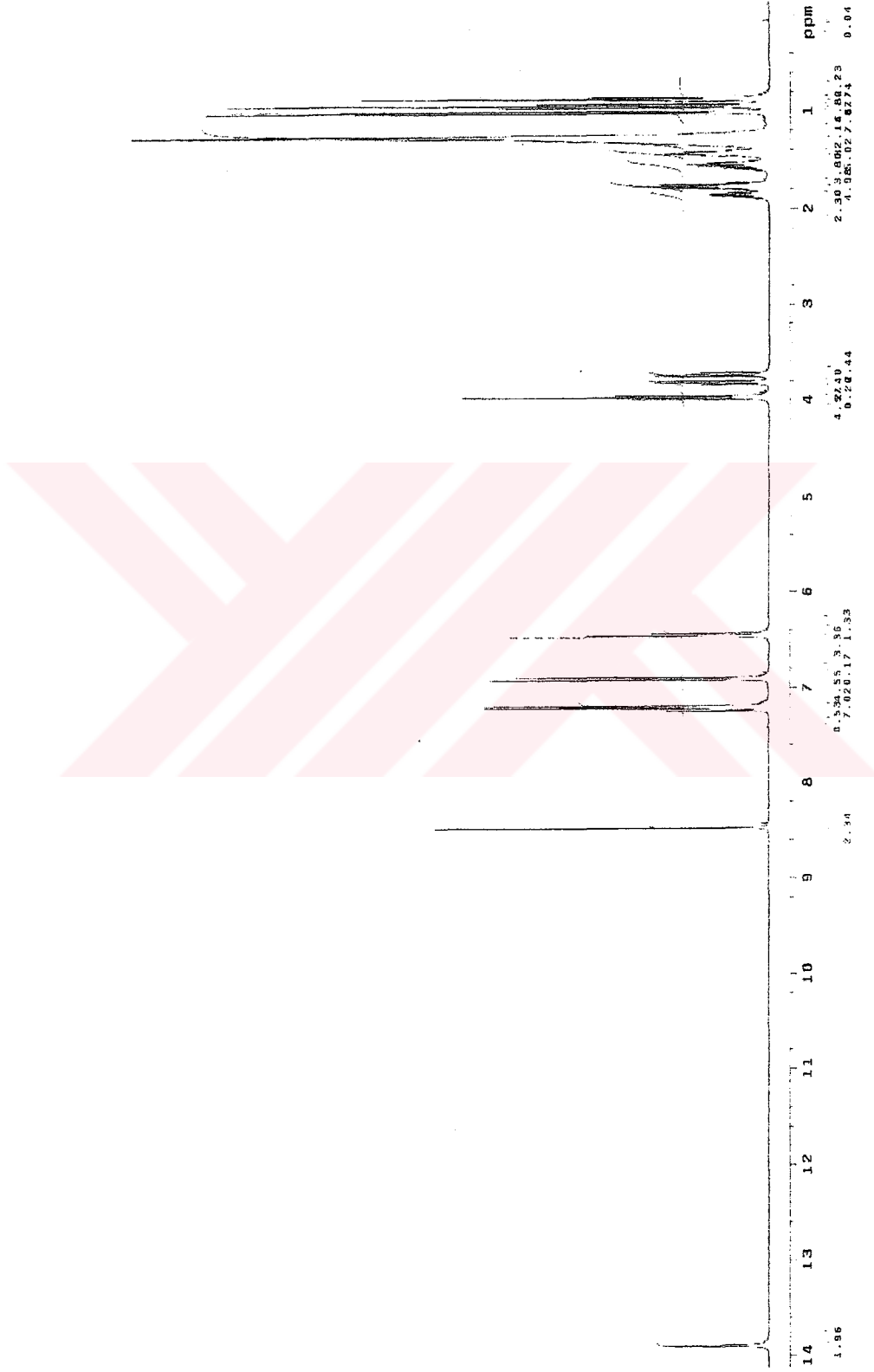
MS (EI): m/z (%) = 439 (100) [M^+], 368 (16) [$M^+ - C_5H_{11}$], 229 (41) [$M^+ - C_5H_{11} - C_{10}H_{21}$].



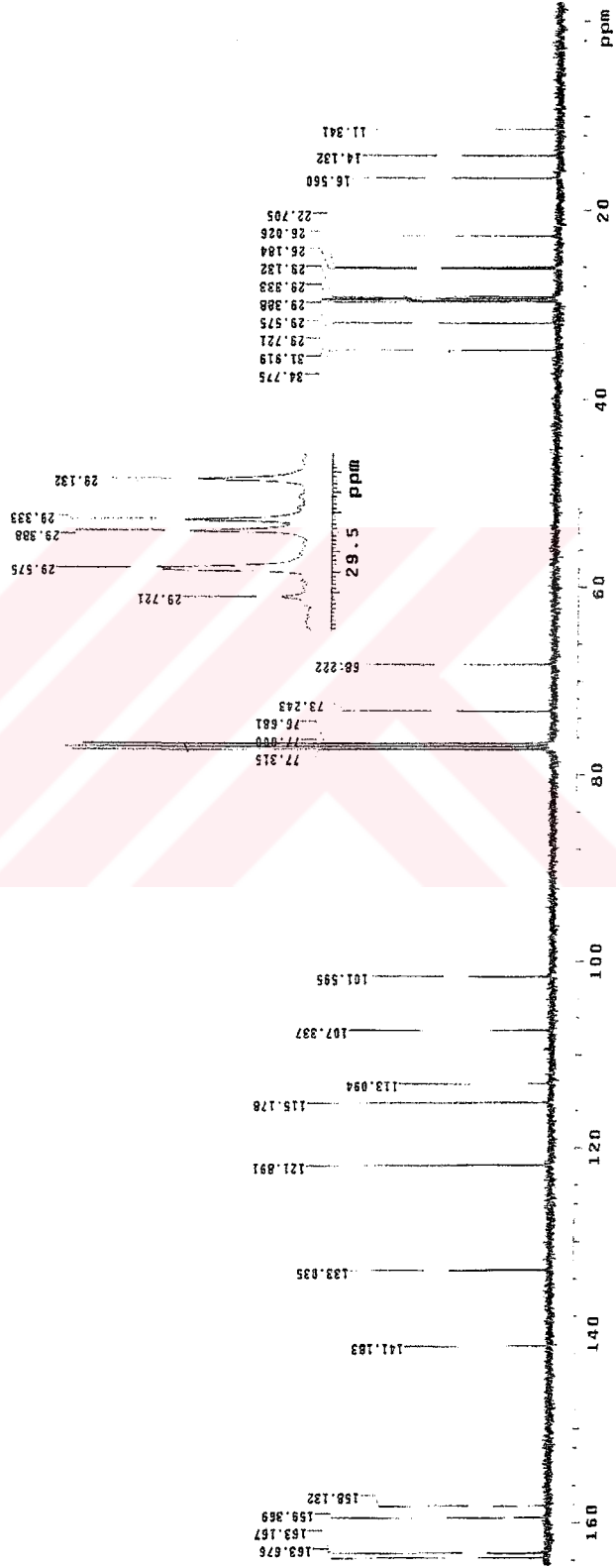
Şekil 5.32 Bileşik 6'nın UV spektrumu



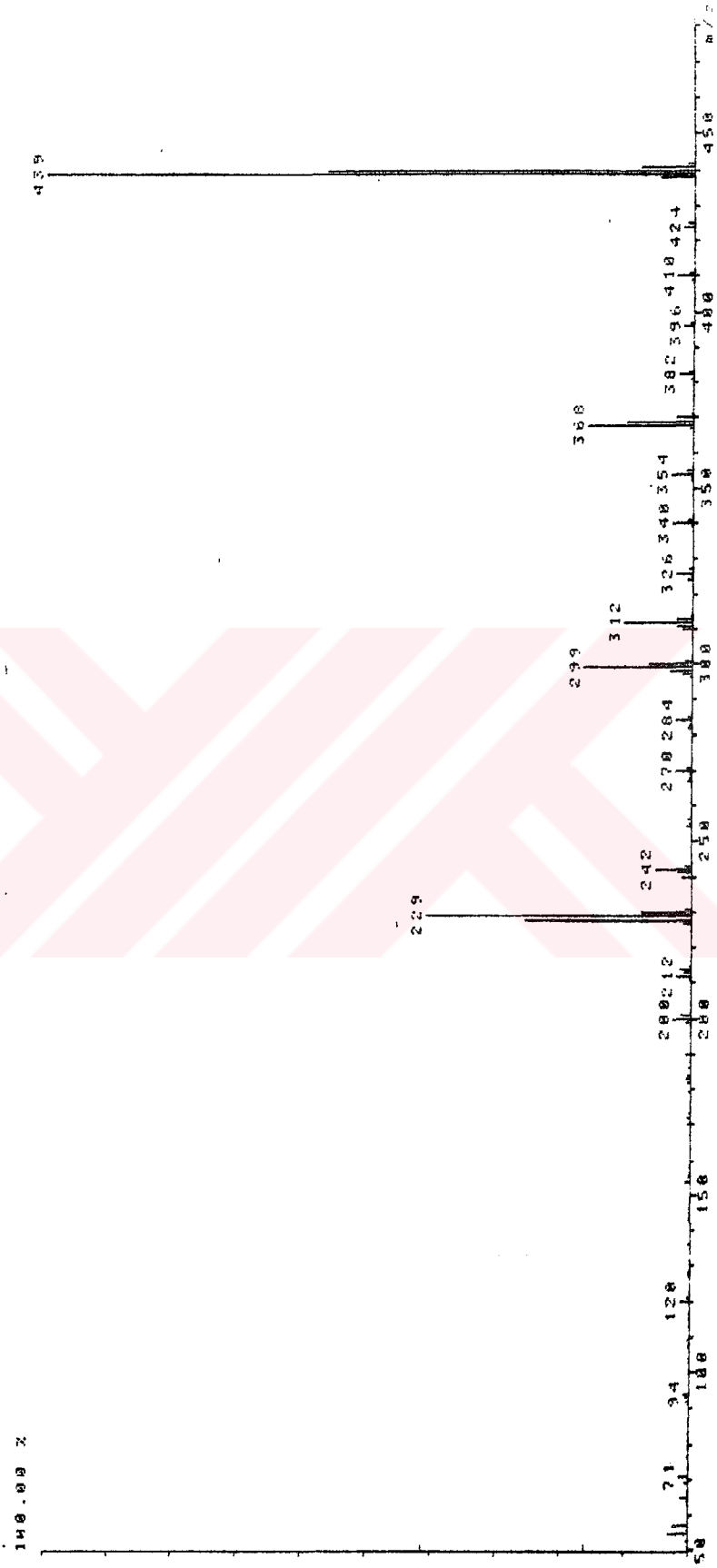
Şekil 5.33 Bileşik 6'nın IR spektrumu



Şekil 5.34 Bileşik 6'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

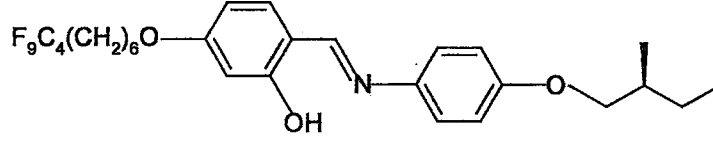


Şekil 5.35 Bileşik 6'nın ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.36 Bileşik 6'nın MS(EI) spektrumu

(S)-5-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)-2-[[[4-(2-metilbutoksi)fenil]imino]metil]fenol (7) ($C_{28}H_{32}F_9NO_3$; 601.55 g/mol):



7

Reaktifler: 1.7 mmol 4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)-2-hidroksi benzaldehit (**4b**)

2.04 mmol (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (**3**)

27.2 mg p-Toluensulfonik asid

17 mL Toluen

Safılaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

Verim: 1.00 g (%98) açık sarı kristaller.

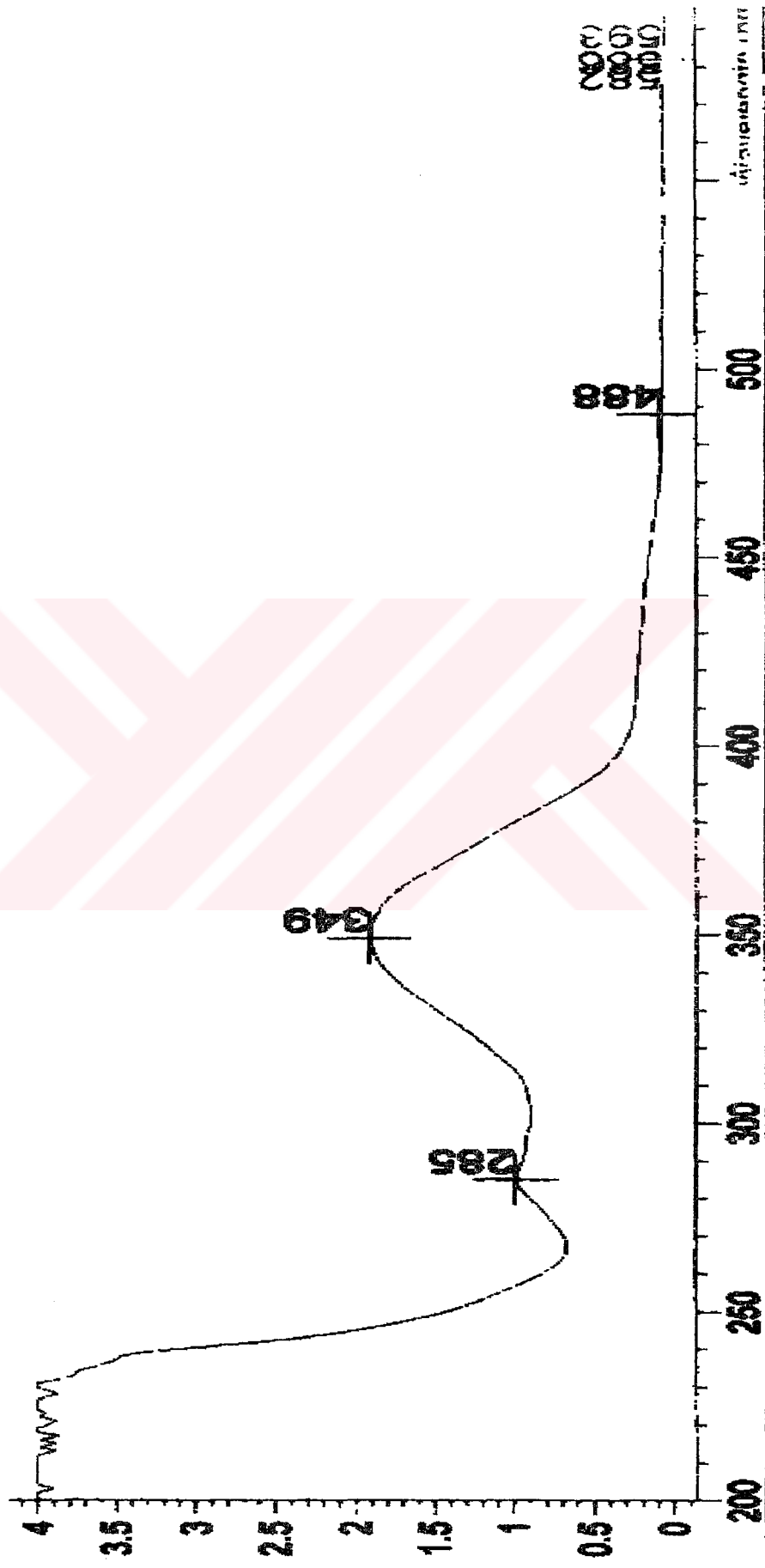
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 285.0, 349.0$

IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 1618$ (HC=N).

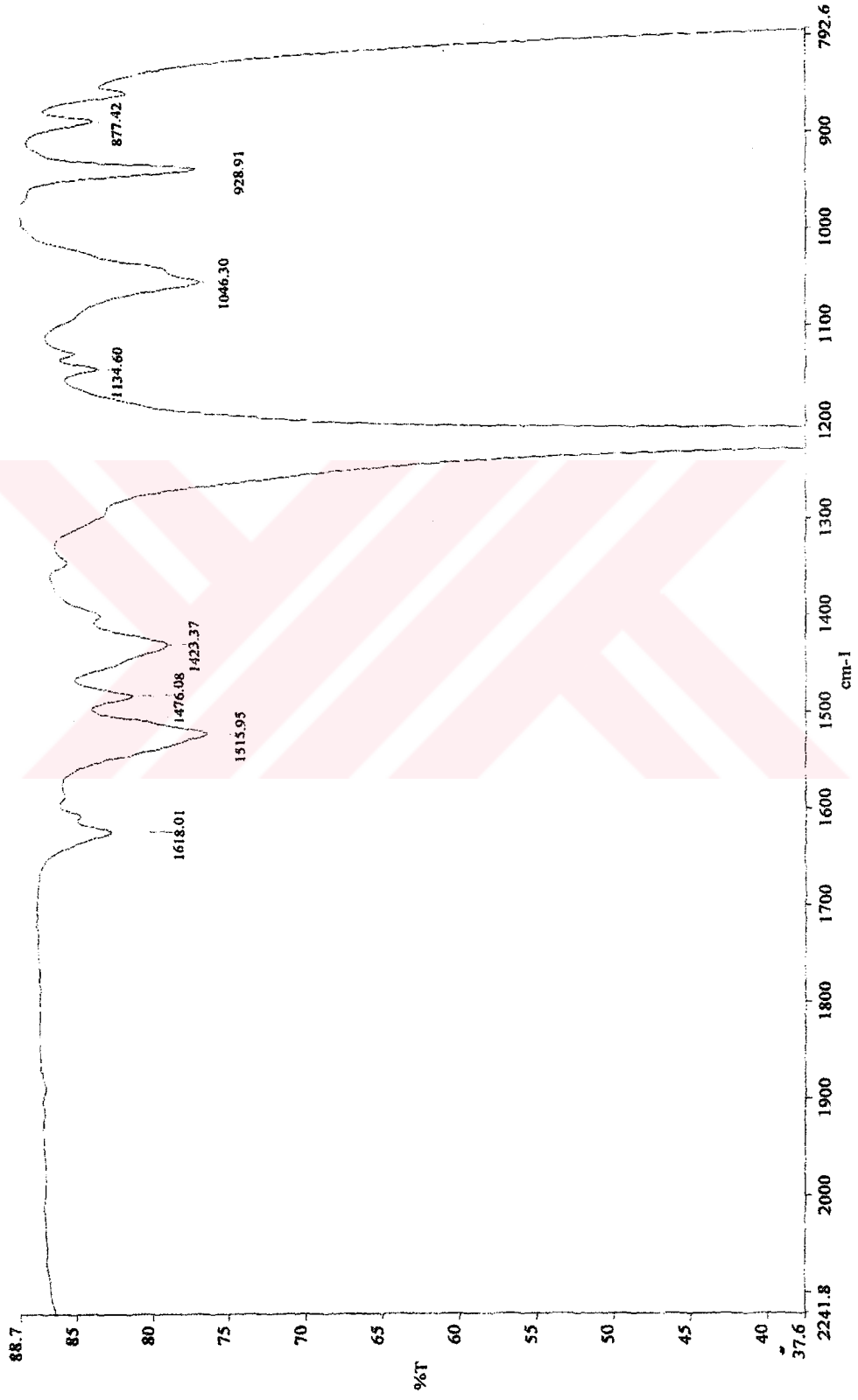
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 13.92$ (s; OH), 8.48 (s; HC=N), 7.23-7.19 (m; 3 aromatik H), 6.91 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 aromatik H), 6.46-6.43 (m; 2 aromatik H), 3.99 (t, $J \approx 6.4$ Hz; OCH₂), 3.82, 3.74 (2dd, her biri $J \approx 6.0$ Hz ve $J \approx 9.1$ Hz; OCH₂ (kiral alkil zinciri)), 2.08-2.04 (m; CH), 1.87-1.79 (m; CH₂), 1.66-1.23 (m; 5 CH₂), 1.01 (d, $J \approx 6.6$ Hz; CH₃), 0.94 (t, $J \approx 7.5$ Hz; CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 163.71, 162.99, 158.18, 141.13, 113.20$ (5s; 5 aromatik C), 159.33 (d, HC=N), 133.08, 121.91, 115.19, 107.28, 101.58 (5d; 5 aromatik CH), 73.26, 67.86 (2t, 2 OCH₂), 34.78 (d; kiral CH), 30.78, 20.12 (2s; 4 alifatik zincir C'nu), 29.73, 28.87, 26.19, 25.77 (4t; 6 CH₂), 16.57, 11.35 (2q; 2 CH₃).

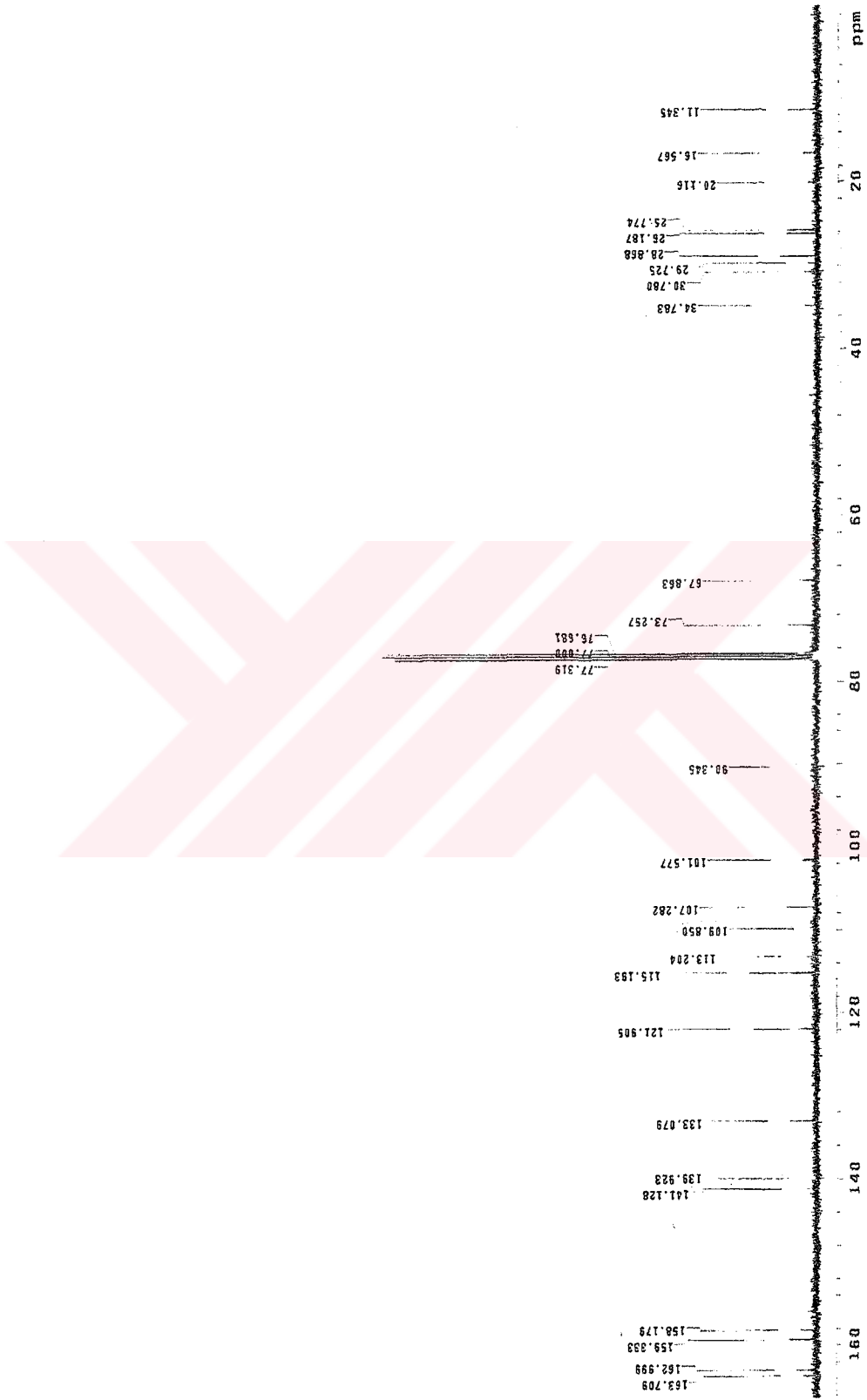
MS (EI): m/z (%) = 601 (100) [M^+], 531 (41) [$M^+ - C_5H_{11}$], 229 (43) [$M^+ - C_5H_{11} - C_{10}H_{12}F_9$].



