T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİRAL SIVI KRİSTALLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FAZ DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

BURCU KARAAĞAÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN: PROF. DR. BELKIS BİLGİN ERAN
EŞ DANIŞMAN: DR. HALE OCAK

İSTANBUL, 2012

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2011-01-02-YULAP06 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tüm çalışmalarım boyunca bana ilgisini esirgemeyen ve her türlü desteği gösteren, sahip olduğu bilgi, görüş ve tecrübesi ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında emeği geçen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında, bilgi ve tecrübelerini eksik etmeyen, varlıklarıyla güven veren ve yanımda olan Dr. Hale Ocak'a ve Yüksek Kimyager Dilek Güzeller'e teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca ve hayatımın her aşamasında benden her türlü maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme ve babama, beni yorulduğum anlarda yüreklendiren kardeşime ve yüksek lisans çalışmalarım boyunca tüm stres ve mutluluğumu paylaşan arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mart, 2012

Burcu KARAAĞAÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xi

ÇİZELGE LİSTESİ xvi

ÖZET xviii

ABSTRACT xx

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4

BÖLÜM 2

SIVI KİSTALLER 6

2.1 Tarihçe 6
2.2 Genel Bilgi 8
2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması 12
2.3.1 Mesofazın Oluşum Şekline Göre Sıvı Kristaller 13
2.3.1.1 Termotropik Sıvı Kristaller 13
2.3.1.2 Liyotropik Sıvı Kristaller 13
2.3.2 Molekül Geometrilerine Göre Sıvı Kristaller 14
2.3.2.1 Kalamitik Sıvı Kristaller Ve Fazları 14
2.3.2.2 Diskotik Sıvı Kristaller Ve Fazları 18
2.3.2.3 Muz Şekilli (Banana-Shaped) Moleküller Ve Fazları 20
2.4 Kiral Kalamitik Sıvı Kristaller 21
2.4.1 Kiral Nematik (Kolesterik) Faz 21
2.4.2 TGB Faz 22

2.4.3 Blue (Mavi) Faz 23
2.4.4 Kiral Smektik Fazlar 24
2.4.5 Ferroelektrik, Antiferroelektrik Ve Ferrielektrik Sıvı Kristaller 25
2.4.6 De Vries Özelliği Gösteren Sıvı Kristaller 26
2.5 Siloksan Üniteleri İçeren Sıvı Kristaller 27

BÖLÜM 3

MATERYAL 41

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 41
3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler 43
3.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR): 43
3.2.2 Kütle Spektroskopisi (MS): 43
3.2.3 Elemental Analiz (EA): 43
3.2.4 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) 44
3.2.5 Polarizasyon Mikroskobu (PM): 44
3.2.6 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC): 44
3.2.7 Elektrooptik İncelemeler: 44

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA 46

4.1 Sentez ve Karakterizasyon 46
4.1.1 4-Hidroksifenil-4'-(Alkoksi) Benzoat Bileşiklerinin Sentezi 46
4.1.1.1 (S)-3,7-Dimetiloktanol (**1**) Bileşiğinin Sentezi 48
4.1.1.2 (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (**2**) Bileşiğinin Sentezi 50
4.1.1.3 (S)-2-Metilbutil-4-metilbenzensülfonat (**3**) Bileşiğinin Sentezi 52
4.1.1.4 Etil 4-Alkoksi benzoat (**4a, b**) Bileşiklerinin Sentezi 54
4.1.1.5 4-Alkoksibenzoik Asit (**5a, b**) Bileşiklerinin Sentezi 58
4.1.1.6 4-Benziloksifenil-4-(alkoksi)benzoat (**6a, b**) Bileşiklerinin Sentezi 62
4.1.1.7 4-Hidroksifenil-4-(alkoksi)benzoat (**7a, b**) Bileşiklerinin Sentezi 69
4.1.2 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil-4'-hidroksibenzoat Bileşiğinin Sentezi 75
4.1.2.1 (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (**8**) Bileşiğinin Sentezi 76
4.1.2.2 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (**9**) Bileşiğinin Sentezi 78
4.1.2.3 Etil-4-benziloksibenzoat (**10**) Bileşiğinin Sentezi 80
4.1.2.4 4-Benziloksibenzoik asit (**11**) 82
4.1.2.5 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**12**) 84
4.1.2.6 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**13**) 88
4.1.3 4-Alkoksibifenil-4'-karboksilik Asit Bileşiklerinin Sentezi 91
4.1.3.1 Etil 4-alkoksibifenil-4'-karboksilat (14c, d) Bileşiklerinin Sentezi 92

4.1.3.2 4-Alkoksibifenil-4’-karboksilik Asit (**15c, d**) Bileşiklerinin Sentezi 98
4.1.4 Kiral Kalamitik Ester Bileşikleri **16**, **17** ve Siloksan Türevlerinin Sentezi 104
4.1.4.1 4-Alkoksibenzoiloksifenil 4-(10-undeken-1-iloksi)bifenil-4’-karboksilat (**16, 17**) Bileşiklerinin Sentezi 105
4.1.4.2 4-Alkoksibenzoiloksifenil4-[11-(alkilsiloksan-1-il)undek-1-iloksi]bifenil-4’-karboksilat Bileşiklerinin Sentezi 112
4.1.4.3 1,3-Di[4-(11-undek-1-iloksi)bifenil]-4’-karboksilik Asit 4-alkoksibenzoiloksi fenil ester] 1,1,3,3-tetrametildisiloksan Bileşiklerinin Sentezi 125
4.1.5 Kiral Kalamitik Ester Bileşiği **18** ve Siloksan Türevlerinin Sentezi .. 133
4.1.5.1 4-[((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenoksikarbonil]fenil 4-(10-undeken-1-iloksi) bifenil-4’-karboksilat (**18**) Bileşiğinin Sentezi 134
4.1.6 Hidroksi Uçlu Terminal Zincir İçeren Kalamitik Esterlerin Sentezi . 146
4.2 Mesomorfik Özellikler 157
4.2.1 Başlangıç Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri 157
4.2.1.1 Kalamitik Fenol Bileşikleri **7a, b** ve **13** 157
4.2.1.2 Kalamitik Bifenil Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri 158
4.2.2 Alkenik Uçlu ve Dallanmış Zincir İçeren Kalamitik Esterlerin Sıvı Kristal Özellikleri 163
4.2.3 Hidroksi Uçlu ve Kiral Terminal Zincirler İçeren Kalamitik Ester Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri 166
4.2.4 Trisiloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Esterlerin Sıvı Kristal Özellikleri 169
4.2.5 Disiloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Esterlerin Sıvı Kristal Özellikleri 172
4.2.6 Mesogenik Siloksan Dimerlerinin Sıvı Kristal Özellikleri 174

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA 176

5.1 Sentez ve Karakterizasyon 176
5.1.1 Alkenik ve Alkol Uçlu Kiral Kalamitik Mesogenler 177
5.1.2 Siloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Mesogenler 189
5.2 Mesomorfik Özellikler 196
5.2.1 Kalamitik Bifenil Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri 196
5.2.2 Alkenik Uçlu ve Dallanmış Zincir İçeren Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri 197
5.2.3 Hidroksi Uçlu ve Kiral Terminal Zincir İçeren Kalamitik Ester Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri 199
5.2.4 Trisiloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri 200
5.2.5 Disiloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri 201
5.2.6 Mesogenik Siloksan Dimerlerinin Mesomorfik Özellikleri 202

5.3 Elektrooptik İncelemeler (EO) 204
5.3.1 EO Hakkında Genel Bilgi 204
5.3.2 Kiral Kalamitik Mesogenlerin EO İncelemeleri 205

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER 208

KAYNAKLAR 211

ÖZGEÇMİŞ 218

SİMGE LİSTESİ

B	Banana fazı
Colr	Rektangular kolumnar faz
Col	Kolumnar faz
Iso	Isotropik mesofaz
K	Kristal
M	Karakterize edilemeyen faz
M^+	Moleküler iyon piki
n	Direktör ekseni
N	Nematik faz
N*	Kolesterik faz
Sm	Smektik faz
SmA	Smektik A mesofazı
SmC*	Kiral simektik C faz
SmC	Smektik C fazı

KISALTMA LİSTESİ

^{13}C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
^{1}H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
^{29}Si-NMR	Silisyum 29 Nükleer Magnetik Rezonans
BnCl	Benzil klorür
CH_2Cl_2	Diklorometan
DCC	N,N′-Disiklohekzilkarbodiimid
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
DMF	Dimetilformamid
EA	Elementel analiz
EDAC	1-(3-Dimetilaminopropil)-3-etilkarbodiimid hidroklorür
EO	Elektro-optik
EtOH	Etanol
DSC	Diferansiyel tarama Kalorimetresi
LCD	Liquid Crystal Display
MS	Kütle Spektrumu
TMS	Trimetilsilan
t-Butanol	Tersiyer butanol
K_2CO_3	Potasyum karbonat
NaOH	Sodyum hidroksit
p-TosCl	Para toluensülfonil klorür
$NaClO_2$	Sodyum klorit
$NaH_2PO_4.2H_2O$	Sodyum dihidrojenfosfat monhidrat
KOH	Potasyum hidroksit
DMSO	Dimetil sülfoksit
HCl	Hidroklorik asid
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
THF	Tetrahidrofuran

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Kolesteril benzoat molekülü ve geçiş sıcaklıkları [17]. 7
Şekil 2. 2 Oda sıcaklığında sıvı kristal olan bir molekül [21]. 8
Şekil 2. 3 Bir maddenin sıcaklık etkisiyle gösterebileceği fazların kübik kafes şeklinde gösterimi ve özellikleri [24]. 9
Şekil 2. 4 Direktör ve θ açısı ile yönlenmiş sıvı kristal molekülü. 10
Şekil 2. 5 Kalamitik bir sıvı kristalde gözlemlenen fazlar [27]. 12
Şekil 2. 6 Mesofazı oluşturma şekline göre sıvı kristallerin sınıflandırılması [30]. . 13
Şekil 2. 7 Kalamitik bir sıvı kristal molekül [32]. 14
Şekil 2. 8 Kalamitik sıvı kristal molekülde yer alabilecek gruplara örnekler. 15
Şekil 2. 9 Nematik fazda a) moleküllerin dizilişinin ve direktörün gösterimi ve b)mesofaz tekstürü örneği [33]. 16
Şekil 2. 10 Smektik A mesofazının tabakalı yapısı [33]. 17
Şekil 2. 11 Smektik A mesofaz tekstür örneği [36]. 17
Şekil 2. 12 Smektik C mesofazının a) tabakalı yapısı ve b)mesofaz tekstür örneği [28], [36]. 18
Sekil 2. 13 Diskotik sıvı kristallerin genel yapısı [38], [39], [40]. 19
Şekil 2. 14 (a) Nematik diskotik ve (b) kolumnar diskotik fazlar [41]. 19
Şekil 2. 15 Vorländer tarafından bulunan ilk muz şekilli sıvı kristal ve mesofaz tekstürü [43] [44]. 20
Şekil 2. 16 Kiral nematik fazda heliks şeklinde moleküler ve kiral nematik faza ait tekstür. 22
Şekil 2. 17 Bir TGB fazının heliksel yapısının gösterimi. l_b, Smektik A fazının tabaka kalınlığı; e_x, smektik tabakalın edrafında döndüğü eksen; l_d, paralel levhalarla birbirine bağlanan TGB fazın sebep olduğu paralel çıkıntıların, ortalama uzaklıkları l_d. 23
Şekil 2. 18 Blue faza ait tekstürler [53]. 24
Şekil 2. 19 Kiral smektik C fazının dönme ekseni, heliks şekli ve tekstürü [54]. 24
Şekil 2. 20 Ferroelektrik, antiferroelektrik ve ferrielektrik sıvı kristallerin şematik diyagramları [30], [58]. 26
Şekil 2. 21 Smektik düzlem bozulması. 27
Şekil 2. 22 a) 1,1,3,3-Tetrametildisiloksan, b) 1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan. 28
Şekil 2. 23 Platin katalizli hidrosilasyon reaksiyonu. 28
Şekil 2. 24 Hidrosilasyon reaksiyonu öncesi (a) ve sonrası (b) Si-H bağını gösteren IR spektrumları. 29

Şekil 2. 25 Hidrosilasyon reaksiyonu öncesi (a) ve sonrası (b) Si-H piklerini gösteren ^{1}H-NMR spektrumları [67]..... 30
Şekil 2. 26 Coles ve grubunun sentezlediği siloksan içerikli bileşiklerin fazları ve geçiş sıcaklıkları. 31
Şekil 2. 27 Siloksan içeren monomoleküler (a), bimoleküler (b) ve bunların bir arada bulunduğu (c) moleküllerin mesofazda moleküler düzeni. 32
Şekil 2. 28 Siloksan içerikli sıvı kristal dimer moleküllerinin antiferroelektrik (a) ve ferroelektrik (b) düzeni. 32
Şekil 2. 29 **XVII** bileşiğine ait 70 ^{o}C'de çaprazlanmış polarizatör altında gözlenen tekstürler; a) soğutma sırasında isotropik fazdan mesofaza geçiş, b) elektriksel alan uygulandığındaki mesofaz tekstürü, c) elektriksel alan kapatıldığındaki mesofaz tekstürü, optik eksenin 45^{o}'lik açı ile döndüğü görülmektedir; d) aynı bölgenin isotropik fazdan yavaş soğutulması sırasında düşük frekanstaki (1 Hz) görüntüsü. 34
Şekil 2. 30 Robert P. Lemieux ve grubunun hidrosilasyon reaksiyonu ile sentezledikleri (**XXII, XXIII**) bileşikleri ve kiral kalamitik grup içeren bileşikleri (**XXIV, XXV**). 35
Şekil 2. 31 Jiunn-Yih Lee ve grubunun sentezlediği siloksan içerikli bileşikler ve geçiş sıcaklıkları. 36
Şekil 2. 32 a) **XXVI** bileşiğinin 158.4 °C'deki SmA mesofazına ait yelpaze tekstürü, b) **XXVI** bileşiğinin 145 °C'de SmC mesofazına ait kırık yelpaze tekstürü, c) **XXVII** bileşiğinin 100 °C'de SmC* mesofaz tekstürü, d) 130 °C'de %20 **XXVII** - %80 XXIII karışımının SmC* mesofazına ait parmak izi tekstürü. 37
Şekil 2. 33 Zentel ve grubunun sentezlediği bileşikler ve geçiş sıcaklıkları. 38
Şekil 2. 34 POM tekstürleri; a) 75 ^{o}C'de kiral smektik A gösteren **XXVIII**, b) 40 ^{o}C'de kiral smektik C gösteren **XXVIII**, c) 130 ^{o}C'de kiral smektik A gösteren **XXIX** bileşiği ve d) 95 ^{o}C'de kiral smektik C fazı gösteren **XXIX** bileşiği... 39
Şekil 2. 35 Galli ve arkadaşları tarafından sentezlenen siloksan içerikli bileşikler ve geçiş sıcaklıkları. 40
Şekil 4. 1 4-Hidroksifenil 4-(alkoksi)benzoat bileşiklerinin sentez şeması. 47
Şekil 4. 2 Bileşik **1**'in ^{1}H-NMR spektrumu. 49
Şekil 4. 3 Bileşik **2**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 51
Şekil 4. 4 Bileşik **3**'ün ^{1}H-NMR spektrumu. 53
Şekil 4. 5 Bileşik **4a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu. 55
Şekil 4. 6 Bileşik **4b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 57
Şekil 4. 8 Bileşik **5b**'nın ^{1}H-NMR spektrumu. 61
Şekil 4. 9 Bileşik **6a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu. 65
Şekil 4. 10 Bileşik **6a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu. 66
Şekil 4. 11 Bileşik **6a**'nın MS spektrumu. 66
Şekil 4. 12 Bileşik **6b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 67
Şekil 4.13 Bileşik **6b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 68
Şekil 4. 14 Bileşik **6b**'nin MS spektrumu. 68
Şekil 4. 15 Bileşik **7a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu. 71
Şekil 4. 16 Bileşik **7a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu. 72
Şekil 4. 17 Bileşik **7a**'nın MS spektrumu. 72
Şekil 4. 18 Bileşik **7b**'nin ^{1}H-NMR spektektrumu. 73

Şekil 4. 19 Bileşik **7b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 74
Şekil 4. 21 ((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil-4-hidroksibenzoat (13) bileşiğinin sentez şeması. 75
Şekil 4. 22 Bileşik **8**'in ^{1}H NMR spektrumu. 77
Şekil 4. 23 Bileşik **9**'un ^{1}H NMR spektrumu. 79
Şekil 4. 24 Bileşik **10**'un ^{1}H NMR spektrumu. 81
Şekil 4. 25 Bileşik **11**'in ^{1}H NMR spektrumu. 83
Şekil 4. 26 Bileşik **12**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 86
Şekil 4. 27 Bileşik **12**'nin ^{13}C NMR spektrumu 87
Şekil 4. 28 Bileşik **13**'ün ^{1}H NMR spektrumu. 89
Şekil 4. 29 Bileşik **13**'ün ^{13}C NMR spektrumu. 90
Şekil 4. 30 Bileşik **13**'ün MS spektrumu. 90
Şekil 4. 31 4-(Alkoksi)bifenil karboksilik asid bileşiklerinin genel sentez şeması. 91
Şekil 4. 32 Bileşik **14c**'nın ^{1}H-NMR spektrumu. 94
Şekil 4. 33 Bileşik **14c**'nın ^{13}C-NMR spektrumu. 95
Şekil 4. 34 Bileşik **14c**'nın MS spektrumu. 95
Şekil 4. 35 Bileşik **14d**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 96
Şekil 4. 36 Bileşik **14d**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 97
Şekil 4. 37 Bileşik **14d**'nin MS spektrumu. 97
Şekil 4. 38 Bileşik **15c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 100
Şekil 4. 39 Bileşik **15c**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 101
Şekil 4. 40 Bileşik **15c**'nin MS spektrumu. 101
Şekil 4. 41 Bileşik **15d**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 102
Şekil 4. 42 Bileşik **15d**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 103
Şekil 4. 43 Bileşik **15d**'nin MS spektrumu. 103
Şekil 4. 44 Mesogenik kiral kalamitik bileşikleri (**16** ve **17**) ve siloksan türevlerinin genel sentez şeması. 104
Şekil 4. 45 Bileşik **16**'nın ^{1}H-NMR spektrumu. 107
Şekil 4. 46 Bileşik **16**'nın ^{13}C-NMR spektrumu. 108
Şekil 4. 47 Bileşik **16**'nın MS spektrumu. 108
Şekil 4. 48 Bileşik **17**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 110
Şekil 4. 49 Bileşik **17**'in ^{13}C-NMR spektrumu. 111
Şekil 4. 50 Bileşik **17**'nin MS spektrumu. 111
Şekil 4. 51 Bileşik **16-Si$_3$**'ün ^{1}H-NMR spektrumu. 115
Şekil 4. 52 Bileşik **16-Si$_3$**'ün ^{13}C-NMR spektrumu. 116
Şekil 4. 53 Bileşik **16-Si$_3$**'ün ^{29}Si-NMR spektrumu. 116
Şekil 4. 54 Bileşik **16-Si$_3$**'ün MS spektrumu. 117
Şekil 4. 55 Bileşik **17-Si$_3$**'ün ^{1}H-NMR spektrumu. 119
Şekil 4. 56 Bileşik **17-Si$_3$**'ün ^{13}C-NMR spektrumu. 120
Şekil 4. 57 Bileşik **17-Si$_3$**'ün ^{29}Si-NMR spektrumu. 120
Şekil 4. 59 Bileşik **16-Si$_2$**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 123
Şekil 4. 60 Bileşik **16-Si$_2$**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 124
Şekil 4. 61 Bileşik **16-Si$_2$**'nin MS spektrumu. 124
Şekil 4. 62 Bileşik **16-Di**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 128
Şekil 4. 63 Bileşik **16-Di**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 129
Şekil 4. 64 Bileşik **17-Di'nin** ^{1}H-NMR spektrumu. 131

Şekil 4. 65 Bileşik **17-Di**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 132
Şekil 4. 66 Bileşik **18** ve siloksan türevlerinin sentez şeması. 133
Şekil 4. 67 Bileşik **18**'in ^{1}H-NMR spektrumu. 136
Şekil 4. 68 Bileşik **18**'in ^{13}C-NMR spektrumu. 137
Şekil 4. 69 Bileşik **18**'in MS spektrumu. 137
Şekil 4. 70 Bileşik **18-Si$_3$**'ün ^{1}H-NMR spektrumu. 140
Şekil 4. 71 Bileşik **18-Si$_3$**'ün ^{13}C-NMR spektrumu. 141
Şekil 4. 72 Bileşik **18-Si$_3$**'ün ^{29}Si-NMR spektrumu. 141
Şekil 4. 73 Bileşik **18-Si$_3$**'ün MS spektrumu. 142
Şekil 4. 74 Bileşik **18-Si$_2$**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 144
Şekil 4. 76 Hidroksi uçlu kiral kalamitik mesogenlerin sentez şeması. 146
Şekil 4. 77 Bileşik **19**'un ^{1}H-NMR spektrumu. 149
Şekil 4. 78 Bileşik **19**'un ^{13}C-NMR spektrumu. 150
Şekil 4. 79 Bileşik **19**'un MS spektrumu. 150
Şekil 4. 80 Bileşik **20**'nin ^{1}H-NMR spektrumu 152
Şekil 4. 81 Bileşik **20**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 153
Şekil 4. 82 Bileşik **21**'in ^{1}H-NMR spektrumu. 155
Şekil 4. 83 Bileşik **21**'in ^{13}C-NMR spektrumu. 156
Şekil 4. 84 Bileşik **14c**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri. 160
Şekil 4. 85 Bileşik **15c**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü. 161
Şekil 4. 86 Bileşik **14d**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü. 161
Şekil 4. 87 Bileşik **15d**'nin mesofaz tekstürü. 162
Şekil 4. 88 Bileşik **16**'nın DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri. 164
Şekil 4. 89 Bileşik **17**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri. 164
Şekil 4. 90 Bileşik **18**'in DSC termogramları ve mesofaz tekstürleri. 165
Şekil 4. 91 Bileşik **19**'un DSC termogramı ve mesofaz tekstürü. 167
Şekil 4. 92 Bileşik **20**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri. 167
Şekil 4. 93 Bileşik **21'**in DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri. 168
Şekil 4. 94 Bileşik **16-Si$_3$**'ün DSC termogramı ve mesofaz tekstürü. 170
Şekil 4. 95 Bileşik **17-Si$_3$**'ün DSC termogramı ve mesofaz tekstürü. 170
Şekil 4. 96 Bileşik **18-Si$_3$**'ün DSC termogramı ve mesofaz tekstürü. 171
Şekil 4. 97 Bileşik **16-Si$_2$**'ün DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri. 173
Şekil 4. 98 Bileşik **18-Si$_2$**'ün DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri. 173
Şekil 4. 99 Bileşik **16-Di**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri. 175
Şekil 4. 100 Bileşik **17-Di**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri. 175
Şekil 5. 1 Bileşik **7a** ve **b'**nin sentez şeması. 178
Şekil 5. 2 Bileşik **13**'ün sentez şeması. 179
Şekil 5. 3 Bileşik **14-21**'in sentez şeması. 180
Şekil 5. 4 Bileşik **19-21**'in FT-IR spektrumları. 186
Şekil 5. 5 Bileşik **16-19**'un kütle spektrumlarında fragmantasyonu. 188
Şekil 5. 6 Siloksan ünitesi içeren kalamitik mesogenlerin sentez şeması. 190
Şekil 5. 7 Bileşik **16-Si$_3$** 'ün reaksiyon sırasında (a) ve reaksiyon sonunda (b) FT-IR spektrumu. 192
Şekil 5. 8 Bifenil bileşikleri **14c**, **d** ve **15c**, **d**'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı. 196

Şekil 5. 10 Bileşik **16**, **17** ve **18**'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı 198
Şekil 5. 11 Soğutma sırasında (a) Yelamaggad ve Shanker'in 110°C'de TGBC* fazı gösteren tekstürü [87], (b) 260 °C'de Bileşik **16**'nın mesofazına ait tekstür fotoğrafı. 199
Şekil 5. 12 Hidroksi uçlu kiral kalamitik mesogen **19**, **20** ve **21**'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı. 200
Şekil 5. 13 Trisiloksan grubu içeren kiral kalamitik mesogen **16-Si_3**, **17-Si_3** ve **18-Si_3**'ün mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı. 201
Şekil 5. 14 Disiloksan grubu içeren kiral kalamitik mesogen **16-Si_2** ve **18-Si_2**'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı. 202
Şekil 5. 15 Siloksan dimer kiral kalamitik mesogen **16-Di** ve **17-Di**'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı. 203
Şekil 5. 16 Kaneko ve grubunun çalışmasındaki; (a) siloksan içerikli sıvı kristal dimer molekülü, (b) moleküldeki tabakalı düzenlenme ve (c) molekülün 55 °C'deki Sm A mesofaz tekstürü. 203
Şekil 5. 17 Coles ve grubuna ait (a) siloksan içerikli sıvı kristal dimer moleküllerinin (b) antiferroelektrik ve (c) ferroelektrik düzeni. 204
Şekil 5. 18 Bileşik **16**'nın AC alan elekrooptik incelemesi (6 µm non-coated cell, T = 177 ºC, U = 180 Vpp, R = 5 kΩ, f = 10 Hz). 205
Şekil 5. 19 Bileşik **16**'nın; a) 180 Vpp, 177 °C'deki mesofaz tekstürü; b) voltaj kapalı durumda tekstürü. 206
Şekil 5. 20 Bileşik **17-Si_3**'ün AC alan elekrooptik incelemesi (6 µm non-coated cell, T = 150 ºC, U = 60 Vpp, R = 5 kΩ, f = 10Hz, Ps ~ 142.5 nC/cm^2). 206
Şekil 5. 21 Bileşik **17-Si_3**'ün; a) 60 Vpp, 150 °C'deki mesofaz tekstürü; b) voltaj kapalı durumda tekstürü. 207
Şekil 5. 22 Yeni sentezlenmiş a)Kısa kiral terminal gruplu bileşiklerin (**16**, **19**, **16-Si_3**, **16-Di**), b) Uzun kiral terminal gruplu bileşiklerin (**17**, **20**, **17-Si_3**, **17-Di**) ve c) Farklı yönde ester bağlayıcı grubu içeren bileşiklerin (**18**, **21**, **18-Si_3**, **18-Di**) mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı 209

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Coles ve grubunun sentezlediği siloksan içerikli monomoleküler ve dimer yapıdaki moleküllerinin mesomorfik özellikleri ve bükülme açıları (F, flor substitüentini; 11, siloksan ve monomer arasındaki hareketli CH_2 grubu sayısını; 2, siloksandaki silisyum sayısını gösterir.). 33

Çizelge 2. 2 Bileşik **XXVI** ve **XXVII**'nın farklı oranlardaki karışımlarının DSC ile belirlenen faz geçiş sıcaklıkları ve POM altında gözlemlenilen mesofazları. 37

Çizelge 3. 1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları. 41

Çizelge 4. 1 Kalamitik fenol bileşikleri **7a**, **b** ve **13**'nin polarizasyon mikroskobu ile belirlenen geçiş sıcaklıkları (°C): K: kristal ve Iso: isotropik mesofaz. 158

Çizelge 4. 2 Kalamitik bifenil bileşikleri **14c**, **d** ve **15c**, **d**'nin faz geçiş sıcaklıkları[a] (°C) ve entalpi[a] (kJ mol^{-1}) değerleri: K: kristal, Sm: smektik, N: nematik ve Iso: isotropik mesofaz. 159

Çizelge 4. 3 Alkenik uçlu kiral kalamitik sıvı kristal (**16**-**18**) bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları[a] (°C) ve entalpi[a] (kJ mol^{-1}) değerleri: K: kristal, Sm: smektik, N: nematik ve Iso: isotropik mesofaz. 163

Çizelge 4. 4 OH uçlu kiral kalamitik sıvı kristal (**19-21**) bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları[a,b] (°C) ve entalpi[a,b] (kJ mol^{-1}) değerleri: K: kristal, M: bilinmeyen faz, N: nematik ve Iso: isotropik mesofaz..... 166

Çizelge 4. 5 Trisiloksan ünitesi içeren kiral kalamitik sıvı kristal (**16-Si_3**, **17-Si_3** ve **18-Si_3**) bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları[a] (°C) ve entalpi[a] (kJ mol^{-1}) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz. 169

Çizelge 4. 6 Disiloksan ünitesi içeren kiral kalamitik sıvı kristal (**16-Si_2** ve **18-Si_2**) bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları[a] (°C) ve entalpi[a] (kJ mol^{-1}) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz..... 172

Çizelge 4. 7 Alkenik uçlu kiral kalamitik sıvı kristal (**16-Di** ve **17-Di**) bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları[a,b] (°C) ve entalpi[a,b] (kJ mol^{-1}) değerleri: K: kristal, Sm: smektik, N: nematik ve Iso: isotropik mesofaz..... 174

Çizelge 5. 1 Bileşik **7a**, **b** ve **13**'ün $CDCl_3$'da alınan ^{1}H-NMR[a] spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri (**7a,b** ve **13** bileşiklerinin ^{1}H-NMR'ı Varian Unity 400 cihazı ile yapılmıştır.). 181

Çizelge 5. 2 Bileşik **14c, d**'nin $CDCl_3$'da ve ve **15c, d**'nin DMSO-D6'da alınan ^{1}H-NMR[a,b] spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. 182
Çizelge 5. 3 Bileşik **16**-**18** ve **21**'in $CDCl_3$'da ve **19** ve **20**'nin DMSO-D6'da alınan ^{1}H-NMR[a,b] spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. 184
Çizelge 5. 4 Bileşik **16-18** ve **21**'in $CDCl_3$'da ve **19-20**'nin DMSO-D6'da alınan ^{13}C-NMR[a,b] spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. 187
Çizelge 5. 5 Bileşik **16-Si_3, 17-Si_3** ve **18-Si_3**'ün $CDCl_3$'da alınan ^{1}H-NMR[a,b] spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. 191
Çizelge 5. 6 Bileşik **16-Si_3, 17-Si_3** ve **18-Si_3**'ün ^{29}Si-NMR[a] spektrumlarında kimyasal kayma (ppm) değerleri değerleri. 193
Çizelge 5. 7 Bileşik **16-Si_2** ve **18-Si_2**'nin $CDCl_3$'da alınan ^{1}H-NMR[a] spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. 194
Çizelge 5. 8 Bileşik **16-Di** ve **17-Di**'nin $CDCl_3$'da alınan ^{1}H-NMR[a,b] spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. 195

ÖZET

KİRAL SIVI KRİSTALLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FAZ DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Burcu KARAAĞAÇ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN

Eş Danışman: Dr. Hale OCAK

Maddenin eşsiz bir hali olan sıvı kristaller, dijital göstergeler, sensörler, LCD ekranlar gibi çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Özellikle kiral sıvı kristal moleküller, mesomorfik ve elektro-optik özelliklerinden ötürü oldukça etkileyici bir araştırma konusu ve teknolojik uygulama alanıdırlar. Kiral sıvı kristallerin eğimli smektik fazlarında ferroelektrik ve antiferroelektrikliğin görülmesi özellikle hızlı çevrilme (switching) gösteren gösterge aygıtlarındaki uygulamaları nedeniyle önemlidir. Ferroelektrik malzemelerin çoğu, en az bir tanesi kiral olan esnek iki terminal alkil zincirli sert bir çekirdekten meydana gelen çubuksu (kalamitik) bir molekülden oluşur. Sıvı kristal göstergelerde sıklıkla kullanılan materyaller, kalamitik yapılı ve kiral mesofaz sergileyen termotropik sıvı kristallerdir.

Sıvı kristal fazlardaki kiralite çoğunlukla kiral karbon içeren bir grubun moleküler yapıya girişi nedeniyle ortaya çıkar. Mesogen bir ya da daha fazla stereojenik merkeze sahip olabilir ve bunlar mesogenin terminal zinciri boyunca ya da merkezi çekirdekte bulunabilir. Alifatik kuyruğun uzunluğundaki basit bir değişimin sıvı kristalin polimorfizmini kuvvetle etkilediği bilinmektedir. Sıvı kristal molekülde kiral grubun modifikasyonu da hem polimorfizmi, hem de elektro-optik özellikleri önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Farklı moleküler yapıya sahip mesogenik moleküllerin olefinik

terminal uçlarına takılan siloksan gruplarının ise, sıvı kristal fazların mesomorfik sıcaklık aralığını genişletmeye imkan sağladığı ve mesofazda stabilizasyona neden olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada, öncelikle ester grubunun bağlayıcı grup olarak moleküler yapıda yer aldığı olefinik ve hidroksi uçlu yeni kiral kalamitik moleküller sentezlenmiş ve olefinik uçlu bileşiklerin hidrosililasyon reaksiyonu ile siloksan türevleri elde edilmiştir. Ayrıca, bağlayıcı ester grubunun yönünün farklandırılmasının mesogenite üzerine etkisi incelenmiştir. Kiral grubun ve siloksan ünitenin aynı molekül içinde yer almasının mesogenite üzerindeki etkilerinin araştırıldığı yeni kiral kalamitik mesogenlerin yapıları, klasik spektroskopik yöntemler (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{29}Si-NMR ve MS) ve elemental analiz (EA) kullanarak aydınlatılmıştır. Yeni bileşiklerin mesomorfik özellikleri, polarizasyon mikroskobu, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve elektro-optik incelemeleri ile belirlenmiştir. Olefinik uçlu yeni kiral kalamitik mesogenlerde ortaya çıkan smektik mesofaza ait mesomorfik sıcaklık aralıkları, siloksan ünitenin yapıya girişiyle genişlemiş, erime ve berraklaşma noktaları belirgin şekilde azalmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristaller, termotropik, kiral, kalamitik, mesomorfik özellikler, elektro-optik, (anti)ferroelektriklik.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND INVESTIGATION OF PHASE DIAGRAMS OF THE CHIRAL LIQUID CRYSTALS

Burcu KARAAĞAÇ

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN

Co-Advisor: Dr. Hale OCAK

Liquid crystals which are the unique state of matter have a wide application area such as digital displays, sensors and LCD screens. Especially chiral liquid crystal molecules are a fascinating research subject and field of technological application due to their mesomorphic and electro-optic properties. The appearance of ferroelectricity and anti-ferroelectricity in tilted smectic phases of chiral liquid crystals are especially important due to their applications in display devices showing fast switching behavior. Most of ferroelectric materials consist of a rod-like molecule formed by a rigid core with two flexible terminal chains, at least one of which is chiral. The materials used frequently in liquid crystal displays are thermotropic liquid crystals which have a calamitic structure and exhibit chiral mesophase.

Most chiralities of liquid crystal phases are due to the introduction of a group containing a chiral carbon to the molecular structure. The mesogen may have one or more stereogenic center and they are found either along the terminal chain of the mesogen or in the central core. It is known that a simple change in length of the aliphatic tail affects the liquid crystalline polymorphism strongly. Modification of the chiral group in the liquid crystal molecule significantly alters the electro-optical properties and polymorphism. Siloxane groups attached to the terminals of olefinic

groups of mesogenic molecules having different molecular structure allow expanded temperature range of liquid crystal phases and provide mesophase stabilization.

In this study, olefinic terminated and hydroxyl terminated new chiral calamitic molecules, where ester groups are included in the molecular structure as a connecting group, have been synthesized. Siloxane derivatives of olefinic terminated compounds have been obtained by hydrosilylation reaction. Moreover, the effects of changes in the direction of ester connecting group on mesogenity have been investigated. The structures of new chiral calamitic mesogens studying on the effect of the presence of a chiral moiety and siloxane units within the same molecule on the mesogenity have been characterized using classical spectroscopic methods (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{29}Si-NMR and MS) and elemental analysis. The mesomorphic properties of the new compounds have been investigated using polarization microscope, differential scanning calorimetry (DSC) and electro-optic methods. It is observed that, the mesomorphic temperature range of smectic mesophase, which appears in olefine terminated new chiral calamitic molecules, becomes wider with the introduction of siloxane unit to structure but melting and clearing points significantly decrease.

Keywords: Liquid crystals, thermotropic, chiral, calamitic, mesomorphic properties, electro-optic, (anti)ferroelectricity.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

1888 yılında Friedrich Reinitzer tarafından sıvı kristallerin keşfinden sonra pek çok araştırmacı, bu ileri malzemeler ve uygulama alanları konusunda çeşitli araştırmalar yapmıştır. Sıvı kristal özelliğe sahip bileşiklerin ticarileştirilmesi konusunda yapılan girişimler sonucu, sıvı kristaller elektro-optik devrelerde, elektronik ekranlarda ve yazdırılabilir belleklerde kullanılan vazgeçilmez malzemeler olarak teknolojide yerini almıştır [1].

Sıvı kristal materyallerin iletişim ve bilgi işleme sistemlerinde yaygın olarak kullanılması, araştırmacıların yeni sıvı kristal özelliğe sahip bileşiklerin ve yeni mesofazların keşfine yoğunlaşmasına sebep olmuştur. En geniş sıvı kristal grubunu oluşturan kalamitik (çubuksu) sıvı kristallerin temel yapısı, genellikle çekirdeğin terminal zincirlerinde esnek yan zincirin bulunduğu sert ünitelerden oluşur. Çekirdek yönelimsel düzene, yan zincirler ise akışkanlığa neden olur [2].

Elektronik göstergelerde yer alan sıvı kristal materyallerin çoğu kiral sıvı kristallerdir. Özellikle kiral ve siloksan içerikli sıvı kristal materyaller ve polimerleri, teknoloji alanında uygulanabilirlikleri ve malzemeye kazandırdıkları avantajlar ile endüstride büyük bir yer elde etmişlerdir [3]. Bu nedenle son yıllarda bilim insanları daha çok kiral kalamitik moleküller üzerine çalışmıştır. Kiral merkez içeren nematik ve smektik C sıvı kristaller, moleküler eksenleri boyunca heliksel bir düzen oluşturur, bu da sıvı kristal göstergeler, optik malzemeler ve sensörlerde kalitenin bir göstergesi olan yüksek çözünürlük sağlar [4]. Kiral grupların çeşitliliği ve kiral sıvı kristaller üzerine yapılan

çalışmaların teknolojide yer bulması, bilim insanlarını sıvı kristalleri kiral gruplarla kombine etmeye sevk etmiştir [5]. Bunun yanında kiral smektik C fazı çift yönlü ferroelektrik çevrilme özelliğinden dolayı ve diğer elektro-optik özellikleri nedeniyle giderek artan bir ilgiye sahip olmuştur. Elektro-klinik etki özelliğinin kiral smektik A ve kiral nematik sıvı kristallerde gözlenmesi ve flexo-elektrik özelliğin bazı kiral nematik fazlarda (kısa heliksel adım gösteren fazlar) ortaya çıkması, sıvı kristal içerikli cihaz uygulamalarının çeşitli türlerinde çok önemlidir [5]. Kiralite ve yapıdaki polar grupların düzenlenmeleri ile sıvı kristaller ferroelektrik özellik kazanır. Ferroelektrik özellik gösteren sıvı kristaller, teknolojide düz ekranlarda ve sensörlerde kullanılmaktadır [6]. Sıvı kristal ekranlar, blue faz (mavi faz, BP), kiral nematik faz (N*), TGB faz ve kiral smektik C (Sm C*) fazı gibi kiral mesofaz özelliği gösteren sıvı kristal malzemeden oluşur [7]. Bu nedenle sıvı kristal moleküller tasarlanırken bu fazlar elde edilebilecek şekilde çalışılır.

Ayrıca, kiral ve siloksan içerikli polimerlerin sıvı kristal özelliklerinin belirleyicisi olarak öncelikle bunların monomerleri, monomoleküler halleri ve dimer halleri incelenmektedir. Düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerin ve siloksan ünitesinin esnek boşluk sağlayan gruplar aracılığı ile birleşmesi sonucu molekülde faz segregasyonu oluşur ve sıvı kristal özellikleri iyileşir [8], [9]. 1927'de Vorländer'in ilk sıvı kristal dimerleri açıklamasından bu yana, özellikle son yirmi yılda iki simetrik grubun boşluk sağlayan esnek grup yani polimetilen gibi merkezi bağlayıcı bir grupla bağlanması ile oluşan pek çok sıvı kristal incelenmiştir. Sıvı kristal dimerlerde geçiş sıcaklıklarının boşluk sağlayan esnek grupların sayısının değişiminden etkilendiği bilinmektedir. Örneğin, boşluk sağlayan esnek grupların tek ve çift olmasının erime ve berraklaşma noktası üzerinde büyük bir etkisi olduğu görülmüştür [10].

Bir mesogende fazı belirleyen molekülün kimyasal yapısıdır. Bu nedenle pek çok sıvı kristal madde sentezlenmesine ve bunlar birbirlerine benzemelerine rağmen her biri belirli geçiş sıcaklıkları ve faz morfolojisini veren kendilerine ait yapısal özel parçaların kombinasyonlarına sahiptir [11]. Yapılan araştırmalarda sert çekirdeği oluşturan yapıların kalamitik moleküllerde büyük öneme sahip olduğu görülmüştür. Örneğin, bifenil gibi sert aromatik grupların, moleküler geometrisi, kristalizasyon davranışları, sıvı kristal halindeki paketlenmeleri ve termal özellikleri nedeniyle son zamanlarda

literatürde çok büyük bir araştırma konusu olmuştur. Ayrıca, substitüentlere bağlı olarak, ester grubuna bağlı bifenil ünitelerinin çeşitli sıvı kristal fazları gösterdiği gözlenmiştir [12].

Kalamitik molekül geometrisine sahip sıvı kristallerde, terminal gruplar olarak kullanılan uzun alkoksi zincirleri, sert çekirdek yapısına kazandırdığı esneklik sayesinde erime noktasını düşürme eğilimindedir ve sıvı kristal faz oluşumuna olanak sağlamaktadır [11]. Asimetrik sıvı kristallerde terminal uçlardan birinin kiral bir alkoksi zinciri olması, hem kiralitenin hem de kiral zincirin dallanmış ve uzun olmasının karşılaştırılması açısından önemlidir. Kiral olmayan diğer terminal ucun uzunluğunun mesogenite üzerine etkisi pek çok kez araştırılmıştır. Son yıllarda ise, terminal ucun ileri reaksiyonların yapılmasına olanak sağlayan olefinik ve alkol türevi olduğu araştırmalar da rapor edilmiştir [13].

1.2 Tezin Amacı

Maddenin eşsiz bir hali olan sıvı kristaller, dijital göstergeler, sensörler, LCD ekranlar gibi çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu tez çalışmasının kapsamında uygulamalarda aranan özelliklere sahip olabilecek sıvı kristal malzemeler için, ferroelektrik özellikten sorumlu kiral gruplar ve molekülde tabakalaşmayı sağlayarak nematik fazdan kiral smektik faza geçişi sağlayacak hacimli siloksan grupları içeren moleküller tasarlanmış ve üç farklı seri kiral kalamitik sıvı kristal bileşikleri sentezlenmiştir. Bu mesogenik seriler 5 açıdan incelenmiştir:

1.Kiral terminal grubun uzunluğunun, dallanmanın ve kiral grubun yerinin etkisi,

2.Ester bağlantı grubunun yönünün etkisi,

3.Alkenik ve hidroksi terminal ucun etkisi,

4.Hacimli siloksan gruplarının mesogenik yapıya katılımının etkisi,

5.Mesogenik yapıda dimerizasyonun etkisi.

Kalamitik mesogenlerde moleküler kiraliteyi sağlamak amacıyla; dallanmış, iki farklı uzunlukta terminal zincir seçilmiştir. Kiral yan zincirlerin Etil 4-hidroksibenzoat ile Williamson Eter Sentezi reaksiyonu sonucu Etil-4-alkoksibenzoat (4a, b) bileşikleri elde

edilmiştir. Bileşik 4a, b'nin hidrolizi ile oluşan karboksilik asitlerin, 4-Benziloksifenol ile esterleşmesi sonucu 4-Benziloksifenil-4-(alkoksi)benzoat (6a, b) sentezlenmiştir. Bileşik 6a ve 6b'nin katalitik indirgenme koşulları altındaki "deprotection" reaksiyonu sonucunda benzil grubu uzaklaştırılarak Bileşik 7a, b elde edilmiştir. Yeni kalamitik sıvı kristal bileşikler 16, 17, 19, 20, Bileşik 7a ve 7b'nin 4-Alkoksibifenil-4'-karboksilik asid (15c ve d) ile esterleşmesi sonucu sentezlenmiştir.

Ester bağlantı grubunun yönünün mesogeniteye etkisini incelemek amacıyla, kalamitik mesogen 18 ve 21 sentezlenmiştir. Bu amaçla, kiral terminal zincirler 4-Benziloksifenol ile Williamson Eter Sentezi reaksiyona sokulmuş, oluşan bileşiğin Pd/C varlığında H2 gazı ile reaksiyonu 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)-fenol'ü (9) vermiştir. Bileşik 9'un ve 4-Benziloksibenzoik Asit (11) esterleşmesi ve "deprotection" reaksiyonu sonucu Bileşik 13 sentezlenmiştir. Bileşik 13'ün 4-(10-undekenoksi)-4'-bifenilkarboksilik asit (15c ve 15d) ile esterleşmesiyle, yeni kalamitik sıvı kristaller (18 ve 21) oluşmuştur.

Alkenik uçlu terminal zincir içeren kalamitik mesogenlerin (16, 17 ve 18) siloksanlı bileşiklerle hidrosilasyon reaksiyonu sonucu 16-Si3, 17-Si3, 18-Si3, 16-Si2, 18-Si2 bileşikleri ve dimer yapıdaki 16-Di ve 17-Di bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen tüm yeni bileşikler, spektroskopik yöntemler (1H-NMR, 13C-NMR, 29Si-NMR, MS) ve EA ile karakterize edilmiştir.

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

1.3 Hipotez

Sıvı kristallerde, kiral grup, dallanmış terminal gruplar, bağlayıcı gruplar ve molekül uzunluğu gibi yapıya ait özelliklerin değiştirilmesi ile farklı mesogenik sonuçlar elde edildiği bilinmektedir ve bunlar teknolojik alanda kullanılabilecek en uygun sıvı kristaller oluşturulmak amacıyla bir sistematiğe oturtulmaya çalışılmaktadır. Buna göre yapı-mesogenite ilişkisi üzerine yapılan araştırmalarda yeni sentezlenmiş sıvı kristallerin incelenmesiyle ilginç sonuçlar elde edilmiştir.

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

1. Kiral terminal gruplarda kiral grubun yeri ve zincir uzunluğunun sıvı kristalin geçiş sıcaklığını düşüreceği,

2. Ester gruplarının yönünün değişmesi ile mesomorfik davranışın değişeceği,

3. Terminal zincir ucundaki farklandırmanın mesogeniteyi etkileyeceği,

4. Hacimli siloksan grupların katılımıyla, molekülün segregasyona uğraması sonucu mesofaz kararlılığının artacağı düşünülmüştür.

BÖLÜM 2

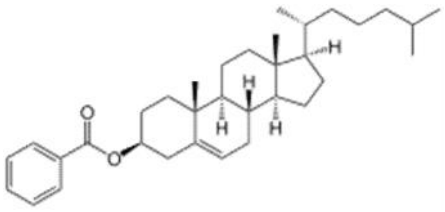
SIVI KİSTALLER

2.1 Tarihçe

Sıvı kristallerin tarih içerisindeki yeri 150 yıl öncesine dayanmasına rağmen sadece son 100 yıldır tam anlamıyla anlaşılmaya başlanmıştır.

1850'de Virchow, Mettenheimer ve Valentin'in sinir lifleri üzerindeki çalışmalarında, sinir liflerinin su içinde akışkan bir hal aldıklarını ve polarize ışık altında farklı davrandıklarını gözlemlemiştir. Virchow ve arkadaşları bunun sıvı kristal olduğunu anlayamamışlar, fakat bu değişik fazı ilk gözlemleyenlerden olmuşlardır. Aynı zamanlarda W. Heintz, yaptığı çalışmalarda *Stearin*'in 52 $^{\circ}$C'de katı halden bulanık sıvı hale geçtiğini, 58 $^{\circ}$C'de opaklaşarak değiştiğini ve 62.5 $^{\circ}$C'de ise tamamen sıvı hale geçtiğini gözlemlemiş, ancak bu durumu sadece biyolojik materyal davranışı olarak açıklayabilmiştir [14], [15].

1888 yılında ise, Prag Üniversitesi'nde Bitki Fizyolojisi Enstitüsü'nde çalışan, Avusturyalı bilim adamı Friedrich Reinitzer, havuçtan ekstrakte ettiği bir kolesterol türevi olan *Kolesteril benzoat*'ın iki erime noktası olduğunu keşfetmiştir (bkz. Şekil 2.1). *Kolesteril benzoat*'ın 145.5 $^{\circ}$C'de katı halden bulanık sıvı haline geldiğini ve 178.5 $^{\circ}$C'ye kadar bu halde kaldığını daha sonra da bu bulanıklığın ortadan kalkarak tamamen sıvı hale geçtiğini gözlemlemiştir. Reinitzer ilk önce bu durumun safsızlıktan kaynaklandığını düşünmüş fakat tüm saflaştırmalara rağmen değişmediğini görmüştür [16].



K 145.5 °C N* 178.5 °C Iso

Şekil 2. 1 Kolesteril benzoat molekülü ve geçiş sıcaklıkları [17].

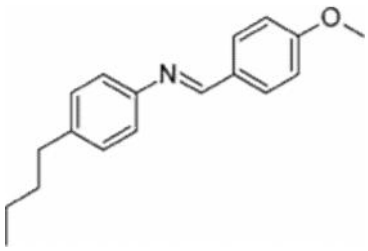
Daha sonra Reinitzer, Alman fizikçi Otto Lehmann'dan yardım istemiştir. Otto Lehmann, polarize mikroskobu ısıtma tablası ile kombine ederek ısı kontrollü faz değişim tekstürlerini incelemiş ve bu yapıların önemli yapılar olduğu kanaatine varmış ve bunları katı ve sıvının arasında katı gibi anisotropik ve sıvı gibi akışkan maddeler olduğunu gözlemlemiştir. Ardından diğer bilim adamlarıyla yaptıkları tartışmalar sonucu maddenin bu yeni fazını **Sıvı Kristal** olarak isimlendirmişlerdir. Bu maddelere sıvı kristal adının verilmesinin nedeni, maddelerin sıvılar gibi akışkan fakat moleküllerin kristallerdeki gibi bir kafes içinde bulunmaları, yani yani her iki hali de içinde barındırmalarıdır. Lehmann daha sonra Fransız bir araştırma grubu ile sıvı kristal fazları sınıflandırmak için yaptığı çalışmalarda, fazları nematik, smektik ve kolesterik olarak üçe ayırmıştır [18].

Bilim dünyası ise maddenin bu farklı fazının varlığını reddetmiştir. Bunun bir fazdan bir faza geçiş sırasında gözlenebilecek bir durum olduğunu ve katı ve sıvının karışımı olduğunu düşünmüşlerdir. Tıpkı 100 °C'de suyun buharı ve sıvı fazının aynı anda bulunması ve 0 °C'de katı ve sıvının bir arada bulunması gibi bazı maddelerin de böyle bir geçiş gösterdiklerini düşünmüşlerdir. 1910 ve 1930'daki kesin bulgular ve o sıralarda yeni bir sıvı kristal düzenin bulunması ile sıvı kristaller kendini bilim dünyasına kabul ettirmiştir. Bugün Reinitzer, Lehmann ve onları takip edenlere sıvı kristalleri buldukları için teşekkür etmeliyiz. Bu sayede milyonlarca farklı molekülün farklı halleri belirlenmiş, bilim dünyası için önemli fazlar geliştirilmiş ve bunlar bilim, endüstri, sağlık ve çeşitli alanlarda faydalı materyaller olmuşlardır [18].

1945-1958 yılları, II. Dünya Savaşı sonrası dönem olması sebebiyle sıvı kristaller alanında çalışmaların yapılmadığı sessiz yıllar olarak tanımlanmıştır. 1958 yılında Kent State Üniversitesi'nden Amerkalı kimyager Glenn Brown'un "Chemical Reviews"

dergisinde yayınlanan sıvı kristaller konusundaki makalesiyle, sıvı kristaller dünyası yeniden uluslararası bir diriliş sağlamıştır. Glenn Brown ayrıca bu üniversitede sıvı kristal enstitüsünü de kurmuştur [19].

1960 yılında, magnetizm ve süperiletkenlik konularında çalışan teorik fizikçi Pierre-Gilles de Gennes sıvı kristallere ilgi duymaya başlamış, sonunda sıvı kristallerle süperiletkenlik ve magnetizma arasındaki şaşırtıcı benzerliği fark etmiş ve 1991 yılında Nobel ödülünü alarak çalışmalarıyla sıvı kristal dünyasında çığır açmıştır [20]. Bu arada 1969'da Hans Kelker ilk defa oda sıcaklığında sıvı kristal olan materyal sentezlemiştir (bkz Şekil 2.2).



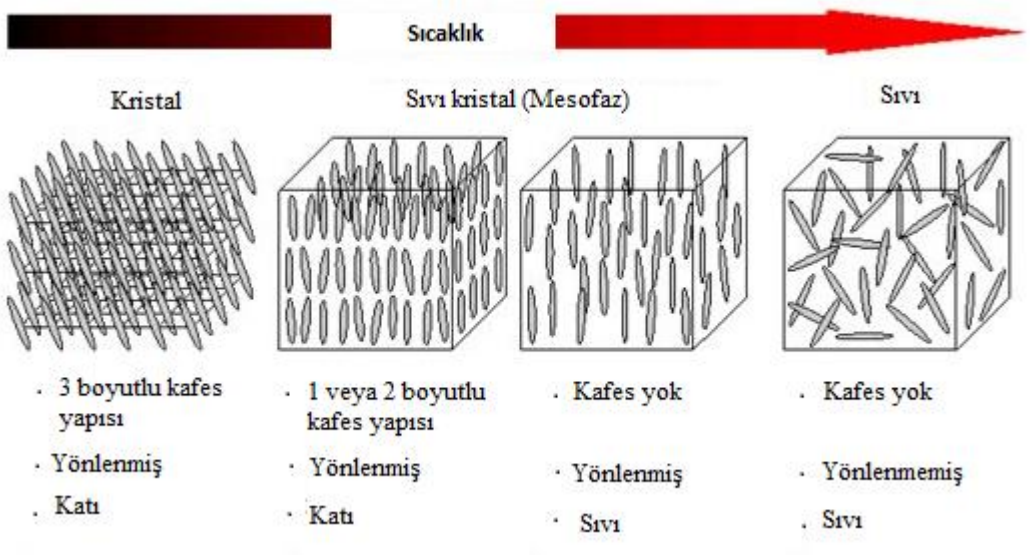
Şekil 2. 2 Oda sıcaklığında sıvı kristal olan bir molekül [21].

Sıvı kristallerin mükemmel fiziksel özelliklerinin, malzeme biliminde bu materyallerin kullanımını eşsiz kılmasından dolayı 1970 ve 1980'lerde sıvı kristal çalışmaları daha da hız kazanmış ve sıvı kristaller teknoloji alanına geçerek televizyon ve bilgisayar ekranlarında kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde sıvı kristaller, düşük enerji harcama özelliği ve yer tasarrufu sağlamaları sebebiyle diğer teknolojik materyallere alternatif olarak görülmektedir [22].

2.2 Genel Bilgi

Sıvı kristaller katı ve sıvı faz arasındaki bazı maddelerde gözlenebilen bir ara fazdır. Sıvı kristaller, anisotropik ve düzenli yönlenmiş sıvılardır. Sıvı kristal fazı her madde için geçerli değildir. Sadece moleküler düzen olarak uygun materyaller sıvı kristal faz gösterir. Bu nedenle sıvı kristaller için katı, sıvı, gaz ve plazma fazları gibi maddenin bir hali değil, bazı maddeler için bir ara fazdır. Bu ara faz **mesofaz** olarak isimlendirilir. Mesofaz gösteren moleküllere ise **mesogen** adı verilir [23].

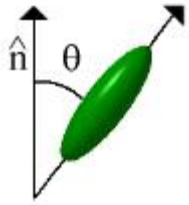
Sıvı kristal fazında, katılardaki gibi tüm moleküller aynı yönde değildir. Bazı yönleri diğer yönlere göre daha az etkilidir. Böylece sadece ortalama bir yönlenme ve bir yönlenme düzeninden bahsedilebilir. Bu şekilde molekül hareketlilik kazanır. Ancak bu durum sıvılardaki kadar düzensiz de değildir.



Şekil 2. 3 Bir maddenin sıcaklık etkisiyle gösterebileceği fazların kübik kafes şeklinde gösterimi ve özellikleri [24].

Sıvı kristaller yukarıda anlatılan duruma sahip olmak için moleküllerinde bazı özelliklere sahiptirler. Sıvı kristallerde, sıvı kristal molleküllerinin gösterdiği ortak bir eksen vardır ve buna **direktör** adı verilir. Sıvı fazda ise, hiçbir molekülün gösterdiği sabit bir eksen yoktur. Katı fazda, moleküller oldukça düzenlidirler ve hareketleri kısıtlanmıştır. Katı, sıvı kristal ve sıvı fazın düzeni Şekil 2.3'de gösterilmiştir [25].

Kristal faz ve sıvı kristal fazı arasındaki en önemli fark, kristallerin geniş bir periyodik alanda üç boyutlu sıkı düzenlenmiş yapı göstermeleridir. Sıvı kristallerde ise, bu düzenlenme çok sıkı değildir ve bu dizilmenin bir açısı vardır. Bir sıvı kristalin ne kadar düzenlendiğini bulmak için kullanılan **düzen parametreleri (S)** vardır. Düzen parametresi Şekil 2.4'de ve θ açısı ile hesabı Denklem 2.1'de görülmektedir [25].



Şekil 2. 4 Direktör ve θ açısı ile yönlenmiş sıvı kristal molekülü.

$$S= (1/2)< 3 \cos^2 \theta - 1>$$

Denklem 2. 1 S parametrelerinin θ açısı ile hesabı [25].

Bu direktör boyunca oluşan eğimin hesabı, sıvı kristal moleküllerde anisotropinin durumunu değiştirir. Yani, moleküllerin yönü hesaplanarak, materyale nasıl muamele yapılacağı anlaşılır. Bu şöyle açıklanabilir; örneğin bir parça tahtayı tahta dokularının yönünde kesmek tahta dokularının tersine kesmekten daha kolaydır. Böylelikle sıvı kristallerin anisotropik doğaları, onlara çok mükemmel optik özellikler sağlamaktadır. Bu özel durumu bilim adamları ve mühendisler çok çeşitli uygulama alanlarında kullanmaktadır.

Sıvı kristaller aşağıdaki parametrelerle tanınırlar;

•Pozisyonel düzen (moleküllerinin düzenlenmesi)

•Yönelimsel düzen (moleküllerin konformasyonu)

•Bağ yönelimsel düzen (moleküller arası etkileşim)

Pozisyonel düzen, ortalama bir molekül ya da bir grup molekülün çevrilme simetrisinin derecelendirilmesidir.

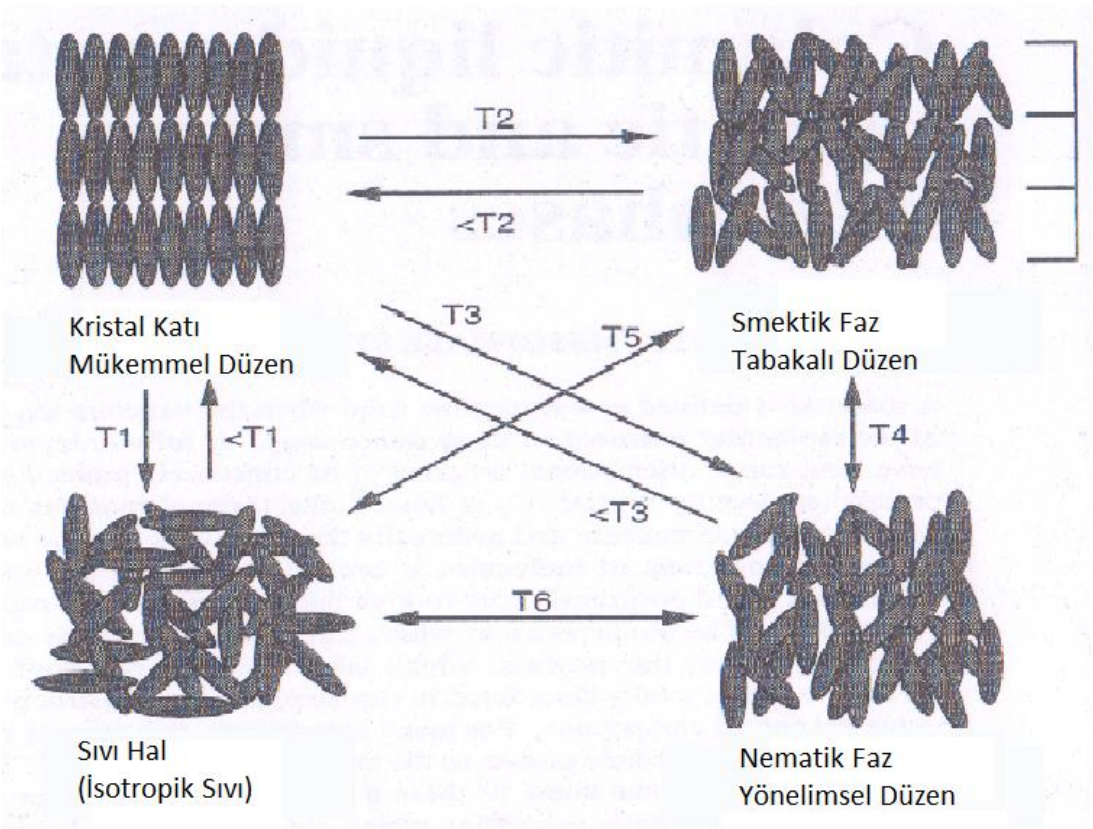
Yönelimsel düzen, merkezi boyunca sıralanan moleküllerin eğimlerinin ölçüsü olarak bilinir.

Bağ yönelimsel düzen ise birbirine yakın bağların aralarında birleşerek bir dizi oluşturmaları ile düzenli olarak bu çizgiye katılmaları ile oluşur.

Sıvı kristaller her zaman yönlenmiştir yani yönelimsel düzen içerirler fakat bazen pozisyonel düzene sahip olurlar [26].

Mesogenik yapıyı oluşturan etkileşme kuvvetleri üçe ayrılır. Birincisi, dipol-dipol etkileşmeleridir. Dipol momente sahip moleküllerin birbiriyle etkileşmeleri sonucu, moleküller belirli bir yönde hizalanarak sıvı kristal yapıyı oluştururlar. İkincisi, dipol-indüklenmiş dipol etkileşmeleri olup, dipol momente sahip olan kutuplu moleküllerin kutuplu olmayan moleküllerde dipol moment indüklemesiyle gerçekleşen etkileşmedir. Üçüncü etkileşim ise, dispersiyon kuvvetleridir. Bu durum kutuplu olmayan moleküller arasında gerçekleşir. Moleküllerin dipol momentlerinin ortalaması sıfır olmasına rağmen yük dalgalanmaları nedeniyle dipol momentlerinin karelerinin ortalaması sıfırdan farklıdır. Bu sebeple birbirinin yakınında olan iki nonpolar molekül, aralarında çekici kuvvet oluşturacak şekilde birbiriyle etkileşme eğiliminde olur.

Sıvı kristaller katı halde ısıtıldığında, kafes içerisindeki molleküllerin hareketi artar ve bu titreşimlerin yoğunlaşması ile moleküllerin düzenlenmeleri bozulur. Buna bağlı olarak moleküller pozisyonel düzenlerini kaybederler. Bu halde iken sıvı kristal olmayan maddeler isotropik hale geçer ve sıvı olurlar (Bkz. Şekil 2.5; T1). Bu geçiş sıcaklığına **erime noktası** denir. Sıvı kristallerde ise yönelimsel düzen azalır ancak bu durum maddenin düzenlenebilirlik, ışığı kırma açısı, elastiklik ve viskozite gibi özelliklerinin sıvılardaki gibi kaybolmasına neden olmaz. Devam eden ısıtma ile terminal güç kırılır ve düzlem içindeki dönme düzeni kaybolur, bunun sonucunda da tabakalar arasındaki moleküllerin düzeni kaybolur (bkz. Şekil 2.5; T2). T3 (bkz. Şekil 2.5) moleküllerin statik olarak paralel düzenlenmelerini terk etmeleri ile hem tabakaların içindeki, hem de tabakalar arası düzenin bozulması sonucu ortaya çıkan nematik faz geçişidir. Smektik faz ısıtılmaya devam edildiğinde tabakalar arası düzen de bozulmaya başlar ve böylece nematik faz oluşur (bkz. Şekil 2.5; T4) veya pozisyonel düzen kaybolur ve isotropik sıvı hale geçer (bkz. Şekil 2.5; T5). T6 ise pozisyonel düzenin bozulup nematik fazdan isotropik sıvı hale geçişi gösterir [27].



Şekil 2. 5 Kalamitik bir sıvı kristalde gözlemlenen fazlar [27].

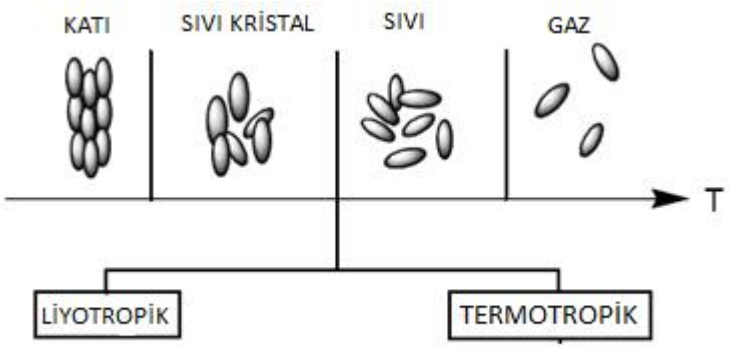
2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristallerde, moleküler yapıdaki her değişim, moleküllerin istiflenmesinin bir sonucu olarak sergilenen mesofaz özelliklerini de beraberinde değiştirir. Bu değişim moleküllerin farklı yönlenmelerinden kaynaklanır. Moleküler yapılar değiştirildiğinde hem pozisyonel düzen, hem de yönelimsel düzenleri değişir. Bu modifikasyonlar, sıvı kristallerin mesogenitesini arttırırken bazen de azaltır hatta onların sıvı faza geçmesine bile sebep olabilir. Öte yandan, sıvı kristallerin çoğu ısı ile sıvı kristal hale geçebilirken, bazı sıvı kristaller yapılarından dolayı farklı çözücü ve çözeltilerde sıvı kristal fazı gösterirler [28]

Sıvı kristaller, mesofazı oluşturma şekline göre ve molekül şekillerine göre iki şekilde sınıflandırılabilir.

2.3.1 Mesofazın Oluşum Şekline Göre Sıvı Kristaller

Sıvı kristaller, mesofazı oluşturma şekline göre termotropik ve liyotropik olmak üzere ikiye ayrılırlar [29]. (bkz. Şekil 2.6).



Şekil 2. 6 Mesofazı oluşturma şekline göre sıvı kristallerin sınıflandırılması [30].

2.3.1.1 Termotropik Sıvı Kristaller

Bu moleküller sıcaklığın bir fonksiyonu olarak mesogenite gösteren sıvı kristallerdir ve neredeyse tüm sıvı kristaller termotropiktir. Sıcaklığın artması ve azalması ile sıvı kristal faza geçilir. Örneğin, sıvı kristal bir madde katı halde ısıtıldığı zaman sıvı kristal hale geçer ve bu arada ısıtılmaya devam edilirse birden fazla sıvı kristal fazı da geçirip sıvı yani isotropik hale geçer. Bu maddeye polimesomorfik bileşik denir.

Hem ısıtıldığında hem de soğutulduğunda aynı sıvı kristal fazı gösteren yani termodinamik olarak kararlı mesofazlara **enansiyotropik** mesofaz denir. Sıvı kristallerde mesofaz bazen ısıtma sırasında değil, sadece soğutma sırasında ortaya çıkar. Termodinamik olarak kararsız bu mesofazlara ise **monotropik** mesofaz denir [31].

2.3.1.2 Liyotropik Sıvı Kristaller

Çözücü ile karıştırıldığı zaman sıvı kristal hale geçen moleküller **liyotropik sıvı kristaller** olarak adlandırılır. Bu moleküllerde sıcaklığın etkisi değil, çözeltinin konsantrasyonu sıvı kristal faza geçiş için önemlidir. Liyotropik sıvı kristallerin bir ucunda hidrofilik ve bir ucunda hidrofobik kısmın bir arada olduğu yapılardır. Bunlara en güzel örnek sabun ve fosfolipidlerdir [27].

Hem sıcaklığın etkisiyle, hem de çözücü etkisiyle sıvı kristal fazın ortaya çıktığı moleküllere ise **amfotropik sıvı kristaller** denir.

2.3.2 Molekül Geometrilerine Göre Sıvı Kristaller

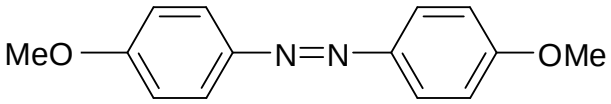
Termotropik sıvı kristaller, molekül şekline göre ve mesogenin anisotropisinin formu ve türüne göre sınıflandırılabilirler. Bunlar, çubuksu (kalamitik), disk şeklinde (diskotik), muz şekilli (banana-shaped) ve bunlara uymayan (özel molekül geometrili) sıvı kristallerdir.

2.3.2.1 Kalamitik Sıvı Kristaller Ve Fazları

Kalamitik mesogenler, katı kristal halindeyken üç boyutlu yapıda, pozisyonel ve yönelimsel olarak uzunlamasına düzenlenmiş sıvı kristallerdir. Sıvı kristal alanında sentezlenmiş mesogenlerin çoğu kalamitik sıvı kristallerdir.

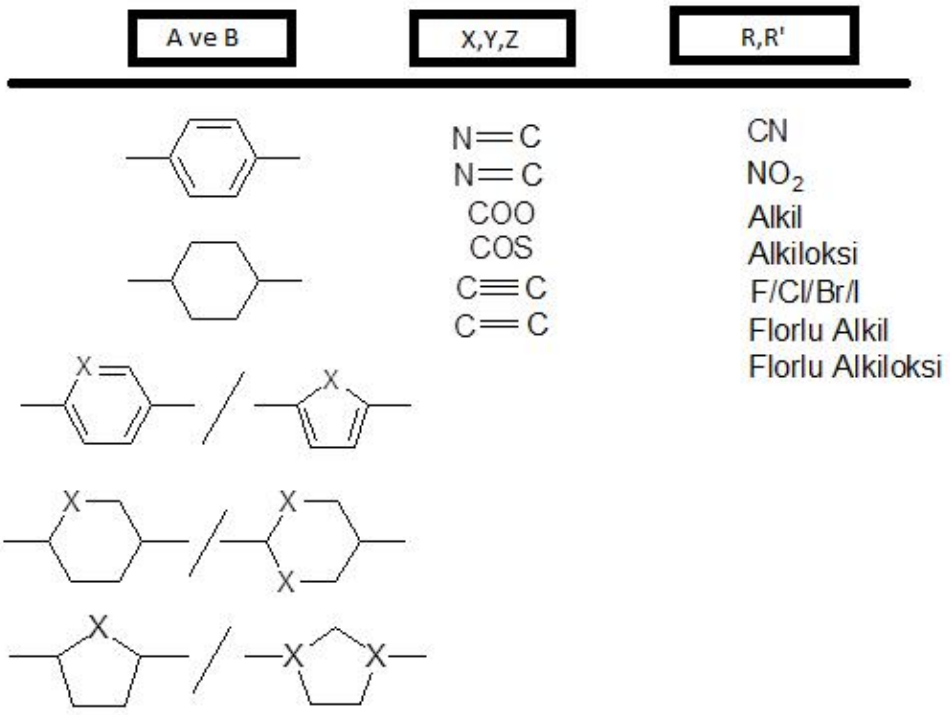
Kalamitik mesofazların ortaya çıkması için belirleyici olan mesogenin spesifik kimyasal yapısıdır. Tek bir molekül veya molekül gruplarının geometrik yapıları mesomorfik özellikler üzerinde belirgin rol oynar.

Pozisyonel ve yönelimsel düzene sahip ince uzun yapılar sayesinde, kalamitik mesogenlerde dağılmaya karşı etkileşim kuvvetleri minimuma ulaşmıştır ve büyük bir anisotropiye sahiptir. Şekil 2.7 [32]'de verilen molekül buna bir örnektir. Burada azolu grup bağlayıcı gruptur. Metil grubu yan zincir olarak oksijen bağlayıcı grubu ile benzile bağlanmıştır.



Şekil 2. 7 Kalamitik bir sıvı kristal molekül [32].

Şekil 2.8'de kalamitik molekül geometrisine sahip bir molekülde yer alabilecek gruplara örnekler gösterilmiştir. A ve B çekirdek ünitesini gösterir. Bunlar yapıya sertlik kazandırır. X, Y ve Z ise bağlantı gruplarıdır. R ve R' ise yan zincirlerdir ve hareketli gruplardır. Bunlar yapıya hareketlilik katar ve genellikle alkil, alkoksi ve bazen de siyano gruplarıdır. K ve L ise yan substitüentlerdir. Her sistemde bulunmayabilir.



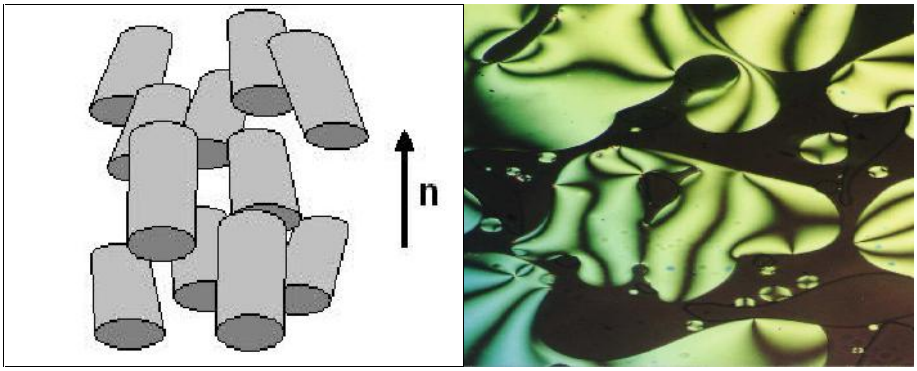
Şekil 2. 8 Kalamitik sıvı kristal molekülde yer alabilecek gruplara örnekler.

Kalamitik moleküller, genellikle nematik ve smektik mesofazlar gösterirler.

Nematik Mesofaz

Tekstür çalışmaları sonucunda Friedel 1922'de ipliksi görünüme sahip sıvı kristal fazına **nematik** (**N**) (Yunanca ipliksi nematik anlamına gelir) adını vermiştir. Bu faz polarizasyon mikroskobu altında renkli arka planda ipliklerin belirlenmesi ile karakterize edilir [27].

Nematik sıvı kristallerde yönelimsel düzen mevcut olmasına rağmen pozisyonel düzen bulunmamaktadır. Bu nedenle moleküller düzensiz olarak ve her molekül diğer moleküle değmeden mesafeli bir şekilde dizilmiştir. Buna rağmen istatistik olarak bir moleküler eksenleri bulunmaktadır ve bu öncelikli yön **direktör (n)** olarak bilinir (bkz. Şekil 2.9).



(a) (b)

Şekil 2. 9 Nematik fazda a) moleküllerin dizilişinin ve direktörün gösterimi ve b)mesofaz tekstürü örneği [33].

Moleküllerin düzensiz olması nedeniyle bu faz sıvı hale en yakın fazdır ve viskozitesi çok düşüktür. Bundan dolayı elektrik alanda moleküllerin yönleri kolay dönme özelliği gösterir. Bu dönme özelliği sebebiyle düz ekran uygulamalarında yer bulmuştur.

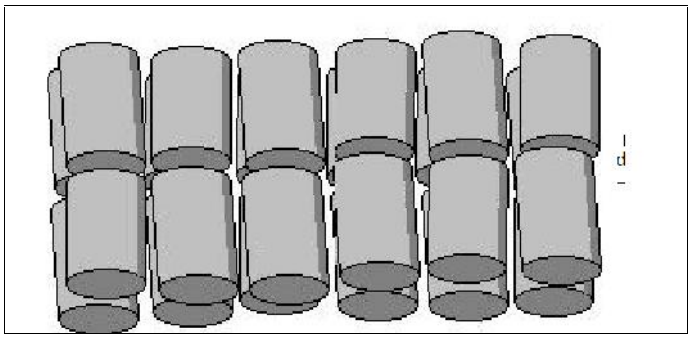
Nematik faz, pek çok alt faza ayrılır. Bunlardan en önemlileri, tek eksenli (unaxial) ve çift eksenli (biaxial) olanlarıdır.

Smektik Mesofazlar

Smektik sıvı kristaller, tabakalı yapılardan oluşurlar ve hem yönelimsel hem de pozisyonel düzen içerirler. Bunlar kristal faza daha yakındır. Smektik sıvı kristallerin tabakalarındaki yapılanmalara göre şu ana kadar 12 farklı çeşidi gözlenmiştir [24]. En yaygın ortaya çıkan fazlar, smektik A, Smektik C ve Smektik B mesofazlarıdır.

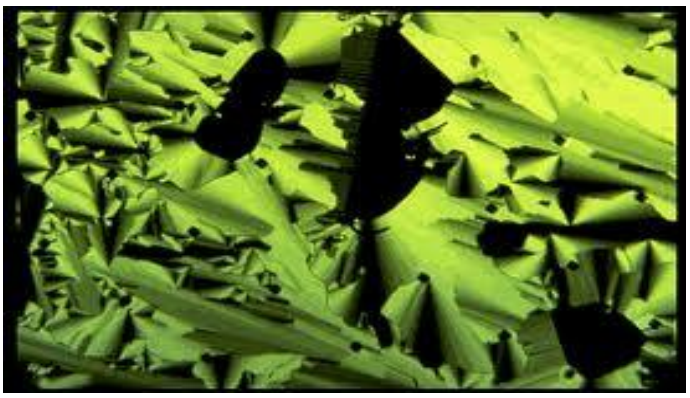
Smektik fazlardan A ve C sıvı gibi akışkandır ve rastgele molekül düzenine sahiptirler. Aralarındaki tek fark smektik A fazı dik açılı iken, smektik C fazı eğik olarak düzenlenir. Smektik B, F ve I fazları ise hekzatik faz tipine sahiptirler. Bunların moleküler düzeni altıgen şeklindedir. Aralarındaki fark eğim düzenlerinden kaynaklanır. Smektik B dik açılıdır, smektif F kenara eğimli, smektik I ise tepeye eğimlidir. Smektik D fazının plastik faz tipine sahip olduğu gözlenmiştir. Moleküler düzeni ise misel veye çubuk şeklindedir. Smektik E, G, H, J, K ve L kristal faz tipine sahiptirler. Smektik E ve L moleküler düzen açısından dik açılı olup diğerleri ise eğimlidir [35].

Smektik A Mesofazı: klasik smektik A mesofazına, soğutma sırasında nematik fazdan geçilebilir ya da doğrudan isotropik halin soğutulmasıyla smektik a fazı ortaya çıkabilir. Burada faz tek yönde periyotlanmıştır. Şekil 2.10'de görüldüğü gibi, Smektik A mesofazında her tabaka arası uzaklık eşittir ve burada *d* ile gösterilmiştir. Bu nedenle bu fazın üç boyutu için; iki boyutta sıvı, diğerinde katı denmiştir. Bu fazda komşu tabakalar arasında kesinlikle bir geçiş yoktur. Smektik A genellikle alkil grupları simetrik grup olan moleküllerde meydana gelir.



Şekil 2. 10 Smektik A mesofazının tabakalı yapısı [33].

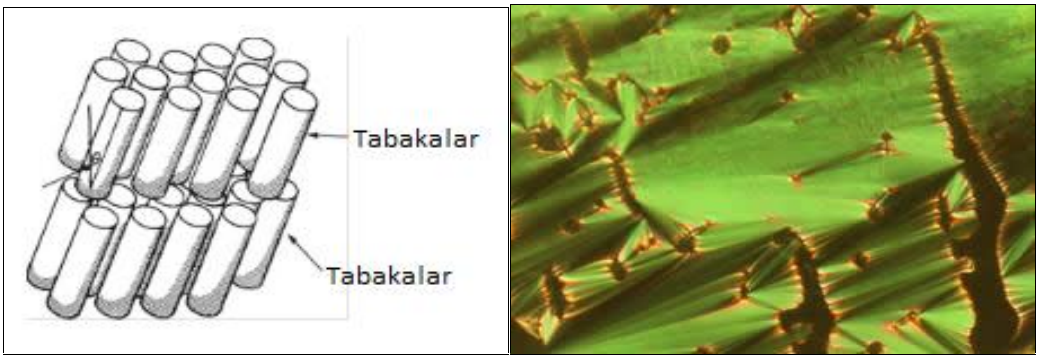
Genel olarak polarizasyon mikroskobunda görünüşü yelpaze tekstürü şeklindedir (bkz. Şekil 2.11). Bunun sebebi tabakalı olmasındandır.



Şekil 2. 11 Smektik A mesofaz tekstür örneği [36].

Smektik C Mesofazı, smektik A mesofazına göre daha düzensizdir. Tabakalar arası geçiş mümkündür. Boylamsal moleküler eksen, smektik düzlem normalinde bir açı ile bükülmüştür (Şekil 2.12).

Direktör vektör, moleküler eksenin yönüne doğru yönelmiştir. Her üç boyutta da komponentleri vardır. Bu faz optik olarak çift eksenlidir. Dönme ekseni ve direktör aynı yönde değildir ($n_1 \neq n_2 \neq n_3$).



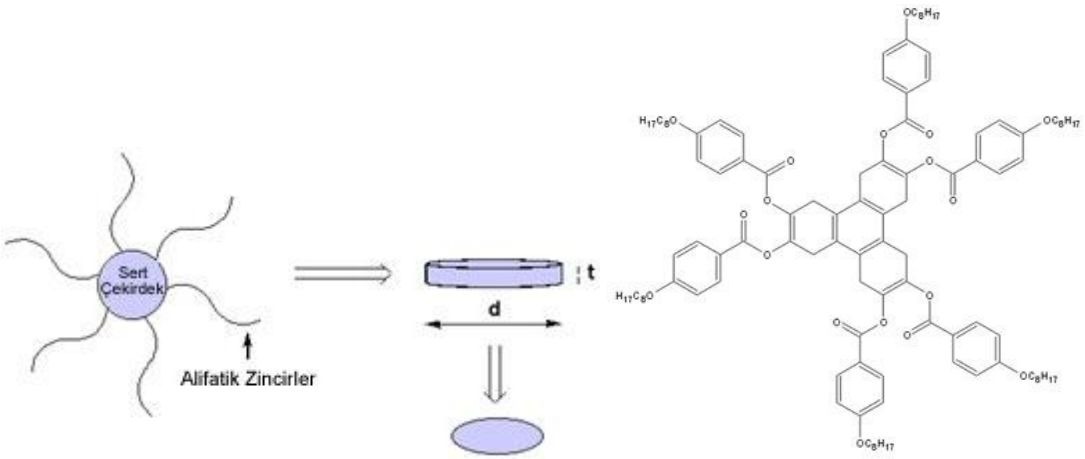
(a) (b)

Şekil 2. 12 Smektik C mesofazının a) tabakalı yapısı ve b)mesofaz tekstür örneği [28], [36].

Smektik B Mesofazı: Sm B mesofazında yakın paketlenmiş altıgen tabakalar çift katlı bir istiflenme dizisine sahiptir. Hekzagonal kafesinin tepe ve kenarlarına doğru moleküllerin eğimli olduğu bir fazdır. Smektik B fazı mozaik tekstür gösterir. Bu faz Sm I ve Sm F fazı olarak belirtilen 2 analogdan oluşur. Bazı yapılarda, ısının artmasıyla periyodik olarak artan boşluklardan dolayı moleküller ana eksenleri boyunca değişim gösterirler. Fazladan bir yerleşme boşluğunun meydana gelmesi ile SmB'den SmH mesofazına geçiş görülebilir [37].

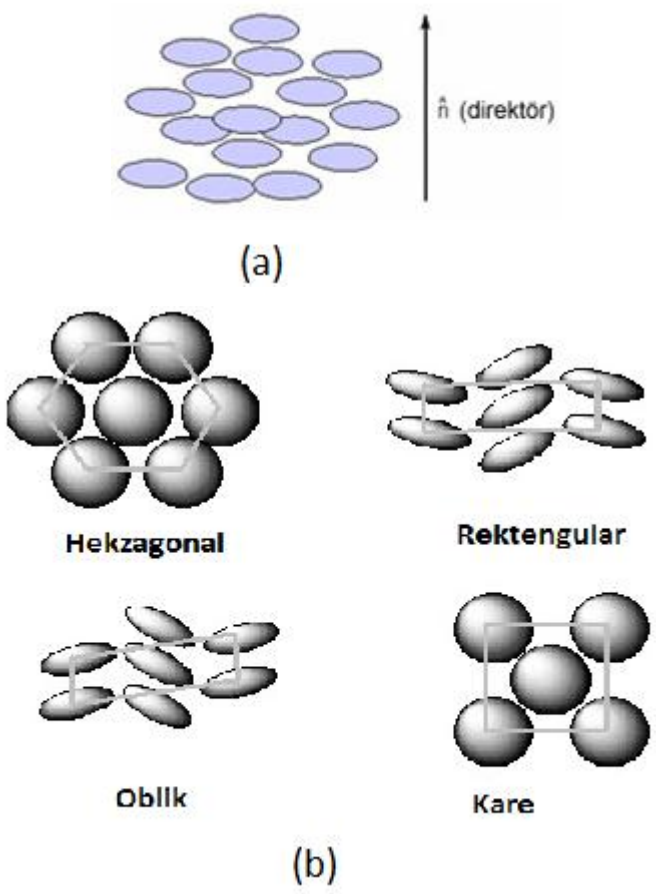
2.3.2.2 Diskotik Sıvı Kristaller Ve Fazları

1970'lere kadar mesomorfizmin sadece çubuk şeklindeki maddeler için geçerli olduğu düşünülüyordu. Ancak 1977'de mesogenik yapıların ikinci büyük bir sınıfı olan bu bileşikler keşfedilmiştir. İlk seri S. Chandrasekhar tarafından sentezlenen hekzasubstitue benzen türevleridir. Diskotik sıvı kristaller genellikle aromatik yapıda, düzlemsel sert bir çekirdek ve çevresinde genellikle dört, altı yada sekiz adet uzun yan zincirlerin bulunduğu yassı disk şeklindeki moleküller olarak tanımlanırlar (bkz. Şekil 2.13).



Sekil 2. 13 Diskotik sıvı kristallerin genel yapısı [38], [39], [40].

Diskotik sıvı kristaller genellikle kolumnar ve nematik diskotik mesofazlar gösterirler.



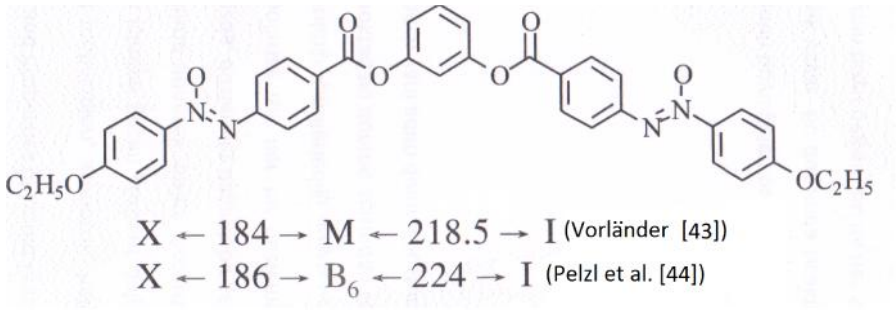
Şekil 2. 14 (a) Nematik diskotik ve (b) kolumnar diskotik fazlar [41].

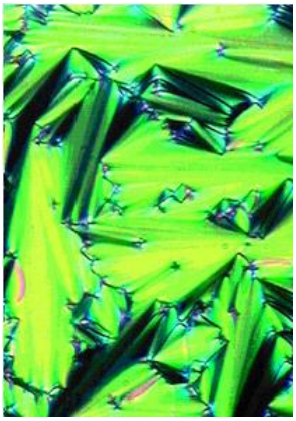
Nematik Diskotik Faz: Bu mesofaz, moleküllerin direktör dogrultusunda yönlendiği dolayısıyla sadece yönelimsel düzenin söz konusu oldugu mesofazdır. Konumsal düzen yoktur (bkz Şekil 2.14a).

