



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ ORGANİK SIVI KRİSTAL BİLEŞİKLERİN HAZIRLANMASI VE BAZI OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sait MALKONDU

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Haziran-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

YENİ ORGANİK SIVI KRİSTAL BİLEŞİKLERİN HAZIRLANMASI VE BAZI OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sait MALKONDU

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet KOÇAK

2013, 202 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Ahmet KOÇAK
Prof. Dr. Mehmet SEZGİN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof. Dr. Abdülkadir SIRIT
Prof. Dr. İbrahim EROL

Bu çalışma, mezojenik birim içeren ve içermeyen bazı makromoleküllerin sentezini, yapısal karakterizasyonunu ve sıvı kristal özelliklerinin incelenmesini içermektedir.

Başlangıç maddeleri olarak difenik asit ve tris(2-aminoetil)amin kullanıldı. Öncelikle, difenik asidin 4,4'-poziyonları bromlandı. Elde edilen bileşik (**2**) metil alkol ile esterleştirildikten sonra, $LiAlH_4$ ile dialkol türevine (**4**) indirgendi. Dialkol türevi (**4**), tri- veya tetra-etilen glikol p-ditosilat (**5** veya **6**) ile halkalaştırılarak dibromo taç eter türevleri (**7a,b**) hazırlandı. Diğer taraftan, fenolik bileşiklerin (**8a-c**) *O*-alkilasyonundan sonra, bromoaril-alkil eterlerin (**9a-f**) n-butillityum ve trimetilborat ile etkileştirilmesiyle boronik asit türevleri (**10a-f**) elde edildi. Arilbromür türevleri (**7a,b**) ile boronik asit türevlerinin (**10a-f**) $Pd(PPh_3)_4$ katalizörlüğünde Suzuki çapraz kenetlenmesi aracılığıyla p-kuaterfenil taç eter türevleri (**11a-f**) sentezlendi. Ayrıca, difenik asidin 4,4'-poziyonları nitrolandı. Dinitro difenik asit türevi (**12**) metil alkol ile esterleştirildikten sonra, diamino diester türevine (**14**) indirgendi. Bileşik **14** diazonyum katyonu üzerinden difenol diester türevine (**15**) dönüştürüldü ve sonrasında bifenil-bisalkil eter türevleri (**16a,b**) elde edildi. Benzer şekilde, bileşik **14** ile bromo alkiloksi-1,1'-bifenil-4-karbonitril türevlerinin (**17a,b**) *O*-alkilasyonu aracılığıyla lineer dimerik siyanobifenil türevleri (**18a,b**) elde edildi. Ayrıca, arilbromo taç eter türevi (**7a**), $PdCl_2(dpff)_2$ katalizörlüğünde bis(pinakolato)dibor reaktifi ile etkileştirilerek aril boronik asit bispinakol ester türevine (**19**), ardından hidrolizlenerek bisfenol türevine (**20**) dönüştürüldü. Bisfenol türevi (**20**) ile bromo hekziloksi-1,1'-bifenil-4-karbonitril türevi (**17b**) ile etkileştirilerek, dimerik siyanobifenil taç eter türevi (**21**) sentezlendi.

Diğer çıkış maddesi, tris(2-aminoetil)amin, Schiff bazı kondensasyonu aracılığıyla 4-hidroksibenzaldehit ile trisfenol türevine (**22**) dönüştürüldü. Trisfenol türevinin (**22**) bromo alkiloksi-1,1'-bifenil-4-karbonitril türevleri (**17a,b**) ile DMF içerisinde etkileştirilmesiyle trimerik siyanobifenil türevleri (**23a,b**) sentezlendi. Hazırlanan bileşiklerin yapıları NMR, FT-IR, DSC, TG ve elementel analiz teknikleri ile aydınlatıldı. Sıvı kristal bileşiklerin, faz dokuları ve faz türleri polarize optik mikroskop aracılığıyla belirlendi.

Anahtar Kelimeler: makromolekül, mezojen, sıvı kristal, taç eter, trimer.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

THE PREPARATION OF NEW ORGANIC LIQUID CRYSTAL COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF THEIR SOME OPTICAL PROPERTIES

Sait MALKONDU

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMISTRY

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet KOÇAK

2013, 202 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Ahmet KOÇAK
Prof. Dr. Mehmet SEZGİN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof. Dr. Abdülkadir SIRIT
Prof. Dr. İbrahim EROL

The present study includes the synthesis, structural characterization and investigation of the liquid crystalline properties of some macromolecules having mesogenic unit ether or not.

Diphenic acid and tris(2-aminoethyl)amine were used as starting materials. Firstly, 4,4'-positions of diphenic acid were brominated. The obtained compound (**2**) was esterified with methyl alcohol and then reduced to a dialcohol derivative (**4**) by $LiAlH_4$. Dibromo crown ether derivatives (**7a,b**) were prepared by the cyclization of the dialcohol derivative (**4**) with tri- or tetra-ethylene glycol p-ditosylate (**5** or **6**). On the other hand, boronic acid derivatives (**10a-f**) were obtained from the reaction of bromoaryl-alkyl ethers (**9a-f**) with n-butyllithium and trimethyl borate after the *O*-alkylation of phenolic compounds (**8a-c**). p-Quaterphenyl crown ether derivatives (**11a-f**) were synthesized by the Suzuki cross-coupling of aryl bromides (**7a,b**) with boronic acid derivatives (**10a-f**) under the catalyzing of $Pd(PPh_3)_4$. Besides, 4,4'-positions of diphenic acid were nitrated. After a dinitro diphenic acid derivative (**12**) was esterified with methyl alcohol, it reduced to a diamino diester derivative (**14**). Compound **14** was converted to a diphenol diester derivative via diazonium cation and then, biphenyl-bisalkyl ether derivatives (**16a,b**) were obtained. Similarly, linear dimeric cyanobiphenyl derivatives (**18a,b**) were obtained by the *O*-alkylation of compound **14** with a bromo alkyoxy-1,1'-biphenyl-4-carbonitrile derivative (**17a,b**). Additionally, an arylbromo crown ether derivative (**7a**) was converted to an aryl boronic acid bispinacol ester derivative (**19**), subsequently to a bisphenol derivative (**20**) by the hydrolysis. Dimeric cyanobiphenyl crown ether derivative (**21**) was synthesized by treating the bisphenol derivative (**20**) with the bromo hexyloxy-1,1'-biphenyl-4-carbonitrile derivative (**17a**).

Tris(2-aminoethyl)amine, another starting material, was converted to a trisphenol derivative (**22**) by the Schiff base condensation with 4-hydroxybenzaldehyde. Trimeric cyanobiphenyl derivatives (**23a,b**) were synthesized by the treating of the trisphenol derivative (**22**) with the bromo alkyloxy-1,1'-biphenyl-4-carbonitrile derivatives (**17a,b**) in DMF. The structures of the prepared compounds were characterized by NMR, FT-IR, DSC, TG and elemental analysis techniques. Textures and phase types of liquid crystal compounds were determined by polarized optical microscope.

Keywords: crown ether, liquid crystal, macromolecule, mesogen, trimer.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Ahmet KOÇAK yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 09101035 numaralı proje ile desteklenmiştir.

İlk olarak bu çalışmanın seçiminde her türlü bilgi ve öneriyle bana yön veren, danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet KOÇAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında zaman zaman değerli fikirlerinden yaralandığım değerli hocalarım Prof.Dr. İbrahim KARATAŞ'a, Prof. Dr. İbrahim EROL'a ve Dr. Begüm TABAKÇI'ya, ayrıca kıymetli çalışma arkadaşım Dr. Serkan ERDEMİR'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımda bana her konuda yardımcı olan ve tezimin hazırlanmasında emeği geçen Arş. Gör. Önder ALICI'ya, Yük. Kim. Nefise KILIÇ'a, Yüksek Lisans Öğrencileri Özer IŞILAR'a, Dilek SARI'ya ve Neslihan ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanmasında katkısı bulunan tüm Kimya Bölümü elemanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca bana büyük sabır gösteren, yardımlarını ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunar ve bu tezi çok kıymetli aileme atfederim.

Sait MALKONDU
KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Sıvı Kristaller 1
1.1.1. Sıvı kristallerin gelişimi 1
1.1.2. Sıvı kristal hal ve özellikleri 4
1.1.3. Ötektik karışımlar 7
1.1.3.1. E7 karışımı 9
1.1.4. Sıvı kristal fazlar 10
1.1.4.1. Termotropik kalamitik sıvı kristaller 13
1.1.4.1.1. Nematik faz 13
1.1.4.1.2. Kiral nematik faz (kolesterik faz) 15
1.1.4.1.3. Simektik fazlar 16
1.1.4.1.3.1. Simektik A fazı 17
1.1.4.1.3.2. Simektik C fazı 17
1.1.4.1.3.3. Kiral simektik C (SmC*) fazı ve altfazları 18
1.1.4.2. Liyotropik sıvı kristaller 21
1.1.5. Molekül şekli, konformasyonal hareketlilik ve izomerlik 22
1.1.6. Sıvı kristallerin uygulamaları 25
1.1.6.1. Sıvı kristal ekranlar 25
1.1.6.2. Sıvı kristal termometreler 27
1.1.6.3. Optik görüntüleme 27
1.2. Taç Eterler 28
1.2.1. Taç eterlerin gelişimi 28
1.2.2. Konak moleküllerin sınıflandırılması 30
1.2.3. Metal iyonlarının taç eterler ile kompleksleşmesi 32
1.2.4. Taç eterlerin sentez metotları 34
1.2.4.1. Aşırı seyreltme tekniği 35
1.2.4.2. İki basamaklı kondensasyon 35
1.2.4.3. Kalıplaştırma etkisi 36
1.2.5. Özellikleri ve uygulamaları 37
1.2.5.1. Faz trasfer katalizi ve anyon aktivasyonu 37
1.2.5.2. Ayırma 38
1.2.5.3. Moleküler tanınma ve ayrıştırma 39

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **40**

2.1. Sıvı Kristal Taç Eterler 40
2.1.1 Molekülün uç kısmına taç eter bağlanmış çubuk biçimli moleküller 41
2.1.2. Molekülün yan kısmına taç eter bağlanmış çubuk biçimli moleküller 43
2.1.3. Taç Eter Merkezli Çubuk Biçimli Moleküller 46
2.1.3.1. Schiff bazları ve azo bileşikleri 47
2.1.3.2. Diazataç eterler 49

2.1.3.3. Tiyotaç eterler 50
2.2. Dimerik, Trimerik ve Dendrimerik Sıvı Kristaller 51
2.2.1. Sıvı kristal dimerler 53
2.2.2. Sıvı kristal trimerler 55
2.2.3. Sıvı kristal dendrimerler 56

3. DENEYSEL BÖLÜM 58

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar 58
3.2. Sentezler 58
3.2.1. Dibromoizosiyanürik asit 59
3.2.2. 4,4'-Dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (2) 59
3.2.3. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (3) 60
3.2.4. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil (4) 61
3.2.5. Trietilen glikol ditosilat (5) 62
3.2.6. Tetraetilen glikol ditosilat (6) 62
3.2.7. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (7a) 63
3.2.8. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (7b) 64
3.2.9. 2-metil-4-brom fenol (8c) 64
3.2.10. 1-Brom-4-hekziloksi benzen (9a) 65
3.2.11. 1-Brom-4-oktiloksi benzen (9b) 66
3.2.12. 1-Brom-2-floro-4-hekziloksi benzen (9c) 66
3.2.13. 1-Brom-2-floro-4-oktiloksi benzen (9d) 67
3.2.14. 1-Brom-2-metil-4-hekziloksi benzen (9e) 68
3.2.15. 1-Brom-2-metil-4-oktiloksi benzen (9f) 68
3.2.16. 4-Hekziloksi benzen boronik asit (10a) 69
3.2.17. 4-Oktiloksi benzen boronik asit (10b) 70
3.2.18. 3-Floro-4-hekziloksi benzen boronik asit (10c) 70
3.2.19. 3-Floro-4-oktiloksi benzen boronik asit (10d) 71
3.2.20. 3-Metil-4-hekziloksi benzen boronik asit (10e) 72
3.2.21. 3-Metil-4-oktiloksi benzen boronik asit (10f) 72
3.2.22. 4,4'-Bis(4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (11a) 73
3.2.23. 4,4'-Bis(3-floro-4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (11b) 74
3.2.24. 4,4'-Bis(3-metil-4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (11c) 75
3.2.25. 4,4'-Bis(4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (11d) 77
3.2.26. 4,4'-Bis(3-floro-4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (11e) 78
3.2.27. 4,4'-Bis(3-metil-4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (11f) 79
3.2.28. 4,4'-Dinitro-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (12) 80
3.2.29. 4,4'-Dinitro-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (13) 81
3.2.30. 4,4'-Diamino-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (14) 82
3.2.31. 4,4'-Dihidroksi-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (15) 83
3.2.32. 4,4'-bis(hekziloksi)-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (16a) 84
3.2.33. 4,4'-bis(oktiloksi)-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (16b) 85
3.2.34. 4'-[(6-bromohekzil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril (17a) 85
3.2.35. 4'-[(8-bromooktil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril (17b) 86
3.2.36. 4,4'-bis[6-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)hekziloksi]-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (18a) 87
3.2.37. 4,4'-bis[8-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)oktiloksi]-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (18b) 88
3.2.38. 4,4'-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaboroloksi)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (19) 89

3.2.39. 4,4'-Dihidroksi-2,2'-bifeno-16-crown-4 (20) 90
3.2.40. 4,4'-bis[6-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)hekziloksi]-2,2'-bifeno-16-crown-4 (21) 91
3.2.41. *N*,*N'*,*N''*-Tris[4-hidroksibenzilidenaminoetil]amin (22) 92
3.2.42. *N*,*N'*,*N''*-Tris(((4-((6-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)hekzil)oksi) benziliden)amino)etil)amin (23a) 93
3.2.43. *N*,*N'*,*N''*-Tris(((4-((8-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)oktil)oksi)benziliden) amino)etil)amin (23b) 94

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 96

4.1. Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu 96
4.2. Bileşiklerin Sıvı Kristal Özellikleri 105

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 118

KAYNAKLAR 120

EKLER 132

ÖZGEÇMİŞ 192

KISALTMALAR

^{1}H NMR	Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans
^{13}C NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
APT	Attached Proton Test
COSY	^{1}H-^{1}H Korrelasyon Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
İTK	İnce Tabaka Kromotagrofisi
TG	Termo Gravimetri
DTG	Diferansiyal Termo Gravimetri
DSC	Differential Scanning Calorimetry
POM	Polarize Optik Mikroskop
Cr	Kristal
N	Nematik
I	Isotropik
Sm	Simektik
Col_h	Hekzaganol silindirik
DMF	Dimetil formamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
EN	Erime Noktası
CH_2Cl_2	Diklormetan
$CHCl_3$	Kloroform
THF	Tetrahidrofuran
$Pd(PPh_3)_4$	Tetrakistrifenilfosfin palladyum(0)
$PdCl_2(dppf)_2$	1,1’-Bis(difenilfosfino)ferrosen-palladyum(II)diklorür

1. GİRİŞ

Sıvı kristaller hem sıvıların hem de katıların özelliklerini taşıyan maddenin bir halidir. Bazı organik malzemeler ısıtıldığında, kristal halden sıvı hale geçerken sadece tek bir faz geçişinden ziyade ara fazları içeren bir dizi geçiş gösterirler. Bu fazların mekanik, optik ve simetrik özellikleri sıvı ve katı halinin özelliklerinin arasındadır. Bu ara fazlar sıvı kristal faz olarak bilinir. Daha uygun bir şekilde mezomorfik (ara form) faz olarak ifade edilebilir. Organik türlerine ilaveten, sürfaktantların misel çözeltisi, ana ve yan zincir polimerler ve çok sayıda biyolojik sistemin sıvı kristal özelliklere sahip olduğu bilinmektedir (De Gennes and Prost, 2001).

Taç eterlerin Pedersen (1967) tarafından keşfi siklik bileşikler kimyasında büyük bir devrim oluşturdu. Bu bileşikler iki karbon atomu yanında heteroatom olarak oksijen, azot ve sülfür atomlarını içeren makrosiklik polieterlerdi. Siklik yapıda oksijen donör atom olarak görev yapar. Bu bileşiklerin keşfi konak-konuk (host-guest) kimyasında yeni bir alan açmıştır. Yirmi yıl içerisinde, bu alana olan ilginin artması ve yapılan çalışmaların birçok farklı alanlara taşınmasıyla birlikte, makrosiklik kimyada üç öne çıkan araştırmacı Cram, Pedersen ve Lehn, Kimya Nobel Ödülünü paylaşmışlardır (Magill, 1990; Dietrich, 1993[a]).

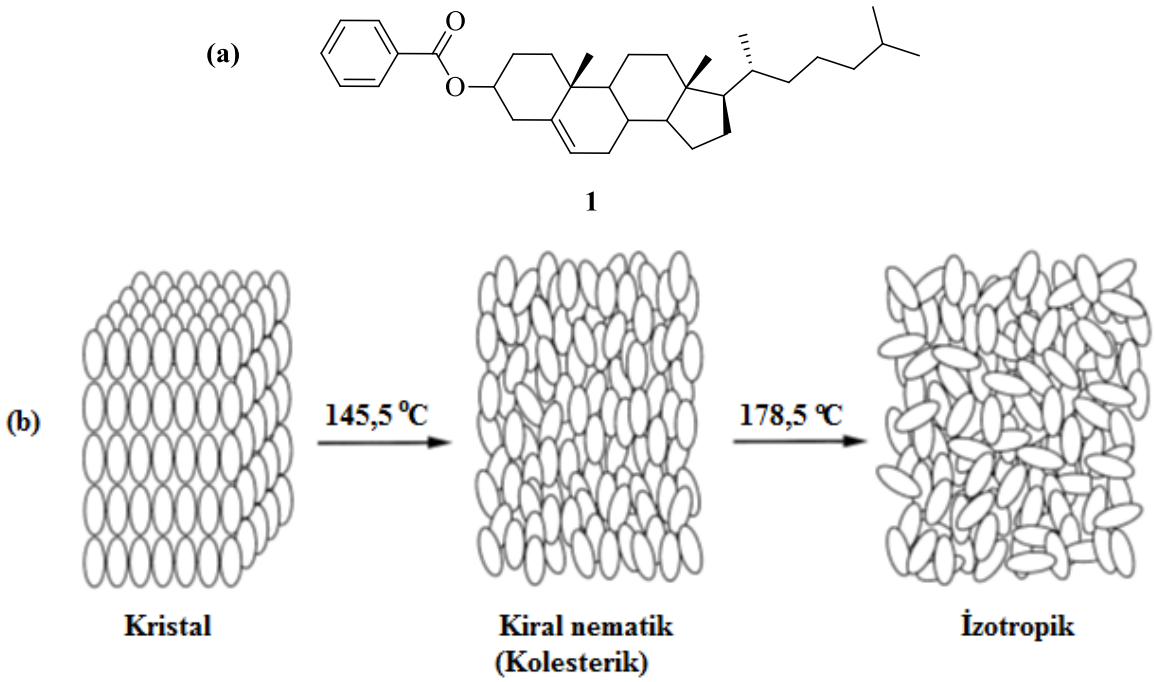
Bu tez çalışmasında, makrosiklik eter halkası içeren ve içermeyen bazı dimer ve trimer moleküllerin sentezi ve onların optik özellikleri araştırılmaya çalışıldı. Öncelikle sıvı kristaller hakkında, sonrasında ise taç eterler hakkında bazı temel bilgilere, özelliklerine, kullanım alanlarına değinildi.

1.1. Sıvı Kristaller

1.1.1. Sıvı kristallerin gelişimi

Ondokuzuncu yüzyıl boyunca araştırmacılar olağan dışı çift erime ve çift kırınım olaylarını belirtmeye başladılar (Kelker ve Knoll, 1989). 1855 yılında Virchow (1853) sinir lifi miyelin ile çalıştığı esnada böyle bir keşif yaptı, ardından Mettenheimer (Kelker ve Knoll, 1989) çift kırınım olayını rapor ederken, Heintz (1855) 52,0 ^{o}C'de stearinin bulanık bir sıvıya daha sonra 58,0 ^{o}C'de opak, 62,5 ^{o}C'de berrak bir sıvıya eridiğini fark etti. Bu gözlemler sıvı kristal maddelerin keşfini başlattı. Bir botanikçi olan Reinitzer 1888 yılında (1888; 1989), kolesteril benzoatın (Şekil 1.1.1a) 145,5 ^{o}C'de

bulanık, ancak tamamen akışkan bir sıvıya erdiğini ve ardından 178,5 ^{o}C'de aniden berraklaştığını fark etti.

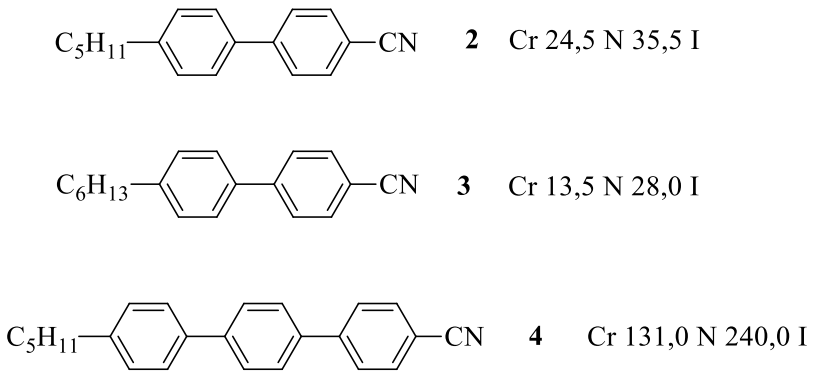


Şekil 1.1.1. (a) Kolesteril benzoatın kimyasal yapısı, **(b)** kolesteril benzoatın sıcaklıkla değiştirdiği fazların şematik gösterimi

Reinitzer bu bileşiğin olağan dışı erime davranışını fark ettiğinde, polarizasyon mikroskobunu geliştiren fizikçi Lehmann ile temasa geçti. Lehmann bileşiğin katı ve sıvı fazlardan meydana geldiği olasılığını eleyerek, maddenin başka bir fazını sergilediğini önerdi. Lehmann (1889) ardından sıvı kristallller terimi olacak, akışkan kristaller adında bir makale yayınladı. Bu açıdan doğada birçok akademik çalışma bulunmasına karşın sıvı kristallerde bir ilgınçlik vardı. Bazı araştırmalar gerçekleştirildi ve zamanın en üretken araştırmacısı Vorlander idi. Vorlander sıvı kristallerdeki temel yapı-özellik ilişkisini belirlemeyi hedefleyen çok geniş bir araştırma programı (2000 den fazla bileşik) üstlendi (Sluckin ve ark. 2004; Vill, 1988). Vorlander'in araştırması molekül biçiminin sıvı kristal faz oluşumundaki öneminin anlaşılması, oda sıcaklığı sıvı kristal malzemeler ve muz sıvı kristaller gibi birçok ilginç yeni buluşa neden oldu (Vorlander, 1907; Pelzl ve ark. 2001).

Sıvı kristal teriminin yanlış olduğunu inanan Friedel (1922) mezomorfik terimini ileri sürdü ve 1922 yılında sıvı kristalleri yeniden sınıflandırdı. Optik mikroskop birden fazla mezomorfizm türü olduğunu ortaya çıkardı ve bundan dolayı Friedel hala sıklıkla kullanılan nematik, simektik ve kolesterik terimleri önerdi.

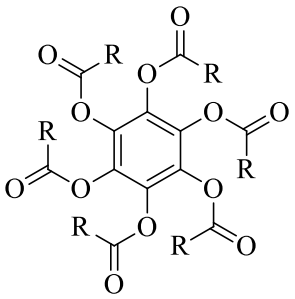
1920 ve 1940 yılları arasında yürütülen ilk X-ray deneyleri mezofaz yapısının belirli bir model sağladığı mezomorfik malzemeler üzerinde yürütüldü (De Broglie ve Friedel, 1923). İkinci dünya savaşının sonunda sıvı kristal araştırma finansmanındaki azalma ve uygulama eksikliğinden dolayı çalışmalar neredeyse ortadan kalktı. 1960 ve 1970'li yıllarda yeni uygulamaların dikkat çekmesinden dolayı yeniden canlandı. Sonrasında, Gray simektik kristalleri sınıflandıran Goodby ile görüntüleme aygıtında kullanılabilen ilk kararlı oda sıcaklığı nematik kristalleri keşfetti (Gray ve ark. 1973; Gray ve McDonnell, 1975; Billard, 1998; Şekil 1.1.2).



Şekil 1.1.2. Görüntüleme aygıtlarında kullanılabilen ilk kararlı sıvı kristal molekülleri

1960 ve 1970'ler boyunca sıvı kristal araştırmalarındaki artış, disk biçimli moleküllerin mezomorfizm sergileyebildiği teorisi ve sıvı kristallerin molekül şekli ile ilgili ileri teorileri de beraberinde getirdi. Backer ve Van der Baan (1937) benzenin hekza-n-alkanoatlarını, Lydon (2007) ve Bunning ve ark. (1982) ise diizobutilsilandiolü sentezledikleri zaman (1957 yılı) bu mezomorfizmi gözlemlediler. Ancak bu bileşiklerin mezomorfik davranışı 1980'li yıllara kadar kabul edilmedi.

Mezomorfik davranış sergileyen ilk disk-biçimli bileşikler 1977 yılında benzenin hekzaesterleri (Şekil 1.1.3) ile çalışan Chandrasekhar'ın (1977; 1979) silindirik mezofaz yapılar oluşturduğunu farketmesiyle birlikte ortaya çıktı. Daha sonra 300.000'den fazla bileşik üzerinde bu şekildeki mezomorfik davranış belirtildi ve bu bileşikler elliden daha fazla farklı çekirdek içeriyordu. Bu araştırmanın büyük bölümü ise son yıllarda gerçekleşmiştir (Bushby ve Lozman, 2002; Kumar, 2006).



5 R:C_4H_9 Cr 106 I
6 R:C_5H_{11} Cr 94,5 I
7 R:C_6H_{13} Cr 80,2 Col_r 86,2 I
8 R:C_7H_{15} Cr 79,4 Col_r 83,6 I
9 R:C_8H_{17} Cr 79,6 (Col_r) 74,7 I
10 R:C_9H_{19} Cr 85,4 I

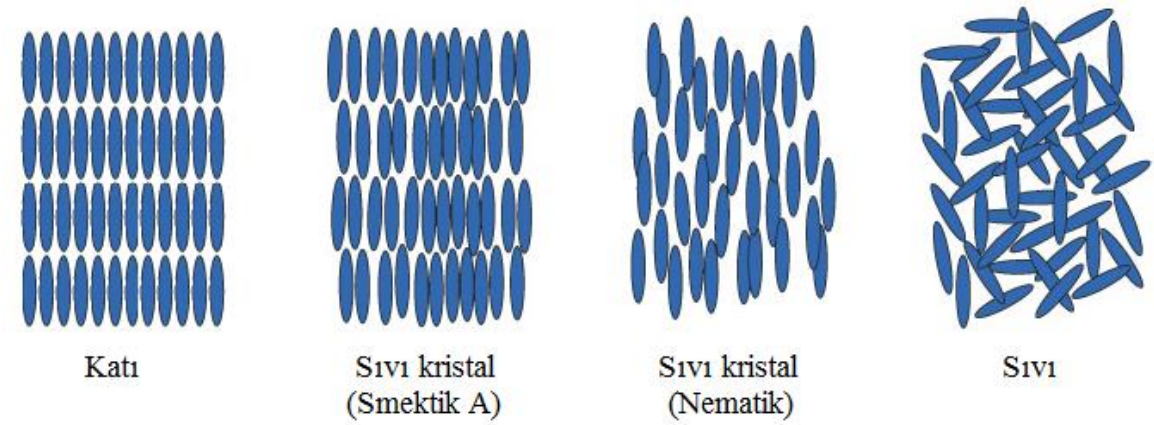
Şekil 1.1.3. Benzenin hekzaester türevleri

1.1.2. Sıvı kristal hal ve özellikleri

Bilindiği gibi maddenin katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç temel hali bulunmaktadır. Bu haller uygun koşullar altında birbirine dönüşebilir. Katı halde (genel olarak kristal hal) atomlar, moleküller veya molekül demetleri kristal bir örgü oluşturarak sık ve düzenli bir biçimde istiflenirler. Yeryüzünde bulunan maddelerin yaklaşık % 95'den fazlası kristal halde bulunur ve oldukça fazla kristal yapı çeşidi bardır. Kristallerin fiziksel özellikleri esas olarak anizotropikliktir. Kristaller sabit bir erime noktasına sahiplerdir (amorf katılar hariç). Maddenin sıcaklığı arttıkça, atomların veya moleküllerin termal hareketlilikleri artar, böylece kristal örgü çözülür ve akışkanlık ortaya çıkar. Bu sıcaklıkta, madde düzenli bir şekle sahip değildir ve katı halde bulunan anizotropik özellikler artık yoktur. Daha sonra madde sıvı hale dönüşür. Atomlar veya moleküller artık düzenli bir hal alamaz, ancak hala birbirlerine sıkıca bağlıdırlar. Sıcaklık artırılmaya devam edildiğinde madde gaz haline dönüşür. Gaz halinde kısa mesafeli düzen yoktur. Moleküller arasındaki etkileşim oldukça zayıftır. Genel olarak sıcaklık artırıldıkça, kristal halde bulunan bir madde önce sıvı, sonra gaz haline dönüşür. İstisnai olarak birkaç madde katı halden gaz haline direkt geçebilir, örneğin iyodun süblimleşmesi. Aynı şekilde gaz halinde bulunan bir madde de katı hale direkt geçebilir. Yukarıda belirtilen maddenin üç temel haline ilaveten plazma hali, amorf katı, sıvı kristal, süper iletken, nötron hali gibi maddenin diğer halleri de doğada bulunmaktadır (Wang ve Zhou, 2004).

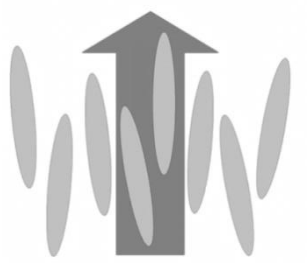
Sıvı kristaller, sıvıların ve kristal katıların arasındaki özelliklere sahip olan kimyasal maddelerdir. Kristal katı ve izotropik sıvı maddeler arasındaki bir düzene sahiplerdir. Kristal halde, konum ve yönelimsel olarak uzun mesafeli düzen varken, sıvı

halde uzun mesafeli düzen yoktur. Aşağıdaki şekilde kristal, sıvı kristal ve sıvı hallerin şematik gösterimi verilmiştir (Şekil 1.1.4).



Şekil 1.1.4. Katı, sıvı kristal ve sıvı fazda bulunan moleküllerin şematik gösterimi

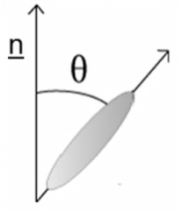
Sıvı kristal durumun ayırt edici özelliği, doğrultu (Şekil 1.1.5) olarak adlandırılan ortak bir eksen boyunca moleküllerin yönlenme eğilimidir. Bu düzene sahip olmayan sıvı faz içerisindeki moleküller için bu durum tam tersidir. Katı halde moleküller oldukça düzenlidir ve çok az hareket özgürlüğüne sahiptirler. Sıvı kristal halin karakteristik yönelimsel düzeni klasik katı ve sıvı fazlar arasındadır ve bu sıvı kristal hal ile beraber kullanılan mezojenik teriminin kaynağıdır.



Şekil 1.1.5. Sıvı kristaller moleküller ve doğrultu.

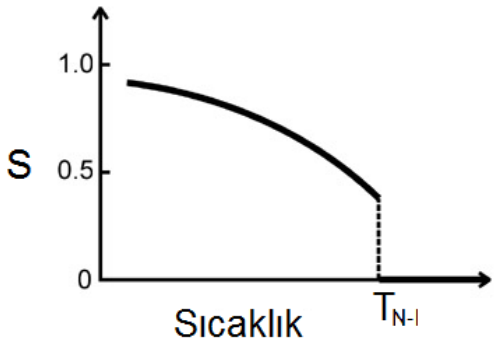
Bir malzemenin kristal veya sıvı kristal halde bulunup bulunmadığını belirlemek güçtür. Kristal malzemeler üç boyutlu uzun mesafe periyodik düzendedirler. İzotropik bir sıvı ise yönelimsel düzene sahip değildir. Katı gibi düzenli olmayan, yine de bir düzen derecesine sahip olan maddeler ise sıvı kristal olarak adlandırılır. Bir malzemede ne kadar düzenlilik olduğunu belirlemek için, düzenlenme parametresi (S) tanımlanmıştır. Düzenlenme parametresi çoğunlukla Eşitlik 1'deki gibi ifade edilir.

$$\text{Düzenlilik parametresi, } S = \frac{3(\cos^2\theta) - 1}{2} \quad (1)$$



Şekil 1.1.6. Sıvı kristal moleküllerin doğrultuya göre yapmış olduğu açı, θ

Teta her molekülün doğrultusu ve uzun ekseni arasındaki açıdır (Şekil 1.1.6). Parantezler numunedeki bütün moleküllerin ortalamasını ifade eder. İzotropik bir sıvıda, cos teriminin ortalaması sıfırdır ve dolayısıyla düzenlenme parametresi sıfıra eşit olur. Mükemmel bir kristal için, düzenlenme parametresi 1,0 olarak değerlendirilir. Bir sıvı kristalin düzenlenme parametresi için tipik değerler 0,3-0,9 arasındadır. Bu değişim nematik bir sıvı kristal malzeme için aşağıda verilmiştir (Şekil 1.1.7).



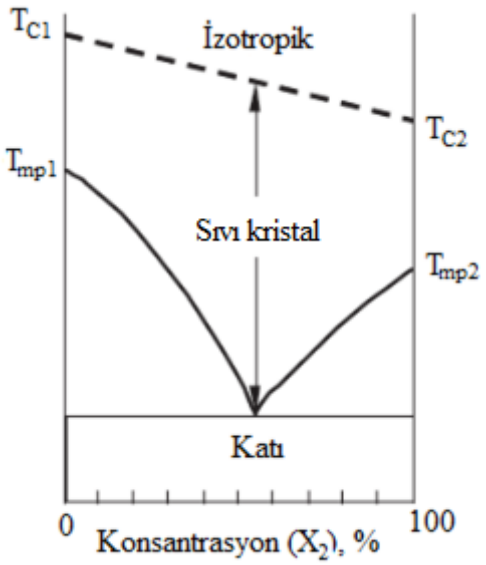
Şekil 1.1.7. Düzenlenme parametresinin sıcaklıkla değişimi

Sıvı kristal moleküllerin doğrultu boyunca yönlenme eğilimi anizotropi olarak bilinen bir duruma yol açar. Bu terim bir malzemenin özelliklerinin ölçüldüğü yöne bağlı olduğu anlamına gelir. Sıvı kristaller anizotropik malzemelerdir ve sistemin fiziksel özellikleri düzenliliğin boyutu ile değişir. Düzenlilik büyük ise, materyal oldukça anizotropiktir. Benzer şekilde, küçük ise materyal o derece izotropiktir.

1.1.3. Ötektik karışımlar

Saf sıvı kristallerin mezofaz sıcaklık aralıkları oldukça sınırlıdır. Bu ve diğer fiziksel sınırlamalar bu malzemelerin pratik kullanımında ciddi eksiklikler meydana getirir. Buna bağlı olarak, saf sıvı kristaller ile hala birçok temel araştırma yapılırken, endüstriyel uygulamalarda, çoğunlukla özel fiziksel ve optik özellikli karışımlar, kompozitler ve özel katkılı sıvı kristaller kullanılmaktadır (Khoo, 2007).

Sıvı kristallerin fiziksel özelliklerini değiştirecek birçok yol vardır. En temel seviyede, bağlar ve atomlar gibi çeşitli kimyasal gruplar üzerinde değişiklik yapılabilir. Buna siyanobifenil homolog serisi *n*CB (*n* = 1, 2, 3, …) iyi bir örnektir. Sentez yoluyla *n* sayısı arttıkça (karbon zincirin uzunluğu), viskozite, anizotropi, moleküler büyüklük ve diğer birçok parametre oldukça değişir. Bu fiziksel özelliklerin bazıları sübstitüsyonla da değişebilir. Örneğin fenil halkasının 2, 3 ve 4 yerlerindeki hidrojen flor veya klor atomu ile yer değiştirebilir. Bu moleküler sentez tekniklerinin yanı sıra, sıvı kristallerin performans özelliklerini oldukça geliştirecek fiziksel işlemlerde bulunmaktadır (Gray ve ark., 1991[a,b]; Wu ve ark. 1991).



Şekil 1.1.8. İkili bir sıvı kristal karışımın ötektik formülasyonunu gösteren faz diyagramı

Yukarıda iki bileşenli bir sıvı kristal karışımın faz diyagramı verilmiştir (Şekil 1.1.8). Birinci ve ikinci bileşenin mezofaz aralıkları sağ ve sol eksenlerde verilmiştir; sırasıyla birinci ve ikinci bileşenler için $T_{mp1,2}$ erime sıcaklığını ve $T_{c1,2}$ berraklaşma

sıcaklığını ifade etmektedir. Yatay eksen ikinci bileşenin molar konsantrasyonunu (X_2) göstermektedir. İkinci bileşenin konsantrasyonu arttıkça, karışımın erime noktası giderek azalmaktadır. Uygun molar konsantrasyonda, karışımın erime noktası bir minimuma ulaşır. Bu bileşimlere göre formüle edilen karışım ötektik karışım olarak ifade edilir. İkinci bileşenin konsantrasyonu bu ötektik noktayı aştıkça, karışımın erime noktası giderek artar. Bu arada, karışımın berraklaşma noktası iki bileşenin lineer bir çakışmasıdır. Yani ötektik bir noktada, karışım en düşük erime noktasına ve muhtemelen en geniş mezofaz aralığına sahiptir (Lee ve ark. 2008).

Ötektik bir karışımın en iyi karışım oranı Schröder-Van Laar Eşitliği (2) ile ifade edilir (Schroder, 1893; Van Laar, 1908):

$$T_{mp} = \frac{\Delta H_i}{\left(\frac{\Delta H_i}{T_i}\right) - Rln(X_i)} \tag{2}$$

bu eşitlikte T_{mp} karışımın erime sıcaklığını (K cinsinden), T_i erime noktasını, ΔH_i erime ısısı entalpisini (cal.mol^{-1}) ve X_i i bileşeninin mol konsantrasyonunu ve R gaz sabitini (1,98 cal.mol^{-1}.K^{-1}) ifade eder. İdeal ötektik bir karışım oluşturmak için Schröder-Van Laar eşitliğinde aşağıdaki varsayımlar yapılır; (*i*) iki bileşen saf halde kristallenir ve karışık kristaller oluşturmaz, (*ii*) ideal karışım fazı sıvı fazdır ve (*iii*) eriyik ve kristal formdaki saf bileşenlerin ısı kapasitelerindeki farklılıklar küçüktür. Eğer bileşik yapıları birbirine az benziyorsa, o zaman eşitlikten hesaplanan erime noktası deneysel verininkine daha yakın olacaktır.

Ötektik bir karışımın berraklaşma noktası (T_c) herbir bileşenin berraklaşma noktasından (T_{ci}) Eşitlik 3'e göre hesaplanabilir

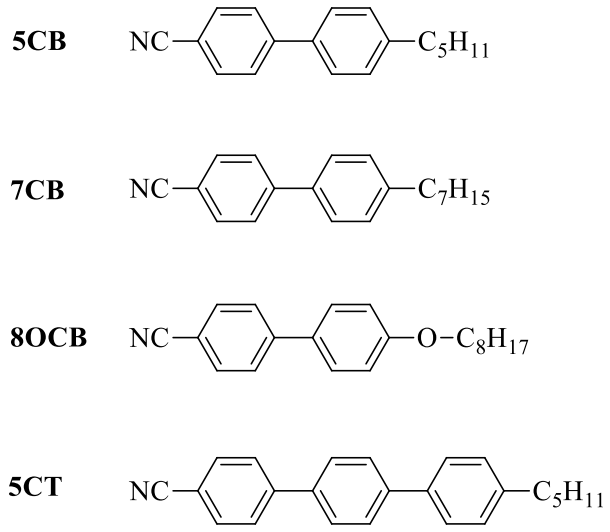
$$T_c = \sum_i X_i T_{ci} \tag{3}$$

Şekil 1.1.8'den görüldüğü gibi, ikili karışımın son berraklaşma noktası her bir bileşenin lineer bir çakışmasıdır. Yüksek T_c'li sıvı kristal bileşikler karışımın T_c'sini geliştirmek için yardımcıdır. Ancak, erime noktası ve ΔH değerinin dikkate alınması gerekir.

Günümüzde kullanılan aygıtlardaki sıvı kristallerin büyük bir kısmı iki veya daha fazla mezojenik maddenin ötektik karışımıdır. Buna örnek olarak dört sıvı kristalin bir karışımı olan E7 (EM Chemicals) verilebilir. E7 nin optik özellikleri, dielektrik anizotropileri ve viskoziteleri her bir bileşenin özelliğinden oldukça farklıdır.

1.1.3.1. E7 karışımı

Ticari Merck E7 karışımı dört bileşenden meydana gelmektedir (Şekil 1.1.9): 5CB (4-siyano-4'-*n*-pentilbifenil), 7CB (4-siyano-4'-*n*-heptilbifenil), 8OCB (4-siyano-4'-*n*-oksioktilbifenil) ve 5CT (4-siyano-4''-*n*-pentil-p-terfenil) (Bedjaoui ve ark. 2004). Faz geçiş sıcaklıkları ve ilgili entalpileri Çizelge 1.1.1'de listelenmiştir.



Şekil 1.1.9. E7 karışımında bulunan dört bileşenin molekül yapıları

Çizelge 1.1.1. E7 karışımında bulunan bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve geçiş entalpileri

Bileşik	**Faz geçişleri**[a]	**ΔH (cal.mol^{-1})**	**İçerik (% mol)**	**İçerik (% w)**
5CB	Cr 24 N 35,3 I	4100	49,60	45,53
7CB	Cr 30 N 42,8 I	6200	28,13	28,74
8OCB	Cr 54,5 S_A 67,5 N 81 I	5900	14,38	16,28
5CT	Cr 131 N 240 I	4100	7,89	9,46

[a] Faz geçiş sıcaklığının birimi ^{o}C.

Çizelge 1.1.1'de listelendiği gibi 8OCB bileşiği nematik faz yanında simektik-A fazına da sahiptir. Dolayısıyla karışım formülasyonları için, Eşitlik 4'de hangi sıcaklık ve erime entalpisinin kullanılacağı hakkında bazı belirsizlikler ortaya çıkabilir. Deneysel gözlemlere göre, az miktarda simektik bileşen içeren bir nematik karışım

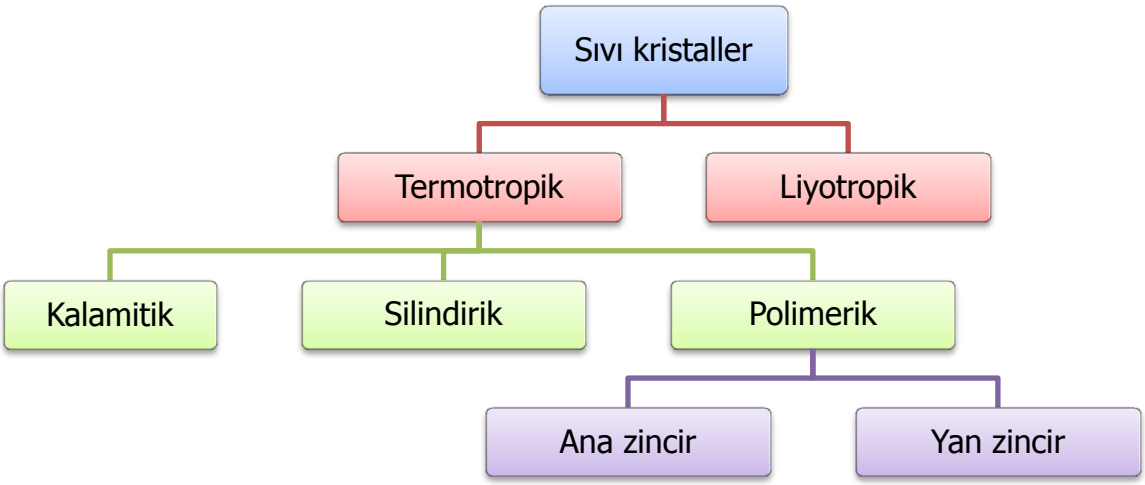
simektik bileşen %20'den az olduğu sürece yalnız nematik faz sergiler. E7 karışımının hesaplanan erime noktası -3 ^{o}C ve berraklaşma noktası 60 ^{o}C'dir. Hesaplamalarda mol konsantrasyonu kullanılır, ancak gerçek karışım formülasyonlarında ağırlıkça yüzde (%w) tercih edilir. Mol konsantrasyonunu ağırlıkça yüzdeye çevirmek için Eşitlik 4'de verilen formül kullanılır.

$$(\%w)_i = \frac{X_i M_i}{\sum_j X_j M_j} \tag{4}$$

M_i her bileşen için ortalama molekül ağırlığını ifade eder.

1.1.4. Sıvı kristal fazlar

Sıvı kristal faz, kristal (katı) ve izotropik (sıvı) haller arasında gözlenen maddenin farklı bir fazıdır. Malzemedeki düzenin derecesine bağlı olarak, birçok sıvı kristal faz çeşidi bulunmaktadır. Sıvı kristaller termotropik ve liyotropik olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar (Şekil 1.1.10). Fazlar arasındaki geçişler sıcaklığa bağlı ise termotropik sıvı kristaller, çözücünün konsantrasyonuna bağımlı ise liyotropik sıvı kristaller olarak ifade edilirler.

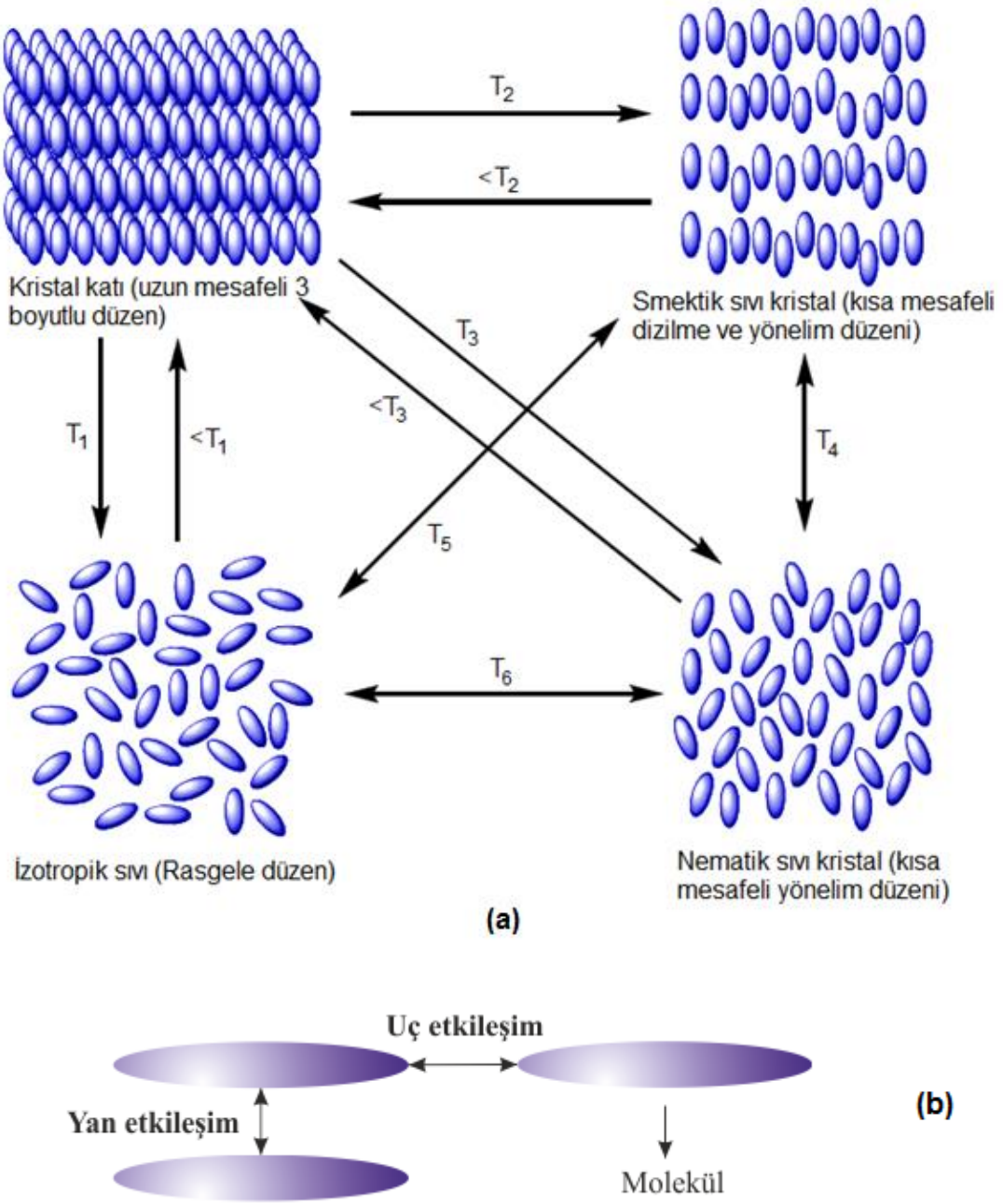


Şekil 1.1.10. Sıvı kristallerin sınıflandırılması

Termotropik sıvı kristallerin dizilme ve yönelme düzen dereceleri sıcaklığa bağlıdır, dolayısıyla katı ve sıvı arasında sınırlı bir sıcaklık aralığında sıvı kristal faz

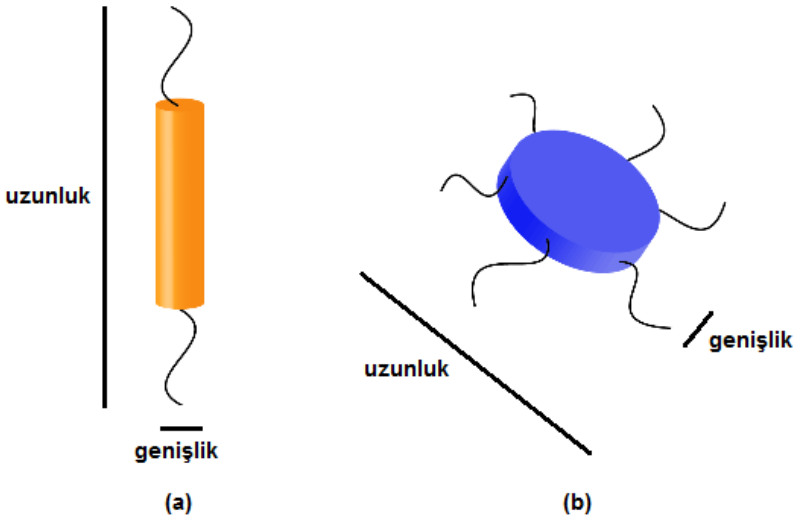
sergilerler. Termotropik sıvı kristaller kalamitik, silindirik ve polimerik olmak üzere üç gruba ayrılır.

Kalamitik bir sıvı kristal genellikle yarı-rijit bir merkez ve esnek uç gruplar içeren çubuk biçimli moleküllerden meydana gelir. Kalamitik sıvı kristaller nematik ve simektik olarak iki gruba ayrılır. Kalamitik bir sıvı kristalin muhtemel faz geçişlerinin bazıları Şekil 1.1.11a'da verilmiştir.



Şekil 1.1.11. (a) Termotropik kalamitik sıvı kristalleri muhtemel faz geçişleri, **(b)** moleküller arasındaki uç ve yan etkileşimler**.**

Eğer bileşik mezojenik değilse, kristal materyal direkt izotropik sıvıya eriyecektir (T_1) ve süper soğumadan dolayı (yarı karalı moleküler durum, kinetik hareketten dolayı moleküller donma noktasında kristal haline geçemez), erime noktasının altındaki bir sıcaklıkta ($<T_1$) kristallenecektir. Isıtıldığında aktarılan enerji moleküllerin yan çekim kuvvetlerinden (T_2, daha kuvvetli yan çekim kuvvetlerinden dolayı) ziyade, uç çekim kuvvetlerini (Şekil 1.1.11b) kıracak kadar yeterliyse, katmanlı bir yapı oluşur (simektik sıvı kristal) ve moleküller aynı yönde statik olarak yönlenir (yönelimsel düzen). Materyal ısıtılmaya devam edildiğinde (T_4) yan çekim kuvvetleri de aşılır ve katmanlı yapı bozulur, ancak yönelimsel düzen durumunu korur (nematik sıvı kristal). Materyal yönelimsel düzenin kaybolduğu (T_6) noktaya kadar ısıtıldığında izotropik sıvı meydana gelir (berraklaşma veya temizlenme noktası). Sıvı kristal geçişler (örneğin T_4, T_5 ve T_6) süper-soğuma işlemine uğramazlar ve böylece tersinir olduğu söylenir (yaklaşık 0,5 ^oC içinde). Her materyal mümkün olan mezofazların hepsini sergilemez, bu nedenle materyal kristal katıdan nematik faza (T_3) direkt geçiş yapabilir veya simektik bir fazdan izotropik sıvıya berraklaşabilir (T_5). Bahsedilen faz geçişleri, hem ısınma hemde soğuma esnasında meydana geliyorsa enantiyotropik, ya ısınma ya da soğuma esnasında meydana geliyorsa, monotropik olarak tanımlanır.



Şekil 1.1.12. Kalamitik **(a)** ve diskotik **(b)** sıvı kristal moleküllerinin uzunluk ve genişliklerinin şematik gösterimi.

Termal davranış yalnızca sıvı kristallerin sıra dışı davranışı değildir. Belirli derecede düzenli (yönelimsel veya dizilme) mezofazın doğasından dolayı, anizotropik sıvı olarak değerlendirilirler. Molekülün kendisi anizotropik olduğundan dolayı,

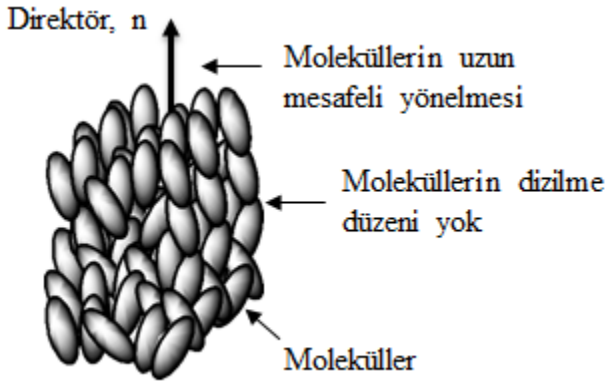
anizotropinin nereden kaynaklandığını anlamak zor değildir. Kalamitik ve diskotik sıvı kristal bileşik örneklerinde moleküllerin uzunlukları ve genişliklerinin önemli derecede farklıdır (uzunluk >> genişlik) (Şekil 1.1.12).

1.1.4.1. Termotropik kalamitik sıvı kristaller

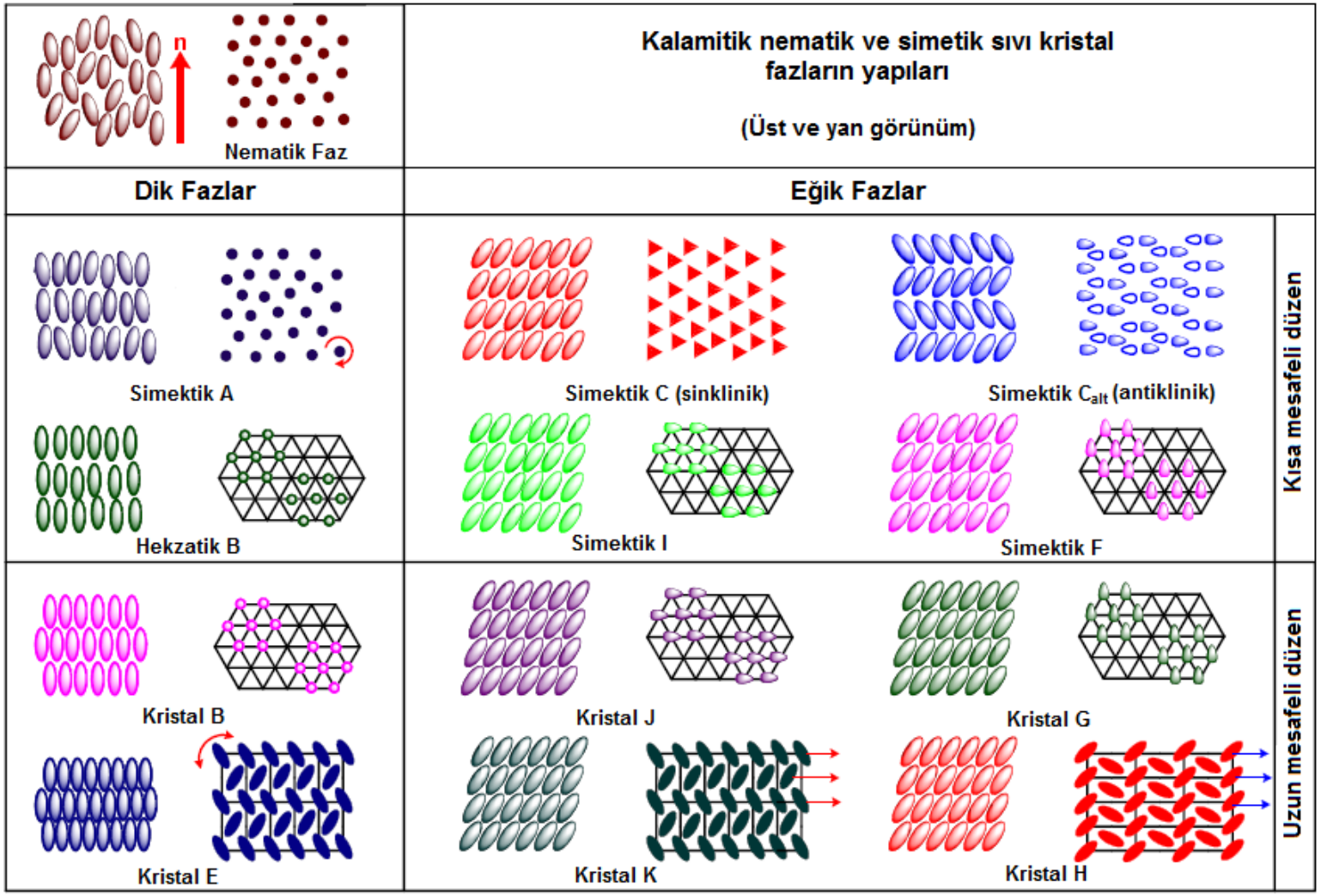
Kalamitik sıvı kristaller keşfedilen ilk termotropik mezojenik materyallerdir ve birden fazla mezofaz türü sergilerler. Aslında katı ve sıvı malzemeler arasında olan malzemeler tarafından sergilenebilen zengin bir polimorfizm özellikleri vardır. Bu mezofazların en çok gözlenenleri nematik ve simektik fazlardır (Şekil 1.1.13) (Collings ve Hird, 1997).

1.1.4.1.1. Nematik faz

Nematik faz, dizilme düzene sahip olmayan ancak aynı yönde yönlenen moleküller ile karakterize edilir. Bu fazda çubuk biçimli moleküller genelde uzun eksenleri aynı yöne bakacak şekilde birbirlerine paralel hizalanma eğilimindedirler (Şekil 1.1.14). Moleküllerin yönlendiği ortalama yön, faz doğrultusu (veya faz direktörü) olarak isimlendirilir ve n sembolü ile gösterilir. Aşağıdaki şekilden görüldüğü gibi, moleküller dikey olarak yönelmiş ancak özel bir düzen ile hizalanmamışlardır. Nematik fazdaki düzenlenmenin tek eksenli doğasından dolayı, sadece bir nematik faz mümkündür (Collings ve Hird, 1997).



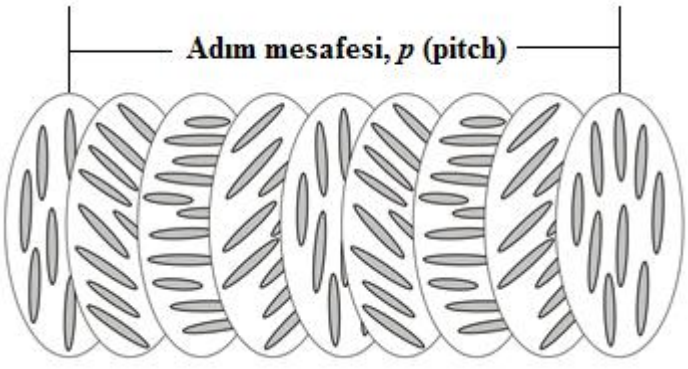
Şekil 1.1.14. Nematik mezofazın şematik gösterimi



Şekil 1.1.13. Kalamitik nematik ve simektik faz yapılarının şematik gösterimi (Gray and Goodby, 1984)

1.1.4.1.2. Kiral nematik faz (kolesterik faz)

Kiral nematik faz, kendisi kiral olan veya küçük miktarlarda kiral moleküllerle katkılanan materyallerde gözlenir. Kolesterik bir sıvı kristalin yapısı Şekil 1.1.15'de şematik olarak verilmiştir. Nematik faza benzer şekilde, doğrultunun paralel düzenlendiği moleküllerden meydana gelir. Kolesterik sıvı kristaller moleküller katman halinde düzenlenirler. Her bir katman içinde, moleküller nematik sıvı kristallerde olduğu gibi birbirine paralel halde hizalanır. Moleküllerin uzun eksenlerinin katman düzlemine paralel olması sebebiyle, moleküler katmanlar çok incedir. Kolesterik yapının özel bir yönü ise, her bir katmandaki doğrultunun (*n*) komşu tabakanın karşılık gelen doğrultusundan biraz farklı yönde olmasıdır. Bu fark ardışık katmanlar boyunca artar, böylece sarmal bir yapı meydana gelir. Moleküllerin asimetrisi, doğrultunun kendiliğinden az ve kademeli olarak dönmesine neden olur. Doğrultunun bir tur dönüşü tamamladığı mesafe, adım mesafesi (pitch, *p*) olarak tanımlanır. Sarmal yapıdan dolayı optik dönme, seçimli yansıtma ve iki renkli dairesel polarlanma gibi ilginç durumlar ortaya çıkar (Kawamoto, 2002). Bu özellikler kolesterik sıvı kristalleri ticari olarak kullanışlı malzemeler yapar. Kolesterik fazın polarizasyon mikroskobu altında sergilediği tipik doku parmak izi dokusudur. Bu doku kolesterik bir sıvı kristalin adım mesafesini direkt olarak ölçmek için oldukça kullanışlıdır. Küçük adım mesafeli olanlar simektik A sıvı kristallerin de karakteristiği olan fokal konik doku sergiler (Demus ve Richter, 1978).



Şekil 1.1.15. Adım mesafesinin şematik gösterimi

Seçimli yansıtma olayı sıvı kristaller görüntüleme aygıtlarında kullanılmadan önce de ticari uygulamalarda kullanılıyordu. Sarmal yapının adım mesafesi (*p*) görünür

ışığın dalga boyu mertebesindedir. Sarmal eksen yönünden gelen beyaz ışık demeti iki polarize demete yarılır: biri dairesel sağ polarizasyonlu, diğeri dairesel sol polarizasyonludur. Sarmal dönme gibi aynı yönde polarizasyon döngüsüne sahip ışık, yüzey sonunda seçimli olarak yansır; zıt polarizasyon döngülü ışık ise iletilir. Bragg bağıntısını (Eşitlik 5) kullanılarak, bir sıvı kristal filmin ışığı yansıttığı ve göründüğü renk bulunabilir.

$$\lambda = p\left(2\left(n_{paralel}^2 + n_{dik}^2\right)\right)^{1/2} \tag{5}$$

n_{paralel} ve n_{dikey} sırasıyla molekülün uzun eksenine paralel ve dik refraktif indekslerdir. Adım mesafesi (p) sıcaklıkla değişebilir ve dolayısıyla sıcaklıkla filmin rengi de değişir. Genel olarak sıcaklık arttıkça adım mesafesi küçülür ve yansıtılan ışık daha kısa boyuna kayar. Fergason ve grubu sıcaklığı tespit etmek üzere objelerin yüzeyine uygulanabilen esnek filmler ve bantlar üretmiştir. Bu filmleri, damar ve arterlerin yerini belirlemek için deriye ve bozuk yerleri tespit etmek için elektronik devre kartlarına uygulamışlardır (Fergason, 1964).

1.1.4.1.3. Simektik fazlar

Simektik faz, sıvı kristal materyallerin bir başka mezofazıdır. Simektik fazlar nematik fazdan daha düzenlidir ve genellikle nematik fazın altındaki sıcaklıklarda oluşurlar. Bu fazdaki moleküller nematik halde bulunmayan dizilme düzeni (pozisyon alma) sergilerler. Simektik halde, moleküller nematiklerin genel yönelimsel düzenini korurlar, ancak tabakalar halinde düzenlenmeye eğilimlidirler. Belirli bir katmanda tüm moleküllerin uzun eksenleri birbirine paralel ve katman düzlemine diktir. Katmanlar birbirleri üzerinde kayma ve hareket etmede serbesttirler (Kawamoto, 2002).

Katmanlı simektik faz, bileşen moleküllerin düzlem içi dizilme düzeni ve katman düzlemine göre moleküllerin uzun eksenlerinin eğik yönelme düzenine göre dört gruba ayrılırlar. Bu iki grup dizilme düzeninin boyutu ile birbirinden ayrılır.

Örneğin simektik A ve hekzatik B fazları moleküllerin yalnız kısa mesafeli dizilme düzenine sahip olduğu simektik sıvı kristallerdir, aksine kristal B ve kristal E fazları moleküllerin üç boyutlu uzun mesafeli dizilme düzenine sahip simektiğe benzeyen yumuşak kristal formlarıdır. Diğer iki sınıf ise moleküllerin katman

düzlemine doğru eğilmesiyle ayrılabilir. Simektik C, simektik I ve simektik F fazlarında, moleküller kısa mesafeli yönelimsel düzen sergiler, aksine kristal G, kristal H, kristal J ve kristal K fazlarında, moleküller uzun mesafeli üç boyutlu düzene sahiptirler. Dolayısıyla, simektik A, C, C_{alt}, B_{hex}, I ve F fazları temel simektik sıvı kristallerdir, aksine B, E, G, H, J ve K kristal fazlardır.

1.1.4.1.3.1. Simektik A fazı

Simektik mezofazların arasında en düzensiz olanıdır ve iki boyutlu bir sıvı olarak düşünülebilir (Baron, 2001). Bu fazda, moleküller tabakalar halinde düzenlenmiştir, moleküller uzun eksenleri etrafında dönmede serbesttirler ve doğrultu katmanların içerisinde hiçbir özel dizilme düzenin olmadığı simektik katmana diktir (Şekil 1.1.16). Böylece tabakalar birbiri üzerinde kayabilir. Bir molekül diğer simektik fazların yanında SmA fazı sergiliyorsa, SmA fazı daima daha yüksek sıcaklıkta gözlenir (Collings ve Hird, 1997). Polarizayon mikroskobunda SmA fazı fokal konik ve fan dokuları gösterir (Demus ve Richter, 1978).

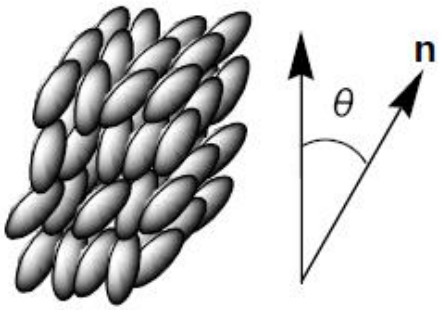


Şekil 1.1.16. Simektik A mezofazının şematik gösterimi

1.1.4.1.3.2. Simektik C fazı

Simektik C mezofazının yapısı simektik A fazına benzer, ancak tabakalardaki moleküller tabaka normaline göre belirli bir açıyla eğik dururlar (Şekil 1.1.17). SmC fazının tabaka boşluğu eğilme açısından dolayı, karşılık gelen SmA fazınınkine kıyasla daha küçüktür. Eğilme açısının büyüklüğü her bir tabakada aynıdır, ancak eğilme yönü tabakalar arasında rasgele değişir (Baron, 2001). Ayrıca, eğilme açısı sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklık arttıkça eğilme açısı azalır, böylece bir materyal hem SmA hem de SmC

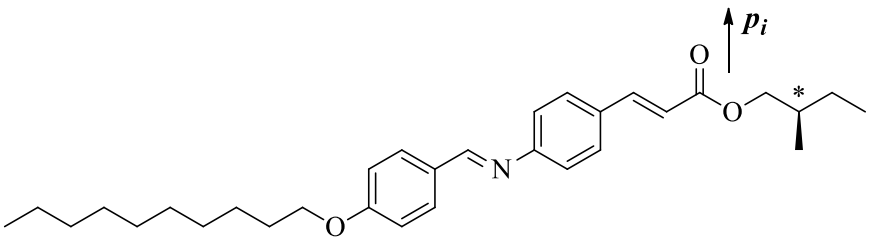
fazları sergileyebilir (Chandrasekhar, 1992). Sıcaklık azaldıkça, açı artar ve tabaka boşluğu azalır. Her tabaka içerisinde dizilme düzeni olmadığından iki boyutlu bir sıvı olarak değerlendirilir. Simektik C bazen Schlieren dokusu sergiler. Ayrıca tabakalı yapıdan dolayı fokal konik doku sergiler (Demus ve Richter, 1978).



Şekil 1.1.17. Simektik C (SmC) mezofazının şematik gösterimi

1.1.4.1.3.3. Kiral simektik C (SmC*) fazı ve altfazları

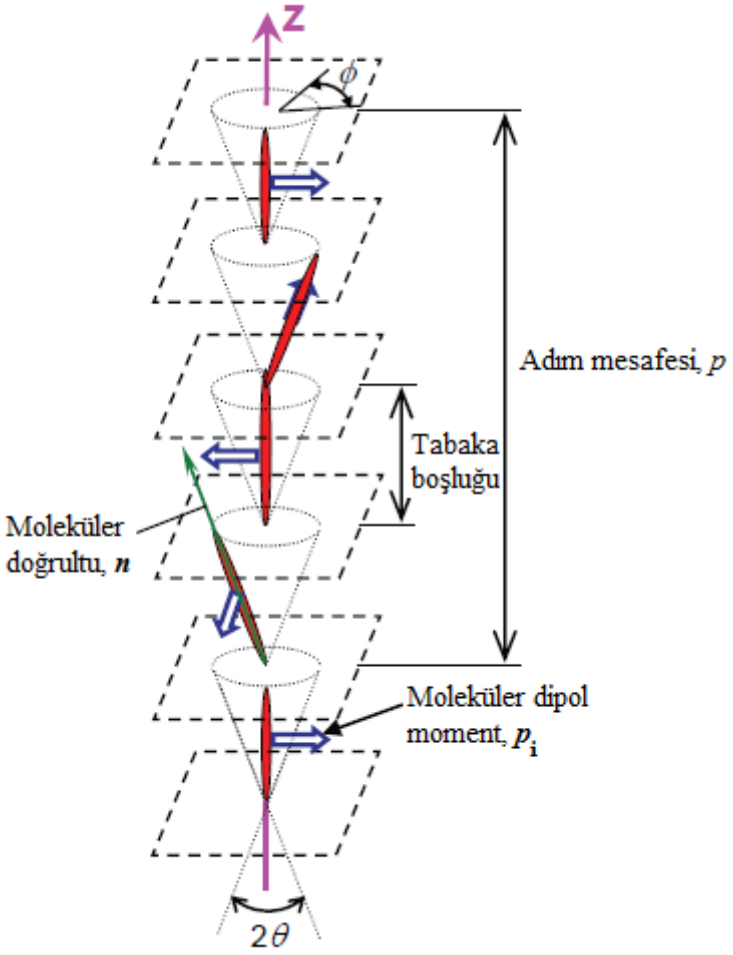
Meyer ve ark. (1975) yılında yapılan sıvı kristal kongresinde kiral moleküllerden oluşan eğik yapılı bütün simektik fazların ferroelektik özellikler gösterdiğini ileri sürmüştür. Meyer'in fikrini gerçekleştirdiği ilk bileşiğin yapısı Şekil 1.1.18'de verilmiştir.



Şekil 1.1.18. (S)-(-)-p'-desiloksibenziliden p'-amino 2-metilbutil sinnamat (DOBAMBC) bileşiğinin kimyasal yapısı

Ferroelektrik bir sıvı kristal, kendiliğinden polarlanma gibi ferroelektrik özellik sergileyen en az bir kiral simektik faza sahip bir bileşik veya karışımdır. Kiral simektik fazda, doğrultu tabaka normaline göre eğilerek bir açı yapar. Bu açı tabakadan tabakaya geçtikçe döner ve sarmal bir yapı meydana gelir. Bir başka deyişle, SmC* fazının doğrultusu paralel değildir veya tabakalara diktir ve bir tabakadan diğerine geçtikçe döner.

DOBAMBC molekülü asimetrik bir karbon atomu içerirken, yan –C=O grubu çapraz bir dipol moment sağlar. Molekülün diğer ucuna oksijen atomu aracılığıyla eklenen alifatik zincir nispeten uzundur ve bu uzunluk SmC fazının oluşumunu destekler.



Şekil 1.1.19. Kiral simektik C (SmC*) sıvı kristalin sarmal yapısı. Moleküler dipol moment (p_i) her zaman doğrultuya (n) diktir ve koninin tabaka çeper düzlemi ile kesişme dairesine teğettir. Azimutal açı koordinat z paralelinin tabaka normaline fonksiyonudur, eğilme açısıdır.

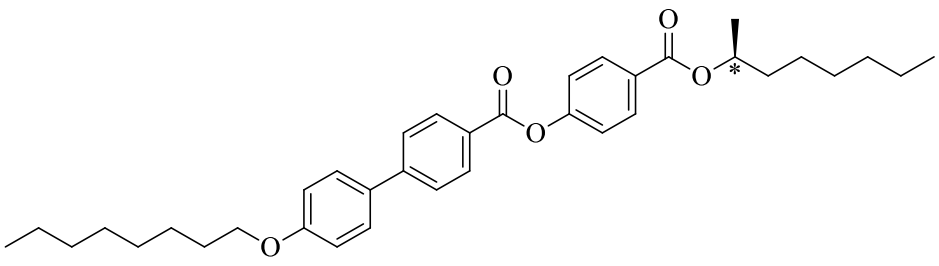
Bu fazda uzun mesafeli düzen olmaksızın moleküller birbirlerinin üzerinde kayabilen akışkan tabakalar halinde düzenlenirler. Moleküller ortalama olarak tabaka normaline göre bir θ açısıyla eğilirler. Faz optik olarak çift eksenlidir. SmC* fazının moleküler yapısı Şekil 1.1.19'da verilmiştir. Her tabaka klasik SmC fazınınkine benzer, ancak kirallikten dolayı doğrultuya (***n***) ve eğilme yönüne dik, tabaka içi bir dipol moment meydana gelir. Kiral olan moleküller kiral olmayan moleküllerin aksine uzun eksenleri etrafında serbestçe dönemezler. Kiral merkez, moleküler dönmeye sterik engel

oluşturur. Moleküllerin rasgele baş-kuyruk düzeninden dolayı, dipol momentin tabaka içi bileşeni olduğu gibi kalır ve tabaka dipol momenti meydana getirir ***P***.

Kiralliğin bir başka yönü ise doğrultunun ve dolayısıyla dipol moment doğrultusunun ***P*** tabaka normali etrafında dönmesidir. Sarmal yapı moleküllerin kiralliğine bağlı olarak sağlak veya solak olabilir. Sarmal üst yapının oluşmasından dolayı, kendiliğinden polarlanma sarmalın bir adım mesafesi (***p***) içinde sıfıra denk gelir ve materyal apolar olarak görünür.

Harici bir elektrik alanında lokal polarlanma (P), uygulanan alanın yönüne doğru düzenlenir böylece sarmal yapı çözülür. Alternatif elektrik alanında, tipik bir ferroelektrik anahtar akımı, ayrıca elektrooptik tepki gözlenir. Nispeten hızlı olan bu etki, teknik uygulamaların temelini oluşturur (Pirkl ve Glogarova, 2011).

MHPOBC (Şekil 1.1.20) 1986 yılında Japon bir grup tarafından bulunan ilk antiferroelektrik sıvı kristaldir (Chandani ve ark., 1989; Hiraoke ve ark., 1990). Burada doğrultu her zaman tabaka düzlemindedir ve polarlanma vektörü ona diktir. Ardından gelen tabakalarda doğrultu ve dolayısıyla polarlanma vektörü de zıt yönlerde yer alır. Böylece aşağı ve yukarıyı gösteren polarlanma vektörlerinin eşit sayılı olmamalarından, çözük yapı (sarmal olmayan) için bile kendiliğinden polarlanma ortalamasını sıfıra getirir. Bu yapı bu faza kuvvetli bir elektik alanı uygulandığı zaman tabaka düzeni bozulur ve faz normal ferroelektrik faza geri döner.



Şekil 1.1.20. 4-(1-Metil-heptiloksikarbonil)-fenil 4'-oktiloksi-bifenil-4-karboksilat (MHPOBC) bileşiğinin kimyasal yapısı

Antiferroelektrik fazların değişiminde üç faz meydana gelir; bir antiferrolelekrik ve iki ferroelektrik faz (Cava ve ark., 1987). Bu üç kararlı değişim belirli bir elektrik alanında meydana gelir ve böylece keskin değiştirme eşik voltajı, görüntüleme uygulamalarında kullanışlı olabilir. Ferroelelektrik SmC* fazının yapısı sarmalın her 360^{o} dönüşünde tekrarlanır, aksine antiferroelektrik fazın sarmal yapısı her 180^{o} lik dönüşte tekrarlanır. Dolayısıyla, faz nispeten kısa adım mesafesine sahiptir ve bu

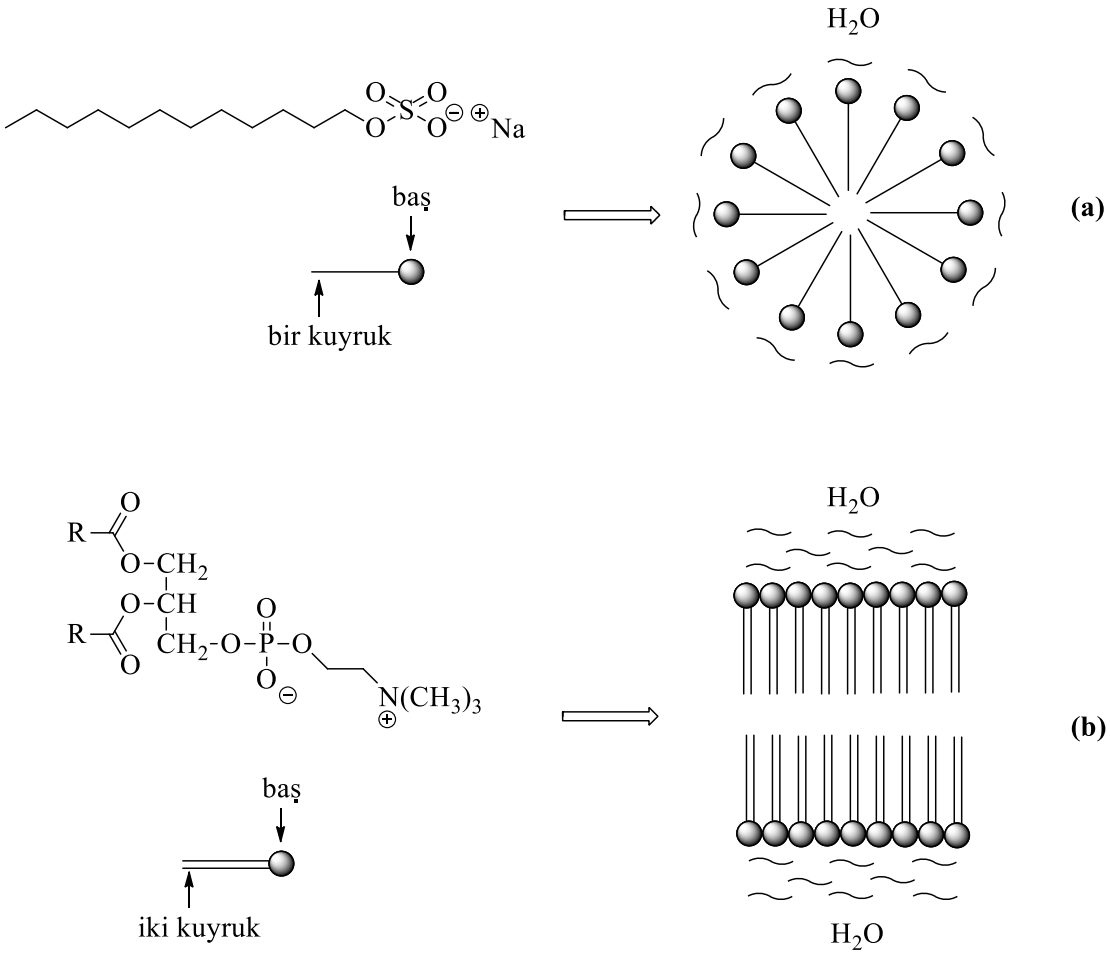
mesafe sıcaklık değiştikçe önemli derecede değişir. Ferrielekrik fazda zıt polarlanmış tabakaların sayısı eşit değildir. Tabakaların istiflenmesi, iç içe geçmiş iki alt örgü şeklindedir. Ardışık tabaka yapıları vardır, örneğin, iki tabaka sağa, biri sola eğiktir. Fazın tamamında bu düzen kendini tekrar eder. Böylece, ferrielektrik faz ölçülebilen bir polarlanmaya sahiptir. Ferro, antiferro ve ferrielektrik kiral SmC fazları arasındaki fark Şekil 1.1.21'de görülmektedir.



Şekil 1.1.21. Ferro-, antiferro-, ferri-elektrik SmC* fazlarının yapıları.

1.1.4.2. Liyotropik sıvı kristaller

Liyotropik sıvı kristaller amfifilik bir bileşiğin bir çözücü içerisinde çözündüğü iki bileşenli sistemlerdir. Dolayısıyla, liyotopik mezofazlar konsantrasyona ve çözücüye bağlıdır. Amfifilik bileşikler hidrofilik polar bir baş kısım ve hidrofobik bir kuyruk gibi iki farklı birimle karakterize edilirler (Şekil 1.1.22). Bu tür bileşiklere örnek olarak, sabunlar ve hücre membranlarında bulunan çeşitli fosfolipitler verilebilir (Belloni, 2002). Misel oluşması, çözücü ve polar gruplar arasındaki çekim kuvveti ile çözücü ve hidrofob gruplar arasındaki itme kuvvetlerine bağlıdır. Buna hidrofobik etki adı verilir. Bu etkiyle, baş gruplar bir arada, kuyruk kısımları da bir arada toplanırlar. Bunun sonucu, çözücü miktarına bağlı olarak izotrop ya da anizotrop çözeltiler oluşur. Sıvı kristal fazın kararlılığı, sıcaklıktan daha çok çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Bu tür moleküller sadece bir çözücü ile karışıtırıldığında sıvı kristal özellik gösterir. Bu maddeleri termotropik sıvı kristallerden ayrımak için liyotropik sıvı kristaller denmiştir.

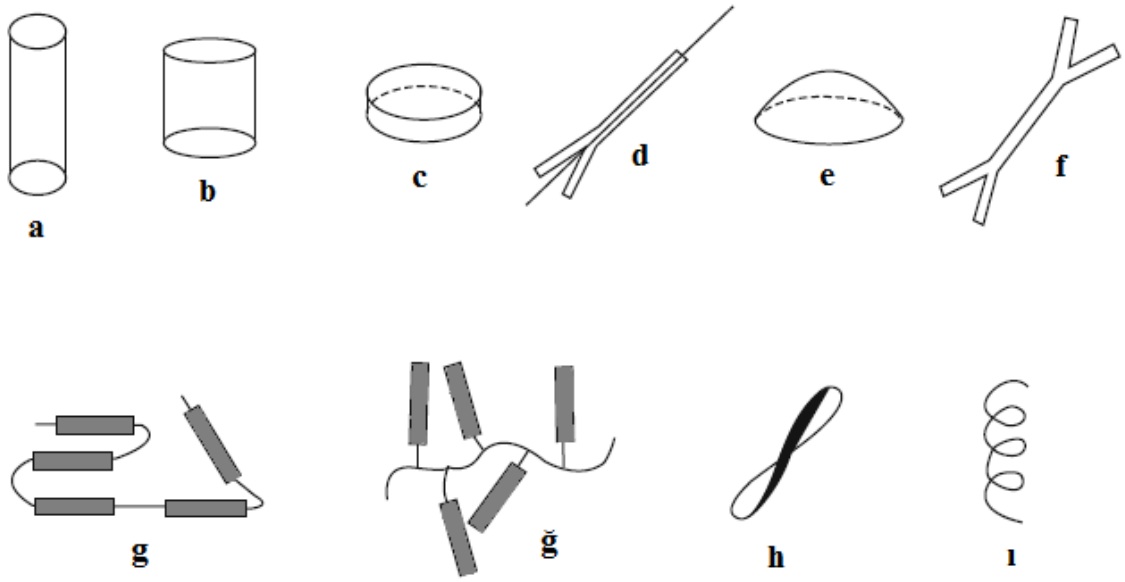


Şekil 1.1.22. Sodyum dodesilsülfatın misel oluşturması **(a)**, fosfolipitlerin liyotropik sıvı kristal çift katmanlı yapı oluştuması **(b)**.