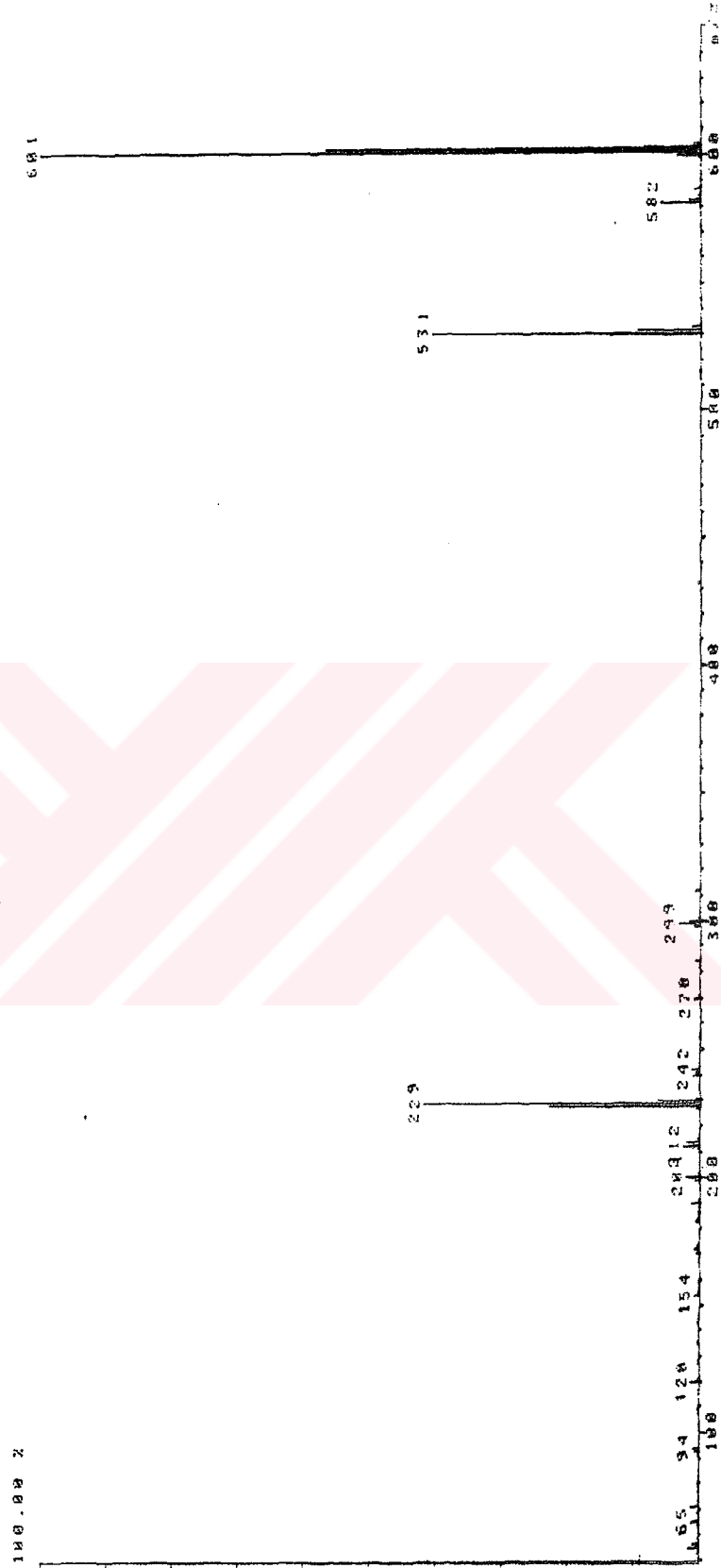
Şekil 5.37 Bileşik 7'nin UV spektrumu



Şekil 5.38 Bileşik 7'nin IR spektrumu

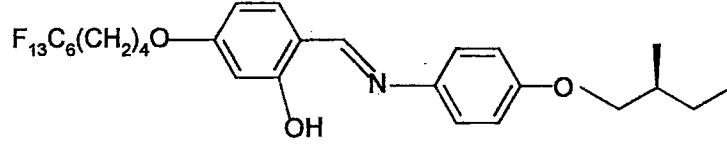


Şekil 5.40 Bileşik 7'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.41 Bileşik 7'nin MS(EI) spektrumu

(S)-5-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)-2-[[[4-(2-metilbutoksi)fenil] imino]metil]fenol (8) ($C_{28}H_{28}F_{13}NO_3$; 673.51 g/mol):



8

Reaktifler: 1.5 mmol 4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)-2-

hidroksibenzaldehit (**4c**)

1.8 mmol (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (**3**)

24 mg p-Toluensulfonik asid

15 mL Toluen

Safılaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

Verim: 0.58 g (% 58) sarı kristaller.

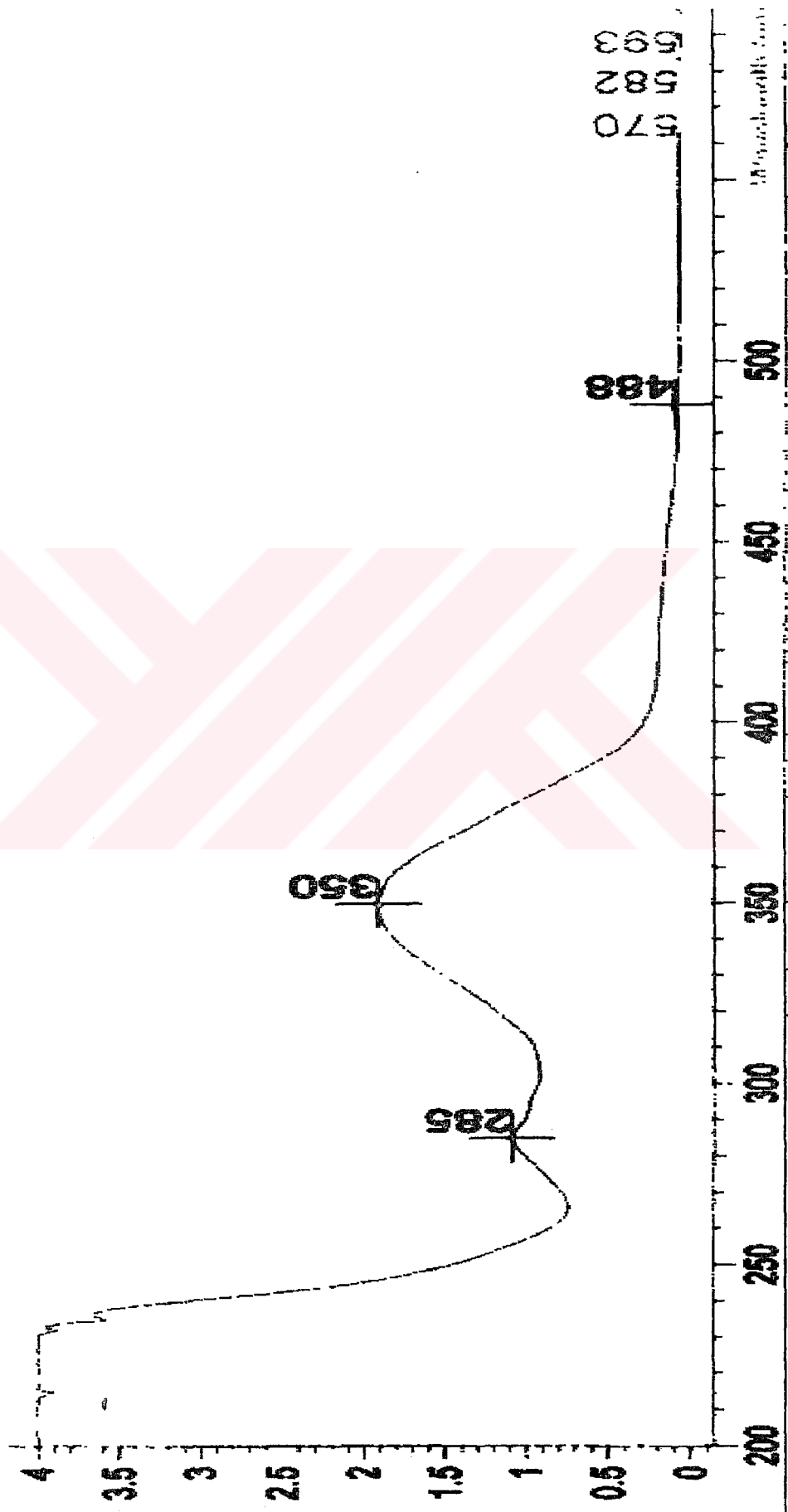
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 285.0, 350.0$

IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 1618 (\text{HC}=\text{N})$.

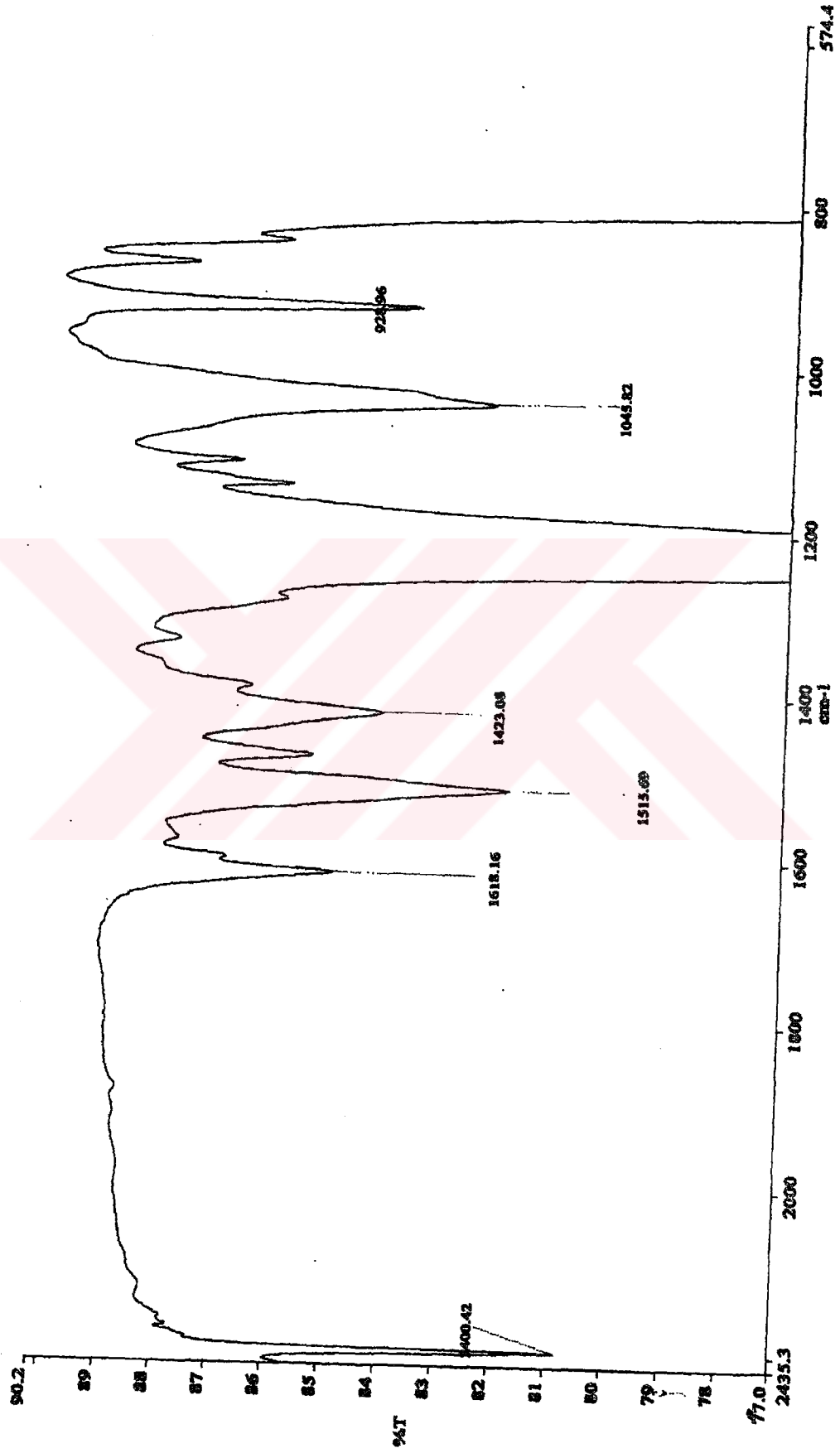
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 13.93$ (s; OH), 8.49 (s; HC=N), 7.22-7.19 (m; 3 aromatik H), 6.91 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 aromatik H), 6.46-6.43 (m; 2 aromatik H), 4.02 (t, $J \approx 5.9$ Hz; OCH₂), 3.82, 3.74 (2dd, her biri $J \approx 6.0$ Hz ve $J \approx 8.9$ Hz; OCH₂ (kiral alkil zinciri)), 2.22-2.09 (m; CH), 1.91-1.81 (m; CH₂), 1.80-1.19 (m; 3 CH₂), 1.01 (d, $J \approx 6.9$ Hz; CH₃), 0.94 (t, $J \approx 7.5$ Hz, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 163.61, 162.62, 158.13, 141.01, 113.34$ (5s; 5 aromatik C), 159.20 (d, HC=N), 133.06, 121.87, 115.16, 107.18, 101.56 (5d; 5 aromatik CH), 73.27, 67.36 (2t; 2 OCH₂), 34.83 (d; kiral CH), 32.01, 30.78, 30.56, 17.41 (4s; 6 alifatik zincir C'nu), 29.78, 28.66, 26.25 (3t, 4 CH₂), 16.63, 11.41 (2q; 2 CH₃).

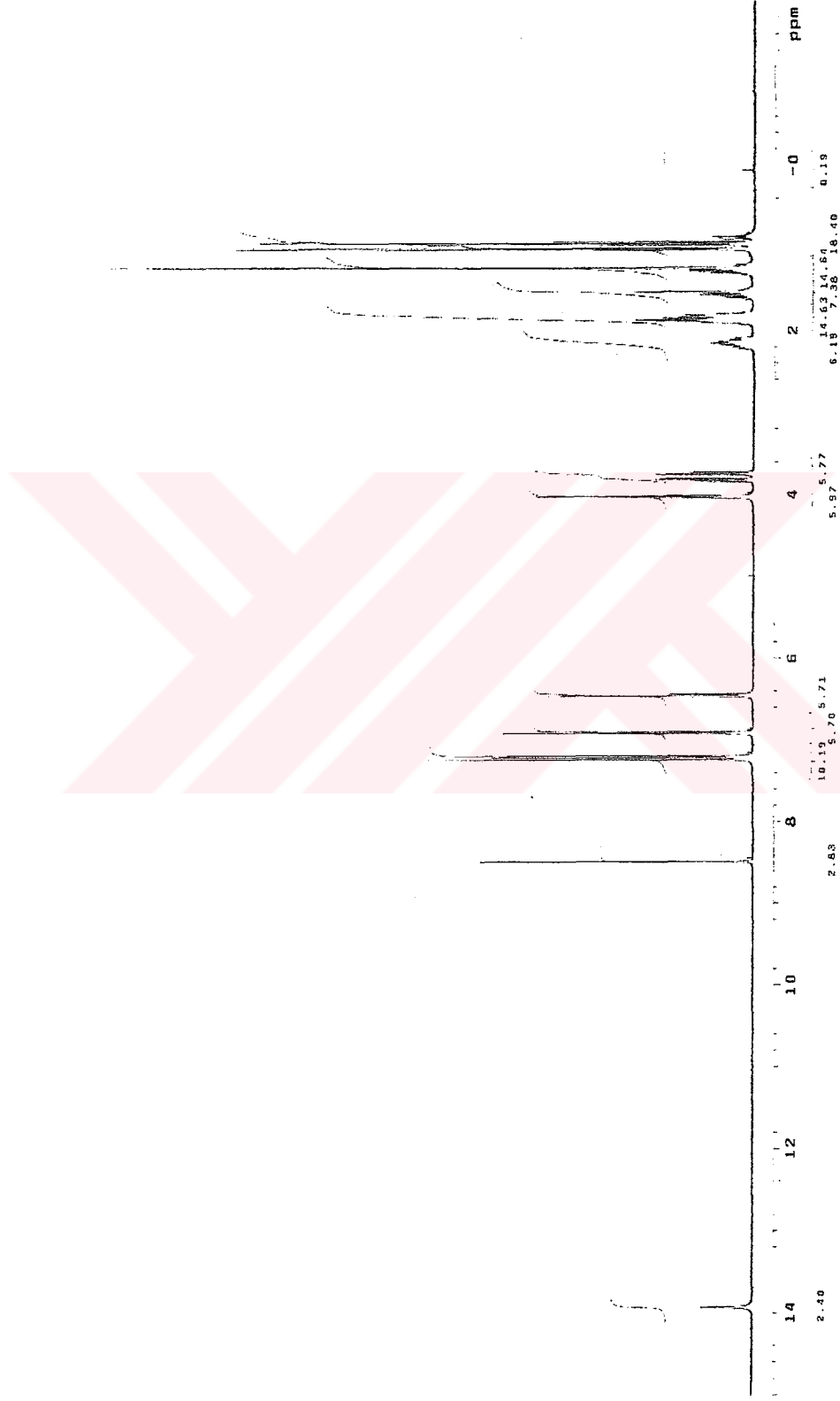
MS (EI): m/z (%) = 673 (100) [M^+], 603 (53) [$M^+ - C_5H_{11}$], 229 (35) [$M^+ - C_5H_{11} - C_{10}H_8F_{13}$].



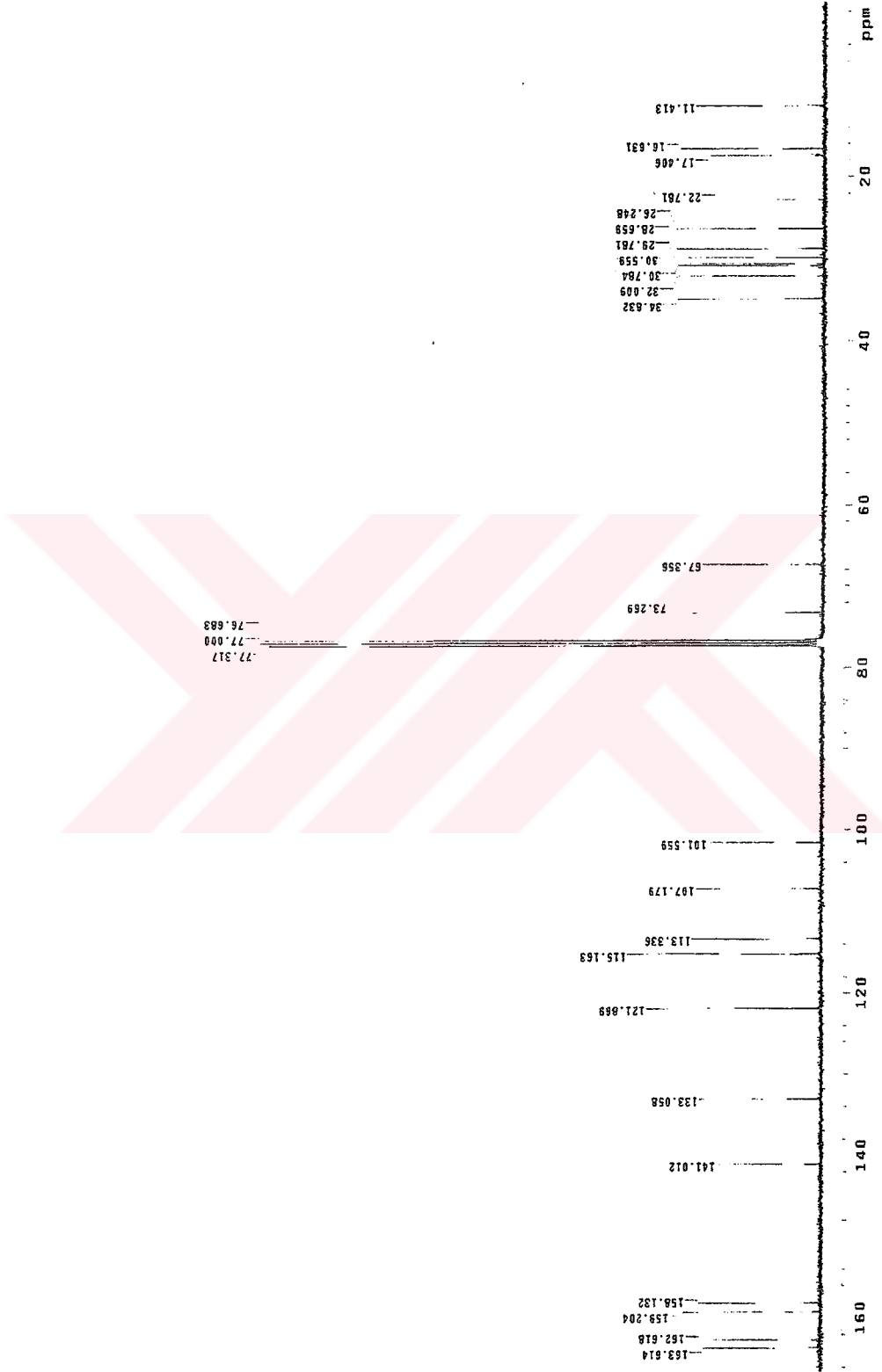
Şekil 5.42 Bileşik 8'in UV spektrumu



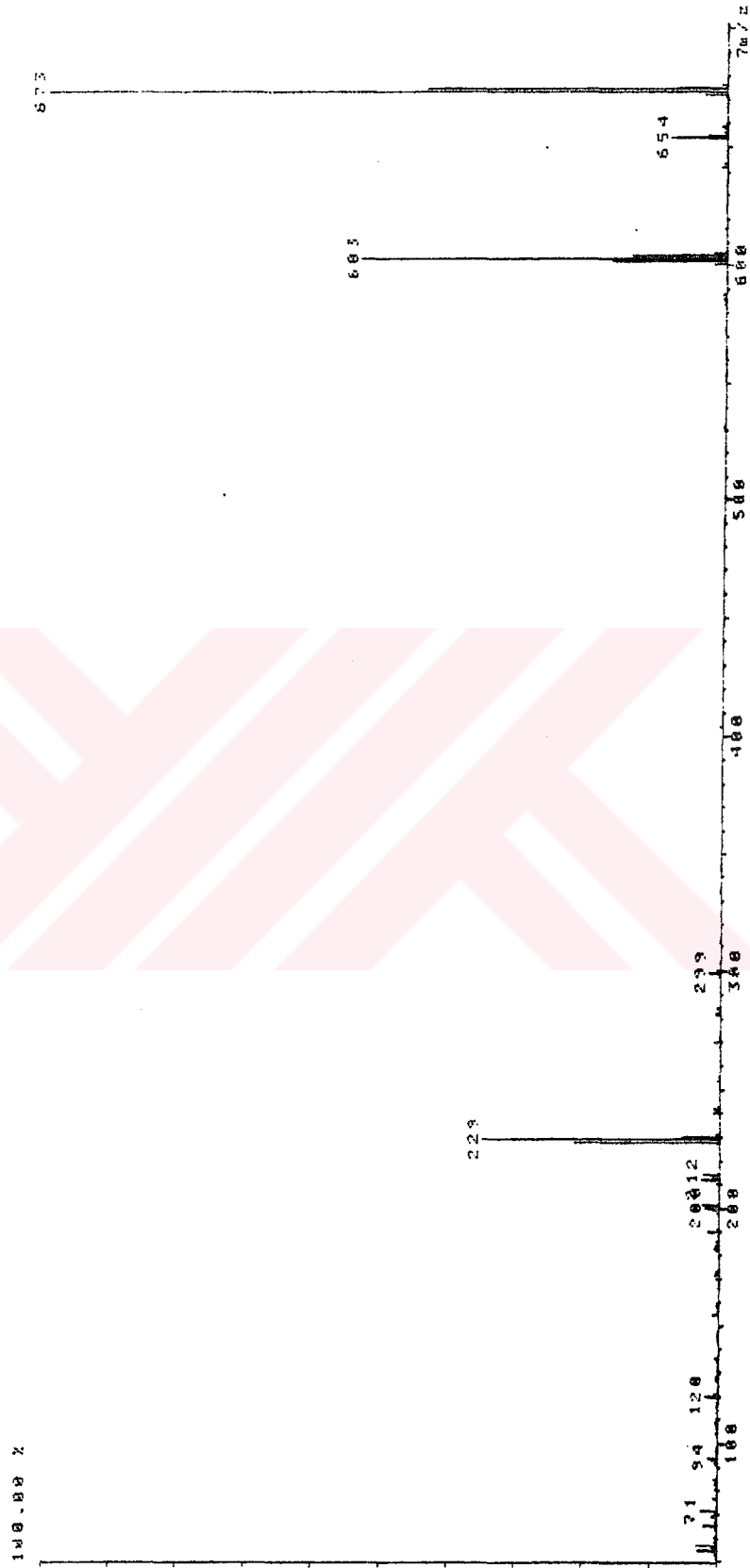
Şekil 5.43 Bileşik 8'in IR spektrumu



Şekil 5.44 Bileşik 8'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

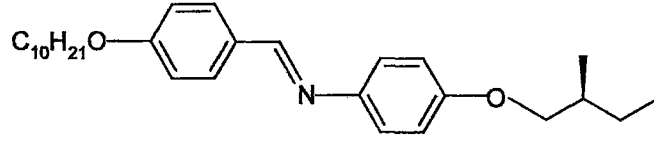


Şekil 5.45 Bileşik 8'in ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.46 Bileşik 8'in MS(EI) spektrumu

(S)-4-n-desiloksibenziliden-4'-(2-metilbutoksi)anilin (9) (Barbera vd., 1989) ($C_{28}H_{41}NO_2$; 423.641 g/mol):



9

Reaktifler: 2.5 mmol 4-Desiloksibenzaldehyt (**5a**)

3 mmol (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (**3**)

40 mg p-Toluensulfonik asid

25 mL Toluen

Safılaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

Verim: 0.47 g (%44) beyaz kristaller.