Kolumnar Diskotik Fazlar: Kolumnar mesofaz oldukça düzenlidir. Diskotik moleküllerin her biri kolon olusturacak sekilde üst üste istiflenme egilimindedir. Mesofaz bu kolonların düzenlenme türlerine göre farklı isimler alır. Şekil 2. 14b'de kolumnar rektangular (Col_r), kolumnar hekzagonal (Col_h), kolumnar oblik (Col_{ob}) mesofazları gösterilmiştir [42].

2.3.2.3 Muz Şekilli (Banana-Shaped) Moleküller Ve Fazları

Muz şekilli moleküller ilk kez Vorländer tarafından 1930'larda bulunmuştur. Bükülmüş yapıda sert çekirdek içerirler. Merkezi çekirdeğe meta pozisyonunda bağlanan değişik hacimli substitüentlerle elde edilirler. Şekil 2.15'de Vorländer 'e ait ilk sentezlenen muz şekilli sıvı kristal molekülü ve tekstürü görülmektedir.





Şekil 2. 15 Vorländer tarafından bulunan ilk muz şekilli sıvı kristal ve mesofaz tekstürü [43] [44].

Muz şekilli sıvı kristaller, kiral karbon içermemelerine rağmen, elektro-optik çevrilme (switching) davranışı gösterebilen sıvı kristallerdir. En önemli özellikleri de polarlıklarıdır. Polar olması, moleküllerin simetrik düzlem içerisinde özel bir bükülme açısı ekseninde yönlenerek birbirlerine yakın olarak paketlenmesi ile açıklanır. Muz şekilli sıvı kristallerin elektro-optik özelliklerinden faydalanarak pek çok hızlı sıvı kristal ekranlar elde edilmiştir [45].

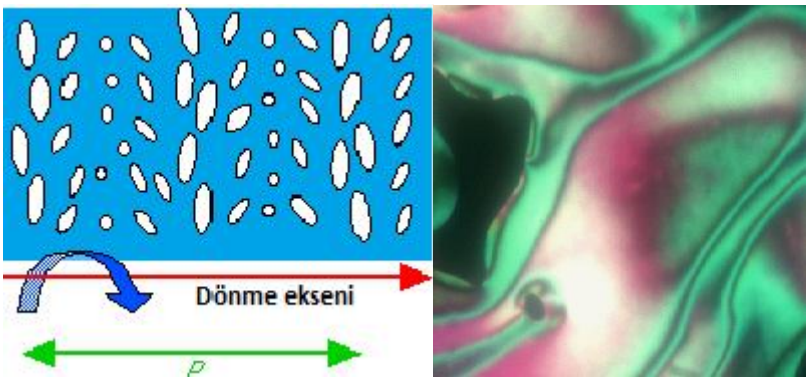
Muz şekilli sıvı kristallerin fazları B1-B7 olmak üzere yedi faz olarak sınıflandırılmış olmakla beraber, son yıllarda B8 fazından da bahsedilmektedir [46]. Bu bileşiklerde kolumnar faz gibi istiflenebilir ya da tabakalı düzenlenebilirler. Bazıları da TGB mesofazı ("Twist Grain Boundary") sergileyebilir. B2, B5 ve B7 fazları kiral olmamasına rağmen ferroelekrik – antiferroelektrik olarak davranırlar.

2.4 Kiral Kalamitik Sıvı Kristaller

2.4.1 Kiral Nematik (Kolesterik) Faz

Kiral nematik faz 1888 yılında Friedrich Reinitzer tarafından bulunan ilk sıvı kristalde gözlenmiştir. Bu faz, nematik fazın kiral formudur. Kiral moleküllerin sahip olduğu kiral asimetri özelliği, molekül içi etkileşim asimetrisini doğurur [28].

Sıvı kristal molleküllerı, asimetrik heliks şeklini alan yapı içinde düzenlenirler. Sıvı kristal molekülün içinden geçen görünür dalga boyundaki ışığın sağa ya da sola çevrilmesi ile ışık heliks şeklinde dönerek ilerler. Bu nedenle polarize ışık her bir düzlemden geçerken bir miktar kırılır. Kırılırken hep farklı açılarda kırıldığı için ilerlediği doğru üzerinde döner. Polarize ışık düzleminde ışın dönerken başladığı noktadaki dönme açısından tekrar aynı yönde ve aynı açıyı aldığı ana kadar geçilen uzunluğa ‘pitch’ yani adım denir. Oluşturduğu dönmeye ise ‘heliks yapısı’ denir (bkz. Şekil 2.16).



Şekil 2. 16 Kiral nematik fazda heliks şeklinde moleküler ve kiral nematik faza ait tekstür.

Her bir adımın boyu, gelen beyaz ışığın görünür bölgedeki hangi dalga boyuna eşit ise molekül o renkte ışık yayar. Bu durumda sıcaklığın etkisi büyüktür. Sıcaklığın artması ve azalması ile her bir adımın boyu değişir. Bu da her sıcaklıkta farklı renkte ışığı yansıtması yani farklı renkte gözükmesi demektir. Sıcaklığın artması ile her bir düzlemin arasındaki uzaklık artar ve böylece adımın uzunluğu artar. Sonuçta dalga boyu daha yüksek olan ışığı yansıtır. Dalga boyu büyük olan renk kırmızı olduğu için madde ısındıkça rengi kırmızı renge yaklaşır. Madde soğudukça adım uzunluğunun azalması ile rengi mavi renge yaklaşır.

Kiral nematik fazın oluşması için, nematik bir maddeye kiral bir maddenin eklenmesi de yeterli olabilir. Kiral maddenin, sıvı kristal olması gerekmemektedir.

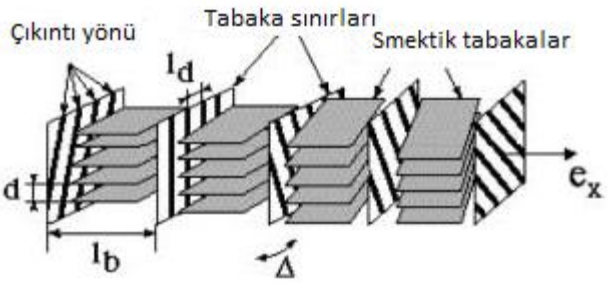
Kiral nematik fazların dairesel polarize ışığı seçimli yansıtılması, olaganüstü optiksel rotasyon, dairesel dikroizm gibi çok önemli ve ilginç optiksel özellikleri vardır. Bu ilginç özelliklerinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahiptirler ve büyük ilgi çekerler [47].

2.4.2 TGB Faz

TGB (Twist Grain Boundary) fazı 1989 yılında Renn ve Lubensky taranfından farklı yerlerdeki araştırmacıların ortak ilgi alanlarından dolayı aynı dönemde ortaya çıkmıştır. TGB fazı, smektik faz ve nematik faz arasında olan ve moleküler kiraliteden dolayı indüklenmiş olan bir ara fazdır. Kolesterik fazın direktörünün dönerek burulması ve smektik fazın tabakaları ile birbirine uyumlu olmamasından kaynaklanır. TGB fazı, yapısı karmaşık olan smektik faz ve nematik faz arasında yapılan matematiksel araştırmalar sonucu ortaya çıkmıştır [48].

TGB fazı ve süper iletkenler arasındaki ilişki ilk defa Gennes tarafından ortaya atılmıştır [49].

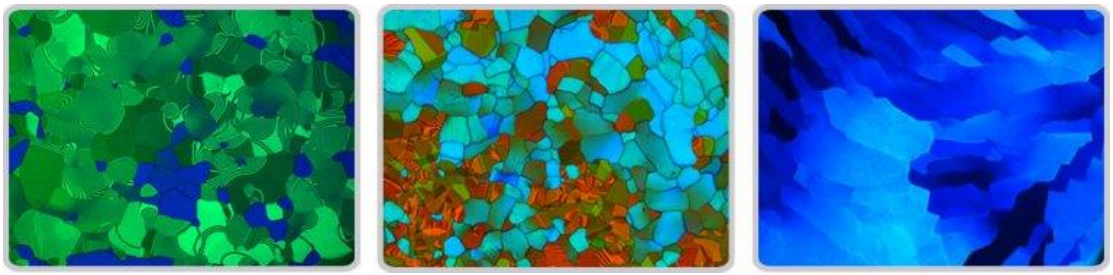
Şekil 3.2'de görüldüğü gibi, TGB fazda, sıvı kristal molekül tabakalarının oluşturduğu boşluklar ile süper iletkenlerin bir özelliği olan çıkıntılar (screw dislocated) paraleldir. Bu paralellikten dolayı bir boşluk tüpü (flux tube) meydana gelir ve sıvı kristal, süper iletken davranışı sergiler. TGB fazı, günümüzde çok ilgi gören sıvı kristal ve süper iletkenlik konularını birleştirerek, son zamanlarda teknolojik alanda özel bir yere sahip olmuştur [50].



Şekil 2. 17 Bir TGB fazının heliksel yapısının gösterimi. l_b, Smektik A fazının tabaka kalınlığı; e_x, smektik tabakalın edrafında döndüğü eksen; l_d, paralel levhalarla birbirine bağlanan TGB fazın sebep olduğu paralel çıkıntıların, ortalama uzaklıkları l_d.

2.4.3 Blue (Mavi) Faz

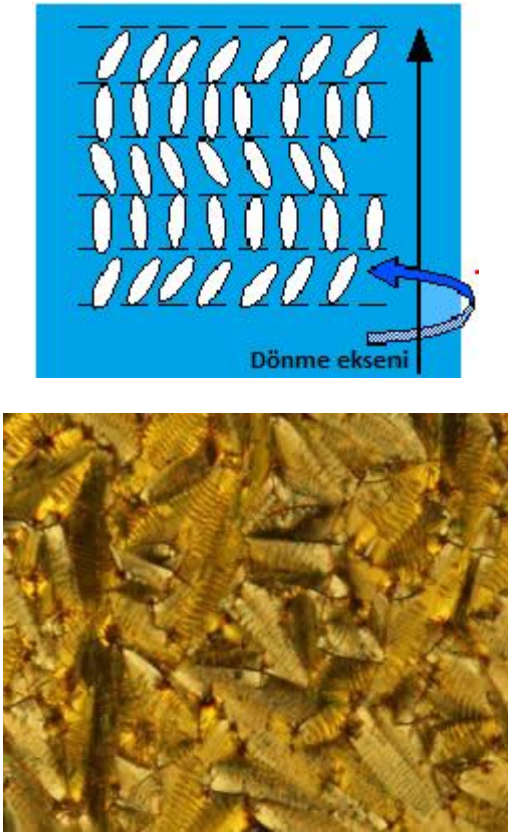
Sıvı kristallerde "Blue faz", isotropik sıvı faz ve kiral nematik faz (kolesterik) sıcaklıkları arasında ortaya çıkar. Aşırı derecede akışkan olup, karakteristik mavi tekstür sergiler (bkz. Şekil 2.18). Görünür ışık aralığında Bragg yansımalarına karşılık veren üç boyutlu kafes yapıları gözlemlenmiştir. İlk önceleri kiral nematik faz olarak düşünülen Blue faz üzerine yapılan faz diyagramı çalışmalarında, kiral grup taşıyan nematik fazların daha karmaşık oldukları gözlemlenmiş ve daha derin araştırmalarda bu fazın farklı bir mesofaz olduğu ortaya çıkmıştır [51]. Mavi fazın uygulama alanları, hızlı ışık modülatörleri veya ayarlanabilir fotonik kristallerdir. Ancak mavi fazın sadece birkaç Kelvin'de gözlenmesi uygulama alanlarında zorluklara sebep olmuştur. Fakat son zamanlarda mavi fazın gösterdiği faz aralığının 60 K'den fazla olduğu sıvı kristaller de rapor edilmiştir [52].



Şekil 2. 18 Blue faza ait tekstürler [53].

2.4.4 Kiral Smektik Fazlar

Kiral smektik C mesofazı, kiral smektik fazlardan en önemli olanıdır. Bu fazda direktör, her bir tabakadan belli açılarla kırılarak merkez etrafında döner. Başladığı açıdan aynı açıya tekrar gelene kadar dönmeye devam eder ve bu şekilde bir 'pitch' yani adım uzunluğu tamamlanmış olur (bkz. Şekil 2.19) [27].



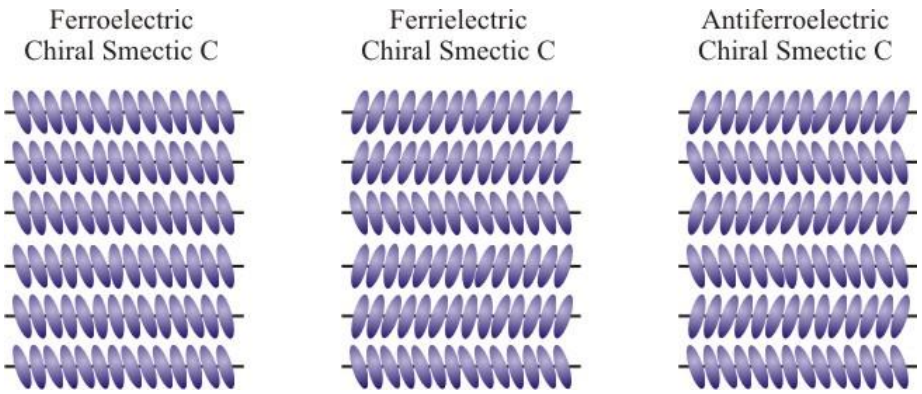
Şekil 2. 19 Kiral smektik C fazının dönme ekseni, heliks şekli ve tekstürü [54].

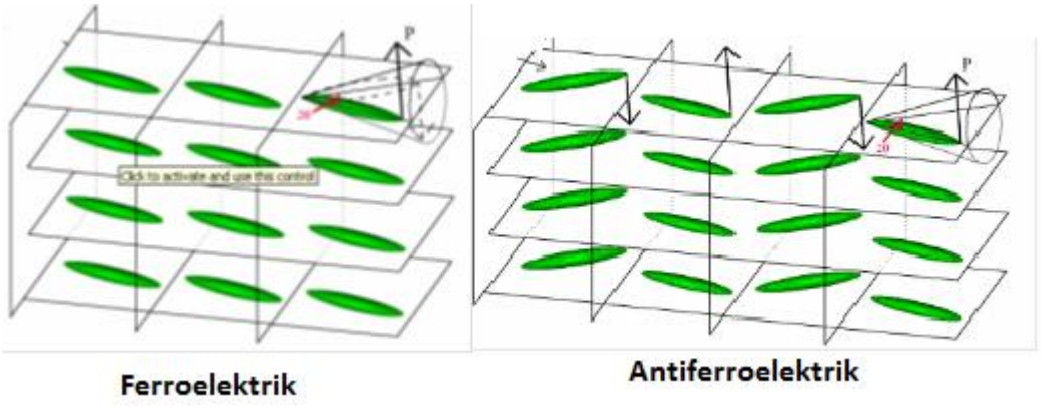
Kiral smektik A mesofazı, kiral olmayan smektik A fazı ile çok benzer özellikler gösterir. Bu nedenle SmA ve SmA* fazlarını ayırmak zordur. Kiral olmayan smektik A fazının sıklıkla gözlenmesine rağmen, kiral smektik A mesofazı çok nadir karşılaşılan bir sıvı

kristal türüdür. Kiral smektik A mesofazının, geçiş sıcaklıkları kiral smektik C fazına yakındır. Kiral smektik A fazına geçiş sırasında meydana gelen dielektrik ve elektrooptik özellikler nedeniyle ilgi çekicidir ve geniş uygulama alanına sahiptir. Kiral smektik A mesofazı ferroelektrik özellik gösterir. Bunun yanında, moleküler düzenlenmeleri düz yani kiral smektik C gibi eğimli olmamasına rağmen elektroklinik (EC, electroclinic) etkiye sahiptir. Elektrokliniklik, kiral smektik A fazında ortaya çıkan ve küçük bir manyetik alan farkında bile kiral smektik C fazının gösterdiği dönme (switching) hızından 100 kat daha hızlı olan bir etkidir [55]. Bu nedenle teknolojik alanda önemli bir yere sahiptir.

2.4.5 Ferroelektrik, Antiferroelektrik Ve Ferrielektrik Sıvı Kristaller

Endüstriyel uygulamalarından dolayı, sıvı kristallerde ferroelektriklik keşfedildiğinden beri önemli bir araştırma konusu olmuştur. İlk ferroelektrik sıvı kristaller kiral moleküllerde (SmC*) bulunmuştur. Son yıllarda birçok yeni kiral ferroelektrik sıvı kristal sentezlenmiştir. Tüm bu deneyler dikkate alındığında, sıvı kristal moleküllerin ferroelektrik özellikler göstermesinin temelinde kiralitenin olduğuna inanılmıştır. Fakat bu doğru değildir, çünkü sıvı kristal moleküllerin ferroelektrik özellikler göstermesi kiralitenin değil, polar düzenlenmelerin bir sonucudur [56]. 1975'de ferrolelektrik özellik gösteren sıvı kristallerle (FLC) yapılan çalışmalarda, sıvı kristallerin spontan polarize ışık ile gösterdiği özelliğin incelenmesi sonucu, bu tür özellik gösteren sıvı kristalleri ferroelektrik ve antiferroelektrik olarak iki gruba ayırmışlardır [57].



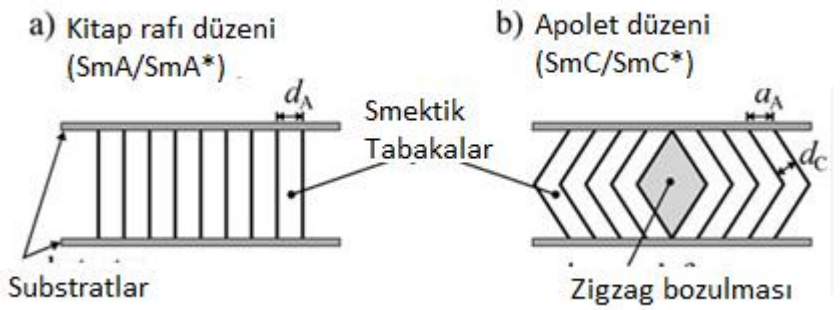


Şekil 2. 20 Ferroelektrik, antiferroelektrik ve ferrielektrik sıvı kristallerin şematik diyagramları [30], [58].

Daha sonra sıvı kristallerde ferroelektrik (FLC) ve antiferroelektrik faz (AFLC) yanında ferrielektrik faz da keşfedilmiştir. Şekil 2.20'de görüldüğü gibi, ferroelektrikte, her tabaka net bir elektriksel polarizasyona sahiptir. Polarizasyon vektörü birinden diğerine geçerken en sonunda toplamda sıfır elektriksel polarizasyon olmaktadır. Antiferroelektrikte ise, her bir tabakada farklı yönlenmiş olan direktör her birinden geçerken kendi kendine geri dönmektedir. Geri dönmeler ile birlikte, direktör koninin etrafında sürekli dönmektedir. Sonuncu olarak ferrielektriklik ise, rastgele tabakalar geri polarizasyona sahiptirler. Çok olan tabakalarda bir tarafta diğerinden daha fazla bulunan moleküllerde net elektriksel polarizasyon oluşmaktadır. Yani sonuçta polarize olarak kalmaktadır [59].

2.4.6 De Vries Özelliği Gösteren Sıvı Kristaller

1990'lı yıllarda yapılan araştırmalarda, De Vries özelliğinin ferro- ve antiferroelektrik sıvı kristallerin paraelektrik olan kiral smektik A fazdan, kiral smektik C fazına geçişi sırasında molekülde meydana gelen kırılma açısı ile ilişkili olduğu keşfedilmiş ve bunun çeşitli problemlere yol açtığı gözlenmiştir. Bu fikri 1970'lerde ortaya atan ve ilk geliştiren kişi Amerikalı kristallograf Adriaan de Vries olması sebebiyle, bu özellik "**de Vries"** özelliği ismini almıştır [57].



Şekil 2. 21 Smektik düzlem bozulması.

A. De Vries'e göre kiral smektik A fazından, kiral smektik C fazına geçişte meydana gelen açı ve buradaki uzaklıkların sebebi zigzag bozulması olayıdır. De Vries bozulmasına ilişkin bazı modellemeler geliştirilmiştir. Şekil 2.21, smektik A fazında gösterilen kitap rafı düzeni, apolet düzeni gösteren smektik C fazını ve faz geçişi sırasında meydana gelen zigzag defektini (bozulmasını) göstermektedir. Buradaki d_A ve d_C değerleri fazın ferroelektrik/antiferroelektrik özelliklerini ve optik uygulamalarını etkiler [60].

2.5 Siloksan Üniteleri İçeren Sıvı Kristaller

Sıvı kristal sistemlerinde, moleküler yapılarda sistematik olarak yapılan değişiklikler, yapı ve mesogenite arasındaki ilişkinin belirlenmesi için çok önemlidir. Örneğin, bir yapıdaki terminal zincir grubunun uzunluğunun artışı gibi yapılan değişimlerin sağladığı fiziksel özelliklerin incelenmesi, yeni mesogenik materyallerin dizaynına, geliştirilmesine ve yeni kullanım alanlarının saptanmasında önemli bir rol oynar [61].

Düşük molekül ağırlıklı organosiloksan sıvı kristalleri, sıvı kristal alanında önemli bir sınıfı oluşturur. Bunlar kısa siloksan zincirlerine bağlı, bir ya da iki mesogenik yapının bulunduğu sıvı kristal gruplarıdır. Bir sıvı kristal sistemi içinde, siloksan grupları mikro ayrıma (segregasyon) eğilimlidir ve tabakaları kümeler. Bundan dolayı, smektik fazları baskın hale getirirken, nematik fazların kaybolmasına neden olur [62].

Düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerde, siloksan zincirlerinin yapıya dahil edilmesi, mükemmel bir segregasyonu sağlamak için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir [63]. Şekil 2.22'de en çok kullanılan siloksan üniteleri görülmektedir.



Şekil 2. 22 a) 1,1,3,3-Tetrametildisiloksan, b) 1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan.

Organosiloksan sıvı kristal moleküllerinde ortak bir takım özellikler vardır. Bunlardan en önemlisi siloksan içerikli sıvı kristallerin smektik yapıda bulunmasıdır. Bir diğeri ise bunların ferroelektrik ve antiferroelektrik özellik göstermesidir. Ayrıca siloksan içerikli sıvı kristallerin molekülün sıvı kristal özelliklerini de iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

Sıvı kristallere takılan siloksan grubu ile, mesogenik dimerler yapılabilir. Mesogenik dimerler son zamanlarda uygulama alanları nedeniyle çok popüler olan bir konudur ve iki mesogenik üniteyi esnek bir ayırıcı grup ile bağlayan moleküllerdir. Mesogenik dimerlerin mesogenik davranışları tümüyle başlangıç monomerlerinden farklı olabilir veya ana zincir sıvı kristal polimerleri için bir model sayılabilirler. Genel olarak, bir mesogenik dimerin mesofaz davranışları pek çok faktöre bağlıdır. Özellikle moleküler yapıya, mesogenik ünitelerin büyüklüğüne ve molekülün simetrisine bağlı olarak değişir. Geçiş sıcaklığı ve faz davranışları bazen molekülün simetrisinden etkilenir. Molekülün uzunluğu ile terminal zincirin uzunluğu arasındaki oran mesofazın yapısını çok güçlü bir şekilde etkileyebilir [64].

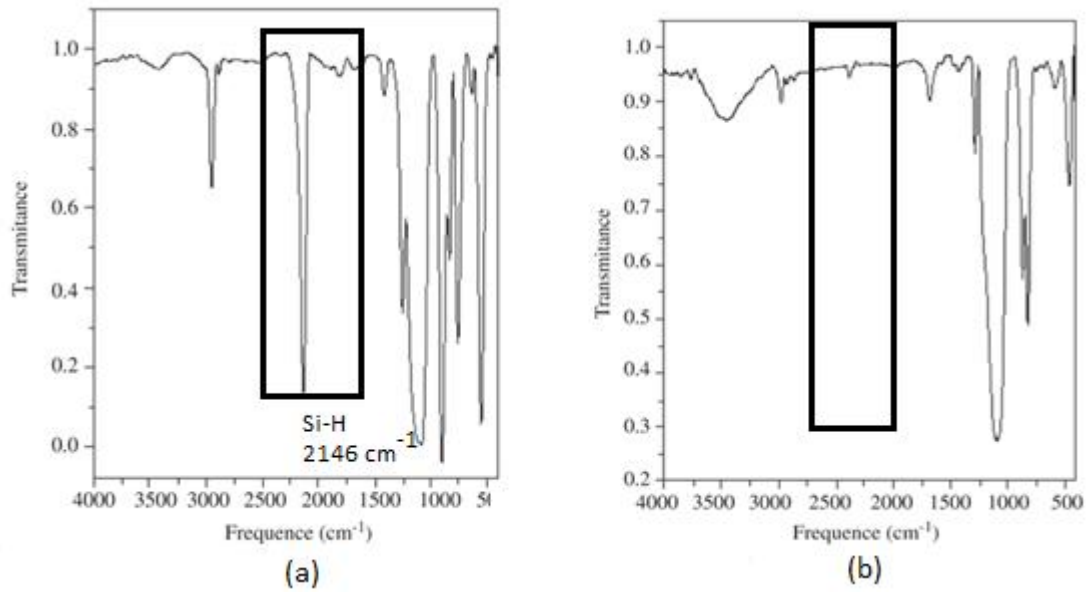
Sıvı kristallerin organasiloksan molekülleri ile reaksiyonları yıllardır yapılmaktadır. Sıvı kristaller, siloksan grupları ile yeni özellikler kazanırlar. Sıvı kristal moleküllerin organosiloksan grupları ile yaptığı en önemli ve modern reaksiyon ***hidrosilasyon reaksiyonu***dur. Bunun için siloksan içerikli platinyum kompleksi kullanılır. En az zararlı ve reaksiyonu en rahat veren kompleks ***Karsted*** katalizörüdür.



Şekil 2. 23 Platin katalizli hidrosilasyon reaksiyonu.

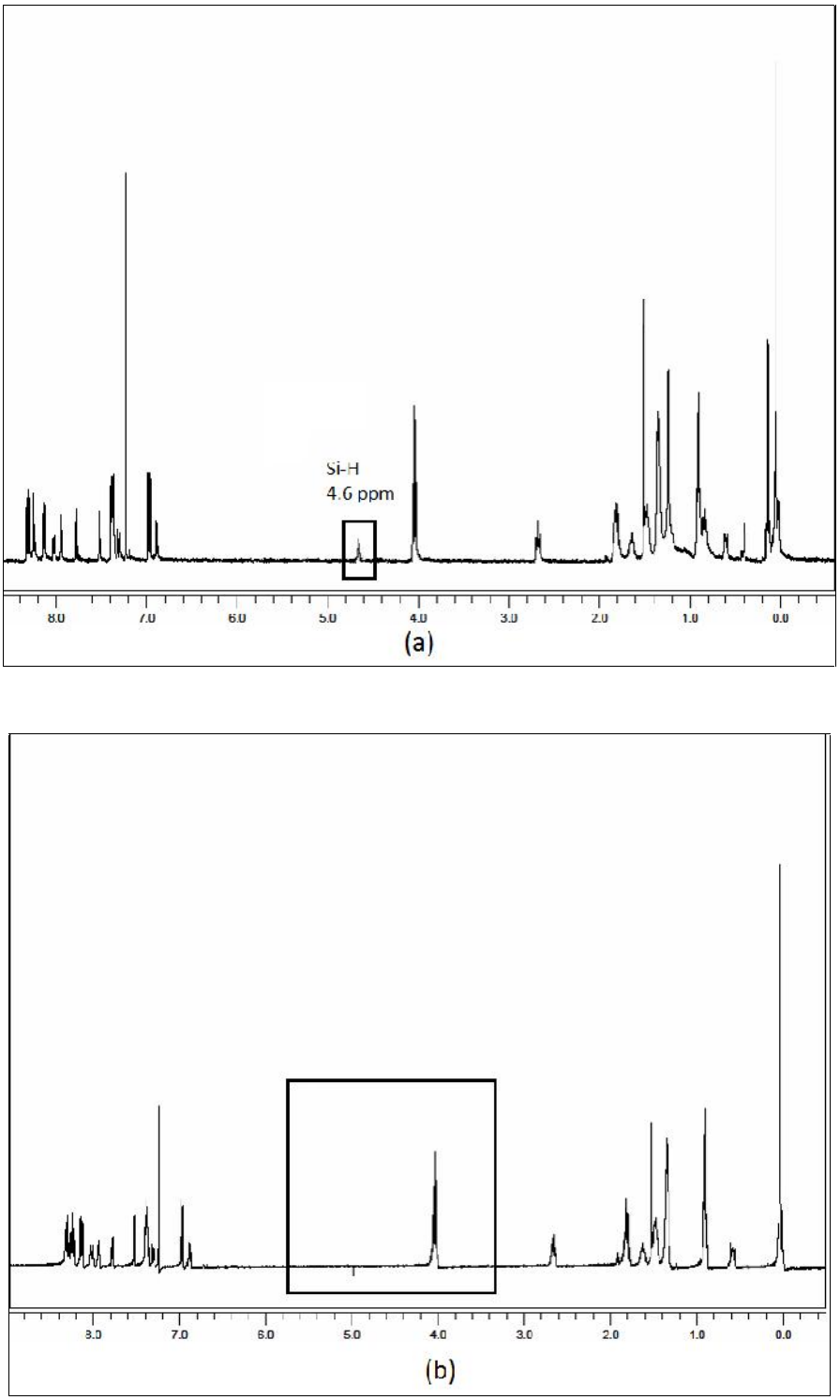
Şekil 2.23'te görüldüğü gibi platinyum ya da platinyum içerikli materyallerin Si-H bağını, olefinik grup içeren moleküllere karşı katalizlediği bilinmektedir [65]. Bu reaksiyon için en uygun koşullar oda sıcaklığında oluşmaktadır.

Hidrosilasyon reaksiyonu sonunda yapılan spektroskopik yöntemlerde bu reaksiyonunun tamamlanıp tamamlanmadığını anlamak amacıyla IR ve ^{1}H-NMR tekniği kullanılır. IR'de Si-H bağının absorpsiyon piki 2146 cm^{-1} civarında gözlenir. Eğer reaksiyon tamamlandıysa IR spektrumunda Şekil 2.24'te görüldüğü gibi Si-H bağına ait pik kaybolur [66].



Şekil 2. 24 Hidrosilasyon reaksiyonu öncesi (a) ve sonrası (b) Si-H bağını gösteren IR spektrumları.

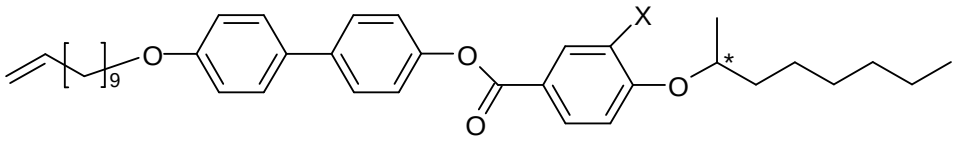
Hidrosilasyon reaksiyonu sonucunda, ^{1}H-NMR'da 4.6 ppm civarında görülen Si-H bağının multiplet piklerinin kaybolduğu gözlemlenir (bkz. Şekil 2.25) [67].



Şekil 2. 25 Hidrosilasyon reaksiyonu öncesi (a) ve sonrası (b) Si-H piklerini gösteren ^{1}H-NMR spektrumları [67].

Son yıllarda, hidrosilasyon reaksiyonu ile elde edilen siloksan içerikli sıvı kristallere teknoloji alanındaki uygulamaları sebebiyle ilgi artmıştır. Örneğin, H. J. Coles ve grubunun yaptığı araştırmada, sıvı kristal polimerlerin sıvı kristal özelliklerini

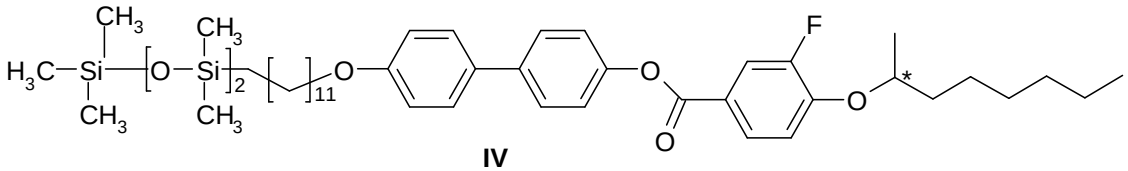
anlayabilmek için onların öncelikle flor, klor ve brom katkısı ile oluşan etkiler incelenmiştir. Sonra düşük molekül ağırlıklı siloksan türevlerini hazırlama yoluna gidilmiştir. Moleküler yapısında bifenil ünitesi ve kiral grup içeren mesogenik bileşiğe, çeşitli siloksan üniteleri takılarak, siloksan içerikli monomoleküler (**IV**) ve dimer yapıda (**V**) türevlerini elde etmiştir (bkz. Şekil 2.26).



I: K 62 °C N*/ferro 101 °C N* 106 °C Iso (X= F)

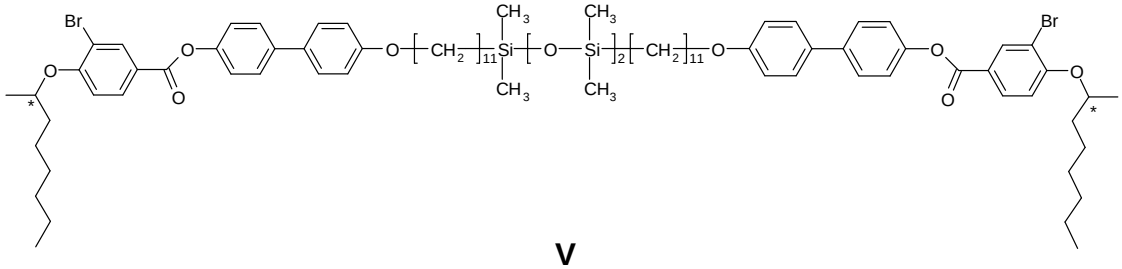
II: K 42 °C N*/ferro 90 °C N* 91.5 °C Iso (X= Cl)

III: K 44 °C N*/ferro 81 °C N* 84 °C Iso (X= Br)



IV

IV: K 27.1 SmC* 81 Iso (F 11-3).



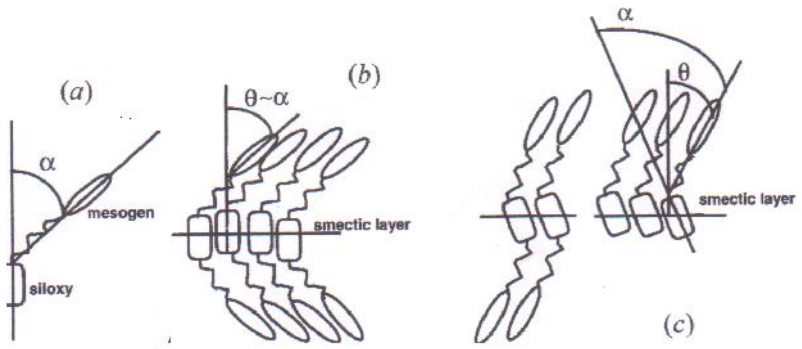
V

V: K 50 SmC* 106 Iso (Br11-3-11Br).

Şekil 2. 26 Coles ve grubunun sentezlediği siloksan içerikli bileşiklerin fazları ve geçiş sıcaklıkları.

Şekil 2. 27'da görüldüğü gibi, kiral kalamitik mesogenin ucuna taktığı siloksan grubu birbiri ardına dizilerek tıpkı omurga kemiği oluşturur. Siloksan gruplarının karşılıklı duruşlarından dolayı, tabakalaşma meydana gelmekte ve smektik faz ortaya çıkmaktadır. Yapılan çalışmada, monomoleküler (a) ve bimoleküler (b) hallerde bileşiklerin değişik açılarda kırıldığı gözlenmektedir. Hem bimoleküler hem de

monomoleküler (c) hallerde oluşturdukları smektik tabakalanma gözlenmektedir. Burada siloksan grubu ve mesogenin sahip olduğu α açısı, dimer halinde θ olarak gözlenmiştir.

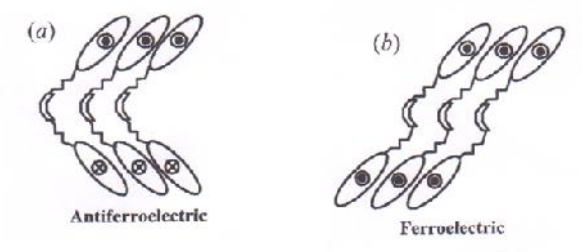


Şekil 2. 27 Siloksan içeren monomoleküler (a), bimoleküler (b) ve bunların bir arada bulunduğu (c) moleküllerin mesofazda moleküler düzeni.

Çizelge 2.1'de Coles ve grubunun sentezlediği bileşiklerin berraklaşma noktaları, mesofazları, erime noktaları ve bükülme açıları verilmiştir. Bu bileşiklerde smektik C* fazı gözlenmiş ve bileşiklerin berraklaşma ve erime noktaları açısından siloksan grubunun uzunluğu ile herhangi bir sistematik azalma ya da artma görülmemiştir.

Siloksan içerikli monomoleküler ve dimer yapılı moleküllerde, kiral nematik fazın kaybolduğu, kiral smektik C fazında bükülme açısının 45°'ye yakın olduğu ve antiferroelektrik özelliğin sadece tek sayıda siloksan atomu içeren bimesogenlerde ortaya çıktığı gözlemlenmiştir [68].

Yapılan elektro-optik çalışmalarda, bu moleküllerin siloksan içermeyen hallerinin ise ferroelektrik ve antiferroelektrik davranış göstermediği belirlenmiştir. Dimer halindeki molleküllerin ise Şekil 2. 28'de görüldüğü gibi ferroelektrik (b) ve antiferroelektrik (b) hal durumundaki açıları incelenmiştir.

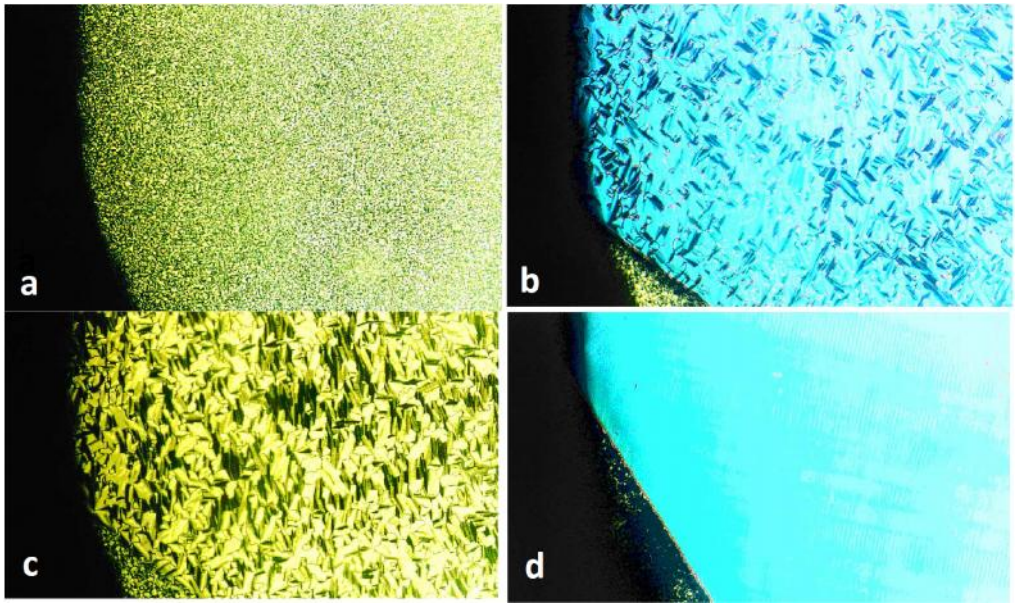


Şekil 2. 28 Siloksan içerikli sıvı kristal dimer moleküllerinin antiferroelektrik (a) ve ferroelektrik (b) düzeni.

Çizelge 2. 1 Coles ve grubunun sentezlediği siloksan içerikli monomoleküler ve dimer yapıdaki moleküllerinin mesomorfik özellikleri ve bükülme açıları (F, flor substitüentini; 11, siloksan ve monomer arasındaki hareketli CH_2 grubu sayısını; 2, siloksandaki silisyum sayısını gösterir.).

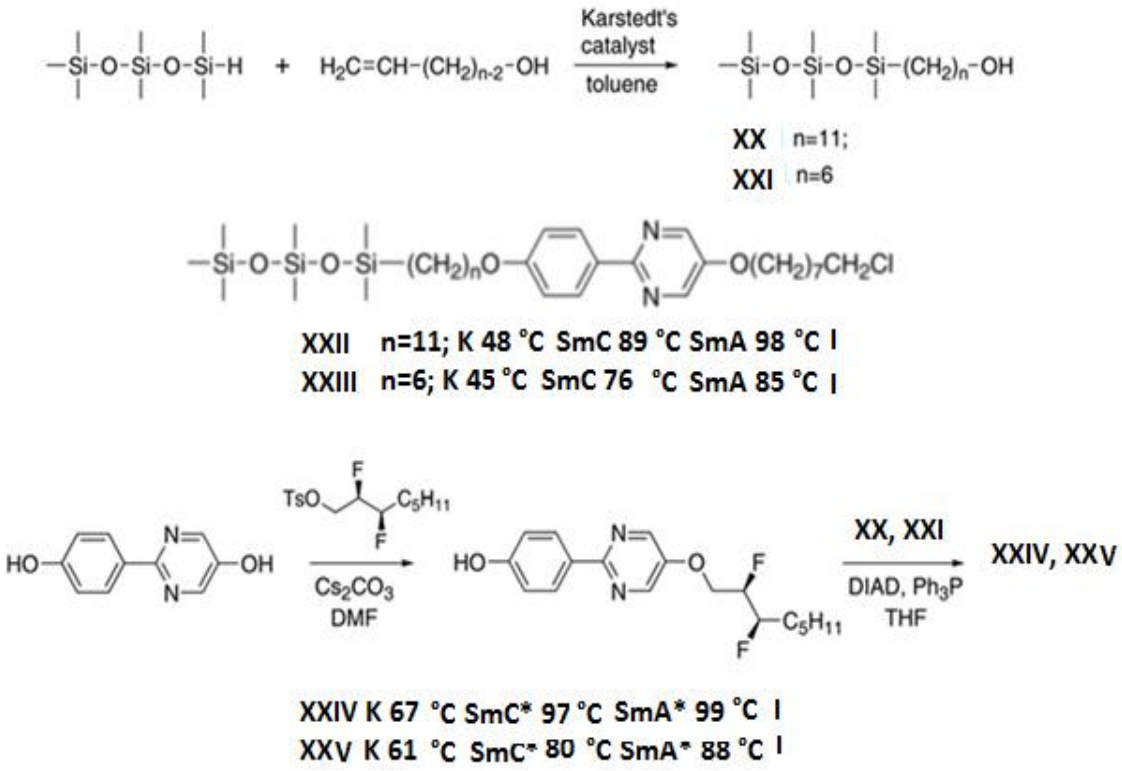
No	BİLEŞİK	BERRAKLAŞMA NOKTASI (°C)	MESOFAZI	ERİME NOKTASI (°C)	BÜKÜLME AÇISI
VI	(F 11-2)	86.8	SmC*	34.8	43.8
IV	(F 11-3)	81	SmC*	27.1	43.6
VII	(Cl 11-2)	91.5	SmC*	42	43.4
VIII	(Cl 11-3)	92.5	SmC*	41	42
IX	(Br 11-2)	82	SmC*	45	44
X	(Br 11-3)	88	SmC*	46	45
XI	(F11-2-11F)	82	SmC*	36.5	39
XII	(F11-3-11F)	121	SmC*	51.2	40.4
XIII	(F11-4-11F)	96	SmC*	38	40.5
XIV	(F11-5-11F)	115	SmC*	46.9	40
XV	(F11-7-11F)	84	SmC*	37.5	38
XVI	(F11-9-11F)	111.3	SmC*	46.3	36
XVII	(Cl11-3-11Cl)	110	SmC*	55.2	41.7
XVIII	(Cl11-5-11Cl)	128	SmC*	52	41.2
V	(Br11-3-11Br)	106	SmC*	50	43.5
XIX	(Br11-5-11Br)	100	SmC*	41	43

Şekil 2. 29'da ferroelektrik davranış gösteren **XVII** bileşiğinin elektrik alan uygulandığında tekstürlerinde meydana gelen değişimler görülmektedir.



Şekil 2. 29 **XVII** bileşiğine ait 70 ^{O}C'de çaprazlanmış polarizatör altında gözlenen tekstürler; a) soğutma sırasında isotropik fazdan mesofaza geçiş, b) elektriksel alan uygulandığındaki mesofaz tekstürü, c) elektriksel alan kapatıldığındaki mesofaz tekstürü, optik eksenin 45^{o}'lik açı ile döndüğü görülmektedir; d) aynı bölgenin isotropik fazdan yavaş soğutulması sırasında düşük frekanstaki (1 Hz) görüntüsü.

Robert P. Lemieux ve grubu, kalamitik yapıda kiral grup içeren sıvı kristaller sentezlemişler ve terminal uca oligomerik siloksan grubunu takarak mesomorfizmdeki etkisini incelemişlerdir.

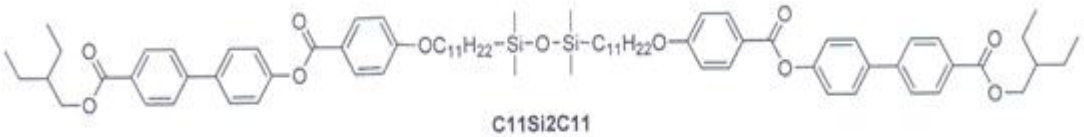


Şekil 2. 30 Robert P. Lemieux ve grubunun hidrosilasyon reaksiyonu ile sentezledikleri (**XXII, XXIII**) bileşikleri ve kiral kalamitik grup içeren bileşikleri (**XXIV, XXV**).

Robert P. Lemieux ve grubunun hidrosilasyon reaksiyonu (bkz. Şekil 2.30) ile sentezledikleri bileşiklerde smektik fazlar gözlemlenmiştir. Siloksan ve parafinik grupların meydana getirdiği nanometrik segregasyon sonucu, ara tabakalanmanın oluşturduğu mesafe smektik fazları ortaya çıkarmıştır. Sentezledikleri kiral gruplu bu bileşikler SmA* ve SmC* mesofazı sergilemekte (bkz. Şekil 2. 30) ve bu maddeler hızlı optiksel çevrilme (switching) davranış göstermektedir. Ayrıca sentezledikleri bu maddeler, *De Vries* – tipi sıvı kristallerle karşılaştırmak üzere kullanılmaktadır [69].

Jiunn-Yih Lee ve grubu ise düşük molekül ağırlıklı ve siloksan içerikli sıvı kristal maddelerin ilginç elektro-optik özelliklerinden dolayı, bifenil üniteli kiral veya kiral olmayan grup içeren moleküllerin siloksan türevlerini sentezlemiş, mesomorfik ve elektro-optik özelliklerini incelenmişlerdir. Siloksan zincir olarak terminal kısma $C_7H_{21}O_2Si_3$ bileşiğini, dimer elde etmek amacıyla da $C_4H_{14}OSi_2$ bileşiğini kullanmışlardır. Siloksan türevleri **XXVI** ve **XXVII**, hidrosilasyon reaksiyonu ile elde edilmiştir (bkz. Şekil 2. 31). Bu moleküllerin karışım halinde bulunmaları halinde ise, birbirinin özelliklerini iyileştirdiklerini savunmuşlardır. Polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemelerde

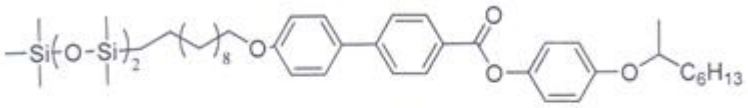
kiral grup içermeyen dimer **XXVI**'un, SmA ve SmC mesofazı sergilediği, kiral üniteli monomoleküler siloksan türevinin ise SmC* fazı gösterdiği saptanmıştır. Farklı sıcaklıklarda belli oranlarda hazırlanan karışımlarında ise, SmC* mesofazı gözlemlenmiştir (bkz. Çizelge 2.2). Sonuç olarak, kiral grup içermeyen siloksan dimer ve kiral ünite içeren monomoleküler siloksan bileşiğin karışımlarında, belirli bir sıcaklık aralığında kiral mesofaz ortaya çıkmaktadır. Siloksan grubu yanındaki iki mesogenik ünitenin birbirlerine karşı aldıkları istiflenme düzeninden dolayı, meydana gelen açının oluşturduğu polariteden dolayı SmC* fazları oluştuğunu açıklamışlardır. SmC* fazının uygulanan voltaja cevap verdiği ve hızlı çevrilme (switching) özelliği gösterdiği saptanmıştır [70].



C11Si2C11

XXVI

K 15.2 °C SmC 158.2 °C SmA 159.0 °C Iso



C11Si3

XXVII

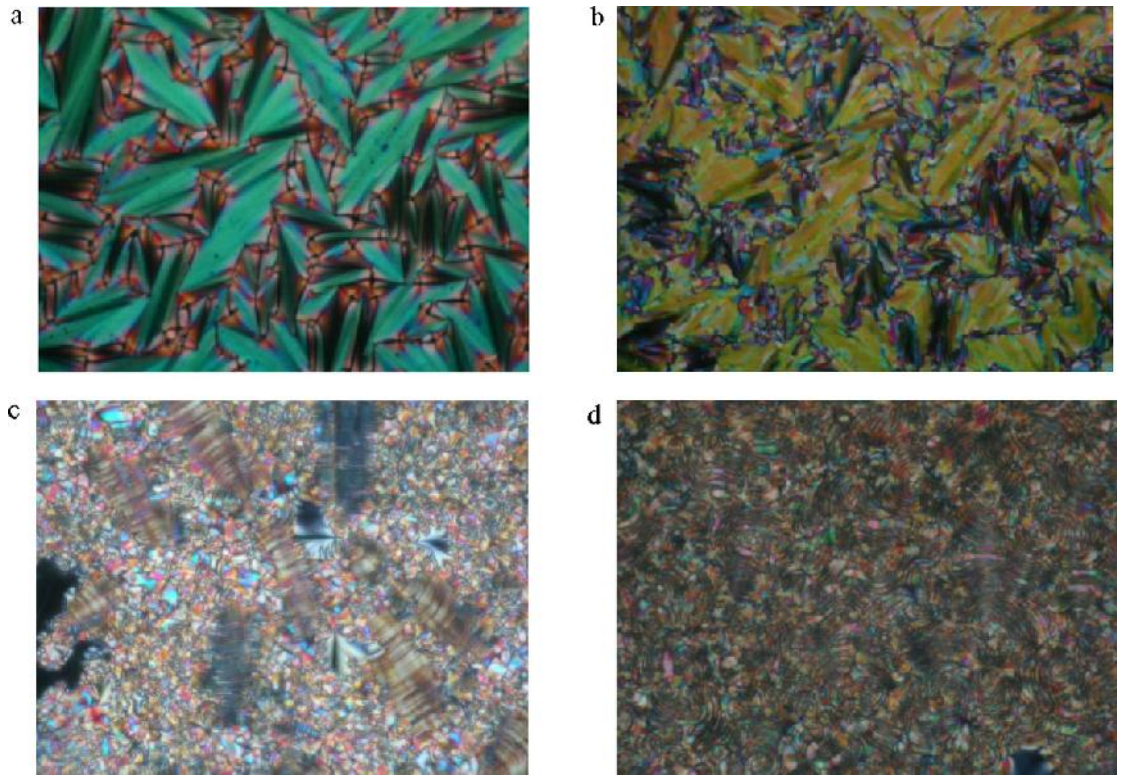
K 32.8 °C SmC* 105.4 °C Iso

Şekil 2. 31 Jiunn-Yih Lee ve grubunun sentezlediği siloksan içerikli bileşikler ve geçiş sıcaklıkları.

Çizelge2. 2 Bileşik **XXVI** ve **XXVII**'nın farklı oranlardaki karışımlarının DSC ile belirlenen faz geçiş sıcaklıkları ve POM altında gözlemlenilen mesofazları.

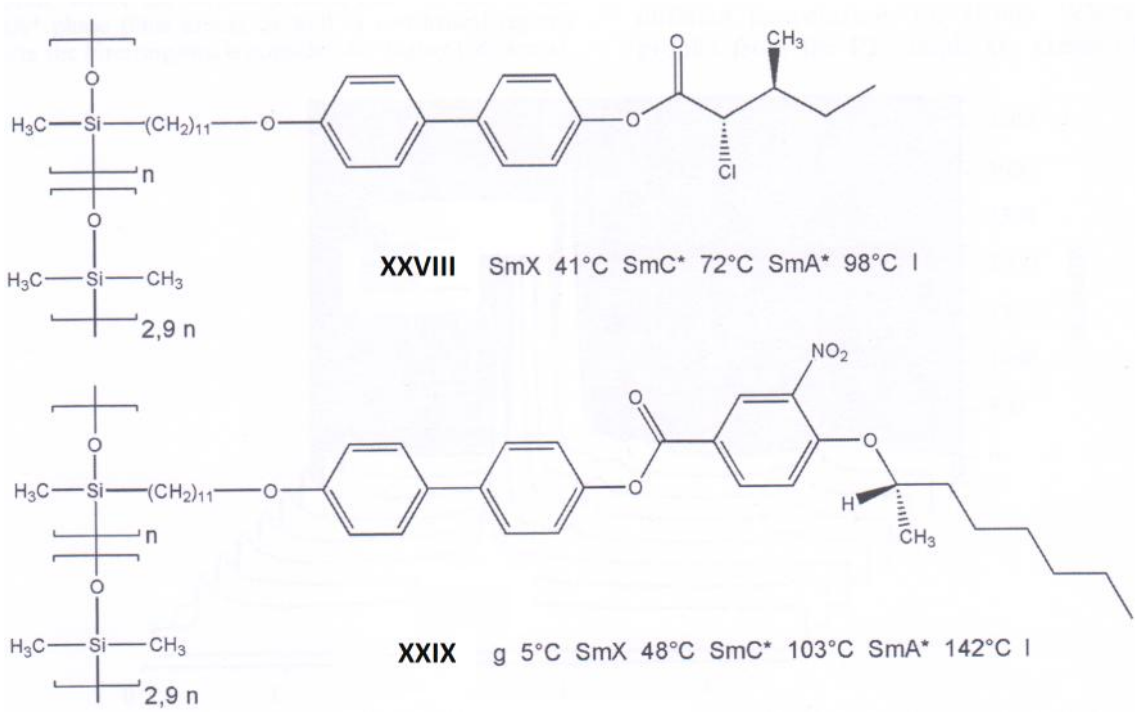
Karışım	Iso	*T* °C	SmA	*T* °C	SmC	*T*°C	SmC*	*T* °C	Kr
100 **XXVII**/0 **XXVI**	*					105.4	*	32.8	*
80 **XXVII** /20 **XXVI**	*					112.3	*	11.3	*
60 **XXVII**/40 **XXVI**	*					125.3	*	10.0	*
40 **XXVII**/60 **XXVI**	*					134.6	*	5.3	*
20 **XXVII**/80 **XXVI**	*					146.0	*	1.53	*
0 **XXVII**/100 **XXVI**	*	159.0	*	158.2	*			15.2	*
Kısaltma: *= faz geçişi									

Şekil 2. 32'de **XXVI** ve **XXVII** bileşiklerinin farklı sıcaklıklardaki tekstürleri ve karışım oluşturulduktan sonraki tekstürleri görülmektedir.



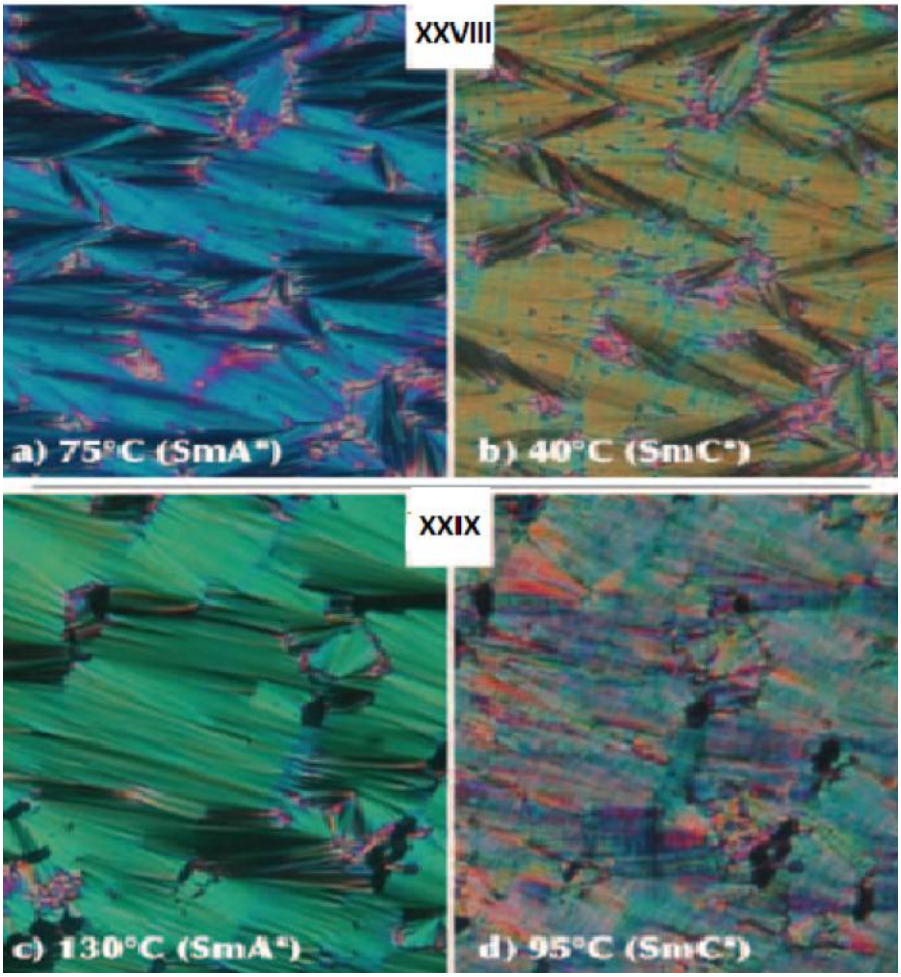
Şekil 2. 32 a) **XXVI** bileşiğinin 158.4 °C'deki SmA mesofazına ait yelpaze tekstürü, b) **XXVI** bileşiğinin 145 °C'de SmC mesofazına ait kırık yelpaze tekstürü, c) **XXVII** bileşiğinin 100 °C'de SmC* mesofaz tekstürü, d) 130 °C'de %20 **XXVII** - %80 XXIII karışımının SmC* mesofazına ait parmak izi tekstürü.

Zentel ve grubu ise, yaptıkları çalışmada kiral ve ferroelektrik özellik gösteren polisiloksan bileşikleri sentezlemişler ve sentezledikleri maddeleri X-Ray metodu ile incelemişlerdir. Bu moleküller, kiral smektik A'dan kiral smektik C'ye geçiş göstermektedirler (bkz. Şekil 2.33).



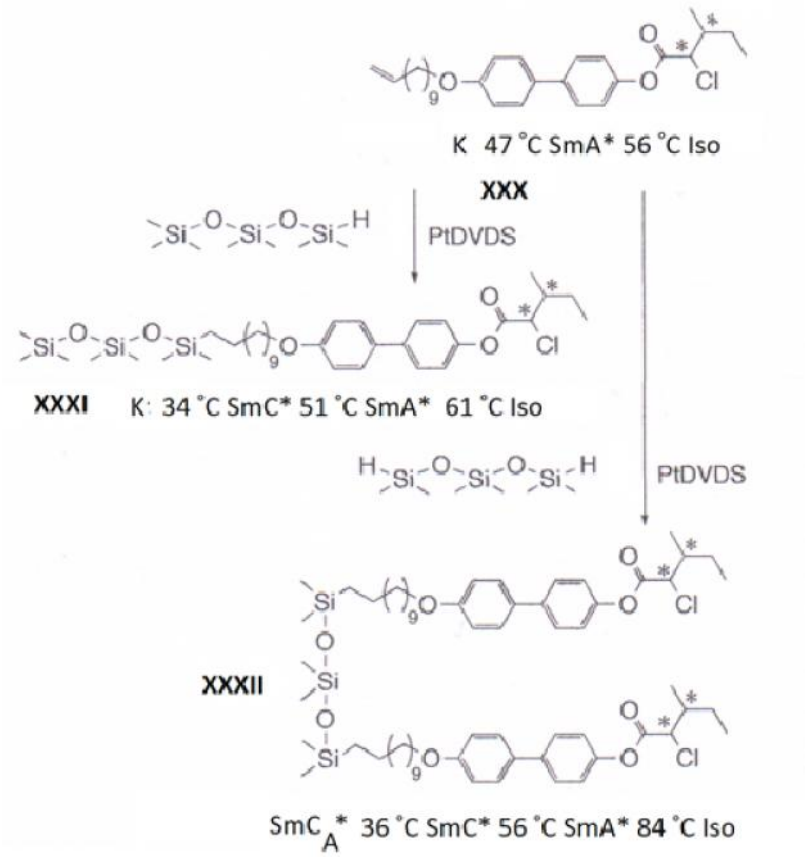
Şekil 2. 33 Zentel ve grubunun sentezlediği bileşikler ve geçiş sıcaklıkları.

Zentel ve grubu yaptığı araştırmada, kiral smektik A'dan, kiral smektik C'ye geçişlerde gözlenen çift kırınımın artmasını, pozisyonel düzenin artması ile oluştuğunu belirtmişlerdir. Tabakalardaki kısalmanın ise, pozisyonel düzenin artması ile oluştuğunu açıklamışlardır. 2004 yılında yayımlanan bu makalede sentezlenen **XXVIII** ve **XXIX** ile ilk defa "*de Vries*" tipi kiral smektik A - kiral smektik C geçişi gösteren polimerler elde edilmiştir. Şekil 2.34'te **XXVIII** ve **XXIX**'e ait tekstürler görülmektedir [71].



Şekil 2. 34 POM tekstürleri; a) 75 ^{o}C'de kiral smektik A gösteren **XXVIII**, b) 40 ^{o}C'de kiral smektik C gösteren **XXVIII**, c) 130 ^{o}C'de kiral smektik A gösteren **XXIX** bileşiği ve d) 95 ^{o}C'de kiral smektik C fazı gösteren **XXIX** bileşiği.

Bir başka araştırmada ise Galli ve arkadaşları, da siloksan içerikli de Vries özelliği gösteren siloksan ve bifenil içerikli sıvı kristal sentezlemişlerdir. Bunların SmC* ve SmA* geçişlerini ve kiral smektik A'dan, kiral smektik C fazına geçiş sırasındaki kırılma açılarını incelemişlerdir [72].



Şekil 2. 35 Galli ve arkadaşları tarafından sentezlenen siloksan içerikli bileşikler ve geçiş sıcaklıkları.

Şekil 2.35'de verilen şemada da görüldüğü gibi Galli ve arkadaşları, **XXX** kiral ve bifenil grubu içeren olefenik uçlu bir sıvı kristalden başlayarak siloksan içerikli monomoleküler bileşik ve dimer sentezlemiştir. Bileşik **XXX**'de sadece kiral smektik A fazı sergilemektedir. Hidrosilasyon reaksiyonu sonucu elde edilen siloksan türevlerinde ise polimorfizm ortaya çıkmıştır. Dimer bileşiği **XXXII**, düşük sıcaklıkta antiferroelektrik çevrilme davranışı gösteren SmC_A* fazına sahiptir.

Galli ve arkadaşları, A. de Vries ve ondan sonra yapılan araştırmalara dayanarak, sentezledikleri siloksan içerikli bileşiklere yönelik yaptıkları çalışma sonucunda, kiral smektik A'dan kiral smektik C'ye geçişi sırasında indüklenmiş bükülme açısını hesaplamış ve "de Vries" özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak, uzun düzenlenmiş tabaka içi bağların büyük ölçüde elimine edildiğini ve bunun sonucu olarak, kırılma açısı yönlerinin tabakadan tabakaya geçerken rastgele dağıldığını bulmuşlardır.

BÖLÜM 3

MATERYAL

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları.

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan	Merck	820499
1,1,3,3-Tetrametildisiloksan	ABCR	AB111418
1-(3-Dimetilaminopropil)-3-etilkarbodiimid hidroklorür	Alfa Aesar	A10807
4-Benziloksifenol	ABCR	AB10700
11-Bromo-1-undekanol	Acros Organics	293440500
11-Bromo-1-undeken	Alfa Aesar	B21489
Aseton	Teknik	-
Benzilklorür	Merck	8.01809
Dietileter	Teknik	-

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Difosforpentaoksit	Merck	100540
Diklorometan	Teknik	-
N,N-Dimetilformamid (DMF)	Merck	103053
N,N'-Disiklohekzilkarbodiimid (DCC)	Merck	802954
Etil alkol	Teknik	-
Etil asetat	Teknik	-
Etil 4-Hidroksibenzoat	Merck	100887
Etil 4’-hidroksi-4-bifenilkarboksilat	Aldrich	101008645
n-Hekzan	Teknik	-
Hidrobromik asit	Merck	10034
Hidroklorik asit	Teknik	-
Kloroform	Teknik	-
Magnezyum sülfat	Merck	106067
Metanol	Teknik	-
(S)-(-)-2-Metil-1-butanol	Fluka	65980
Palladyum karbon (%10)	Alfa-Aesar	A12012
Piridin (extra dry)	Acros Organics	364420010
Potasyum karbonat	Merck	104924
Pt(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloksan kompleks (Karstedt katalizörü)	Aldrich	479519
Seasand extra pure	Merck	107711
Silicajel 60	Merck	109385
Silicajel 60 F254 TLC	Merck	M105554

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
(S)-(-)-ß-Sitronellol	Aldrich	W509205
Sodyum hidroksit	Merck	106498
Sodyum klorür	Teknik	-
Sülfürik asit	Merck	100713
Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat	Sigma-Aldrich	155837
Toluen (extra dry)	Acros Organics	364410010

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Sentezlenen tüm bileşiklerin MS, EA, DSC ölçümleri ve elektrooptik incelemeleri Martin-Luther Üniversitesi'nde (Halle-Wittenberg, Almanya) yapılmıştır. Bileşiklerin NMR analizleri ve polarizasyon mikroskobu ile yapılan çalışmalar, YTÜ ve Martin-Luther Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları aşağıda verilen analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır:

3.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR):

^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve ^{29}Si-NMR spektrumları, kloroform-D ($CDCl_3$) içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile, Varian Unity 400 (Martin-Luther Üniversitesi, Halle-Wittenberg, Almanya) ve Bruker Avance III 500 (Yıldız Teknik Üniversitesi) spektrometreleri kullanılarak alınmıştır.

3.2.2 Kütle Spektroskopisi (MS):

Varian MAT 711 veya Inctectra GmbH, AMD 402 spektrometreleri kullanılarak, molekül ağırlıkları 1000 g/mol'den büyük olmayan bileşiklerin kütle spektrumları elde edilmiştir.

3.2.3 Elemental Analiz (EA):

Mikro analizler (EA) için Leco CHNS-932 Elemental Analiz Cihazı kullanılmıştır.

3.2.4 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

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

Sıvı kristal özelliğe sahip ürünlerin mesomorfik özelliklerini karakterize edebilmek için aşağıda verilen yöntemlerden yararlanılmıştır:

3.2.5 Polarizasyon Mikroskobu (PM):

Sentezlenen yeni mesogenlerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuarı'nda ''Leitz Laborlux 12 Pol'' polarizasyon mikroskobu, "Leica DFC295" dijital kamera ve ''Linkam TMS93'' sıcaklık kontrollü ''Linkam TMS 600'' ve "Mettler Toledo FP82HT" ısıtma plakaları ve Martin-Luther Üniversitesi'nde ''Nikon Optiphot Polarizasyon mikroskobu'', ''Nikon Coolpix 995'' dijital kamera, ''Mettler FP 90'' ısıtma plakası kullanılarak incelenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri ''Perkin-Elmer DSC-7'' diferansiyel tarama kalorimetresi ve Yalova Üniversitesi'nde üretici firması Tetra olan "PolyScience" soğutma üniteli "SEIKO 7020" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 $Kmin^{-1}$) elde edilmiştir.

3.2.6 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC):

Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri ''Perkin-Elmer DSC-7'' diferansiyel tarama kalorimetresi ve Yalova Üniversitesi'nde üretici firması Tetra olan "PolyScience" soğutma üniteli "SEIKO 7020" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 $Kmin^{-1}$) elde edilmiştir.

3.2.7 Elektrooptik İncelemeler:

Elde edilen yeni mesogenlerin sergilediği mesofaz tipi dikkate alınarak, incelenmesi uygun olanların elektriksel alanda *"switching"* davranışının (ferro- veya antiferroelektrik) araştırılması için; öncelikle sıvı kristal bileşik ITO kaplı iki cam plakadan oluşan 1 cm^2 yüzey alanına sahip ve 6 µm kalınlığındaki hücreler içerisine

kapiler kuvvet etkisiyle doldurularak örnek hazırlanmış ve polarizasyon mikroskopu, ısıtma tablası ve dijital kamera ile bağlantılı olan; ‘‘TDS 2014 Tektronix osiloskop’’, ‘‘33220 A Agilent Fonksiyon Jeneratörü (AC/DC)’’ ve ‘‘Typ 1425 FLC Elektronics’’ rezistanstan oluşan sistem kullanılmıştır. Böylece sıvı kristal numunesinin optik değişimleri eş zamanlı olarak gözlemlenmiş ve bu sisteme bağlı olan bilgisayar, bilgilerin toplanmasını ve ayrıntılı değerlendirilmesini sağlamıştır.

BÖLÜM 4

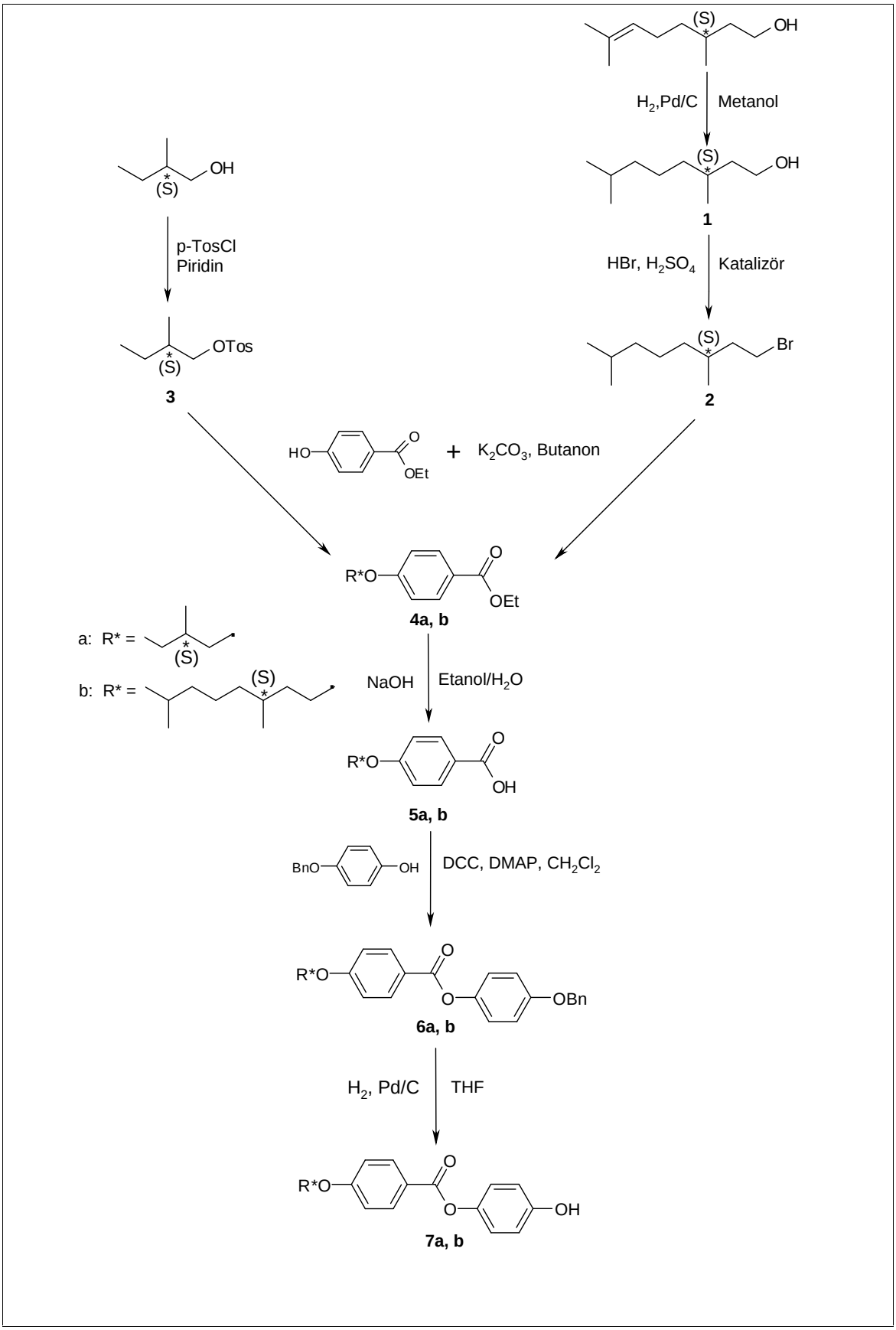
DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Sentez ve Karakterizasyon

4.1.1 4-Hidroksifenil-4'-(Alkoksi) Benzoat Bileşiklerinin Sentezi

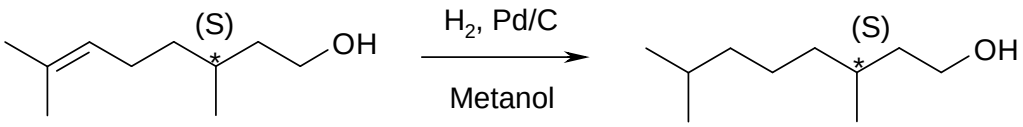
Kiral kalamitik sıvı kristal moleküllerinin sentezi için gerekli olan fenol türevlerinin eldesi, Şekil 4.1'de verilen sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kiral kalamitik bileşikler **7a, b** ve ara ürünlerin yapısı (**1**-**6**) ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 4.1-4.20).



Şekil 4. 1 4-Hidroksifenil 4-(alkoksi)benzoat bileşiklerinin sentez şeması.

4.1.1.1 (S)-3,7-Dimetiloktanol (1) Bileşiğinin Sentezi [73] ($C_{10}H_{22}O$; 158.29 g/mol):



1

Reaktifler

70 mmol (S)-(-)-β-sitronellol

Pd/C katalizörü (%10 Pd)

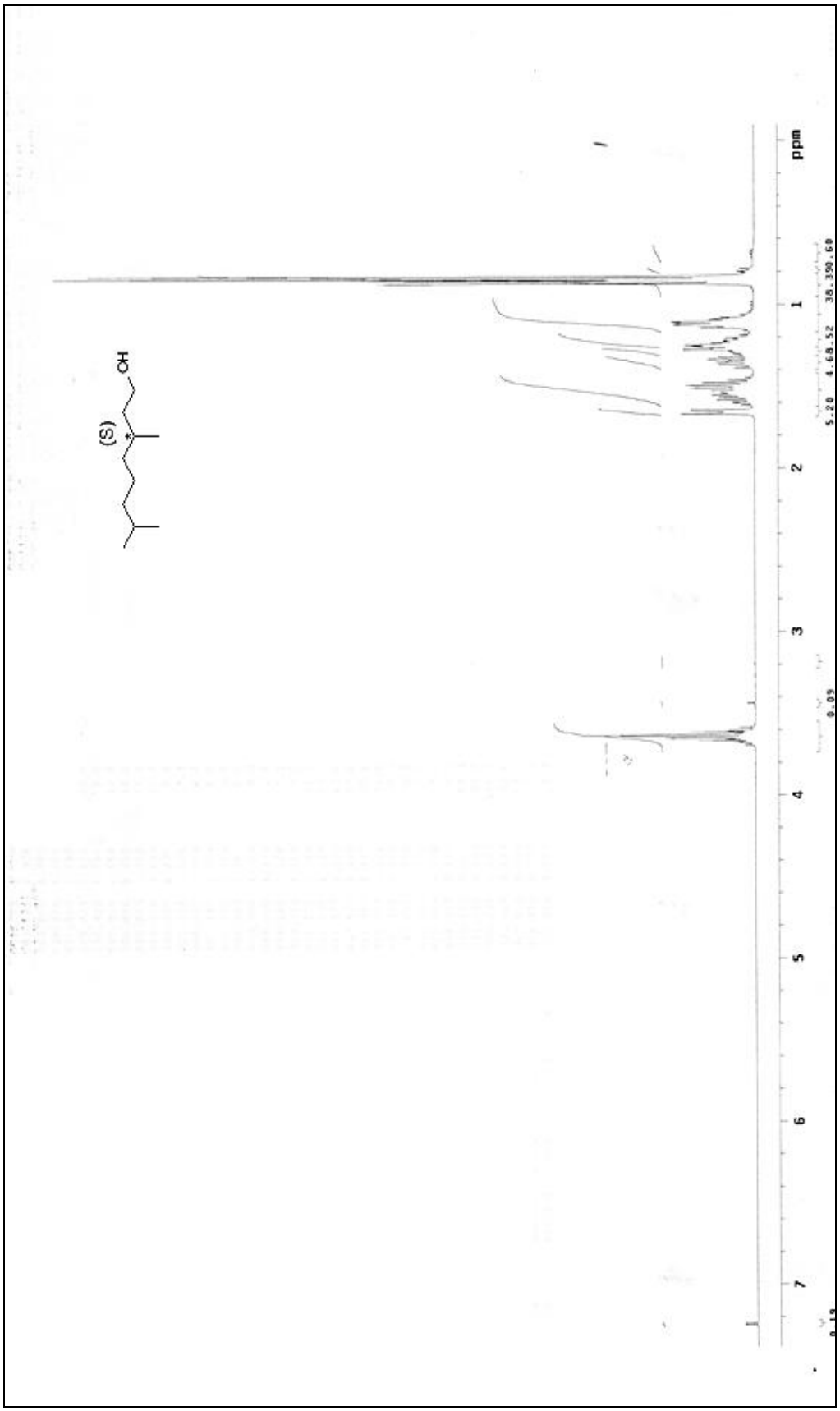
75 ml Metanol

(S)-3,7-Dimetiloktanol (**1**) bileşiğinin sentezi için, 70 mmol (S)-(-)-β-sitronellol metanolde çözülür. Argon atmosferi altında katalitik miktar Pd/C katalizörü eklenir ve reaksiyon karışımından H_2 gazı geçirilir. Reaksiyon karışımı H_2 atmsferinde 60 ^{o}C'de ve 4 bar basınçta (hidrojen basıncı) 17 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Elde edilen karışımdaki katalizör silikajelden süzülür ve metanol ile yıkanır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan) yapılarak saflaştırılır.

Verim: 9.42 g (% 85) açık sarı yağımsı sıvı.

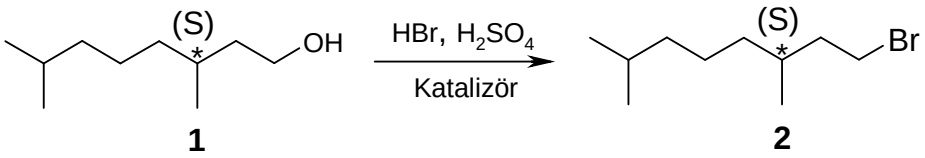
Sentezlenen Bileşik **1**'in yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.2).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.69-3.59 (m; 2H, OC<u>H</u>$_2$), 1.66-1.64 (m; 1H, CH), 1.61–1.45, 1.39-1.06 (2m; 9H, CH, 4CH_2), 0.86 (d; *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH_3), 0.84 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2CH_3).



Şekil 4. 2 Bileşik **1**'in ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.1.2 (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (2) Bileşiğinin Sentezi [74] ($C_{10}H_{21}Br$; 221.18 g/mol):



1 **2**

Reaktifler:

60 mmol (S)-3,7-Dimetiloktanol

6 ml H_2SO_4

40 ml % 48'lik HBr

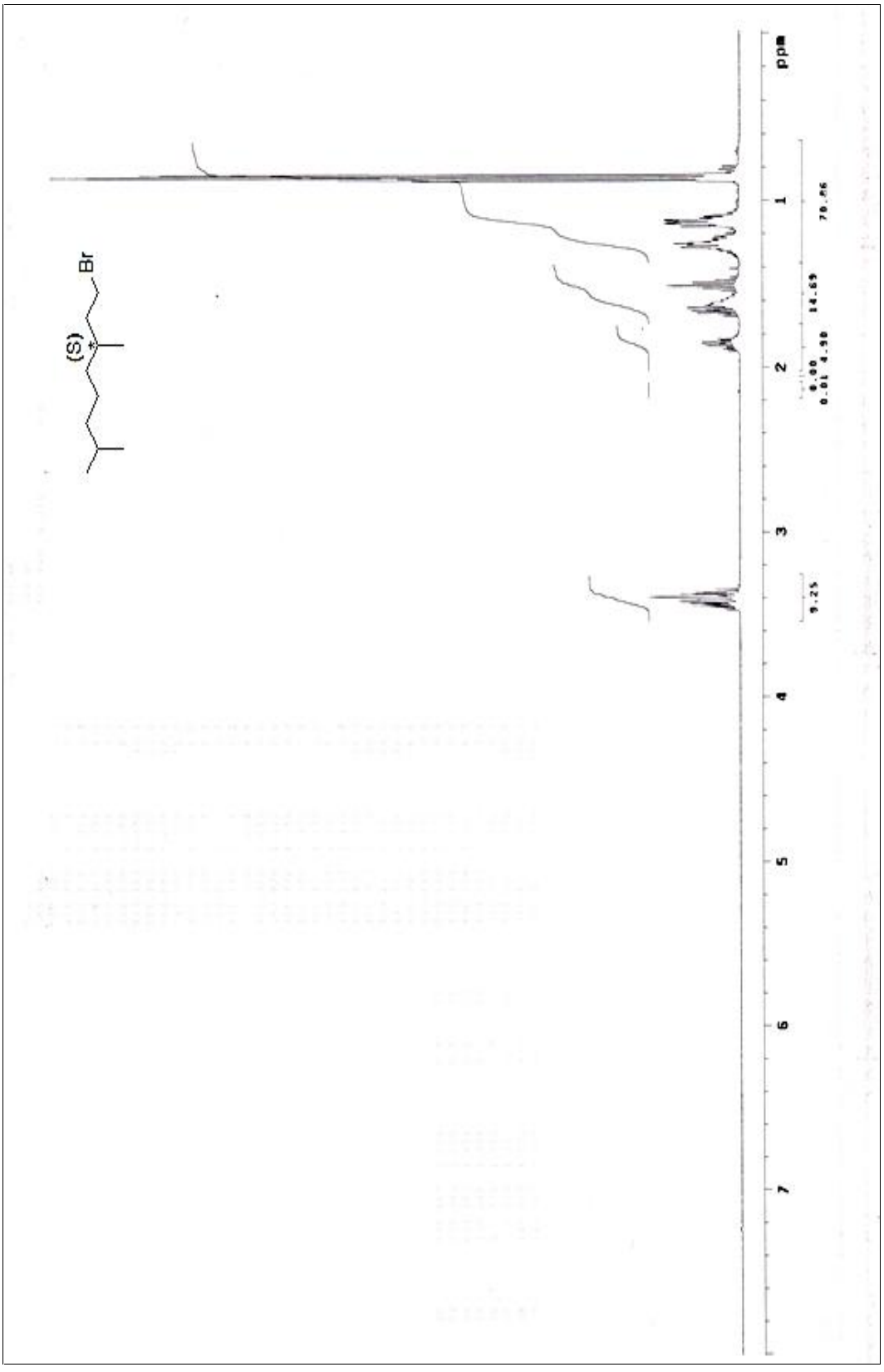
0.6 g Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat

(S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (**2**) bileşiğinin sentezi için (S)-3,7-Dimetiloktanol üzerine (% 48'lik) HBr ve H_2SO_4 eklendikten sonra, 0.6 g Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat ilave edilerek geri soğutucu altında 20 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Ham ürün hekzan ile alınarak silikajel üzerinden süzülür. Hekzan döner buharlaştırıcıda uçurulur. Çözücüsü uçurulan kısıma kloroform-tuzlu su ile ekstraksiyon yapılır, $MgSO_4$ ile kurutulur ve çözücü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi yapılarak saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan).

Verim: 10.2 g (% 81), açık sarı kıvamlı sıvı.

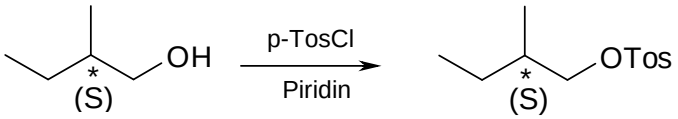
Sentezlenen Bileşik **2**'nin yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.3).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.47-3.35 (m, 2H, C<u>H</u>$_2$Br), 1.90-1.83 (m, 1H, CH), 1.69-1.45, 1.31-1.09 (2m; 9H, CH, 4CH_2), 0.88-0.84 (m; 9H, 3CH_3).



Şekil 4. 3 Bileşik **2**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.1.3 (S)-2-Metilbutil-4-metilbenzensülfonat (3) Bileşiğinin Sentezi [75] ($C_{12}H_{18}O_3S$; 242.33 g/mol):



Reaktifler:

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

96 mmol p-Toluensülfonil klorür

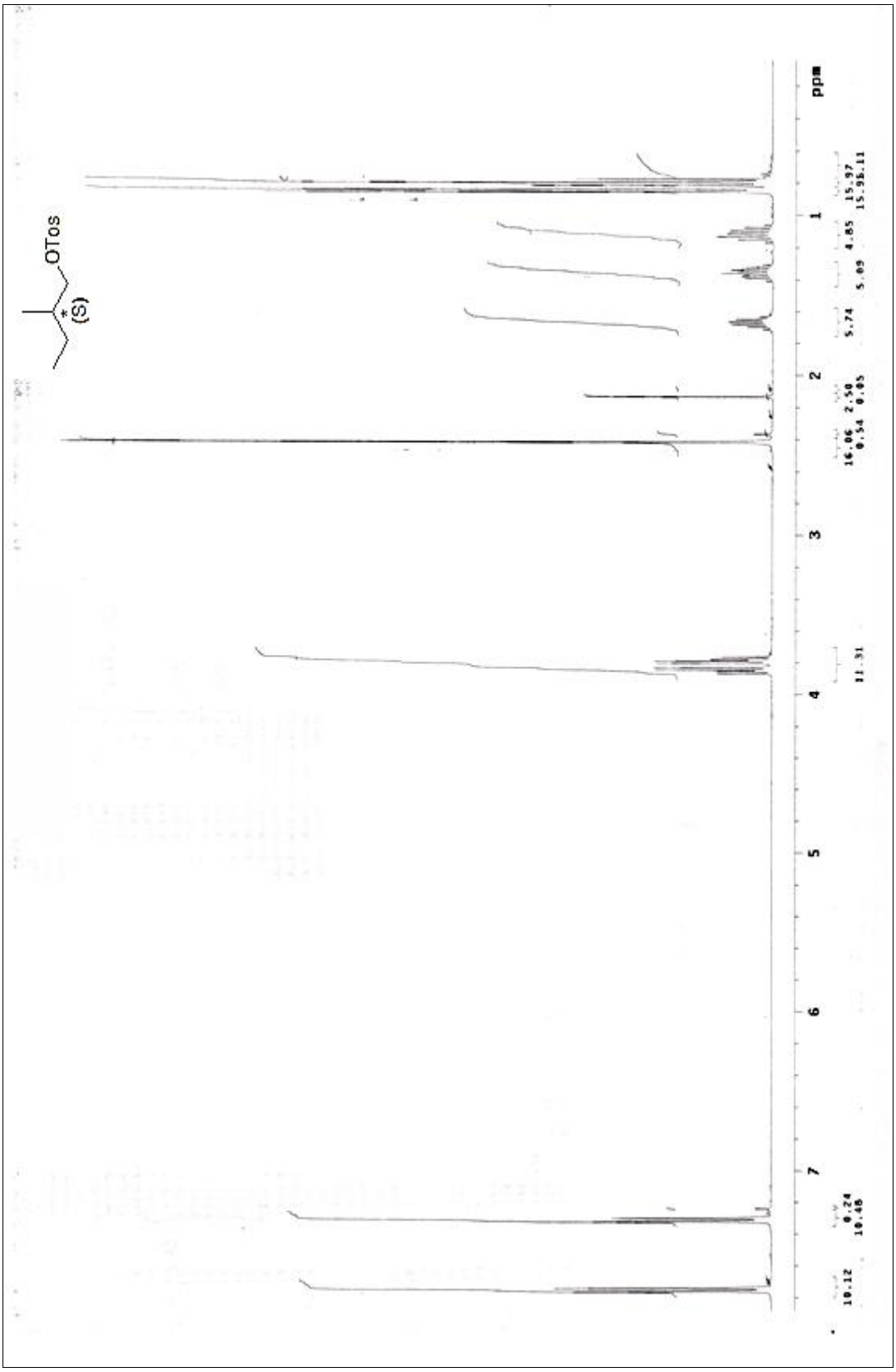
100 ml piridin

(S)-2-Metilbutil-4-metilbenzensülfonat (**3**) bileşiğinin sentezi için, alkolün piridin içerisindeki çözeltisi buz banyosuna alınır ve 0 °C'de üzerine kısım kısım p-tosilklorür eklenir ve 48 saat karıştırılır. Elde edilen madde beher içindeki buzlu suya 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 $MgSO_4$ üzerinden kurutulur ve çözücüsü vakum altında döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Verim: 11 g (% 57), açık sarı yağımsı sıvı.