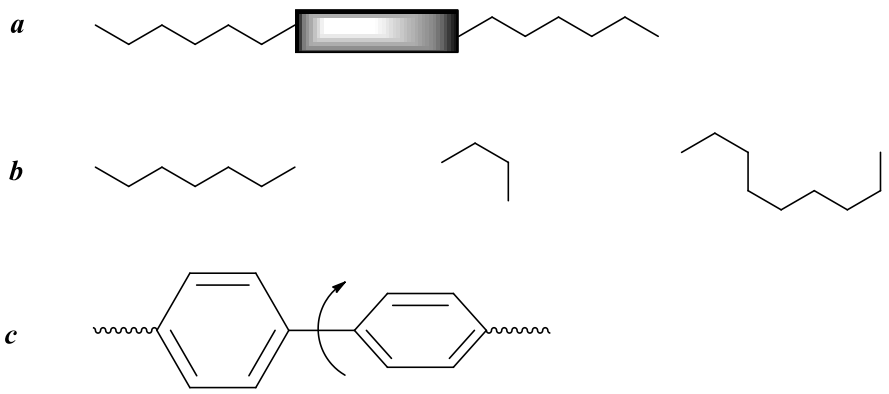
1.1.5. Molekül şekli, konformasyonal hareketlilik ve izomerlik

Çok sayıda organik molekül sıvı kristal faz oluşturabilir. Bu moleküller mezojen olarak isimlendirilirler ve kimyasal açıdan farklı sınıflara ayrılırlar (Gray, 1962). Mezojenik moleküllerin karakteristik türleri Şekil 1.1.23'de verilmiştir. Bu şekiller arasında fiziksel araştırmalar ve teknolojik uygulamalar için oldukça popüler olan çubuk, levha, disk, sarmal şekiller ve ayrıca anazincir, yanzincir polimerler bulunmaktadır. Son zamanlarda muz veya eğik şekilli moleküller ve dendrimerlere de oldukça sık rastlanmaktadır (Hall ve ark., 1997).

Rijit çubuk (Şekil 1.1.23a), levha (b) ve disk (c) biçimli moleküller konformasyonel serbestlik derecesine sahip değillerdir. Teorik tartışmalar ve mezofaz yapısının bilgisayar simülasyonları için oldukça uygundurlar.



Şekil 1.1.23. Mezojenik moleküllerin farklı formları: (a) çubuk, (b) levha veya tuğla, (c) disk, (d) çatalkuyruk, (e) çanak, (f) çift çatalkuyruk, (g) ana zincir polimer, (ğ) yan zincir polimer, (h) pervane ve (ı) yay.

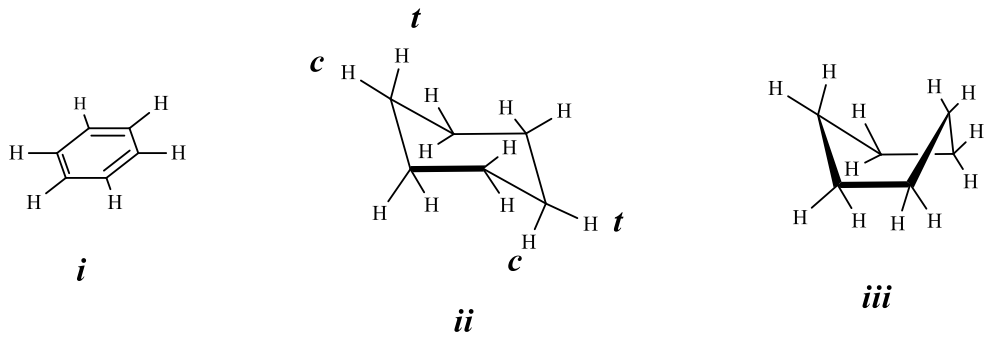


Şekil 1.1.24. Rijit olmayan mezojenik moleküller için farklı serbestlik dereceleri: (***a***) esnek kuyruklu moleküller, (***b***) esnek zincirlerin trans-, cis- ve trans-cis tümleşik izomerliği, (***c***) bifenil biriminin dönme izomerliği.

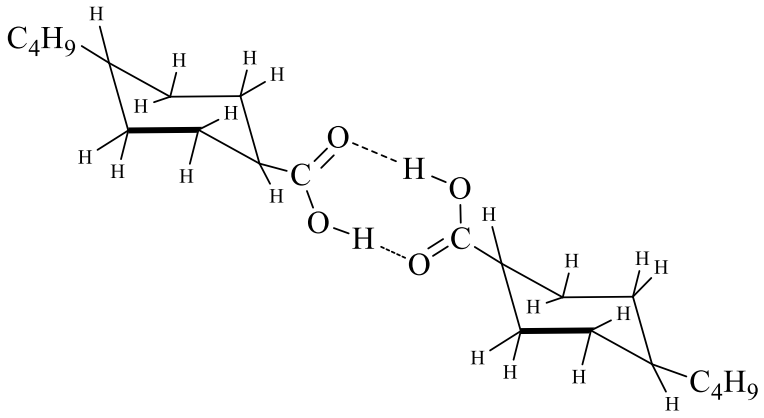
Şekil 1.1.24a'da tabakalı sıvı kristal fazların oluşumunu kolaylaştıran esnek kuyruklu (hidrokarbon zincirleri) çubuk (veya disk) biçimli moleküller şematik olarak gösterilmiştir. Esnek moleküler parçaların konformasyonel serbestlik derecesine bir örnek cis-trans izomerliğidir (Şekil 1.1.24b). Dönme izomerliği ise başka bir örnektir. Bifenil biriminin tek bağ etrafında iç dönmesi Şekil 1.1.24c'de şekillendirilmiştir.

Aynı kimyasal yapıya sahip bir molekül farklı atomik konfigürasyonlarda bulunabilir (Blinov and Chigrinov, 1993). Böylece mezojenik veya mezojenik olmayan farklı stereoizomerler oluşturur. Buna önemli bir örnek bütün bağ açılarına sahip

siklohekzan molekülüdür (Şekil 1.1.25). Siklohekzan, konjüge tek ve çift bağlar içeren düzlemsel benzen molekülü ile kıyaslandığında ya sandalye ya da kayık formu alabilir. Dahası, siklohekzan molekülü başka bir izomerliği ortaya çıkarır. Simgeler (*t* ve *c*) ile işaretlenen hidrojen atomları en uzun molekül eksenine göre eşit yerde değildirler: sadece trans-pozisyonları bu eksenle uyumludur. Farklı pozisyonlardaki atomların farklı kimyasal reaktifliğe sahip olduğu bilinmektedir. Örneğin, -COOH grubu siklohekzan birimine trans-pozisyonunda eklenebilir. Daha sonra, kimyasal bir reaksiyondan ötürü, sandalye CH yapısının trans-pozisyonlu o grup ile kombinasyonu sıvı kristal oluşumu için daha uygun olan uzun bir yapı meydana getirir (Şekil 1.1.26). Uzun dimerler karboksilik asit grupları arasında hidrojen bağı yapabilir.



Şekil 1.1.25. (***i***) Rijit benzen molekülü, siklohekzan molekülünün (***ii***) sandelye, (***iii***) kayık formları.



Şekil 1.1.26. Hidrojen bağının siklohekzan karboksilik asit moleküllerinin dimer yapı oluşturmasındaki rolü

1.1.6. Sıvı kristallerin uygulamaları

1.1.6.1. Sıvı kristal ekranlar

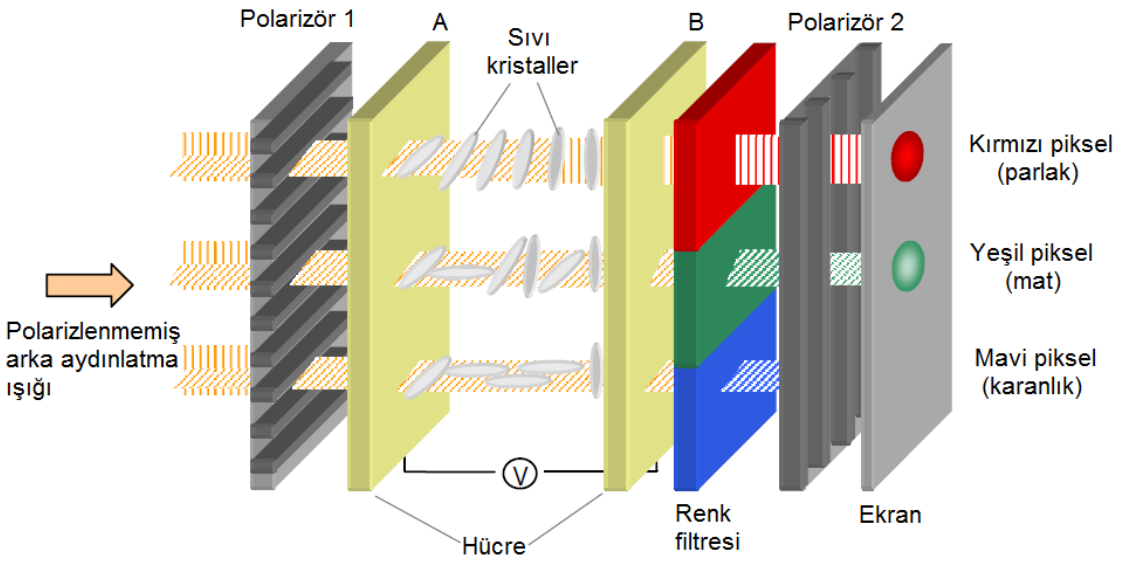
Sıvı kristal teknolojisinin en yaygın uygulaması, sıvı kristal ekranlardır (LCD). Bu alan endüstride multi-milyon dolar ölçeğinde büyümüştür ve bu alanda birçok önemli bilimsel keşif yapılmıştır. Düz panel ekranlarda kullanılan ticari sıvı kristaller ışık yaymazlar. Yönlenmelerine bağlı olarak, arka aydınlatma kaynağından gelen ışığı keser veya iletirler. Bu yetenek bütün sıvı kristal ekranlarda kullanılan temel özelliktir. Dijital bir saatteki iki tonlu ekran (gri ve siyah) aşağıda Şekil 1.1.27'de görülmektedir. Siyah tonlar arka ışığın kesilmesinden oluşur. Dolayısıyla, bu saatler sürekli çalışan bir arka ışık kullanmazlar ancak gelen gün ışığını yansıtan bir ayna kullanırlar. Bu durum düşük güç tüketimi sağlar, ancak çok parlak koşullar altında sorunlara neden olur.



Şekil 1.1.27. Bir saatin iki tonlu sıvı kristal ekranı

Büyük ve renkli sıvı kristal düz ekranların bir örneğini Şekil 1.1.28'de verilmiştir. Ekranın çalışması soldan sağa doğru açıklanacak olursa; polarize olmayan sürekli çalışan arka aydınlatma kaynağından gelen ışık birinci polarizörden geçer. Böylece yatay ve lineer polarizlenmiş hale gelir. Polarize ışık, içerisi sıvı kristal dolu olan bir hücre içerisine girer. Hücre içerisindeki yüzeyler, sıvı kristal belirli bir yönelim göstersin diye önceden muamale edilmiştir (yüzeye paralel yönlenme, homojen yönelme). İki hücre duvarı birbirine dik pozisyondadır. A duvarına yakın olan sıvı kristaller yatay, B duvarına yakın olanlar ise dikey olarak düzenlenir. Ortadaki sıvı kristaller şekilde gösterildiği gibi (üst ışık için) molekülden moleküle geçtikçe hafifçe döner. Eğer polarize ışık (yatay olarak) hücreye girerse, polarizlenme yönü sıvı kristaller tarafından çevrilir ve B duvarına ulaştığında yatay olarak düzenlenir. Beyaz ışık sonra bir renk filtresinden ve ikinci polarizerden geçer. İkinci polarizer birincisine

diktir. Dolayısıyla yönlenmesi sıvı kristaller tarafından çevrilebilen ışık ikinci polarizeri geçecektir.



Şekil 1.1.28. Aktif matriks ince film transistör (TFT) sıvı kristal bir ekranın basitleştirilmiş tabaka yapısı.

Hücre duvarına (A) bir dizi ince film transistör (TFT) yerleştirilmiştir. Her TFT bir piksel ile bağlantılıdır ve dolayısıyla bağımsız kontrol edilebilirler. Her transistör eşlenik pikseli için hücreden geçen voltajı kontrol eder. Birinci durumda (kırmızı piksel), hücreye voltaj uygulanmaz ise (kapalı durum), polarize ışık hücreden geçtiği zaman 90^{o} lik bir dönüş yapar ve ikinci polarizerden çıkarak ekranda bir piksel görünür. İkinci durumda (mavi piksel), hücreye özel bir voltaj uygulanırsa (açık durum), yüzeye bağlı olanlar hariç bütün sıvı kristallerin homeotropik olarak düzenlenmesine neden olur. Bundan dolayı, ışığın polarlanma yönü dönmez ve dolayısıyla ışık ikinci polarizerden geçemez. Mavi piksel karanlık kalır. Üçüncü durumda ise (yeşil piksel), hücreye voltaj uygulanır, bu voltaj mavi pikselinkin voltajından farklıdır ve sıvı kristalin yönlenmesini az değiştirir. Böylece ikinci polarizerden ışığın bir kısmının geçmesini sağlanır. Yeşil piksel görünür ancak kırmızı kadar parlak görünmez. Farklı renkler birbirine çok yakın üç farklı pikseli adresleyerek üç ana rengin karıştırılmasıyla elde edilir (Liedtke, 2009).

1.1.6.2. Sıvı kristal termometreler

Kiral nematik (kolesterik) sıvı kristaller adım mesafesine (pitch lenght) eşit dalga boylu bir ışık yansıtır. Adım mesafesi sıcaklığa bağlı olduğundan, yansıtılan renk sıcaklığa bağlıdır. Sıvı kristaller sadece termometrenin rengine bakarak sıcaklığı tam olarak gözlemlemeyi mümkün kılarlar. Farklı bileşikleri karıştırarak, pratik olarak her sıcaklık aralığı için bir aygıt tasarlanabilir.

Son birkaç yılın popüler yeniliği haleti ruhiye yüzüğüdür (takan kişinin vücut sıcaklığına göre renk değiştiren yüzük). Bu yüzükler kiral nematik sıvı kristallerden faydalanılarak yapılmıştır. En önemli ve pratik uygulamaları, tıp ve elektronik gibi çeşitli alanlarda gelişmektedir. Sıcaklık haritasını gözlemlemek için deriye özel sıvı kristal aygıtlar eklenebilir. Tümör bulunan yer kendisini çevreleyen dokudan farklı bir sıcaklığa sahip olduğundan dolayı bu uygulama oldukça kullanışlı hale gelir. Karakteristik yüksek sıcaklığı tespit ederek elektronik baskı devre üzerindeki bozuk bağlantıları bulmak için sıvı kristal sensörler kullanılabilir.

1.1.6.3. Optik görüntüleme

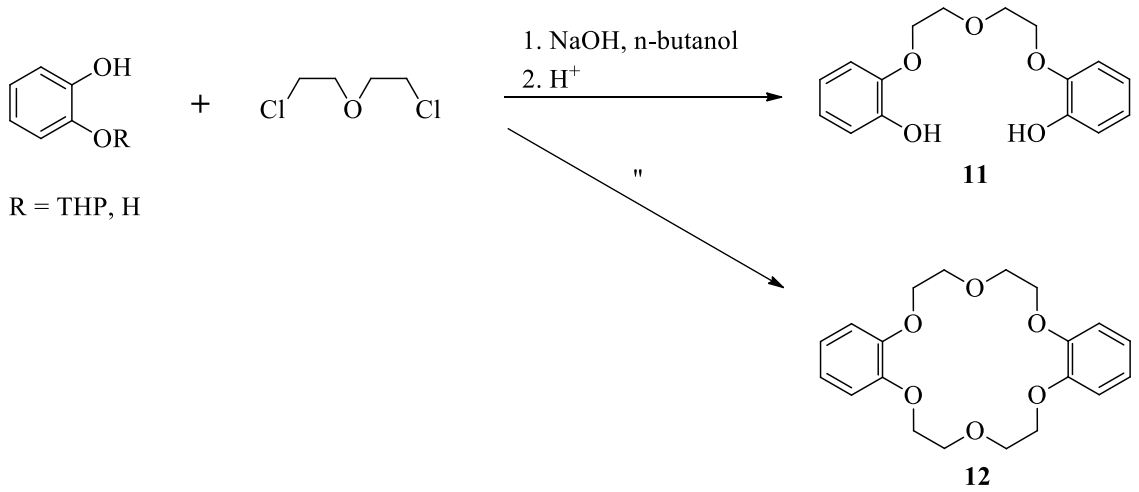
Sıvı kristallerin son zamanlarda ortaya çıkan bir uygulaması da optik görüntüleme ve kaydetmedir. Bu teknolojide, iki fotoiletken tabaka arasına bir sıvı kristal hücre yerleştirilir. Fotoiletkene ışık uygulandığında malzemenin iletkenliği artar. Bu ışığın yoğunluğuna bağlı olarak sıvı kristalde bir elektrik alanı meydana getirir. Elektrik örneği kaydedilecek görüntüyü sağlayan bir elektrot ile aktarılabilir. Bu teknoloji hala gelişmektedir ve sıvı kristal alanında en ümit veren boyutlardan birisidir.

Basınç altındaki malzemelerin tahribatsız mekanik testi için kullanılırlar. Bu teknik frekans yönlendiricisindeki radyo frekans dalgalarının görüntülenmesi için de kullanılmaktadır. Medikal uygulamalarda, örneğin zemin üzerinde yürüyen bir ayak tarafından iletilen geçici basıncı ölçmek için kullanılmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerin silinebilen optik diskler, bilgisayar destekli çizim için tam renk elektronik slaytları ve renkli elektronik görüntüleme için ışık modülatörü gibi uygulamaları bulunmaktadır.

1.2. Taç Eterler

1.2.1. Taç eterlerin gelişimi

1960'lı yılların ortalarında, Dr. Charles Pedersen (1971) bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]-eter (**11**) bileşiğini sentezlemeye çalışırken eser miktarda beyaz kristaller izole etmiştir (Şekil 1.2.1). Yapısı bilinmeyen bu kristaller metanol içerisinde oldukça az çözünürken, sodyum hidroksit varlığında çok çözünüyordu. Diğer sodyum tuzları ile test etmesi sonucunda, maddenin çözünürlüğünü hidroksit anyonunun değil sodyum katyonunun artırdığı gözlemlemiştir. NMR ve IR spektrumu aracılığıyla bileşikte hidroksil gruplarının ve çözünebilen sodyum fenoksit tuzlarının olmadığını belirledi. Elementel analiz ve kütle spektrumu analizi yardımıyla, Pedersen yapısı bilinmeyen maddenin bileşik **12** olduğunu belirlemiştir.



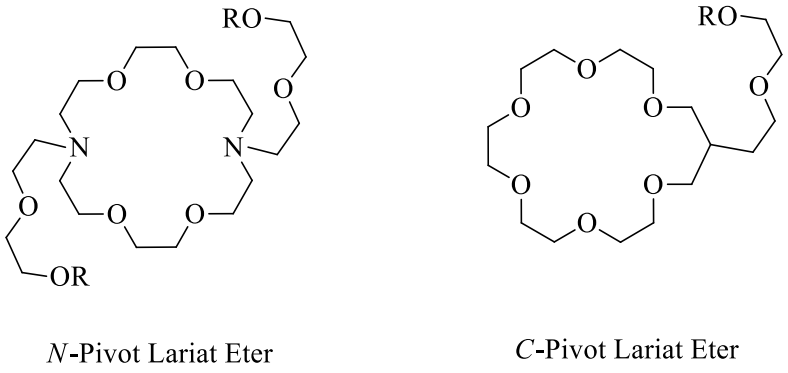
Şekil 1.2.1. Pedersen'in yan ürün olarak taç eter elde ettiği reaksiyon.

Pedersen sodyum katyonunun moleküldeki boşluğa yerleştiği ve elektrostatik kuvvetler aracılığıyla orada tutunduğu fikrini ortaya attı. Makrosiklik polieterlerin bazı kristal tuz komplekslerinin X-ray analizi bu fikri doğruladı (Bright ve Truter, 1970). Bileşik **12** nin moleküler model yapısının görünümü ve bu tür bileşiklerin katyonlar ile kompleksleşme halinden dolayı, Pedersen makrosiklik polieterleri taç eterler olarak isimlendirdi.

Aslında, Pedersen'in taç eterleri, örneğin 12-crown-4 ve diğer makrosiklik bileşikler Pedersen'in keşfinden önce sentezlenmiştir. Vanilomisin gibi bazı doğal antibiyotiklerin K^+ iyonunu taşıdığı önceden bilinmekteydi (Moore ve Pressmnan, 1964; Pressman ve ark. 1967). Ancak, metal katyonu bağlama aracılığıyla kararlı bir

kompleks oluşumu o zamana kadar gerçekleştirilmemiş, bunun yanında alkali metal katyon bağlayıcılar, nötral sistemler ve katyonik metaller arasındaki etkileşimler hakkında fazla şey bilinmiyordu. Makrosiklik polieterlerin kompleksleşme yeteneğini ilk olarak Pedersen fark etti ve konak-konuk (host-guest) etkileşimlerinin belirli özelliklerini tanımladı. Bu keşif, bilim adamlarının belirli yapılar tasarlayabildiği ve kompleksleşme davranışlarına detaylı olarak bakabildiği yeni bir kimya alanı açtı (Magill, 1990; Dietrich, 1993[a]).

Pedersen'in keşfinden kısa bir süre sonra, Lehn köprübaşı yerlerine iki azot atomu yerleştirerek makrosiklik sistemi üç-boyutlu bir yapıya taşıdı. Azot atomları ilave bağlantı yapılabilen bir pivot noktası olarak görev yapıyordu (Şekil 1.2.2) (Dietrich ve ark. 1969[a,b]). Ardından, Cram kiral konukların ayrıştırılması ve enantiyomerik tanınması için optikçe aktif konak sistemleri geliştirdi. Ardından Cram ve arkadaşları enzim taklitleri olarak optikçe aktif taç eter bileşikleri tasarladılar (Kyba ve ark., 1973[a,b]; Cram ve Cram 1974; Cram ve ark. 1975).



N-Pivot Lariat Eter *C*-Pivot Lariat Eter

Şekil 1.2.2. Pivot Lariat eterlere bazı örnek moleküller

Sonrasında, çok sayıda taç eter ve türevleri sentezlenmiş, özellikleri diğer araştırmacılar tarafından çalışılmıştır. Bu tür bileşikler katyon (Lehn 1978; Izatt ve ark., 1985; Inoue ve Gokel, 1990), anyon (Dietrich ve ark., 1978; Lehn ve ark., 1978; Schmidtchen 1977; Metz ve ark., 1976; Schmidtchen 1984: Bianchi ve ark., 1997) ve nötral molekül (Vögtle ve ark., 1981) komplekleşmesi ve taşınması için konak molekül olarak görev yapabilir. Kovalent bağları ele alan moleküler kimya ile kıyaslandığında, belirli bir yapı içerisinde makrosiklik konak molekül ve konuk arasındaki moleküller arası etkileşim oldukça zayıftır.

Bu alan organik kimyaya, moleküler mimari için gelişmiş sentetik metotlar aracılığıyla oldukça geniş etki yapmıştır. İlaveten, metal iyonu-ligand komplekslerinin

çalışması aracılığıyla koordinasyon kimyasını da etkilemiştir. Konak-konuk etkileşimlerinin deneysel ve teorik çalışmaları, bu komplekslerdeki moleküller arası çekim kuvvetlerinin daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. Ayrıca, substrat bağlama ve katalizör-substrat tanınma ile ilgili biyolojik işlemlere yeni bir bakış sağlamıştır. Kimyanın bu alanı Lehn (1995) tarafından supramoleküler kimya veya Cram ve Cram (1974) tarafından konak-konuk kimyası olarak isimlendirilmiştir. Bu alanda öncü çalışmalarından dolayı, Pedersen, Cram ve Lehn 1987 Kimya Nobel ödülünü paylaşmışlardır (Magill, 1990; Dietrich, 1993[a]).

1.2.2. Konak moleküllerin sınıflandırılması

Donör atom olarak sadece oksijen atomu içeren siklik polieterler, taç eterler olarak adlandırılırlar. Halkadaki oksijen atomlarının yerine azot atomu geçtiğinde azataç eterler, sülfür atomu geçtiğinde tiyataç eterler olarak isimlendirilirler. Azatiyataç eterler ise bahsedilen üç donör atomu içeren siklik polieterlerdir. Siklik amin analogları azataç ve sülfür analogları tiyotaçlar olarak adlandırılırlar.

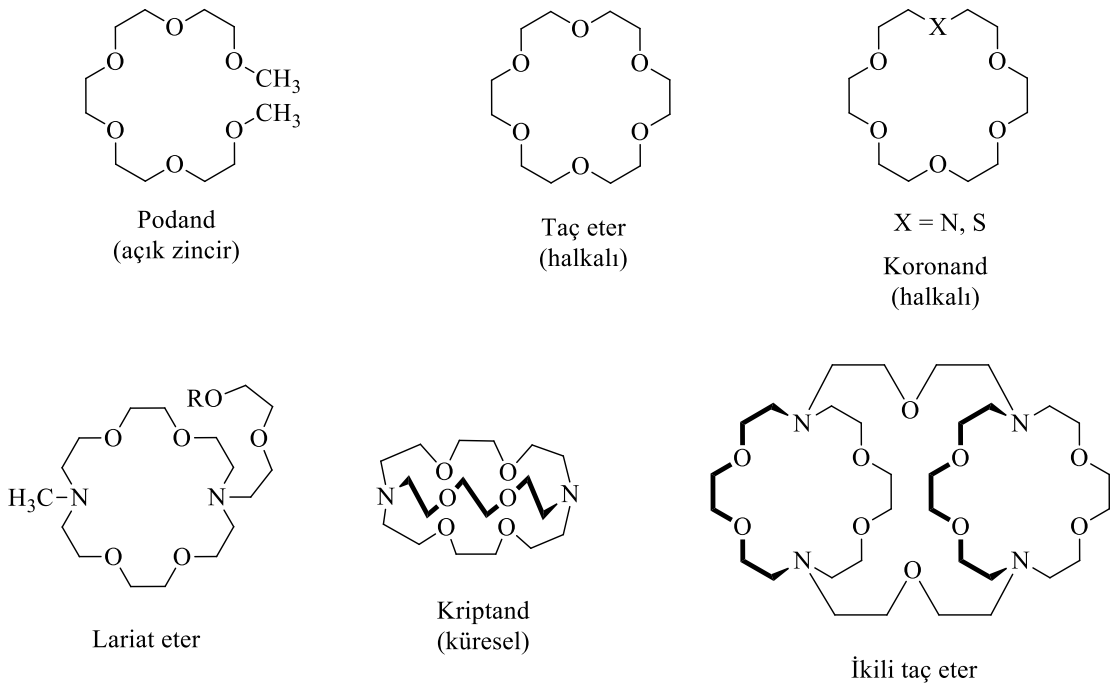
Bu bileşiklerin IUPAC isimlendirme kuralları oldukça uzun ve karmaşıktır. Örneğin bileşik **2** nin IUPAC isimlendirmesi 6,7,9,10,17,18,20,21-oktahidrodibenzo [b,k][1,4,7,10,13,16]hekzaoksasiklooktadesin şeklindedir. Bu ayrıntılı isimleri kolaylaştırmak için, Pedersen aşağıdaki sistemi geliştirmiştir. Buna göre aşağıda verilen maddelerinin sırasıyla araya tire ekleyerek birleşmesiyle isimlendirme yapılmış olur.

- Polieter halkasındaki sübstitüent grupların çeşidi ve sayısı
- Polieter halkasını oluşturan atomların toplam sayısı
- Sınıf ismi
- Donör atomların sayısı

Böylece bileşik **2**'nin yaygın ismi dibenzo-18-crown-6 olmuştur. Bu kurallar bütün taç eterler için sübstitüentin tam yerini ve bağlanma şeklini tamamen tanımlayamazken, simetrik ve basit taç eterlerin isimlendirilmesi için oldukça uygundur.

Pedersen'in taç eterleri keşfinden bu güne, oksijen, azot, sülfür veya diğer donör atomları içeren çok sayıda asiklik, siklik ve bisiklik ligand sentezlenmiştir. Pedersen'in taç şeklindeki molekülü iki boyutlu yapıya sahiptir. Bu moleküller katyonlar (Izatt ve ark., 1985) anyonlar (Schmidtchen ve Berger, 1997; Vögtle ve ark., 1981) ve bazı nötral

moleküller (Vögtle ve ark., 1981) için konak molekül olarak görev yapar. Konak moleküller genelde açık-zincir, halkalı ve küresel olarak sınıflandırılırlar (Weber ve Vögtle, 1980). Her bir türe ait bazı örnekler aşağıda verilmiştir (Şekil 1.2.3).



Şekil 1.2.3. Konak molekül örnekleri

Podandlar: Makrosiklik polieterlerin halkalı olmayan eşlenikleridir. Kompleksleşme özellikleri taç eterlerin keşfedilmesinden sonra çalışılmıştır. Metal iyonları ile kompleksleşmede makrosiklik eşlenikleri kadar etkin olmamalarına karşın, elde edilmeleri daha az masraflıdır, dolayısıyla kimya endüstrisinde geniş ölçüde kullanılmaktadırlar.

Koronandlar: Taç eterlerin oksijen atomlarının bir kısmının kükürt ve azot gibi heteroatomlarla yer değiştirdiği bileşik sınıfıdır. Kompleksleri koronatlar olarak isimlendirilirler.

Lariat taç eterler: Koronand halkasındaki azot veya karbon atomuna bağlanan yan kollara sahip bileşiklerdir. Yan kollar ilave bağlanma yerleri sağlar ve kriptandlarınkine benzer üç boyutlu kompleksleşme özellikleri ve taç eterlerinkine benzer dinamik özellikleri vardır. Yan kollardaki ilave bağlanma yerleri konak molekülü daha etkili ve seçici yapar.

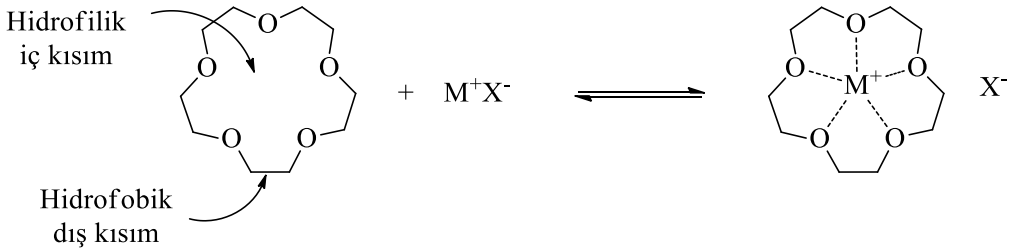
Kriptandlar: İki köprübaşının azot ve karbon atomlarından oluştuğu üç boyutlu bisiklik küresel taç eter sınıfıdır. İlk olarak Lehn tarafından sentezlenen bu bileşikler

metal iyonlarını yüksek seçicilikle konak boşluğuna sıkıca bağlar. Kompleksleri Lehn ve Sauvage (1971) tarafından kriptadlar olarak tanımlanmıştır. Nispeten daha rijit yapılı olan kriptandlar katyonlarla daha seçici kompleksleşir ve katyonları koronandlardan daha yavaş değiştirir.

İkili taç eterler: Bu sınıfta, iki ayrı koronand molekülü birbirine bağlanmıştır. Böylece diaminler, amino asitler, katekol-aminler ve dikarbonik asitler gibi bifonksiyonel substratları bağlama veya iki katyonla kompleksleşme olanağı ortaya çıkar. İki taç eteri bağlayan zincirin uzunluğuna göre, bifonksiyonel bir substratı tanıyabilirler. İkili taç eterler ayrıca katyon büyük olduğunda kolaylıkla sandviç tipinde bir kompleks oluşturur. Bunula birlikte, moleküller arası sandviç tipi kompleks oluşma etkinliği artarken, çoğu durumda seçicilik düşer.

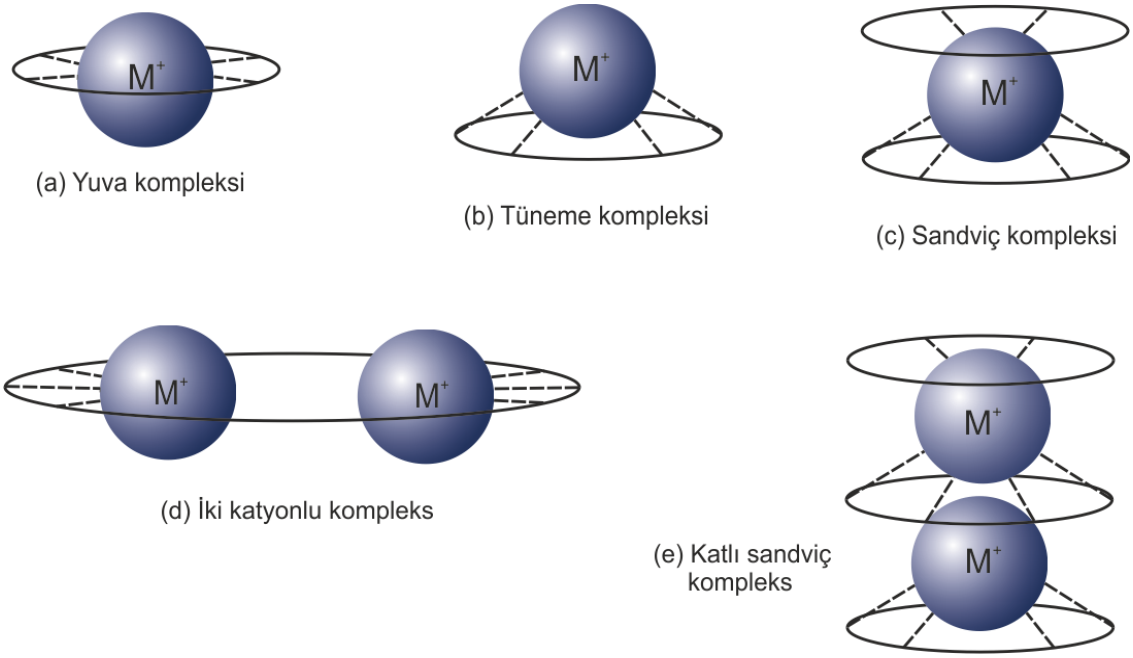
1.2.3. Metal iyonlarının taç eterler ile kompleksleşmesi

Taç eter ve metal iyonu birbirine iyon-dipol etkileşimi ile tutunur. Kompleksleşmiş formda, hidrokarbon iskeleti dışa doğru bakarken, heteroatomlar boşluğun içerisine doğru bakar. Bu düzen katyon komplekleşmesi için elektronca zengin ideal bir merkez oluşur ve organik çözücülerde çözünmeyi kolaylaştıran lipofilik bir yapı sağlar. Taç eter ve metal tuzu içeren bir çözeltide, serbest taç eter ve metal kompleksi arasında şekilde görüldüğü gibi bir denge mevcuttur (Şekil 1.2.4).



Şekil 1.2.4. Çözeltide taç eter-metal katyon kompleksleşmesi.

Metal tuzlarının katyonları ile kararlı kompleksler oluşturma yeteneği yalnız bu bileşiklerin çok sayıda sentezine değil aynı zamanda komplekleşmenin boyutunu belirleyecek tekniklere de yol açmıştır. Kompleksleşme sabitleri UV spektroskopisi, iyon-seçici elektrotlar ve kalorimetri ile ölçülmektedir. Pikrat ekstraksiyonu, potansiyometri (Midgeley, 1975), polarografi ve elektroiletkenlik (Frensdorff, 1971) metotları da kompleks oluşumunu ölçmek için kullanılabilir.



Şekil 1.2.5. Taç eter-metal iyon komplekslerinin farklı türleri

Cram (1988) ve Pedersen (1970) bazı kompleks türlerini araştırmışlardır. Buna göre, bir taç eter metal iyon kompleksinde, metal iyonu polieter halkasının boşluğuna uygun ise bu durum yuva kompleksi (Şekil 1.2.5a) olarak tanımlanır ve polieter:katyon arasında 1:1 sitokiyometrik oranı vardır. Bununla birlikte, taç eter boşluğu katyonun çapından daha küçük ise, tüneme kompleksi (Şekil 1.2.5b) meydana gelir. Katyon halka düzlemi üzerine tüner. Bütün taç eter-metal tuz kompleksleri 1:1 sitokiyometrik oranında oluşmaz. Bazı kompleksler farklı sitokiyometrik oranda bulunur. Katyonun çapı taç eter boşluğundan çok büyük olduğu durumlarda, 2:1 oranında sandviç (Şekil 1.2.5c) veya 3:2 oranında katlı sandviç (Şekil 1.2.5e) kompleksi oluşabilir. Eğer makrosiklik halka boşluğu metal katyonun çapından oldukça büyükse, 1:2 oranında iki katyonlu kompleks oluşabilir (Şekil 1.2.5d).

Pedersen (1970) taç eter-metal komplekslerinin kararlılığını etkileyen faktörleri şu şekilde belirtmiştir;

- Katyonun ve taç eter boşluğunun nispi boyutları
- Polieter halkasındaki donör atomların sayısı
- Taç eter halkasının düzlemi
- Donör atomların simetrik yerleşimi

- Donör atomların bazikliği
- Polieter halkasının sterik etkisi
- Katyonun solvasyonu
- Katyonun elektrik yükü

Basit taç eterler için, kompleksleşmedeki en önemli faktör, katyonun taç eter boşluğuna ne derece uyduğudur. Sodyum katyonu (1.90 Å) için en iyi uyum 1.7-2.2 Å boşluk çapına sahip 15-crown-5 bileşiklerinde görülür. Potasyum katyonu (2.66 Å) boşluk çapının 2.6-3.2 Å olduğu 18-crown-6 bileşikleri ile en iyi kompleksleşir. Taç eter boşluklarının çapları, alkali ve toprak alkali katyonların atomik çapları Çizelge 1.2.1' de verilmiştir.

Taç eter-katyon kompleksinin kararlılığı oksijen atomları halka etrafında aynı düzlemde ve simetrik olduğu zaman artar. Katyonun solvasyonu arttıkça, kompleksin kararlılığı azalır. Solvasyondan dolayı katyonunun etkin yükündeki artış sterik engelin artmasına neden olur. Katyonun solvasyonu iyonik çapı ve elektronik yükü tarafından belirlenir.

Çizelge 1.2.1. Bazı taç eter moleküllerinin halka boşluk çapları (Pedersen, 1970) yanında alkali ve toprak alkali metal katyonlarının atomik çapları (Pedersen, 1967; Charewicz ve ark., 1984).

Taç eter	Boşluk Çapı, Å	Metal iyonu	İyon Çapı, Å
12-crown-4	<1,2	Li^{+}	1,20
14-crown-4	1,2-1,5	Na^{+}	1,90
15-crown-5	1,7-2,2	K^{+}	2,66
18-crown-6	2,6-3,2	Rb^{+}	2,96
21-crown-7	3,4-4,3	Cs^{+}	3,34
24-crown-8	~4,5	Fr^{+}	3,52
		Be^{+2}	0,62
		Mg^{+2}	1,30
		Ca^{+2}	1,98
		Sr^{+2}	2,26
		Ba^{+2}	2,70
		Ra^{+2}	2,80

1.2.4. Taç eterlerin sentez metotları

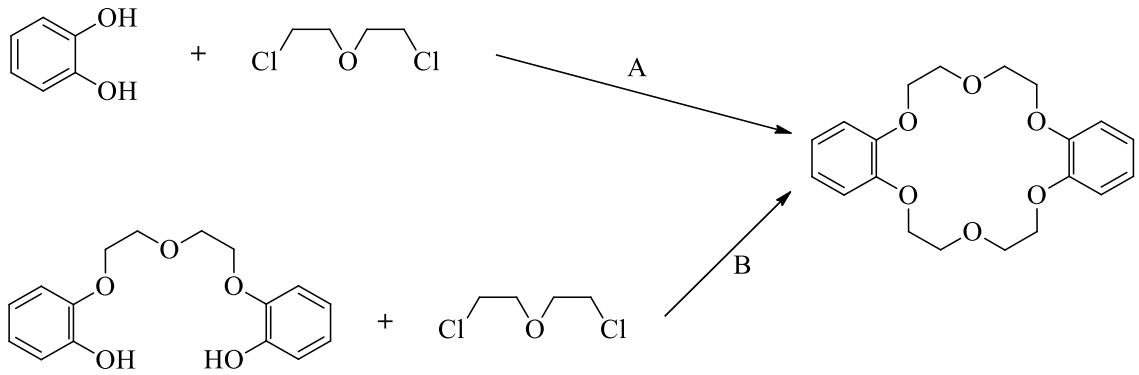
Taç eterlerin sentezinde kullanılan metotlar genellikle diğer makrosiklik konak molekülleri sentezlemek için de uygulanmaktadır. Çoğunlukla eterleri, sekonder aminleri ve tiyoeterleri hazırlamak için kullanılan Williamson reaksiyonu veya diğer yaygın reaksiyonlar taç eterlerin sentezi için bifonksiyonel bileşikler üzerinde uygulanır. Orta ve büyük halkalı bileşiklerin sentezi, polimerleşme potansiyelinden

dolayı oldukça etkisizdir. Yan ürünler vasıtasıyla lineer polimer oluşumunu engellemek için çoğunlukla aşağıdaki metotlar uygulanır: (*i*) aşırı seyreltme tekniği, (*ii*) iki basamaklı kondensasyon ve (*iii*) kalıplaştırma etkisi.

1.2.4.1. Aşırı seyreltme tekniği

Bu tekniğin esası, molekül içi halka kapanması reaksiyonunun birinci dereceden ve reaksiyon hızının konsantrasyonla orantılı olmasıdır. Moleküller arası polimerleşme ikinci dereceden bir reaksiyondur ve reaksiyon hızı konsantrasyonun karesi ile orantılıdır. Dolayısıyla, aşırı seyreltik bir çözeltide, her iki bifonksiyonel bileşik üzerindeki uç gruplardan bir tanesinin kondensasyonundan sonra moleküller arası çarpışma ihtimali molekül içi halka kapanmasıyla etkili bir şekilde azaltılabilir. Bu moleküller arası reaksiyondan kaynaklanan zincir uzamasını kısıtlar ve molekül içi halka kapanmasını kolaylaştırır (Lehn ve Sauvage, 1973; Dietrich ve ark., 1993[b]).

1.2.4.2. İki basamaklı kondensasyon



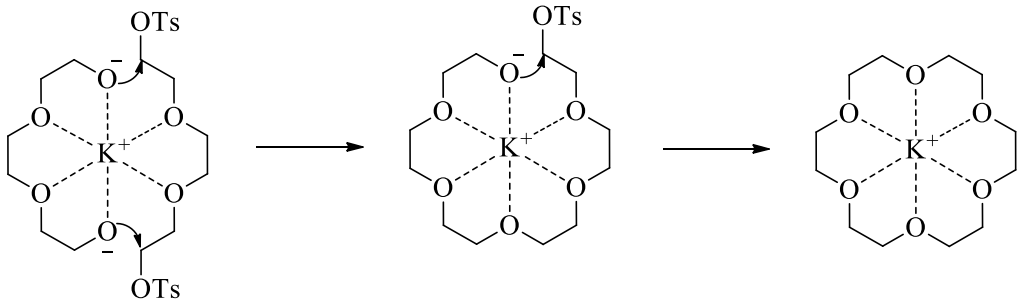
Şekil 1.2.6. Dibenzo-18-crown-6 bileşiğinin iki farklı yoldan sentezlenmesi.

2:2 Halkalaşmasında, makrosiklik bir halka hazırlamak için iki basamaklı kondensasyon dizisi kullanışlı bir yoldur. Dibenzo-18-crown-6 bileşiği hazırlanırken, reaksiyonda ya A ya da B yolunu izler (Şekil 1.2.6). A yolu tek basamakta 2:2 kondensasyonunu içerir ve halkalaşma verimi %44'dür. B yolu ise ilk basamakta (polimerizasyonu engellenmesi) koruyucu bir grup ile bifonksiyonel grubun bir ucunu kapatarak 2:1 katılma ürünün hazırlanması ve ardından molekül içi 1:1 kondensasyon aracılığıyla %80 verimle halkalaşma ürününün oluşmasını içerir. Asimetrik taç eter

sentezinde, kabul edilebilir bir verimle istenen taç eteri elde etmek için iki-basamaklı kondensasyon dizisi gereklidir (Pedersen, 1967; Greene, 1972). B metodunun dezavantajı ilave koruma ve dekoruma basamaklarını içermesidir.

1.2.4.3. Kalıplaştırma etkisi

Kalıplaştırma, organik veya inorganik yapılı bir yardımcının geçici veya sürekli kullanımını içeren sentetik olarak etkin bir metottur. Taç eter sentezlerinin başarıyla sonuçlanması için, bazı harici koşullar altında önceden şekillenmiş reaktantların bir arada bulunmasını gerekir. Şöyle ki, asiklik giriş maddesi son halkalaşma basamağına olanak sağlayacak şekilde doğru stereokimyasal düzene sahip olmalıdır (Şekil 1.2.7). Kalıplaştırma etkisinin uygulanması, istemsiz entropik faktörleri aşmaya ve dolayısıyla hayli düzenli türlerin oluşumunu temin etmeye yardımcı olur. Kalıplaştırmanın birinci avantajı yarışan reaksiyonlar: polimerleşme ve asiklik ürünlerin oluşumunu kısmen veya tamamen engelleyerek yüksek verimlerin elde edilmesidir. Diğer avantajı ise seçimli halkalaştırma olanağı olmasıdır. Uygun metal iyonunun seçilmesiyle, istenen makrosiklik ürün elde edilebilir.



Şekil 1.2.7. Kalıplaştırma etkisinin taç eter sentezindeki kullanılması.

Kalıplaştırmanın dezavantajı ise yeni oluşan konak molekülü kalıplaştıran yardımcıyı uzaklaştırmak için kompleksin bozulmak zorunda olmasıdır. Kompleksin kararlı olduğu bazı durumlarda, dekomplekleşmenin başarılması zor olabilir. Diğer dezavantajı ise belirli bir katyonun belirli bir halkalaşma reaksiyonu için kullanılması ve kolaylıkla genelleştirilememesidir (Greene, 1972; Chastrette ve Chastrette, 1973; Dale ve Daasvatn, 1976; Desvergne ve Bouas-Laurent, 1978). İstenen makrosiklik ürünü elde

etmek için, uygun büyüklükte, koordinasyonu yerleri belirli ve uygun koordinasyon geometrili bir metal katyonun seçilmesi gerekir.

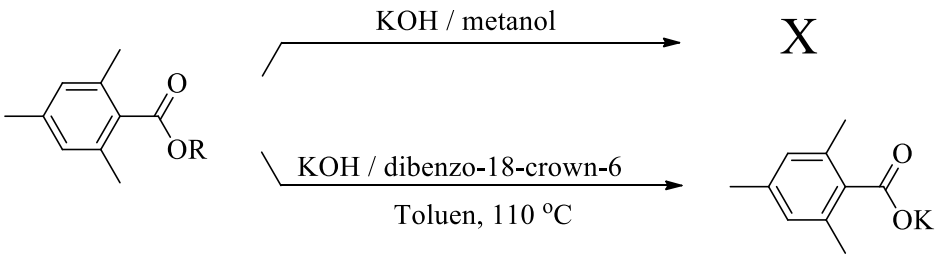
Verimi artırmak için en uygun sentetik strateji, yukarıda bahsedilen tekniklerin birleştirilmesidir.

1.2.5. Özellikleri ve uygulamaları

Bir makrosiklik konak molekülün kararlı bir kompleksi oluşurken donör atomlar moleküller arası etkileşimler aracılığıyla önceden organize olur ve katyon gibi istenen bir konukla etkileşir. Bu moleküller arası etkileşimler kovalent bir bağ ile kıyaslandığında, oldukça zayıftır. Dolayısıyla, bir konak-konuk kompleksinde, konuk çoğunlukla ılıman koşullar altında kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Bir kompleks oluştuktan sonra, donör atomlar (O, N) halkanın boşluğuna doğru yönlenir. Hidrofilik katyon ve donör atomlar ve lipofilik hidrokarbon birimleri tarafından sarılır. Kompleksleşmiş katyon zayıf solvatize olan anyonuyla birlikte birçok apolar organik çözücü içerisinde çözünür hale gelir. Bu iki eşsiz özellik makroksiklik konak moleküllerin organik sentezde, ayırma biliminde, taşıma proseslerinde, iyonoforlarda, moleküler tanıma gibi birçok alanda kullanımına olanak sağlar.

1.2.5.1. Faz trasfer katalizi ve anyon aktivasyonu

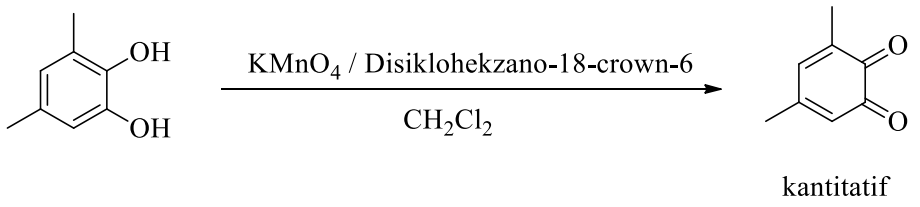
Taç eterlerin organik çözücüler içerisinde hatta apolar çözücüler içerisinde bile tuzların çözünürlüğünü artırabilmesinin belirtilmesinden sonra (Pedersen, 1970), konak moleküller reaktantları bir fazdan diğer faza seçici olarak taşıması için kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaktadır.



Şekil 1.2.8. Taç eterlerin kimyasal sentezde kullanılması.

Katyon ile seçimli kompleksleşerek, katyon ve anyon arasındaki etkileşim zayıflar ve böylece yalın bir anyon ortaya çıkar. Yalın anyon solvatize eşleniğinden daha reaktiftir. Dolayısıyla, faz transfer katalizi sadece türleri bir fazdan diğerine taşımakla kalmaz, aynı zamanda anyonu da aktive eder, böylece reaksiyon hızını artırır. Örneğin, Pedersen (1967) KOH aracılığıyla sterik engelli bir esterin faz transfer katalizli hidrolizini rapor etmiştir (Şekil 1.2.8).

Prensip olarak, iyonları veya iyonik ara ürünleri kapsayan her kimyasal reaksiyon taç eterlerin kullanılmasıyla değiştirilebilir veya geliştirilebilir. Aşağıda Şekil 1.2.9'da bir oksidasyonun uygulanması için pembe benzen (benzen içerisinde çözünmüş permanganat) kullanımını görülmektedir (Vögtle, 1991).



Şekil 1.2.9. Bir taç eterin sentetik uygulaması

1.2.5.2. Ayırma

Bir katyonu geri kazanmak veya uzaklaştırmak için makrosiklik konak moleküller istenen bir katyon ile seçimli kompleksleşerek ve onu eşlik eden anyonu ile beraber organik faza taşıyarak iyon ekstraksyonu ve membran taşımasında kullanılmaktadırlar. Shinkai'nin çalışmasında (1987), UO_2^{+2} katyonu kaliksaren fonksiyonelli bir konak molekül aracılığıyla deniz suyundan ekstrakte edilmiştir. Bazı kaliks[4]aren taç eter türevleri Cs^+ katyonunu sulu çözeltiden seçimli olarak ekstrakte etmektedir ve bu moleküller nükleer atıklardaki oldukça radyoaktif fizyon ürünü sezyumu uzaklaştırmak veya geri kazanmak için geliştirilebilir. Bu proses nükleer atığı az maliyetle güvenli bir şekilde ortadan kaldırabilir (Dozol ve ark., 2000; Bonnesen ve ark., 2000). Ayrıca, makrosiklik konak molekülleri atık suların çevresel muamelesinde, altın, gümüş, bakır ve nikel gibi kıymetli ve yarı kıymetli metallerin madenciliğinde düşük maliyetle ve çevreyle dost bir yolla uygulamanın çabaları sürmektedir. İlaveten, konak moleküllerin istek ve seçimliliğini değerlendirmek için seçimli iyon ekstraksiyonu yaygın olarak uygulanmaktadır. İstenen konuk molekül ile organik fazda seçimli kompleksleşerek ve ardından onu sulu fazda bırakarak, konak moleküller bir

karışımdan istenen bir konuğu sıvı bir membran aracılığıyla seçimli olarak taşıyarak ayırabilir. Örneğin, Cram'ın optik ayrıştırma makinesi membran taşıma prosesi içermektedir (Newcomb ve ark., 1979; Zhang ve ark., 1997).

Makrosiklik konak moleküller ile bütünleşik reçineler de iyon kromatografisinde ilginç ayrıma özellikleri göstermişlerdir. Katyonlara karşı kompleksleşmedeki farklılaşma çeşitli alıkonma zamanlarıyla sonuçlanmış ve ayırmayı iyileştirmiştir (Blasius ve ark., 1977).

1.2.5.3. Moleküler tanınma ve ayrıştırma

Bir konak molekül, istenen konuk molekülü diğer moleküllerin arasında seçimli kompleks yaparak tanıyabilir. Makrosiklik konak moleküller iyon seçici elektrotlarda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının analizinde uygulanmaktadır (Inoue ve Gokel, 1990). Optikçe aktif taç eterler stereoizomerlere bağlanmada farklılaşırlar. Optik ayrıştırmanın en iyi bilinen örneği Cram tarafından yapılmıştır (Newcomb ve ark., 1979). Rasemik amonyum tuzları optikçe aktif binaftil grupları içeren kiral bir taç eter aracılığıyla ayrıştırılmıştır.

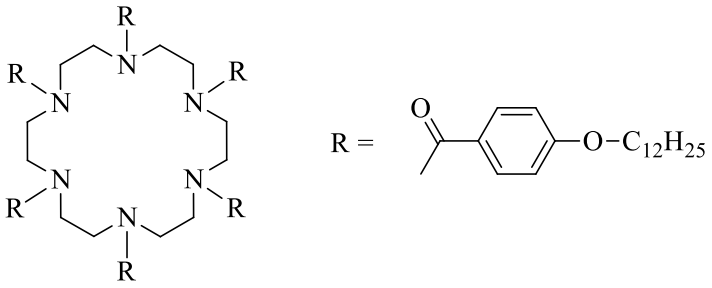
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Sıvı Kristal Taç Eterler

1987 yılı Kimya Nobel Ödülü alan Cram, Lehn ve Pedersen'in (Magill, 1990; Dietrich, 1993[a]) taç eterler, kriptandlar ve diğer makrosiklik ligandları keşfetmesinden bu güne, supramoleküler kimya isminde yeni bir araştırma alanı ortaya çıkmıştır (Lehn, 1995; 1996; Cram, 1997). O günden bu güne, bu araştırma alanı moleküler tanıma, organik sensörler ve sıvı kristaller gibi birçok alanda genişlemiştir.

Akopova (2006) ve Blake ve ark., (1996) tarafından ilginç polimerik yapılar ve koni biçimli sıvı kristaller ele alınmadan önce, sıvı kristal taç eterler üzerine bazı değerlendirmeler yapılmıştır. Kaller ve Laschat (2012) ise daha kapsamlı bir biçimde bu konuya odaklanarak, mezojenlerin molekül yapısına göre bir sınıflandırma yapmıştır. Çalışmasını taç eter mezojenleri küçük moleküllüler, polimerik bileşikler ve potansiyel uygulamaları şeklinde sınıflandırmıştır.

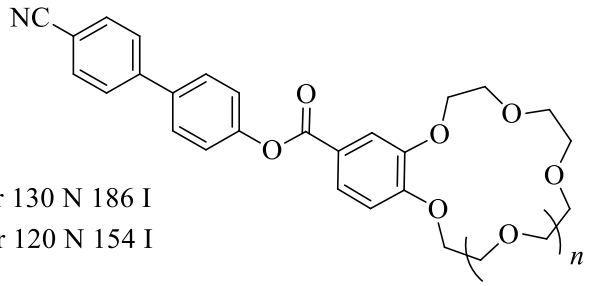
Silindirik hekzagonal faz sergileyen substitüe aza taç eterlerin (**13**) (Şekil 2.1.1) ilk olarak Lehn ve ark. (1985) tarafından belirtmesinden bu güne, birçok araştırma grubu bu alana yönlenmiş ve bu sistemlerdeki yapı-özellik ilişkilerini aydınlatmaya çalışmışlardır.



13 Cr 122 Col_h 142 I

Şekil 2.1.1. İlk sıvı kristal taç eter

Sonrasında, He ve ark. (1987) sıvı kristal taç eterlerin ilk örneklerini bildirmiştir (Şekil 2.1.2). He ve ark. (1990[a]) daha sonraki çalışmalarında, taç eterin sıvı kristal sübstitüentin termal özelliklerine etkisi nedir ve kompleksleşmiş tuzlar termal davranışını nasıl değiştirir sorularını cevaplamak istemiştir.



14a: *n* = 1 Cr 130 N 186 I
14b: *n* = 2 Cr 120 N 154 I

Şekil 2.1.2. İlk sıvı kristal taç eter örnekleri

2.1.1 Molekülün uç kısmına taç eter bağlanmış çubuk biçimli moleküller

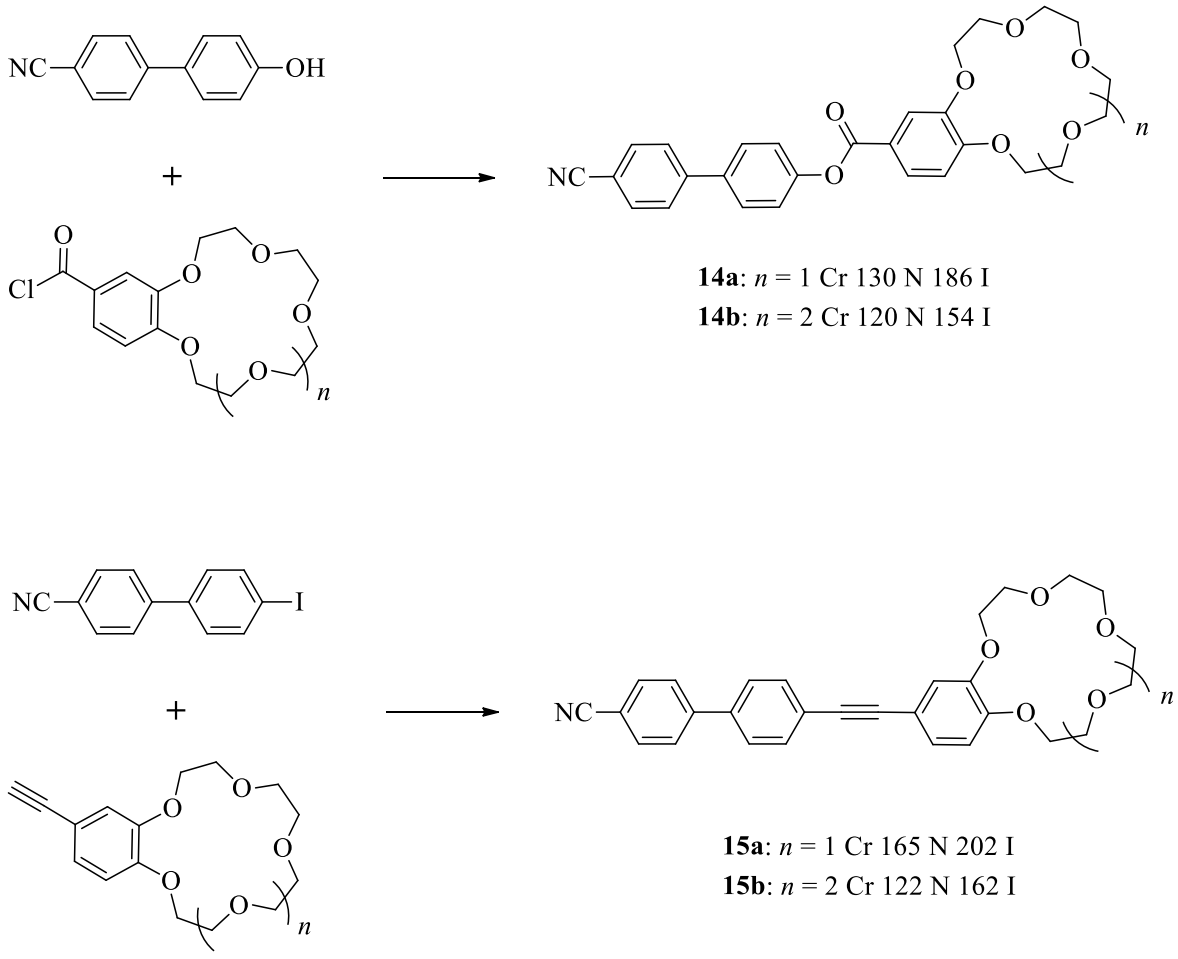
Bu tür moleküller esnek yan zincirler ve opsiyonel fonksiyonel gruplar taşıyan kalamitik bir birimin uç kısmına taç eterin eklendiği mezojenlerdir. Bu tip sıvı kristal taç eterler ilk olarak He ve ark. (1987 ve 1990[a]) tarafından sentezlemiştir. Benzo-15-crown-5 ve benzo-18-crown-6 bileşiklerini ester veya etinilen bağlayıcı grup aracılığıyla siyanobifenil birimine eklemiştir (Şekil 2.1.3). Bileşiklerin sentezi, karboksilik asit klorürler veya etinilen fonksiyonel grupları taşıyan ilgili taç eterlerden çıkarak kolaylıkla uygulanır. Bağlanma hidroksisiyanobifenil ile esterleşmeyle veya iyodo-siyanobifenil ile Sonogashira kenetlenmesiyle gerçekleştirilmiştir.

He ve ark. taç eter biriminin mezomorfik özellikler üzerine etkisini ve uygun tuzlar ile kompleksleştikten sonraki davranışını inceledi ve bu konular hala bugünkü araştırmalar ile ilgilidir.

Sübstitüe siyanobifeniller üzerine yapılan önceki çalışmalar (Urs and Surendranath, 1983; Gallardo and Silva, 1987) ile uyumlu olarak, kalamitik çekirdek biriminin uç kısmına taç eter eklendiğinde, bileşik **14** ve **15** için nematik faz gözlenmiştir.

Ester bağlı taç eter 56 K genişliğinde bir nematik faz sergilemiştir. 18-Crown-6 türevi için, geçişlerin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği ve fazların daha az kararlı olduğu görülmüştür (34 K faz aralığı). Etinilen bağlı taç eterler de benzer davranış göstermişlerdir. Nematik faza geçiş **15a** için 165 ^{o}C'de ve berraklaşma 202 ^{o}C'de gözlenirken, daha büyük halkalı **15b** için, bu sıcaklıklar daha düşük seviyededir (122 ve 162 ^{o}C). Bu davranış düzensizliğine ve daha düşük geçiş sıcaklıklarına 18-crown-6 türevlerindeki daha büyük ve daha esnek taç eter biriminin neden olduğu düşünülmektedir.

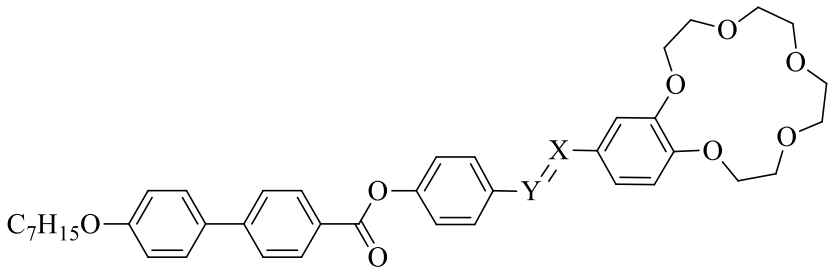
Bileşik **14**'ün pikrat tuzları ile komplekleşmesi, absorbsiyon ve floresans spektroskopileri ile incelenmiştir (He ve ark., 1990[a,b]). Bileşik **14a**'nın sodyum pikrat ile katkılanması, UV ölçümlerinde (mezofazda) kırmızıya kaymaya neden olurken, potasyum ve tetrametilamonyum pikrat bu etkiyi göstermemiştir. Bu sonuç taç eter-mezojenin sodyum katyonuyla seçimli kompleksleşmesinin kanıtı olarak düşünülebilir. Mezojenin sodyum pikrat tutması, nematik-izotropik geçiş üzerine belirli etkiler yapmıştır. Sodyum pikrat (0,5 ekivalent) ile kompleksleştiğinde geçiş sıcaklığı 186 ^{o}C'den 120 ^{o}C'ye düşmüştür. Dolayısıyla bu sonucun anizotropi ve polarlanabilmenin azalmasından kaynaklandığı önerilmiştir.



Şekil 2.1.3. Sıvı kristal taç eterlerin sentezi

Jiang ve ark. (1997) ester, amit, imin veya aza grupları aracılığıyla makrosiklik bileşiğe bağlanan bir dizi sübstitüe taç eter bildirmişlerdir (Şekil 2.1.4). Bileşiklerin hepsi sıvı kristal faz sergilemektedir. Berraklaşma noktası –N=CH- > -N=N- > -C(O)O- > -C(O)NH- sırasında azalıyordu. Ester ve amit grupları ile bağlanan bileşikler **16a,b**

sadece nematik faz sergilerken, imin ve aza köprülü bileşiklerde **16c,d** simektik ve nematik fazlar gözlenmiştir. Bu bileşiklerin ilaveten simektik faz ve yüksek berraklaşma noktaları sergilemesinin nedeni, bağlantı grubunda fazladan bir çift bağın bulunmasıdır. Bu bağdaki elektronlar iki komşu benzen halkasına delokalize olarak düz ve konjüge bir sistem oluştururlar. Dolayısıyla, bileşik **16c,d** arasındaki moleküller arası çekim kuvveti konjügasyonun C=O bağıyla bozulduğu **16a,b** bileşiklerinden daha büyüktür. Böylece bileşik **16a,b** yalnız düşük berraklaşma noktalı nematik faz sergiler.



16a: X = O, Y = (C=O)
16b: X = NH, Y = (C=O)
16c: X = N, Y = CH
16d: X = N, Y = N

Şekil 2.1.4. Farklı bağlantı gruplar içeren sıvı kristal taç eterler

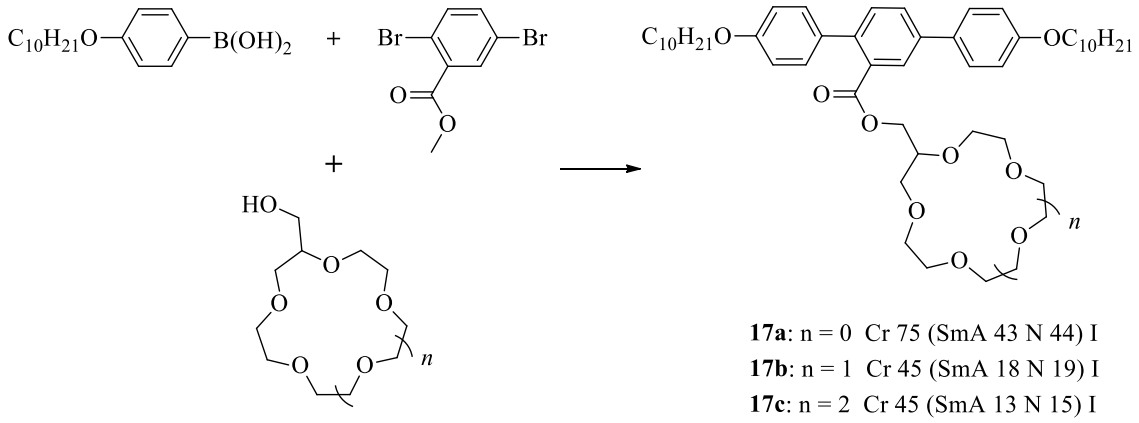
Çubuk şekilli bir molekülün bir taç etere bağlanması çoğu durumda nematik fazın oluşmasına neden olur. Kolesterol gibi, kiral bir birim bağlanırsa, kiral nematik faz gözlenebilir. Bağlanan çubuk şekilli birim uzun ve rijit olduğunda, simektik faz meydana gelebilir.

Komplekleşme farklı etkilere neden olabilir. Bazı durumlarda, faz aralıkları komplekleşme olduğunda azalırken, kompleksleşmiş polimerik taç eterlerde kararlılaştırıcı etki gözlenir. Bu davranışa bir istisna olarak, metale eşlik eden anyon perklorat olduğunda, büyüklükten dolayı komplekslerin anizotropisi azalır ve faz genişliği azalır (Kaller ve Laschat, 2012).

2.1.2. Molekülün yan kısmına taç eter bağlanmış çubuk biçimli moleküller

Bu tür bileşikler, rijit bir çekirdeğin sonuna alkil zincirleri ve yan kısma taç eter biriminin eklendiği moleküllerdir. Plehnert ve ark. (1998[a,b]) ve Schröter ve ark. (1998) iki ucunda desiloksi zincirine sahip ve yan kısmına farklı büyüklükte taç eter eklenmiş

p-terfenil iskeleti içeren birçok molekül geliştirmiştir. Bileşikler, [4-(desiloksi)fenil]boronik asit ile kenetlenen metil-2,5-dibrombenzoat bileşiğinden çıkarak sentezledi. Son basamakta 2-hidroksimetil taç eter bağlanarak mezojenik bileşik **17** elde edilmiştir (Şekil 2.1.5).

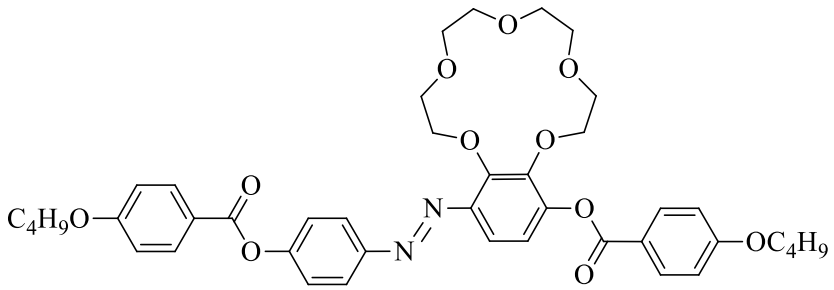


Şekil 2.1.5. Yan p-terfenil gruplu taç eterlerin sentezi ve mezojenik özellikleri

Taç eter türevlerinde (**17a-c**), sadece monotropik faz gözlenmiştir. Bütün bileşikler nispeten geniş simektik faz yanında, çok dar aralıklı nematik faz sergilemişlerdir. Taç eter halka büyüklüğünün azalması, simektik fazın kararlılaşmasına ve daha yüksek berraklaşma sıcaklığına neden olur. Hacimli taç eter grupları normalde simektik fazı baskılar ve nematik fazı tetikler. Taç eter birimlerinin rijit p-terfeniller ve alkil zincirleri arasındaki mikro ayrımı zorlaması muhtemeldir. Sonuç olarak taç birimlerinin oluşturduğu sterik engel mikro ayırım ile yarışır ve gözlenen faz davranışına neden olur (Tschierske, 1998). Taç eterler (**17a-c**) hava-su ara yüzeyinde Langmuir filmleri oluştururlar. Bu filmlerin özellikleri büyük ölçüde sulu fazda çözünen tuzun doğasına bağlıdır (Plehnert ve ark., 1998[a]). Kompleksleşmenin mezofaz davranışı üzerine en şaşırtıcı etkisi **17c** (n=2)/su/MX sisteminde gözlenir (Schröter ve ark.,1997). Katkısız **17c** için simektik faz gözlenirken, MX/su/**17c** liyotropik sisteminde silindirik üçgen mezofaz gözlenmiştir. Bir tuzla kompleksleşme faz tipini değiştirebilir. Birbirine paralel olarak istiflenen p-terfenil birimli mezofaz için şerit tipi model önerilmiş ve taç eter birimi çözücü molekülleriyle kompleksleşerek ayrılmıştır. Liyotropik silindirik mezofazların berraklaşma noktaları katyonun büyüklüğüne göre değişir. 18-Crown-6 (Li^+, Na^+) biriminin çapından daha küçük olan katyonlar için düşük berraklaşma noktası gözlenir. Aynı durum boşluktan daha büyük çaplı Rb^+ ve Cs^+ iyonları için de meydana

gelir. En yüksek berraklaşma noktası taç eteri mükemmel dolduran K^+ için gözlenmiştir. Diğer bir husus, berraklaşma noktasının kompleksleşmiş tuzun anyonuna bağlı olmasıdır. Potasyum halojenürler için, berraklaşma noktası anyon çapının artmasıyla artar $I^- > Br^- > Cl^-$. Ayrıca, iyon eşleşmesi termal kararlılığı artırabilir (Kaller ve ark., 2009).

Leblanc ve ark. (2001) ester ve azo grupları ile bağlanmış dört aromatik halkalı bir sıvı kristal molekülü (**18**) (Şekil 2.1.6) rapor etmişlerdir. Molekülün sonuna iki bütiloksi grubu eklenmiş ve taç eter molekülün yan kısmında bulunmaktadır. Bu bileşiğin gösterdiği nematik faz aralığı oldukça geniştir (ΔT = 96 K). $LiBF_4$ ile kompleksleşmesinde, ilave edilen tuz miktarının artmasıyla birlikte nematik aralık azalır ve muhtemelen 2:1 oranında kompleks oluşmasından dolayı, 0,5 ekivalent $LiBF_4$ eklendiğinde faz tamamen kaybolur. Tuzun 0,2 ekivalent daha eklenmesiyle simektik faz ortaya çıkar. Daha fazla tuz ilave edildiğinde (> 0,5 ekivalent), simektik aralık neredeyse sabitlenir. Bu durum mezofaz cinsinin değiştiği moleküler tanınmanın başka bir örneğidir.

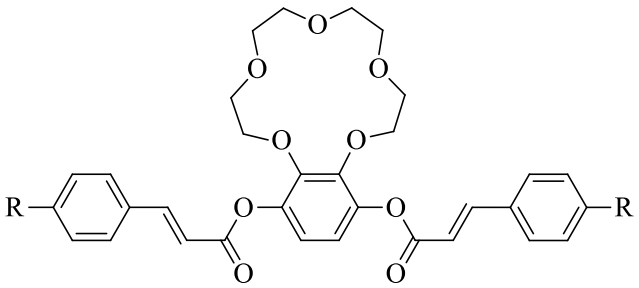


18 Cr 133 N 229 I

Şekil 2.1.6. Dört aromatik halkalı bir sıvı molekülünün kimyasal yapısı

Aynı grup aracılığıyla hazırlanan yandan bağlanmış taç eterli simetik türevler **19a-g** (Şekil 2.1.7) şu amaçlar için kullanılmıştır; *(i)* mezofazdaki yan halkanın geometrisi öğrenmek, *(ii)* polietilen glikol zincirleri gibi farklı yan grupların etkisini incelemek ve *(iii)* $LiBF_4$ kompleksleşmenin daha fazla irdelenmesi (Sinha ve ark., 2002). NMR çalışmaları taç eter biriminin düzlemsellikten uzaklaştığını ve konformasyonun sıcaklıkla önemli derecede değiştiğini göstermiştir. En kararlı nematik faz alkoksi zincirli **19f,g** için gözlenmiştir. Yan zincirde etilen glikol birimleri olduğu zaman, berraklaşma sıcaklığı ve nematik aralık azalır. Etilen glikol birimlerinin sayısı çok fazla olursa, nematik faz kaybolur (**19c,e**). $LiBF_4$·**19** için gözlenenin aksine

(Leblanc ve ark., 2001), $LiBF_4$·**19a-g** komplekslerinde mezofazın kaybolması çok şaşırtıcıdır. Bu davranışın nedeni muhtemelen taç eter ile birlikte Li^+ iyonunun tutulması için uygun olmayan olağan dışı bir boşluk oluşturabilen iki ester grubunun varlığıdır. Başka bir neden ise sadece üç aromatik halkanın varlığı olabilir. Bu mezojenik birim muhtemelen kompleksleşme olduğunda geometri değişimini aşabilecek kadar güçlü değildir.



19a: R = $O(CH_2CH_2O)_1CH_3$ Cr 127 N 141 I
19b: R = $O(CH_2CH_2O)_2CH_3$ Cr 73 N 85 I
19c: R = $O(CH_2CH_2O)_3CH_3$ Cr 32 I
19d: R = $O(CH_2CH_2O)_1C_4H_9$ Cr 75 N 90 I
19e: R = $O(CH_2CH_2O)_2C_4H_9$ Cr 65 I
19f: R = OC_7H_{15} Cr 122 N 147 I
19g: R = $OC_{11}H_{23}$ Cr 102 N 125 I

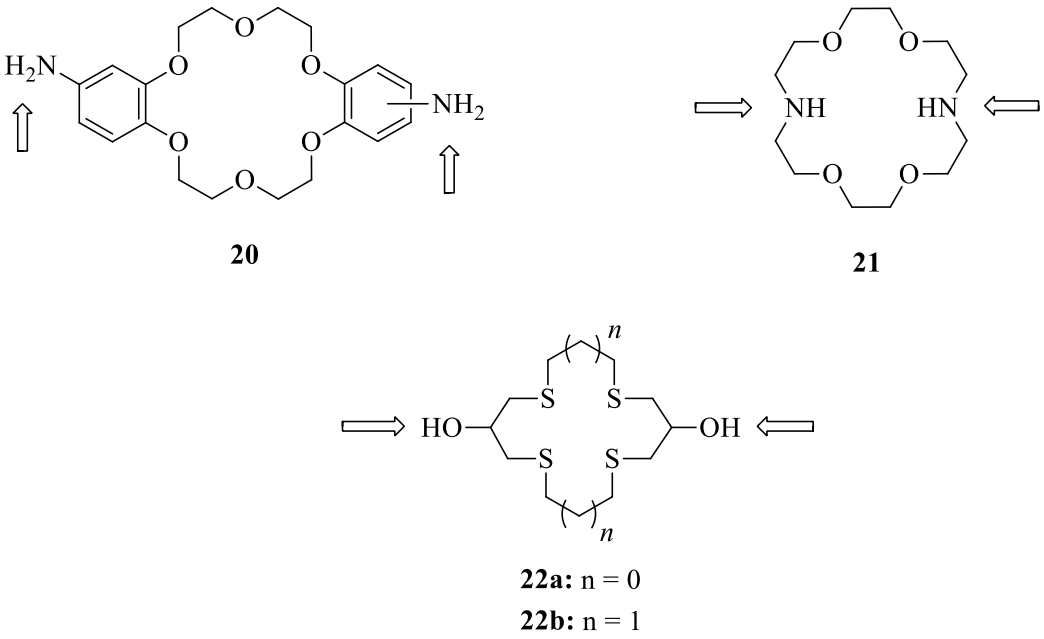
Şekil 2.1.7. Benzo-15-crown-5 bileşiğinin simetrik sübstitüe türevleri **19** ve fiziksel özellikleri

Son birkaç yılda taç eterlerin çubuk şeklindeki moleküllere yandan bağlandığı moleküller üzerine sadece birkaç çalışma yapılmıştır. Buna rağmen, geçmişte çok ilginç bileşikler sentezlenmiştir. Bu bileşik sınıfının genel problemi, esnek taç eter birimi yandan eklendiği zaman mezomorfik özellikleri ortadan kaldırmasıdır. Rijit çubuk kısmını uzatmak bu problemi giderebilir. Kararlı mezofazlar elde etmenin bir başka yolu da, uygun tuzlarla kompleksleşmedir.

2.1.3. Taç Eter Merkezli Çubuk Biçimli Moleküller

Bu tip bileşikler, esnek uç zincirlerle donatılmış iki rijit sübstitüent aracılığıyla bağlanan molekül merkezinde taç eter içeren yapılardır. Molekül merkezinde çoğu zaman diaza-18-crown-6 (**20**), 4,4'-diaminodibenzo-18-crown-6 (**21**) veya tiya crown eter (**22**) birimlerini içerirler (Şekil 2.1.8). Bileşik **20** ve **21** deki sübstitüsyon Schiff

bazlarının veya bir aza bileşiğinin oluşumuyla veya *N*-alkilasyon veya açilasyon aracılığıyla azot atomları üzerinde gerçekleştirilebilir. Elde edilmesi zor bir bileşik olan **22**'nin *O*-alkilasyonu ve açilasyonu aracılığıyla tiyocrown eter merkezli sıvı kristaller elde edilebilir.



20 **21**

22a: n = 0
22b: n = 1

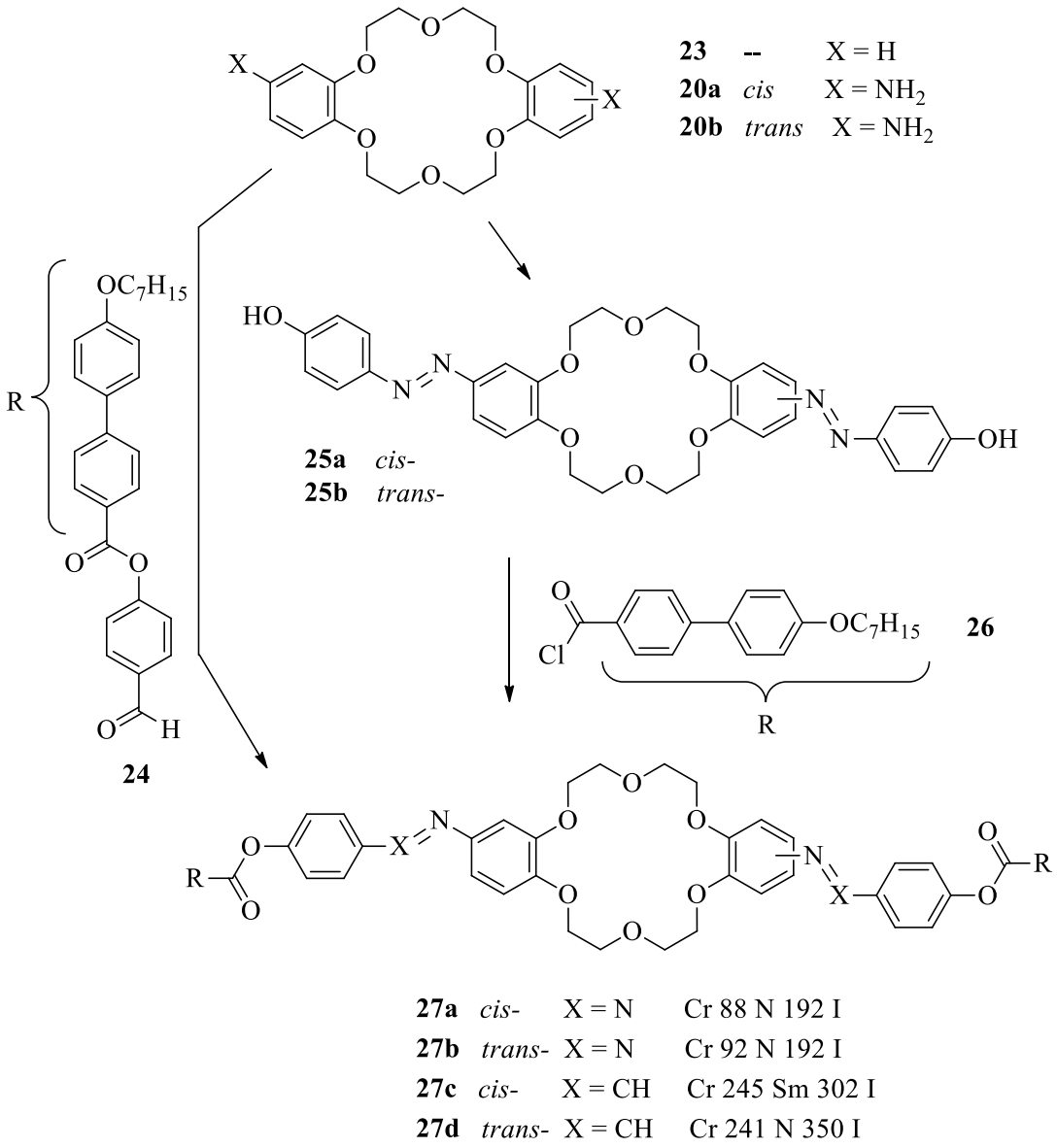
Şekil 2.1.8. Mezojenik grupların molekül ucuna eklenmesi için kullanılan çıkış maddeleri

2.1.3.1. Schiff bazları ve azo bileşikleri

Shiff bazı (**27c,d**) ve azo (**27a,b**) gruplarıyla bağlı sıvı kristal taç eterler Xie ve ark. (1996) tarafından dibenzo-18-crown-6 bileşiğinden çıkarak sentezlenmiştir (Şekil 2.1.9). Dibenzo-18-crown-6 önce nitrik asit (%68) ile nitrolanarak, sonrasında hidrazin ve katalitik miktarda palladyum ile indirgenerek 4,4'-diaminodibenzo-18-crown-6 bileşiği elde edilmiştir. Amino grupları birbirine göre ya cis yada trans konumdadır ve ürünler literatür metotlarına göre ayrı ayrı elde edilebilirler (Pannell ve ark., 1977). Schiff bazları (**27c,d**), aldehit (**24**) ile diaminin (**20a,b)** kondensasyonundan elde edildi. Azo-bağlı bileşikleri (**27a,b**) elde etmek için**,** bileşik **20a,b** (cis ve trans ifadeleri taç etere göre pozisyonları tanımlamakta, -N=N- bağının geometrisini göstermemektedir) diazolanarak fenol ile kenetlendi, daha sonra asit klorür (**26**) ile esterleştirilmiştir.

Bütün türevler 57-109 K faz genişliğine sahip çok kararlı mezofazlar sergilediğinden dolayı, **27a-d**'nin sıvı kristal özellikleri dikkat çekiciydi. Schiff bazları (**27c,d**) 300 ^{o}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararlıdır. Klasik kalamitik sıvı kristallerin

aksine, schiff bazları (**27c,d**) azo bağlı bileşiklerle (**27a,b**) kıyaslandığında oldukça yüksek faz geçiş sıcaklıklarına sahiptir. İlaveten, uzun molekül şeklinden dolayı trans bileşikler daha yüksek berraklaşma sıcaklığına sahiptirler.