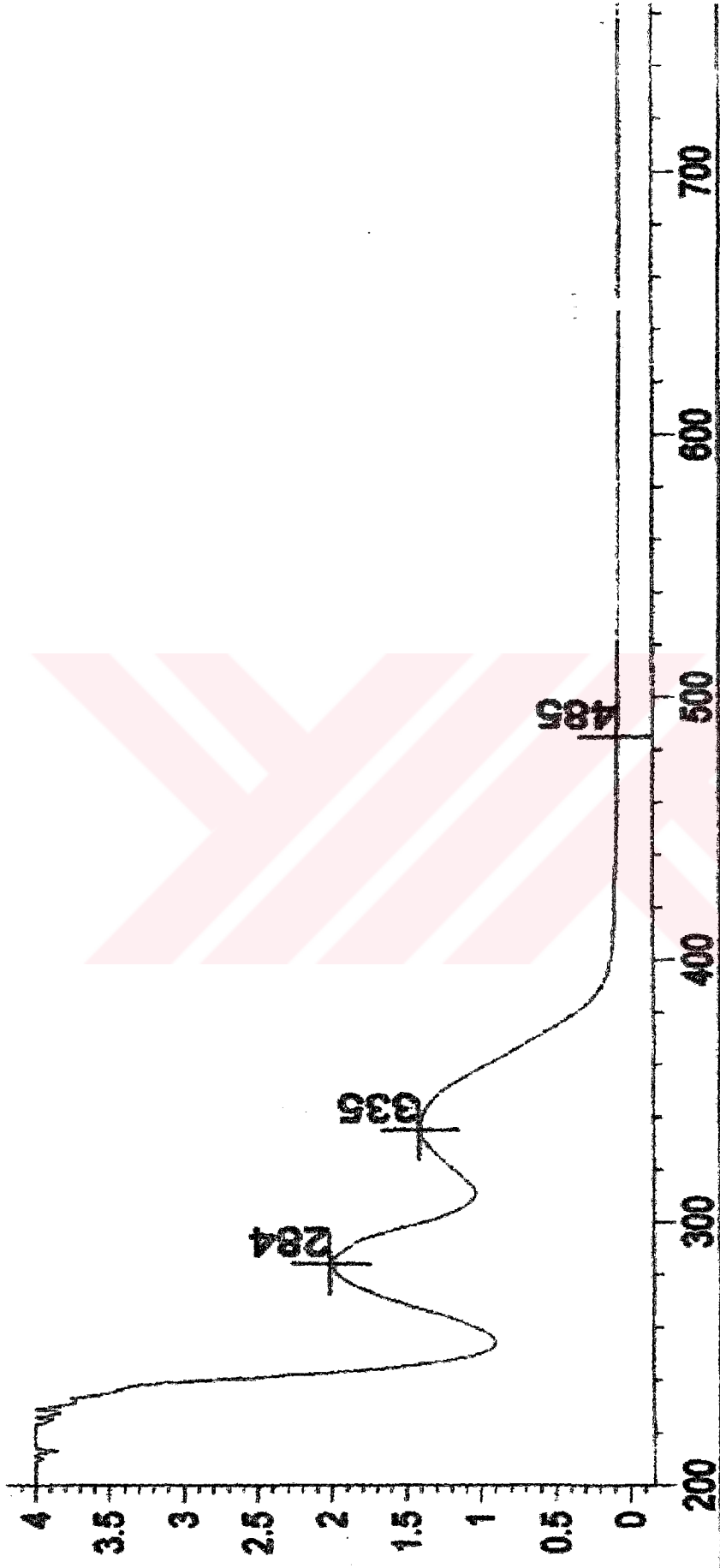
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 284.0, 335.0$.

IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 1606$ (HC=N).

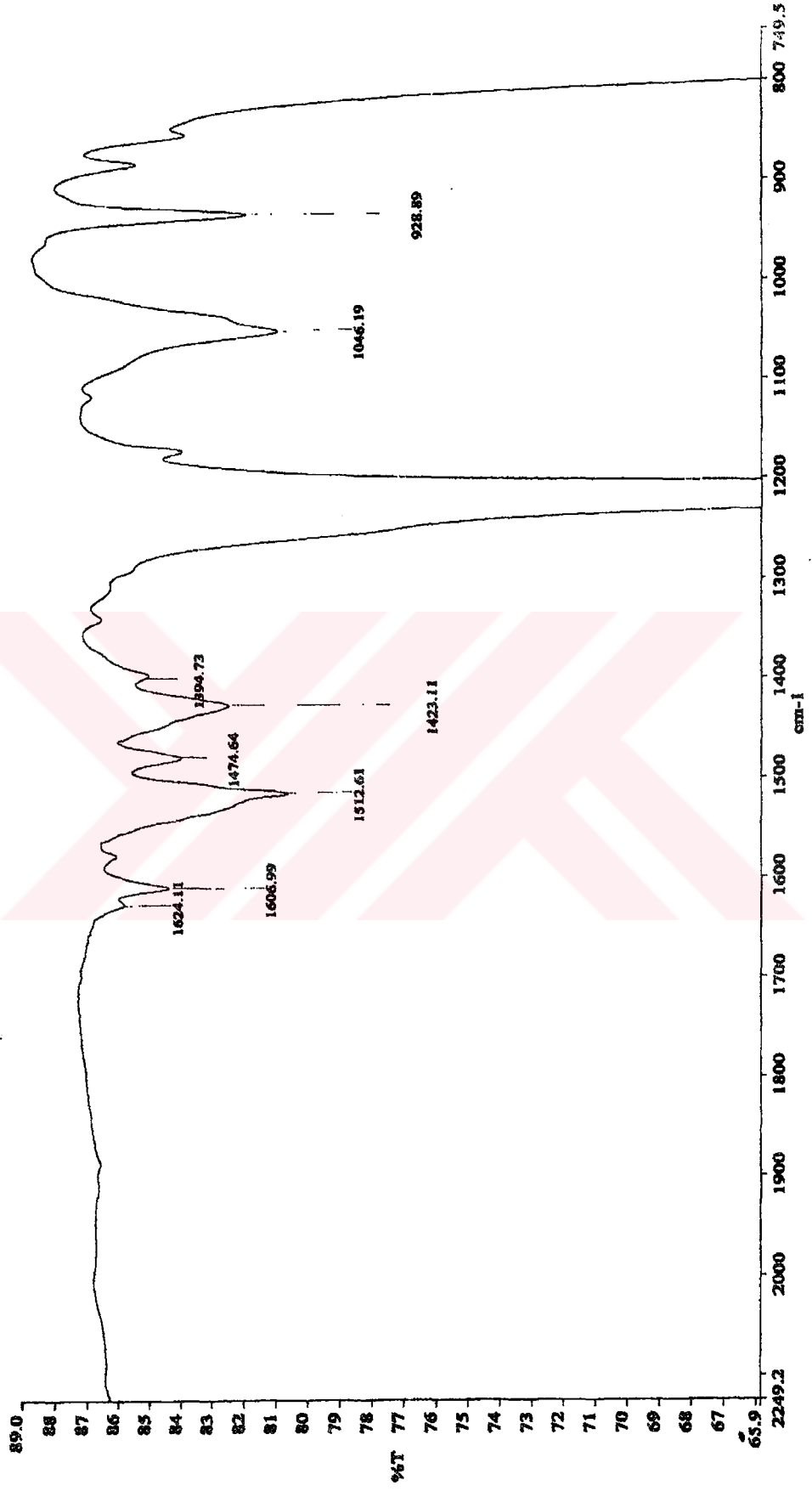
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 8.37$ (s; HC=N), 7.79, 7.17, 6.94, 6.90 (4d, $J \approx 8.9$ Hz; 8 aromatik H), 4.0 (t, $J \approx 6.5$ Hz; OCH₂), 3.82, 3.73 (2dd, herbiri $J \approx 6.0$ Hz ve $J \approx 8.9$ Hz; OCH₂ (kiral alkil zinciri)), 1.88-1.82 (m; CH), 1.81-1.76 (m; CH₂), 1.60-1.23 (m; 8 CH₂), 1.01 (d, $J \approx 6.6$ Hz; CH₃), 0.95, 0.88 (2t, sırasıyla $J \approx 7.5$ Hz ve $J \approx 6.8$ Hz; 2 CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 157.60$ (d; HC=N), 161.45, 145.02, 129.26 (3s; 4 aromatik C), 130.08, 121.91, 114.94, 114.60 (4d; 8 aromatik CH), 73.23, 68.22 (2t; 2 OCH₂), 34.86 (d; kiral CH), 31.97, 29.64, 29.63, 29.46, 29.39, 29.29, 26.27, 26.11, 22.77 (9t; 9 CH₂), 16.65, 14.20, 11.42 (3q; 3 CH₃).

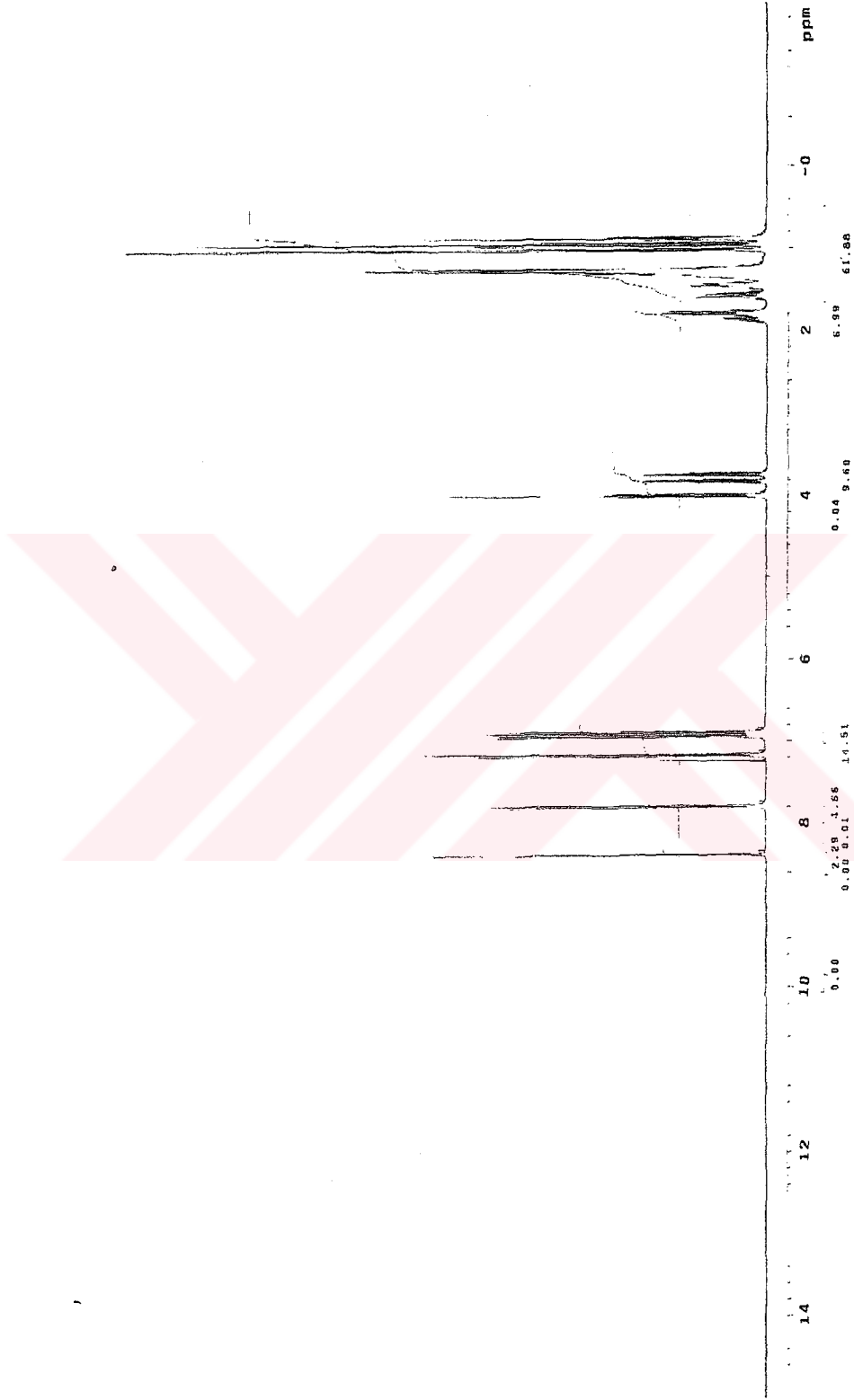
MS (EI): m/z (%) = 423 (100) [M^+], 353 (41) [$M^+ - C_5H_{11}$], 213 (39) [$M^+ - C_5H_{11} - C_{10}H_{21}$].



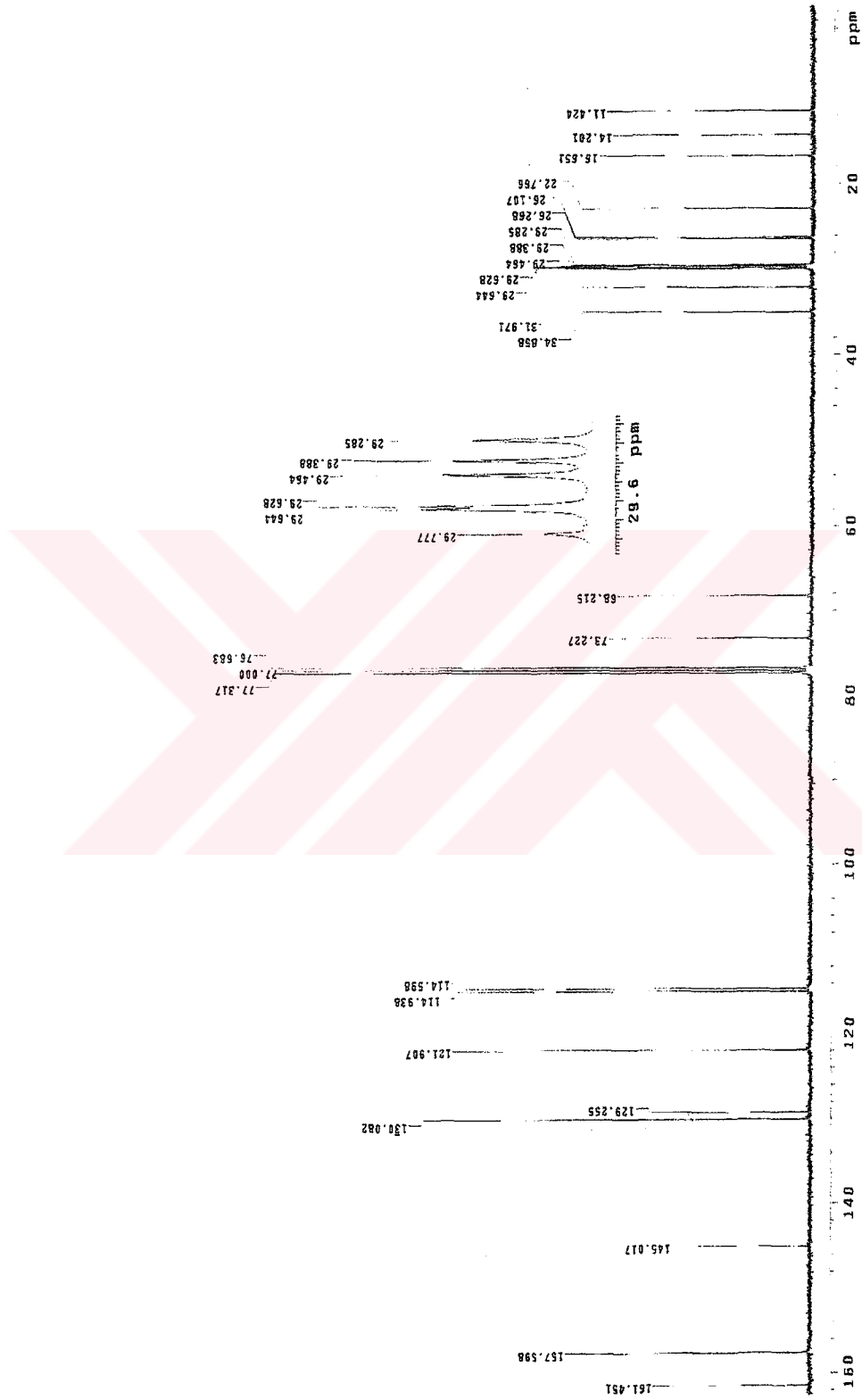
Şekil 5.47 Bileşik 9'un UV spektrumu

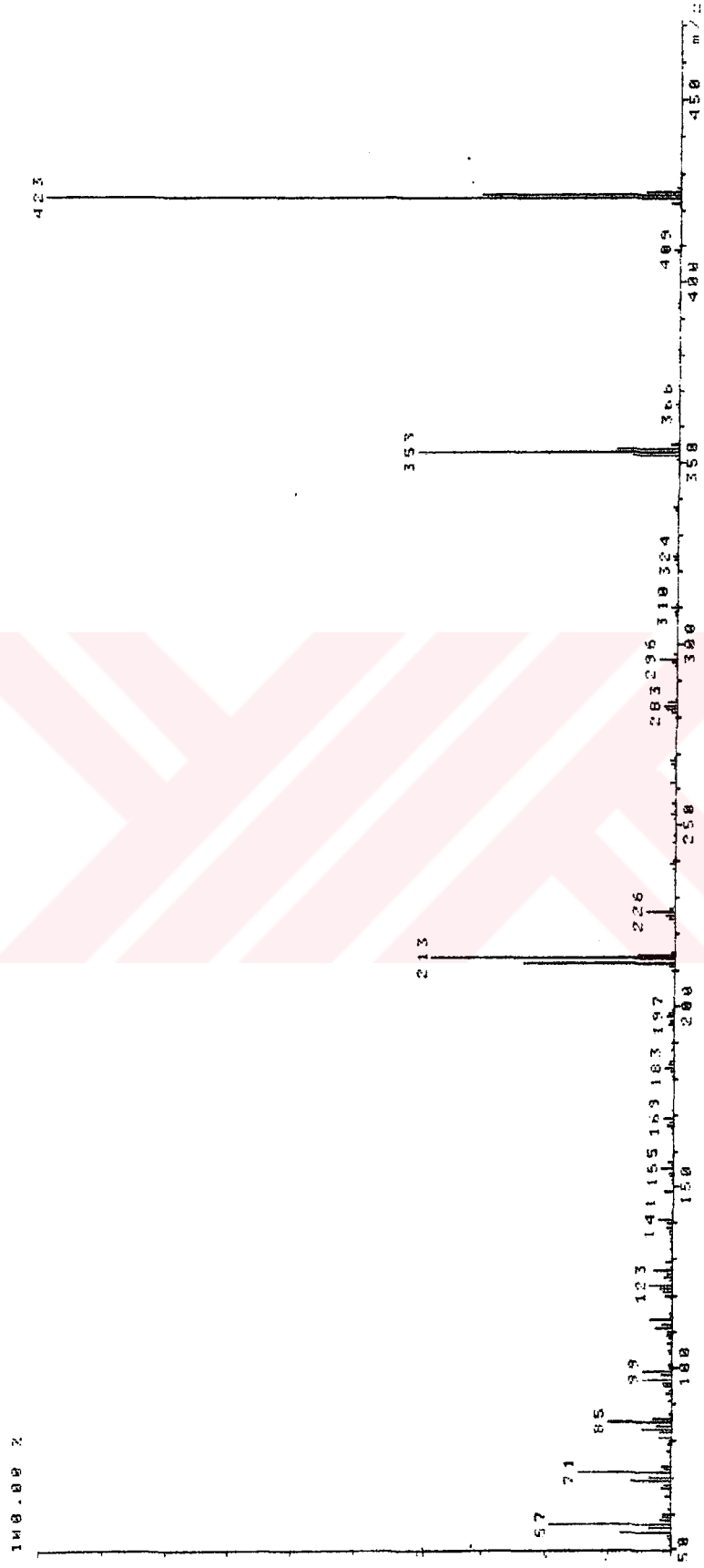


Şekil 5.48 Bileşik 9'un IR spektrumu



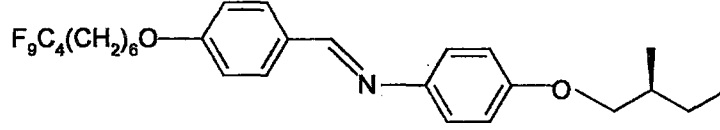
Şekil 5.49 Bileşik 9'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 5.50 Bileşik 9'un $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.51 Bileşik 9'un MS(EI) spektrumu

(S)-4-n-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)benziliden-4'-(2-metilbutoksi)anilin (10) ($C_{28}H_{32}F_9NO_2$; 585.551 g/mol):



10

Reaktifler: 2.5 mmol 4-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)benzaldehit (**5b**)

3 mmol (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (**3**)

40 mg p-Toluensulfonik asid

25 mL Toluen

Safılaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

Verim: 0.82 g (%56) beyaz kristaller.

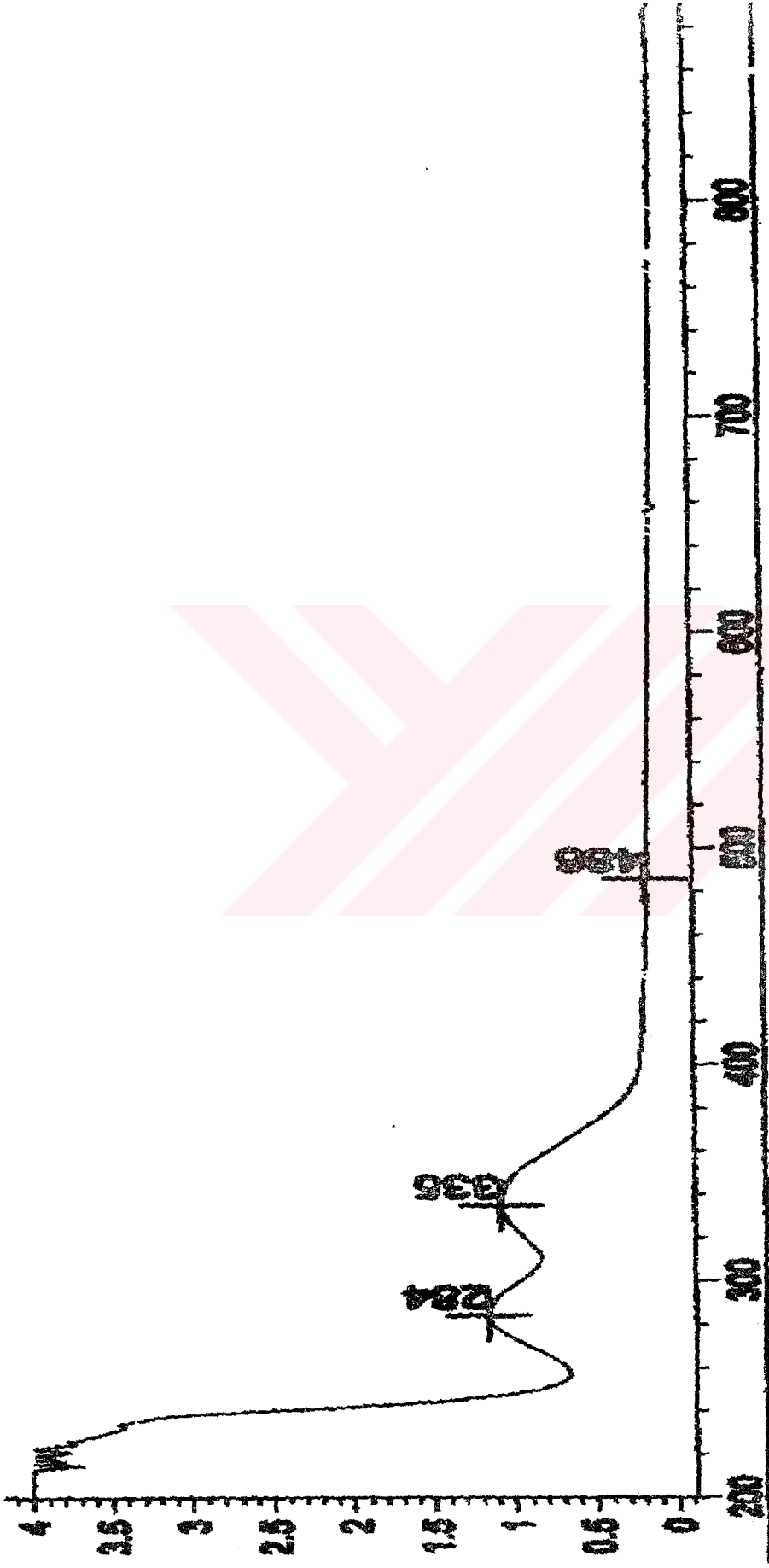
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 284.0, 335.0$.

IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 1604$ (HC=N).

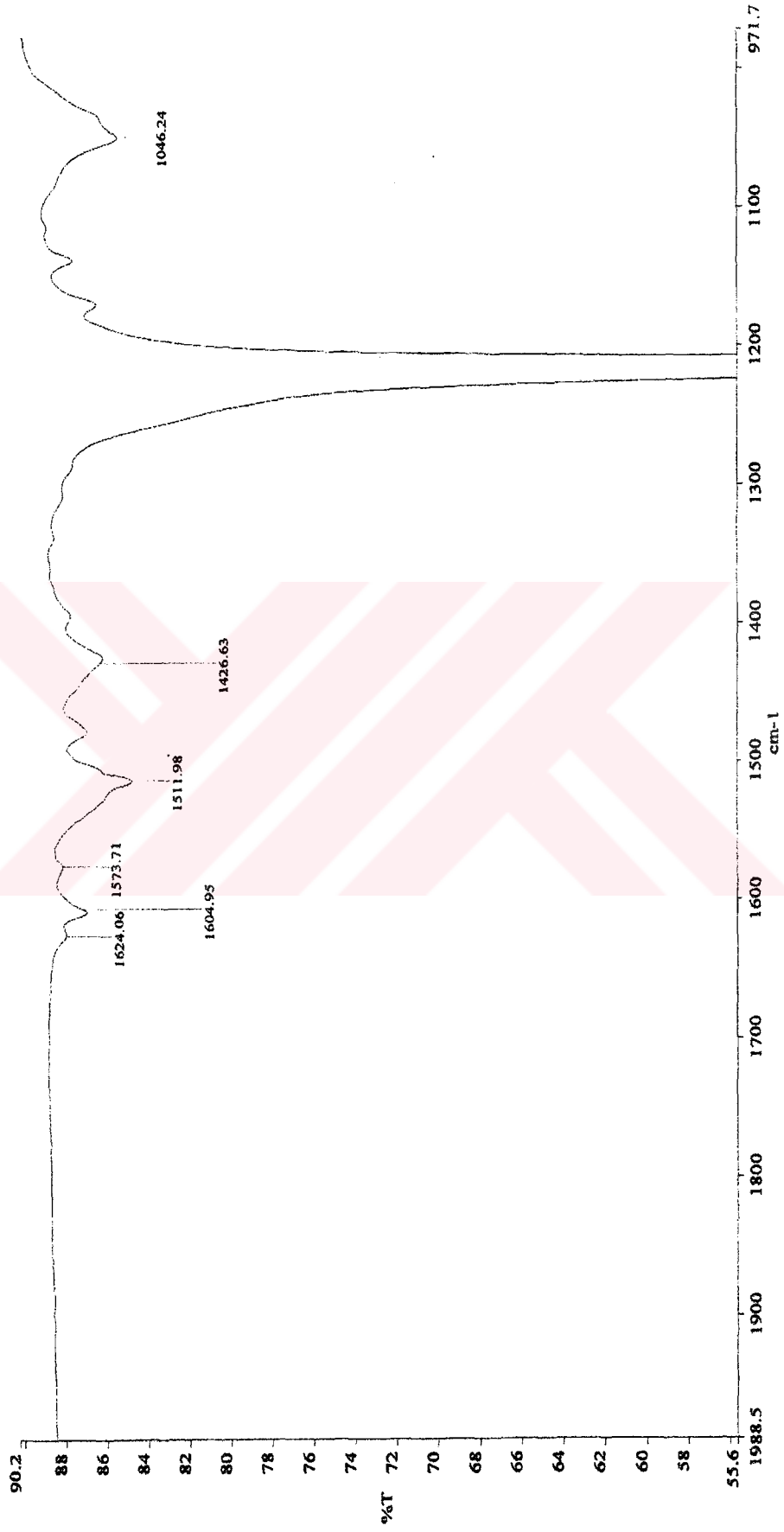
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 8.38$ (s; HC=N), 7.79, 7.17, 6.94, 6.89 (4d, $J \approx 8.9$ Hz; 8 aromatik H), 4.0 (t, $J \approx 6.4$ Hz; OCH₂), 3.82, 3.73 (2dd, her biri $J \approx 6.0$ Hz ve $J \approx 8.9$ Hz; OCH₂ (kiral alkil zinciri)), 2.13-2.00 (m; CH), 1.88-1.80 (m; CH₂), 1.78-1.22 (m; 5 CH₂), 1.01 (d, $J \approx 6.9$ Hz; CH₃), 0.94 (t, $J \approx 7.5$ Hz, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 157.58$ (d; HC=N), 161.30, 157.64, 144.95, 129.38 (4s; 4 aromatik C), 130.12, 121.92, 114.96, 114.58 (4d; 8 aromatik CH), 73.24, 67.87 (2t; 2 OCH₂), 34.86 (d; kiral CH), 31.05, 30.83, 30.61, 20.18 (4s; 4 alifatik zincir C'nu), 29.77, 29.03, 28.93, 26.27, 25.84 (5t; 6 CH₂), 16.65, 11.42 (2q; 2 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 585 (100) [M^+], 515 (90) [$M^+ - C_5H_{11}$], 213 (43) [$M^+ - C_5H_{11} - C_{10}H_{12}F_9$].