Sentezlenen Bileşik **3**'ün yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.4).

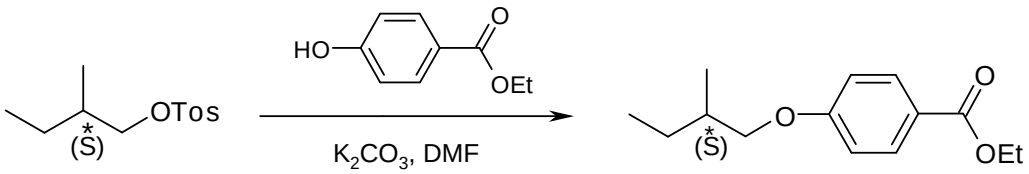
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.75 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 3.85, 3.79 (2dd, her biri *J* ≈ 9.3 Hz ve *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH_2), 2.42 (s; 3H, CH_3), 1.72-1.61 (m; 1H, CH), 1.41-1.30, 1.17-1.06 (2m; 2H, CH_2), 0.85 (d, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3), 0.80 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH_3).



Şekil 4. 4 Bileşik 3'ün ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.1.4 Etil 4-Alkoksi benzoat (4a, b) Bileşiklerinin Sentezi

Etil 4-((S)-2-metilbutoksi)benzoat (4a) [76] ($C_{14}H_{20}O_3$; 236.31g/mol):



3 **4a**

Reaktifler:

26 mmol (S)-2-Metilbutil-4-metilbenzensülfonat (**3**)

23 mmol Etil 4-hidroksi benzoat

26 mmol K_2CO_3

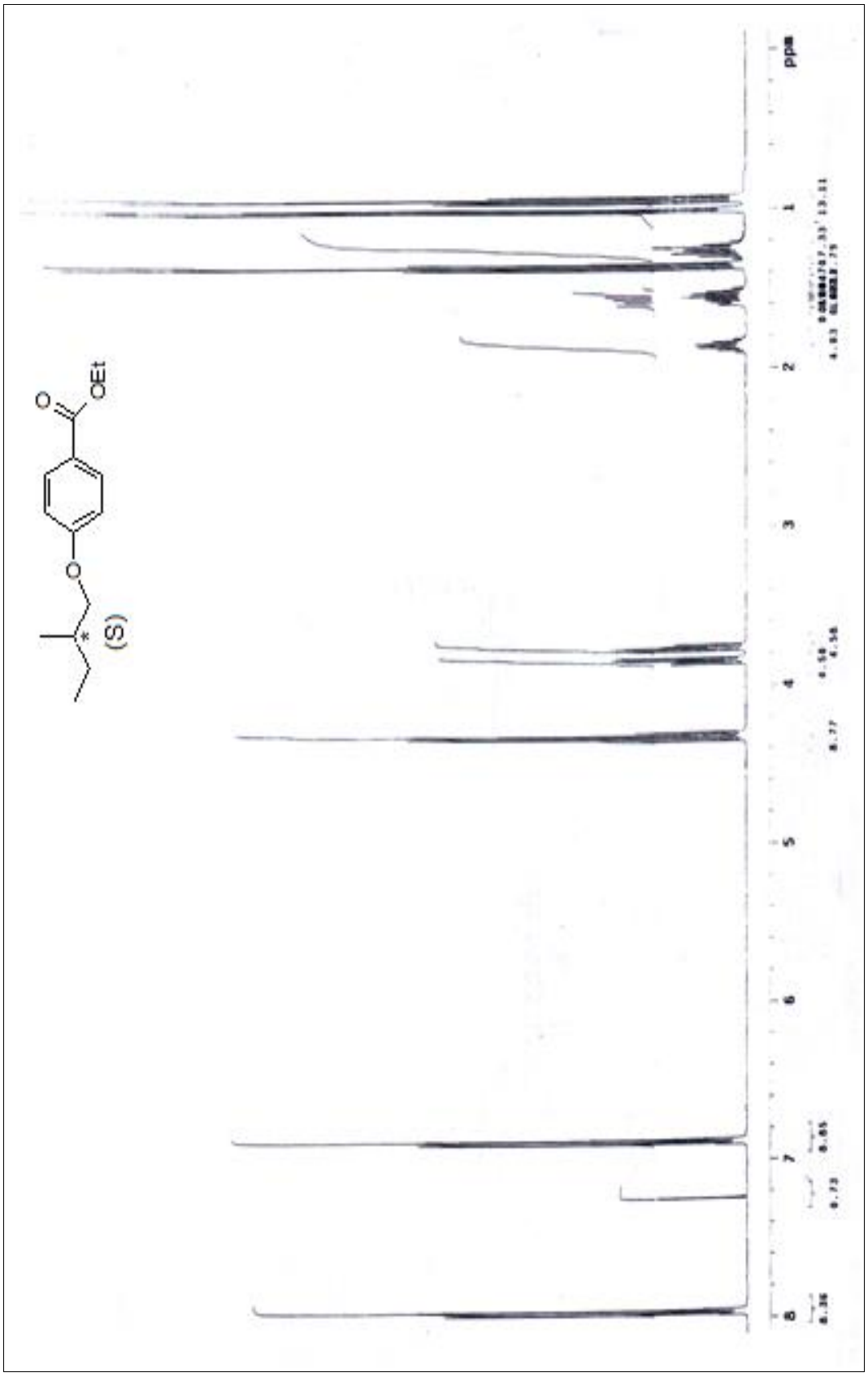
50 ml DMF

Etil 4-((S)-2-metilbutoksi)benzoat (**4a**) eldesi için, DMF çözeltisi içindeki Etil 4-hidroksibenzoat, K_2CO_3 ve (S)-2-Metilbutil-4-metilbenzensülfonat bileşiği (**3**) argon atmosferinde geri soğutucu altında 150 °C'de 5-6 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA (20:1)).

Verim: 3.80 g (% 74) sarı yağımsı sıvı.

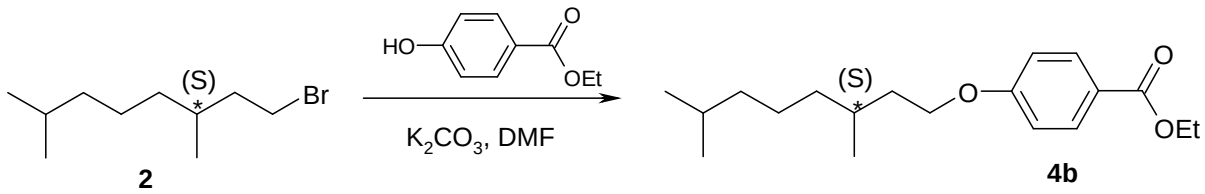
Sentezlenen Bileşik **4a**'nın yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.5).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; COOC<u>H</u>$_2$), 3.85, 3.76 (2dd, her biri *J* ≈ 9.0 Hz ve *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH_2), 1.89-1.83 (m; 1H, CH), 1.60-1.52, 1.30-1.23 (2m; 2H, CH_2), 1.36 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH_2C<u>H</u>$_3$), 1.00 (d, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3), 0.93 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH_3).



Şekil 4. 5 Bileşik **4a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu.

Etil 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (4b) [77] ($C_{19}H_{30}O_3$; 306.44 g/mol):



2 **4b**

Reaktifler:

26 mmol (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (**2**)

23 mmol Etil 4-hidroksi benzoat

26 mmol K_2CO_3

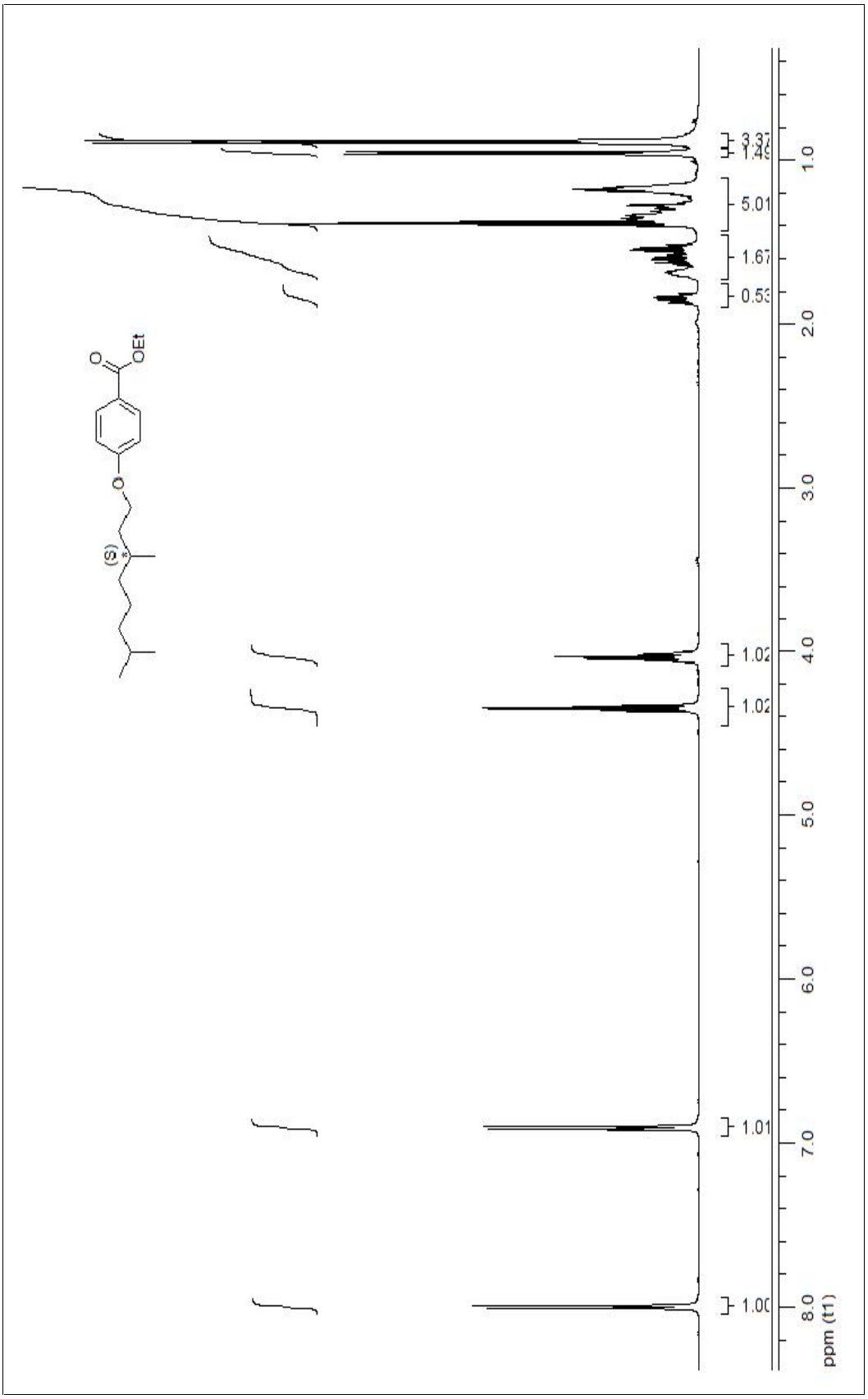
50 ml DMF

Etil 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (**4b**) eldesi için, (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (**2**), Etil 4-hidroksibenzoat ve K_2CO_3, DMF'de çözülerek Argon atmosferinde, geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür ve kloroform ile yıkanır. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA (20:1))

Verim: 5.97 g (% 75) sarı yağımsı sıvı.

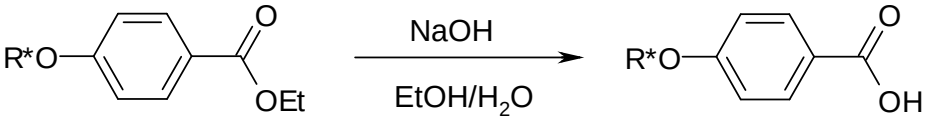
Sentezlenen Bileşik **4b**'nin yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.6).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.00 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.35 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, $COOC\underline{H}_2$), 4.07-4.02 (m; 2H, OCH_2), 1.88-1.82 (m; 1H, CH), 1.72-1.50, 1.36-1.17 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 1.38 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, $OCH_2C\underline{H}_3$), 0.96 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH_3), 0.89 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 6H, $2CH_3$).



Şekil 4. 6 Bileşik **4b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.1.5 4-Alkoksibenzoik Asit (5a, b) Bileşiklerinin Sentezi



4a, b **5a, b**

Reaktifler:

15 mmol Etil 4-(alkoksi)benzoat (**4a**, **b**)

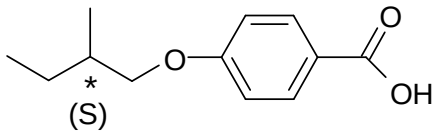
30 mmol 10 N NaOH

30 ml Etanol

4-Alkoksibenzoik asit (**5a, b**) bileşiklerinin eldesi için, Etil 4-alkiloksibenzoat (**4a**, **b**) etanolde çözülür ve üzerine NaOH çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında 5 saat kaynatılır. Reaksiyon TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Sıcak çözelti 100 ml suya dökülerek HCl (% 10'luk) ilavesi ile pH'ı 1 olarak ayarlanır. Oluşan çökelti su yardımı ile krozeden süzülür ve etanolden kristallendirilir.

Sentezlenen Bileşik **5a, b**'nin yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.7 ve 4.8).

4-((S)-2-Metilbutoksi) benzoik asid (5a) [78] ($C_{12}H_{16}O_3$; 208.26 g/mol):

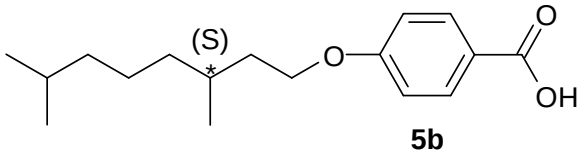


5a

Verim: 2 g (% 96) beyaz kristal.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.02 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.28 (s; COOH), 3.87, 3.79 (2dd, her biri *J* ≈ 9.0 Hz ve *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH_2), 1.92-1.83 (m; 1H, CH), 1.59-1.50, 1.33-1.21 (2m; 2H, CH_2), 1.01 (d, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3), 0.94 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH_3).

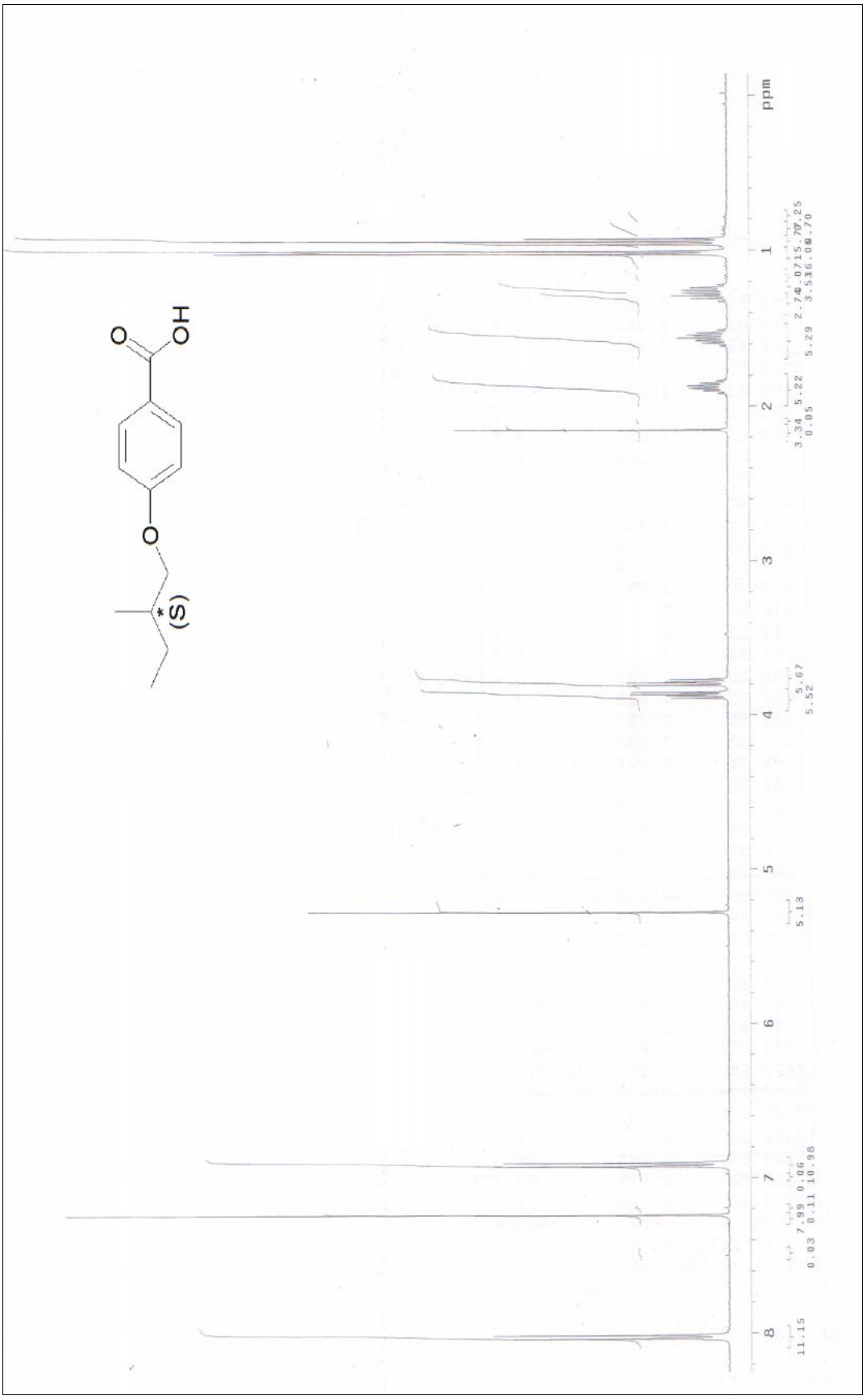
4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi) benzoik asit (5b) [79] ($C_{17}H_{26}O_3$; 278.39 g/mol)



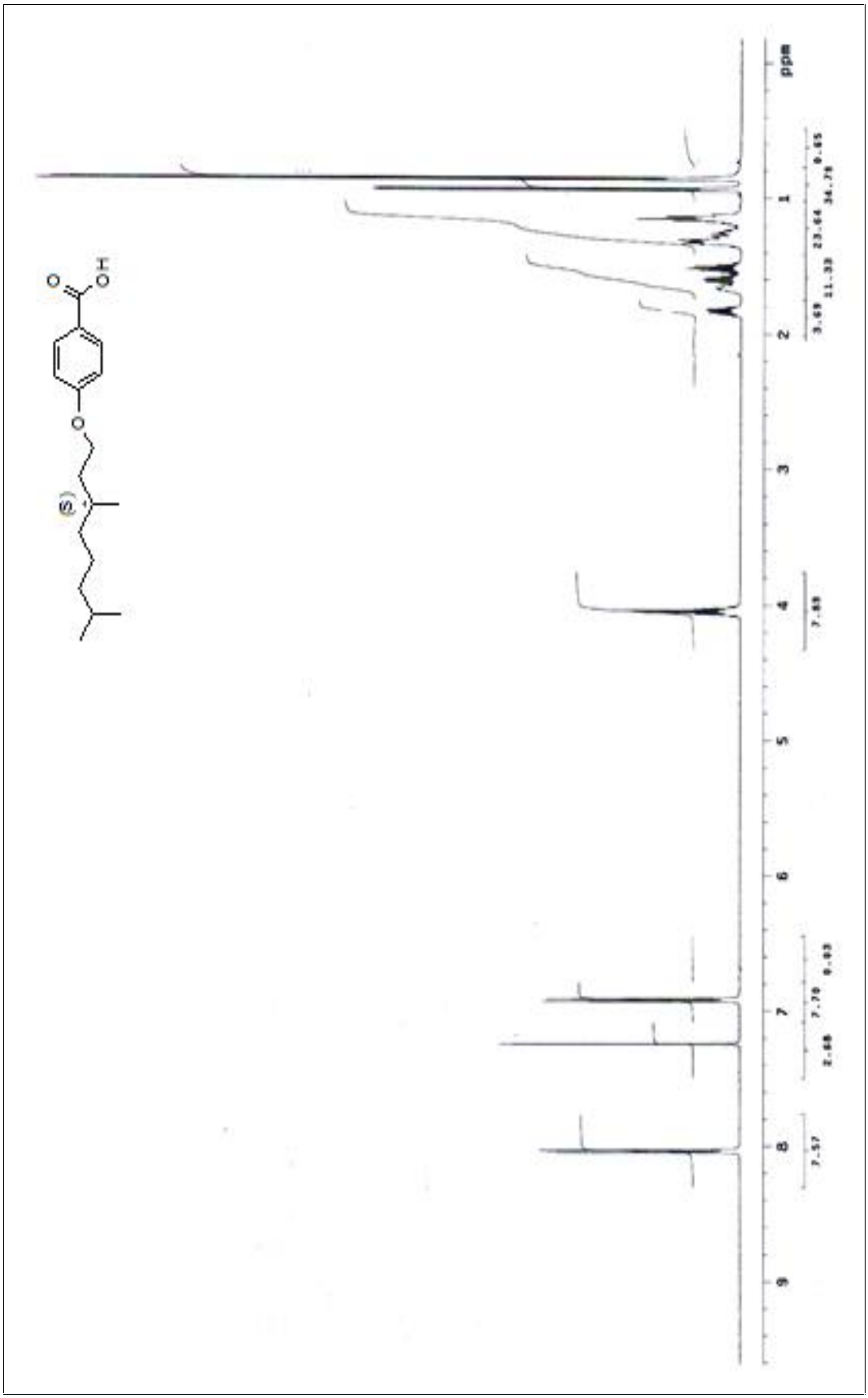
5b

Verim: 3.13 g (% 75) beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.03 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.07-4.02 (m; 2H, OCH_2), 1.85-1.79 (m; 1H, CH), 1.67-1.48, 1.34-1.12 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.93 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH_3), 0.85 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH_3).

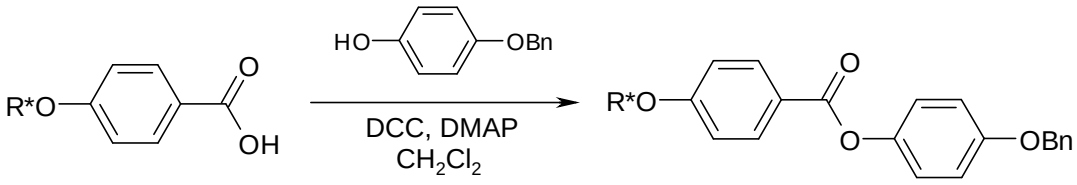


Şekil 4. 7 Bileşik **5a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 4. 8 Bileşik **5b**'nın ^{1}H-NMR spektrumu.

4.1.1.6 4-Benziloksifenil-4-(alkoksi)benzoat (6a, b) Bileşiklerinin Sentezi



5a, b **6a, b**

Reaktifler:

13 mmol 4-(Alkoksi)benzoik asid (**5a**, **b**)

15.2 mmol 4-Benziloksifenol

18 mmol DCC

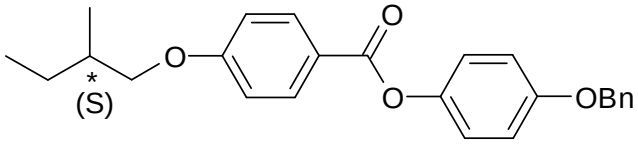
1.34 mmol DMAP

100 ml kuru CH_2Cl_2

4-Benziloksifenil-4-(alkiloksi)benzoat (**6a, b**) bileşiklerinin sentezi için, 4-(Alkoksi)benzoik asid (**5a, b**) CH_2Cl_2'da çözülerek üzerine 4-Benziloksifenol, DCC, DMAP ilave edilir ve argon atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajelden süzülür, CH_2Cl_2 ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, kloroform) yapılarak ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen Bileşik **6a, b**'nin yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.9-4.14).

4-Benziloksifenil-4-((S)-2-metilbutoksi)benzoat (6a) [80] ($C_{25}H_{26}O_4$; 390.47 g/mol):



6a

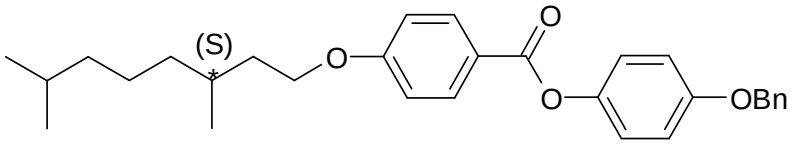
Verim: 2.6 g (% 70), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.12 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.46–7.33 (m; 5 Ar-H), 7.11 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 5.07 (s; 2H, O$C\underline{H}_2$-Ar) 3.90, 3.82 (2dd, her biri *J* ≈ 9.0 ve *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH_2), 1.91–1.86 (m; 1H, CH), 1.64–1.55, 1.33–1.26 (2m; 2H, $C\underline{H}_2CH_3$), 1.04 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H , CH_3), 0.97 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.25 (s; CO), 163.61, 156.38, 144.75, 136.88, 121.59 (5s; 5 Ar-C), 132.17, 128.58, 127.98, 127.45, 122.54, 115.48, 114.26 (7d; 13 Ar-CH), 73.08, 70.45 (2t; 2 OCH_3), 34.62 (d; CH), 26.08 (t; CH_2), 16.47, 11.27 (2q; 2 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 390 (98) [M^+]; 191 (100) [M^+-$C_{13}H_{11}O_2$], 121 (100) [$C_7H_5O_2$], 91 (99) [COH_2].

4-Benziloksifenil-4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (6b) ($C_{30}H_{36}O_4$; 460.61 g/mol):



6b

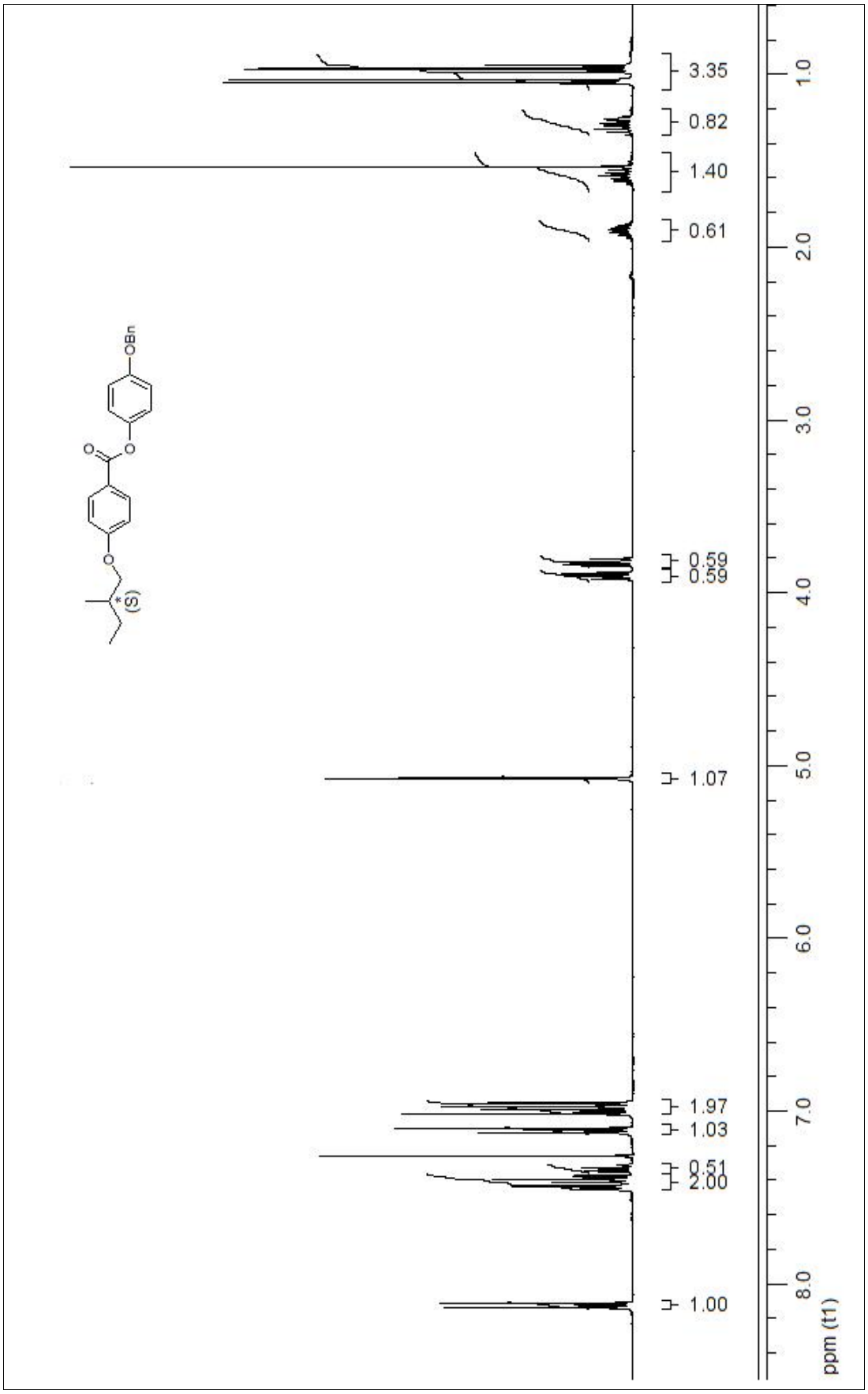
Verim: 4.49 g (% 75) beyaz kristal.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.05 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.38-7.26 (m; 5 Ar-H), 7.25 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; Ar-H), 7.04 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.93 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.89 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.00 (s; 2H, O$C\underline{H}_2$-Ar) 4.04-3.97 (m, 2H, OCH_2), 1.82-1.76 (m, 1H, CH), 1.64-1.58, 1.57 -1.07 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.89 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH_3), 0.81 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH_3).

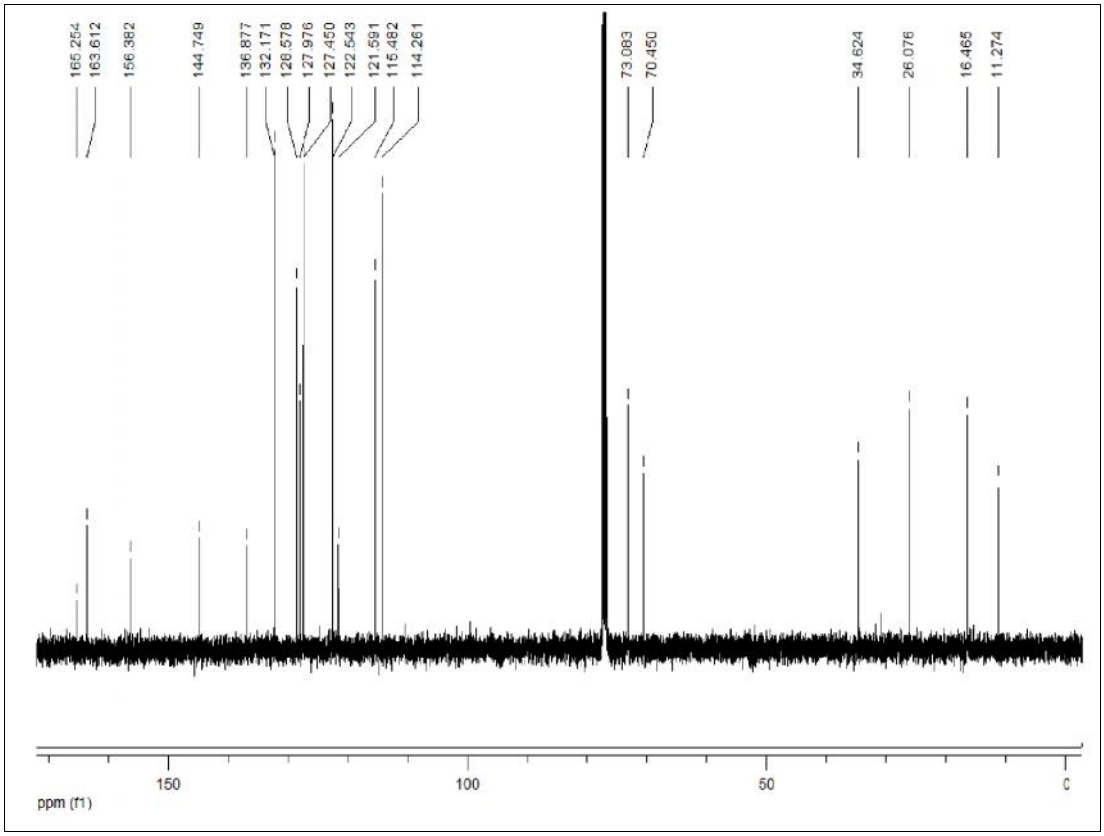
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.29 (s; CO), 163.27, 156.44, 144.79, 136.93, 121.68 (5s; 5 Ar-C), 132.23, 128.62, 128.02, 127.50, 122.59, 115.53, 114.30 (7d; 13 Ar-

CH), 70.49, 66.69 (2t; 2 OCH_2), 39.25, 37.28, 36.04, 24.67 (4t; 4 CH_2), 29.86, 27.99 (2d; 2 CH), 22.71, 22.61, 19.66 (3q; 3 CH_3).

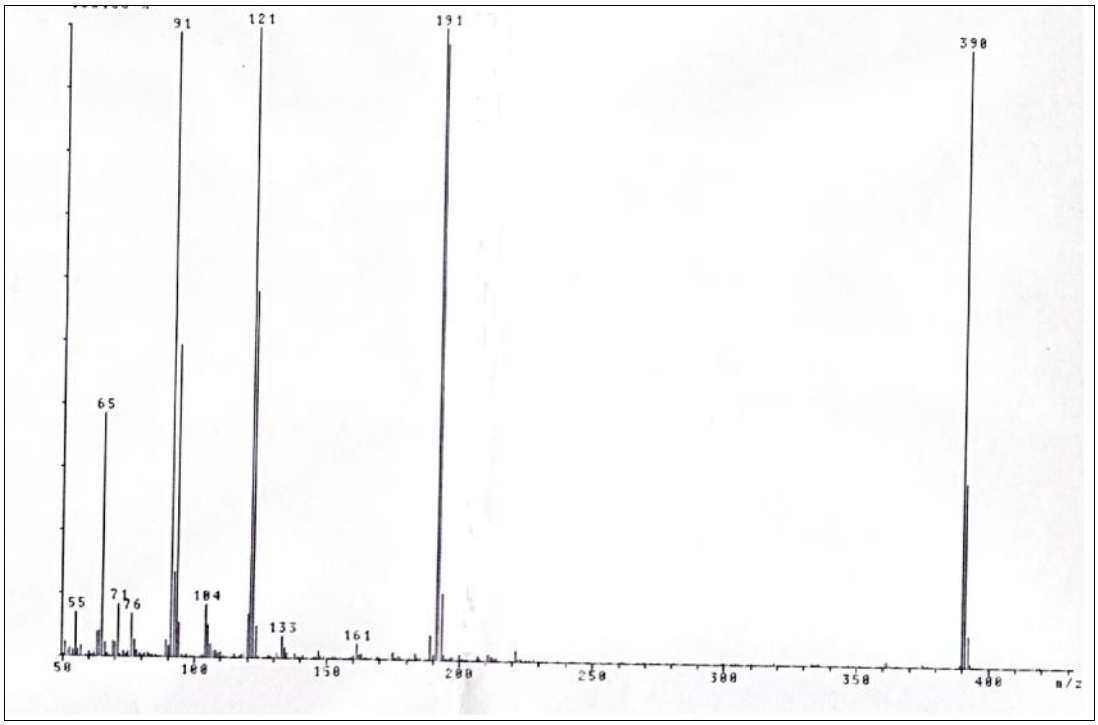
MS (EI): m/z (%) = 460 (40) [M^+]; 261 (100) [M^+-$C_{13}H_{11}O_2$], 121 (99) [$C_7H_5O_2$]



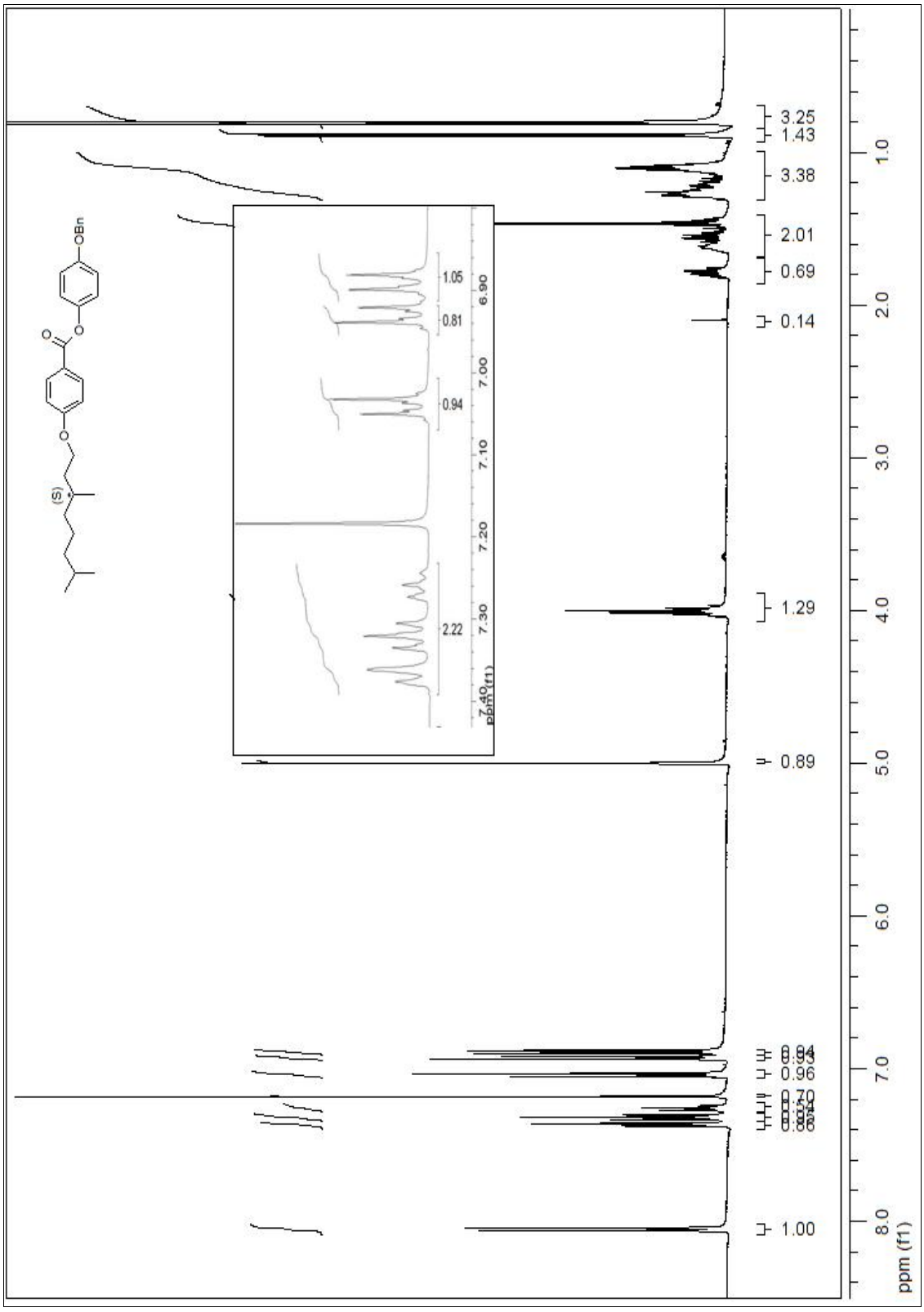
Şekil 4. 9 Bileşik **6a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu.



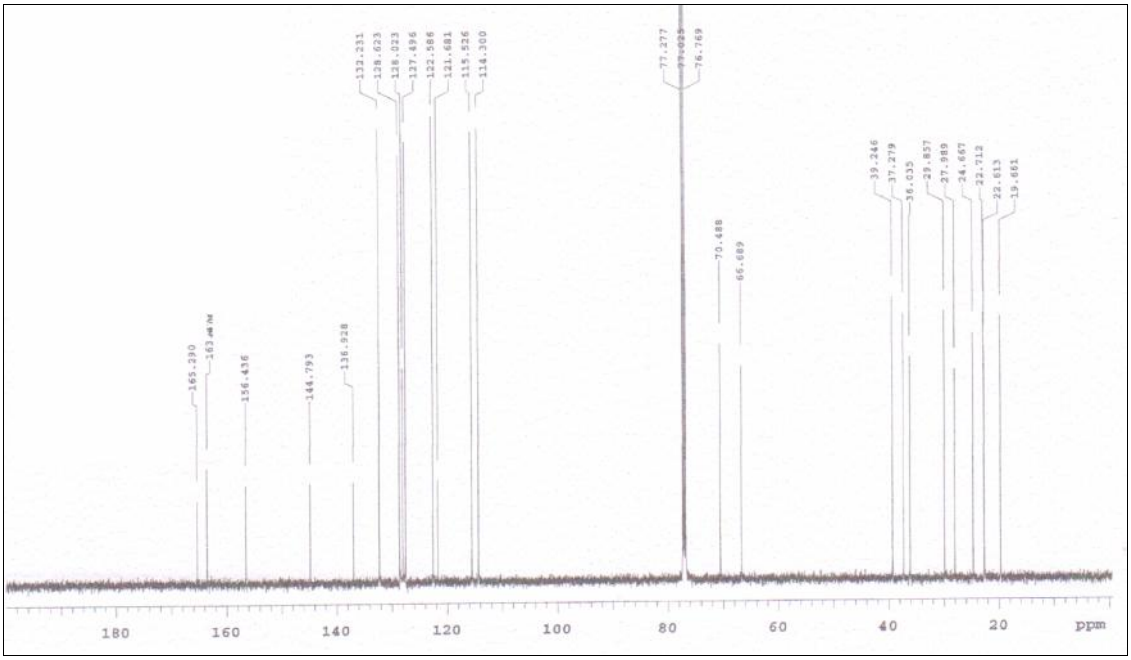
Şekil 4. 10 Bileşik **6a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu.



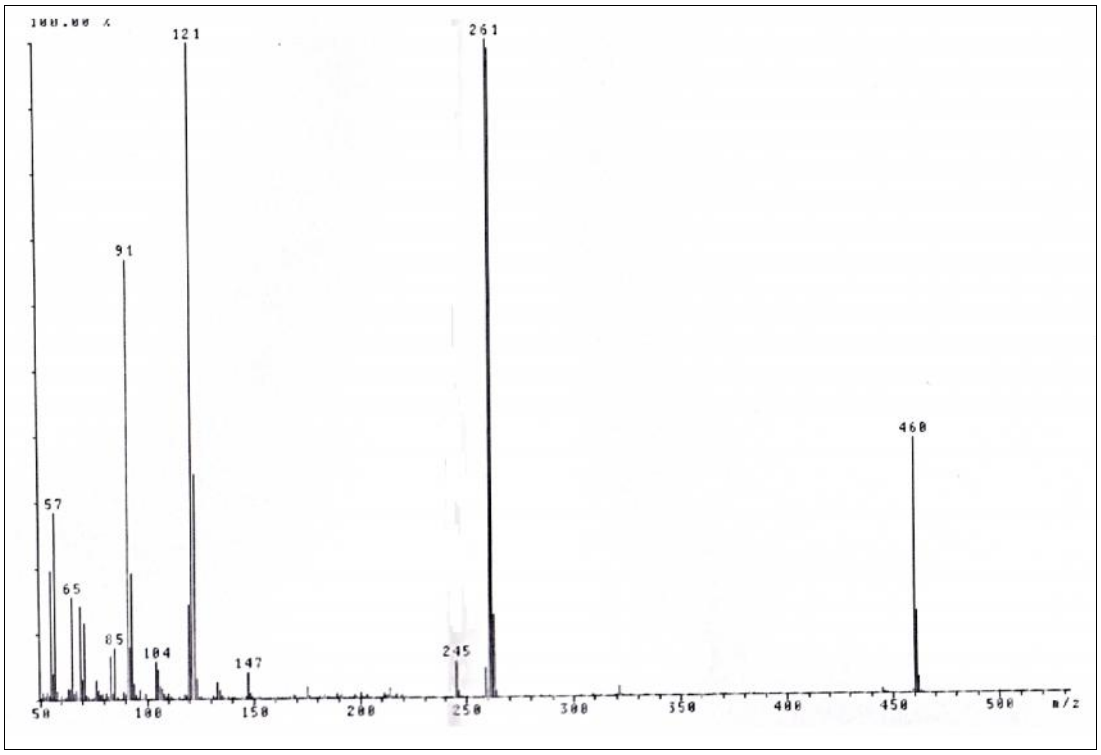
Şekil 4. 11 Bileşik **6a**'nın MS spektrumu.



Şekil 4. 12 Bileşik **6b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

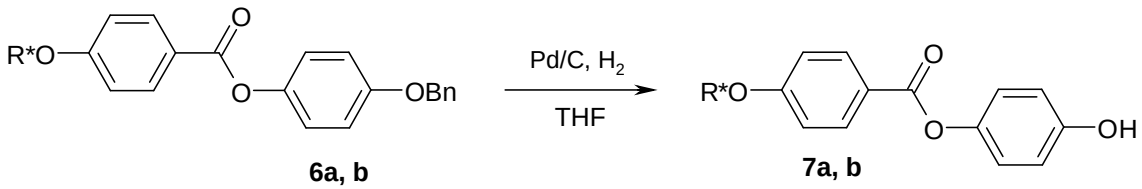


Şekil 4. 13 Bileşik **6b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.



Şekil 4. 14 Bileşik **6b**'nin MS spektrumu.

4.1.1.7 4-Hidroksifenil-4-(alkoksi)benzoat (7a, b) Bileşiklerinin Sentezi



6a, b **7a, b**

Reaktifler:

9 mmol 4-Benziloksifenil-4-(alkoksi)benzoat (**6a**, **b**)

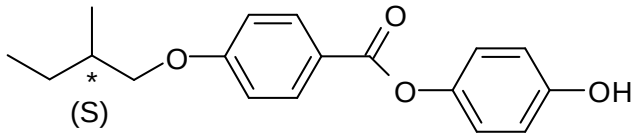
Pd/C (% 10 Pd)

50 ml kuru THF

4-Hidroksifenil-4-(alkoksi)benzoat (**7a**, **b**) bileşiklerini elde etmek için, 4-benziloksifenil-4-(alkoksi)benzoat (**6a**, **b**) THF içerisinde çözülür. Argon atmosferi altında katalitik miktarda Pd/C katalizörü eklenir ve reaksiyon karışımından H_2 gazı geçirilir. Reaksiyon karışımı H_2 atmosferinde 50 °C'de ve 4 bar basınçta (hidrojen basıncı) 17 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımındaki katalizör silikajelden süzülür ve THF ile yıkanır. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, diklorometan) ve hekzan ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen Bileşik **7a, b**'nin yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.15-4.20).

4-Hidroksifenil-4-((S)-2-metilbutoksi)benzoat (7a) [81] ($C_{18}H_{20}O_4$, 300.35 g/mol):



7a

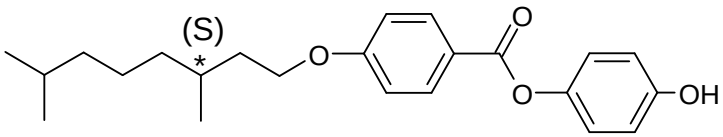
Verim: 2.6 g (%95), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.06 (d, *J* ≈ 9 Hz; 2 Ar-H), 6.98 (m, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.89 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.76 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.87 (s; OH), 3.84, 3.75 (2dd, her biri *J* ≈ 6 Hz ve *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 1.88-1.79 (m; 1H, CH), 1.64-1.54, 1.31-1.24 (2m; 2H, CH_2), 0.92 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH_3), 0.90 (t, *J* ≈ 7.6 Hz; 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.45 (s; CO), 163.66, 153.18, 144.56, 121.51 (4s; 4 Ar-C), 132.20, 121.68, 115.99, 114.28 (4d; 8 Ar-CH), 73.09 (t; OCH_2), 34.62 (d; CH), 26.07 (t; CH_2), 16.46, 11.27 (2q; 2 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 300 (58) [M^+], 191 (100) [M^+-$C_6H_5O_2$], 121 (98) [$C_7H_5O_2$].

4-Hidroksifenil-4-((S)- 3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (7b) ($C_{23}H_{30}O_4$; 370.48 g/mol)



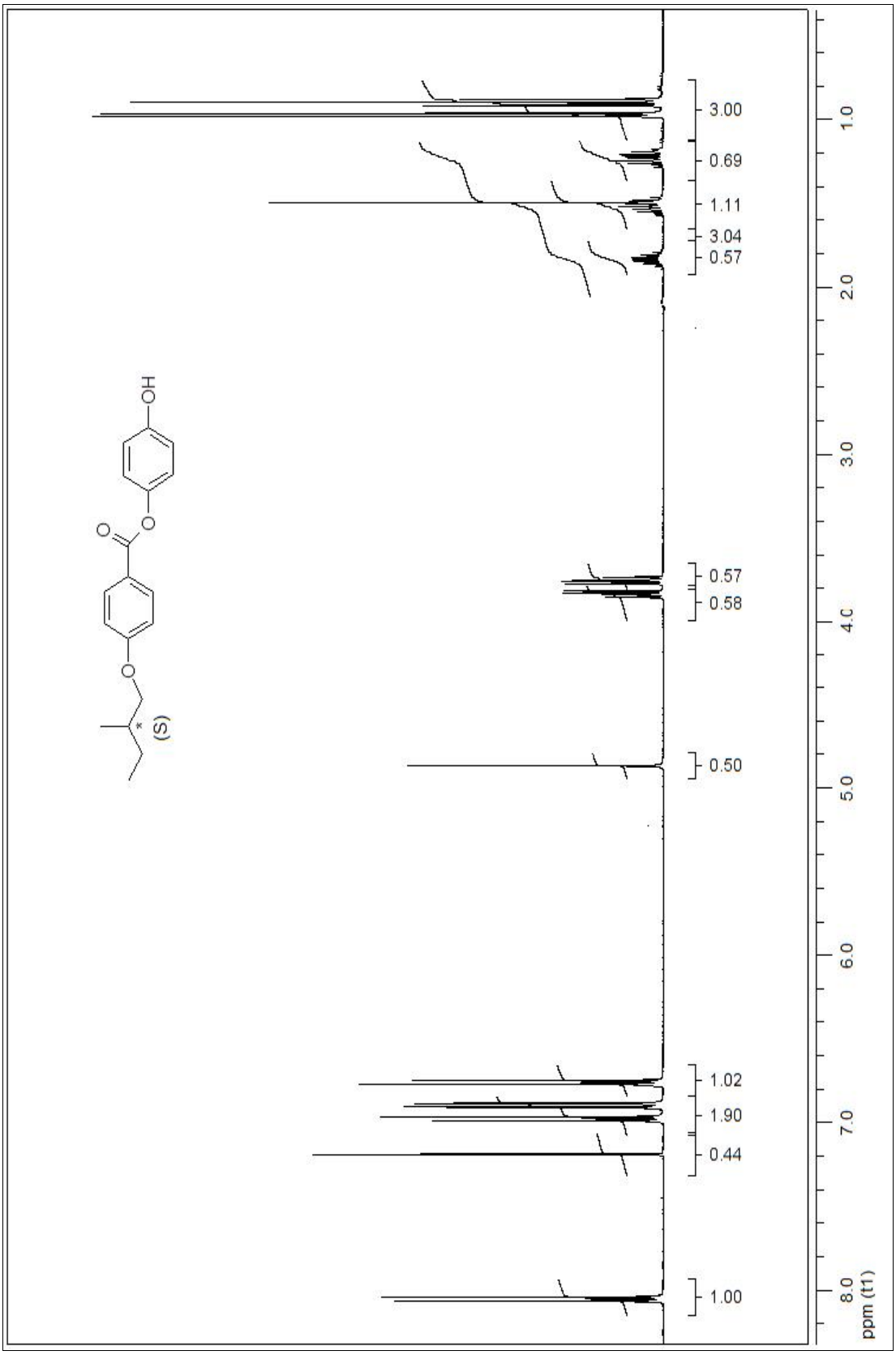
7b

Verim: 3.2 g (% 95), beyaz kristal.

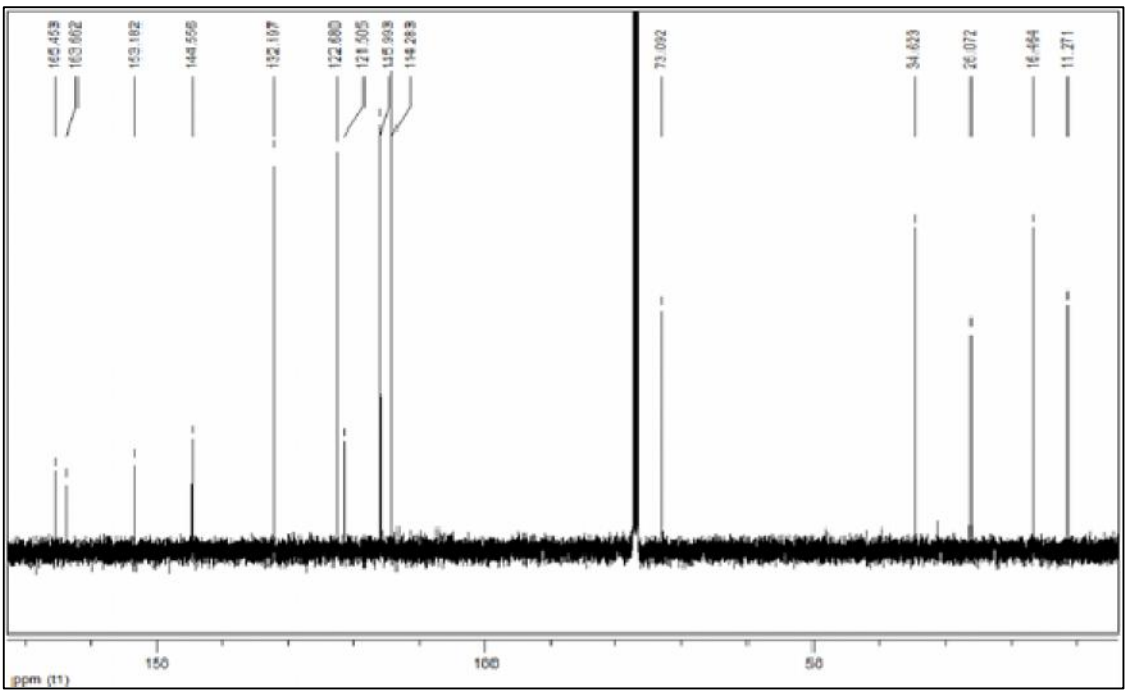
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.06 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.77 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.73 (s; OH), 4.06-3.80 (m; 2H, OCH_2), 1.83-1.75 (m; 1H, CH), 1.63-1.42, 1.29- 1.07 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.89 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH_3), 0.81 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH_3).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.36 (s; CO), 163.46, 153.11, 144.61, 121.58 (4s; 4 Ar-C), 132.20, 122.70, 115.96, 114.27 (4d; 8 Ar-CH), 66.66 (t; OCH_2), 39.21, 37.24, 35.99, 24.63 (4t; 4 CH_2), 29.82, 27.95 (2d; 2 CH), 22.68, 22.58, 19.63 (3q; 3 CH_3).

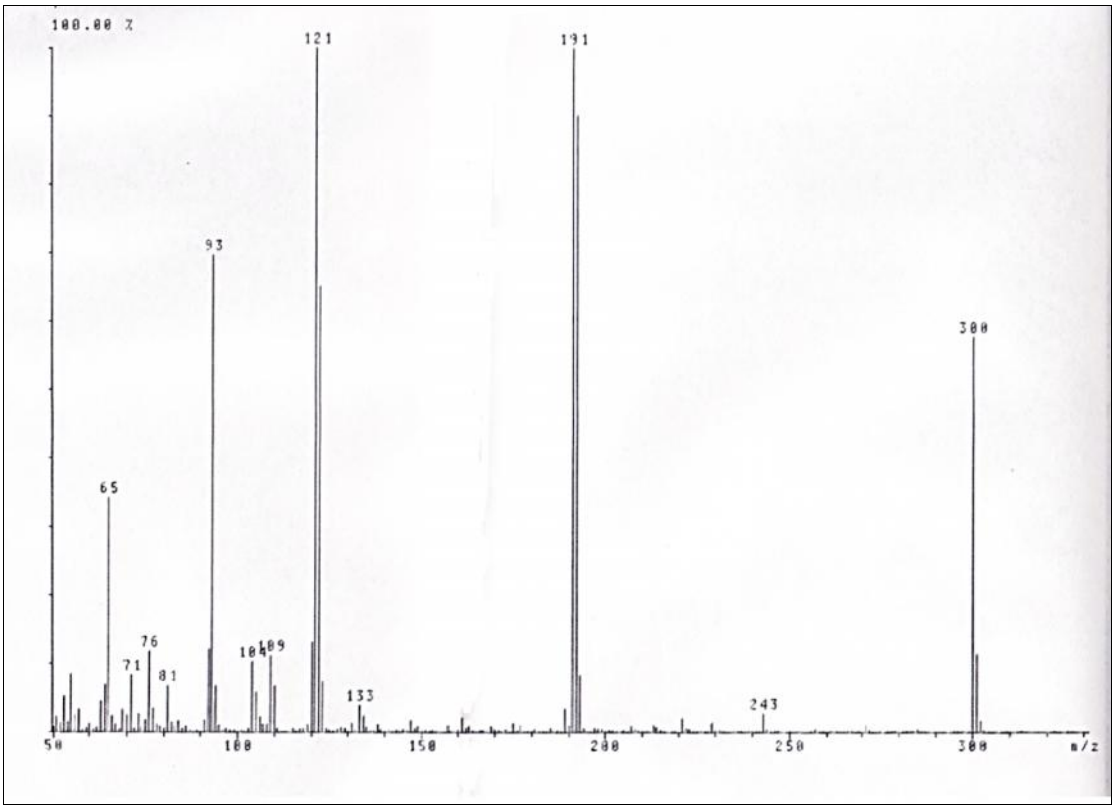
MS (EI): m/z (%) = 370 (37) [M^+], 261 (100) [M^+-$C_6H_5O_2$], 121 (99) [$C_7H_5O_2$].



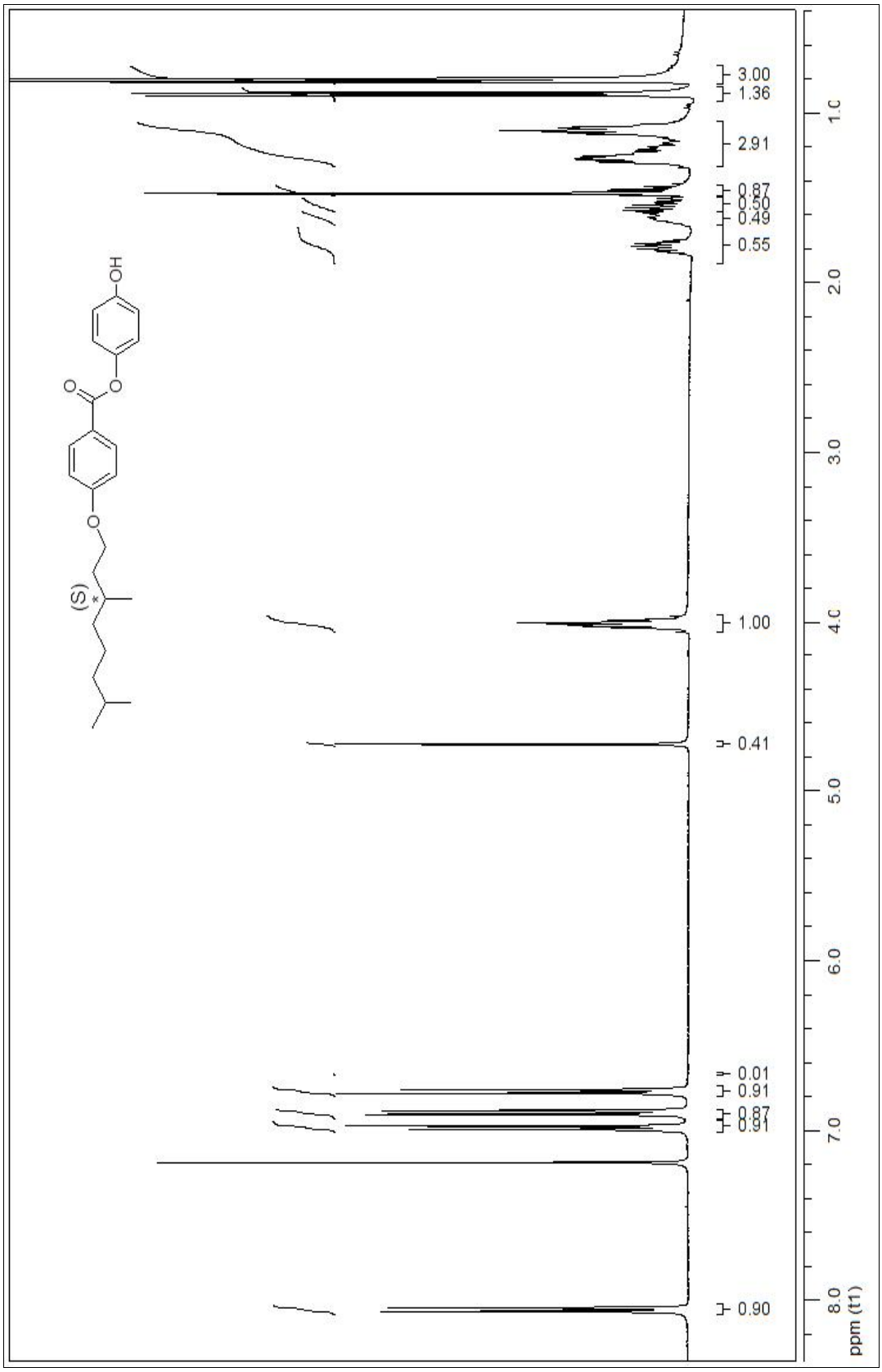
Şekil 4. 15 Bileşik **7a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu.



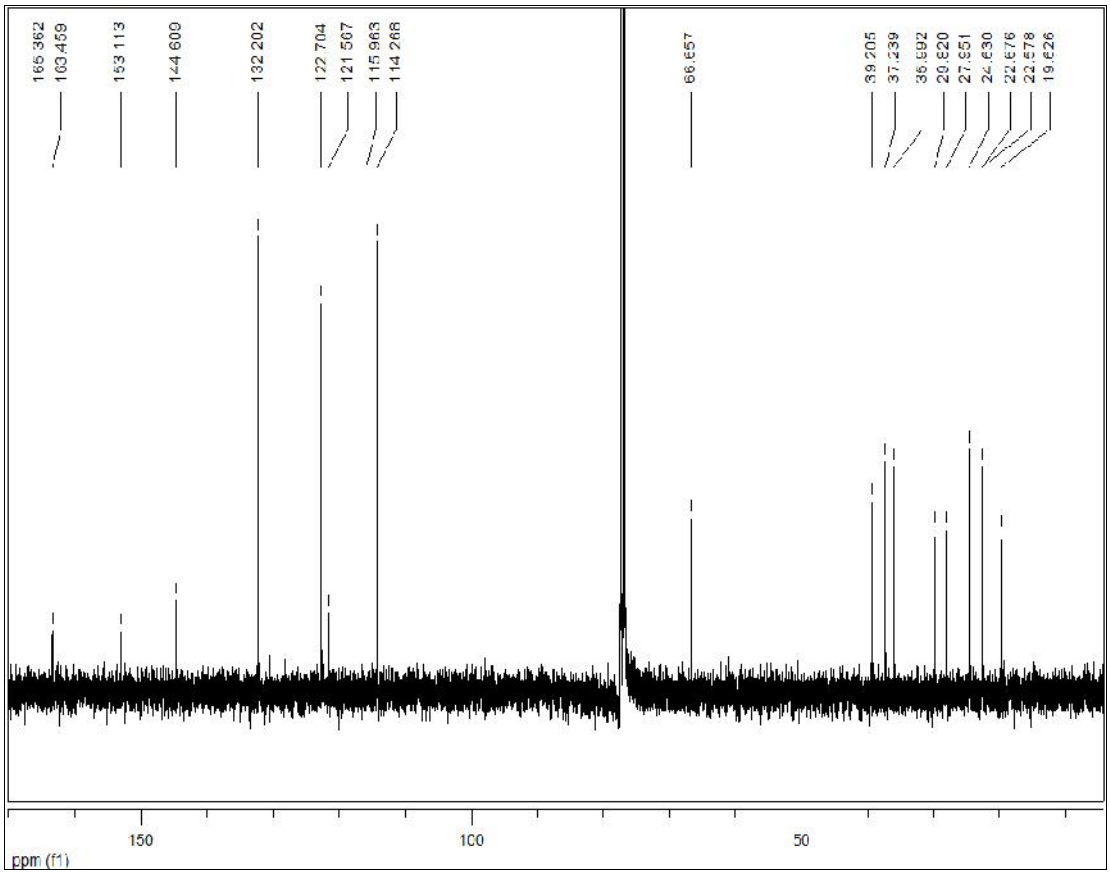
Şekil 4. 16 Bileşik **7a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu.



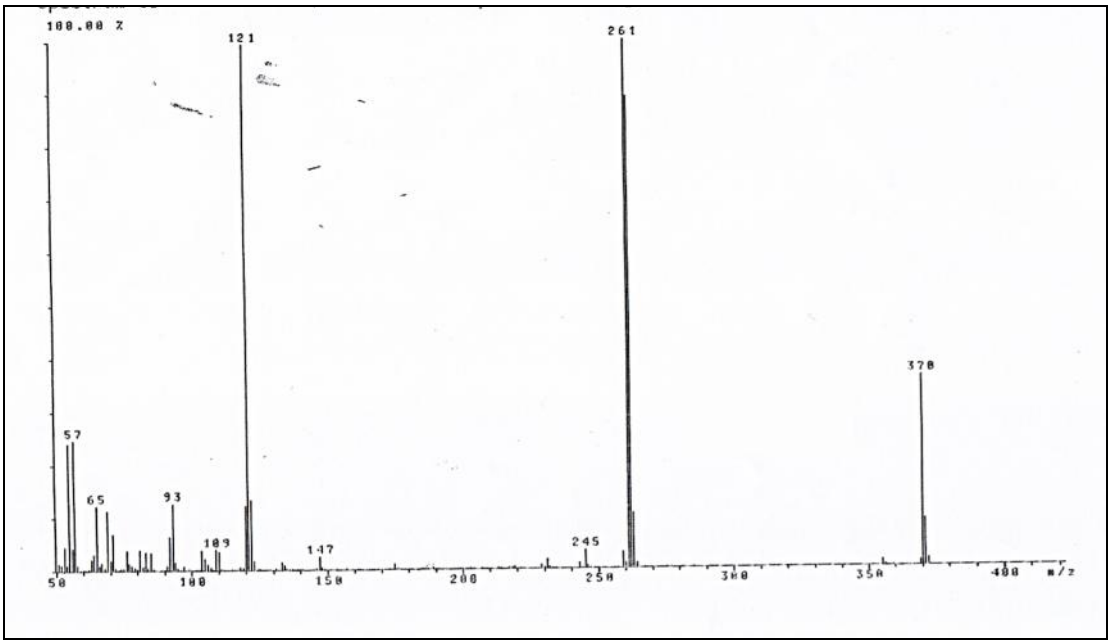
Şekil 4. 17 Bileşik **7a**'nın MS spektrumu.



Şekil 4. 18 Bileşik **7b**'nin ^{1}H-NMR spektektrumu.



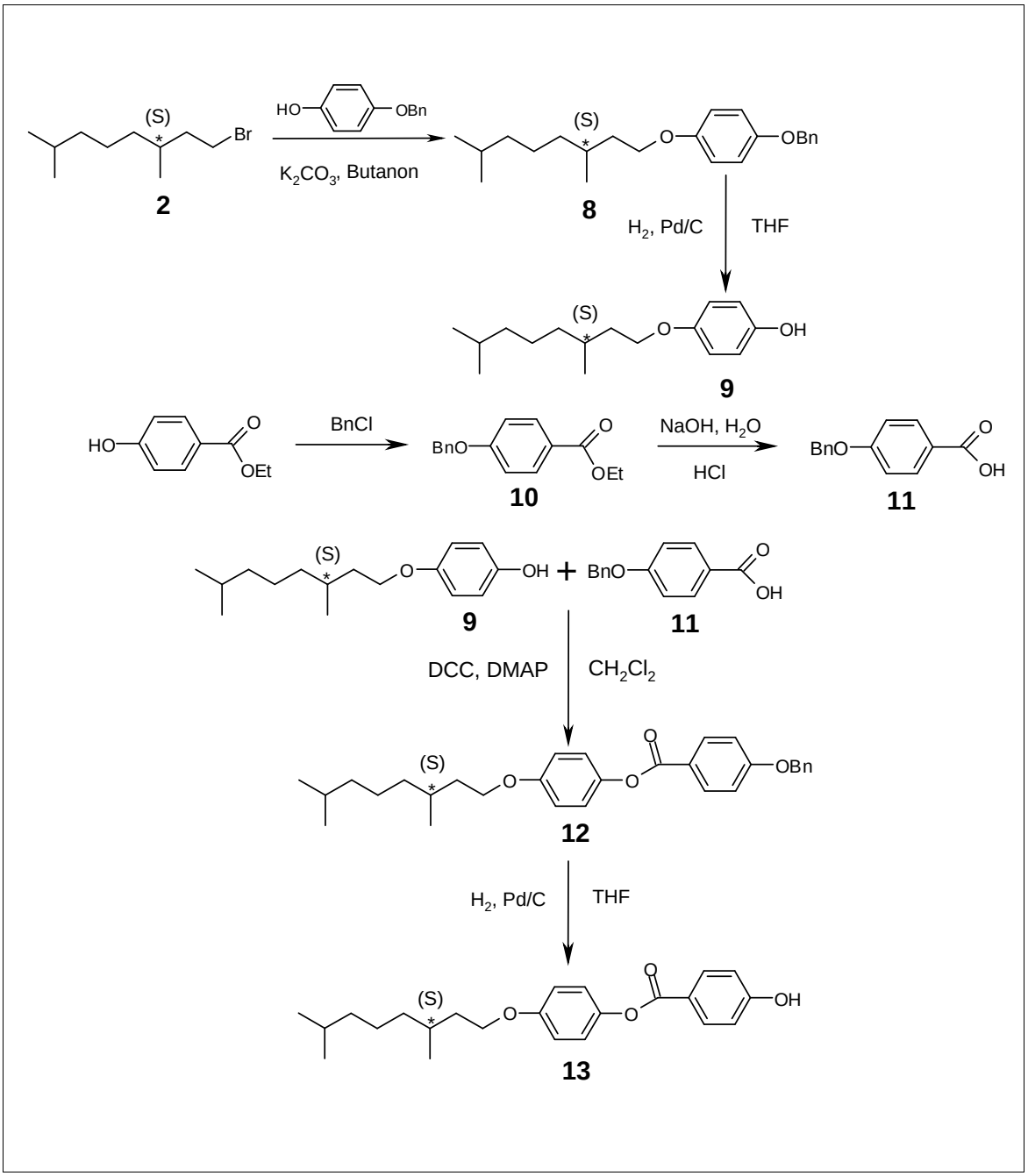
Şekil 4. 19 Bileşik **7b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.



Şekil 4. 20 Bileşik **7b**'nin MS spektrumu.

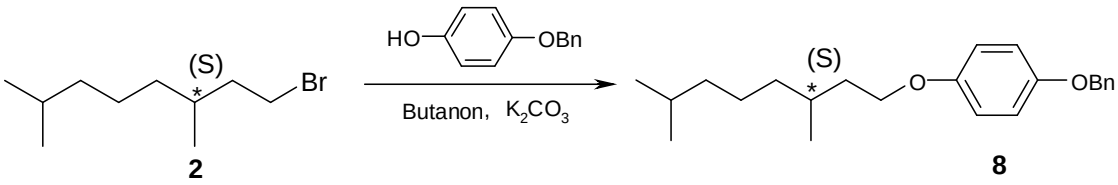
4.1.2 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil-4'-hidroksibenzoat Bileşiğinin Sentezi

Bağlantı gruplarının yönünün mesomorfik özellikler üzerine etkisini incelemek amacıyla tasarlanan kiral kalamitik sıvı kristallerin eldesi için gerekli olan Bileşik **13**'ün sentezi Şekil 4.21'de verilen sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 21 ((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil-4-hidroksibenzoat (13) bileşiğinin sentez şeması.

4.1.2.1 (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (8) Bileşiğinin Sentezi ($C_{23}H_{32}O_2$; 340.50 g/mol):



2 **8**

Reaktifler:

60.62 mmol 4-Benziloksifenol

91 mmol 3,7-Dimetiloktibromür (**2**)

91 mmol K_2CO_3

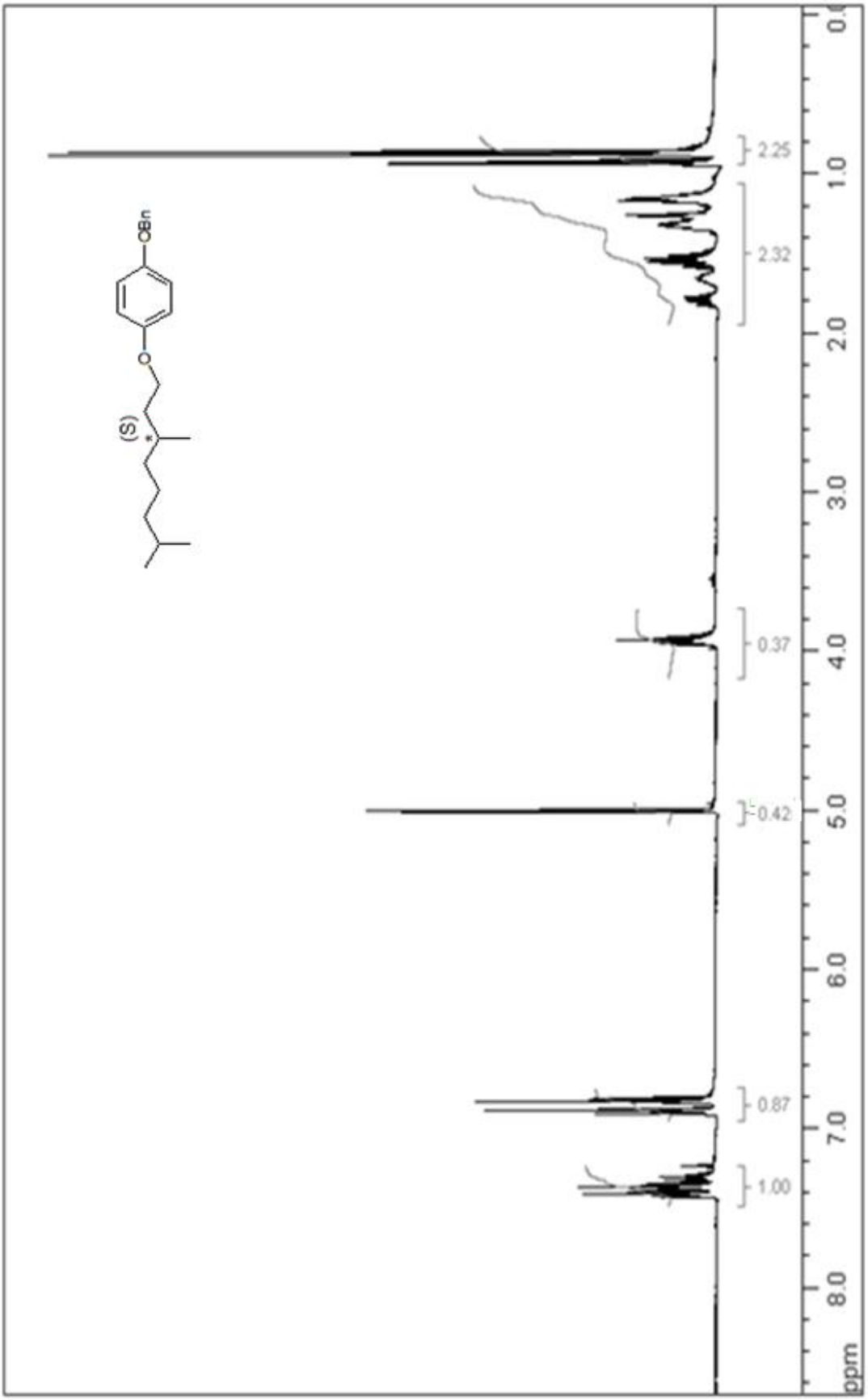
175 ml 2-Butanon

3,7-Dimetiloktil-4-Benziloksifenil eter (**8**) bileşiğinin sentezi için, butanon çözeltisi içindeki 4-Benziloksifenol, 3,7-Dimetiloktilbromür (**2**) ve K_2CO_3 bileşiği argon atmosferinde geri soğutucu altında 4-5 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA (20:1)).

Verim: 16.5 g (% 80), sarı sıvı.

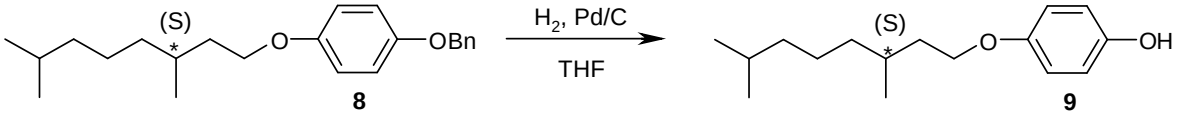
Sentezlenen Bileşik **8**'in yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.22).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.44-7.33 (m; 5 Ar-H), 6.89 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 6.82 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 5.01 (s; 2H, OCH_2), 3.96-3.90 (m; 2H, OCH_2), 1.88-1.83 (m; 1H, CH), 1.70-1.49, 1.35-1.13 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.93 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH_3), 0.87 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 6H, 2 CH_3).



Şekil 4. 22 Bileşik **8**'in ^{1}H NMR spektrumu.

4.1.2.2 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (9) Bileşiğinin Sentezi [82] ($C_{16}H_{26}O_2$; 250.38 g/mol):



8 **9**

Reaktifler:

48.5 mmol (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (**8**)

Pd/C (%10 Pd)

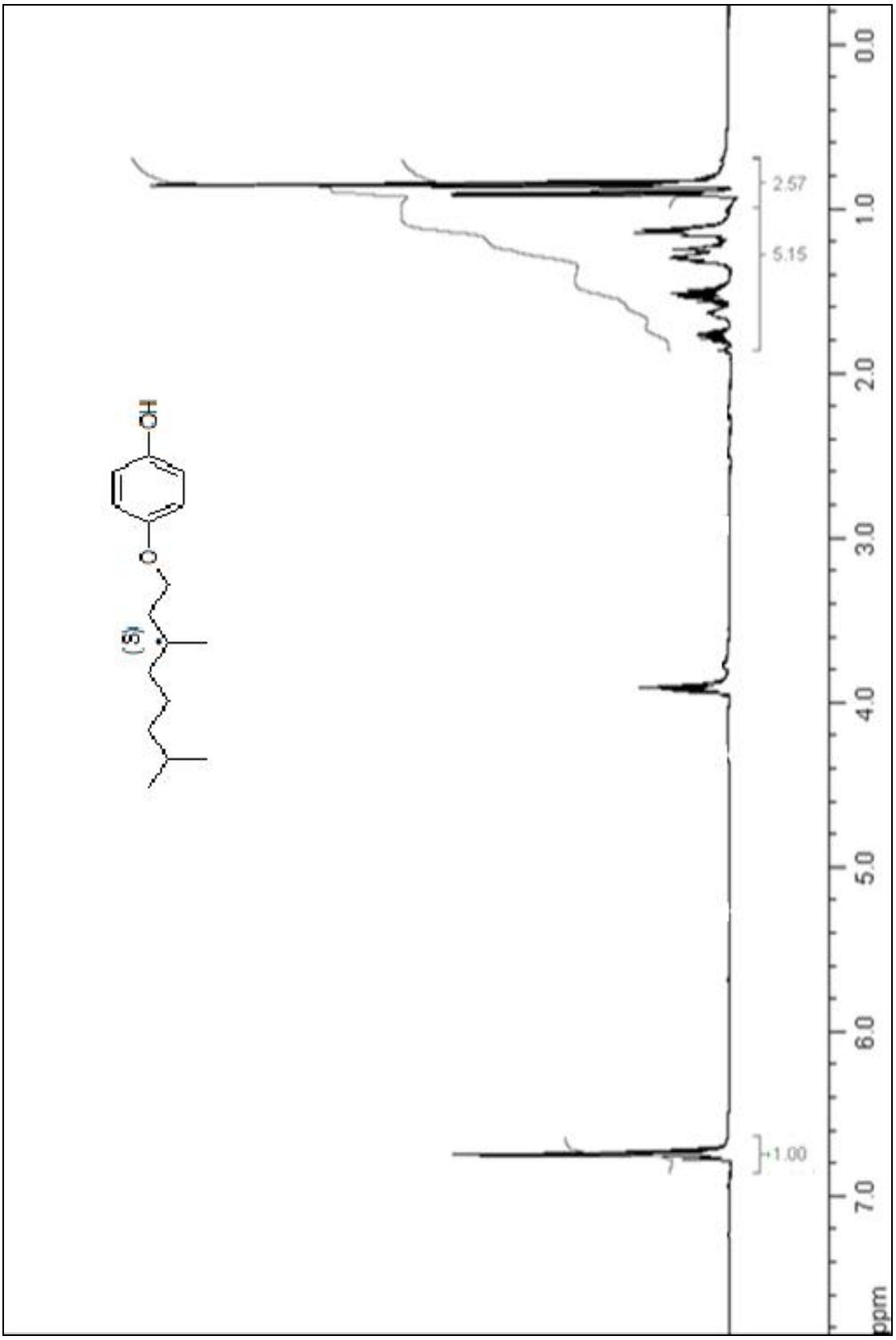
50 ml kuru THF

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (**9**) bileşiğinin sentezi için, (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (**8**) THF'de çözülür ve Ar atmosferi altında katalitik miktar Pd/C (% 10 Pd) ilave edilir. Reaksiyon karışımı, H_2 atmosferinde, 50 °C'de ve 4 bar basınçta 15 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımındaki katalizör silikajelden süzülerek ayrılır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, diklorometan) ve sonrasında hekzan ile kristalizasyon yapılarak saflaştırılır.

Verim: 9.71 g (% 80), viskoz sarımtırak sıvı.

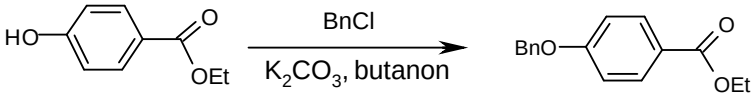
Sentezlenen Bileşik **9**'un yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.23).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.77 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.73 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.96-3.88 (m; 2H, OCH_2), 1.85-1.68 (m; 1H, CH), 1.66-1.45, 1.39-1.06 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.91 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH_3), 0.86 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH_3).



Şekil 4. 23 Bileşik **9**'un ^{1}H NMR spektrumu.

4.1.2.3 Etil-4-benziloksibenzoat (10) Bileşiğinin Sentezi [83] ($C_{16}H_{16}O_3$; 256 g/mol):



10

Reaktifler:

38.8 mmol Etil-4-hidroksibenzoat

58.2 mmol Benzilklorür

58.2 mmol K_2CO_3

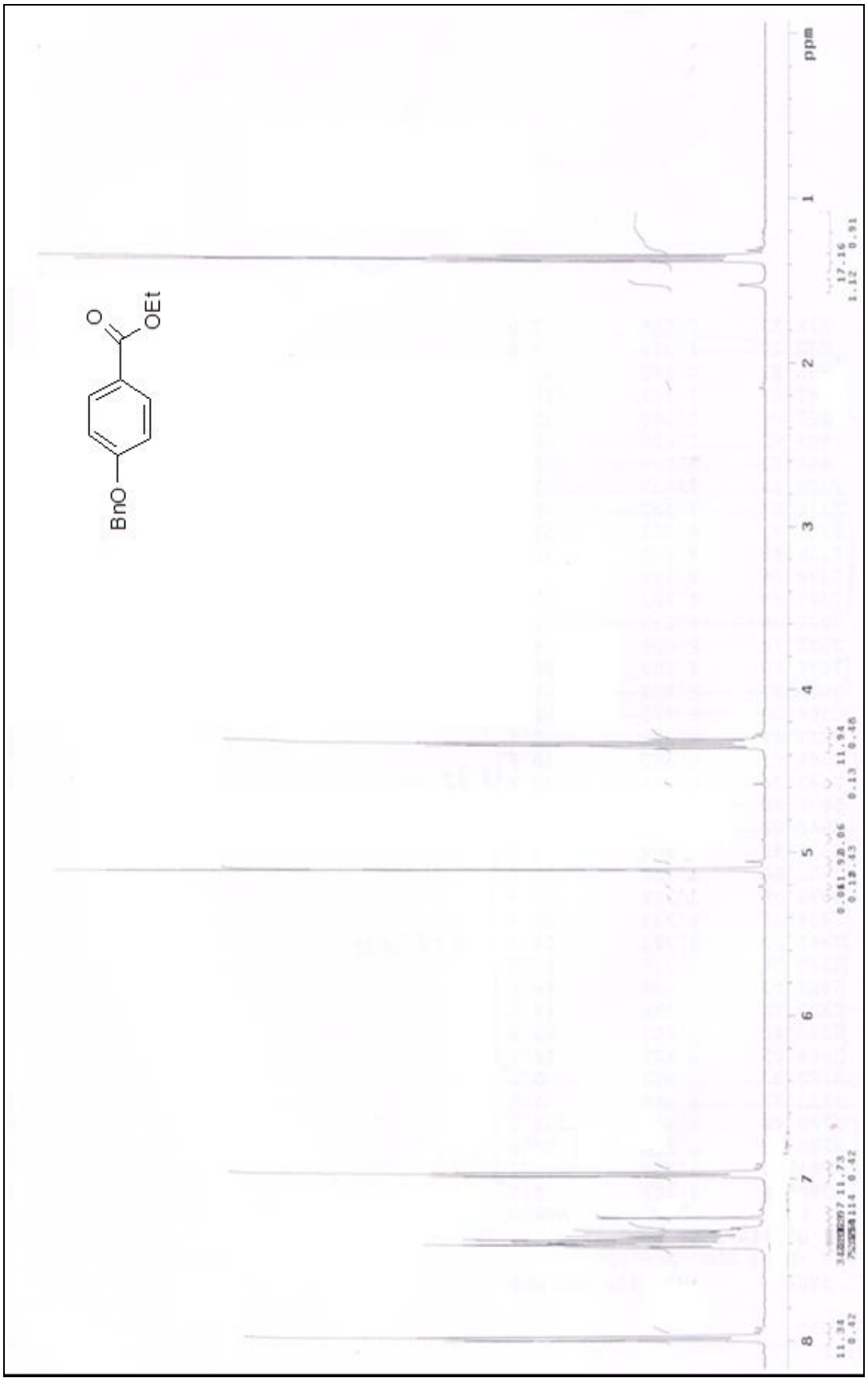
150 ml 2-Butanon

Etil-4-benziloksibenzoat (**10**) bileşiğinin sentezi için, butanon çözeltisi içindeki 12 mmol etil-4-hidroksibenzoat, 9 mmol benzilklorür ve 12 mmol K_2CO_3 bileşiği argon atmosferinde geri soğutucu altında 150 °C'de 2-3 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA (20:1)).