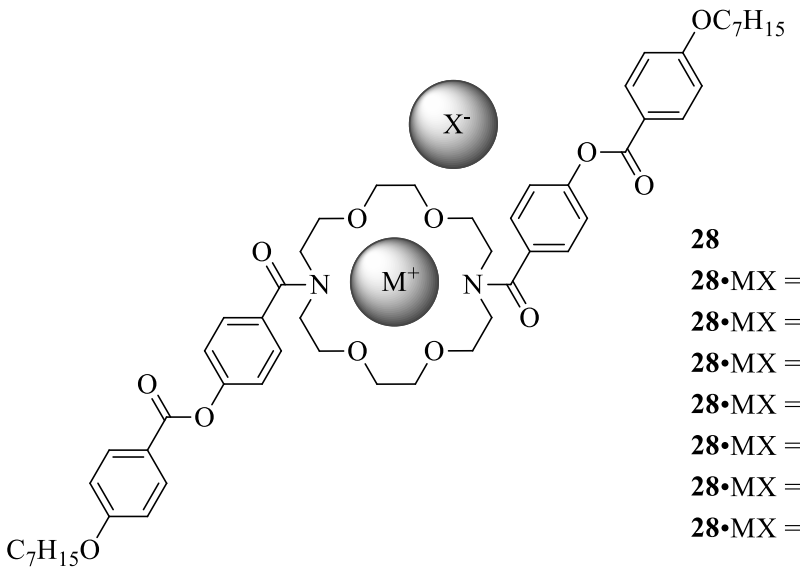
Şekil 2.1.9. Schiff bazı ve azo gruplarıyla bağlanmış sıvı kristallerin sentezi ve özellikleri

Zhang ve ark. (2004) **27c,d** bileşiklerini araştırmışlardır. Uç heptil zincirlerin yerine, kiral (*S*)-2-metilbütil veya dodesil zincirleri kullanılmışlardır. Böylece, metilbütan yan zinciri için, kiral simektik ve kiral nematik faz gözlenmiştir ve berraklanma sıcaklıkları kısa zincirden dolayı **27c,d** bileşiklerininkinden daha yüksek iken, daha uzun dodesil yan zincirleri için daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca

trans bileşiklerin *cis* türevlerine göre daha yüksek berraklaşma sıcaklıklarına sahip olduğu gözlenmiştir.

2.1.3.2. Diazataç eterler

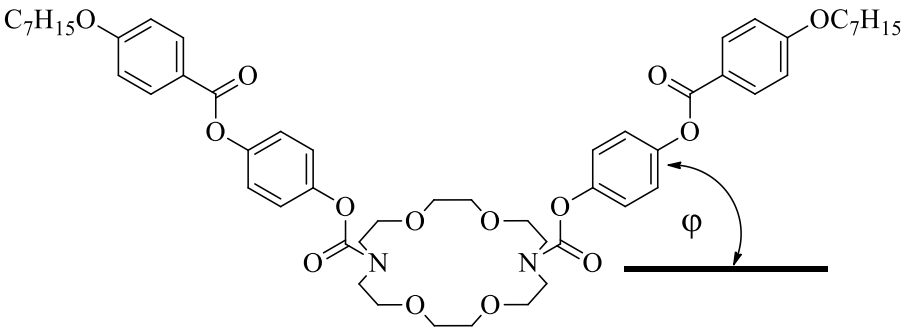
Taç eterin azot atomuna iki mezojenik yan grup 4-[(4-(heptiloksi)benzil)oksi]benzoik asit'in bağlandığı ilk azacrown eterler, Xie ve ark. (1991) tarafından belirtilmiştir (Şekil 2.1.10). Saf bileşik **28** dar aralıklı (T = 16K) nematik faz sergiler. KCl, KI ve $KClO_4$ ile kompleksleştiğinde, berraklaşma sıcaklığı neredeyse sabit kalırken, nematik faz kaybolur. Potasyum pikrat ile kompleksleştiğinde, berraklaşma sıcaklığı düşerken erime noktası artar ve dar aralıklı mezofaz oluşur. Berraklaşma noktası arttığından dolayı tiyosiyanatlarla kompleksleşme dar aralıklı mezofazlara neden olur. Kompleksleşme mezofaz oluşma eğilimini azaltır.



28	Cr 113 N 129 I
28•MX = KCl	Cr 128 I
28•MX = KI	Cr 125 I
28•MX = $KClO_4$	Cr 127 I
28•MX = K-pikrat	Cr 115 N 125 I
28•MX = KSCN	Cr 120 N 129 I
28•MX = NH_4SCN	Cr 119 N 130 I
28•MX = NaSCN	Cr 119 N 130 I

Şekil 2.1.10. Kompleksleşmenin etkisi

Heiney ve ark. (1999) Xie'nin sıvı kristal taç eterden (**28**) oluşan Langmuir filmlerini incelemiş ve son ürünün daha saf olması için sentezi geliştirmiştir. Bileşik **28**'in Şekil 2.1.11'de gösterildiği gibi hava-su ara yüzeyinde kendiliğinden-toplandığı bulunmuştur. Molekülün taç eter kısmı sulu tarafta bulunurken, molekülün kolları küçük, fakat sıfırdan farklı bir açıyla eğilir ve havaya doğru yönlenir.

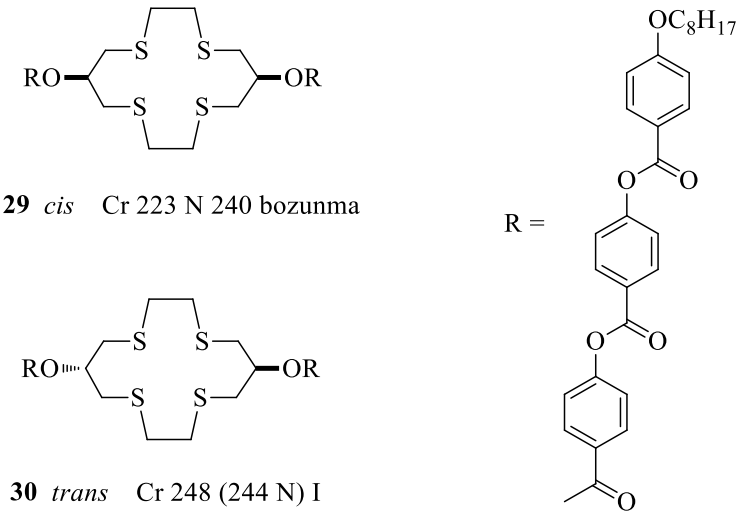


28

Şekil 2.1.11. Hava-su yüzeyinde bileşik **28**'in geometrisi

2.1.3.3. Tiyotaç eterler

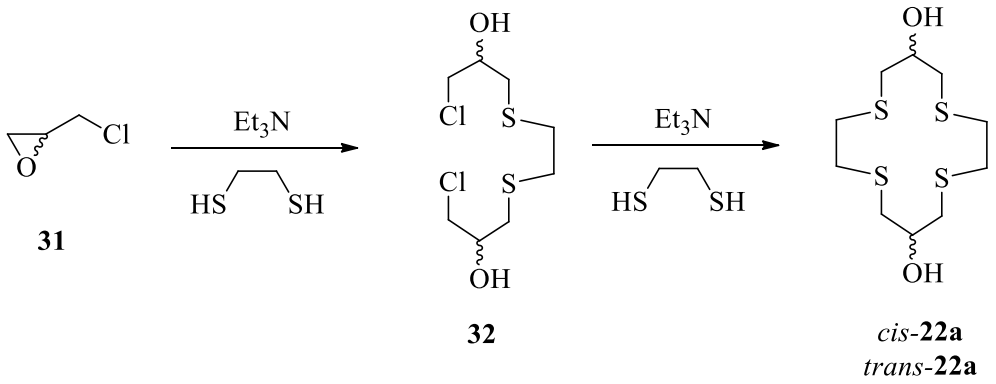
Tiyo taç eter sıvı kristallerin ilk örnekleri (**29**, **30**) Blake ve ark. (1994) tarafından belirtilmiştir (Şekil 2.1.12). Sentezi, özellikle makroheterosiklik diol'ün *cis*-(**22a**) ve *trans*-(**22b**) izomerlerinin ayrılması oldukça ilgi çekiciydi. (±)-Epiklorohidrinin (**31**), 1,2-etantiyol ile reaksiyonu ara ürün diklorürü (**32**) oluşturdu, son olarak 1,2-etantiyol ile tekrar reaksiyona girerek bileşik **22a**'nın *cis/trans* karışımı meydana geldi (Şekil 2.13). *Cis*- ve *trans*- izomerlerinin ayrılması için flaş kromatografisinin ardından tekrar kristallendirme ve fraksiyonlu kristallendirme işlemleri uygulandı.



Şekil 2.1.12. Sıvı kristal tiyo taç eterler

Tri-benzoat esterleri ve **22a**'nın DMAP-katalizli esterleşmesinden sonra, tipik Schlieren dokusuyla tanınan dar aralıklı nematik faz sergileyen sıvı kristaller **29**, **30** elde

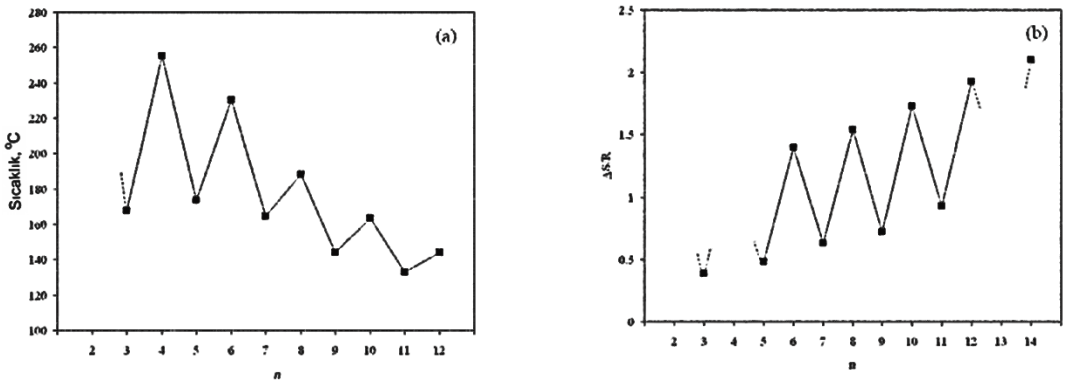
edildi (Şekil 2.1.12). Erime ve berraklaşma noktaları yüksekti ve ancak bileşik **29** bozunuyordu. Kısa kollu bileşikler de sentezlendi ancak kristallendiği görüldü.



Şekil 2.1.13. Tiyo taç eterlerin sentezi

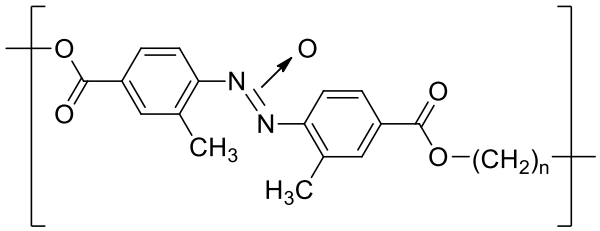
2.2. Dimerik, Trimerik ve Dendrimerik Sıvı Kristaller

Sıvı kristal oligomer alanında yapılan çalışmalar, özellikle yarı-esnek ana zincir sıvı kristal polimerlerin gelişmesinin temeli 1980'li yıllara dayanmaktadır (Ober ve ark., 1984). Esnek aralayıcı (çoğunlukla alkil zincirleri) vasıtasıyla ayrılan mezojenik birimlerden oluşan polimerler yalnız teknolojik potansiyellerinden değil, alışılmadık sıvı kristal davranış aralığı sergilemelerinden dolayı yoğun şekilde araştırılmaktadır. Bu davranışların en çarpıcı örneği, geçiş özelliklerinin mezojenik birimlere bağlı esnek aralayıcıların uzunluğuna ve paritesine bir hayli bağlı olmasıdır; örneğin Şekil 2.2.1 nematik-izotropik geçiş sıcaklığı ve ilgili entropi değişiminin, α,ω-[4,4'-(2,2'-dimetilazoksifenil)]alkandioat polimerindeki (Şekil 2.2.2) aralayıcı karbon atomu sayısına ne derece bağlı olduğunu göstermektedir (Blumstein and Thomas, 1982).



Şekil 2.2.1. (a) Nematik-izotropik geçiş sıcaklıklarının (T_{NI}), **(b)** ilgili entropi değişimlerinin ($\Delta S_{NI}/R$) molekülün aralayıcısındaki metilen gruplarının sayısına bağımlılığı (Blumstein and Thomas, 1982).

Bu değişimlerin esnek aralayıcı uzunluğuna ve paritesine bağımlılığı, bir veya iki alkil zincirli bir mezojenik çekirdek içeren moleküllerden oluşan klasik düşük molekül ağırlıklı materyallerin davranışından oldukça farklıdır. Uç zincirlerdeki karbon atomu sayısının değişmesi geçiş özelliklerine oldukça zayıf bir etki yapar (Gray, 1979). Bu tür polimerler için gözlenen diğer ilginç davranış örnekleri ise nematik-nematik geçişler (Ungar ve ark., 1992) ve yeni değişken simektik fazlardır (Tokita ve ark., 1998).



Şekil 2.2.2. α,ω-[4,4'-(2,2'-dimetilazoksifenil)]alkandioat polimerinin yapısı

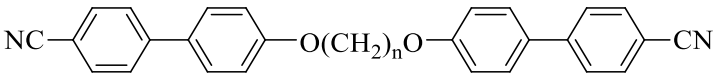
Hem deneysel hem de moleküler teorilerin gelişmesiyle birlikte, yarı-esnek polimerler, dolayısıyla kondense fazlarda kendiliğinden toplanmanın anlaşılmasına yardımcı olmuştur. Bununla birlikte böyle polimerlerin içyapısal heterojenliği çalışmaları zorlaştırmıştır. Griffin ve Britt (1987), alternatif bir yaklaşımla polimerin yapısal tekrar eden biriminin iki mezojenik birim içerdiğini önermiş ve böyle bileşiklerin davranışlarını incelemişlerdir. Bu materyalleri adlandırmak için dimezojenler veya Siamese gibi birkaç isim kullanılmıştır, ancak bu ifadelerin yerini şu an sıvı kristal dimerler almıştır. Griffin ve Britt aslında dimerlerin davranışlarının polimerlerinkini oldukça andırdığını ifade etmiştir. Bununla birlikte bu malzemelerle yapılan çalışmalar (Vorlander, 1927; Rault ve ark., 1975) fazla etki yapmamış ve göz ardı edilmiştir.

Sıvı kristal dimerlere karşı ilk ilgi, yarı-esnek ana zincir polimerlere (Luckhurst, 1995) ve sonrasında yan grup sıvı kristal polimerlere (Imrie ve ark., 1993) model bileşik olmalarıyla başladı, ancak dimerlerin özünde önemli oldukları ve klasik düşük molekül ağırlıklı mezojenlere göre oldukça farklı davranış sergiledikleri anlaşıldı (Imrie ve Luckhurst, 1998). Imrie ve Henderson (2007) sıvı kristal oligomerlerin moleküler yapı ve sıvı kristal davranışları arasındaki bağlantıları ayrıntılı bir biçimde değerlendirmiştir.

2.2.1. Sıvı kristal dimerler

Düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerin büyük bir kısmı, yarı-rijit veya mezojenik bir çekirdeğin bir veya iki alkil zincirine bağlanmasıyla oluşan yapılardır (Ungar ve ark., 1992). Esasen, kısa doymamış gruplar aracılığıyla bağlanan fenil halkalarından oluşan çekirdekler arasındaki anizotropik etkileşimler sıvı kristalliğin gözlenmesine sebep olmasının yanında, alkil zincirleri de bileşiğin erime noktasını düşürür, böylece sıvı kristal davranışın gözlenmesine olanak sağlar. Sıvı kristal davranışın gözlenmesi için böyle bir yapının gerekli olduğu uzun yıllardır düşünülmekteydi, ancak bu durum alışılmadık birçok moleküler yapının sıvı kristalliği desteklediğini görüldüğü 1980'li yıllarda çarpıcı bir biçimde değişti (Demus, 1989). Sıvı kristal dimerler bu yeni moleküler mimarilerden bir tanesiydi ve moleküller yarı-rijitten ziyade oldukça esnek bir çekirdek içeriyordu. Aslında, bu açıdan bir sıvı kristal dimer, düşük molekül ağırlıklı mezojenin klasik molekül tasarımının aksine bir yapı sergiliyordu.

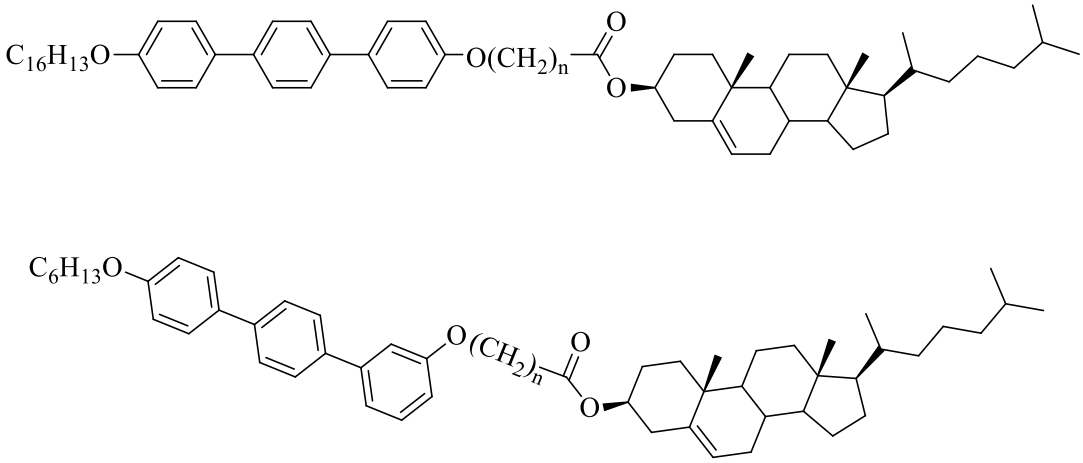
Sıvı kristal dimerler simetik ve asimetrik olmak üzere iki genel sınıfa ayrılabilir. Simetrik bir sıvı kristal dimerde, iki mezojenik birim aynı iken asimetrik dimer yapısında farklıdır. En yoğun çalışılan sıvı kristal dimer, BCBO*n* serisinin (α,ω-bis(4-siyanobifenil-4'-iloksi)alkan) yapısı aşağıda görülmektedir (Şekil 2.2.3).



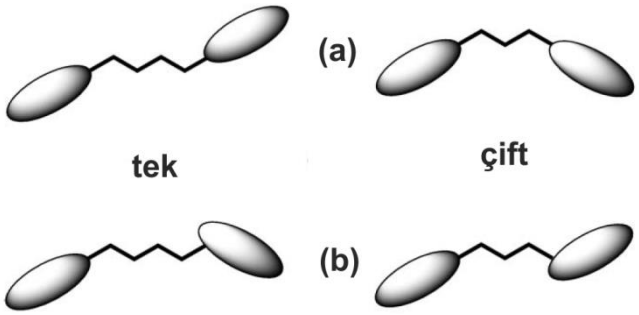
Şekil 2.2.3. BCBO*n* dimeri

Bu seri *n* = 1-22 arasında çok sayıda aralayıcı metilen gurubu içerir (Emsley ve ark., 1984; Luckhurst, 2005). Normalde, literatürde *n* = 3-12 metilen grubu içeren dimerler belirtilmiştir, dolayısıyla bu seriler özellikle sıvı kristal dimerlerin davranışlarını anlamamız açısından kıymetlidirler. Bu seriye ait 22 homologun hepsi nematik faz sergiler. Nematik-izotropik geçiş sıcaklıkları tek üyeli kısa zincirler için yüksek değerler sergiler, ancak bu değişim aralayıcı uzunluğunun artmasıyla oldukça azalır.

Geçiş özelliklerinde dimerler tarafından sergilenen birbirini izleme anlayışı aralayıcının mezojenik birime bağlanma yerinin değiştirilmesiyle tersine çevrilebilir. Marcelis ve ark. (2000) kolestrol birimine bir aralayıcı vasıtasıyla bağlanmış terfenil temelli asimetrik iki dimer serisi belirtmiştir. Bu seriler arasındaki tek fark aralayıcı birinde para köşesinden, diğerinde ise meta köşesinden bağlanmıştır (Şekil 2.2.4).



Şekil 2.2.4. Kolestrol bağlı terfenil türevleri



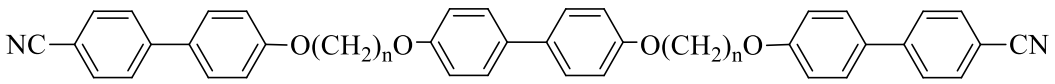
Şekil 2.2.5. (a) İki para-bağlı ve **(b)** bir meta- birde para-bağlı mezojenik gruplar içeren tek ve çift üyeli dimer molekül şekilleri

Berraklaşma sıcaklıklarında ve entropilerdeki birbirini izleme anlayışı iki seri için farklıdır. Para-bağlı malzemelerde tek sayılı seriler daha yüksek berraklaşma sıcaklığı ve entropi değişimleri sergilerken, meta-bağlı malzemelerde tek üyelere nazaran çift olanlar yüksek geçiş sıcaklığı ve daha büyük geçiş entropisi sergilemişlerdir. Bu durum, moleküllerin ortalama molekül şekilleri ve bağlanma pozisyonundaki değişim açısından yorumlanabilir. Çift üyeli aralayıcınınkine göre iki mezojenik birimi daha fazla veya daha az paralel tutabilen tek sayılı meta-bağlı

malzemeler için çok sayıda yeni konformasyon vardır. Biçimdeki bu farklılık her serinin tek ve çift üyesinin bütün trans-konformasyonları için Şekil 2.2.5'de şematik olarak gösterilmiştir.

2.2.2. Sıvı kristal trimerler

Sıvı kristal trimerler üç mezojenik birimin bir ve iki aralayıcı vasıtasıyla bağlandığı moleküllerdir. Lineer (Luckhurst, 1995; Keller, 1985; Sentman and Gin, 2001), son- veya yan-bağlı (Kreuder ve ark., 1987; Liu ve ark., 1999), halkalı (Percec ve Kawasumi, 1993; Syed ve ark., 2003), üçyönlü/yıldız biçimli (Attard ve ark., 1992; Kumar and Manickam, 1999) ve karma kalamitik/diskotik (Kreuder ve ark., 1987; Mahlstedt ve ark., 1999) yapılı farklı moleküllerden oluşurlar. Lineer olanları yarı-esnek ana-zincir sıvı kristal polimerlere model olabilir ve dimerlere benzer şekilde ancak klasik düşük molekül ağırlıklı mezojenlerden oldukça farklı özellikler gösterirler. Dimerlerde olduğu gibi, simetrik veya asimetrik olarak sınıflandırılabilirler. Lineer sıvı kristal trimerlerin literatürde fazla örneği bulunmamaktadır. İlk rapor edilen trimer (Keller, 1985) poliesterlerin model bileşiklerini elde etmek için basamaklı polimerizasyon aracılığıyla oligomer serisinin bir parçası olarak sentezlenmiştir (Şekil 2.2.6). Bu oligomerler mezojenik değildi ve kararlı bir nematik faz gözlemlemek için takip eden yaklaşık altı birim olması gerekliydi. İlk belirtilen sıvı kristal trimer homolog serisi iki siyanobifenil birimi ve merkez bifenil çekirdeği içeriyordu. Bu trimerler TCBO*n* olarak simgelendirilir ve dimerik BCBO*n* serilerinin (Luckhurst, 1995) trimerik analogları olarak değerlendirilebilirler. Serinin bütün üyeleri nematik faz sergiliyordu ve ayrıca *n* = 4-11 olanlar monotropik simektik A fazı sergiliyordu.

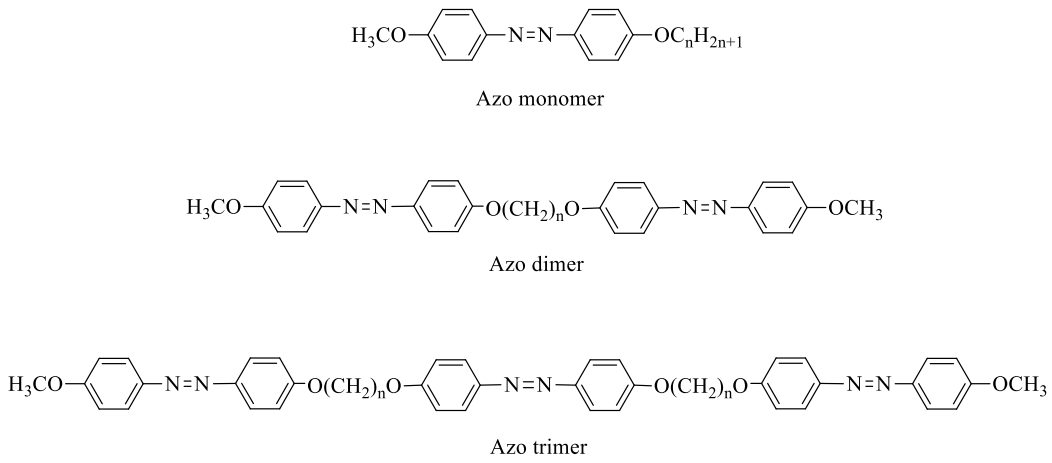


TCBO*n*

Şekil 2.2.6. İlk rapor edilen trimerin kimyasal yapısı

Yakın zamanda, azobenzen mezojenik birimi içeren simetrik trimer homolog serisi rapor edildi (Şekil 2.2.7) (Henderson ve ark., 2004) ve geçiş özellikleri karşılık gelen dimeri ve klasik düşük molekül ağırlıklı monomeri ile kıyaslandı. Trimerlerin hepsi nematik mezofaz sergilemiştir. Hem erime hem de berraklaşma sıcaklıkları büyük

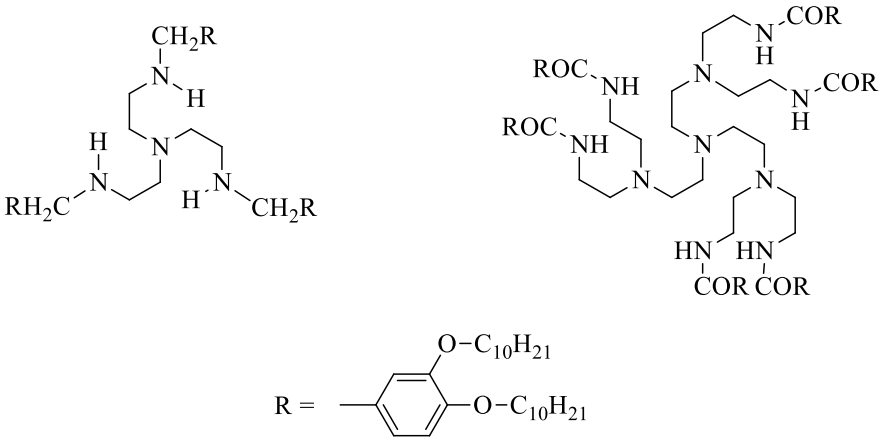
ölçüde esnek aralayıcının uzunluğuna ve paritesine bağlıydı. Spesifik olarak, geçiş sıcaklıkları kuvvetli tek-çift etkisi gösterir ve *n* sayısının artmasıyla çift üyeler daha yüksek değerler göstermiştir. Erime noktası, *n* sayısı arttığında birbirini izleyen bir değişim göstermemiş, aksine nematik-izotropik geçiş sıcaklıkları hızlıca değişen tek-çift etkisi göstermiştir.



Şekil 2.2.7. Monomer, dimer ve trimer azobenzen sıvı kristaller.

2.2.3. Sıvı kristal dendrimerler

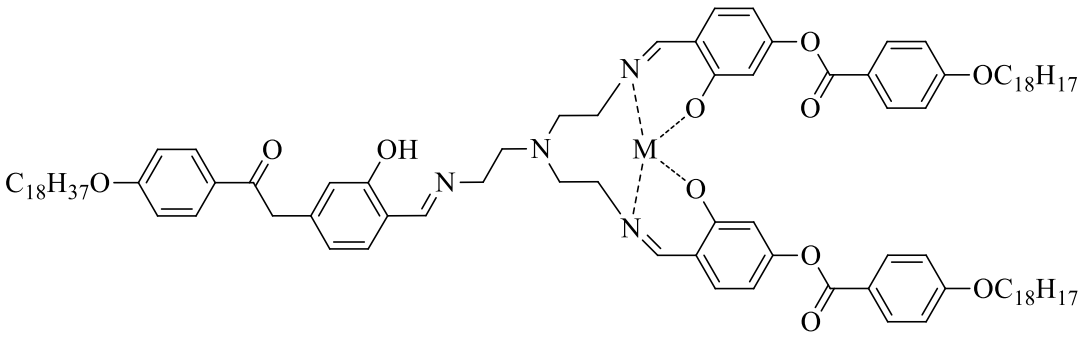
Dendrimerler ve dendronlar yeni sıvı kristal materyallerin sınıflandırılması için orijinal yapı iskeletlerine sahip çok yönlü adaylardır. Özellikle dendritik yapı mezomorfizmin çok ince dendritik bağlantı değişikleri aracılığıyla ayarlanabildiği ilginç bir sistemdir. Sıvı kristal dendrimerler, bugünlerde yeni mezofaz türlerinin keşfedildiği önemli bir mezojen sınıfıdır (Donnio ve ark., 2007).



Şekil 2.2.8. Sıvı kristal TREN türevleri

Stebani ve ark. (1996) çalışmasında, TREN türevlerini (Şekil 2.2.8) dendritik olarak tanımlamıştır. Çeşitli metal iyonları ile birinci ve ikinci jenarasyon etilenimin dendrimerlerini etkileştirerek metal kompleksleri hazırlamış ve Cu(II) kompleksinin hekzagonal silindirik mezofaz sergilediğini gözlemlemişlerdir.

Marcos ve ark. (2004) ise TREN molekülünü üç promezojenik birim ile fonksiyonelleştirmiş ve metalin koordinasyon sayısına bağlı olarak farklı geometriler ve sitokiyometriler gösteren bazı geçiş metalleri ve lantanit komplekslerinin oluşumu için bir ligand olarak kullanmışlardır (Şekil 2.2.9). Her bir durumda, molekül mezomorfik düzene neden olacak en elverişli yapıyı tercih etmiştir. Salisildenaminler metaller ile kompleksleştiğinde ilginç sıvı kristal davranışları göstermiştir.



Şekil 2.2.9. Salisildenamin türevlerinin bazı metaller ile oluşturduğu komplekslerin yapısı.

Literatür bilgilerine göre, taç eterlerin bazı mezojenik gruplar ile birleşmesi sonucunda, yeni hibrit malzemeler meydana gelir. Bu malzemeler, örneğin mezofazdaki sıvı kristal düzeni ve taç eterin boşluk büyüklüğüne göre bazı katyonlar ile seçimli kompleks yapma yeteneği gibi her iki bileşeninde özelliklerini taşır. Ayrıca, sıvı kristal bileşiklerde molekül şeklinin, geometrisinin ve konformasyonun ne derece önemli olduğu da yapılan incelemelerden görülmektedir. Dolayısıyla bu tez çalışmasında, mezojenik birim içeren ve içermeyen bazı makrosiklik bileşikler sentezlendi. Ayrıca klasik lineer sıvı kristallerden oldukça farklı özellikler sergileyebilen dimerik ve trimerik bazı moleküller hazırlandı ve sıvı kristal özellikleri incelendi.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Analitik İTK analizleri silika jel tabakasıyla (SiO_2, Merck 60 F_{254}) kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı. Kolon kromatografisi çalışmalarında silika jel 60 (Merck, tanecik büyüklüğü 0.040-0.063 mm, 230-240 mesh) kullanıldı. Sentez işlemlerinde kullanılan tüm kimyasallar Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka'dan temin edildi ve aksi belirtilmedikçe saflaştırılmadan kullanıldı. THF kullanılmadan önce sodyum teli ve benzofenon aracılığıyla kurutuldu. Reaksiyonlar aksi belirtilmedikçe azot atmosferi altında yürütüldü.

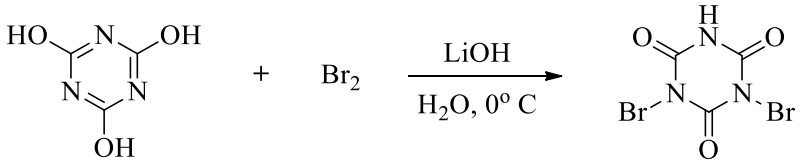
^{1}H NMR, ^{13}C NMR, APT ve COSY spektrumları Varian 400 MHz spektrofotometre cihazında alındı. NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi. Erime noktası Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer spektrum 100 spektrofotometresinden alındı. TG analizleri argon atmosferi altında, 10 ^{o}C/dk. ısıtma hızında, 20-700 ^{o}C sıcaklıkları arasında, Seteram Thermal Gravimetric Analyzer cihazında uygulandı. DSC ölçümleri azot atmosferi altında, 10 ^{o}C/dk. ısıtma/soğutma hızı ile Seteram DSC 131 cihazında yapıldı. Sıvı kristal bileşiklerin faz dokularının belirlenmesinde Leica DMLM polarize optik mikroskop kullanıldı. Mikroskop yanında Linkam LTS420 ısıtma tablası, T95 LinkPad sıcaklık kontrolörü, LNP95 sıvı azot soğutma sistemi ve dijital kamera aparatları kullanıldı.

3.2. Sentezler

Bu tez çalışmasında sentezlenen bileşiklerin bazıları literatürde belirtilen metotlara göre, literatürde bulunmayan bileşikler ise bilinen reaksiyonlardan faydalanarak hazırlandı. Yapılan sentez çalışmaları beş şema altında toplandı ve elde edilen son ürünlerin sıvı kristal özellikleri incelendi.

3.2.1. Dibromoizosiyanürik asit

Bu bileşik Schwetlick (2001) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. Siyanürik asit (12,91 g, 0,10 mol) ve lityum hidroksit (4,79 g, 0.20 mol) suda (1 L) çözüldü ve karışımın sıcaklığı 0 ^{o}C'ye düşürüldü. Karışımın üzerine brom (63,92 g, 0,40 mol) yavaşça ilave edildi ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Meydana gelen beyaz renkli katı süzüldü, soğuk su ile birkaç defa yıkandı ve ürün açık havada kurutuldu.



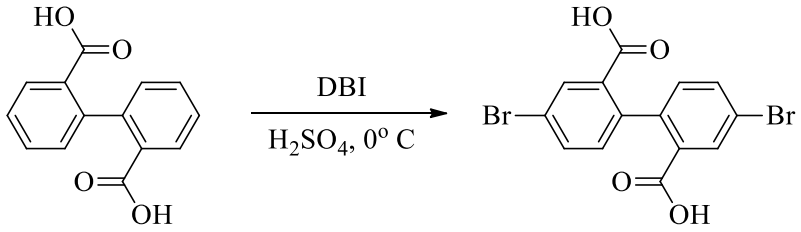
DBI

Verim : 21,52 g (% 75)

E.n. : 306-307 ^{o}C

3.2.2. 4,4'-Dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (2)

Bu bileşik Ciszek ve Tour (2004) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. 2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (7,27 g, 30,00 mmol) sülfürik asit (75 mL) içerisinde çözüldü ve çözeltinin sıcaklığı 0 ^{o}C'ye düşürüldü. Üzerine sülfürik asit (125 mL) içerisinde çözünmüş dibromoizosiyanürik asit (10,33 g, 36,00 mmol) çözeltisi damlatılarak ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra, karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Karışım buz üzerine döküldü, oluşan katı süzüldü ve su ile yıkandı. Daha sonra katı, doygun sodyum bikarbonat çözeltisi içerisinde çözüldü ve süzülerek çözünmeyen safsızlıklar uzaklaştırıldı. Süzüntü eter (2x50 mL) ile yıkandı ve sulu faza asit çözeltisi (H_2SO_4, %30) ilave edilerek ürün çöktürüldü. Sulu faz eter (3x50 mL) ile yıkanarak ürün organik faza alındı ve su (3x50 mL) ile yıkandı. Birleştirilen organik fazlar Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Kalan ham ürün kloroformdan kristallendirildi.



1 **2**

Verim : 9,46 g (% 74)

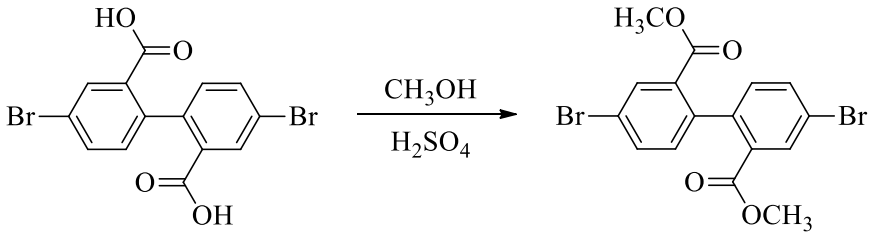
E.n. : 265-266 °C

^{1}H NMR (400 MHz, *DMSO)* δ: 7.98 (dd, J^4 = 2.19, J^5 = 0.68 Hz, 2H, H_3), 7.73 (dd, J^3 = 8.20, J^4 =2.19 Hz, 2H, H_5), 7.11 (dd, J^3 = 8.20, J^5 =0.68 Hz, 2H, H_6).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 1670, 1684 (C=O), 1584, 1558 (C=C, arom.), 1297, 1243 (C-O).

3.2.3. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (3)

Bu bileşik Ligtenbarg ve ark. (1998) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. 4,4'-Dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (6,63 g, 15,48 mmol) üzerine metanol (30 mL) ilave edildi ve karışım geri soğutucu altında kaynatılmaya başlandı. Üzerine H_2SO_4 (2 mL) ilave edildi ve 24 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra metanolün büyük bir kısmı uzaklaştırıldı. Kalıntının üzerine kloroform (50 mL) ve su (50 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Organik faz doygun sodyum bikarbonat çözeltisi (3x50 mL) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Kalıntı metanolden kristallendirildi.



2 **3**

Verim : 3,10 g (% 43)

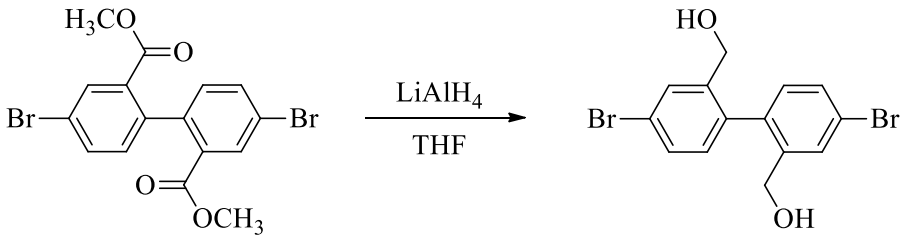
E.n. : 115-116 °C

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 8.16 (d, J^4 = 2.14 Hz, 2H, H_3), 7.66 (dd, J^3 =8.18, J^4 =2.14 Hz, 2H, H_5), 7.04 (d, J^3 = 8.18 Hz, 2H, H_6), 3.66 (s, 6H, -OCH_3).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3075 (C-H, arom.), 2948 (C-H, alif.), 1729, 1713 (C=O), 1584, 1556 (C=C, arom.), 1294, 1275, 1240 (C-O-C).

3.2.4. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil (4)

Bu bileşik Ligtenbarg ve ark. (1998) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (6,42 g, 15,00 mmol) üzerine kuru THF (75 mL) ilave edildi ve çözeltinin sıcaklığı 0 ^{o}C'ye düşürüldü. Çözeltiye $LiAlH_4$ (1,25 g, 33,00 mmol) azar azar ilave edildi. Karışım aynı sıcaklıkta 3 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım üzerine yavaşça su (10 mL) ilave edildi ve karışım 1 saat boyunda geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra çözücünün büyük bir kısmı uzaklaştırıldı ve kalıntının üzerine etil asetat (50 mL) ve su (50 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Organik faz doygun sodyum bikarbonat çözeltisi (3x50 mL) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Kalıntı kloroform/*n*-hekzan karışımından kristallendirildi.



3 **4**

Verim : 4,83 g (% 87)

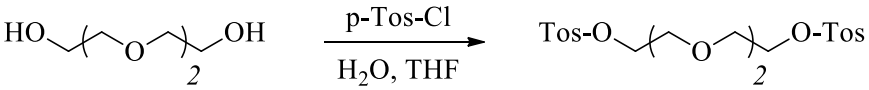
E.n. : 130-132 ^{o}C

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.69 (d, J^4 = 2.15 Hz, 2H, H_3), 7.47 (dd, J^3 = 8.10, J^4 = 2.15, Hz, 2H, H_5), 7.01 (d, J^3 = 8.10 Hz, 2H, H_6), 5.25 (t, 2H, OH), 4.16 (dd, 2H, Ar-CH_2-), 4.06 (dd, 2H, Ar-CH_2-).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3285 (OH), 1585, 1554 (C=C, arom.), 1029, 1002 (C-O).

3.2.5. Trietilen glikol ditosilat (5)

Bu bileşik Cragg (2006) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. Sodyum hidroksitin (8,00 g, 0,20 mol) sudaki çözeltisine (40 mL) trietilen glikol (10,51 g, 0,07 mol) ve THF (40 mL) ilave edildi. Karışımın sıcaklığı 0 ^{o}C'ye ayarlandı ve p-toluen sülfonil klorürün (27,24 g, 0,14 mmol) THF (40 mL) içerisindeki çözeltisi karışımın üzerine 3 saat boyunca damlatılarak ilave edildi. Karışım 2 saat daha aynı sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra üzerine buz döküldü. Meydana gelen katı süzülerek ayrıldı ve su ile yıkandı. Kurutulan katı metanolden kristallendirildi.



5

Verim : 27,56 g (%90)

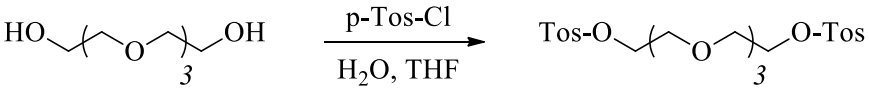
E.n. : 81-82 ^{o}C

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.80, 7.30 (dd, J^3 = 8.32 Hz, 8H, Ar-H), 4.15 (t, 6H, -CH_2-), 3.60 (t, 6H, -CH_2-), 2.41 (6H, s, -CH_3).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 2958, 2929, 2898, 2872 (C-H, alif.), 1596 (C=C, arom.); 1169 (C-O-C).

3.2.6. Tetraetilen glikol ditosilat (6)

Bu bileşik trietilen glikol ditosilatın sentezi için yukarıda belirtilen metoda göre hazırlandı. Yağımsı koyu kahve renkli bir ürün elde edildi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: NaOH (8,00 g, 0,20 mol), su (40 mL), tetraetilen glikol (13,60 g, 0,07 mol), THF (80 mL), p-toluen sülfonil klorür (27,24 g, 0,14 mmol).



6

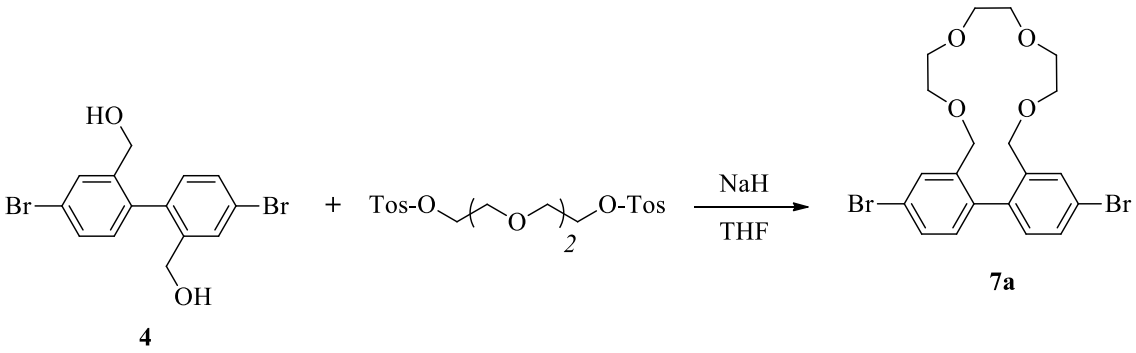
Verim : 32,76 g (% 93)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.76, 7.31 (dd, J^3 = 8.35 Hz, 8H, Ar-H), 4.12 (t, 4H, -CH_2-O-Tos), 3.66 (t, 4H, -O-CH_2-), 3.52-3.54 (m, 4H, -CH_2-O-CH_2-), 2.40 (6H, s, -CH_3).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 2872 (C-H, alif.), 1598 (C=C, arom.); 1173 (C-O-C).

3.2.7. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (7a)

3 boyunlu 500 mL hacimli bir balona kuru THF (300 mL) ve NaH (2,00 g, 50,00 mmol, mineral yağ içindeki % 60'lık dispersiyonu) alındı. Karışım azot atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılmaya başlandı. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil (1,86 g, 5,00 mmol) ve trietilen glikol ditosilatın (2,64 g, 5,75 mmol) THF (80 mL) içerisindeki çözeltisi karışımın üzerine damlatılarak ilave edildi. Daha sonra karışım 72 saat daha kaynatılarak karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım süzüldü ve çözücünün büyük bir kısmı uzaklaştırıldı. Kalıntıya kloroform (50 mL) ve su (50 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Organik faz, su (2x50 mL) ile yıkandıktan sonra, Na_2SO_4 üzerinde kurultuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Ürün *n*-hekzandan kristallendirildi.



4 **7a**

Verim : 1,40 g (%58)

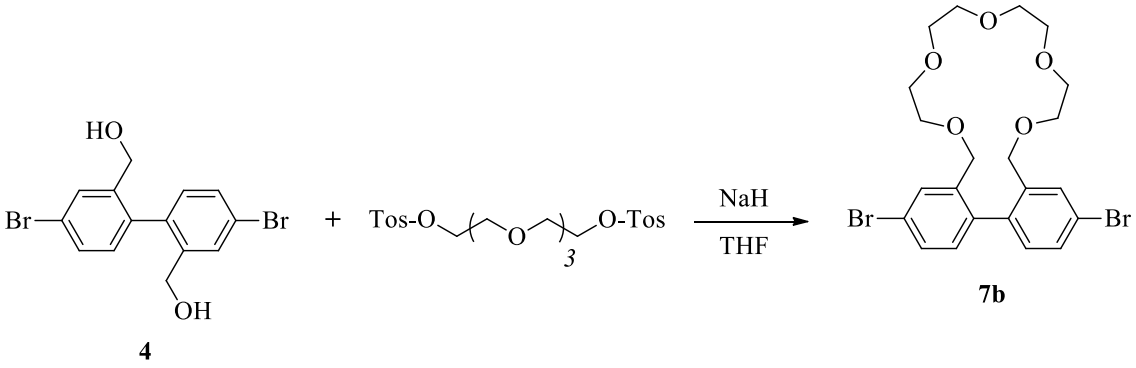
E.n. : 156-158 ^{o}C

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.73 (d, J^4 = 2.11 Hz, 2H, H_3), 7.41 (dd, J^3 = 8.06, J^4 = 2.11 Hz, 2H, H_5), 6.91 (d, J^3 = 8.06 Hz, 2H, H_6), 4.43 (d, *J* =12.25, 2H, Ar-CH_2-), 4.15 (d, *J* =12.25, 2H, Ar-CH_2-), 3.38-3.71 (m, 12H, -CH_2-O-CH_2-).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 2896, 2873 (C-H, alif.), 1586 (C=C, arom.), 1139, 1114, 1100, 1084 (C-O-C).

3.2.8. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (7b)

Bu bileşik 4,4'-dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**5**) 'ün hazırlanması için belirtilen yönteme göre sentezlendi. Kullanılan maddeler ve miktarları: 4,4'-dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil (1,86 g, 5,00 mmol), tetraetilen glikol ditosilat (2,89 g, 5,75 mmol), NaH (2,00 g, 50,00 mmol, mineral yağ içindeki % 60'lık dispersiyonu) ve THF (380 mL).



4 **7b**

Verim : 0,81 g (%31)

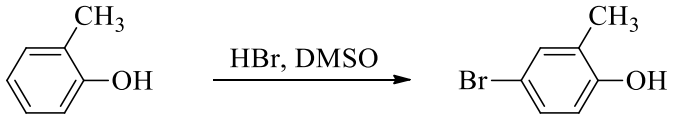
E.n. : 93,5 – 94,5 ^{o}C

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.71 (d, J^4 = 2.06 Hz, 2H, H_3), 7.42 (dd, J^3 = 8.08, J^4 = 2.06 Hz, 2H, H_5), 6.94 (d, J^3 = 8.08 Hz, 2H, H_6), 4.31 (d, *J* = 12.02, 2H, Ar-CH_2-), 4.18 (d, *J* = 12.02, 2H, Ar-CH_2-), 3.69-3.37 (m, 16H, -CH_2-O-CH_2-).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 2887, 2860 (C-H, alif.), 1584 (C=C, arom.), 1145, 1123, 1111, 1085 (C-O-C).

3.2.9. 2-metil-4-brom fenol (8c)

Bu bileşik Olah ve ark. (1986) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. 2-metil fenol (20,30 g, 28,80 mmol) asetik asit içerisinde çözüldü ve karışıma HBr (100 mL) ve DMSO (100 mL) sırasıyla damlatılarak ilave edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra (1 saat) karışıma doygun sodyum bikarbonat çözeltisi (200 mL) yavaşça ilave edildi. Karışıma eter (200 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Sulu faz eter (2x50 mL) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik faz doygun sodyum bikarbonat çözeltisiyle (4x50 mL) ve sonra su (3x50 mL) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Geride kalan katı *n*-hekzandan kristallendirildi.



8c

Verim : 24,30 g (% 70)

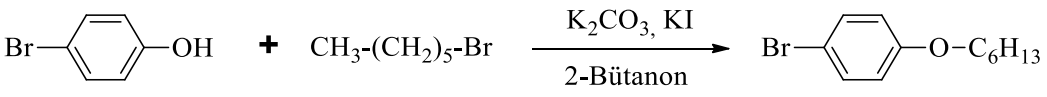
E.n. : 62-64 ^{o}C

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.24 (d, J^4 = 2.47 Hz, 1H, H_3), 7.16 (dd, J^3 = 8.45, J^4 =2.47 Hz, 1H, H_5), 6.64 (d, J^3 =8.45 Hz, 1H, H_6), 4.75 (s, 1H, OH), 2.21 (s, 3H, CH_3)

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3255 (OH), 2948, 2923 (C-H, arom. ve alif.), 1584 (C=C, arom.), 1145, 1123, 1111, 1085 (C-O).

3.2.10. 1-Brom-4-hekziloksi benzen (9a)

Bu bileşik Gray ve ark. (1989) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. 500 mL Hacmindeki bir balona 4-brom fenol (**8a**) (4,93 g, 28,50 mmol), potasyum karbonat (3,94 g, 28,50 mmol), potasyum iyodür (0,43 g, 2,60 mmol) ve 2-bütanon (75 mL) alınarak 1 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonra karışımın üzerine 1-bromo hekzan (4,27 g, 26,00 mmol) ilave edildi ve karışım 24 saat daha kaynatılarak karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalıntının üzerine kloroform (50 mL) ve su (50 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Organik faz %5' lik NaOH çözeltisi (3x50 mL) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Yağımsı madde silikajel üzerinden kolon kromatografisi ($CHCl_3$/Hekzan, 1/4) ile saflaştırıldı. Renksiz yağımsı bir ürün elde edildi.



8a **9a**

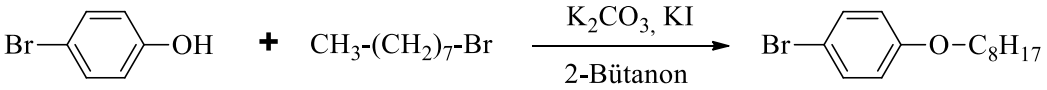
Verim : 6,08 g (% 83)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.35 (d, J^3 = 9.06 Hz, 2H, H_3), 6.77 (d, J^3 = 9.06 Hz, 2H, H_2), 3.90 (t, 2H, -O-CH_2-), 1.76 (p, 2H, -CH_2-), 1.39-1.51 (m, 2H, -CH_2-), 1.29-1.39 (m, 4H), 0.91 (t, Hz, 3H, CH_3).

IR (ATR-sıvı, ν_{max}, cm^{-1}): 2930, 2859 (C-H, alif.), 1591, 1579 (C=C, arom.), 1470, 1488, 1389 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1240 (C-O-C).

3.2.11. 1-Brom-4-oktiloksi benzen (9b)

Bu bileşik 1-brom-4-hekziloksi benzenin hazırlanması için belirtilen prosedüre göre sentezlendi (Gray ve ark., 1989). Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 4-brom fenol (**8a**) (4,93 g, 28,50 mmol), K_2CO_3 (3,94 g, 28,50 mmol), KI (0,43 g, 2,60 mmol), 1-brom oktan (5,00 g, 26,00 mmol) ve 2-butanon (75 mL).



8a **9b**

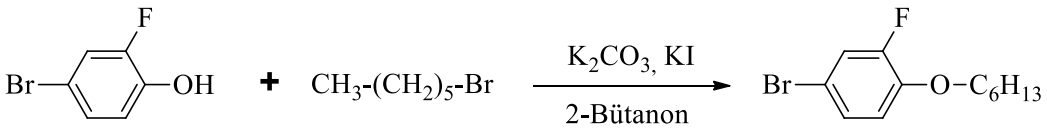
Verim : 6,20 g (% 84)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.36 (d, J^3 = 9.07 Hz, 2H, H_3), 6.78 (d, J^3 = 9.07 Hz, 2H, H_2), 3.91 (t, 2H, -O-CH_2-), 1.77 (p, 2H, -CH_2-), 1.45 (p, 2H, -CH_2-), 1.20-1.40 (m, 8H, -CH_2-), 0.91 (t, 1H, CH_3).

IR (ATR-sıvı, ν_{max}, cm^{-1}): 2925, 2856 (C-H, alif.), 1591 (C=C, arom.), 1469, 1487, 1390 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1241 (C-O-C).

3.2.12. 1-Brom-2-floro-4-hekziloksi benzen (9c)

Bu bileşik 1-brom-4-hekziloksi benzenin hazırlanması için belirtilen prosedüre göre sentezlendi (Gray ve ark., 1991[b]). Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 2-flor-4-brom fenol (**8b**) (6,25 g, 32,70 mmol), K_2CO_3 (4,55 g, 32,70 mmol), KI (0,54 g, 3,27 mmol), 1-brom hekzan (5,95 g, 36,00 mmol) ve 2-butanon (100 mL).



8b **9c**

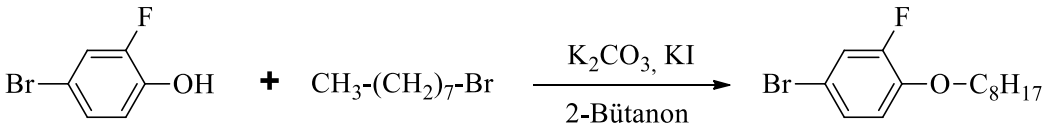
Verim : 8,41 g (% 91)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.20 (dd, J^3 = 10.57, J^4 = 2.36 Hz, 1H, H_3), 7.14 (ddd, J^3 = 8.75, J^4 = 2.36, J^4 = 1.59 Hz, 1H, H_5), 6.81 (t, J^3 = = 8.75 Hz, 1H, H_6), 3.97 (t, 1H, -O-CH_2-), 1.79 (p, 2H, -CH_2-), 1.38-1.53 (m, 2H, -CH_2-), 1.25-1.39 (m, 4H, , -CH_2-), 0.90 (t, 3H, , CH_3).

IR (ATR-sıvı, ν_{max}, cm^{-1}): 2930, 2860 (C-H, alif.), 1583 (C=C, arom.), 1498, 1470, 1409 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1264 (C-O-C).

3.2.13. 1-Brom-2-floro-4-oktiloksi benzen (9d)

Bu bileşik 1-brom-4-hekziloksi benzenin hazırlanması için belirtilen prosedüre göre sentezlendi (Gray ve ark., 1991[b]). Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 2-flor-4-brom fenol (**8b**) (6,25 g, 32,70 mmol), K_2CO_3 (4,55 g, 32,70 mmol), KI (0,54 g, 3,27 mmol), 1-brom oktan (6,95 g, 36,00 mmol) ve 2-butanon (100 mL).



8b **9d**

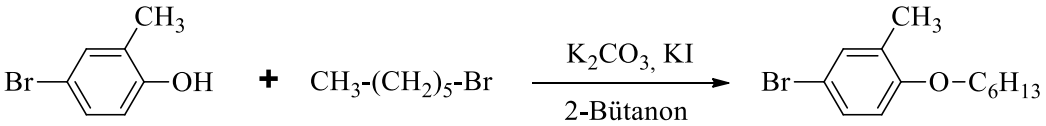
Verim : 8,93 g (% 90)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.21 (dd, J^3 = 10.56, J^4 = 2.37 Hz, 1H, H_3), 7.16 (ddd, J^3 = 8.73, 2.34, 1.58 Hz, 1H, H_5), 6.82 (t, J^3 = 8.75 Hz, 1H, H_6), 3.98 (t, 1H, -O-CH_2-), 1.80 (p, 2H), 1.45 (p, 2H), 1.20-1.40 (m, 8H, -CH_2-), 0.89 (t, 3H, CH_3).

IR (ATR-sıvı, ν_{max}, cm^{-1}): 2926, 2856 (C-H, alif.), 1583 (C=C, arom.), 1499, 1469, 1409 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1264 (C-O-C).

3.2.14. 1-Brom-2-metil-4-hekziloksi benzen (9e)

Bu bileşik 1-brom-4-hekziloksi benzenin hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 2-metil-4-brom fenol (**8c**) (6,36 g, 34,00 mmol), K_2CO_3 (4,70 g, 34,00 mmol), KI (0,56 g, 3,40 mmol), 1-brom hekzan (6,17 g, 37,33 mmol) ve 2-butanon (100 mL).



8b **9e**

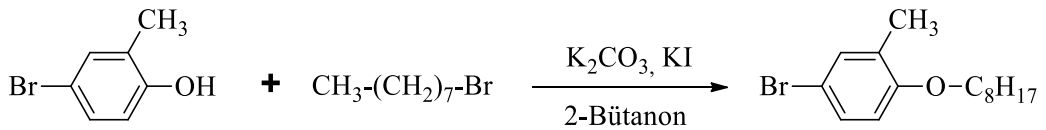
Verim : 8,40 g (% 91)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.23-7.26 (m, 1H, H_6), 7.22 (d, J^4 = 2.55 Hz, 1H, H_5), 6.66 (d, J^3 = 8.33 Hz, 1H, H_3), 3.92 (t, 2H, -O-CH_2-), 2.20 (s, 3H, Ar-CH_3), 1.79 (p, 2H, -CH_2-), 1.42-1.63 (m, 2H, -CH_2-), 1.29-1.42 (m, 4H, -CH_2-), 0.93 (t, 3H, CH_3).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 2928, 2859 (C-H, alif.), 1593 (C=C, arom.), 1490, 1468, 1393 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1243 (C-O-C).

3.2.15. 1-Brom-2-metil-4-oktiloksi benzen (9f)

Bu bileşik 1-brom-4-hekziloksi benzenin hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi (Kumar ve ark., 2003). Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 2-metil-4-brom fenol (**8c**) (6,36 g, 34,00 mmol), K_2CO_3 (4,70 g, 34,00 mmol), KI (0,56 g, 3,40 mmol), 1-brom oktan (7,22 g, 37,33 mmol) ve 2-butanon (100 mL).



8c **9f**

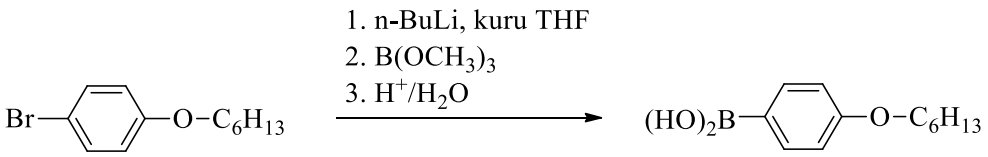
Verim : 9,53 g (% 93)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.23-7.27 (m, 1H, H_6), 7.22 (d, J^4 = 2.56 Hz, 1H, H_5), 6.67 (d, J^3 = 8.33 Hz, 1H, H_3), 3.92 (t, 2H, -O-CH_2-), 2.21 (s, 3H, Ar-CH_3), 1.80 (p, 2H, -CH_2-), 1.48 (p, 2H, -CH_2-), 1.22-1.41 (m, 8H, -CH_2-), 0.92 (t, 3H, CH_3).

IR (ATR-sıvı, ν_{max}, cm^{-1}): 2924, 2855 (C-H, alif.), 1593 (C=C, arom.), 1490, 1468, 1393 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1243 (C-O-C).

3.2.16. 4-Hekziloksi benzen boronik asit (10a)

Bu bileşik Yu ve ark. (2003) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi. 250 mL hacmindeki üç boyunlu bir balona 4-hekziloksi brom benzen (**9a**) (5,16 g, 20,00 mmol) ve kuru THF (75 mL) alınarak inert atmosfer (azot) altında, sıvı azot ve aseton karışımı ile -80 ^{o}C ye soğutuldu. Karışımın üzerine n-bütil lityumun hekzandaki çözeltisi (10,40 mL, 26,00 mmol) damlatılarak ilave edildi. Karışım aynı sıcaklıkta 3 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra üzerine trimetil borat (4,16 g, 40,00 mmol) damlatılarak ilave edildi ve karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırıldı. Karışımın üzerine %20'lik HCl çözeltisi (40 mL) ilave edildi ve 3 saat boyunca karıştırıldı. Karışım eter (3x20 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz su (3x20 mL) ile yıkandı, Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Geride kalan katı *n*-hekzandan kristallendirildi.



9a **10a**

Verim : 3,03 g (% 68)

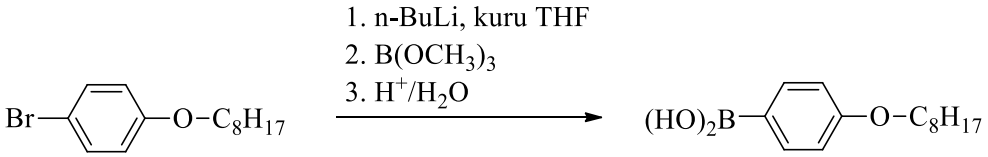
E.n. : 95,1-97,6 ^{o}C

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 8.15 (d, J^3 = 6.89 Hz, 2H, H_3, H_5), 7.00 (d, J^3 = 6.89 Hz, 2H, H_2, H_6), 4.03 (t, 2H, -O-CH_2-), 2.07-1.66 (m, 2H, -CH_2-), 1.56-1.44 (m, 2H, -CH_2-), 1.44-1.29 (m, 4H), 0.94 (t, 3H, CH_3).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3037 (C-H, arom.), 2955, 2932, 2869 (C-H, alif.), 1601, 1568 (C=C, arom.), 1515, 1472, 1413 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1347 (B-O gerilmesi), 1243 (C-O-C).

3.2.17. 4-Oktiloksi benzen boronik asit (10b)

Bu bileşik 4-hekziloksi benzen boronik asidin (**10a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi (Yu ve ark., 2003). Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 4-oktiloksi brom benzen (**9b**) (5,71 g, 20,00 mmol), n-bütil lityum (10,40 mL, 26,00 mmol), trimetilborat (4,20 g, 40,00 mmol).



9b **10b**

Verim : 3,66 g (% 73)

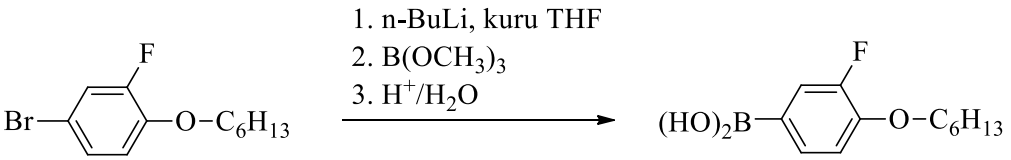
E.n. : 93,1-94,6 °C

^{1}H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$*) δ: 8.15 (d, J^3 = 8.65 Hz, 2H, H_2, H_6), 7.00 (d, J^3 = 6.89 Hz, 2H, H_3, H_5), 4.04 (t, 2H, -O-CH_2-), 1.99-1.61 (m, 2H, -CH_2-), 1.54-1.42 (m, 2H, -CH_2-), 1.43-1.22 (m, 8H, -CH_2-), 0.91 (t, 3H, CH_3).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3037 (C-H, arom.), 2948, 2921, 2854 (C-H, alif.), 1600, 1568 (C=C, arom.), 1513, 1473, 1415 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1350 (B-O gerilmesi), 1241 (C-O-C).

3.2.18. 3-Floro-4-hekziloksi benzen boronik asit (10c)

Bu bileşik 4-hekziloksi benzen boronik asidin (**10a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 3-floro-4-hekziloksi brom benzen (**9c**) (4,13 g, 15,00 mmol), n-bütil lityum (7,80 mL, 19,50 mmol), trimetilborat (3,12 g, 30,00 mmol).



9c **10c**

Verim : 1,59 g (% 44)

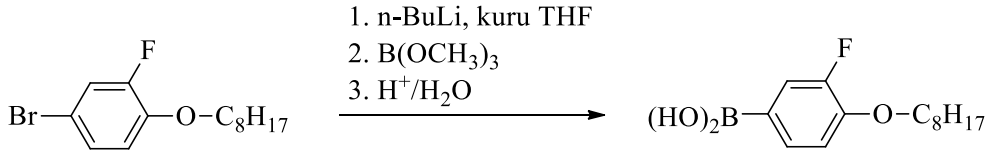
E.n. : 78,0-95,5 °C

^{1}H NMR (400 MHz, *DMSO-d_6)* δ: 8.03 (s, 2H, OH), 7.53-7.48 (m, 2H, H_2, H_5), 7.06 (t, 1H, H_6), 3.99 (t, 2H, -O-CH_2-), 1.80-1.52 (m, 2H, -CH_2-), 1.41-1.30 (m, 2H, -CH_2-), 1.29-1.18 (m, 4H), 0.83 (t, 3H, CH_3).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3303 (-OH), 3040 (C-H, arom.), 2956, 2930, 2860 (C-H, alif.), 1603, 1568 (C=C, arom.), 1524, 1468, 1413 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1347 (B-O gerilmesi), 1248 (C-O-C).

3.2.19. 3-Floro-4-oktiloksi benzen boronik asit (10d)

Bu bileşik 4-hekziloksi benzen boronik asidin (**10a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi (Patent, 1998). Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 3-floro-4-oktiloksi brom benzen (**9d**) (4,55 g, 15,00 mmol), n-bütil lityum (7,80 mL, 19,50 mmol), trimetilborat (3,12 g, 30,00 mmol).



9d **10d**

Verim : 1,89 g (% 47)

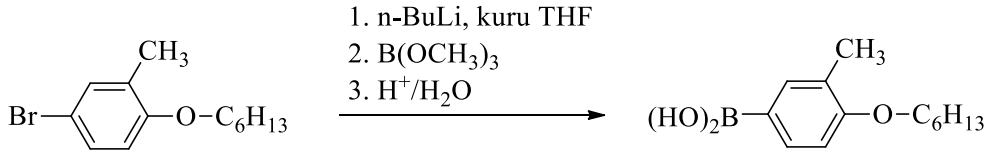
E.n. : 93,1-94,6 °C

^{1}H NMR (400 MHz, *DMSO-d_6)* δ: 8.01 (s, 2H, OH), 7.56-7.44 (m, 2H, H_2, H_5), 7.05 (t, 1H, H_6), 3.99 (t, 2H, -O-CH_2-), 1.83-1.48 (m, 2H, -CH_2-), 1.42-1.30 (m, 2H, -CH_2-), 1.30-1.12 (m, 8H), 0.81 (t, 3H, CH_3).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3308 (-OH), 2956, 2921, 2851 (C-H, alif.), 1613, 1570 (C=C, arom.), 1528, 1469, 1421 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1347 (B-O gerilmesi), 1276 (C-O-C).

3.2.20. 3-Metil-4-hekziloksi benzen boronik asit (10e)

Bu bileşik 4-hekziloksi benzen boronik asidin (**10a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 3-metil-4-hekziloksi brom benzen (**9e**) (5,43 g, 20,00 mmol), n-bütil lityum (10,40 mL, 26,00 mmol), trimetilborat (4,16 g, 40,00 mmol).



9e **10e**

Verim : 3,45 g (% 73)

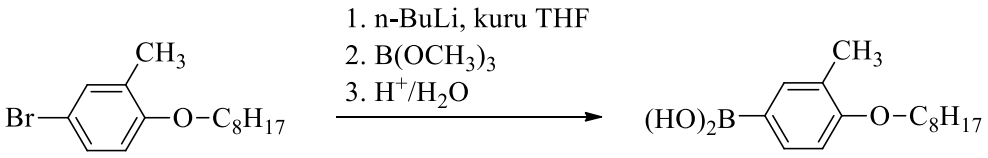
E.n. : 93,0-94,5 °C

^{1}H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 8.06 (d, J^3 = 8.01, 1H, H_5), 7.98 (s, 1H, H_2), 6.92 (d, J^3 = 8.01, 1H, H_6), 4.05 (t, 2H, -O-CH_2-), 2.35 (s, 3H, -CH_3), 1.96-1.72 (m, 2H, -CH_2-), 1.60-1.47 (m, 2H, -CH_2-), 1.60-1.47 (m, 4H), 0.81 (t, 3H, CH_3).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3035 (C-H, arom.), 2956, 2925, 2860 (C-H, alif.), 1603, 1578 (C=C, arom.), 1506, 1469, 1405 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1339 (B-O gerilmesi), 1245 (C-O-C).

3.2.21. 3-Metil-4-oktiloksi benzen boronik asit (10f)

Bu bileşik 4-hekziloksi benzen boronik asidin (**10a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 3-metil-4-oktiloksi brom benzen (**9f**) (5,24 g, 17,50 mmol), n-bütil lityum (9,10 mL, 22,75 mmol), trimetilborat (3,64 g, 35,00 mmol).



9f **10f**

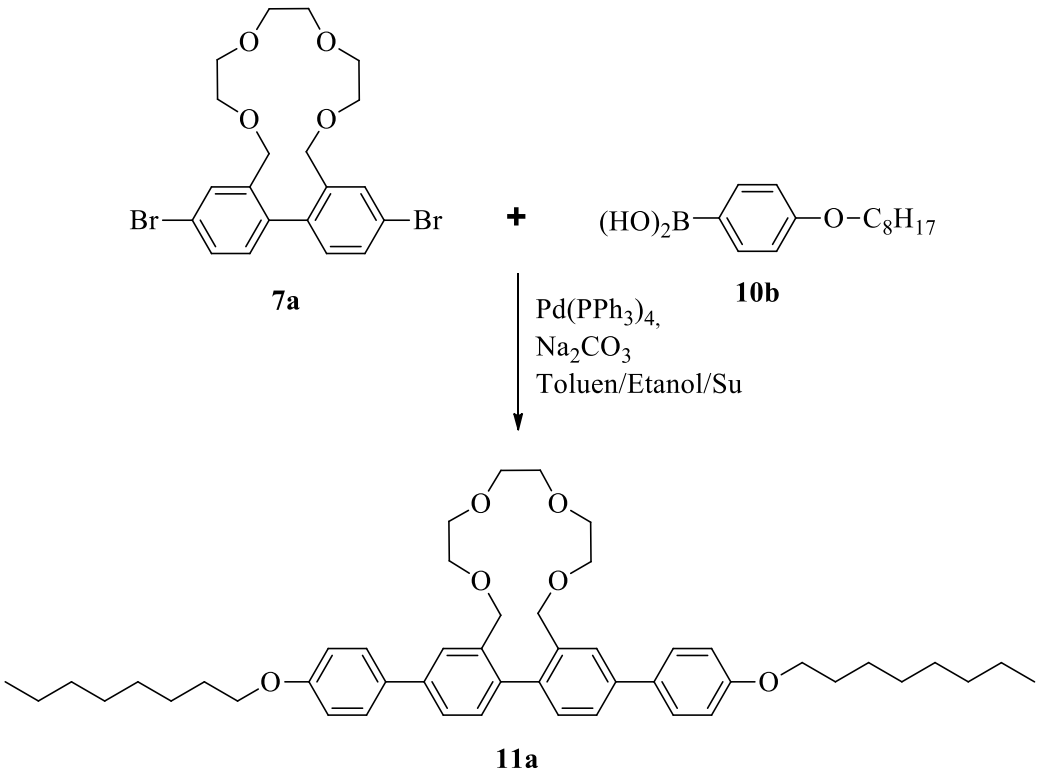
Verim : 2,45 g (% 53)

E.n. : 98,0-100,3 ^{o}C

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 8.06 (dd, J^3 = 8.17, J^4 = 1.27, 1H, H_5), 8.01-7.94 (m, 1H, H_2), 6.92 (d, J^3 = 8.17, 1H, H_6), 4.04 (t, 2H, -O-CH_2-), 2.34 (s, 3H, -CH_3), 1.92-1.79 (m, 2H, -CH_2-), 1.60-1.46 (m, 2H, -CH_2-), 1.60-1.46 (m, 2H, -CH_2-), 1.46-1.24 (m, 8H, -CH_2-), 0.93 (t, 3H, CH_3).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 2918, 2852 (C-H, alif.), 1603, 1577 (C=C, arom.), 1507, 1472, 1406 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1340 (B-O gerilmesi), 1245 (C-O-C).

3.2.22. 4,4’-Bis(4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (11a)



7a **10b**

11a

4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**7a**) (0,48 g, 1,00 mmol), 4-oktiloksi benzen boronik asit (**10b**) (0,55 g, 2,20 mmol) ve Na_2CO_3 (0,42 g, 4,00 mmol) iki

boyunlu bir balona alınarak üzerine toluen:etanol:su (10:5:5 mL) çözücü karışımı ilave edildi ve karışımı içerisinden yarım saat boyunca azot geçirildi. Sonra karışımın üzerine $Pd(PPh_3)_4$ (0,12 g, 0,10 mmol) ilave edildi ve karışımın sıcaklığı 100 ^oC'ye ayarlanarak geri soğutucu altında 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışımın üzerine su (40 mL) ve kloroform (20 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Organik faz, su (3x20 mL) ile yıkandıktan sonra, Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Geride kalan madde silikajel üzerinden kolon kromatografisi (etil asetat/*n*-hekzan, 1/1) ile saflaştırıldı.

Verim : 0,63 g (% 87)

E.n. : 112,42-120,52 ^oC (DSC)

^1H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 7.80 (d, J^4 = 1.90 Hz, 2H, H_3), 7.62 (d, J^3 = 8.75 Hz, 4H, H_8), 7.49 (dd, J^3 = 7.83, J^4 = 1.90 Hz, 2H, H_5), 7.16 (d, J^3 = 7.83 Hz, 2H, H_6), 7.00 (d, J^3 = 8.75 Hz, 4H, H_9), 4.46 (dd, 4H, Ar-CH_2-O-), 4.02 (t, 4H, -O-CH_2-), 3.79-3.37 (m, 12H, -O-CH_2-CH_2-O-), 1.93-1.69 (p, 4H, -CH_2-), 1.55-1.43 (p, 4H, -CH_2-), 1.43-1.23 (m, 16H, -CH_2-), 0.91 (t, 6H, -CH_3)

^{13}C NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 158.96, 140.11, 137.89, 137.72, 133.48, 129.84, 128.33, 126.44, 125.25, 114.97, 71,44, 70.95, 70.29, 68.33, 32.08, 29.64, 29.57, 29.51, 26.33, 22.92, 14.37

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3038 (C-H, arom.), 2920, 2853 (C-H, alif.), 1608, 1581 (C=C, arom.), 1516, 1471, 1394, 1356 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1243 (C-O-C).

3.2.23. 4,4'-Bis(3-floro-4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (11b)

Bu bileşik 4,4'-bis(4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**11a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**7**) (0,48 g, 1,00 mmol), 3-floro-4-oktiloksi benzen boronik asit (**10d**) (0,59 g, 2,20 mmol), Na_2CO_3 (0,42 g, 4,00 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0,12 g, 0,10 mmol).

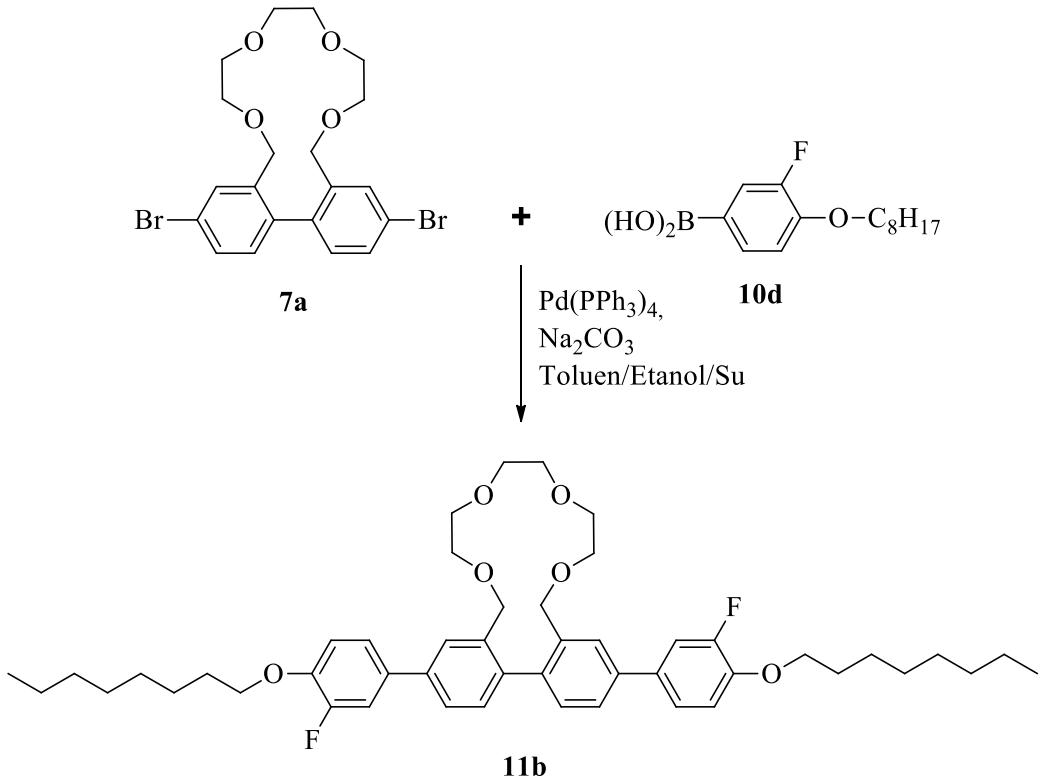
Verim : 0,42 g (% 55)

E.n. : 88,27-94,87 ^oC (DSC)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.78 (d, J^4 = 1.88 Hz, 2H, H_3), 7.47 (dd, J^3 = 7.84, J^4 = 1.88 Hz, 2H, H_5), 7.42 (dd, J^3 = 12.45, J^4 =2.16 Hz, 2H), 7.38 (ddd, J^3 = 8.51, J^4 =2.16, J^5 =0.88 Hz, 2H), 7.15 (d, J^3 = 7.84 Hz, 2H, H_6), 7.04 (t, J^3 = 8.51 Hz, 2H, H_9), 4.44 (dd, 4H, Ar-CH_2-O-), 4.08 (t, 4H, -O-CH_2-), 3.81-3.34 (m, 12H, -O-CH_2-CH_2-O-), 1.86 (p, 4H, -CH_2-), 1.50 (p, 4H, -CH_2-), 1.44-1.21 (m, 16H, -CH_2-), 0.90 (t, 6H, -CH_3)

^{13}C NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 154.28, 151.83, 146.78, 139.08, 138.05, 134.20, 129.87, 126.44, 125.27, 122.84, 122.80, 115.12, 71.32, 70.99, 70.88, 70.27, 69.76, 32.06, 29.60, 29.49, 26.19, 22.92, 14.37

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3050 (C-H, arom.), 2921, 2854 (C-H, alif.), 1620, 1583, 1557 (C=C, arom.), 1522, 1476, 1393, 1357 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1272 (C-O-C).



3.2.24. 4,4’-Bis(3-metil-4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (11c)

Bu bileşik 4,4’-bis(4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4’ün (**11a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve

miktarları şu şekildedir: 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**7**) (0,48 g, 1,00 mmol), 3-metil-4-oktiloksi benzen boronik asit (**10f**) (0,58 g, 2,20 mmol), Na_2CO_3 (0,42 g, 4,00 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0,12 g, 0,10 mmol).

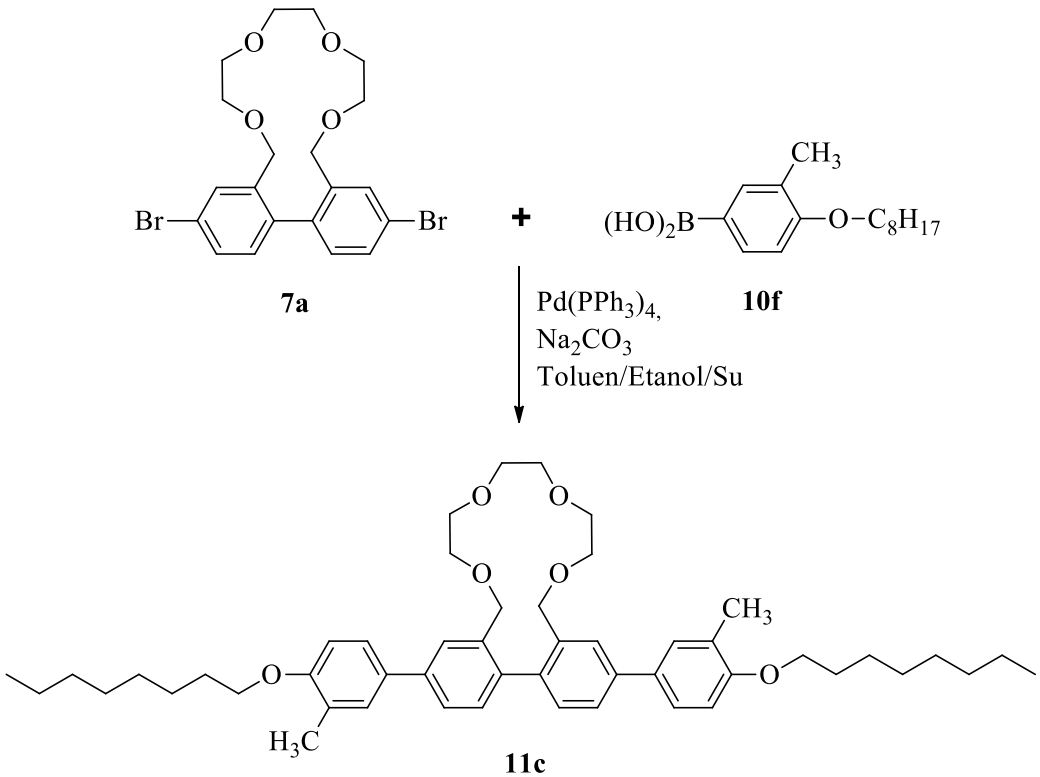
Verim : 0,59 g (% 76)

E.n. : 78,05-86,33 ^oC (DSC)

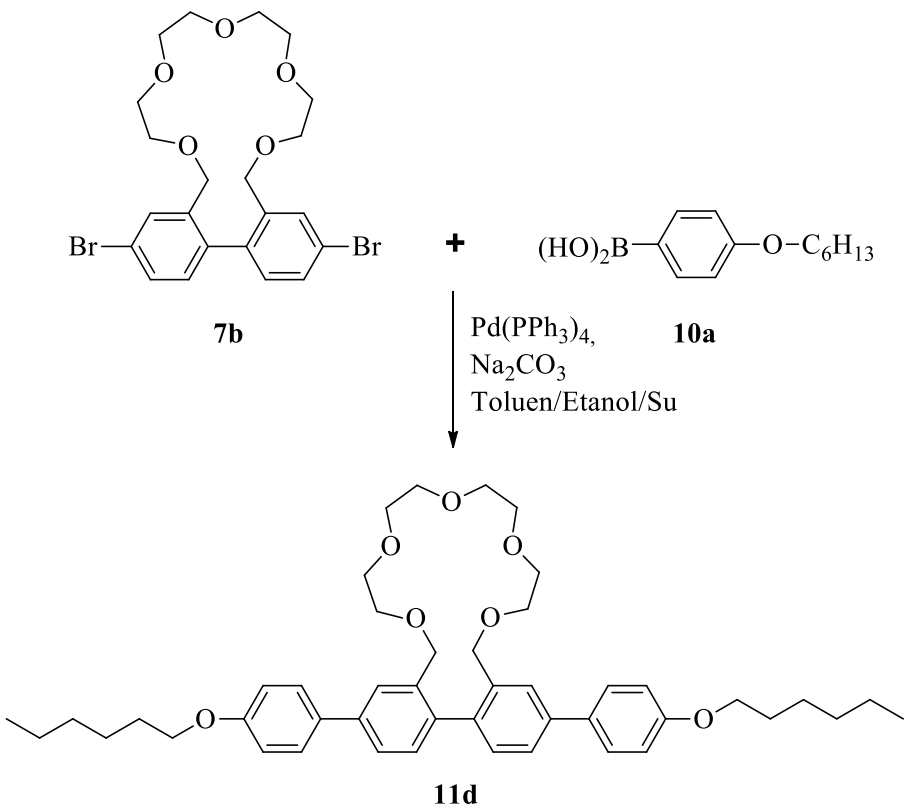
^1H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 7.79 (d, J^4 = 1.80 Hz, 2H, H_3), 7.54-7.43 (m, 6H, H_8, H_9, H_{12}), 7.15 (d, J^3 = 7.83 Hz, 2H, H_5), 6.90 (d, J^3 = 8.21 Hz, 2H, H_6), 4.46 (dd, 4H, Ar-CH_2-O-), 4.02 (t, 4H, -O-CH_2-), 3.80-3.34 (m, 12H, -O-CH_2-CH_2-O-), 2.32 (s, 6H, -CH_3), 1.84 (p, 4H, -CH_2-), 1.50 (p, 4H, -CH_2-), 1.44-1.19 (m, 16H, -CH_2-), 0.91 (t, 6H, -CH_3).