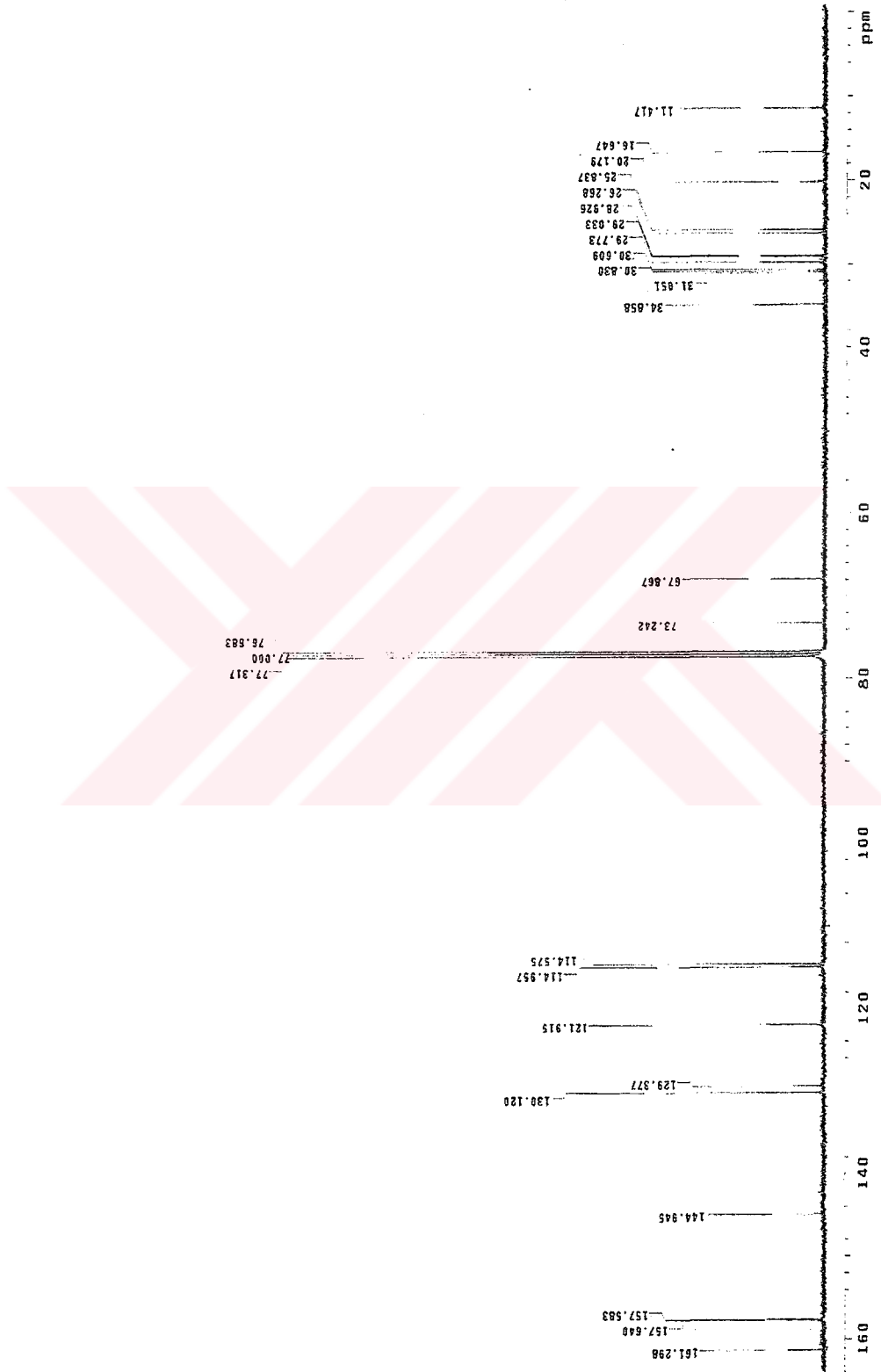
Şekil 5.52 Bileşik 10'un UV spektrumu



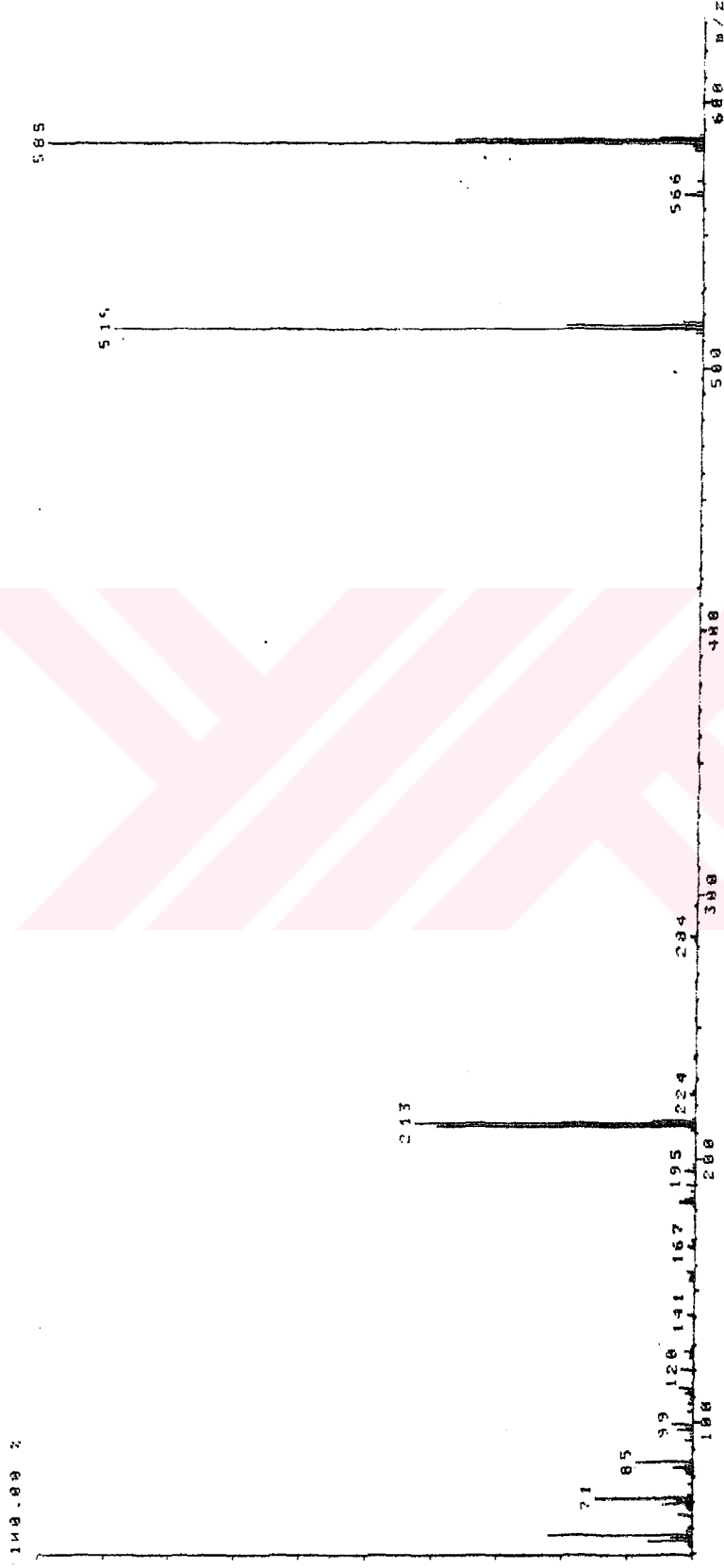
Şekil 5.53 Bileşik 10'un IR spektrumu



Şekil 5.54 Bileşik 10'un ¹H-NMR spektrumu

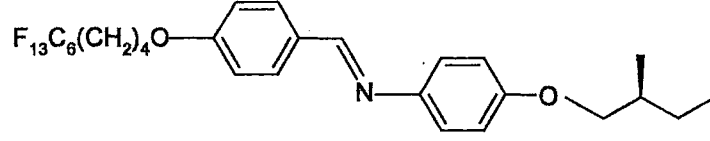


Şekil 5.55 Bileşik 10'un $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.56 Bileşik 10'un MS(ED) spektrumu

(S)-4-n-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)benziliden-4'-(2-metil butoksi)anilin (11) ($C_{28}H_{28}F_{13}NO_2$; 657.511 g/mol):



11

Reaktifler: 2.5 mmol 4- (1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)benzaldehit (**5c**)

3 mmol (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (**3**)

40 mg p-Toluensulfonik asid

25 mL Toluen

Safılaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

Verim: 0.61 g (%37) beyaz kristaller.

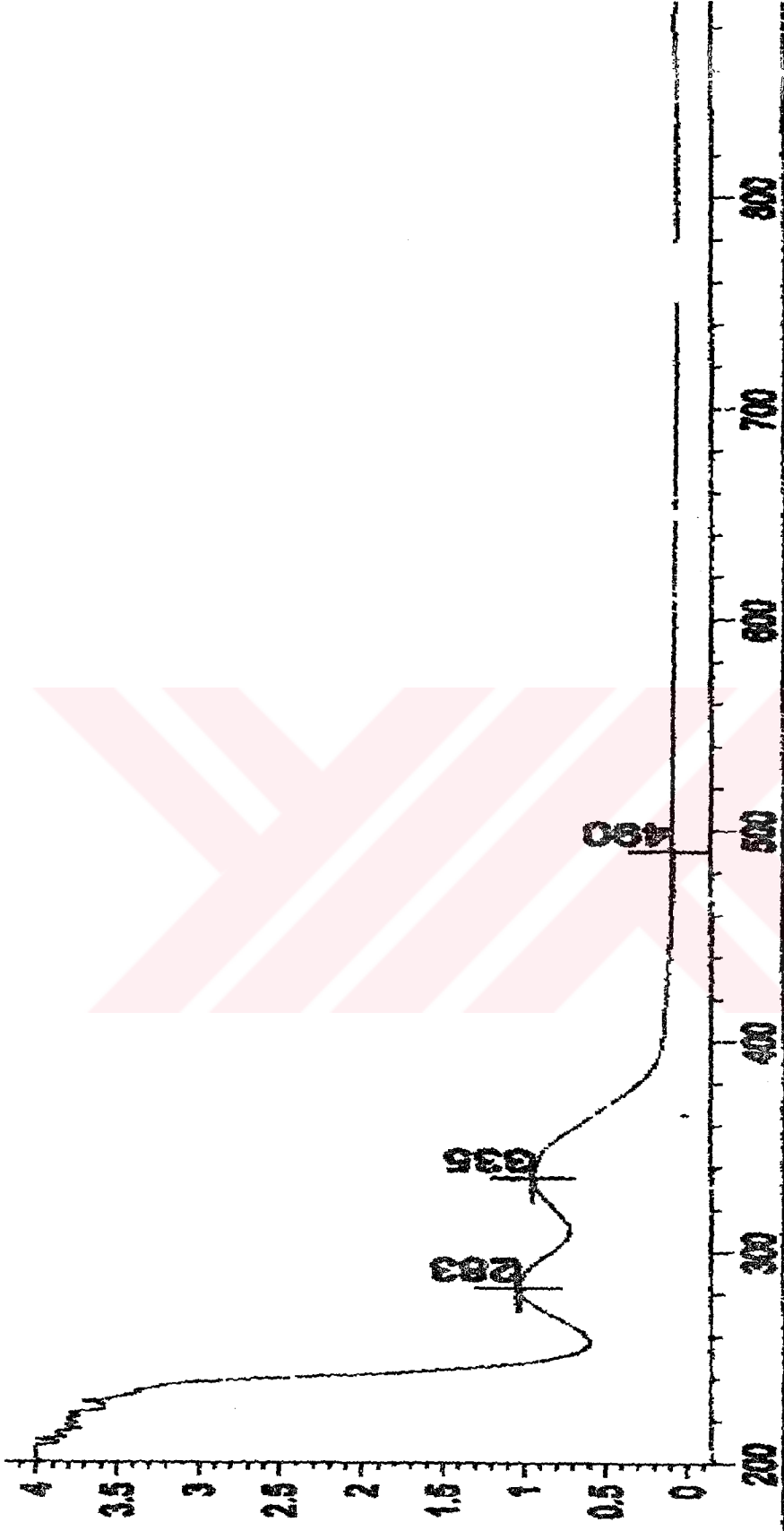
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 283.0, 335.0$.

IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 1607$ (HC=N).

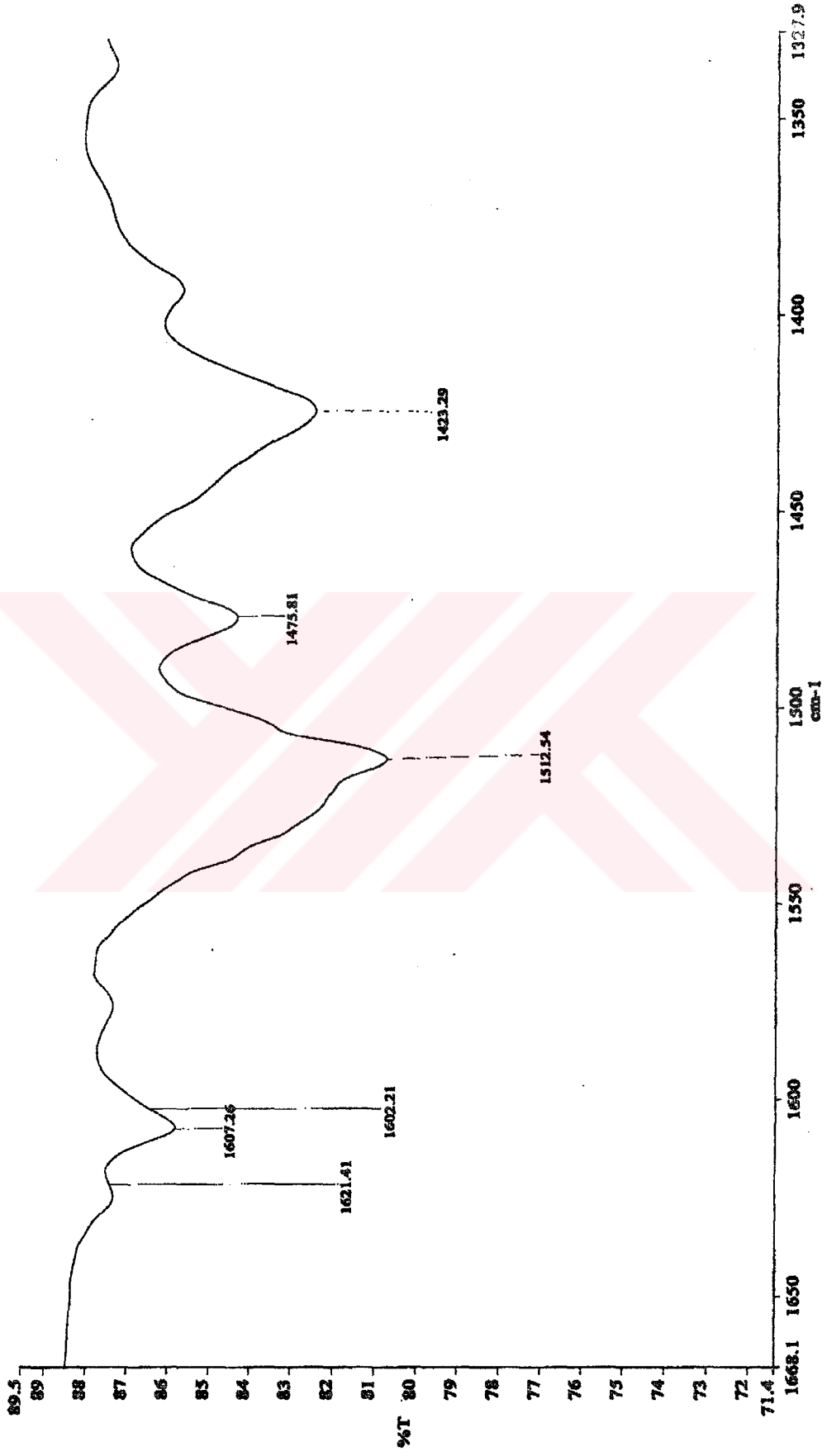
¹H-NMR: $\delta(\text{ppm}) = 8.39$ (s; HC=N), 7.81, 7.18, 6.94, 6.90 (4d, $J \approx 8.9$ Hz; 8 aromatik H), 4.05 (t, $J \approx 5.8$ Hz; OCH₂), 3.82, 3.73 (2dd, her biri $J \approx 6.0$ Hz ve $J \approx 9.1$ Hz; OCH₂ (kiral alkil zinciri)), 2.23-2.03 (m; CH), 1.92-1.80 (m; CH₂), 1.60-1.19 (m; 3 CH₂), 1.01 (d, $J \approx 6.64$ Hz; CH₃), 0.94 (t, $J \approx 7.4$ Hz; CH₃).

¹³C-NMR: $\delta(\text{ppm}) = 157.41$ (d; HC=N), 161.01, 157.66, 144.90, 129.61 (4s; 4 aromatik C), 130.13, 121.98, 114.90 114.59 (4d; 8 aromatik CH), 73.22, 67.35 (2t; 2 OCH₂), 34.86 (d; kiral CH), 31.01, 30.79, 30.56, 17.41 (4s; 6 alifatik zincir C'nu), 29.79, 28.75, 26.27 (3t; 4 CH₂), 16.65, 11.43 (2q; 2 CH₃).

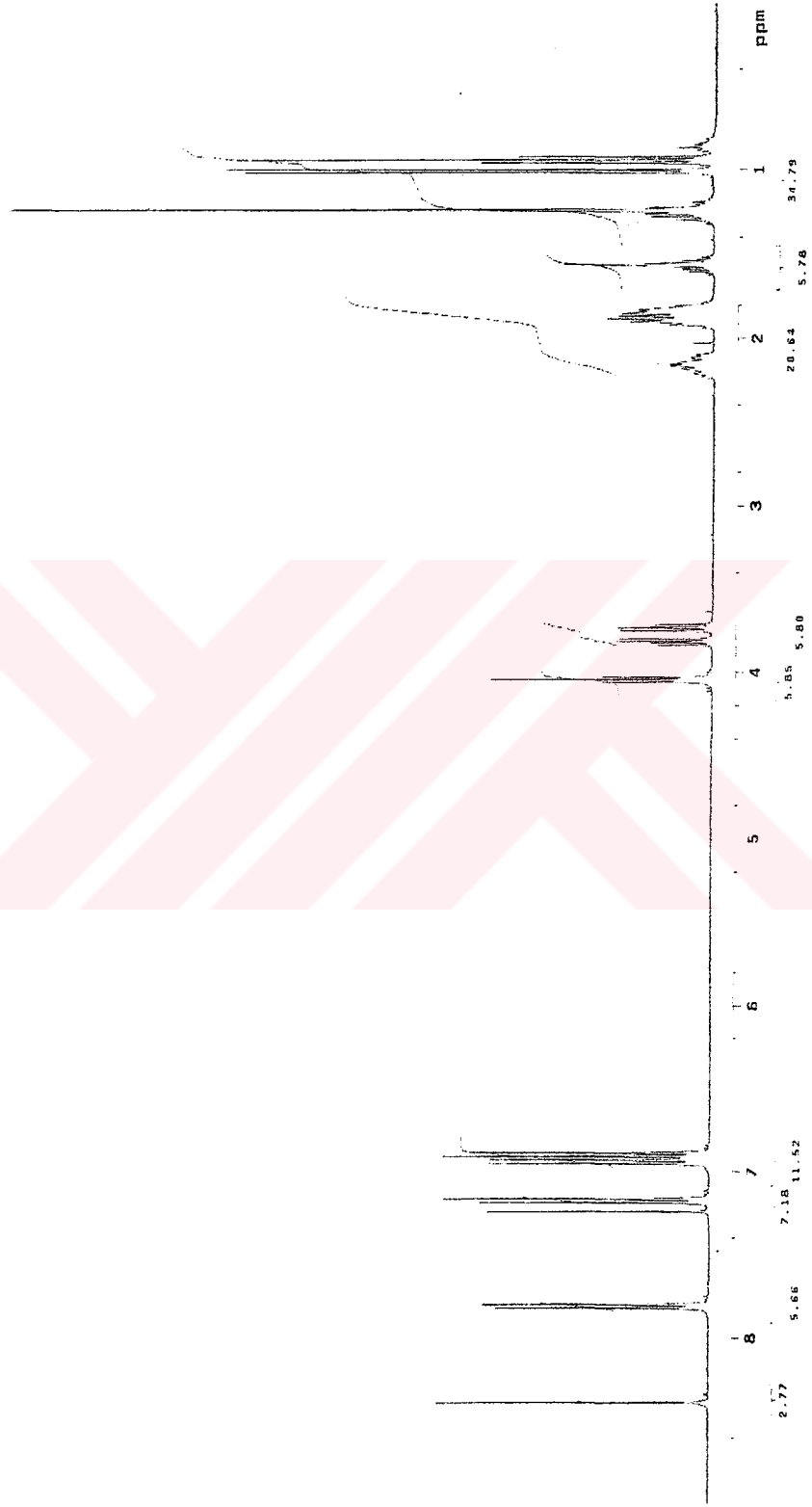
MS (EI): m/z (%) = 657 (100) [M^+], 587 (96) [$M^+ - C_5H_{11}$], 212 (27) [$M^+ - C_5H_{11} - C_{10}H_8F_{13}$].