Verim: 5.97 g (% 60), beyaz kristal.

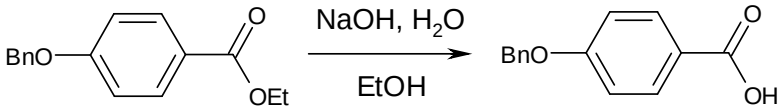
Sentezlenen Bileşik **10**'nun yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.24).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 ArH), 7.42-7.30 (m; 5 ArH), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 ArH), 5.10 (s; OCH_2), 4.33 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; $OC\underline{H}_2CH_3$), 1.36 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; $OCH_2C\underline{H}_3$).



Şekil 4. 24 Bileşik **10**'un ^{1}H NMR spektrumu.

4.1.2.4 4-Benziloksibenzoik asit (11) [84] ($C_{14}H_{12}O_3$; 228.25 g/mol)



10 **11**

Reaktifler:

23.3 mmol Etil-4-benziloksibenzoat (**11**)

46 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

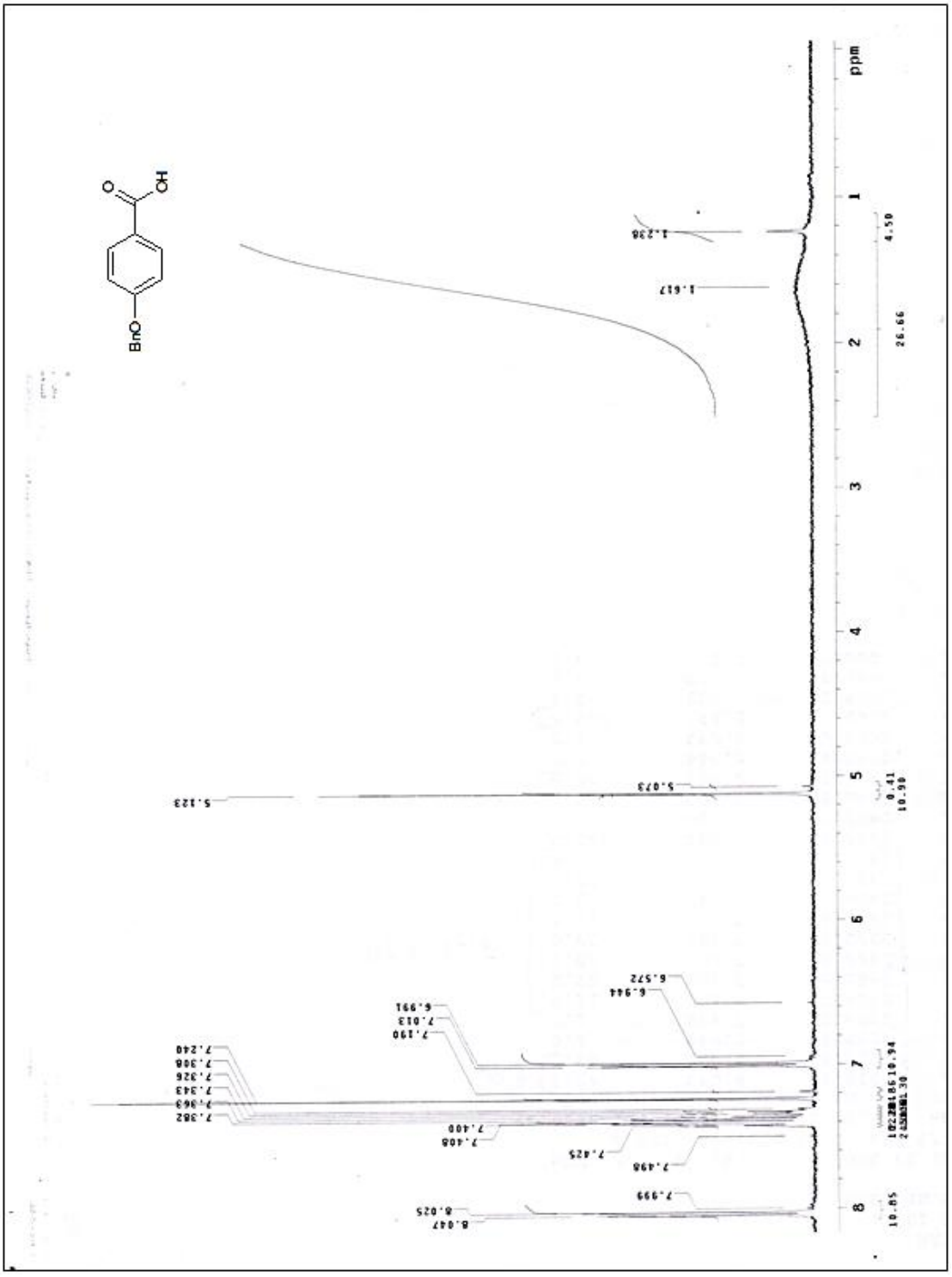
150 ml Etanol

4-Benziloksibenzoik asit (**11**) bileşiğinin sentezi için, Etil 4-benziloksibenzoat (**10**) etanolde çözülür ve üzerine 10 N NaOH çözeltisi eklenerek, geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Sıcak çözelti 100 ml suya dökülerek 1 N HCl ilavesi ile pH'ı 1 olarak ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozeden süzülür ve etanolden kristallendirilir.

Verim: 4.79 g (% 90), beyaz kristal.

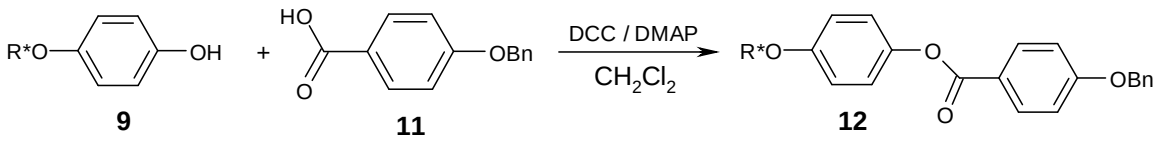
Sentezlenen Bileşik **11**'in yapısı ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.25).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.04 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.42–7.31 (m; 5 Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 5.12 (s; OCH_2).

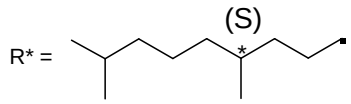


Şekil 4.25 Bileşik **11**'in ^{1}H NMR spektrumu.

4.1.2.5 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (12) ($C_{30}H_{36}O_4$; 460.61 g/mol):



9 **11** **12**



Reaktifler:

10 mmol 4-((S)3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (**9**)

9 mmol 4-Benziloksibenzoik Asit (**11**)

15 mmol DCC

0.8 mmol DMAP

100 ml kuru CH_2Cl_2

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**12**) bileşiğinin sentezi için, 4-Benziloksibenzoik Asit (**11**) kuru CH_2Cl_2'da çözülerek üzerine 4-((S)3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (**9**), DCC ve DMAP ilave edilir ve argon atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajelden süzülür, diklorometan ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, kloroform) ve etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Verim: 3.02 g (% 70), beyaz kristal.

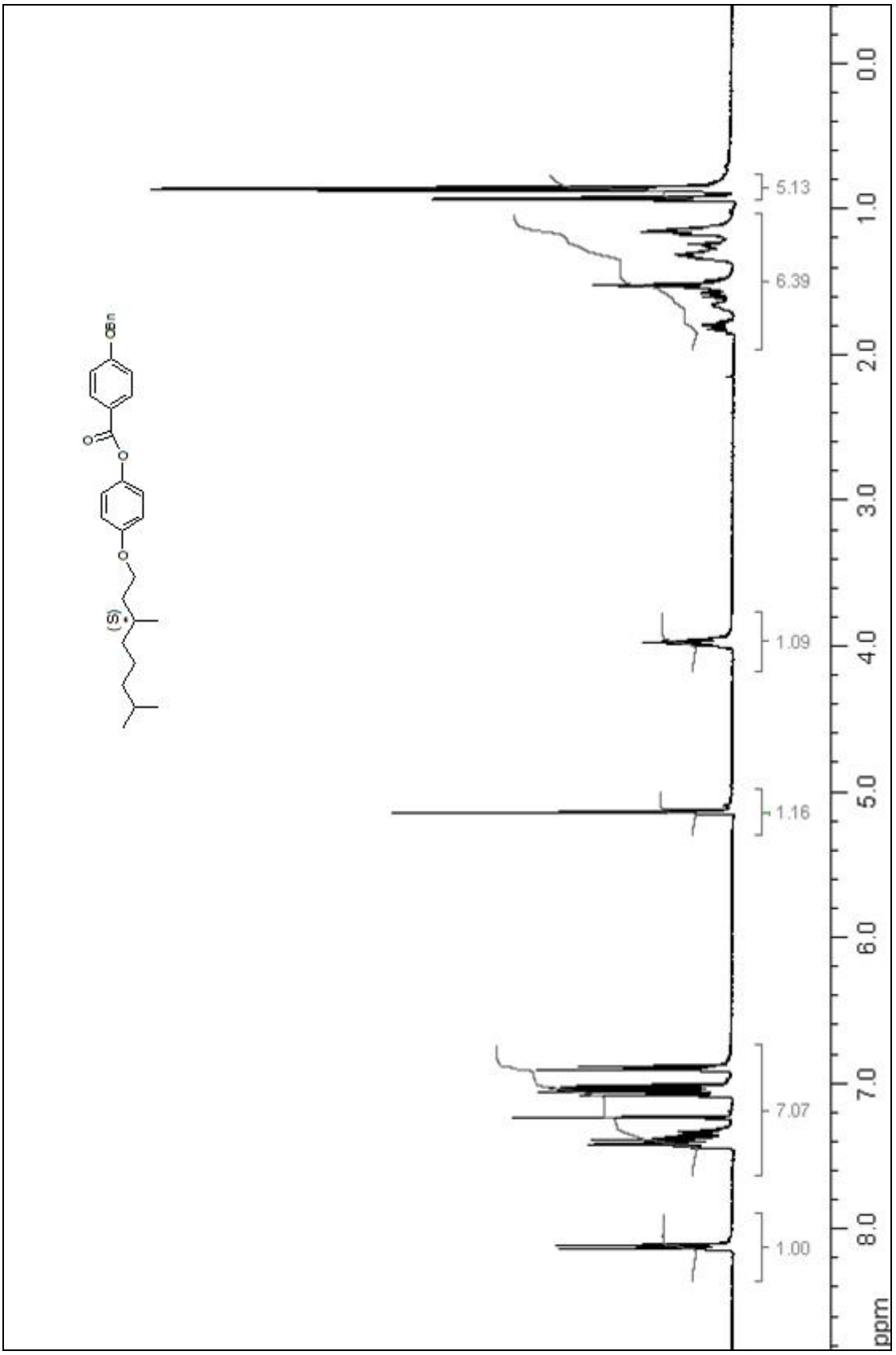
Sentezlenen Bileşik **12**'nin yapısı ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.26-4.27).

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

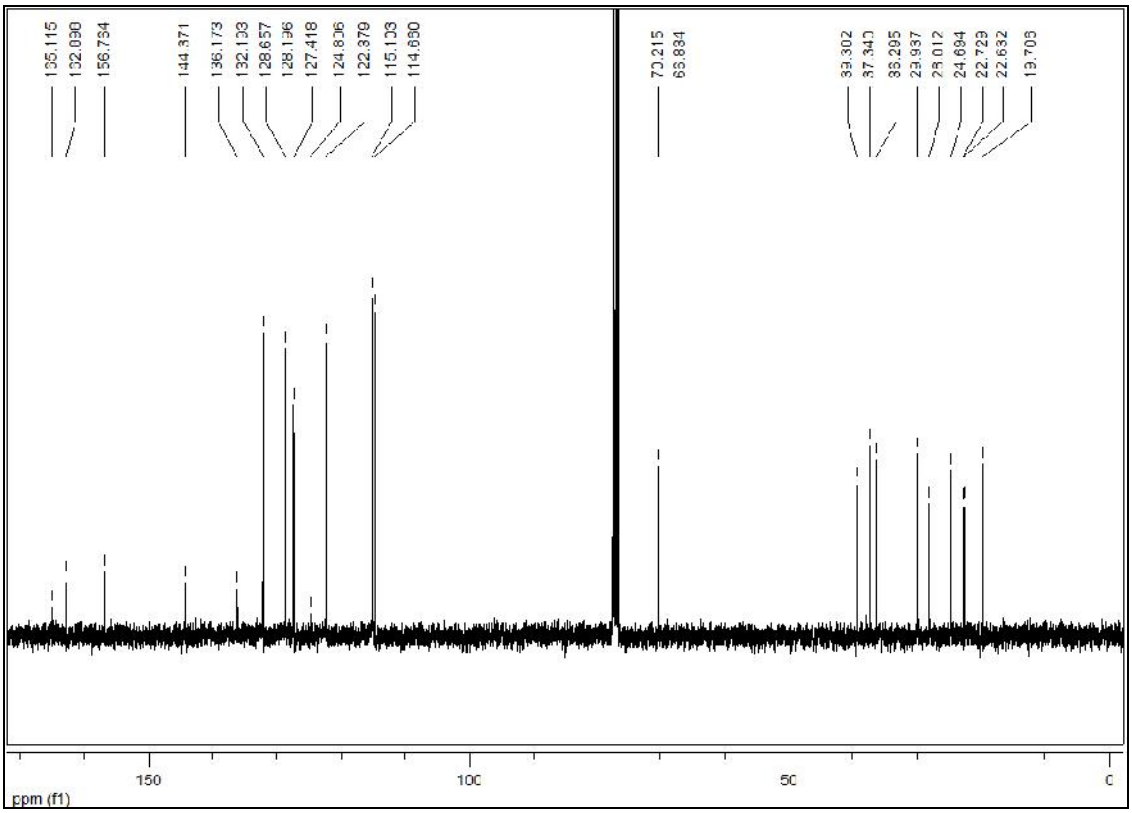
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.44-7.33 (m; 5 Ar-H), 7.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.14

(s; 2H, OCH_2), 3.99-3.95 (m; 2H, OCH_2), 1.86-1.76 (m; 1H, CH), 1.72-1.47, 1.38-1.12 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.93 (d, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH_3), 0.86 (d, $J \approx 6.8$ Hz; 6H, 2 CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.12 (s; CO), 162.90, 156.74, 144.37, 136.17, 124.81 (5s; 5 Ar-C), 132.20, 128.67, 128.20, 127.43, 122,38, 115.11, 114.67 (7d; 13 Ar-CH), 70.22, 66.84 (2t; 2 OCH_2), 39.30, 37.34, 36.30, 24.70 (4t; 4 CH_2), 29.94, 28.01 (2d; 2 CH), 22.73, 22.63, 19.71 (3q; 3 CH_3).

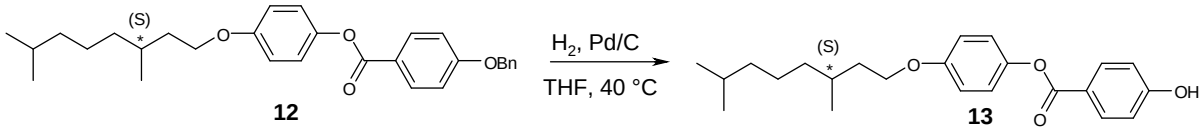


Şekil 4. 26 Bileşik **12**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 4. 27 Bileşik **12**'nin ^{13}C NMR spektrumu

4.1.2.6 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (13) ($C_{23}H_{30}O_4$; 370.49 g/mol):



12 **13**

Reaktifler:

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

Pd/C (%10 Pd)

40 ml THF

4-(3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**13**) bileşiğinin sentezi için, 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**12**) THF'de çözülür ve Ar atmosferi altında katalitik miktar Pd/C (% 10 Pd) ilave edilir. Reaksiyon karışımı H_2 atmosferinde 50 °C'de 4 bar basınçta (H_2 basıncı) 17 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımındaki katalizör silikajelden süzülerak ayrılır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, diklorometan) ile saflaştırılır ve hekzan ile kristallendirilir.

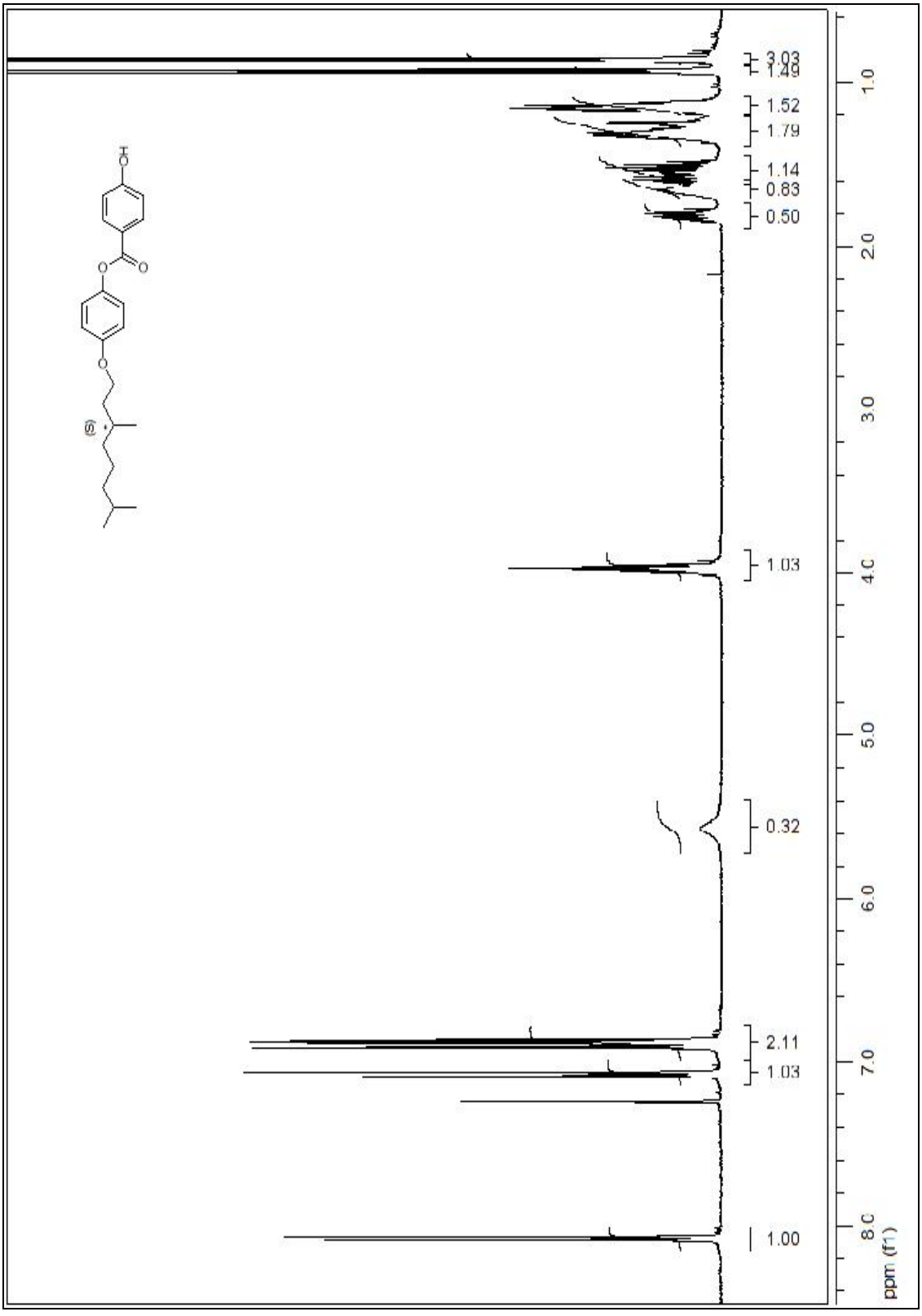
Verim: 1.94 g (% 75), beyaz kristal.

Sentezlenen Bileşik **13**'ün yapısı ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.28-4.30).

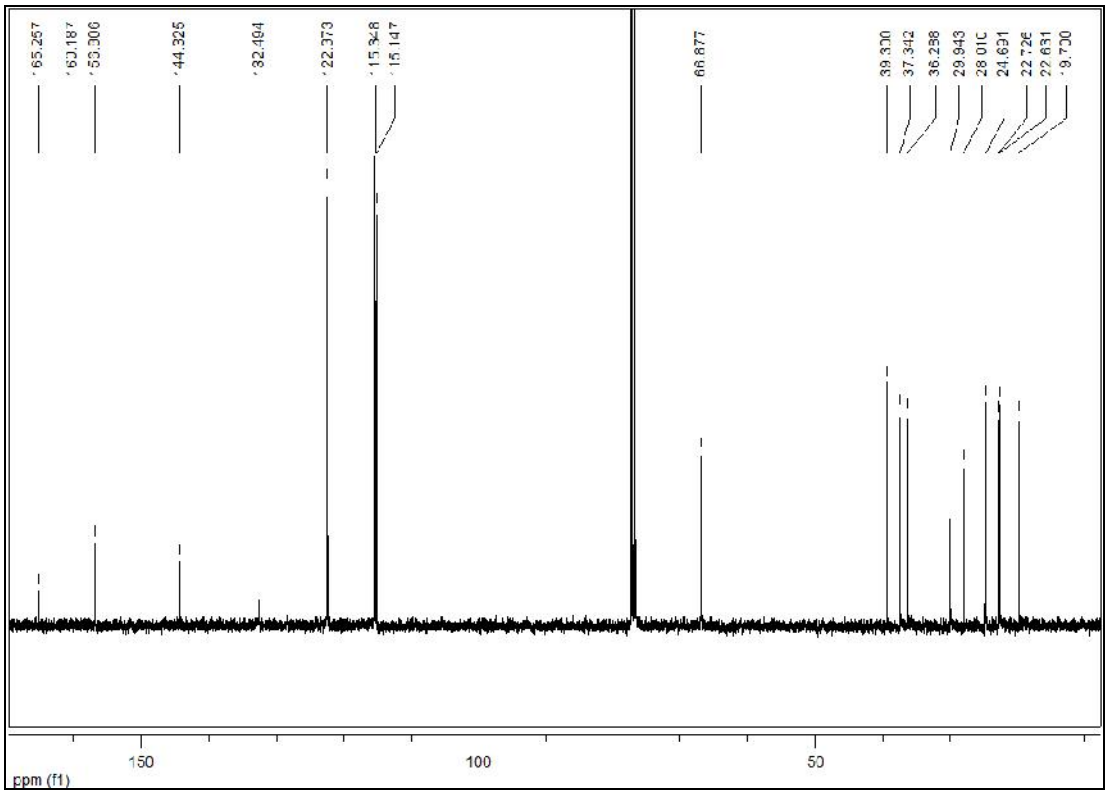
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.56 (s, OH), 4.02-3.93 (m; 2H, OCH_2), 1.86-1.67 (m; 1H, CH), 1.65-1.47, 1.37-1.14 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.93 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH_3), 0.86 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 6H, 2 CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.26 (s; CO), 160.19, 156.81, 144.33, 122.37 (4s; 4 Ar-C), 132.49, 122.37, 115.35, 115.15 (4d; 8 Ar-CH), 66.88 (t; OCH_2), 39.30, 37.34, 36.29, 24.69 (4t; 4 CH_2), 29.94, 28.01 (2d; 2 CH), 22.73, 22.63, 19.70 (3q; 3 CH_3).

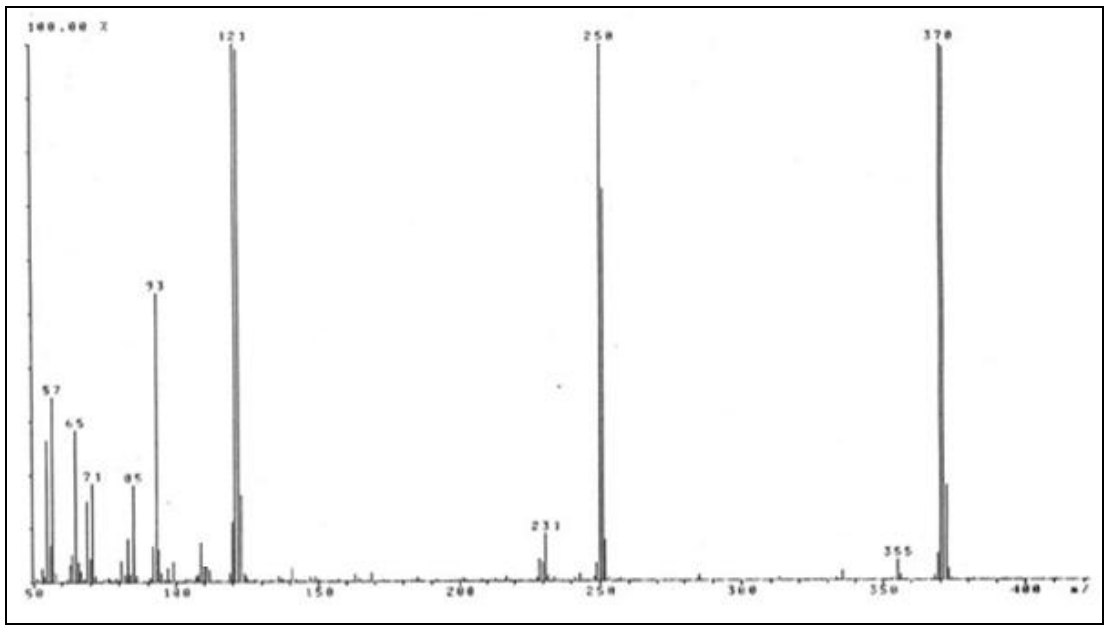
MS (**EI**): m/z (%) = 370 (95) [M^+], 250 (98) [M^+- $C_7H_4O_2$], 121 (100) [$C_7H_5O_2$], 93 (48) [C_6H_5O].



Şekil 4. 28 Bileşik **13**'ün ^{1}H NMR spektrumu.



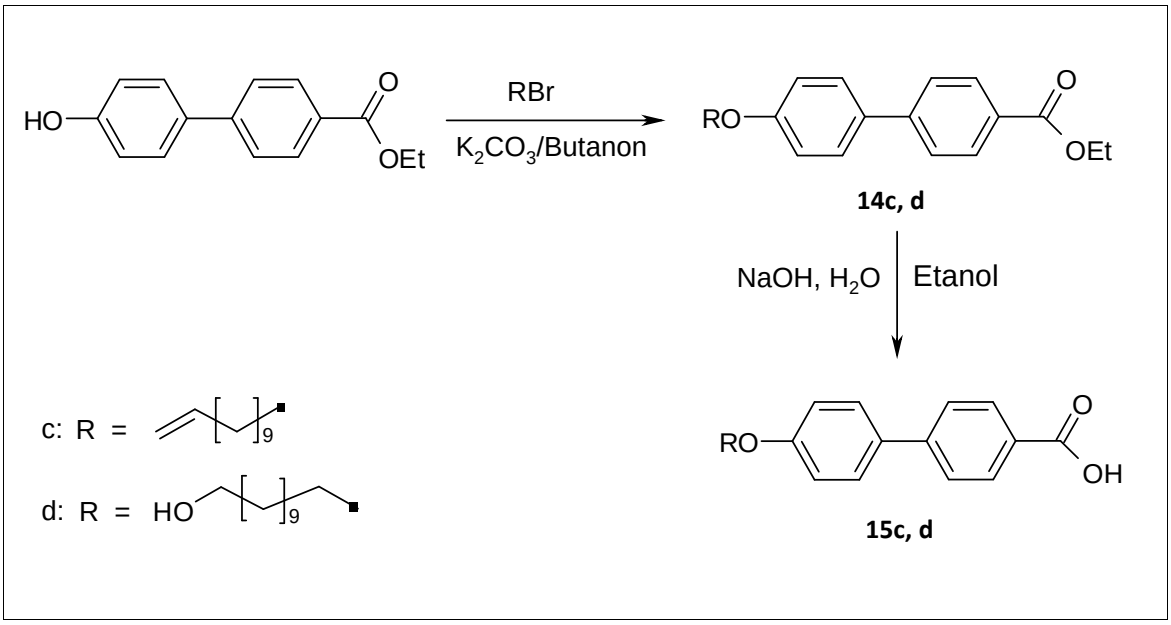
Şekil 4. 29 Bileşik **13**'ün ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 4. 30 Bileşik **13**'ün MS spektrumu.

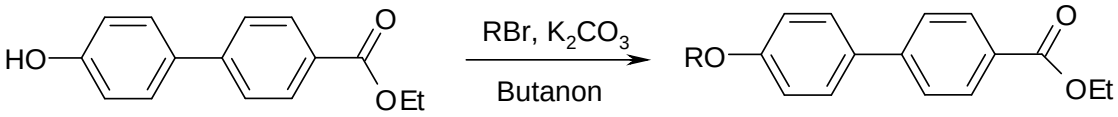
4.1.3 4-Alkoksibifenil-4'-karboksilik Asit Bileşiklerinin Sentezi

Kalamitik sıvı kristal bileşiklerin bifenil ünitesini oluşturacak olan olefinik ve hidroksi uçlu bifenil bileşiklerinin eldesi, Şekil 4.31'de sunulan sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

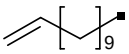


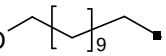
Şekil 4. 31 4-(Alkoksi)bifenil karboksilik asit bileşiklerinin genel sentez şeması.

4.1.3.1 Etil 4-alkoksibifenil-4’-karboksilat (14c, d) Bileşiklerinin Sentezi



14c, d

c: R = 

d: R = 

Reaktifler:

9.58 mmol Alkil bromür

5.72 mmol Etil 4-hidroksi-4’-bifenilkarboksilat

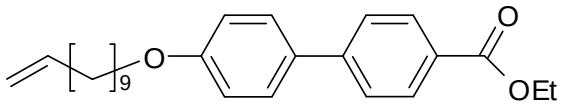
9.58 mmol K_2CO_3

75 ml 2-Butanon

Etil 4-alkoksibifenil-4’-karboksilat (**14c, d**) bileşiklerinin eldesi için, Etil 4’-hidroksi-4-bifenilkarboksilat, alkil bromür ve K_2CO_3 butanonda çözülerek Ar atmosferinde 6 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, H:EA (10:1)) ile saflaştırılır.

Sentezlenen **14c, d** bileşiklerinin yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.32-4.37).

Etil 4-(10-undeken-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilat (14c) [13] ($C_{26}H_{34}O_3$; 394.55 g/mol):



14c

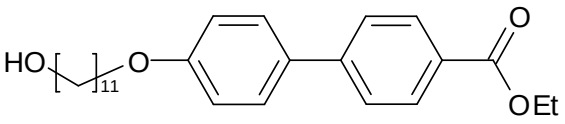
Verim: 1.66 g (% 73.6) beyaz iğne kristaller.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.06 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.59 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.54 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.83-5.76 (m, CH_2=C<u>H</u>), 5.00-4.89 (m, 2H, C<u>H$_2$</u>=CH), 4.37 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, $COOCH_2$), 3.99 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 2.06-2.00 (m, 2H, CH_2), 1.83-1.76 (m; 2H, CH_2), 1.46-1.24 (m; 12H, 6 CH_2), 1.39 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, $OCH_2C\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.64 (s; CO), 159.41, 145.19, 132.20, 128.52 (s; 4 Ar-C), 130.07, 128.33, 126.41, 114.92 (4d; 8 Ar-CH), 139.25 (d; <u>C</u>H=CH_2), 114.68 (t; CH=<u>C</u>H_2), 68.13, 60.93 (t; 2 OCH_2), 33.84, 29.54, 29.45, 29.40, 29.27, 29.15, 28.95, 26.06 (8t; 8 CH_2), 14.41 (q; CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 394 (100) [M^+], 349 (52) [M^+-C_2H_5O], 242 (100) [M^+-$C_{11}H_{21}$].

Etil 4-(11-hidroksiundek-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilat (14d) [85] ($C_{26}H_{36}O_4$, 412.56 g/mol):



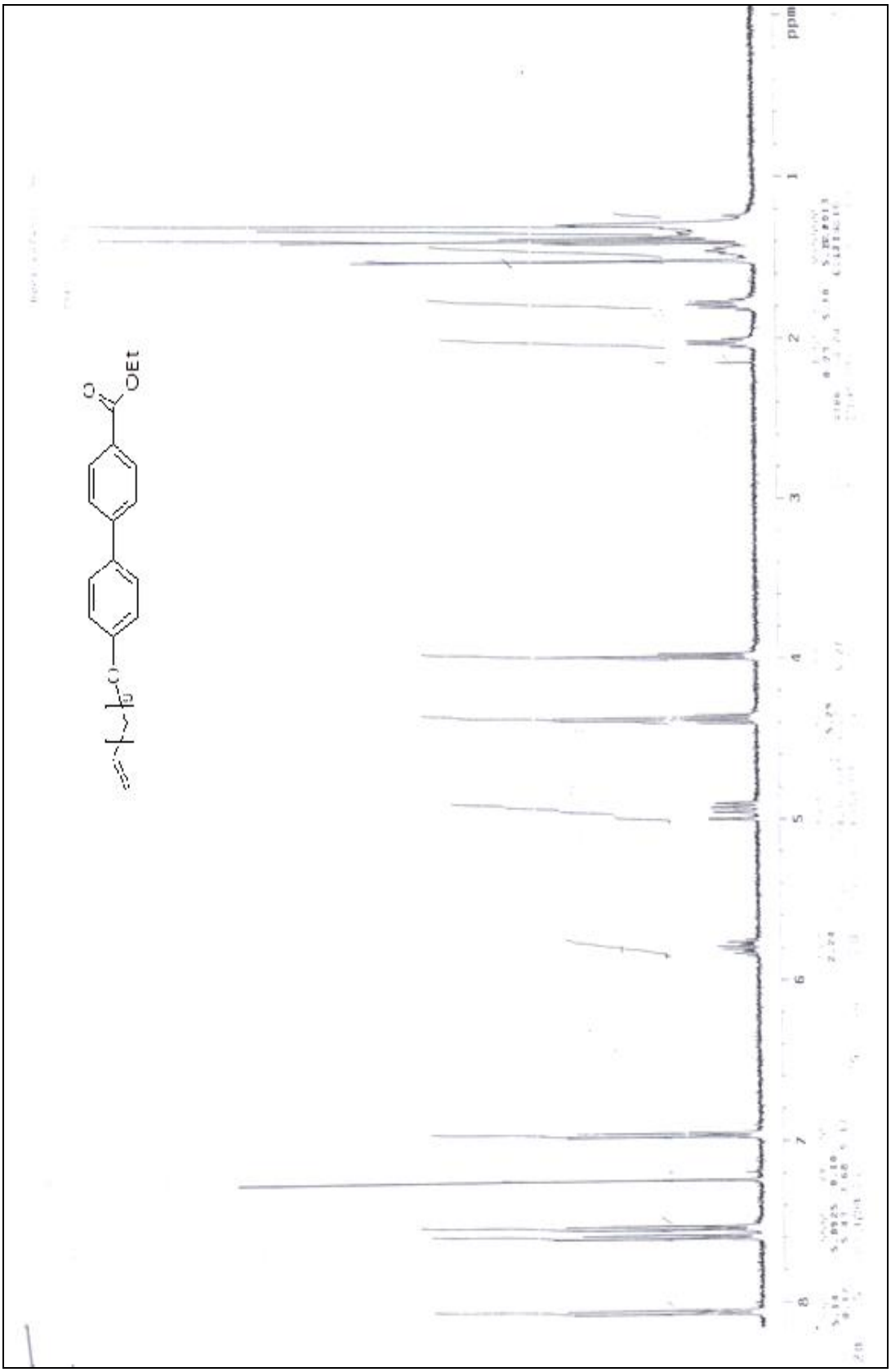
14d

Verim: 1.97 g (% 80), beyaz kristal.

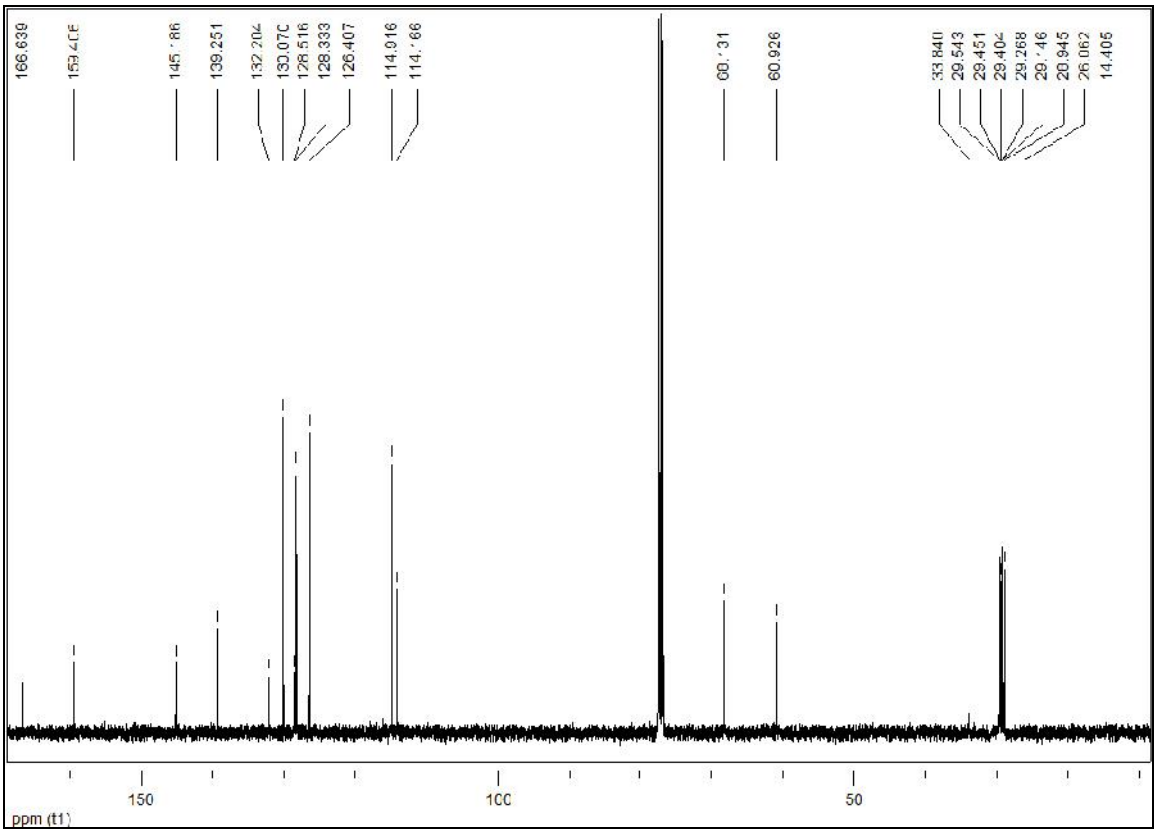
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.06 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.59 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.54 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.37 (q, *J* ≈ 7 Hz; 2H, $OC\underline{H}_2CH_3$), 3.99 (t, *J* ≈ 6.7 Hz; 2H, OCH_2), 3.62 (s, geniş; 2H, $C\underline{H}_2OH$), 1.82-1.75 (m; $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.59-1.28 (m; 8 CH_2), 1.39 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; $OCH_2C\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.59 (s; CO), 159.40, 145.16, 132.22, 128.54 (s; 4 Ar-C), 130.03, 128.29, 126.37, 114.92 (4d; 8 Ar-CH), 68.13, 63.08, 60.86 (t; 3 $0CH_2$), 32.80, 29.56, 29.53, 29.48, 29.40, 29.36, 29.24, 26.02, 25.72 (9t; 9 CH_2), 14.35 (q; CH_3).

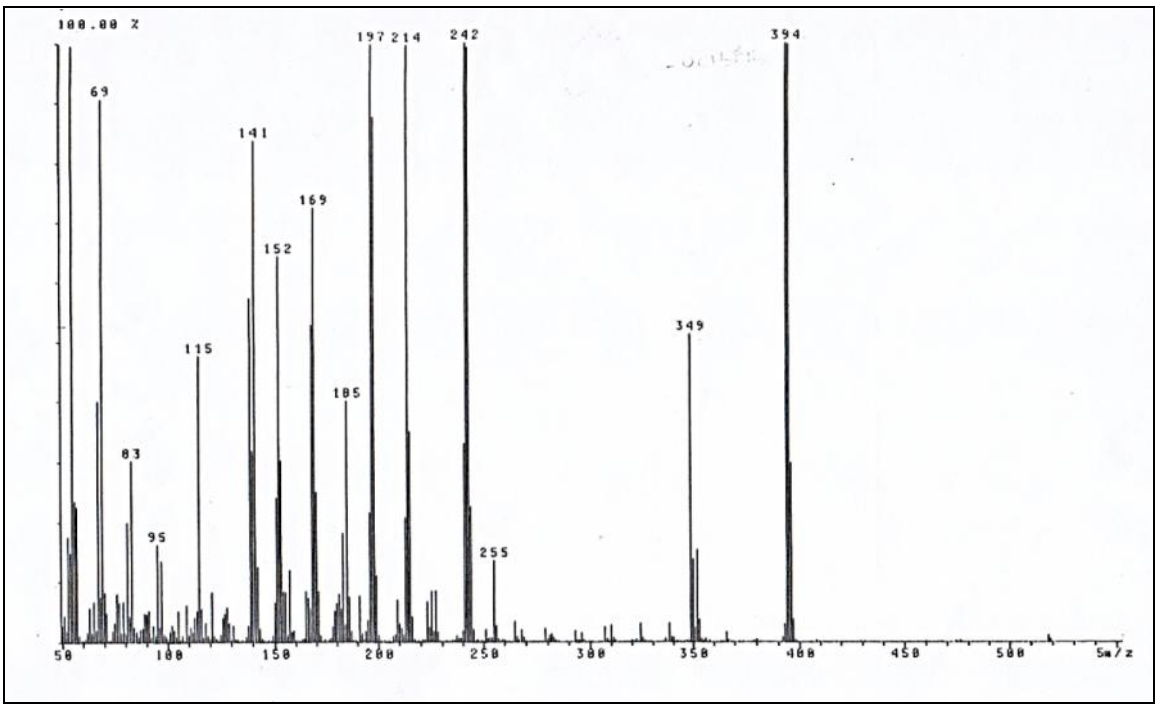
MS (EI): m/z (%) = 412 (46) [M^+], 242 (100) [M^+-$C_{11}H_{22}O$], 197 (35) [$C_{13}H_9O_2$].



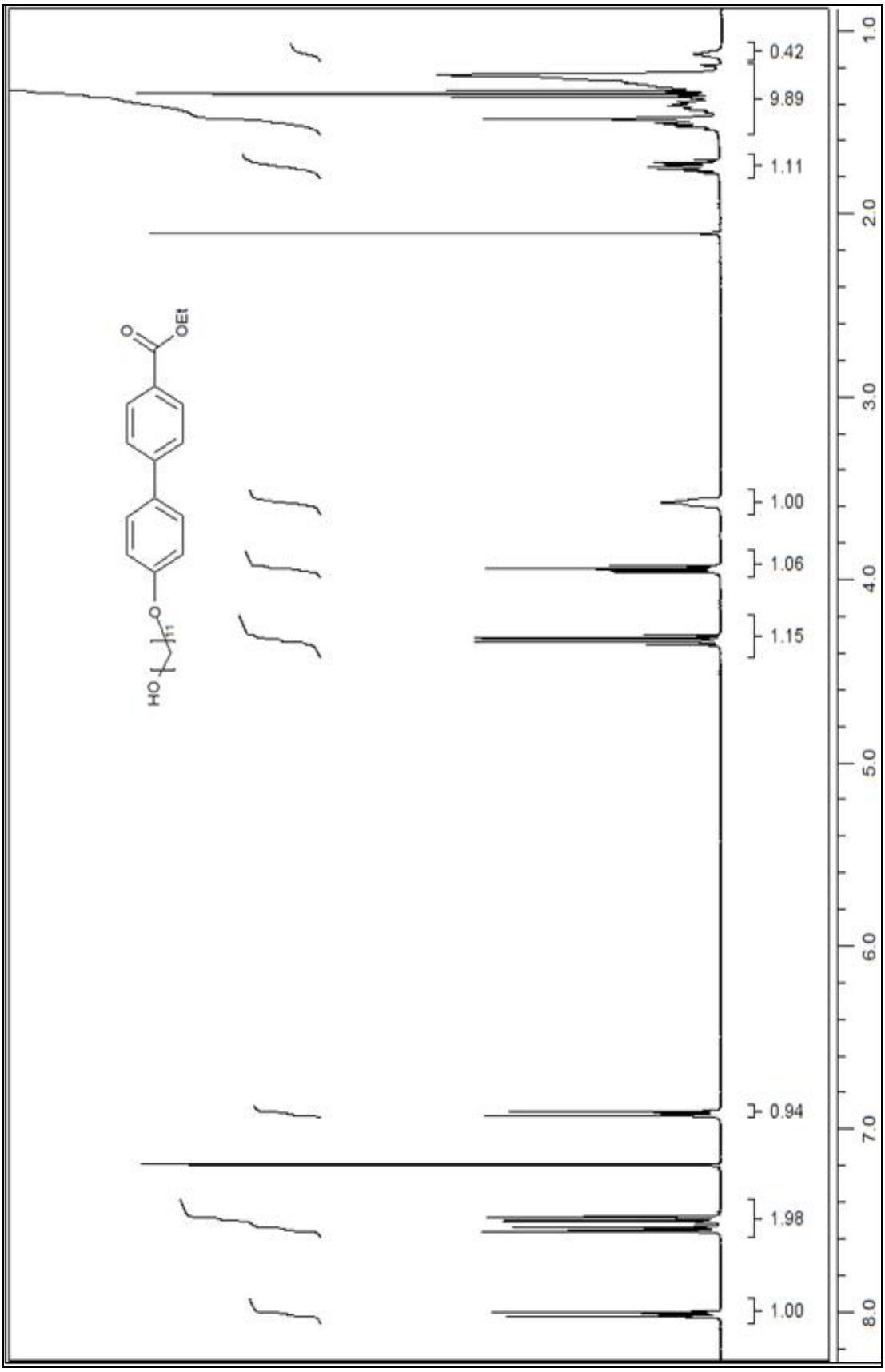
Şekil 4. 32 Bileşik **14c**'nın ^{1}H-NMR spektrumu.



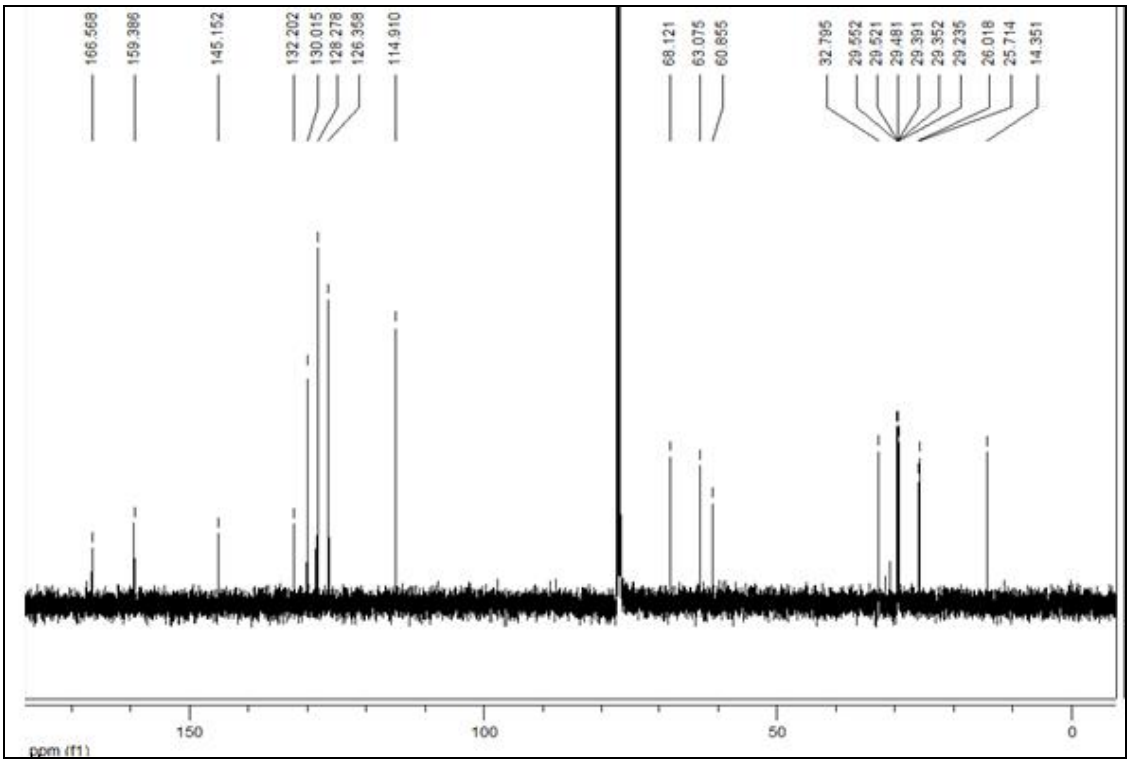
Şekil 4. 33 Bileşik **14c**'nın ^{13}C-NMR spektrumu.



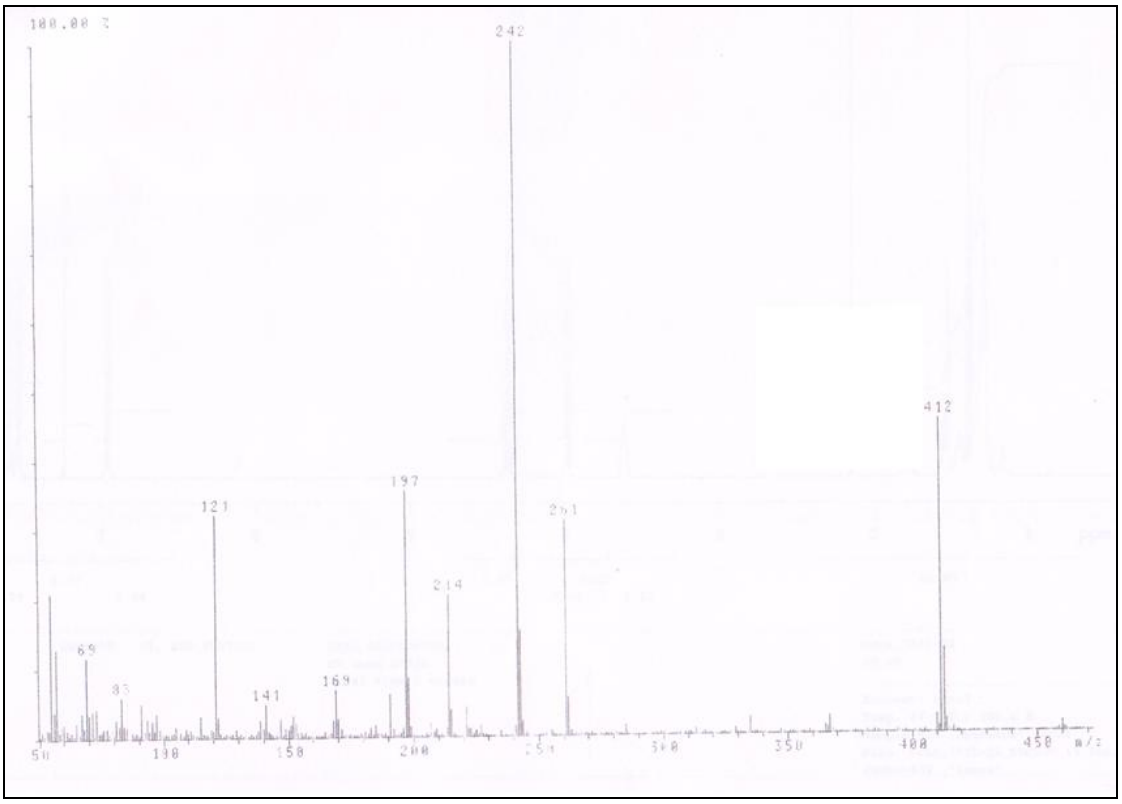
Şekil 4. 34 Bileşik **14c**'nın MS spektrumu.



Şekil 4. 35 Bileşik **14d**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

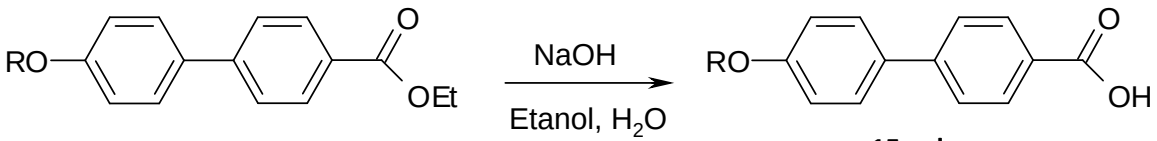


Şekil 4. 36 Bileşik **14d**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

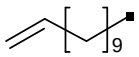


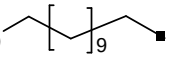
Şekil 4. 37 Bileşik **14d**'nin MS spektrumu.

4.1.3.2 4-Alkoksibifenil-4'-karboksilik Asit (15c, d) Bileşiklerinin Sentezi



14c, d **15c, d**

c: R = 

d: R = 

Reaktifler:

4 mmol Etil 4-alkoksibifenil-4'-karboksilat (**14c, d**)

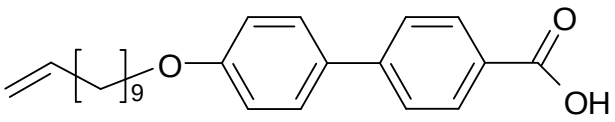
12 mmol NaOH (10 N)

50 ml Etanol

4-alkoksibifenil-4'-karboksilik asit (**15c, d**) bileşiğinin sentezi için, Etil 4-alkoksibifenil-4'-karboksilat (**14c, d**) etanolde çözülür ve üzerine NaOH çözeltisi eklenir. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 5 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Sıcak çözelti 150 ml soğuk suya dökülür ve pH'ı 1 olana kadar % 10'luk HCl çözeltisi eklenir. Oluşan beyaz çökelti süzülür ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen **15c, d** bileşiklerinin yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.38-4.43).

4-(10-Undeken-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilik asit (15c) [13] ($C_{24}H_{30}O_3$, 366.50 g/mol):



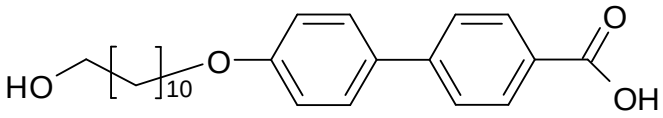
Verim: 1.25 g (% 85), beyaz iğne kristaller.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 7.91 (d, *J* ≈ 8.0 Hz; 2 Ar-H), 7.73 (d, *J* ≈ 8.0 Hz; 2 H, 2 Ar-H), 7.67 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 5.80-5.75 (m; CH_2=C<u>H</u>), 5.00 -4.89 (m; 2H, C<u>H$_2$</u>=CH), 4.00 (t, *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH_2), 2.06-2.00 (m; 2 H, CH_2), 1.73-1.67 (m; 2 H, CH_2), 1.40-1.27 (m; 12 H; 6 CH_2) 1.40-1.27 (m; 12H, 6 CH_2).

^{13}C-NMR (APT) (125 MHz, DMSO): δ (ppm)= 166.90 (s; COOH), 142.50, 139.31, 136.52, 124.74 (4d; 4 Ar-C), 139.08 (d; CH_2=<u>C</u>H), 130.29, 128.44, 126.13, 115.42 (4d; 8 Ar-CH), 121.28 (t; CH=<u>C</u>H$_2$), 73.04 (t; OCH_2), 33.63, 29.40, 29.25, 29.19, 29.11, 28.95, 28.73, 25.90 (8t; 8 CH_2).

MS (EI): m/z (%) = 366 (33) [M^+], 214 (100) [M^+-$C_{11}H_{20}$], 197 (19) [$C_{13}H_9O_2$].

4-(11-Hidroksiundek-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilik asit (15d) [86] ($C_{24}H_{32}O_4$, 384.51 g/mol)

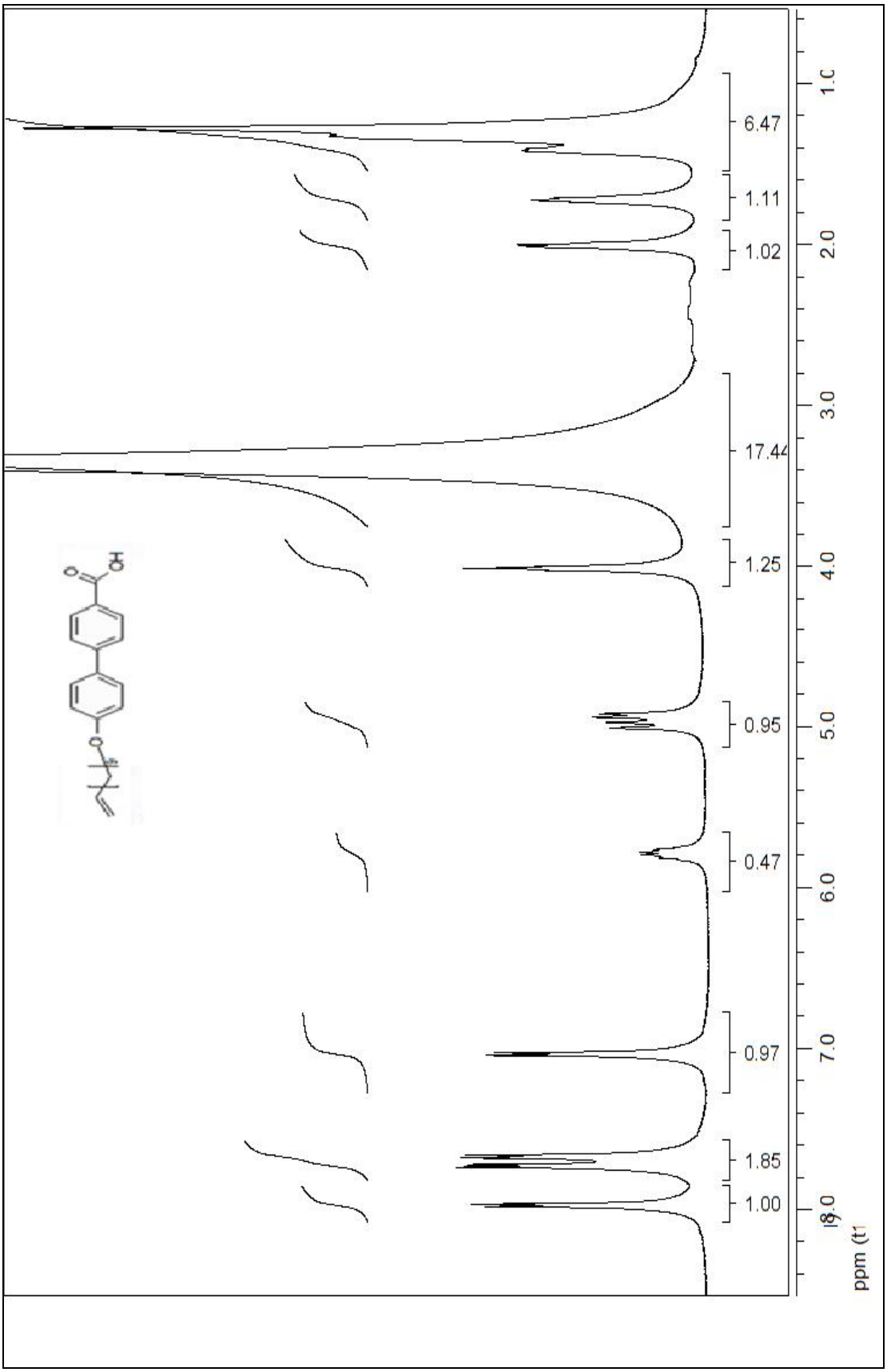


Verim: 1.28 g (% 70), beyaz iğne kristaller.

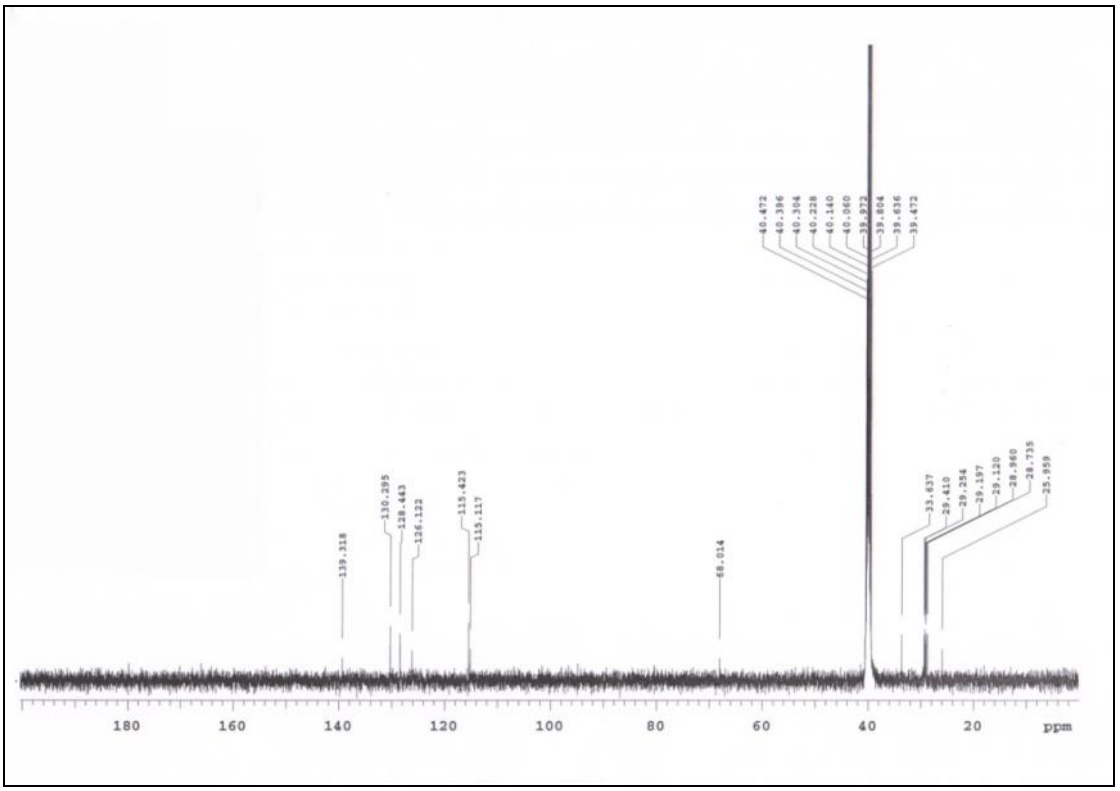
^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.73 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 H, 2 Ar-H), 7.66 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.02 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.30 (s; geniş, 2H, C<u>H$_2$</u>OH), 4.01 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 1.74-1.69 (m; 2 H, CH_2), 1.41-1.25 (m; 16 H, 8 CH_2).

^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO): δ (ppm) = 167.67 (s, CO), 159.48, 144.44, 131.55, 129.32 (4s; 4 Ar-C), 130.41, 128.59, 126.55, 115.49 (4d; 8 Ar-CH), 68.04, 61.20 (2t; 2 OCH_2), 40.59, 39.49, 33.01, 29.55, 29.47, 29.43, 29.23, 29.12, 25.97 (9t; 9 CH_2).

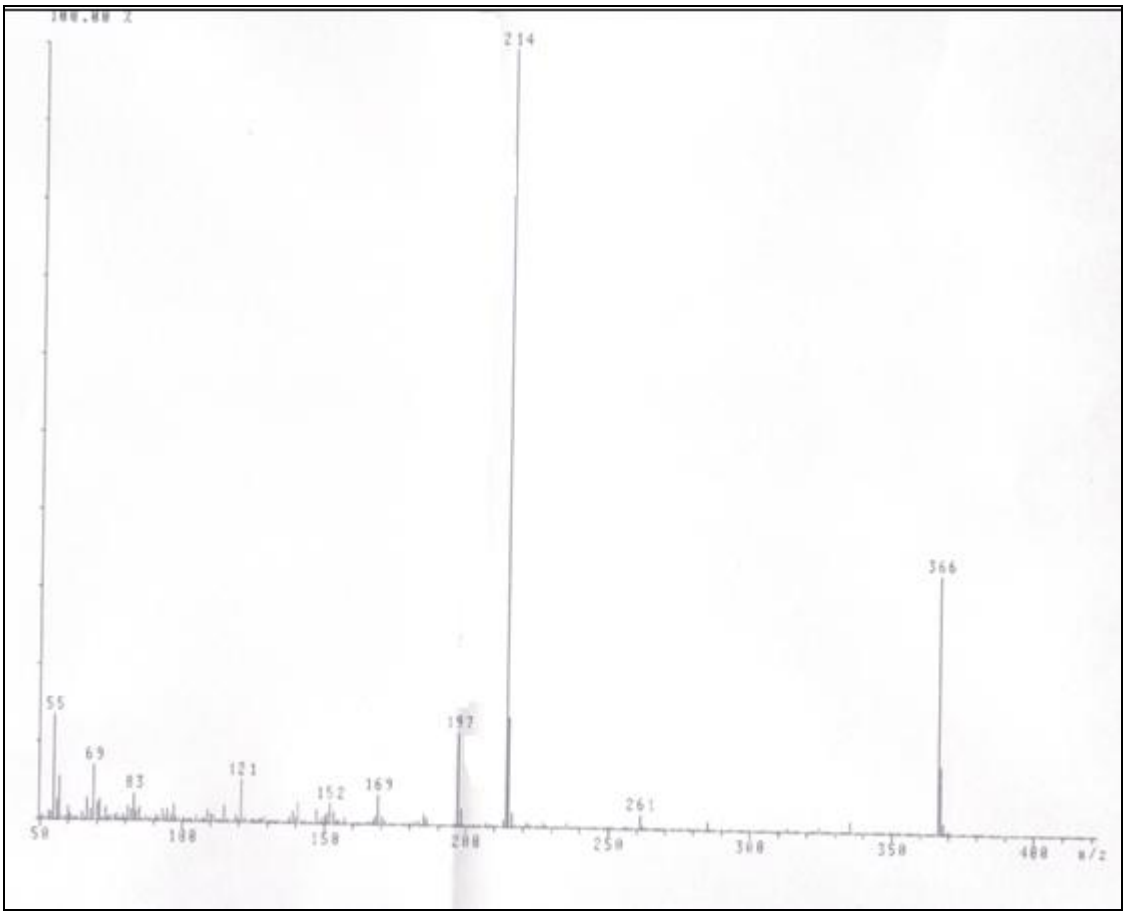
MS (EI): m/z (%) = 384 (99) [M^+], 214 (100) [M^+-$C_{11}H_{22}O$], 197 (41) [$C_{13}H_9O_2$].



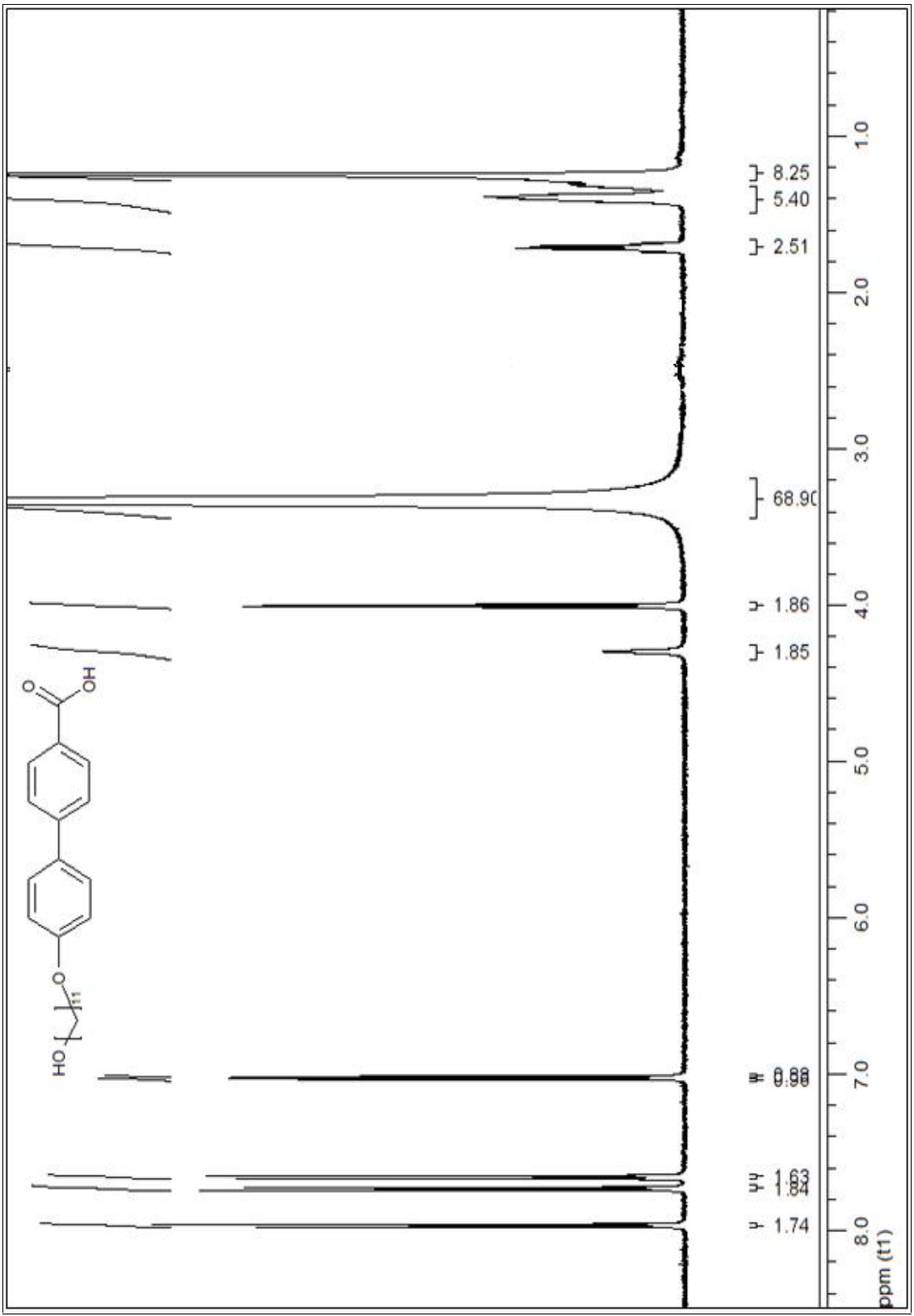
Şekil 4. 38 Bileşik **15c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.



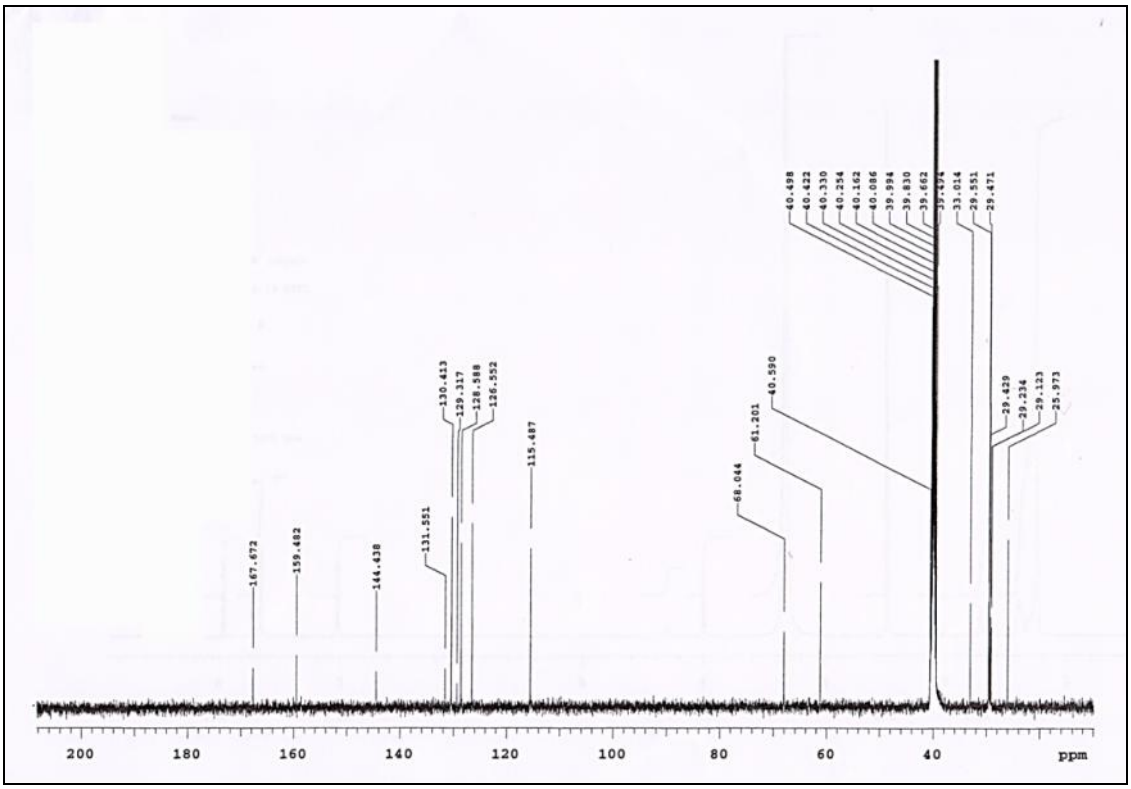
Şekil 4. 39 Bileşik **15c**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.



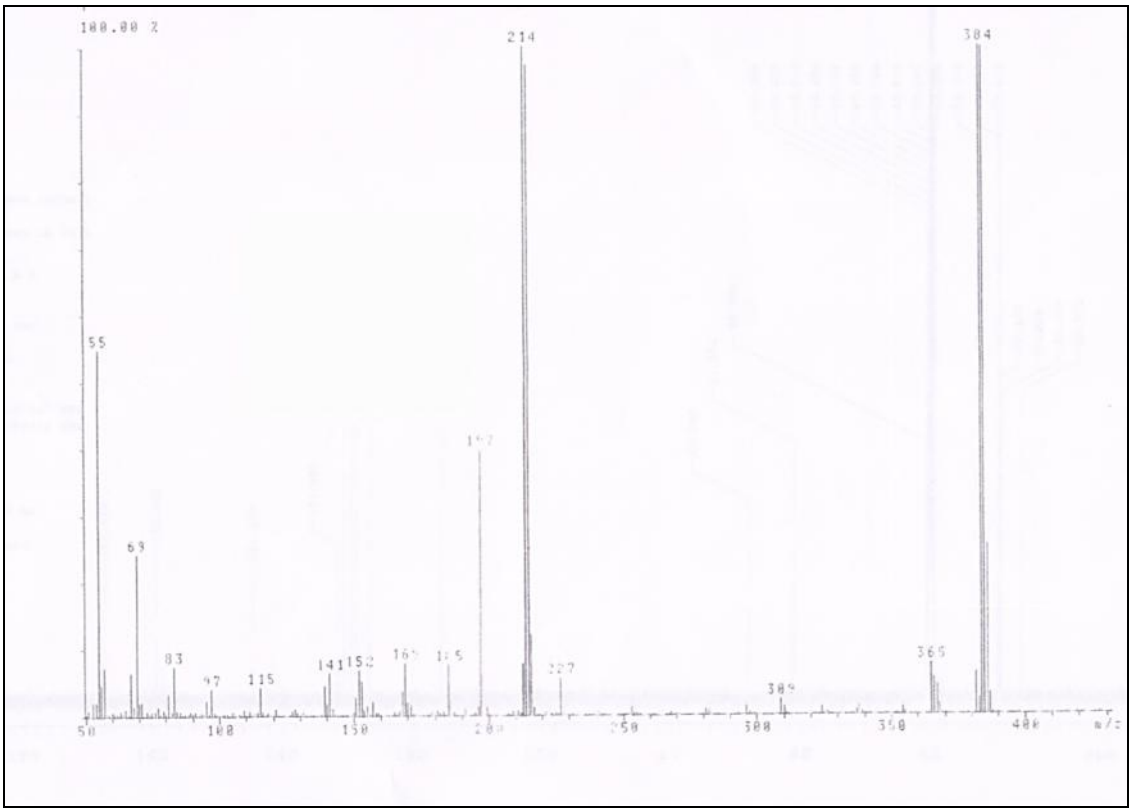
Şekil 4. 40 Bileşik **15c**'nin MS spektrumu.



Şekil 4. 41 Bileşik **15d**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.



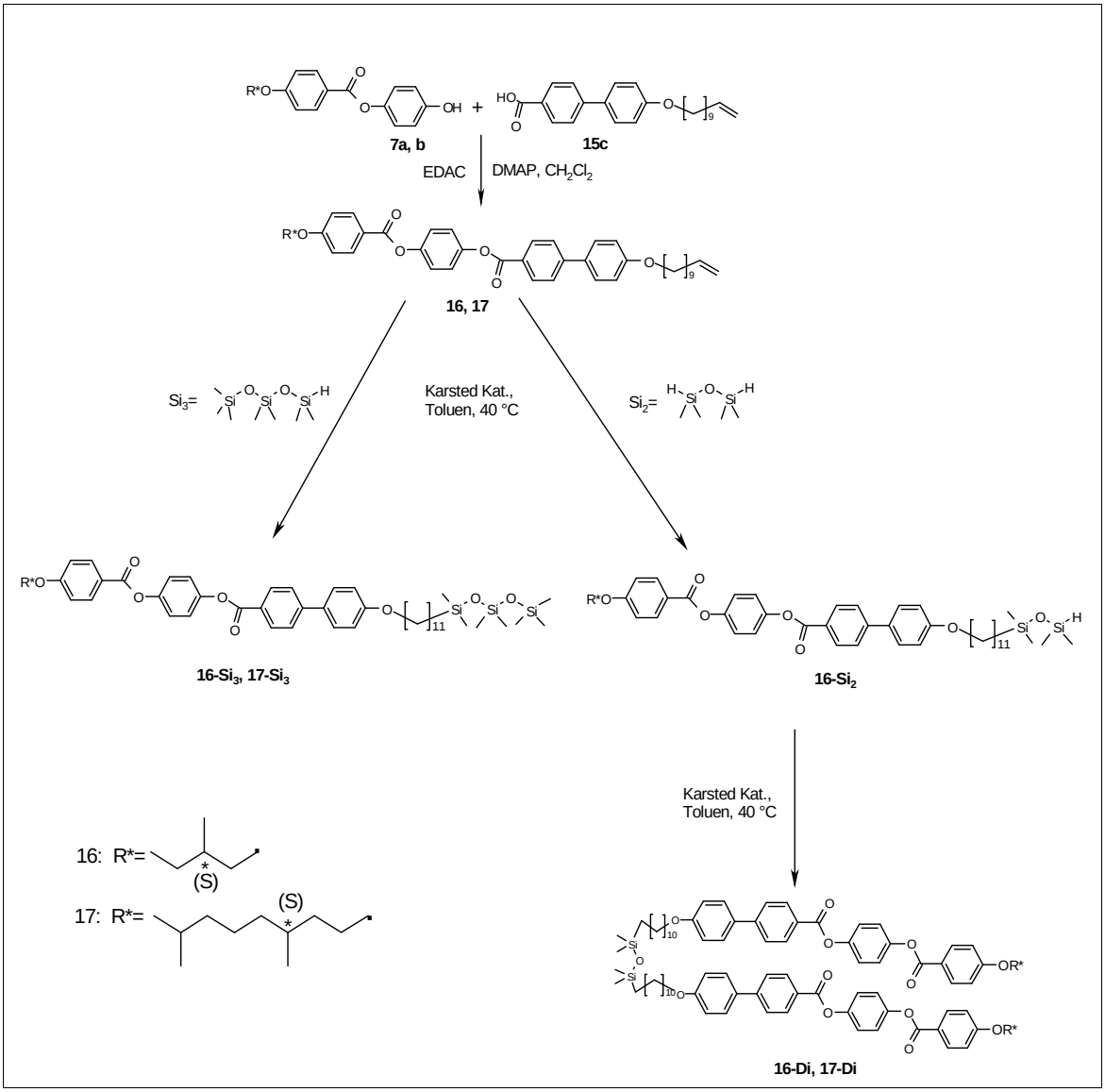
Şekil 4. 42 Bileşik **15d**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.



Şekil 4. 43 Bileşik **15d**'nin MS spektrumu.

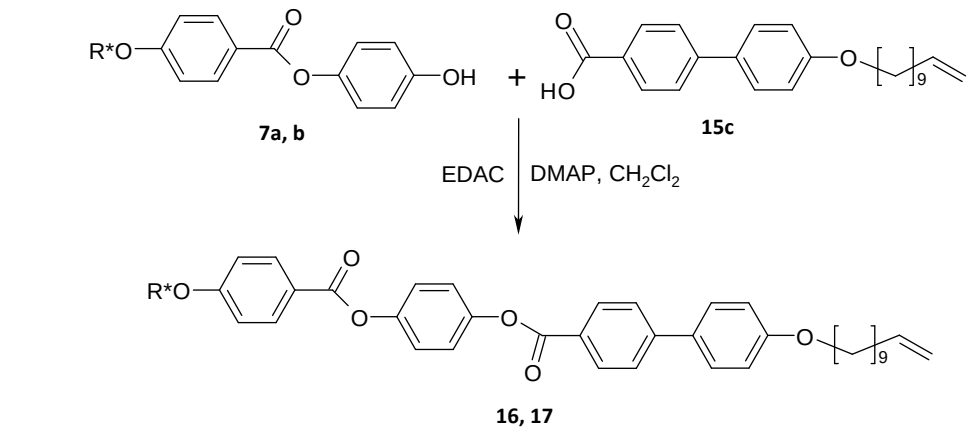
4.1.4 Kiral Kalamitik Ester Bileşikleri 16, 17 ve Siloksan Türevlerinin Sentezi

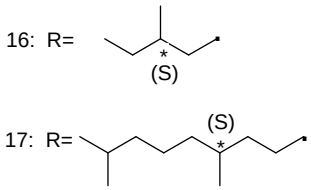
Alkenik terminal zincir içeren kiral kalamitik mesogenlerin ve siloksan türevlerinin sentezi, Şekil 4.44'te belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 44 Mesogenik kiral kalamitik bileşikleri (**16** ve **17**) ve siloksan türevlerinin genel sentez şeması.

4.1.4.1 4-Alkoksibenzoiloksifenil 4-(10-undeken-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilat (16, 17) Bileşiklerinin Sentezi





Reaktifler:

4 mmol 4-Hidroksifenil-4-alkoksibenzoat (**7a, b**)

4 mmol 4-(10-undeken-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilik asit (**15c**)

4 mmol 1-(3-Dimetilaminopropil)-3-etilkarbodiimid hidroklorür (EDAC)

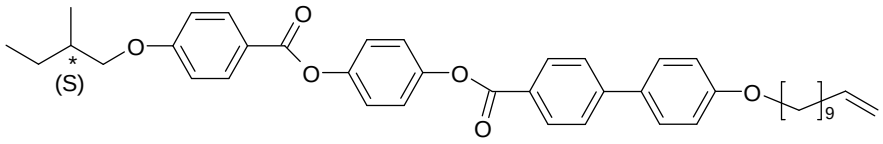
0.8 mmol DMAP

50 ml CH_2Cl_2

4-Alkoksibenzoiloksifenil 4-(10-undeken-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilat (**16, 17**) bileşiklerinin sentezi için, 4-(10-undeken-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilik asit (**15c**) bileşiği CH_2Cl_2'da çözülerek üzerine 4-Hidroksifenil-4-alkoksibenzoat (**7a, b**), EDAC ve DMAP eklenir. Reaksiyon karışımı Argon gazı altında ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden ile süzülür, CH_2Cl_2 ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, kloroform) ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen Bileşik **16** ve **17**'ninyapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MS spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.45-4.50).

4-((S)-2-Metilbutoksi)-benzoiloksifenil-4-(10-undeken-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilat (16) ($C_{42}H_{48}O_6$; 649.83 g/mol):



16

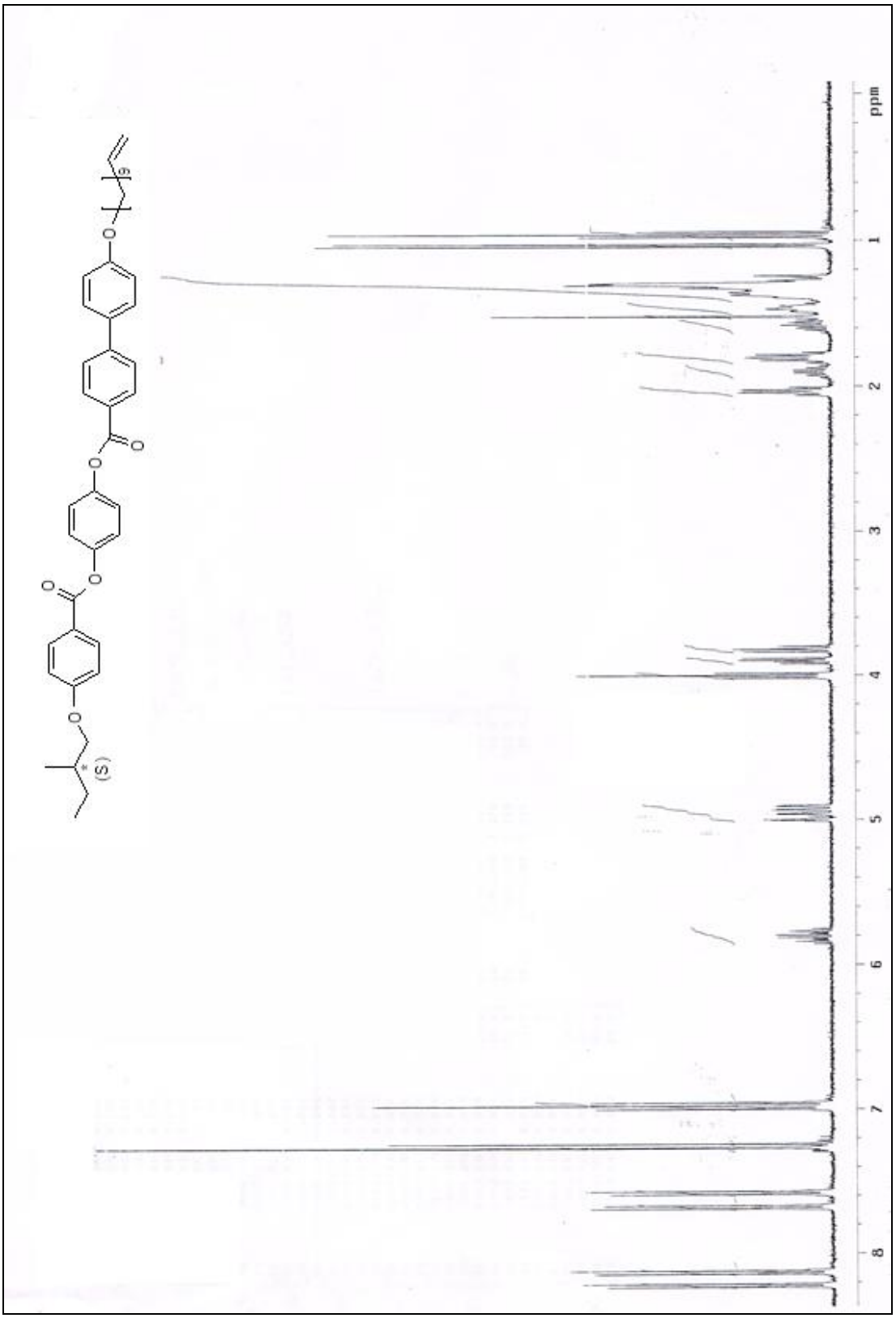
Verim: 1.95 g (% 75), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.22 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.68 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.58 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.26 (s, geniş; 4H, 4 Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 5.81-5.76 (m; CH_2=C<u>H</u>), 5.00-4.90 (m; 2H, C<u>H$_2$</u>=CH), 4.00 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 3.90, 3.82 (2dd, her biri *J* ≈ 9.1 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH_2), 2.05-2.01 (m; 2H, CH_2), 1.94-1.76 (m; 3H, CH_2, CH), 1.61-1.52, 1.47-1.24 (2m; 14H, 7 CH_2), 1.03 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH_3), 0.96 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH_3).