^{13}C NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 157.14, 140.32, 137.81, 137.62, 133.03, 129.80, 129.64, 127.29, 126.44, 125.52, 125.28, 111.34, 71.45, 70.96, 70.30, 68.33, 32.08, 29.63, 29.62, 29.53, 26.42, 22.92, 16.67, 14.36.

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3035 (C-H, arom.), 2925, 2856 (C-H, alif.), 1605 (C=C, arom.), 1510, 1467, 1391, 1355 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1247 (C-O-C).



3.2.25. 4,4’-Bis(4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (11d)



Bu bileşik 4,4’-bis(4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4’ün (**11a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**7b**) (0,53 g, 1,00 mmol), 4-hekziloksi benzen boronik asit (**10a**) (0,57 g, 2,20 mmol), Na_2CO_3 (0,42 g, 4,00 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0,12 g, 0,10 mmol).

Verim : 0,53 g (% 73)

E.n. : 110,60-115,50 ^oC (DSC)

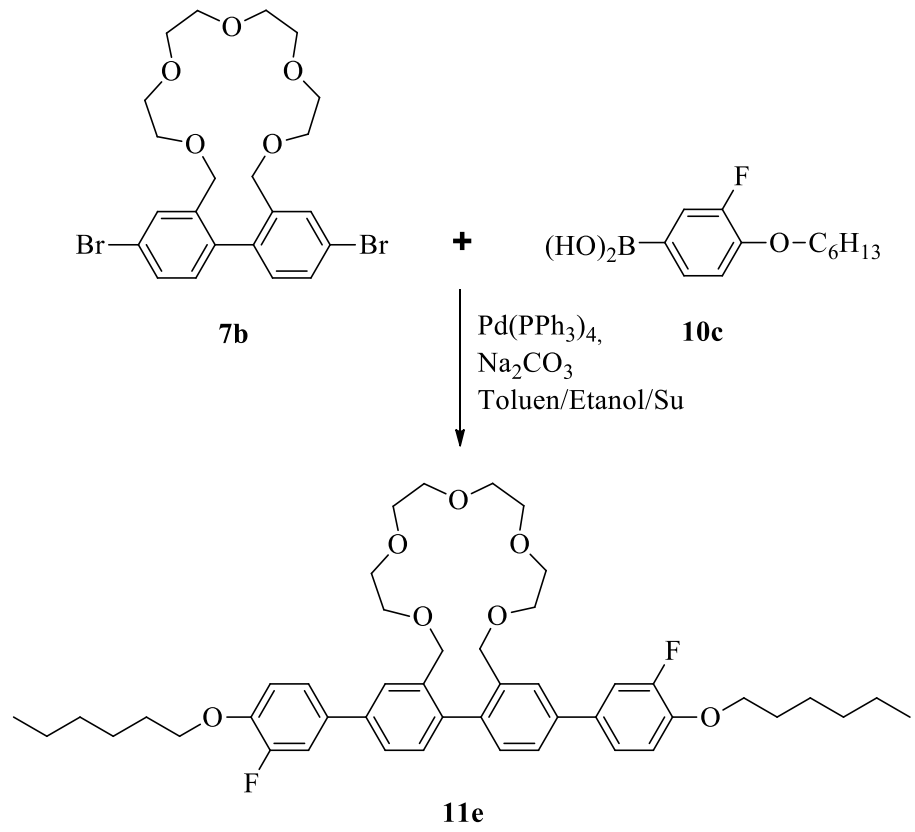
^1H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 7.78 (d, J^4 = 1.92 Hz, 2H, H_3), 7.61 (d, J^3 = 8.80 Hz, 4H, H_8), 7.51 (dd, J^3 = 7.86, J^4 =1.92 Hz, 2H, H_5), 7.19 (d, J^3 = 7.86 Hz, 2H, H_6), 6.99 (d, J^3 = 8.80 Hz, 4H, H_9), 4.43 (dd, 4H, Ar-CH_2-O-), 4.02 (t, 4H, -O-CH_2-), 3.70-3.38 (m, 16H, -O-CH_2-CH_2-O-), 1.82 (p, 4H, -CH_2-), 1.50 (p, 4H, -CH_2-), 1.42-1.32 (m, 8H, -CH_2-), 0.93 (t, 6H, -CH_3)

^{13}C NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 158.97, 140.19, 138.25, 137.38, 133.36, 130.24, 128.30, 127.02, 125.42, 114.99, 71.43, 71.07, 70.76, 70.69, 70.29, 68.32, 31.86, 29.53, 26.00, 22.87, 14.42, 14.20.

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3042 (C-H, arom.), 2922, 2857 (C-H, alif.), 1607, 1580 (C=C, arom.), 1518, 1467, 1392, 1353 ($-CH_2$, $-CH_3$, -CH eğilmesi), 1246 (C-O-C).

3.2.26. 4,4'-Bis(3-floro-4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (11e)

Bu bileşik 4,4'-bis(4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**11a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**7b**) (0,53 g, 1,00 mmol), 3-floro-4-hekziloksi benzen boronik asit (**10c**) (0,61 g, 2,20 mmol), Na_2CO_3 (0,42 g, 4,00 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0,12 g, 0,10 mmol).



Verim : 0,40 g (% 53)

E.n. : 74,16-82,55 ^oC (DSC)

^1H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 7.58 (d, J^4 = 1.88 Hz, 2H, H_3), 7.47 (dd, J^3 = 7.84, J^4 = 1.88 Hz, 2H, H_5), 7.41 (dd, J^3 = 12.45, J^4 =2.16 Hz, 2H), 7.36 (dd, J^3 = 8.51, J^4 =2.16, J^5 =0.88 Hz, 2H), 7.18 (d, J^3 = 7.84 Hz, 2H, H_6), 7.03 (t, J^3 = 8.51 Hz,

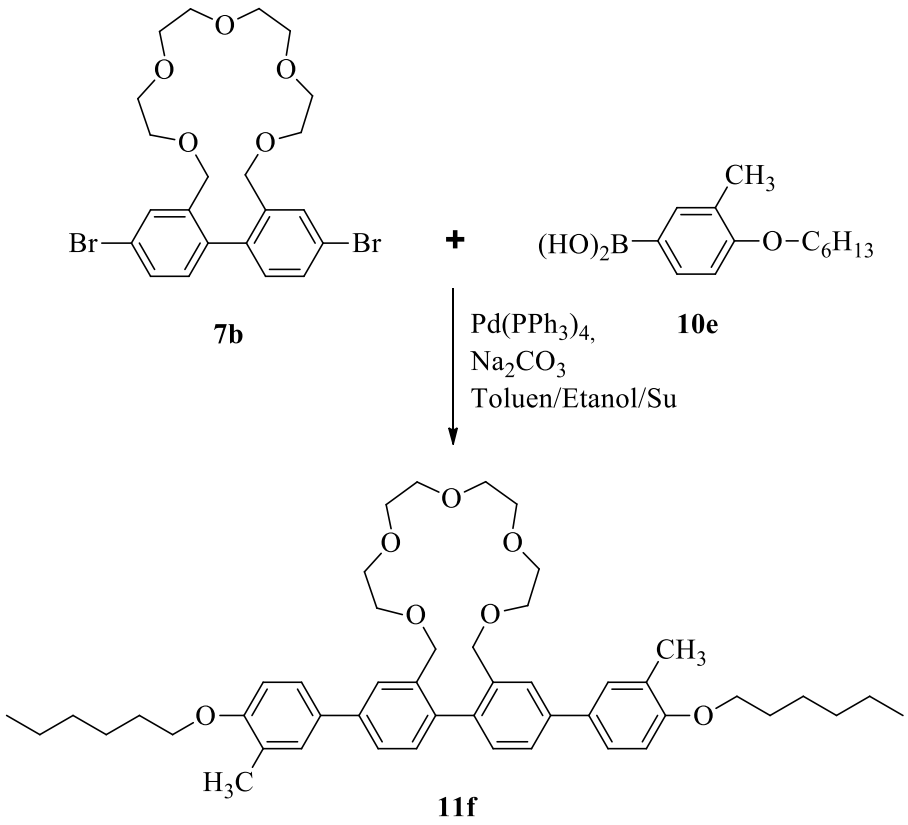
2H, H_9), 4.40 (dd, 4H, Ar-CH_2-O-), 4.08 (t, 4H, -O-CH_2-), 3.73-3.03 (m, 16H, -O-CH_2-CH_2-O-), 1.94-1.75 (m, 4H, -CH_2-), 1.56-1.41 (m, 4H, -CH_2-), 1.41-1.28 (m, 18H, -CH_2-), 0.91 (t, 6H, -CH_3)

^{13}C NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 154.08, 151.64, 146.68, 138.94, 138.38, 137.33, 133.90, 129.99, 126.79, 125.17, 122.57, 71.10, 70.83, 70.76, 70.67, 70.11, 69.60, 31.55, 29.20, 25.60, 26.19, 22.57, 14.00.

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3041 (C-H, arom.), 2935, 2872 (C-H, alif.), 1616, 1581, 1550 (C=C, arom.), 1519, 1482, 1463, 1436, 1392, 1355 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1267 (C-O-C).

3.2.27. 4,4’-Bis(3-metil-4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5 (11f)

Bu bileşik 4,4’-bis(4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4’ün (**11a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**7b**) (0,53 g, 1,00 mmol), 3-metil-4-hekziloksi benzen boronik asit (**10f**) (0,60 g, 2,20 mmol), Na_2CO_3 (0,42 g, 4,00 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0,12 g, 0,10 mmol).



Verim : 0,60 g (% 80)

E.n. : 101,00-105,68 ^{o}C (DSC)

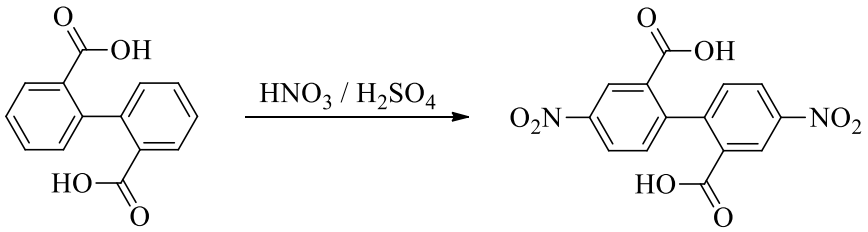
^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.78 (d, J^4 = 1.88 Hz, 2H, H_3), 7.51 (dd, J^3 = 7.86, J^4 =1.97 Hz, 2H, H_8), 7.49-7.44 (m, 4H, H_9, H_{12}), 7.19 (d, J^3 = 7.85 Hz, 2H, H_5), 6.91 (d, J^3 = 8.22 Hz, 2H, H_6), 4.43 (dd, 4H, Ar-CH_2-O-), 4.03 (t, 4H, -O-CH_2-), 3.55 (m, 16H, -O-CH_2-CH_2-O-), 2.32 (s, 6H, -CH_3), 1.84 (p, 4H, -CH_2-), 1.60-1.44 (p, 4H, -CH_2-), 1.41-1.34 (m, 8H, -CH_2-), 0.94 (t, 6H, -CH_3).

^{13}C NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 157.17, 140.42, 138.19, 137.30, 132.91, 130.22, 129.63, 127.31, 127.05, 127.04, 125.50, 111.34, 71.47, 71.08, 70.98, 70.90, 70.28, 68.32, 31.85, 29.60, 26.10, 22.90, 16.70, 14.31

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3033 (C-H, arom.), 2947, 2928, 2862 (C-H, alif.), 1605 (C=C, arom.), 1513, 1482, 1466, 1416, 1394, 1378, 1356 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1250 (C-O-C).

3.2.28. 4,4'-Dinitro-2,2'-dikarboksi-1,1’-bifenil (12)

Bu bileşik Jason ve ark. (2001) tarafından belirtilen metoda göre sentezlendi. 2,2’-dikarboksi-1,1’-bifenil (**2**) (10,0 g, 41.28 mmol) alınarak derişik sülfürik asit (85 mL) içerisinde çözüldü ve çözelti yaklaşık -15 ^{o}C ye soğutuldu. Bu çözelti üzerine derişik nitrik asit (%65, 23,43 mL, 343.33 mmol) ve derişik sülfürik asit (2,20 mL) karışımı damlatılarak ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım buz üzerinde dökülerek çöktürüldü. Çökelek süzülerek ayrıldı ve su ile yıkandı. Elde edilen katı NaOH çözeltisinde çözüldü ve çözünmeyen kısın süzülerek ayrıldı. Süzüntü derişik HCl çözeltisi ile asitlendirildi. Meydana gelen çökelek süzülerek ayrıldı ve etanol/su karışımından kristallendirildi. Açık sarı renkte kristaller elde edildi.



2 **12**

Verim : 8,60 g (% 62,7)

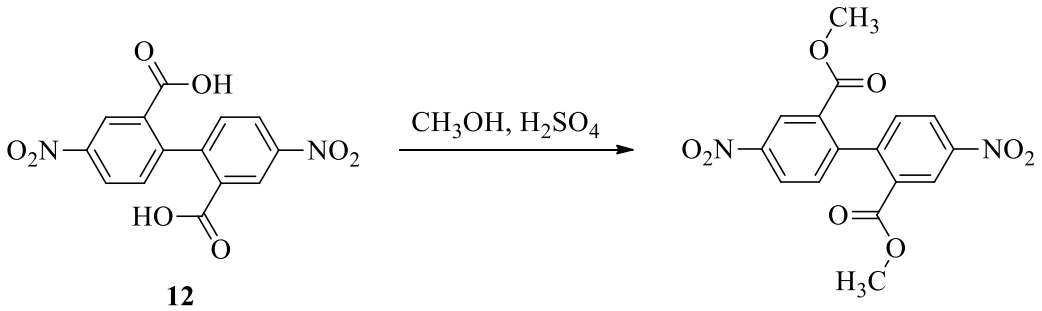
E.n. : 248,5-252,4 ^{o}C

^{1}H NMR (400 MHz, *DMSO-d_6)* δ: 13.45 (s, br, 2H, COOH), 8.67 (d, J^4 = 2.50 Hz, 2H, H_3), 8.43 (dd, J^3 = 8.45, J^4 = 2.50 Hz, 2H, H_5), 7.52 (d, J^3 = 8.45 Hz, 2H, H_6)

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3854, 3475 (-OH), 3096 (C-H, arom.), 2817, 2630, 2519 (C-H, alif.), 1694 (C=O, k.asit), 1606 (C=C, arom.), 1527 (arom. –CH), 1348, 1316, 1280 (-NO_2 gerilmesi), 919, 902 (trisübstitüe benzen)

3.2.29. 4,4'-Dinitro-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (13)

Bu bileşik Leung ve ark. (2007) tarafından belirtilen metoda göre sentezlendi. 4,4'-dinitro-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (**12**) (8,60 g, 23,87 mmol) alınarak derişik sülfürik asit (3 mL) içeren metanol (30 mL) içerisinde çözüldü. Karışım geri soğutucu altında 2 gün boyunca kaynatıldı. Oda sıcaklığına gelen karışımın üzerine diklormetan (100 mL) ve su (100 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Organik faz önce doygun sodyum bikarbonat çözeltisi (3x20 mL) ile sonra doygun tuz çözeltisi (3x20 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz susuz sodyum sülfat üzerinde kurutulduktan sonra süzüldü ve çözücüsü uçuruldu. Geride kalan katı metanolden kristallendirildi. Açık sarı renkli kristaller elde edildi.



12 **13**

Verim : 8,11 g (% 87,0)

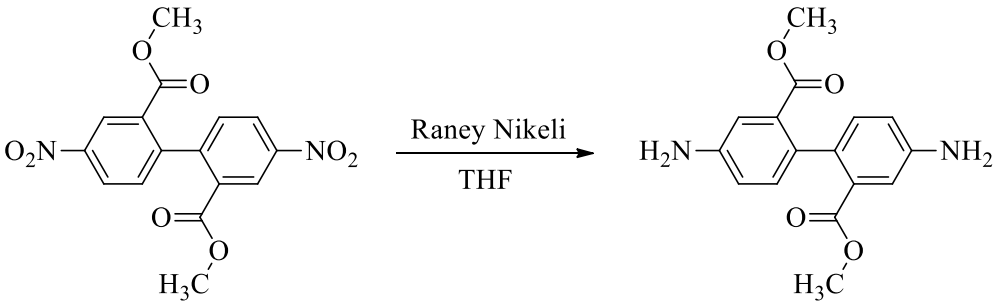
E.n. : 182-183 ^{o}C

^{1}H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 8.95 (d, J^4 = 2.42 Hz, 2H, H_3), 8.44 (dd, J^3 = 8.41, J^4 = 2.42 Hz, 2H, H_5), 7.38 (d, J^3 = 8.45 Hz, 2H, H_6), 3.75 (s, 6H, -$COOCH_3$).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3097 (C-H, arom.), 2956, 2918, 2850 (C-H, alif.), 1732 (C=O, ester), 1606 (C=C, arom.), 1519 (arom. –CH), 1344, 1309, 1254 (-NO_2 gerilmesi).

3.2.30. 4,4'-Diamino-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (14)

Bu bileşik Leung ve ark. (2007) tarafından belirtilen metoda göre sentezlendi. Üç boyunlu azot giriş bulunan bir balona 4,4'-dinitro-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (**13**) (8,11 g, 22,51 mmol), raney nikel çözeltisi (5,00 g) ve THF (100 mL) alındı. Karışım üzerine hidrazin monohidrat (5 mL) damlatılarak ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan karışım 2 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağımsı maddenin üzerine etil asetat (100 mL) ve su (50 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Organik faz önce doygun tuz çözeltisi (3x20 mL) ile sonra su (3x20 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz susuz sodyum sülfat üzerinde kurutulduktan sonra süzüldü ve çözücüsü uçuruldu. Geride kalan katı etanol/su karışımından kristallendirildi.



13 **14**

Verim : 4,40 g (% 65,5)

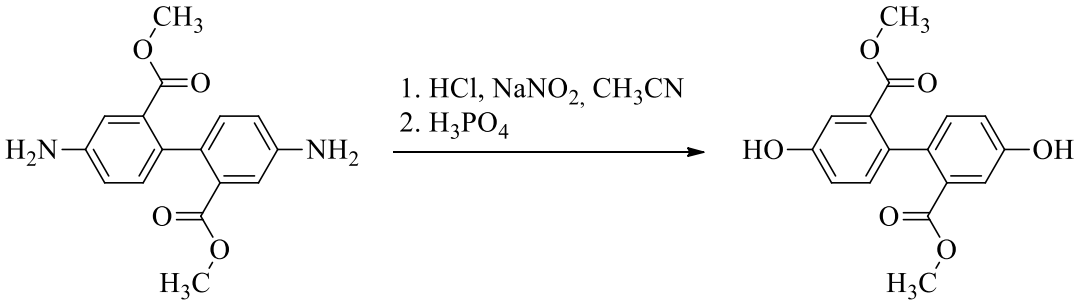
E.n. : 144-146 ^oC

^1H NMR (400 MHz, *DMSO-d_6)* δ: 6.95 (d, J^4 = 2.22 Hz, 2H, H_3), 6.78 (d, J^3 = 8.21, 2H, H_6), 6.67 (d, J^3 = 8.21, J^4 = 2.22 Hz, 2H, H_6), 5.26 (s, 4H, -NH_2), 3.47 (s, 6H, -$COOCH_3$).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3466, 3439, 3367, 3233 (-NH_2), 3032, 2997, 2951 (arom. C-H), 1696 (C=O, ester), 1634, 1607 (C=C, arom.), 1564 (arom. –CH), 1228 (C-O gerilmesi).

3.2.31. 4,4'-Dihidroksi-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (15)

Bu bileşik Wang ve ark. (2008) tarafından belirtilen metoda göre sentezlendi. Üç boyunlu 250 hacimli bir balona 4,4'-diamino-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (**14**) (4,40 g, 14,65 mmol), derişik hidroklorik asit (33 mL) ve su (150 mL) alındı. Çözelti yaklaşık 0 ^{o}C'ye soğutuldu. Sodyum nitritin (2,12 g, 30,76 mmol) sudaki (15 mL) çözeltisi 0-5 ^{o}C sıcaklığı korunarak ilave edildi. Çözelti fosforik asitin (30 mL) sudaki (1,50 L) soğuk çözeltisine ilave edildi. Beş dakika karıştırıldıktan sonra, turuncu renkli karışım 10 dakika boyunca kaynama noktasında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra dietil eter (3x100 mL) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik faz sodyum hidroksit çözeltisi (2N, 2x50 mL) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen sulu faz derişik hidroklorik asit ile asitlendirildi, dietil eter (3x100 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü kuruluğa kadar döner buharlaştırıcı uzaklaştırıldı. Geride kalan madde etanol/su karışımından kristallendirildi.



14 **15**

Verim : 3,39 g (% 76,5)

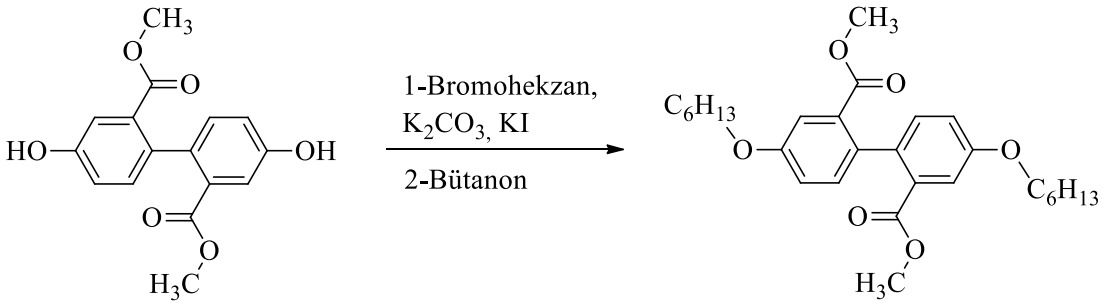
E.n. : 206-208 ^{o}C

^{1}H NMR (400 MHz, *DMSO-d_6)* δ: 9.78 (s, 2H, Ar-OH), 7.18 (d, J^4 = 2.40 Hz, 2H, H_3), 6.96 (d, J^3 = 8.29 Hz, 2H, H_6), 6.92 (dd, J^3 = 8.40, J^4 = 2.49 Hz, 2H, H_5), 3.48 (s, 6H, -$COOCH_3$)

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3385, 3347 (Ar-OH), 3020 (C-H, arom.), 2998, 2949 (C-H, alif.), 1696 (C=O, ester), 1604 (C=C, arom.), 1491 (arom. –CH), 1214 (C-O gerilmesi).

3.2.32. 4,4'-bis(hekziloksi)-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (16a)

50 mL Hacmindeki bir balona 4,4'-Dihidroksi-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (**15**) (0,15 g, 0,50 mmol), potasyum karbonat (0,21 g, 1,50 mmol), potasyum iyodür (8,30 mg, 0,05 mmol) ve 2-bütanon (15 mL) alınarak 1 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonra karışımın üzerine 1-bromo hekzan (0,18 g, 1,10 mmol) ilave edildi ve karışım 24 saat daha kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalıntının üzerine kloroform (20 mL) ve su (20 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Organik faz %5' lik NaOH çözeltisi (3x10 mL) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Yağımsı madde silikajel üzerinden kolon kromatografisi ($CHCl_3$/Hekzan, 1/4) ile saflaştırıldı. Renksiz yağımsı bir ürün elde edildi.



15 **16a**

Verim : 0,16 g (% 67)

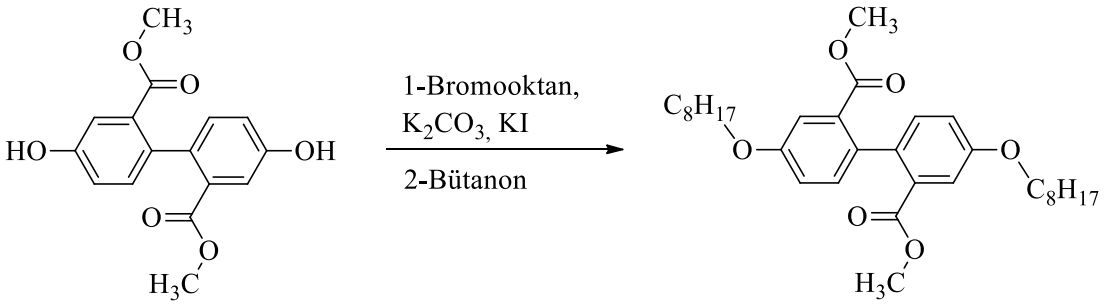
^{1}H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 7.48 (d, J^4 = 2.61 Hz, 2H, H_3), 7.09 (d, J^3 = 8.40 Hz, 2H, H_5), 7.04 (dd, J^3 = 8.40, J^4 = 2.61 Hz, 2H, H_6), 4.02 (t, 4H, -O-CH_2-), 3.62 (s, 6H, -$COOCH_3$), 1.93-1.68 (m, 4H, -CH_2-), 1.55-1.42 (m, 4H, -CH_2-), 1.38-1.34 (m, 8H, -CH_2-), 0.92 (t, 6H, -CH_3).

^{13}C NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 167.5, 157.9, 135.0, 131,7, 130,54, 117.9, 115.0, 68.17, 51.8, 31.6, 29.2, 25.7, 22.6, 14.0.

IR (ATR-sıvı, ν_{max}, cm^{-1}): 2931, 2860 (C-H, alif.), 1732, 1716 (C=O, ester), 1606, 1569 (C=C, arom.), 1459, 1435 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1284, 1205 (C-O gerilmesi).

3.2.33. 4,4'-bis(oktiloksi)-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (16b)

Bu bileşik 4,4'-bis(hekziloksi)-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**16a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 4,4'-dihidroksi-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (**15**) (0,15 g, 0,50 mmol), potasyum karbonat (0,21 g, 1,50 mmol), potasyum iyodür (8,30 mg, 0,05 mmol), 1-brom oktan (0,21 g, 1,10 mmol).



15 **16b**

Verim : 0,17 g (% 65)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.48 (d, J^4 = 2.64 Hz, 2H, H_3), 7.09 (d, J^3 = 8.43 Hz, 2H, H_5), 7.04 (dd, J^3 = 8.43, J^4 = 2.64 Hz, 2H, H_6), 4.02 (t, 4H, -O-CH_2-), 3.62 (s, 6H, -$COOCH_3$), 1.91-1.69 (m, 4H, -CH_2-), 1.54-1.42 (m, 4H, -CH_2-), 1.42-1.20 (m, 8H, -CH_2-), 0.90 (t, 6H, -CH_3).

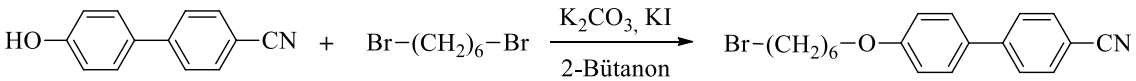
^{13}C NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 167.5, 157.9, 135.0, 131,7, 130,54, 117.9, 115.0, 68.17, 51.8, 31.8, 29.3, 29.2, 26.0, 22.7, 14.0.

IR (ATR-sıvı, ν_{max}, cm^{-1}): 2925, 2856 (C-H, alif.), 1732, 1718 (C=O, ester), 1606, 1570 (C=C, arom.), 1486, 1468, 1435 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1283, 1205 (C-O gerilmesi).

3.2.34. 4'-[(6-bromohekzil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril (17a)

Bu bileşik Kouwer ve Mehl (2003) tarafından belirtilen metoda göre sentezlenmiştir. 4-Siyano-4'-hidroksibifenil (1,95 g, 10,00 mmol), 1,6-dibromohekzan (12,20 g, 50.00 mmol), potasyum karbonat (8,29 g, 60,00 mmol), potasyum iyodür

(0,83 g, 5,00 mmol) ve 2-bütanon karışımı 24 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına soğuduktan sonra, katı süzüldü ve çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Yağımsı kalıntı metanol ile çöktürüldü, süzüldü ve metanol ile yıkandı.



17a

Verim: 2,83 g (% 79)

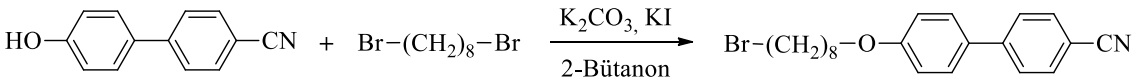
E.n.: Cr 61 N 69 I

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.66 (dd, J^3 = 8.29 Hz, 4H, $H_{2,3,5,6}$), 7.53 (d, J^3 = 8.70 Hz, 2H, $H_{2',6'}$), 6.99 (d, J = 8.70 Hz, 2H, $H_{3',5'}$), 4.01 (t, 2H, -O-CH_2-), 3.43 (t, 2H, Br-CH_2-), 1.98-1.75 (m, 4H, -CH_2-), 1.52 (m, 4H, -CH_2-)

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 2922, 2857 (C-H, alif.), 2226 (Ar-CN), 1599, 1577 (C=C, arom.), 1492, 1466 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1241, 1180 (C-O gerilmesi).

3.2.35. 4'-[(8-bromooktil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril (17b)

Bu bileşik 4'-[(6-bromohekzil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril'in (**17a)** hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 4-siyano-4'-hidroksibifenil (1,95 g, 10,00 mmol), 1,8-dibromooktan (13,60 g, 50,00 mmol), potasyum karbonat (8,29 g, 60,00 mmol), potasyum iyodür (0,83 g, 5,00 mmol).



17b

Verim : 2,93 g (% 76)

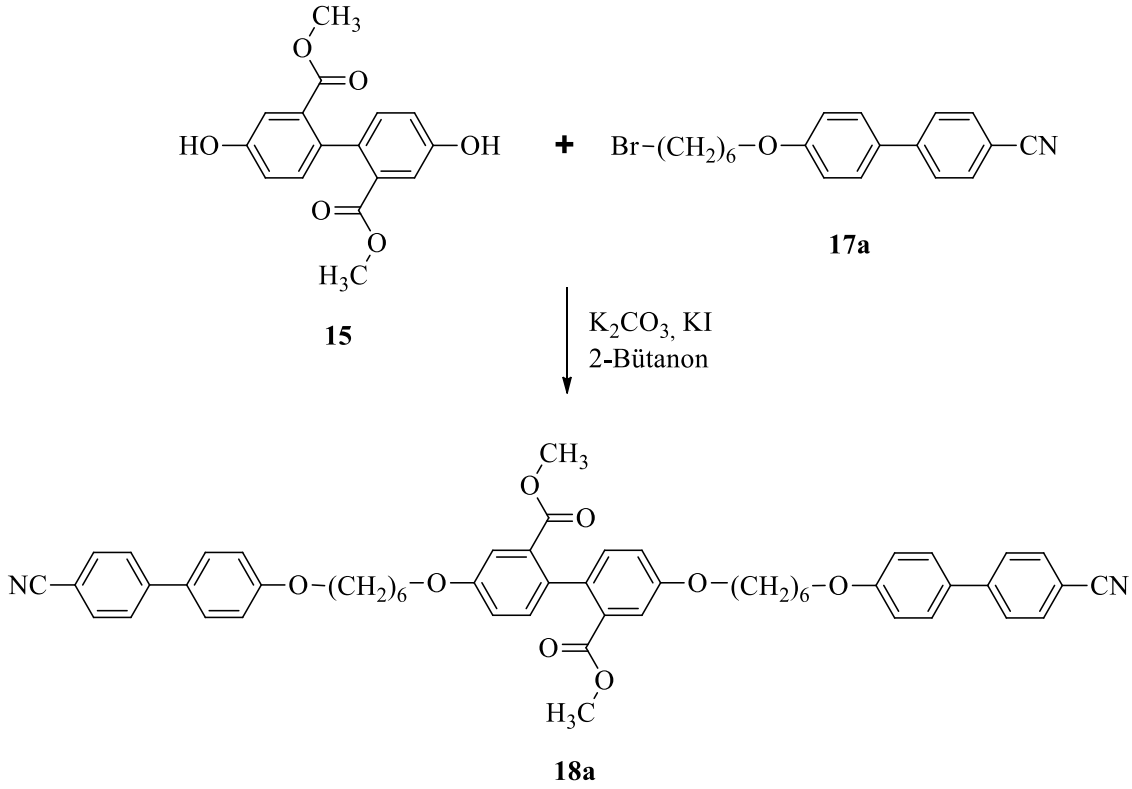
E.n. : Cr 58 N 79 I

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.66 (dd, J^3 = 8.28 Hz, 4H, $H_{2,3,5,6}$), 7.53 (d, J^3 = 8.66 Hz, 2H, $H_{2',6'}$), 6.99 (d, J = 8.66 Hz, 2H, $H_{3',5'}$), 4.00 (t, 2H, -O-CH_2-), 3.42 (t, 2H, Br-CH_2-), 1.95-1.71 (m, 4H, -CH_2-), 1.52-1.32 (m, 8H, -CH_2-).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 2931, 2856 (C-H, alif.), 2222 (Ar-CN), 1602, 1581 (C=C, arom.), 1495, 1474 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1248, 1179 (C-O gerilmesi).

3.2.36. 4,4'-bis[6-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)hekziloksi]-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (18a)

Bu bileşik 4'-[(6-bromohekzil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril'in (**17a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 4,4'-dihidroksi-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (**15**) (0,15 g, 0,50 mmol), 4'-[(6-bromohekzil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril (**17a**) (0,39 g, 1,10 mmol), potasyum karbonat (0,21 g, 1,50 mmol), potasyum iyodür (8,30 mg, 0,05 mmol).



Verim : 0,32 g (% 75)

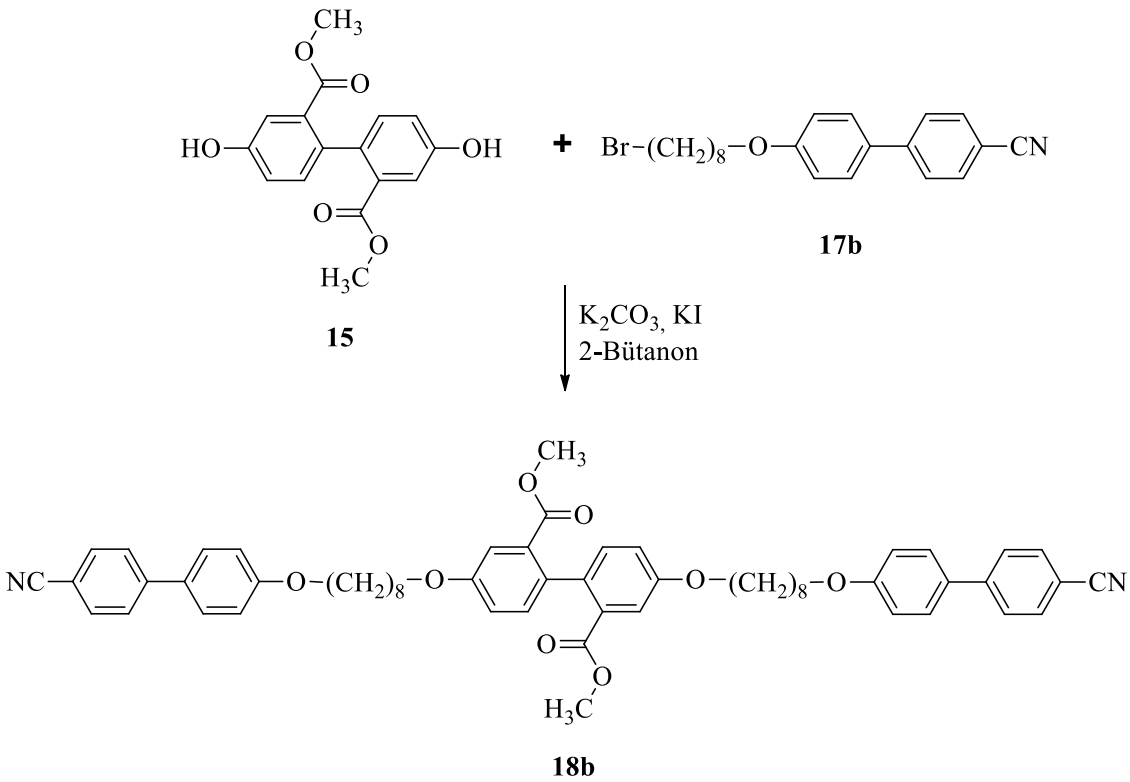
E.n. : 137,26-143,02 ^{o}C (DSC)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.58 (dd, J^3 = 8.70 Hz, 8H, $H_{2,3,5,6}$), 7.45 (m, J^3 = 8.92, 4H, $H_{2',6'}$), 7.41 (d, J^3 = 2.65 Hz, 2H, H_3), 7.01 (d, J^3 = 8.45 Hz, 2H, H_6), 6.96 (dd, J^3= 8.45, J^4= 2.65 Hz, 2H, H_5), 6.93 (d, J^3 = 8.92 Hz, 4H, $H_{3',5'}$), 3.97 (t, 8H, -O-CH_2-), 3.55 (s, 6H, -COOCH_2), 1.78-1.80 (m, 8H, -CH_2-), 1.53-1.49 (m, 8H, -CH_2-).

^{13}C NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 167.5, 159.7, 157.8, 145.3, 135.1, 132.5, 131.7, 131.3, 130.6, 128.3, 127.1, 119.1, 117.9, 115.1, 110.0, 109.8, 67.9, 51.8, 29.2, 25.9.

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 2944, 2867 (C-H, alif.), 2222 (Ar-CN), 1725, 1715 (C=O, ester), 1603, 1570 (C=C, arom.), 1494, 1473, 1435 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1287, 1247, 1222 (C-O gerilmesi).

3.2.37. 4,4'-bis[8-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)oktiloksi]-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (18b)



Bu bileşik 4'-[(6-bromohekzil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril'in (**17a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 4,4'-dihidroksi-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (**15**) (0,15 g, 0,50 mmol), 4'-[(6-bromohekzil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril (**17b**) (0,43 g, 1,10

mmol), potasyum karbonat (0,21 g, 1,50 mmol), potasyum iyodür (8,30 mg, 0,05 mmol).

Verim : 0,35 g (% 77)

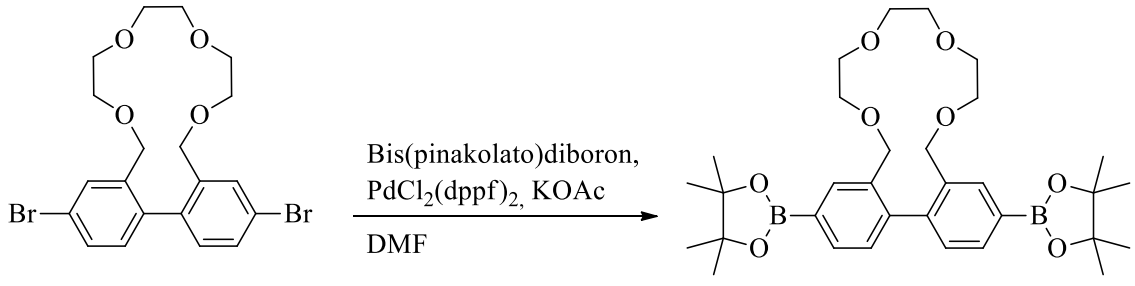
E.n. : 106,61-110,62 ^{o}C (DSC)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.66 (dd, J^3 = 8.69 Hz, 8H, $H_{2,3,5,6}$), 7.53 (m, J^3 = 8.88, 4H, H, $H_{2',6'}$), 7.48 (d, J^3 = 2.62 Hz, 2H, H_3), 7.09 (d, J^3 = 8.88 Hz, 2H, H_6), 7.04 (dd, J^3= 8.45, J^4= 2.62 Hz, 2H, H_5), 7.00 (d, J^3 = 8.92 Hz, 4H, $H_{3',5'}$), 4.02 (t, 8H, -O-CH_2-), 3.62 (s, 6H, -COOCH_2), 1.89-1.76 (m, 8H, -CH_2-), 1.56-1.46 (m, 8H, -CH2-), 1.44-1.41 (m, 8H, -CH2-).

^{13}C NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 167.5, 159.8, 157.8, 145.3, 135.0, 132.5, 131.7, 131.2, 130.5, 128.3, 127.0, 119.1, 117.9, 115.0, 110.0, 109.8, 68.1, 51.9, 29.3, 29.2, 26.0.

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 2939, 2856 (C-H, alif.), 2222 (Ar-CN), 1730, 1716 (C=O, ester), 1603, 1570 (C=C, arom.), 1494, 1473, 1437 (-CH_2, -CH_3, -CH eğilmesi), 1285, 1243, 1226 (C-O gerilmesi).

3.2.38. 4,4'-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaboroloksi)-2,2'-bifeno-16-crown-4 (19)



7a **19**

Üç boyunlu 50 mL hacimli bir balona [1,1'-bis(difenilfosfino)ferrosen] dikloropalladyum(II) (88,00 mg, 0,12 mmol), potasyum asetat (0,59 g, 6,00 mmol) ve bispinakolato dibroron (0,76 g, 3,00 mmol) eklenerek, düzenekten yarım saat boyunca azot gazı geçirildi. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**7a**) (0,47 g, 1,00 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisi balona eklendi ve karışım 24 saat boyunca 80 ^{o}C'de karışıtırıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra, toluen (3x10 mL) ile ekstrakte

edildi, organik faz su (2x10 mL) ile yıkandı ve susuz magnezyum sülfat üzerinde kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan madde silikajel üzerinden kolon kromatografisi (CH_2Cl_2/MeOH, 95/5) ile saflaştırıldı.

Verim : 0,35 g (% 63)

E.n. : 196-198 ^oC (bozunma)

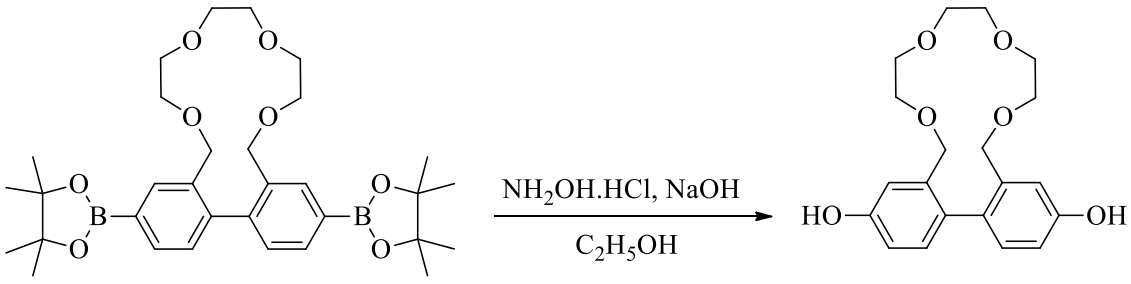
^1H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 7.99 (s, 2H, H_3), 7.69 (dd, J^3 = 7.47, J^4 = 1.10 Hz, 2H, H_5), 7.03 (d, J^4 = 7.47 Hz, 2H), 4.31 (dd, 4H, Ar-CH_2-O-), 3.74-3.16 (m, 12H, -CH_2CH_2O-, taç eter), 1.33 (s, 24H, -CH_3)

^{13}C NMR (400 MHz, *$CDCl_3$)* δ: 142.5, 136.0, 134.6, 133.3, 128.2, 83.7, 70.9, 70.6, 70.5, 69.86, 25.0, 24.9.

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 2978, 2862 (C-H, alif.), 1607, 1486 (C=C, arom.), 1346, 1318 (Ar-B), 1263, 1138, 1099 (C-O-C).

3.2.39. 4,4'-Dihidroksi-2,2'-bifeno-16-crown-4 (20)

4,4'-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaboroloksi)-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**19**) (0,58 g, 1,00 mmol) etanol (10 mL) içerisindeki çözeltisine, hidroksilamin hidroklorür (0,22 g, 3,00 mmol) ve sodyum hidroksit (0,16 g, 4,00 mmol) ilave edildi ve karışım oda sıcaklığında 2 gün boyunca karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, çözücü uzaklaştırıldı, karışım HCl çözeltisi (%5) ile asitlendirildi ve etil asetat (3x10 mL) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar susuz magnezyum sülfat üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Geride kalan madde silikajel üzerinden kolon kromatografisi (CH_2Cl_2/MeOH, 95/5) ile saflaştırıldı.



19 **20**

Verim : 0,23 g (% 65)

E.n. : 184-186 ^{o}C

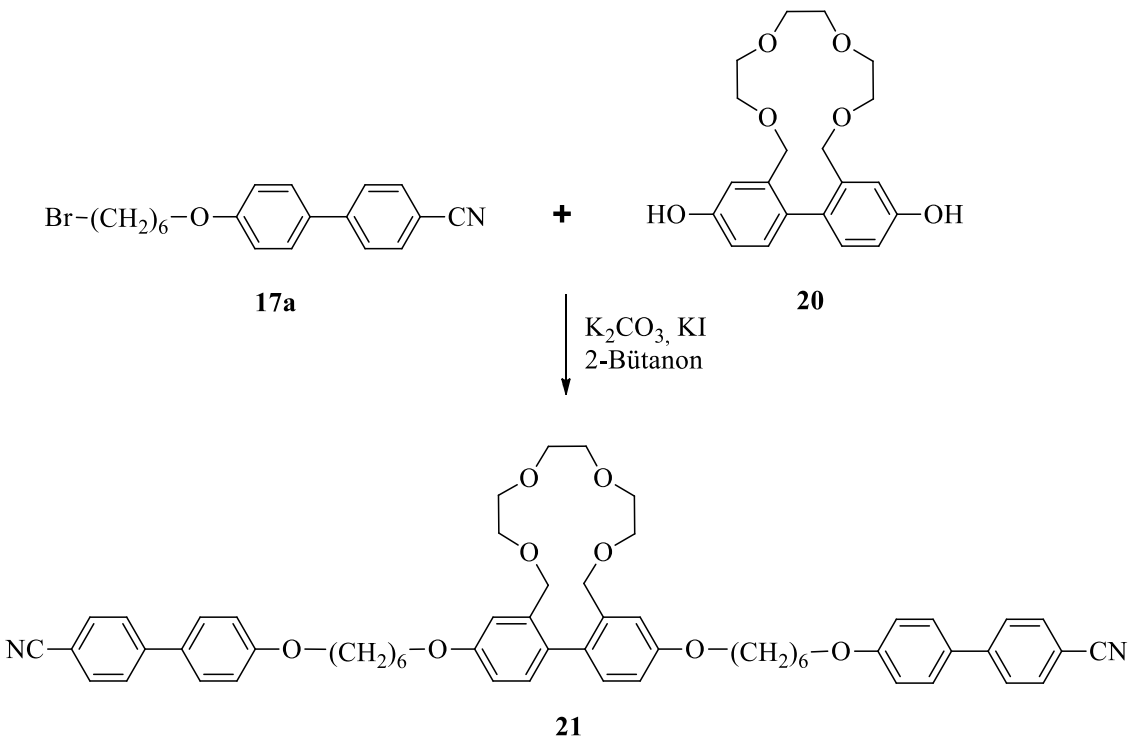
^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.00 (d, J^4 = 2.64 Hz, 2H, H_3), 6.90 (d, J^3 = 8.17 Hz, 2H, H_6), 6.73 (dd, J^3 = 8.17, 2.64 Hz, 2H, H_5), 6.30 (s, br, 2H, OH), 4.32 (dd, 4H, Ar-CH_2-O-), 3.75-3.35 (m, 12H, -CH_2CH_2O-, taç eter)

^{13}C NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 155.01, 138.9, 131.3, 114.7, 113.7, 70.9, 70.7, 70.6, 69.8.

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3282 (Ar-OH), 2918, 2866 (C-H, alif.), 1614, 1576, 1484 (C=C, arom.), 1289, 1226, 1077, 1112 (C-O-C).

3.2.40. 4,4'-bis[6-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)hekziloksi]-2,2'-bifeno-16-crown-4 (21)

Bu bileşik 4'-[(6-bromohekzil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril'in (**17a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: 4,4'-Dihidroksi-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**20**) (54,06 mg, 0,15 mmol), 4'-[(6-bromohekzil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril (**17a**) (114,65 mg, 0,32 mmol), potasyum karbonat (62,19 mg, 0,45 mmol), potasyum iyodür (3,32 mg, 0,02 mmol).



Verim : 0,106 g (% 77)

E.n. : 117,29-170,09 ^{o}C (DSC)

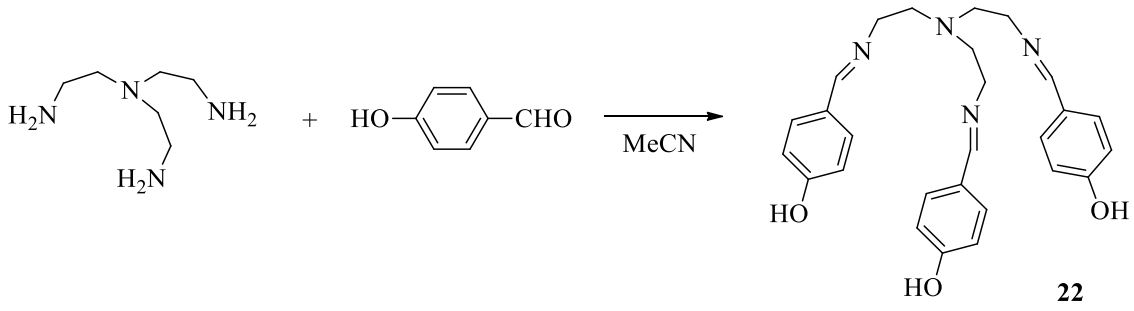
^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 7.67 (d, J^3 = 8.30 Hz, 4H), 7.63 (d, J^3 = 8.30 Hz, 4H), 7.53 (d, J^3 = 8.57 Hz, 4H), 7.13 (d, J^4 = 2.49 Hz, 2H, H_3), 7.00 (d, J^3= 8.57 Hz, 4H), 6.95 (d, J^3= 8.29 Hz, 2H, H_6), 6.80 (dd, J^3 = 8.29, J^4 = 2.49 Hz, 2H, H_5), 4.45 (d, *J* = 12.03 Hz, 2H, Ar-CH_2-O-), 4.18 (d, *J* = 12.03 Hz, 2H, Ar-CH_2-O-), 4.04 (t, 8H, -OCH_2-), 3.79-3.24 (m, 12H-CH2CH2O-, taç eter), 1.92-1.82 (m, 8H, -CH2-), 1.62-1.56 (m, 8H, -CH_2-).

^{13}C NMR (400 MHz, *CDCl$_3$)* δ: 159.74, 158.38, 145.23, 138.78, 132.55, 131.30, 130.51, 128.33, 127.05, 119.13, 115.08, 113.61, 112.84, 109.97, 71.07, 70.73, 70.69, 69.92, 68.01, 67.74, 29.33, 29.19, 25.95, 25.89.

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3039, 2938, 2865 (C-H, alif.), 2225 (C≡N), 1603, 1581, 1511, 1494 (C=C, arom.), 1289, 1245, 1178 (C-O-C).

3.2.41. *N,N',N''*-Tris[4-hidroksibenzilidenaminoetil]amin (22)

Bu bileşik Tecilla ve ark. (1997) tarafından belirtilen metoda göre sentezlendi. 4-Hidroksibenzaldehidin (1,10 g, 9,0 mmol) asetonitrildeki (50 mL) çözeltisine tris(2-aminoetil)amin (0,44 g, 3,00 mmol) damlatılarak ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat boyunca karıştırıldı. Meydana gelen çökelek süzülerek ayrıldı ve asetonitril ile yıkanarak, düşük basınç altında kurutuldu. Açık sarı renkli kristaller elde edildi.



22

Verim : 1,37 g (% 85).

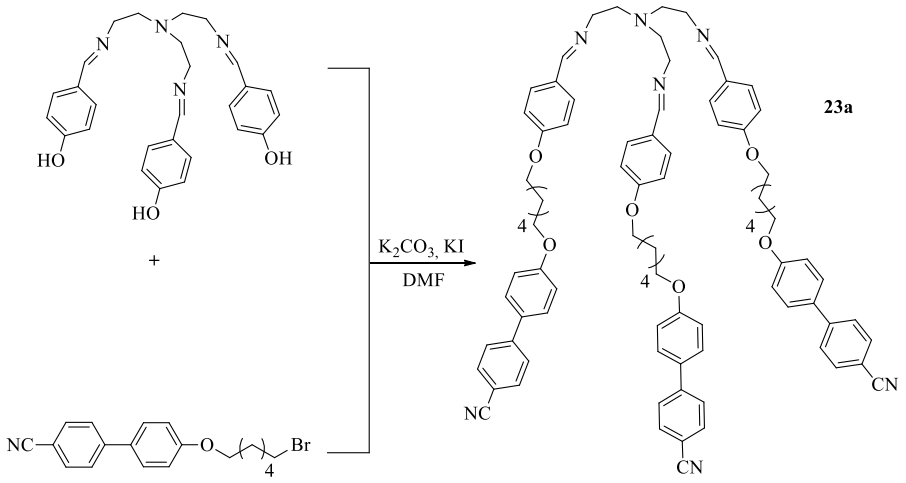
E.n. : 116,2-119,1 ^{o}C

^{1}H NMR (400 MHz, *DMSO-d$_6$*) δ: 8.02 (s, 3H, -CH=N-), 7.41 (d, *J* = 8.63 Hz, 6H, Ar-H), 6.75 (d, *J* = 8.63 Hz, 6H), 3.51 (t, 6H, -CH_2-N=), 2.75 (t, 6H, N-CH_2-).

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 2835 (C-H, alif.), 1639 (CH=N gerilmesi), 1579, 1500 (C=C, arom.), 1449 (C-H eğilmesi), 1223, 1154 (C-O gerilmesi).

3.2.42. *N,N',N''*-Tris(((4-((6-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)hekzil)oksi) benziliden)amino)etil)amin (23a)

N,N',N''-Tris[4-hidroksibenzilidenaminoetil]amin (50,00 mg, 0,11 mmol), 4'-[(6-bromohekzil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril (119,40 mg, 0,33 mmol), potasyum karbonat (90,40 mg, 0,65 mmol) ve potasyum iyodürün (5,50mg, 0,03 mmol), DMF (3 mL) içerisindeki karışımı 100 ^oC karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışımın üzerine su (30 mL) ilave edildi ve yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Meydana gelen çökelek süzülerek ayrıldıktan sonra önce su sonra metanol ile yıkandı ve kloroform/asetonitril karışımından kristallendirildi.



Verim : 0,112 g (78%)

E.n. : Cr N I

Elementel analiz ($C_{84}H_{87}N_7O_6$), bulunan (hesaplanan): C 78,02 (78,17); H 6,75 (6,79); N 7,69 (7,60).

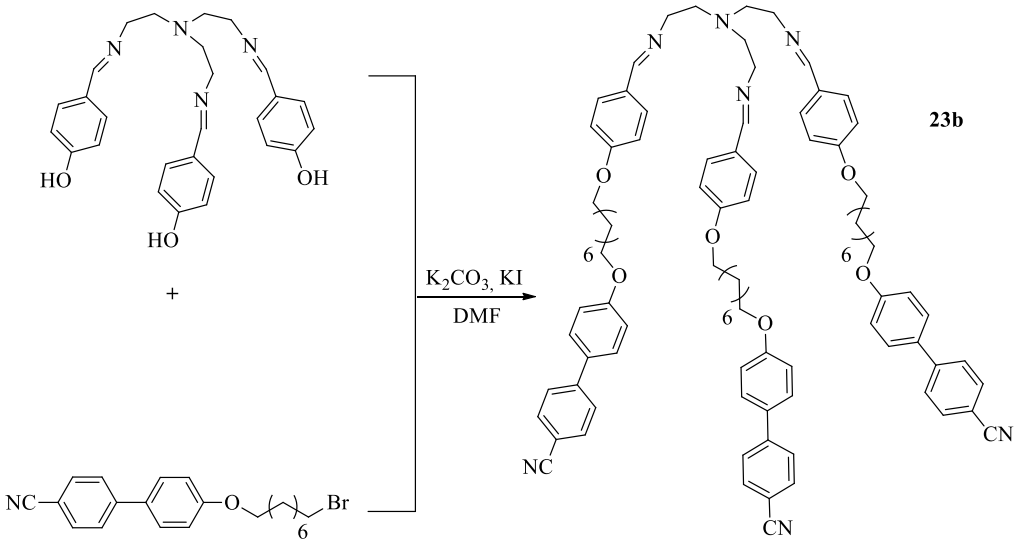
^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl*$_3$) δ: 8.07 (s, 3H), 7.65 (d, J^3 = 8.48 Hz, 12H), 7.51 (m, 12H), 6.92 (d, J^3 = 8.75 Hz, 6H), 6.87 (d, J^3 = 8.73 Hz, 6H), 4.19-3.80 (m, 12H), 3.65 (t, 6H), 2.91 (t, 6H), 1.90-1.76 (m, 12H), 1.62-1.50 (m, 12H).

^{13}C NMR (400 MHz, *CDCl*$_3$) δ: 161.3, 160.9, 159.7, 145.2, 132.6, 131.3, 129.6, 129.1, 128.3, 127.1, 127.0, 119.1, 115.0, 114.4, 110.0, 67.9, 67.8, 60.0, 55.8, 29.2, 25.9.

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3038 (C-H, arom.), 2939, 2865 (C-H, alif.), 2225 (-C≡N), 1642 (CH=N gerilmesi), 1603, 1578, 1510, 1494 (C=C, arom.), 1472, 1433 (C-H eğilmesi), 1249, 1179 (C-O gerilmesi).

3.2.43. *N,N',N''*-Tris(((4-((8-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)oktil)oksi)benziliden) amino)etil)amin (23b)

Bu bileşik *N,N',N''*-Tris(((4-((6-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)hekzil)oksi) benziliden)amino)etil)amin (**23a**) hazırlanması için belirtilen metoda göre sentezlendi. Deneyde kullanılan maddeler ve miktarları şu şekildedir: *N,N',N''*-Tris[4-hidroksibenzilidenaminoetil]amin (50,00 mg, 0,11 mmol), 4'-[(8-bromooktil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril (126,00 mg, 0,33 mmol), potasyum karbonat (90,40 mg, 0,65 mmol) ve potasyum iyodür (5,50 mg, 0.03 mmol).



Verim : 0,104 g (74%)

Elementel analiz ($C_{90}H_{99}N_7O_6$), bulunan (hesaplanan): C 78,57 (78,63); H 7,20 (7,26); N 7,21 (7,13).

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$*) δ: 8.06 (s, 3H), 7.66 (d, J^3 = 8.23 Hz, 12H), 7.61 (m, 12H), 6.99 (d, J^3 = 8.66 Hz, 6H), 6.87 (d, J^3 = 8.53 Hz, 6H), 4.03-3.95 (m, 12H), 3.65 (t, 6H), 2.91 (t, 6H), 1.85-1.76 (m, 12H), 1.54-1.38 (m, 24H).

^{13}C NMR (400 MHz, *$CDCl_3$*) δ: 161.2, 161.0, 159.7, 145.2, 132.6, 131.2, 129.6, 129.1, 128.3, 127.0, 119.1, 115.0, 114.7, 114.4, 109.9, 68.3, 68.1, 67.9, 60.0, 55.8, 29.3, 29.2, 25.9.

IR (ATR-katı, ν_{max}, cm^{-1}): 3040 (C-H, arom.), 2935, 2856 (C-H, alif.), 2225 (-C≡N), 1642 (CH=N gerilmesi), 1603, 1578, 1510, 1494 (C=C, arom.), 1472 (C-H eğilmesi), 1247, 1179 (C-O gerilmesi).

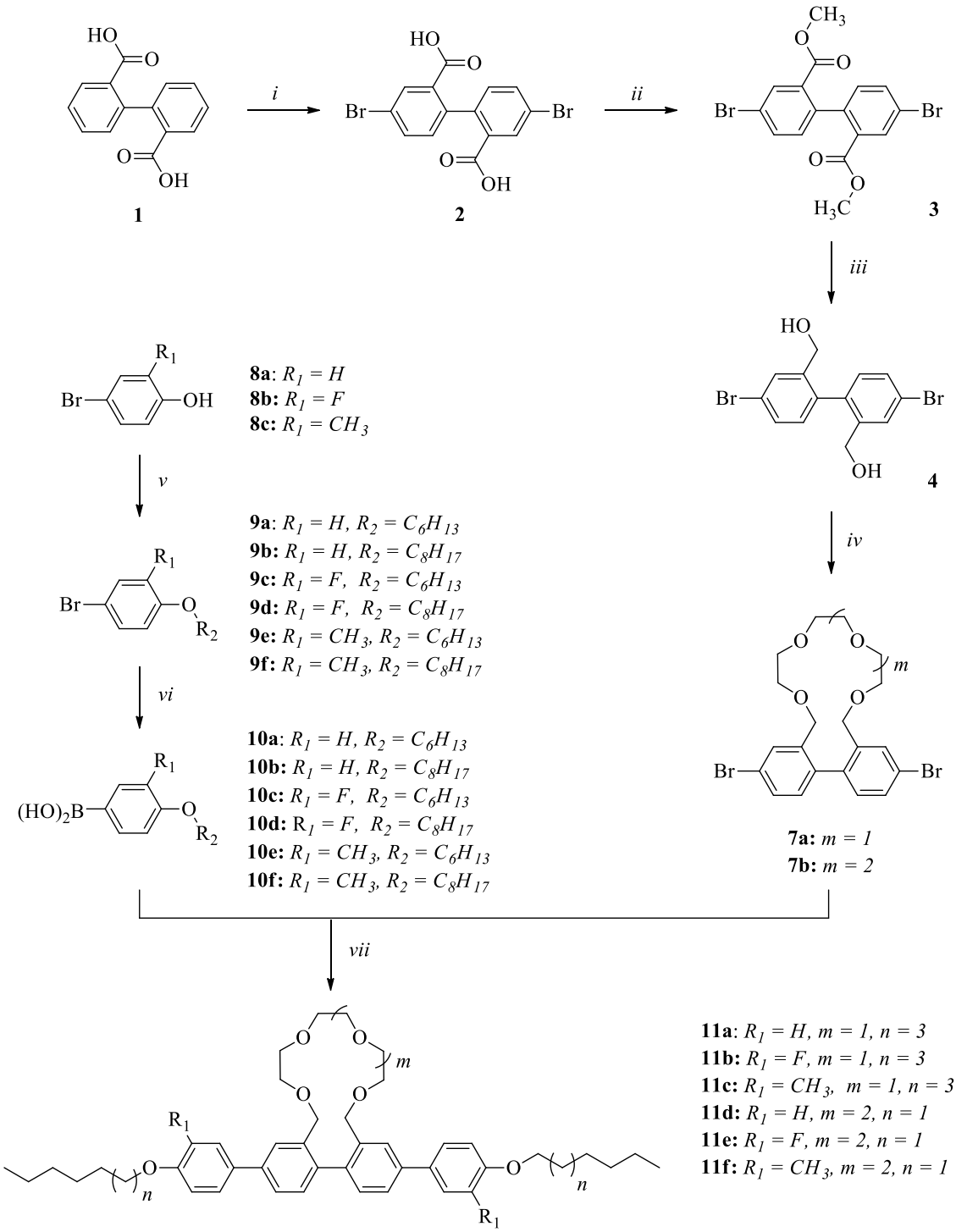
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında hazırlanan ara ürünlerin ve son ürünlerin sentetik olarak eldesi beş şema altında toplandı. Ürünler molekülün içerdiği mezojenik birime göre şu şekilde sınıflandırıldı; mezojenik birim içermeyen p-kuaterfenil taç eter türevleri (**11a-f**), mezojenik birim içermeyen bifenil-bisalkil eter türevleri (**16a,b**), iki mezojenik birim içeren dimerik siyanobifenil türevleri (**18a,b**), dimerik siyanobifenil taç eter türevi (**21**) ve üç adet mezojenik birim içeren trimerik siyanobifenil türevleri (**23a,b**). Kullanılan metotlar aşağıda belirtildi. Bileşiklerin yapıları ^{1}H, ^{13}C, APT, COSY NMR ve FT-IR spektrumları aracılığıyla aydınlatıldı. İlgili spektrumlar ekte sunuldu. Literatürde önceden sentezlenen bileşiklerin ^{1}H NMR, FT-IR analiz sonuçları ve oda sıcaklığında katı halde bulunan bileşiklerin erime noktaları verildi. Sıvı kristal özellik gösteren bileşikler için ise erime noktası yerine faz geçiş sıcaklıkları verildi. Literatürde bulunmayan yeni bileşiklerin ^{1}H NMR ve FT-IR spektrumlarına ilaveten ^{13}C, APT ve COSY NMR spektrumları alınarak yapıları desteklendi. Elde edilen sonuçlar aşağıda yorumlandı.

p-Kuaterfenil taç eter türevleri (**11a-f**) ve ara ürünlerini elde etmek için Şema 1'de verilen sentetik aşamalar izlendi. Öncelikle çıkış maddesi olarak kullanılan 2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (**1**) H_2SO_4 ortamında bromlama aracı DBI ile etkileştirilerek %74 verimle 4,4'-dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (**2**) elde edildi. ^{1}H NMR spektrumunda 7.98, 7.73 ve 7.11 ppm'de dubletin dubleti sinyalleri ile aromatik protonların gözlenmesi brom atomlarının sübstitüsyonu doğruladı. Dikarboksilik asit türevi (**2**), asidik ortamda metanol ile esterleştirilerek %43 verimle diester türevi olan 4,4'-dibromo-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (**3**) elde edildi. ^{1}H NMR spektrumunda, ester grubuna ait -OCH_3 protonlarının 3.66 ppm'de singlet olarak gözlenmesi ve IR spektrumunda 1670, 1684 cm^{-1} bölgesinde karboksilik asit grubuna ait bantların kaybolarak, 1729 ve 1713 cm^{-1} bölgesinde ester karboniline ait yeni bantların gözlenmesi esterleşmenin gerçekleştiğini doğruladı. Diester türevi (**3**) $LiAlH_4$ ile %87 verimle 4,4'-dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil (**4**) bileşiğine indirgendi. İndirgenme reaksiyonun gerçekleşmesi, 3.66 ppm'de gözlenen ester grubuna ait protonların kaybolarak, -OCH_2- grubuna ait 4.06 ve 4.16 ppm'de dubletin dubleti sinyallerinin gözlenmesi ve 1729-1713 cm^{-1} bölgesinde ester karboniline ait absorbsiyonların kaybolarak, 3285 cm^{-1} bölgesinde alkol grubuna ait yeni O-H

absorbsiyonunun gözlenmesi ile anlaşıldı. Ayrıca, her zaman ^{1}H NMR spektrumunda gözlenemeyen alkol fonksiyonuna ait proton, Ar-CH_2-O<u>H</u>, bağlı bulunduğu karbondaki hidrojenler ile spin-spin etkileşmesi sonucu 5.25 ppm'de triplet sinyal olarak gözlendi.

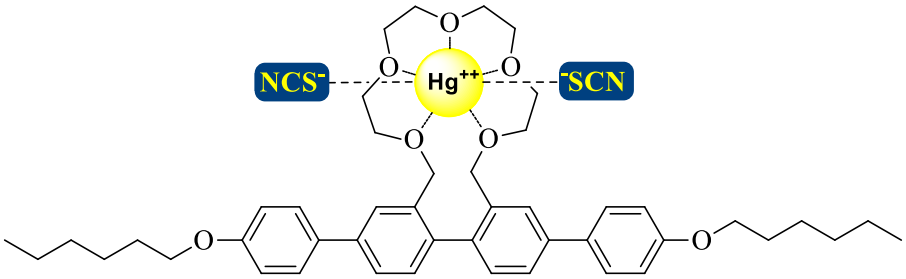


Şema 1. p-Kuaterfenil taç eter türevlerinin (**11a-f**) sentezi. Reaksion şartları: *(i)* Dibromoizosiyanürik asit (DBI), H_2SO_4; *(ii)* MeOH, H_2SO_4; *(iii)* $LiAlH_4$, THF; *(iv)* Tri veya tetraetilen glikolditosilat, NaH, THF; *(v)* Hekzil veya oktil bromür, K_2CO_3, KI, 2-bütanon; *(vi)* 1. n-BuLi, kuru THF, 2. $B(OCH_3)_3$, 3. H^+/H_2O; *(vii)* $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3, Toluen/Su.

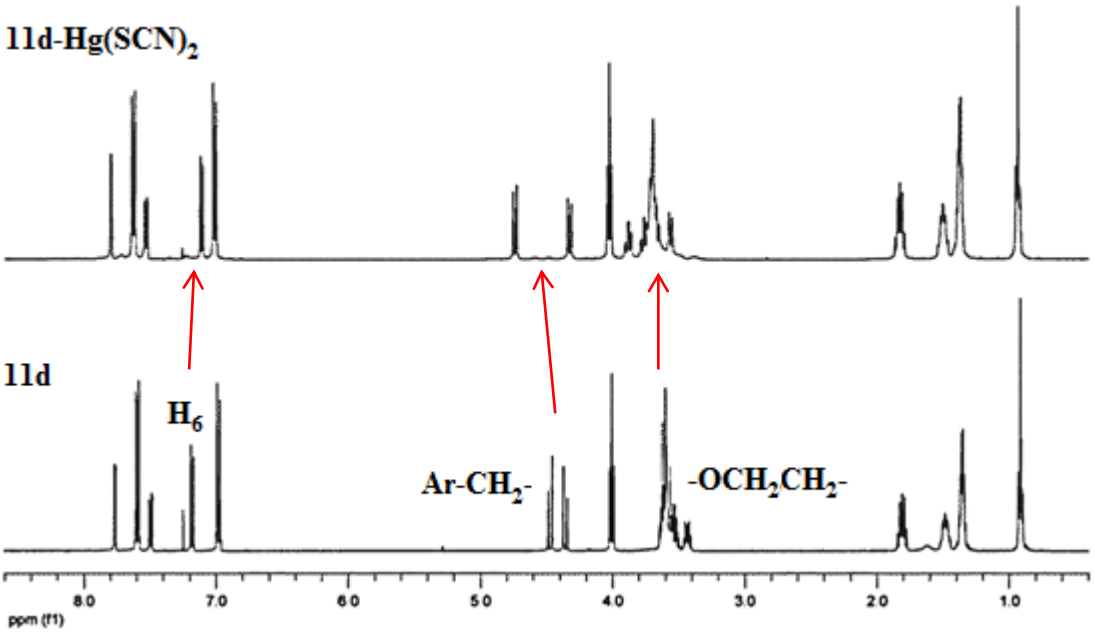
Dialkol türevinin (**4**) kuru THF içerisinde NaH kullanılarak trietilen glikol p-ditosilat (**5**) ile halkalaştırılmasıyla %58 verimle 4,4'-dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**7a**), tetraetilen glikol p-ditosilat (**6**) ile halkalaştırılmasıyla %31 verimle 4,4'-dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5 (**7b**) bileşikleri elde edildi. Polimerleşme olasılığından dolayı, taç eter sentezlerinin verimleri halka boyutuna bağlı olarak orta veya düşük seviyededir. Taç eterlerin yapıları, çıkış maddesi alkolün 5.25 ppm'deki OH sinyalinin kaybolması ve taç eter biriminin (-OCH_2CH_2-) metilen protonlarının 3.37-3.71 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmesiyle doğrulandı. Ayrıca benzilik protonlar birbirinden etkilenerek AB sisteminde dubletin dubleti olarak gözlendi.

Diğer taraftan Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonu için gerekli olan aril boronik asit türevlerinin hazırlanması için, farklı sübstitüent içeren fenolik bileşikler (**8a-c**), hekzil veya oktil bromür ile %83-93 arasında değişen verimlerde *O*-alkillenerek bromoaril eter türevleri (**9a-f**) sentezlendi. ^{1}H NMR spektrumunda, Ar-O-CH_2- grubuna ait 3.90-3.98 ppm aralığındaki triplet sinyalin varlığı, IR spekrumunda 2856-2930 cm^{-1} aralığında belirgin C-H gerilme titreşim absorbsiyonlarının ve 1240-1264 cm^{-1} aralığında eter (C-O-C) bağına ait belirgin absorbsiyonların varlığı bromoaril eter türevlerinin yapılarını doğruladı. Bromoaril eterler (**9a-f**) -78 ^oC'de sırasıyla n-butillityum, trimetil borat ve oda sıcaklığına geldikten sonra HCl ile etkileştirilerek %44-73 arasında değişen verimlerde aril boronik asit türevlerine (**10a-f**) dönüştürüldü. Bu grup bileşiklerin analizinde bazı farklılıklar ortaya çıkmıştır. ^{1}H NMR spektrumunda, boronik asit grubunun OH protonları sadece flor sübstitüenti bulunan **10c,d** bileşiklerinde 8.01 ve 8.03 ppm'de singlet sinyal ile gözlendi. Bununla birlikte bu gruptaki bileşiklerin hepsi için ^{1}H NMR spektrumunda gözlenen aromatik proton sinyalleri, boronik asit grubunun elektron çekme etkisiyle aşağı alana kaydı. IR spektrumu değerlendirildiğinde ise boronik asit grubuna ait OH bantları, yine flor sübstitüentli **10c,d** bileşiklerinde belirgin olarak gözlendi. Bununla birlikte bu gruptaki bileşiklerin hepsi için, 1340-1350 cm^{-1} aralığında şiddetli B-O gerilme titreşimine ait absorbsiyonlar gözlendi. Burada birbirine göre meta pozisyonunda bulunan flor atomu ve boronik asit grubu arasında bir etkileşim olduğu hem ^{1}H NMR hem de IR spektrumuna yansıdı. Hazırlanan diromo taç eterler (**7a,b**) ve aril boronik asit türevleri (**10a-f**) Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonundan faydalanarak, $Pd(PPh_3)_4$ katalizörlüğünde üçlü çözücü karışımı içerisinde (toluen:etanol:su) etkileştirilerek p-kuaterfenil taç eter türevleri (**11a-f**) sentezlendi. Bileşiklerin yapıları ^{1}H NMR spektrumunda, bağlanan gruba ait aromatik protonların dublet ve alifatik zincirlerin

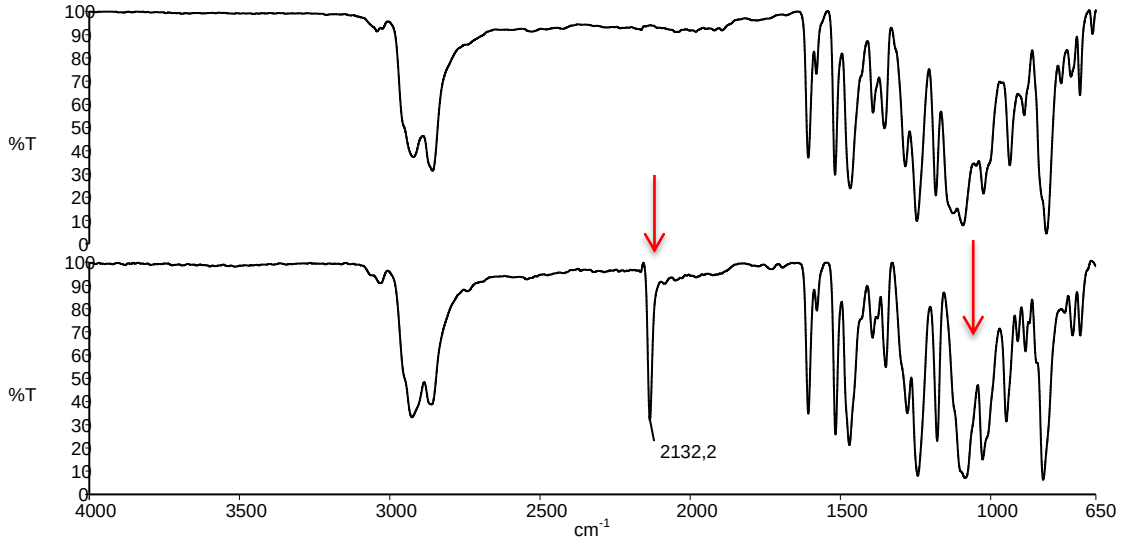
uygun yerlerde gözlenmesiyle doğrulandı. IR spektrumunda giriş maddeleri ve ürünlerde benzer gruplar bulunduğundan dolayı kayda değer bir değişiklik gözlenemedi. Elde edilen p-kuaterfenil taç eter türevleri çeşitli metal tuzları ile katı kompleksleri hazırlanmaya çalışıldı, ancak kullanılan tuzlar arasında sadece $Hg(SCN)_2$ ile **11d** arasında kararlı katı bir kompleks elde edilebildi (Şekil 4.1.1). Kompleks oluşumuyla birlikte ^1H NMR (Şekil 4.1.2) ve IR spektrumunda (Şekil 4.1.3) bazı farklılıklar meydana geldi. ^1H NMR spektrumunda taç eter biriminin bağlı bulunduğu bifenil grubuna ait H_6 protonu 7.18 ppm'den 7.10 ppm'e kaydı. Benzer şekilde dubletin dubleti sinyali ile gözlenen benzilik protonların arasındaki frekans oldukça arttı ve taç eter birimine ait protonların gözlendiği bölgede de farklılaşmalar görüldü.



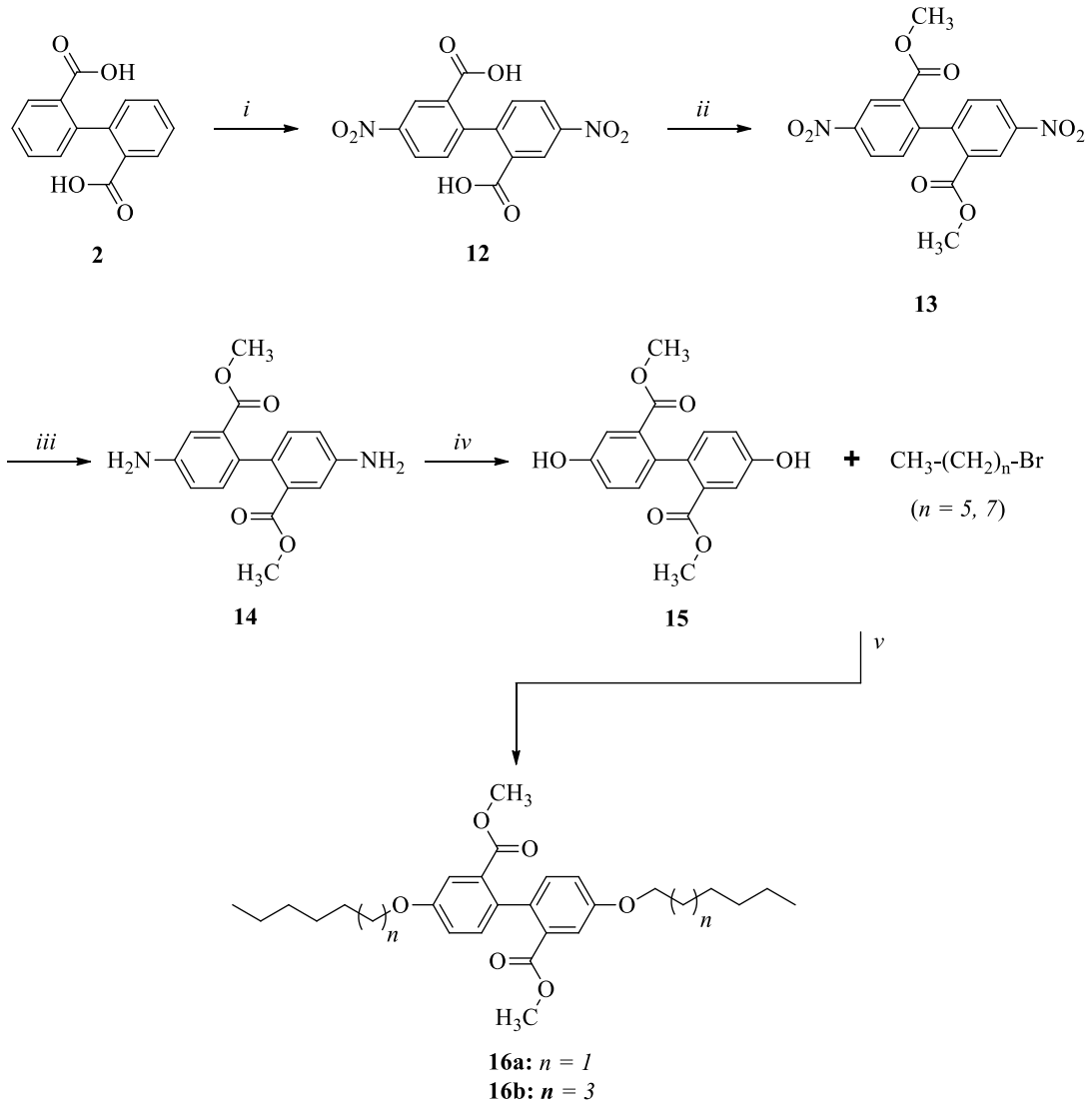
Şekil 4.1.1. p-Kuaterfenil taç eter türevleri (**11d**) $Hg(SCN)_2$ ile kompleksleşmesi



Şekil 4.1.2. p-Kuaterfenil taç eter türevi (**11d**) ve $Hg(SCN)_2$ kompleksinin ^1H NMR spektrumları (*$CDCl_3$*)



Şekil 4.1.3. p-Kuaterfenil taç eter türevi (**11d**) ve $Hg(SCN)_2$ kompleksinin FT-IR spektrumları.

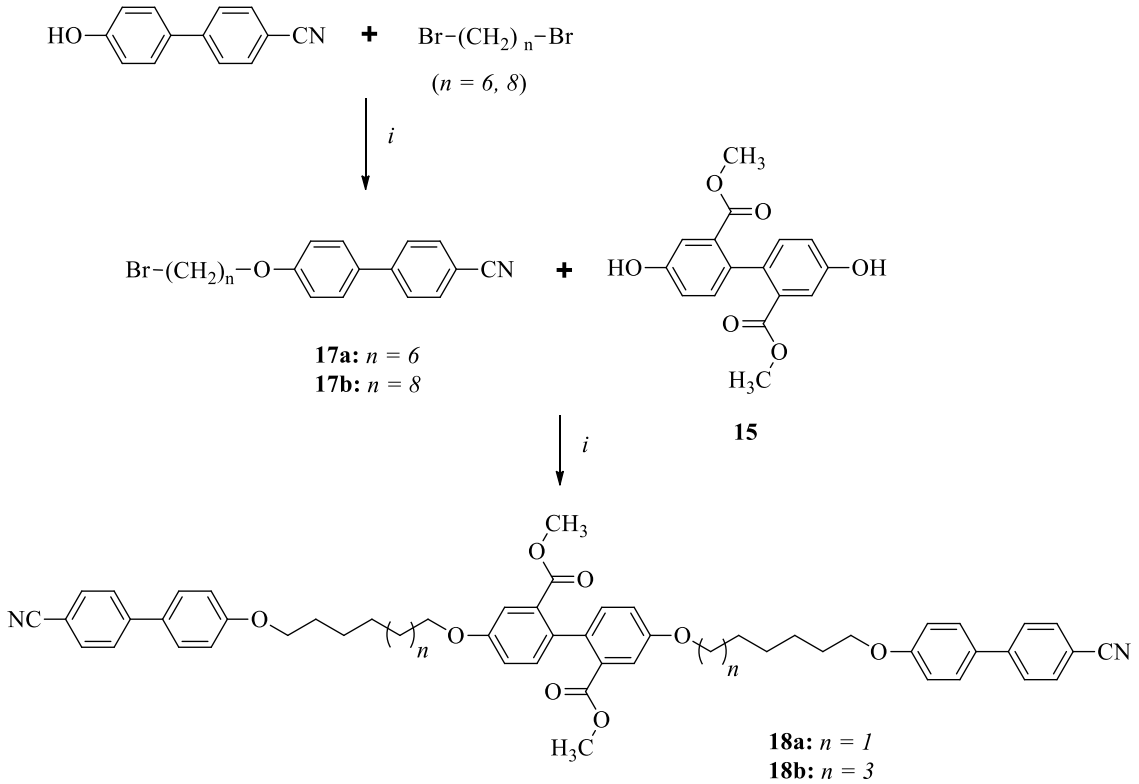


Şema 2. Bifenil-bisalkil eter türevleri (**16a,b**) sentezi. *(i)* HNO_3, H_2SO_4; *(ii)* MeOH, H_2SO_4; *(iii)* Raney Ni, THF; *(iv)* 1.$NaNO_2$, HCl, 2. H_3PO_4; *(v)* Hekzil veya oktil bromür, K_2CO_3, KI, 2-bütanon.

Bifenil-bisalkil eter türevleri (**16a,b**) ve ara ürünleri Şema 2'de belirtildiği şekilde sentezlendi. 2,2'-Dikarboksi-1,1'-bifenil (**1**) H_2SO_4 ve HNO_3 ortamında nitrolanarak 4,4'-dinitro-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil (**12**) elde edildi. Nitrolamanın gerçekleşmesi, ^{1}H NMR spektrumunda 8.95 ppm'de dublet, 8.44 ppm'de dubletin dubleti ve 7.38 ppm'de dublet sinyallerin gözlenmesi ile doğrulandı. Ayrıca IR spektrumunda -NO_2 grubuna ait gerilme titreşimleri 1344, 1309 ve 1254 cm^{-1} bölgelerinde absorbsiyon verdi. Dinitro difenik asit (**12**) metanol ile asidik ortamda esterleştirilerek %87 verimle 4,4'-dinitro-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (**13**) elde edildi. Ester grubuna ait -OCH_3 protonlarının 3.47 ppm'de singlet olarak gözlenmesi ve IR spektrumunda 1694 cm^{-1} bölgesinde karboksilik asit grubuna ait bandın kaybolarak, 1732 cm^{-1} bölgesinde yeni bir bandın gözlenmesi ester karbonil grubunun varlığını, dolayısıyla esterleşmenin gerçekleştiğini doğruladı. Daha sonra dinitro difenik asit (**12**), raney nikeli ve hidrazin kullanılarak %65,5 verimle 4,4'-diamino-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil (**14**) bileşiğine indirgendi. ^{1}H NMR spektrumunda, -NH_2 grubuna ait protonların 5.26 ppm'de gözlenmesiyle yapı doğrulandı. İlaveten IR spektrumunda, 3466, 3439, 3367 ve 3233 cm^{-1} bölgelerinde absorbsiyonlar N-H gerilme titreşimlerinin varlığını gösterdi. Diamino diester türevi (**14**) diazonyum tuzu üzerinden bisfenol türevi, 4,4'-dihidroksi-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'e (**15**) %76,5 verimle dönüştürüldü. Fenol gruplarının varlığı ^{1}H NMR spektrumunda, 5.26 ppm'de gözlenen -NH_2 grubuna ait protonların kaybolarak 9.78 ppm'de fenolik OH protonlarının sinyallerinin gözlemesiyle ve IR spektrumunda 3385 ve 3347 cm^{-1} bölgelerinde fenolik OH absorbsiyonlarının gözlenmesiyle doğrulandı. Bisfenol türevi (**15**) hekzil veya oktil bromür ile %65-67 arasında değişen verimlerde *O*-alkillenerek, monomerik bifenil biseter türevleri (**16a,b**) hazırlandı. ^{1}H NMR spektrumunda, 9.78 ppm'de fenolik OH protonlarının sinyallerinin kaybolması ve 4.02 ppm'de yeni triplet sinyalin gözlenmesi -O-CH_2- grubunun varlığına işaret etti. IR spektrumunda ise, başlangıç maddesinin spektrumunda fenolik OH için gözlenen 3385 ve 3347 cm^{-1} bölgelerindeki absorbsiyonların kaybolarak 2856-2925 cm^{-1} aralığında belirgin C-H gerilme titreşimlerine ait absorbsiyonların gözlenmesi yapıları destekledi.

Dimerik siyanobifenil türevleri (**18a,b**) ve ara ürünleri Şema 3'de belirtildiği gibi sentezlendi. 4-Siyano-4'-hidroksibifenil, 2-butanon içerisinde K_2CO_3, KI, 1,6-diromohekzan veya 1,8-dibromooktan ile etkileştirilerek 4'-(bromoalkiloksi)-4-siyanobifenil türevleri (**17a,b**) elde edildi. Dibromoalkan türevlerinin mono bağlanmaları, ^{1}H NMR spektrumunda 4.01 ppm'de -O-CH_2- ve 3.43 ppm'de -CH_2-Br

gruplarına ait iki ayrı triplet sinyalin gözlenmesi ile doğrulandı. IR spektrumunda ise fenolik bileşiklerin O-H gerilme titreşimlerinin gözlendiği 3000 cm^{-1} yukarısındaki bölgede herhangi bir bant gözlenmemesi, 2856-2931 cm^{-1} aralığında C-H gerilme titreşimlerine ait belirgin bantların gözlenmesi ve 1180-1243 cm^{-1} aralığında C-O-C gerilme titreşimlerine ait keskin bantların gözlenmesi yapıyı destekledi. Benzer reaksiyon şartları altında, daha önceden hazırlanan bisfenol türevi (**15**) ve 4'-(bromoalkiloksi)-4-siyanobifenil türevleri (**17a,b**) etkileştirilerek dimerik siyanobifenil türevleri (**18a,b**) elde edildi. ^{1}H NMR spektrumunda **18a** ve **18b** için sırasıyla -CH_2-Br grubuna ait 3.43 ve 3.42 ppm'de gözlenen triplet sinyaller kaybolarak 3.97 ve 4.02 ppm'de özdeş -O-CH_2- triplet sinyaline dönüştü. Ayrıca 7.58 ppm'de dublet dublet, 7.45 ppm'de multiplet ve 6.93 ppm'de dublet şeklinde gözlenen sinyallerin siyanobifenil grubunun aromatik protonlara ait olduğu integrasyon değerli ile tespit edildi. IR spektrumunda ise fenolik bileşiklerin O-H gerilme titreşimlerinin gözlendiği 3000 cm^{-1} yukarısındaki bölgede herhangi bir bant gözlenmemesi, 2856-2944 cm^{-1} aralığında C-H gerilme titreşimlerine ait belirgin bantların gözlenmesi ve her iki bileşik için 2222 cm^{-1} bölgesinde Ar-C≡N grubuna ait keskin bir bandın gözlenmesi yapıyı doğruladı.



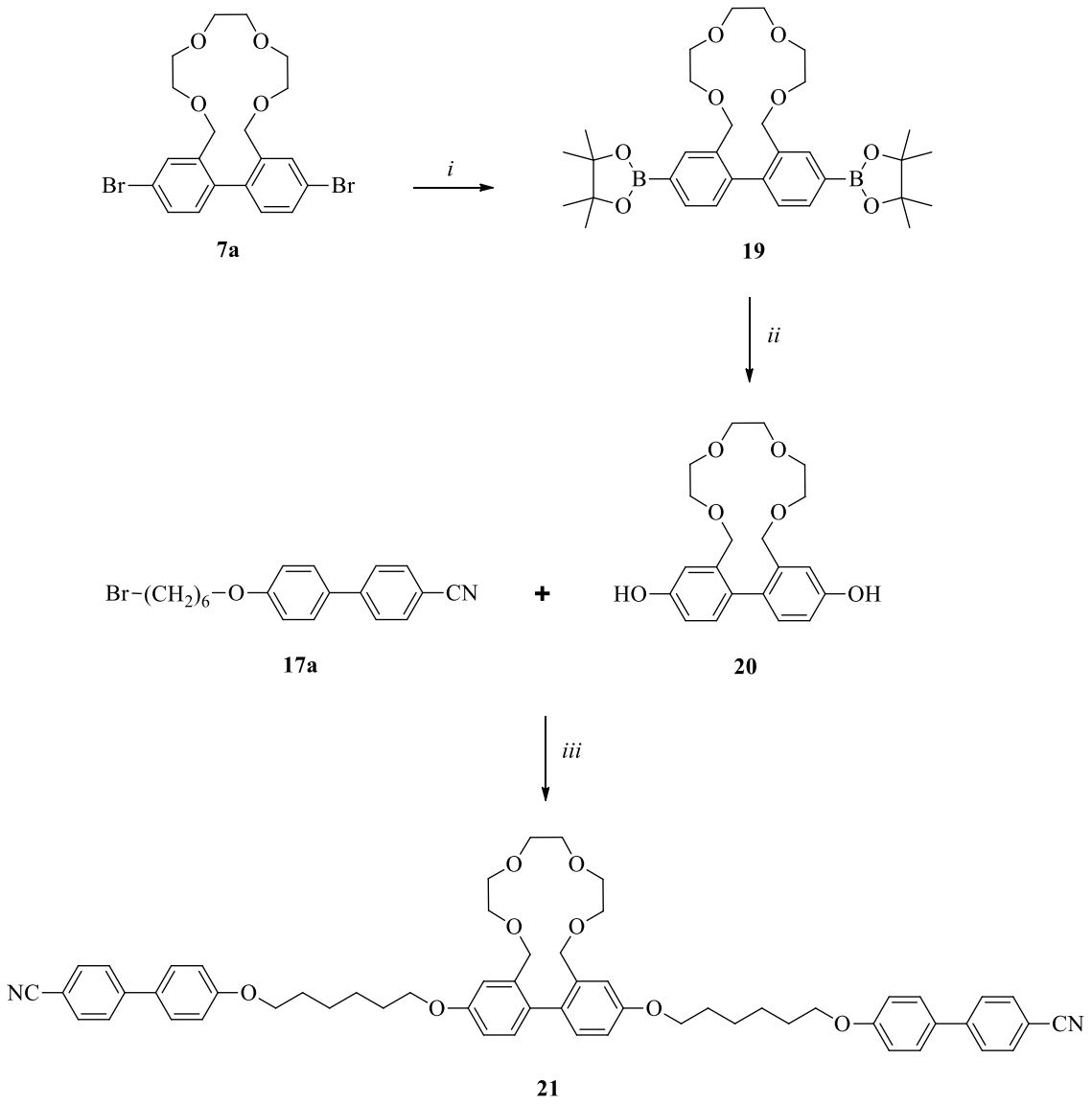
Şema 3. Dimerik siyanobifenil türevlerinin (**18a,b**) sentezi. Reaksion şartları: *(i)* K_2CO_3, KI, 2-bütanon.

Dimerik siyanobifenil taç eter türevi (**21**) ve ara ürünlerini elde etmek için Şema 4'de belirtilen basamaklar izlendi. Önceden hazırlanan 4,4'-dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4 (**7a**) DMF içerisinde $PdCl_2(dppf)_2$, bispinakolatodibor ve K_2CO_3 etkileştirilerek bispinakol ester türevine (**19**) dönüştürüldü. Reaksiyonun gerçekleşmesi, ^{1}H NMR spektrumunda pinakol ester grubuna ait -CH_3 protonunun 1.33 ppm'deki singlet sinyal ile gözlenmesiyle anlaşıldı. Ayrıca IR spektrumunda 1346 ve 1318 cm^{-1} bölgelerinde belirgin C-B gerilme titreşim absorbsiyonu gözlenmesi yapıyı destekledi.

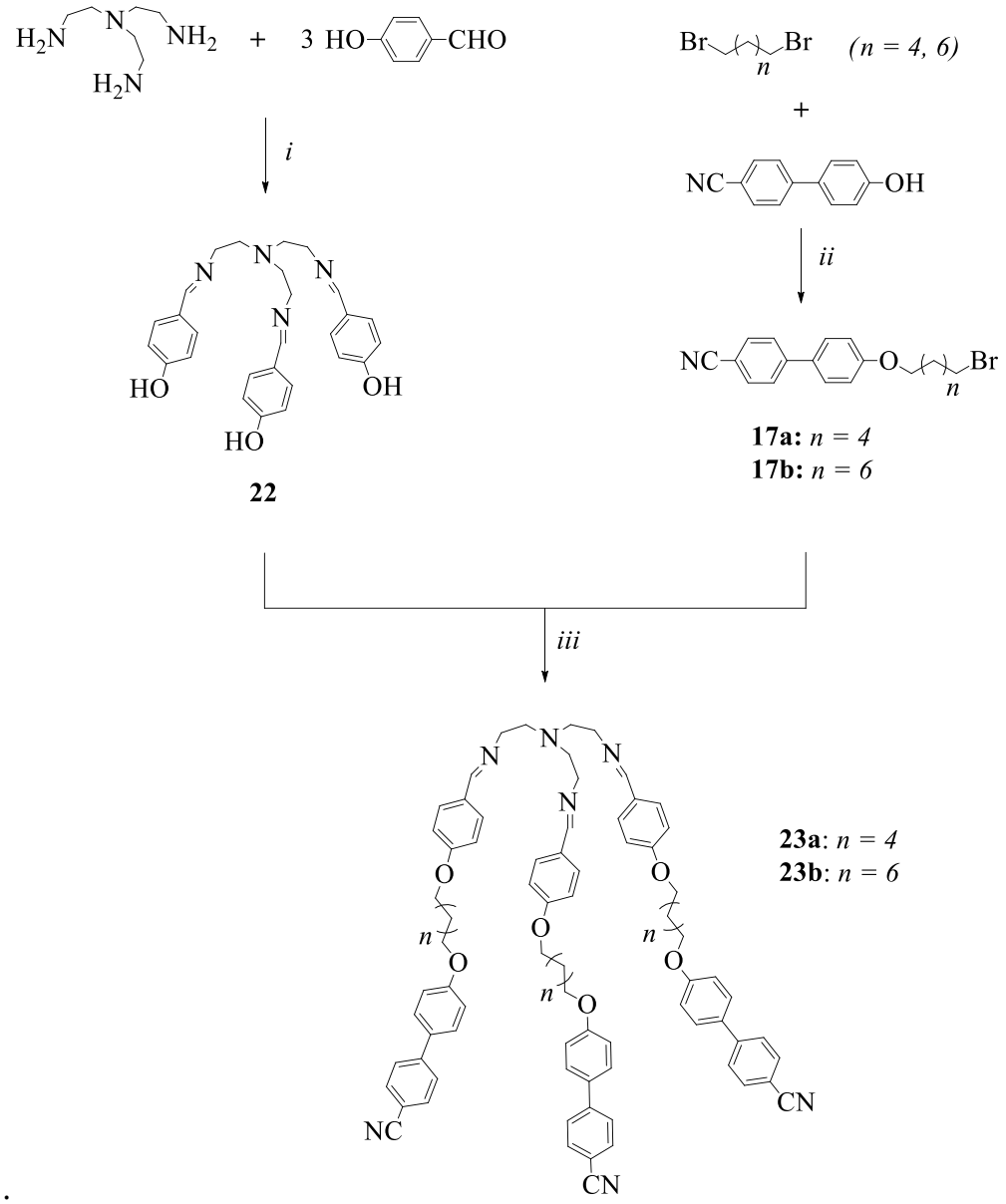
Bispinakol ester türevi (**19**) etanol içerisinde NH_2OH ve NaOH ile hidroliz edilerek bisfenol türevine (**20**) dönüştürüldü ve önceden hazırlanan 4'-(bromohekziloksi)-4-siyanobifenil (**17a**) ile *O*-alkilasyonundan dimerik taç eter türevi (**21**) sentezlendi. ^{1}H NMR spektrumunda pinakol ester grubunun -CH_3 protonlarına ait 1.33 ppm'deki singlet sinyalin kaybolması ve 6.30 ppm'de yayvan fenolik OH sinyallerinin gözlenmesi yapıyı doğruladı. Ayrıca IR spektrumunda 1346 ve 1318 cm^{-1} bölgelerinde gözlenen C-B gerilme titreşim bandının kaybolarak 3282 cm^{-1} bölgesinde fenolik –OH gerilme titreşim bandının gözlenmesi de yapıyı destekledi

Trimerik siyanobifenil türevleri (**23a,b**) ve ara ürünleri elde etmek için Şema 5'de verilen sentetik aşamalar izlendi. Asetonitril içerisinde TREN ile 4-hidroksibenzaldehit arasında gerçekleşen Schiff bazı kondensasyonundan trisfenol türevi (**22**) elde edildi. ^{1}H NMR spektrumunda çıkış maddesi olan p-hidroksibenzaldehitin -CHO grubuna ait sinyalin gözlenmemesi ve -CH=N- grubuna ait 8.09 ppm'de gözlenen singlet sinyal varlığı bileşik **22**'nin oluşumunu doğruladı. Bununla birlikte fenolik OH protonları spektrumda gözlenemedi. Benzer şekilde fenolik OH gerilme titreşimi IR spektrumunda belirgin şekilde tespit edilebilmesine rağmen, bileşiğin spektrumunda gözlenemedi. Daha sonra, trisfenol türevi (**22**) ve önceden hazırlanan 4'-(bromoalkiloksi)-4-siyanobifenil türevlerinin (**17a,b**) DMF içerisinde potasyum karbonat ve potasyum iyodür ile etkileştirilmesiyle trimerik siyanobifenil türevleri (**23a,b**) hazırlandı. IR spektrumları incelendiğinde, 1642 cm^{-1} bölgesinde gözlenen orta şiddetli bant imin (CH=N) gruplarının varlığını gösterdi. Alifatik zincirlere ait C-H gerilme titreşimlerine ait absorbsiyon bantları ise 2939-2858 cm^{-1} aralığında şiddetli olarak gözlendi. Aromatik nitril grubuna ait absorbsiyon bandı 2225 cm^{-1} bölgesinde keskin biçimde gözlendi. Aril-alkil eter bağlarına asit gerilme titreşimlerinden kaynaklanan absorbsiyon bandları ise 1249-1179 cm^{-1} aralığında birkaç şiddetli band ile karakterize edildi. ^{1}H NMR spektrumları incelendiğinde, **23a** ve **23b** bileşikleri için sırasıyla δ 8.06 ve δ 8.07 ppm'de gözlenen singlet pikler imin grubunun

protonuna aittir. Aromatik protonlara ait sinyaller δ 7.66-6.87 aralığında dublet veya multiplet olarak gözlendi. Özdeş olmayan iki farklı aril-eter bağlantılarına ait -O-CH_2- grubunun metilen protonları çakışarak δ 4.19-3.80 ppm aralığında multiplet olarak gözlendi. Geriye kalan -CH=N-C<u>H</u>$_2$- ve -CH_2-N- gruplarına ait metilen protonları sırasıyla δ 3.61 ve δ 2.91 ppm'de triplet sinyal verdi. Alifatik zincirlerdeki -CH_2- gruplarına ait sinyaller ise δ 1.90-1.38 aralığında multiplet olarak gözlendi.



Şema 4. Dimerik siyanobifenil taç eter türevinin (**21**) sentezi. Reaksiyon şartları: *(i)* Bis(pinakolato)diboron, $PdCl_2(dpff)_2$, KOAc, DMF; *(ii)* $NH_2OH.HCl$, NaOH, EtOH; *(iii)* K_2CO_3, KI, 2-bütanon.

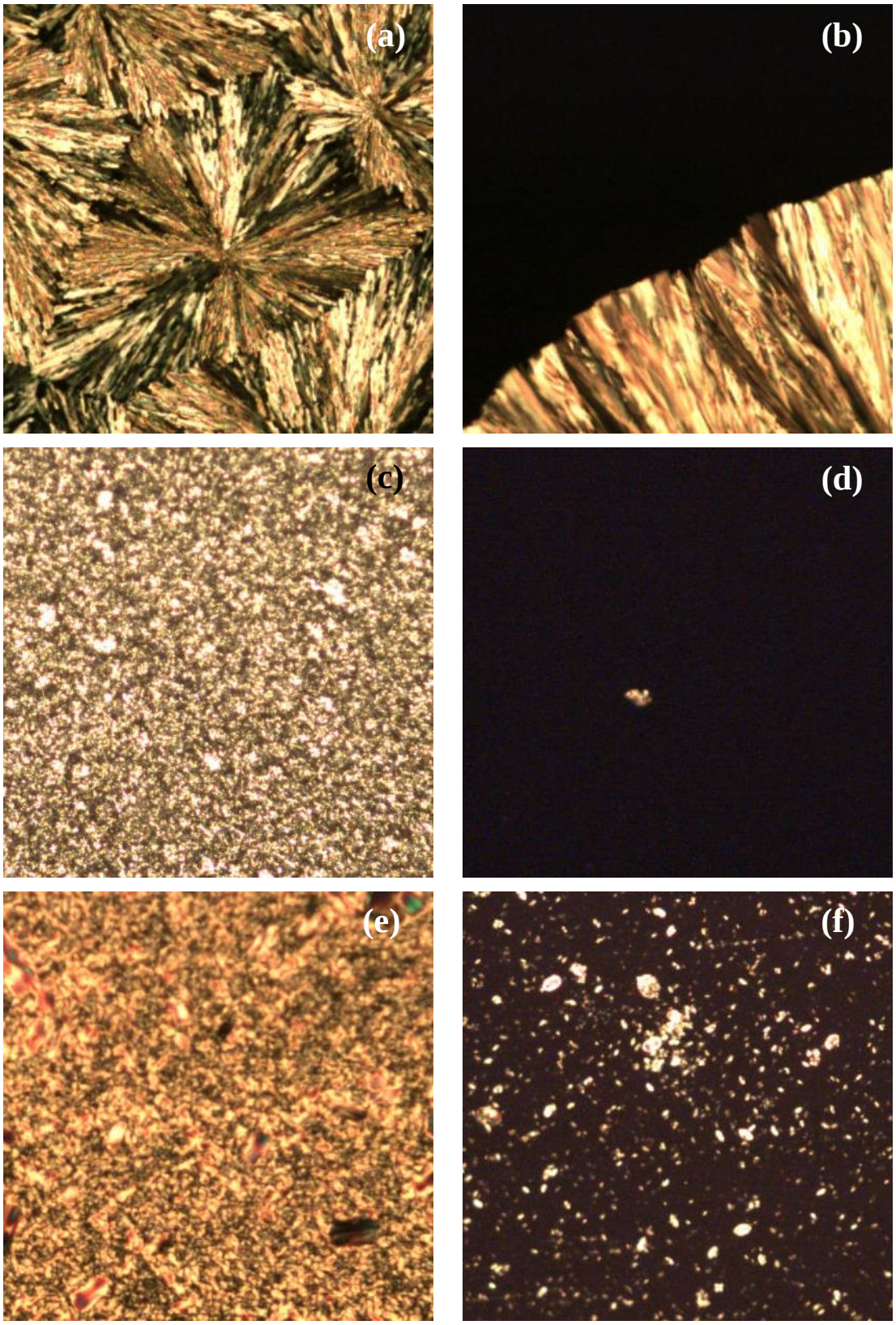


Şema 5. Trimerik siyanobifenil türevlerinin sentezi. Reaksiyon şartları: (*i*) MeCN, (*ii*) K_2CO_3, KI, 2-bütanon, (*iii*) K_2CO_3, KI, DMF.

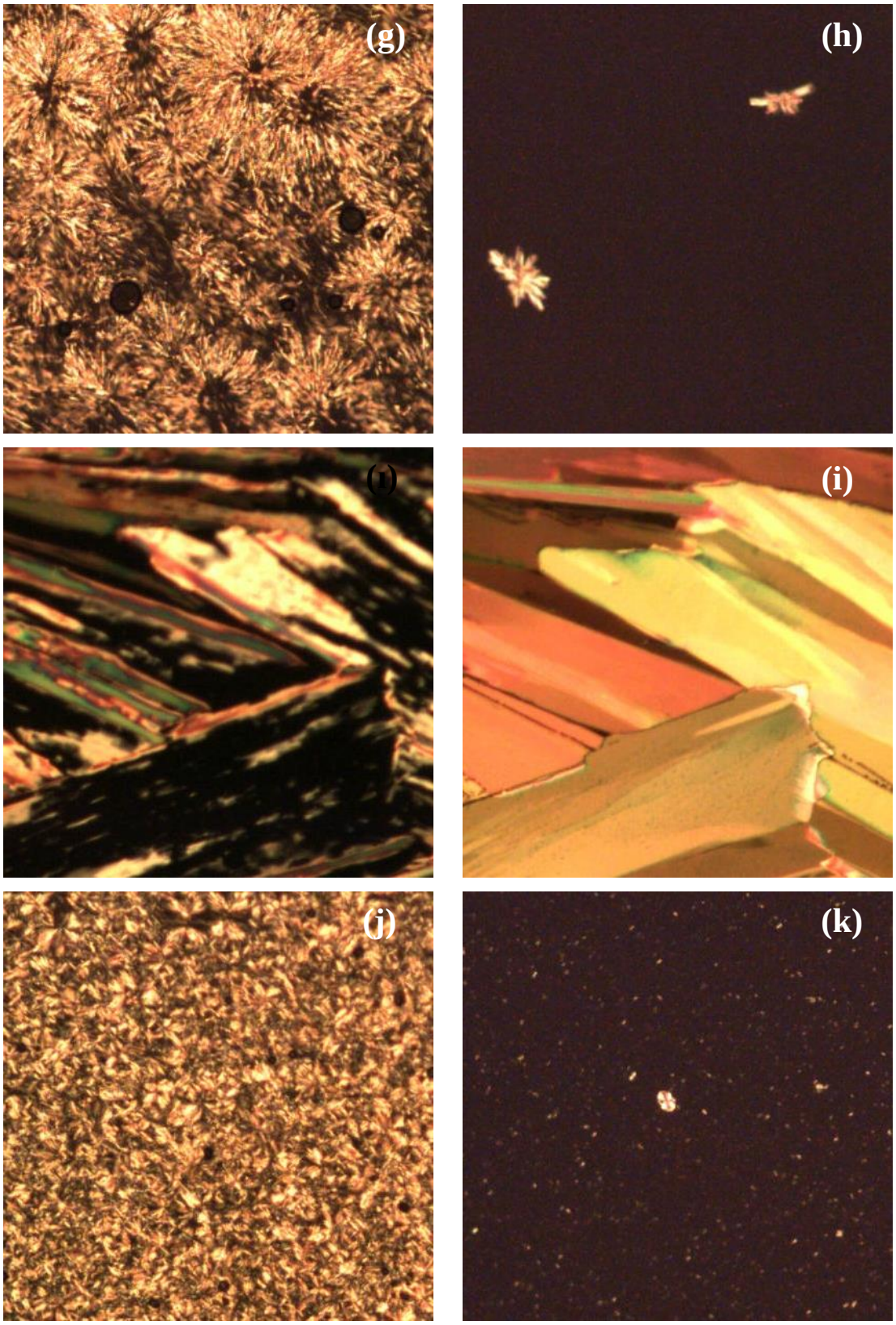
Bahsedilen analizlere ilaveten ^{13}C, APT, COSY NMR ve elementel analiz sonuçları ile bileşiklerin yapısını doğrulandı.

4.2. Bileşiklerin Sıvı Kristal Özellikleri

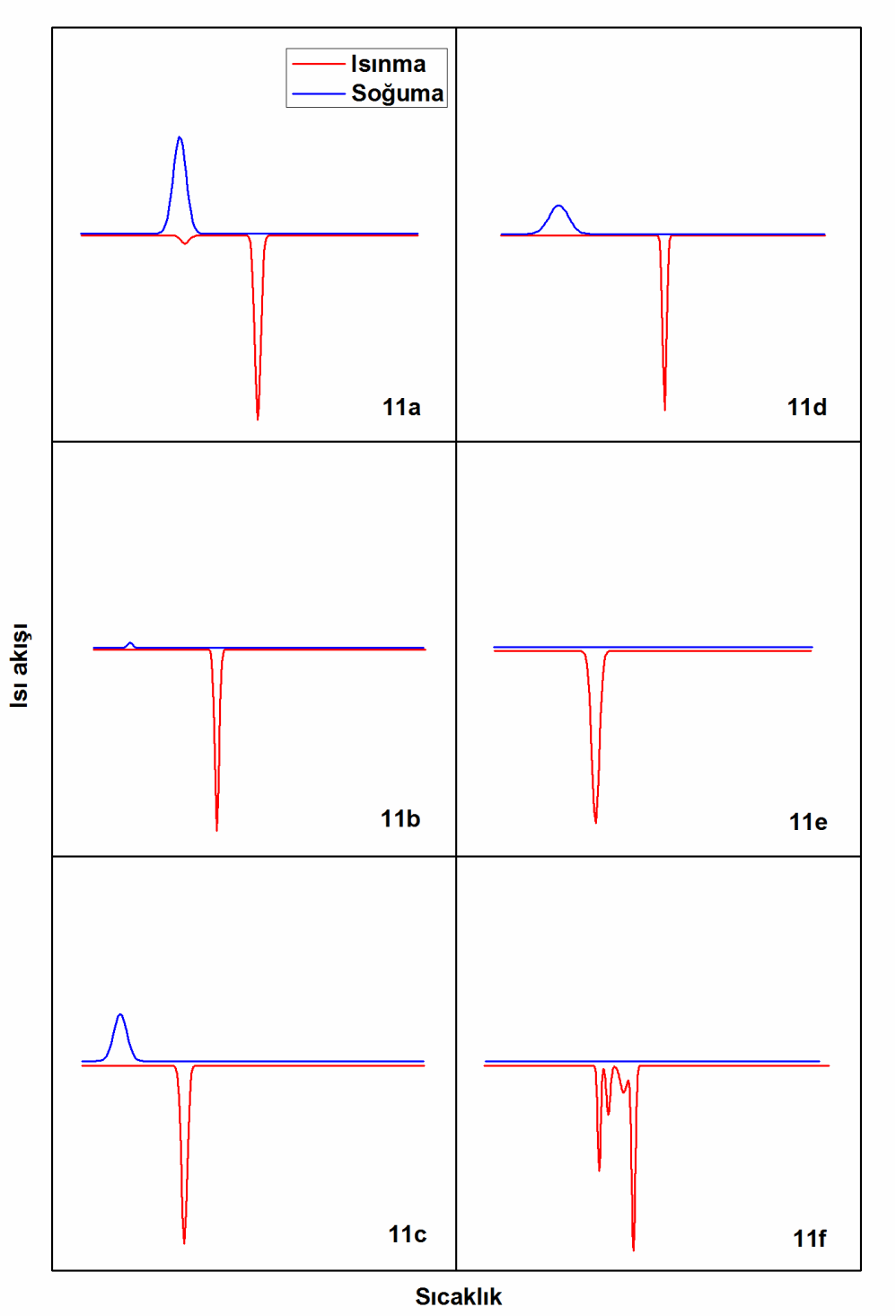
Bu tez çalışmasında sıvı kristal bileşiklerin özellikleri POM ve DSC aracılığıyla incelendi. Sıvı kristal dokuları bilinen faz standartları ile kıyaslanarak tayin edildi (Dierking, 2003).



Şekil 4.2.1. p-Kuaterfenil taç eter türevlerinin POM görüntüleri (200x). **(a) 11a**'nın ısıtılması esnasında 118,9 ^{o}C'deki kristalin erime görüntüsü, **(b) 11a**'nın soğutulma esnasında 92,1 ^{o}C'deki izotropik sıvının kristallenme görüntüsü, **(c) 11b**'nin ısıtılması esnasında 92,4 ^{o}C'deki kristalin erime görüntüsü, **(d) 11b**'nin soğutulma esnasında 35,8 ^{o}C'deki izotropik sıvının kristallenme görüntüsü, **(e) 11c**'nin ısıtılması esnasında 80,9 ^{o}C'deki kristalin erime görüntüsü **(f) 11c**'nin soğutulma esnasında 46,3 ^{o}C'deki izotropik sıvının kristallenme görüntüsü (Siyah renkli kısımlar izotropik sıvıyı göstermektedir).



Şekil 4.2.1(devamı). (g) 11d'nin ısıtılması esnasında 115,6 ^{o}C'deki kristalin erime görüntüsü, **(h) 11d**'nin soğutulma esnasında 62,1 ^{o}C'deki izotropik sıvının kristallenme görüntüsü, **(ı) 11e**'nin ısıtılması esnasında 72,4 ^{o}C'deki kristalin erime görüntüsü, **(i) 11d**'nin bir gece bekletildikten sonra kristallenmiş görüntüsü, **(j) 11f**'nin ısıtılması esnasında 108,5 ^{o}C'deki kristalin erime görüntüsü **(k) 11f**'nin soğutulma esnasında 12,1 ^{o}C'deki izotropik sıvının kristallenme görüntüsü.



Şekil 4.2.2. p-Kuaterfenil taç eter türevlerinin (**11a-f**) DSC termogramları.

p-Kuaterfenil taç eter türevlerinin (**11a-f**) POM görüntüleri Şekil 4.2.1'de ve DSC termogramları Şekil 4.2.2'de verilmiştir. POM görüntüleri incelendiğinde, p-kuaterfenil taç eter türevlerin hepsi ısınma esnasında kristal katıdan izotropik faza direkt geçiş yaptı. Soğuma esnasında **11a** ve **11c** izotropik fazdan kristal katıya sırasıyla 92,1 ve 46,3 ^{o}C'de geçiş yaparken, diğer bileşikler **11b**, **11d**, **11f** oda sıcaklığına yakın

sıcaklıklarda kristallenmeye başladı. Bileşik **11e** ise soğuma esnasında katılaşmayarak camsılaştı ve bir gün bekletildikten sonra kristallendiği gözlendi (Şekil 4.2.1i). Bileşiklerin konjüge fenil sistemine yandan elektron verici metil grubu ve elektron çekici flor sübstitüentleri bağlıdır. Flor sübstitüenti moleküllerin nematik geçiş ve berraklaşma noktalarını düşürücü etki yapmaktadır (Kelly, 2000). Ancak, bu bileşikler sıvı kristal özellik göstermediğinden dolayı, bu grupların etkisi görülemedi.

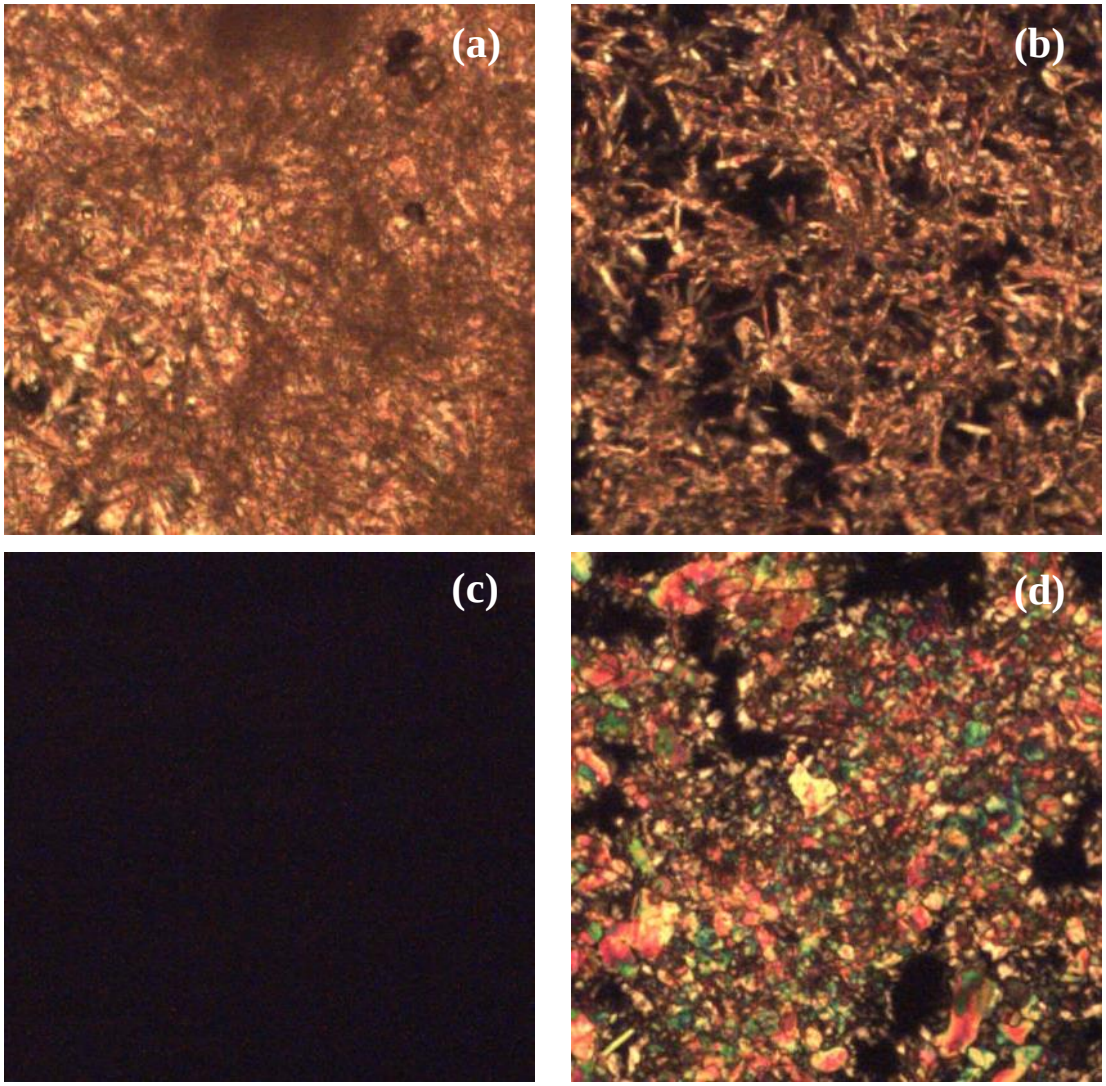
DSC termogramları da POM görüntülerinden elde edilen sonuçları destekledi. Bileşik **11f**'nin DSC termogramı (Şekil 4.2.2) incelendiğinde, diğer bileşiklerden farklı olarak izotropik faza geçmeden önce birkaç farklı kristal-kristal geçişi yaptığı gözlendi. Ancak POM görüntülerinde bu sıcaklıklarda herhangi bir faz değişikliğine rastlanmadı. Bu gözlemler monomerik kuaterfenil taç eter türevlerinin (**11a-f**) herhangi bir sıvı kristal faz sergilemediği gösterdi. Ayrıca hazırlanan metal kompleksi **11d**-$Hg(SCN)_2$'nin sıvı kristal özelliği incelendi, ancak POM görüntülerinden edinilen gözlemler bileşik **11d**'de olduğu gibi herhangi bir mezofaz sergilemediğini ortaya çıkardı. **11d**-$Hg(SCN)_2$ kompleksi eritildikten sonra soğutularak katılaştırıldığında başlangıçta görüntü ile bazı farklılıklar meydana geldi (Şekil 4.2.3d) ve POM analizinden alındıktan sonra renginde bir koyulaşma gözlendi. Bu durum kompleksin sıcaklıkla bozunmuş olabileceğine işaret etti.

Çizelge 4.2.1. p-Kuaterfenil taç eter türevlerinin (**11a-f**) faz geçiş özellikleri.

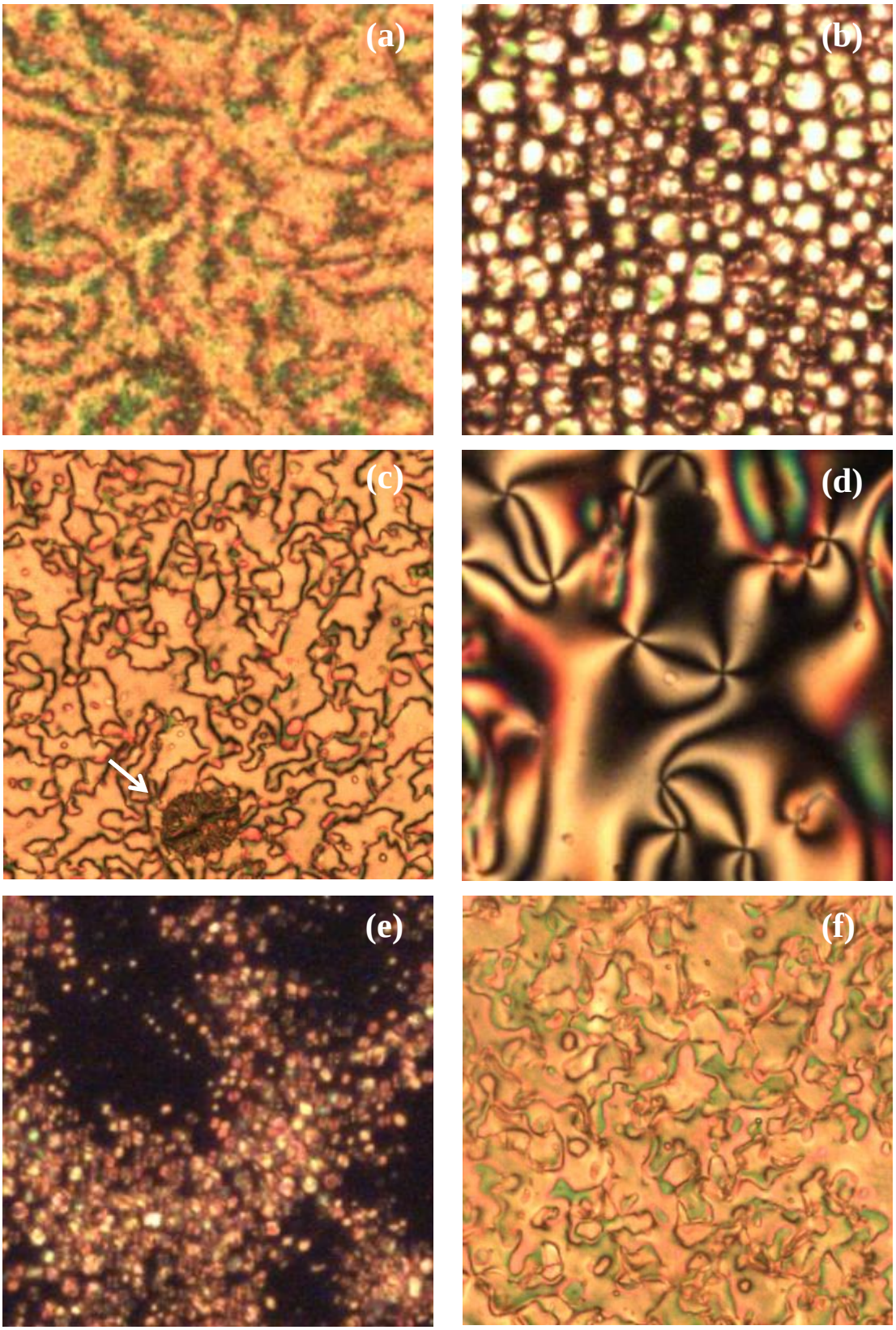
Bileşik	*n*	Geçiş sıcaklığı (^oC) (entalpi değişimi, $J.g^{-1}$) ısınma/soğuma
11a	6	Cr 82,44(-0,43) Cr 116,47(-15,38) I / I 79,79(17,92) Cr
11b	6	Cr 91,57(-7,03) I / I 48,60(0,23) Cr
11c	6	Cr 82,19(-5,01) I / I 51,83(3,08) Cr
11d	8	Cr 113,05(-21,70) I / I 60,42(18,15) Cr
11e	8	Cr 113,05(-7,27) I / -
11f	8	Cr 82,20(-1,59) I / -
		Cr 91,47(-0,90) I / -
		Cr 98,57(-0,46) I / -
		Cr 103,24(-3,31) I / -

Önceden belirtildiği gibi molekülün uç kısmına taç eter bağlanmış çubuk biçimli (He ve ark., 1987; 1990[a,b]), molekülün yan kısmına taç eter bağlanmış çubuk biçimli (Tschierske ve ark., 1997, 1998, 1998; Leblanc ve ark., 2001) ve taç eter merkezli çubuk biçimli (Xie ve ark., 1996; Li ve ark., 2004) olmak üzere sıvı kristal özellik gösteren birçok makrosiklik bileşik ve metal kompleksi literatürde bulunmaktadır. Yapısal olarak değerlendirildiğinde, sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özellik göstermemesinin nedeni uzunluk/genişlik oranlarının mezojenik özellik göstermeye

yetecek kadar büyük olmaması olabilir. Kalamitik ve diskotik sıvı kristal bileşik örneklerinde moleküllerin uzunlukları ve genişliklerinin önemli derecede farklıdır (Şekil 1.1.12, uzunluk >> genişlik, Collings ve Hird, 1997). Ayrıca bu bileşikler sıvı kristal özellik gösteren mezojenik yapılar içermemektedir. p-Kuaterfenil birimine yan kısımdan bağlı taç eter grubunun molekül konformasyonları kısıtlaması ve rijitliği etkilemesi molekülün özelliklerinde değişikliklere neden olabilir.



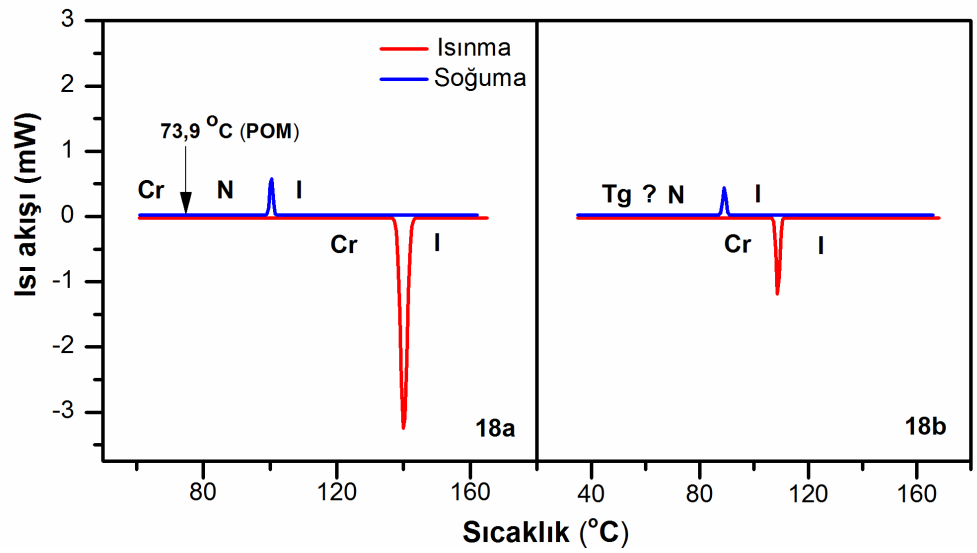
Şekil 4.2.3. 11d-$Hg(SCN)_2$ Kompleksinin POM görüntüleri (200x). **(a)** Oda sıcaklığındaki kristalin görüntüsü, **(b)** ısıtılması esnasında 148,0 ^oC'de kristalin erime görüntüsü, **(c)** 150,3 ^oC'de izoropik sıvının görüntüsü, **(d)** soğutulma esnasında 34,4 ^oC'deki kristalin görüntüsü.



Şekil 4.2.4. Dimerik siyanobifenil türevlerin POM görüntüleri (200x). **(a) 18a**'nın ısıtılması esnasında 140,5 ^{o}C'deki Schlieren dokusu, **(b) 18a**'nın soğutulma esnasında 101,6 ^{o}C'deki damla dokusu, **(c) 18a**'nın soğutulma esnasında 73,9 ^{o}C'de kristallenmenin başlaması, **(d) 18b**'nın ısıtılma esnasında 92,4 ^{o}C'deki Schlieren dokusu, **(e) 18b**'nın soğutulma esnasında 91,5 ^{o}C'deki damla dokusu, **(f) 18a**'nın soğutulma esnasında 87,6 ^{o}C'de kristallemeden kalan ipliksi doku.

Bu nedenlerden ötürü, p-kuaterfenil taç eter türevlerine(**11a-f**) farklı ancak yakın yapılar sentezlenerek sıvı kristal özellikleri değerlendirilmeye çalışıldı. Bunun için bifenil-bisalkil eter türevleri (**16a,b**) sentezlendi ve özellikleri incelenmeye çalışıldı. Ancak oda sıcaklığında yağımsı berrak sıvı halde bulunduklarından dolayı, soğutularak POM görüntüleri alınmaya çalışılsa da, herhangi bir görüntü alınamadı. Dolayısıyla, bu bileşik grubu da sıvı kristal özellik göstermedi.

Bu kısma kadar bahsedilen bileşikler mezojenik birim ihtiva etmemektedir. Mezojenik birimlerin sıvı kristal özellik göstermeye katkı sağlamasından dolayı, bifenil-bisalkil eter türevlerinde (**16a,b**) bulunan alkil zincirlerinin yerine 4'-(bromoalkiloksi)-4-siyanobifenil türevleri (**17a,b**) bağlanarak dimerik siyanobifenil türevleri (**18a,b**) elde edildi. Böylece sıvı kristal özellik ortaya çıktı ve bu bileşiklere ait POM görüntüleri Şekil 4.2.4'de ve DSC termogramları Şekil 4.2.5'de verilmiştir. Dimer **18a** ısınma esnasında çok belirgin olmayan Schieren dokusu, dimer **18b** ise ipliksi doku ile karakterize edilen nematik faz sergiledi. Soğuma esnasında her iki trimer de damla dokusu sergiledi. Sadece soğuma esnasında mezofaz sergilemelerinden dolayı monotropik özelliktedirler. Her iki dimer için DSC termogramlarında soğuma esnasında kristallenme piki gözlenmedi. Ancak dimer **18a**'nın 73,9 ^{o}C'de kristallenmesi POM aracılığıyla belirlendi (Şekil 4.2.4e ve Çizelge 4.2.2). Dimer **18b** ise kristallenmeden camsılaşmıştı ve cam geçiş sıcaklığı ne DSC ne de POM ile tespit edilemedi.



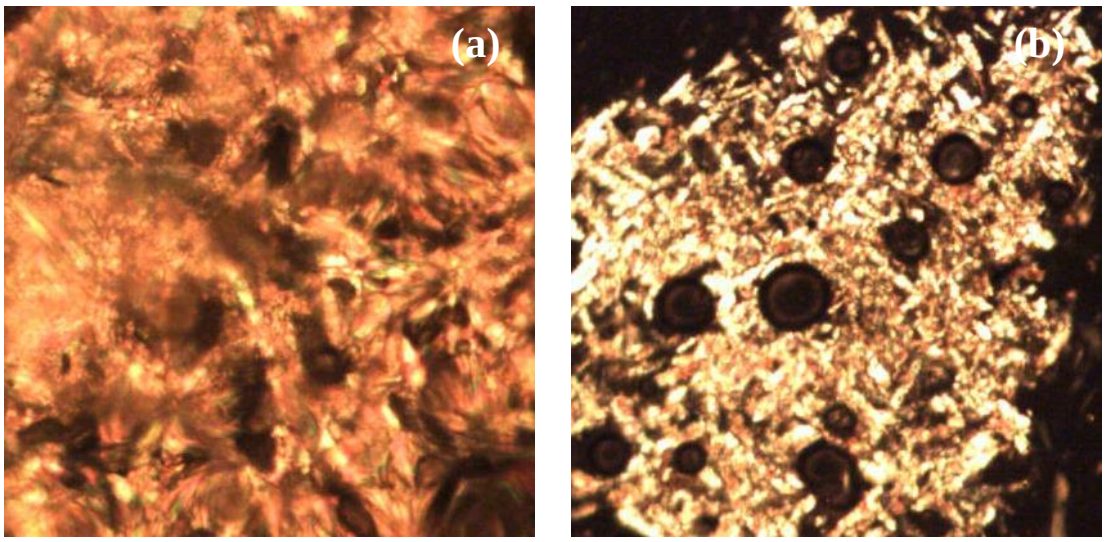
Şekil 4.2.5. Dimerik siyanobifenil türevlerinin (**18a,b**) DSC termogramları

Çizelge 4.2.2. Dimerik siyanobifenil türevlerinin faz geçiş özellikleri

Bileşik	*n*	Geçiş sıcaklığı (^{o}C) (entalpi değişimi, J.g^{-1}) ısınma/soğuma	ΔT^{a}
18a	6	Cr 139,88(-7,90) I / I 100,59(0,68) N 73,9 Cr	26,69
18b	8	Cr 108,61(-1,91) I / I 89,90(0,64) N	-

[a] Soğuma esnasındaki mezofaz sıcaklık aralığı

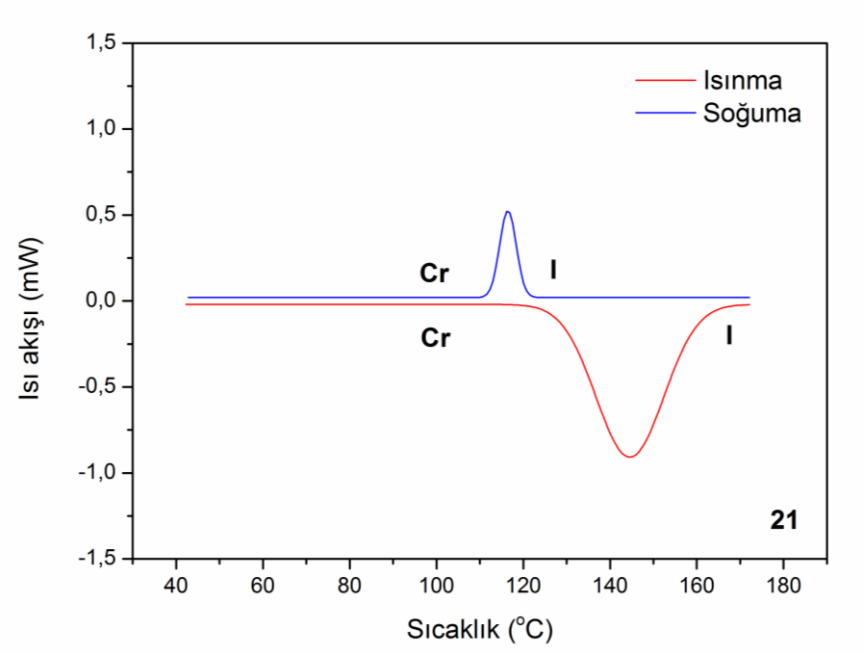
Önceden hazırlanan bileşiklerin ışığında bisfenol taç eter ile mezojenik 4'-(bromohekziloksi)-4-siyanobifenil türevi (**17a**) birbirine bağlanarak dimerik siyanobifenil taç eter türevi (**21**) elde edildi. Bu bileşiğin POM görüntüleri Şekil 4.2.6'da ve DSC termogramları Şekil 4.2.7'de verildi. Her iki analizden de görüldüğü üzere, bileşik **21**'in herhangi bir mezofaz sergilemediği belirlendi. Dolayısıyla bu bileşiğin başka bir türevi sentezlenmedi. Bununla birlikte, bu türevin ısınma esnasında katı halden sıvı hale geçişi oldukça geniş bir sıcaklık aralığında (52,16 ^{o}C) gerçekleşmesi oldukça ilginçtir (Şekil 4.2.7).



Şekil 4.2.6. Dimerik siyanobifenil taç eter türevinin (**21**) POM görüntüleri (200x). **(a)** ısıtılma esnasında 151,4 ^{o}C'de izotropik faza geçişi, **(b)** soğutulma esnasında 118,2 ^{o}C'de kristal faza geçişi.

Çizelge 4.2.3. Dimerik siyanobifenil taç eter türevinin faz geçiş özellikleri

Bileşik	*n*	Geçiş sıcaklığı (^{o}C) (entalpi değişimi, J.g^{-1}) ısınma/soğuma
21	6	Cr 144,67 (-17,29) I / I 116,22(2,40) Cr

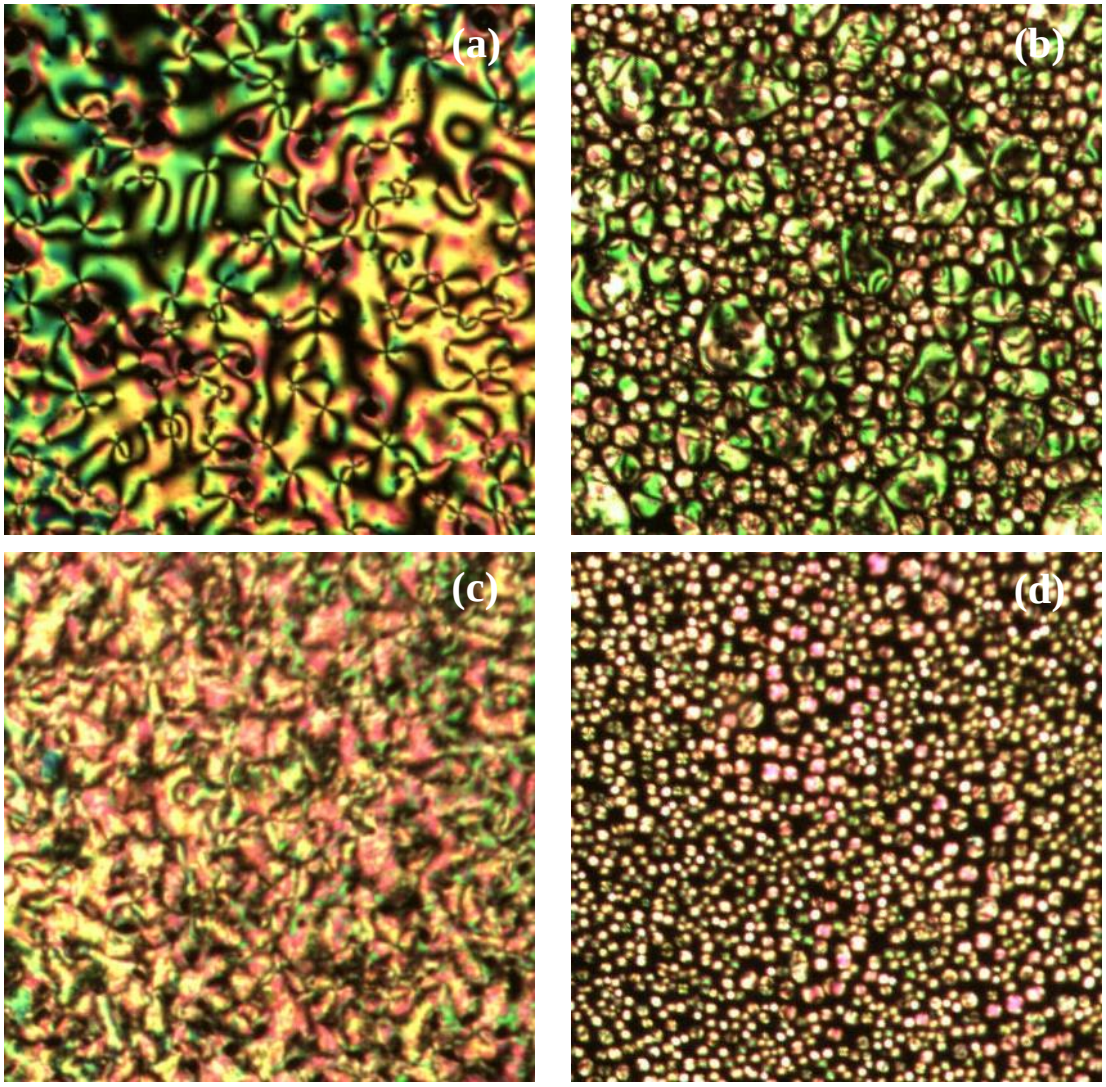


Şekil 4.2.7. Dimerik siyanobifenil taç eter türevinin (**21**) DSC termogramı

Trimerik siyanobifenil türevlerinin (**23a,b**) POM görüntüleri Şekil 4.2.8'de ve DSC termogramları Şekil 4.2.9'da verildi. Trimer **23a** ısınma esnasında ikili ve dörtlü fırça etkisi ile karakterize olan Schieren dokusu, trimer **23b** ise ipliksi doku ile karakterize edilen nematik faz sergiledi. Soğuma esnasında her iki trimer de damla dokusu sergiledi. Hem ısınma hemde soğuma esnasında mezofaz sergilemelerinden dolayı her iki trimer de enantiyotropik özelliktedirler.

TREN merkezi siyanobifenil kollarına 4-hidroksibenzaldehit kullanılara Schiff bazı kondensasyonu aracılığıyla bağlanmıştır. Oda sıcaklığına yakın nematik sıvı kristal faz sergileyen ilk sıvı kristallerden biri olan MBBA [N-(4-Metoksibenziliden)-4-butilanilin)] molekülünün Kelker ve Scheurle (1969) tarafından keşfedilmesinden bugüne Schiff bazları sıvı kristal alanında oldukça ilgi görmüştür. Sıvı kristal araştırmalarında MBBA şu anda standart olarak kullanılmaktadır. Schiff bazları bağlayıcı grup olarak kullanılmaktadır ve oluşan bileşiğin faz geçiş sıcaklıklarını ve fiziksel özelliklerini oldukça etkilemektedir. Basamaklı bir yapı oluşturmasının yanında molekülün lineerliğini korumakta, böylece daha yüksek kararlılık sağlayarak mezofaz oluşumunu desteklemektedir (Collings ve Hird, 1998). Zengin polimorfizm ve düşük sıcaklıklardaki faz geçiş kolaylığından dolayı Shiff bazları oldukça kullanışlıdır. MBBA'nın keşfinden sonra, Gray ve ark. (1973) ilk oda sıcaklığı sıvı kristalleri olan 4-*n*'-alkil-4-siyanobifenilleri keşfetmişlerdir. Bu mezojenler uç kısımdaki nitril

fonksiyonundan dolayı, molekülün uzun ekseni boyunca büyük bir dipol momente sahiptirler. Bu da pozitif büyük bir dielektrik anizotropiye neden olur.

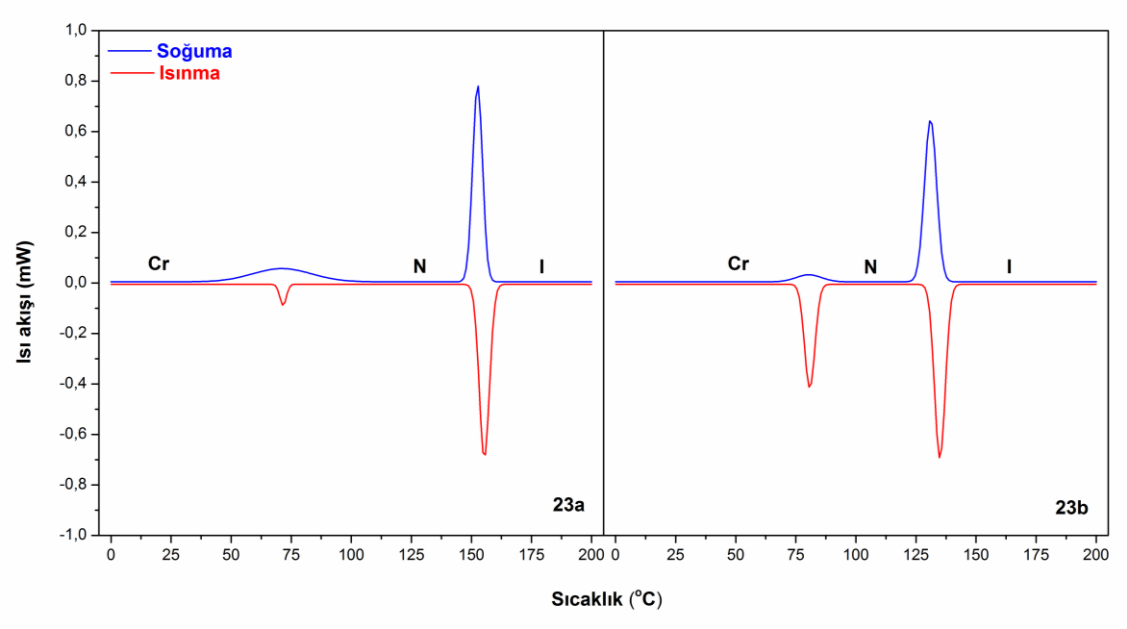


Şekil 4.2.8. Trimerik siyanobifenil türevlerinin POM görüntüleri (200x). **(a) 23a**'nın ısıtılması esnasında 157,1 ^{o}C'deki Schlieren dokusu **(b) 23a**'nın soğutulma esnasında 156,0 ^{o}C'deki damla dokusu **(c) 23b**'nın ısıtılması esnasında 138,7 ^{o}C'deki ipliksi dokusu **(d) 23b**'nın soğutulma esnasında 139,0 ^{o}C'deki damla dokusu

Çizelge 4.2.3. Trimerik siyanobifenil türevlerinin faz geçiş özellikleri

Bileşik	*n*	Geçiş sıcaklığı (^{o}C) (entalpi değişimi, J.g^{-1}) ısınma/soğuma	ΔT_1^{a}	ΔT_2^{b}
23a	6	Cr 71.6(5.15) N 155.4 (7.86) I / I 152.6 (-3.99) N 71.3 (-1.59) Cr	83.7	81.3
23b	8	Cr 80.7(8.84) N 134.9 (8.58) I / I 131.1 (-4.05) N 80.4 (-0.37) Cr	54.2	50.7

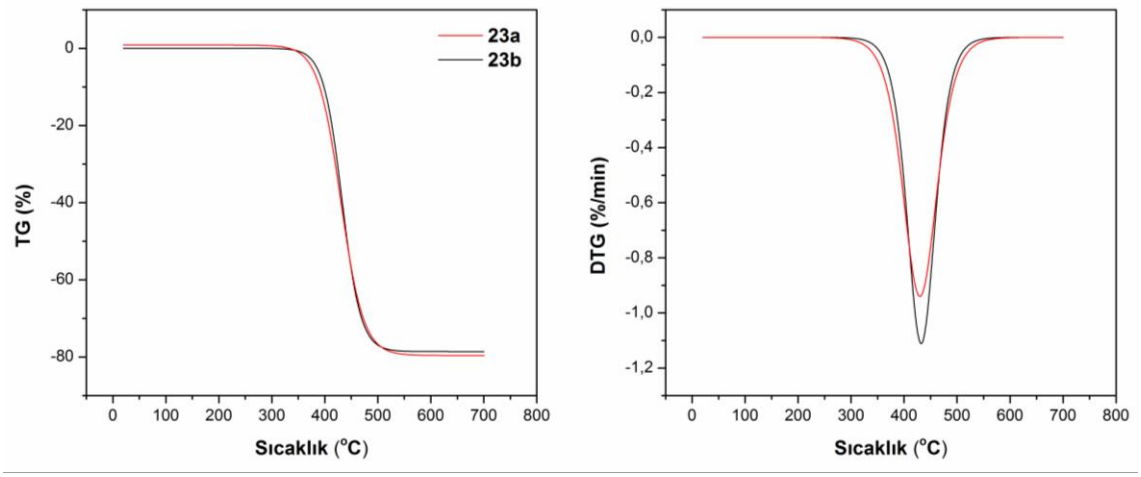
[a] Isınma esnasındaki mezofaz sıcaklık aralığı
[b] Soğuma esnasındaki mezofaz sıcaklık aralığı



Şekil 4.2.9. Trimerik siyanobifenil türevlerinin (**23a,b**) DSC termogramları

Sıvı kristal trimerlerin faz geçiş thermogramları Şekil 4.2.9'da verilmiştir. İki trimerin DSC eğrisi faz geçiş sıcaklıklarında bazı farklılıklar olmakla birlikte genel hatlarıyla birbirine benzemektedir. Çizelge 4.2.3'den görüldüğü üzere, her iki trimer için ısınma esnasında mezofaz aralıkları soğumaya nazaran daha geniştir. Aralayıcısı daha kısa (n = 6) olan trimer **23a**'nın mezofaz aralığı **23b**'ye (n = 8) göre daha geniştir. Bu durum üç-kollu sistemde aralayıcının uzunluğu ile alakalı olabilir. Trimerik yapının çok farklı konformasyonları olmasına rağmen, yapı E şeklini aldığında mezojenler birbirine paralel pozisyonda durur. Prensip olarak, mezojenik grupların paralel pozisyonda bulunması sıvı kristal oluşumunu desteklemektedir (Marcos ve ark., 2003). Dolayısıyla, aralayıcının uzamasıyla birlikte mezojenlerin birbirinden uzaklaştığı ve paralelliklerini kaybettikleri düşünülmektedir. Klasik lineer sıvı kristal moleküllerde rijit bir aromatik çekirdek ve ona bağlanan bir veya daha fazla alkil zinciri bulunmaktadır. Hazırlanan trimerik yapıda ise esnek TREN çekirdeğinin kullanılması molekülü farklılaştırmıştır. Bu durum sıvı kristal özelliklerine belirgin bir biçimde yansımıştır. Trimerik sistemin bir parçası olan lineer siyanobifenil kollarının **17a** bromsuz türevinin (**6OCB**, Cr 58 N 76 I) (Czechowski ve Jadzyn, 2004) kendi başına sıvı kristal özellikleri incelendiğinde mezofaz aralığının ΔT = 18 ^{o}C olduğu belirlenmiştir. Bu mezojenin TREN ile birleşerek üç kollu trimerik bir yapı oluşturmasıyla birlikte, mezofaz aralığı 4-5 kat artarak, ΔT = 81.3 ^{o}C'ye ulaşmıştır. Aynı şekilde siyanobifenil kollarının **17b** bromsuz türevinin (**8OCB**, Cr 54,5 S_A 66 N

80 I) (Czechowski ve Jadzyn, 2004) ayrı olarak sıvı kristal özellikleri incelendiğinde mezofaz aralığının ΔT = 25,5 ^{o}C olduğu belirlenmiştir. Trimerik yapı teşkili ile mezofaz aralığı yaklaşık 2 kat artarak, ΔT = 50.7 ^{o}C'ye ulaşmıştır.



Şekil 4.2.11. Trimerik siyanobifenil türevlerinin (**23a,b**) TG ve DTG termogramları

Termal karalılık termotropik sıvı kristaller için önemli bir husus olduğundan dolayı, trimerik siyanobifenil türevleri için termogravimetrik analizler uygulandı. Elde edilen termogramlar Şekil 4.2.10'da ve onlara ait veriler sırasıyla ve Çizelge 4.2.4'de verildi. Trimerler **23a,b** kimyasal yapılarına bağlı olarak farklı kültle kayıpları ile tek basamakta bozunuken, mezofaz aralığında herhangi bir bozunma gözlenmedi. Ayrıca trimerlerin bozunma berraklaşma sıcaklık farkları olukça büyüktür. Bu sonuçlar trimerik siyanobifenil türevlerinin termal olarak oldukça kararlı olduklarını göstermektedir.

Çizelge 4.2.4. Trimerik siyanobifenil türevlerinin termogravimetrik verileri.

Bileşik	*n*	$T_{baş}$(^{o}C)	T_{pik} (^{o}C)	*Kütle kaybı (%)*	ΔT [a]
23a	6	324.75	443.91	81.79	209.34
23b	8	335.12	440.20	79.99	245.22

[a] T_c ve $T_{baş.}$ arasındaki sıcaklık farkı.

Elde edilen sonuçlara göre lineer mezojenlerin esnek bir çekirdek ile trimerik yapı meydana getirmesi ile birlikte mezofaz özelliklerinde ve aralıklarında önemli değişikliklere neden olduğu görüldü.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Sonuç olarak bu çalışmada, farklı aralayıcı uzunluklarına (n = 6 ve 8) sahip mezojenik birim içeren ve içermeyen bazı makromoleküller hazırlandı.
- Hazırlanan bileşiklerin yapıları ^{1}H, ^{13}C, APT, COSY NMR, FT-IR ve elementel analiz gibi analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.
- Sıvı kristal özellik gösteren bileşiklerin faz dokuları, türleri ve geçişleri POM aracılığıyla belirlendi. DSC analizi de faz geçiş sıcaklıklarını ve ilgili geçiş entalpilerini belirleyerek sonuçları destekledi.
- Hazırlanan bileşiklerde yapı-özellik ilişkileri incelenerek, sentez basamaklarında bir takım değişikler yapılarak sıvı kristal özelliklere ulaşılmaya çalışıldı.
- Sentezlenen bileşiklerden ve yapılan analiz sonuçlarından, taç eter grubunun bifenil ve p-kuaterfenil birimine bağlanmasıyla, yapısal olarak molekülün genişliğini beklenenden fazla arttırarak ve konjüge fenil sisteminin rijitliğini etkileyerek, sıvı kristal oluşumunu engellediği anlaşıldı. Taç eter ihtiva eden moleküllerde mezojenik grup bulunması veya bulunmamasının sıvı kristal faz oluşumunu etkilemediği tespit edildi.
- p-Kuaterfenil taç eter türevlerinde, konjüge fenil sistemine yandan elektron verici metil grubu ve elektron çekici flor sübstitüentleri bağlandı. Flor sübstitüenti moleküllerin nematik geçiş ve berraklaşma noktalarını düşürücü etki yaptığı bilinmektedir. Sentezlenen bileşikler sıvı kristal özellik sergilemediğinden, bu grupları etkisi incelenemedi. Ancak flor atomu diğer gruplar ile etkileşime girerek ^{1}H NMR ve FT-IR spektrumlarında bazı farklılıklar meydana getirdi.
- p-Kuaterfenil taç eter türevlerinin bazı metal tuzları ile kararlı katı kompleksleri hazırlanmak istendi, ancak sadece **11d** ve $Hg(SCN)_2$ arasında kararlı kompleks elde edilebildi. Kompleksin oluşumu ^{1}H NMR ve FT-IR spektrumlarındaki farklılaşmalar ile doğrulandı. İlaveten, POM ve DSC analizlerinden kompleksin sıvı kristal özellik göstermediği görüldü.
- Dimerik siyanobifenil türevlerinin Schlieren, ipliksi ve damla dokuları ile monotropik nematik faz sergilediği belirlendi.

- Trimerik siyanobifenil türevleri, klasik lineer mezojenik moleküllere göre oldukça farklı davranışlar sergiledi. Trimerik yapının oluşmasıyla birlikte mezofaz aralığı yaklaşık 4-5 kat arttı. Termogravimetrik analiz trimerik siyanobifenillerin hem mezofaz aralığında ve hem de berraklaşma noktasının yaklaşık 209 ^{o}C üzerine kadar termal olarak kararlığı olduğu gösterdi.
- Sentezlenen bazı bileşiklerin sıvı kristal özellik göstermemesine rağmen, bazı bileşiklerden ilginç sonuçlar elde edilmesi bu alanda yapılacak bilimsel çalışmalara katkıda bulunacaktır.
- Sıvı kristallerin yeni özellikleri ve türleri araştırıldığından dolayı, bu malzemeler endüstri ve bilimsel uygulamalarda önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

Akopova, O.B., 2006, Construction, synthesis and study of new discotic mesogens, *J. Struct. Chem.*, 47, 120–129.

Attard, G.S., Douglass, A.G., Imrie, C.T. and Taylor, L., 1992, Liquid-crystalline cyclic trimers derived from benzene-1,3,5-tricarboxylic acid, *Liq. Cryst.*, 11, 779–784.

Backer, H.J. and Van der Baan, S., 1937, Ethers-Sels de L'hexahydroxybenzène (composés planradiaires IV), *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.*, 56, 1160-1174.

Baron, M., 2001, Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals, *Pure Appl. Chem.*, 73, 845-895.

Bedjaoui, L., Gogibus, N., Ewen, B., Pakula, T., Coqueret, X., Benmouna, M. and Maschke, U., 2004, Preferential solvation of the eutectic mixture of liquid crystals E7 in a polysiloxane, *Polymer*, 45, 6555.

Belloni, L., 2002, Colloid-counterion mixtures: an advanced integral equation. *J. Phys. Cond. Mat.*, 14, 9323-9337.

Bianchi, A., Bowman, J.K. and Garcia-Espana, E., 1997, Supramolecular Chemistry of Anions, *Wiley-VCH*, New York.

Billard, J., 1998, Some remarks on the evolution of research into the structures of mesogens and mesophases, *Liq. Cryst.*, 24, 99-104.

Blake, A.J., Bruce, D.W., Fallis, I.A., Parsons, S. and Schröder, M., 1994, Macrocyclic liquid-crystals from functionalized thioether crowns - the single-crystal x-ray structures of cis-r(2)[14]anes(4) and trans-r(2)[14]anes(4) (r=o(2)cc(6)h(4)ome-4), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2471–2473.

Blake, A.J., Bruce, D.W., Fallis, I.A., Parsons, S., Richtzenhain, H., Ross, S.A. and Schröder, M., 1996, Macrocyclic liquid crystals, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 354, 395–414.

Blasius, E., Janzen, K.P., Adrian, W., Klautke, G., Lorschneider, R., Maurer, P. G., Nguyen, V. B., Nguyen, T., Scholten, G. and Stockemer, J., 1977, Herstellung, Charakterisierung und Anwendung komplexbildender Austauscher mit Kronenverbindungen oder Kryptanden als Ankergruppen , *Z. Anal. Chem.*, 284, 337-360.

Blinov, L.M. and Chigrinov, V.G., 1993, Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials. *Springer-Verlag*, New York.

Blumstein, A. and Thomas, O., 1982, Odd-even effect in thermotropic liquid-crystalline 4,4'-dihydroxy-2,2'-dimethylazoxybenzene-alkanedioic acid polymers, *Macromolecules*, 15, 1264–1267.

Bonnesen, P.V., Haverlock, T,J., Engle, N.L., Sachleben, R.A. and Moyer, B.A., 2000, Development of Process Chemistry for the removal of Cesium from Acidic

Nuclear Waste by Calix[4]arenes-crown-6 ethers in *Calixarenes for Separations*. Eds. Gregg J.L., Robin D.R. and Aravamudan S. G., ACS Symposium Series 757, *American Chemical Society*, Washington, DC.

Bright, D. and Truter, M.R., 1970, Crystal Structure of a Cyclic Polyether Complex of Alkali Metal Thiocyanate , *Nature*, 225, 176-177.

Bunning, J.D., Lydon, J.E., Eaborn, C., Jackson, P.M., Goodby, J.W. and Gray, G.W., 1982, Classification of the mesophase of di-isobutylsilanediol, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 78, 713-724.

Bushby, R.J. and Lozman, O.R., 2002, Discotic liquid crystals 25 years on, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7, 343-354.

Cava, R.J., Patel, J.S., Collen, K.R., Goodby, J.W. and Rietman, E.A., 1987, Thin-cell dielectric response of a ferroelectric liquid crystal, *Phys. Rev. A*, 35, 4378-4388.

Chandani, A.D.L., Ouchi, Y., Takezoe, H., Fukuda, A., Terashima, K., Furukawa, K. and Kishi, A., 1989, Novel Phases Exhibiting Tristable Switching, *Jpn. J. Appl. Phys*., 28(7), L1261-L1264.

Chandrasekhar, S., 1992, Liquid Crystals, Second ed., *Cambridge University Press*, Cambridge, UK.

Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K. and Suresh, K.A., 1977, Liquid crystals of disc-like molecules, *Pramana*, 9, 471-480.

Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K., Suresh, K.A., Kumar, S., Shashidhar, R. and Venkatesh, G., 1979, Disc-like mesogens, *J. Phys.(Paris)*, 40, 120-124.

Charewicz, W.A., Kang, S.I. and Bartsch, R.A., 1984, Separation of metals by liquid surfactant membranes containing crown ether carboxylic-acids, *J. Membrane Sci.*, 17, 97-107.

Chastrette, M. and Chastrette, F., 1973, Template effect in synthesis of furan compounds, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 534-535.

Ciszek, J.W. and Tour, J.M., 2004, Synthesis of ladder polyaromatics as new molecular device candidates, *Tetrahedron Lett.*, 45, 2801–2803.

Collings, P.J. and Hird, M., 1997, Introduction to liquid crystals, *Taylor & Francis*, London & New York.

Cragg, P.J., 2006, Linear Components for Supramolecular Networks, in A Practical Guide to Supramolecular Chemistry, *John Wiley & Sons*, Chichester, UK.

Cram, D.J, 1997, Container molecules and their guests. *Royal Society of Chemistry*, Cambridge.

Cram, D.J. and Cram, J.M., 1974, Host-Guest Chemistry: Complexes between organic compounds simulate the substrate selectivity of enzymes, *Science*, 183, 803-809.

Cram, D.J., 1988, The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes (Nobel Lecture), *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 27, 1009-1020.

Cram, D.J., Helgeson, R.C., Sousa, L.R., Timko, J.M., Newcomb, M., Moreau, P., DeJong, F., Gokel, G.W., Hoffman, D.H., Domeier, L.A., Peacock, S.O., Madan, K. and Kaplan, L., 1975, Chiral recognition in complexation of guests by designed host molecules, *Pure Appl. Chem.*, 43, 327-349.

Czechowski, G. and Jadzyn, J., 2004, Singular Elastic Properties of Mixtures with the Re-entrant Nematic Phase, *Acta Physica Polonica A*, 106, 475-485.

Dale, J. and Daasvatn, K., 1976, Selective preparation of cation-complexing cyclic oligoethers from ethylene oxide by a template effect, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 9, 295-296;

De Broglie, M. and Friedel, E., 1923, X-ray diffraction by smectic materials, *Comptes rendus de I'Academie des Sciences.* 176, 738-740.

De Gennes, P.G. and Prost, J., 2001, The physics of liquid crystals, *Oxford University Press*, UK.

Demus, D. and Richter, L., 1978, Textures of Liquid Crystals, *Verlag-Chemie*, Wienheim.

Demus, D., 1989, Plenary lecture - 100 years of liquid-crystal chemistry - thermotropic liquid-crystals with conventional and unconventional molecular-structure, *Liq. Cryst.*, 5, 75–110.

Desvergne, J.-P. and Bouas-Laurent, H., 1978, Cation complexing photochromic materials involving bisanthracenes linked by a polyether chain. Preparation of a crown-ether by photocycloisomerization, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 9, 403-404.

Dierking, I., 2003, Textures of liquid crystals, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Dietrich, B., 1993[a], Nobel Laureates in Chemistry 1901-1992. James, L. Ed. *American Chemical Society and Chemical Heritage Foundation*, Washington, DC, 715-721.

Dietrich, B., Fyles, T.M., Lehn, J.-M., Pease, L.G. and Fyles, D.L., 1978, Anion receptor molecules. Synthesis and some anion binding properties of macrocyclic guanidinium salts, *J. Chem., Soc., Chem. Commun*., 934-936.

Dietrich, B., Lehn, J.-M. and Sauvage, J.P., 1969[a], Diaza-polyoxa-macrocycles et macrobicycles, *Tetrahedron Lett*., 10, 2885-2888.

Dietrich, B., Lehn, J.-M. and Sauvage, J.P., 1969[b], Les Cryptates, *Tetrahedron Lett*., 10, 2889-2892.

Dietrich, B., Viout, P. and Lehn, J.-M., 1993[b], Macrocyclic Chemistry: Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry, *VCH*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 39-41.

Donnio, B., Buathong, S., Bury, I. and Guillon, D., 2007, Liquid crystalline dendrimers, *Chem. Soc. Rev.*, 36, 1495–1513.

Dozol, J.-F., Lamare, V., Simon, N., Ungaro, R. and Casnati, A., 2000, Extraction of Cesium by Calix[4]arenes-crown-6: From Synthesis to Process, in *Calixarenes for Separations*. Eds.

Emsley, J.W., Luckhurst, G.R., Shilstone, G.N. and Sage, I., 1984, The preparation and properties of the alpha,omega-bis(4,4'-cyanobiphenyloxy)alkanes - nematogenic molecules with a flexible core, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 102, 223-233.

Fergason, J.L., 1964, Liquid crystals, *Sci. Amer.*, 211, 77–85.

Frensdorff, H.K., 1971, Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 600-606.

Friedel, G., 1922, The mesomorphic states of matter. (Les états mésomorphes de la matière), *Annales de Physique*, 18, 273-474.

Gallardo, H. and Silva, F.C., 1987, A study of the effect of a lateral methoxy group on the transition temperature of the liquid crystalline phases of the 4-(4-n-heptyloxybenzoyloxy)benzylidene-4-n-alkoxyaniline series, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* 2, 3, 319–321.

Gray, G.W. and Goodby, J.W., 1984, Smectic liquid crystals: Textures and structures, *Blackie Academic and Professional*.

Gray, G.W. and McDonnell, D.G., 1975, New low-melting cholesterogens for electro-optical displays and surface thermography, *Electronic Letters*, 11, 556-557.

Gray, G.W., 1962, Molecular structure and the properties of liquid crystals, *Academic*, London.

Gray, G.W., 1979, in The Molecular Physics of Liquid Crystals, ed. Luckhurst G.R. and Gray, G.W., *Academic Press*, London, pp. 1–29.

Gray, G.W., 1999, Physical Properities of Liquid Crystals, eds. Demus, D., Goodby, J.W., Gray, G.W., Spiess, H.W. and Hill, V. *Wiley-VCH*, Weinheim.

Gray, G.W., Harrison, K.J. and Nash, J.A., 1973, New Family of Nematic Liquid Crystals for Displays, *Elecronic Letters*, 9, 130-131.

Gray, G.W., Hird, M, Lacey, D. and Toyne, K.J., 1989, The synthesis and transition temperatures of some 4,4"-dialkyl- and 4,4"-alkoxyalkyl-1,1':4',1"-terphenyls with 2,3- or 2',3'-difluoro substituents and of their biphenyl analogues, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2041 – 2054.

Gray, G.W., Hird, M. and Toyne K.J., 1991[a], The synthesis of several lateral difluorosubstituted 4,4’-dialkyl- and 4,4’’-alkoxyalkyl-terphenyls, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 204, 43-64.

Gray, G.W., Hird, M. and Toyne, K.J., 1991[b], The synthesis and transition temperatures of some lateral monofluorheo-substituted 4,4"-dialkyl- and 4,4"-alkoxyalkyl-1,1':4',1"-terphenyls, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 195, 221 – 237.

Greene, R.N., 1972, 18-Crown-6: a strong complexing agent for alkali metal cations, *Tetrahedron Lett*., 1972, 13, 1793-1796.

Gregg J.L., Robin D.R. and Aravamudan S. G., ACS Symposium Series 757, *American Chemical Society*, Washington, DC.

Griffin, A.C. and Britt, T.R., 1981, Effect of molecular-structure on mesomorphism .12. Flexible-center siamese-twin liquid-crystalline diesters - a prepolymer model, *J. Am. Chem. Soc.*,103, 4957–4959.

Hall, A.W., Hollinghurst, J. and Goodby, J.W., 1997, Chiral and achiral calamitic liquid crystals for display applications. In: Collings, P. and Patel, J. (eds.) Handbook of Liquid Crystal Research, pp. 17–71. *Oxford University Press*, New York.

He, G.X,. Wada, F., Kikukawa, K. and Matsuda, T., 1987, Nematic liquid crystal compounds containing a benzocrown ether unit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 17, 1294–1296.

He, G.X., Wada, F., Kikukawa, K., Shinkai, S. and Matsuda, T., 1990[a], Syntheses and thermal properties of new liquid crystals bearing a crown ether ring: cation binding in the nematic phase, *J. Org. Chem.* 55, 541–548.

He, G.X., Wada, F., Kikukawa, K., Shinkai, S. and Matsuda, T., 1990[b], Fluorescence and absorption studies of the cation-binding behavior of "crowned" liquid crystals in solution and in the nematic phase, *J. Org. Chem.*, 55, 548–554.

Heiney, P.A., Stetzer, M.R., Mindyuk, O.Y., DiMasi, E., McGhie, A.R., Liu, H. and Smith, A.B.I., 1999, Langmuir films of amphiphilic crown ethers, *J. Phys. Chem. B*, 103, 6206–6214.

Heintz, W., 1855, Ueber die Fette, *J. Prakt. Chem.*, 66, 1-51.

Henderson, P.A., Cook, A.G. and Imrie, C.T., 2004, Oligomeric liquid crystals: From monomers to trimmers, *Liq. Cryst.*, 31, 1427–1434.

Hiraoke, H., Chandani, A.D.L., Gorecka, E., Ouchi, Y., Takezoe H. and Fukuda, A., 1990, Electric-Field-Induced Transitions among Antiferroelectric, Ferrielectric and Ferroelectric Phases in a Chiral Smectic MHPOBC, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29(8), L1473-L1476.

Imrie, C.T. and Henderson, P.A., 2007, Liquid crystal dimers and higher oligomers: between monomers and polymers, *Chem. Soc. Rev.*, 36, 2096–2124.

Imrie, C.T. and Luckhurst, G.R., 1998, in Handbook of Liquid Crystals, ed. Demus, D., Goodby, J.W., Gray, G.W., Spiess, H.W. and Vill, V., *Wiley-VCH*, Weinheim, pp. 801–833.

Imrie, C.T., Karasz, F.E. and Attard, G.S., 1993, Effect of backbone flexibility on the transitional properties of side-chain liquid-crystalline polymers, *Macromolecules*, 26, 3803–3810.

Inoue, Y. and Gokel, G.W., 1990, Eds. Cation Binding by Macrocycles. *Marcel Dekker, Inc.*, New York and Basel.

Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D., Christensen, J.J. and Sen, D.,1985, Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocycle interaction, *Chem. Rev*. 85, 271-339.

Jason, J.G., Christopher, Y.L., Gi, X. Ian, K.M., Dong, Z., Shyh-Yeu, Wang., Frank, W.H., Stephen, Z. D.C, Seok-Cheol, Hong., Xiaowei, Zhuang. and Shen, Y. R., 2001, Rubbing-Induced Molecular Reorientation on an Alignment Surface of an Aromatic Polyimide Containing Cyanobiphenyl Side Chains, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 5768–5776.

Jiang, Q., Li, L., Xie, M. and Ran. J., 1997,Structures and Mesomorphic Properties of Crown Ether Liquid Crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 302, 323–332.

Kaller, M. and Laschat, S., 2012, Liquid Crystalline Crown Ethers,*Top. Curr. Chem.*, 318, 109–192.

Kaller. M., Tussetschlager, S., Fischer, P., Deck, C., Baro, A., Giesselmann, F. and Laschat, S., 2009, Columnar Mesophases Controlled by Counterions in Potassium Complexes of Dibenzo[18]crown-6 Derivatives, *Chem. Eur. J.* 15, 9530–9542

Kawamoto, H., 2002, The history of liquid-crystal displays, *Proceedings of The IEEE*, 90, 460-500.

Kelker, H. and Knoll, P.M., 1989, Some Pictures of the History of Liquid Crystals, *Liq. Cryst.*, 5, 19-42.

Kelker, H. and Scheurle, B., 1969, A Liquid-crystalline (Nematic) Phase with a Particularly Low Solidification Point, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8, 884-885.

Keller, P., 1985, Synthesis of new mesomorphic polyesters by polymerization of bifunctional monomers, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 123, 247–256.

Kelly, S.M., 2000, Flat Panel Displays, Advanced Organic Materials, *RSC Materials Monographs*, Cambridge, UK.

Khoo, I. C., 2007, Liquid crystals, *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey, 11-13.

Kouwer, P.H.J. and Mehl, G.H., 2003, Nematic phases of disc-and rod-shaped molecules, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 397, 301-316.

Kreuder, W., Ringsdorf, H., Herrmann-Schonherr, O. and Wendorff, J.H., 1987, The wheel of mainz as a liquid-crystal - structural variation and mesophase properties of trimeric discotic compounds, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26, 1249–1252.

Kumar, S. and Manickam, M., 1999, First example of a functionalized triphenylene discotic trimer: molecular engineering of advanced materials, *Liq. Cryst.,* 26, 939–941.

Kumar, S., 2006, Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects, *Chem. Soc. Rev.,* 35, 83-109.

Kumar, S., Varshney, S.K. and Chauhan, D., 2003, Room-Temperature Discotic Nematic Liquid Crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* 396, 241 – 250.

Kyba, E.P., Koga, K., Sousa, L.R., Siegel, M.R. and Cram, D. J., 1973[a], Chiral recognition in molecular complexing, *J. Am. Chem. Soc.*,95, 2692-2693.

Kyba, E.P., Siegel, M.R., Sousa, L.R., Sogah, G.D.Y. and Cram, D.J., 1973[b], Chiral, hinged, and functionalized multiheteromacrocycles, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2691-2692.

Leblanc, K., Berdague, P., Judeinstein, P., Bayle, J.P. and Guermouche, M.H., 2001, Nematogens incorporating a lateral flexible ring, *Liq. Cryst.*,28, 265–269.

Lee, J.H., Liu, D.N. and Wu, S.T., 2008, Introduction to flat panel displays in Wiley-SID Series in Display Technology (Lowe A. C., ed.), *John Wiley & Sons, Inc.,*The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, UK, 61-62.

Lehmann, O., 1889, Über fliessende Krystalle, *Zeitschrift für Pysikalische Chemie*, 4, 462-467.

Lehn, J.-M. and Sauvage, J.P., 1971, Cation and cavity selectivities of alkali and alkaline-earth cryptates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 440-441.

Lehn, J.-M. and Sauvage, J.P., 1973, Cryptates—X: Syntheses et proprietes physiques de systemes diaza-polyoxa-macrobicycliques, *Tetrahedron,* 29, 1629-1645.

Lehn, J.-M., 1978, Cryptates: the chemistry of macropolycyclic inclusion complexes, *Acc. Chem. Res*., 11, 49-57.

Lehn, J.-M., 1995, Supramolecular Chemistry: concepts and perspectives, *Wiley-VCH*, Weinheim.

Lehn, J.M., 1996, Comprehensive supramolecular chemistry. *Pergamon*, Oxford.

Lehn, J.M., Malthe^te, J. and Levelut, A.M., 1985, Tubular mesophases: liquid crystals consisting of macrocyclic molecules, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.,* 24, 1794–1796.

Lehn, J.-M., Sonveaux, E. and Willard, A.K., 1978, Molecular recognition. Anion cryptates of a macrobicyclic receptor molecule for linear triatomic species, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4914-4916.

Leung, M., Yang, C.-C., Lee, J.-H., Tsai, H.-H., Lin, C.-F., Huang, C-Y., Oliver, S.Y. and Chiu, C.-F., 2007, The Unusual Electrochemical and Photophysical Behavior

of 2,2‘-Bis(1,3,4-oxadiazol-2-yl)biphenyls, Effective Electron Transport Hosts for Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes, *Org. Lett.*, 9, 235–238.

Liedtke, A., 2009, Liquid Crystals for Light Emitting Diodes, PhD Thesis, *The University of Hull.*

Ligtenbarg, A.G.J., Van den Beuken, E.K., Meetsma. A., Veldman. N., Smeets, W.J.J., Spek, A.L. and Feringa, B.L., 1998, New mono- and di-nuclear complexes of Pd-II, Pt-II and Ni-II of PNNP ligands with a 2,2 '-biaryl bridging unit, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans. 2*, 263-270.

Liu, P.W, He, C.B., Booth, C.J. and Griffin, A.C., 1999, Synthesis and characterization of liquid crystal trimers based on laterally attached terphenyls, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 332, 2753-2760.

Luckhurst, G.R., 1995, Liquid crystal dimers and oligomers: Experiment and theory, *Macromol. Symp.*, 96, 1–26.

Luckhurst, G.R., 2005, Liquid crystals: a chemical physicist's view, *Liq. Cryst.*, 32, 1335–1364.

Lydon, J.E., 2007, *British Liquid Crystal Society 21st Annaual Conference*, Sheffield.

Magill, F.N., 1990, Ed. Nobel Prize Winners: Chemistry, *Salem Press*, Pasadena, Vol. 3, 1165-1198.

Mahlstedt, S., Janietz, D., Schmidt, C., Stracke, A. and Wendorff, J.H., 1999, Novel donor-acceptor triple mesogens incorporating disc-like and rod-like molecular sub-units, *Liq. Cryst.*, 26, 1359–1369.

Marcelis, A.T.M., Koudijs, A. and Sudholter, E.J.R., 2000, Dimer liquid crystals with bent mesogenic units, *Liq. Cryst.*, 27, 1515–1523.

Marcos, M., Omenat, A. and Serrano, J.L., 2003, Structure-mesomorphism relationship in terminally functionalised liquid crystal dendrimers, *C. R. Chim.*, 6, 947-957.

Marcos, M., Omenat, A., Barbera, J., Duran, F. And Serrano, J.L., 2004, Structural study of metallomesogens derived from tris-[2-(salicylideneamino)ethyl]amine. A molecular meccano, J. Chem. Mater., 14, 3321-3327.

Metz, B., Rosalky, J.M. and Weiss, R., 1976, mooreCryptates: X-ray crystal structures of the chloride and ammonium ion complexes of a spheroidal macrotricyclic ligand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. 533b-534.

Meyer, R.B., Libert, L., Strzelecki, L. and Keller, P., 1975, Ferroelectric liquid crystals. *J. Physique (France)*, 36, L69-L71.

Midgley, D., 1975, Alkali-metal complexes in aqueous solution, *Chem. Soc. Rev.*, 549-568.

Moore, C., and Pressman, B.C., 1964, Mechanism of action of valinomycin on mitochondria, *Biochem. Biophys. Res. Commun*., 15, 562-567.

Newcomb, M., Toner, J.L., Helgeson, R.C. and Cram, D.J., 1979, Research Article Host-guest complexation. 20. Chiral recognition in transport as a molecular basis for a catalytic resolving machine , *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 4941-4947.

Ober, C.K., Jin, J. and Lenz, R.W., 1984, Liquid-crystal polymers with flexible spacers in the main chain, *Adv. Polym. Sci.*, 59, 103-146.

Olah, G.A., Ohannesian, L. and Arvanaghi, M., 1986, Synthetic methods and reactions; 127. regioselective para halogenation of phenols, phenol ethers and anilines with halodimethylsulfonium halides, *Synthesis*, 10, 868 – 870.

Pannell, K.H., Yee, W., Lewandos, G.S. and Hambrick, D.C., 1977, Electronic substituent effects upon the selectivity of synthetic ionophores, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1457–1461.

Patent, 1998, Secretary of State for Defence in Her Britannic Majesty's Government of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland, US5853613 A1.

Pedersen, C.J., 1967, Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017-7036.

Pedersen, C.J., 1970, Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 386-391.

Pedersen, C.J., 1971, Macrocyclic Polyethers for Complexing Metals, *Aldrichimica Acta*, 4, 1-4.

Pelzl, G., Wirth, I. and Weissflog, W., 2001, The first 'banana phase' found in an original Vorländer substance, *Liq. Cryst.*, 28, 969-972.

Percec, V. and Kawasumi, M., 1993, Transformation of a kinetically controlled nematic phase of a linear polymer into one which is thermodynamically controlled via cyclization, *Liq. Cryst.*, 13, 83–94.

Pirkl, S. and Glogarova, M., 2011, Ferroelectric Liquid Crystals with High Spontaneous Polarization, Ferroelectrics - Physical Effects, Dr. Mickaël Lallart (Ed.), *Intech*, Croatia.

Plehnert, R., Schröter, J.A. and Tschierske, C., 1998[a], Selective cationic binding at the air-water interface by thin films of rigid amphiphiles bearing laterally attached crown ether moieties, *Langmuir*, 14, 5245–5249.

Plehnert. R., Schröter, J.A. and Tschierske, C., 1998[b], Synthesis and thermotropic liquid crystalline properties of calamitic molecules with laterally attached hydrophilic groups: Y-shaped three-block molecules which can form smectic and columnar mesophases, *J. Mater. Chem.*, 8, 2611–2626.

Pressman, B.C., Harris, H.J., Jagger, W.S. and Jonson, J.H., 1967, Antibiotic-mediated transport of alkali ions across lipid barriers, *Proc. Nat. Acad. Sci.* (U. S. A.), 58, 1949-1956.

Rault, J., Liebert, L. and Strzelecki, L., 1975, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1175–1178.

Reinitzer, F., 1888, Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins, *Monatsh. Chem.*, 9, 421-441.

Reinitzer, F., 1989, Contributions to the knowledge of cholesterol (Reinitzer, 1888, yayının F. Schneider and H. Steyemeyer tarafından yapılan çevirisi), *Liq. Cryst.*, 5, 7-18.

Schmidtchen, F.P. and Berger, M., 1997, Artificial Organic Host Molecules for Anions, *Chem. Rev*. 97, 1609-1646.

Schmidtchen, F.P., 1977, Inclusion of halide anions in macrotricyclic quaternary ammonium salts, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*., 16, 720-721.

Schmidtchen, F.P., 1984, Synthesis of an abiotic ditopic receptor molecule, *Tetrahedron Lett*., 25, 4361-4364.

Schröder, I., 1893, Über die Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur, *Z. Phys. Chem.*, 11, 449-465.

Schröter, J.A., Tschierske, C., Wittenberg, M. and Wendorf, J.H., 1997, Liquid-crystalline crown ether: Forming columnar mesophases by molecular recognition, *Angew. Chem.*, 109, 1160–1163; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 36, 1119–1121.

Schwetlick, K., 2001, Organikum, *Wiley–VCH*, Weinheim, Germany, 371.

Sentman, A.C. and Gin, D.L., 2001, Fluorescent trimeric liquid crystals: Modular design of emissive mesogens, *Adv. Mater*., 13, 1398–1401.

Shinkai, S., Koreishi, H., Ueda, K., Arimura, T. and Manabe, O., 1987, Molecular design of calixarene-based uranophiles which exhibit remarkably high stability and selectivity, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 6371-6376.

Sinha, N., Ramanathan, K.V., Leblanc, K., Judeinstein, P., and Bayle, J.P., 2002, Ordering of a lateral crown ether and terminal short POE chains in some symmetrical nematogens by C-13 NMR, *Liq. Cryst.*, 29, 449–457

Sluckin, T.J., Dunmur, D.A. and Stegemeyer, H., 2004, Crystals that Flow, *Taylor and Francis*, London & New York.

Stebani, U., Lattermann, G., Wittenberg M. and Wendorff, J.H., 1996, Metallomesogens with Branched, Dendrimeric Amino Ligands, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35, 1858-1861.

Syed, I.M., Percec, V., Petschek, R.G. and Rosenblatt, C., 2003, Apparent tricritical behavior at a nearly second-order nematic-isotropic phase transition of a cyclic liquid crystalline trimer, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 67, 011704.

Tecilla, P., Tonellato, U. And Veronese, A., 1997, Acceleration of p-Nitrophenyl Ester Cleavage by Zn(II)-Organized Molecular Receptors, *J. Org. Chem.*, 62, 7621-7628.

Tokita, M., Osada, K. and Watanabe, J., 1998, Thermotropic liquid crystals of polyesters having a mesogenic p,p '-bibenzoate unit - X. Distinct orientation of molecules in a thin SmCA film stretched from isotropic melt, providing evidence for the biaxiallity of the SmCA phase, *Liq. Cryst.*, 24, 477-480.

Tschierske, C., 1998, Non-conventional liquid crystals - the importance of micro-segregation for self-organisation, *J. Mater. Chem.* 8, 1485–1508.

Ungar, G., Percec, V. and Zuber, M., 1992, Liquid-crystalline polyethers based on conformational isomerism .20. Nematic nematic transition in polyethers and copolyethers based on 1-(4-hydroxyphenyl)-2-(2-r-4-hydroxyphenyl)ethane with r = fluoro, chloro, and methyl and flexible spacers containing an odd number of methylene units, *Macromolecules*, 25, 75–80.

Urs, M.S.R. and Surendranath, V., 1983, Phenyl-4-benzoyloxybenzoates with Lateral Methoxy Substituent, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 99, 279–284.

Van Laar, J. J., 1908, Die Schmelz- oder Erstarrungskurven bei bin¨aren Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch (amorphe feste L¨osung oder Mischkristalle) der beiden Komponenten ist. Erster Teil, *Z. Phys. Chem.*, 63, 216-253.

Vill, V., 1988, Grey levels in the history of liquid crystals, *Liq. Cryst.*, 24, 21-24.

Virchow, R., 1853, Ueber ein eigenthümliches Verhalten albuminöser Flüssigkeiten bei Zusatz von Salzen, *Virchows Arch. path. Anat. Physiol.*, 6, 572-580.

Vorlander, D., 1907, Einfluß der molekularen Gestalt auf den krystallinisch-flüssigen Zustand, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40, 1970-1972.

Vorlander, D., 1927, Über die Natur der Kohlenstoffketten in kristallin-flüssigen Substanzen, *Z. Phys. Chem.*, 126, 449.

Vögtle, F., 1991, *Supermolecular Chemistry, Wiley*, New York, 49.

Vögtle, F., Sieger, H. and Müller, W.M., 1981, Complexation of uncharged molecules and anions by crown-type host molecules, *Top. Curr. Chem*. 98, 107-161.

Wang, D.H., Cheng, S.Z.D. and Harris, F.W., 2008, Synthesis and characterization of aromatic polyesters containing multiple n-alkyl side chains, *Polymer*, 49, 3020–3028.

Wang, D.H., Cheng, S.Z.D. and Harris, F.W., 2008, Synthesis and characterization of aromatic polyesters containing multiple n-alkyl side chains, *Polymer*, 49, 3020-3028.

Wang, X-J. and Zhou, Q-F., 2004, Liquid crystalline polymers. *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.*, Singapore.

Weber, E. and Vögtle, F., 1980, Classification and Nomenclature of Coronands, Cryptands, Podands, and of Their Complexes, *Inorg. Chim. Acta*, 45, L65-67.

Wu, S.T., Coates, D. and Bartmann. E., 1991, Physical properties of chlorinated liquid crystals, *Liq. Cryst.* 10, 635.

Xie, M., Peng, M., Jiang, Q., Hu, Z. and Wang, X., 1996, Synthesis of Schiff's base and azo liquid crystalline crown ethers, *Liq. Cryst.*, 21, 461–467.

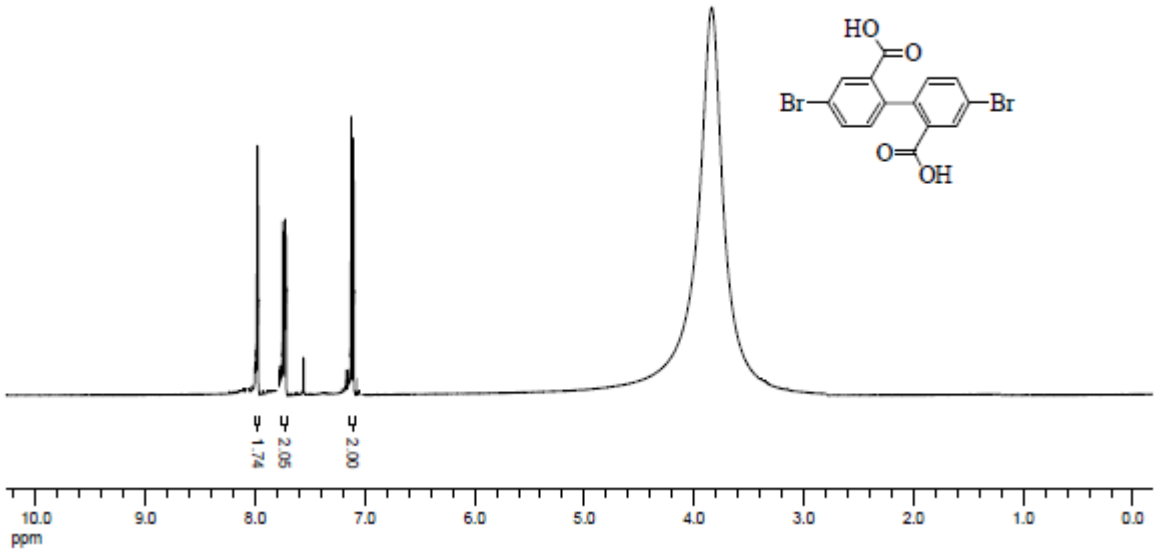
Xie, M., Qin, J., Hong, F. and Wang, L., 1991, Nematic liquid-crystal containing diaza-18-crown ether unit, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 209, 309–318.

Yu, Z.N., Tu, H.L., Wan, X.H., Chen, X.F. and Zhou, Q.F., 2003, Synthesis and properties of liquid crystalline 4,4"-dialkoxy-2'-methyl-p-terphenyls, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 391, 41 – 56.

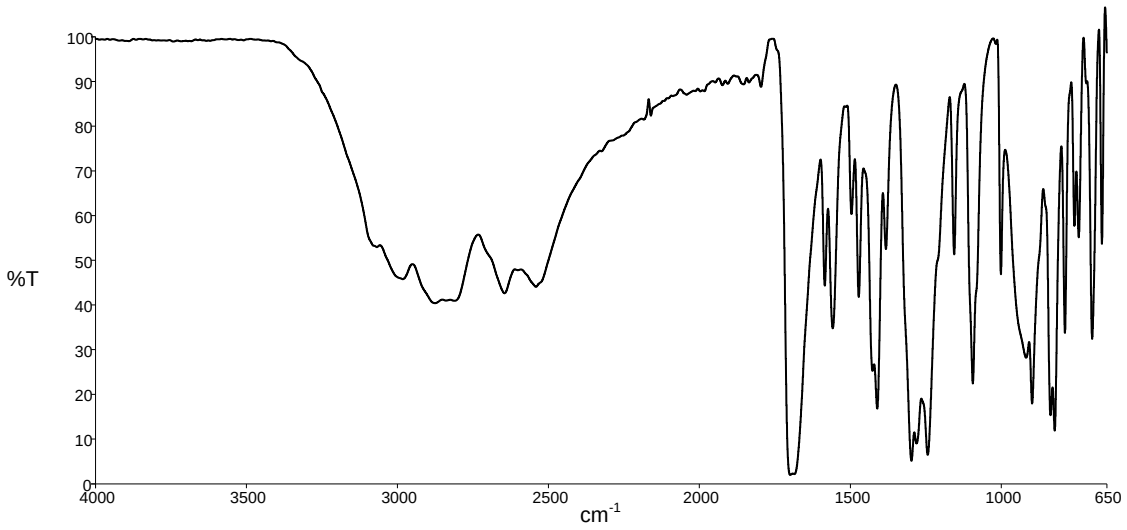
Zhang, S., He, K., Zheng, S., Tang, S., Zhang, X. and Li, Z., 2004, Synthesis of Schiff base-type liquid crystalline crown ethers containing dibenzo-18-crown-6 unit, *Chin. J. Chem.*, 22, 395–399.

Zhang, X.X., Bradshaw, J.S. and Izatt, R.M., 1997, Enantiomeric Recognition of Amine Compounds by Chiral Macrocyclic Receptors, *Chem. Rev*. 97, 3313-3361.

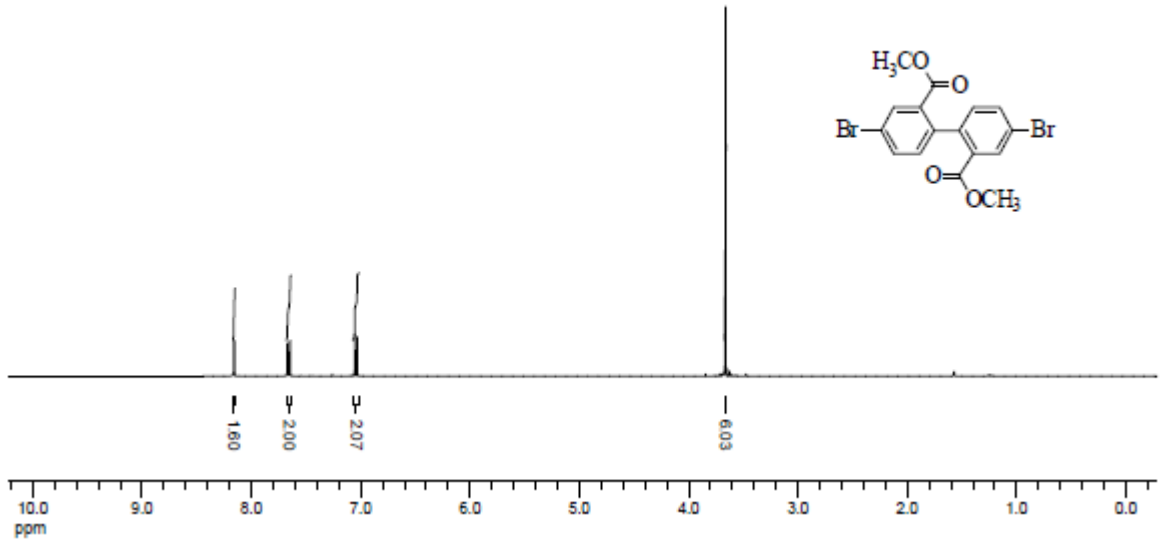
EKLER



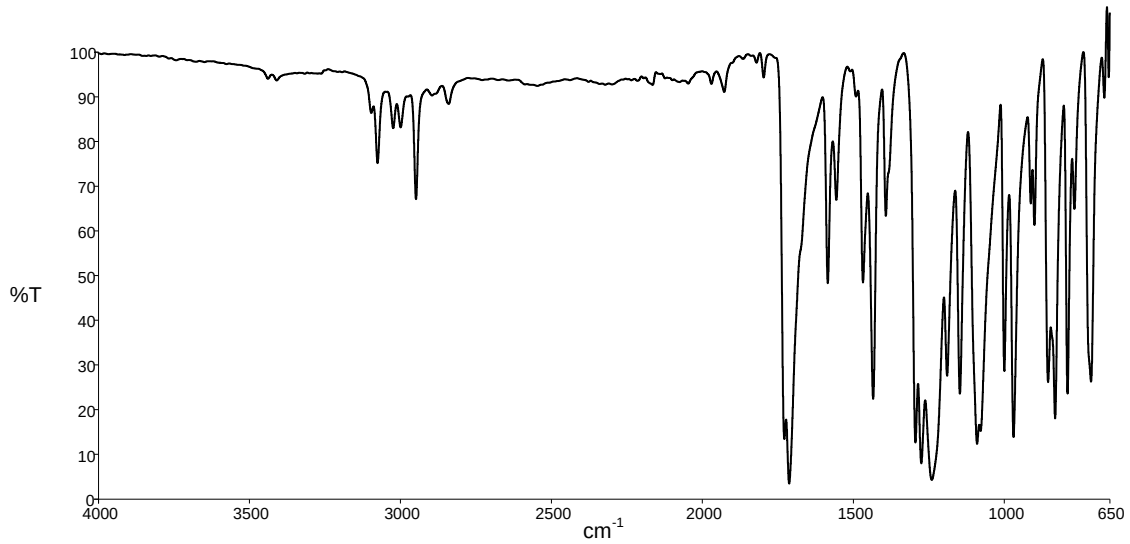
EK-1. 4,4'-Dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil'in (**2**) ^{1}H NMR spektrumu



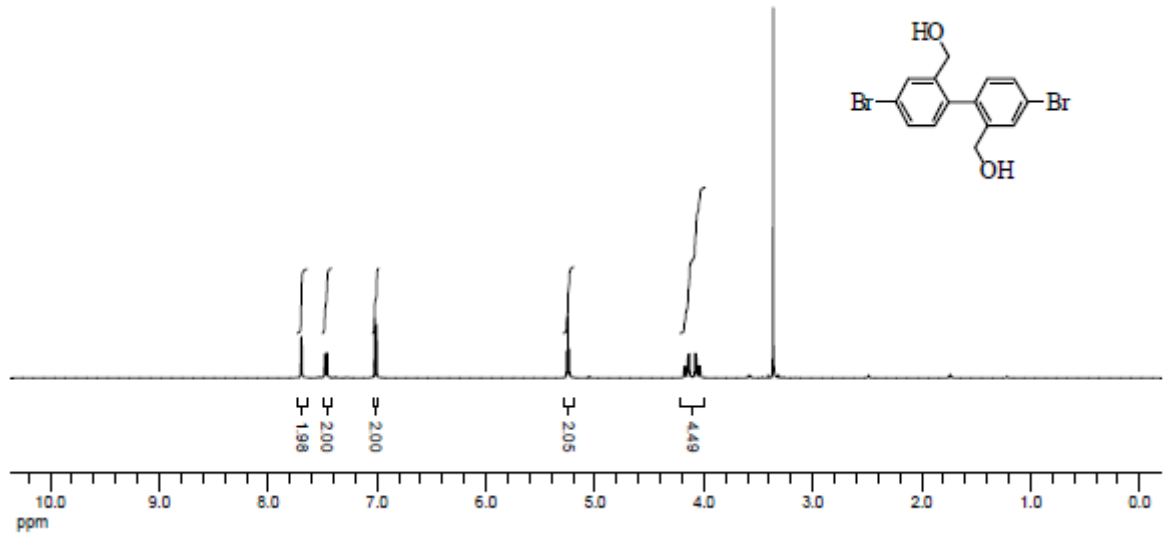
EK-2. 4,4'-Dibromo-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil'in (**2**) FT-IR spektrumu



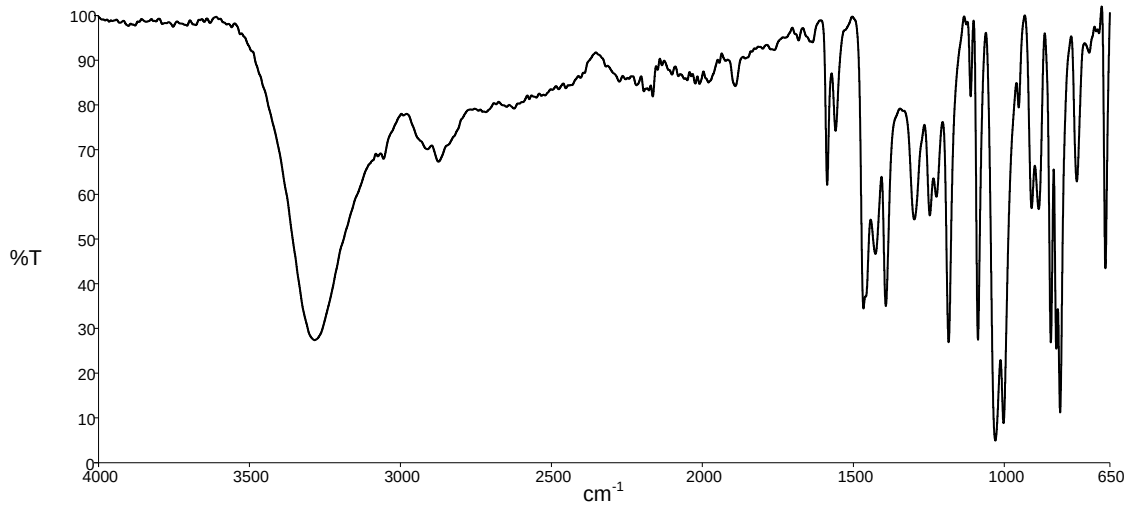
EK-3. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**3**) ^{1}H NMR spektrumu



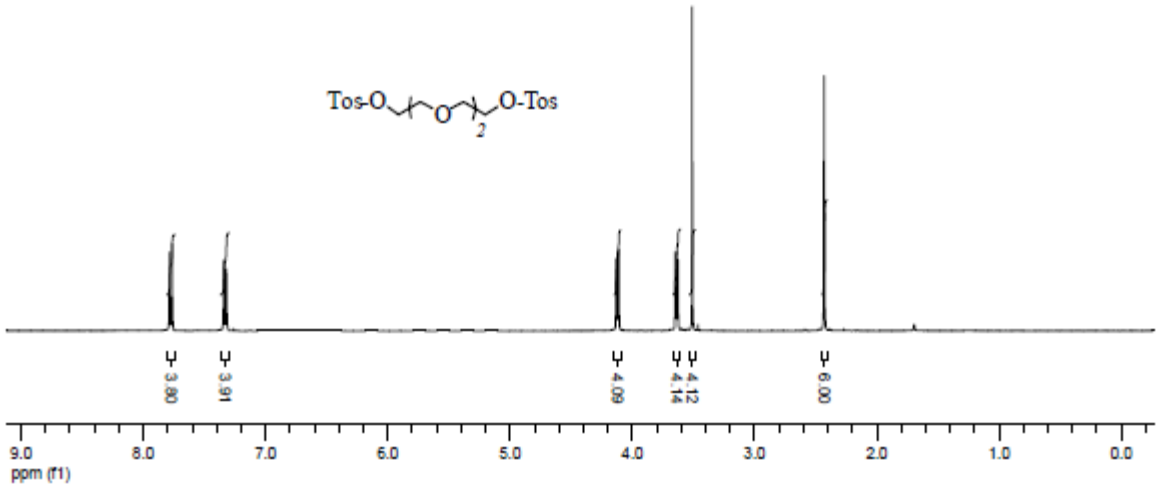
EK-4. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**3**) FT-IR spektrumu



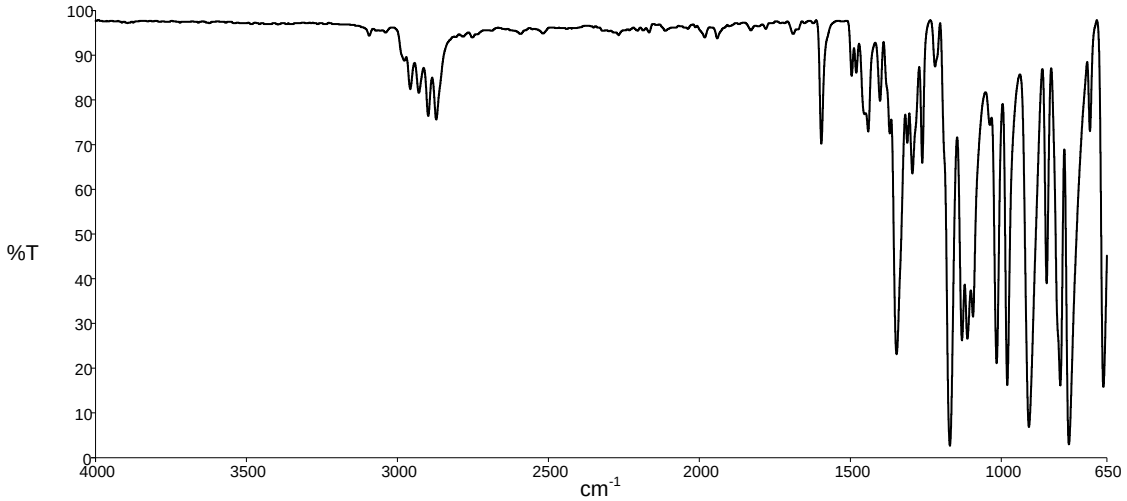
EK-5. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil'in (**4**) ^{1}H NMR spektrumu



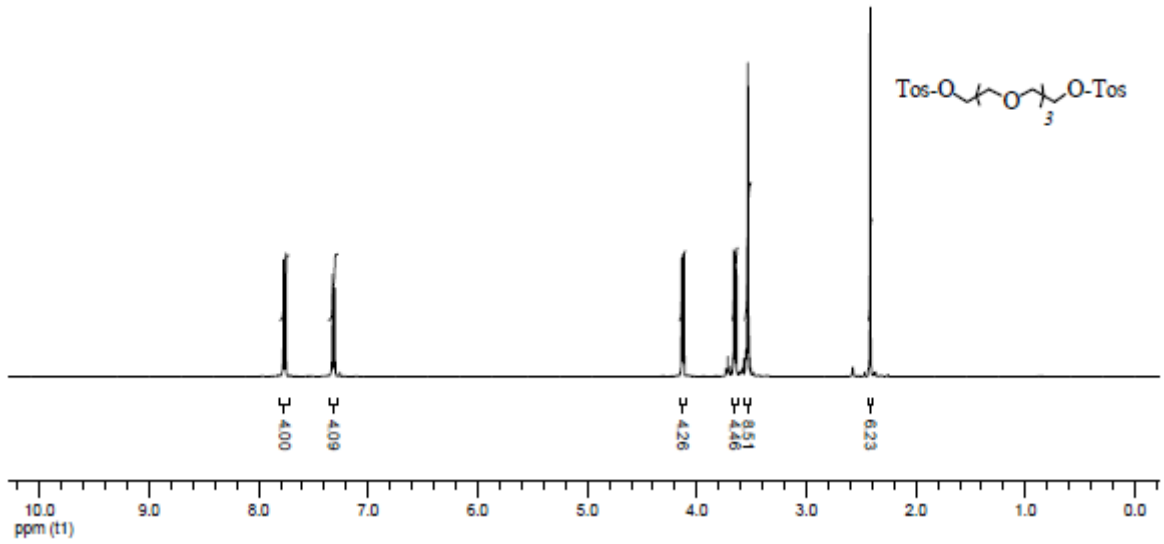
EK-6. 4,4'-Dibromo-2,2'-bis(hidroksimetil)-1,1'-bifenil'in (**4**) FT-IR spektrumu



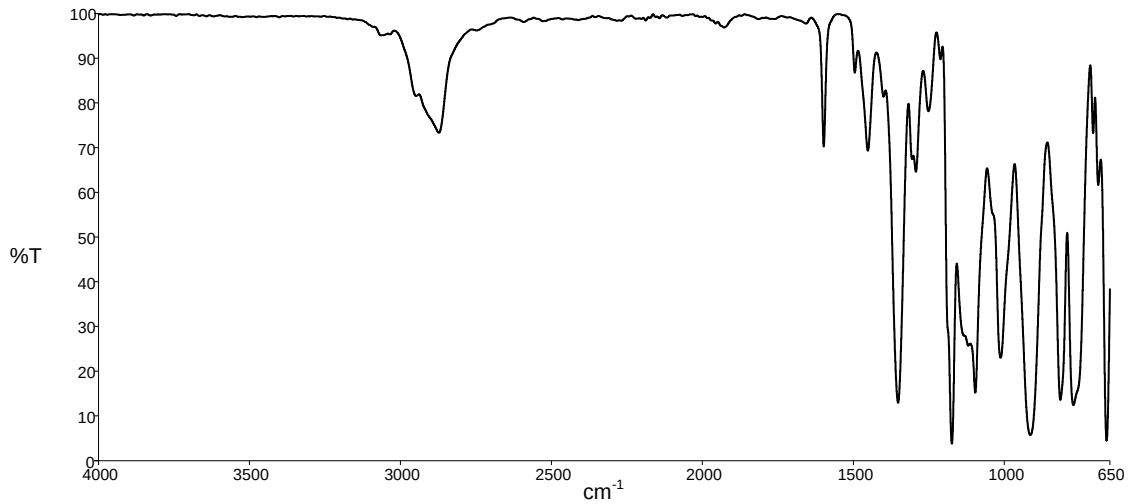
EK-7. Trietilen glikol ditosilat'ın (**5**) ^{1}H NMR spektrumu



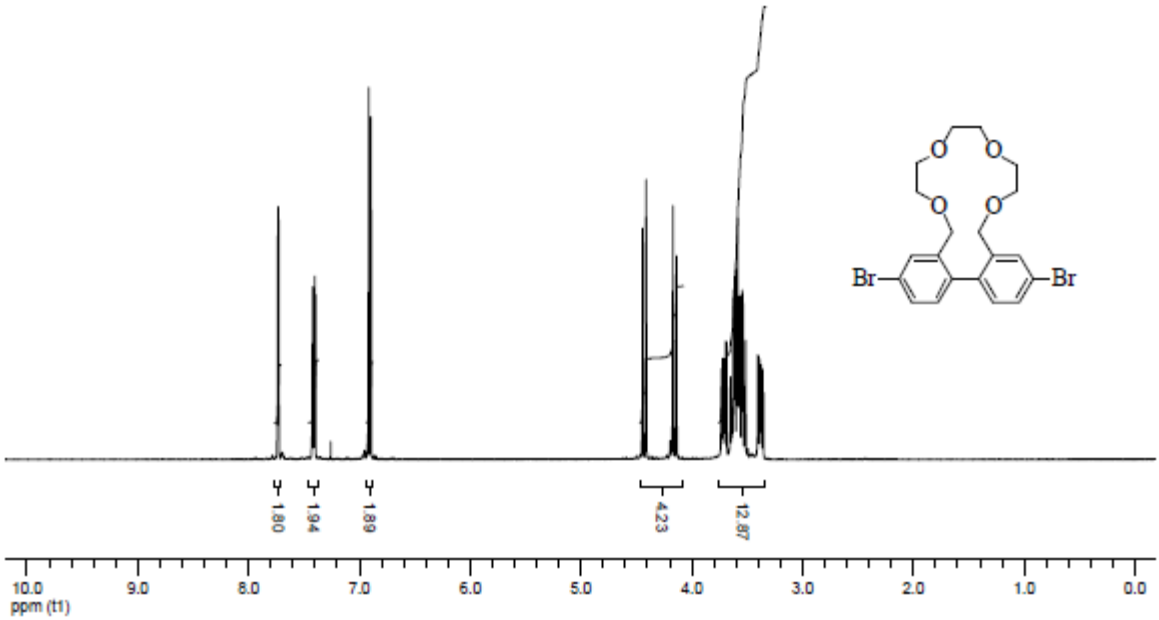
EK-8. Trietilen glikol ditosilat'ın (**5**) FT-IR spektrumu



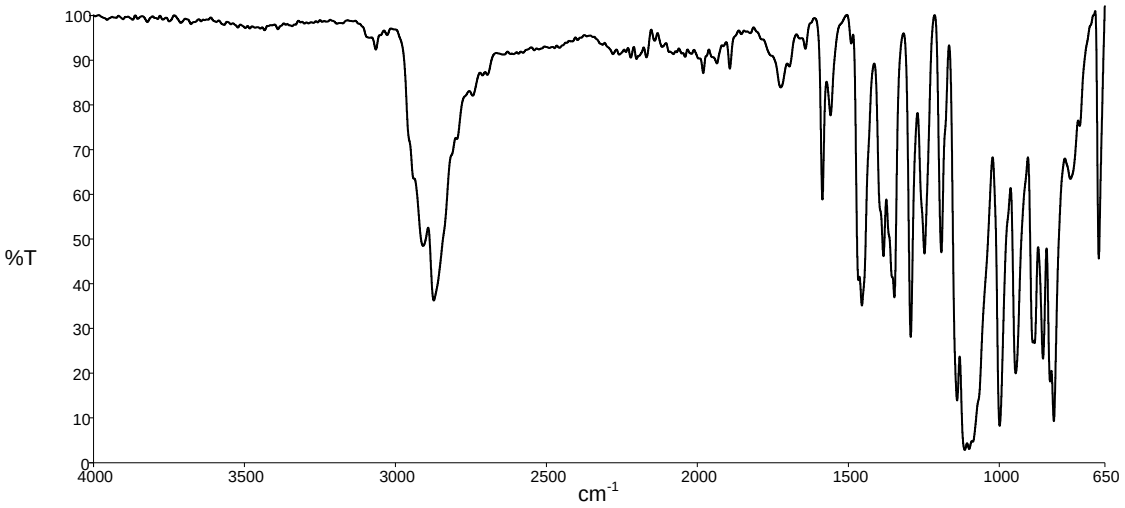
EK-9. Tetraetilen glikol ditosilat'ın (**6**) ^{1}H NMR spektrumu



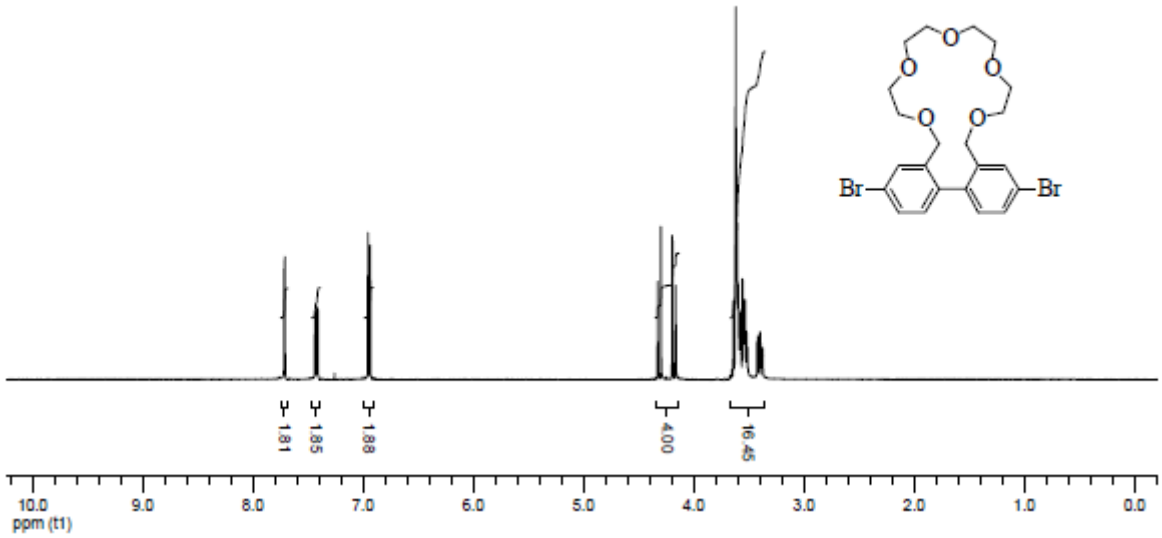
EK-10. Tetraetilen glikol ditosilat'ın (**6**) FT-IR spektrumu



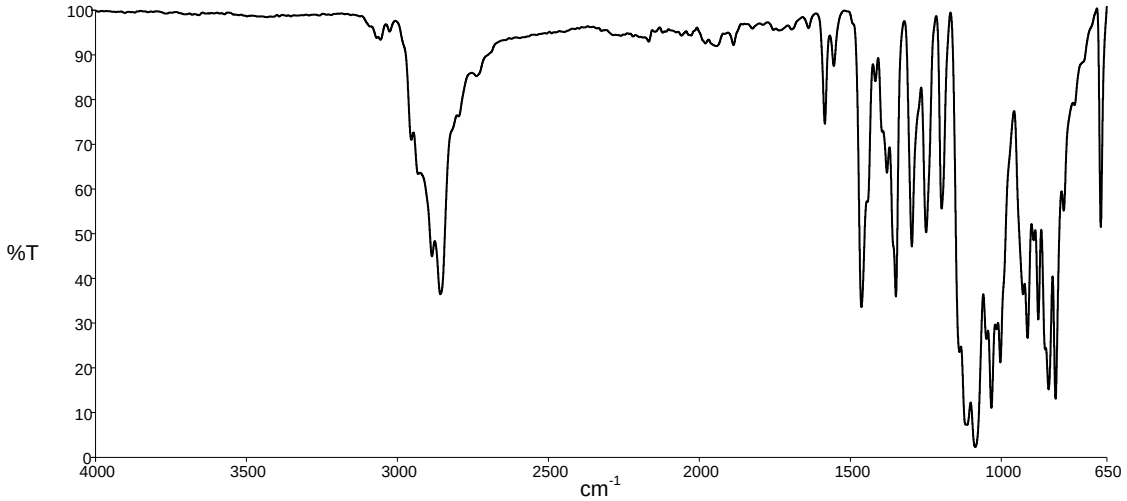
EK-11. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**7a**) ^{1}H NMR spektrumu



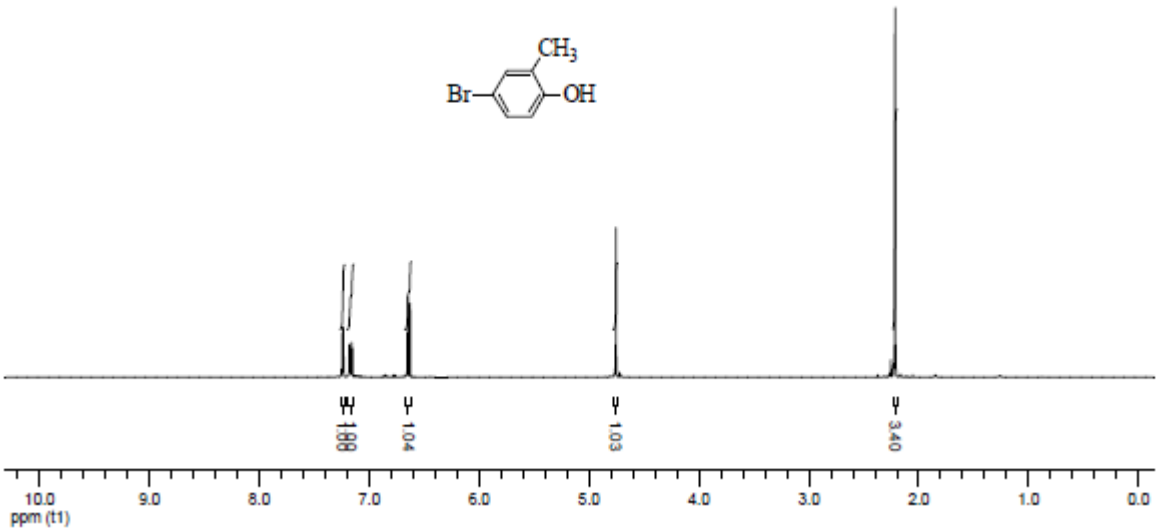
EK-12. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**7a**) FT-IR spektrumu



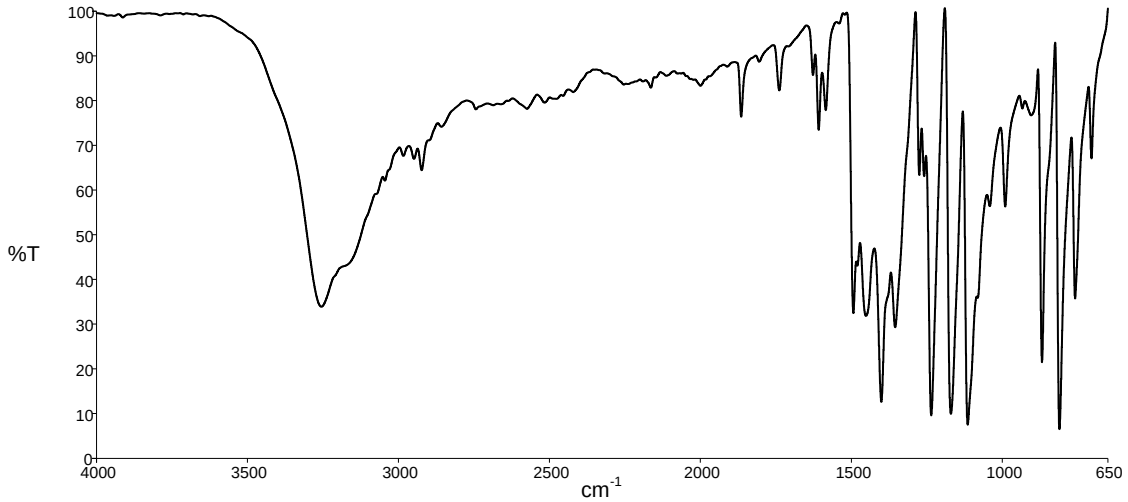
EK-13. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5'in (**7b**) ^{1}H NMR spektrumu



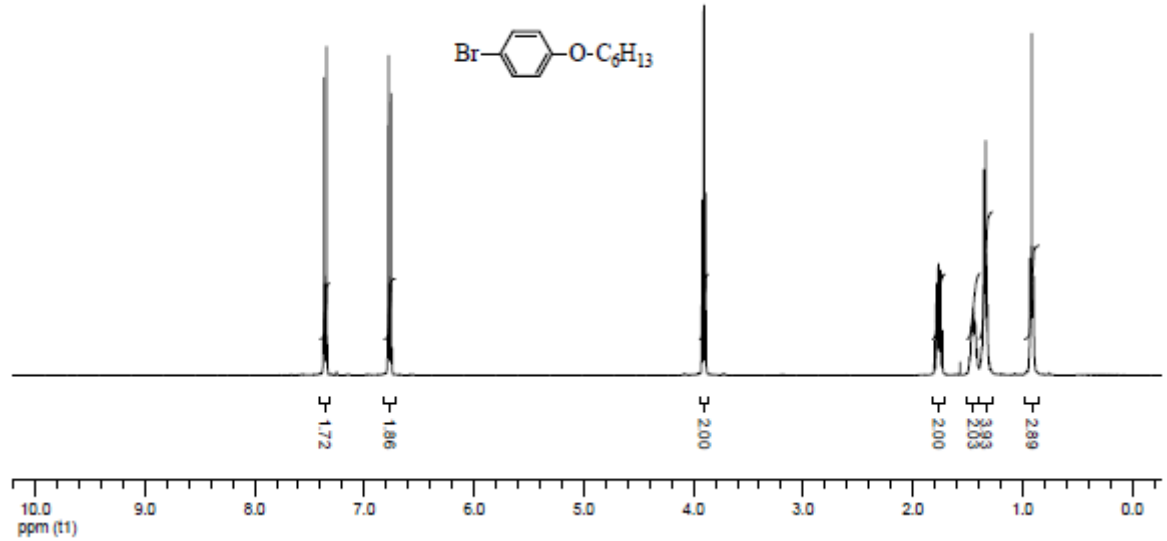
EK-14. 4,4'-Dibromo-2,2'-bifeno-19-crown-5'in (**7b**) FT-IR spektrumu



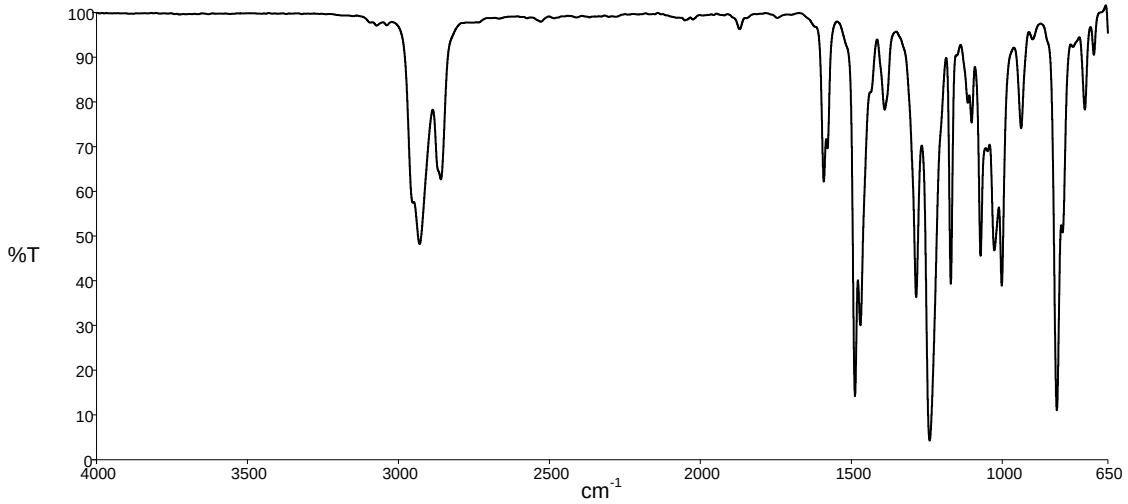
EK-15. 2-Metil-4-brom fenol'ün (**8c**) ^{1}H NMR spektrumu



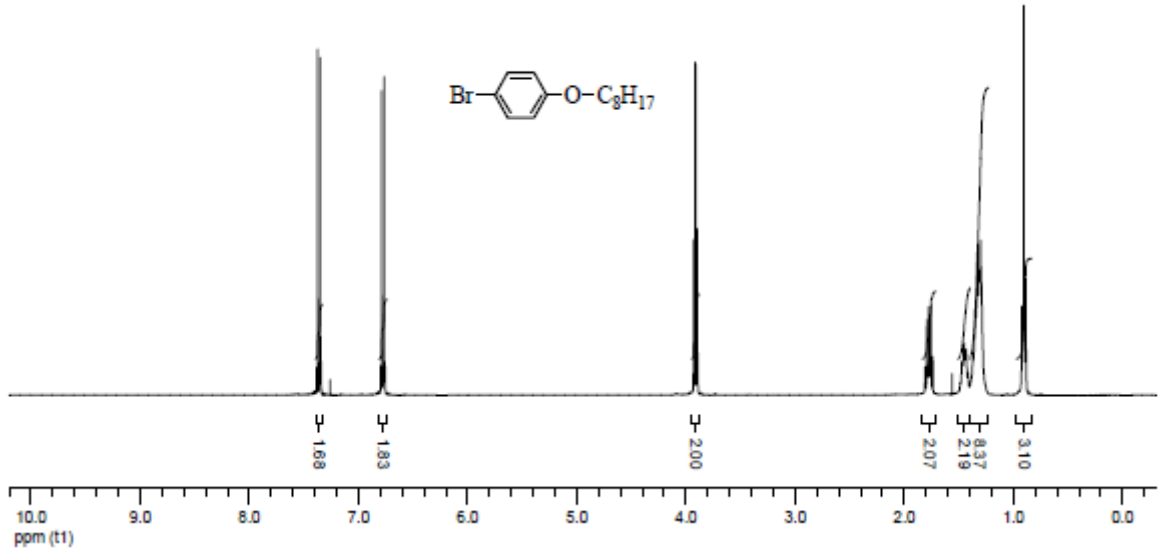
EK-16. 2-Metil-4-brom fenol'ün (**8c**) FT-IR spektrumu



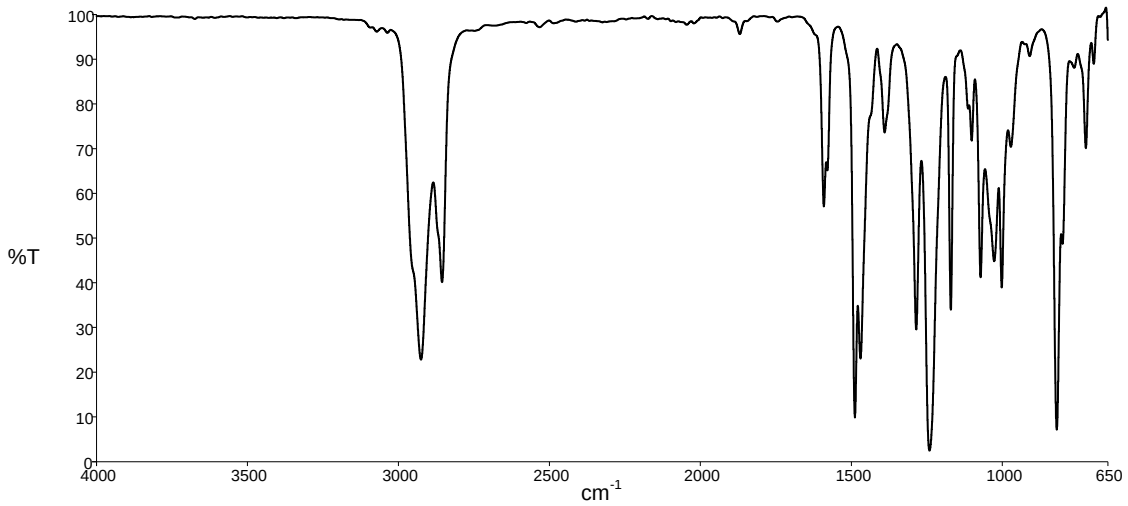
EK-17. 1-Brom-4-hekziloksi benzen'in (**9a**) ^{1}H NMR spektrumu



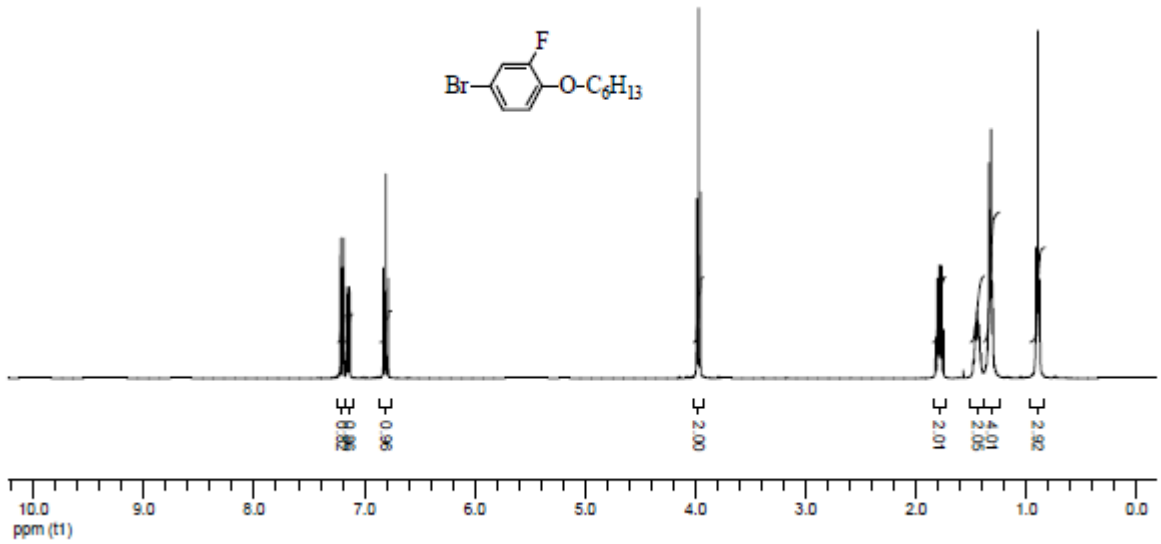
EK-18. 1-Brom-4-hekziloksi benzen'in (**9a**) FT-IR spektrumu



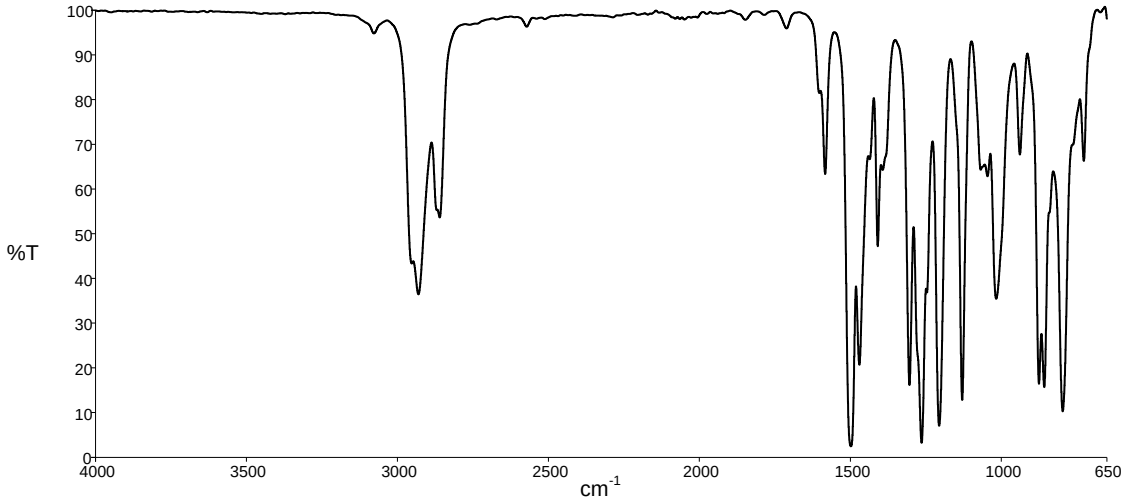
EK-19. 1-Brom-4-oktiloksi benzen'in (**9b**) ^{1}H NMR spektrumu



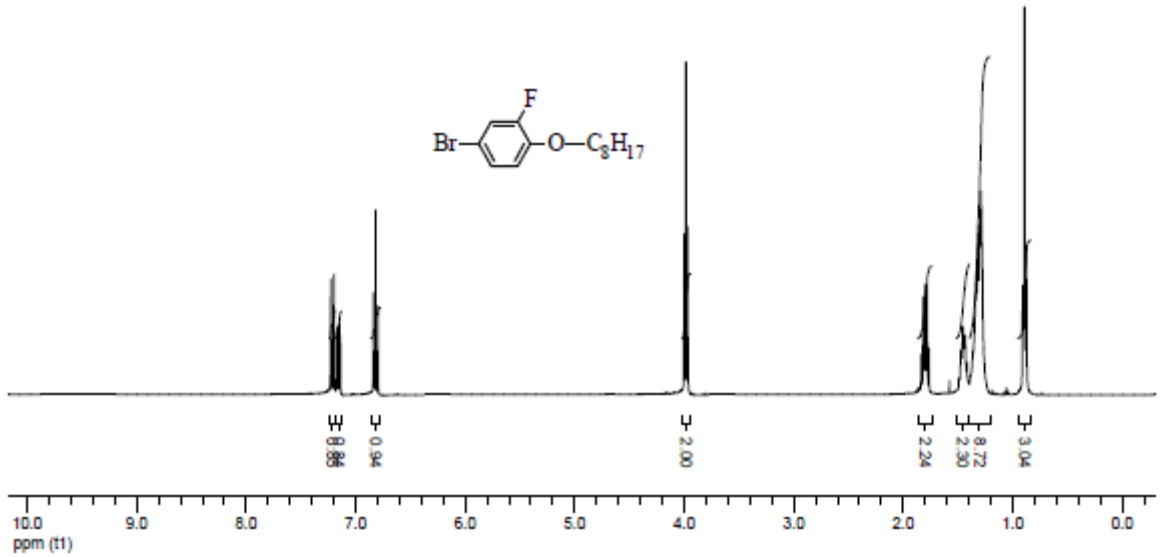
EK-20. 1-Brom-4-oktiloksi benzen'in (**9b**) FT-IR spektrumu



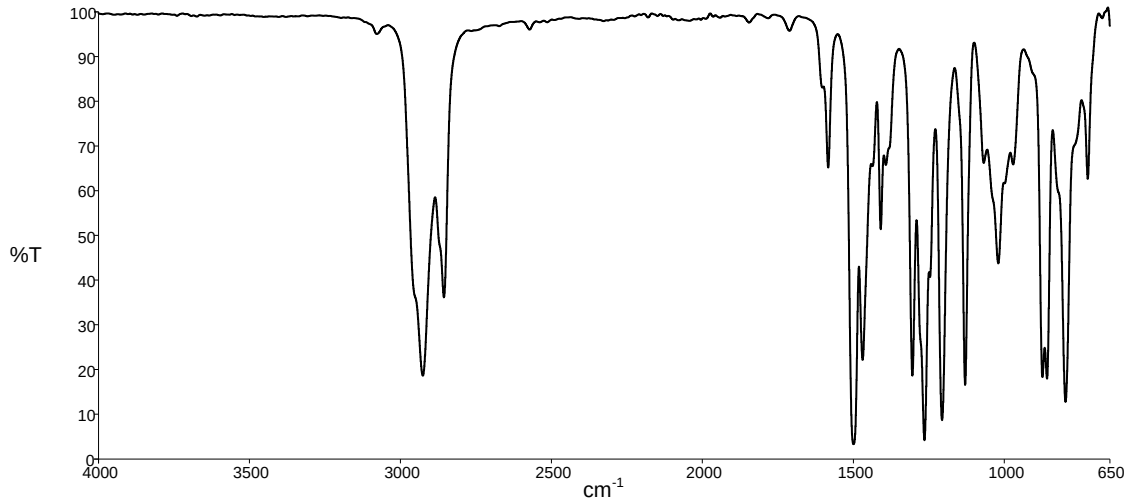
EK-21. 1-Brom-2-floro-4-hekziloksi benzen'in (**9c**) ^{1}H NMR spektrumu



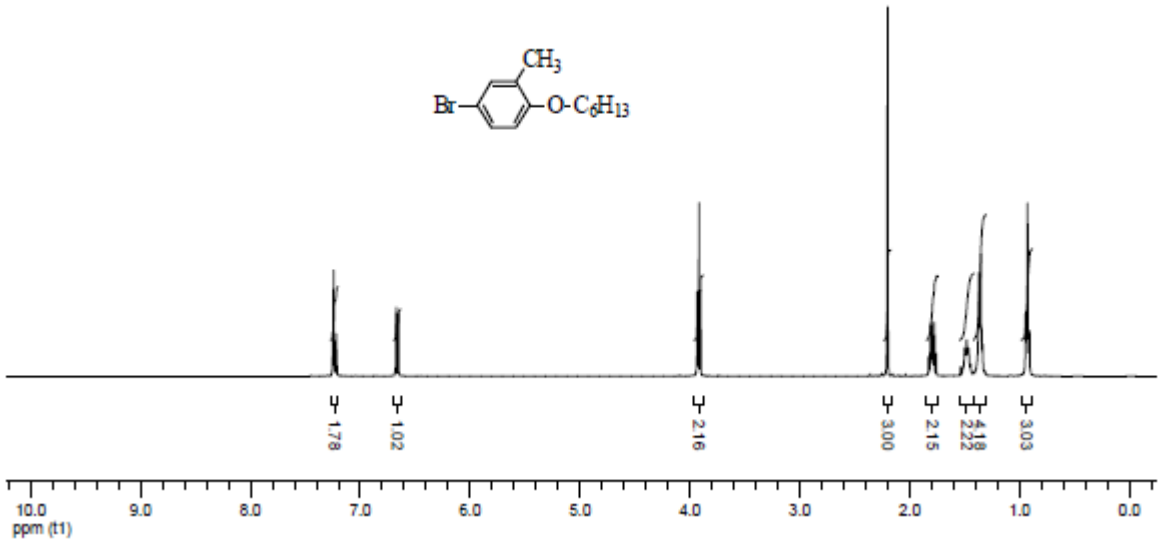
EK-22. 1-Brom-2-floro-4-hekziloksi benzen'in (**9c**) FT-IR spektrumu



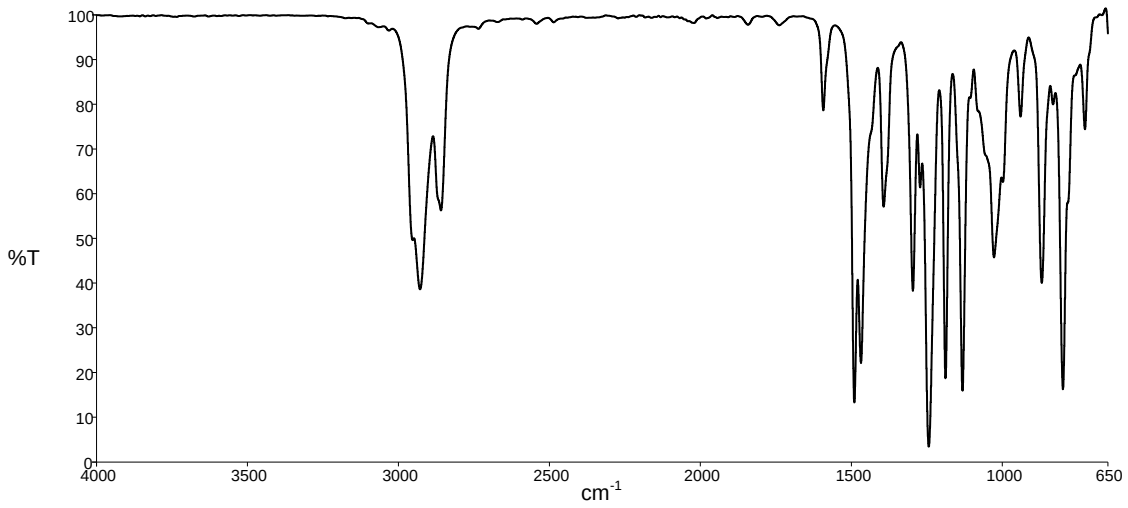
EK-23. 1-Brom-2-floro-4-oktiloksi benzen'in (**9d**) ^{1}H NMR spektrumu



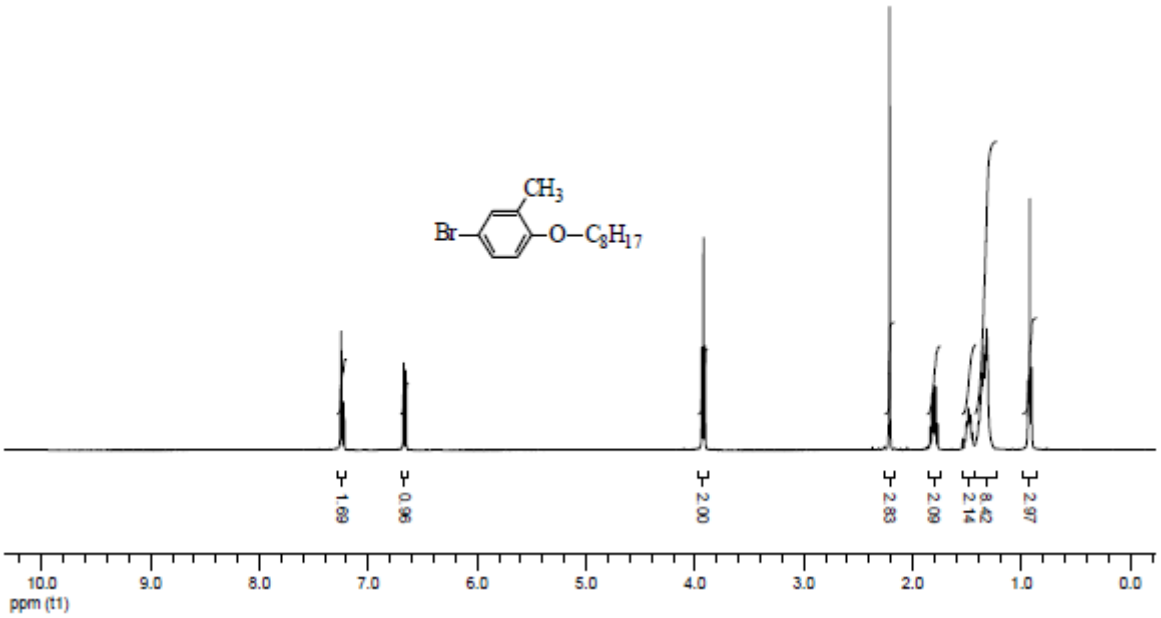
EK-24. 1-Brom-2-floro-4-oktiloksi benzen'in (**9d**) FT-IR spektrumu



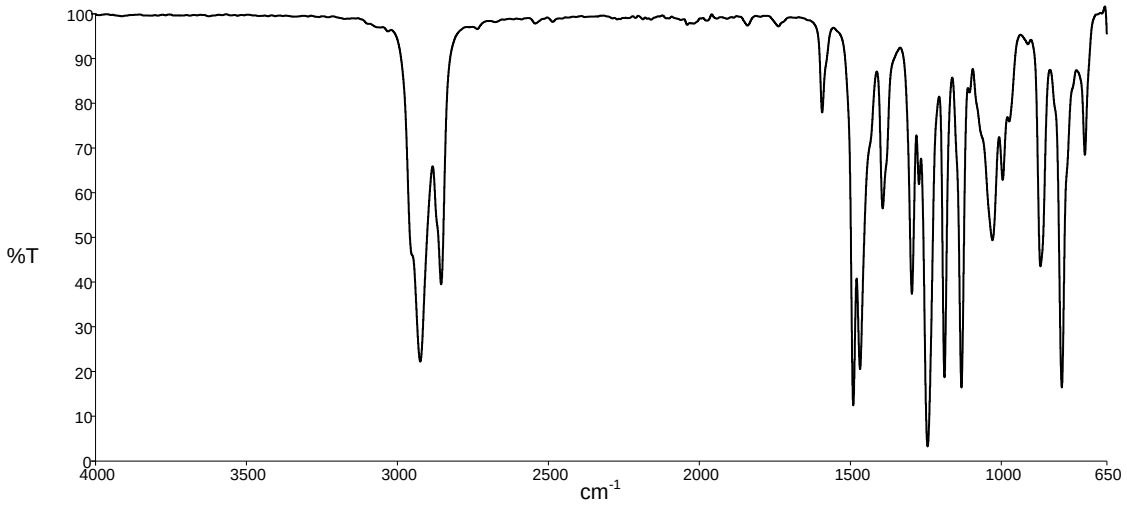
EK-25. 1-Brom-2-metil-4-hekziloksi benzen'in (**9e**) ^{1}H NMR spektrumu



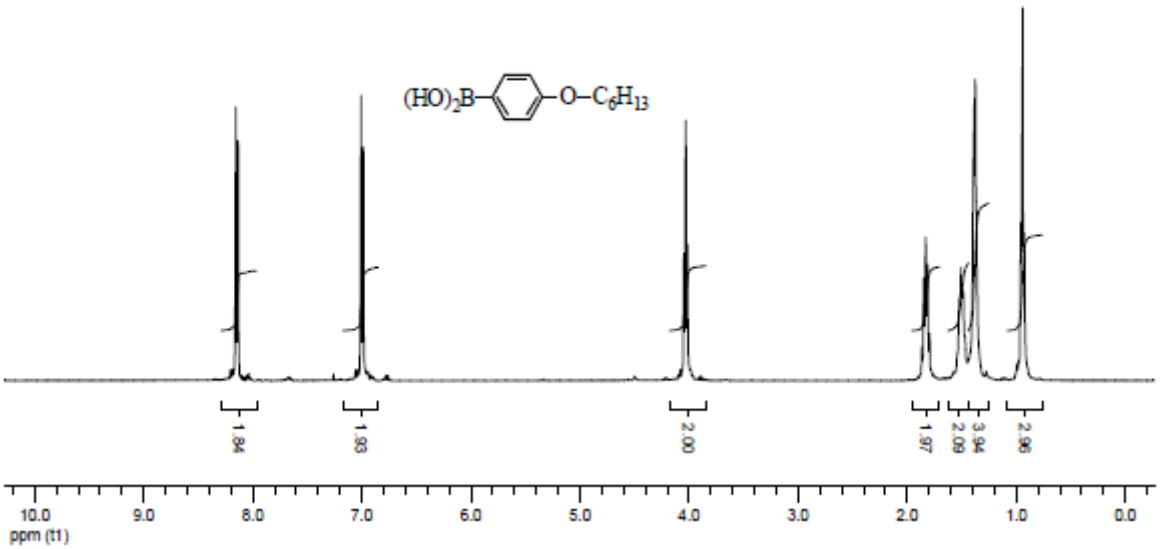
EK-26. 1-Brom-2-metil-4-hekziloksi benzen'in (**9e**) FT-IR spektrumu



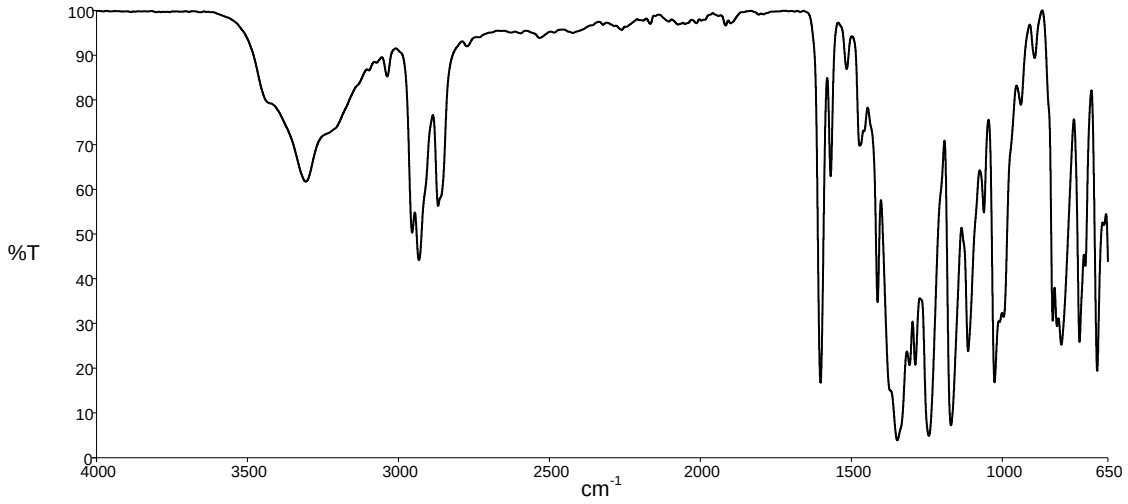
EK-27. 1-Brom-2-metil-4-hekziloksi benzen'in (**9f**) ^{1}H NMR spektrumu



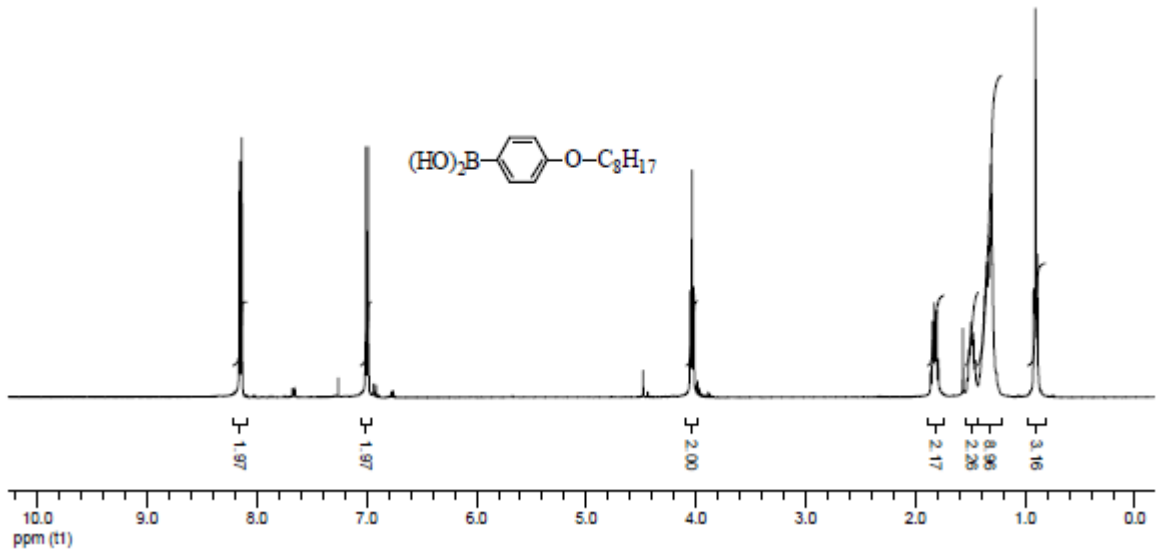
EK-28. 1-Brom-2-metil-4-oktiloksi benzen'in (**9f**) FT-IR spektrumu



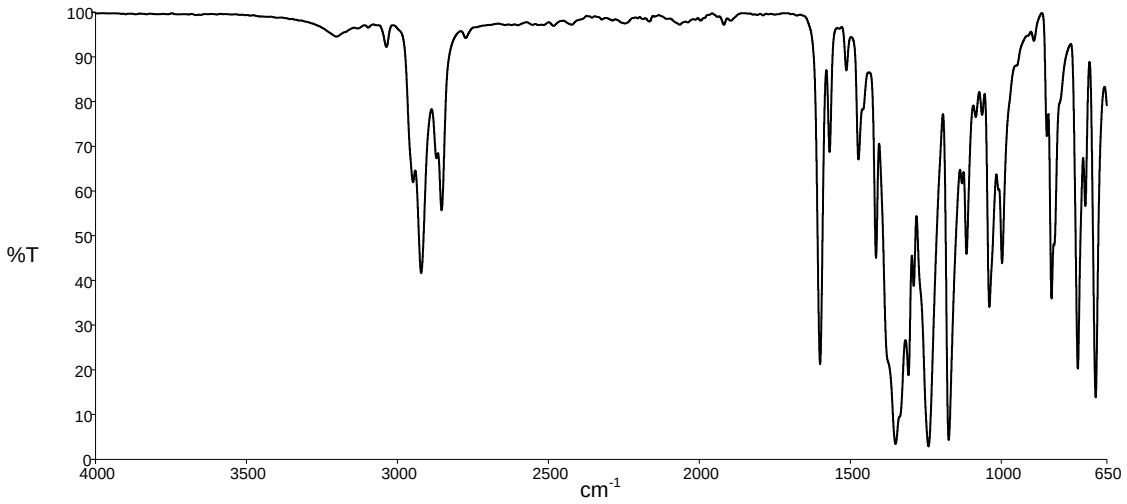
EK-29. 4-Hekziloksi benzen boronik asit'in (**10a**) ^{1}H NMR spektrumu



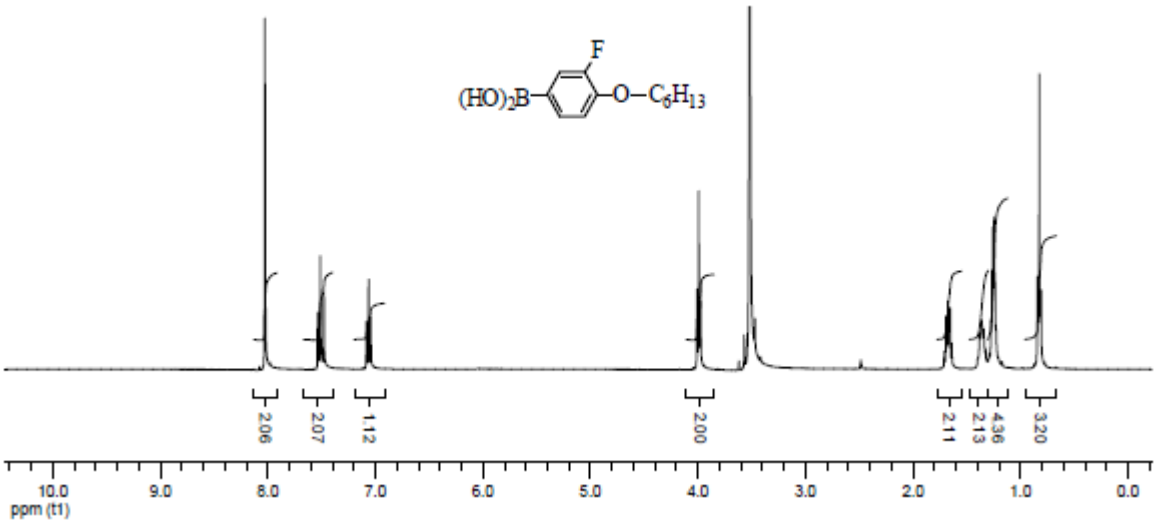
EK-30. 4-Hekziloksi benzen boronik asit'in (**10a**) FT-IR spektrumu



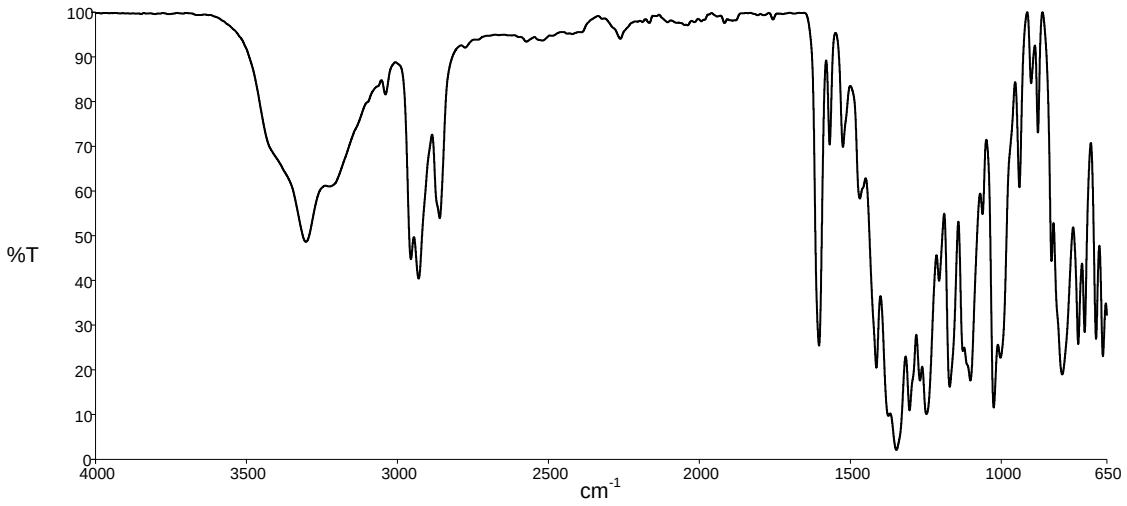
EK-31. 4-Oktiloksi benzen boronik asit'in (**10b**) ^{1}H NMR spektrumu



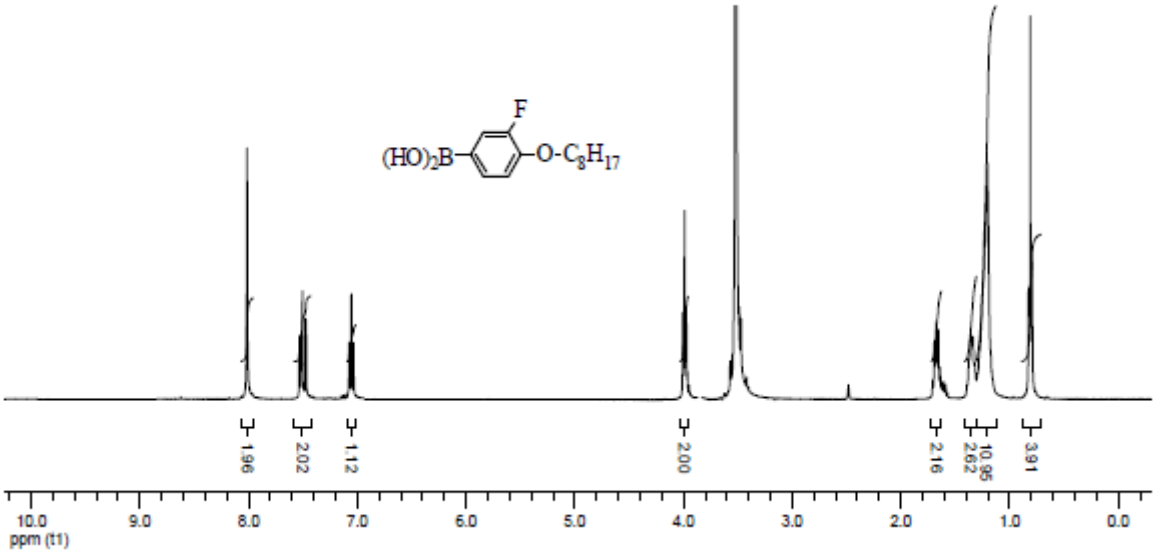
EK-32. 4-Oktiloksi benzen boronik asit'in (**10b**) FT-IR spektrumu



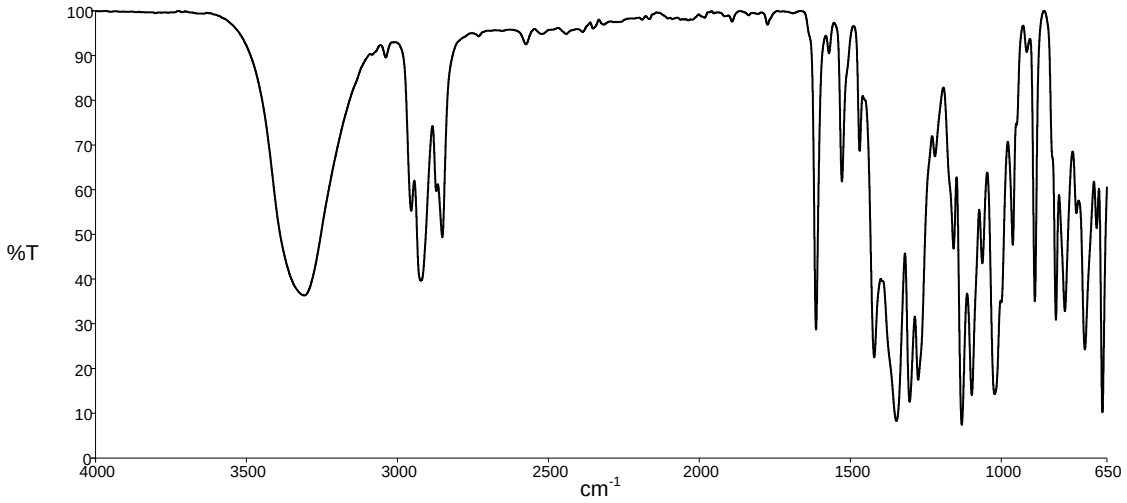
EK-33. 3-Floro-4-hekziloksi benzen boronik asit'in (**10c**) ^{1}H NMR spektrumu



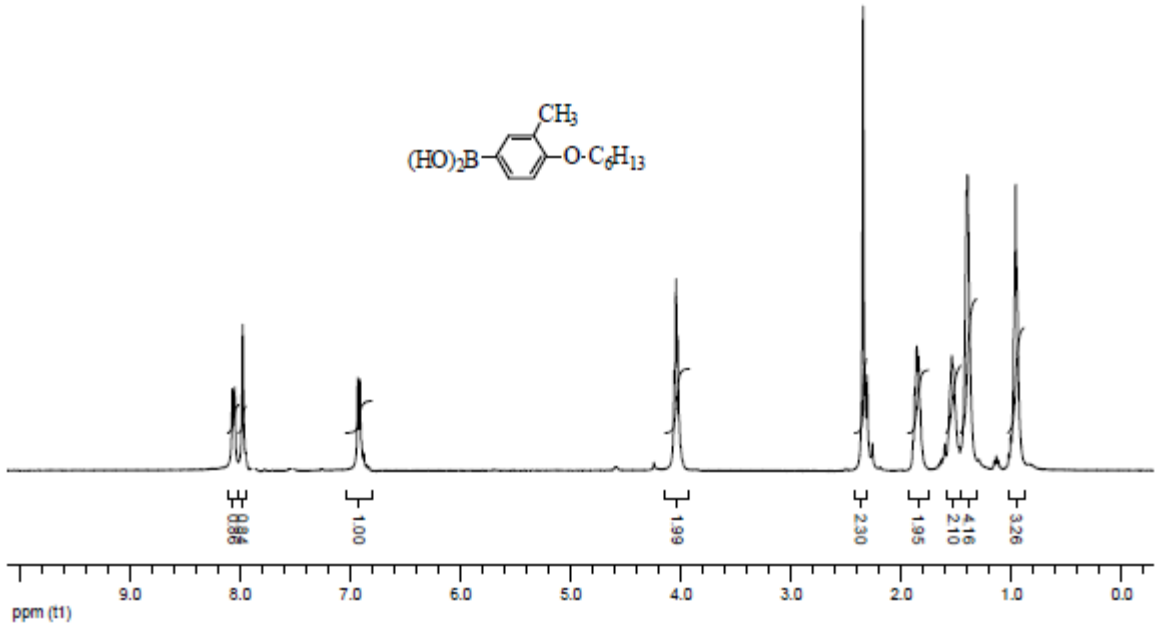
EK-34. 3-Floro-4-hekziloksi benzen boronik asit'in (**10c**) FT-IR spektrumu



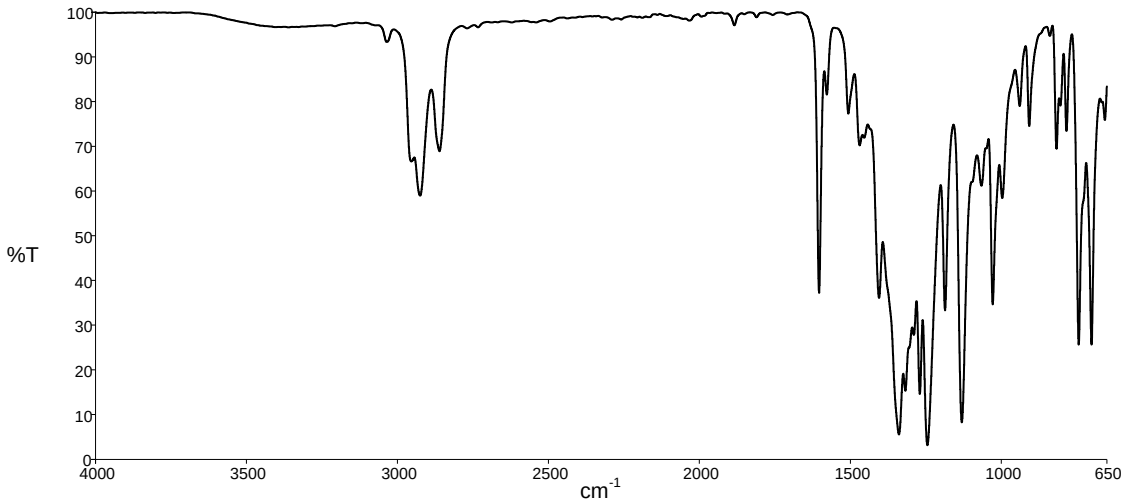
EK-35. 3-Floro-4-oktiloksi benzen boronik asit'in (**10d**) ^{1}H NMR spektrumu



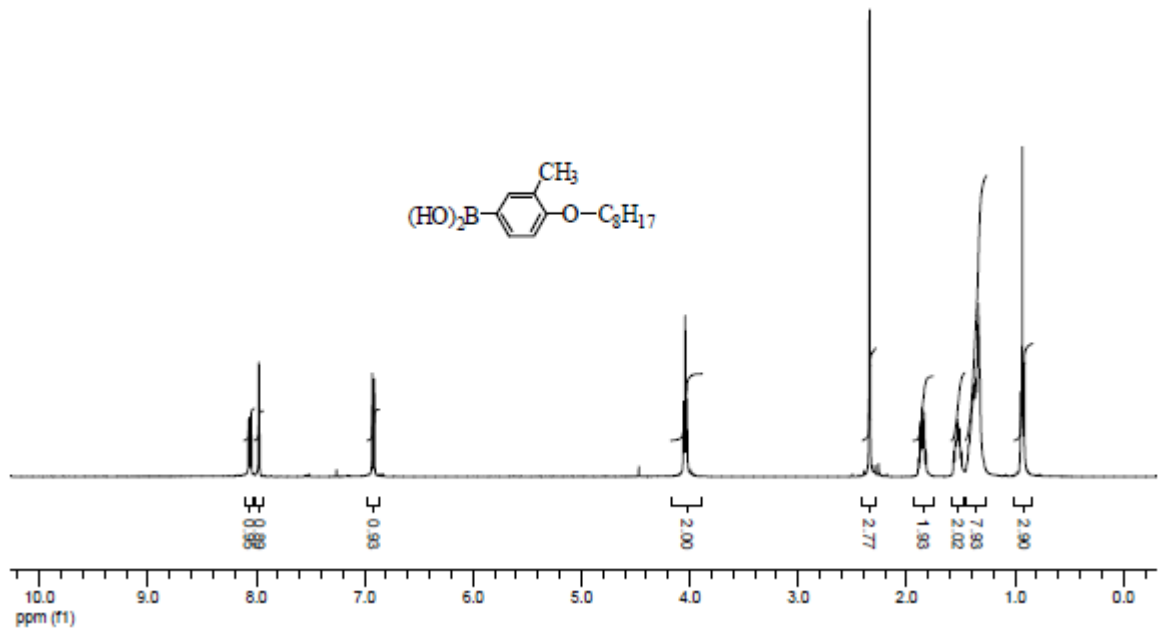
EK-36. 3-Floro-4-oktiloksi benzen boronik asit'in (**10d**) FT-IR spektrumu



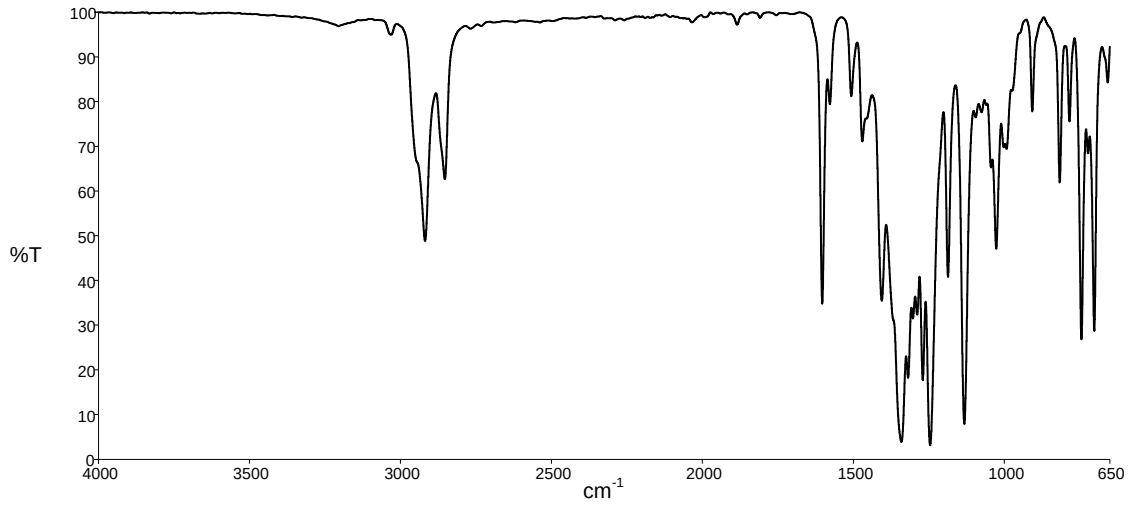
EK-37. 3-Metil-4-hekziloksi benzen boronik asit'in (**10e**) ^{1}H NMR spektrumu



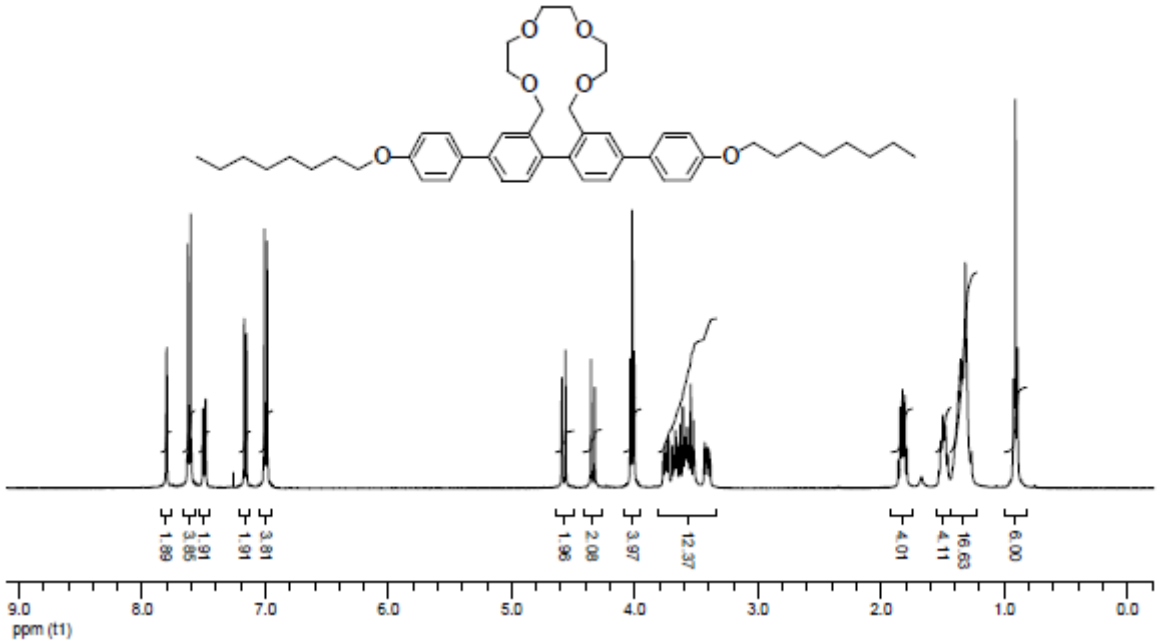
EK-38. 3-Metil-4-hekziloksi benzen boronik asit'in (**10e**) FT-IR spektrumu



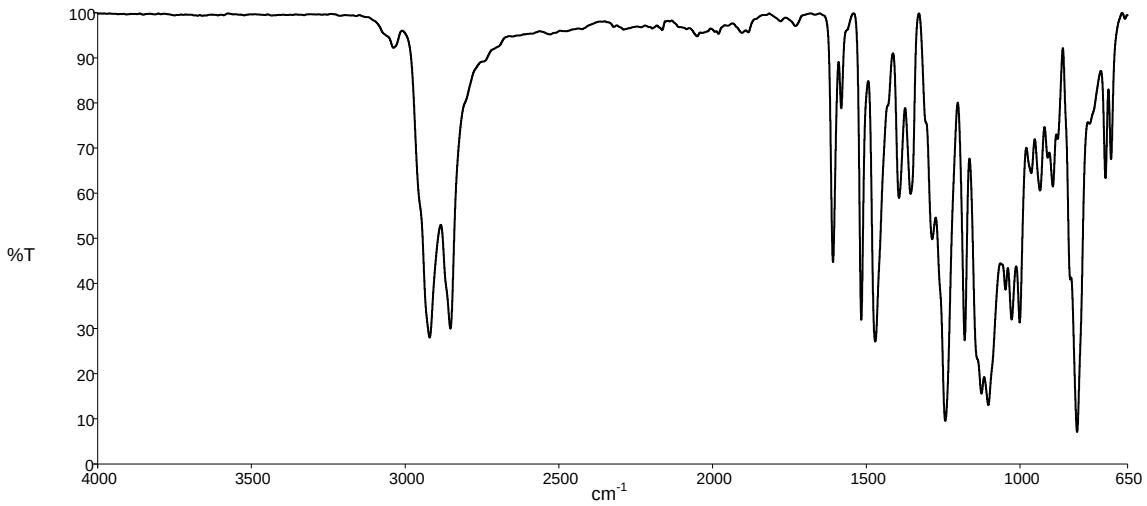
EK-39. 3-Metil-4-oktiloksi benzen boronik asit'in (**10f**) ^{1}H NMR spektrumu



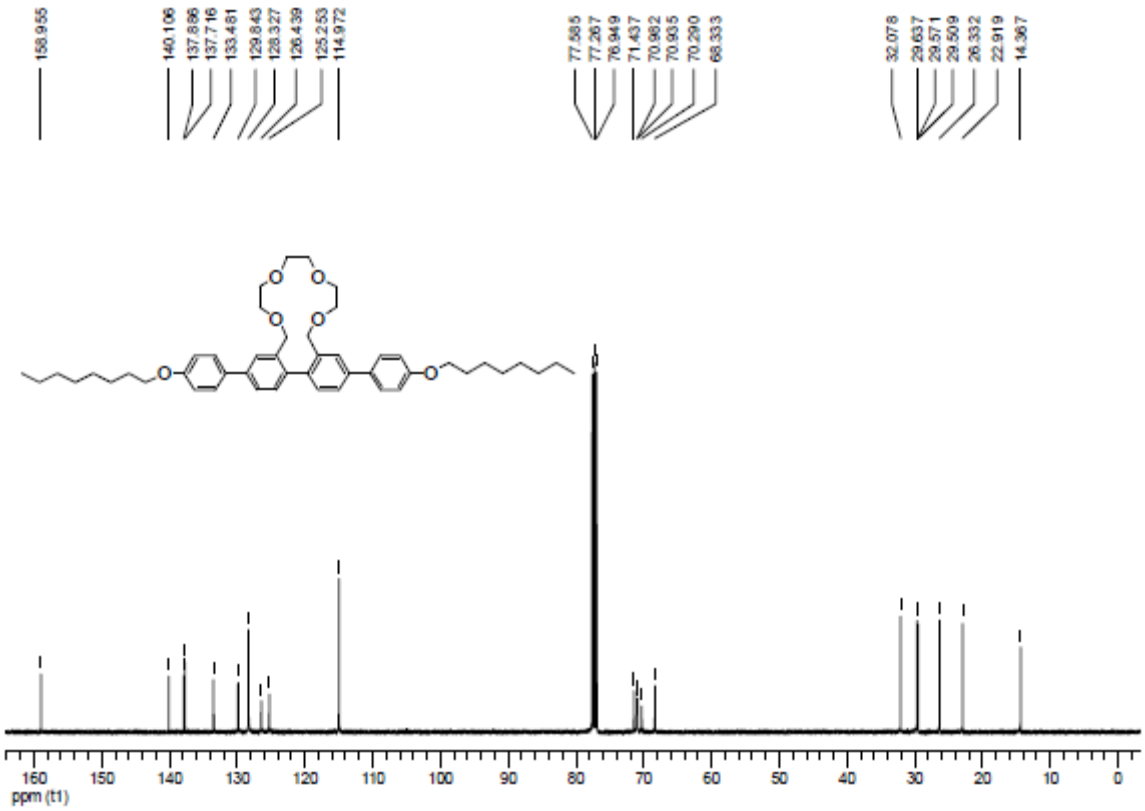
EK-40. 3-Metil-4-oktiloksi benzen boronik asit'in (**10f**) FT-IR spektrumu



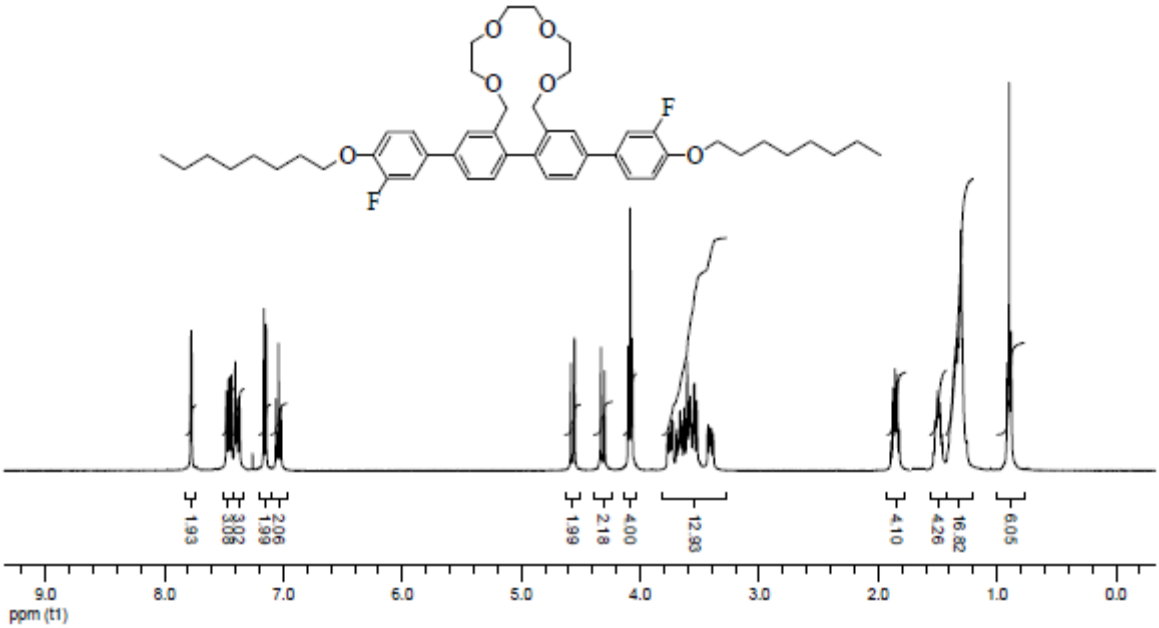
EK-41. 4,4’-Bis(4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4’ün (**11a**) ^{1}H NMR spektrumu



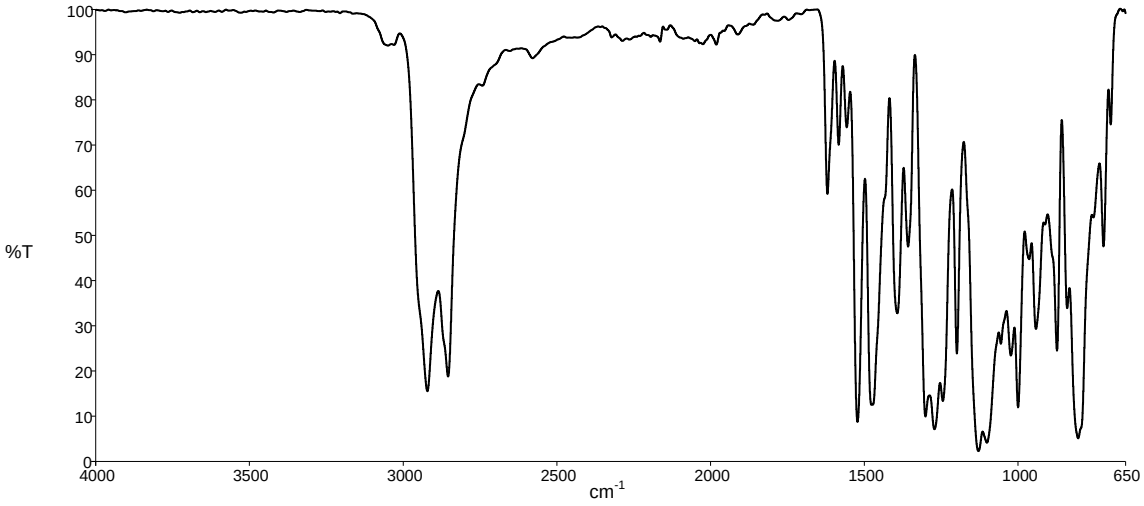
EK-42. 4,4’-Bis(4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4’ün (**11a**) FT-IR spektrumu



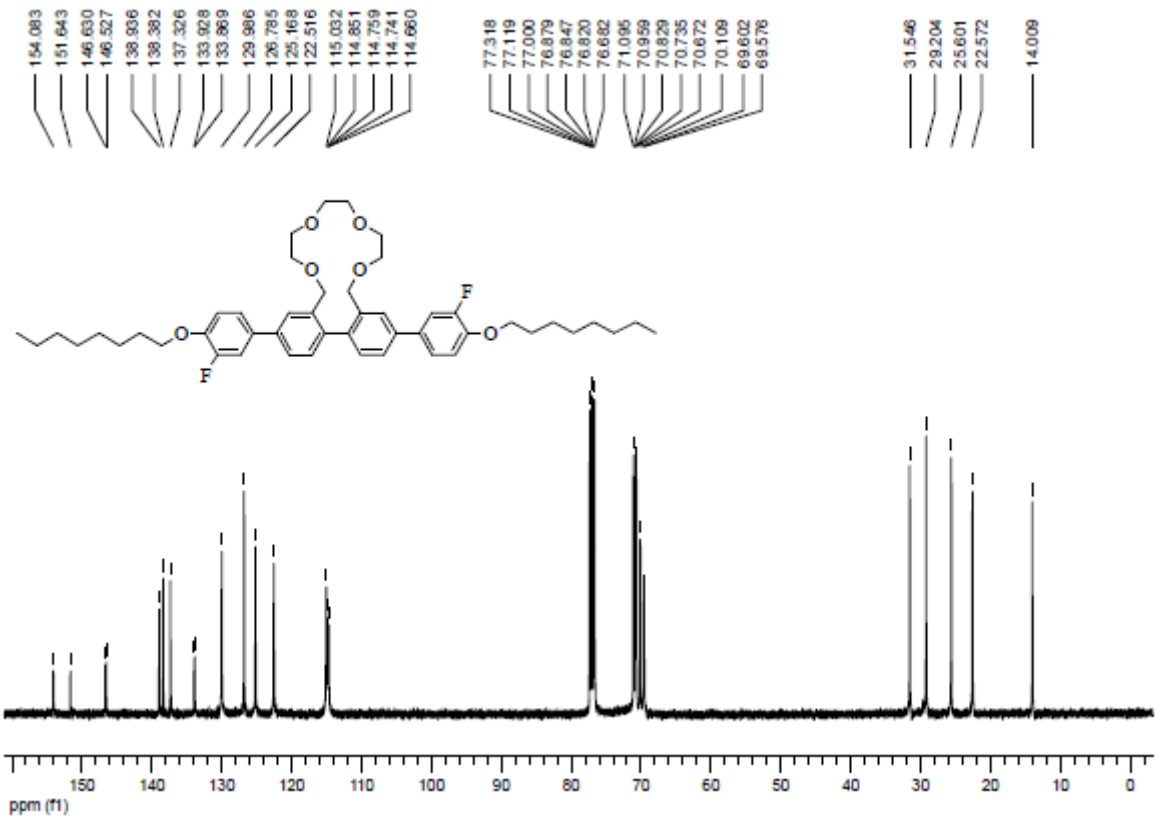
EK-43. 4,4’-Bis(4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4’ün (**11a**) ^{13}C NMR spektrumu



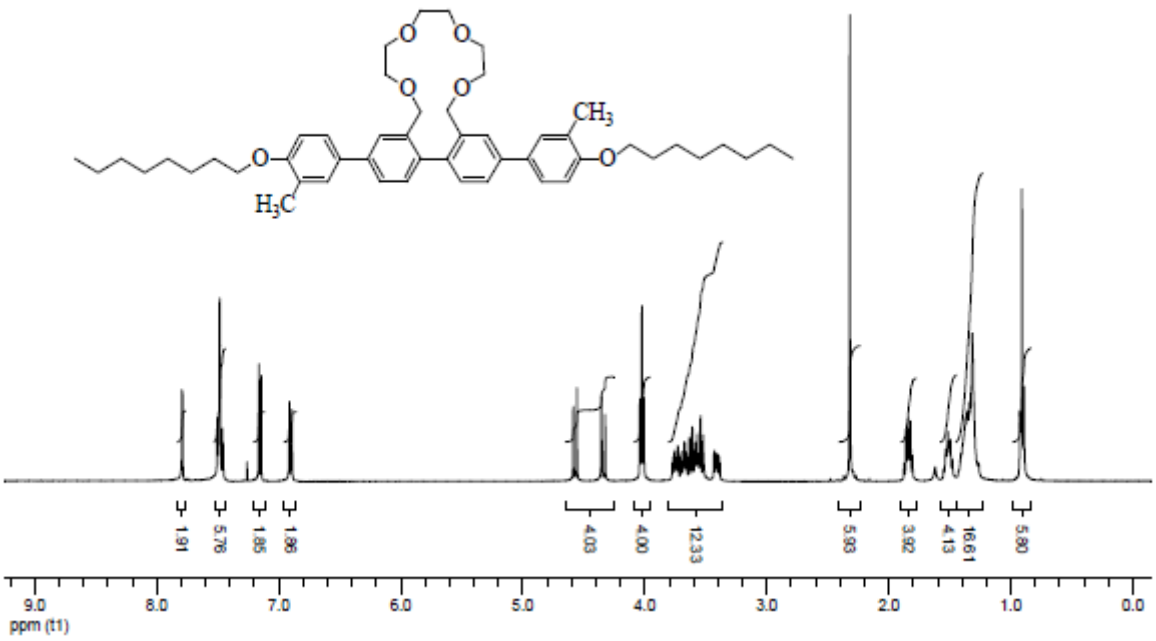
EK 44. 4,4’-Bis(3-floro-4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4’ün (**11b**) ^{1}H NMR spektrumu



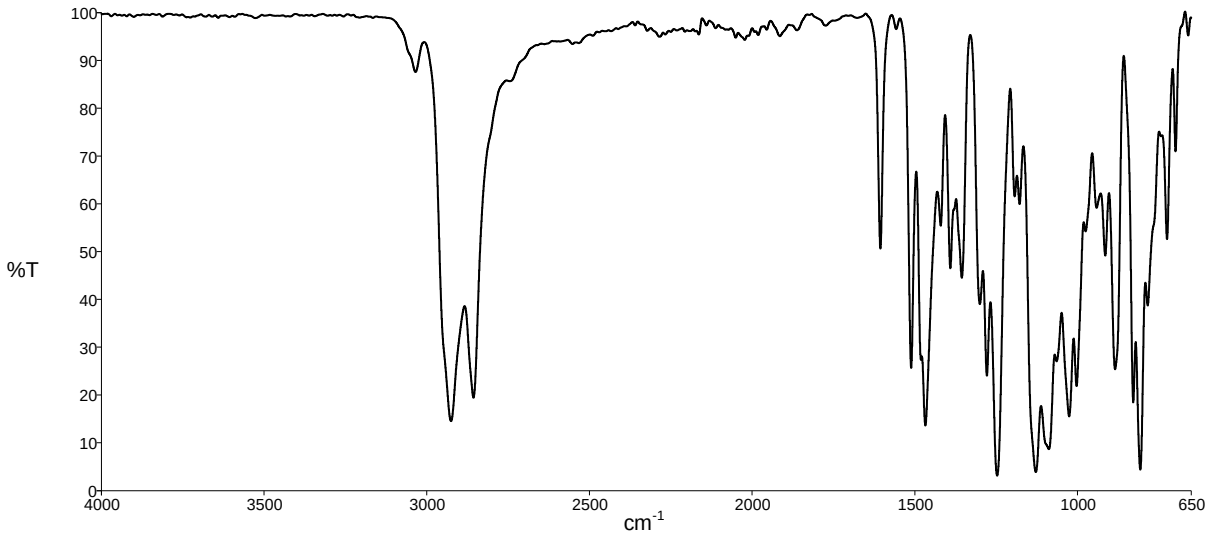
EK 45. 4,4’-Bis(3-floro-4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4’ün (**11b**) FT-IR spektrumu



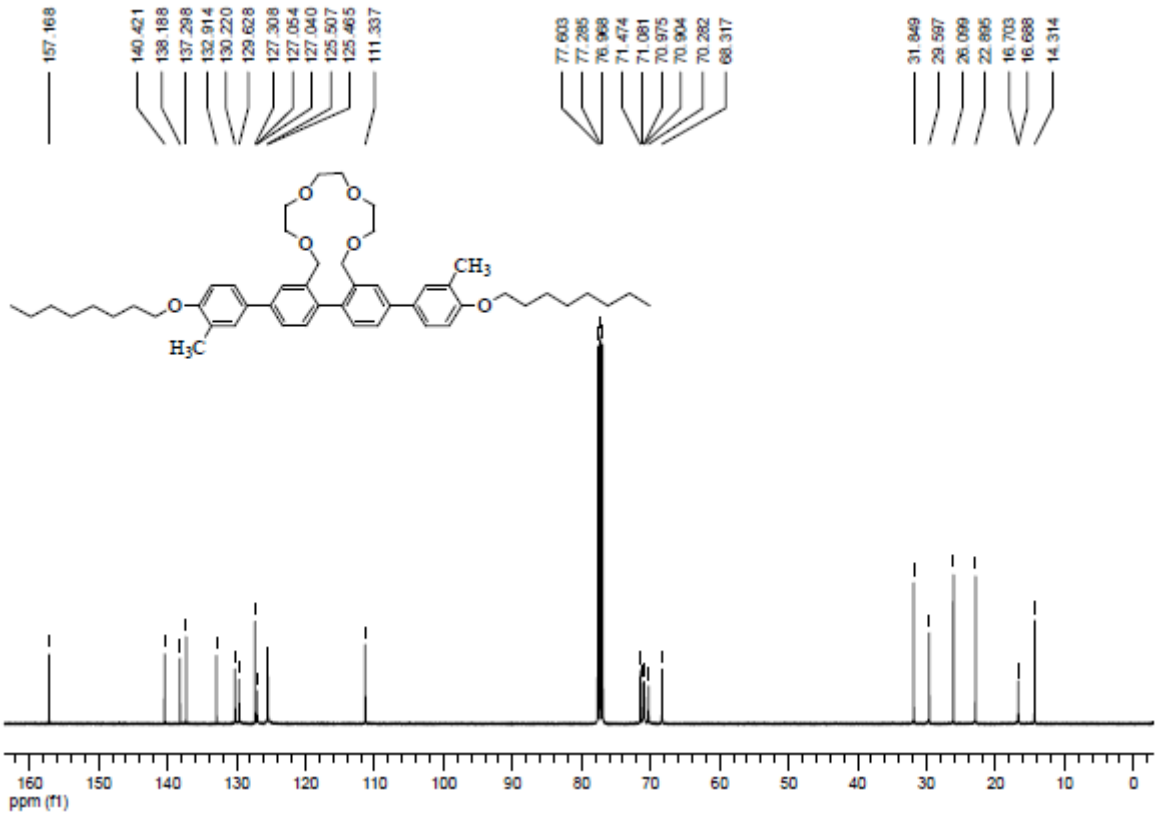
EK 46. 4,4’-Bis(3-floro-4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4’ün (**11b**) ^{13}C NMR spektrumu



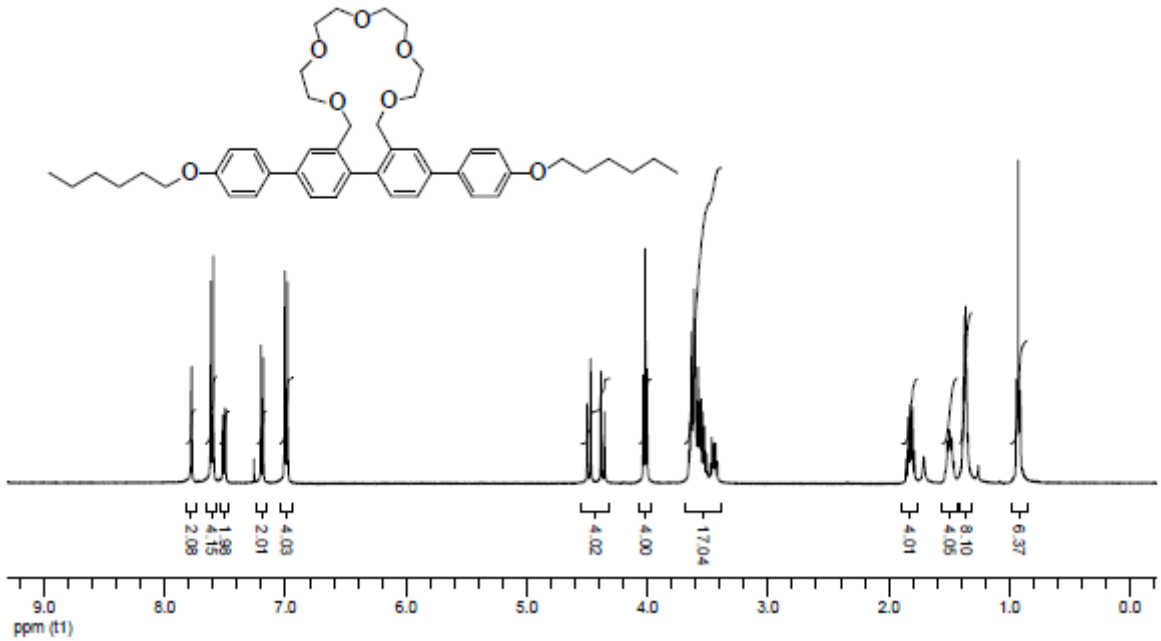
EK 47. 4,4’-Bis(3-metil-4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4’ün (**11c**) ^{1}H NMR spektrumu



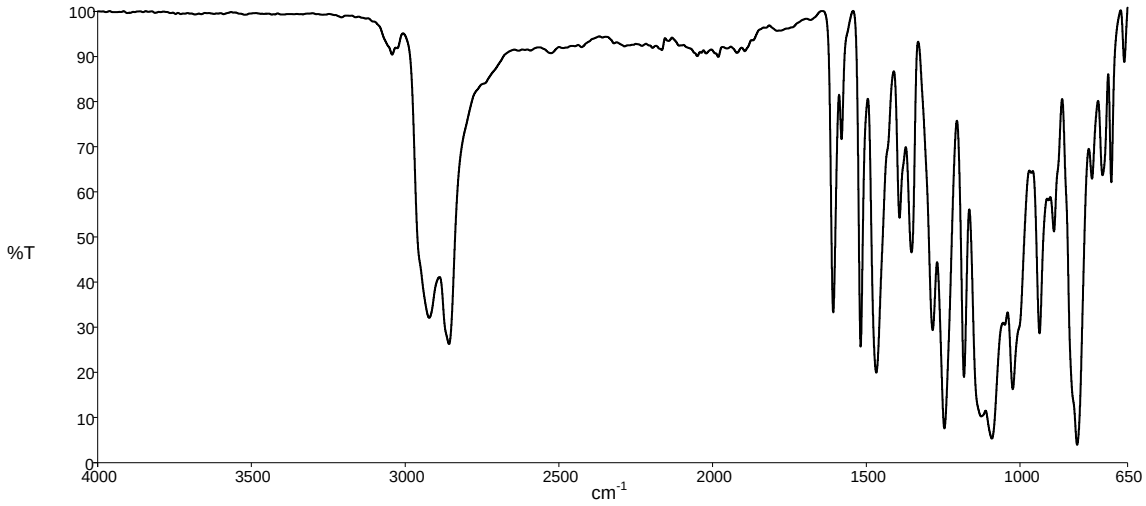
EK 48. 4,4’-Bis(3-metil-4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4’ün (**11c**) FT-IR spektrumu



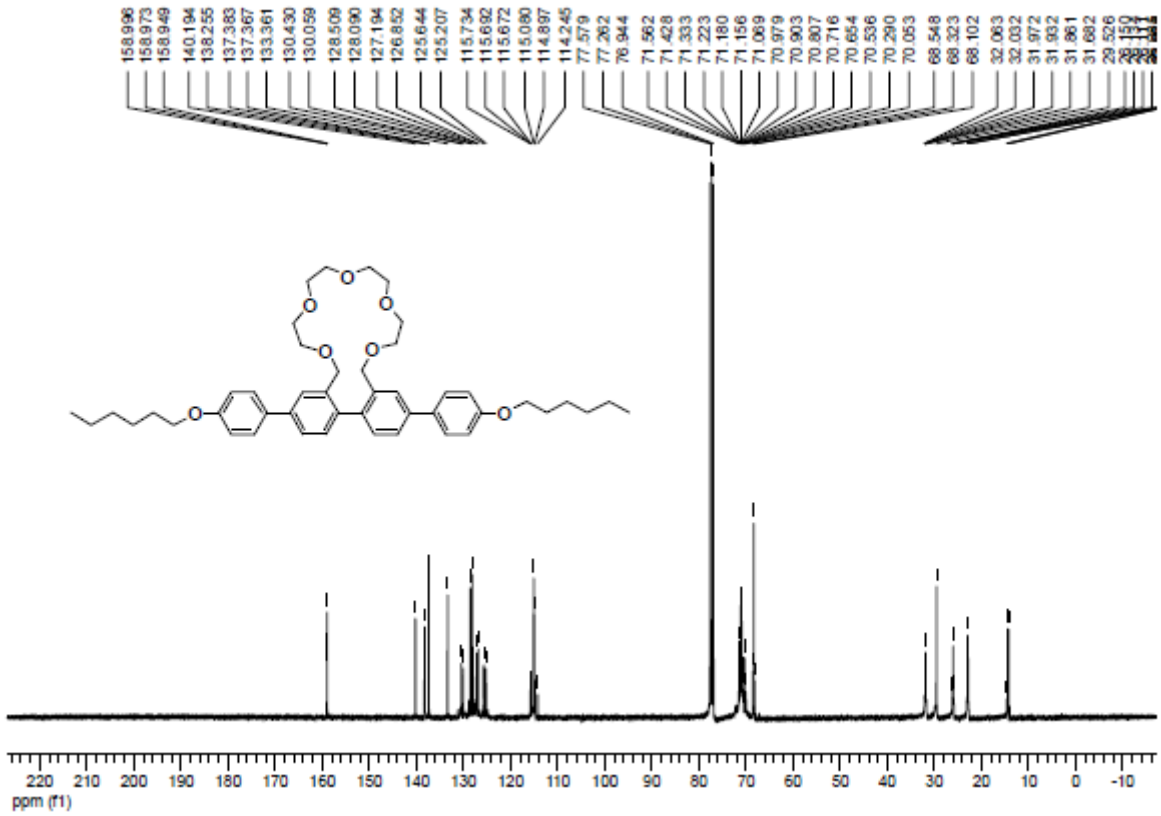
EK 49. 4,4’-Bis(3-metil-4-oktiloksifenil)-2,2'-bifeno-16-crown-4’ün (**11c**) ^{13}C NMR spektrumu



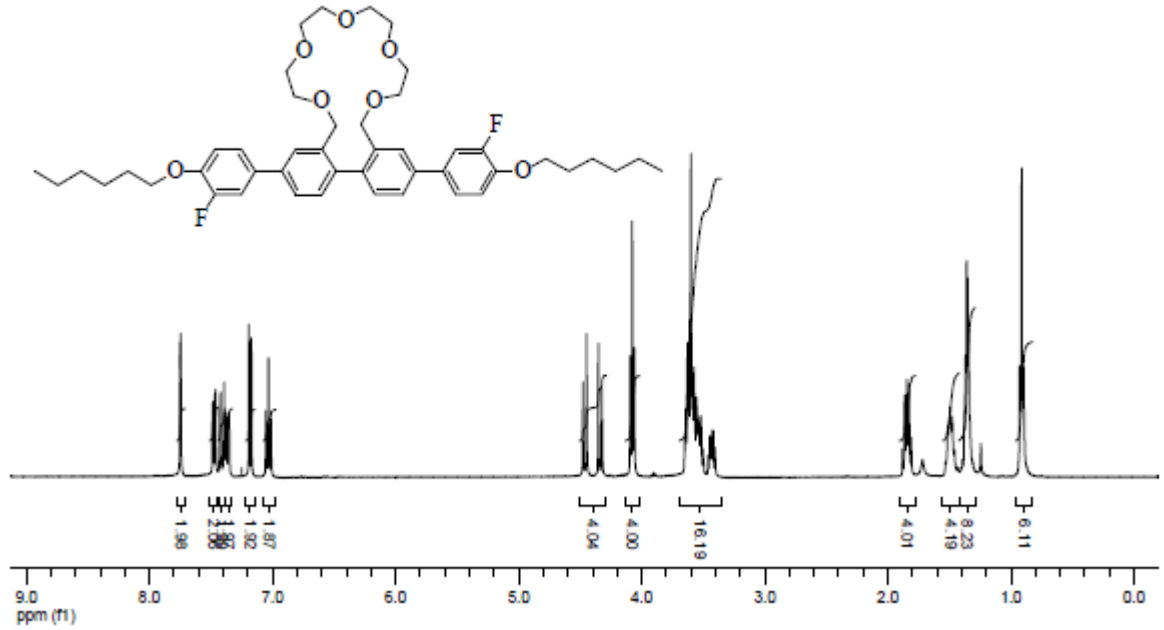
EK 50. 4,4’-Bis(4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5’in (**11d**) ^{1}H NMR spektrumu



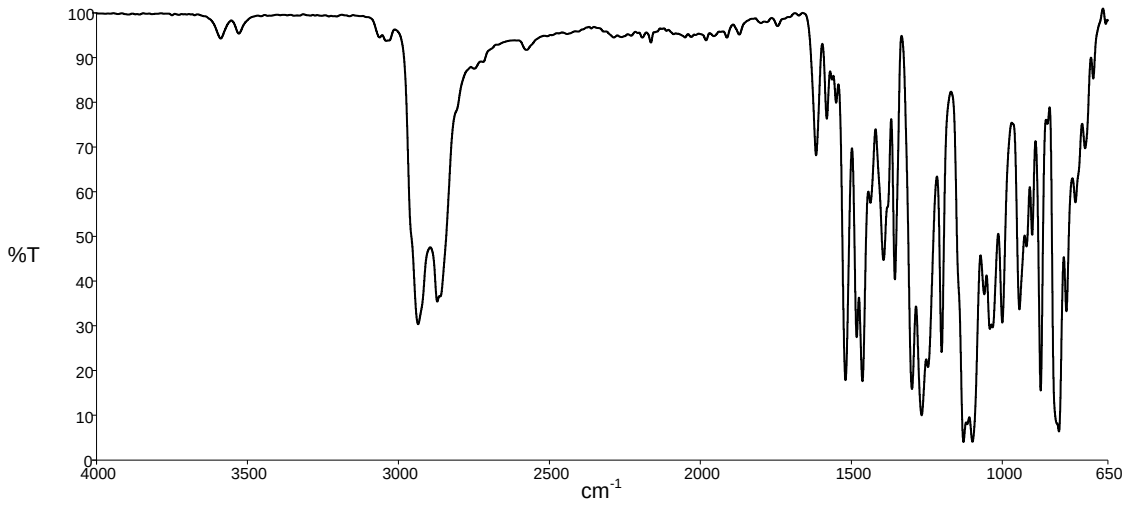
EK 51. 4,4’-Bis(4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5’in (**11d**) FT-IR spektrumu



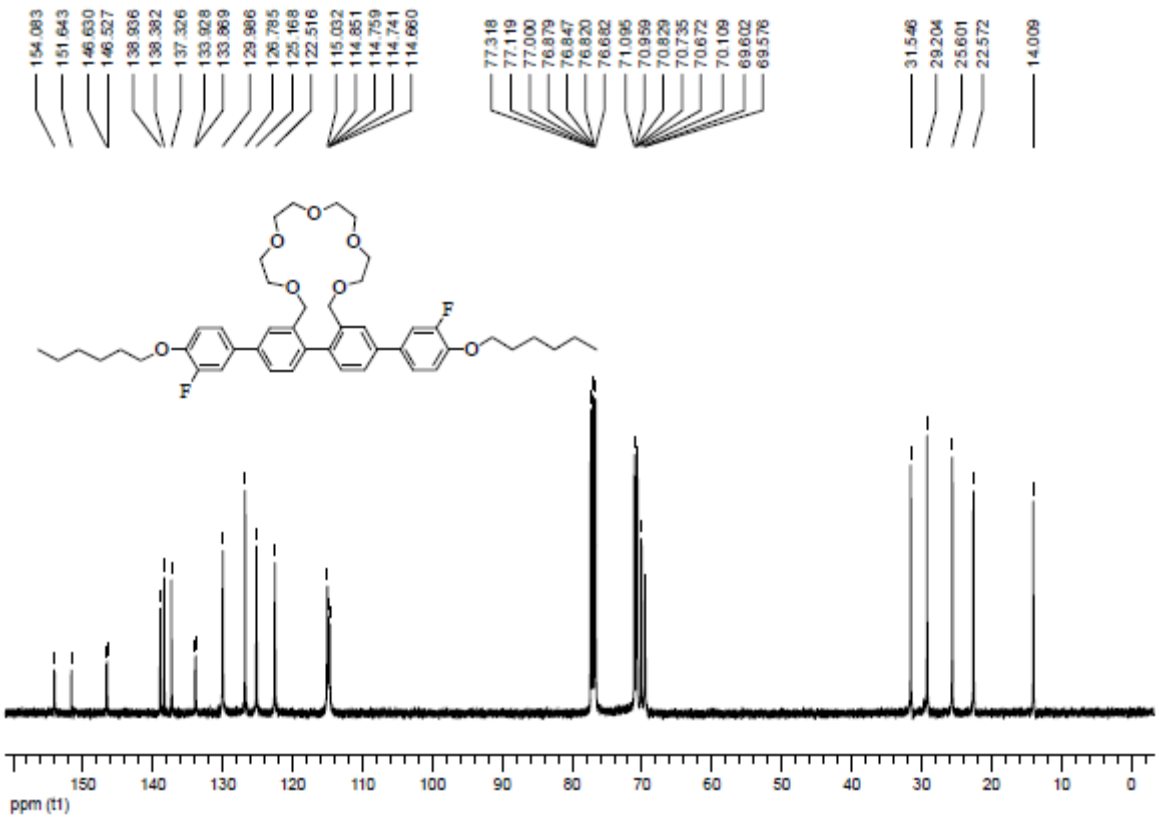
EK 52. 4,4’-Bis(4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5’in (**11d**) ^{13}C NMR spektrumu



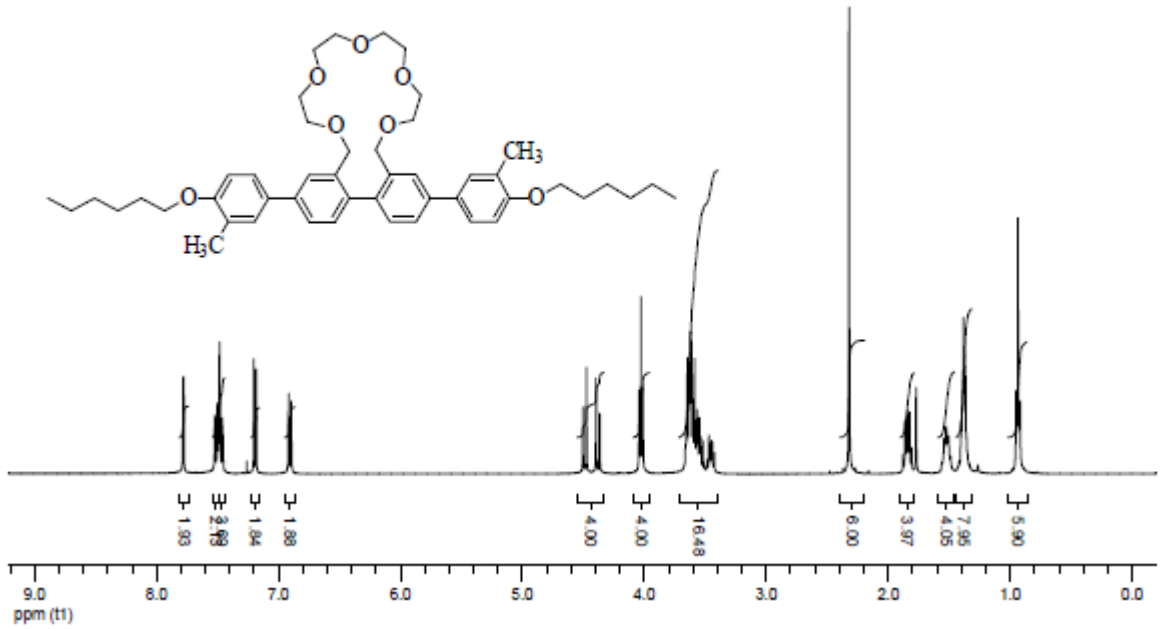
EK 53. 4,4'-Bis(3-floro-4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5'in (**11e**) ^{1}H NMR spektrumu



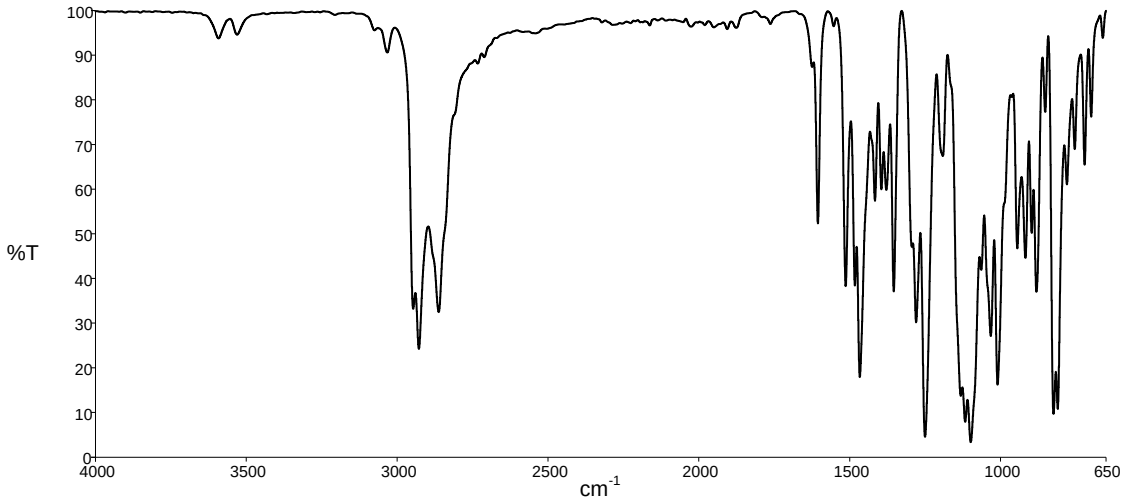
EK 54. 4,4'-Bis(3-floro-4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5'in (**11e**) FT-IR spektrumu



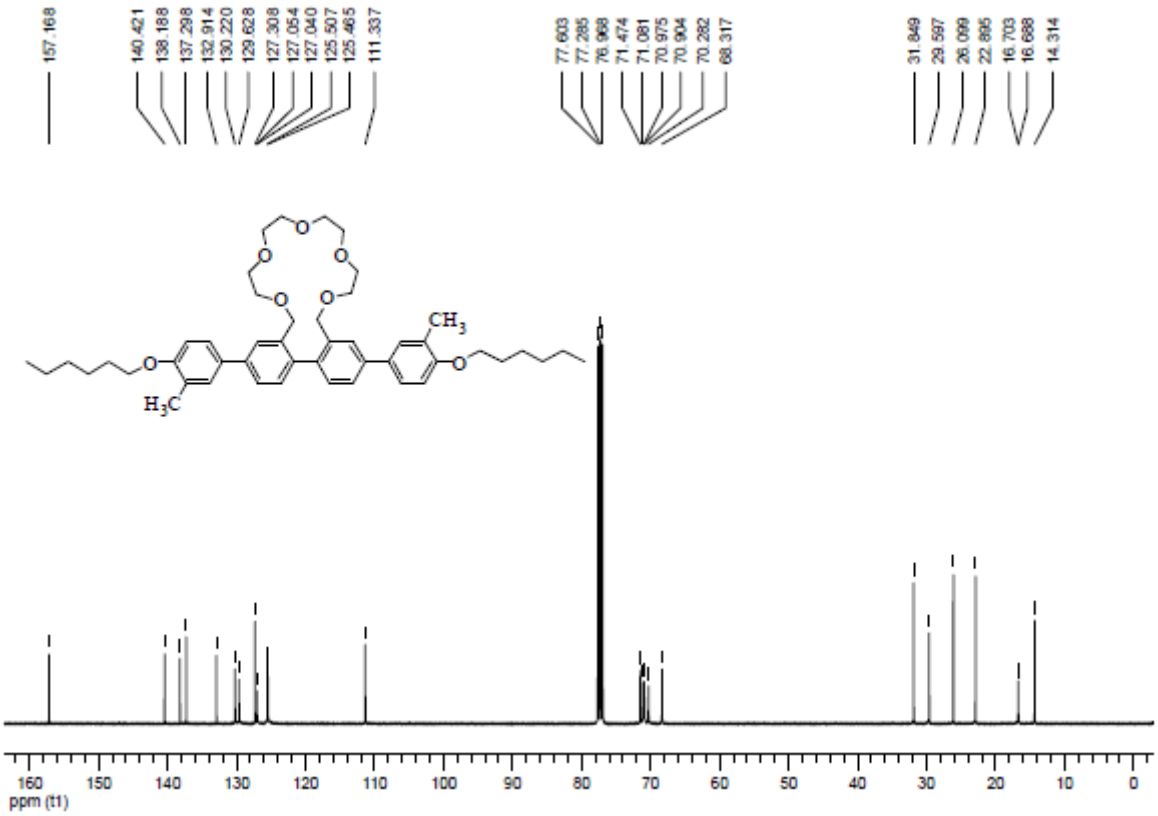
EK 55. 4,4’-Bis(3-floro-4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5’in (**11e**) ^{13}C NMR spektrumu



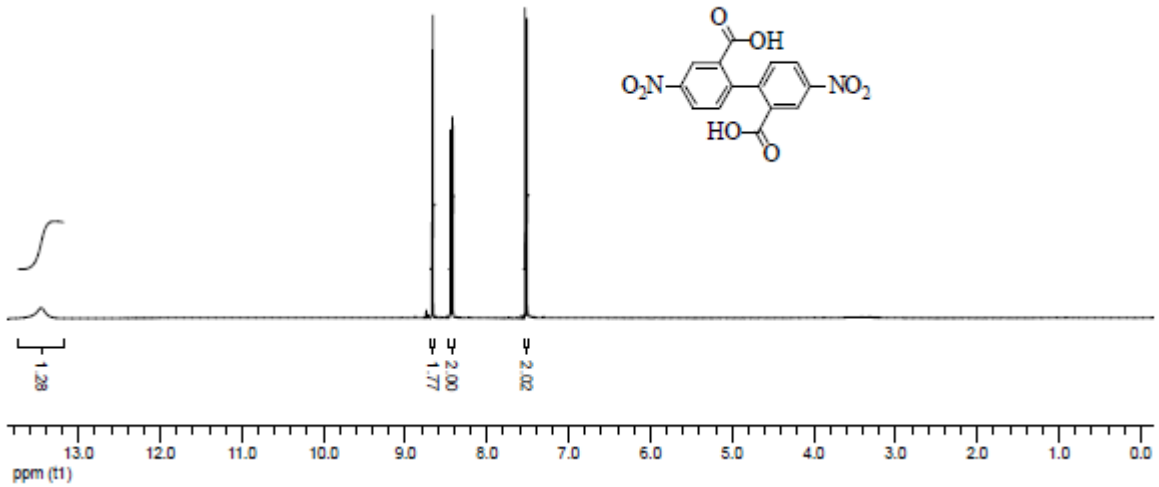
EK 56. 4,4'-Bis(3-metil-4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5'in (**11f**) ^{1}H NMR spektrumu



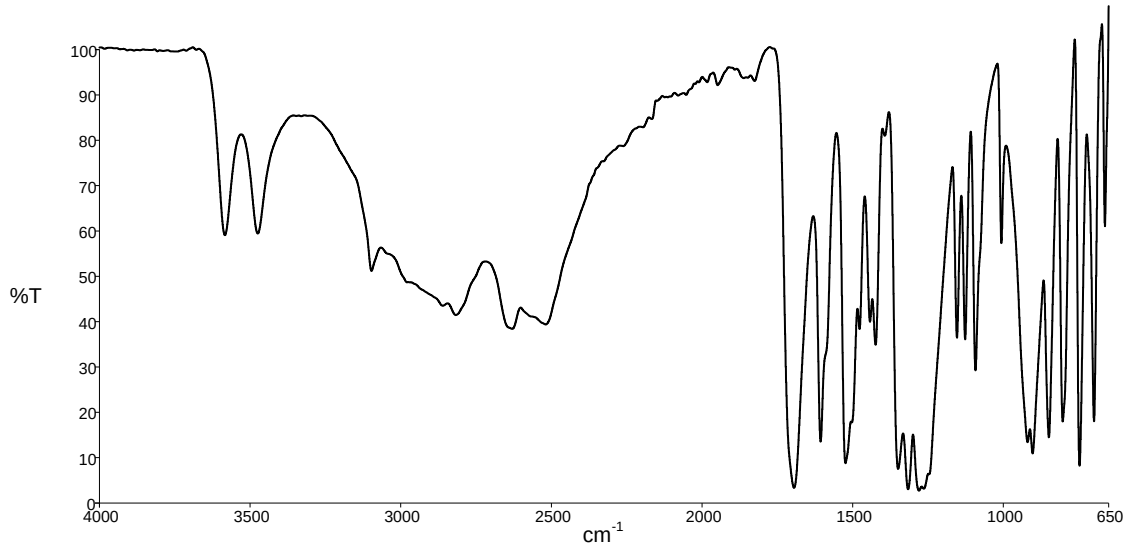
EK 57. 4,4'-Bis(3-metil-4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5'in (**11f**) FT-IR spektrumu



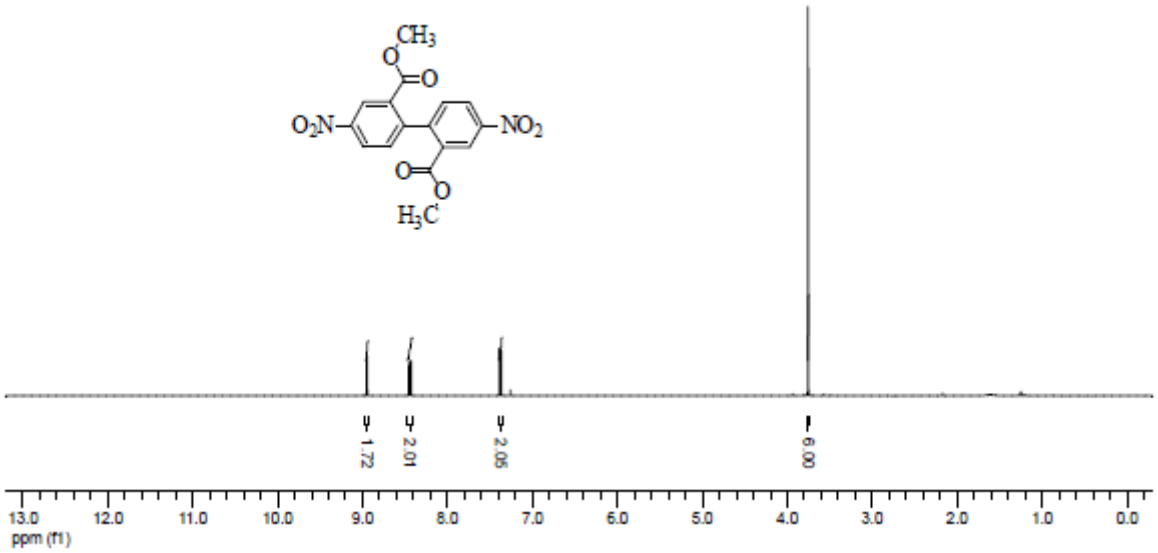
EK 58. 4,4’-Bis(3-metil-4-hekziloksifenil)-2,2'-bifeno-19-crown-5’in (**11f**) ^{13}C NMR spektrumu



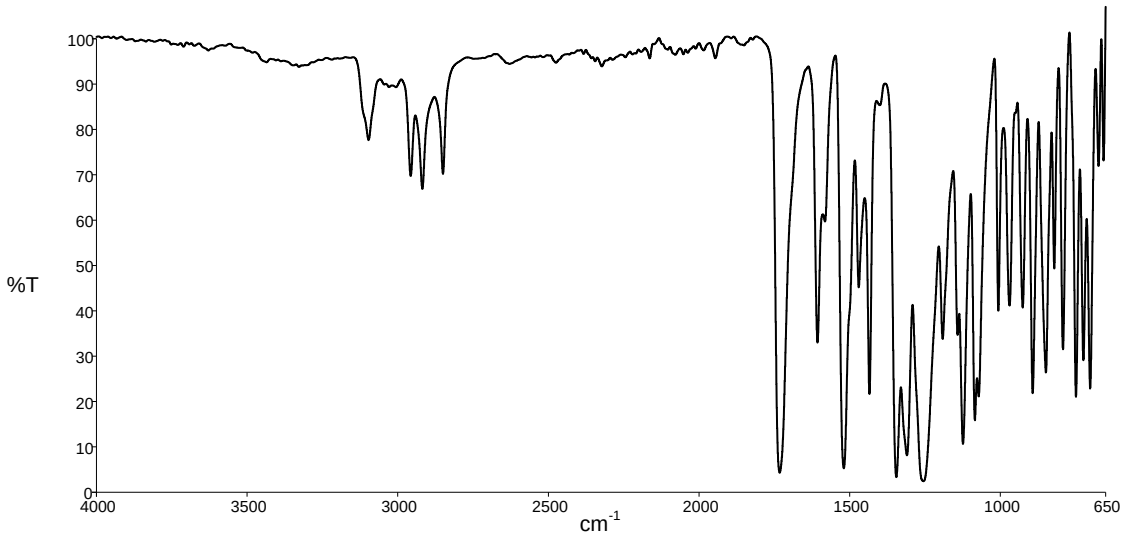
EK 59. 4,4'-Dinitro-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil'in (**12**) ^{1}H NMR spektrumu



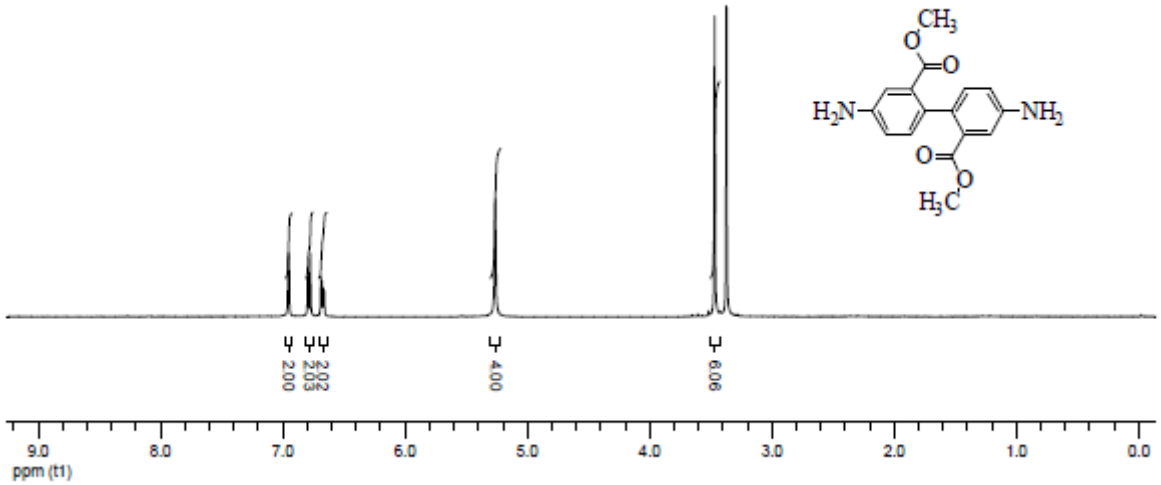
EK 60. 4,4'-Dinitro-2,2'-dikarboksi-1,1'-bifenil'in (**12**) FT-IR spektrumu



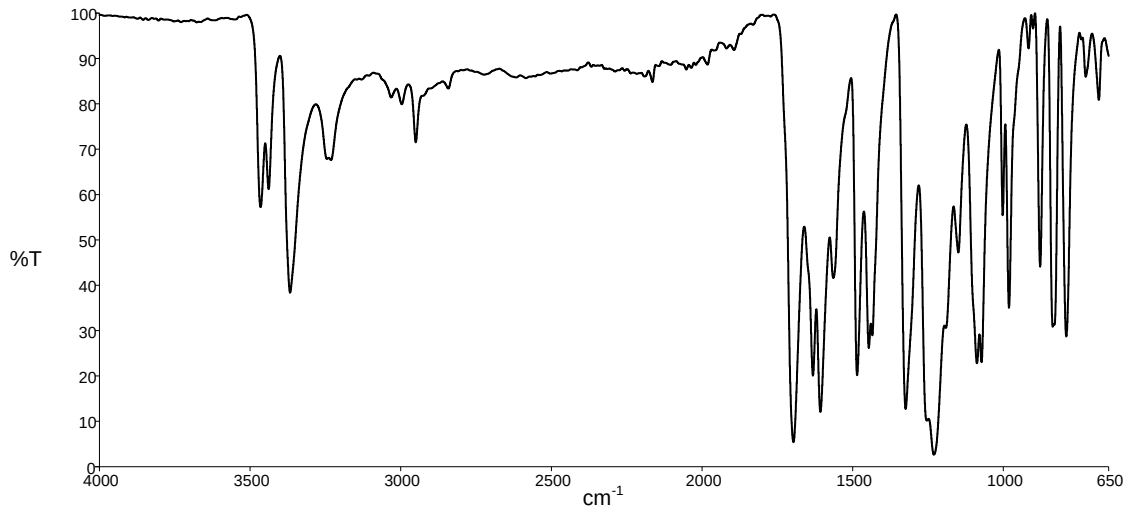
EK 61 4,4'-Dinitro-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**13**) ^{1}H NMR spektrumu



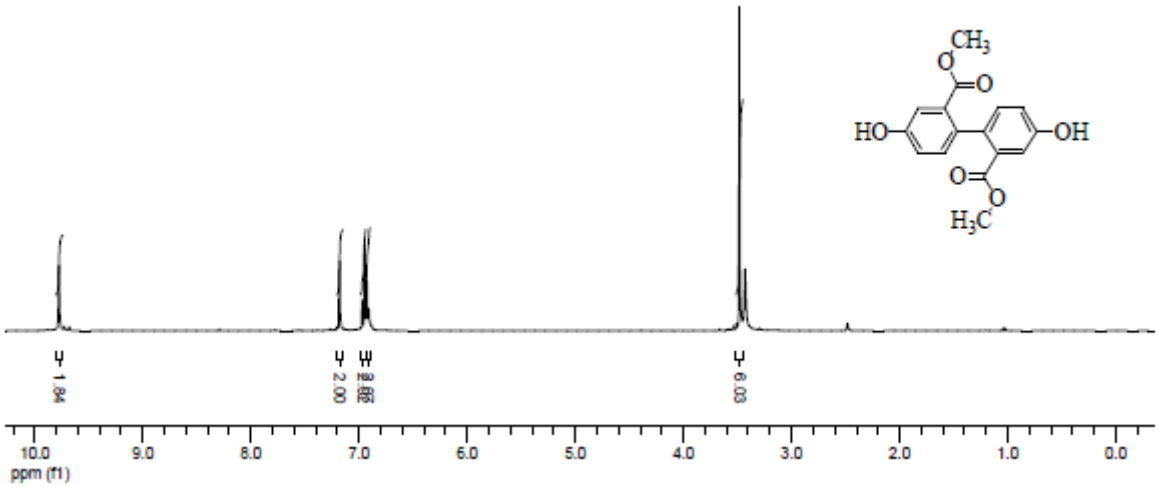
EK 62. 4,4'-Dinitro-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**13**) FT-IR spektrumu



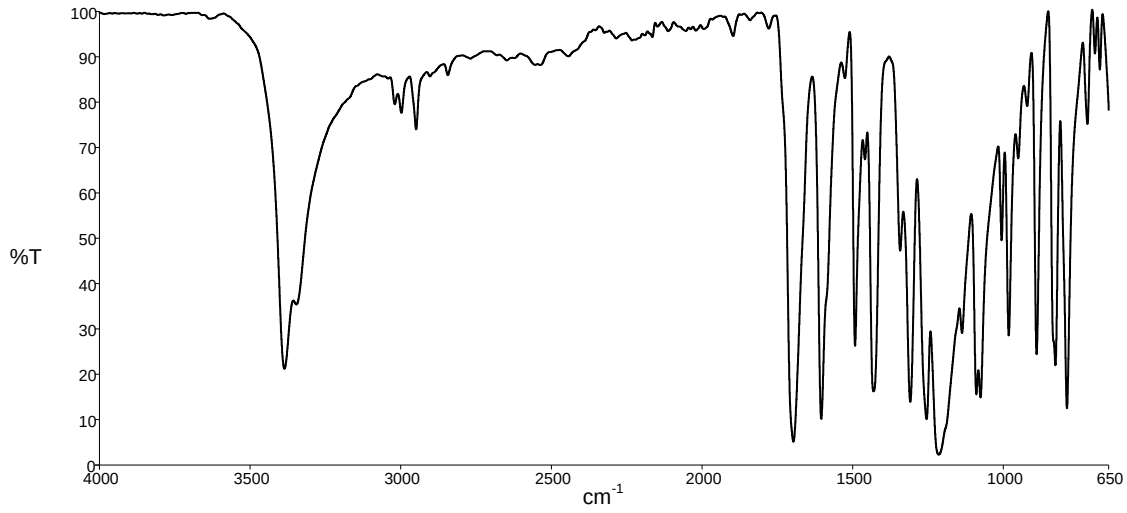
EK 63. 4,4'-Diamino-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**14**) ^{1}H NMR spektrumu



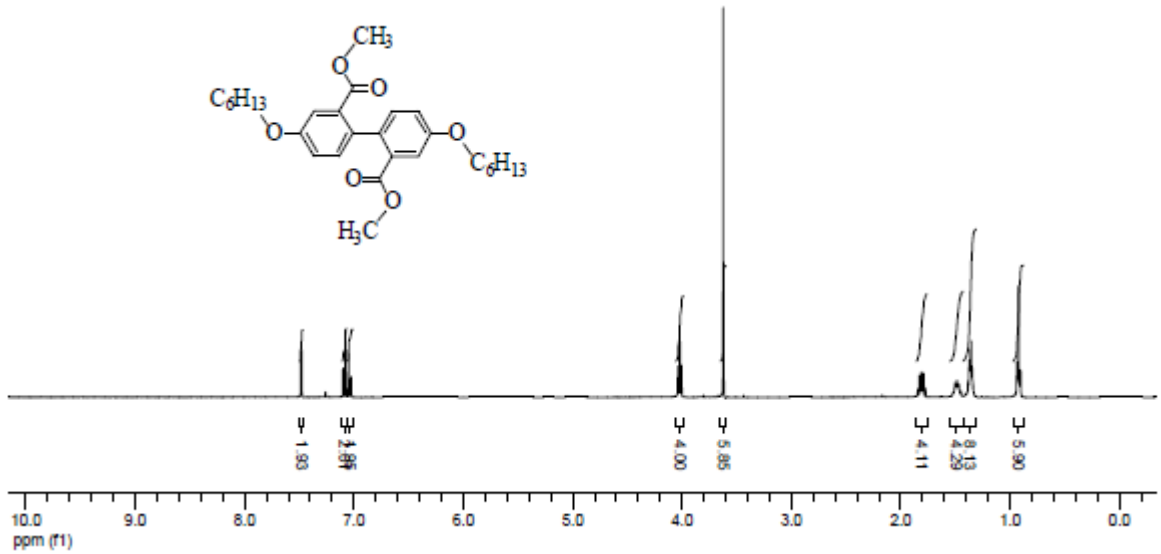
EK 64. 4,4'-Diamino-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**14**) FT-IR spektrumu



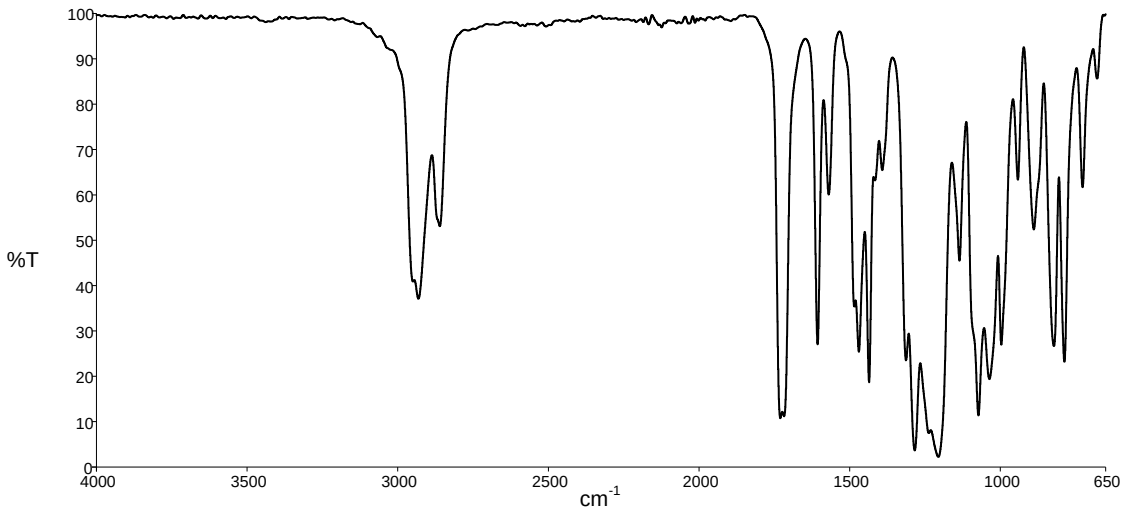
EK 65. 4,4'-Dihidroksi-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**15**) ^{1}H NMR spektrumu



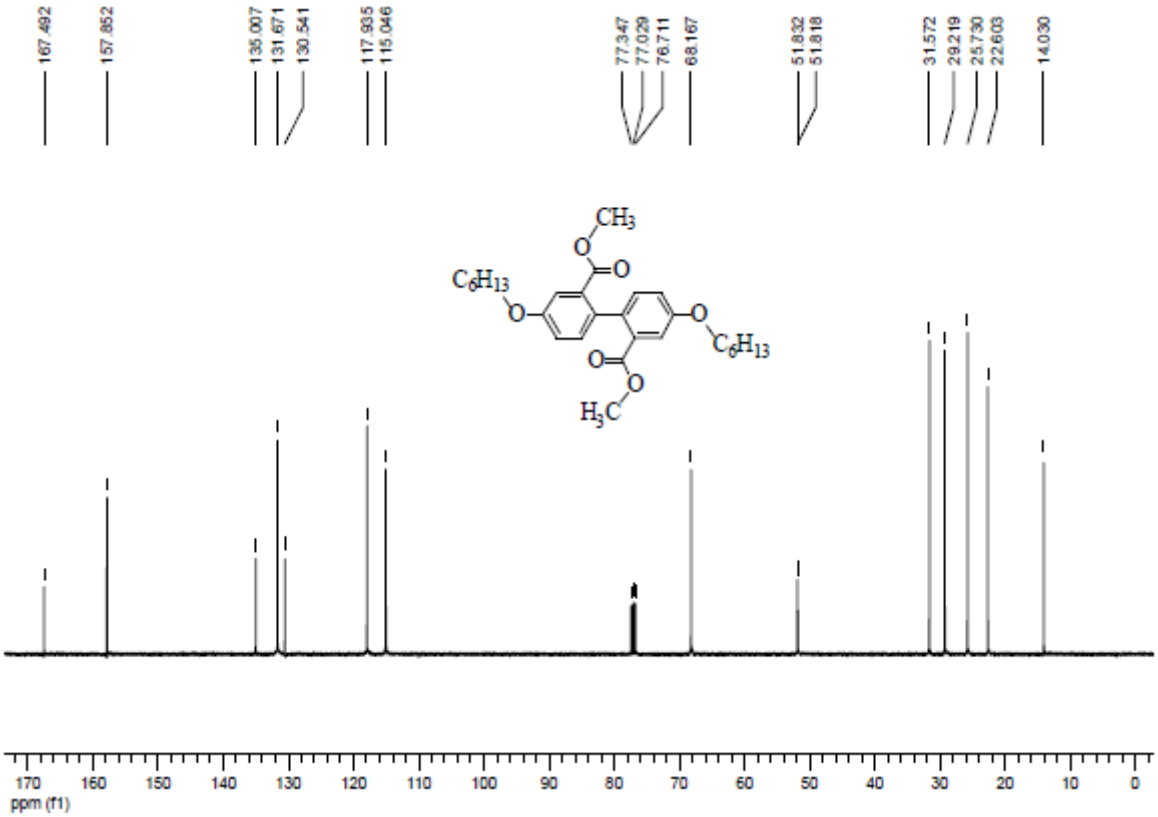
EK 66. 4,4'-Dihidroksi-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**15**) FT-IR spektrumu



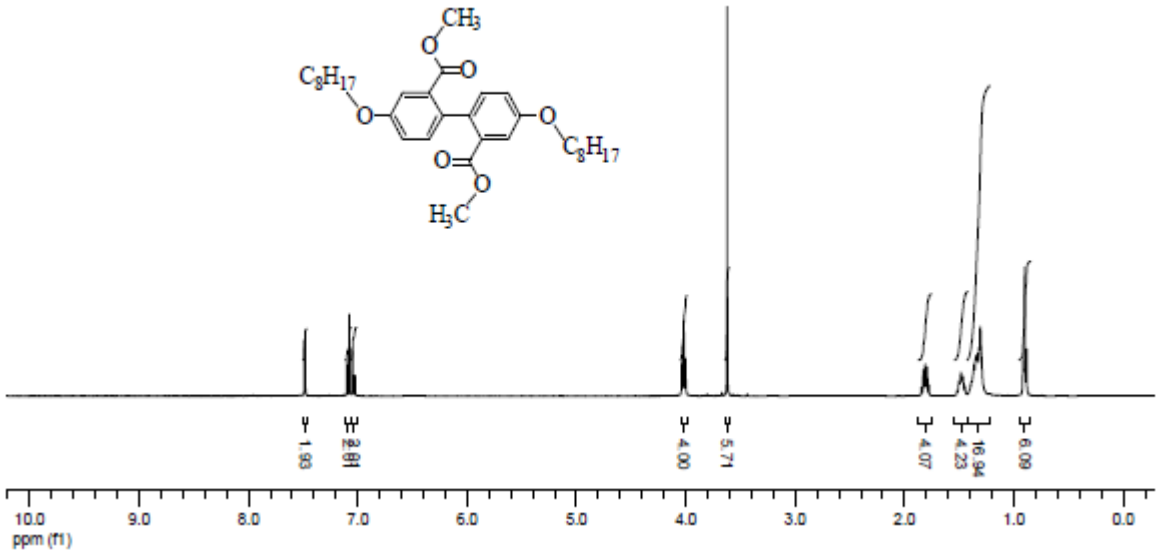
EK 67. 4,4'-bis(hekziloksi)-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**16a**) ^{1}H NMR spektrumu



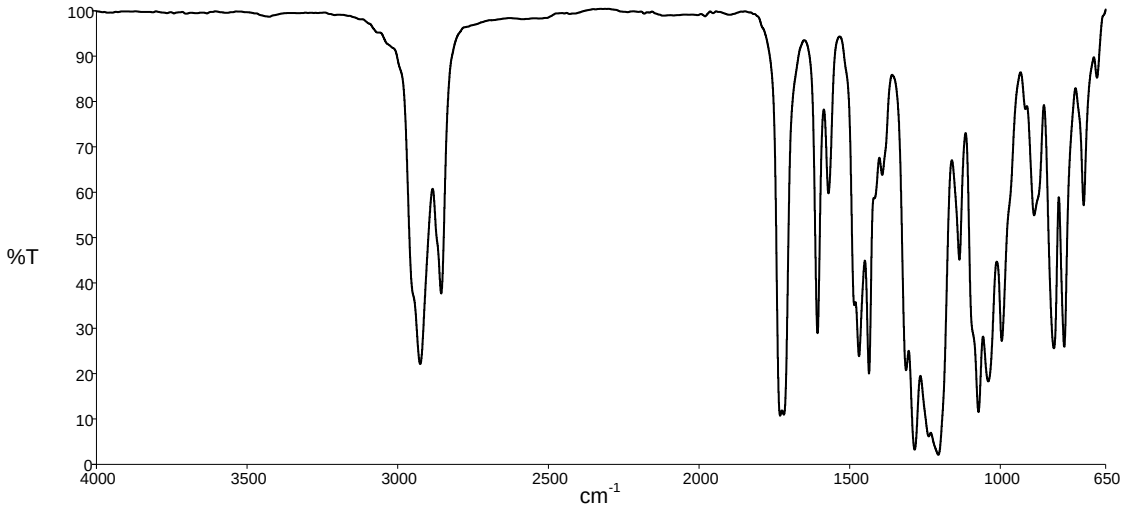
EK 68. 4,4'-bis(hekziloksi)-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**16a**) FT-IR spektrumu



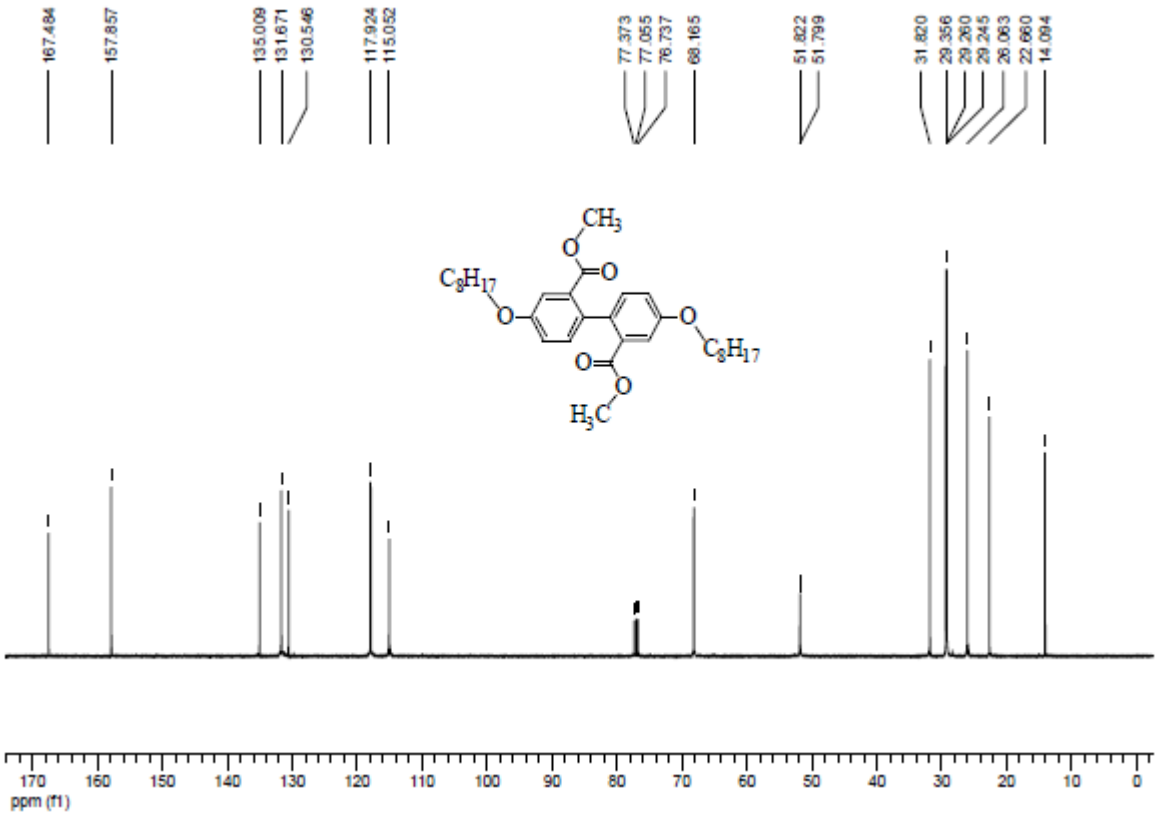
EK 69. 4,4'-bis(hekziloksi)-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**16a**) ^{13}C NMR spektrumu



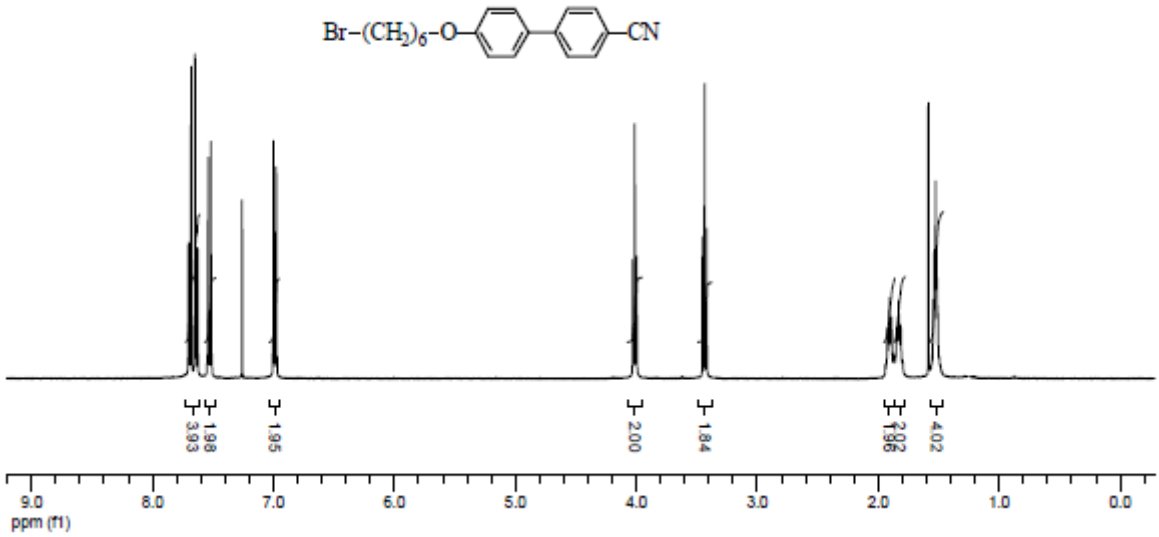
EK 70. 4,4'-bis(oktiloksi)-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**16b**) ^{1}H NMR spektrumu



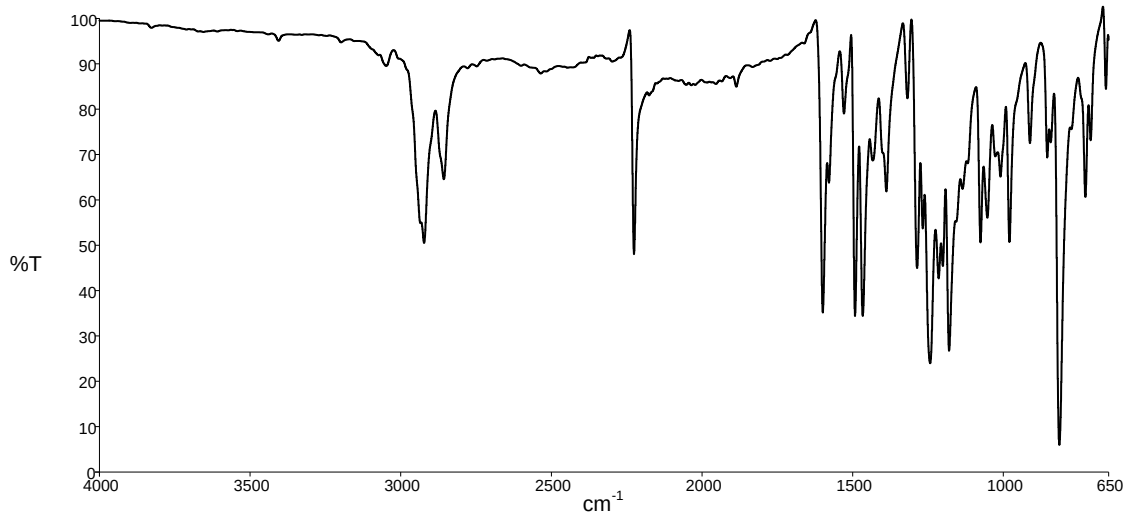
EK 71. 4,4'-bis(oktiloksi)-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**16b**) FT-IR spektrumu



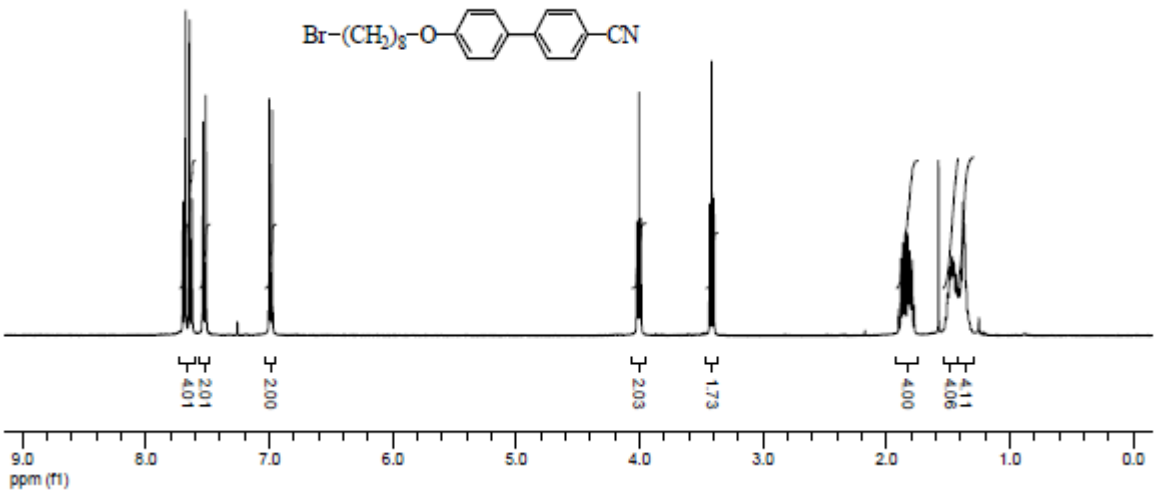
EK 72. 4,4'-bis(oktiloksi)-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**16b**) ^{13}C NMR spektrumu



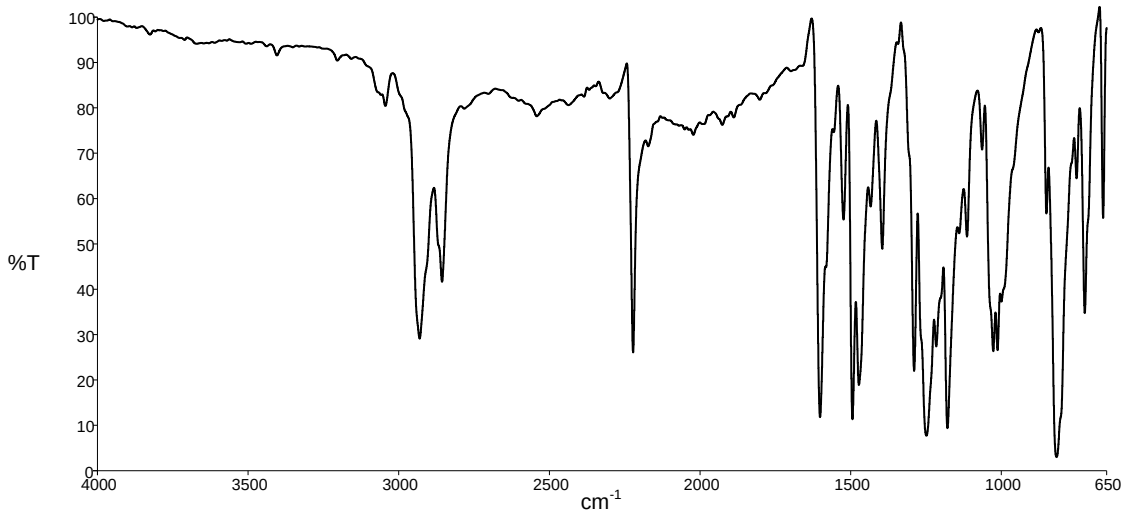
EK 73. 4'-[(6-bromohekzil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril'in (**17a**) ^{1}H NMR spektrumu



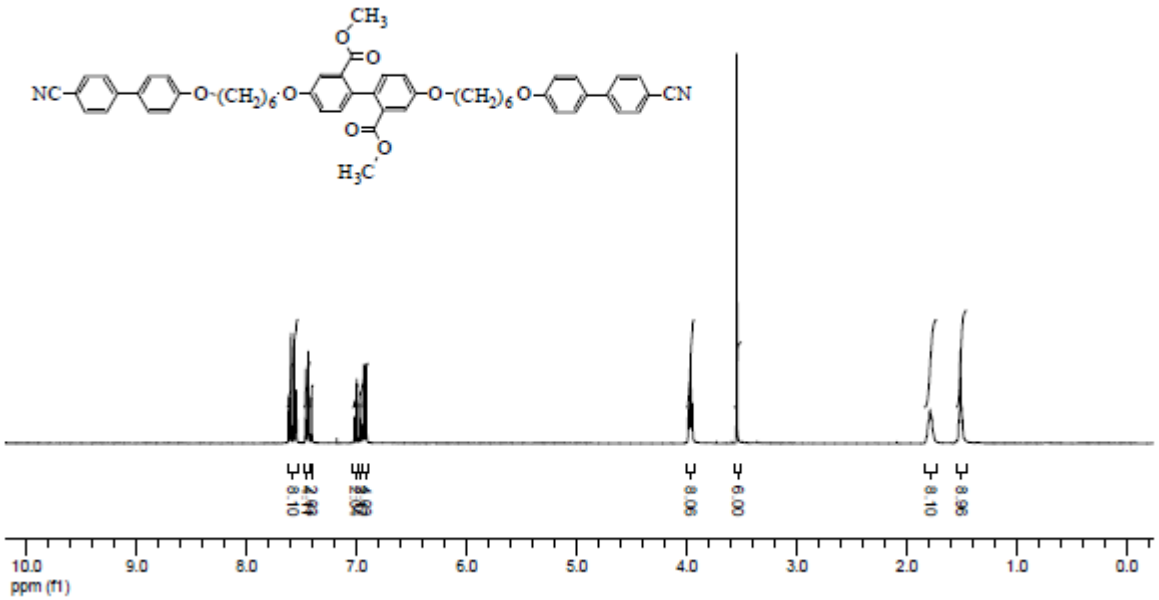
EK 74. 4'-[(6-bromohekzil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril'in (**17a**) FT-IR spektrumu



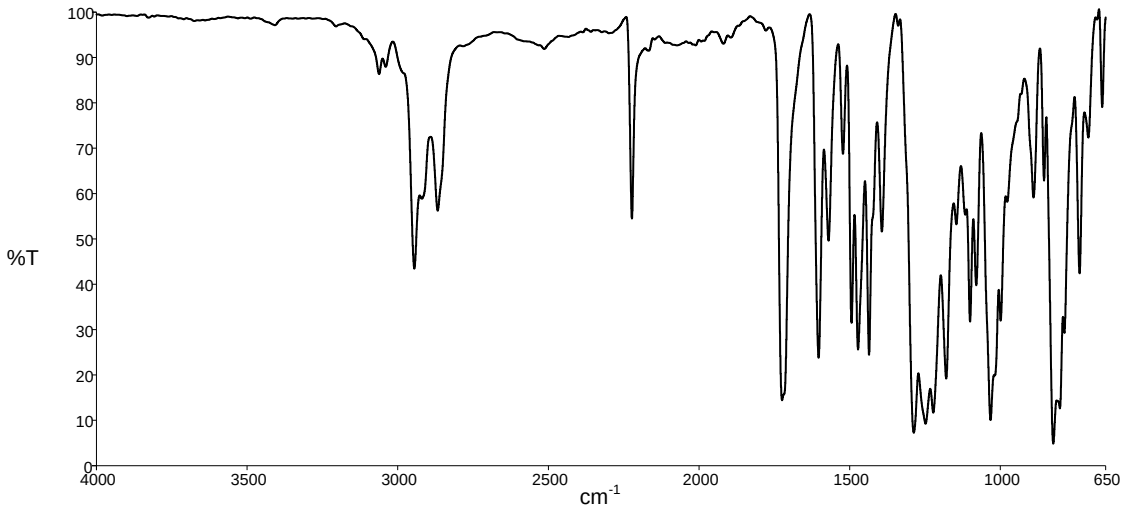
EK 75. 4'-[(8-bromooktil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril'in (**17b**) ^{1}H NMR spektrumu



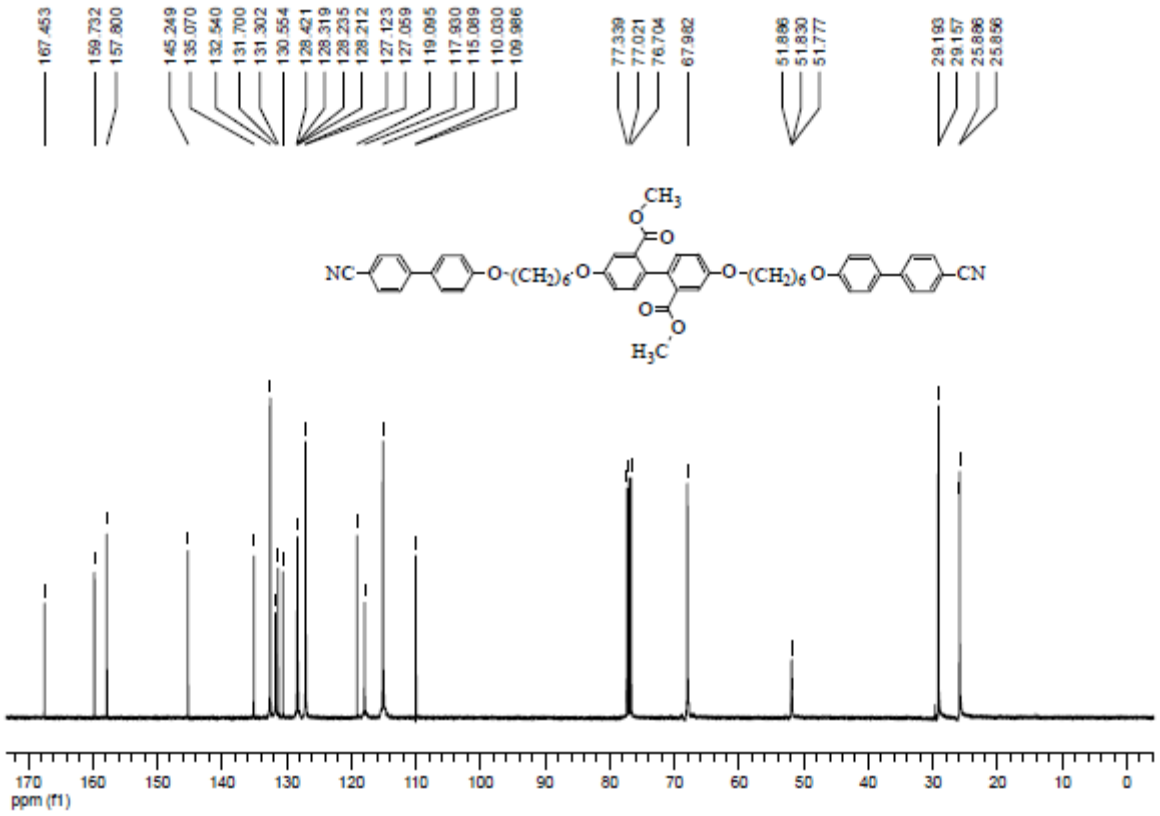
EK 76. 4'-[(8-bromooktil)oksi]-1,1'-bifenil-4-karbonitril'in (**17b**) FT-IR spektrumu



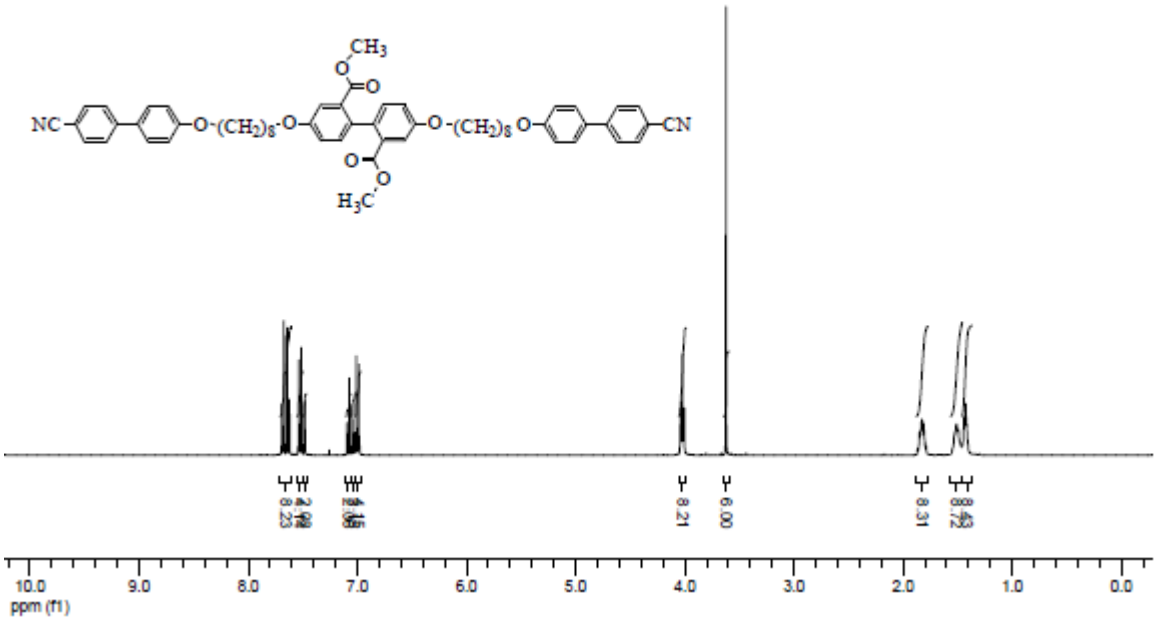
EK 77. 4,4'-bis[6-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)hekziloksi]-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**18a**) ^{1}H NMR spektrumu



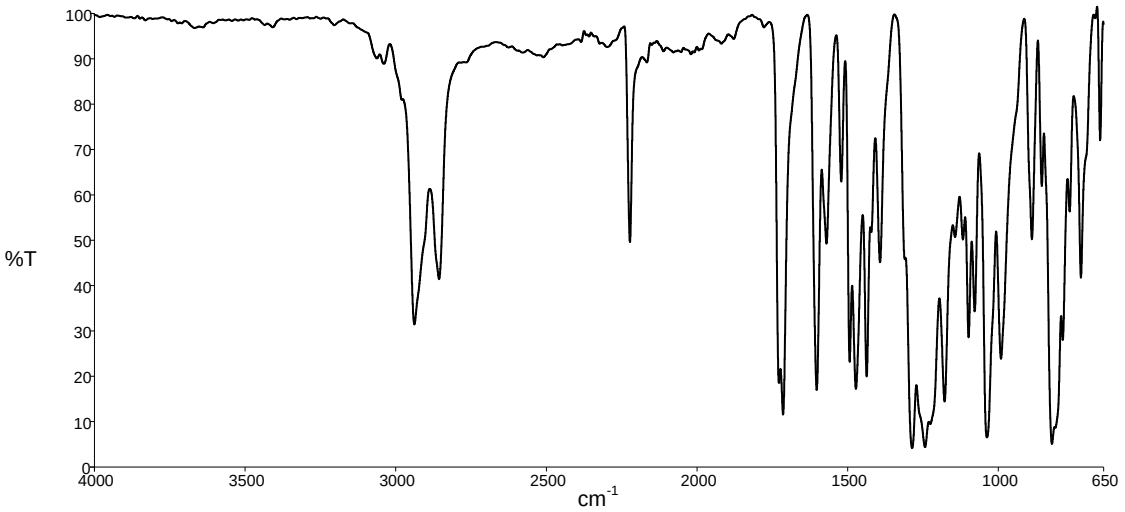
EK 78. 4,4'-bis[6-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)hekziloksi]-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**18a**) FT-IR spektrumu



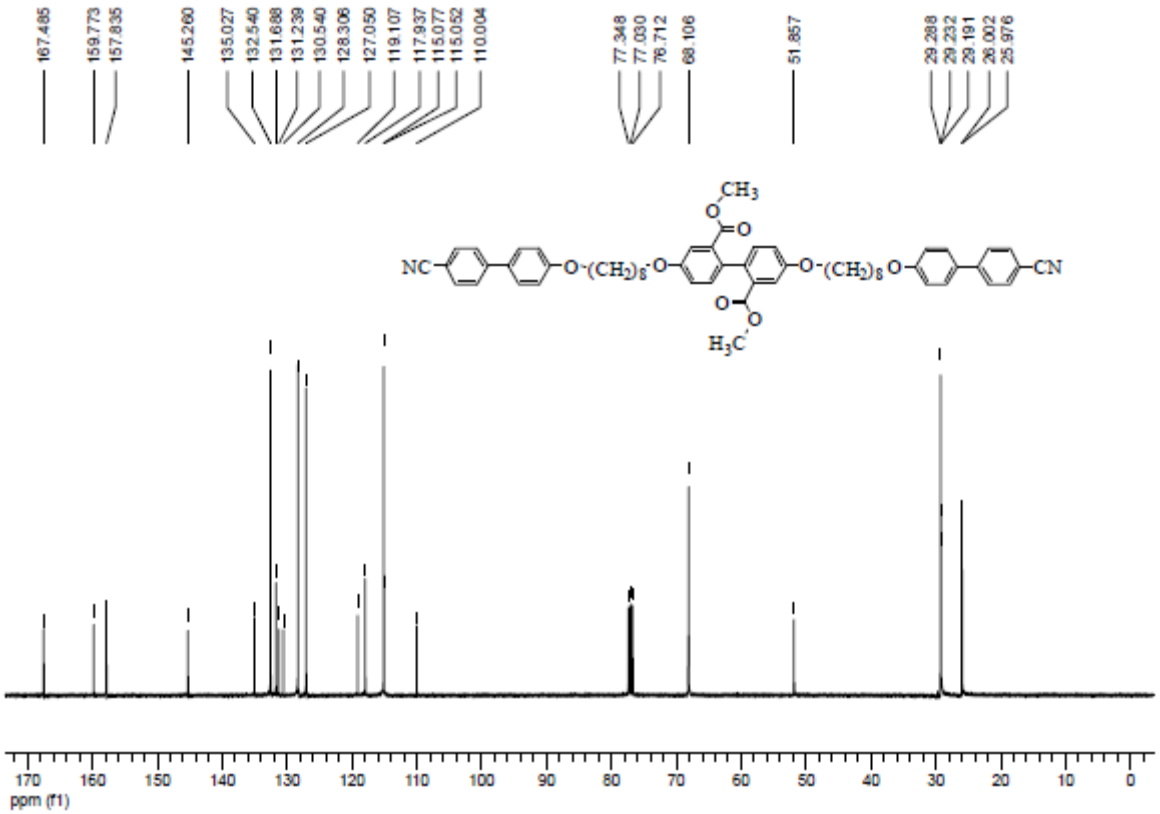
EK 79. 4,4'-bis[6-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)hekziloksi]-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**18a**) ^{13}C NMR spektrumu



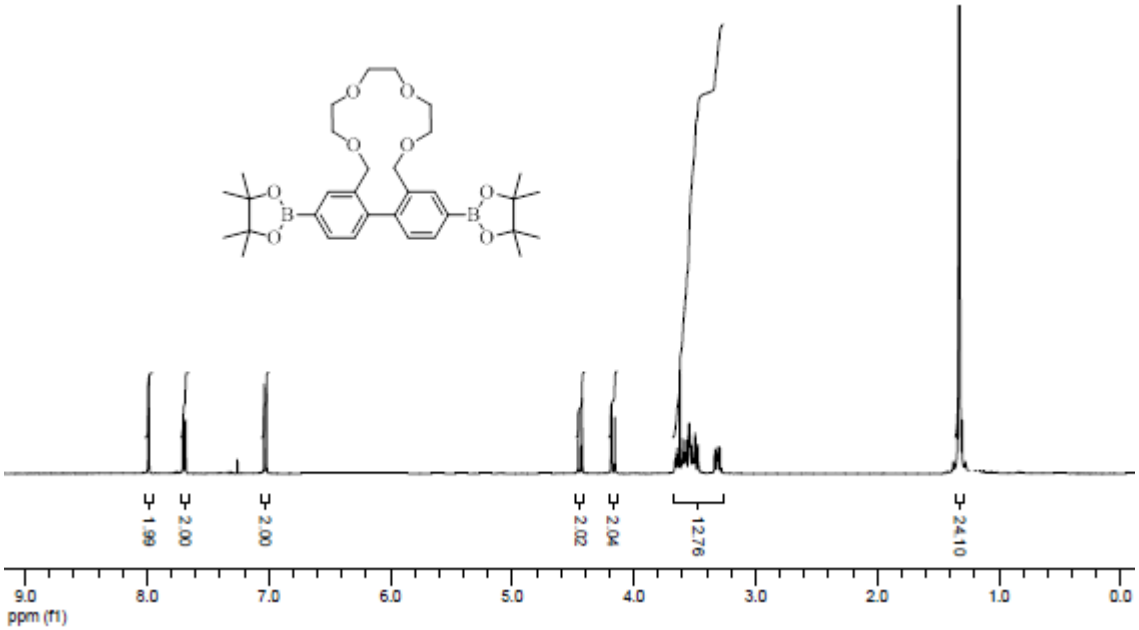
EK 80. 4,4'-bis[8-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)oktiloksi]-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**18b**) ^{1}H NMR spektrumu



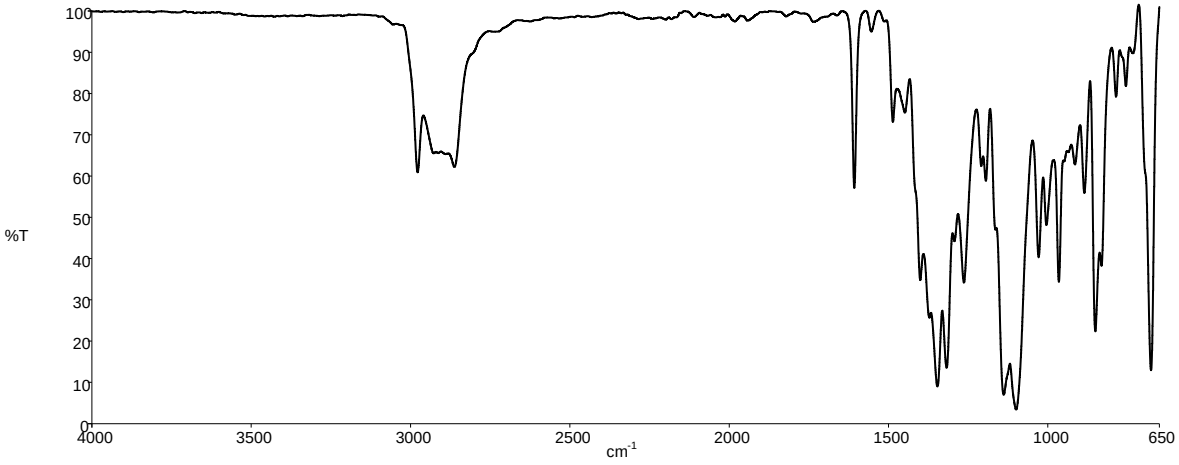
EK 81. 4,4'-bis[8-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)oktiloksi]-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**18b**) FT-IR spektrumu



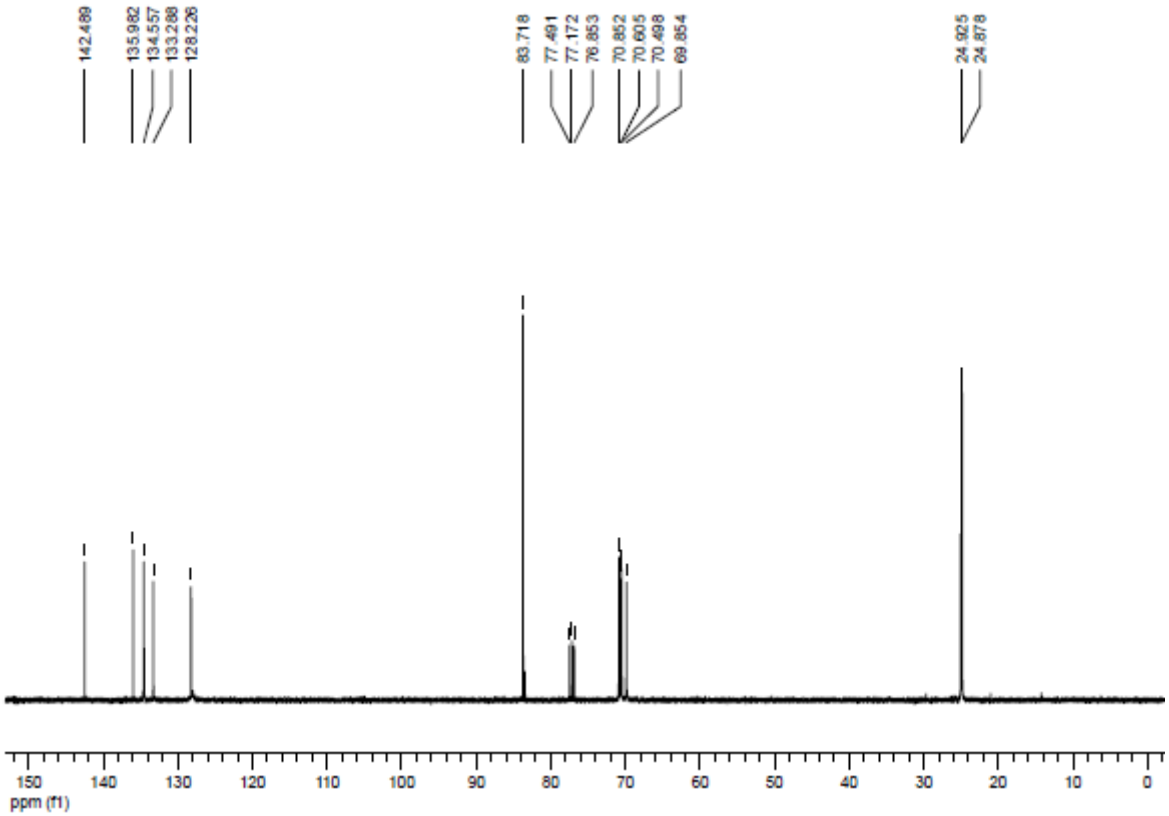
EK 82. 4,4'-bis[8-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)oktiloksi]-2,2'-bis(metoksikarbonil)-1,1'-bifenil'in (**18b**) ^{13}C NMR spektrumu



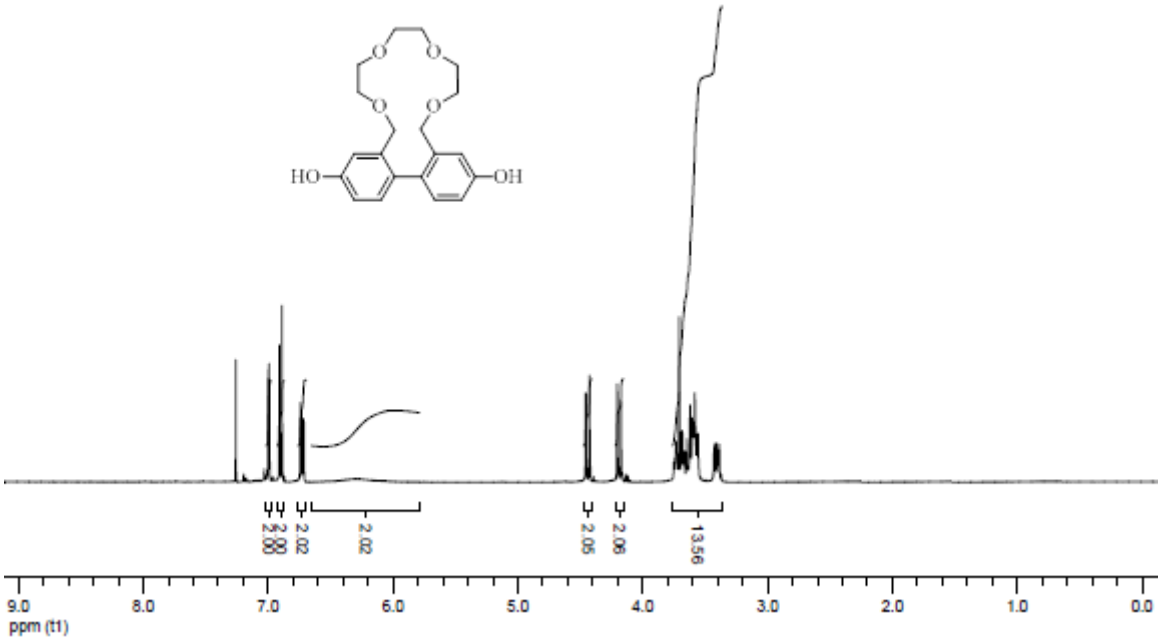
EK 83. 4,4'-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaboroloksi)-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**19**) ^{1}H NMR spektrumu



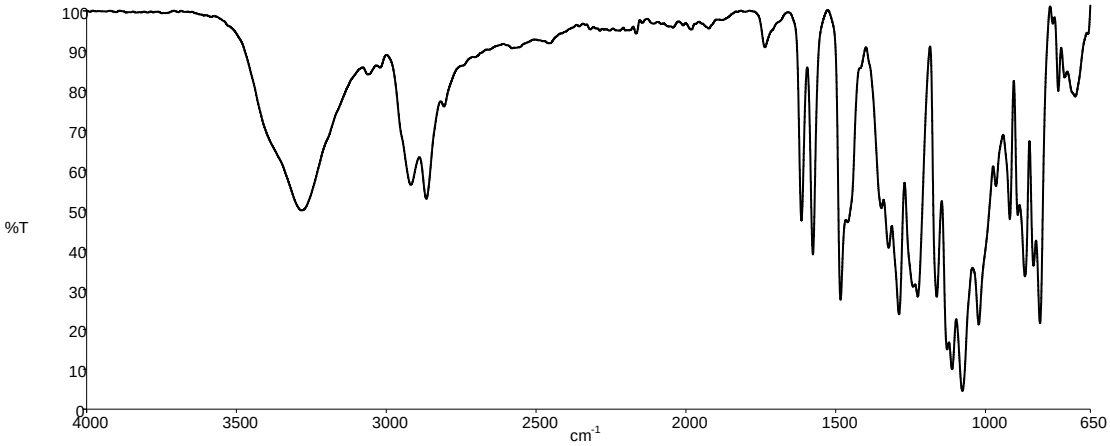
EK 84. 4,4'-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaboroloksi)-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**19**) FT-IR spektrumu



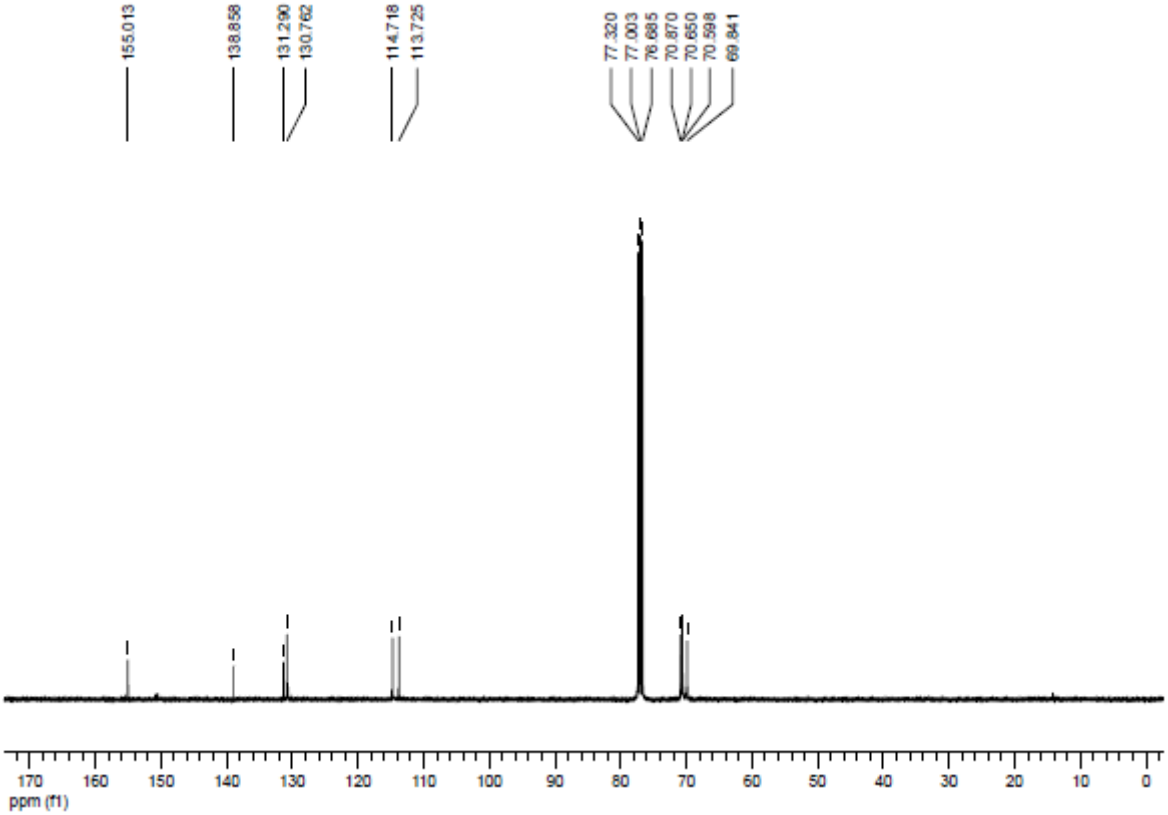
EK 85. 4,4'-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaboroloksi)-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**19**) ^{13}C NMR spektrumu



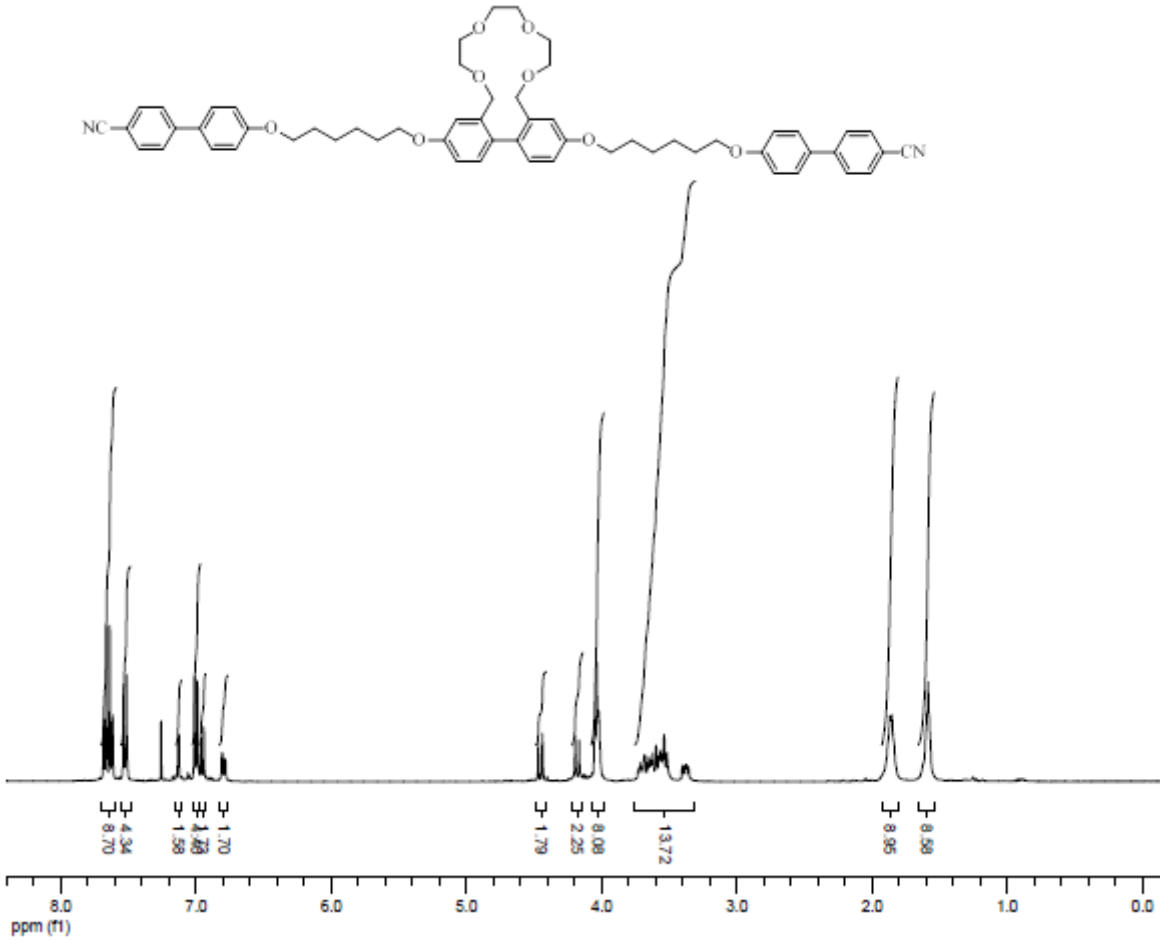
EK 86. 4,4'-Dihidroksi-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**20**) ^{1}H NMR spektrumu



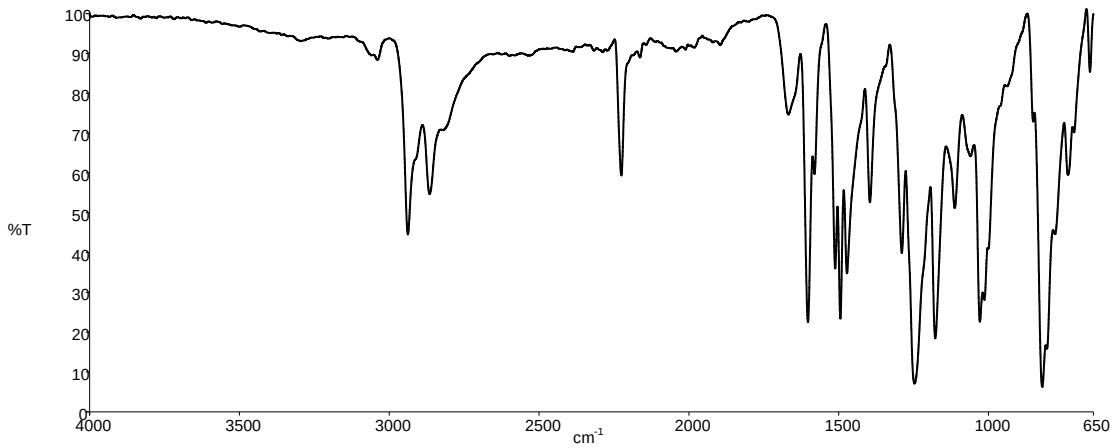
EK 87. 4,4'-Dihidroksi-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**20**) FT-IR spektrumu



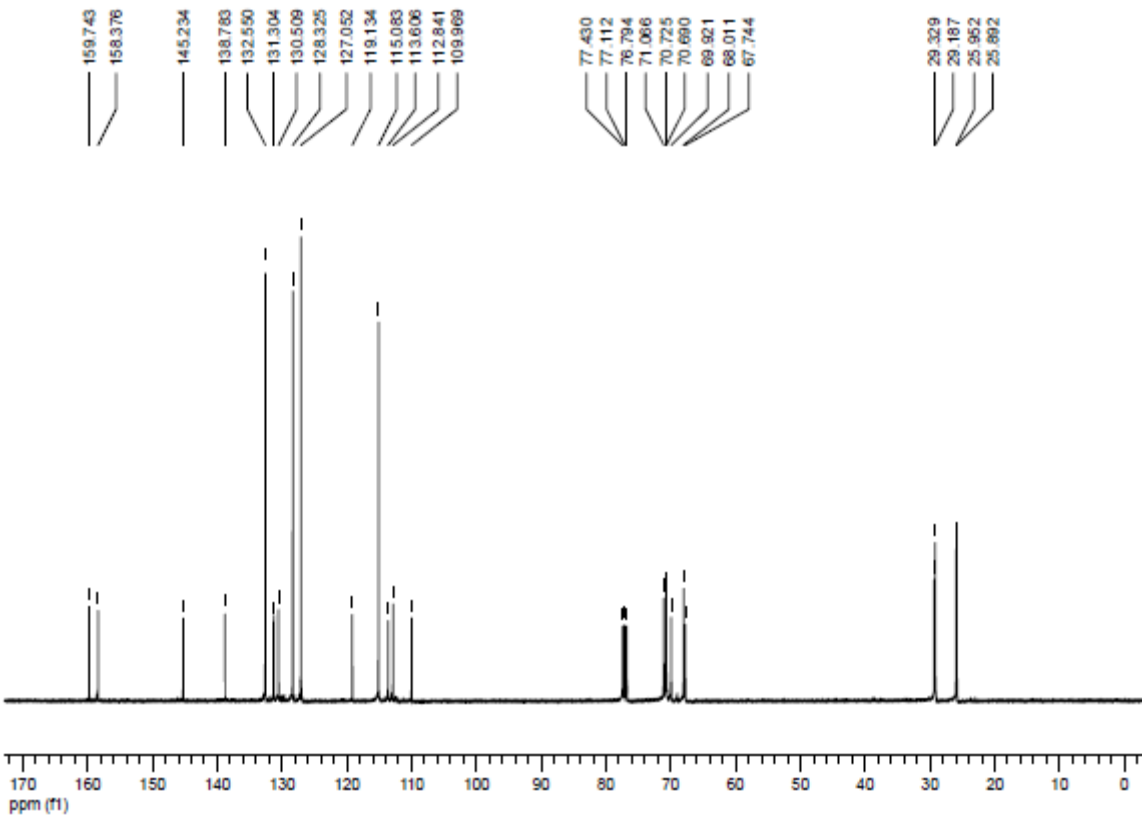
EK 88. 4,4'-Dihidroksi-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**20**) ^{13}C NMR spektrumu



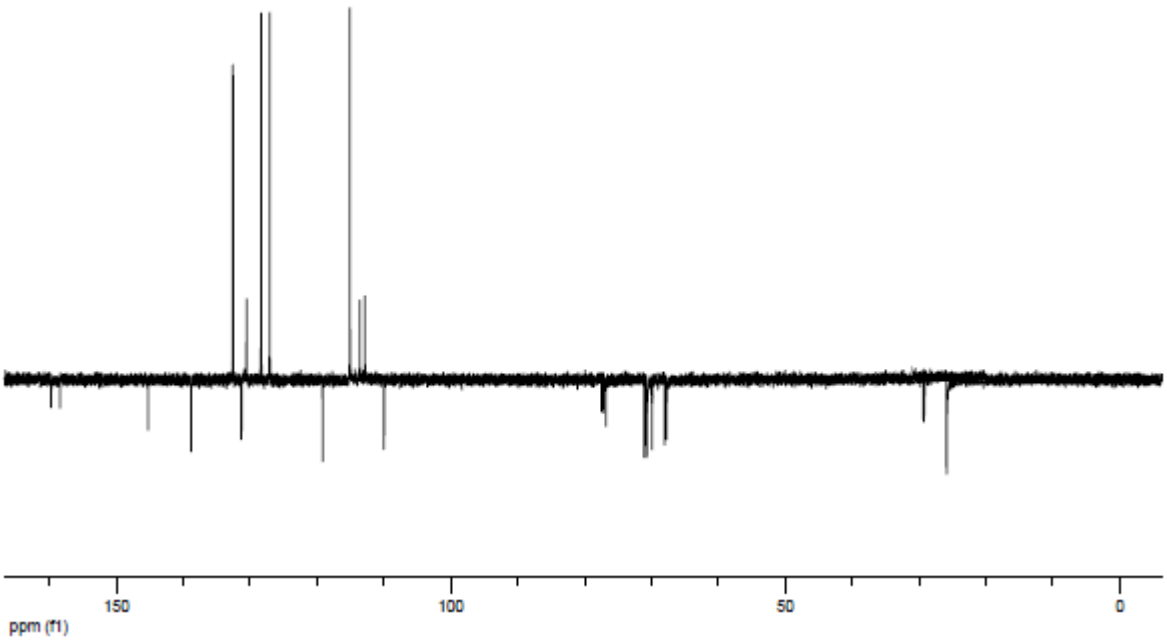
EK 89. 4,4'-bis[6-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)hekziloksi]-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**21**) ^{1}H NMR spektrumu



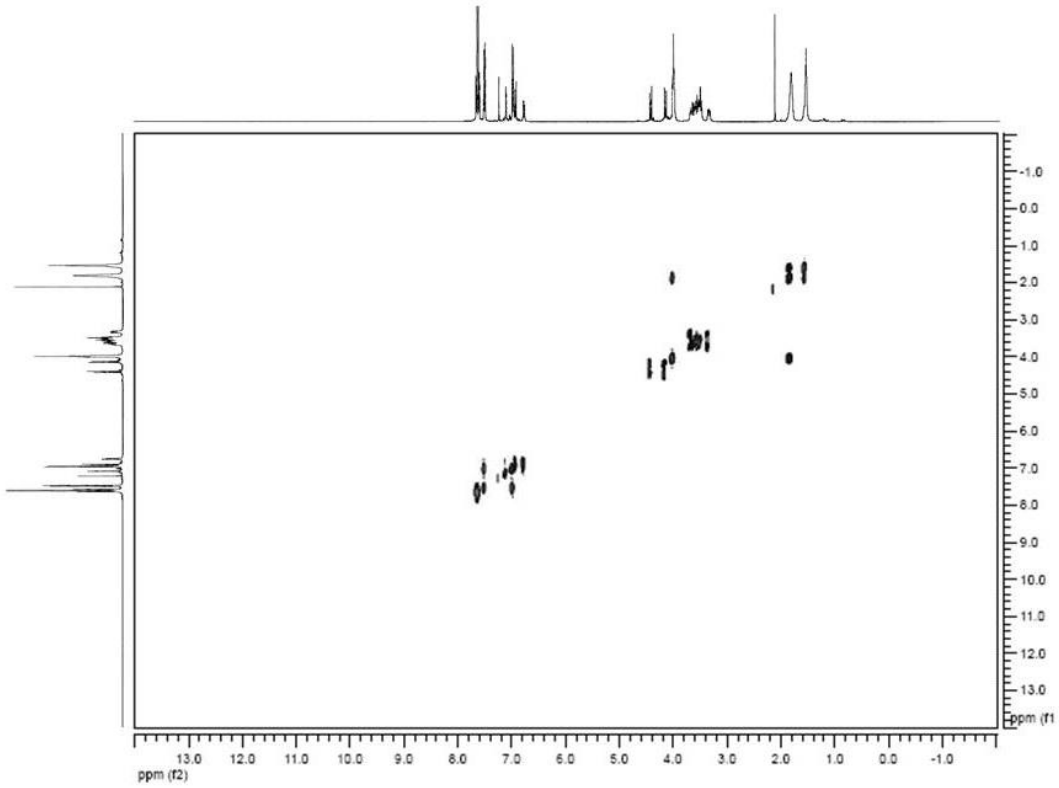
EK 90. 4,4'-bis[6-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)hekziloksi]-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**21**) FT-IR spektrumu



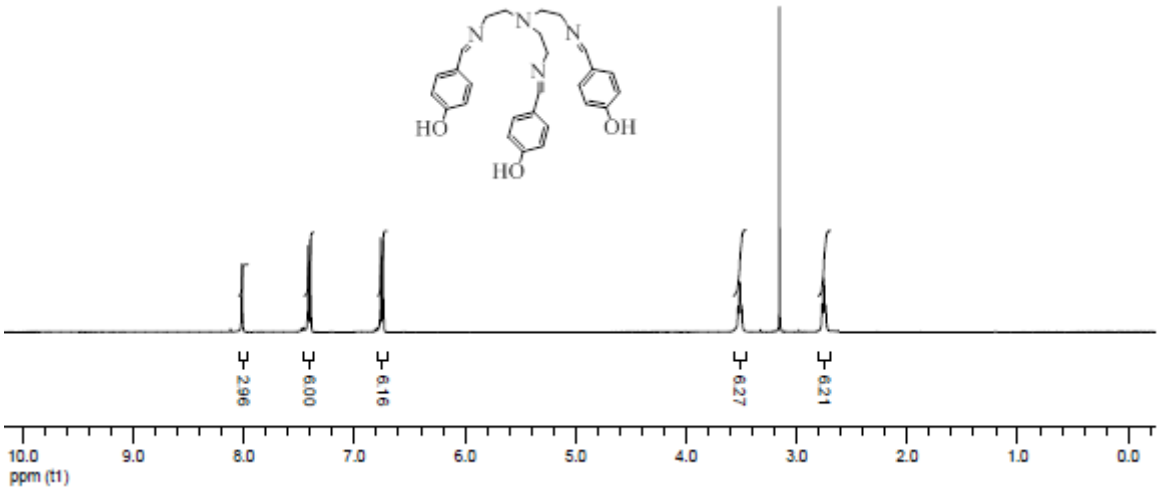
EK 91. 4,4'-bis[6-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)hekziloksi]-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**21**) ^{13}C NMR spektrumu



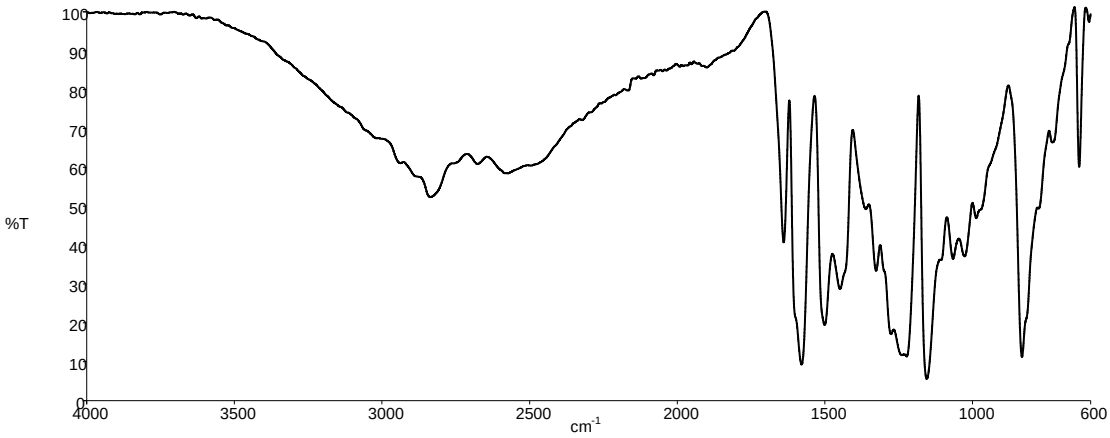
EK 92. 4,4'-bis[6-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)hekziloksi]-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**21**) APT spektrumu



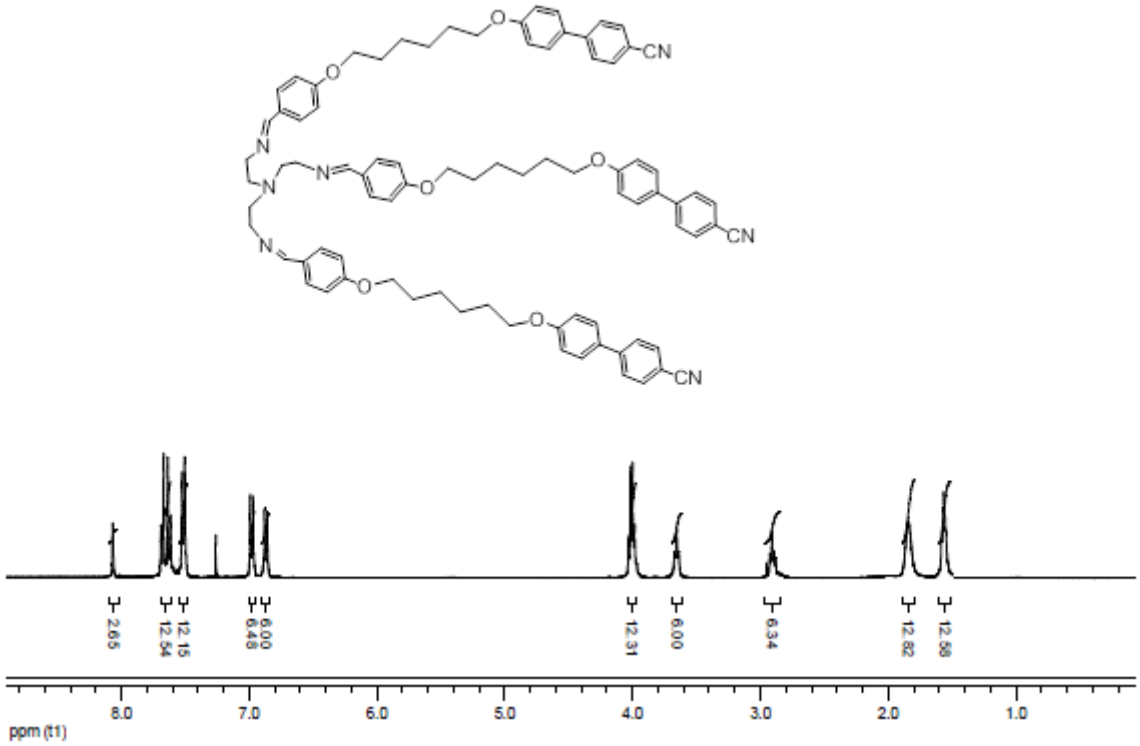
EK 93. 4,4'-bis[6-(4'-siyanobifenil-4-iloksi)hekziloksi]-2,2'-bifeno-16-crown-4'ün (**21**) COSY spektrumu



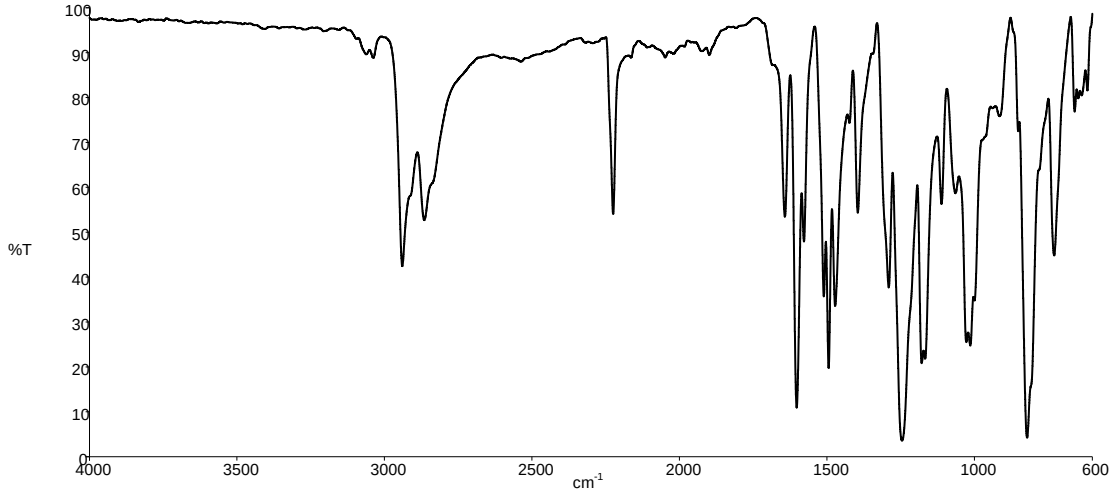
EK 94. *N,N',N''*-Tris[4-hidroksibenzilidenaminoetil]amin'in (**22**) ^{1}H NMR spektrumu



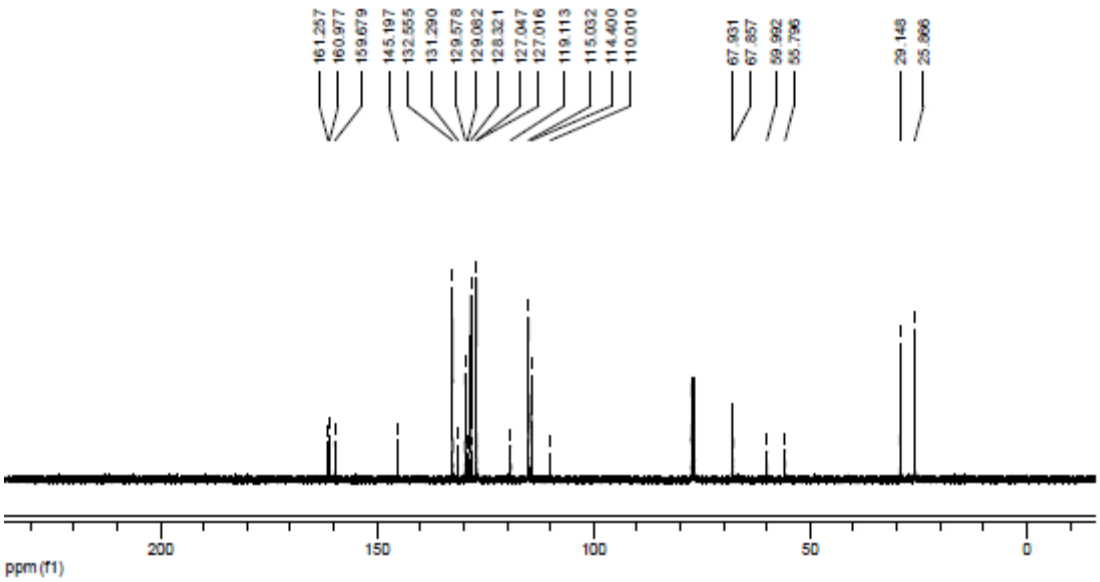
EK 95. *N,N',N''*-Tris[4-hidroksibenzilidenaminoetil]amin'in (**22**) FT-IR spektrumu



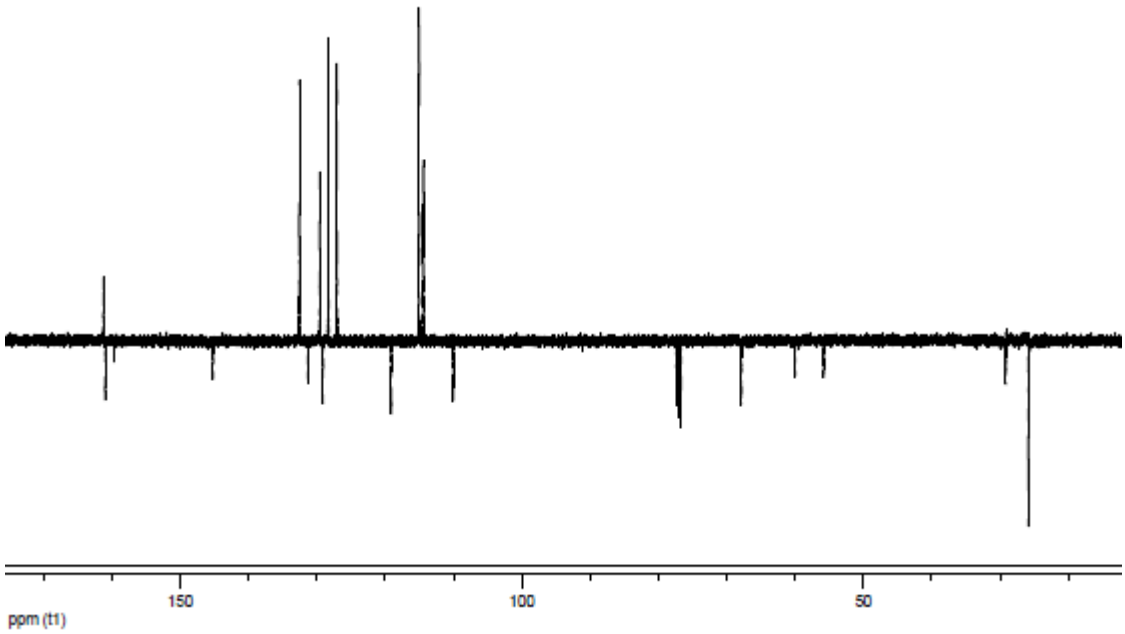
EK 96. *N,N',N''*-Tris(((4-((6-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)hekzil)oksi)benziliden)amino)etil) amin'in (**23a**) ^{1}H NMR spektrumu



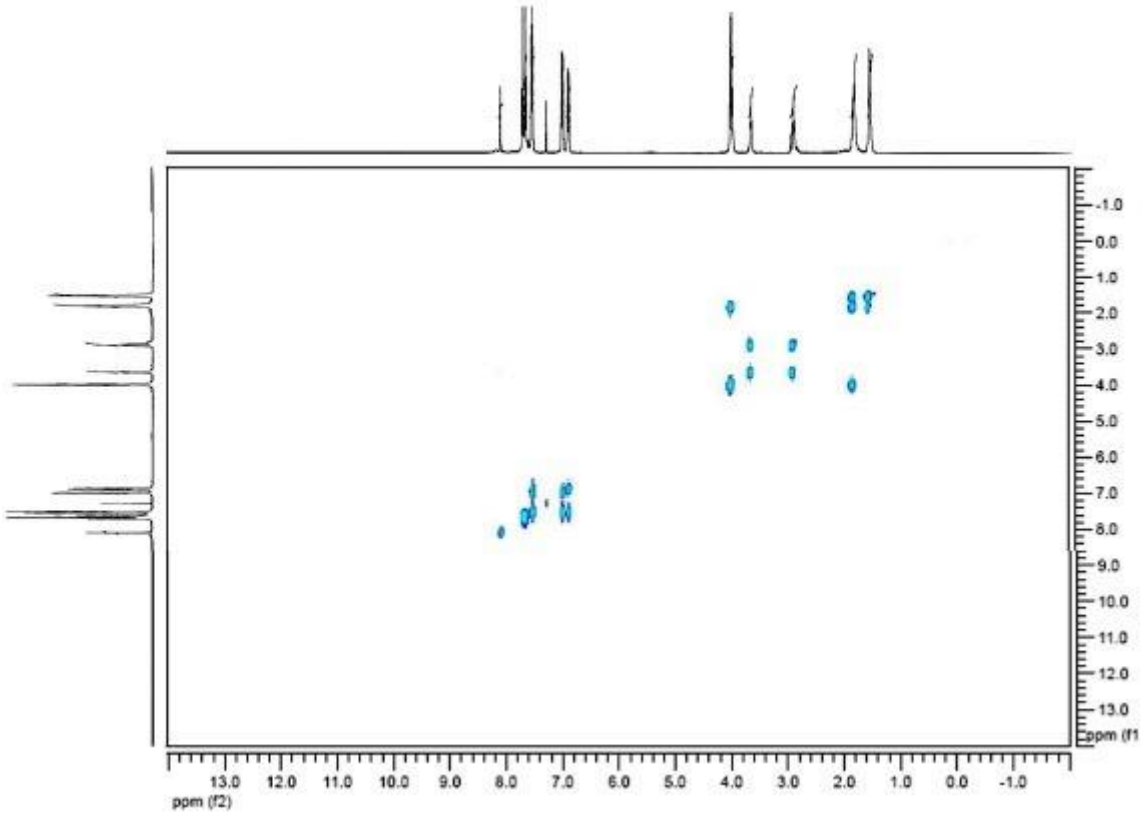
EK 97. *N,N',N''*-Tris(((4-((6-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)hekzil)oksi)benziliden)amino)etil) amin'in (**23a**) FT-IR spektrumu



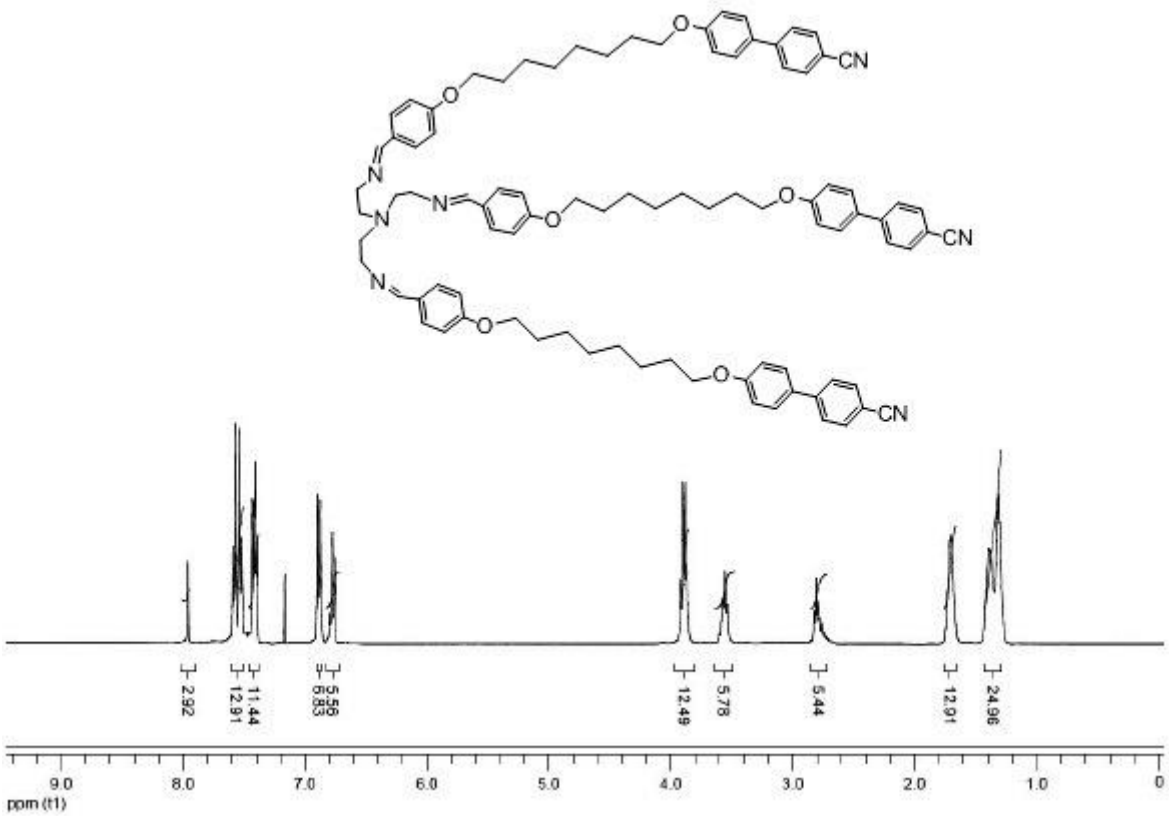
EK 98. *N,N',N''*-Tris(((4-((6-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)hekzil)oksi)benziliden)amino)etil) amin'in (**23a**) ^{13}C NMR spektrumu



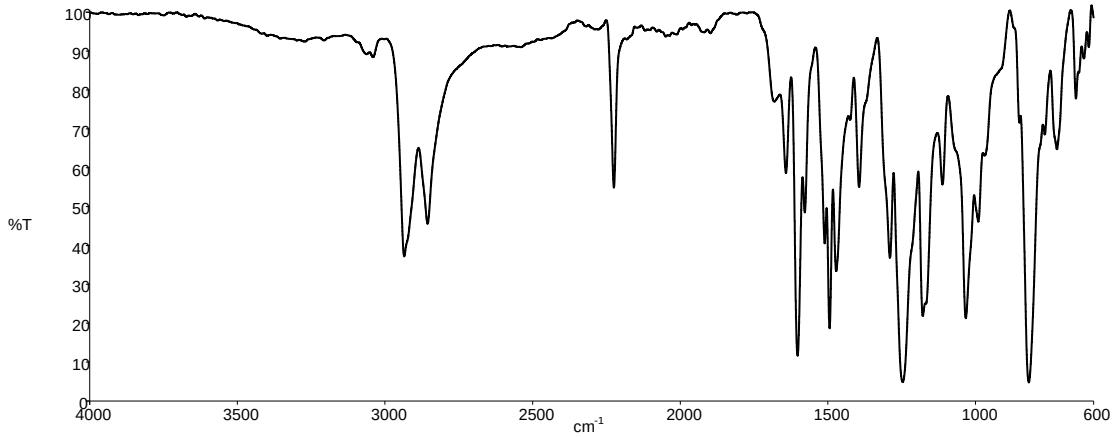
EK 99. *N,N',N''*-Tris(((4-((6-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)hekzil)oksi)benziliden)amino)etil) amin'in (**23a**) APT spektrumu



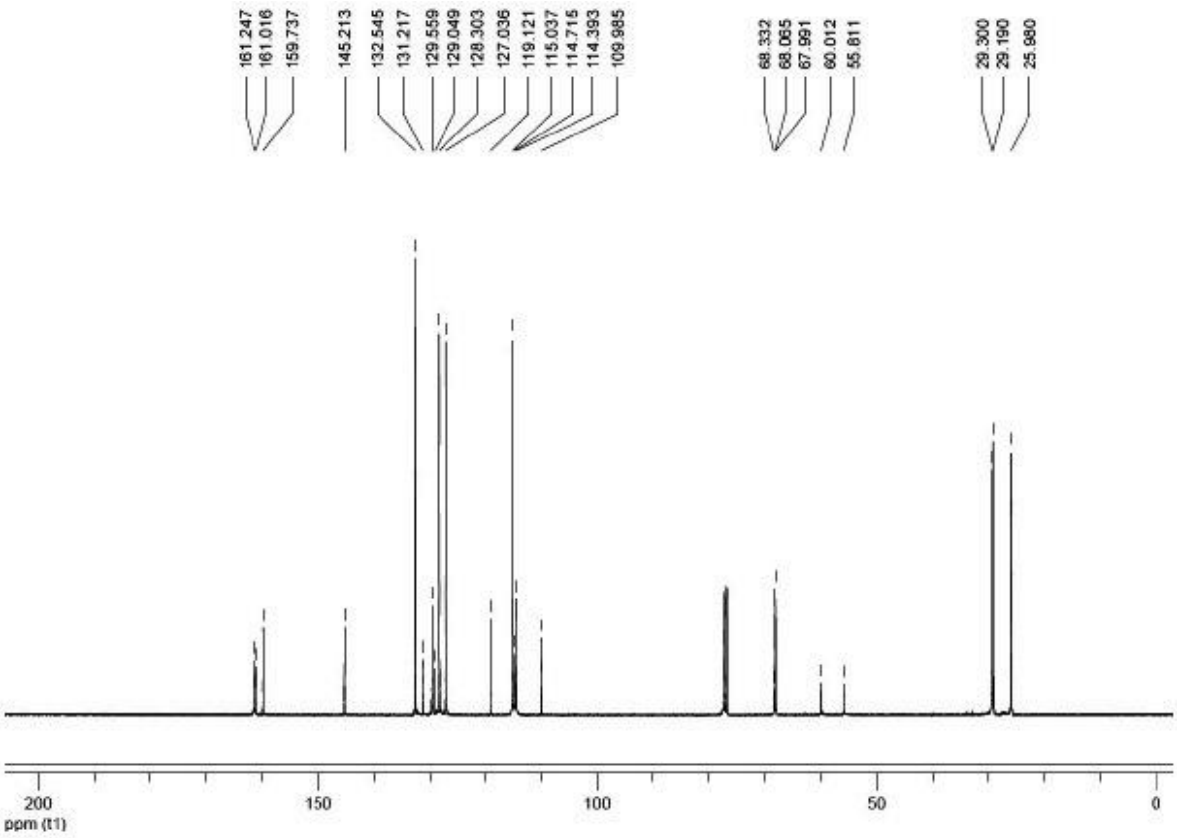
EK 100. *N,N',N''*-Tris(((4-((6-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)hekzil)oksi)benziliden)amino)etil) amin'in (**23a**) COSY spektrumu



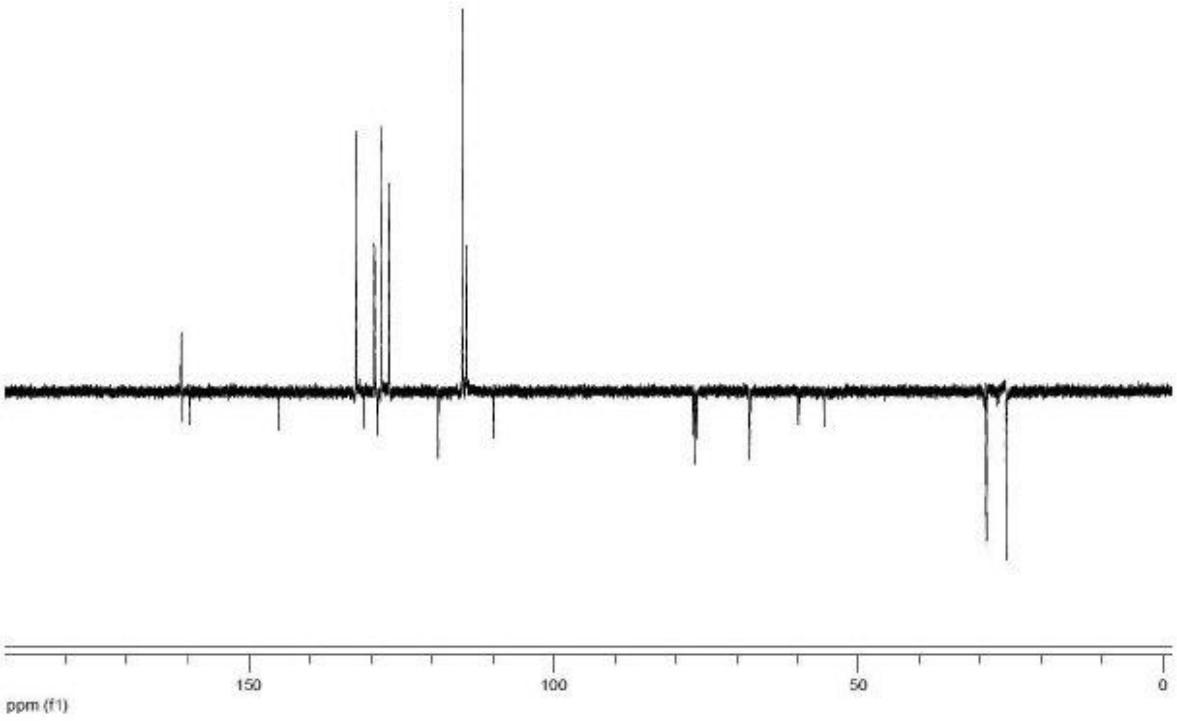
EK 101. *N,N',N''*-Tris(((4-((8-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)oktil)oksi)benziliden)amino)etil)amin'in (**23b**) ^{1}H NMR spektrumu



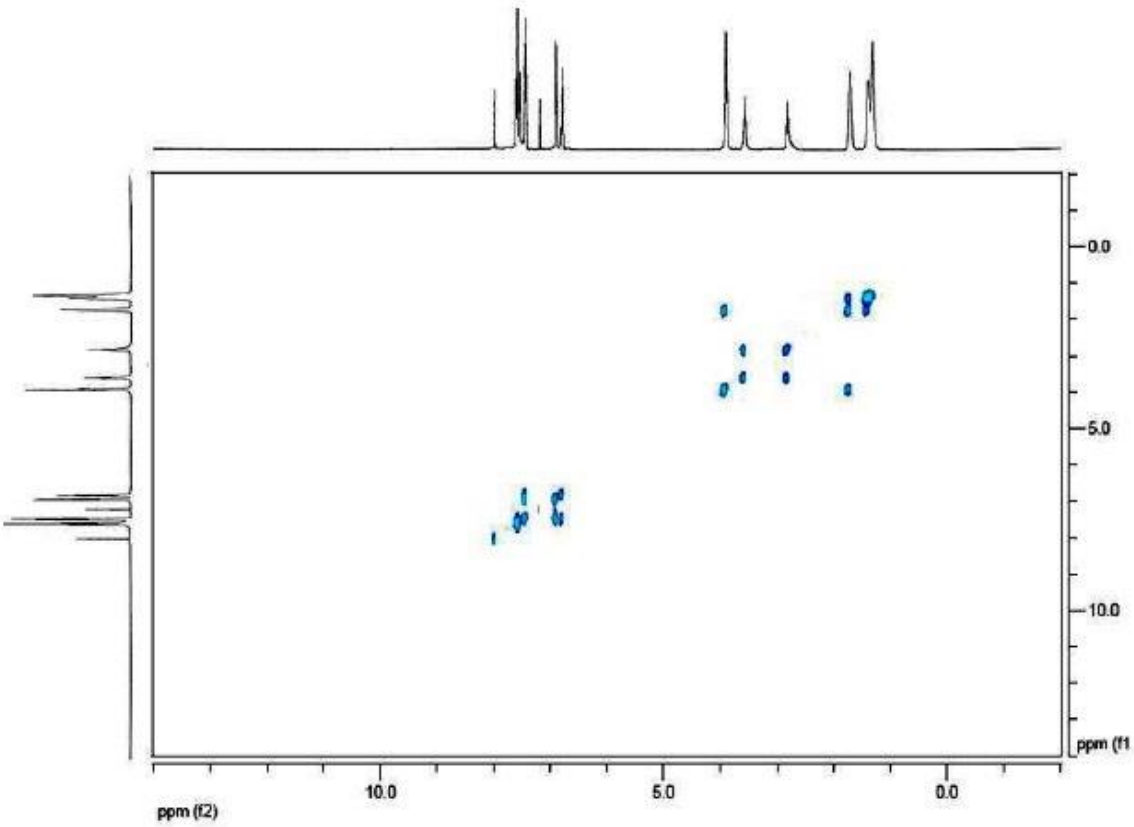
EK 102. *N,N',N''*-Tris(((4-((8-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)oktil)oksi)benziliden)amino)etil)amin'in (**23b**) FT-IR spektrumu



EK 103. *N,N',N''*-Tris(((4-((8-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)oktil)oksi)benziliden)amino)etil)amin'in (**23b**) ^{13}C NMR spektrumu



EK 104. *N,N',N''*-Tris(((4-((8-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)oktil)oksi)benziliden)amino)etil)amin'in (**23b**) APT spektrumu



EK 105. *N*,*N*',*N*''-Tris(((4-((8-((4'-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)oksi)oktil)oksi)benziliden)amino)etil)amin'in (**23b**) COSY spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Sait MALKONDU
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Sarayönü – 13.09.1981
Telefon	**:**	0 332 223 3899
Faks	**:**	0 332 241 2499
e-mail	**:**	smalkondu@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Fatih E.M.L. Konya**	**1998**
Üniversite	:	**Selçuk Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü**	**2003**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniv. Fen Bil. Enst. Kimya A.B.D.**	**2006**
Doktora	:	**Selçuk Üniv. Fen Bil. Enst. Kimya A.B.D.**	**-**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2006 -	**Selçuk Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü**	**Arş. Gör.**

UZMANLIK ALANI

Organik Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Malkondu, S., Kocak, A., Yilmaz, M. Immobilization of two aza-crown ethers on chitosan: Evaluation of selective extraction ability toward Cu(II) and Ni(II). *J. Macromol. Sci. A.*, 46, 745-750, 2009. (**Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır**)