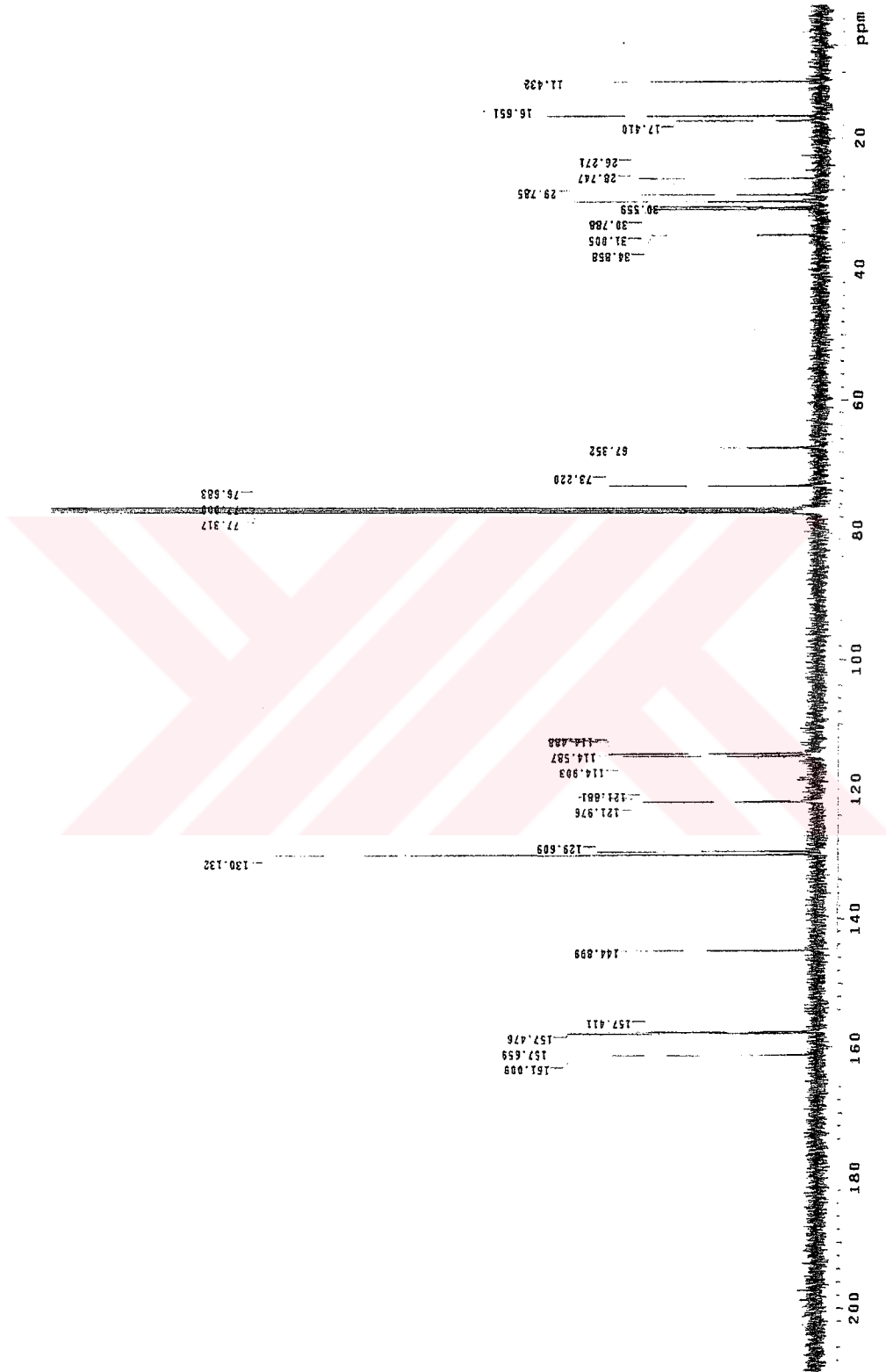
Şekil 5.57 Bileşik 11'in UV spektrumu

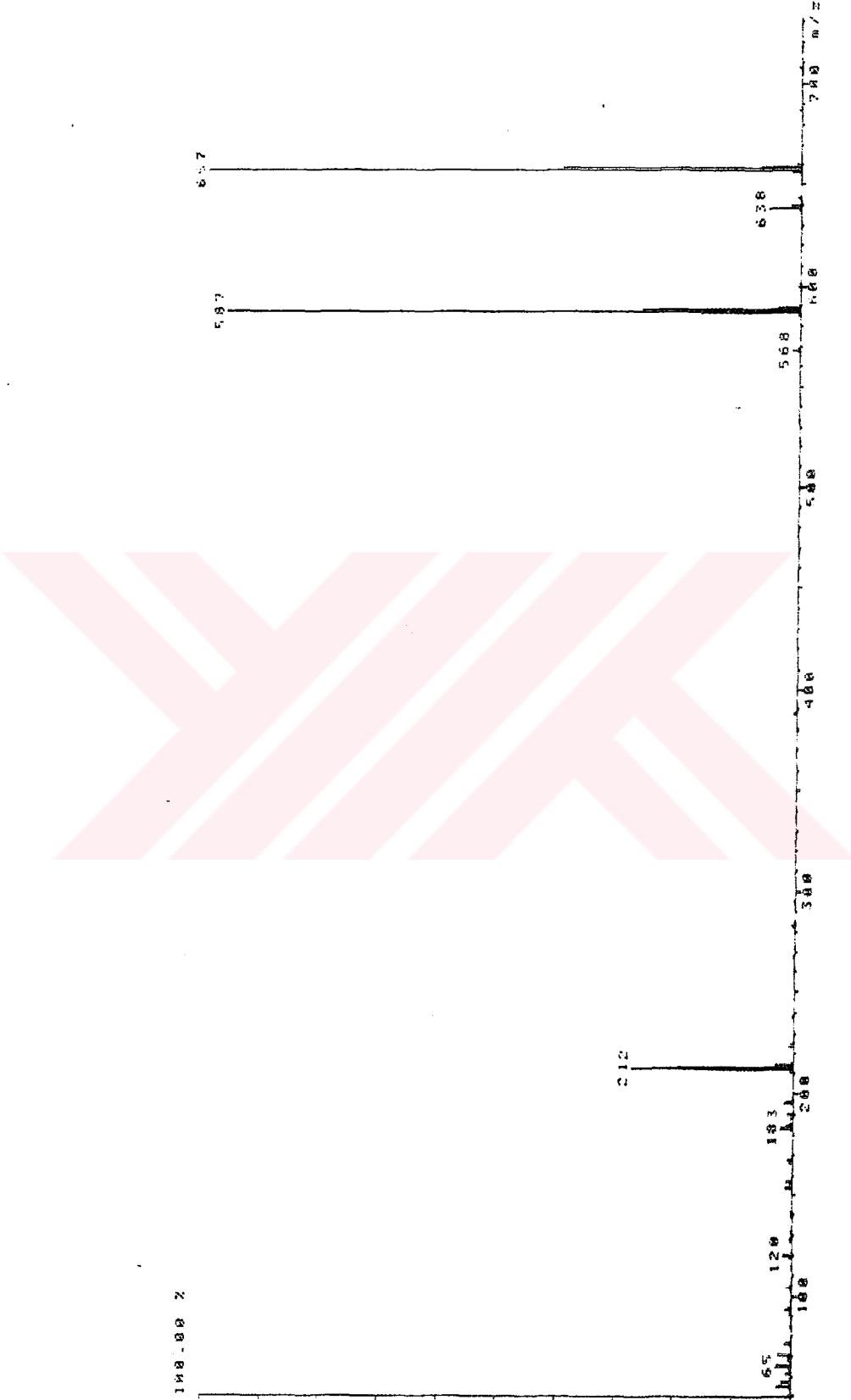


Şekil 5.58 Bileşik 11'in IR spektrumu



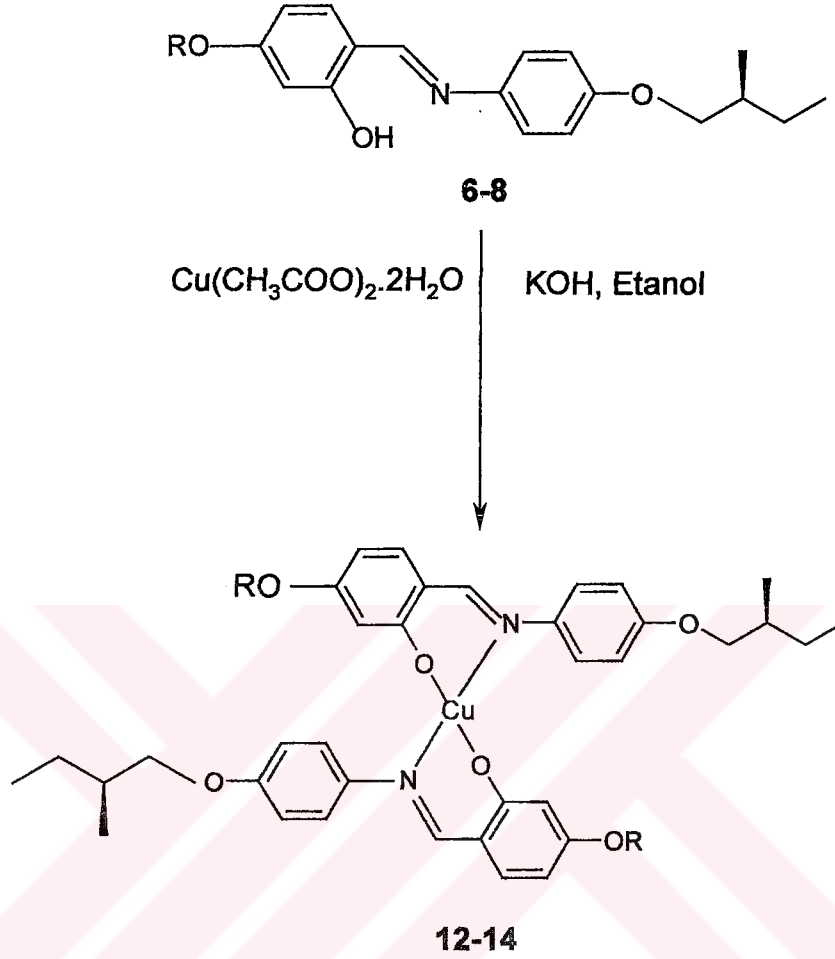
Şekil 5.59 Bileşik 11'in ¹H-NMR spektrumu

Şekil 5.60 Bileşik 11'in ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 5.61 Bileşik 11'in MS(EI) spektrumu

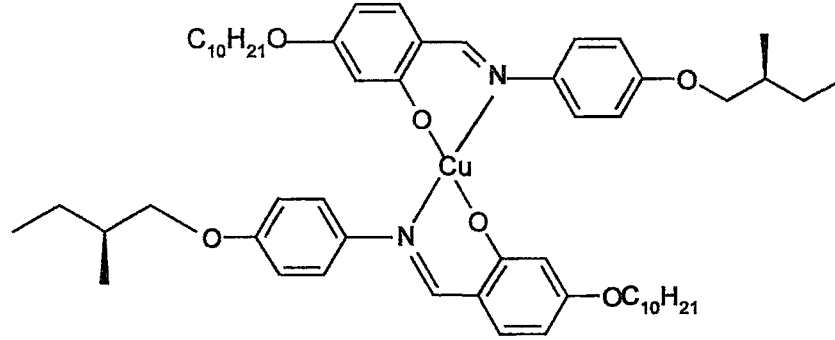
5.1.8 Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi



İmin ligandlarının (6-8) etanoldeki çözeltisine, etanolde çözülmüş KOH eklenerek ortamın bazik olması sağlanır. Karışıma $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eklenerek oda sıcaklığında, Ar atmosferinde 1 gece karıştırılır. Ürün etanol ile yıkanarak süzülür.

Bakır(II) komplekslerinin yapıları UV-VIS, IR, MS ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.62-Şekil 5.68).

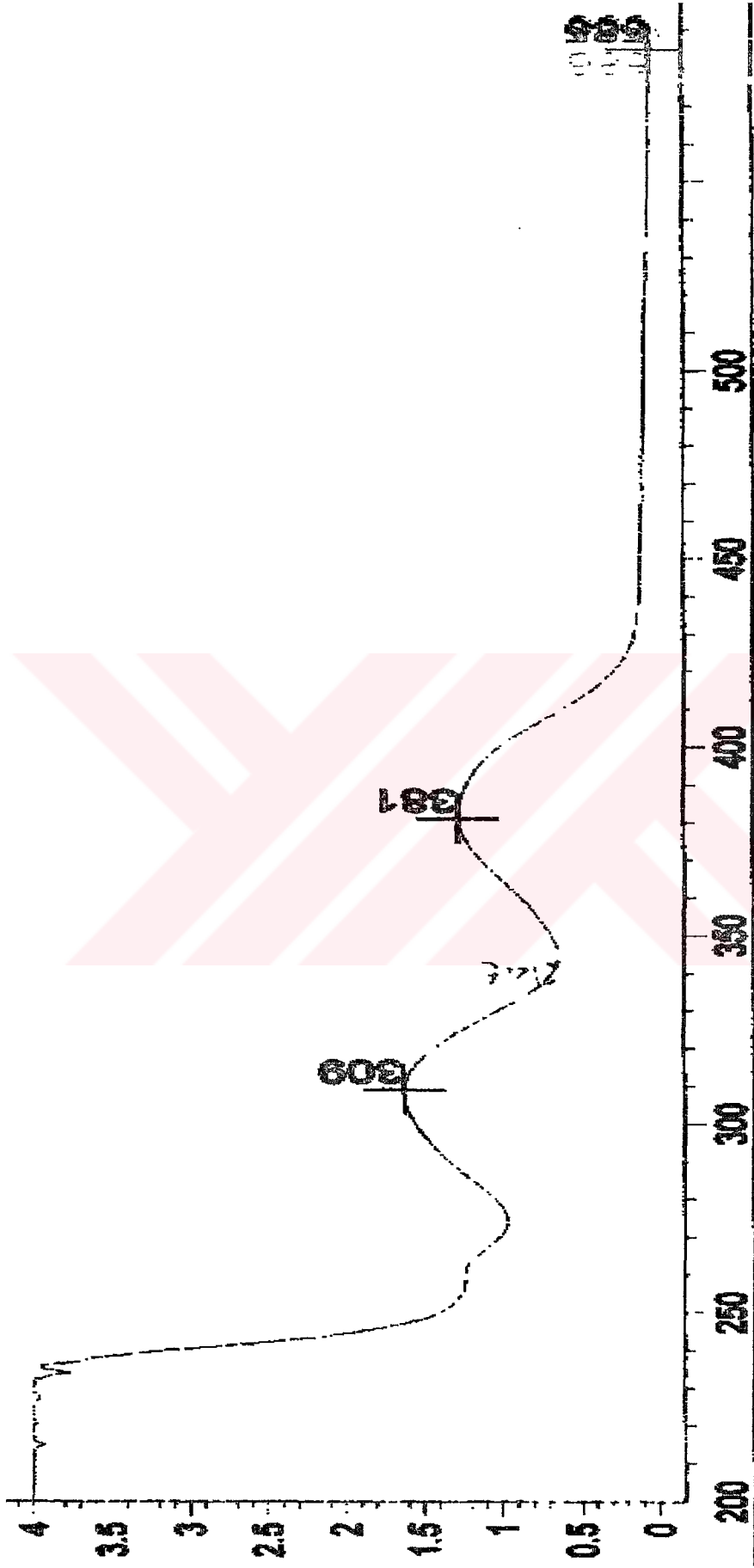
Bakır(II) komplekslerinin erime noktası ve berraklaşma (clear) noktası, sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi kısmında Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Bis[N-4'-(2-metilbutoksi)fenil-4-n-desiloksisilaldiminato]bakır(II) (12)**(C₅₆H₈₀CuN₂O₆; 940.81 g/mol):****12****Reaktifler:** 0.5 mmol (S)-5-Desiloksi-2-[[[4-(2-metilbutoksi)fenil]imino]metil]fenol (6)0.25 mmol Cu(CH₃COO)₂·2H₂O

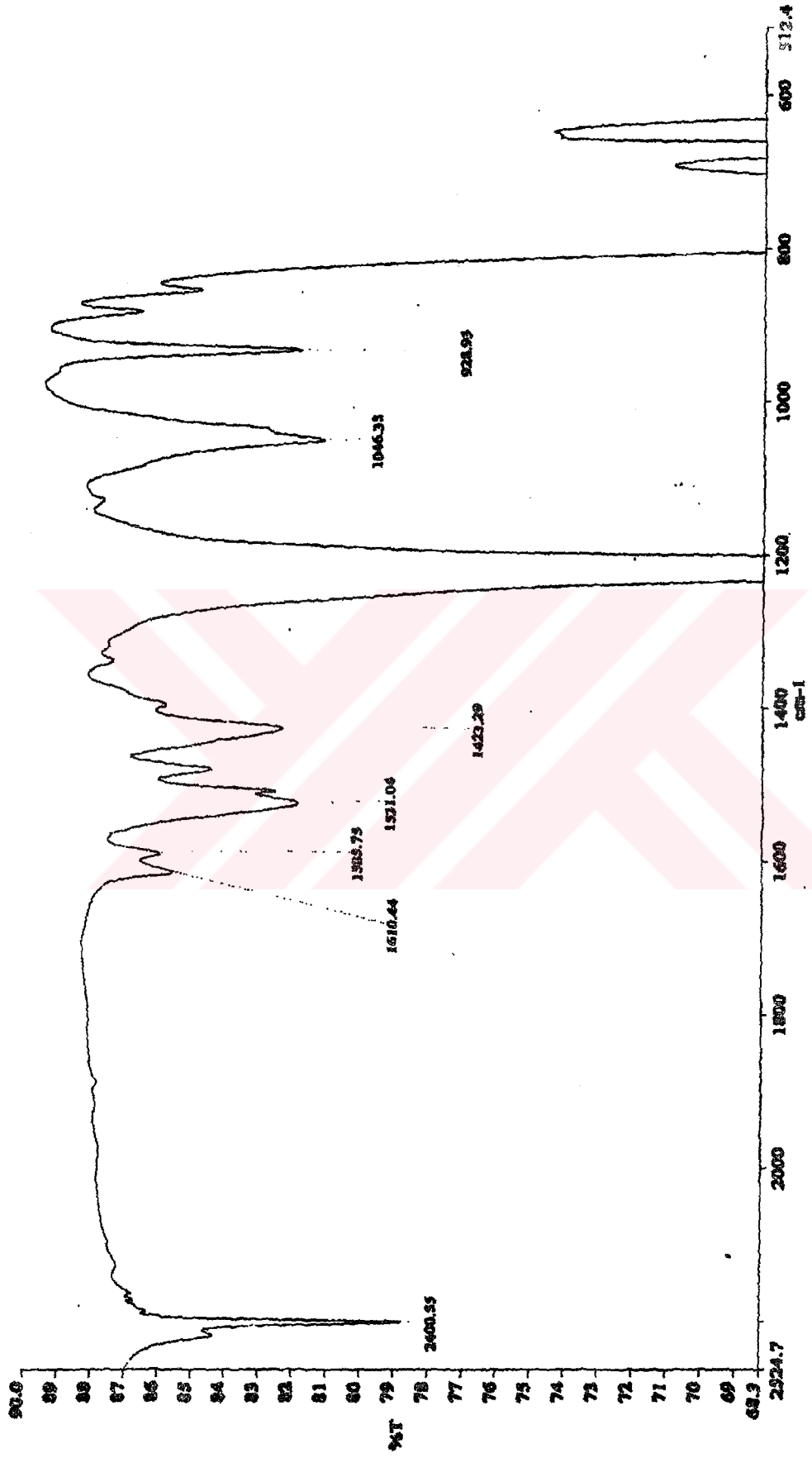
0.5 mmol KOH

15 mL Etanol

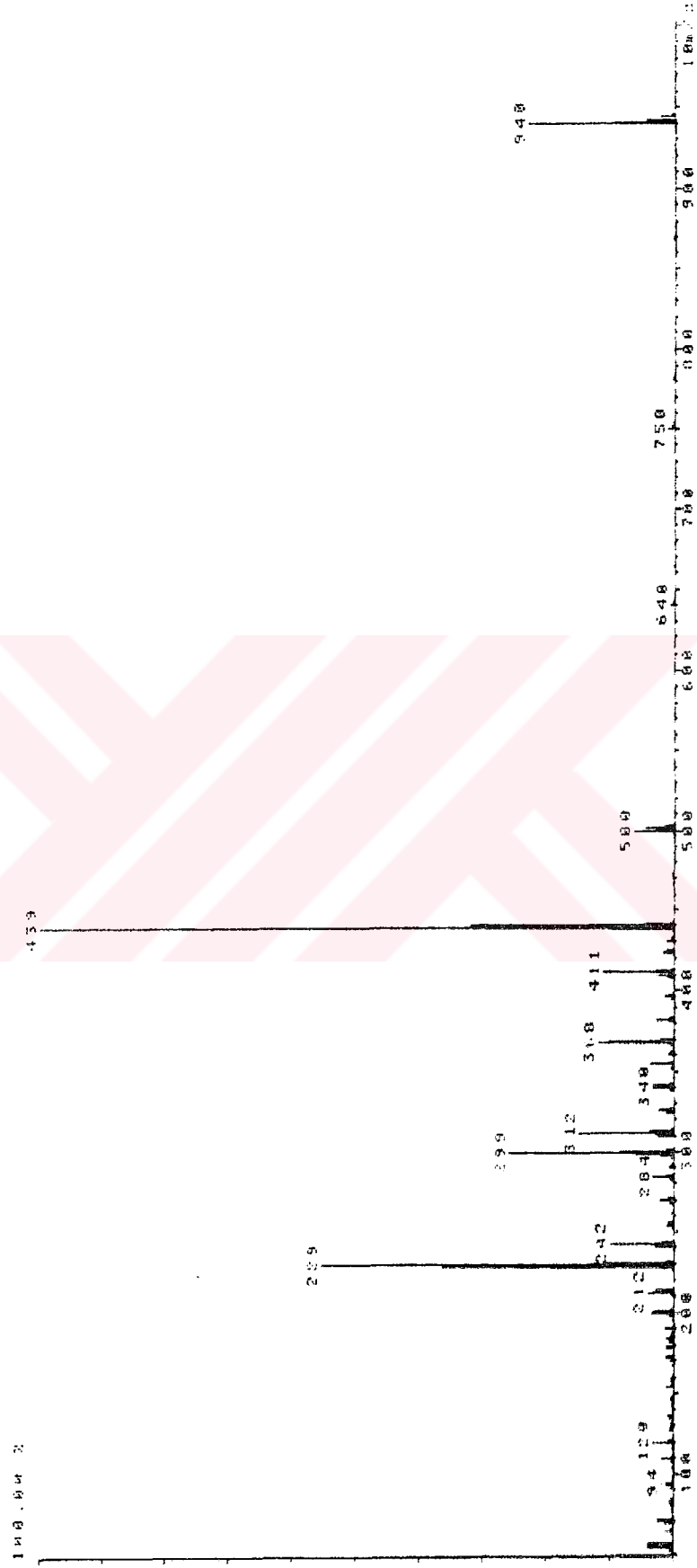
Verim: 0.21 g (%45) açık kahverengi kristaller.**UV-VIS:** λ(nm) = 309.0, 381.0.**IR:** γ(cm⁻¹) = 1610 (HC=N).**MS (EI):** m/z (%) = 940 (24) [M⁺], 439 (100) [M⁺ - C₂₈H₄₀NO₃], 299 (26) [M⁺ - C₂₈H₄₀NO₃ - C₁₀H₂₁], 229 (60) [M⁺ - C₂₈H₄₀NO₃ - C₁₀H₂₁ - C₅H₁₁].**EA:** hesaplanan: C % 71.49, H % 8.57, N % 2.98; bulunan: C % 71.56, H % 8.37, N % 3.09.



Şekil 5.62 Bileşik 12'nin UV spektrumu

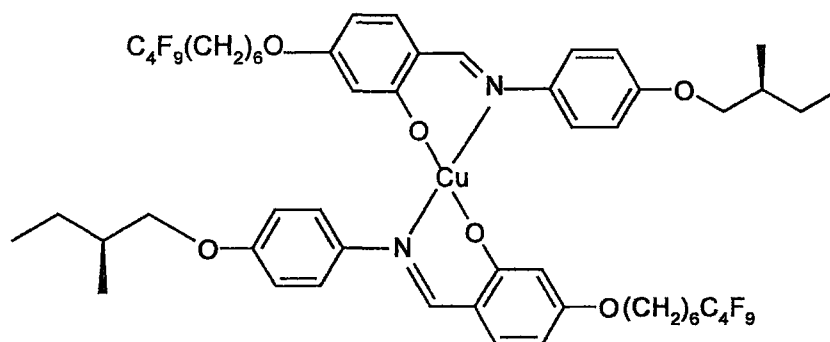


Şekil 5.63 Bileşik 12'nin IR spektrumu



Şekil 5.64 Bileşik 12'nin MS(EI) spektrumu

Bis[N-4'-(2-metilbutoksi)fenil-4-n-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-oksi)salisilaldiminato]bakır(II) (13) (C₅₆H₆₂CuF₁₈N₂O₆; 1264.63 g/mol):



13

Reaktifler: 0.5 mmol (S)-5-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H,5H,5H,6H,6H-perflorodesil-1-

oksi)-2-[[[4-(2-metilbutoksi)fenil]imino]metil]fenol (7)

0.25 mmol Cu(CH₃COO)₂·2H₂O

0.5 mmol KOH

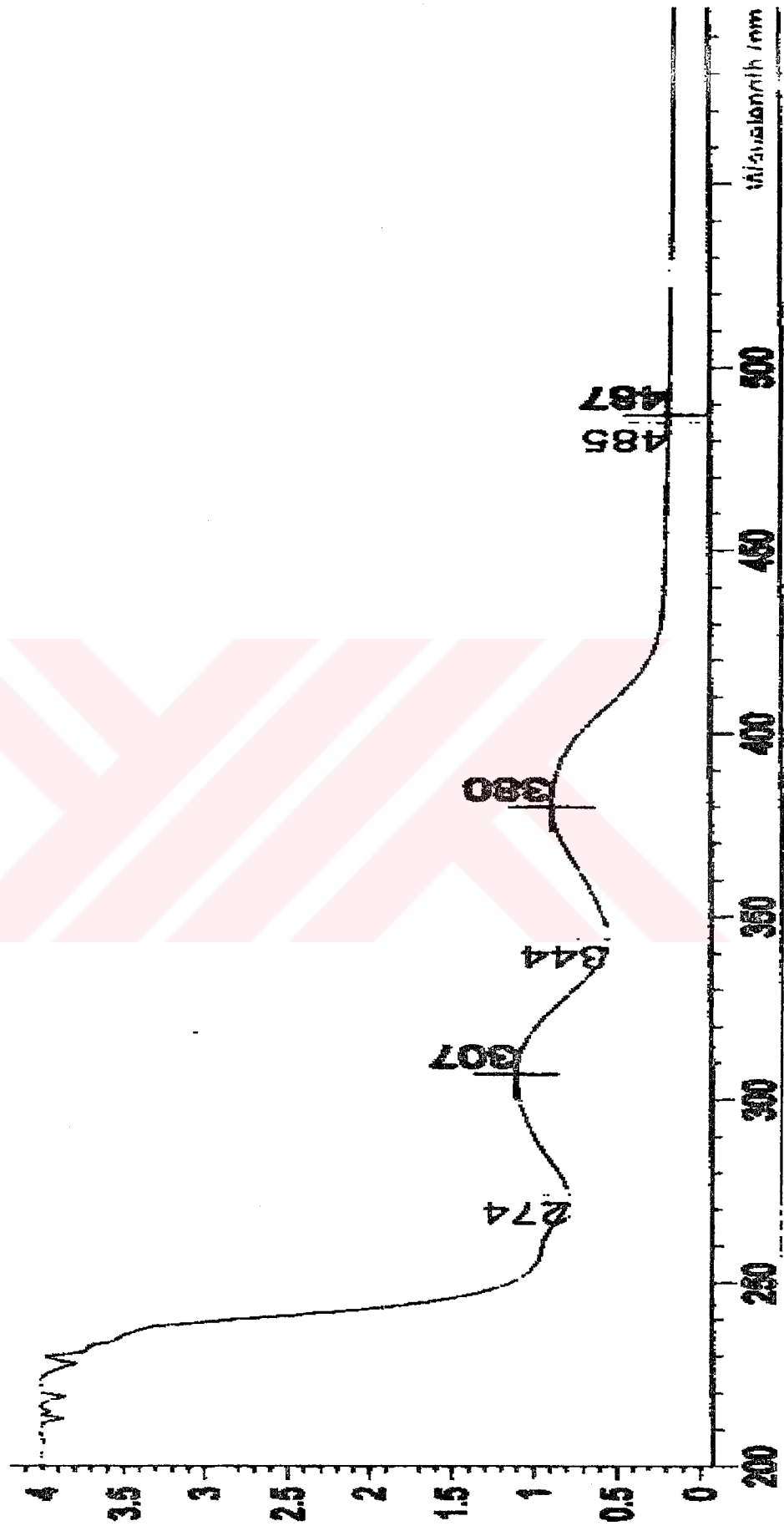
15 mL Etanol

Verim: 0.46 g (%73) sarı-kahverengi kristaller.