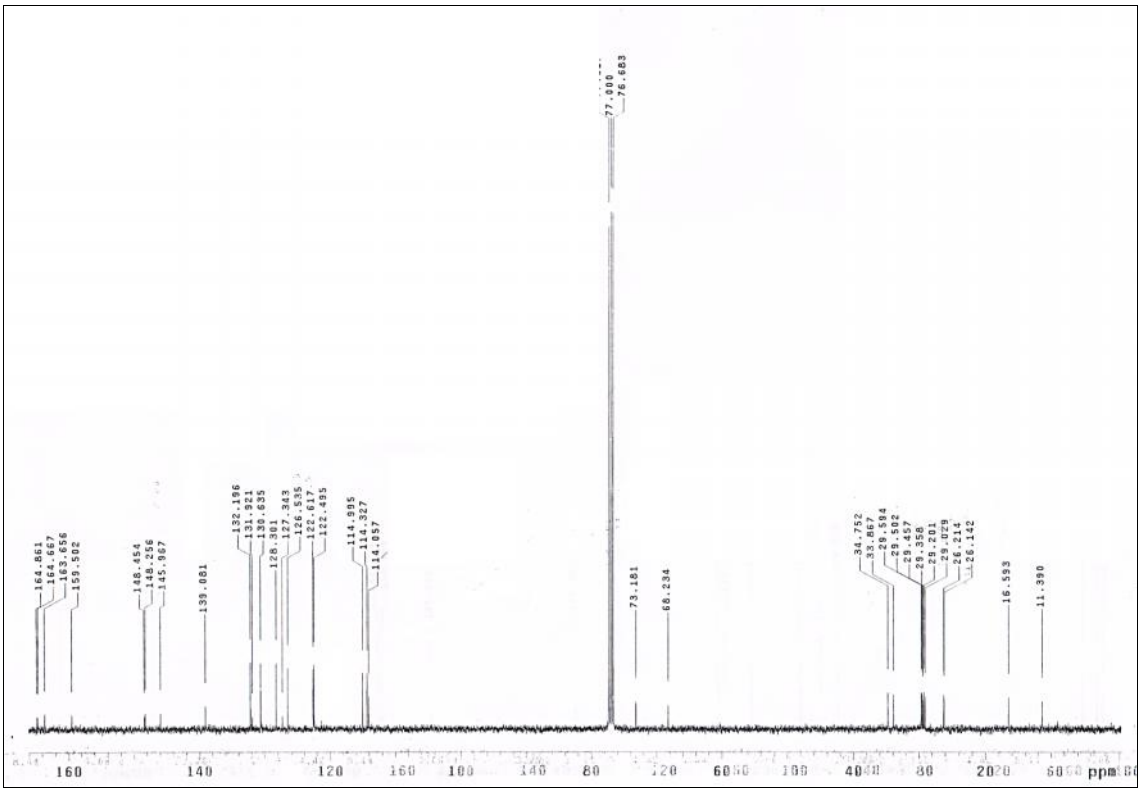
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.86, 164.67 (2s; 2 CO), 163.66, 159.50, 148.45, 148.26, 145.97, 131.92, 127.34, 121.00 (8s; 8 Ar-C), 139.08 (d; CH_2=<u>C</u>H), 132.20, 130.64, 128.30, 126.54, 122.62, 122.50, 115.00, 114.33 (8d; 16 Ar-CH), 114.06 (t; CH=<u>C</u>H$_2$), 73.18, 68.23 (2t; 2 OCH_2), 34.75 (d; CH), 33.86, 29.59, 29.50, 29.45, 29.35, 29.20, 29.03, 26.21, 26.14 (9t; 9 CH_2), 16.59, 11.39 (2q; 2 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 649 (13) [M^+], 349 (100) [M^+-$C_{18}H_{19}O_4$], 191 (98) [$C_{12}H_{15}O_2$], 121 (98) [$C_7H_5O_2$].

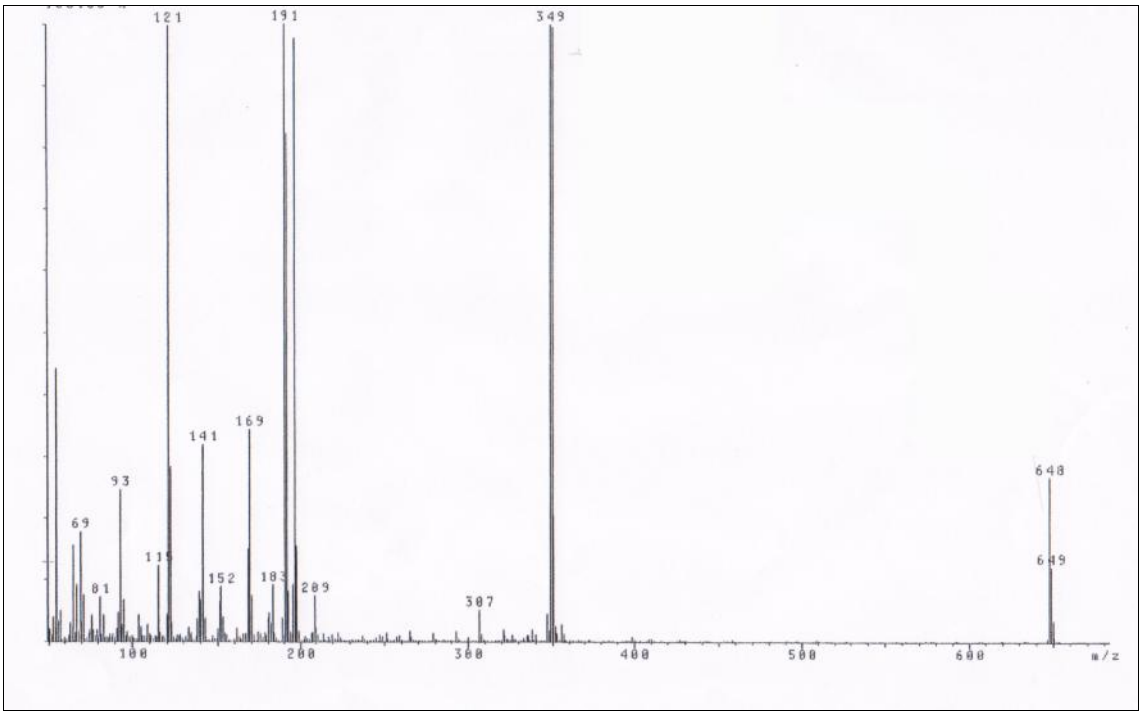
Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C, 77.75; H, 7.46; Bulunan (%): C, 77.50; H, 7.45.



Şekil 4. 45 Bileşik **16**'nın ^{1}H-NMR spektrumu.

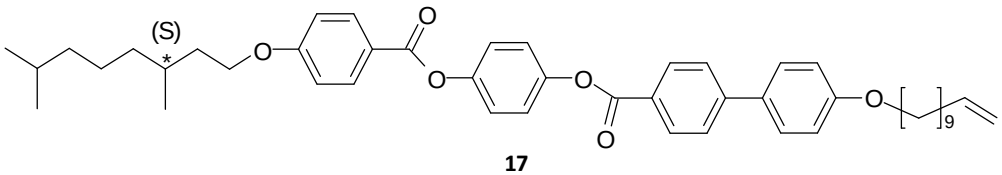


Şekil 4. 46 Bileşik **16**'nın ^{13}C-NMR spektrumu.



Şekil 4. 47 Bileşik **16**'nın MS spektrumu.

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksifenil4-(10-undeken-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilat (17) ($C_{47}H_{58}O_6$, 718.96 g/mol):



17

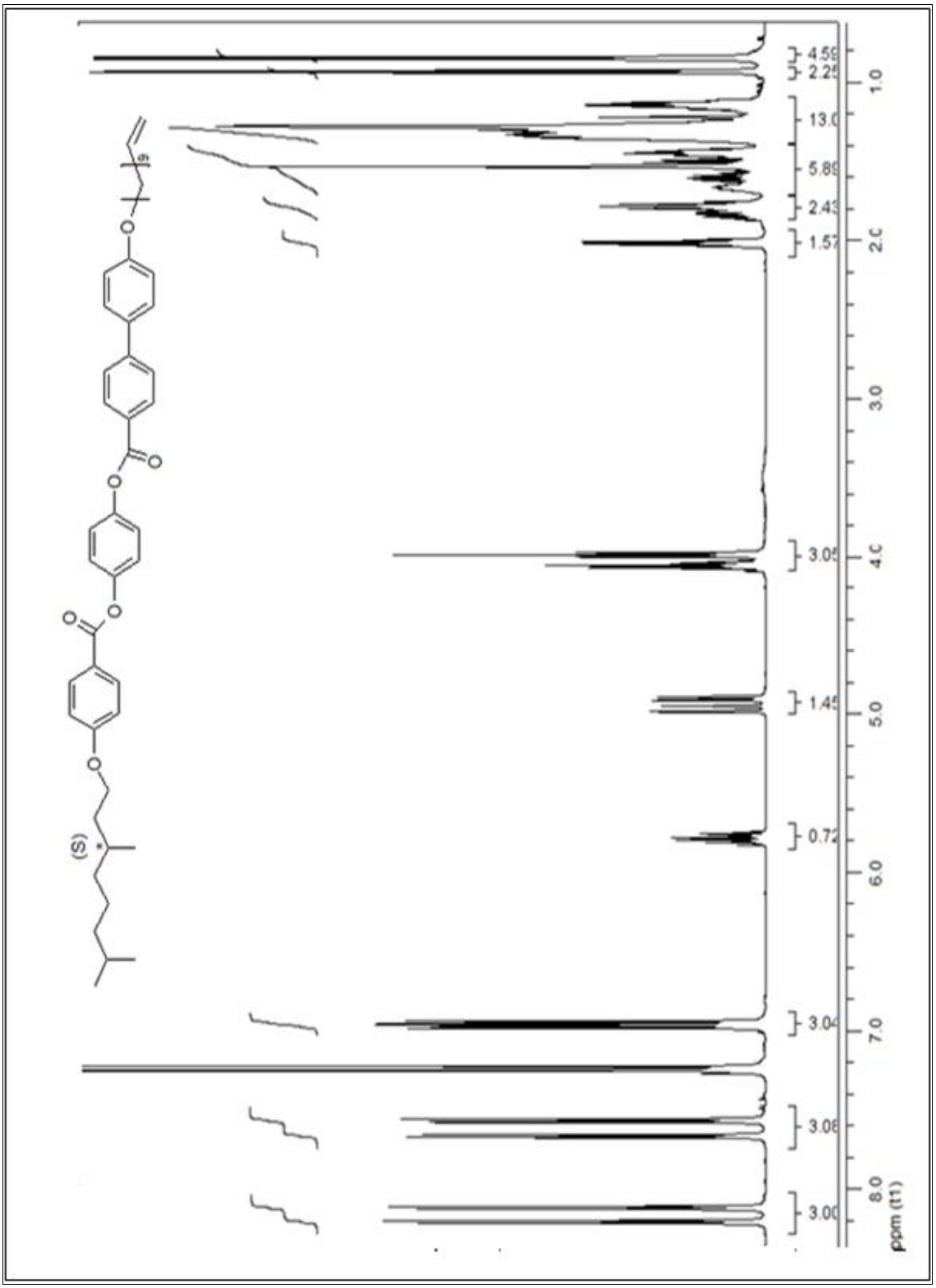
Verim: 2.3 g (% 80), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.21 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.67 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.57 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.25 (s, geniş; 4H, 4 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 5.81-5.75 (m; 1H, CH_2=C<u>H</u>), 4.99-4.89 (m; 2H, C<u>H$_2$</u>=CH), 4.07-4.03 (m; 2H, OCH_2), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz, 2H, OCH_2), 2.03-1.99 (m; 2H, CH_2=CHC<u>H$_2$</u>), 1.90-1.70 (m; 3H, 1 CH_2, 1 CH), 1.68-1.11 (m; 21H, 10 CH_2, CH), 0.93 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH_3), 0.85 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH_3).

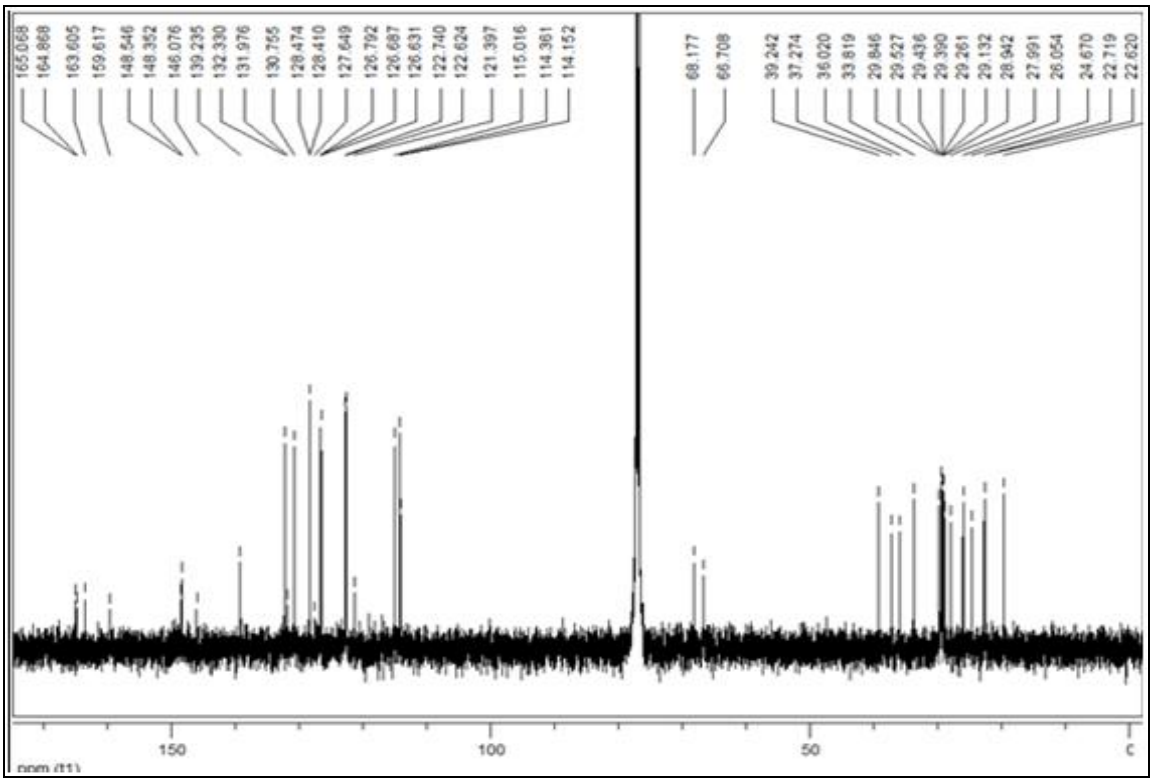
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.07, 164.87 (2s; 2 CO), 163.61, 159.62, 148.55, 148.35, 146.08, 131.98, 127.65, 121.40 (8s; 8 Ar-C), 132.33, 130.76, 128.41, 126.63, 122.74, 122.62, 115.02, 114.36 (8d; 16 Ar-CH), 139.24 (d; CH_2=<u>C</u>H), 114.15 (t; <u>C</u>H_2=CH), 68.17, 68.07 (2t; 2 OCH_2), 39.24, 37.27, 36.02, 33.81, 29.52, 29.43, 29.39, 29.26, 29.13, 28.94, 26.05, 24.67 (12t; 12 CH_2), 29.84, 27.99 (2d; 2 CH), 22.72, 22.62, 19.66 (3q; 3 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 718 (11) [M^+], 349 (99) [M^+-$C_{23}H_{29}O_4$], 261 (100) [$C_{17}H_{25}O_2$], 121 (98) [$C_7H_5O_2$].

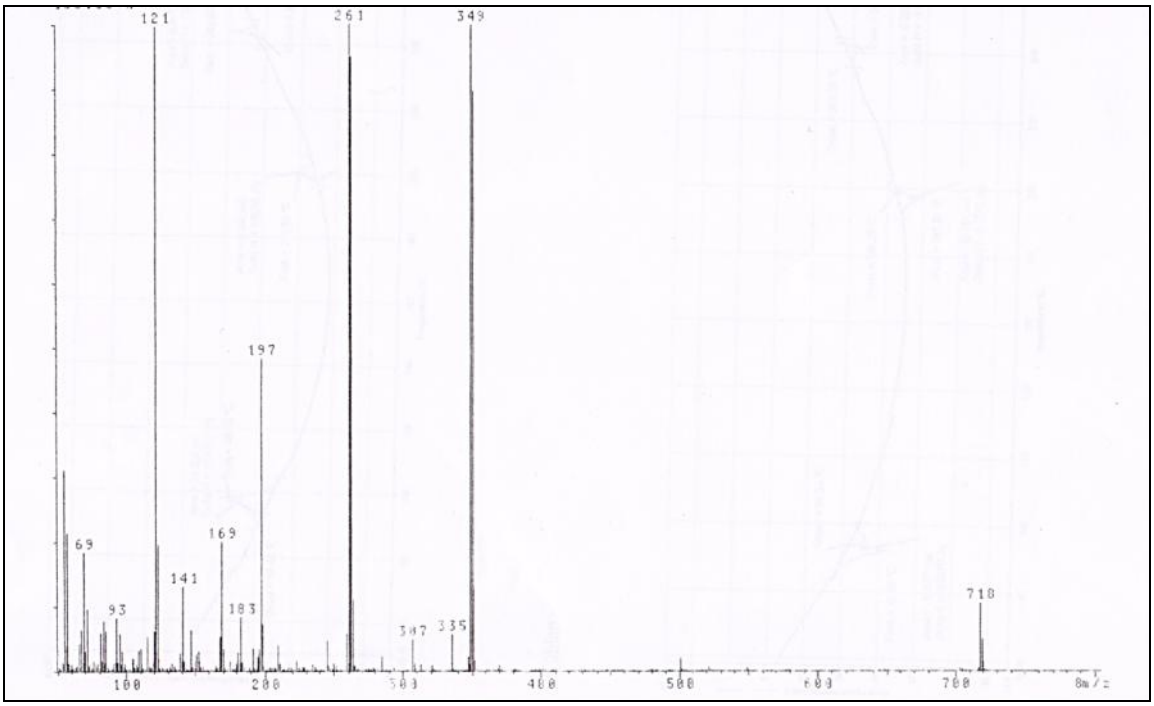
Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C, 78.57; H, 8.14; Bulunan (%): C, 78.38; H, 7.85.



Şekil 4. 48 Bileşik **17**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.



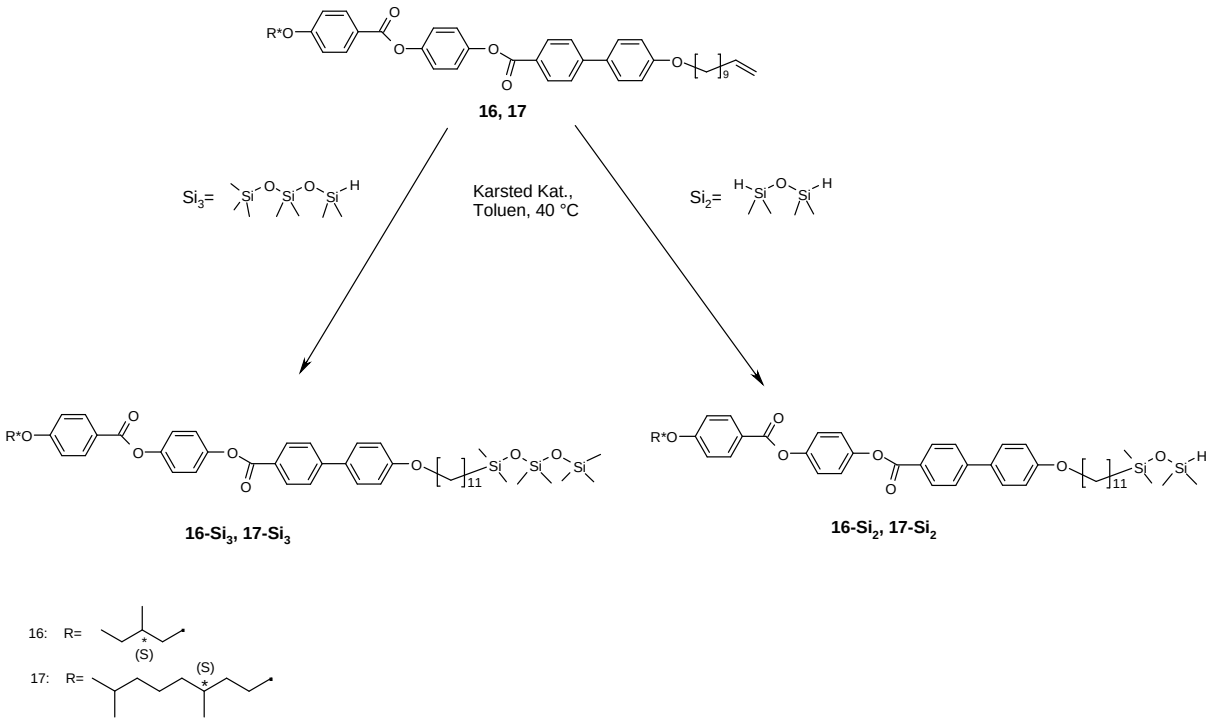
Şekil 4. 49 Bileşik **17**'in ^{13}C-NMR spektrumu.



Şekil 4. 50 Bileşik **17**'nin MS spektrumu.

4.1.4.2 4-Alkoksibenzoiloksifenil4-[11-(alkilsiloksan-1-il)undek-1-iloksi]bifenil-4'-karboksilat Bileşiklerinin Sentezi

Siloksan içerikli kiral kalamitik bileşiklerin sentezi, Şekil 4.51'de belirtilen yol kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Reaktifler:

2 mmol 4-Alkoksibenzoiloksifenil 4-(10-undeken-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilat

2 mmol Siloksan bileşiği (1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan (Si_3) veya 1,1,3,3-Tetrametildisiloksan (Si_2))

Karsted katalizörü (Pt(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloksan kompleks)

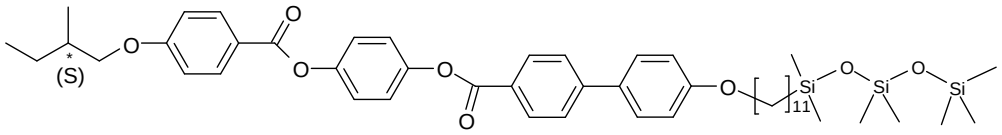
40 ml Toluen

4-Alkoksibenzoiloksifenil 4-[11-(alkilsiloksan-1-il)undek-1-iloksi]bifenil-4'-karboksilat (**16-Si_3**, **17-Si_3** ve **16-Si_2**) bileşiklerinin sentezi için, 2 mmol 4-Alkoksibenzoiloksifenil 4-(10-undeken-1-iloksibifenil)-4'-karboksilat (**16, 17**), 2 mmol siloksan bileşiği toluende çözülür ve 3-4 damla Karsted katalizörü ilave edilerek argon gazı atmosferi altında 40 °C'de 2 gün karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (10:1)) ile kontrol edilir. Reaksiyon

karışımı silikajel üzerinden süzülür ve toluen ile yıkanır. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (silikajel 60, (H:EA (5:1)) ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen **16-Si_3**, **17-Si_3** ve **16-Si_2** bileşiklerinin yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{29}Si-NMR, MS spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.51-4.61).

4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksifenil4-[11-(1,1,1,3,3,5,5-hekzametiltrisiloksan)undek-1-iloksi]bifenil-4'-karboksilat (16-Si_3) ($C_{49}H_{70}O_8Si_3$, 871.34 g/mol):



16-Si_3

Verim: 0.69 g (% 40), beyaz kristal.

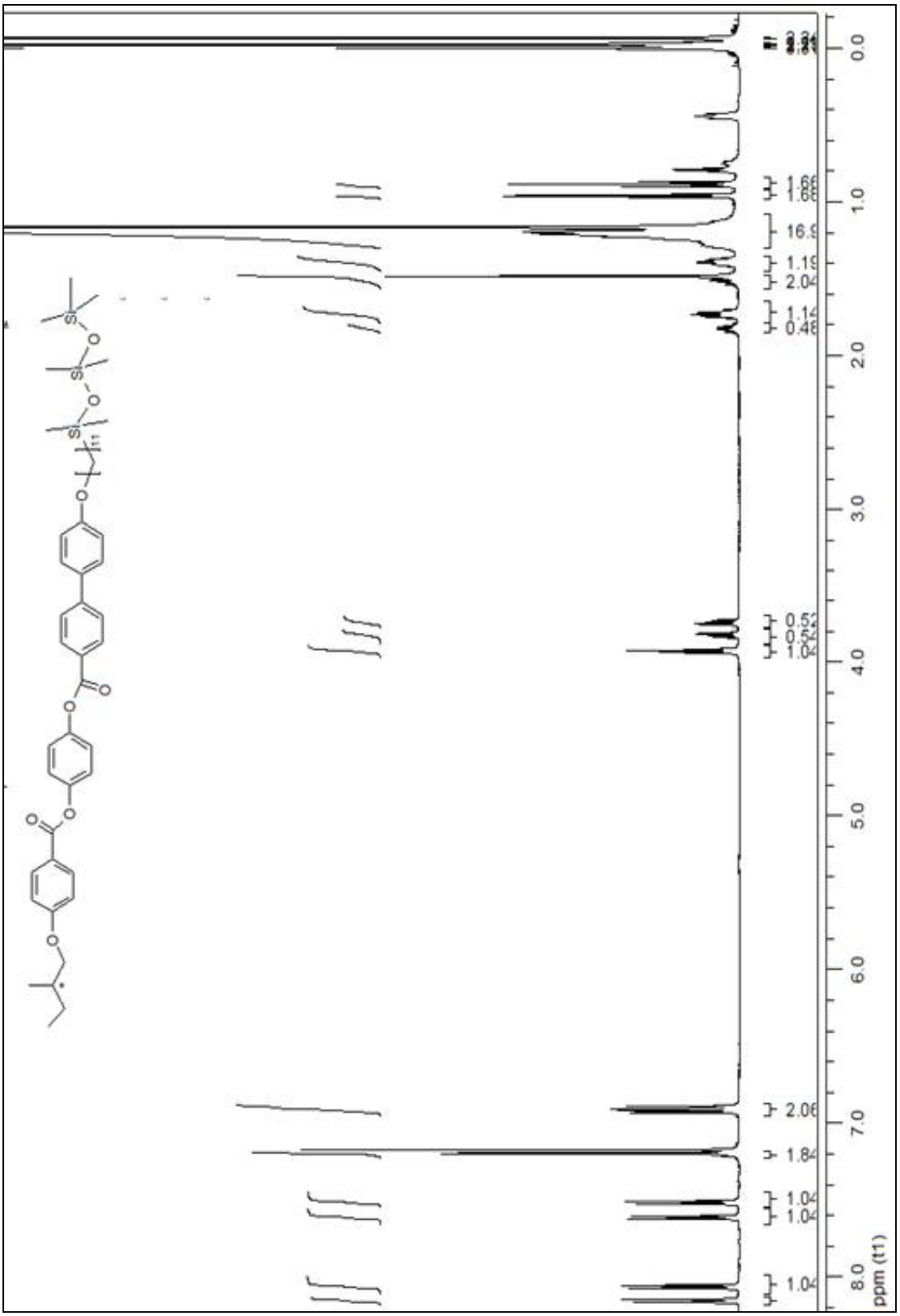
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.15 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.06 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.61 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.51 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.20 (s, geniş; 4H, 4 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.8; 2H, 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 8.9; 2H, 2 Ar-H), 3.93 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH_2) 3.83, 3.75 (2dd, her biri *J* ≈ 9.1 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH_2), 1.86-1.79 (m; CH), 1.76-1.70 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.55-1.43, 1.42-1.36 (2m; 4H, 2 CH_2), 1.28-1.12 (m; 14H, 7 CH_2), 0.96 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH_3), 0.89 (t, *J* ≈ 7.4 Hz; 3H, CH_3), 0.44 (t, *J* ≈ 7.3 Hz; 2H, $SiCH_2$), 0.00 (s; 9H, 3 CH_3Si), -0.03 (s; 6H, 2 CH_3Si), -0.07 (s; 3H, 3 CH_3Si).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.04, 164.85 (2s; 2 CO), 163.78, 159.62, 148.54, 148.35, 146.07, 131.97, 127.37, 121.36 (8s; 8 Ar-C), 132.29, 130.73, 128.39, 126.61, 122.71, 122.59, 115.01, 114.36 (8d; 16 Ar-CH), 73.13, 68.18, (2t; 2 OCH_2), 34.64 (d; CH), 33.44, 29.64, 29.59, 29.41, 29.40, 29.26, 29.13, 26.09, 26.06, 23.23 (10t; 10 CH_2), 18.30 (t; $SiCH_2$), 16.48, 11.29 (2q; 2 CH_3), 1.81, 1.27, 1.01 (3q; 7 CH_3Si).

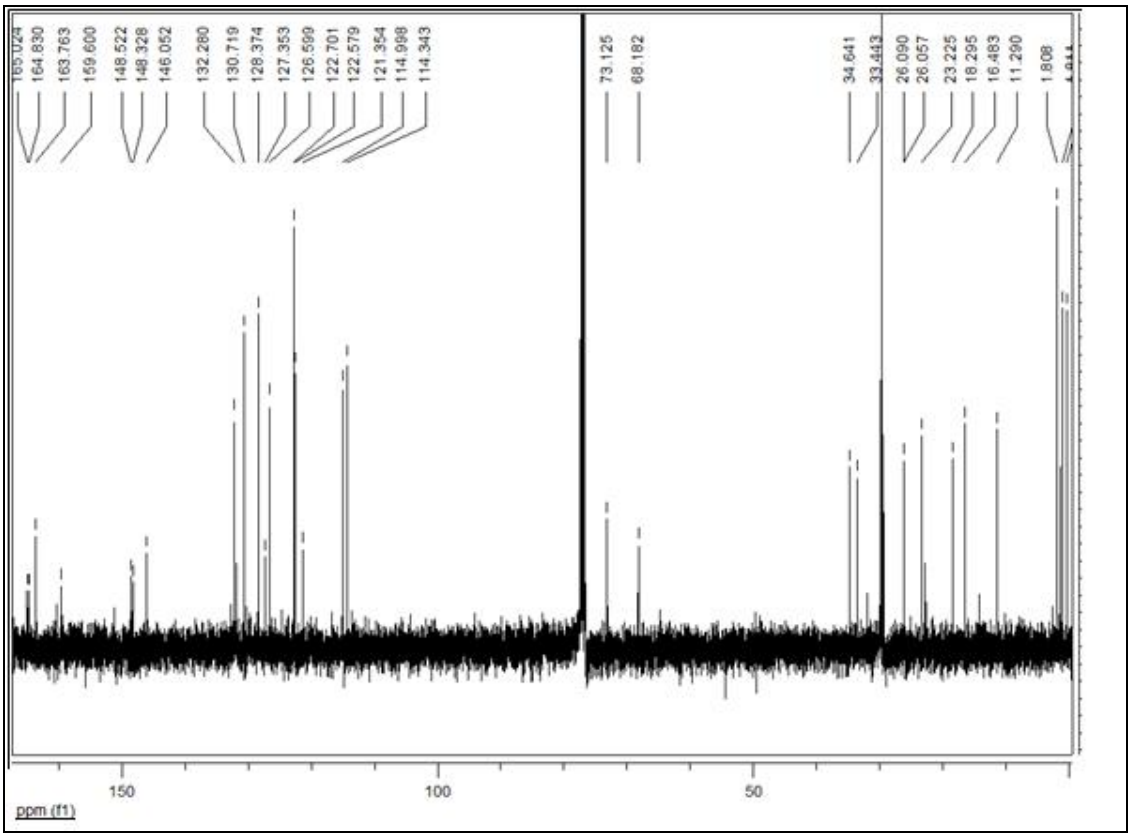
^{28}Si-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.42, 6.97, -21.12.

MS (EI): m/z (%) = 867 (9.1) [M^+], 571 (99) [M^+-$C_{18}H_{19}O_4$], 221 (73) [M^+-$C_{24}H_{30}O_2$], 191 (100) [M^+-COH_2], 120 (99) [$C_7H_4O_2$].

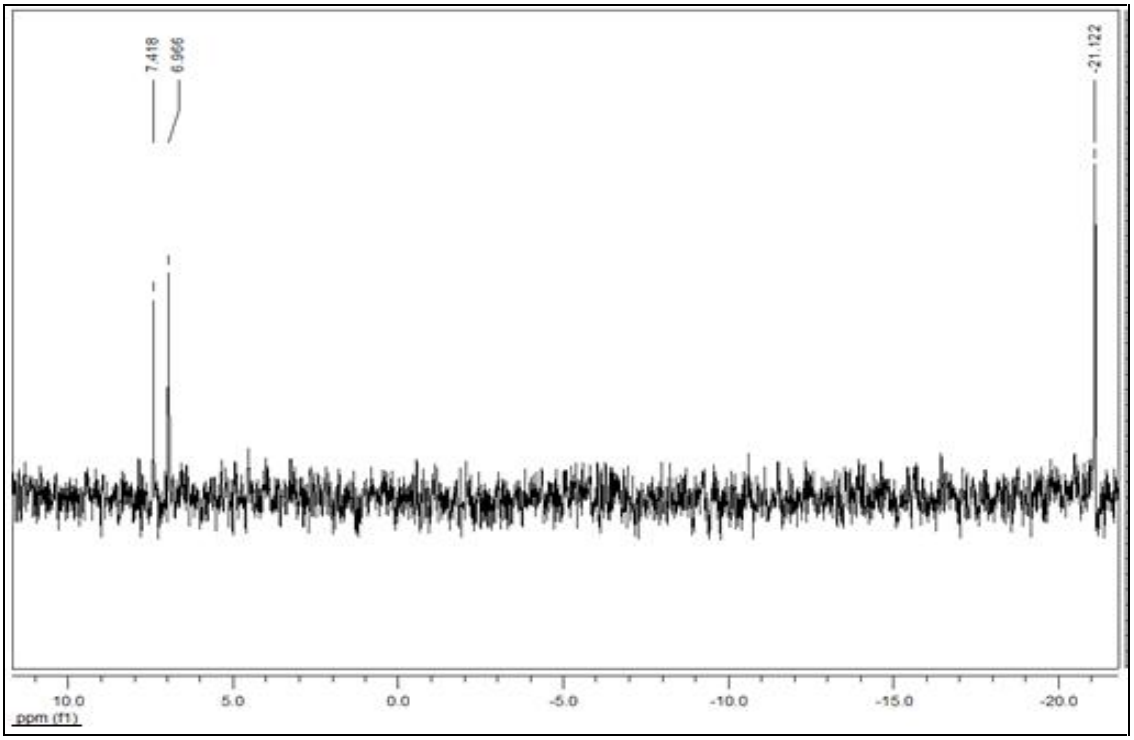
Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C, 67.54; H, 8.10; Bulunan (%): C, 67.25; H, 7.90.



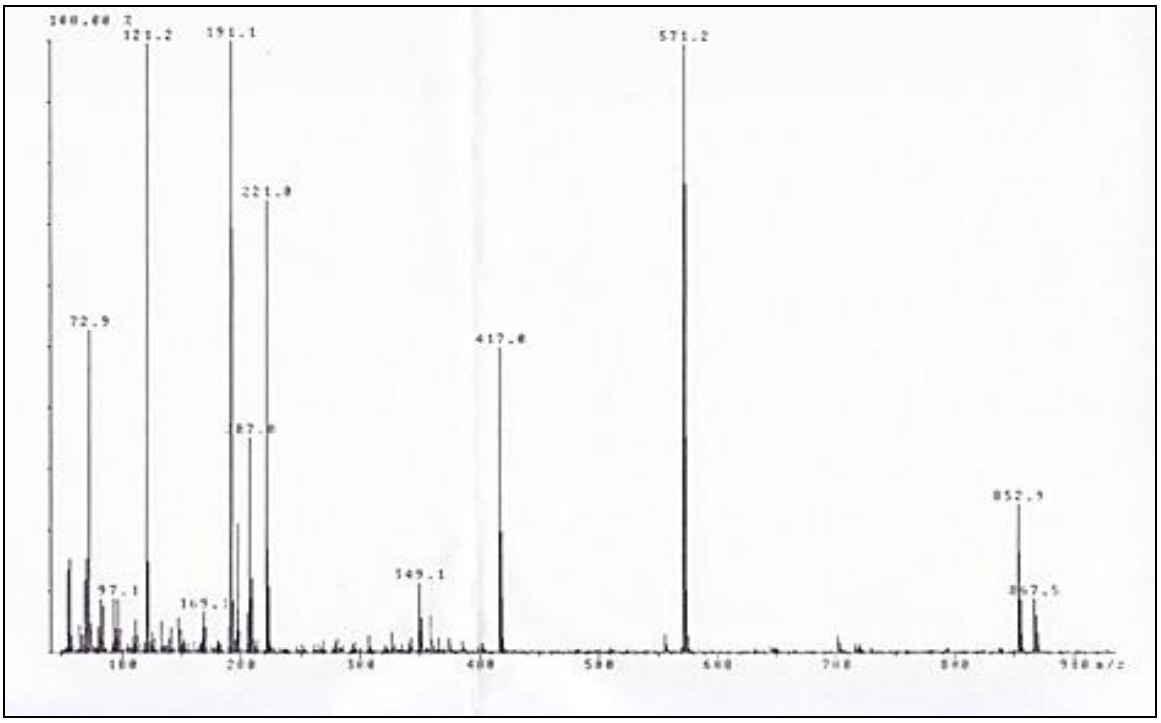
Şekil 4. 51 Bileşik **16-Si$_3$**'ün ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 4. 52 Bileşik **16-Si$_3$**'ün ^{13}C-NMR spektrumu.

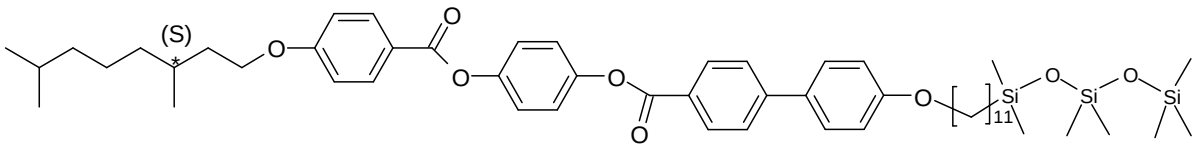


Şekil 4. 53 Bileşik **16-Si$_3$**'ün ^{29}Si-NMR spektrumu.



Şekil 4. 54 Bileşik **16-Si_3**'ün MS spektrumu.

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksifenil 4-[11-(1,1,1,3,3,5,5-heptametiltrisiloksan-1-il)-undek-1-iloksi]bifenil-4'-karboksilat (17-Si_3) ($C_{54}H_{80}O_8Si_3$, 941.48 g/mol):



17-Si_3

Verim: 0.75 g (% 40), beyaz kristal.

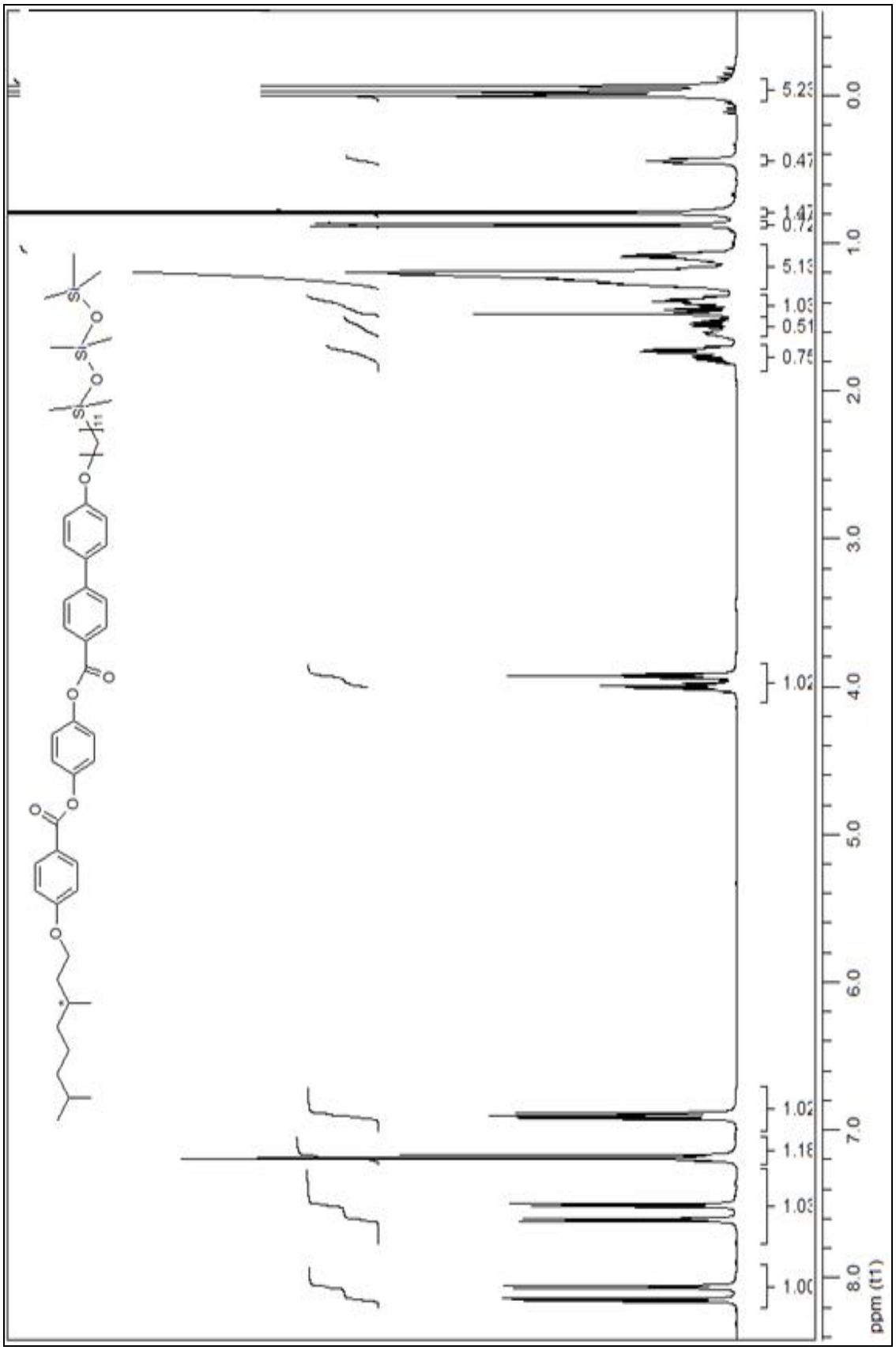
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.15 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.06 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.61 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.51 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.20 (s, geniş; 4H, 4 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.89 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.04-3.97 (m; 2H, OCH_2), 3.93 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH_2), 1.84-1.70 (m; 3H, CH, $CHC\underline{H}_2$), 1.64-1.43 (m; 2H, CH_2), 1.47-1.38 (m; 3H, CH, CH_2), 1.30-1.17 (m; 20H, 10 CH_2), 0.88 (d, *J* ≈ 6.5Hz; 3H, CH_3), 0.79 (d, *J* ≈ 7.4 Hz; 6H, 2 CH_3), 0.44 (t, *J* ≈ 7.3 Hz; 2H, $SiCH_2$), 0.00 (s; 9H, $3CH_3Si$), -0.03 (s; 6H, 2 CH_3Si), -0.07 (s; 6H, 2 CH_3Si).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 163.23, 163.02 (2s; 2 CO), 161.76, 157.79, 146.70, 146.51, 144.24, 130.12, 125.52, 119.56 (8s; 8 Ar-C), 130.49, 128.92, 126.57, 124.79, 120.91, 120.79, 113.17, 112.52 (8d; 16 Ar-CH), 66.35, 64.86 (2t; 2 OCH_2), 37.40, 35.44, 34.18, 31.64 28.01, 27.78, 27.59, 27.44, 24.24, 22.84, 21.41, 16.47 (12t; CH, 13 CH_2), 27.83, 26.16 (2d; 2 CH_2), 20.89, 20.79, 17.83 (3q; 3 CH_3), 16.47 (t; $SiCH_2$), 0.00, -0.54, -1.61 (3q; 21 $SiCH_3$).

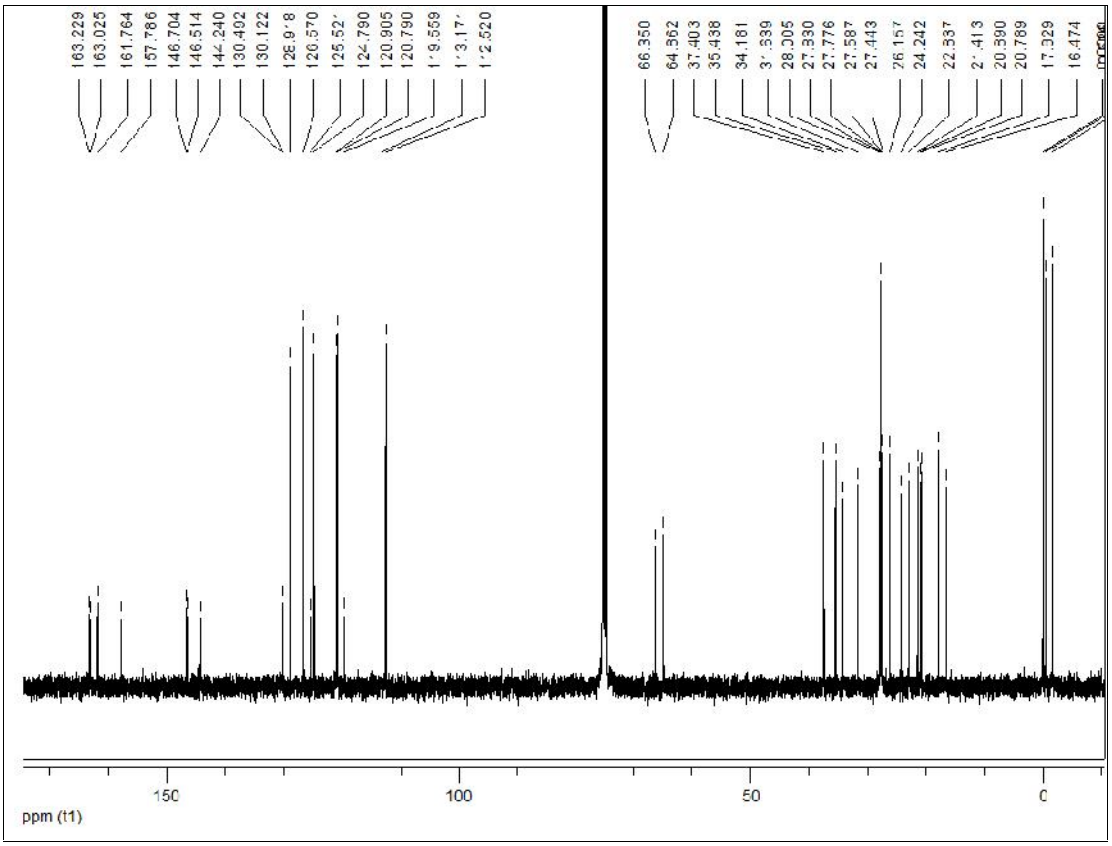
^{28}Si-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.42, 6.97, -21.30.

MS (EI): m/z (%) = 936 (6) [M^+], 571 (46) [M^+ -$C_{23}H_{29}O_4$], 261 (100) [$C_{17}H_{25}O_2$], 121 (44) [$C_7H_5O_2$].

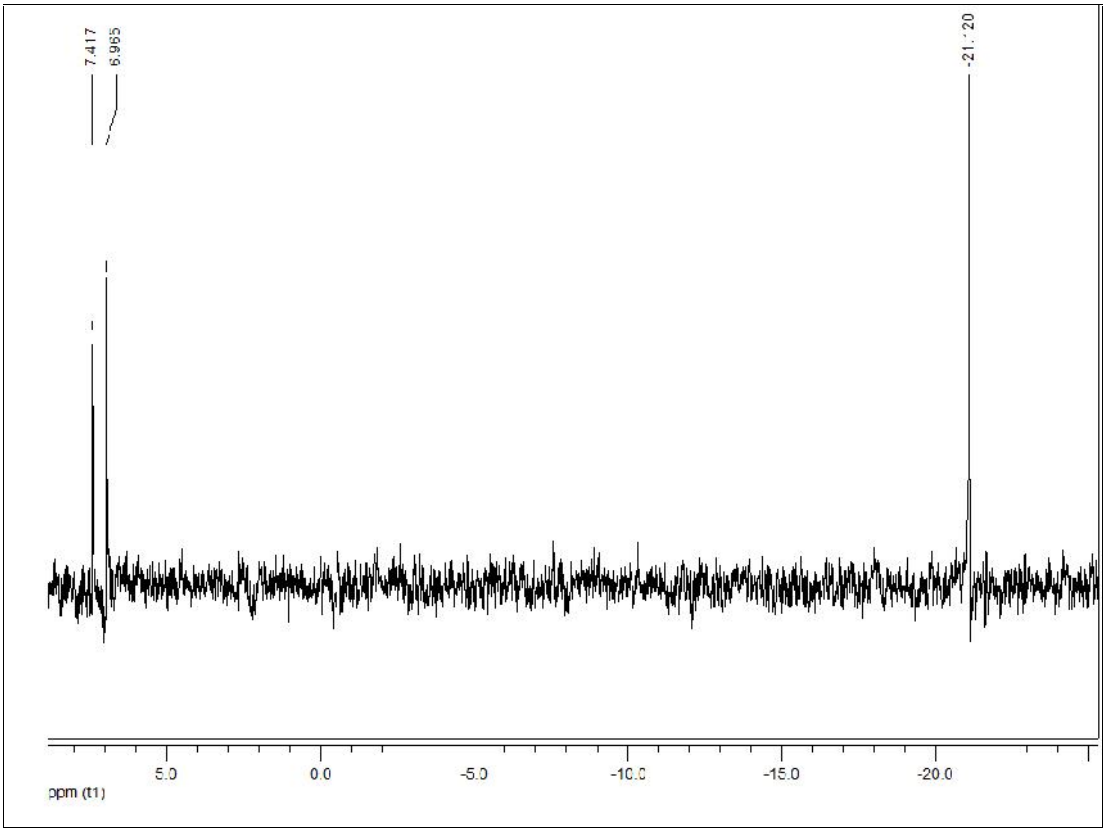
Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C, 68.89; H, 8.56; Bulunan (%): C, 69.17; H, 8.29.



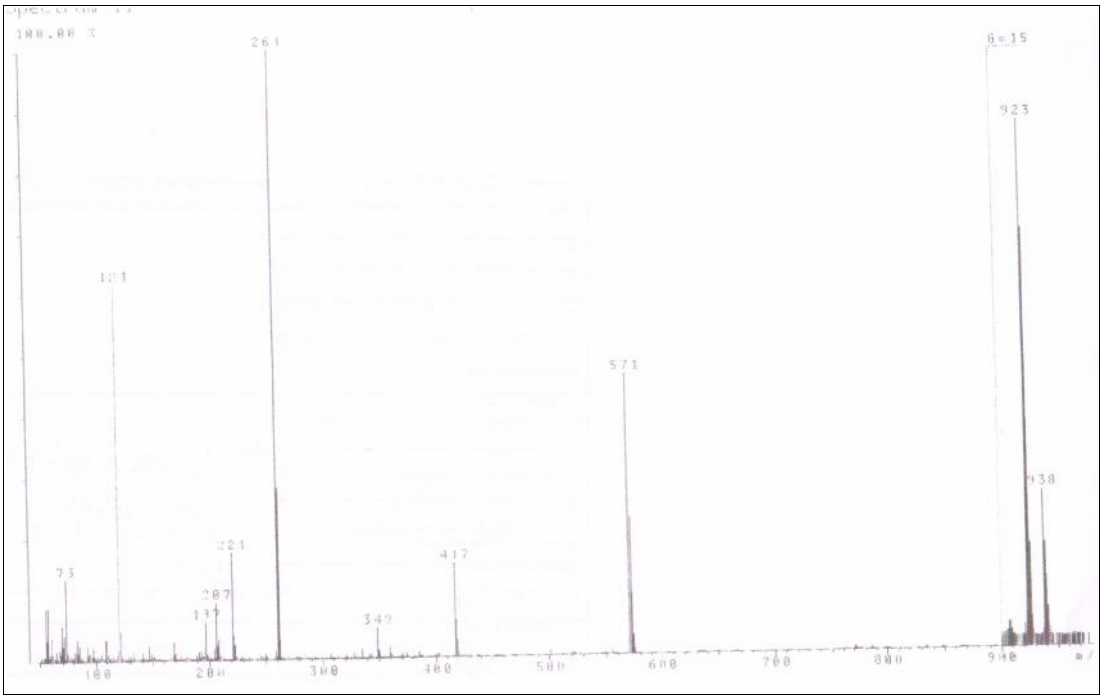
Şekil 4. 55 Bileşik **17-Si$_3$**'ün ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 4. 56 Bileşik **17-Si$_3$**'ün ^{13}C-NMR spektrumu.

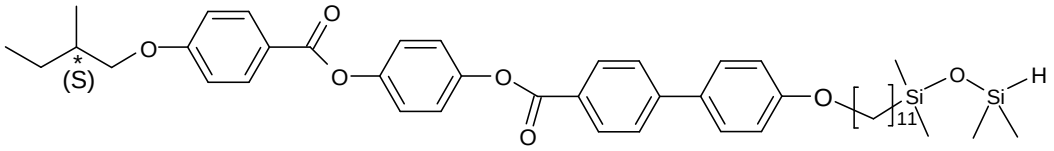


Şekil 4. 57 Bileşik **17-Si$_3$**'ün ^{29}Si-NMR spektrumu.



Şekil 4. 58 Bileşik **17-Si$_3$**'ün MS spektrumu.

4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksifenil 4-[11-(1,1,3,3-tetrametildisiloksan)undek-1-iloksi]bifenil-4'-karboksilat (16-Si_2) ($C_{46}H_{62}O_7Si_2$, 783.16 g/mol):



16-Si_2

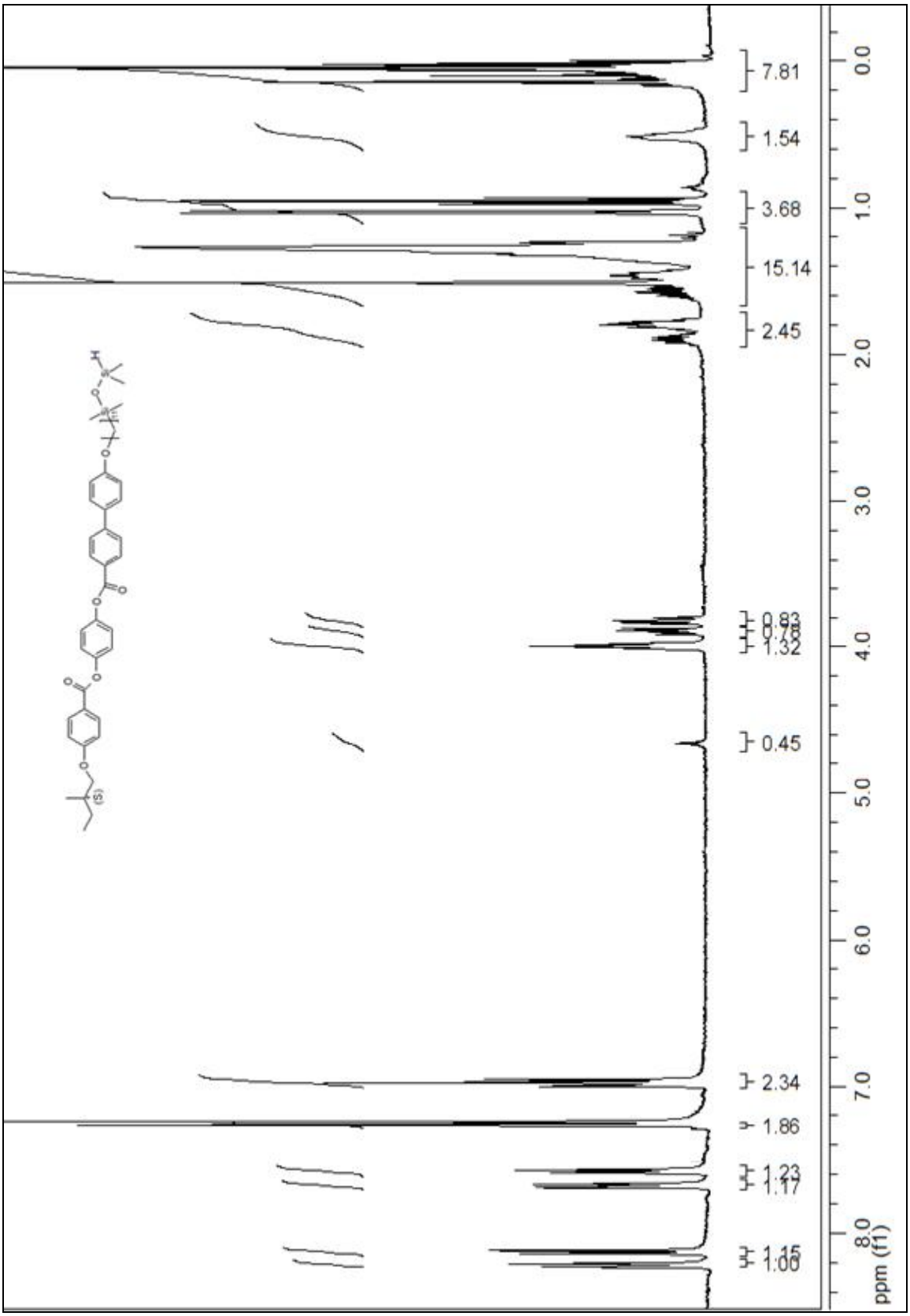
Verim: 0.31 g (% 20), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.22 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.68 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.58 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.25 (s, geniş; 4H, 4 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.67-4.65 (m; SiH), 4.00 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 3.90, 3.82 (2dd, her biri *J* ≈ 9.1 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2 H, OCH_2), 1.92-1.76 (m; 3H, CH_2, CH), 1.69-1.24 (m; 18H, 9 CH_2), 1.02 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH_3), 0.95 (t, *J* ≈ 7.4 Hz; 3H, CH_3), 0.51 (t, *J* ≈ 6.7 Hz; $SiCH_2$), 0.15-0.03 (m; 12H, 4 $SiCH_3$).

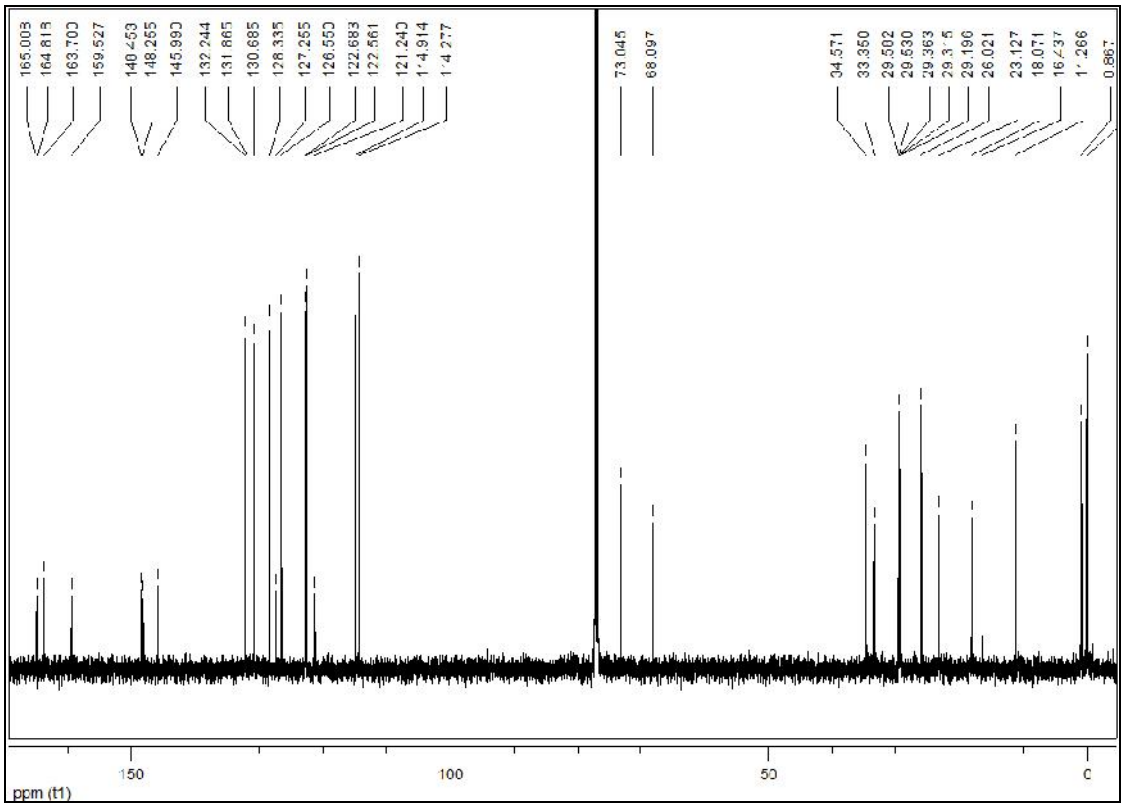
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.01, 164.82 (2s; 2 CO), 163.70, 159.53, 148.45, 148.26, 145.99, 131.87, 127.26, 121.24 (8s; 8 Ar-C), 132.24, 130.69, 128.34, 128.55, 122.68, 122.56, 114.91, 114.28 (8d; 16 Ar-CH), 73.05, 68.10 (2t; 2 OCH_2), 34.57 (d; CH), 33.35, 29.58, 29.53, 29.36, 29.31, 29.20, 26.02, 23.18, 18.07 (9t; 11 CH_2), 16.44, 11.27 (2q; 2 CH_3), 0.87, 0.00 (2q; 4 $SiCH_3$).

MS (EI): m/z (%) = 782 (6) [M^+], 483 (29) [M^+-$C_{18}H_{19}O_4$], 329 (33) [$C_{11}H_{22}$], 191 (98) [$C_{12}H_{15}O_2$], 121 (86) [$C_7H_5O_2$].

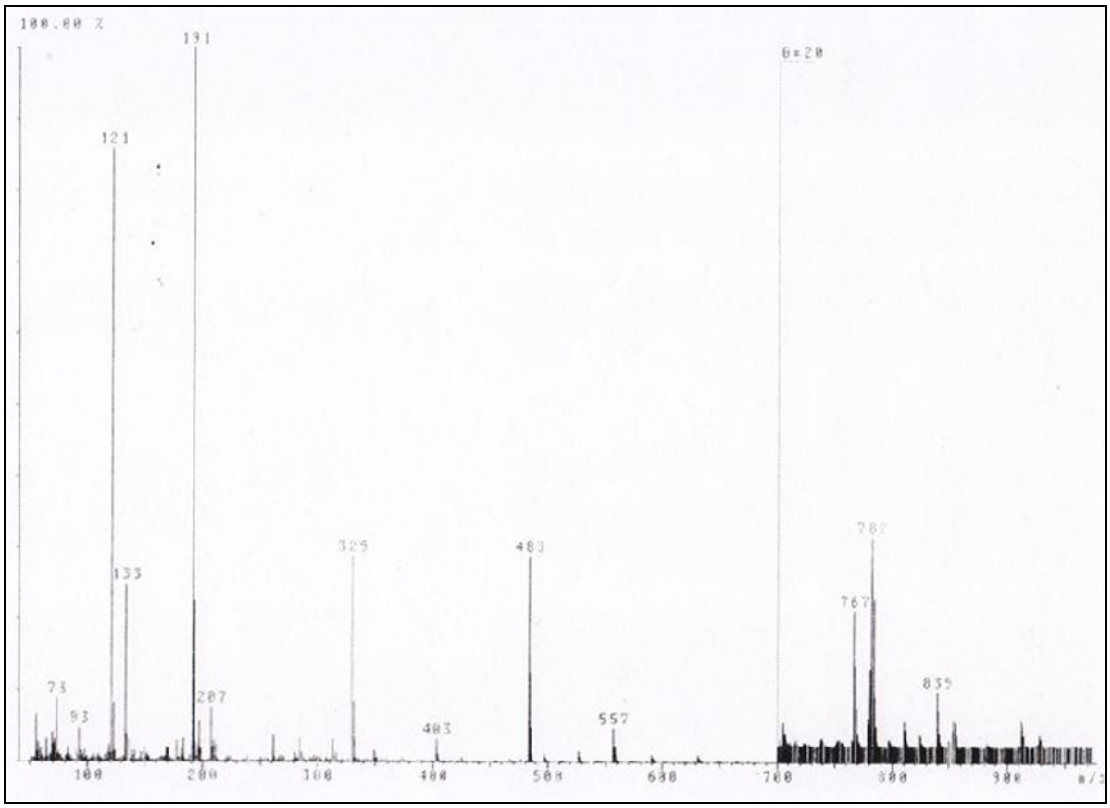
Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C,70.55; H, 7.98; Bulunan (%): C, 70.27; H, 7.71.



Şekil 4. 59 Bileşik **16-Si_2**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

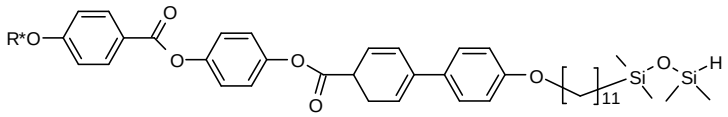


Şekil 4. 60 Bileşik **16-Si$_2$**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

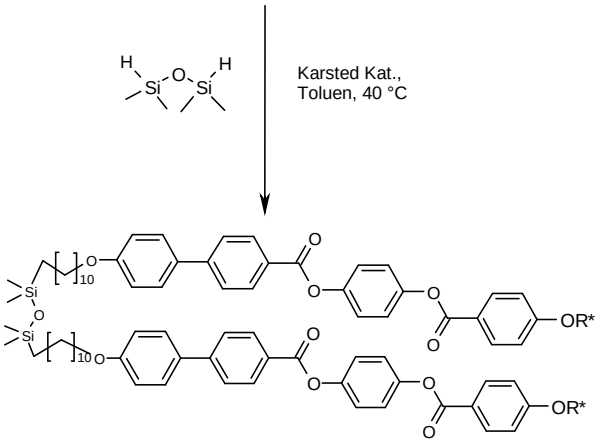


Şekil 4. 61 Bileşik **16-Si$_2$**'nin MS spektrumu.

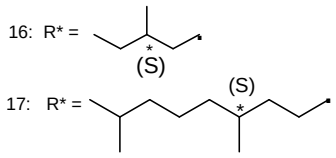
4.1.4.3 1,3-Di[4-(11-undek-1-iloksi)bifenil]-4'-karboksilik Asit 4-alkoksibenzoiloksi fenil ester] 1,1,3,3-tetrametildisiloksan Bileşiklerinin Sentezi



16-Si_2, 17-Si_2



16-Di, 17-Di



Reaktifler:

2 mmol 4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksifenil4-[11-(1,1,3,3-tetrametildisiloksan)undek-1-iloksi]bifenil-4'-karboksilat (**16-Si_2, 17-Si_2**)

2 mmol 1,1,3,3-tetrametildisiloksan

Karsted katalizörü (Pt(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloksan kompleks)

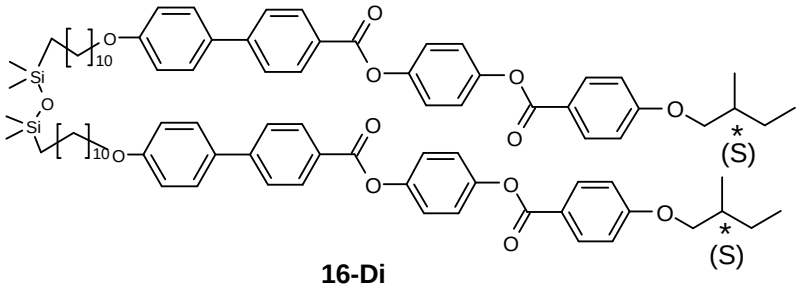
40 ml Toluen

1,3-di[4-(11-undek-1-iloksi)bifenil]-4'-karboksilik Asid 4-alkoksibenzoiloksifenil ester] 1,1,3,3-tetrametildisiloksan (**16-Di, 17-Di**) bileşiklerinin sentezi için, 2 mmol 4-(alkoksi)benzoiloksifenil 4-[11-(1,1,3,3-tetrametildisiloksan)undek-1-iloksi]bifenil-4'-karboksilat (**16-Si_2, 17-Si_2**) ve 2 mmol 1,1,3,3-Tetrametildisiloksan toluende çözülür ve 3-4 damla Karsted katalizörü ilave edilerek, argon atmosferi altında 40 ^{o}C'de 2 gün karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (10:1)) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı

silikajelden süzülür ve toluen ile yıkanır. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (silikajel 60, H:EA (5:1)) ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen Bileşik **16-Di** ve **17-Di**'nin yapısı ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ve EA (17-Di) ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.62-4.65).

1,3-Di[4-(11-undek-1-iloksi)bifenil]-4'-karboksilik Asid 4-((S)-2-metilbutoksi)benzoil oksifenil ester] 1,1,3,3-tetrametildisiloksan (16-Di) ($C_{88}H_{110}O_{13}Si_2$, 1432.0 g/mol)**:**

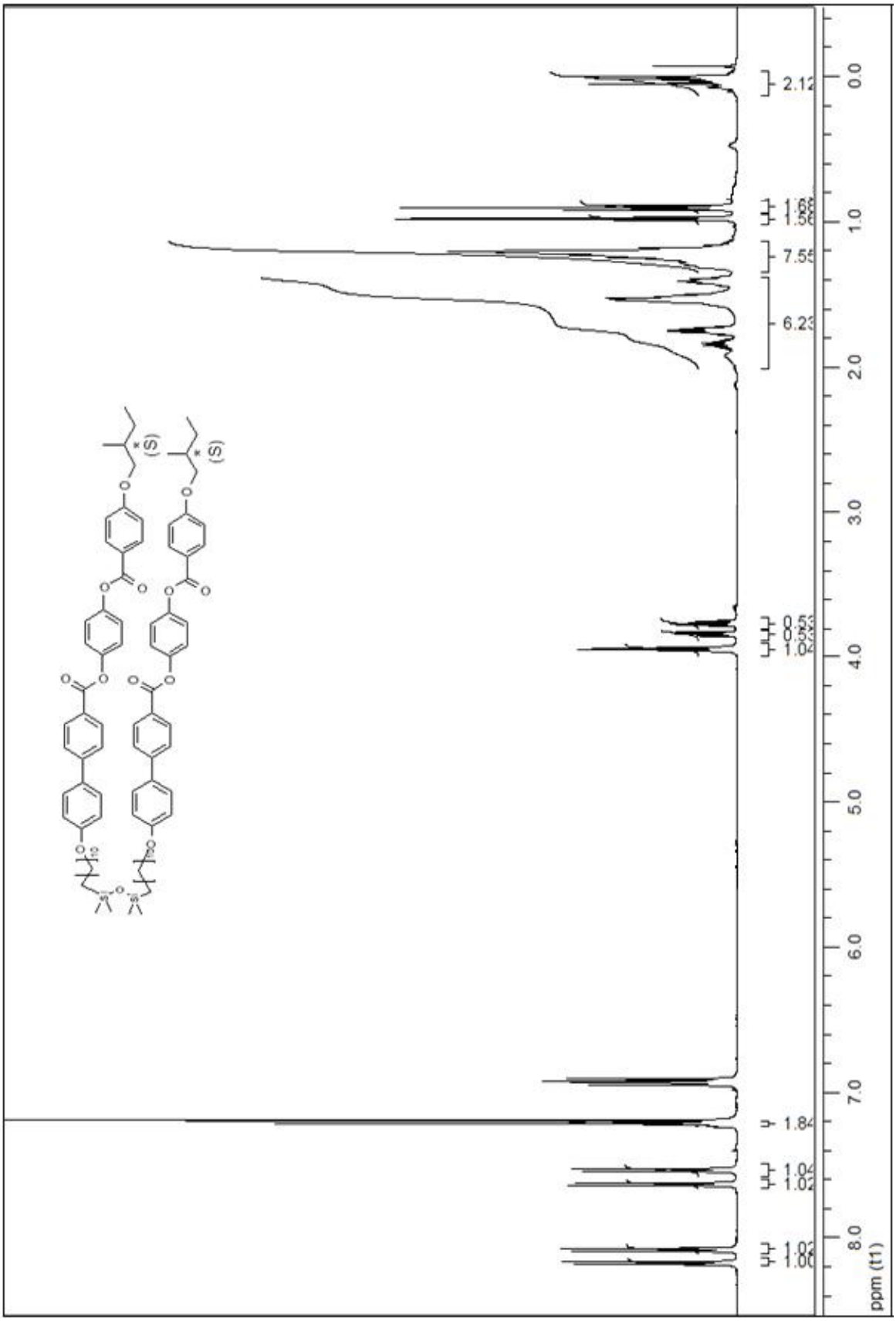


16-Di

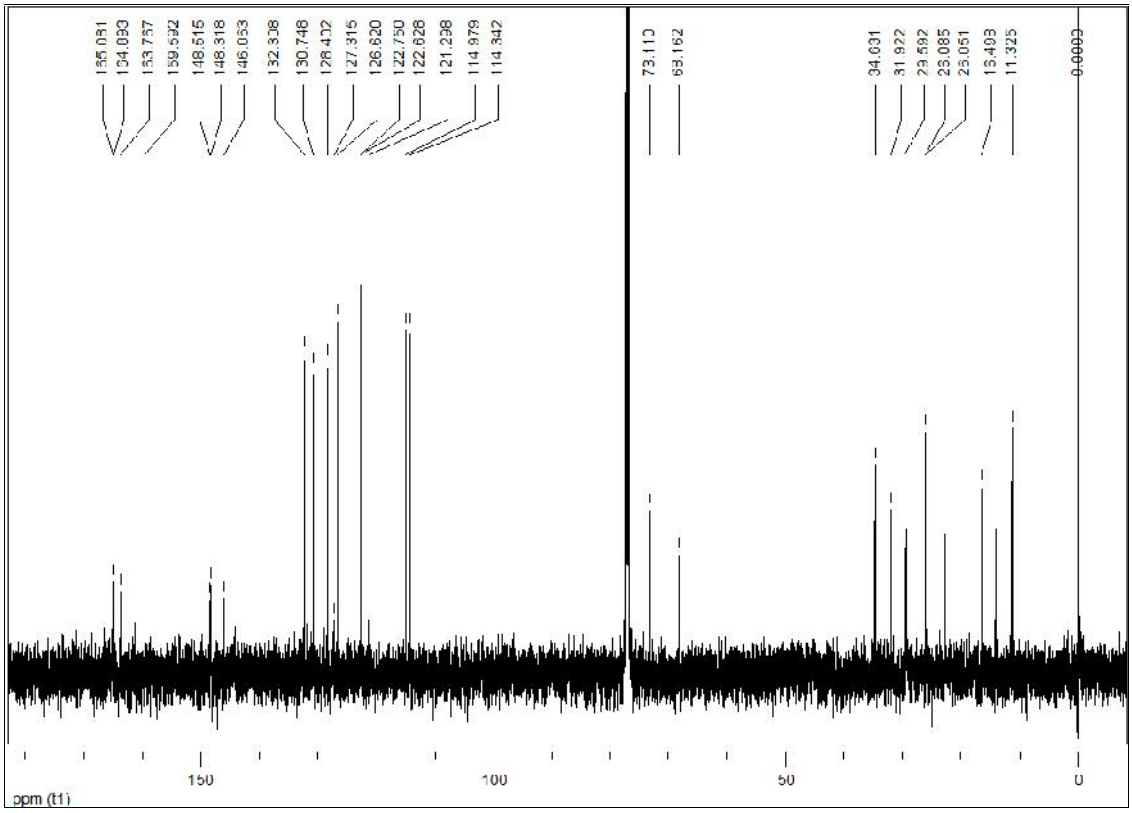
Verim: 0.57 g (% 20), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 4H, 4 Ar-H), 8.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4H, 4 Ar-H), 7.64 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 4H, 4 Ar-H), 7.53 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 4H, 4 Ar-H), 7.22 (s, geniş; 8H, 8 Ar-H), 6.94 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 4H, 4 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 4H, 4 Ar-H), 3.94 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 4H, 2 OCH_2), 3.84, 3.76 (2dd, her biri *J* ≈ 9.0 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 4H, 4 OCH_2), 1.87-1.77, 1.76-1.72 (2m; 2H, 2CH), 1.55-1.50, 1.44-1.39 (2m; 8H, 4 CH_2), 1.30-1.14 (m; 28H, 14 CH_2), 0.98 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 6H, 2 CH_3), 0.95 (t, *J* ≈ 7.4 Hz; 6H, 2 CH_3), 0.52-0.48 (m; 4H, 2 $SiCH_2$), 0.05-0.00 (m; 12H, 4 $SiCH_3$).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 165.08, 164.89 (2s; 4 CO), 163.77, 159.59, 148.51, 148.32, 146.06, 131.93, 127.32, 121.30 (8s; 16 Ar-C), 132.31, 130.74, 128.40, 126.62, 122.75, 122.63, 114.98, 114.34 (8d; 16 Ar-CH), 73.11, 68.16 (2t; 4 OCH_2), 34.63 (d; 2CH), 31.92, 29.70, 29.59, 29.53, 29.41, 29.35, 29.25, 26.09, 26.05, 22.70, 16.50 (11t; 22 CH_2), 14.14, 11.33 (2q; 4 CH_3), 0.00 (2q; 4 $SiCH_3$).

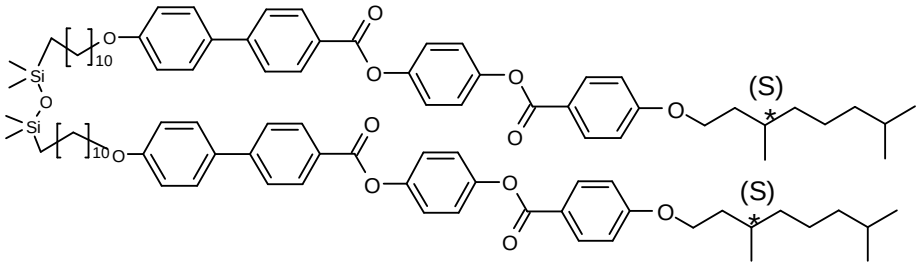


Şekil 4. 62 Bileşik **16-Di**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 4. 63 Bileşik **16-Di**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

1,3-Di[4-(11-undek-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilik asit 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)-benzoiloksifenil ester] 1,1,3,3-tetrametildisiloksan (17-Di) ($C_{98}H_{110}O_{13}Si_2$, 1572.25 g/mol):



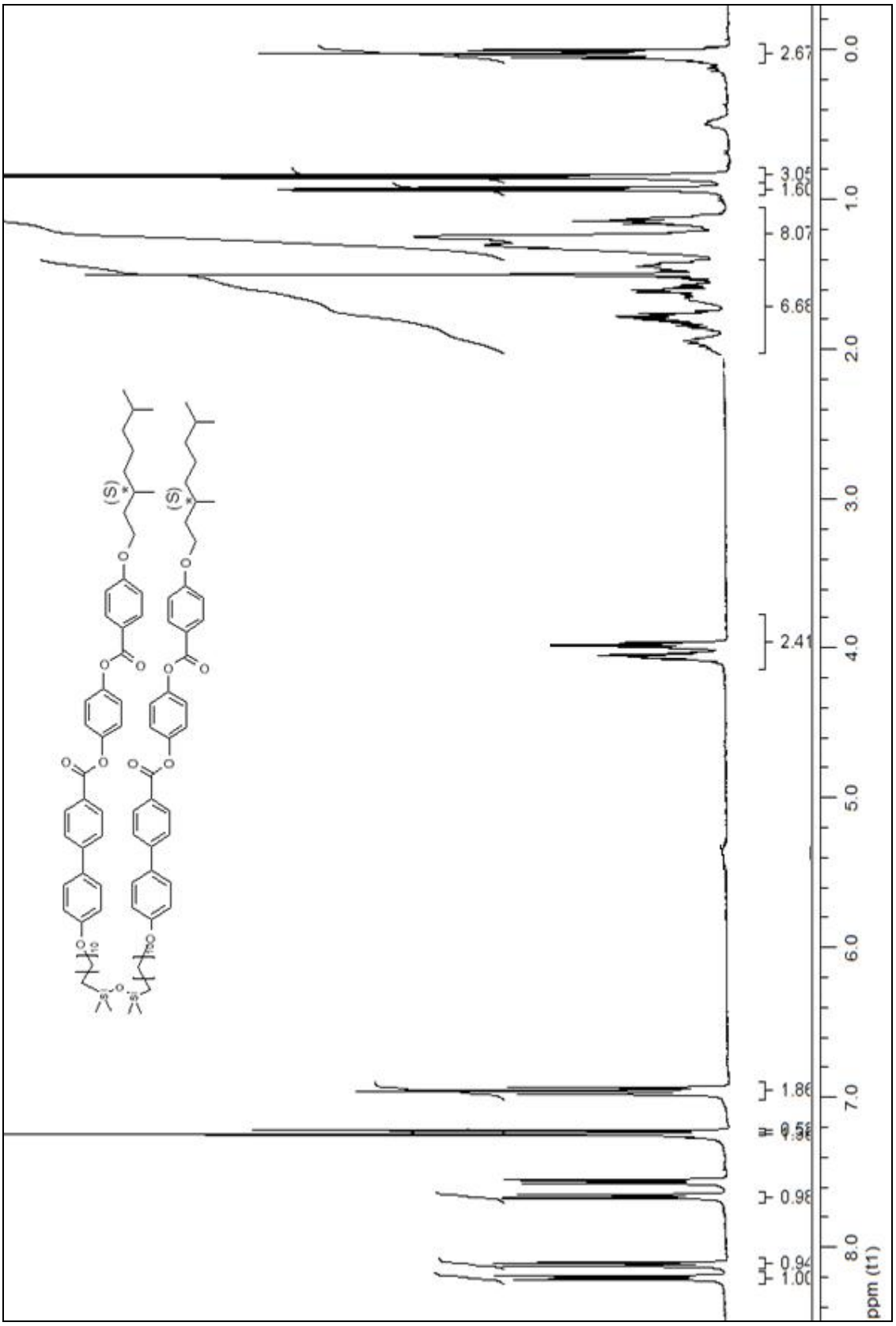
17-Di

Verim: 0.63 g (% 20), beyaz kristal.

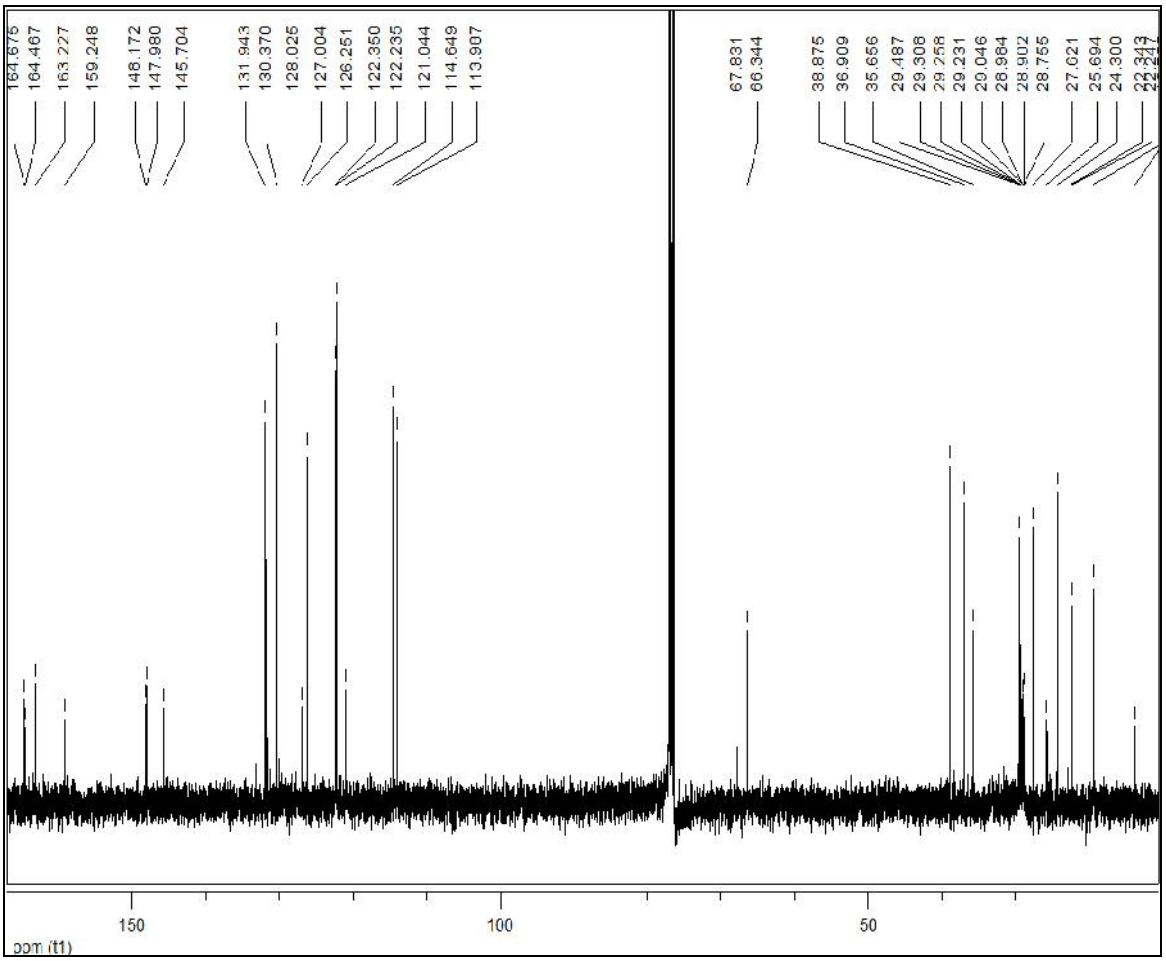
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.20 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 4H, 4 Ar-H), 8.11 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 4H, 4 Ar-H), 7.66 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 4H, 4 Ar-H), 7.56 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 4H, 4 Ar-H), 7.24 (s, geniş; 8H, 8 Ar-H), 6.98-6.93 (m; 8H, 8 Ar-H), 4.07-4.03 (m; 4H, 2 OCH_2), 3.98 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 4H, 2 OCH_2), 1.99-1.43 (m; 12H, 4 CH, 4 CH_2), 1.33-1.13 (m; 48H, 24 CH_2), 0.93 (d, *J* ≈ 6.2 Hz; 6H, 2 CH_3), 0.85 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 12H, 4 CH_3), 0.52-0.45 (m; 4H, 2 $SiCH_2$), 0.06-0.00 (m; 12H, 4 $SiCH_3$).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.68, 164.47 (2s; 4 CO), 163.23, 159.25, 148.17, 148.98, 14.70, 131.61, 127.00, 121.04 (8s; 16 Ar-C), 131.94, 130.37, 128.03, 126.25, 122.35, 122.24, 114.65, 113.99 (8d; 16 Ar-CH), 67.83, 66.34 (2t; 4 OCH_2), 29.44, 27.62 (4d; 4 CH), 38.88, 36.91, 35.66, 31.56, 29.25, 29.24, 29.05, 28.99, 28.91, 28.76, 25.69, 24.30, 22.35, 13.76 (14t; 28 CH_2), 22.25, 19.30 (2q; 6 CH_3), 0.00 (2q; 4 $SiCH_3$).

Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C, 74.87; H, 8.33; Bulunan (%): C, 74.58; H, 8.04.



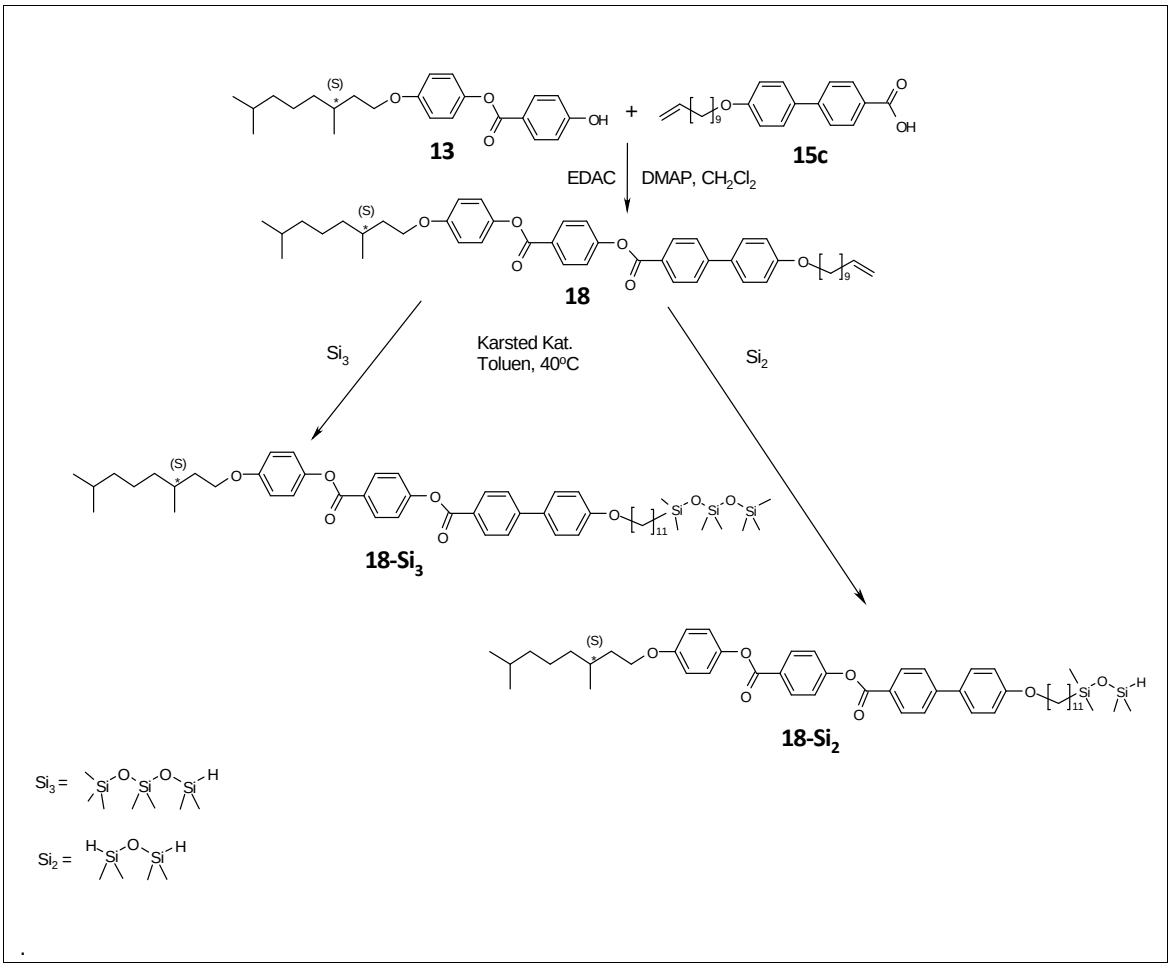
Şekil 4. 64 Bileşik **17-Di**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 4. 65 Bileşik **17-Di**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

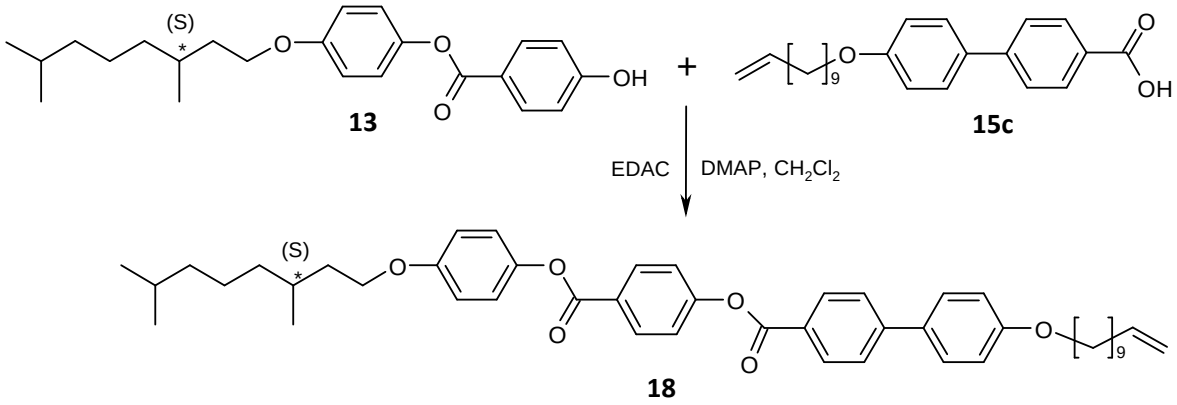
4.1.5 Kiral Kalamitik Ester Bileşiği 18 ve Siloksan Türevlerinin Sentezi

Ester bağlayıcı grubunun yönünün mesogenik özellikler üzerine etkisini incelemek amacıyla kalamitik molekül geometrili mesogen **17**'nin analoğu Bileşik **18** ve siloksan türevleri sentezlenmiştir. Sentez basamakları Şekil 6.66'da verilmiştir.



Şekil 4. 66 Bileşik **18** ve siloksan türevlerinin sentez şeması.

4.1.5.1 4-[((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenoksikarbonil]fenil 4-(10-undeken-1-iloksi) bifenil-4'-karboksilat (18) Bileşiğinin Sentezi ($C_{47}H_{58}O_6$, 718.96 g/mol):



Reaktifler:

4 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**13**)

4 mmol 4-(10-undeken-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilik asit (**15c**)

4 mmol EDAC

0.8 mmol DMAP

50 ml CH_2Cl_2

4-[((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenoksikarbonil]fenil 4-(10-undeken-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilat (**18**) bileşiğinin sentezi için, 4-(10-undeken-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilik asit (**15c**) CH_2Cl_2'da çözülür, üzerine 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**13**), EDAC ve DMAP ilave edilerek argon atmosferinde ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (10:1)) ile kontrol edilir. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, kloroform) ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Verim: 1.95 g (%75), beyaz kristal.

Sentezlenen Bileşik **18**'in yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.67-4.69).

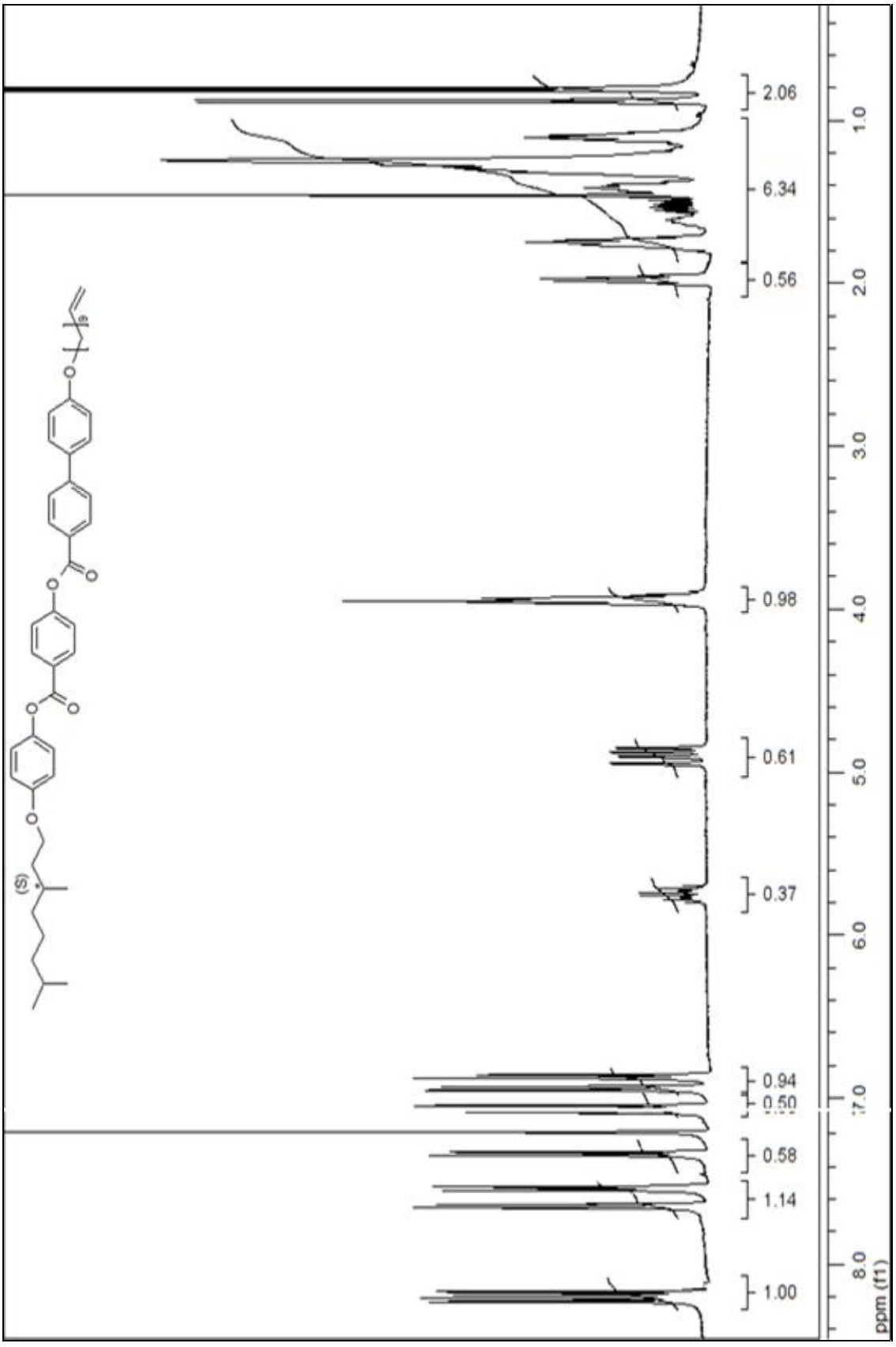
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.22 (d, *J*≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.17 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.64 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.54 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.06 (d, *J* ≈ 9 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.94 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.87 (d,

J ≈ 9 Hz; 2H, 2 Ar-H) 5.80-5.70 (m; CH_2=C<u>H</u>), 4.93-4.86 (m; 2H, C<u>H_2</u>=CH), 3.97-3.89 (m; 4H, 2 OCH_2), 2.01-1.95 (m; 2H, CH_2=CHC<u>H_2</u>), 1.79-1.05 (m; 24H, 2 CH, 11 CH_2), 0.88 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH_3), 0.81 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 6H, 2 CH_3).

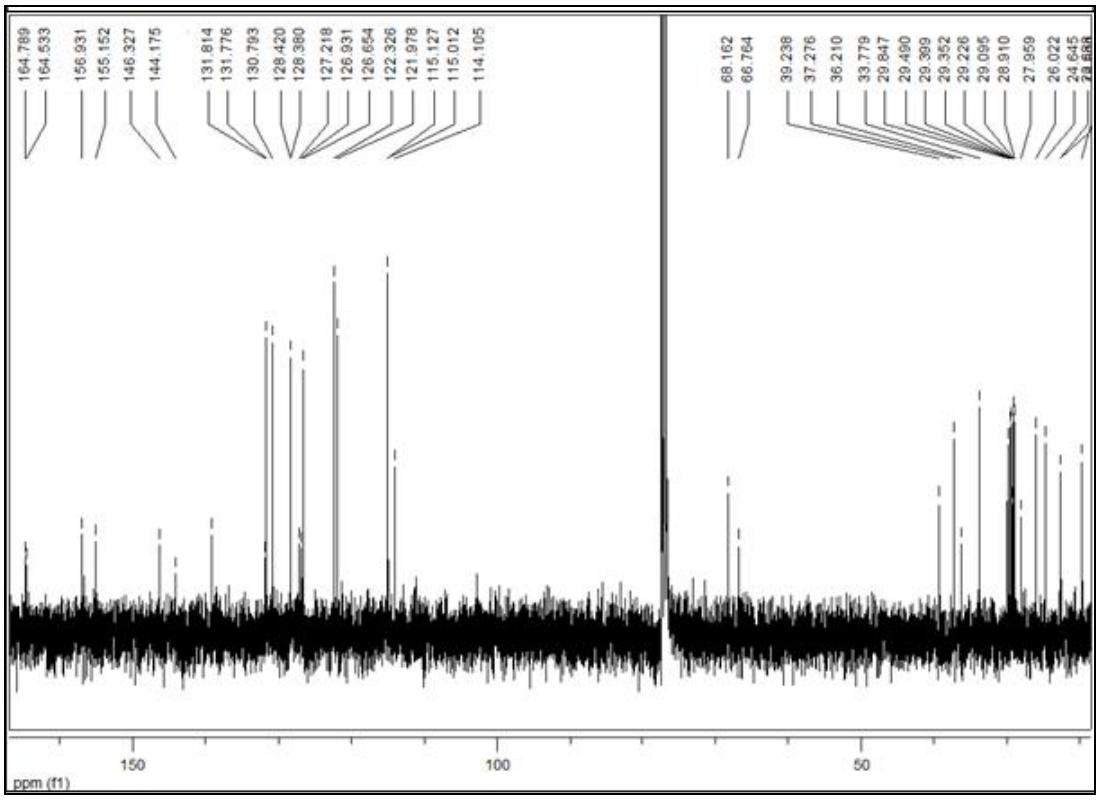
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.79, 164.53 (2s; 2 CO), 156.93, 155.15, 146.33, 144.18, 131.81, 128.42, 127.22, 126.93 (8s; 8 Ar-C), 131.78, 130.79, 128.38, 126.65, 122.33, 121.98, 115.13, 115.01 (8d; 16 Ar-CH), 139.18 (d; CH_2=<u>C</u>H), 114.15 (t; <u>C</u>H_2=CH), 68.16, 66.76 (2t; 2 OCH_2), 38.24, 37.28, 36.21, 33.78, 29.49, 29.40, 29.35, 29.23, 29.09, 28.91, 26.02, 24.64 (12t; 12 CH_2), 29.85, 27.96 (2d; 2 CH_2), 22.69, 22.59, 19.64 (3q; 3 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 718 (3) [M^+], 469 (12) [M^+-$C_{16}H_{25}O_2$], 349 (100) [M^+-$C_7H_4O_2$], 197 (23) [$C_{11}H_{21}$], 121 (29) [$C_7H_5O_2$].

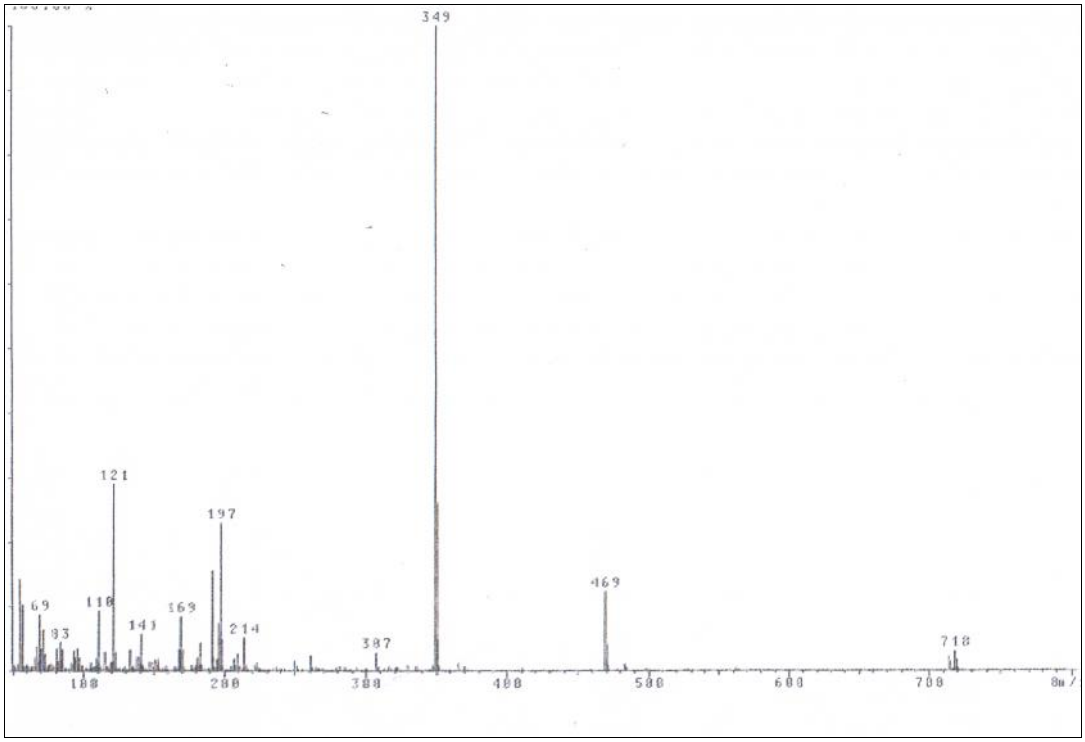
Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C, 78.52; H, 8.13; Bulunan (%): C, 78.52 C; H, 8.02.



Şekil 4. 67 Bileşik **18**'in ^{1}H-NMR spektrumu.

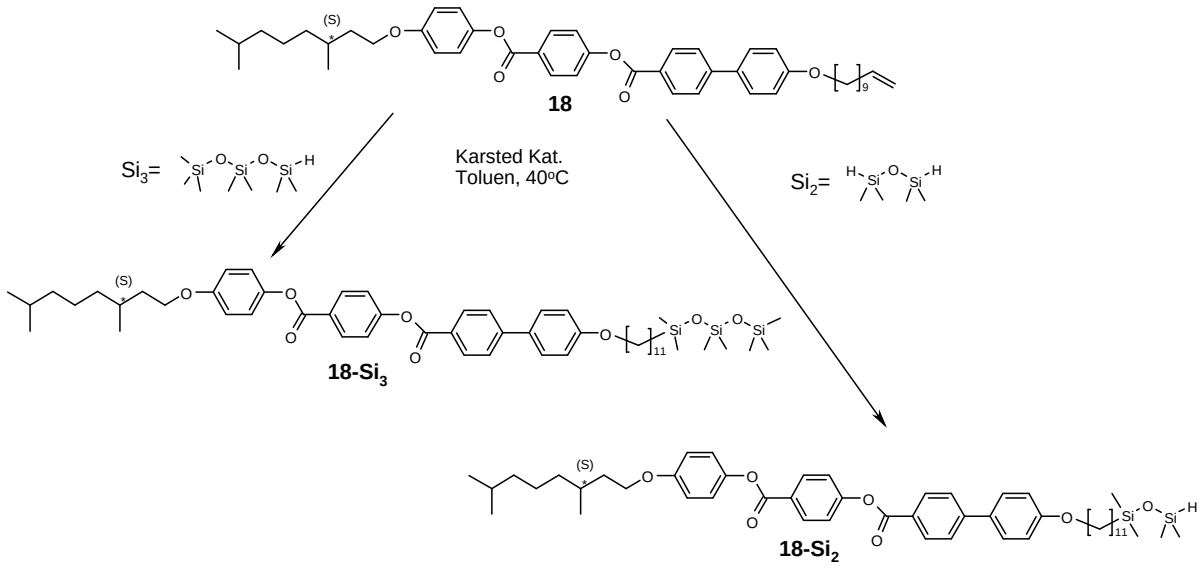


Şekil 4. 68 Bileşik **18**'in ^{13}C-NMR spektrumu.



Şekil 4. 69 Bileşik **18**'in MS spektrumu.

4.1.5.2 4-[((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)-fenoksikarbonil]fenil 4-[11-(alkilsiloksan-1-il)undek-1-iloksi]bifenil-4'-karboksilat (18-Si_3 ve 18-Si_2) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

2 mmol 4-[((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenoksikarbonil]fenil 4-(10-undeken-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilat (**18**)

2 mmol Siloksan bileşiği (1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan (Si_3) veya 1,1,3,3-Tetrametildisiloksan (Si_2))

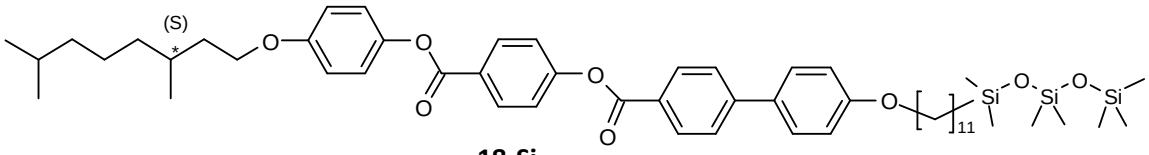
Karsted katalizörü (Pt(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloksan kompleks)

40 ml Toluen

4-[((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)-fenoksikarbonil]fenil 4-[11-(alkilsiloksan-1-il)undek-1-iloksi]bifenil-4'-karboksilat (**18-Si_3, 18-Si_2**) bileşiklerinin sentezi için, 2 mmol 4-[((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenoksikarbonil]fenil 4-(10-undeken-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilat (**18**) ve 2 mmol siloksan bileşiği (1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan (Si_3) veya 1,1,3,3-Tetrametildisiloksan (Si_2)) toluende çözülerek, 3-4 damla karsted katalizörü eklenir. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 40 °C'de 48 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (10:1)) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür ve toluen ile yıkanır. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (silikajel 60, (H:EA (5:1)) ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen bileşik **18-Si_3, 18-Si_2**'in yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{29}Si-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ve EA (**18-Si_3**) ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 4.70-4.75).

4-[((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)-fenoksikarbonil]fenil 4-[11-(1,1,1,3,3,5,5-heptametiltri siloksan-1-il)undek-1-iloksi]bifenil-4'-karboksilat (18-Si_3) ($C_{54}H_{80}O_8Si_3$, 941.48 g/mol):



18-Si_3

Verim: 0.56 g (% 30), beyaz kristal.

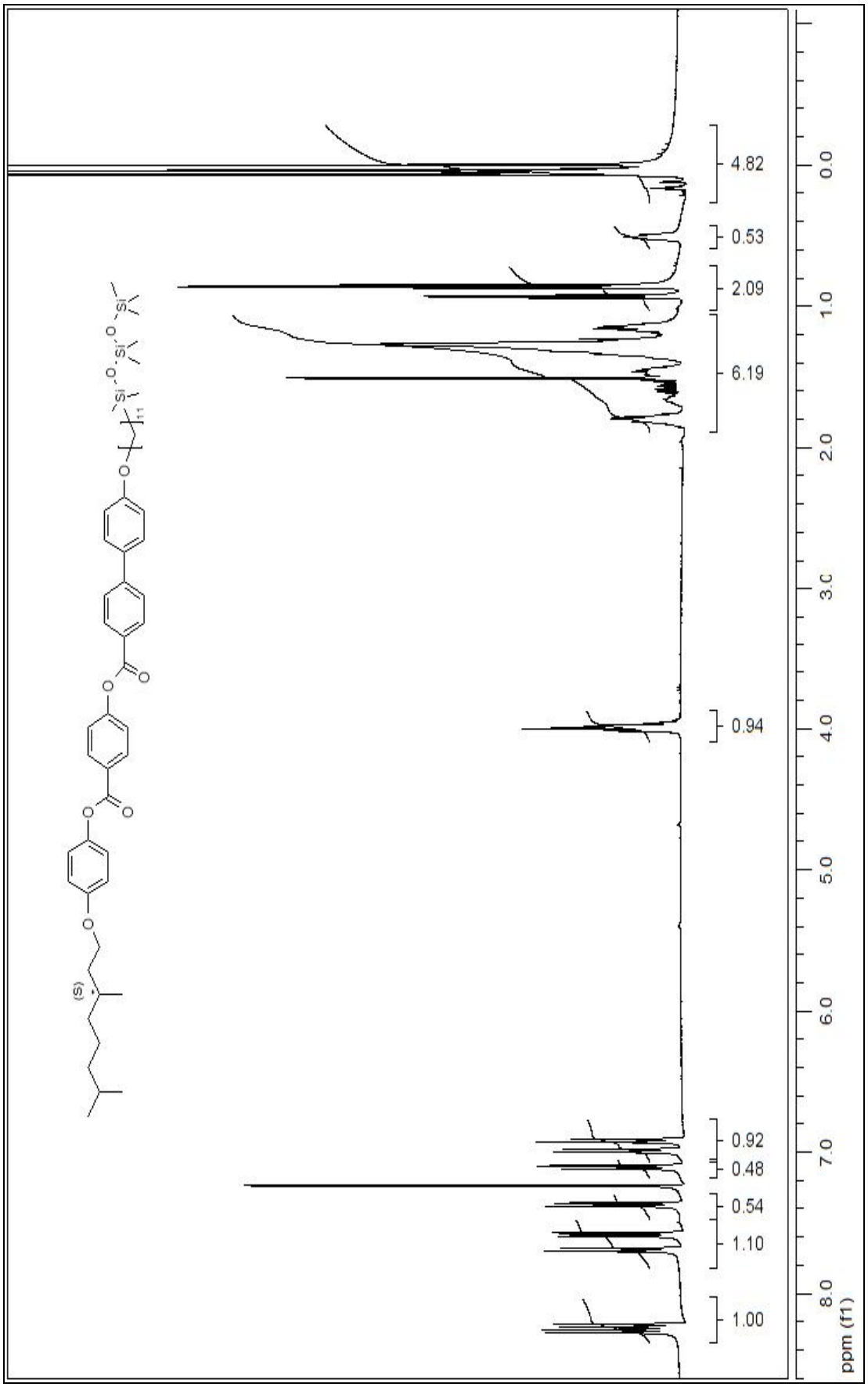
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.27 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.23 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.69 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.58 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.37 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.11 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, 2 ArH), 6.99 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.03-3.96 (m; 4H, 2 OCH_2), 1.84-1.23 (m; 28H, 2 CH, 13 CH_2), 0.93 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH_3), 0.86 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 6H, 2 CH_3), 0.51 (t, *J* ≈ 7.3 Hz; 2H, $SiCH_2$), 0.07 (s; 9H, 3 $SiCH_3$), 0.04 (s; 6H, 2 $SiCH_3$), 0.00 (s; 6H, 2 $SiCH_3$).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.64, 164.59 (2s; 2 CO), 156.74, 154.96, 143.98, 128.43, 127.02, 126.78, 126.73, 121.61 (8s; 8 Ar-C), 131.58, 130.60, 128.18, 126.46, 122.13, 121.78, 114.93, 114.82 (8d; 16 Ar-CH), 67.99, 66.57 (2t; 2 OCH_2), 39.04, 37.08, 36.02, 33.24, 31.00, 29.43, 29.38, 29.19, 29.05, 27.58, 25.85, 24.45, 23.02, 18.09 (14t; 14 CH_2), 29.65, 27.77 (2d; 2 CH), 22.43, 22.33, 19.45 (3q; 3 CH_3), 1.60, 1.06, 0.00 (7q; 21 $SiCH_3$).

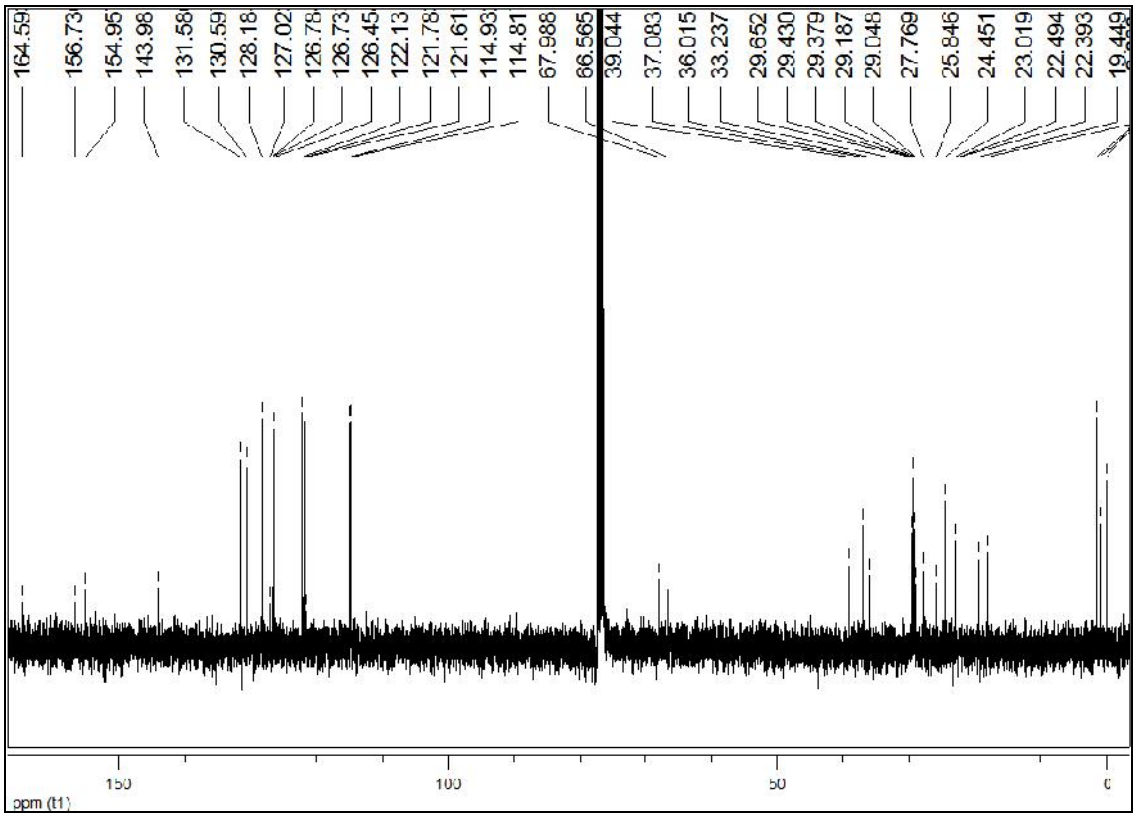
^{29}Si-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.41, 6.96, -21.12.

MS (EI): m/z (%) = 940 (8) [M^+], 691 (18) [M^+-$C_{16}H_{25}O_2$], 571 (100) [M^+-$C_7H_4O_2$], 349 (26) [$C_{24}H_{29}O_2$].

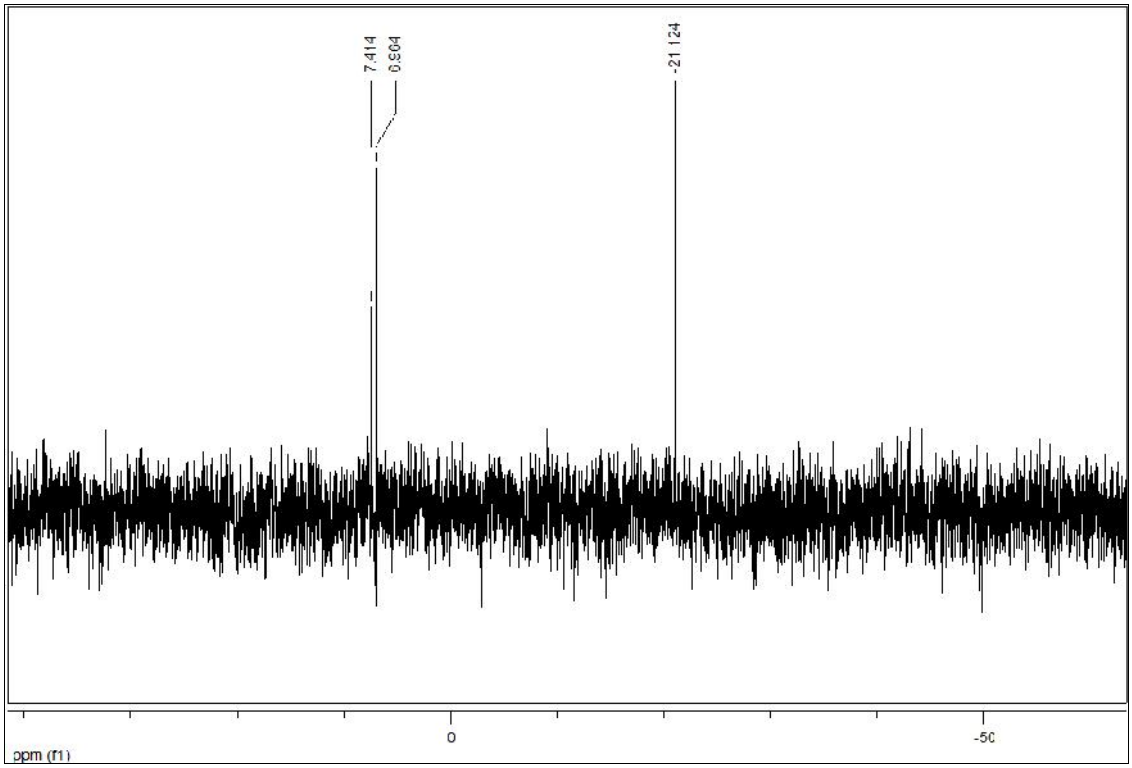
Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C, 68.89; H, 8.56; Bulunan: C, 68.84; H, 8.34.



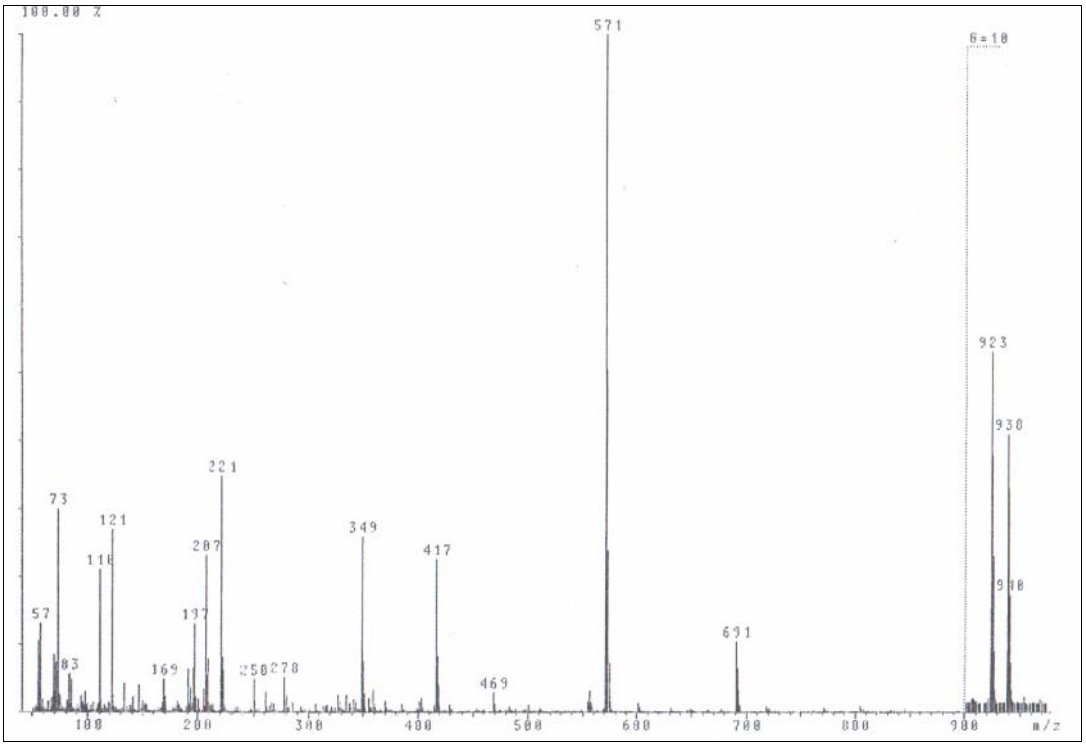
Şekil 4. 70 Bileşik **18-Si$_3$**'ün ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 4. 71 Bileşik **18-Si_3**'ün ^{13}C-NMR spektrumu.

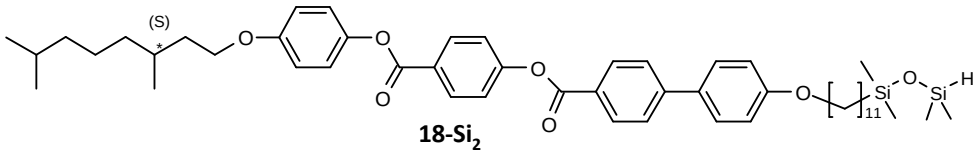


Şekil 4. 72 Bileşik **18-Si_3**'ün ^{29}Si-NMR spektrumu.



Şekil 4. 73 Bileşik **18-Si_3**'ün MS spektrumu.

4-[(S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenoksikarbonil]fenil 4-[11-(1,1,3,3-tetrametildisiloksan-1-il)-undek-1-iloksi]bifenil-4'-karboksilat (18-Si_2) ($C_{51}H_{72}O_7Si_2$, 853.29 g/mol):

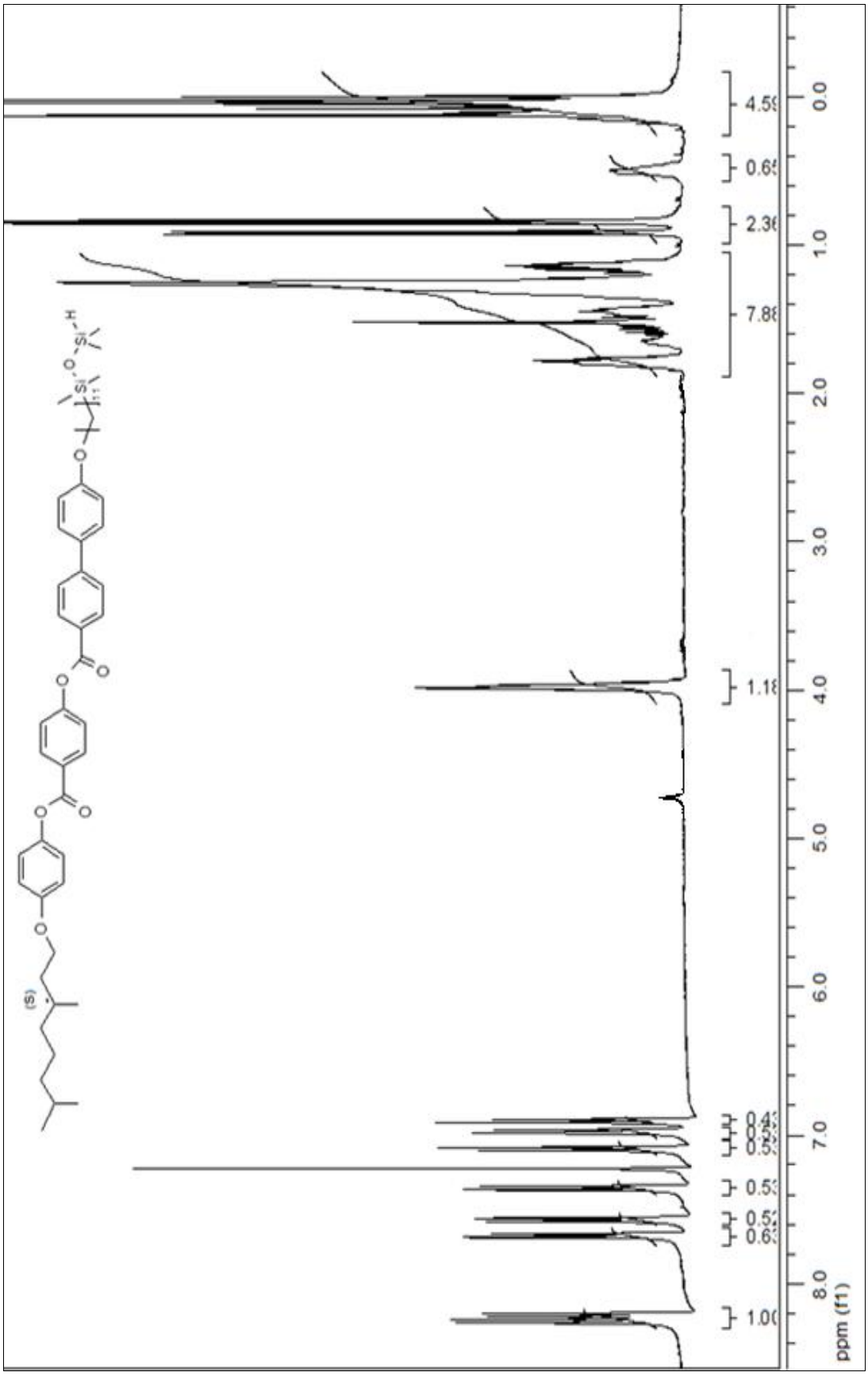


18-Si_2

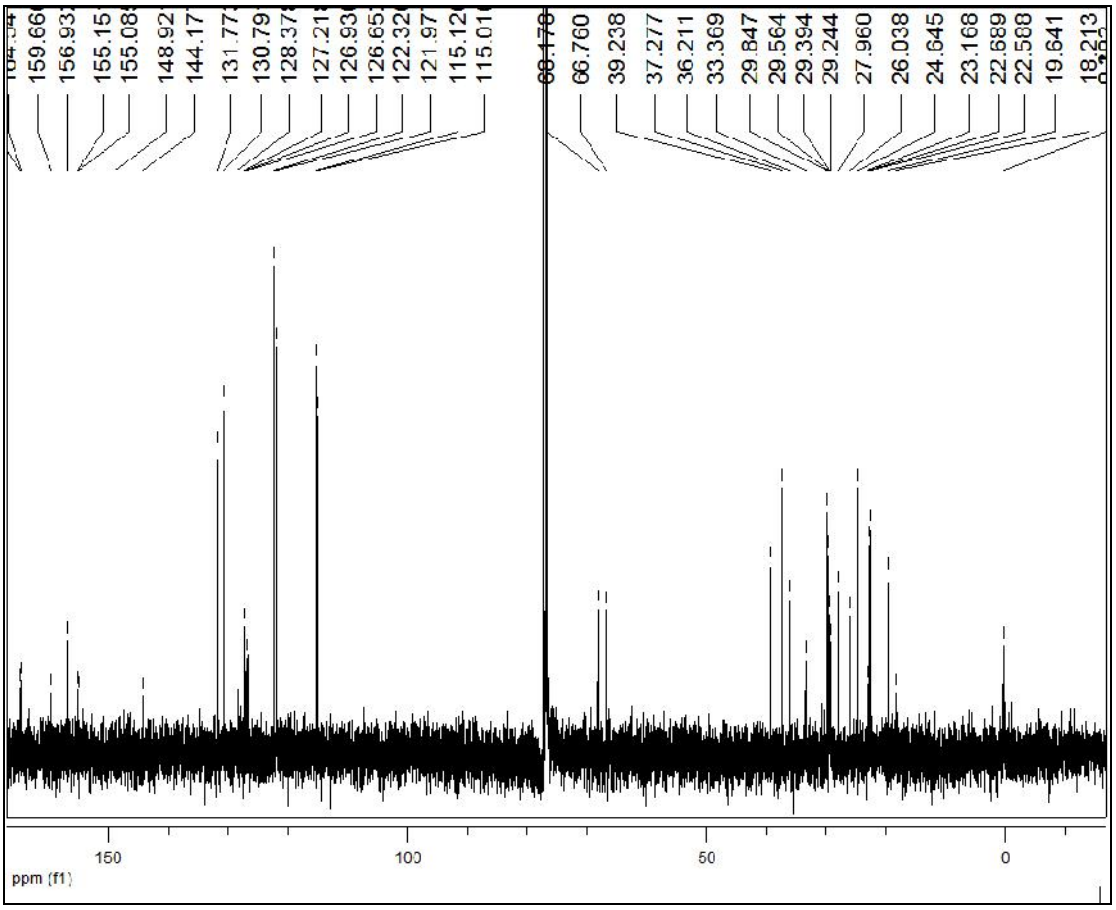
Verim: 0.34 g (% 20), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (400 MHz, CDCl3): δ (ppm) = 8.25 (d, *J*≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.21 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.67 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.57 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.36 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.09 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.98 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.65-4.63 (m; SiH), 4.00-3.92 (m; 4H, 2 OCH_2), 2.08-1.13 (m; 28H, 2 CH, 13 CH_2), 0.92 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH_3), 0.85 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 6H, 2 CH_3), 0.51 (t, *J* ≈ 7.2 Hz; 2H, $SiCH_2$), 0.15-0.03 (m; 12H, 4 $SiCH_3$).

C-NMR (100 MHz, CDCl3): δ (ppm) = 164.79, 164.54 (2s; 2 CO), 159.67, 156.93, 155.15, 155.09, 148.92, 144.18, 127.22, 126.93 (7s; 8 Ar-C), 131.77, 130.79, 128.38, 126.65, 122.33, 121.98, 115.13, 115.01 (8d; 16 Ar-CH), 68.18, 66.76, (2t; 2 OCH_2), 39.24, 37.28, 36.21, 33.37, 29.85, 29.56, 29.39, 29.24, 26.04, 24.65, 23.17, 18.21 (12t; 12 CH_2), 29.56, 27.96 (2d; 2 CH_2), 22.69, 22.59, 19.64 (3q; 3 CH_3), 0.38, 0.19 (2q; 4 $SiCH_3$).



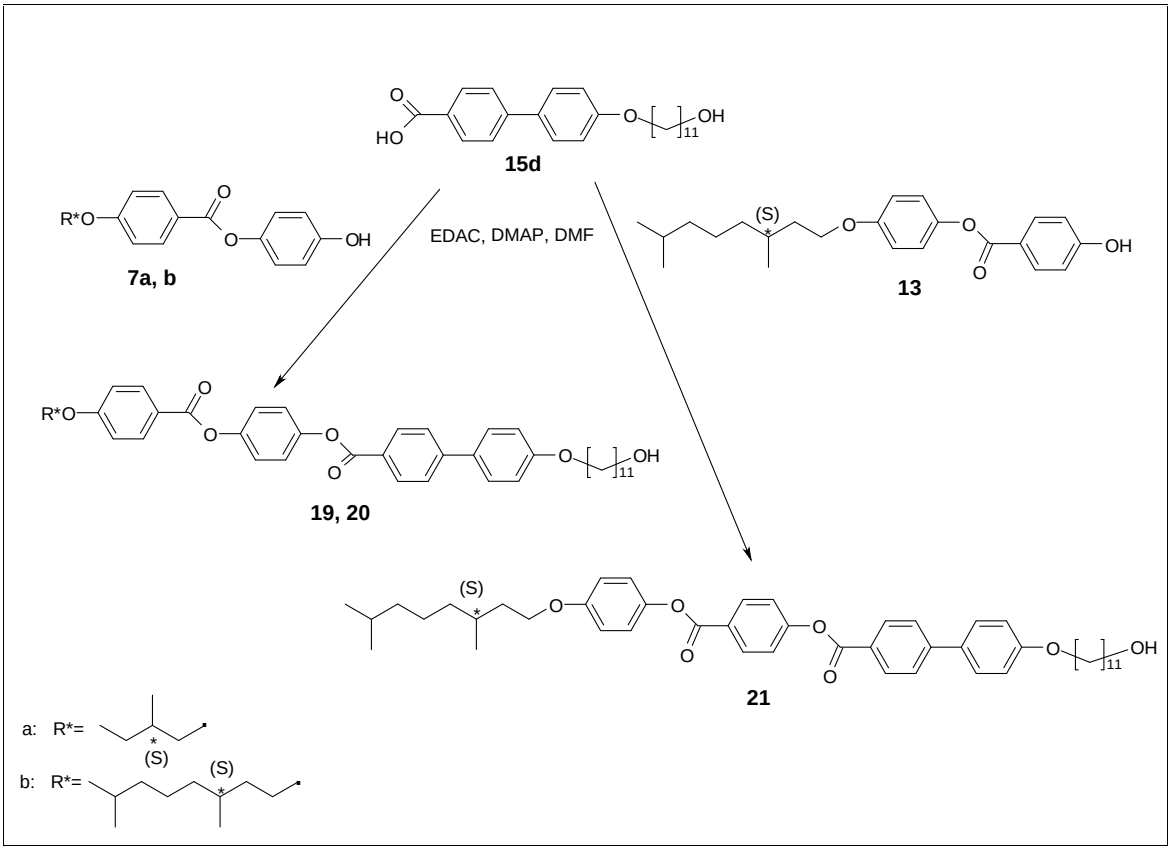
Şekil 4. 74 Bileşik **18-Si$_2$**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 4. 75 Bileşik **18-Si_2**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

4.1.6 Hidroksi Uçlu Terminal Zincir İçeren Kalamitik Esterlerin Sentezi

Terminal zincirdeki farklılıkların mesogenik özellikler üzerine etkisini incelemek amacıyla Bileşik **19-21** sentezlenmiştir. Sentez basamakları Şekil 4.76'da verilmiştir.



Şekil 4. 76 Hidroksi uçlu kiral kalamitik mesogenlerin sentez şeması.

Reaktifler:

1 mmol 4-Hidroksifenil-4-alkoksibenzoat (**7a, b**) veya 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**13**)

1 mmol 4-(11- hidroksiundek-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilik asit (**15d**)

1 mmol EDAC

0.2 mmol DMAP

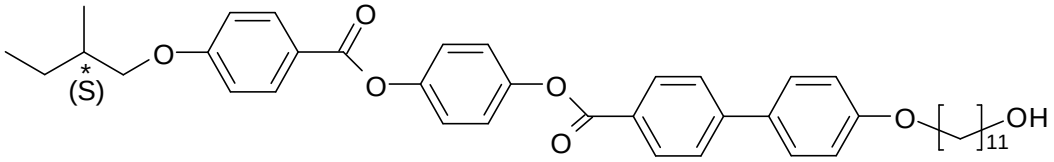
50 ml DMF

Bileşik **19-21**'in sentezi için, 1 mmol 4-(11-hidroksiundek-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilik asit (**15d**) bileşiği DMF'de çözülerek üzerine, 4-Hidroksifenil-4-alkoksibenzoat (**7a, b**) veya 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**13**) EDAC ve DMAP eklenir.

Reaksiyon karışımı Argon gazı altında ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden ile süzülür. DMF ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, kloroform) ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Hidroksi uçlu kiral kalamitik mesogenlerin (**19-21**) yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MS spektroskopik yöntemleri ve EA (**19**) ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 4.77-Şekil 4.83).

4-((S)-2-Metilbutoksi)benzoiloksifenil 4-(11-hidroksiundek-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilat (19) ($C_{42}H_{50}O_7$, 666.85 g/mol):



19

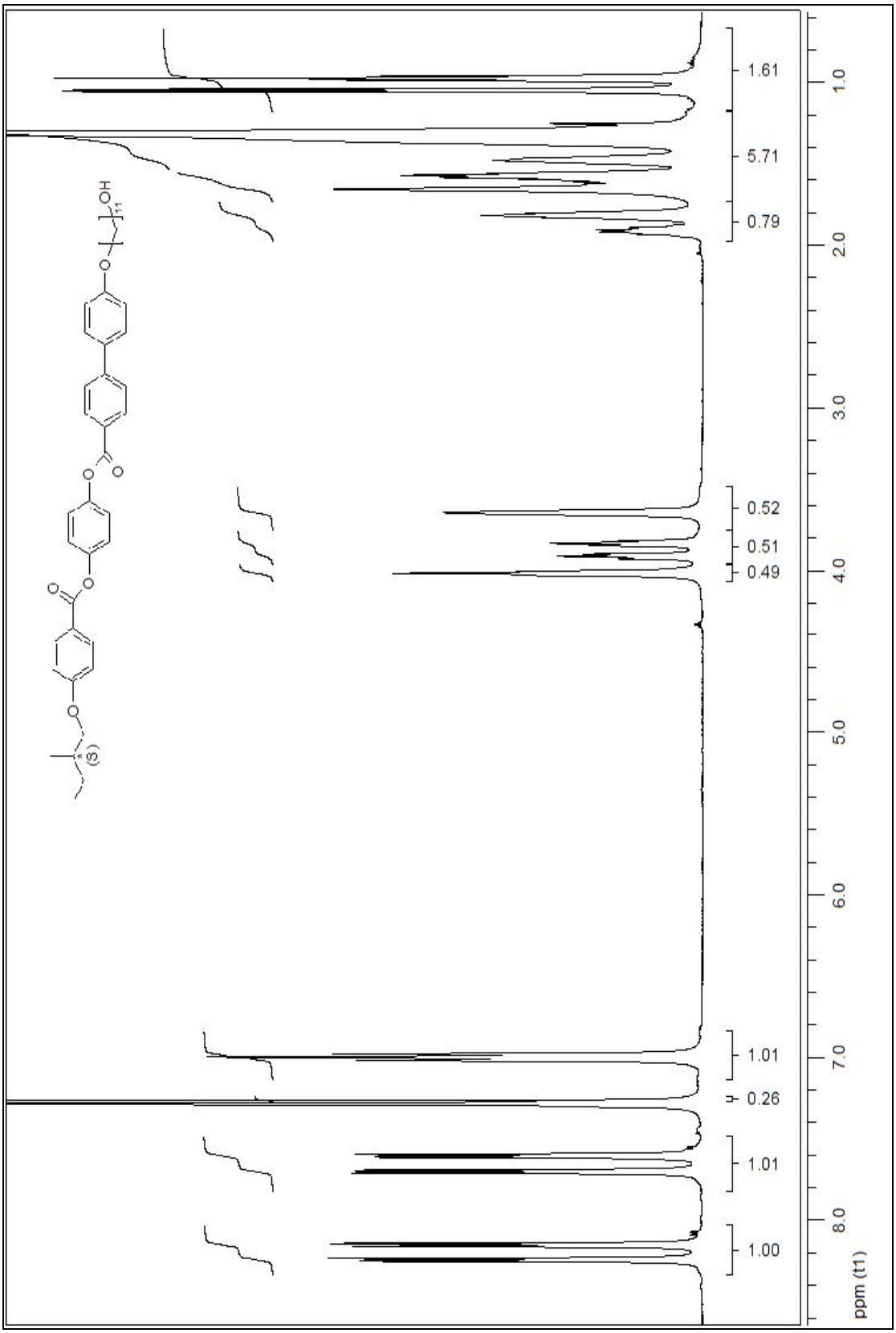
Verim: 0.46 g (% 70), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 8.24 (d, *J* ≈ 8.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.70 (d, *J* ≈ 8.0 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.60 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.26 (s, geniş; 4H, 4 Ar-H), 7.02-6.98 (m; 4H, 4 Ar-H), 4.03 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 3.91, 3.83 (2dd, her biri *J* ≈ 6.0 Hz ve *J* ≈ 9.0 Hz; 2H, OCH_2), 3.57 (q, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, $C\underline{H}_2OH$) 1.87-1.71 (m; 3H, CH, CH_2), 1.56-1.18 (m; 10H, 10 CH_2), 1.05 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH_3), 0.97 (t, *J* ≈ 7.4 Hz; 3H, CH_3).

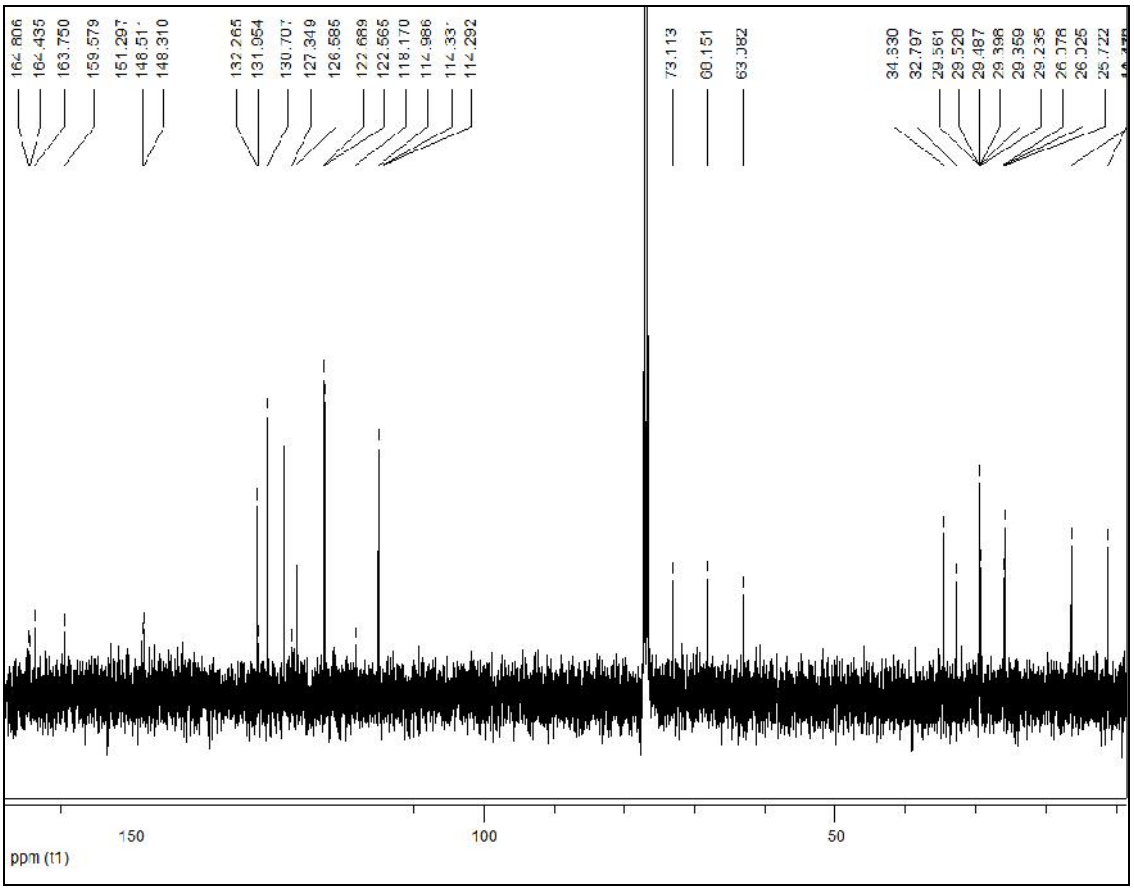
^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO): δ (ppm) =164.81, 164.44 (2s, 2 CO), 163.75, 159.58, 151.30, 148.51, 148.31, 131.95, 127.35, 118.17 (8s; 8 Ar-C), 132.26, 130.71, 128.36, 126.59, 122.69, 122.57, 114.99, 114.33 (8d; 16 Ar-CH), 73.11, 68.15, 63.08 (3t; 3 OCH_2), 34.63 (d; CH), 32.80, 29.56, 29.53, 29.49, 29.40, 29.36, 29.24, 26.08, 26.03, 25.72 (10t; 10 CH_2), 16.47, 11.28 (2q; 2 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 666 (6) [M^+], 367 (99) [M^+-$C_{18}H_{19}O_4$], 191 (100) [$C_{12}H_{15}O_2$], 121 (100) [$C_7H_5O_2$].

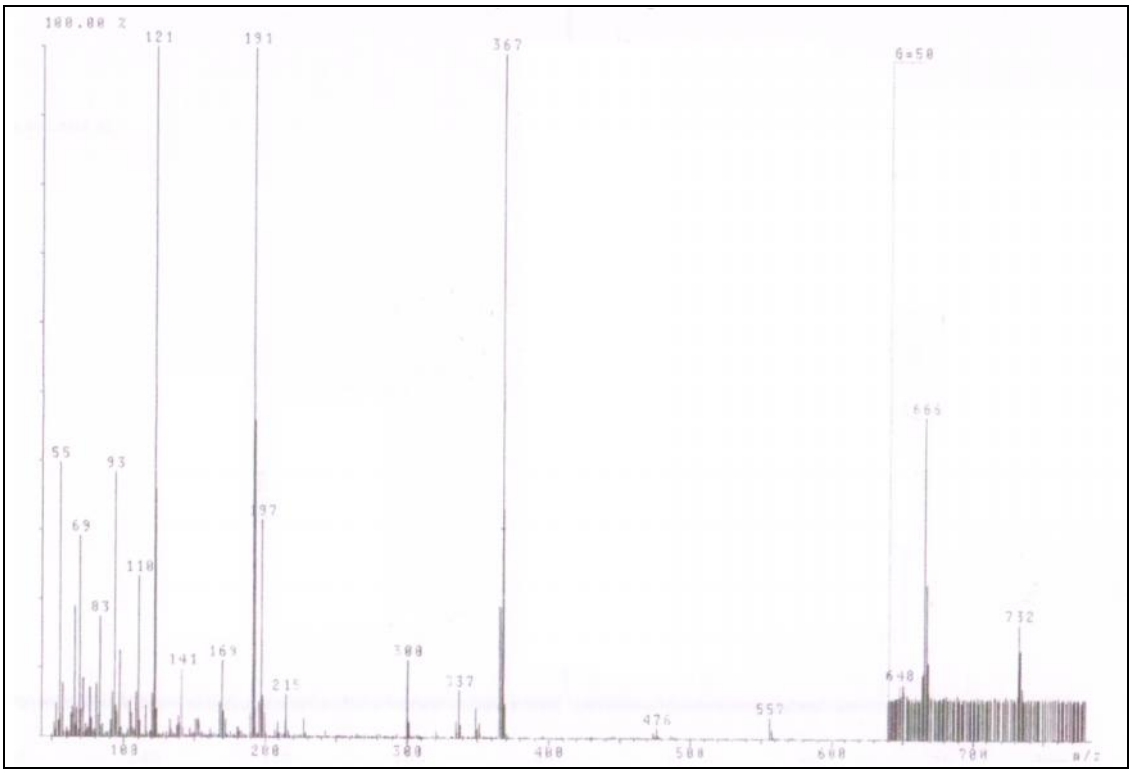
Elementel Analiz: (%) = Hesaplanan: C, 75.65; H, 7.56; Bulunan: C, 75.38; H, 7.38.



Şekil 4. 77 Bileşik **19**'un ^{1}H-NMR spektrumu.

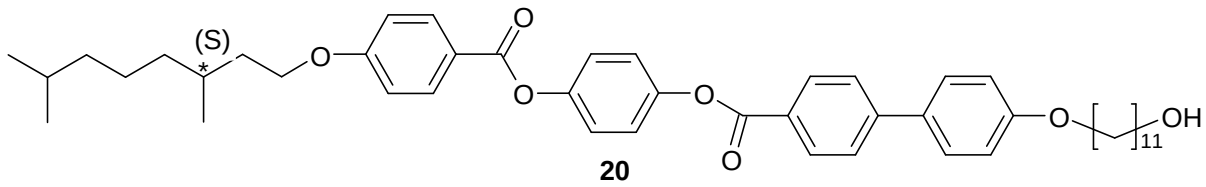


Şekil 4. 78 Bileşik **19**'un ^{13}C-NMR spektrumu.



Şekil 4. 79 Bileşik **19**'un MS spektrumu.

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksifenil 4-(11-hidroksiundek-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilat (20) ($C_{47}H_{60}O_7$; 736.98 g/mol):

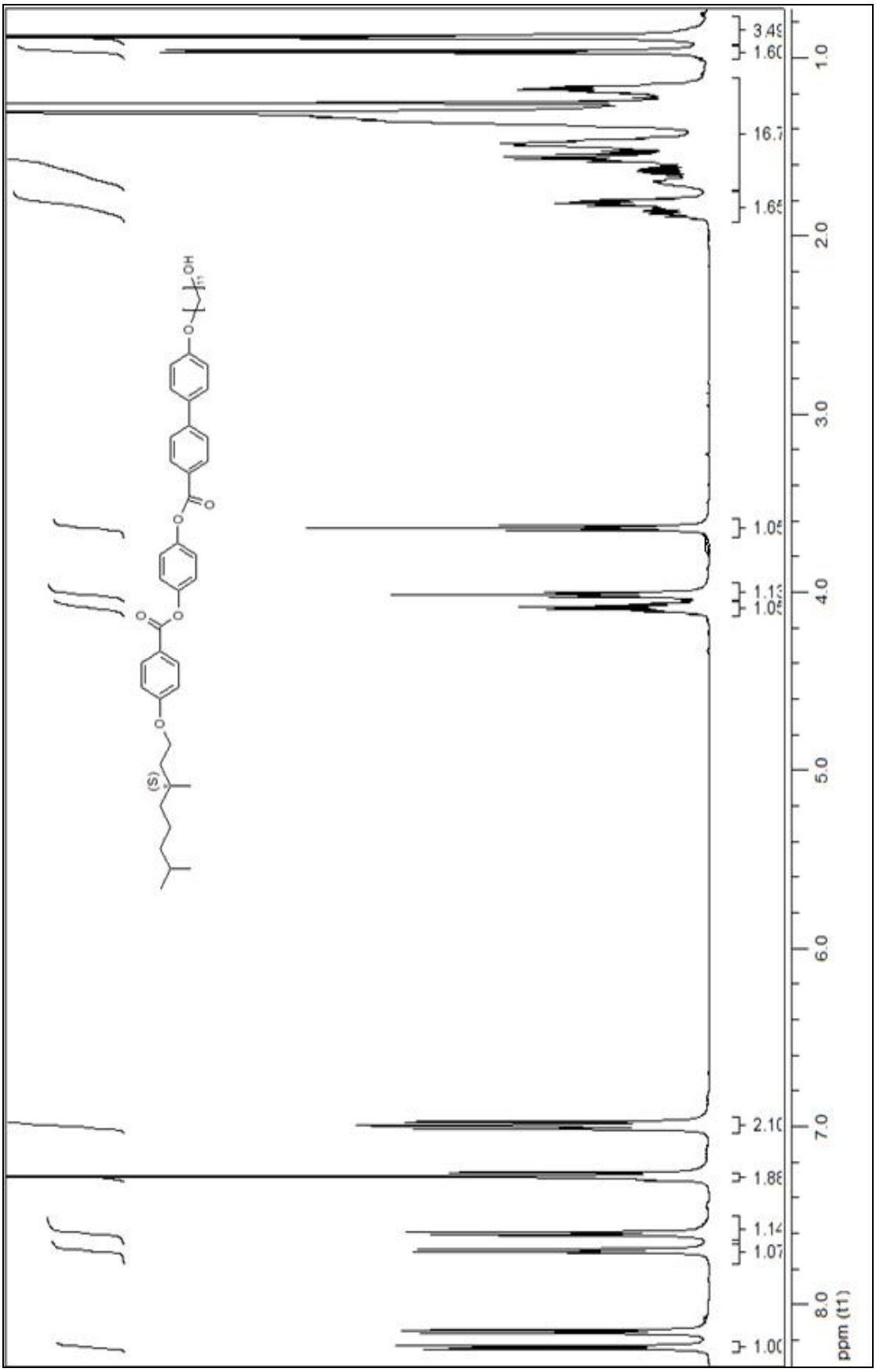


20

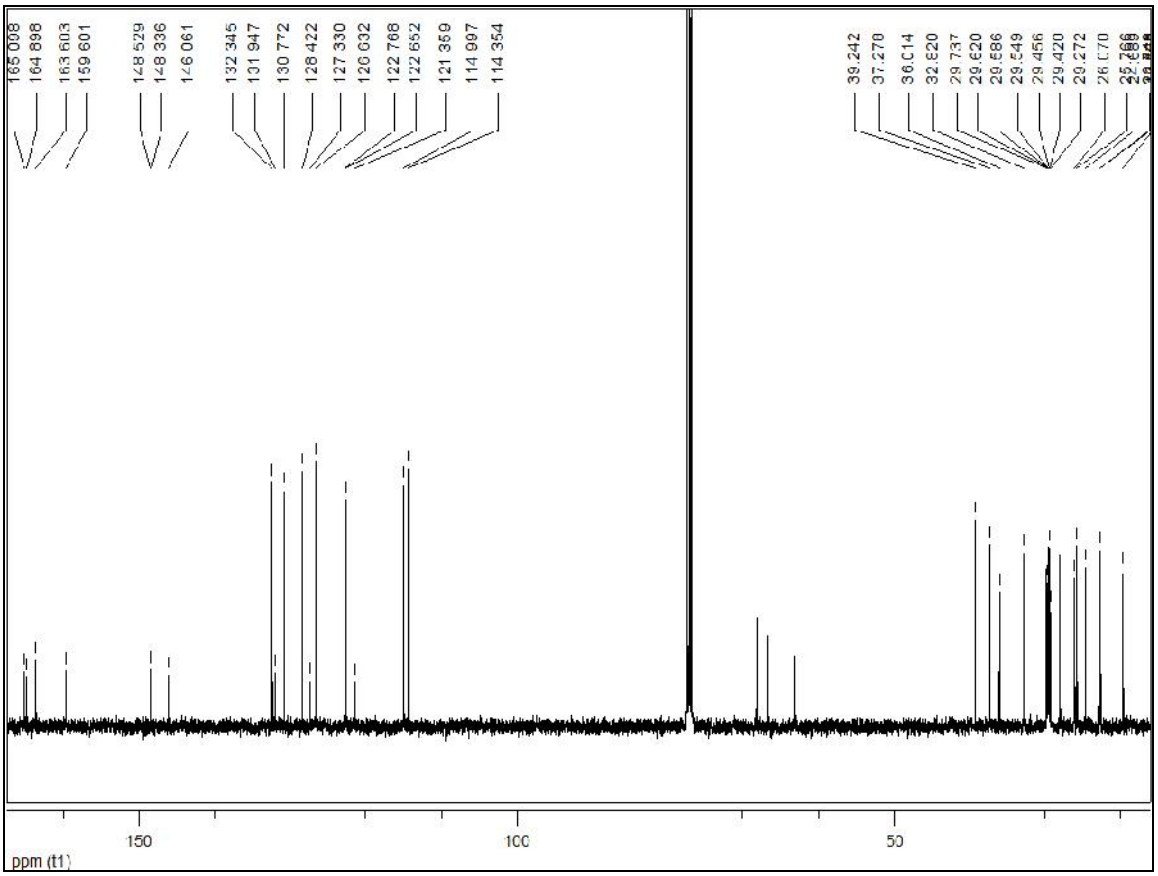
Verim: 0.5 g (% 70), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 8.24 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.70 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.60 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.26 (s, geniş; 4H, 4 Ar-H), 7.01 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.98 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.13-4.05 (m; 2H, OCH_2), 4.01 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH_2), 3.64 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH_2) 1.90-1.79 (m; 3H, CH, CH_2), 1.70-1.16 (m; 25H, CH, 12 CH_2), 0.96 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH_3), 0.88 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO): δ (ppm) = 165.10, 164.90 (2s, 2 CO), 163.60, 159.36, 148.53, 148.34, 146.06,131.95, 127.33, 121.36 (8s; 8 Ar-C), 132.35, 130.77, 128.42, 126.63, 122.77, 122.65, 115.00, 114.35 (8d; 16 Ar-CH), 68.16, 66.94, 63.11 (3t; 3 OCH_2), 39.24, 37.28, 36.01, 32.82, 29.74, 29.62, 29.59, 29.55, 29.42, 29.27, 26.07, 25.77, 24.69 (13t; 13 CH_2), 29.83, 28.01 (2d; 2 CH), 22.25, 22.65, 19.67 (3q; 3 CH_3).

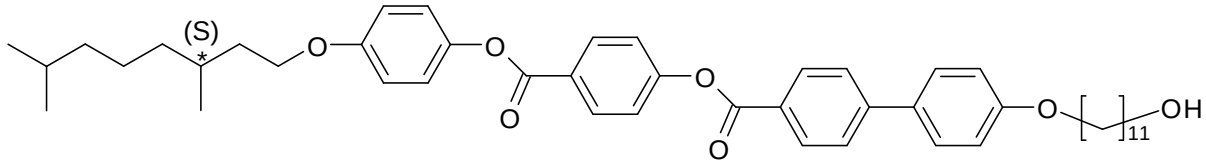


Şekil 4. 80 Bileşik **20**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4. 81 Bileşik **20**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

4-[(S)-(3,7-Dimetiloktiloksi)fenoksikarbonil]fenil 4-(11-hidroksiundek-1-iloksi)bifenil-4'-karboksilat (21) ($C_{47}H_{60}O_7$; 736.98 g/mol):

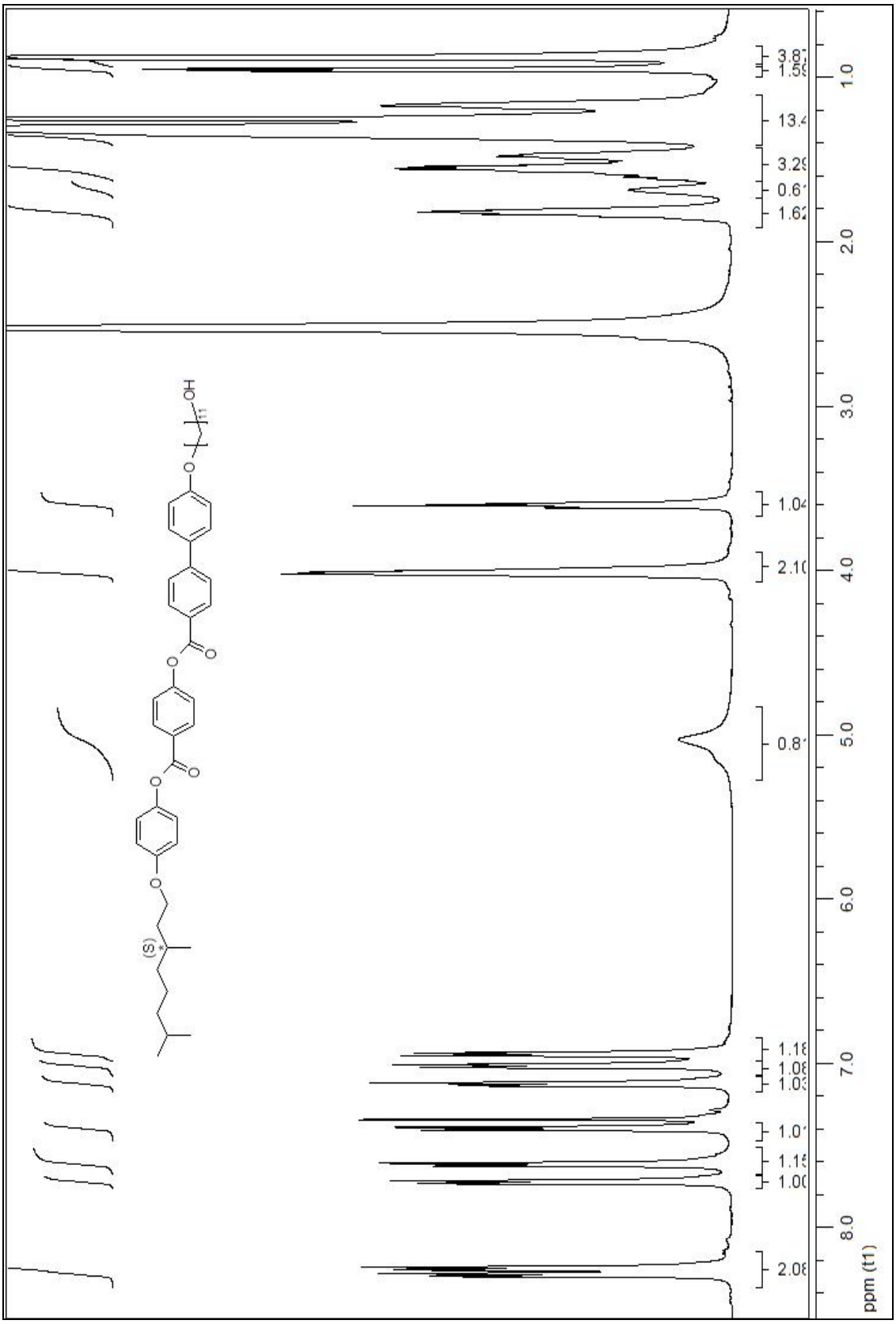


21

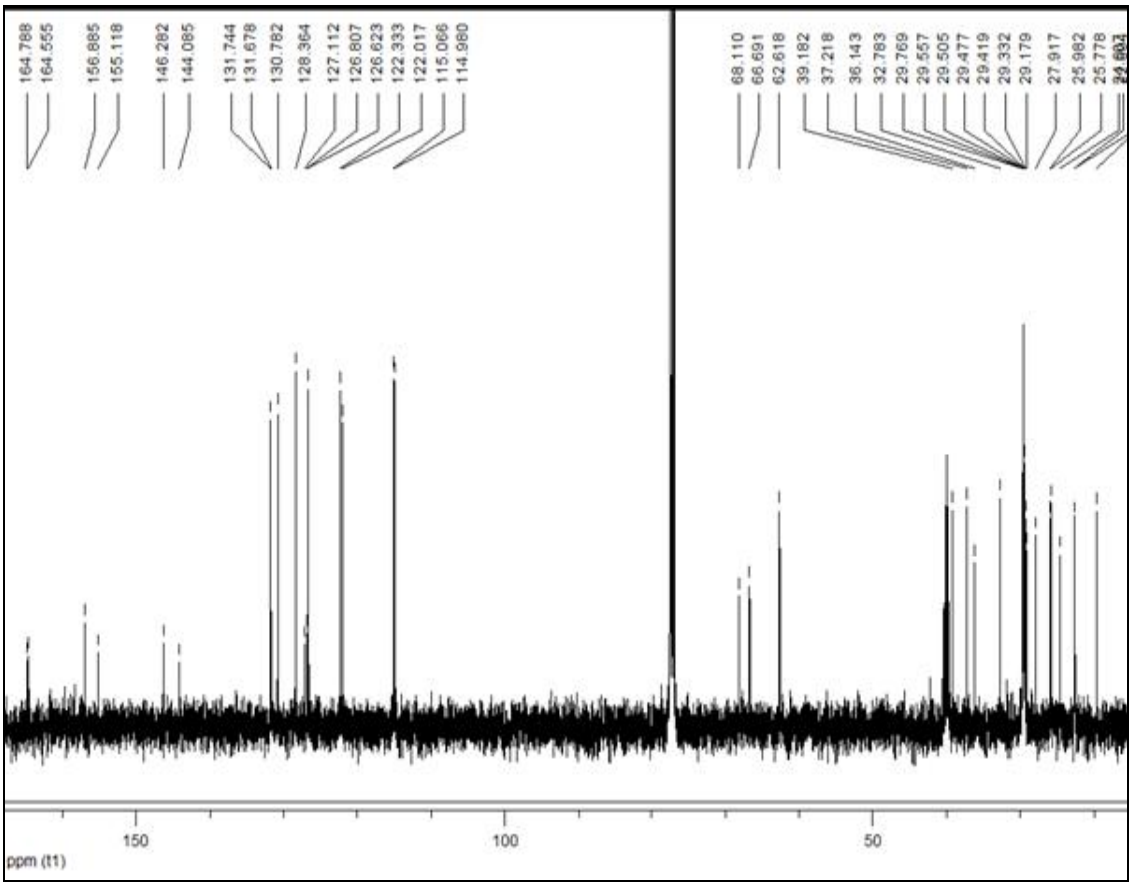
Verim: 0.46 g (% 60), beyaz kristal.

^{1}H-NMR (500 MHz,$CDCl_3$): δ (ppm) =8.29 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 8.25 (d, *J* ≈ 8.1 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.72 (d, *J* ≈ 8.1 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.62 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.40 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.13 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.02 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2H, 2 Ar-H), 6.94 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 5.03 (s, geniş; OH), 4.02-4.00 (m; 4H, 2 OCH_2), 3.61 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH_2), 1.83-1.80 (m; 3H, CH, CH_2), 1.68-1.17 (m; 25H, CH, 12 CH_2), 0.95 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH_3), 0.88 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; 6H, 2 CH_3).

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.79, 164.56 (2s, 2 CO), 156.89, 155.12, 146.28, 144.09, 131.68, 128.38, 127.11, 126.81 (7s; 8 Ar-C), 131.74, 130.78, 128.36, 126.62, 122.33, 122.02, 115.077, 114.98 (8d; 16 Ar-CH), 68.11, 66.70, 62.62 (3t; 3 OCH_2), 39.18, 37.22, 36.14, 32.78, 29.56, 29.51, 29.48, 29.42, 29.33, 29.18, 25.98, 25.78, 24.61 (13t; 13 CH_2), 29.77, 27.92 (2d; 2 CH), 22.69, 22.59, 19.62 (3q; 3 CH_3).



Şekil 4. 82 Bileşik **21**'in ^{1}H-NMR spektrumu.



Şekil 4. 83 Bileşik **21**'in ^{13}C-NMR spektrumu.

4.2 Mesomorfik Özellikler

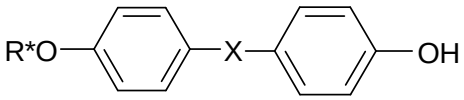
4.2.1 Başlangıç Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri

4.2.1.1 Kalamitik Fenol Bileşikleri 7a, b ve 13

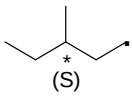
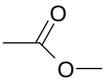
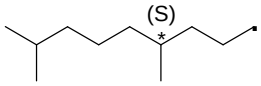
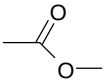
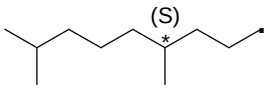
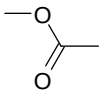
Tez kapsamında sentezlenen kiral kalamitik sıvı kristallerin, geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuarı'nda ''Leitz Laborlux 12 Pol'' polarizasyon mikroskobu, "Leica DFC295" dijital kamera, ''Linkam TMS93'' sıcaklık kontrollü ''Linkam TMS 600'' ve "Mettler Toledo FP82HT" ısıtma plakaları ve Martin-Luther Üniversitesi'nde ''Nikon Optiphot Polarizasyon mikroskobu'', ''Nikon Coolpix 995'' dijital kamera, ''Mettler FP 90'' ısıtma plakası kullanılarak incelenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri ''Perkin-Elmer DSC-7'' diferansiyel tarama kalorimetresi ve Yalova Üniversitesi'nde üretici firması Tetra olan "PolyScience" soğutma üniteli "SEIKO 7020" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 $Kmin^{-1}$) elde edilmiştir.

Polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemeler sonucunda, dallanmış terminal zincir içeren kalamitik molekül geometrili fenol bileşiklerinin sıvı kristal özelliğe sahip olmadıkları belirlenmiştir. Çizelge 4.1'de Bileşik **7a**, **7b** ve **13**'ün geçiş sıcaklıkları verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kalamitik fenol bileşikleri **7a**, **b** ve **13**'nin polarizasyon mikroskobu ile belirlenen geçiş sıcaklıkları (°C): K: kristal ve Iso: isotropik mesofaz.



7a, **b** ve **13**

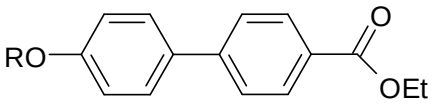
BİLEŞİK	R*	X	T °C
7a[a]			*K 123 Iso*
7b			*K 106 Iso*
13			*K 161 Iso*

[a] [80]

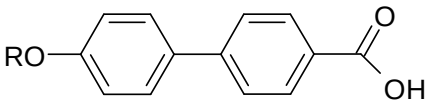
4.2.1.2 Kalamitik Bifenil Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

Etil 4'-alkoksibifenil-4-karboksilat (**14c**, **d**) ve 4'-Alkoksibifenil-4-karboksilik asid (**15c**, **d**) bileşiklerinin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, polarizasyon mikroskobu ve sıcaklık kontrollü ısıtıcılı tablada incelenmiştir. Bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi ile belirlenmiştir. PM ve DSC incelemeleri sonucunda, bifenil grup içeren kalamitik mesogenlerin enansiyotropik sıvı kristal özelliğe sahip oldukları gözlenmiştir. Çizelge 4.2'de kalamitik mesogenlerin geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri verilmiştir.

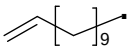
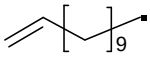
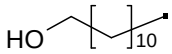
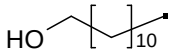
Çizelge 4.2 Kalamitik bifenil bileşikleri **14c**, **d** ve **15c**, **d**'nin faz geçiş sıcaklıkları[a] (°C) ve entalpi[a] (kJ mol^{-1}) değerleri: K: kristal, Sm: smektik, N: nematik ve Iso: isotropik mesofaz.



14c, **d**

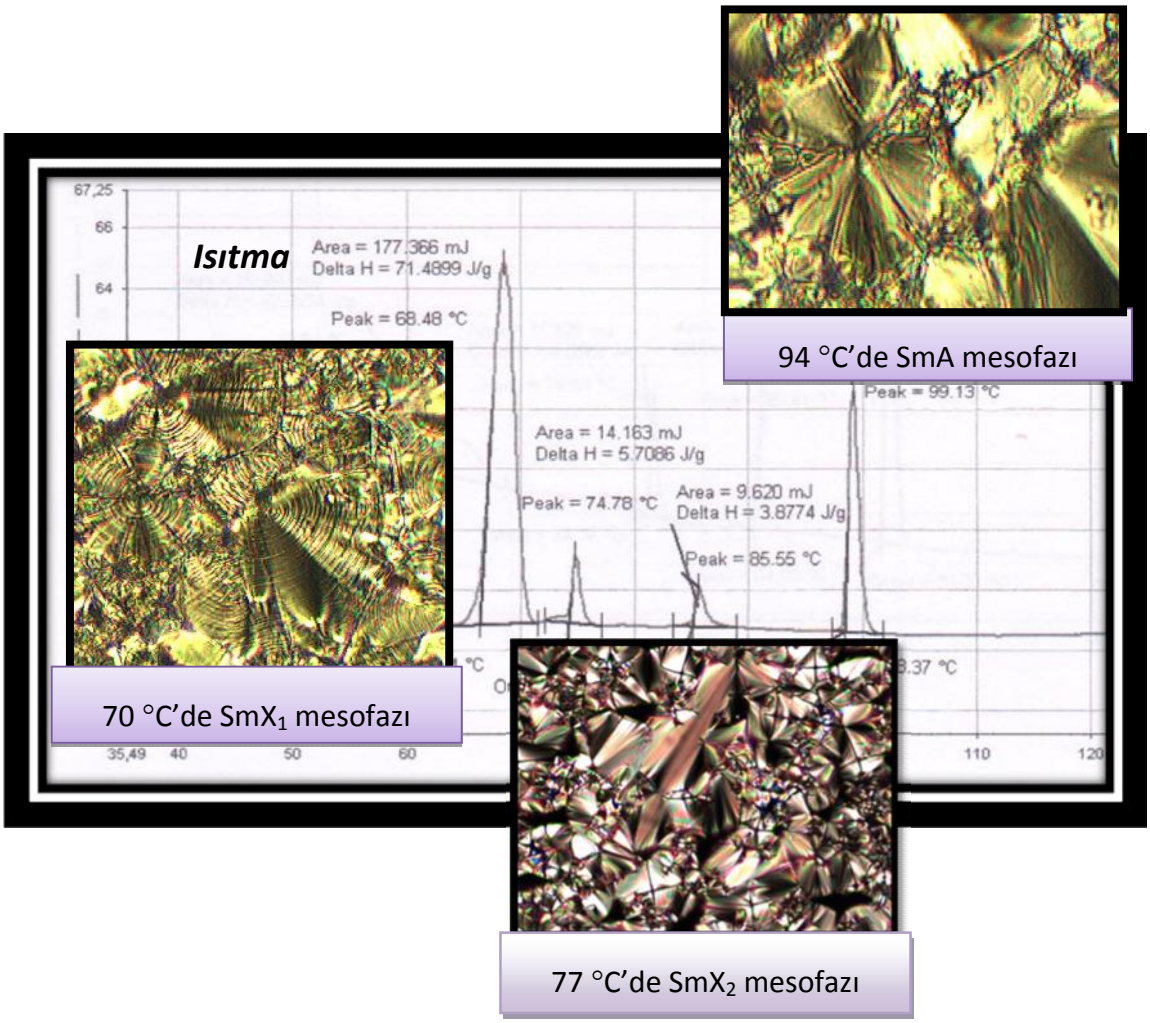


15c, **d**

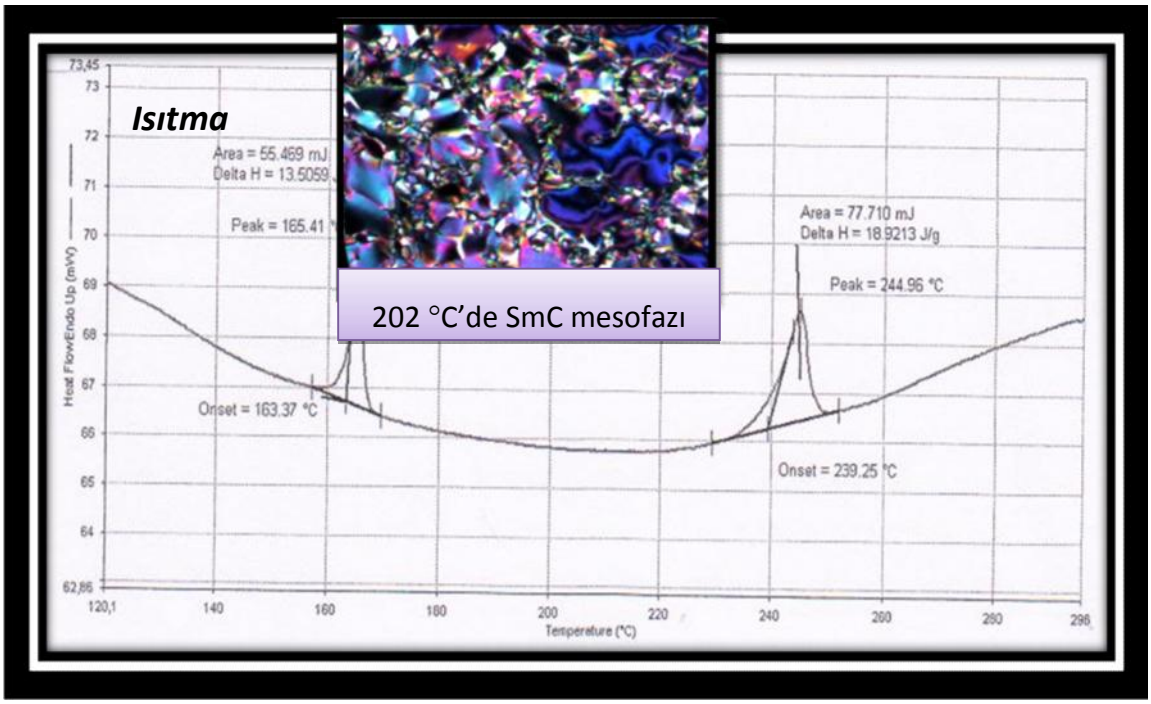
BİLEŞİK	R	T °C (ΔH kJ/mol)
14c[1]		*K 68 (28.0) SmX_1 74 (2.0) SmX_2 85 (1.5) SmA 99 (8.8) Iso*
15c[1]		*K 165 (5.0) SmC 245 (6.9) Iso*
14d		*K 102 (35.6) SmA 117 (9.7) Iso*
15d[2]		*K 199 N 220 Iso*

[a]DSC, Perkin Elmer-7, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.
[1][13] **14c**: K1 48.1 °C [2.96] K2 54.2 °C [0.33] SmE 74.5 °C [0.44] SmA 85.2 °C [0.42] 98.8 °C [2.02] Iso. **15c**: K 160 °C SmC 245 °C N 246 °C Iso.
[2]Faz Geçiş sıcaklıkları Polarizasyon Mikroskobu ile belirlenmiştir.

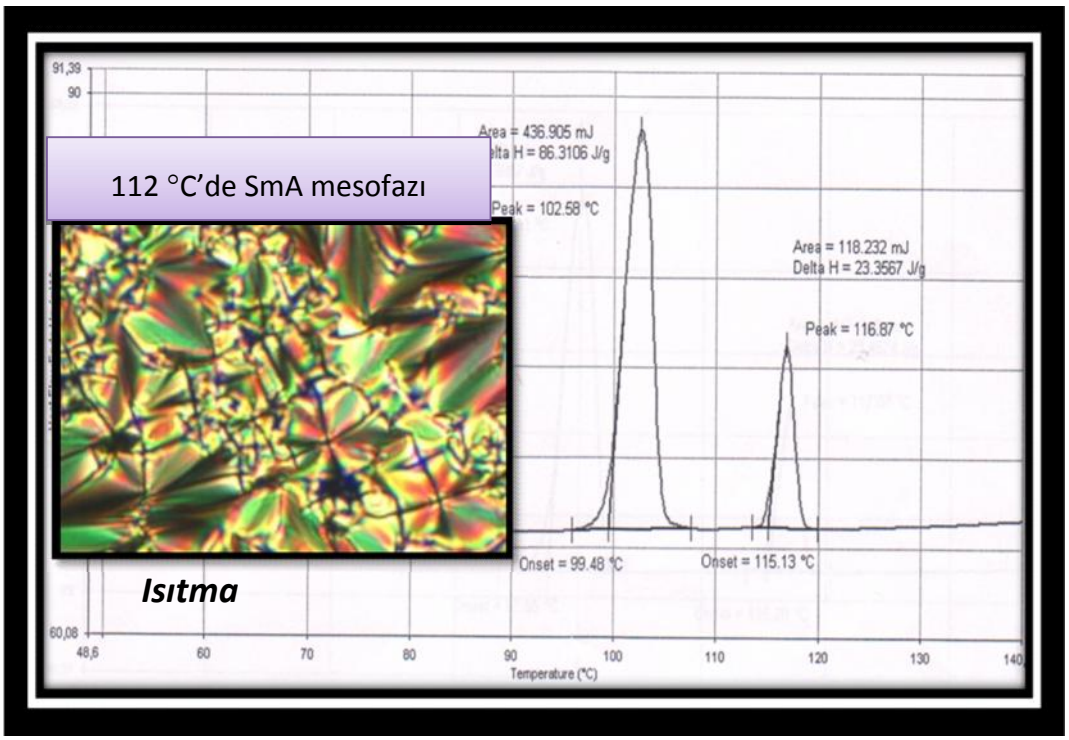
Bileşik **14c**, **15c** ve **14d**'nin DSC termogramları ve soğutma sırasındaki polarizasyon mikroskobunda gözlenen mesofaz tekstürleri Şekil 4.84-6.86'da ve **15d**'nin mesofaz tekstürü Şekil 4.87'de verilmiştir.



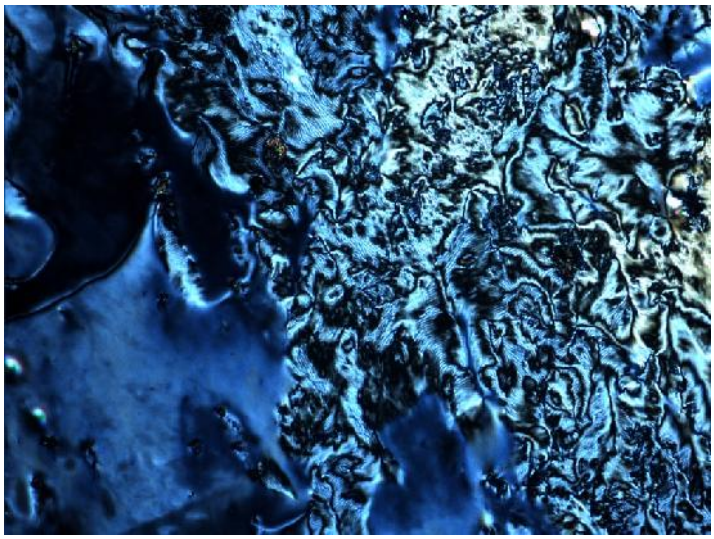
Şekil 4. 84 Bileşik **14c**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.



Şekil 4. 85 Bileşik **15c**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



Şekil 4. 86 Bileşik **14d**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.

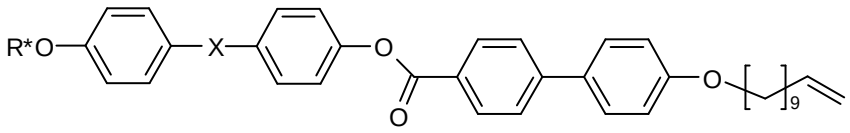


Şekil 4. 87 Bileşik **15d**'nin mesofaz tekstürü.

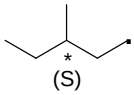
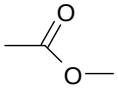
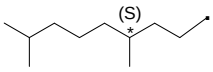
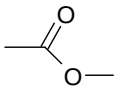
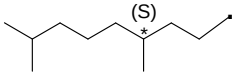
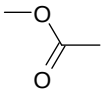
4.2.2 Alkenik Uçlu ve Dallanmış Zincir İçeren Kalamitik Esterlerin Sıvı Kristal Özellikleri

Alkenik uçlu ve dallanmış terminal zincir içeren kalamitik molekül geometrili ester bileşikleri **16**, **17** ve ester bağlantı grubunun yönü farklı olan Bileşik **18**'in mesomorfik özellikleri, Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi ile incelenmiştir. Bileşik **16**, **17** ve **18**'in enansiyotropik sıvı kristal özelliğe sahip oldukları gözlenmiştir. Çizelge 4.3'de Bileşik **16**-**18**'in geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri verilmiştir.

Çizelge 4.3 Alkenik uçlu kiral kalamitik sıvı kristal (**16**-**18**) bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları[a] (°C) ve entalpi[a] (kJ mol^{-1}) değerleri: K: kristal, Sm: smektik, N: nematik ve Iso: isotropik mesofaz.

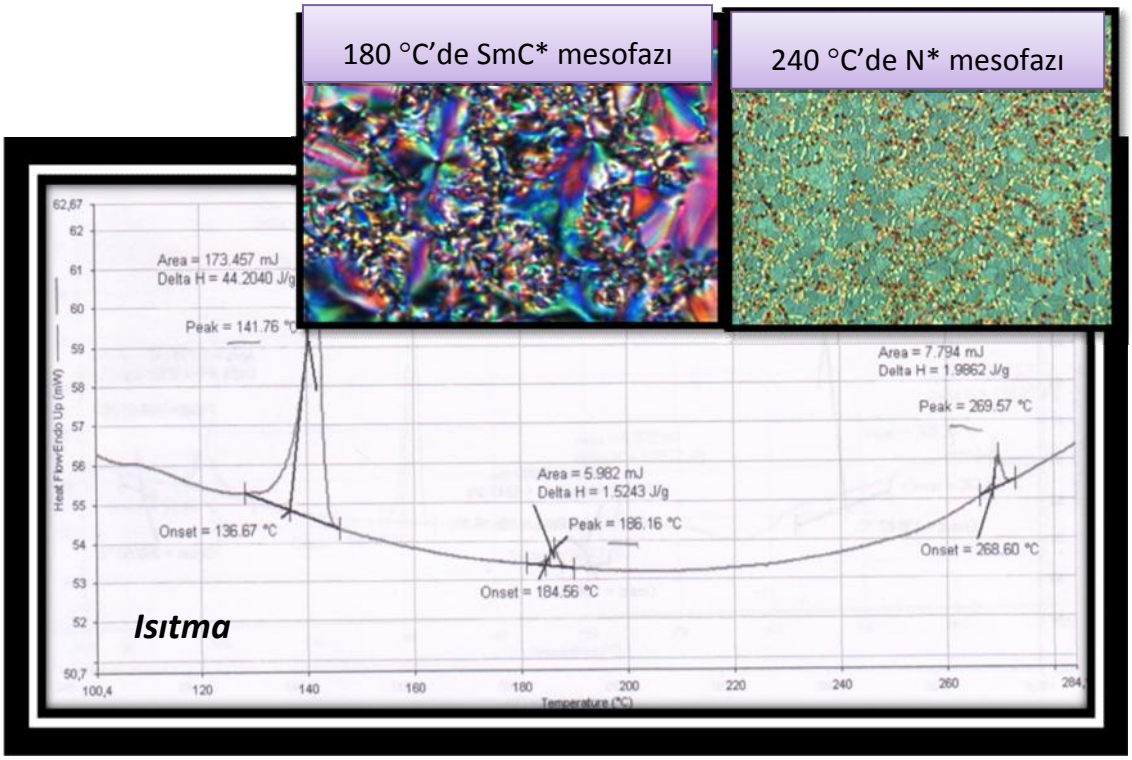


16-**18**

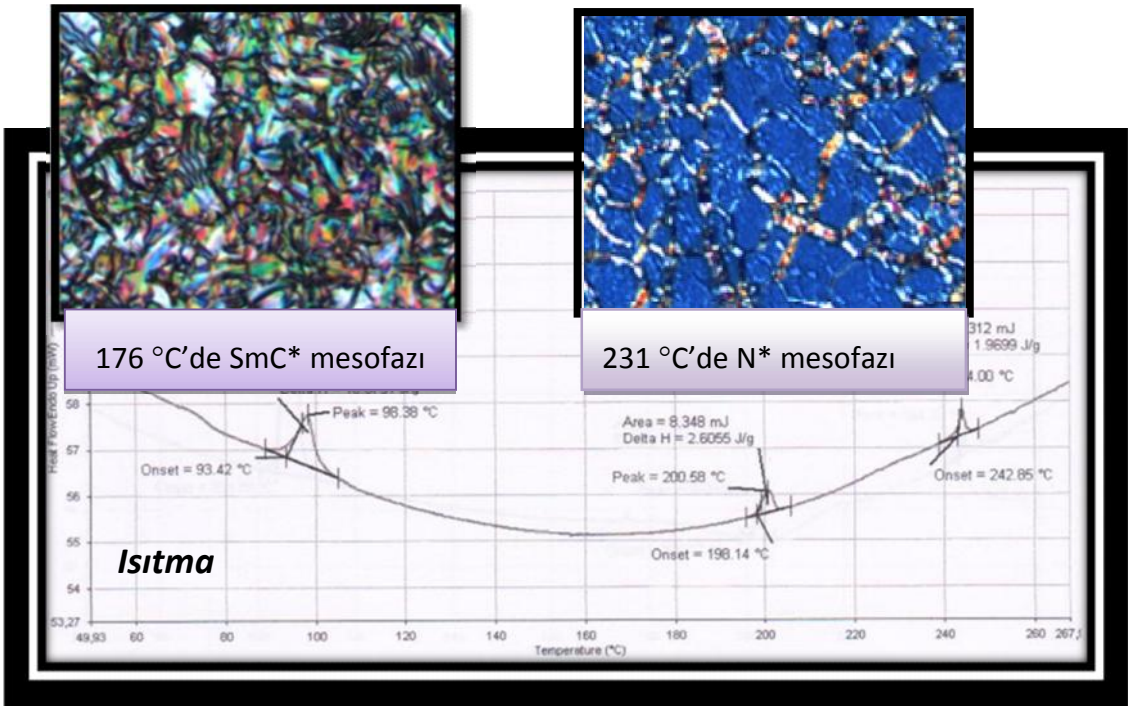
BİLEŞİK	R*	X	T °C (ΔH kJ/mol)
16			*K 142 (28.7) SmC* 186 (1.0) N* 269 (1.3) Iso*
17			*K 98 (7.7) SmC* 200 (1.9) N* 244 (1.4) Iso*
18			*K 110 (2.5) SmC* 206[1] (1.2) SmA 243 (6.0) Iso*

[a] DSC, Perkin Elmer-7, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.
[1] Geçiş Polarizasyon Mikroskobu ile belirlenmiştir.

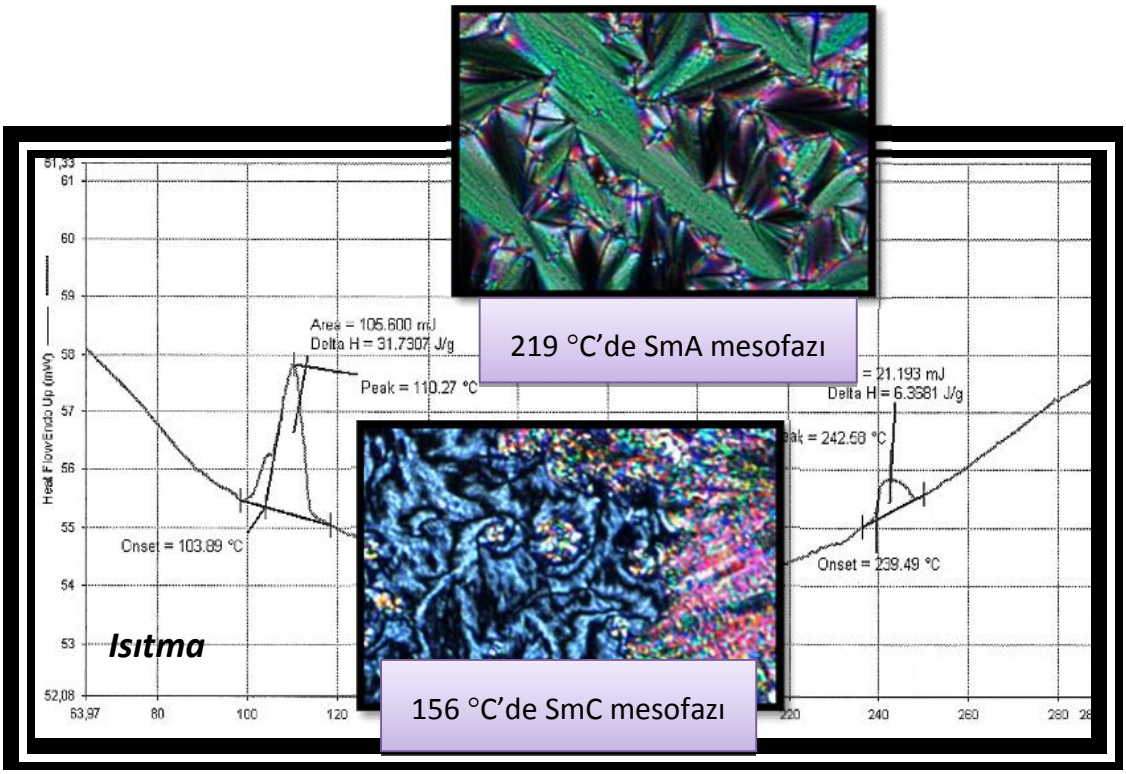
Bileşik **16**-**18**'in DSC termogramları ve soğutma sırasındaki polarizasyon mikroskobu altında göstermiş olduğu mesofaz tekstürleri Şekil 4.88, Şekil 4.89 ve Şekil 4.90'da verilmiştir.



Şekil 4. 88 Bileşik **16**'nın DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.



Şekil 4. 89 Bileşik **17**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.

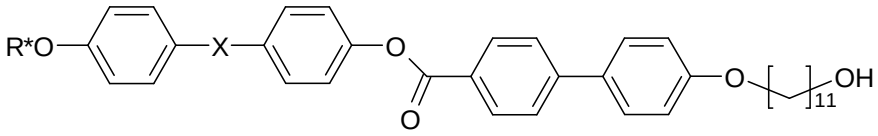


Şekil 4.90 Bileşik **18**'in DSC termogramları ve mesofaz tekstürleri.

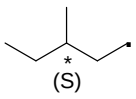
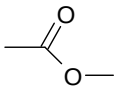
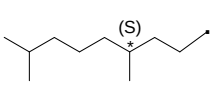
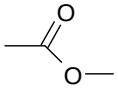
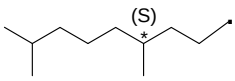
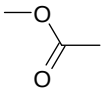
4.2.3 Hidroksi Uçlu ve Kiral Terminal Zincirler İçeren Kalamitik Ester Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

Kısa ve uzun dallanmış zincire sahip hidroksi uçlu yan zincir içeren kalamitik ester bileşikleri **19**, **20** ve Bileşik **20**'nin yönü farklı ester bağlantı grubu içeren analoğu **21**'nin sıvı kristal davranışları, Polarizasyon Mikroskobu ve DSC yardımıyla belirlenmiştir. PM ve DSC incelemeleri sonucunda, bileşiklerde enansiyotropik mesomorfizm ortaya çıkmıştır. Çizelge 6.5'te Bileşik **19**-**21**'in geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri verilmiştir.

Çizelge 4. 4 OH uçlu kiral kalamitik sıvı kristal (**19-21**) bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları[a,b] (°C) ve entalpi[a,b] (kJ mol^{-1}) değerleri: K: kristal, M: bilinmeyen faz, N: nematik ve Iso: isotropik mesofaz.



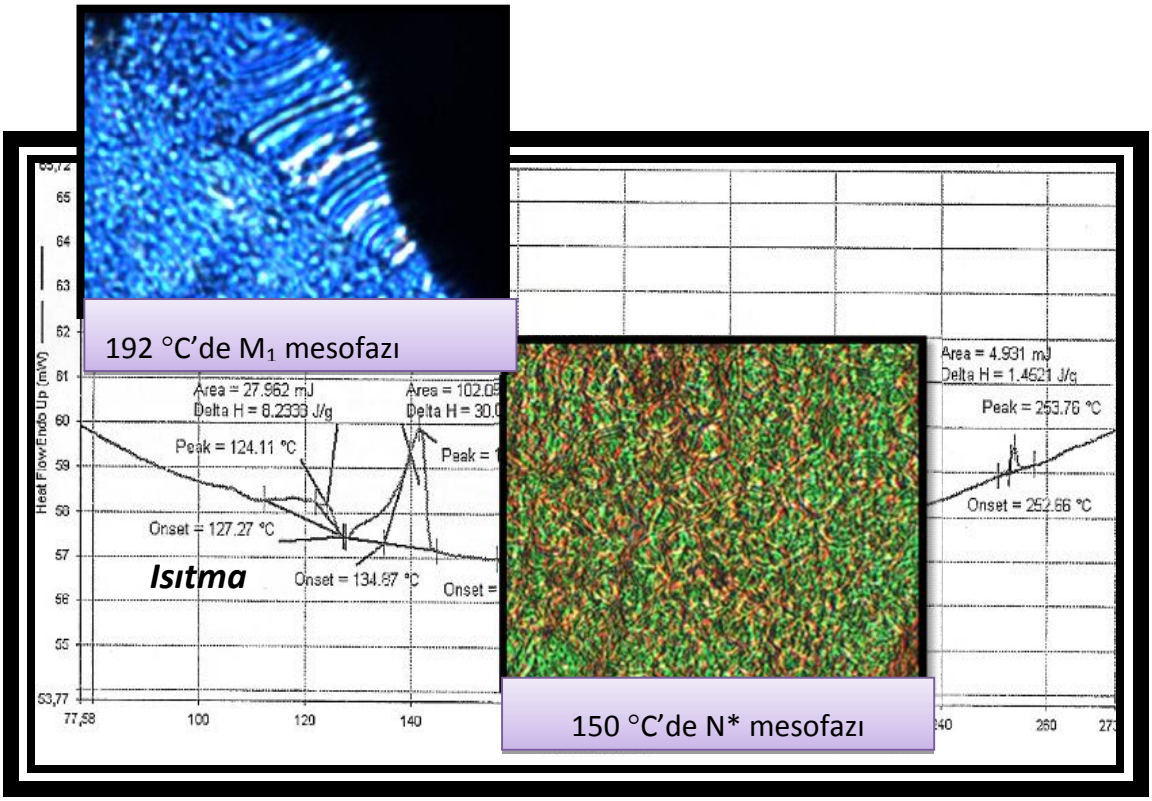
19-21

BİLEŞİK	R*	X	T °C (ΔH kJ/mol)
19			*K124^{o}C (5.5) M_1* 141^{o}C (20.0) N* 254 (1.0) Iso*
20[b]			*K 135 (43.3) M_2* 176 (1.7) N* 234 (1.9) Iso*
21[b]			*K 132 (26.2) SmA 227 (4.1) Iso*

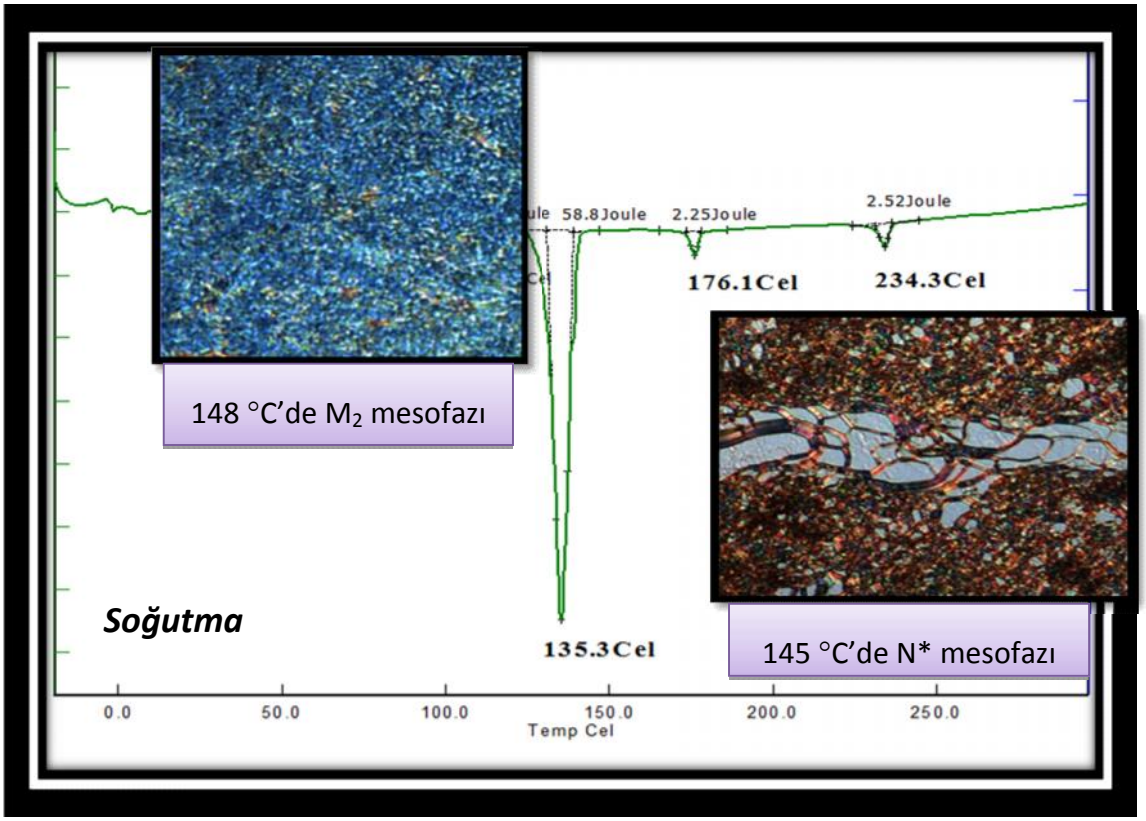
[a] DSC, Perkin Elmer-7, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.

[b] DSC, üretici firması Tetra olan "PolyScience" soğutma üniteli "SEIKO 7020" erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.

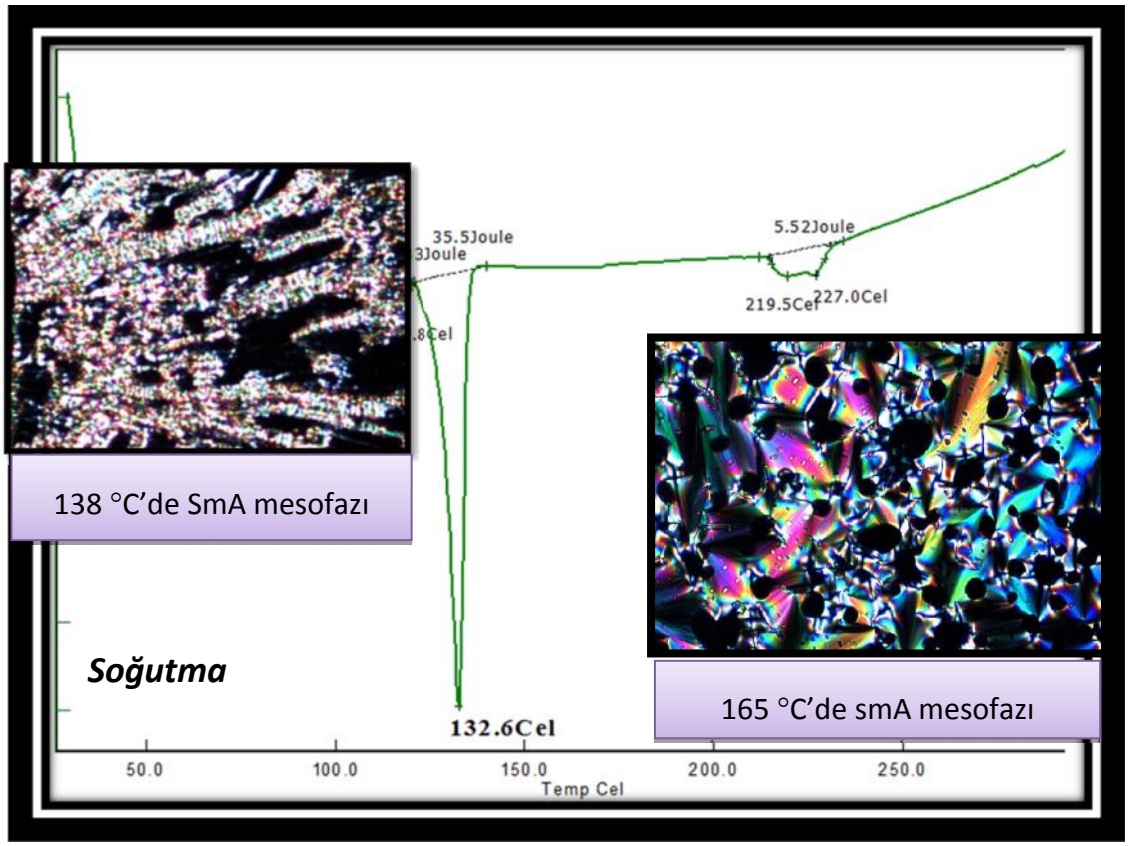
Bileşik **19**, **20** ve **21**'in DSC termogramları ve soğutma sırasında polarizasyon mikroskobu altında gözlemlenen mesofaz tekstürleri, Şekil 4.91, Şekil 4.92 ve Şekil 6.93'de verilmiştir.



Şekil 4. 91 Bileşik **19**'un DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



Şekil 4. 92 Bileşik **20**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.

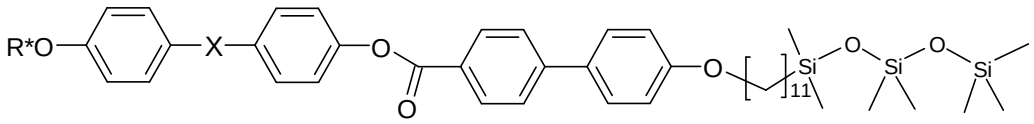


Şekil 4. 93 Bileşik **21'**in DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.

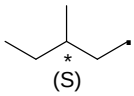
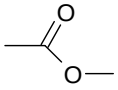
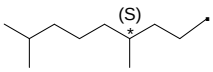
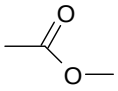
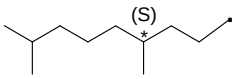
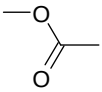
4.2.4 Trisiloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Esterlerin Sıvı Kristal Özellikleri

Trisiloksan ünitesi içeren kiral kalamitik molekül geometrili ester bileşikleri **16-Si$_3$**, **17-Si$_3$** ve ester bağlantı grubunun yönünün farklı olduğu Bileşik **18-Si$_3$**'nin sıvı kristal özellikleri, sıcaklık kontrollü ısıtıcılı tablada Polarizasyon Mikroskobu altında incelenmiştir. Mesogenlerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri, DSC ile belirlenmiştir. PM ve DSC incelemeleri sonucunda, trisiloksan içeren kalamitik mesogenlerde, enansiyotropik mesomorfizm ortaya çıkmıştır. Çizelge 4.5'te Bileşik **16-Si$_3$**, **17-Si$_3$** ve **18-Si$_3$**'nin geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri verilmiştir.

Çizelge 4. 5 Trisiloksan ünitesi içeren kiral kalamitik sıvı kristal (**16-Si$_3$**, **17-Si$_3$** ve **18-Si$_3$**) bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları[a] (°C) ve entalpi[a] (kJ mol^{-1}) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.

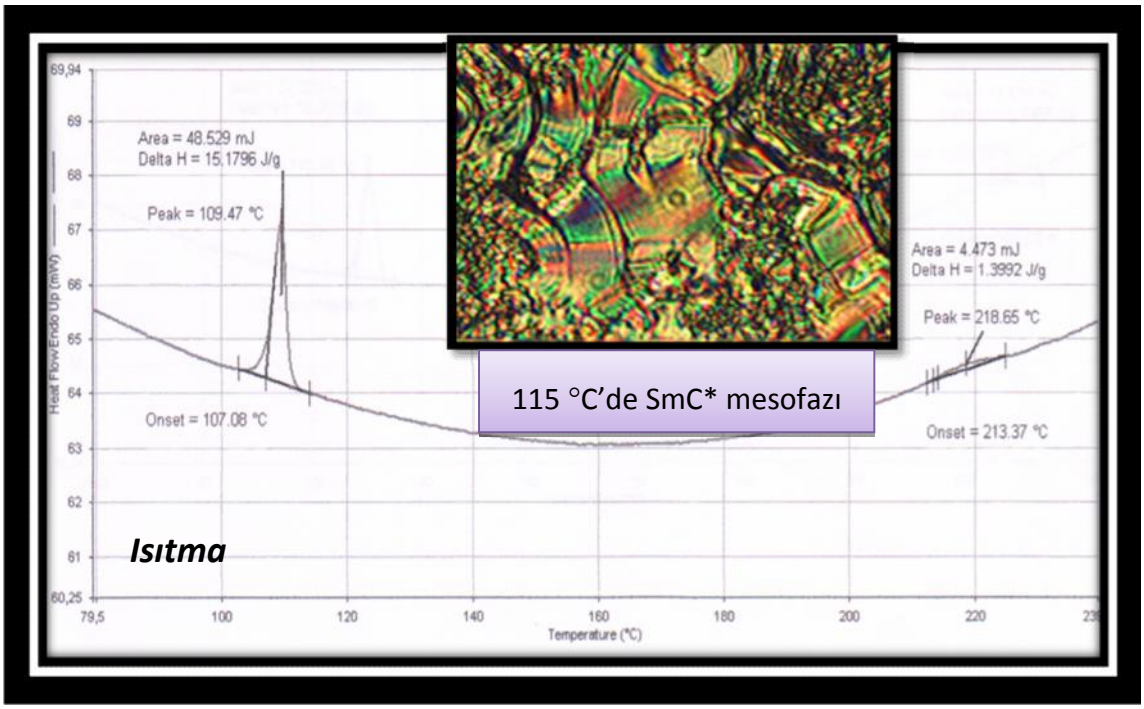


16-Si$_3$-18-Si$_3$

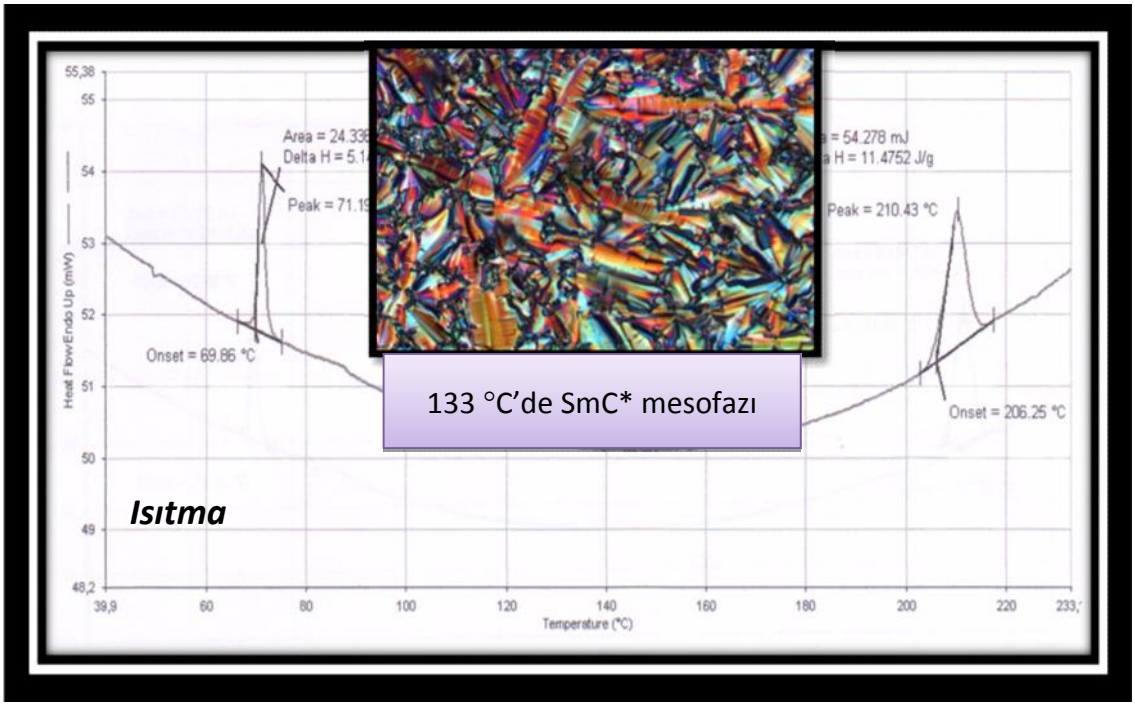
BİLEŞİK	R*	X	T °C (ΔH kJ/mol)
16-Si$_3$			*K 109 (13.1) SmC* 219 (1.2) Iso*
17-Si$_3$			*K 71 (4.8) SmC* 210 (10.8) Iso*
18-Si$_3$			*K 76 (11.2) SmC* 213 (2.0) Iso*

[a]DSC, Perkin Elmer-7, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.

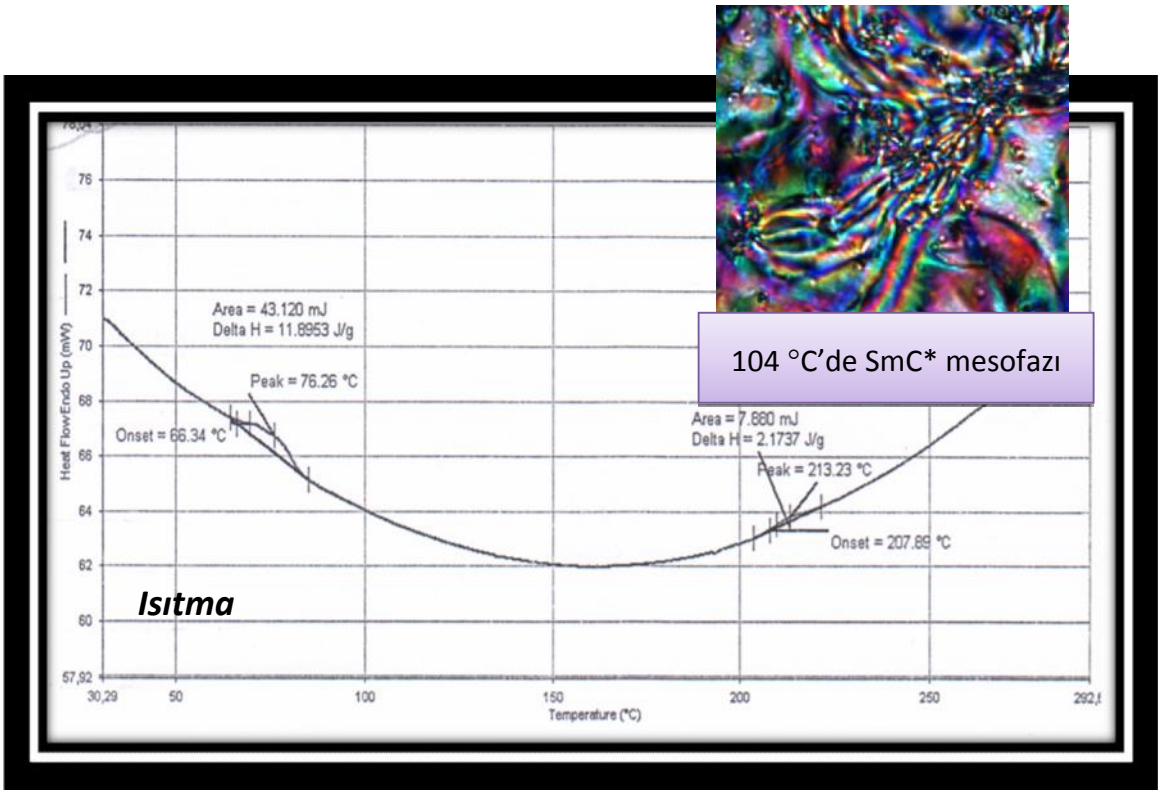
Bileşik **16-Si$_3$**, **17-Si$_3$** ve **18-Si$_3$**'nin DSC termogramları ve soğutma sırasındaki polarizasyon mikroskobu altında gözlemlenen mesofaz tekstürleri Şekil 4.94, Şekil 4.95 ve Şekil 4.96'da verilmiştir.



Şekil 4. 94 Bileşik **16-Si$_3$**'ün DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.



Şekil 4. 95 Bileşik **17-Si$_3$**'ün DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.

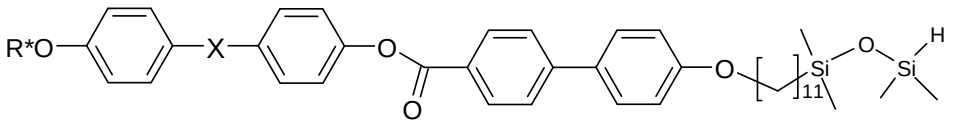


Şekil 4. 96 Bileşik **18-Si_3**'ün DSC termogramı ve mesofaz tekstürü.

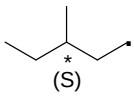
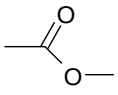
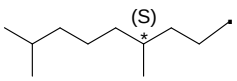
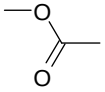
4.2.5 Disiloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Esterlerin Sıvı Kristal Özellikleri

Disiloksan ünitesi içeren kiral kalamitik ester bileşiği **16-Si$_2$** ve ester bağlantı grubunun yönünün farklı olduğu Bileşik **18-Si$_2$**'nin mesomorfik özellikleri, Polarizasyon Mikroskobu ve DSC ile belirlenmiştir. PM ve DSC incelemeleri sonucunda, disiloksan içeren kalamitik mesogenlerin, enansiyotropik smektik mesofaz gösterdiği gözlenmiştir. Çizelge 6.7'de Bileşik **16-Si$_2$** ve **18-Si$_2$**'nin geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri verilmiştir.

Çizelge 4. 6 Disiloksan ünitesi içeren kiral kalamitik sıvı kristal (**16-Si$_2$** ve **18-Si$_2$**) bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları[a] (°C) ve entalpi[a] (kJ mol^{-1}) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.

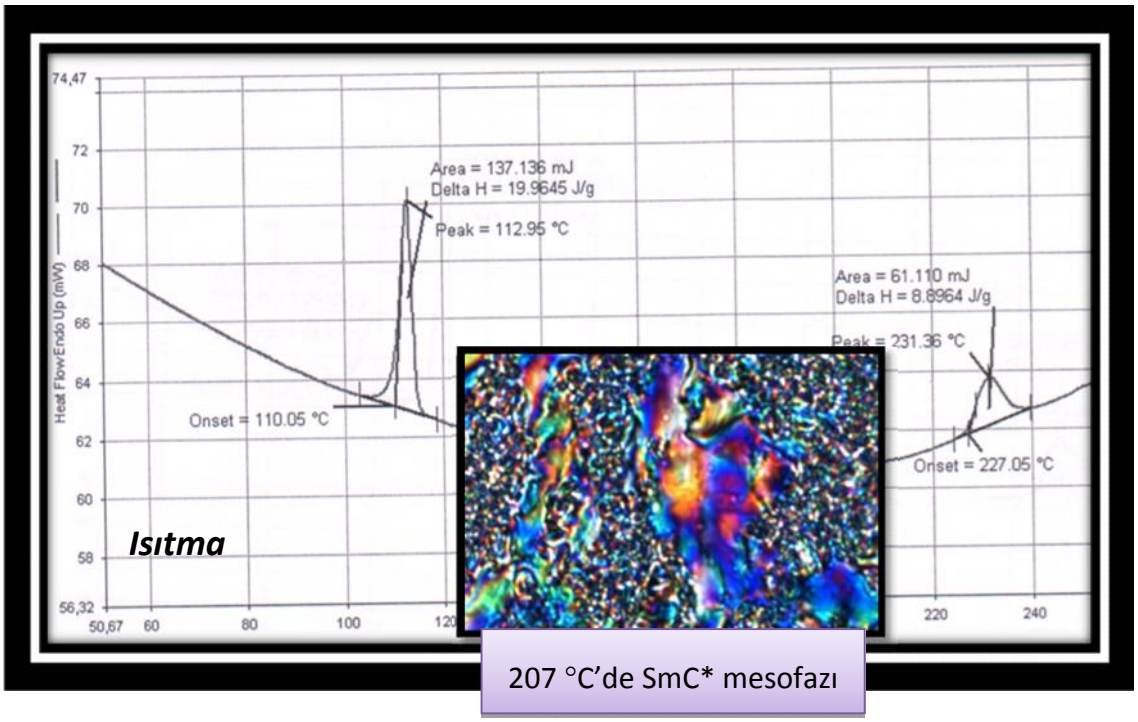


16-Si$_2$ ve **18-Si$_2$**

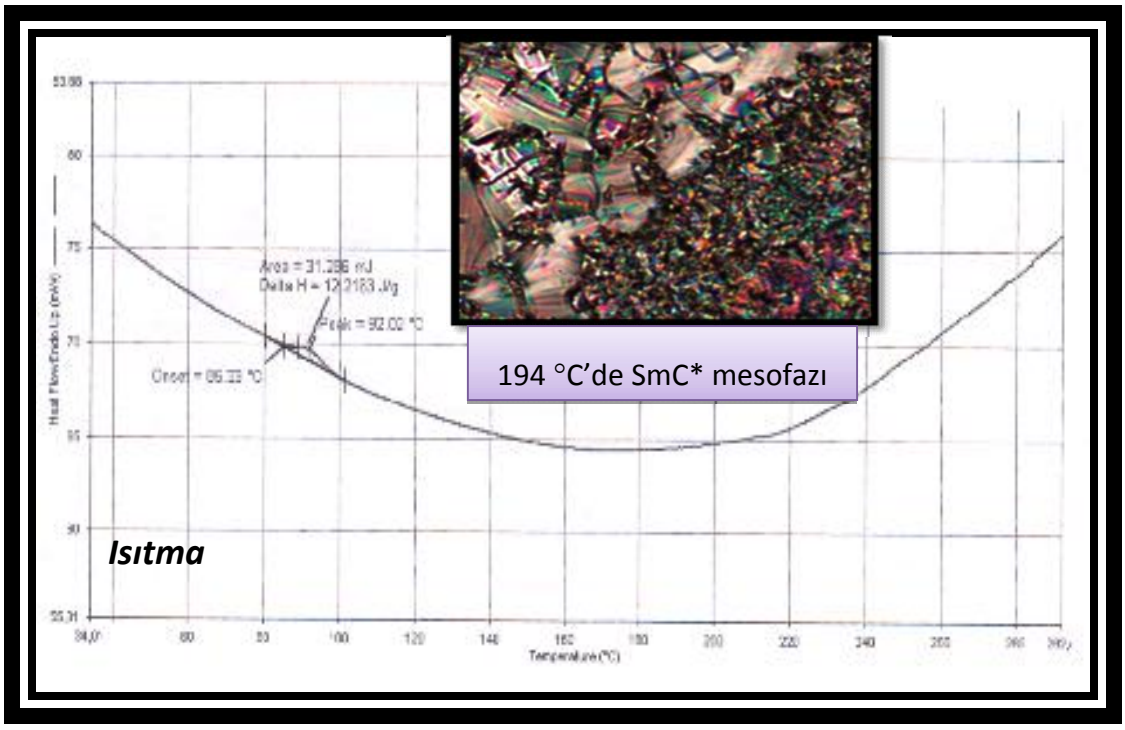
BİLEŞİK	R*	X	T °C (ΔH kJ/mol)
16-S$_2$			*K 113 (15.6) SmC* 231 (7.0) Iso*
18-Si$_2$			*K 92 (9.6) SmC* 246[b] Iso*

[a]DSC, Perkin Elmer-7, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.
[b]Polarizasyon mikroskobu ile gözlenmiştir.

Bileşik **16-Si$_2$** ve **18-Si$_2$** DSC termogramları ve soğutma sırasında polarizasyon mikroskobu altında gözlemlenen mesofaz tekstürleri Şekil 4.97 ve Şekil 4.98'de verilmiştir.



Şekil 4. 97 Bileşik **16-Si_2**'ün DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.

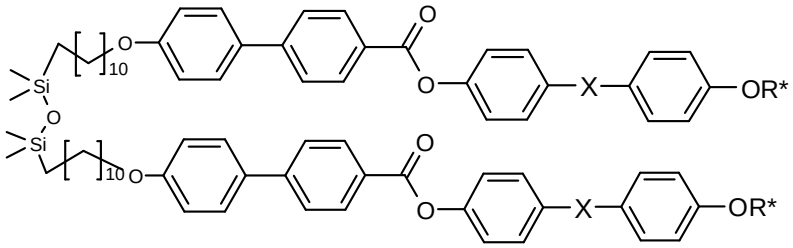


Şekil 4. 98 Bileşik **18-Si_2**'ün DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.

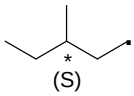
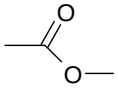
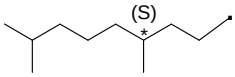
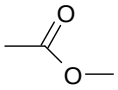
4.2.6 Mesogenik Siloksan Dimerlerinin Sıvı Kristal Özellikleri

Dimer yapıdaki kiral kalamitik siloksan bileşikleri **16-Di** ve **17-Di**'nin sıvı kristal davranışları, Polarizasyon Mikroskobu ve DSC yardımıyla belirlenmiştir. PM ve DSC incelemeleri sonucunda, bileşiklerde enansiyotropik smektik mesofaz ortaya çıkmıştır. Çizelge 4.7'de Bileşik **16-Di** ve **17-Di**'nin geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve meofaz türleri verilmiştir.

Çizelge 4. 7 Alkenik uçlu kiral kalamitik sıvı kristal (**16-Di** ve **17-Di**) bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları[a,b] (°C) ve entalpi[a,b] (kJ mol^{-1}) değerleri: K: kristal, Sm: smektik, N: nematik ve Iso: isotropik mesofaz.

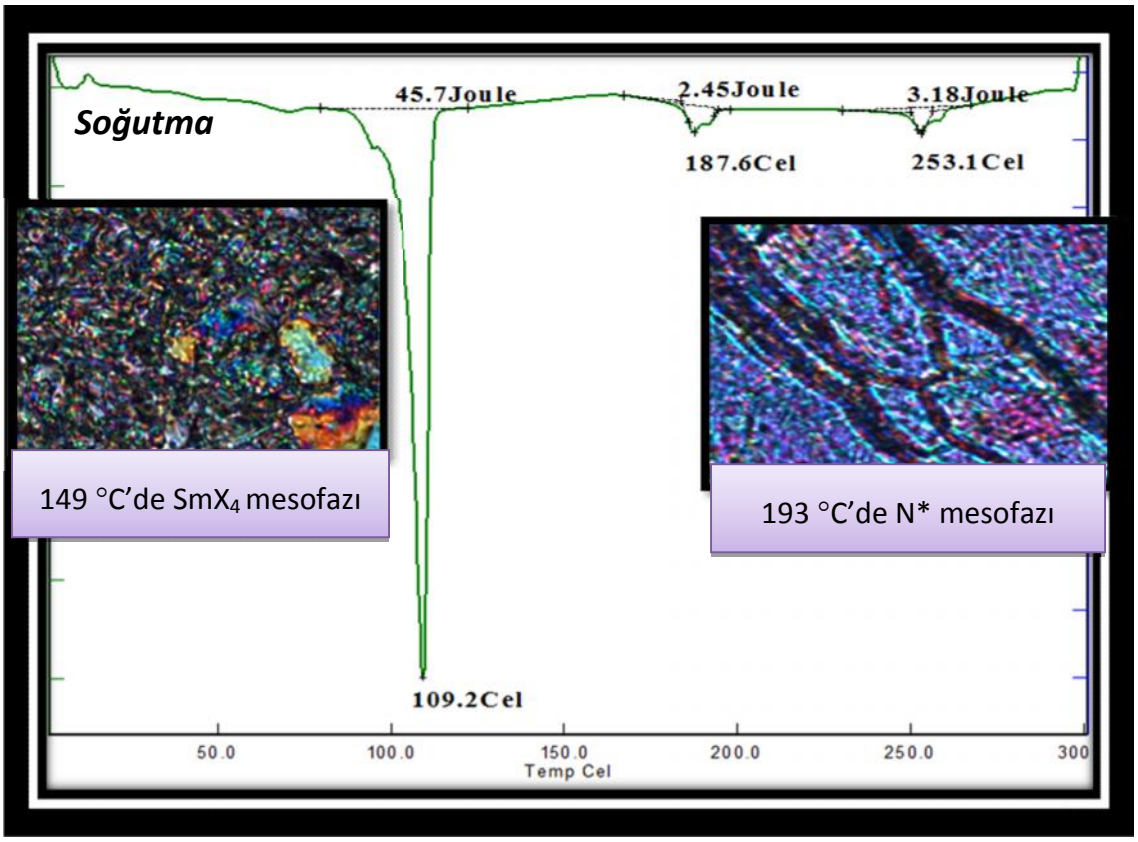


16-Di ve **17-Di**

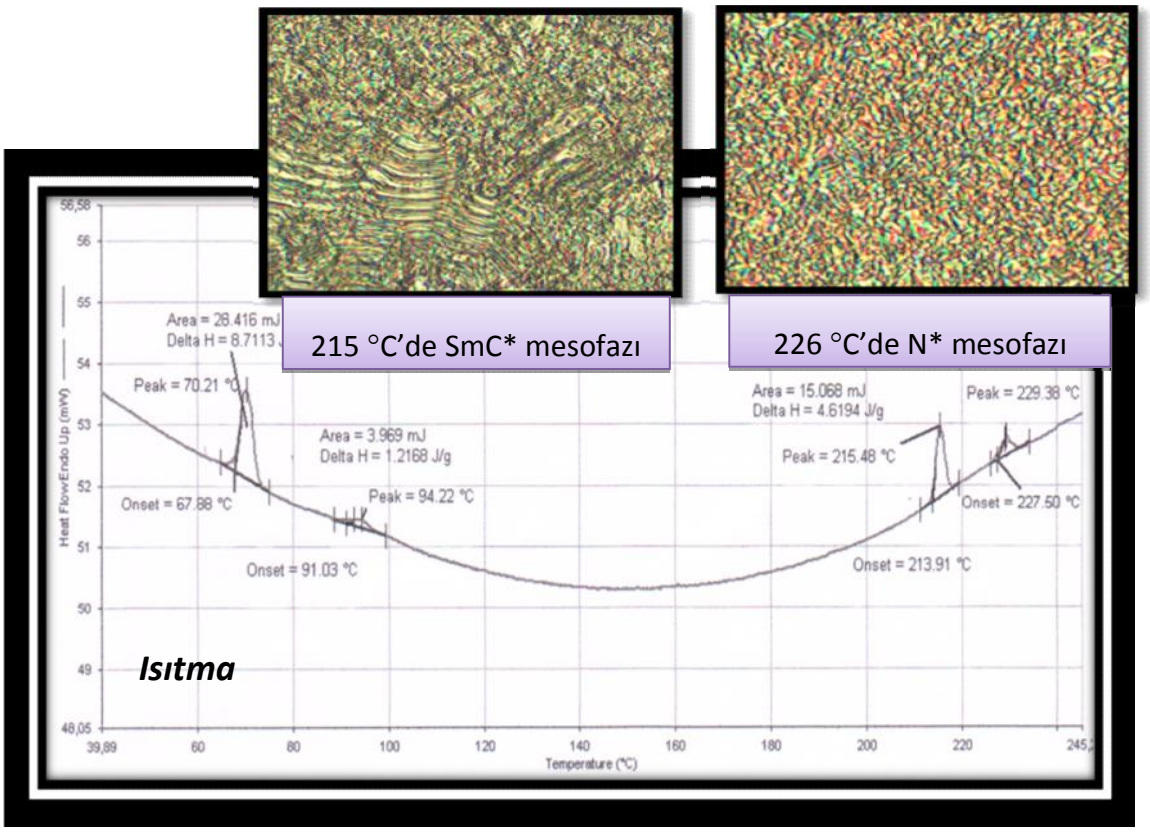
BİLEŞİK	R*	X	T °C (ΔH kJ/mol)
16-Di[b]			*K 109 (65.0) SmX_3 188 (3.5) N* 253 (4.6) Iso*
17-Di			*K 70 (13.7) SmX_4 94 (1.9) SmC* 215 (7.2) N* 229 (2.2) Iso*

[a]DSC, Perkin Elmer-7, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.
[b]DSC, üretici firması Tetra olan "PolyScience" soğutma üniteli "SEIKO 7020" erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.

Bileşik **16-Di** ve **17-Di** DSC termogramları ve soğutma sırasında polarizasyon mikroskobu altında gözlenen mesofaz tekstürleri Şekil 4.99 ve Şekil 4.100'de verilmiştir.



Şekil 4. 99 Bileşik **16-Di**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.



Şekil 4. 100 Bileşik **17-Di**'nin DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

Kiral kalamitik bileşiklerin ve siloksan türevlerinin dizaynı, sentezi ve karakterizasyonunun amaçlandığı bu çalışmada, ferroelektrik özellikten sorumlu kiral gruplar ve molekülde tabakalaşmayı sağlayarak nematik fazdan kiral smektik faza geçişi sağlayacak hacimli siloksan grupları içeren moleküller tasarlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda bu tez çalışmasında; geniş mesomorfik sıcaklık aralığına sahip olabilecek, kalamitik sert çekirdekte bifenil ve ester bağlayıcı ünitelerinin yer aldığı ve mesogenlerin farklı kısımlarının sistematik olarak değiştirildiği üç seri yeni bileşik sentezlenmiştir. Yeni sıvı kristal moleküllerdeki terminal zincirlerin uzunluğu ve türünün, meleküldeki ester bağlantı gruplarının yönünün, hacimli siloksan ünitelerinin varlığının mesomorfizmdeki etkileri incelenerek yapı-mesogenite ilişkisi araştırılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları klasik spektroskopik yönetmler (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{29}Si-NMR, MS) ve elemental analiz kullanılarak karakterize edilmiş, mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi ile incelenmiştir. Uygun olan mesofazların elektrooptiksel inceleme ile "switching" davranışları araştırılmıştır.

^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve ^{29}Si-NMR spektrumları, kloroform-D ($CDCl_3$) içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile Varian Unity 400 (Martin-Luther Üniversitesi, Almanya) ve Yıldız Teknik Üniversitesi'nde Bruker Avance III 500 spektrometreleri

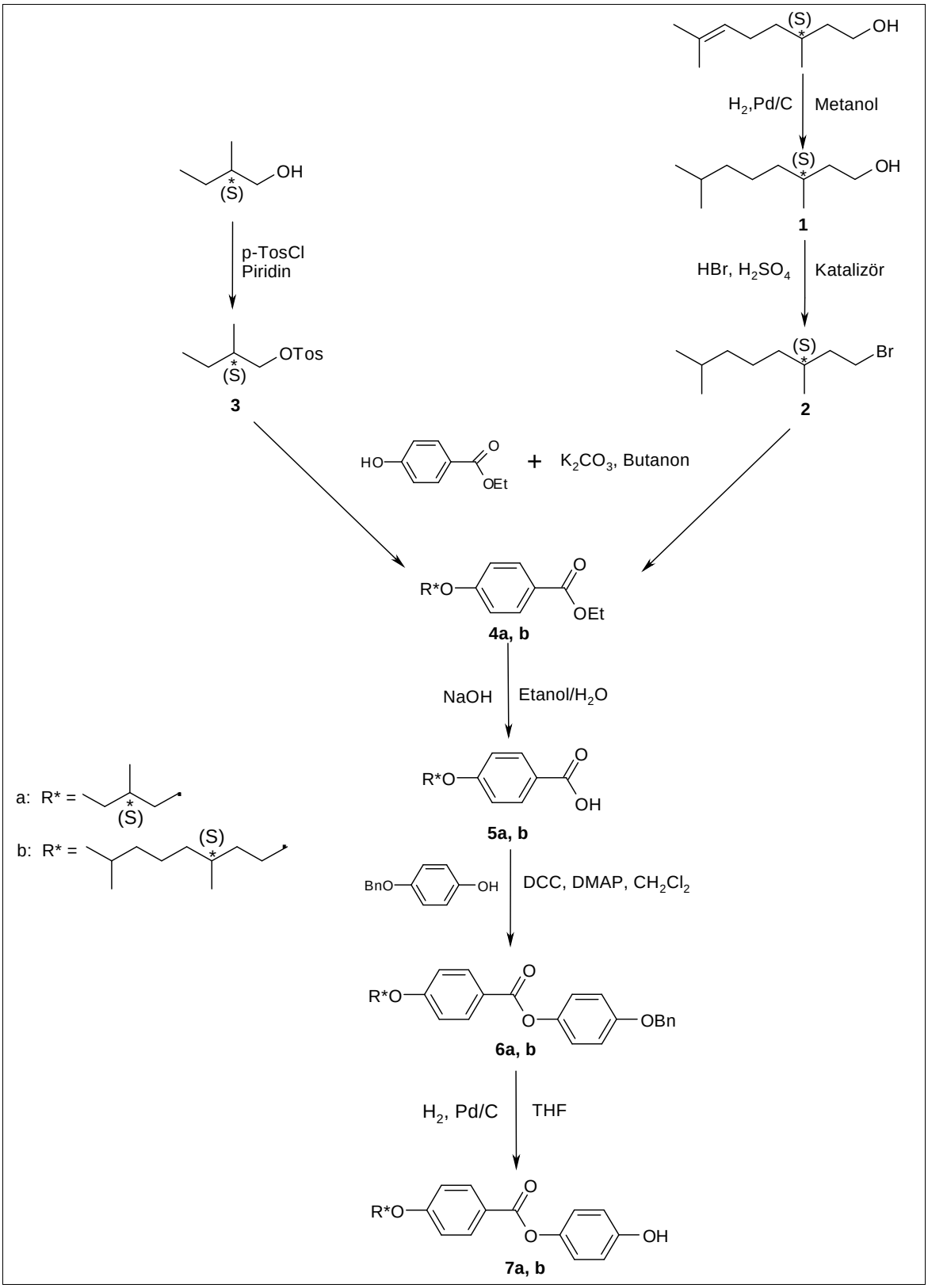
kullanılarak alınmıştır. NMR spektrumlarında yaklaşık olarak 0.05 ppm'lik bir kayma gözlenmektedir. Bunun sebebi bu cihazların kalibrasyon farklından kaynaklanmaktadır.

Tez çalışması kapsamında sentezlenen yeni mesogenik bileşikler için genel sentez şemaları Şekil 5.1-5.3 ve Şekil 5.6'da verilmiştir.

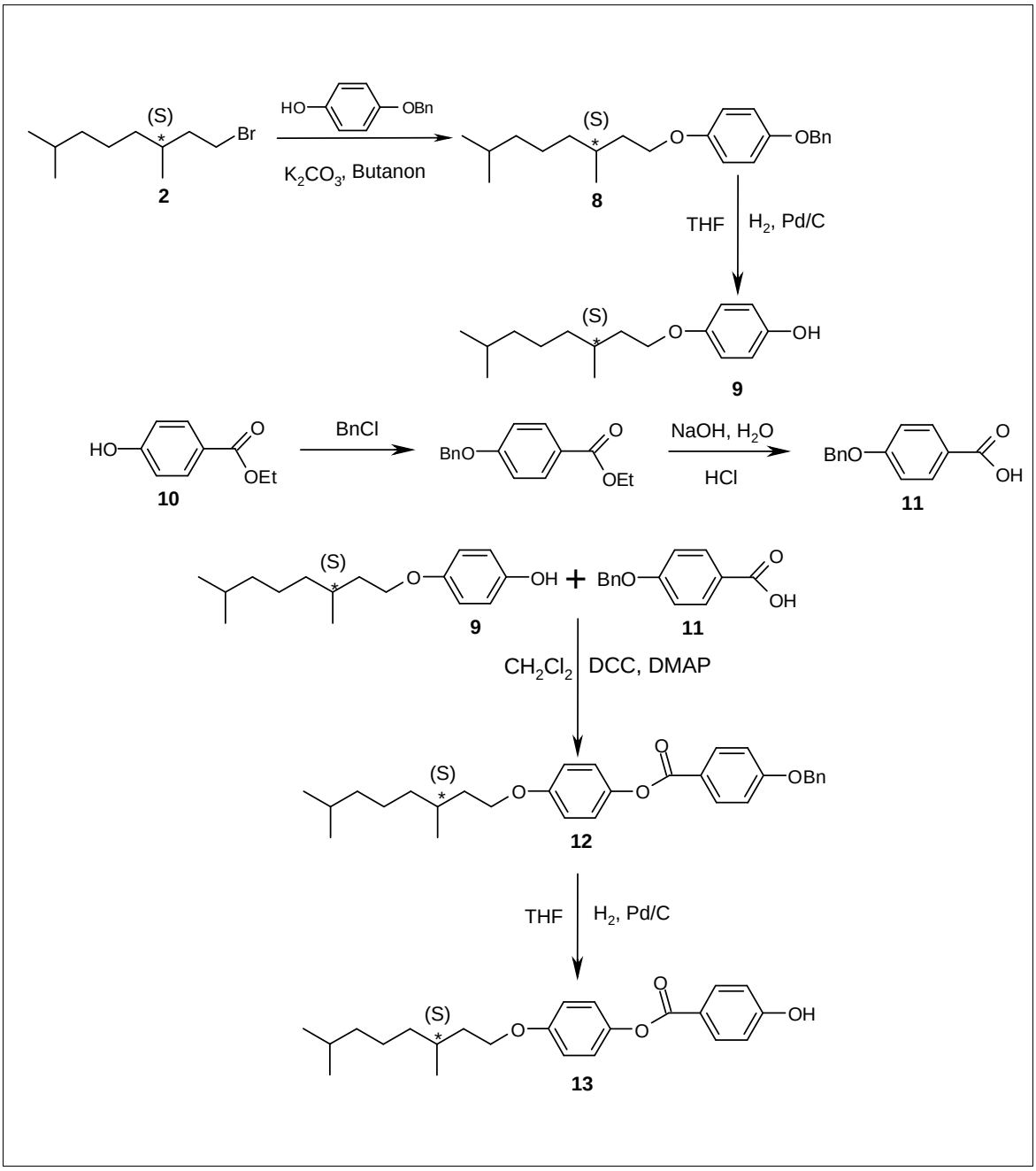
5.1.1 Alkenik ve Alkol Uçlu Kiral Kalamitik Mesogenler

Kalamitik mesogenlerde moleküler kiraliteyi sağlamak amacıyla; dallanmış, iki farklı uzunlukta terminal zincir seçilmiştir. Kiral zincirlerin Etil 4-hidroksibenzoat ile Williamson Eter Sentezi reaksiyonu sonucu Etil-4-alkoksibenzoat (**4a, b**) bileşikleri elde edilmiştir. Bileşik **4a, b**'nin hidrolizi ile oluşan karboksilik asitlerin, 4-Benziloksifenol ile esterleşmesi sonucu 4-Benziloksifenil-4-(alkoksi)benzoat (**6a, b**) sentezlenmiştir. Bileşik **6a, b**'nin katalitik indirgenme koşulları altındaki "deprotection" reaksiyonu sonucunda benzil grubu uzaklaştırılarak Bileşik **7a, b** elde edilmiştir (bkz. Şekil 5.1). Yeni kalamitik sıvı kristal bileşikleri **16, 17, 19, 20**, Bileşik **7a, b**'nin 4-Alkoksibifenil-4'-karboksilik asid (**15c, d**) ile esterleşmesi sonucu sentezlenmiştir (bkz. Şekil 5.3).

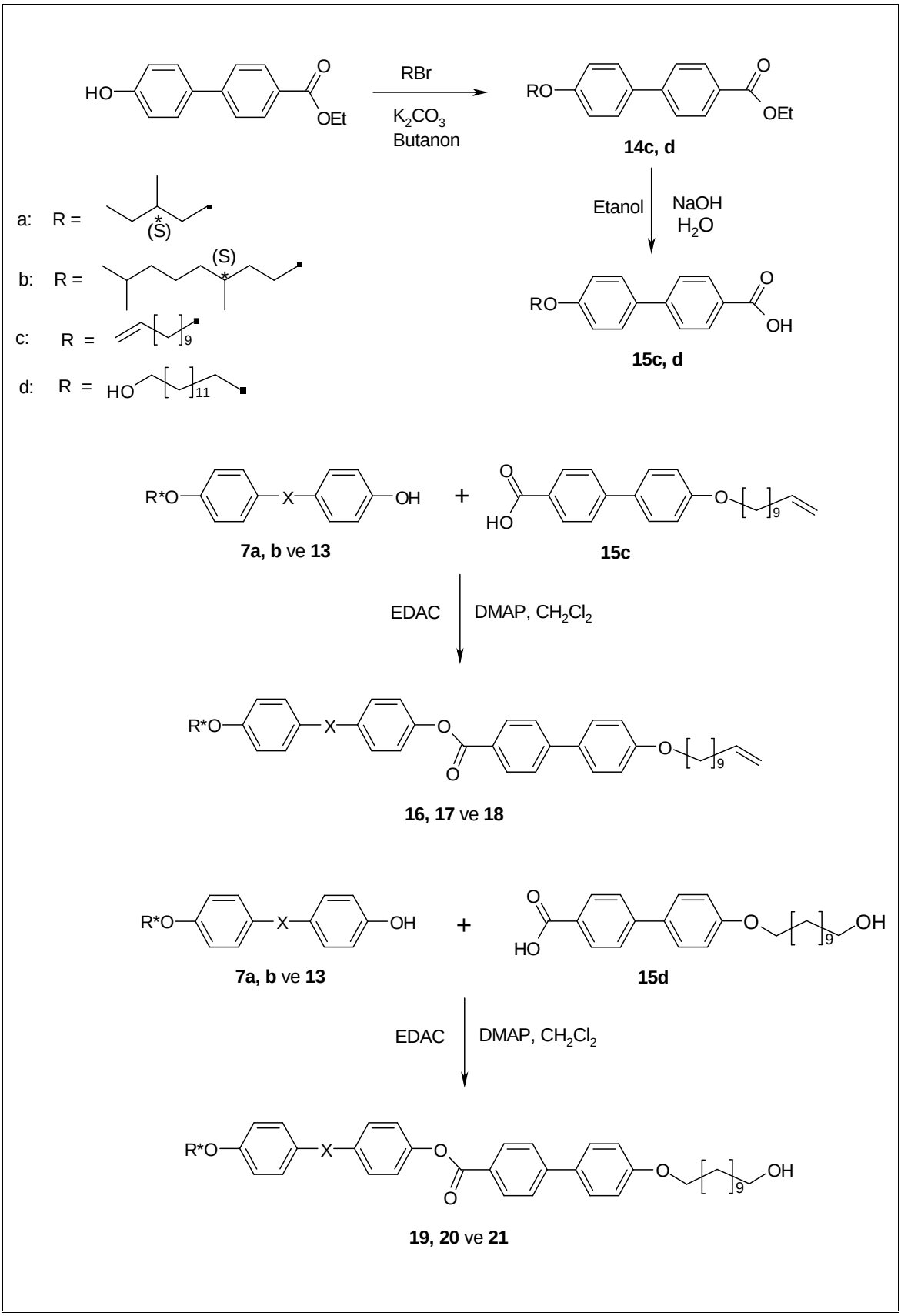
Ester bağlantı grubunun yönünün mesogeniteye etkisini incelemek amacıyla, kalamitik mesogen **18** ve **21** sentezlenmiştir. Bu amaçla, kiral terminal zincirler, 4-Benziloksifenol ile Williamson Eter Sentezi şartlarında reaksiyona girmiş ve oluşan bileşiğin Pd/C varlığında H_2 gazı ile reaksiyonu 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)-fenol'ü (**9**) vermiştir. Bileşik **9** ve 4-Benziloksibenzoik Asit'in (**11**) esterleşmesi ve ardından "deprotection" reaksiyonu sonucu Bileşik **13** sentezlenmiştir (bkz. Şekil 5.2). Bileşik **13**'ün 4-(10-undekenoksi)-4'-bifenilkarboksilik asit (**15c, d**) ile esterleşmesiyle, yeni kalamitik sıvı kristaller (**18** ve **21**) oluşmuştur (bkz. Şekil 5.3).



Şekil 5. 1 Bileşik **7a** ve **b**'nin sentez şeması.



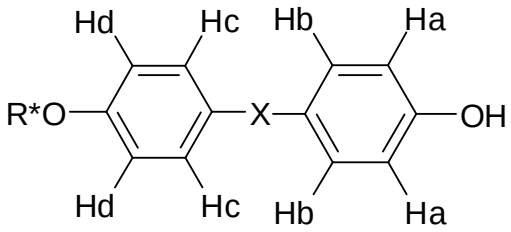
Şekil 5. 2 Bileşik **13**'ün sentez şeması.



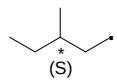
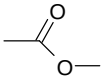
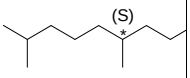
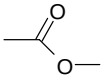
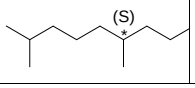
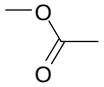
Şekil 5. 3 Bileşik **14-21**'in sentez şeması.

Sentezlenen yeni kiral fenoller **7a, b** ve **13'ün** bileşiklerinin yapıları spektroskopik yöntemler (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS) kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir. Kısa ve uzun dallanmış terminal zincir içeren fenolik esterler **7a, b** ve **13**'ün ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 Bileşik **7a**, **b** ve **13**'ün $CDCl_3$'da alınan ^{1}H-NMR[a] spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri (**7a,b** ve **13** bileşiklerinin ^{1}H-NMR'ı Varian Unity 400 cihazı ile yapılmıştır.).



7a, b ve **13**

BİLEŞİK	R*	X	$\delta_{Aromatik\ H}$	δ_{OCH2} ve δ_{OH}
7a[1]			d; 8.06 (Hc), 6.98 (Hb), 6.89 (Hd), 6.76 (Ha)	2 dd; 3.84, 3.75 S;4.87 (OH)
7b			d; 8.06 (Hc), 6.99 (Hb), 6.89 (Hd), 6.77 (Ha)	m; 4.06-3.80 s; 4.73 (OH)
13			d; 8.08 (Hb), 7.08 (Hc), 6.90 (Hd), 6.87 (Ha)	m; 4.02-3.93 s; 5.56 (OH)

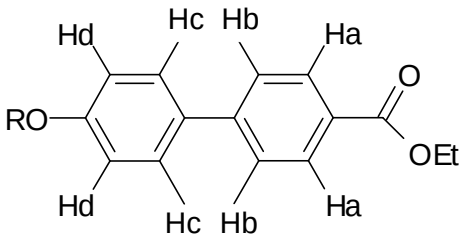
[a] Varian Unity 400 cihazı.

[1] [80]

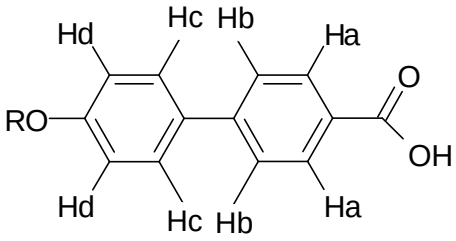
Kısa dallanmış terminal zincirin -OCH_2 grubuna ait protonlar, 3.84 ve 3.75 ppm'de iki tane dubletin dubleti olarak görülmektedir. Uzun dallanmış zincirin grubun –OCH_2'deki protonlarının kimyasal kayma değerleri multiplet olarak ortaya çıkmıştır. Aromatik protonların kimyasal kaymaları beklenildiği gibi 6.76-8.08 ppm aralığında gözlenmiştir. Bileşik **13**'de ester bağlayıcı grubun yönünün farklı olması aromatik halkalardaki kimyasal çevreyi değiştirmiş ve aromatik piklerin Bileşik **7a** ve **7b**'ye göre farklı yerlerde rezonans olmasına sebep olmuştur. Çizelge 5.1'de aromatik protonların kimyasal kayma değerleri ayrıntılı olarak verilmiştir.

Sentezlenen bifenil (**14c, d** ve **15c, d**) bileşiklerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS) karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir. Kiral Bifenil Bileşikleri **14c, d** ve **15c, d**'nin ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

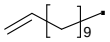
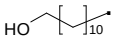
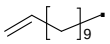
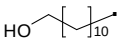
Çizelge 5. 2 Bileşik **14c, d**'nin $CDCl_3$'da ve ve **15c, d**'nin DMSO-D6'da alınan ^{1}H-NMR[a,b] spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



14c, d



15c, d

BİLEŞİK	**R**	**$\delta_{\text{Aromatik H}}$**	**$\delta_{=CH-}$ ve $\delta_{=CH2}$**	**δ_{OCH2}**
14c[a1]		d; 8.06 (Ha), 7.59 (Hb), 7.54 (Hc), 6.96 (Hd)	m; 5.83-5.76 (=CH-), m; 5.00-4.89 ($=CH_2$)	q; 4.37 (OCH_2CH_3), t; 3.99 (OCH_2)
14d[a2]		d; 8.06 (Ha), 7.59 (Hb), 7.54 (Hc), 6.96 (Hd)	-	q; 4.37 (OCH_2CH_3), t; 3.99 (OCH_2), s, geniş; 3.62 ($C\underline{H}_2OH$)
15c[b1]		d; 7.91 (Ha), 7.73 (Hb), 7.67 (Hc), 7.03 (Hd)	m; 5.80-5.75 (=CH-), m; 5.00-4.89 ($=CH_2$)	t; 4.00 (OCH_2)
15d[b3]		d; 7.96 (Ha), 7.73 (Hb), 7.66 (Hc), 7.02 (Hd)	-	s; geniş, 4.30 (CH_2OH), t; 4.01 ($OC\underline{H}_2$)

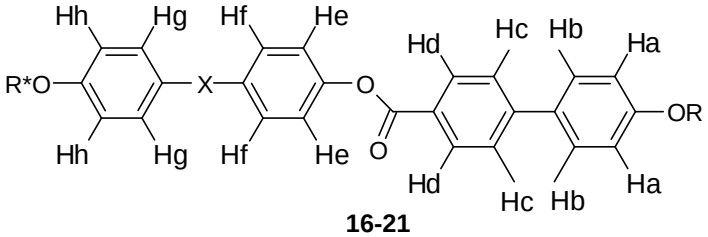
[a] Varian Unity 400 cihazı.
[b] Bruker Avance III 500 cihazı.
[1] [13]
[2] [85]
[3] [86]

Bifenil ester bileşikleri **14c, d**'nin hidrolizi ile aromatik halkada ester grubunun yerini asit grubu almış ve aromatik protonların rezonans olduğu kimyasal çevre değişmiştir. Çizelge 5.2'de aromatik protonların kimyasal kayma değerleri ayrıntılı olarak verilmiştir. Moleküler yapıda olefinik uçlu terminal zincirin varlığı 5.83-4.89 ppm aralığında

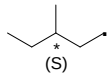
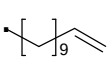
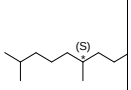
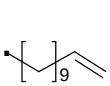
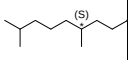
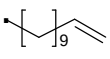
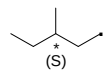
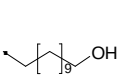
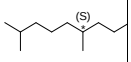
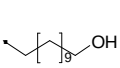
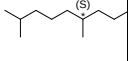
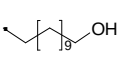
gözlemlenen iki multiplet ile belirlenmiştir. Hidroliz reaksiyonu, ^{1}H-NMR spektrumunda etoksi grubuna ait 4.37 ppm'deki OCH_2 grubuna ait kuartet ve 1.39 ppm'de CH_3 grubuna ait tripletin kaybolması ile izlenmiştir. Hidroksi uçlu terminal zincir, $HO\text{-}CH_2$ grubuna ait geniş bir singletin varlığı ile belirlenmiştir. Ester bileşiği **14d**'de 3.62 ppm'de geniş bir singlet şeklinde gözlenen -$C\underline{H_2}OH$ protonları, karboksilik asit analoğu **15d**'de hidrojen köprü bağları nedeniyle aşağı alana kayarak 4.30 ppm'de gözlenmiştir.

Olefinik uçlu ve alkol uçlu yeni kiral kalamitik sıvı kristal Bileşikler **16-21**'in yapıları spektroskopik yöntemler (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS) kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir. Bileşik **16-21**'in ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5. 3 Bileşik **16**-**18** ve **21**'in $CDCl_3$'da ve **19** ve **20**'nin DMSO-D6'da alınan ^{1}H-NMR[a,b] spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



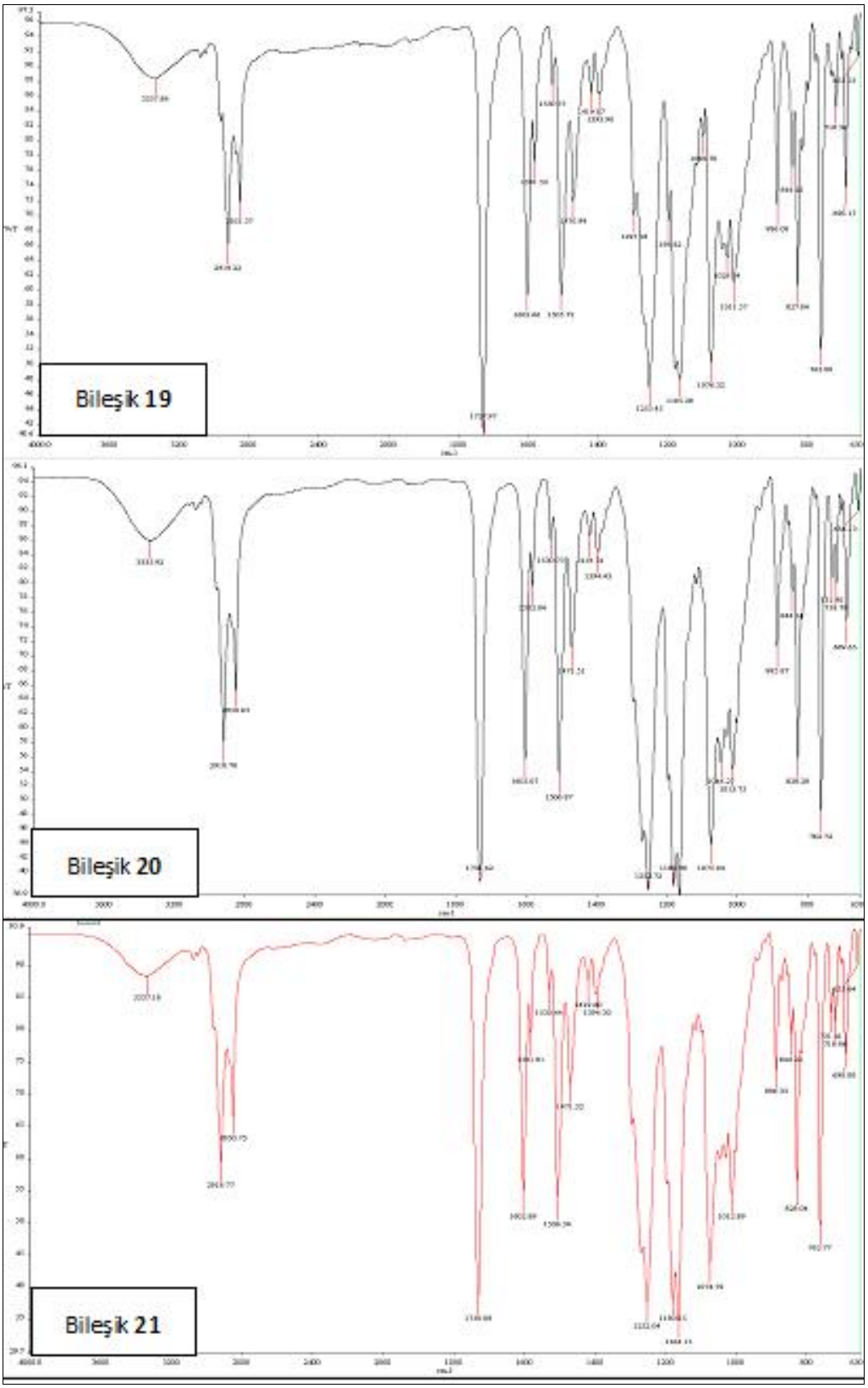
16-21

BİLEŞİK	R*	X	R	$\delta_{Aromatik\ H}$	$\delta_{CH=}$, $\delta_{CH2=}$	δ_{OCH2}
16[a]				d; 8.22 (Hd), 8.13 (Hg), 7.68 (Hc), 7.58 (Hb), s (geniş); 7.26 (He, Hf), d; 7.00 (Hh), 6.97 (Ha)	m; 5.80-5.76, m; 5.00-4.90	t; 4.00 (OCH_2), 2dd; 3.90, 3.82 ($OC\underline{H}_2C^*$)
17[b]				d; 8.21 (Hd), 8.12 (Hg), 7.67 (Hc), 7.57 (Hb), s; (geniş) 7.25 (He, Hf), d; 6.97 (Hh), 6.95 (Ha)	m; 5.81-5.75, m; 4.99-4.89	m; 4.07-4.03 ($OC\underline{H}_2CH_2C^*$) t; 3.98(OCH_2),
18[a]				d; 8.22 (Hd), 8.17 (Hf), 7.64 (Hc), 7.54 (Hb), 7.32 (He), 7.06 (Hg), 6.94 (Hh), 6.87 (Ha)	m; 5.80-5.70, m; 4.93-4.86	m; 3.97-3.89 (2 OCH_2)
19[b]				d; 8.24 (Hd), 8.15 (Hg), 7.70 (Hc), 7.60 (Hb), s; (geniş) 7.26 (He,Hf), m; 7.02-6.98 (Ha,Hh)	-	t; 3.95(OCH_2), 2dd; 3.85, 3.76, s, geniş; 3.64 ($C\underline{H}_2OH$)
20[b]				d; 8.24 (Hd), 8.15 (Hg), 7.70 (Hc), 7.60 (Hb), s; (geniş) 7.26 (He,Hf), d; 7.01 (Hh), 6.98 (Ha)	-	m; 4.13-4.05 ($OC\underline{H}_2CH_2CH^*$) t; 4.01, t; 3.64 ($CH_2OH$)
21[b]				d; 8.29 (Hd), 8.25 (Hf), 7.72 (Hc), 7.62 (Hb), 7.40 (He), 7.13 (Hg), 7.01 (Hh), 6.98 (Ha)	-	m; 4.02-4.00 (2 OCH_2) , t; 3.61(CH_2OH)

[a] Varian Unity 400 cihazı.
[b] Bruker Avance III 500 cihazı.

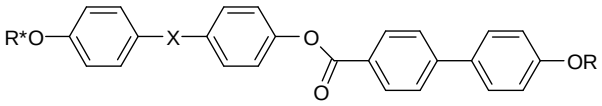
Çizelge 5.3'de yapı karakterizasyonu için önemli olan kalamitik sert çekirdeği oluşturan aromatik ünitelere ait protonların, olefinik ve OCH_2 protonlarının kimyasal kayma

değerleri verilmiştir. Spektrumlarda gözlemlenen yapıya ait protonların kimyasal kayma değerleri ve spin-spin etkileşimleri sonucu ortaya çıkan yarılmalar, beklenen yapı ile uyum içerisindedir. Bileşik **19**, **20** ve **21**'de terminal zincir ucunda yer alan -OH grubuna ait proton ^{1}H-NMR'ında gözlenmemiştir. Bunun nedeninin hidrojen köprü bağları olduğu düşünülmektedir. OH bandını gözlemlemek için Bileşik **19**, **20** ve **21**'in FT-IR spektrumu alınmıştır. Yaklaşık olarak 3337 cm^{-1} civarında ortaya çıkan geniş OH bandı, hidrojen köprü bağlarının varlığını desteklemiştir. Şekil 5.4'te Bileşik **19, 20** ve **21**'in FT-IR spektrumları görülmektedir. Bileşiklerin FT-IR spektrumlarında ayrıca beklenen başlıca bantlar; 2918 ve 2850 cm^{-1} civarında $-CH_3$ ve $-CH_2$ simetrik ve antisimetrik gerilme bantları ve 1730 cm^{-1} civarında C=O gerilme bantları gözlenmiştir.

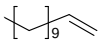


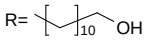
Şekil 5. 4 Bileşik **19-21**'in FT-IR spektrumları.

Çizelge 5. 4 Bileşik **16-18** ve **21**'in $CDCl_3$'da ve **19-20**'nin DMSO-D6'da alınan ^{13}C-NMR[a,b] spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

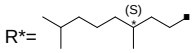


16-21

16, **18**, **17**: 

19, **20**, **21**: 

16, **19**: 

17, **18**, **20**, **21**: 

16, **17**, **19**, **20**: X= OCO **18**, **21:** X= COO

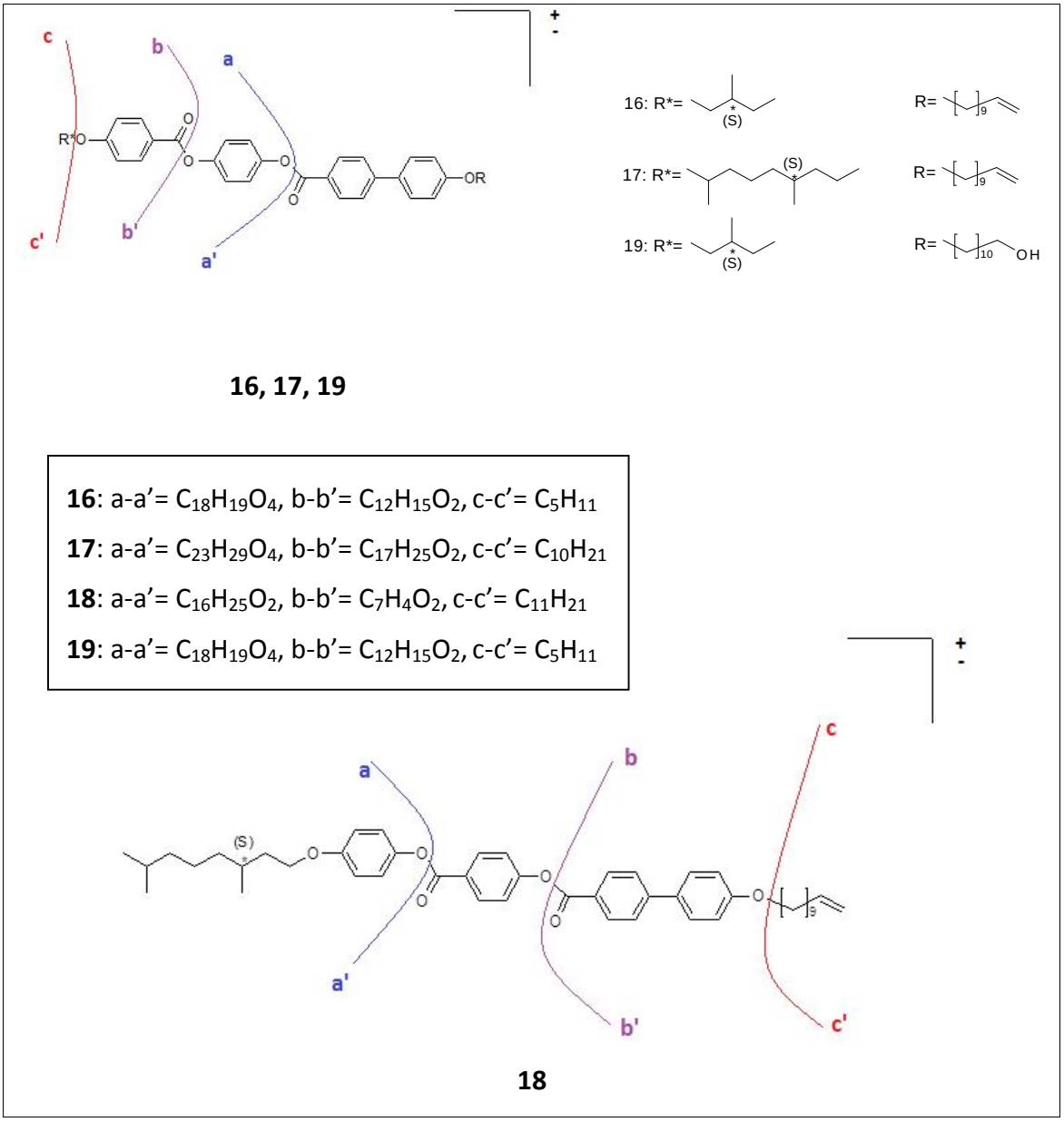
BİLEŞİK	**δ_{CO}**	**δ_{Ar-C}**	**δ_{Ar-CH}**	**$\delta_{CH=}$ ve $\delta_{CH2=}$**	**δ_{OCH2}**
16[a]	164.86, 164.67	163.66, 159.50, 148.45, 148.26, 145.97, 131.92, 127.34, 121.00	132.20, 130.64, 128.30, 126.54, 122.62, 122.50, 115.00, 114.33	139.08 (CH=), 114.06 (CH2=)	73.18 ($O\underline{C}H_2C^*$), 68.23 ($O\underline{C}H_2$)
17[b]	165.07, 164.87	163.61, 159.62, 148.55, 148.35, 146.08, 131.98, 127.65, 121.40	132.33, 130.76, 128.41, 126.63, 122.74, 122.62, 115.02, 114.36	139.24 (CH=), 114.15 (CH2=)	68.17 ($O\underline{C}H_2CH_2C^*$), 68.07 ($O\underline{C}H_2$)
18[a]	164.79, 164.53	156.93, 155.15, 146.33, 144.18, 131.81, 128.42, 127.22, 126.93	131.78, 130.79, 128.38, 126.65, 122.33, 121.98, 115.13, 115.01	139.18 (CH=), 114.15 (CH2=)	68.16 ($O\underline{C}H_2CH_2C^*$), 66.76 ($O\underline{C}H_2$)
19[a]	164.81, 164.44	163.75, 159.58, 151.30, 148.51, 148.31, 131.95, 127.35, 118.17	132.26, 130.71, 128.36, 126.59, 122.69, 122.57, 114.99, 114.33	-	73.11 ($O\underline{C}H_2C^*$), 68.15 ($O\underline{C}H_2$), 63.08 ($\underline{C}H_2OH$)
20[b]	165.10, 164.90	163.60, 159.36, 148.53, 148.34, 146.06,131.95, 127.33, 121.36	132.35, 130.77, 128.42, 126.63, 122.77, 122.65, 115.00, 114.35	-	68.16 ($O\underline{C}H_2CH_2C^*$), 66.94 ($O\underline{C}H_2$), 63.11 ($\underline{C}H_2OH$)
21[b]	164.79, 164.56	156.89, 155.12, 146.28, 144.09, 131.68, 128.38, 127.11, 126.81	131.74, 130.78, 128.36, 126.62, 122.33, 122.02, 115.077, 114.98	-	68.11 ($O\underline{C}H_2CH_2C^*$), 66.70 ($O\underline{C}H_2$), 62.62 ($\underline{C}H_2OH$)

[a] Varian Unity 400 cihazı.
[b] Bruker Avance III 500 cihazı.

Çizelge 5.4'te yapı karakterizasyonu için önemli olan kalamitik sert çekirdeği oluşturan aromatik ünitelere ait karbonların, bunları birbirine bağlayan karbonil gruplarının,

olefinik ve OCH_2 karbonlarının kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Spektrumlarda yapıya ait karbonların kimyasal kayma değerleri beklenen yapı ile uyum içerisindedir.

Yeni sentezlenmiş Bileşik **16**-**19**'un yapılarına kesinlik kazandırmak için MS analizleri (kütle spektral analizleri) yapılmıştır. Bileşik **16**-**19**'un kütle spektrumlarında moleküler iyon pikleri (M^+) (sırasıyla 649, 718, 718 ve 666) gözlenmiştir. Bileşiklerin moleküler pikleri ve aşağıda gösterilmiş olan fragmantasyonları yapılarını desteklemektedir. Aşağıda bu moleküllere ait genel parçalanmalar görülmektedir (bkz. Şekil 5.5).



16, 17, 19

16: a-a'= $C_{18}H_{19}O_4$, b-b'= $C_{12}H_{15}O_2$, c-c'= C_5H_{11}

17: a-a'= $C_{23}H_{29}O_4$, b-b'= $C_{17}H_{25}O_2$, c-c'= $C_{10}H_{21}$

18: a-a'= $C_{16}H_{25}O_2$, b-b'= $C_7H_4O_2$, c-c'= $C_{11}H_{21}$

19: a-a'= $C_{18}H_{19}O_4$, b-b'= $C_{12}H_{15}O_2$, c-c'= C_5H_{11}

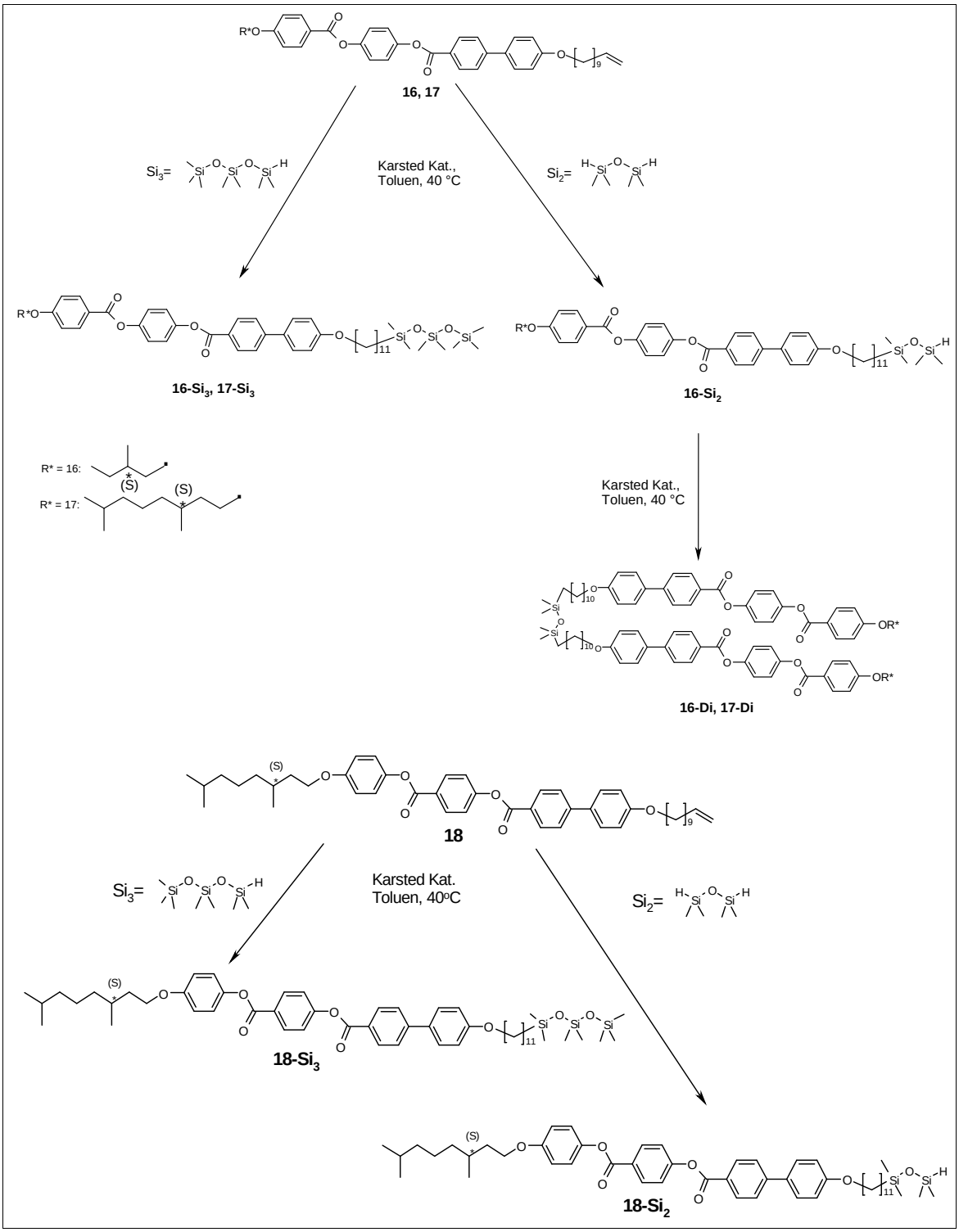
18

Şekil 5. 5 Bileşik **16-19**'un kütle spektrumlarında fragmantasyonu.

5.1.2 Siloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Mesogenler

Dallanmış alkil zinciri ve hacimli Si-ünitesini birarada içeren yeni kalamitik bileşik serilerinin (Bileşik **16-18**'in siloksan türevleri) sentezi için, Şekil 5.6'da verilen sentez yönteminden yararlanılmış, terminal alkenik zincirin bulunduğu bifenil üniteli kalamitik bileşiklere hidrosilasyon reaksiyonuyla siloksan üniteleri takılmıştır. Tez çalışması kapsamında, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen olefinik uçlu kiral kalamitik mesogenlerin (**16**, **17**, **18**), 1,1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan ile argon atmosferinde Karsted katalizörü varlığında toluen içerisinde 40 °C'deki hidrosilasyon reaksiyonu sonucu Bileşik **16-Si$_3$**, **17-Si$_3$** ve **18-Si$_3$** elde edilmiştir. Siloksan köprülü dimer bileşikleri elde etmek amacıyla Bileşik **16**-**18**'in yukarıda bahsedilen reaksiyon şartlarında, 1,1,3,3-Tetrametildisiloksan ile reaksiyonu sonucu Bileşik **16-Si$_2$**, **18-Si$_2$, 16-Di** ve **17-Di** sentezlenmiştir (bkz. Şekil 5.6). Bileşik **16** ve **18**'in dimer eldesi reaksiyonunda 1,1,3,3-Tetrametildisiloksan'a sadece bir uçtan bağlandığı, saflaştırma ve karakterizasyon işlemleri sonucunda belirlenmiştir. Bileşik **16-Si$_2$**, **18-Si$_2$**'in optik ve termal incelemeleri, ara ürün olarak izole edilen bileşiklerin ilginç mesogenik özellere sahip olduklarını göstermiştir.

Bileşik **16-Si$_2$,** hidrosilasyon reaksiyonu koşullarında tekrar 1,1,3,3-Tetrametildisiloksan ilavesi ile reaksiyonu **16-Di** ve **17-Di** bileşiklerini vermiştir. Bileşik **17**'nin 1,1,3,3-Tetrametildisiloksan reaksiyonunda oluşan Bileşik **17-Si$_2$**'nin analizleri yapılmadan **17-Di**'ye geçilmiştir.

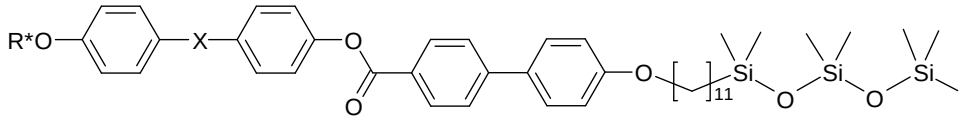


Şekil 5. 6 Siloksan ünitesi içeren kalamitik mesogenlerin sentez şeması.

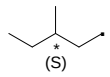
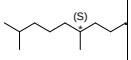
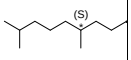
Hacimli siloksan ünitelerine sahip kiral kalamitik mesogenlerin (**16-Si$_3$**, **17-Si$_3$** ve **18-Si$_3$**) yapıları spektroskopik yöntemler (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS) ve elemental analiz kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile

tamamen uyum içerisindedir. Bileşik **16-Si$_3$**, **17-Si$_3$** ve **18-Si$_3$**'in ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5. 5 Bileşik **16-Si$_3$, 17-Si$_3$** ve **18-Si$_3$**'ün $CDCl_3$'da alınan ^{1}H-NMR[a,b] spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



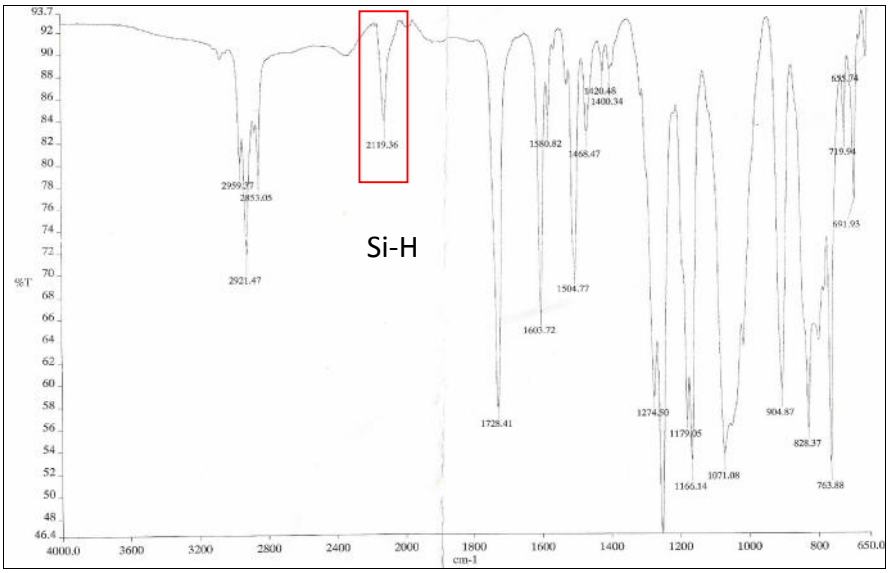
16-Si$_3$, **17-Si$_3$**, **18-Si$_3$**

BİLEŞİK	R*	X	$\delta_{Aromatik\ H}$	δ_{OCH2}	δ_{SiCH2}, δ_{SiCH3}
16-Si$_3$[b]			d; 8.15, 8.06, 7.61, 7.51, s (geniş); 7.20, d; 6.92, 6.90	t; 3.93 (OCH_2), 2dd; 3.83, 3.75 ($OC\underline{H}_2C$*)	t; 0.44 ($SiCH_2$), s; 0.00 s; -0.03 s; -0.07
17-Si$_3$[b]			d; 8.15, 8.06, 7.61, 7.51, s (geniş); 7.20, d; 6.92, 6.89	m; 4.04-3.97 ($OC\underline{H}_2CH_2C$*), t; 3.93 (OCH_2)	t; 0.44 ($SiCH_2$), s; 0.00 s; -0.03 s; -0.07
18-Si$_3$[a]			d; 8.27, 8.23, 7.69, 7.58, 7.37, 7.11, 6.99, 6.92	m; 4.03-3.96 (2 OCH_2)	t; 0.51 ($SiCH_2$), s; 0.07 s; 0.04 s; 0.00

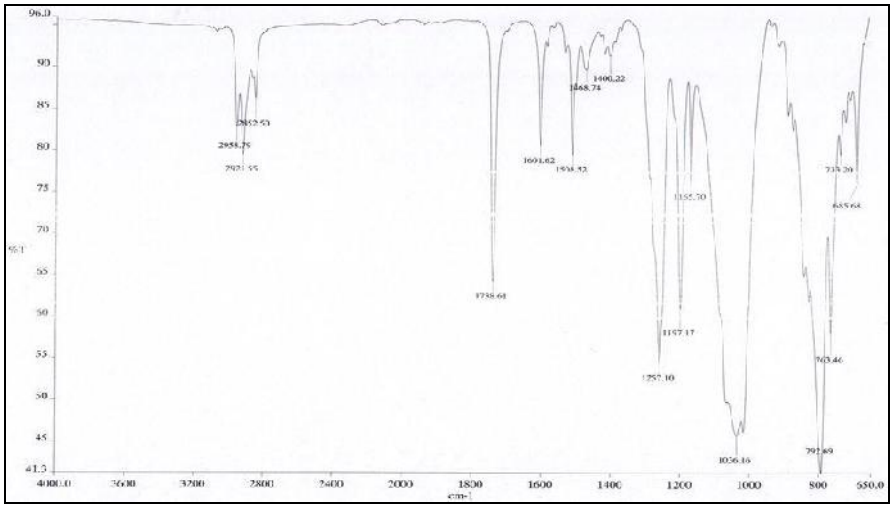
[a] Varian Unity 400 cihazı.
[b] Bruker Avance III 500 cihazı

Çizelge 5.5'te yapı karakterizasyonu için önemli olan kalamitik sert çekirdeği oluşturan aromatik ünitelere ait protonların, OCH_2 ve siloksan ünitesinin yapıya bağlandığının göstergesi olan -$SiCH_2$- ve –$SiCH_3$- protonlarının kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Spektrumlarda gözlemlenen yapıya ait protonların kimyasal kayma değerleri ve spin-spin etkileşimleri sonucu ortaya çıkan yarılmalar, beklenen yapı ile uyum içerisindedir.

Hidrosiloksan reaksiyonunun gerçekleştiğinin göstergesi olarak belirleyici olan bir diğer yöntem FT-IR spektrumunda, yaklaşık olarak 2146 cm^{-1} civarında gözlemlenen Si-H gerilme bandının kaybolmasıdır. Aşağıda Şekil 5.7'de Bileşik **16-Si$_3$**'ün reaksiyonu sırasında (reaksiyon bitmeden önceki) FT-IR spektrumu verilmiştir. Bileşik **16-Si$_3$**, **17-Si$_3$** ve **18-Si$_3$**'nin FT-IR spektrumları yine Şekil 5.7'de görülmektedir.



(a)

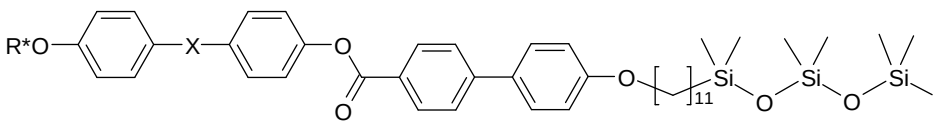


(b)

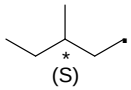
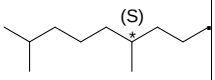
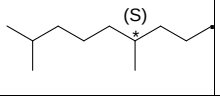
Şekil 5. 7 Bileşik **16-Si_3** 'ün reaksiyon sırasında (a) ve reaksiyon sonunda (b) FT-IR spektrumu.

Bileşik **16-Si_3**, **17-Si_3** ve **18-Si_3**'ün ^{29}Si-NMR spektrumlarının sonuçları, Çizelge 5.6'da görülmektedir. 1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan türevi Bileşik **16-Si_3**, **17-Si_3** ve **18-Si_3**'ün iki oksijene komşu Si atomu yukarı alanda rezonans olmaktadır. Diğer Si atomlarının kimyasal çevresi benzer olduğundan spektrumda birbirine yakın değerde iki pik şeklinde görülürler.

Çizelge 5. 6 Bileşik **16-Si$_3$, 17-Si$_3$** ve **18-Si$_3$**'ün ^{29}Si-NMR[a] spektrumlarında kimyasal kayma (ppm) değerleri değerleri.



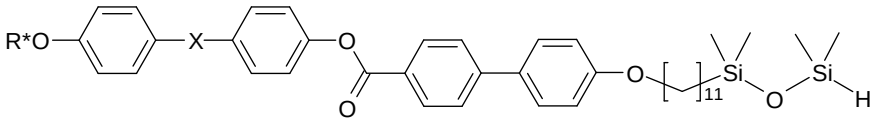
16-Si$_3$, 17-Si$_3$, 18-Si$_3$

BİLEŞİK	R*	X	^{29}Si-NMR
16-Si$_3$			s; 7.42, 6.97, -21.12
17-Si$_3$			s; 7.42, 6.97, -21.12
18-Si$_3$			s; 7.41, 6.96, -21.12

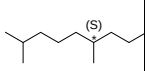
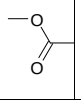
[a] Varian Unity 400 cihazı.

Yeni mesogenik 1,1,3,3-Tetrametildisiloksan türevleri Bileşik **16-Si$_2$** ve **18-Si$_2$**'nin yapıları spektroskopik yöntemler (^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR) ve elemental analiz kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir. Bileşik **16-Si$_2$** ve **18-Si$_2$**'nin ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5. 7 Bileşik **16-Si$_2$** ve **18-Si$_2$**'nin $CDCl_3$'da alınan ^{1}H-NMR[a] spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



16-Si$_2$, 18-Si$_2$

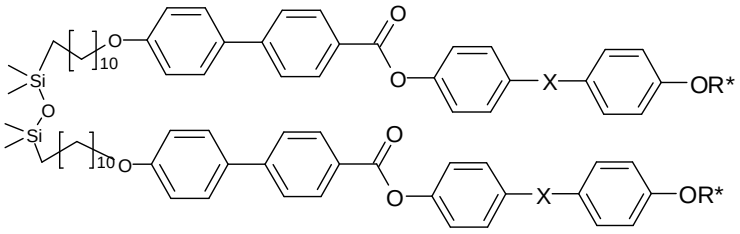
BİLEŞİK	**R***	**X**	**$\delta_{Aromatik\ H}$**	**δ_{SiH}**	**δ_{OCH2}**	**δ_{SiCH2} ve δ_{SiCH3}**
16-Si$_2$			d; 8.22, 8.13, 7.68, 7.58, s (geniş); 7.25, d; 6.97, 6.95	m; 4.67-4.65	t; 4.00 (OCH_2), 2dd; 3.90, 3.82 ($OC\underline{H}_2C^*$)	t; 0.51 m; 0.15-0.03
18-Si$_2$			d; 8.22, 8.21, 7.67, 7.57, 7.36, 7.09, 6.98, 6.90	m; 4.65-4.63	m; 4.00-3.92 (2 OCH_2)	t; 0.51 m; 0.15-0.03

[a] Varian Unity 400 cihazı.

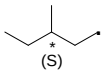
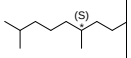
Çizelge 5.7'de yapı karakterizasyonu için önemli olan aromatik ünitelere ait protonların, OCH_2 ve siloksan ünitesinin yapıya bağlandığının göstergesi olan Si-H, -$SiCH_2$- ve –$SiCH_3$- protonlarının kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Spektrumlarda gözlemlenen yapıya ait protonların kimyasal kayma değerleri ve pik yarılmaları, beklenen yapı ile uyum içerisindedir.

Mesogenik siloksan köprülü dimer bileşikleri **16-Di** ve **17-Di**'nin yapıları spektroskopik yöntemler (^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR) ve elemental analiz kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir. Bileşik **16-Di** ve **17-Di**'nin ^{1}H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5. 8 Bileşik **16-Di** ve **17-Di**'nin $CDCl_3$'da alınan ^{1}H-NMR[a,b] spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



16-Di, 17-Di

BİLEŞİK	**R***	**X**	**$\delta_{Aromatik\ H}$**	**δ_{OCH2}**	**δ_{SiCH2} ve δ_{SiCH3}**
16-Di[a]			d; 8.17, 8.08, 7.64, 7.53, s (geniş); 7.22 d; 6.94, 6.92	t; 3.94 (OCH_2), 2dd; 3.84, 3.76 ($OC\underline{H}_2C$*)	m; 0.52-0.48 m; 0.05-0.00
17-Di[b]			d; 8.20, 8.11, 7.66, 7.56, s (geniş); 7.24, m; 6.98-6.93	m; 4.07-4.03 ($OC\underline{H}_2CH_2C$*), t; 3.98 (OCH_2)	m; 0.52-0.45 m; 0.06-0.00

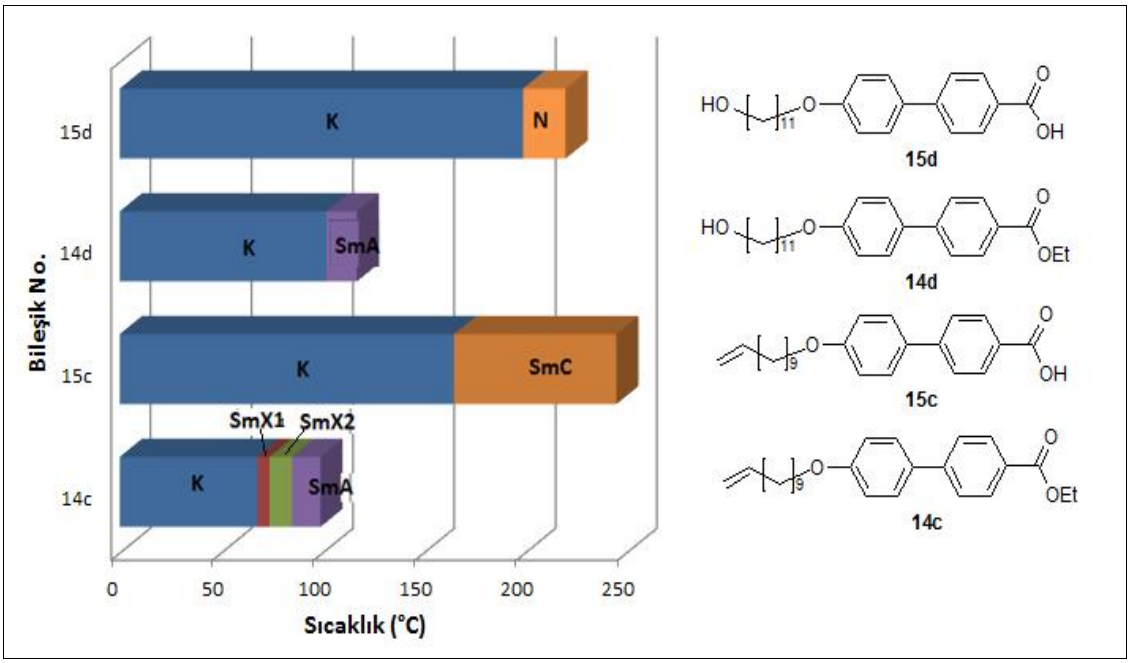
[a] Varian Unity 400 cihazı.
[b] Bruker Avance III 500 cihazı.

Hidrosilasyon reaksiyonu sonucu elde edilen dimer bileşikleri **16-Di** ve **17-Di**'nin oluşumu ^{1}H-NMR spektrumlarında Si-H bağının kaybolması ile belirlenmiştir. Çizelge 5.8'de yapı karakterizasyonu için önemli olan aromatik ünitelere ait protonların, OCH_2 ve siloksan ünitesinin yapıya bağlandığının göstergesi olan -$SiCH_2$- ve –$SiCH_3$- protonlarının kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Spektrumlarda gözlemlenen yapıya ait protonların kimyasal kayma değerleri ve pik yarılmaları, beklenen yapı ile uyum içerisindedir.

5.2 Mesomorfik Özellikler

5.2.1 Kalamitik Bifenil Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

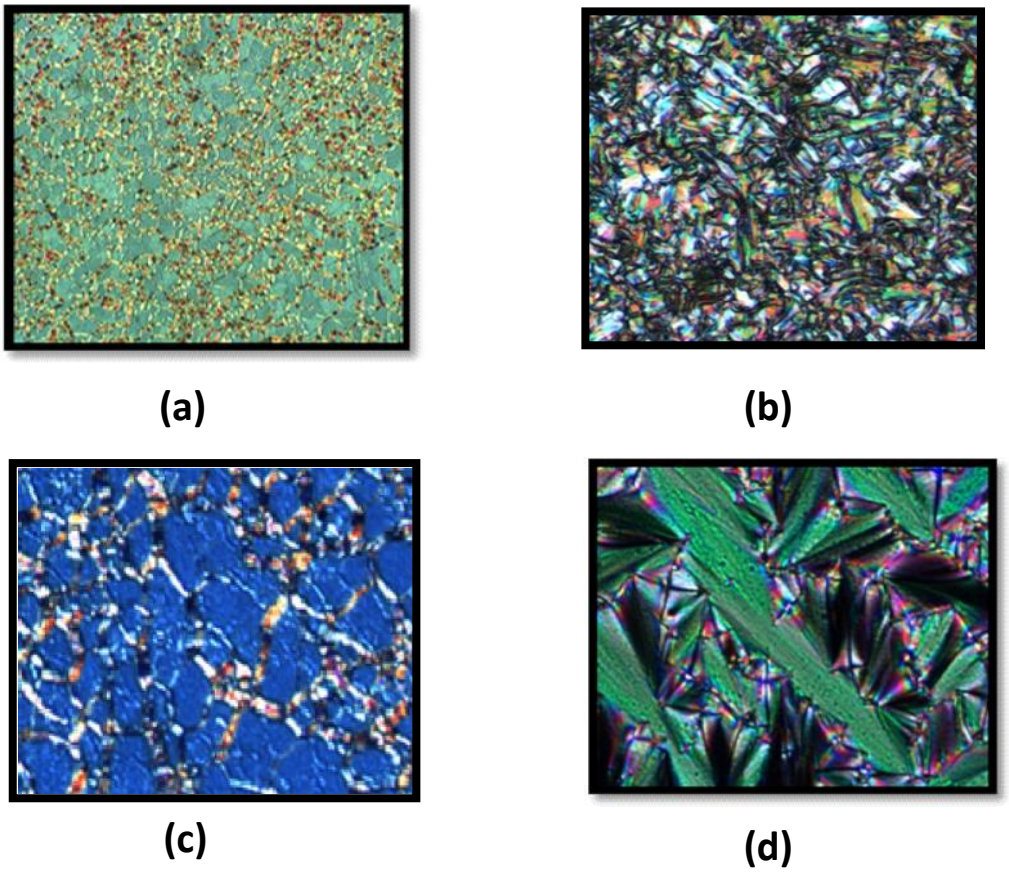
Mesogenik esterler ve siloksan türevlerini elde edebilmek amacıyla sentezlenen kalamitik bifenil bileşikleri, Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi ile ayrıntılı olarak incelenmiş ve bileşiklerin sıvı kristal özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Bileşik **14c** ve **14d** bileşiklerinde dar bir sıcaklık aralığında SmA mesofazı gözlemlenirken, bu bileşiklerin asid uçlu analogları olan **15c** ve **15d** bileşiklerinde sırasıyla nematik faz veya daha geniş mesomorfik sıcaklık aralığına sahip smektik C fazı ortaya çıkmıştır [13]. Ayrıca, olefinik uçlu terminal zincire sahip Bileşik **14c** ve **15c**'nin mesofaz davranışları, yapısal analogları hidroksi uçlu terminal zincir içeren Bileşik **14d** ve **15d** ile karşılaştırıldığında, Bileşik **14c** ve **15c**'nin daha geniş mesofaz aralığına sahip olduğu gözlenmiştir. Bileşiklerin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 5.8'de sunulmuştur.



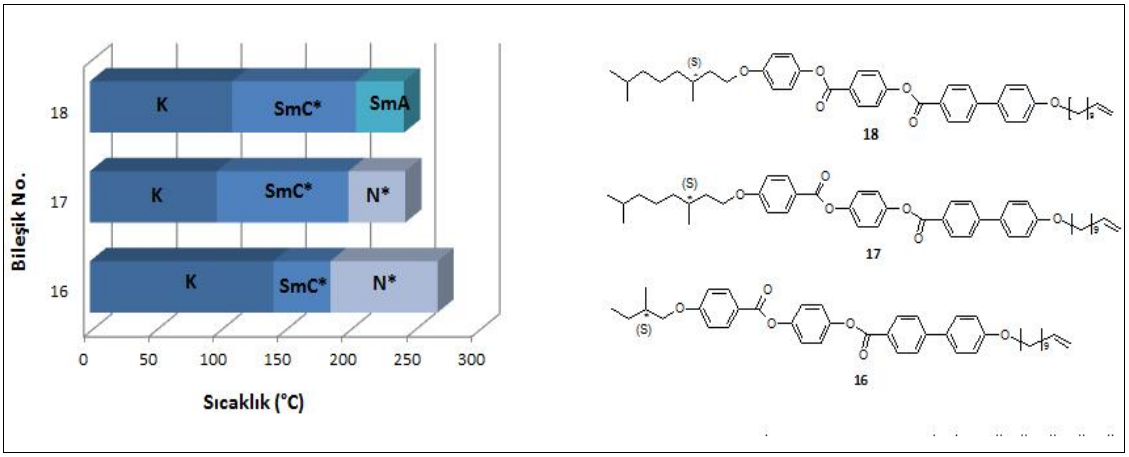
Şekil 5. 8 Bifenil bileşikleri **14c**, **d** ve **15c**, **d**'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

5.2.2 Alkenik Uçlu ve Dallanmış Zincir İçeren Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri

Alkenik uçlu ve dallanmış zincir içeren kiral kalamitik esterler üzerine yapılan Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi incelemeleri sonucu, yeni sentezlenmiş bileşiklerin sıvı kristal özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Alkenik uçlu ve kiral zincir içeren kalamitik esterlerde tabakalı mesofazlar ve nematik mesofaz ortaya çıkmıştır. Bileşik **16** ve **17**'nin mesomorfik özellikleri karşılaştırıldığında, dallanmış zincir uzunluğunun artmasının, geçiş sıcaklıklarında düşüşe sebep olmasına rağmen, mesofaz türünde değişim yaratmadığı gözlenmiştir. Bileşik **16** ve **17**'de isotropik fazın soğutulması sırasında kiral nematik faz ve kiral smektik C mesofazı oluşmuştur (bkz. Şekil 5.9). Kalamitik Bileşik **17**'nin yapısal analoğu Bileşik **18**'de ester bağlantı grubunun yönünde yapılan değişiklik, kiral nematik fazın kaybolmasına ve kiral smektik C mesofazının düşük sıcaklıklarda gözlenmesine sebep olmuştur. Bileşik **17** ve **18**'in geçiş sıcaklıkları karşılaştırıldığında çok fazla farklılık (Bileşik **18**'de berraklaşma noktasında 1 °C düşüş) gözlenmezken, Bileşik **18**'de yüksek sıcaklıkarda smektik A mesofazı (bkz. Şekil 5.10) ortaya çıkmıştır. Bileşik **16**-**18**'in mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 5.10'da sunulmuştur.



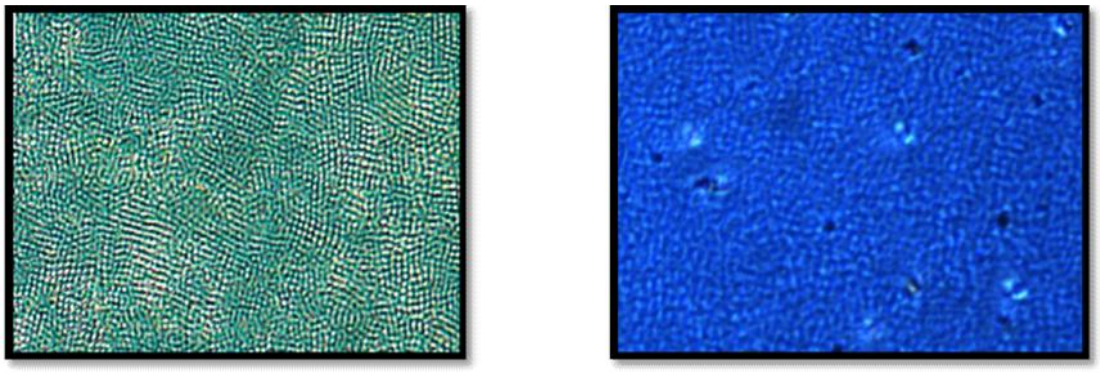
Şekil 5. 9 İsotropik fazın soğutulması sırasında (a) 240 °C'de Bileşik **16**'nın kiral nematik mesofazı, (b) 157 'de Bileşik **17**'nin kiral smektik C mesofazı, (c) 231 °C'de Bileşik **17**'nin kiral nematik mesofazı, (d) 219 °C'de Bileşik **18**'in smektik A mesofazına ait tekstür fotoğrafları.



Şekil 5. 10 Bileşik **16**, **17** ve **18**'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı

Yelamaggad ve grubunun kiral kalamitik yapılı bileşikler üzerine yaptıkları çalışmadaki bileşiklerde ortaya çıkan TGB fazına ait tekstür [87], Bileşik **16**'nın polarizasyon mikroskobu ile yapılan mesofaz incelemelerinde isotropik fazın soğutulması sırasında gözlemlenen tekstürle benzer özellikler taşımaktadır. Bileşik **16**'da ortaya çıkan yüksek

sıcaklık mesofazı, TGB mesofazına benzer davranışlar sergilemektedir. TGB fazının karakterizasyonu için daha detaylı incelemelere ve mesofaz X-ray araştırmalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Şekil 5.11'de Yelamaggad ve arkadaşlarının [87] sentezlediği bileşiğin TGB mesofazına ait "square rigid pattern" tekstürü ve Bileşik **16**'nın mesofaz tekstürü görülmektedir.

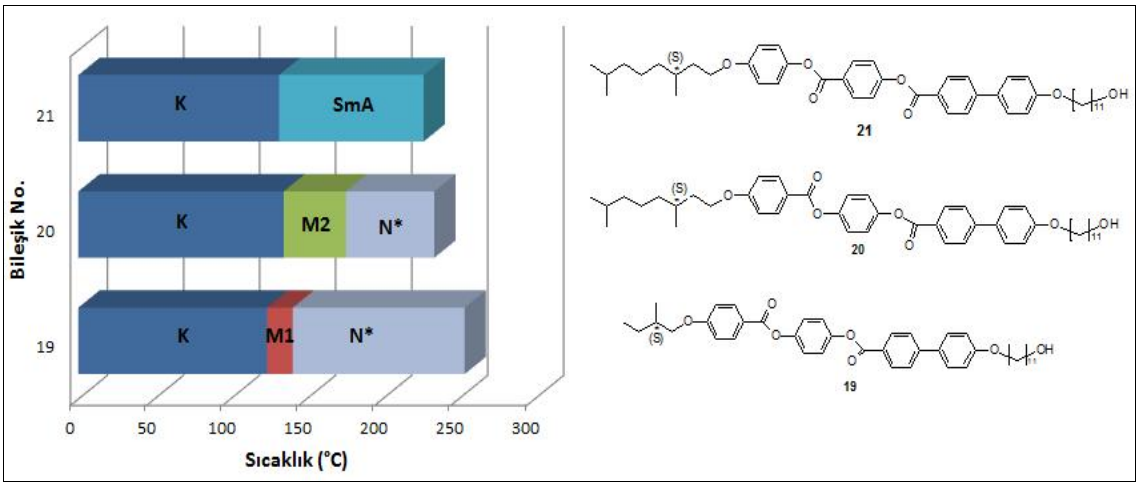


(a) **(b)**

Şekil 5. 11 Soğutma sırasında (a) Yelamaggad ve Shanker'in 110°C'de TGBC* fazı gösteren tekstürü [87], (b) 260 °C'de Bileşik **16**'nın mesofazına ait tekstür fotoğrafı.

5.2.3 Hidroksi Uçlu ve Kiral Terminal Zincir İçeren Kalamitik Ester Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

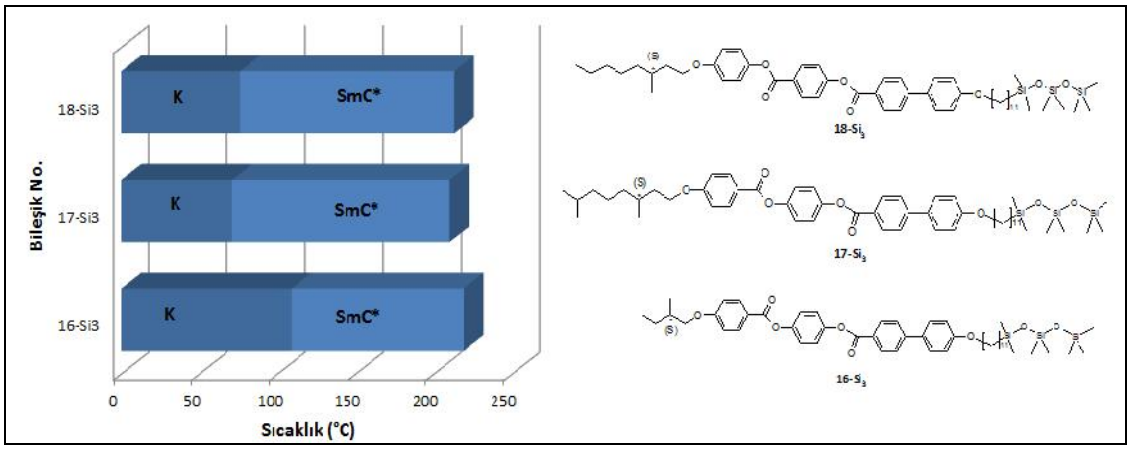
Hidroksi uçlu ve dallanmış zincir içeren kalamitik esterler üzerine yapılan optik ve termal incelemeler sonucunda, yeni sentezlenmiş Bileşik **19**-**21**'in enansiyotropik mesomorfizme sahip olduğu gözlenmiştir. Bileşik **19** ve **20**'nin mesofaz davranışları karşılaştırıldığında, zincir uzamasının ve dallanmasının artışı ile berraklaşma noktasında belirgin derecede düşüş gözlenmiştir. Her iki bileşikte de isotropik fazın soğutulmasıyla kiral nematik mesofazın ortaya çıktığı ve soğutmaya devam edildiğinde ikinci bir mesofazın oluştuğu belirlenmiştir. Düşük sıcaklık mesofazı olan M fazlarının karakterizasyonu için detaylı incelemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bileşik **20**'nin yapısal analoğu ester bağlayıcı grubunun yönü farklı olan Bileşik **21**'in mesomorfik özellikleri karşılaştırıldığında, geçiş sıcaklıklarında hafif bir düşüş gözlemlenirken, mesofazda stabilizasyon gerçekleşmiştir. Bileşik **21**'de enansiyotropik olarak tek bir mesofaz, smektik A fazı gözlenmiştir. Bileşik **19**-**21**'in mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 5.12'de sunulmuştur.



Şekil 5.12 Hidroksi uçlu kiral kalamitik mesogen **19**, **20** ve **21**'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

5.2.4 Trisiloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri

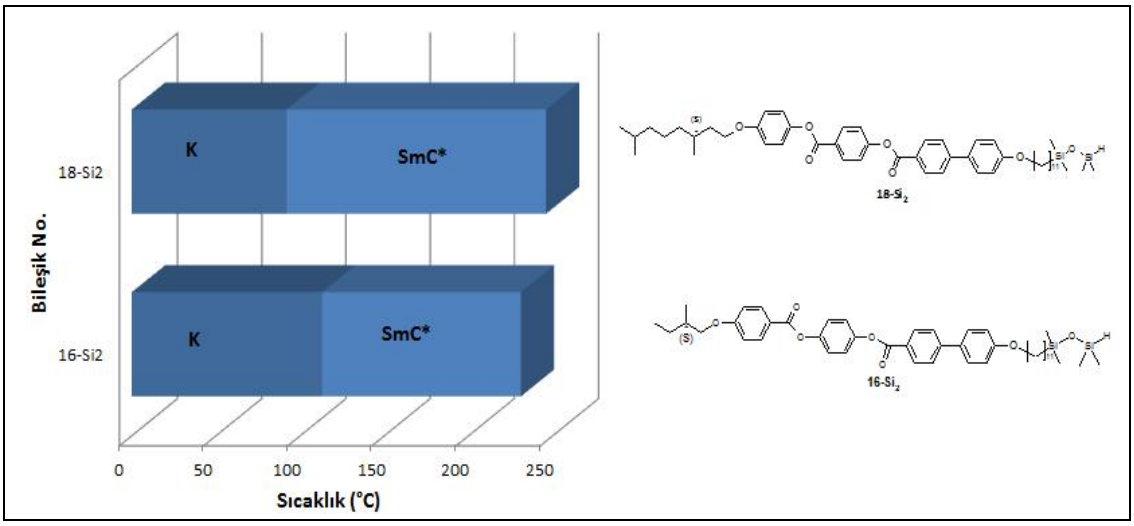
Hacimli trisiloksan grubu içeren kiral kalamitik esterlerin, Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi ile yapılan incelemeleri sonucu, yeni sentezlenmiş Bileşik **16-Si$_3$**, **17-Si$_3$** ve **18-Si$_3$**'ün enansiyotropik sıvı kristal özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Bileşiklerin tümünde tabakalı mesofaz; kiral smektik C fazı ortaya çıkmıştır. Siloksan içeren sıvı kristaller ile ilgili yapılan literatür araştırmalarında, hacimli siloksan ünitelerinin mesogenik yapıya girişiyle, mikrosegregasyon ortaya çıktığı ve bu sayede tabakalaşma gerçekleştiği için smektik fazların oluştuğu rapor edilmiştir [68]. Bileşik **16-Si$_3$**, **17-Si$_3$** ve **18-Si$_3$**'de literatür ile uyumlu olarak, siloksan ünitesinin yapıya girişiyle geçiş sıcaklıklarında düşüş gözlemlenirken, mesofazda stabilizayon gerçekleşmiştir. Bileşik **17-Si$_3$** ve **18-Si$_3$**'de ester bağlayıcı grubunun yönünün farkı, tabakalanmadan dolayı literatür ile uyumlu olarak mesomorfik davranışlarda belirgin bir farklılığa sebep olmamıştır. Bileşik **16-Si$_3$**, **17-Si$_3$** ve **18-Si$_3$**'ün mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 5.13'te sunulmuştur.



Şekil 5. 13 Trisiloksan grubu içeren kiral kalamitik mesogen **16-Si$_3$**, **17-Si$_3$** ve **18-Si$_3$**'ün mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

5.2.5 Disiloksan Ünitesi İçeren Kalamitik Esterlerin Mesomorfik Özellikleri

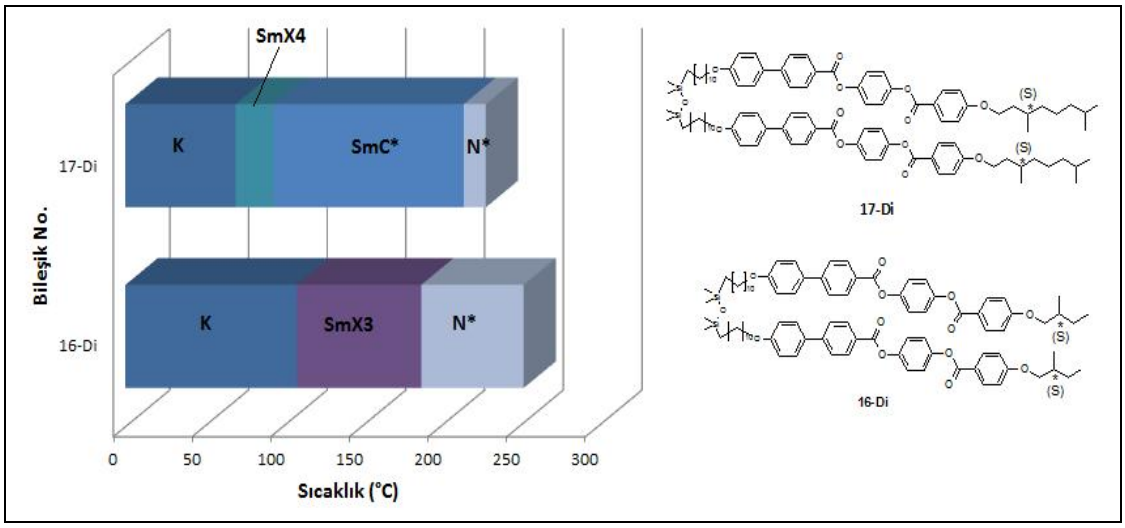
Hacimli disiloksan ünitesi içeren kiral kalamitik esterlerin, Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi ile yapılan incelemeleri sonucu, Bileşik **16-Si$_2$** ve **18-Si$_2$**'nin sıvı kristal özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Bileşiklerin ısıtılması ve soğutulması sırasında kiral smektik C mesofazına ait klasik kırık yelpaze ve Schlieren tekstürü gözlenmiştir. Bileşik **16-Si$_2$** ve **18-Si$_2$**'nin mesofaz davranışları karşılaştırıldığında, zincir uzaması ve dallanmanın artması ve ester grubunun yön değiştirmesi ile erime noktası düşmüş, berraklaşma noktası yükselmiştir. Mesofaz aralığında belirgin bir artış olurken, mesofaz türünde bir farklılık gözlenmemiştir. Bileşik **16-Si$_2$** ve **18-Si$_2$**'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 5.14'te sunulmuştur.



Şekil 5. 14 Disiloksan grubu içeren kiral kalamitik mesogen **16-Si$_2$** ve **18-Si$_2$**'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

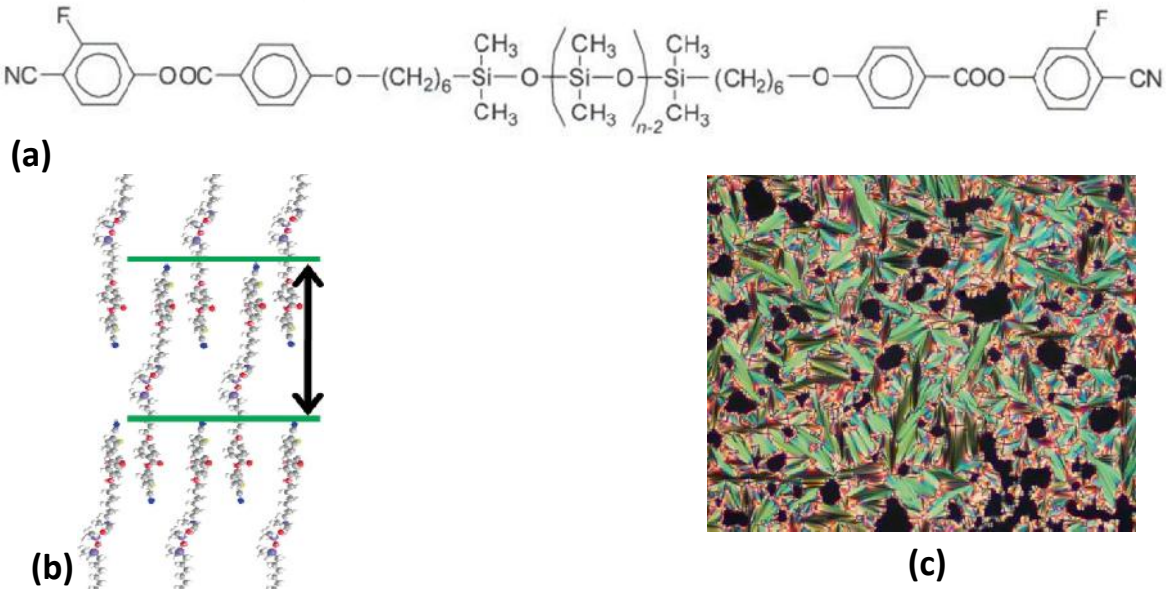
5.2.6 Mesogenik Siloksan Dimerlerinin Mesomorfik Özellikleri

Mesogenik disiloksan bileşiklerinin tekrar hidrosilasyon reaksiyonuna sokulması, dimer yapılı kiral kalamitik esterleri oluşturmuştur. Bileşik **16-Di** ve **17-Di**'nin optik ve termal yöntemlerle incelemesi sonucunda, mesogenik özelliklere sahip oldukları gözlenmiştir. Kalamitik yapının siloksan köprüsü ile dimerizasyonu polimorfizme yol açmıştır. Yüksek sıcaklık mesofazı olarak olefinik uçlu mesogenlerde gözlenen kiral nematik faz, tekrar ortaya çıkarken, soğutmaya devam edildiğinde tabakalı fazlar gözlenmiştir. Bileşik **16-Di** ve **17-Di**'nin mesogenik davranışları karşılaştırıldığında, beklenildiği gibi, zincir uzunluğu, dallanma ve kiral grubun çekirdeğe uzaklığı arttıkça sıvı kristalin geçiş sıcaklıklarında düşüş gözlenmiştir. Bileşik **16-Di** ve **17-Di**'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 5.15'de sunulmuştur.



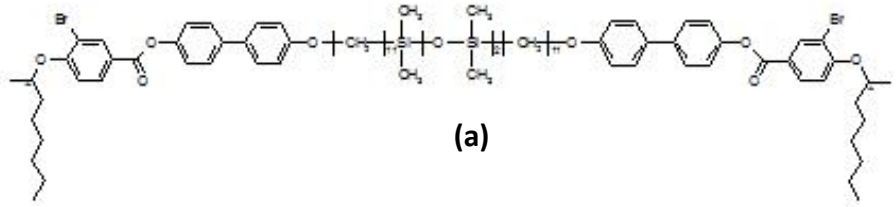
Şekil 5. 15 Siloksan dimer kiral kalamitik mesogen **16-Di** ve **17-Di**'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

Siloksan dimer yapıları ile ilgili yapılan literatür çalışmalarında, dimer bielşiklerin mesofazda düzenlenişleri ile ilgili çeşitli modellemeler yapılmıştır. Bu araştırmalarda, her dimer molekülün kendine özgü bir şeklinin olduğu ortaya çıkmıştır. Örneğin Kaneko ve grubunun yaptığı çalışmada dimer molekülleri smektik A mesofazı göstermiştir ve bu nedenle üst üste dizilmiş dimer molekülleri modellenmiştir (bkz. Şekil 5.16) [10].



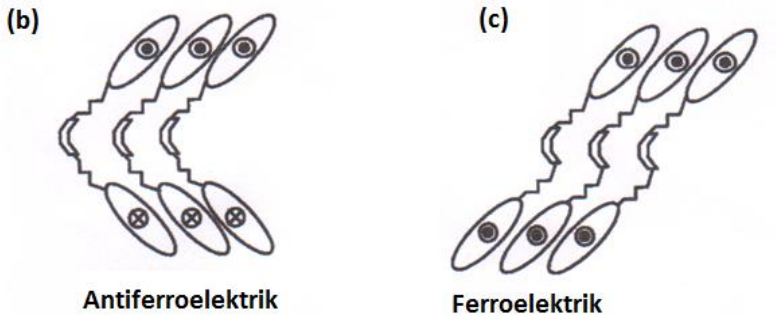
Şekil 5. 16 Kaneko ve grubunun çalışmasındaki; (a) siloksan içerikli sıvı kristal dimer molekülü, (b) moleküldeki tabakalı düzenlenme ve (c) molekülün 55 °C'deki Sm A mesofaz tekstürü.

Coles ve grubu ise yaptıkları çalışmalarda, sentezledikleri moleküllerin kiral smektik C mesofazı gösterdiğini tespit etmiştir. Elektro-optik çalışmalarında molleküllerin Şekil 5.17'de görüldüğü gibi, moleküllerin ferroelektrik (a) ve antiferroelektrik (b) düzeni ve açıları incelenmiştir [68].



(a)

K 50 SmC* 106 Iso (Br11-3-11Br).



Şekil 5.17 Coles ve grubuna ait (a) siloksan içerikli sıvı kristal dimer moleküllerinin (b) antiferroelektrik ve (c) ferroelektrik düzeni.

5.3 Elektrooptik İncelemeler (EO)

5.3.1 EO Hakkında Genel Bilgi

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

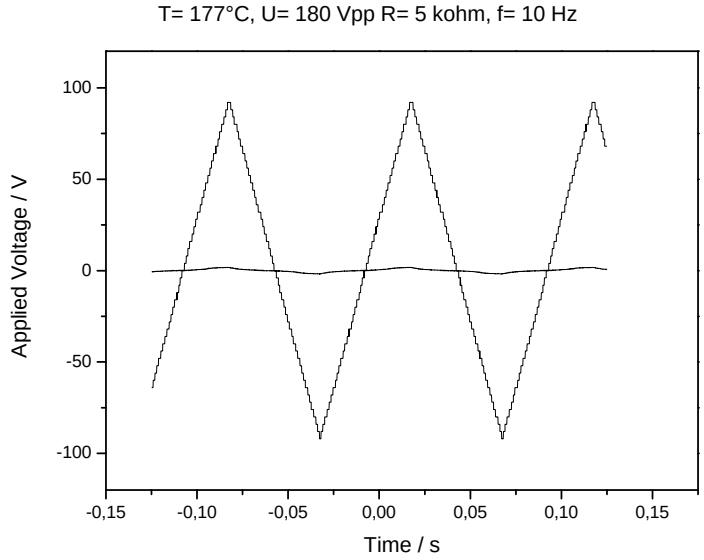
Elektro-optik davranışı incelenecek sıvı kristal bileşiği; 'cell' adı verilen 1 cm^2 yüzey alanına sahip ve farklı µm kalınlığında olabilen (5, 6, 10 µm vb.) ITO kaplı iki cam plaka

arasına isotropik haldeyken konur. EO incelemede numuneye farklı voltaj, direnç ve frekans değerleri uygulanarak, numuneden elde edilen akım cevabı ve numunenin mikroskop altında tekstüründe meydana gelen optiksel değişim birlikte değerlendirilir ve bileşiğin polar çevrilme özelliği hakkında sonuca varılır.

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

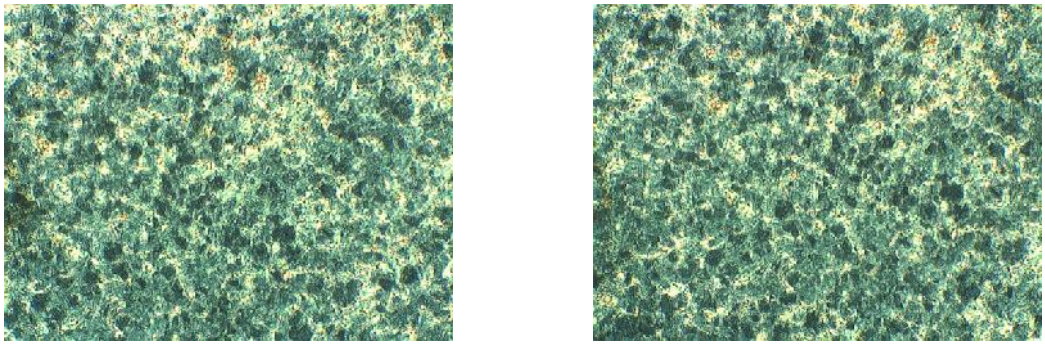
5.3.2 Kiral Kalamitik Mesogenlerin EO İncelemeleri

Sentezlenen yeni mesogenlerden mesofaz özelliği dikkate alınarak çevrilme özelliği gösterebilecek bileşiklerden iki numune seçilerek elekro-optik özelliği araştırılmıştır. Olefinik terminal üniteye sahip kiral kalamitik mesogen Bileşik **16** için yapılan AC alanda yapılan elektro-optik incelemede tekstür oluşumundan sonra, uygulanan voltaja akım cevabı alınamamıştır (bkz. Şekil 5.18 ve 5.19).



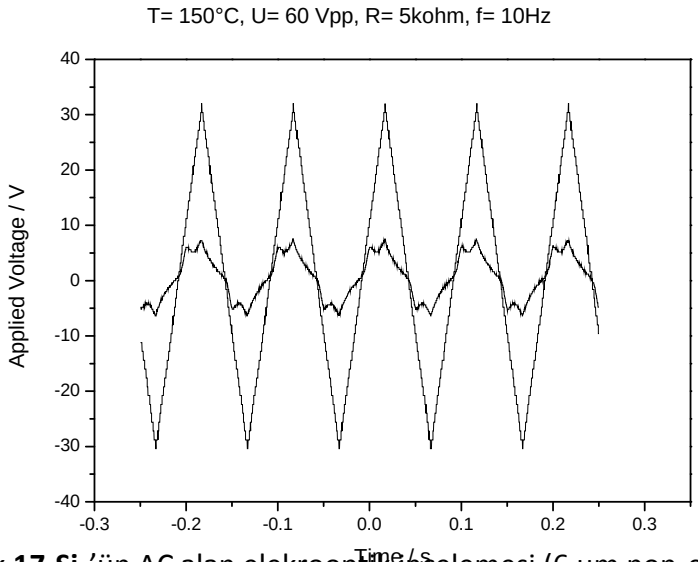
Şekil 5. 18 Bileşik **16**'nın AC alan elekrooptik incelemesi (6 µm non-coated cell, T = 177 °C, U = 180 Vpp, R = 5 kΩ, f = 10 Hz).

a) b)



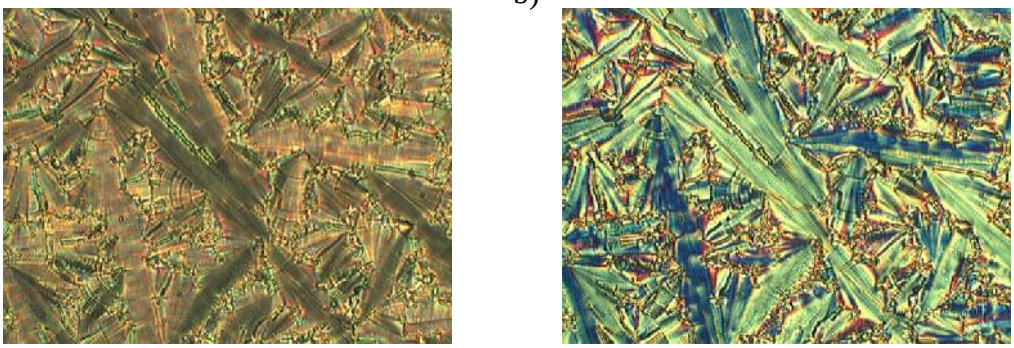
Şekil 5. 19 Bileşik **16**'nın; a) 180 Vpp, 177 °C'deki mesofaz tekstürü; b) voltaj kapalı durumda tekstürü.

Terminal pozisyonunda lineer siloksan ünitesi içeren kiral kalamitik mesogen **17-Si$_3$** bileşiğinin AC alanda yapılan elektro-optik incelemesinde, numunenin 60 Vpp voltaj altında ve 150 °C'de elde edilen akım eğrisinde antiferroelektrik düzenlenmeye karşılık gelen iki akım piki saptanmıştır (bkz. Şekil 5.20). Bileşiğin hesaplanan polarizasyon büyüklüğü değeri P_S = 142.5 nC/cm^2 olarak bulunmuştur. Şekil 5.21'de voltaj altında ve voltaj kesildiğinde tekstür ''birefringence''nın değişimi net olarak görülmektedir.



Şekil 5. 20 Bileşik **17-Si$_3$**'ün AC alan elekrooptik incelemesi (6 µm non-coated cell, T = 150 °C, U = 60 Vpp, R = 5 kΩ, f = 10Hz, Ps ~ 142.5 nC/cm^2).

a) b)

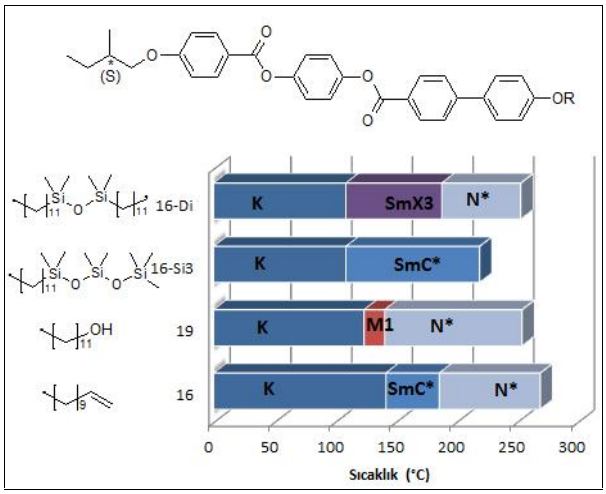


Şekil 5. 21 Bileşik **17-Si_3**'ün; a) 60 Vpp, 150 °C'deki mesofaz tekstürü; b) voltaj kapalı durumda tekstürü.

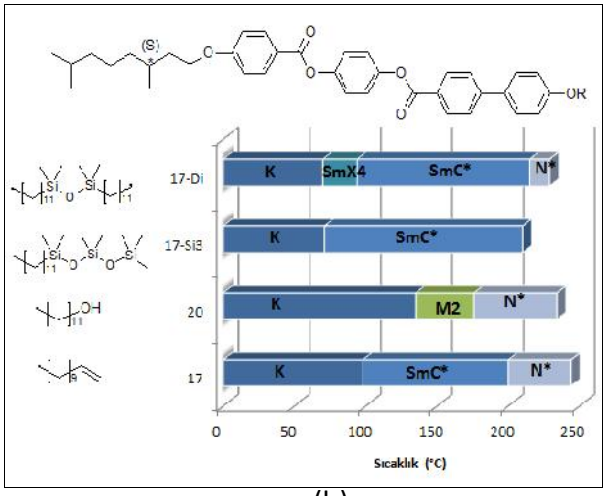
BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

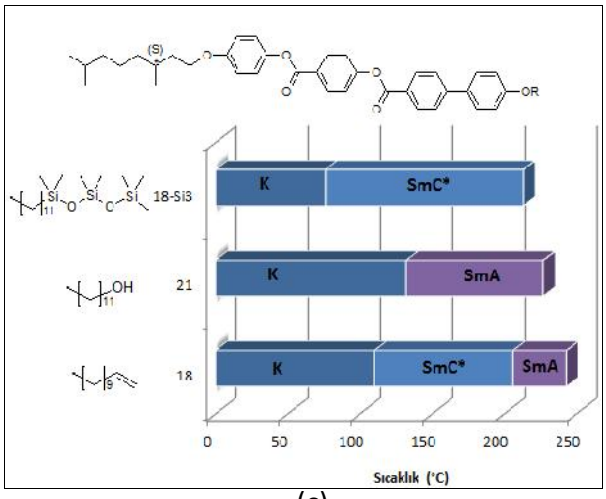
Yapı-mesogenite ilişkisini araştırmak ve uygulamalarda aranan özelliklere sahip sıvı kristal malzemeleri sentezlemek amacıyla tasarlanan yeni bileşiklerde, kiral grubun pozisyonu, terminal zincir çeşitliliği, zincir uzunluğu, bağlayıcı grubun yönü, sert çekirdeğin uzunluğu gibi kalamitik moleküldeki yapısal ünitelerin değiştirilmesi ile çok ilginç mesomorfik davranışlar elde edilmiştir. Yeni bileşiklerdeki yapısal farklılıkların mesogenite üzerine etkisi aşağıdaki bar diyagramlarında özetlenmiştir (bkz. Şekil 5.22).



(a)



(b)



(c)

Şekil 5. 22 Yeni sentezlenmiş a)Kısa kiral terminal gruplu bileşiklerin (**16**, **19**, **16-Si$_3$**, **16-Di**), b) Uzun kiral terminal gruplu bileşiklerin (**17**, **20**, **17-Si$_3$**, **17-Di**) ve c) Farklı yönde ester bağlayıcı grubu içeren bileşiklerin (**18**, **21**, **18-Si$_3$**, **18-Di**) mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı

Kiral terminal grupların zincir uzunluğundaki ve dallanmasındaki artış sıvı kristalin geçiş sıcaklıklarını düşürmüştür.

Polimorfizm gösteren olefinik uçlu sıvı kristallere hacimli siloksan grubu takılması ile, polimorfizm kaybolmuş, mesomorfik sıcaklık aralığı genişlemiştir. Ayrıca hacimli siloksan grupları tabakalı düzenlenmeyi sağladıkları için genellikle smektik fazlar ortaya çıkmıştır.

Esnek terminal zincirlerde uç grubu olefinik olan bileşiklerin, hidroksi uç grubuna sahip olan bileşiklere göre daha yüksek sıcaklıkta isotropik hale geçtiği gözlenmiştir. Kısa dallanmış yan zincir içeren bileşiklerde, hem erime ve hem de berraklaşma noktasında düşüş gözlemlenirken, uzun terminal zincirli kiral bileşiklerde erime noktalarında artış, berraklaşma noktalarında düşüş ortaya çıkmıştır. Hidroksi uç grubuna sahip olan bileşiklerde, ester bağlantı gruplarının yönü aynı olduğunda düşük sıcaklıklarda farklı mesofazlar gözlemlenirken, yüksek sıcaklıklarda kiral nematik faz oluşmuştur.

Uzun terminal zincirli kiral bileşiklerde ester bağlantı grubu yönünün değişmesi ile geçiş sıcaklıklarında büyük değişikliklerin olmadığı, ancak fazların tamamı ile farklı olduğu görülmüştür. Sadece trisiloksan bileşiğinin takılı olduğu tüm bileşiklerde kiral smektik C mesofazı gözlenmiştir.

Dimer siloksan mesogenlerde, düşük sıcaklıklarda smektik mesofaz, yüksek sıcaklıklarda kiral nematik faz ortaya çıkmıştır.

Moleküllerin mesomorfik ve fiziksel özellikleri hakkında daha ayrıntılı bilgi edinebilmek amacıyla Bileşik **16** ve Bileşik **17-Si$_3$** üzerine yapılan elektro-optik incelemelerin sonucunda, Bileşik **16** elektriksel alanda yönlenmezken, Bileşik **17-Si$_3$**'de antiferroelektrik düzenlenmeye karşılık gelen iki akım piki saptanmıştır.

İlginç mesomorfik davranışlara sahip Bileşik **16-Di** ve **17-Di** için planlanan mesofaz X-Ray ve elektro-optik incelemeleri sonucunda, sıvı kristal halinde ve alternatif akım altında moleküllerin düzenlenmelerinin saptanması ve moleküler modellemesi devam edecek araştırmalardır.

KAYNAKLAR

[1] Bahadur, B., (1990). Liquid Crystals Applications and Uses, First Edition, World Scientific, Singapore.

[2] Liu, H. ve Nohira, H., (1997). "Synthesis of semi-perfluorinated FLCs and the effect of fluorination extent on mesomorphic properties Liquid Crystals", Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, 302: 1235-1240.

[3] Mery, S., Lotzsch, D., Heppke, G. ve Shashidhar, R., (1997). "Antiferroelektric and Ferrielectric Liquid Crystalline Low Molar Mass Materials and Polymers", Liquid Crystals, 23(5): 629-644.

[4] Liu, A., Sun, Q., Cui, J., Zheng, J.,Liu, W. ve Wan, X., (2011). "Tuning Mesomorphic Properties and Handedness of Chiral Calamitic Liquid Crystals by Minimal Modification of the Effective Core", Chirality, 23: E74–E83.

[5] Galli, G., Saliva, B., Lotz, A., Komitov, L., Scherowsky, G., ve Chiellini E., (2000). "New Monomer Liquid Crystals Containing A Chiral 2,2- or 2,3-disubstituted Oxirane Ring", Designed Monomers and Polymers, 3(4): 463–477.

[6] Liao, C.T., Lee, J. Y. ve Lai, C. C., (2010). "A Study of the Wide Ferroelectric Phase in Mixtures of Chiral and Non-Chiral Tilted Smectic C-Type Liquid Crystals", Material Chemistry and Physics, 125(3): 749-756.

[7] Yelamaggad, C. V., Shashikala, I. S., Liao G., Shankar, R. D. S. ve Prasad, K. S., (2006). "Blue Phase, Smectic Fluids, and Unprecedented Sequences in Liquid Crystal Dimers", Chem. Mater, 18: 6100-6102.

[8] Olsson, N., Schroder, M., Diele, S., Andersson, G., Dahl, I., Helgeea, B., ve Komitov, L., (2007). "A New Series of Liquid Crystalline Dimers with Exceptionally High Apparent Tilt", J. Mater. Chem., 17: 2517–2525.

[9] Chien- Liao, T., Wu, Z. L., Wu, N. C., Liu, J. L., Jiang, M. H., Zou, S. F. ve Lee, J. Y., (2010). "Low-Temperature and Wide Ferroelectric Phase in Mixtures of Chiral and Non-Chiral Tilted Smectic C-Type Liquid Crystals", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 533(1): 3-15.

[10] T. Hanasaki, Y. Kamei, A. Mandai, K. Uno ve K. Kaneko, (2011). "The phase transition behaviour and electro-rheological effect of liquid crystalline siloxane dimers", Liquid Crystals, 38(7): 841–848.

[11] Collings, P.J., (2002). Liquid Crystals, Second Edition, Princeton & Oxford, USA.

[12] Thaker, B. T., Dhimmar, Y. T., Patel, B. S., Solanki, D. B., Patel, N. B., Chothani, N. J., ve Kanojiya, J. B., (2011). "Studies of Calamitic Liquid Crystalline Compounds Involving Ester-Azo Central Linkages with a Biphenyl Moiety", Molecular Crystals and Liquid Crystal, 548(1): 172-191.

[13] Fodor-Csorba, K., Vajda, A., Jakli, A., Slugovc, C, Trimmel, G., Demus, D., Gacs-Baitz, E., Hollye, S. ve Gallif, G., (2004). "Ester type banana-shaped liquid crystalline monomers: synthesis and physical properties", Journal of Material Chemistry, 14: 2499-2506.

[14] Hoogboom, J., Elemans, J. A. A. W., Rowan, E. A., Rasing T. H. M. ve Nolte, R. J. M., (2007). "The Development of Self-assembled Liquid Crystal Display Alignment Layers", Philosophical Transactions of the Royal Society, 365(1855): 1553-1576.

[15] Kent State University, Liquid Crysral Institute, History of Liquid Crystals, http://www.lci.kent.edu/lc_history.html#anchor8818, 20 Eylül 2011.

[16] Reinitzer, F., (1888). "Beitrage zur Kenntniss des Cholesterins", Monatshefte für Chemie, 9(1): 421 – 411.

[17] Zhang-Can, Q. Y., Ji-Xing, L. ve Yu-Zahang, X., (1999). Geometric Methods in the Elastic Theory of Membranes in Liquid Crystal Phases, First Edition World Scientific, Singapore.

[18] Lehnmann, O., (1989). "Über fliessende Krystalle", Z. Phys. Chem., 4: 462 – 472.

[19] Brown, G. H. ve Shaw, W. G., (1957). "Mesomorphic State – Liquid Crystals", Chemical Reviews, 57: 1049-1157.

[20] De Gennes, P. G., (1992). "Soft Material (Nobel Lecture)", Angewandte Chemie, 104 (7): 856 – 859.

[21] Kawamoto, H., (2002). "The History of Liquid Crystal Displays", Proceedings of the IEEE, 90(4): 460 – 500.

[22] Liquid Crystals, Applications of liquid crystals, http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_crystal, 20 Eylül 2011.

[23] Friedel, G., (1922). "Les Etats Mesomorphesde La Matiere", Annales de Physique, 18: 273-474.

[24] Seshadri, R., Liquid Crystals, Thermotropic Liquid Crystals, http://moebius.physik.tu-berlin.de/lc/lcs.html, 29 Eylül 2011.

[25] Elmalı, H., (2006). Yeni Kiral Sıvı Kristalik Sistemler: İmin Monomerleri ve Yan Zincir Polimerleri, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[20] Introduction to Liquid Crystals, www.plc.cwru.edu, 29 Eylül 2011.

[21] Collings, P.J. ve Hird, M., (2001). Introduction to Liquid Crystals, Taylor& Francis, London.

[22] Blinow, M. L., (2011). Structure and Properties of Liquid Crystals, First Edition, Springer, Moscow.

[23] Agamanolis S., Liquid Crystal, http://web.media.mit.edu/~stefan/liquid-crystals/node1.html, 29 Eylül 2011.

[30] University of Cambridge Department of Engineering, Liquid Crystals, http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/lcintro3.html, 1 Ekim 2011.

[31] Yaşa, Ö., (2010). Bükülmüş Molekül Geometrili Sıvı Kristal Bileşiklerin Tasarımı, Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[32] Kawamoto, H., (2002). "The History of Liquid-Crystal Displays", Proceedings of IEEE, 4: 460 – 500.

[33] Gebhardt, P., (2006). Synthesis and Characterisation of New Polymerisable Mesogens Containing Fluorene Moieties, Lisans Tezi, Department of Chemistry and Biology, Germany.

[34] Kumar, S., (2001). Liquid crystals: experimental study of physical properties and phase transitions, First Edition, Cambridge University Press., Cambridge.

[35] Brand, H. R. ve Cladis, P. E., (1984). "Physical Properties of the First Truly Ferroelectric Liquid-Crystal Phase and A Proposed Antiferroelectric Liquid-Crystal Phase ", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 114: 207-235.

[36] Banari Amman Institute of Technology, Liquid Crystal Textures, http://www.bitsathy.ac.in/lcrl_textures.html, 15 Kasım 2011.

[37] Leadbetter, A. J. vd., (1979). "Structure of the Smectic-B Phase and the Nature of the Smectic-B to -H Transition in the N-(4-n-Alkoxybenzylidene)-4′-Alkylanilines", Phys. Rev. Lett., 43: 630 – 633.

[38] University of Birmingham, Liquid Crystals, What are Liquid Crystals, http://www.nanochem.bham.ac.uk/liquid_crystals/what_are_lc.htm, 15 Kasım 2011.

[39] Barrett Reaserch Group, Liquid Crystals, http://barrett-group.mcgill.ca/teaching/liquid_crystal/LC04.htm, 15 Kasım 2011.

[40] Coşkun, N., (2006). Yeni Mesomorfik Bileşiklerin Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[41] Bushby, R. J. ve Lozman, (2002). "Discotic Liquid Crystals 25 Years on", Current Opinion in Colloid & Interface Science, 7: 343 - 354.

[42] Liquid Crystals, http://moebius.physik.tu-berlin.de/lc/lcs.htm, 15 Kasım 2011.

[43] Vorländer, D. ve Apel, A., (1932). "Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzolabkömmlingen", Ber. Dtsch., Chem. Ges,. 65: 1101.

[44] Pelzl, G., Diele, S. ve Weissflog, W., (1999). “Banana-Shaped Compounds-A New Field of Liquid Crystals”, Adv. Mater., 11:707-724.

[45] Takezoe H. ve Takanishi Y., (2006). “Bent-core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World”, Jpn. J. Appl. Phys., 45:597 – 625.

[46] Walba, D. M., (2004). “Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerates”, J. Am. Chem. Soc. , 24:457 – 518.

[47] Whang, X. ve Zhou, Q., (2004). Liquid Crystalline Polymers, First Edition, World Scientific Publishing, Singapore.

[48] Allen, M. P. ve Warren, M. A., (1998). “Molecular Dynamics Simulation of the Smectic-A∗ Twist Grain Boundary Phase”, Phys. Rev. E, 57: 5585–5596.

[49] Novotná, V., Kašpara, M., Hamplová, V., Glogarováa, M., Bílková, P, Domenici, V. ve Pociechac, D., (2008). “Synthesis and Mesomorphic Properties of New Compounds Exhibiting TGBA and TGBC Liquid Crystalline Phases, Liquid Crystals”, 3: 287–298.

[50] Ybert, C., Navailles, L., Pansu, B., Rieutord, F., Nguyen, H. T. ve Barois P., (2003). “Structural Study of the Liquid-Crystal Analog of the Vortex Liquid Phase in Type-II Superconductors”, Europhys. Lett., 63 (6): 840 – 845.

[51] Cohen, J., The Blue Phase of Cholesteric Liquid Crystals, http://guava.physics.uiuc.edu/~nigel/courses/569/Essays_2002/files/cohen.pdf, 10 Ekim 2011.

[52] Coles, H. J. ve Pivnenko, M. N., (2005). “Liquid crystal 'blue phases' with a wide temperature range”, Nature, 436: 997 – 1000.

[53] University of Cambridge, Phase of Matter, http://www-g.eng.cam.ac.uk./CMMPE/lcintro1.html, 12 Ekim 2011.

[54] Nakata, M., Liquid Crystal Textures and Phases: A Short Tutorial, http://bly.colorado.edu/lcphysics/textures/, 12 Ekim 2011.

[55] Garoff, S. ve Meyer, R.B., (1979). “Electroclinic effect at the A-C phase change in a chiral smectic liquid crystal”, Physical Review Letters, 38(15): 848 – 851.

[56] Shen, D., (2000). “Synthesis and Mesophase Characterizations of Novel Bent-Core Molecules”, PhD-Thesis, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg.

[57] Lagerwall, J. P. F., (2002). Structures and Properities of the Chiral Smectic C liquid Crystal Phases, Ferro- and Antiferroelectricity in Soft Matter, Doctoral Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.

[58] Polymers and Liquid Crystals, Antiferroelectric Liquid Crystal, http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/flc/antifero/antifero.htm, 13 Ekim 2011.

[59] University of Cambridge Department of Engineering, Chiral Smectic, http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/lcintro2.html, 13 Ekim 2011.

[60] Lagerwall, J. P. F. ve Giesselmann, F., (2006). “Current Topics in Smectic Liquid Crystal Research”, Chem. Phys. Chem., 7: 20 – 45.

[61] Svensson, M., Helgee B., Skarp K., Andersson G. ve Hermann D., (1997). “Phase properties in relation to mesogen length in chiral side-chain polysiloxanes”, 13: 3269 – 3278.

[62] Guillon, D., (2011), “Synclinic-Anticlinic Phase Transition in Tilted Organosiloxane Liquid Crystals”, Journal of Materials Chemistry, 11: 2700 – 2708.

[63] Olsson, N., Schröder, M., Diele, S., Andersson, G., Dahl, I., Helgee, B. ve Komitov, L., (2007). “A new series of liquid crystalline dimers with exceptionally high apparent tilt”, Journal of Materials Chemistry, 17(24): 2517-2525.

[64] Kosata, B., Tamba, G. M., Baumeister, U., Pelz, K., Diele, S., Pelzl, G., Galli, G., Samaritani, S., Agina, E. V., Boiko, N. I., Shibaev, V. P. ve Weissflog, W., (2006). “Liquid-Crystalline Dimers Composed of Bent-Core Mesogenic Unit”, Chem. Mater., 18: 691 – 701.

[65] Modic, F. J., (1970). “Platinum Catalyst Composition for Hydrosilation Reactions”, USA patent office patent, no: 3,516,946.

[66] Carmo, D. R., Filho, N. L. D., Stradiotto, N. R., (2004). “Synthesis and preliminary characterization of octakis(chloropropyldimethylsiloxy)octasilsesquioxane”, Materials Research, 7: 499-504.

[67] Tschierske, C., Shanker G. ve Prehm M., (2012). “Laterally connected bent-core dimers and bent-core-rod couples with nematic liquid crystalline phases”, Journal of Materials Chemistry, 22: 168 – 174.

[68] Coles, H. J. vd., (1998). “Ferroelectric and antiferroelectric low molar mass organosiloxane liquid crystals”, Liquid Crystals, 25: 301 – 307.

[69] Roberts, J. C., Kapernaum, N., Giesselmann, F., Wand, M. D. ve Lemieux, R. P. (2008). “Fast switching organosiloxane ferroelectric liquid crystals”, Journal of Materials Chemistry, 18: 5301 – 5306.

[70] Lee, J. Y. ve Liao, C. T., (2011). “A study of the wide ferroelectric phase in mixtures of chiral and non-chiral tilted smectic C-type liquid crystals”, Materials Chemistry and Physics, 125:749 – 756.

[71] Rösslea, M., Zentel, R., Lagerwall, J. P. F. ve Giesselmann F., (2004). “Ferroelectric polysiloxane liquid crystals with 'de Vries'-type smectic A*-smectic C* transitions”, Materials Chemistry and Physics, 6: 883 – 887.

[72] Galli, G., (2005). “Design of Siloxane Liquid Crystals Forming a De Vries SmA* Phase”, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 245: 2111 – 2123.

[73] Eidenschink, R., Escher, C., Geelhaar, T., Hittich, R., Kurmeier, H. A., Pauluth, D. ve Waechtler, A., (1987). “Optically active compounds having at least two chiral centers, for smectic liquid-crystal phases”, PCT Int. Appl., 8705018 A2 19870827.

[74] Cohen, N., Scott, C. G., Neukom, C., Lopresti, R. J., Weber, G. ve Saucy, G., (1981). "Total synthesis of all eight stereoisomers of α-tocopheryl acetate. Determination of their diastereoisomeric and enantiomeric purity by gas chromatography", Helvetica Chimica Acta, 64(4), 1158-73.

[75] Otterholm, B., Nilsson, M., Lagerwall, S. T., Skarp, K., (1987). "Properties of some broad band chiral smectic C materials", Liq. Cryst., 2: 757-769.

[76] Slaney, A. J., McDonnell, D. G., Samra, A. K., Stanley, M., Goodby, J W., Hird, M., Cross, S. J., Dong, C. Ve Minter, V., (1995). "Liquid crystal compounds, mixtures, and devices", PCT Int. Appl., US., 6,278,028.

[77] Ocak, H., Bilgin-Eran, B, Prehm, M., Schymur, S., Lagerwallbd, Jan P. F. ve Tschierske C., (2011). "Effects of chain branching and chirality on liquid crystalline phases of bent-core molecules: blue phases, de Vries transitions and switching of diastereomeric states", Soft Matter, 7: 8266-8280.

[78] Ha, S. G., Ong, L. K., Wong, J., Yeap, G. Y., Linc, H. C., Ong, S. T. ve Koh T. M., (2009). "Mesogenic Schiff's base ether with dimethylamino end group", 5: 387-397.

[79] Hino, K., Maeda, K. ve Okamoto, Y., (2000). " Synthesis and structure of poly(phenyl isocyanate)s bearing an optically active alkoxyl group", Journal of Physical Organic Chemistry, 13(7), 361-367.

[80] Güzeller, D., Bükülmüş Molekül Geometrılı Asımetrık Sıvı Krıstallerın Sentezı Ve Karakterızasyonu, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (Baskıda).

[81] Niesel F. T., Springer, J. ve Czapla, S., (1994). "Phase transitions of side group LC polymers with a metastable SA phase", Macromolecular Rapid Communications, 15(1): 7-13.

[82] Chin, E., Goodby, J. W., (1986). "A protection-deprotection method for the synthesis of substituted benzoyloxybenzoates", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 141(3-4), 311-20.

[83] Roddecha, S. ve Anthamatten, M., (2010). "Synthesis and thermotropic behaviour of imidazole-terminated liquid crystals", Liquid Crystals, 37(4), 389-397.

[84] Jakli, A.; Pintre, I. C., Serrano, J. L. R., Blanca, M. ve Fuente, M., (2009). "Piezoelectric and Electric-Field-Induced Properties of a Ferroelectric Bent-Core Liquid Crystal" Advanced Materials, 21(37), 3784-3788.

[85] Hattori, H. ve Uryu, T., (1999). "Synthesis and characterization of polymerizable photochromic liquid crystals containing a spiro-oxazine group", Liquid Crystals, 26(7): 1085-109), 4(11): 1699-703),

[86] Tsai,W. L., Kuo, H. L. ve Yang, S. H., (1994). "Fast switching ferroelectric liquid crystal side chain polymer", Journal of Polymer Research, 1(2): 191-6.

[87] Shanker, G. ve Yelamaggad, baskıda. C. V., (2012). “Synthesis and thermal behavior of chiral dimers: occurrence of highly frustrated and cholesteric liquid crystal phases”, J. Mater. Chem., DOI: 10.1039/C1JM13649F.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:Burcu KARAAĞAÇ
Doğum Tarihi ve Yeri	:22.07.1987
Yabancı Dili	:İngilizce
E-posta	:burcuukaraagac@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Nevzat Ayaz Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2008	Bilim İlaç	Stajyer
2008	Bayer Türk	Stajyer
2007	T.C. Sağlik Bakanlığı Refik Saydam Hıfzıssıhha Enstitüsü	Stajyer

YAYINLARI

Makale

1. Ö. Yasa Sahin, Ö. Yazıcı, B. Karaagac, D. Sakar, Ö. Cankurtaran, B. Bilgin Eran ve F. Karaman, (2010). “Synthesis, Phase Transition Behaviour and Thermodynamic Interaction of a (S)-5-(10Undecenyloxy)-2-[[[4-(2-Methylbutoxy)phenyl]imino]methyl]phenol Liquid crystal By Gas Chromatography”, Liquid Crystals, 37(9): 1111-1118.

Bildiri

1. B. Karaağaç, H. Ocak, B. Bilgin Eran, (2011). "Siloksan Üniteli Kiral Kalamitik Mesogenlerin Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi" 25. Ulusal Kimya Kongresi, OP059, Erzurum.

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

ÖDÜLLERİ

1. 25. Ulusal Kimya Kongresi’nde sunulan “Siloksan Üniteli Kiral Kalamitik Mesogenlerin Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı poster ödülü.