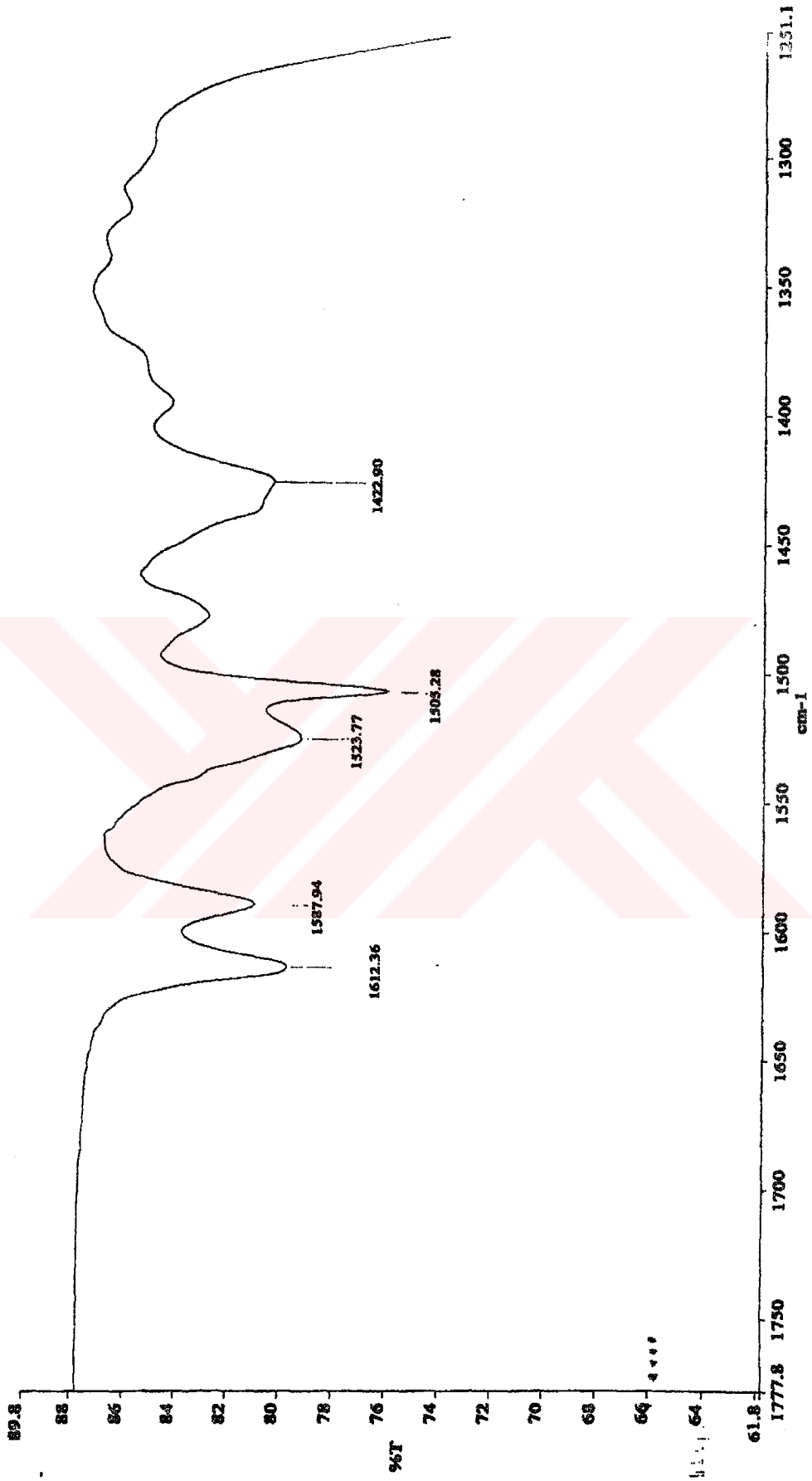
UV-VIS: λ(nm) = 307.0, 380.0.

IR: γ(cm⁻¹) = 1612 (HC=N).

EA: hesaplanan: C % 53.18, H % 4.94, N % 2.21; bulunan: C % 53.31, H % 5.12, N % 2.13.

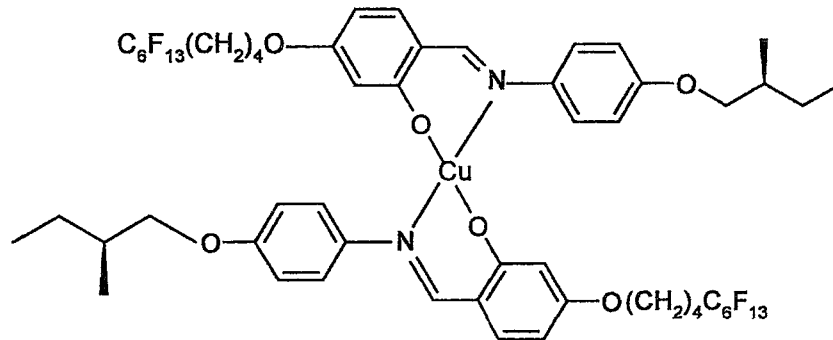


Şekil 5.65 Bileşik 13'ün UV spektrumu



Şekil 5.66 Bileşik 13'ün IR spektrumu

Bis[N-4'-(2-metilbutoksi)fenil-4-n-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)salisilaldiminato]bakır(II) (14) ($C_{56}H_{54}CuF_{26}N_2O_5$; 1408.55 g/mol):



14

Reaktifler: 0.5 mmol (S)-5-(1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perflorodesil-1-oksi)-2-[[[4-(2-metilbutoksi)fenil] imino]metil]fenol (8)

0.25 mmol $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

0.5 mmol KOH

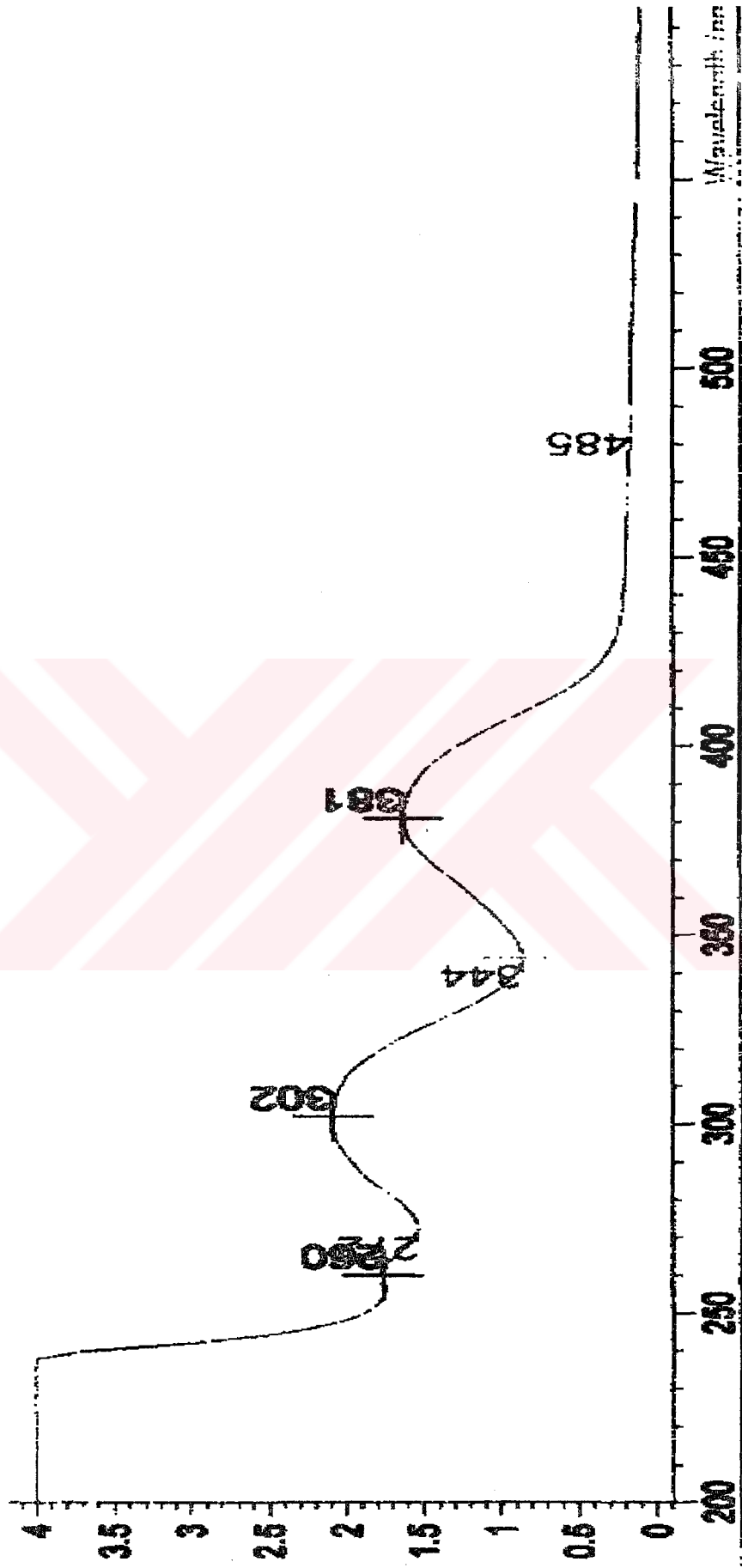
15 mL Etanol

Verim: 0.52 g (%74) sarı-kahverengi kristaller.

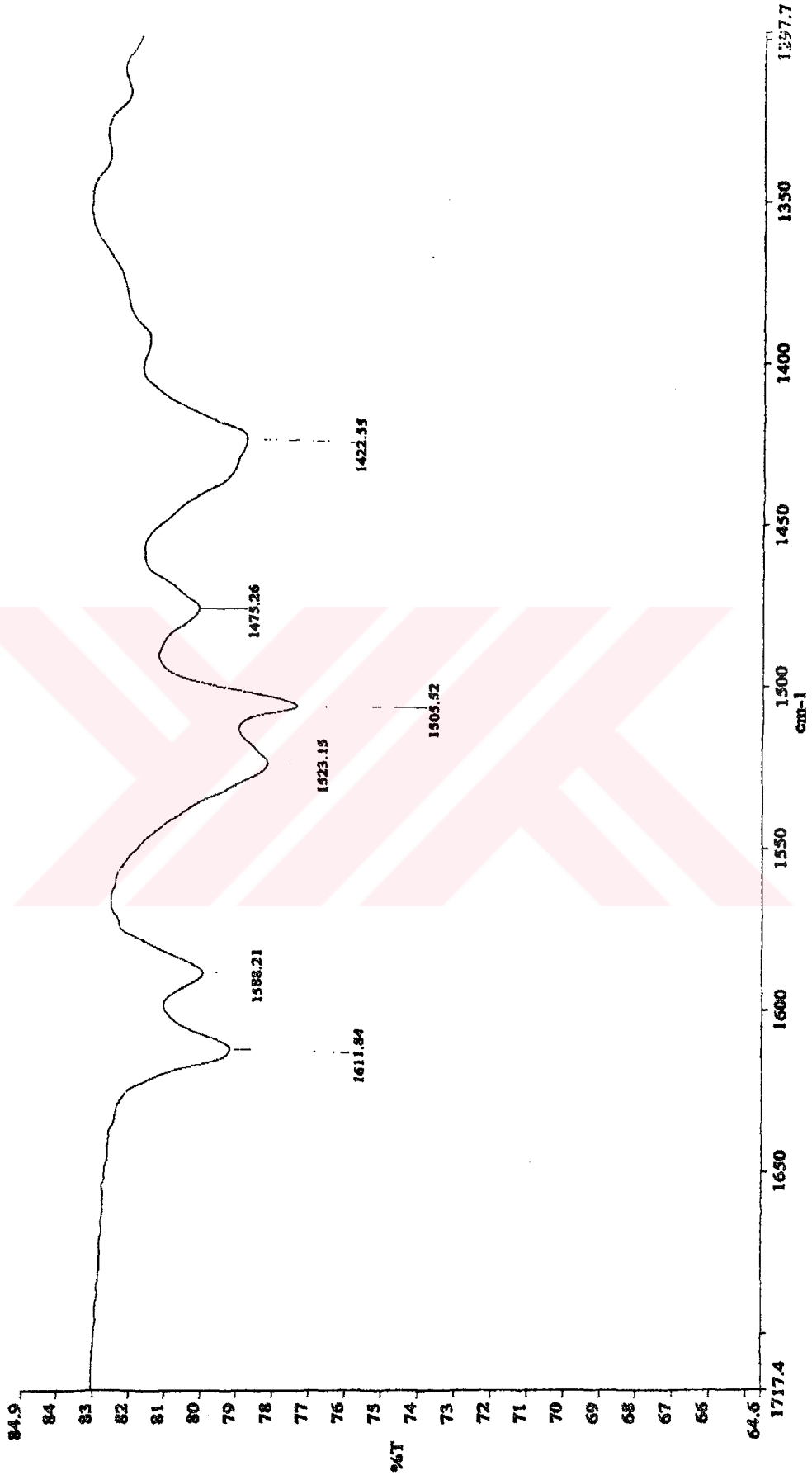
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 302.0, 381.0$.

IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 1611$ (HC=N).

EA: hesaplanan: C % 47.75, H % 3.86, N % 1.98; bulunan: C % 47.86, H % 4.06, N % 1.88.



Şekil 5.67 Bileşik 14'ün UV spektrumu

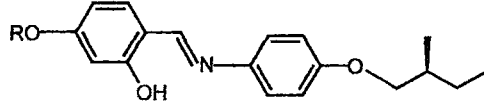


Şekil 5.68 Bileşik 14'ün IR spektrumu

5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi

Salisilaldimin bileşikleri 6-8'in polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Salisilaldimin bileşiklerinin (6-8) faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ mol⁻¹) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.



Bileşik	R	T °C (ΔH kJ/mol)
6 ^b	-C ₁₀ H ₂₁	K 50.3 (25) SmC* 85.9 (5.3) Iso
7	-(CH ₂) ₆ C ₄ F ₉	K 77.6 (25) SmA 145.6 (6.1) Iso
8	-(CH ₂) ₄ C ₆ F ₁₃	K 79.2 (14) SmA 165.4 (7.1) Iso

^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.

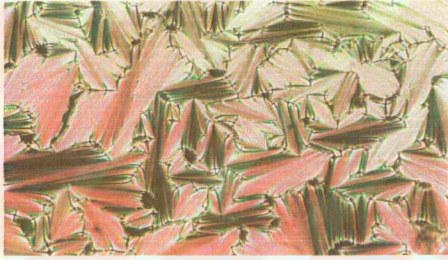
^bLiteratür (Barbera vd., 1989): K 50.7 (7.3) SmC* 86.2 (0.5) N* 88.2 (0.5) Iso.

Soğutma sırasında bileşik; 6'nın 84.9 °C'de, 7'nin 143.7 °C'de ve 8'in 139.9 °C'deki mesofaz tekstürleri Şekil 5.69'da verilmiştir.

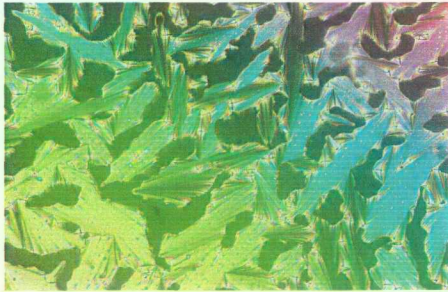
Bileşik 6, 7 ve 8'in 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma ile alınan DSC termogramları Şekil 5.70-Şekil 5.72'de görülmektedir.



(a)

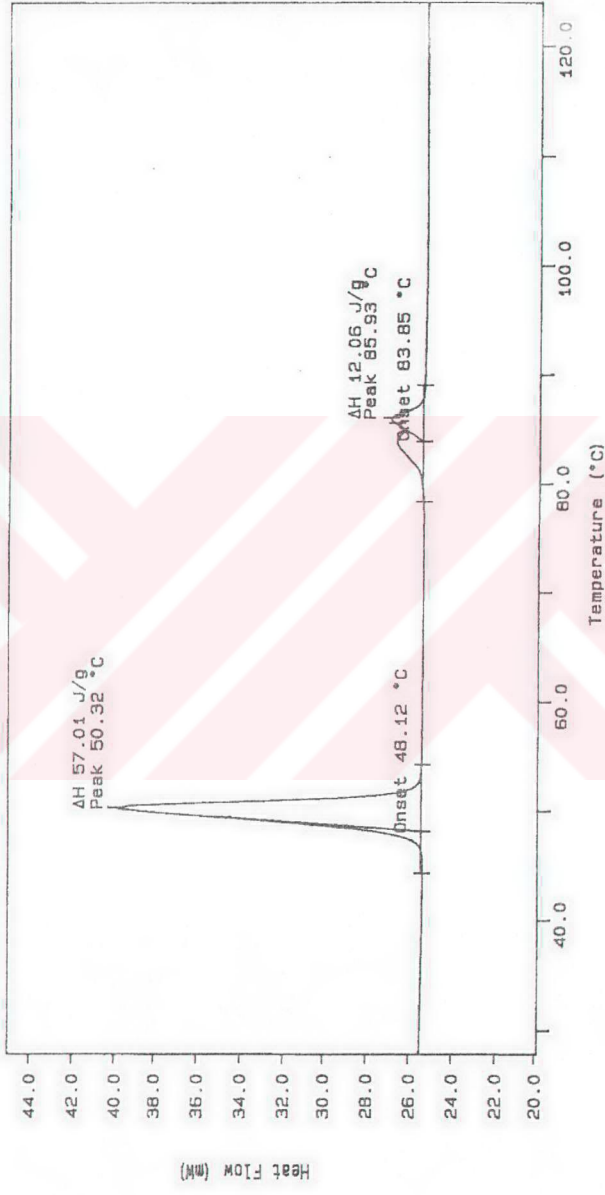


(b)

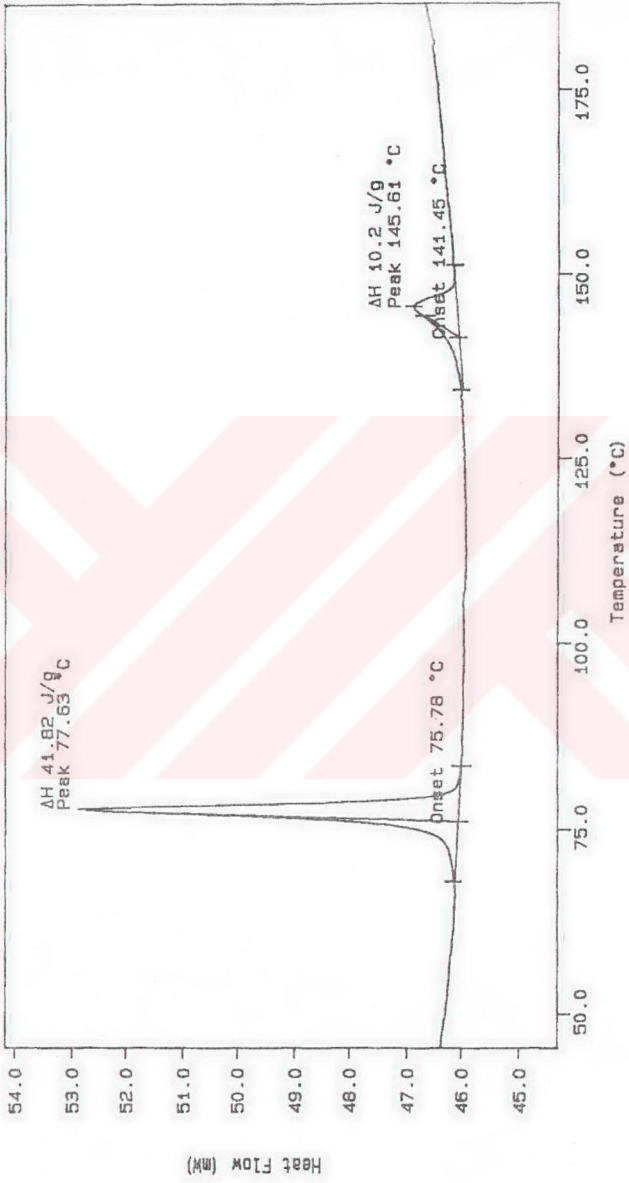


(c)

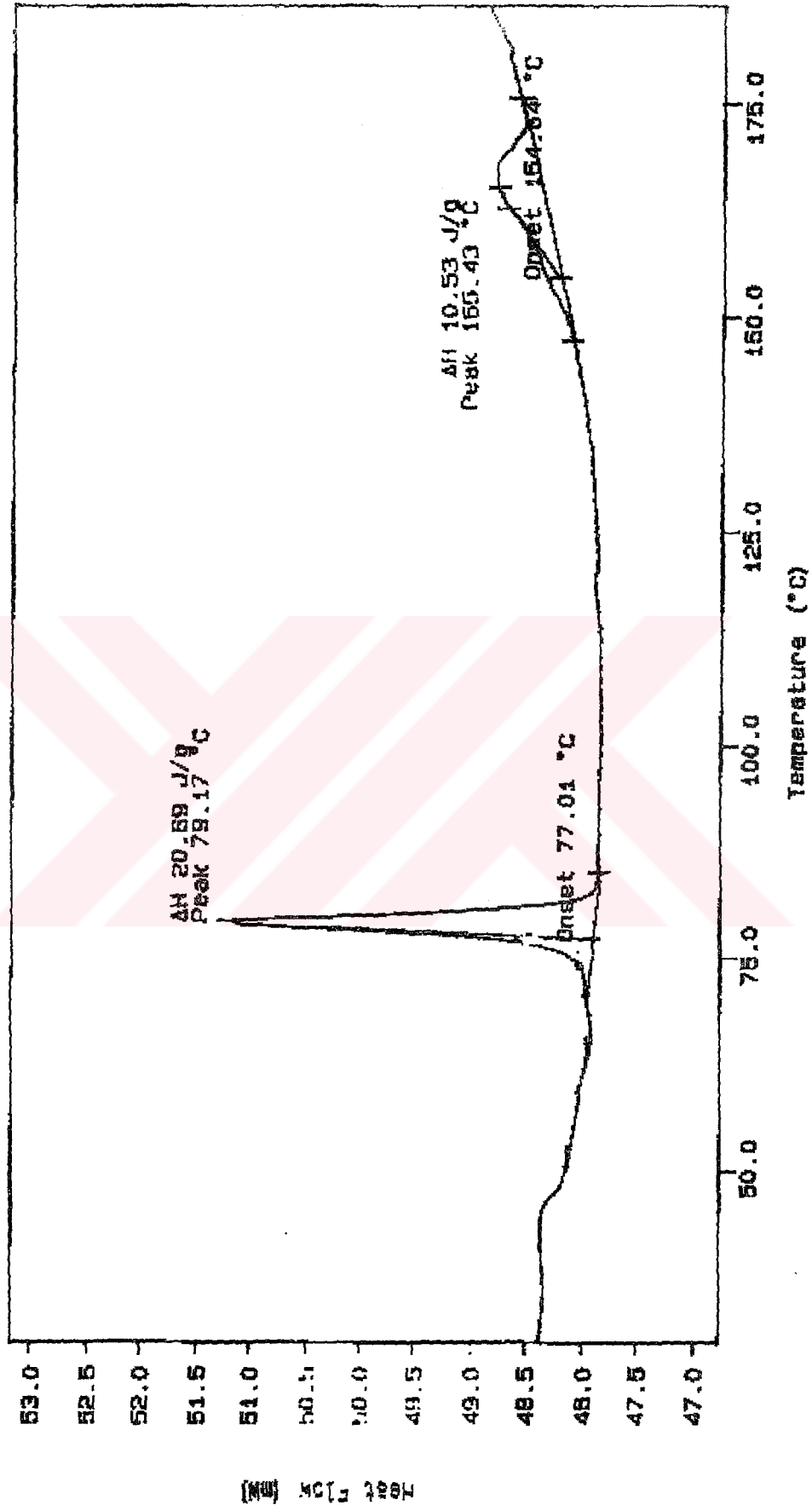
Şekil 5.69 Soğutma sırasında bileşik, (a) 6'nın 84.9 °C'de, (b) 7'nin 143.7 °C'de, (c) 8'in 139.9 °C'de mesofaz tekstürleri.



Şekil 5.70 Bileşik 6'nın DSC termogramı



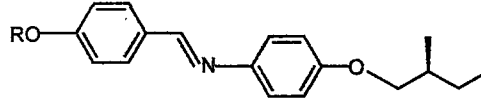
Şekil 5.71 Bileşik 7'nin DSC termogramı



Şekil 5.72 Bileşik 8'in DSC termogramı

İmin bileşikleri 9-11'in polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 İmin bileşiklerinin (9-11) faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ mol⁻¹) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.



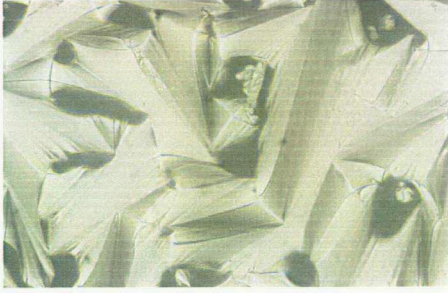
Bileşik	R	T °C (ΔH kJ/mol)
9 ^b	-C ₁₀ H ₂₁	K 90.4 (46.0) {SmA* 77.7 (4.8)} Iso
10	-(CH ₂) ₆ C ₄ F ₉	K 97.2 (32.3) SmA 121.1 (4.83) Iso
11	-(CH ₂) ₄ C ₆ F ₁₃	K 93.7 (28.3) SmA 141.9 (4.9) Iso

^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde, { } monotropik faz geçişi.

^bLiteratür (Barbera vd., 1989): K 83.8 (10.6) {SmC* 79.5 SmA 81.2 (1.2)} Iso.

Soğutma sırasında bileşik; 9'un 89.3 °C'de, 10'un 119.7 °C'de ve 11'in 139.9 °C'deki mesofaz tekstürleri Şekil 5.73'de verilmiştir.

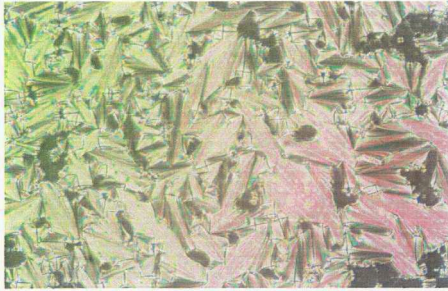
Bileşik 9, 10 ve 11'in 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma ile alınan DSC termogramları Şekil 5.74-Şekil 5.77'de görülmektedir.



(a)

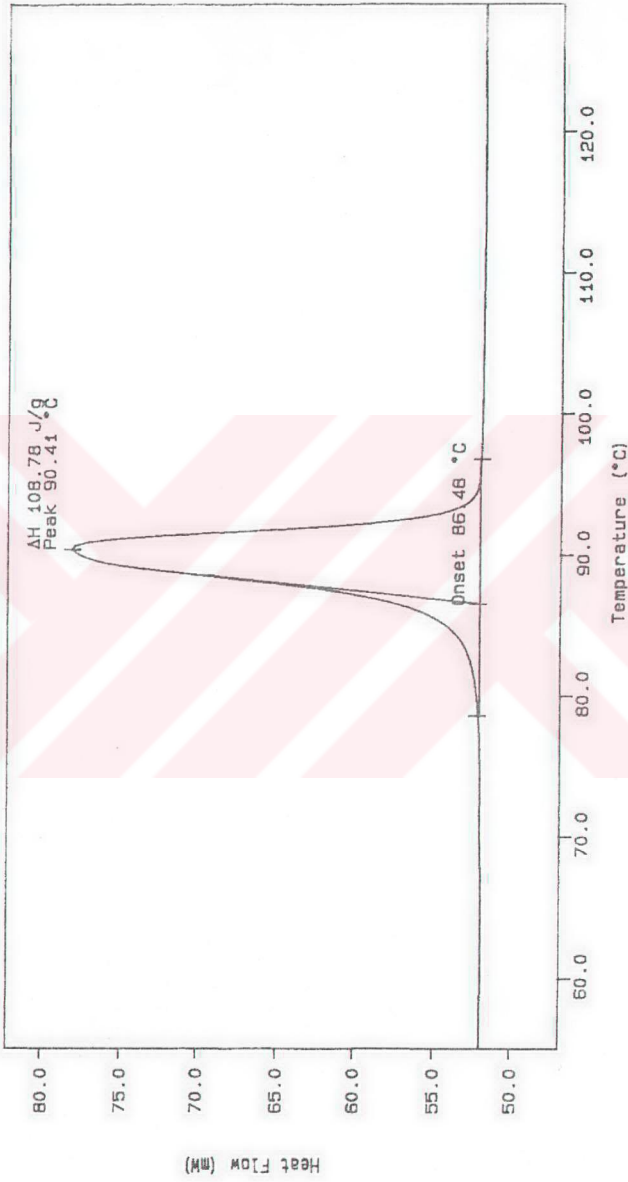


(b)

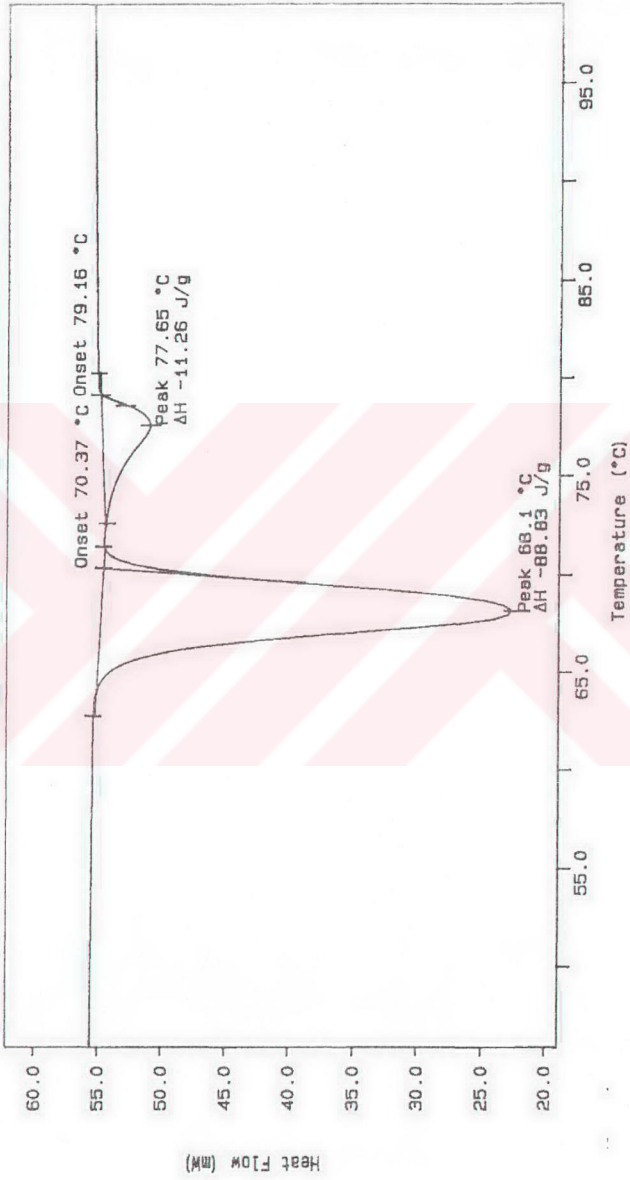


(c)

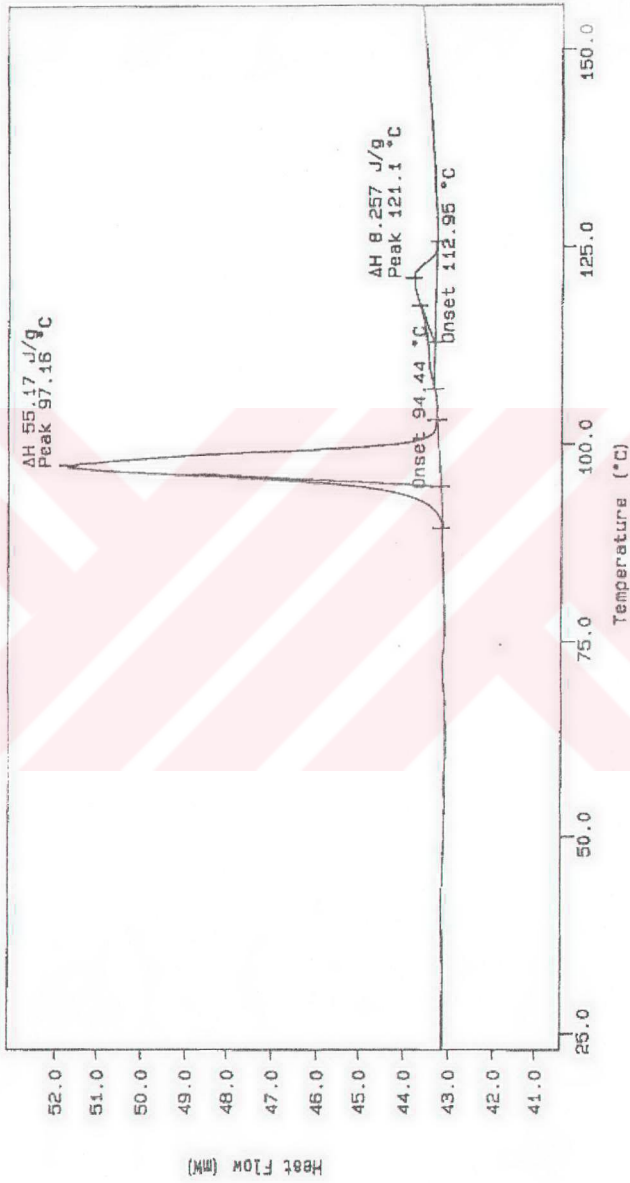
Şekil 5.73 Soğutma sırasında bileşik, (a) 9'un 89.3 °C'de, (b) 10'un 119.7 °C'de, (c) 11'in 139.9 °C'de mesofaz tekstürleri.



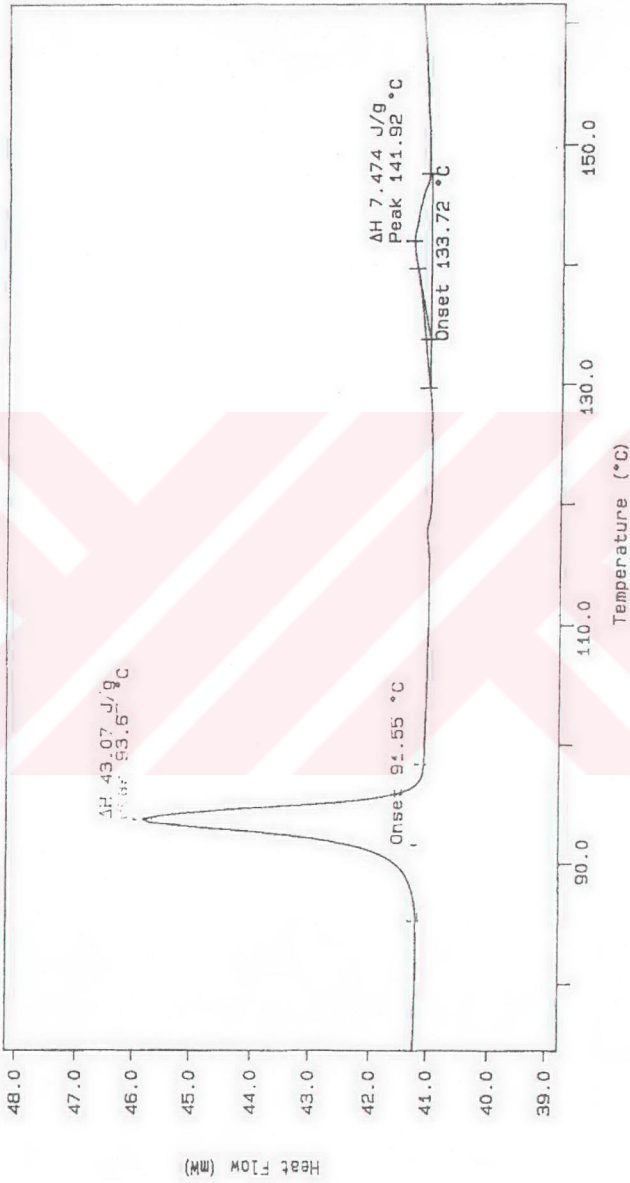
Şekil 5.74 Bileşik 9'un DSC termogramı



Şekil 5.75 Bileşik 9'un (soğutma) DSC termogramı



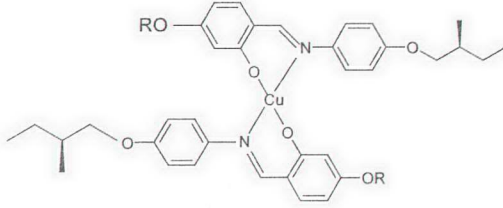
Şekil 5.76 Bileşik 10'un DSC termogramı



Şekil 5.77 Bileşik 11'in DSC termogramı

Bakır(II) kompleksleri 12-14'ün polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Bakır(II) komplekslerinin (12-14) faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ mol⁻¹)değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.



Bileşik	R	T °C (ΔH kJ/mol)
12	-C ₁₀ H ₂₁	K 131.3 (42.1) Iso
13	-(CH ₂) ₆ C ₄ F ₉	K 116.7 (23) SmA 203.9 (6.9) Iso
14	-(CH ₂) ₄ C ₆ F ₁₃	K 134.7 (28) SmA 209.7 (2.2) Iso

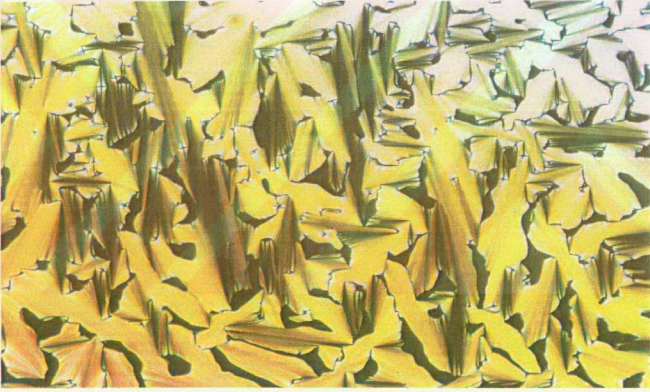
^aErim ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde, { } monotropik faz geçişi.

Soğutma sırasında bileşik; 13'ün 201.7 °C'de ve 14'ün 206.5 °C'deki mesofaz tekstürleri Şekil 5.78'da verilmiştir.

Bileşik 12, 13 ve 14'ün 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma ile alınan DSC termogramları Şekil 5.79-Şekil 5.81'de görülmektedir.

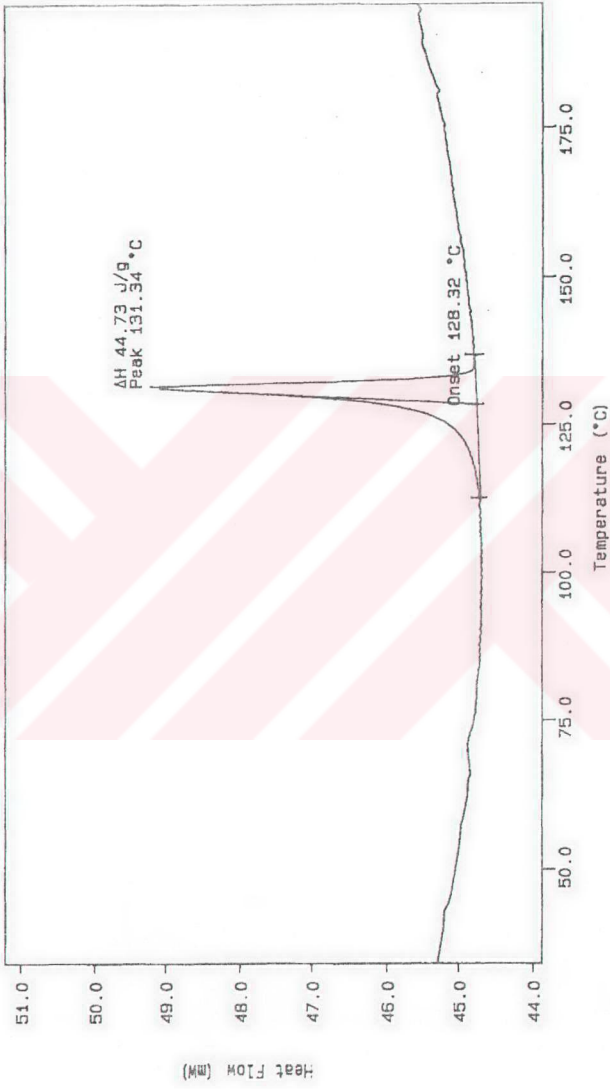


(a)

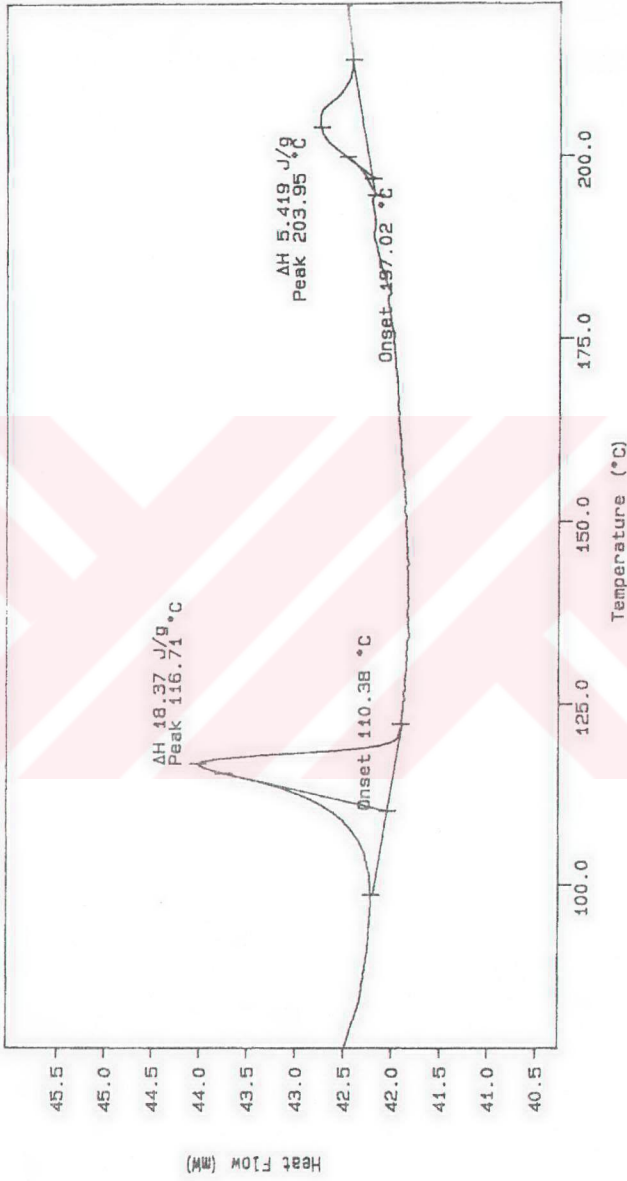


(b)

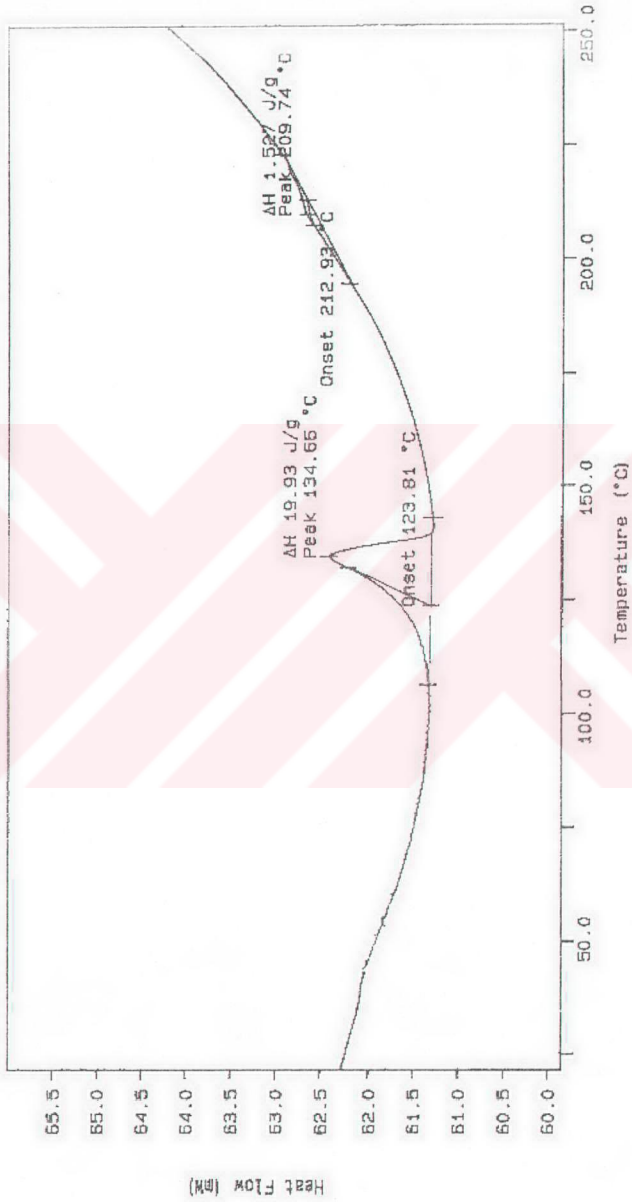
Şekil 5.78 Soğutma sırasında bileşik (a) 13'ün 201.7 °C'de ve (b) 14'ün 206.5 °C'de mesofaz tekstürleri.



Şekil 5.79 Bileşik 12'nin DSC termogramı



Şekil 5.80 Bileşik 13'in DSC termogramı

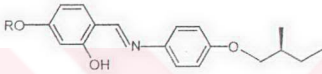


Şekil 5.81 Bileşik 14'in DSC termogramı

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

6.1 Sentez ve Karakterizasyon

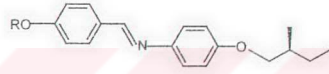
Kalamitik molekül geometrisine sahip sıvı kristallerde florokarbon zincirlerinin mesomorfik özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla; aşağıda molekül formülleri görülen kalamitik molekül geometrisine sahip florokarbon zinciri içeren kiral salisilaldimin (7, 8), kiral imin (10, 11) bileşikleri ve bunların flor sübstitüenti içermeyen analogları (6 ve 9) ile mesogenik salisilaldimin bileşiklerinin bakır(II) kompleksleri'nin (12-14) dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve bu sıvı kristalik sistemler yapı-mesogenite açısından incelenmiştir.



6: R= -C₁₀H₂₁

7: R= -(CH₂)₆C₄F₉

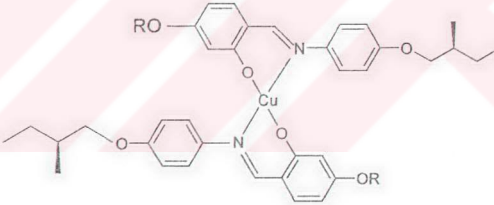
8: R= -(CH₂)₄C₆F₁₃



9: R= -C₁₀H₂₁

10: R= -(CH₂)₆C₄F₉

11: R= -(CH₂)₄C₆F₁₃



12: R= -C₁₀H₂₁

13: R= -(CH₂)₆C₄F₉

14: R= -(CH₂)₄C₆F₁₃

Aynı molekül içinde kiral merkezin, perflorlanmış kuyruğun ve mesogenik çekirdeğin assosiyasyonunun, hidrokarbon analoguna kıyasla mesomorfik özellikler üzerinde yarattığı değişimi incelemek amacıyla tasarlanan florokarbon zinciri içeren kiral salisilaldimin bileşikleri (7, 8) ve kiral imin bileşikleri (10, 11) ile bunların flor sübstitüenti içermeyen analogları (6 ve 9) ve mesogenik salisilaldimin bileşiklerinin bakır(II) komplekslerine (12-14) ait sentez şeması Şekil 6.1'de görülmektedir.

(S)-2-metilbutanol'den başlanarak, (S)-2-metilbutiltosilat (**1**) elde edilerek kiral kısım (S)-2-metilbutil grubu sayesinde sağlanmıştır. (S)-2-metilbutiltosilat'ın DMF içerisinde p-nitrofenol ile geri soğutucu altındaki reaksiyonu (S)-1-(2-metilbutoksi)-4-nitrobenzen (**2**) bileşiğini verir. Bu bileşiğin indirgenmesi sonucunda (S)-4-(2-metilbutoksi)anilin (**3**) elde edilmiştir. Bileşik **3**'ün, 4-desiloksi-2-hidroksibenzaldehit (**4a**) ve 10 karbonlu zincirde farklı sayıda flor atomu içeren 4-(floroalkilalkoksi)-2-hidroksibenzaldehit'ler (**4b** ve **4c**) ile p-toluensülfonik asid katalizörlüğünde, argon atmosferi altında kondenzasyonu, amaçlanan salisilaldimin bileşiklerini (**6-8**) vermektedir.

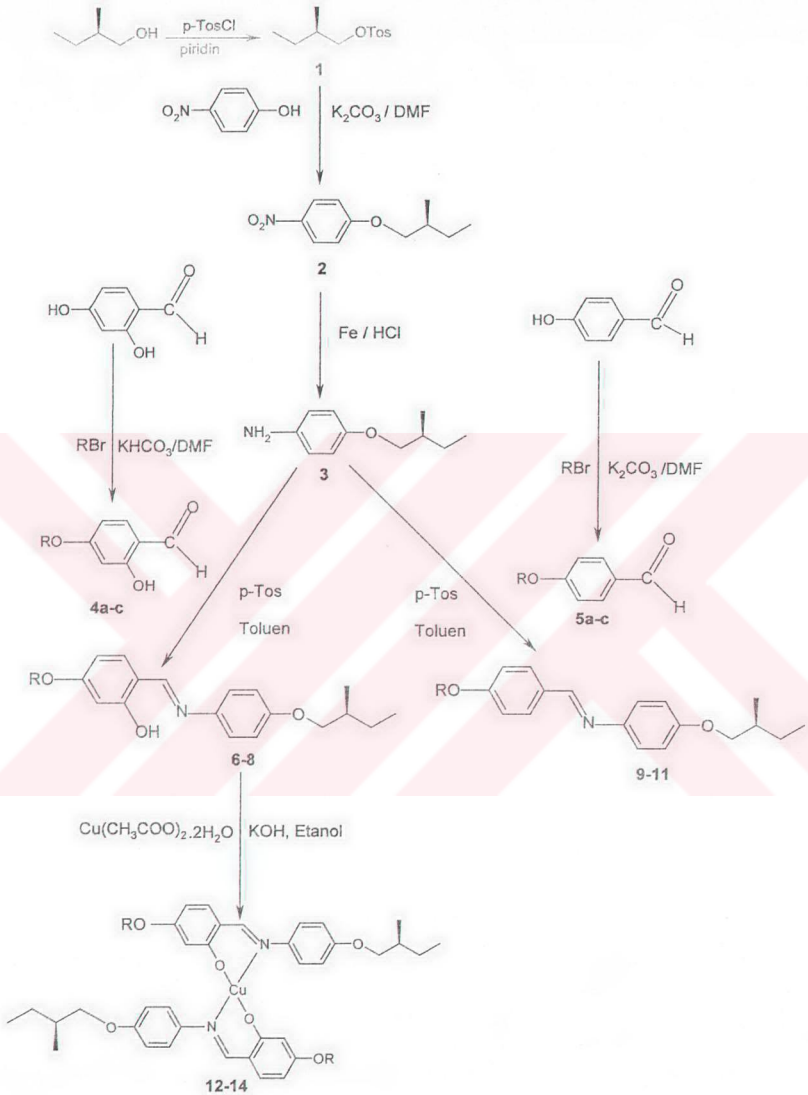
Kiral imin bileşikleri de (**9-11**), salisilaldimin bileşiklerinin eldesindeki benzer yöntemlerle; bileşik **3**'ün 4-desiloksibenzaldehit (**5a**) ve 4-(floroalkilalkoksi)benzaldehit'ler (**5b** ve **5c**) ile kondenzasyonu sonucu sentezlenmiştir (bkz. Şekil 6.1).

Ligand **6**, **7** ve **8**'in etanol içerisinde bakır(II) asetat dihidrat ile reaksiyonu bakır(II) komplekslerini (**12**, **13** ve **14**) verir (bkz. Şekil 6.1).

Bu çalışmada sentezlenen kalamitik mesogenlerin başlangıç maddeleri olan **4a-4c** ve **5a-5c**'nin yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak, ilgili veriler deneysel kısımda sunulmuştur.

Sentezlenen tüm yeni imin bileşiklerinin (**6-11**) yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler (UV, IR, ^1H -, ^{13}C -NMR ve MS) ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları ve spektroskopik veriler tamamen uyum içerisinde. Paramanyetik özellikleri nedeni ile NMR spektroskopisinden yararlanılamayan bakır(II) komplekslerinin (**12-14**) yapılarının aydınlatılmasında UV, IR, MS, EA yöntemleri kullanılmıştır.

Çizelge 6.1'de sentezlenen tüm imin bileşikleri (**6-11**) ve bunlara ait bakır(II) komplekslerinin (**12-14**) UV-VIS ve IR spektrum verileri (C=N gerilim bandına ait) görülmektedir.



Şekil 6.1 Bileşik 6-8, 9-11 ve 12-14'ün sentez şeması

Çizelge 6.1 İmin bileşikleri 6-11 ve bakır(II) kompleksleri 12-14'ün elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR).

Bileşik	λ (nm)	$\gamma_{C=N}$ (cm ⁻¹)
6	349.0	1615
7	349.0	1618
8	350.0	1618
9	335.0	1606
10	335.0	1604
11	335.0	1607
12	381.0	1610
13	380.0	1612
14	381.0	1611

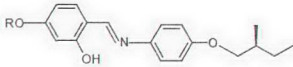
Mesogenik salisilaldimin ligandları (6, 7 ve 8) ve bunların bakır(II) komplekslerinin (12, 13 ve 14) UV-VIS spektrum verileri karşılaştırıldığında; ligandlarda 349-350 nm olarak görülen absorpsiyon bantları, komplekslerde 380-381 nm'ye kaydığı görülmektedir. Salisilaldimin ligandları (6, 7 ve 8) ve bunların bakır(II) komplekslerinin (12, 13 ve 14) IR spektrumlarında beklenen C=N gerilim bantları sırasıyla 1615 cm⁻¹ ile 1618 cm⁻¹ ve 1610-1612 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Bakır(II) komplekslerinde görülen $\gamma(C=N)$ gerilim bandının serbest Schiff bazlarına oranla 5-7 cm⁻¹ daha düşük frekansa kaydığı görülmektedir (bkz. Çizelge 6.1).

Mesogenik salisilaldimin bileşikleri (6-8) serbest -OH grubu olan bileşiklerdir. Hidroksil grubunun hidrojeni, imin grubunun azotu ile molekül içi hidrojen köprü bağları yapar. Bu molekülün ve aynı zamanda mesofazın kararlılığını artırır (Otterholm vd., 1987). Bu nedenden dolayı -OH süstitüe olmayan analogları (9-11) ile karşılaştıklarında daha kararlı bileşiklerdir. Molekül içi hidrojen köprü bağlarından dolayı IR spektrumunda OH bandı gözükmez. Salisilaldimin bileşikleri (6, 7 ve 8) ve OH süstitüe olmayan analoglarının (9, 10 ve 11) UV-VIS spektrum verileri karşılaştırıldığında; salisilaldiminlerde 349-350 nm olarak görülen absorpsiyon bantları, OH grubu olmayan iminlerde 335 nm'ye kaymıştır. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında beklenen C=N gerilim bantları sırasıyla 1615 cm⁻¹ ile 1618 cm⁻¹ ve 1604-1607 cm⁻¹ arasında gözlenmiştir. OH süstitüe olmayan iminlerde görülen $\gamma(C=N)$ gerilim bandının, bir serbest OH grubu olan salisilaldiminlere oranla 9-14 cm⁻¹ daha düşük frekansa kaydığı görülmektedir (bkz. Çizelge 6.1).

Mesogenik kiral salisilaldimin (6-8) ve OH süstitüe olmayan kiral imin bileşiklerinin (9-11) yapı için önemli olan ¹H-NMR sonuçları Çizelge 6.2'de görülmektedir. Bu bileşiklerin ¹H-

NMR spektrumlarındaki $\delta(\text{HC}=\text{N})$ değeri sırasıyla 8.48-8.49 ppm ve 8.37-8.39 ppm arasında gözlenmiştir. OH süstitüe olmayan iminlerde görülen $\delta(\text{HC}=\text{N})$ kimyasal kayma değerlerinin, bir serbest OH grubu olan salisilaldiminlere oranla ≈ 0.11 ppm yukarı alana kaydığı görülmektedir (bkz Çizelge 6.2). Bu değer imin bileşikleri (Otterholm vd., 1987) için beklenen bir sonuçtur.

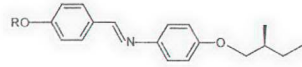
Çizelge 6.2 İmin bileşiklerinin (6-11), CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



6: R= $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

7: R= $-(\text{CH}_2)_6\text{C}_4\text{F}_9$

8: R= $-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$



9: R= $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

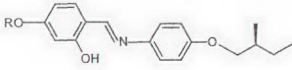
10: R= $-(\text{CH}_2)_6\text{C}_4\text{F}_9$

11: R= $-(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{F}_{13}$

Bileşik	δ_{OH}	$\delta_{\text{HC}=\text{N}}$	$\delta_{\text{arom.H}}$	$\delta_{\text{OCH}_2}, \delta_{\alpha\text{-CH}_2}$
6	13.90	8.48	m, 7.22-7.19; d, 6.91; m, 6.47-6.43	t, 3.97; dd, 3.82, 3.74
7	13.92	8.48	m, 7.23-7.19; d, 6.91; m, 6.46-6.43	t, 3.99; dd, 3.82, 3.74
8	13.93	8.49	m, 7.22-7.19; d, 6.91; m, 6.46-6.43	t, 4.02; dd, 3.82, 3.74
9	-	8.37	d, 7.79; d, 7.17; d, 6.94; d, 6.90	t, 4.00; dd, 3.82, 3.73
10	-	8.38	d, 7.79; d, 7.17; d, 6.94; d, 6.89	t, 4.00; dd, 3.82, 3.73
11	-	8.39	d, 7.81; d, 7.18; d, 6.94; d, 6.90	t, 4.05; dd, 3.82, 3.73

Çizelge 6.3'de iminlerin $\delta(\text{HC}=\text{N})$ $^{13}\text{C-NMR}$ sonuçları verilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ 'dakine benzer şekilde OH süstitüe olmayan iminlerde görülen $\delta(\text{HC}=\text{N})$ kimyasal kayma değerlerinin bir serbest OH grubu olan salisilaldiminlere oranla ≈ 1.77 ppm daha yukarı alana kaydığı görülmektedir.

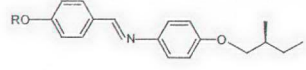
Çizelge 6.3 İmin bileşiklerinin (6-11), $CDCl_3$ 'de alınan ^{13}C -NMR spektrumlarının $\delta(HC=N)$ kimyasal kayma (ppm) değerleri.



6: R= $-C_{10}H_{21}$

7: R= $-(CH_2)_6C_4F_9$

8: R= $-(CH_2)_4C_6F_{13}$



9: R= $-C_{10}H_{21}$

10: R= $-(CH_2)_6C_4F_9$

11: R= $-(CH_2)_4C_6F_{13}$

Bileşik	$\delta_{HC=N}$ (ppm)
6	159.37
7	159.33
8	159.20
9	157.60
10	157.58
11	157.41

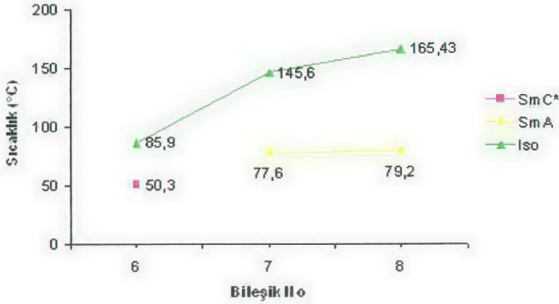
Deneyel kısımda bileşiklerin 1H - ve ^{13}C -NMR spektrumlarına ait veriler ayrıntıları ile sunulmuştur.

Tüm yeni bileşiklerin yapı aydınlatma çalışmalarında kütle spektroskopisinden de yararlanılmış ve MS(EI) ölçümleri sonucu bileşiklerin mol pikleri ve başlıca parçalanma türünleri saptanmıştır. Son olarak, bakır(II) komplekslerinde elementel analiz'den yararlanılarak C, H ve N yüzde oranlarının beklenen yapıya uygun olduğu görülmüştür. Bu analizlerin sonuçları deneyel kısımda verilmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin saflığı TLC ile kontrol edilmiş, DSC sonuçları da bileşiklerin saflıklarını doğrulamıştır.

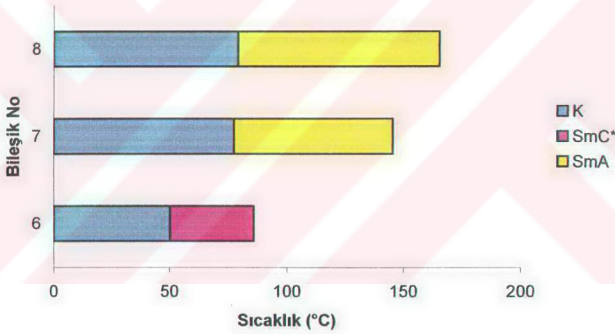
6.2 Mesomorfik Özellikler

Yeni sentezlenen bileşikler üzerine polarizasyon mikroskobu ve DSC ile yapılan incelemeler sonucu; kalamitik molekül geometrisine sahip florokarbon zinciri içeren kiral salisilaldimin (7, 8), kiral imin (10, 11) bileşikleri ve bunların hidrokarbon analogları (6, 9) ile mesogenik salisilaldimin bileşiklerinin bakır(II) kompleksleri'nin (13 ve 14) termotropik sıvı kristal özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir.

Bileşik 6'da beklenildiği gibi kiral mesofaz ortaya çıkmış ve *kiral Smektik C* fazının parmak izi tekstürü gözlenmiştir (bkz. Şekil 5.69). Florokarbon zinciri içeren kiral salisilaldimin bileşikleri 7 ve 8, hidrokarbon analogu (6) ile kıyaslandığında; daha geniş sıcaklık aralığına ve daha yüksek termal kararlılığa sahip *Smektik A* mesofazı göstermiştir (bkz. Şekil 5.69). Bu durum; uç zincire flor süstitüentinin girişinin sıvı kristal maddelerin erime noktası, geçiş sıcaklıkları ve mesofaz morfolojisi üzerinde yarattığı etki açısından dikkate değerdir. Hem klasik kalamitik sıvı kristallere, hem de diskotik sıvı kristallere perfloranmış segmentlerin girişi, sırasıyla smektik ve kolumnar mesofazlara önemli bir stabilizasyon sağlar (Tschierske, 1998). Çünkü perfloranmış parçalar kimyasal olarak kararludur ve uygun koşullarda oluşan mesomorfik fazların da daha kararlı olmasını sağlayabilmektedirler (Guittard vd., 1999). Mesogenlere flor atomunun girişinin kazandırdığı ilginç alternatifler, bu maddelerin özellikle elektronik endüstrisindeki potansiyel kullanımlarındaki en önemli noktayı oluşturmaktadır. Diğer yandan polifloroalkil ya da polifloroalkoksi zincirli sıvı kristaller üzerine yapılan çalışmalar; perfloranmanın miktarının ve zincir uzunluğunun artmasının mesofaz kararlılığını arttırdığını ortaya koymuştur (Tschierske, 1998). Bileşik 7 ve 8 mesomorfik özellikler açısından karşılaştırıldıklarında, 10 karbonlu alkil zincirinde artan flor atomu sayısının, erime ve berraklaşma (clear) noktasında artışa sebep olduğu görülmektedir. Her üç bileşikde de (6, 7 ve 8) mesofaz enansiyotropik olarak ortaya çıkmıştır. Kiral salisilaldimin 6, 7 ve 8'in gösterdiği mesofaz türü ve geçiş sıcaklıkları çizgi grafik şeklinde Şekil 6.2'de sunulmuştur. Benzer karşılaştırma, mesofaz aralıklarının daha iyi görülmesi amacıyla bar diyagramları şeklinde Şekil 6.3'de verilmiştir.



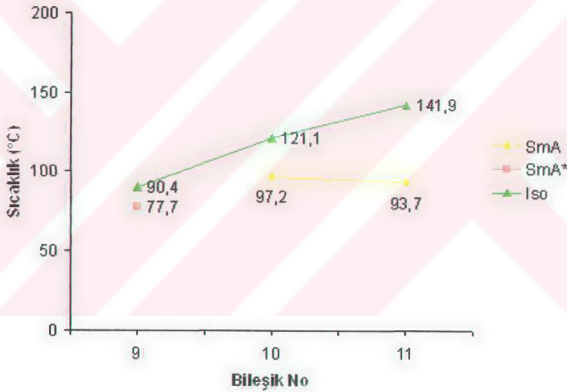
Şekil 6.2 Kiral salisilaldimin 6, 7 ve 8'in uç zincirdeki flor atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.



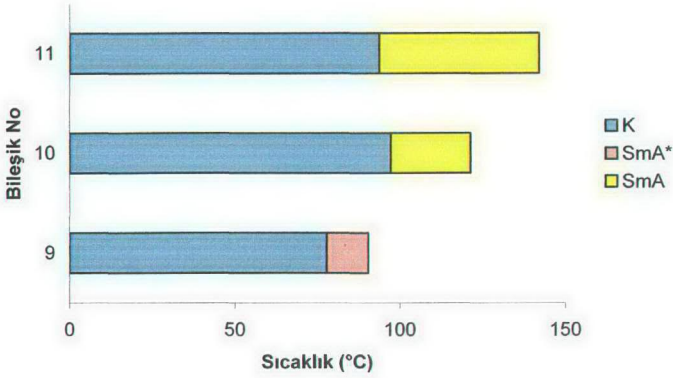
Şekil 6.3 Kiral salisilaldimin 6, 7 ve 8'in uç zincirdeki flor atomu sayısı değişiminin mesofaz aralığı üzerine etkisi.

Kiral salisilaldimin bileşikleri 6, 7 ve 8'in mesomorfik özellikleri, -OH grubuna sahip olmayan analogları ile karşılaştırıldığında mesofazda stabilizasyon gözlenmiştir. Bunun nedeni, Otterman ve arkadaşlarının çalışmalarında (Ottermann, 1987) bahsettiği gibi; hidroksil grubunun hidrojeninin, imin grubunun azotu ile molekül içi hidrojen köprü bağları yapmasıdır. OH süstitüe olmayan analogları 9, 10 ve 11'de OH grubunun etkisiyle; erime noktasında bir artış meydana gelirken, berraklaşma (clear) noktasında düşüş gözlenmiştir. Yapılan incelemelerde bileşik 9'un sadece soğutma sırasında yani monotropik olarak ortaya çıkan *SmA** mesofaz türüne sahip olduğu saptanmıştır (bkz. Şekil 5.73). Floroalkil gruplarının

sağladığı stabilizasyon yeteneği, florokarbon zinciri içeren kiral salisilaldiminlerdekine (7 ve 8'de) benzer şekilde; OH süstitüe olmayan analoglarında da (10 ve 11) görülmüştür. Bileşik 10 ve 11 yapıya flor atomunun girişi sebebiyle; hidrokarbon analoguna (9) göre daha yüksek erime ve berraklaşma (clear) noktasına sahiptir. Her iki bileşik için de yelpaze tekstürtü veren *SmA* mesofazı enansiyotropik olarak ortaya çıkmıştır (bkz. Şekil 5.73). Buradaki mesofaz morfolojisindeki değişim yapıya flor süstitüentinin girerek kiraliteyi bastırmasıyla açıklanabilir. Yine kiral salisilaldimin analoglarına benzer şekilde; bileşik 10 ve 11'de artan flor sayısının berraklaşma noktasında bir artışa sebep olduğu dikkati çekmektedir. Kiral imin 9, 10 ve 11'in gösterdiği mesofaz türü ve geçiş sıcaklıkları çizgi grafik şeklinde Şekil 6.4'de sunulmuştur. Benzer karşılaştırma, mesofaz aralıklarının daha iyi görülmesi amacıyla bar diyagramları şeklinde Şekil 6.5'de verilmiştir.

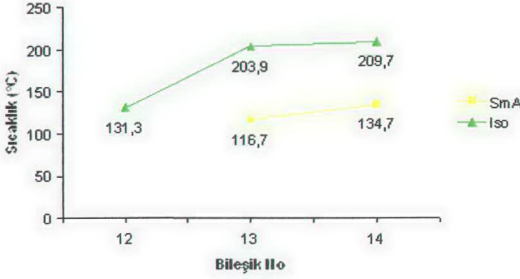


Şekil 6.4 Kiral imin 9, 10 ve 11'in uç zincirdeki flor atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.

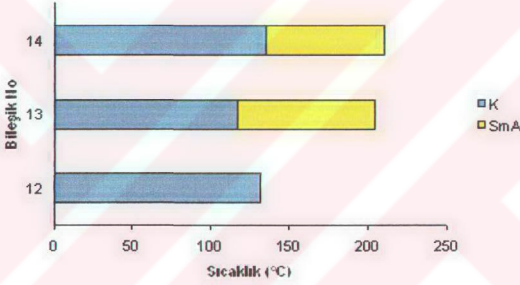


Şekil 6.5 Kiral imin 9, 10 ve 11'in uç zincirdeki flor atomu sayısı değişiminin mesofaz aralığı üzerine etkisi.

Florokarbon zinciri içeren salisilaldimin bileşiklerinin bakır(II) kompleksleri 13 ve 14'de enansiyotropik olarak ortaya çıkan *SmA* mesofazı (bkz. Şekil 5.78) görülürken, hidrokarbon analogu bileşik 12'de sıvı kristal özelliğe rastlanmamıştır. Buradaki sıvı kristal özelliğinin oluşumunun ardındaki neden yine perfloranmış zincirlerin var olan bazı spesiyal özelliklerinin moleküllerin biraraya toplanma ve düzenlenme davranışlarını etkilemesidir. Çoğu çalışma; sıvı kristal davranış yaratmada florlanmamış ve florlanmış hidrokarbonların birbirine uymayışı olan florofobik etkiyi kullanmanın mümkün olduğunu göstermektedir (Tschierske, 1998). Kiral salisilaldimin ligandları 7 ve 8'in sıvı kristal özellikleri, bakır(II) kompleksleri 13 ve 14 ile karşılaştırıldığında; hem erime hem de berraklaşma (clear) noktalarında belirgin bir artış gözlenmiştir. Kiral salisilaldimin ve imin ligandlarındakine benzer şekilde; bakır(II) komplekslerinde de artan flor atomu sayısının erime ve berraklaşma noktasında yarattığı değişim açıkça görülmektedir. Bileşik 14, daha az flor atomuna sahip bileşik 13'e kıyasla daha yüksek erime ve berraklaşma noktasına sahiptir. Bakır(II) kompleksleri 12, 13 ve 14'ün gösterdiği mesofaz türü ve geçiş sıcaklıkları çizgi grafik şeklinde Şekil 6.6'da sunulmuştur. Benzer karşılaştırma, mesofaz aralıklarının daha iyi görülmesi amacıyla bar diagramları şeklinde Şekil 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.6 Bakır(II) kompleksleri 12, 13 ve 14'ün uç zincirdeki flor atomu sayısı değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.



Şekil 6.7 Bakır(II) kompleksleri 12, 13 ve 14'ün uç zincirdeki flor atomu sayısı değişiminin mesofaz aralığı üzerine etkisi.

Elde edilen tüm verilere göre sonuç olarak; kalamitik molekül yapısına sahip kiral imin, kiral salisilaldimin bileşikleri ve bunların bakır(II) komplekslerinde florlu alkil zincirlerinin varlığı, hidrokarbon zincirlerine sahip analoguna kıyasla daha geniş sıcaklık aralığı ve yüksek termal kararlılığa sahip smektik mesofaz ortaya çıkarmıştır.

KAYNAKLAR

- Aoki, Y., Matsushima, K., Taroura, T., Hirose, T., Nohira, H., (2003), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 398: 189-193.
- Barbera, J., Melendez, E., Serrano, J. L., Sierra, M. T., Ezcurra, A., Jubindo Perez, M. A., (1989), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 170: 151-157.
- Bilgin-Eran, B., Singer, D., Praefcke, K., (2001), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1: 111-116.
- Bubel, O. N., Bezborodov, V. S., Ptashnikov, Yu. L., (1979), *Zh. Org. Khim.*, 15(4): 803-806.
- Chen, B. Q., Yang, Y. G., Wen, J. X., (1998), *Liquid Crystals*, 24: 539.
- Claramunt, R. M., Forfar, I., Cabildo, P., Lafuente, J., Barbare J., Gimenez, R., Elguero, J., (1999), *Heterocycles*, 51: 751-763.
- Collings, P.J. ve Hird, M., (2001), *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor&Francis Ltd, London.
- Cumming, W. J., Gaudiana, R. A., (1996), *Liquid Crystals*, 20: 283.
- Dahn, U., Erdelen, C., Ringsdorf, H., Festag, R., Wendorff, J. H., Heiney, P. A., Maliszewskij, N. C., (1995), *Liquid Crystals*, 19: 759-764.
- Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess, H. W., Vill, V., (1998), *Handbook of Liquid Crystals*, Vol 2A, Wiley, Weinheim.
- Dietzmann, E., Weissflog, W., Markscheffel, S., Jakli, A., Lose, D., Diele, S., (1996), *Ferroelectrics*, 180: 341.
- Dietzmann, E., Weissflog, W., (1997), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 299: 419.
- Fialkov, Yu. A., Moklyachuk, L. I., Kremlev, M. M., Yagupolskii, L. M., (1980), *Zh. Org. Khim.*, 16: 1476.
- Gennes, P. G., (1974), *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, Oxford.
- Goodby, J. W., Bruce, D. W., Hird, M., Imrie, C., Neal, M., (2001), *J. Mater. Chem.*, 11: 2631-2636.
- Guittard, F., Givenchy, E. T., Geribaldi, S., Cambon, A., (1999), *J. Fluorine Chem.*, 100: 85-96.
- Hird, M., Goodby, J. W., Lewis, R. A., Toyne, K. J., (2003), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 401: 115-132.
- Janulis, E. P., Osten, D. W., Radcliffe, M.D., Novaek, J. C., Tristankendra, M., Epstein, K. A., Johnson, G. C., Savu, P. M., Spawn, T. D., (1992), *Liq. Cryst. Mater. Devices Appl.*, 1665: 146.
- Johansson, G., Percec, V., Ungar, G., Zhou, J. P., (1996), *Macromolecules*, 29: 646-660.
- Kromm, P., Cotrait, M., Nguyen, H. T., (1996), *Liquid Crystals*, 21: 95.
- Kromm, P., Cotrait, M., Rouillon, J. C., Barois, J. P., Nguyen, H. T., (1996), *Liquid Crystals*, 21: 121.
- Liu, H., Nohira, H., (1997a), *Liquid Crystals*, 22: 217-222.
- Liu, H., Nohira, H., (1997b), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 302: 247.
- Liu, H., Nohira, H., (1998), *Ferroelectrics*, 207: 544.
- Lose, D., Diele, S., Peizi, G., Dietzmann, E., Weissflog, W., (1998), *Liquid Crystals*, 24: 707.

- Nguyen, H. T., Rouillon, J. C., Babeau, A., Marcerou, J. P., Sigaud, G., (1999), *Liquid Crystals*, 26: 1007-1019.
- Okamoto, H., Murai, H., Takenaka, S., (1997), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1997), 70: 3163.
- Otterholm, B., Nilsson, M., Lagerwall, S. T., Skarp, K., (1987), *Liquid Crystals*, 2: 757-769.
- Pelzl, G., Diele, S., Lose, D., Ostrovski, B. I., Weissflog, W., (1997), *Cryst. Res. Technol.*, 32: 99.
- Sadashiva, B. K., (1999), *J. Physics*, 53: 213-222.
- Small, A. C., Hunt, D. K., Pugh, C., (1999), *Liquid Crystals*, 26: 849.
- Takenaka, S., (1992), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1748.
- Tschierske, C., (1998), *J. Mater. Chem.*, 8(7): 1485-1508.
- Tschierske, C., (2001a), *J. Mater. Chem.*, 11: 2647-2671.
- Tschierske, C. (2001b), *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C*, 97: 191-267.
- Yang, Y. G., Chen, B. Q., Wen, J. X., (1999), *Liquid Crystals*, 26: 893.
- Yang, X., Abe, K., Kato, R., Yano, S., Kato, T., Miyazawa, K., Takeuchi, H., (1998), *Liquid Crystals*, 25: 639.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] www.barrettresearch.ca/teaching/liquid_crystal/LC03.htm
- [2] www.Ici.kent.edu/lc_history.htm
- [3] www.liq-xtal.cwru.edu/lcdemo.htm
- [4] www.mrsec.wisc.edu/Edetc/IPSE/educators/activities/supplements/lcSensors-Teacher Slides

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi 10.06.1981

Doğum Yeri İstanbul

Lise 1995-1999 Büyükçekmece Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi

Lisans 1999-2003 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2003-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programı

Çalıştığı Kurumlar

2004-... YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi