

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ MESOMORFİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE
SIVI KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Neslihan COŞKUN

FBE Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN (Yıldız Teknik Üniversitesi)

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1 SIVI KRİSTALLER	1
1.1 Sıvı Kristallerin Keşfi	1
1.2 Genel Tanımlar.....	3
1.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması.....	6
1.3.1 Kalamitik Sıvı Kristaller	8
1.3.2 Diskotik Sıvı Kristaller	12
2 SIVI KRİSTAL POLİMERLER	13
2.1 Genel Bilgi	13
2.2 Sıvı Kristal Polimerlerin Sınıflandırılması	14
2.2.1 Ana Zincir Sıvı Kristal Polimerler.....	14
2.2.2 Yan Zincir Sıvı Kristal Polimerler.....	16
2.3 Sıvı Kristal Polimerlerde Mesofaz Oluşumunu Etkileyen Faktörler.....	18
2.3.1 Polimer Ana Zincir Yapısının Etkisi	18
2.3.2 Ayırıcı Grup Uzunluğunun Etkisi.....	19
2.3.3 Mesogenik Birimin Etkisi	19
2.4 Serbest Radikal Polimerizasyonu	20
3 YAPI-MESOGENİTE İLİŞKİSİ.....	22
3.1 Çekirdek Yapılar.....	26
3.2 Uçta Bulunan Gruplar	33
3.3 Bağlayıcı Gruplar	35
3.4 Yandan Gelen Substituentler.....	37
4 MATERYAL.....	41
4.1 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	41
4.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	43
5 DENEYSEL ÇALIŞMA	44
5.1 Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu	44
5.1.1 2-Hidroksi-4-(10-undekeniloksi)benzaldehyd Bileşiğinin Sentezi	44
5.1.2 Salisilaldimin Bileşiklerinin Sentezi.....	49
5.1.3 Polimer Sentezi.....	62
5.1.3.1 2a ₁ ve 2a ₂ Homopolimerlerinin Sentezi	63

5.1.3.2	2b _{/1} ve 2b _{/2} Homopolimerlerinin Sentezi.....	66
5.1.3.3	2a _{/3} ve 2a _{/4} Kopolimerlerinin Sentezi.....	70
5.1.3.4	2b _{/3} ve 2b _{/4} Kopolimerlerinin Sentezi.....	73
5.2	Sentezlenen Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi.....	76
6	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	86
6.1	Sentez ve Karakterizasyon	86
6.2	Mesomorfik Özellikler.....	91
	KAYNAKLAR.....	93
	ÖZGEÇMİŞ.....	95

SİMGE LİSTESİ

$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans
$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
M^+	Moleküler İyon Piki
N^*	Kiral Nematik
S	Düzen parametresi
T_c	Berraklaşma sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
ψ	Düzen parametresi

KISALTMA LİSTESİ

AIBN	2,2'-Azobis(2-metilpropiyonitril)
BSO	Bisiklooktan
Col _h	Kolumnar hekzagonal
Col _r	Kolumnar rektangular
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
IR	Infrared
Iso	İsotropik
K	Kristal
KB	Kolesteril benzoat
MMA	Metilmetakrilat
MS	Kütle Spektroskopisi
N	Nematik
N _D	Nematik Diskotik
PM	Polarizasyon Mikroskobu
SH	Siklohekzan
Sm	Simektik
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
p-Tos	p-Toluensülfonik asid
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge
YZSKP	Yan Zincir Sıvı Kristal Polimerler

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Kolesterol molekülü	1
Şekil 1.2	Kolesteril benzoat (Ph-COO-Kolest-5-en (KB)’ın yapı formülü	1
Şekil 1.3	Kristalde Moleküler Düzen	4
Şekil 1.4	Sıvıda Moleküler Düzen.....	4
Şekil 1.5	Sıvı Kristalde Moleküler Düzen	4
Şekil 1.6	Düzen parametresi-sıcaklık grafiği	4
Şekil 1.7	Sıvı kristal fazların oluşturduğu spektrum	5
Şekil 1.8	Yönetici Vektör ve Yönelimsel Düzen	6
Şekil 1.9	Konumsal Düzen.....	6
Şekil 1.10	Katı ve sıvı fazları arasındaki sıvı kristal mesofazları	6
Şekil 1.11	Liyotropik Sıvı Kristaller: Bir sabun (sol) ve bir fosfolipid (sağ)	7
Şekil 1.12	Moleküllerin misel (sol) ve vesikül (sağ) olarak düzenlenişi.....	7
Şekil 1.13	Sıvı Kristal Polimerler: Ana zincir (sol) ve yan zincir (sağ) düzenlenmeleri	7
Şekil 1.14	Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı; $l \gg b$	8
Şekil 1.15	Kalamitik bir sıvı kristal.....	8
Şekil 1.16	Nematik mesofazda moleküllerin düzeni	9
Şekil 1.17	Simektik A (A) ve simektik C (B) mesofazlarında moleküllerin düzeni.....	9
Şekil 1.18	Simektik mesofazların gösterimi	10
Şekil 1.19	Kiral nematik mesofazın gösterimi	11
Şekil 1.20	Kiral simektik mesofazın gösterimi	11
Şekil 1.21	Diskotik sıvı kristallerin genel yapısı.....	12
Şekil 1.22	Diskotik sıvı kristallere örnek.....	12
Şekil 1.23	Nematik diskotikler	12
Şekil 1.24	Col (A), Col _r (B), Col _h (C)	12
Şekil 2.1	Sıvı kristal polimerlerin şematik gösterimi	13
Şekil 2.2	Kevlar	14
Şekil 2.3	Ana Zincir Sıvı Kristal Polimerlerin genel yapıları	15
Şekil 2.4	Transesterleşme reaksiyonu.....	15
Şekil 2.5	Yan Zincir Sıvı Kristal Polimerlerin genel sentez yöntemleri	17
Şekil 2.6	Poliakrilatlar	17
Şekil 3.1	Kalamitik sıvı kristaller için genel bir yapısal model	22
Şekil 3.2	Bazı aromatik çekirdek yapılar	26
Şekil 3.3	Bazı alisiklik çekirdek yapılar	26
Şekil 3.4	Aromatik çekirdek değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi	28
Şekil 3.5	Alisiklik çekirdek değişimlerinin geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi	29
Şekil 3.6	İki alisiklik halkanın geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi	30
Şekil 3.7	Uçta bulunan grubun isotiyosiyanat olduğu bazı sıvı kristal bileşikler	31
Şekil 3.8	Uçta bulunan her iki grubun alkil zinciri olduğu bazı sıvı kristal bileşikler	32
Şekil 3.9	Uçta bulunan grupların farklı olduğu bazı sıvı kristal bileşikler	34
Şekil 3.10	Sıvı kristallerdeki bağlayıcı gruplara örnekler	35
Şekil 3.11	Yandan gelen substitusyon karşılaştırılırken dikkat edilmesi gereken noktalar	38
Şekil 5.1	Bileşik 1’in UV-VIS Spektrumu.....	46
Şekil 5.2	Bileşik 1’in IR Spektrumu.....	47
Şekil 5.3	Bileşik 1’in ¹ H-NMR Spektrumu.....	48
Şekil 5.4	Bileşik 2a’nın UV-VIS Spektrumu.....	51
Şekil 5.5	Bileşik 2a’nın IR Spektrumu	52
Şekil 5.6	Bileşik 2a’nın ¹ H-NMR Spektrumu.....	53
Şekil 5.7	Bileşik 2a’nın ¹³ C-NMR Spektrumu.....	54
Şekil 5.8	Bileşik 2a’nın MASS Spektrumu	55
Şekil 5.9	Bileşik 2b’nin UV-VIS Spektrumu.....	57

Şekil 5.10	Bileşik 2b 'nin IR Spektrumu.....	58
Şekil 5.11	Bileşik 2b 'nin ¹ H-NMR Spektrumu	59
Şekil 5.12	Bileşik 2b 'nin ¹³ C-NMR Spektrumu	60
Şekil 5.13	Bileşik 2b 'nin MS Spektrumu	61
Şekil 5.14	Bileşik 2a ₂ 'nin ¹ H-NMR Spektrumu	65
Şekil 5.15	Bileşik 2b ₂ 'nin ¹ H-NMR Spektrumu	68
Şekil 5.16	Bileşik 2a ₄ 'ün ¹ H-NMR Spektrumu	72
Şekil 5.17	Bileşik 2b ₄ 'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	75
Şekil 5.18	Bileşik 2a 'nın soğutma sırasında; (a) 98 °C'de, (b) 95 °C'de mesofaz tekstürleri.....	77
Şekil 5.19	Bileşik 2b 'nin soğutma sırasında; (a) 79 °C'de, (b) 52 °C'de, (c) 48 °C'de mesofaz tekstürleri	77
Şekil 5.20	Bileşik 2a 'nın ısıtma (a) ve soğutma (b) sırasındaki DSC termogramları.....	78
Şekil 5.21	Bileşik 2b 'nin ısıtma (a) ve soğutma (b) sırasındaki DSC termogramları.....	79
Şekil 5.22	Homopolimer bileşiklerinin soğutma sırasında, (a) 2a ₂ : 53 °C'de; (b) 2b ₂ : 62 °C'de mesofaz tekstürleri.....	81
Şekil 5.23	Bileşik 2a ₂ 'nin ısıtma ve soğutma sırasındaki DSC termogramı.....	82
Şekil 5.24	Bileşik 2a ₄ 'ün ısıtma ve soğutma sırasındaki DSC termogramı.....	83
Şekil 5.25	Bileşik 2b ₂ 'nin ısıtma ve soğutma sırasındaki DSC termogramı.....	84
Şekil 5.26	Bileşik 2b ₄ 'ün ısıtma ve soğutma sırasındaki DSC termogramı.....	85
Şekil 6.1	Kalamitik Salisilaldimin Bileşikleri ve Polimer Sentezi.....	87

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1	Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı.....	8
Çizelge 2.1	Polimer ana zincir yapısının mesofaz kararlılığına (ΔT) etkisi	18
Çizelge 3.1	Alkilsiyonobifenil homologlarının geçiş sıcaklıkları	27
Çizelge 3.2	Yandan gelen birimlerin bazılarının boyutları.....	38
Çizelge 4.1	Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları.....	43
Çizelge 5.1	Schiff bazlarının (2a-b) faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$) ve entalpi (kJ mol^{-1}) değerleri.....	76
Çizelge 5.2	Homopolimerlerin (2a ₁ , 2a ₂ , 2b ₁ ve 2b ₂) faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$) ve entalpi (kJ mol^{-1}) değerleri	80
Çizelge 6.1	Salisilalimin bileşiklerinin (2a-b) elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR)	88
Çizelge 6.2	Salisilalimin monomerlerinin (2a-b), CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri.....	89
Çizelge 6.3	2a ₁ , 2a ₂ , 2b ₁ ve 2b ₂ homopolimerlerinin analiz sonuçları.....	90

ÖNSÖZ

İki yıllık yüksek lisans çalışmam boyunca ilgi ve desteğini yakından gösteren, bilimsel çalışma yapmanın disiplin ve heyecanını yaşatan, bilgi ve tecrübesiyle yol gösterici olan değerli hocamız Doç. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar sırasında yardımlarını esirgemeyen, samimi ve güven verici kişiliğiyle her zaman yanımda olan sevgili hocam Araş. Gör. Çiğdem YÖRÜR'e ve Araş. Gör. Hale OCAK'a, beraber çalıştığım ekip arkadaşım Hülya ELMALI'ya çok teşekkür ederim.

Sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesine, yapı aydınlatma çalışmalarında spektral ve termal analizlerin Martin-Luther Üniversitesi (Halle/Almanya)'nde uygulanmasına olanak sağlayan Sayın Prof. Dr. C. Tschierske'ye teşekkür ederim.

Polimerlerin sentezlenmesi ve karakterizasyonunda bilgi ve tecrübesini esirgemeyen Doç. Dr. Yeşim GÜRSEL'e çok teşekkür ederim.

Aletli Analiz Laboratuvar'ında yapılan DSC ölçümlerinde yardımını esirgemeyen Doç. Dr. Ayfer SARAÇ'a ve Arş. Gör. Cenk DENKTAŞ'a teşekkür ederim.

Ayrıca yaşantımız boyunca bize verdikleri her türlü maddi ve manevi destekten dolayı *aileme* çok teşekkür ederim.

ÖZET

İlk yan zincir sıvı kristal polimerlerin (YZSKP) sentezinden bu yana molekül yapısının, sıvı kristal özellikler üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar, bu malzemelerin ileri elektro optik teknoloji alanında yaygın olarak kullanılmalarının bir sonucudur. YZSKP'ler düşük molekül ağırlıklı sıvı kristal bileşikler ile elde edilen yapılardır.

Bu çalışmada; Serbest Radikal Polimerizasyonu yöntemi ile başlatıcı olarak AIBN varlığında farklı uç gruplara sahip mesogenik birimler içeren Schiff bazı vinil monomerlerinin, homopolimerizasyonu sonucu yan zincir sıvı kristal homopolimerleri ve metilmetakrilat ile kopolimerizasyonu sonucu yan zincir sıvı kristal kopolimerleri sentezlenerek sıvı kristal özellikleri incelenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında farklı uç gruplar içeren Schiff bazı vinil monomerleri sentezlenerek yapıları ve sıvı kristal davranışları incelenmiştir. İkinci aşamada, sentezlenen Schiff bazı vinil monomerlerinin başlatıcı olarak AIBN varlığında Serbest Radikal Polimerizasyonu yöntemi ile yan zincir sıvı kristal homopolimerleri ve metilmetakrilat ile yan zincir sıvı kristal kopolimerleri elde edilmiş ve sıvı kristal özellikleri incelenmiştir. Polimerlerin molekül ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile belirlenerek yapıları Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi kullanılarak tayin edilmiştir. Elde edilen polimerlerin termal özellikleri ve mesogenik davranışları sırasıyla Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ve Polarizasyon Mikroskobu (PM) ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sıvı Kristaller, Sıvı Kristal Polimerler, Schiff Bazları, Salisilaldiminler.

ABSTRACT

Since the introduction of side-chain liquid crystalline polymers (SCLCPs) much effort has been put in studying the effect of molecular architecture on their liquid crystalline properties. This arises as a result of their properties as materials in a range of advanced electro-optical technologies. SCLCPs can be synthesized by low-molar mass liquid crystals.

This study consist of the investigation of new side chain liquid crystalline homopolymers and copolymers which were synthesized by free radical homopolymerization and copolymerization with methylmethacrylate of Schiff base vinyl monomers with different terminal groups, respectively. Liquid crystal behaviours of the polymers were studied.

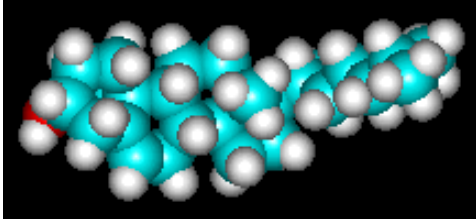
In the first step of the study, Schiff base vinyl monomers, having different terminal groups were synthesized and their liquid crystal behaviours were studied. Secondly, new side chain liquid crystalline homopolymers and copolymers were synthesized by free radical homopolymerization and copolymerization with methylmethacrylate of Schiff base vinyl monomers with different terminal groups in the presence of AIBN as an initiator, respectively. Liquid crystal behaviours of the polymers were studied. Molecular weights of polymers were calculated by Gel Permetion Chromatography (GPC) and polymers were characterized by Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Thermal properties and mesogenic behaviours were studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Polarization Microscope (PM), respectively.

Keywords: Liquid Crystals, Liquid Crystal Polymers, Schiff Bases, Salicylaldimines.

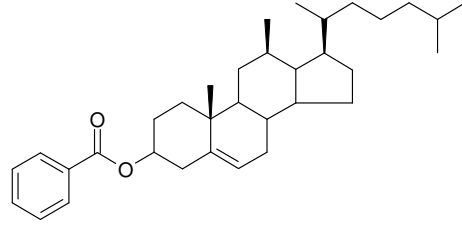
1 SIVI KRİSTALLER

1.1 Sıvı Kristallerin Keşfi

Bu madde sınıfını Avusturyalı bir botanikçi olan Friedrich Reinitzer, 1888’de, Graz Üniversitesi’nde çalışırken keşfetmiştir. Bitki ve hayvanlarda yer alan ve doğal maddeler olan kolesterol esterleri üzerinde çalışmasının amacı, maddelerin ampirik formülleri ve erime noktaları gibi fiziksel özelliklerini tam olarak saptamaya çalışmaktır. Çünkü basit olarak ampirik formülün, maddelerin kimyasal tanımlaması anlamına geldiğini düşünmektedir. Bu maddelerin ısıtma yada soğutma sırasında tersinir ve tekrar edebilen "çift erime" geçişi sergilediğini gözlemlemiştir. Kolesteril benzoat adlı madde ısıtıldığında, kristal katı 145.5 °C’de görsel açıdan anlaşılması güç, bulanık bir sıvıya ardından da 178.5 °C’de berrak bir sıvıya dönüşmüştür. Friedrich Reinitzer bu bulanık sıvının maddenin yeni bir fazı olduğunu öneren ilk kişi olmuştur (Reinitzer, F., 1888). Kolesterol molekülünün moleküler bir modeli ve Kolesteril benzoat’ın yapı formülü aşağıda verilmiştir [1, 2].



Şekil 1.1 Kolesterol molekülü [1].



Şekil 1.2 Kolesteril benzoat (Ph-COO-Kolest-5-en (KB))’ın yapı formülü.
Faz Geçişleri K 150.5 N^* 182.6 *Iso* [2].

Bu olağan dışı bir durumdur ve Reinitzer madde örneklerini kristal yapılarının aydınlatılması amacıyla Alman bir fizikçi olan ve ışık ile kristal yapıların birbirlerine olan etkileri üzerinde çalışan, kristal optiği konusunda uzmanlaşmış Otto Lehmann’a göndermiştir (Lehmann, O., 1889). Lehmann, sezgisel olarak bu bilgilerden yola çıkarak sıvıların optiksel özelliklerinin birbirine paralel yönlenmiş moleküllere bağlı olduğu sonucuna varmıştır ve hem sıvı hem de katının özelliklerini gösteren bu yeni maddeyi "sıvı kristal (LC)" şeklinde tanımlamıştır. Bu sıralarda kolesterol yapısı henüz bilinmemektedir.

Kimyasal bileşiklerin molekül yapıları arasındaki ilişkiyi ve sıvı kristal davranışını bulmak amacıyla 1900’lardan hemen sonra Halle Üniversitesi’nde (Almanya) kimyager Daniel Vorländer tarafından sistematik bir çalışma başlatılmıştır [1].

Bu yüzyılın başında George Friedel sıvı kristaller üzerinde birçok deney yapmış ve elektrik alanların yönlendirici etkisi ile sıvı kristallerdeki kusurların görünüşünü açıklayan ilk kişi olmuştur. 1922’de her maddenin farklı moleküler düzenlemesi olduğuna dayanarak sıvı kristallerin sınıflandırılmasında bir öneride bulunmuştur. 1922 ve İkinci Dünya Savaşı arasındaki dönemde Oseen ve Zöcher sıvı kristallerin incelenmesinde matematiksel bir temel kuram önermişlerdir [3].

Aslında bir kısım bilim adamı sıvı kristal maddelerle çalışmış olmalarına rağmen bu fenomenin farkına varamamışlardır. Savaş başladıktan sonra birçok bilim adamı sıvı kristallerin önemli özelliklerinin yeni keşfedildiğine, bu keşfin 1950’lere kadar yapılamadığına inanmışlardır. Brown Amerika’da, Chistiakoff Sovyetler Birliği’nde, Gray ve Frank İngiltere’de sıvı kristallere olan ilginin yeniden canlanmasına neden olmuşlardır. Maier ve Saupe (Maier, W. vd., 1960) sıvı kristallerin mikroskobik bir teorisini formülleştirilmiş, Frank daha sonrada Leslie ve Ericksen statik ve dinamik sistemler için teorileri geliştirmişlerdir. 1968’de RCA bilim adamları ilk sıvı kristal gösterisini sunmuşlardır [1, 3].

Reinitzer’in keşfinin ardından 10 yıl sonra, yaklaşık 15 bileşiğin sıvı kristal gibi davrandığı anlaşılmıştır. 1935 itibariyle, yaklaşık 1100 sıvı kristal madde sentezlenmiştir. Bugün sıvı kristal özelliklerine sahip olduğu bilinen 50.000’den fazla bileşik ve karışım sentezlenmiş olduğu bilinmektedir.

1890’a kadar araştırılmış tüm sıvı kristal maddeler doğadan izole edilmiş maddelerdir. İlk sentetik sıvı kristal olan p-Azoksianisol Gatterman ve Ritschke tarafından üretilmiştir [3].

Çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olan sıvı kristaller, olağanüstü özellik ve davranışları sayesinde ve özellikle sıvı kristal göstergelerdeki (LC-Displays) ticari ilgi ve önemleri nedeniyle üzerinde yoğun çalışmaların yapıldığı ve ilginin arttığı bir alan olmuştur.

1.2 Genel Tanımlar

Birçok insanın bildiği gibi maddenin üç genel hali vardır: Katı, sıvı ve gaz. Moleküller bu üç halin her birinde farklı birer düzene sahiptir.

Moleküller katı yani kristal fazda, sabit bir konuma ve yönelime sahiptir. Sadece moleküler titreşimden kaynaklanan küçük bir değişim gösterirler (bkz. Şekil 1.3). Tamamen sabit bir düzendedirler. Bu düzeni korumak için molekülleri bulundukları konumda tutan büyük kuvvetler vardır. Bu nedenle bir katıyı deforme etmek oldukça zordur.

Moleküller sıvı fazda herhangi bir konuma yada yönelime sahip değildir. Bu rastgele durum moleküllere hareket etmekte serbestlik kazandırır. Bu nedenle sıvı hal katı halden daha az düzenlidir (bkz. Şekil 1.4). Katıda molekülleri bir arada tutan moleküller arası çekim kuvvetleri, sıvıda moleküllerin rastgele hareketleri sayesinde molekülleri sadece birbirine yakın tutabilecek büyüklüktedir. Bu nedenle bir sıvının şekli kolaylıkla değiştirilebilir.

Gaz halde, moleküllerin rastgele hareketleri, moleküller arası çekim kuvvetlerini yenmek için artar ve sonunda moleküller kendilerini içine alan herhangi bir kabı doldurmak için yayılırlar. Bu nedenle sıvıda moleküllerin uzaklığından elde edilen düzen, sıvıdan daha az düzenli olan gazda kaybolur (Sage, I., 1990), [2, 3].

Anisotropik moleküllerden oluşan bazı organik maddelerde kristal halden sıvı hale geçiş iki veya daha fazla adımda gerçekleşir. Bu tür maddelerde katı ve sıvı fazlar arasında, hem katı hem de sıvı halin özelliklerinden bazılarını gösteren, termodinamik açıdan kararlı ilave fazlar oluşur. Bu özelliğe sahip maddelere sıvı kristal (bkz Şekil 1.5) adı verilir. Oluşan ara yapılar ise, sıvı kristal faz yada ara faz (mesofaz) olarak adlandırılır [2].



Sıvı kristal faz geçişleri, iki farklı şekilde gözlenebilir. Sadece isotropik sıvının soğutulması ile oluşan, termodinamik olarak kararsız mesofazlara *monotropik faz* denir. Hem katının sıcaklığının artması hem de sıvının sıcaklığının düşmesi ile oluşan, termodinamik olarak kararlı mesofazlara ise *enansiyotropik faz* denir. Sıvı kristal hal, sıvı halden daha düzenli katı halden ise daha az düzenlidir.



Şekil 1.3 Kristalde
Moleküler Düzen.

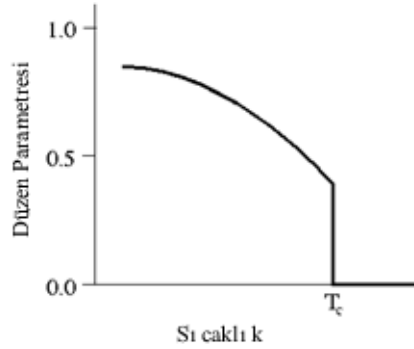
Şekil 1.4 Sıvıda
Moleküler Düzen.

Şekil 1.5 Sıvı Kristalde
Moleküler Düzen [4].

Sıvı kristallerde düzen, aşağıda formülü verilen düzen parametresi (S) yardımıyla ölçülür:

$$S = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \quad (1.1)$$

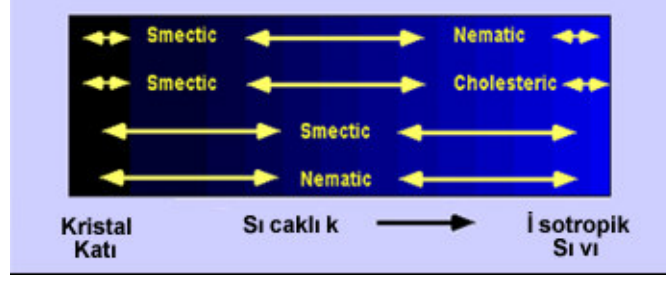
θ her bir molekül ile yönetici vektör arasındaki açıdır. Eğer moleküller yönetici vektör ile iyi bir şekilde sıraya dizilmişlerse $S = 1$, moleküller rastgele yönlenmişlerse $S = 0$ 'dır. Bu düzen parametresi büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Düzen parametresi-sıcaklık ilişkisini Şekil 1.6'da tipik bir grafik göstermektedir [3, 5].



Şekil 1.6 Düzen parametresi-sıcaklık grafiği [1].

Sıvı kristal-isotropik geçişin meydana geldiği sıcaklık “berraklaşma sıcaklığı” (clearing temperature; T_c) olarak adlandırılır. Bu sıcaklıkta opak sıvı kristal faz, şeffaf hale geçerek optikçe isotropik olur.

Çok sayıda organik bileşik erirken doğrudan kristal halden (anisotropik) sıvı hale (isotropik) geçer. Kristal fazlar, moleküllerin uzun erişimli yönlenme ve konumsal düzenlenmesi ile tanımlandığından dolayı, kristal halden isotropik sıvı hale geçiş sistemin entropisinde büyük bir artışa neden olur. Moleküllerin gelişigüzel düzenlendiği isotropik sıvı fazın tersine, sıvı kristal fazlar uzun erişimli yönlenme düzeni fakat kısa erişimli konumsal düzene sahiptirler.



Şekil 1.7 Sıvı kristal fazların oluşturduğu spektrum [1].

Sıvı kristal yapılar çift kırınımlı (birefringent) çözelti ve eriyikler oluştururlar. Bu özellikleri nedeniyle polarize ışığın kullanıldığı optik metodlarla incelenebilmektedirler. Ana zincirin kıvrılmadan düz bir şekilde bulunmasına neden olan sert yapılar eriyik halde veya çözeltide sıvı kristal faz oluşumuna yol açarlar. Sert, çubuk şekilli moleküller sıvı kristal bölgelerde uzun moleküler eksenleri boyunca tercih edilen yönde düzenlenirler. Bu düzenlenmeler polarize mikroskop ile parlak veya daha çok renkli alanlar olarak görülebilirler.

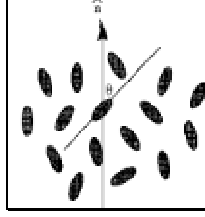
Sıvı kristaller, pratik uygulamaları açısından büyük bir öneme sahiptirler ve saatler, hesap makinaları, dizüstü bilgisayar ekranları gibi elektrikli gösterge cihazlarında büyük oranda kullanılırlar. Bu özelliklerin tümü sıvı kristallerin *anisotropik* madde olmalarının birer sonucudur. Sıvı kristaller, uygulanan elektrik yada magnetik alanların yönüne göre yönetici vektöre bağlı olarak farklı davranış gösterirler.

Ayrıca sıvı kristal ekranların kullanıldığı osilografi ve televizyon göstergeleri de geliştirilmiştir. Diğer uygulama alanları, radyasyon ve basınç algılayıcıları, optik şalterler ve objektif kapakları ve termografidir (Hepuzer Y., 2000).

Sıvı kristal özellik, bileşiklerin optik koruyucu şalter, ağ onarım şalterleri ve kazanç ekolayzerleri olarak kullanımına olanak sağlar. Konserlerde, sıvı kristal optik bileşenler diğer optik bileşen teknolojileriyle birleşerek yeni jenerasyonun optik network sistemlerinin oluşmasına imkan sağlayacaktır.

1.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristallerin en önemli karakteristiği, bazı özelliklere (optik, viskozite, ısı kapasitesi v.b.) sahip anisotropik maddeler olmalarıdır. Anisotropik yaradılış sıvı kristallerde viskozite ölçümleriyle kolayca kanıtlanabilir.



Şekil 1.8 Yönetici Vektör ve Yönelimsel Düzen [6].

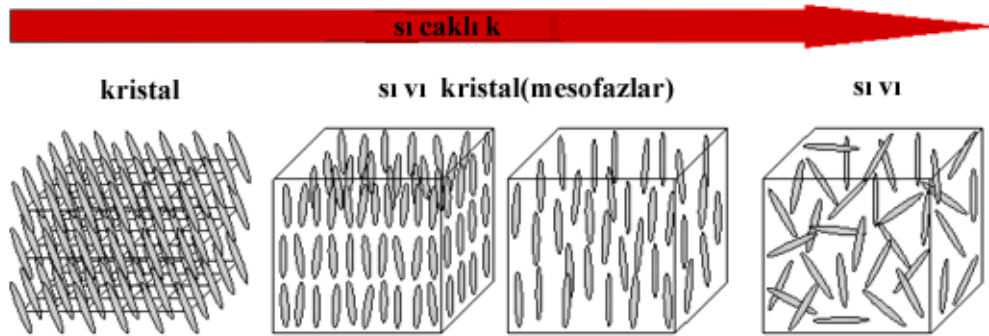


Şekil 1.9 Konumsal Düzen [6].

Sıvı kristallerde moleküller normal ekseninden belirli bir açıda ortalama bir yönetime sahiptirler (bkz. Şekil 1.8). Bu “yönelimsel düzen” olarak adlandırılır ve molekülün eğilimini gösteren vektör yönetici vektördür. Ayrıca bazı sıvı kristaller tabakalı düzene sahiptirler, bu “konumsal düzen” (Şekil 1.9) olarak adlandırılır [6].

Sıvı kristaller mesofaz oluşturma şekillerine göre termotropik, liyotropik ve sıvı kristal polimerler olmak üzere üç sınıfa ayrılabilirler.

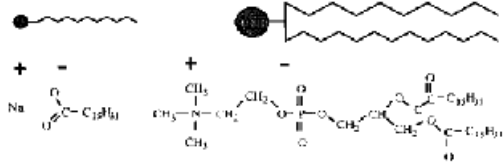
Termotropik bir sıvı kristal fazı, bazı maddelerde kristal katı ve isotropik sıvı fazları arasında termodinamik açıdan kararlı olup bir sıcaklık aralığında meydana gelir (bkz Şekil 1.10). Bu halde madde, hem sıvı hem de katıların bazı özelliklerine sahiptir. Bir sıvı gibi akışkandır fakat optiksel ve elektromagnetik karakteristiklerinde bir katı gibi anisotropiktir. Sıvı kristal, isotropik halden oluştuğunda konumsal ve yönelimsel düzenin bir kısmı elde edilir. Bu, sıvı kristal maddenin anisotropik özelliğini açıklayan bir düzendir (Sage, I., 1990), [2, 3].



Şekil 1.10 Katı ve sıvı fazları arasındaki sıvı kristal mesofazları [7].

Liyotropik sıvı kristaller sıvı kristal fazların, bir çözücünün hem polar hem de apolar karakter taşıyan (amfilik) madde üzerine etkisi ile ortaya çıktığı sıvı kristallerdir. Amfilik özellik gösteren bu maddeler yapılarında suda çözünebilir iyonik gruplarla suda çözünemeyen organik kısımlara sahip olup biyolojik açıdan önemlidirler.

Liyotropik sıvı kristallerin iki önemli sınıfı sabunlar ve hücre membranlarında bulunan fosfolipidlerdir (Şekil 1.11). Deterjanların, sabunların ve yüzey gerilimini azaltan maddelerin sudaki dispersiyonları liyotropik sıvı kristal özellik gösterirler. Termotropik sıvı kristallerde moleküllerin düzenlenmesi söz konusu iken, liyotropik sıvı kristallerde misellerin ve vesiküllerin düzenlenmesi söz konusudur (Şekil 1.12). Amfilik madde/çözücü sisteminde bulunan sıvı kristal fazlar sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak belirli alanlarda ortaya çıkar.



Şekil 1.11 Liyotropik Sıvı Kristaller: Bir sabun (sol) ve bir fosfolipid (sağ) [6].



Şekil 1.12 Moleküllerin misel (sol) ve vesikül (sağ) olarak düzenlenişi [6].

Son olarak sıvı kristaller ana zincirlerinin yada yan zincirlerinin yapısal düzenlenmeleriyle polimerlerden de elde edilebilirler (Şekil 1.13). Bu sıvı kristaller çözücüsüz elde edilebilirler ve sıvı kristal polimerler olarak adlandırılırlar. Şayet sıvı kristal fazı polimer ve bir çözücü ile elde edilirse buna polimer çözeltisi denir, bu faz sıvı kristal polimerlerden farklılık gösterir (Demus, D. vd., 1998), [6].



Şekil 1.13 Sıvı Kristal Polimerler: Ana zincir (sol) ve yan zincir (sağ) düzenlenmeleri [6].

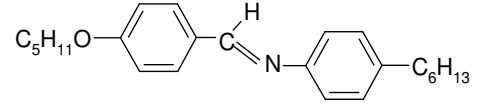
Ayrıca sıvı kristaller, mesofazı oluşturan moleküllerin geometrisine göre kalamitik ve diskotik sıvı kristaller olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar.

1.3.1 Kalamitik Sıvı Kristaller

Kalamitik yada çubuk şeklindeki moleküller sert bir çekirdekten ve bu çekirdeğe bağlı alifatik zincirlerden meydana gelmektedir.



Şekil 1.14 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı; $l \gg b$ [8].



Şekil 1.15 Kalamitik bir sıvı kristal.

Kalamitik mesogenler genellikle Çizelge 1.1'de verilen yapılardan meydana gelirler:

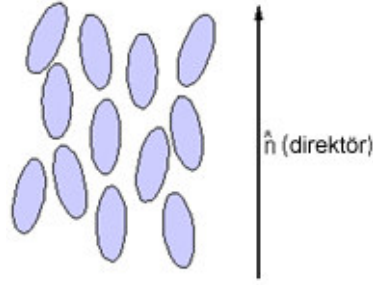
Çizelge 1.1 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı [8].

R— A —L— A —R'		
A	L	R/R'
	C=N	CN
	N=N	NO ₂
	COO	Alkil
	COS	Alkoksi
	C≡C	F/Cl/Br/I
	C≡C	Florlu alkil
		Florlu alkoksi

R ve R' en azından alkil zinciri olabilecek esnek birer uçtur. A, genellikle halkalı sistemleri tanımlamak için kullanılır (fenil, sikloheksil, heteroaromatikler, ve heterosiklikler) ve L, molekülün uzunluğunu yada esnekliğini arttırabilen CH=N, COO yada N=N gibi bağlantı ünitelerini ifade eder. Kalamitik sıvı kristaller genellikle iki tür mesofaz gösterirler: Nematikler ve simektikler [8].

Nematik Fazlar

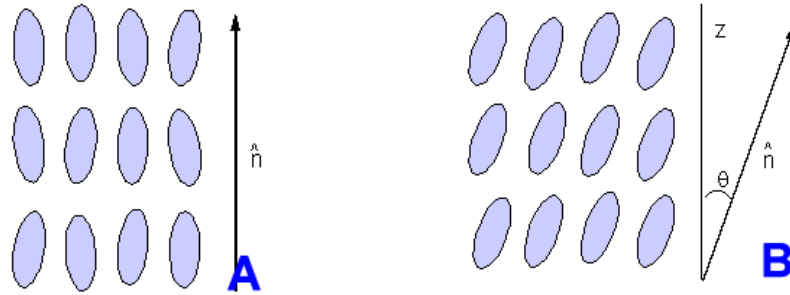
İsotropik fazın soğutulması sırasında sıvı kristal madde, konumsal düzeni olmayan moleküllerin rastgele yerleşmiş olduğu, sadece yönelimsel düzene sahip nematik (N) faza geçer (Şekil 1.16). Bu yeniden düzenlenmenin moleküllerin birbirlerine baskılarından dolayı gerçekleştiği düşünülür. Bu iddia birçok sıvı kristal molekülün sert bir merkez bölge içeren uzun ince moleküller olma eğilimi neticesi ile desteklenir. Bu yönlendirilmiş düzen, $\hat{n}$ vektörü ile gösterilen ve direktör (yönetici) olarak adlandırılan ortalama molekül yöneliminin açıklanmasına olanak tanır. Madde hala sıvıdır fakat her noktada (r) sıvıdaki moleküller $n(r)$ boyunca yönlenmek isterler. Böylece madde anisotropik hal alır [2].



Şekil 1.16 Nematik mesofazda moleküllerin düzeni [8].

Simektik Fazlar

Sıvı kristal madde belirli sıcaklıklarda, genellikle nematik fazın altında, yönelimsel düzenin yanı sıra konumsal düzene de sahip olan simektik (S_m) sıvı kristal faz gösterir. Burada moleküller bir sıvı fazın özelliklerine sahip olmalarına karşın tabakalı bir düzende paketlenirler (Şekil 1.17). Sıvı kristal aslında her tabakada iki boyutlu nematik bir sıvı kristaldir [2].

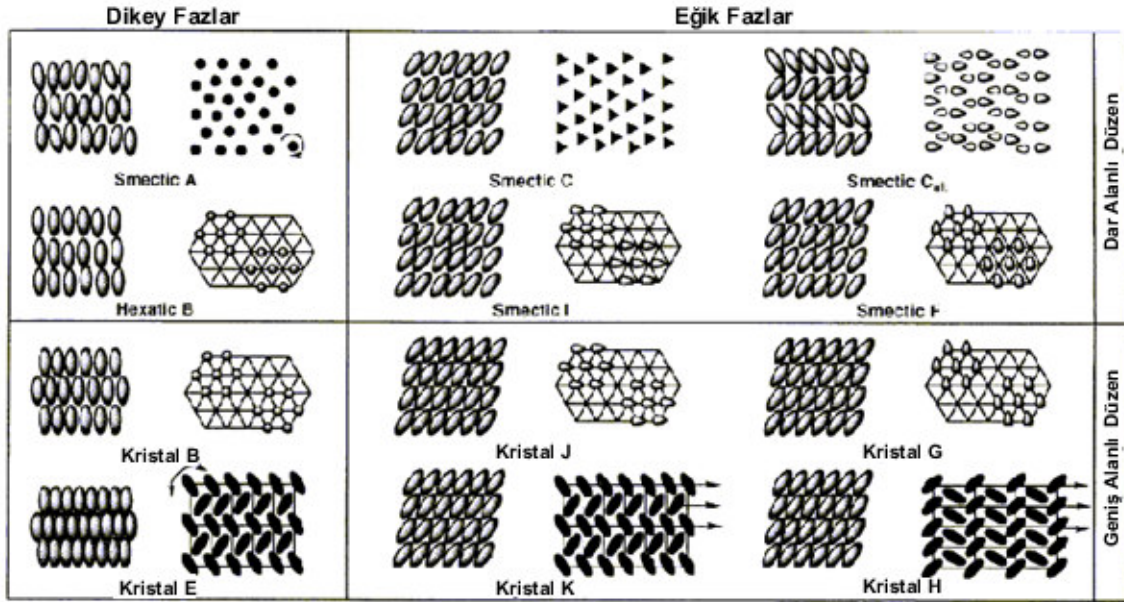


Şekil 1.17 Simektik A (A) ve simektik C (B) mesofazlarında moleküllerin düzeni [8].

Bu konumsal düzenlenme moleküllerin ağırlık merkezlerinin yoğunluklarına göre tanımlanabilir.

$$p(z) = p_0(1 + \psi \cos(2\pi z/d)) \quad (1.2)$$

z tabaka normaline için paralel koordinatlar, p_0 sıvının ortalama yoğunluğu, d tabakalar arasındaki uzaklık ve ψ düzen parametresidir. $|\psi| = 0$ ise tabakalaşma yoktur ve madde nematiktir fakat $|\psi| > 0$ ise bir miktar sinüzoidal tabakalaşma bulunur ve madde simektiktir.



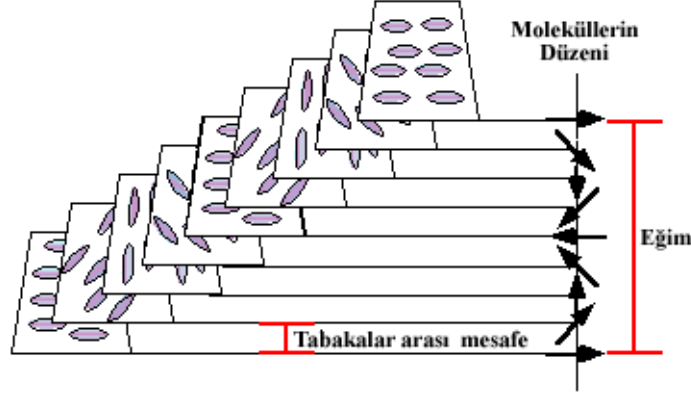
Şekil 1.18 Simektik mesofazların gösterimi [8].

Simektik maddelerin birçok türü vardır ve Şekil 1.17 (A) ve (B) birer örnektir. Şayet, yönetici vektör her tabakada, tabaka normaline paralel ise madde simektik A, tabaka normaline eğimli ise simektik C dir. Simektik C fazı düşük sıcaklıklarda ortaya çıkar. Bazı maddelerde, bu eğilimin yönü alternatif bir yapı olan ve simektik C_A (Şekil 1.18) yada antiferroelektrik sıvı kristal olarak adlandırılan bir herringbone yapısını oluşturur. Simektik materyaller sıvı kristal göstergelerde kullanıldıklarında nematiklere oranla daha avantajlı özelliklere sahiptir. Daha iyi karakteristik görüntü açısı ve kontrast oranına sahip simektik sıvı kristallerle yüksek hızda çalışılabilir. Bunlar uygulamalarda (sıvı kristal göstergelerde) aranan özelliklerdir.

Tabakalar arasında da konumsal düzene sahip olan daha düzenli simektik fazlar vardır. Örneğin simektik B, her tabakada altıgen bir düzene sahiptir [3].

Kiral Mesofazlar

Kiral Nematik Fazlar: Nematik bir sıvı kristali oluşturan moleküller kiral ise (yansıtıldıklarında simetrik değildirler), bu durumda nematik yerine kiral nematik (N^*) faz ortaya çıkacaktır. Moleküller bu fazda kısmen sıralı yönlendirilmiş şekilde, yan yana bitişik durmayı tercih ederler. Burada yönetici vektör dönerek bir heliksel yönetici konfigürasyona neden olur (bkz Şekil 1.19).



Şekil 1.19 Kiral nematik mesofazın gösterimi [1].

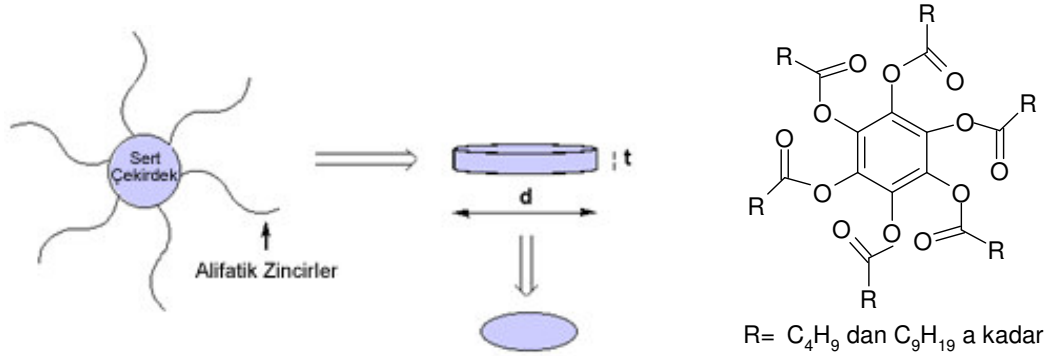
Kiral Simektik Fazlar: Kiral nematiklere benzer şekilde simektik fazların da kiral şekilleri vardır. Şekil 1.20’de simektik C^* ile belirtilen kiral bir simektik C maddesi gösterilmektedir. Eğimli yönetici vektör tabakalar arasında dönerek heliksel yapıyı oluşturur.



Şekil 1.20 Kiral simektik mesofazın gösterimi [3].

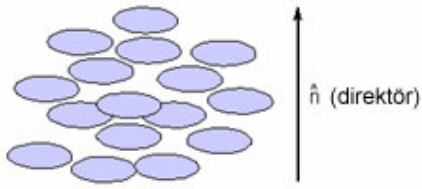
1.3.2 Diskotik Sıvı Kristaller

Diskotik sıvı kristaller genellikle aromatik yapıda, düzlemsel sert bir çekirdek ve çevresinde genellikle dört, altı yada sekiz adet uzun yan zincirlerin bulunduğu yassı disk şeklindeki moleküller olarak tanımlanırlar (bkz Şekil 1.21). Mesogenik yapıların ikinci bir türü olan bu bileşikler 1977’de keşfedilmiştir. İlk seri S. Chandrasekhar tarafından sentezlenen hekza-substitue benzen türevleridir (Şekil 1.22).

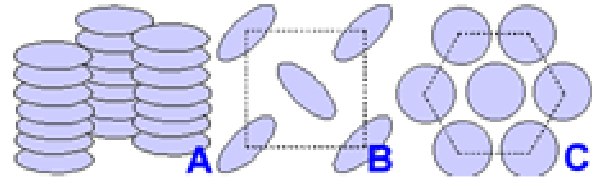


Şekil 1.21 Diskotik sıvı kristallerin genel yapısı [8]. Şekil 1.22 Diskotik sıvı kristallere örnek.

Diskotik sıvı kristaller genellikle mesofazın iki türünü gösterirler: Nematik diskotik (N_D) ve kolumnar diskotik (Col).



Şekil 1.23 Nematik Diskotikler [8].



Şekil 1.24 Col (A), Col_r (B), Col_h (C) [8].

Nematik Diskotik Faz: Bu mesofaz, moleküllerin direktör doğrultusunda yönlendiği dolayısıyla sadece yönelimsel düzenin söz konusu olduğu mesofazdır. Konumsal düzen yoktur (bkz Şekil 1.23).

Kolumnar Diskotik Fazlar: Bu mesofaz oldukça düzenlidir. Diskotik moleküllerin her biri kolon oluşturacak şekilde üst üste istiflenme eğilimindedir. Mesofaz bu kolonların düzenlenme türlerine göre farklı isimler alır. Şekil 1.24’de kolumnar rektangular (Col_r) ve kolumnar hekzagonal (Col_h) mesofazları gösterilmiştir [7].

2 SIVI KRİSTAL POLİMERLER

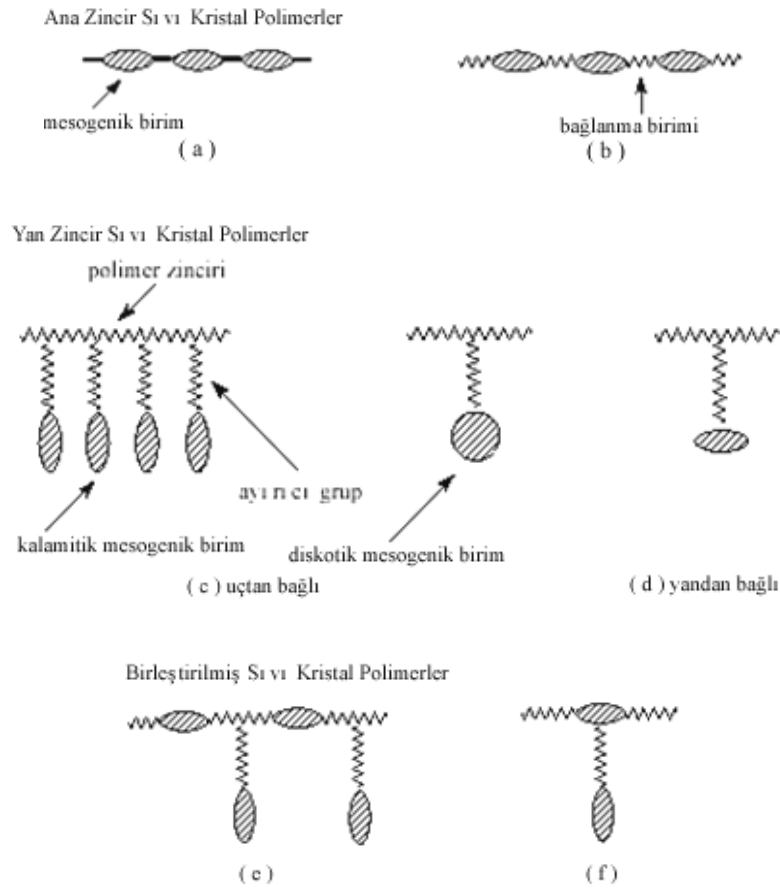
2.1 Genel Bilgi

Polimerler, monomer adı verilen tekrar ünitelerinden oluşan, yüksek molekül ağırlıklı yapılardır. Monomerlerin farklı şekillerde bir araya getirilmesiyle doğrusal yada doğrusal olmayan polimerler elde edilebilmektedir.

Sıvı kristal polimerler, düşük molekül ağırlıklı mesogenler ile aynı sıvı kristal fazları gösterir. Bununla beraber, polimerlerin gösterdiği sıvı kristal fazların tanımlanması genelde düşük molekül ağırlıklı maddelere kıyasla çok daha zordur.

Düşük molekül ağırlıklı bileşiklerde sıvı kristal özelliğin gözlenmesinden sorumlu olan mesogenik gruplar polimer yapısında iki şekilde bulunabilir:

- Polimer zincirinin bir parçası olarak (Ana Zincir Sıvı Kristal Polimerler),
- Polimer zincirine asılı bir yan grup olarak (Yan Zincir Sıvı Kristal Polimerler).



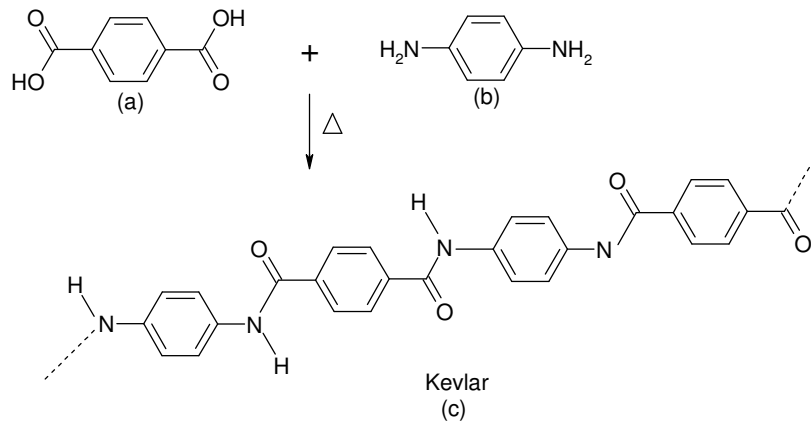
Şekil 2.1 Sıvı kristal polimerlerin şematik gösterimi (Hepuzer Y., 2000).

2.2 Sıvı Kristal Polimerlerin Sınıflandırılması

2.2.1 Ana Zincir Sıvı Kristal Polimerler

1956 yılında, bir polipeptidin çözelti içerisinde sıvı kristal faz oluşumuna neden olduğu bulunmasına rağmen, ana zincir sıvı kristal polimerlerin sistematik bir şekilde incelenmesine 1970'lerden sonra başlanmıştır. Ana zincir sıvı kristal polimerler bir kondenzasyon sisteminde, mesogenik kısımların tek başına birleşmesi yada esnek ve mesogenik birimlerin ardışık olarak birleşmesi ile elde edilebilir. Düşük molekül ağırlıklı mesogenlerden farklı olarak, ana zincir sıvı kristal polimerler farklı uzunluktaki zincir birimlerinden meydana gelir. Zincir uzunluklarının dağılımı, sıvı kristal fazdan polimerin saydam hale geldiği isotropik sıvıya geçişin geniş bir sıcaklık aralığında meydana gelmesine neden olur (Hepuzer Y., 2000).

Ana zincir sıvı kristal polimerler, tekrarlanan mesogenik monomer birimlerinden meydana gelir. Monomer birimi anisotropik ve iki fonksiyonlu olmalıdır. Örnek olarak, mesogenik birimin bir ucu karboksilik asit diğer ucu amin ise kondenzasyon reaksiyonu ile mesogenik birimlerin ardışık olarak bağlanması sonucu sıvı kristal poliamid elde edilebilmektedir (Hepuzer Y., 2000). Örneğin Kevlar (c), son derece sağlam olan ve çok iyi bilinen basit bir naylon tip polimerdir. Karboksilik asit (a) ve diamin (b)'in ısıtılmasıyla sentezlenen Kevlar (Şekil 2.2), sülfirik asitte eritildiğinde bir nematik faz gösterir ve bu nematik faz kendisine müthiş bir dayanıklılık kazandırır. Bu nedenle kurşun geçirmez yeleklerde kullanılır (Collings, P. vd., 2001).

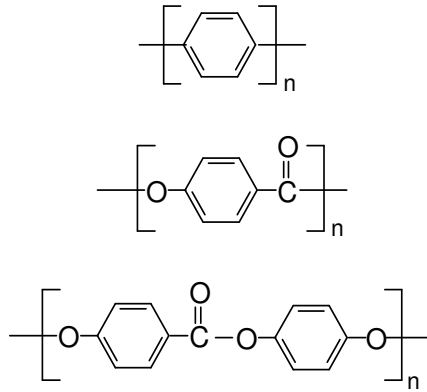


Şekil 2.2 Kevlar (Collings, P. vd., 2001).

Ana zincir sıvı kristal polimerlerde mesogenik birim, genel olarak kısa sert bağlarla para pozisyonlarından bağlı en az iki aromatik halkadan oluşmaktadır. Genelde aromatik halkalar doğrudan bağlanmanın yanında, imino, azo, azoksi, trans vinilen, ester ve metilen grupları ile birbirine bağlanırlar. Ayrıca, F, Cl, Br, CH₃, fenil veya n-alkil grupları da mesogenik birimlere bağlanabilmektedir.

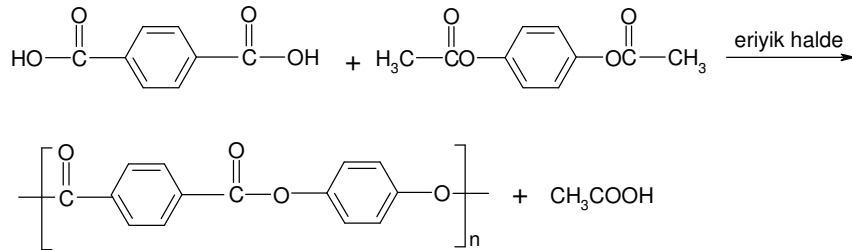
Mesogenik birimleri birleştirmek için en sık kullanılan bağlama birimleri ester ve eter gruplarıdır. Ayrıca, amid, imin, ürean ve karbonat grupları da kullanılabilir. Esnek ayırıcı gruplar ise genellikle polimetilen tipi alkil bileşikleridir.

Ana zincir sıvı kristal polimerler kendi aralarında sert (Şekil 2.1a) ve yarı-esnek (Şekil 2.1b) olmak üzere iki gruba ayrılır. Mesogenik grupların birbirine uzun ve esnek bağlarla bağlandığı durumda yarı-esnek polimerler, mesogenik birimlerin doğrudan birbirine bağlandığı durumda ise sert polimerler elde edilir.



Şekil 2.3 Ana Zincir Sıvı Kristal Polimerlerin genel yapıları (Hepuzer Y., 2000).

Geleneksel kondenzasyon polimerizasyon yöntemi ile hazırlanabildiği için, çok sayıda ester tipi ana zincir sıvı kristal polimerleri elde edilmiştir. Difenollerin, dikarboksilli asit klorürlerle kondenzasyon polimerizasyonunun kullanılmasının yanı sıra, günümüzde poliesterlerin büyük bir çoğunluğu transesterleşme reaksiyonu ile hazırlanmaktadır (Şekil 2.4) (Hepuzer, Y., 2000).



Şekil 2.4 Transesterleşme reaksiyonu (Hepuzer, Y., 2000).

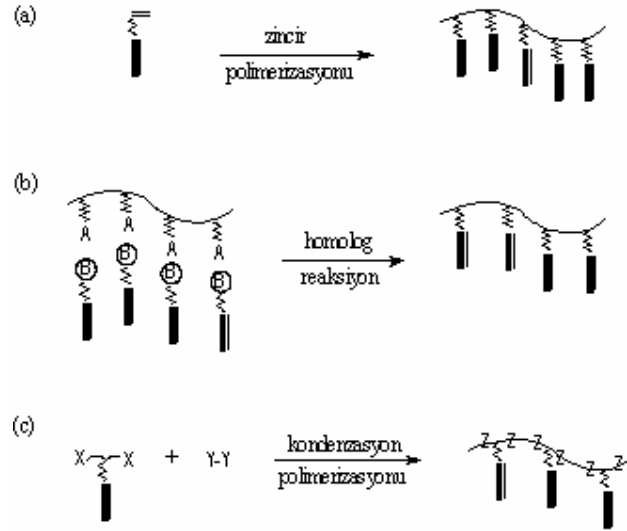
2.2.2 Yan Zincir Sıvı Kristal Polimerler

Termotropik ana zincir sıvı kristal polimerlerin keşfinden sonra yan zincir sıvı kristal polimerler 1978’de, Ringsdorf ve arkadaşları tarafından sert mesogenik birim ile polimer ana zinciri arasına esnek bir ara birimin ilave edilmesiyle keşfedilmiş, ilk yan zincir sıvı kristal polimer sentezi ise Finkelmann ve grubu tarafından tanımlanmıştır (Jackson, W.J. vd, 1978). Bu çalışmada, mesogenik birimlerin polimer zincirine esnek ayırıcı gruplar vasıtasıyla bağlanmaları gerektiği şeklinde önemli bir yaklaşımda bulunulmuştur. Bu ayırıcı gruplar, esnek polimer zincirinin gelişi güzel hareketini sağlayarak, mesogen grupların uzun erişimli düzenlenmelerine imkan vererek, sıvı kristal fazların oluşmasına olanak sağlamıştır. Mesogenik grupların polimer zincirine doğrudan bağlandığı yan zincir sıvı kristal polimerlerde sıvı kristal faz oluşumu gözlenemez, çünkü bu yaklaşım polimer zincirinin olması gereken gelişi güzel düzeninden büyük ölçüde sapmasını gerektirmektedir. Mesogenik grupların polimer zincirine doğrudan bağlı olduğu halde sıvı kristal fazlara sahip yan zincir sıvı kristal polimerlerle ilgili birkaç örnek bulunmasına rağmen (Pugh, C. vd., 1988), son yıllarda yapılan çalışmalar mesogenik grupların polimer zincirine esnek ayırıcı gruplarla bağlı olduğu yan zincir sıvı kristal polimerlerin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır.

Bu alanda yapılan başlıca çalışmalar, 1989 yılına kadar McArdle tarafından yayınlanan çalışmaları kapsamaktadır (McArdle, C.B. Ed., 1989).

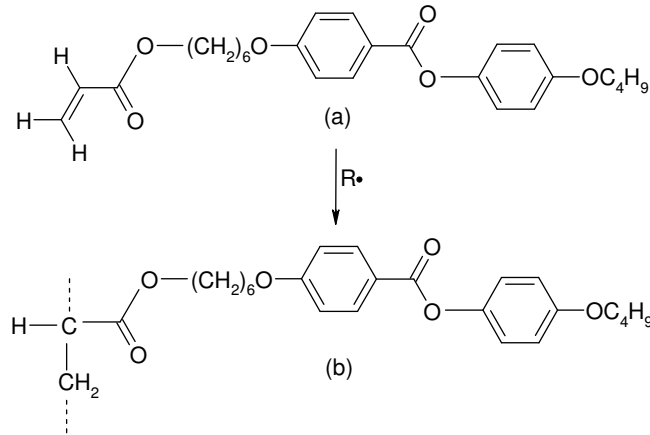
Yan zincir sıvı kristal polimerler dallanmış mesogenik gruplar içeren polimerlerdir. Mesogenik birimler, genellikle çok sayıda metilen ($-\text{CH}_2-$), ester ($-\text{CO}_2-$) yada eter ($-\text{O}-$) gruplarından oluşan uzun ayırıcı (spacer) gruplarla polimer zincirinden ayrılırlar. Ayrıca “birleştirilmiş sıvı kristal polimerler” olarak adlandırılan, ana zincir sıvı kristal polimerlerle yan zincir sıvı kristal polimer özelliklerinin bir arada bulunduğu üçüncü tip sıvı kristal polimerler de mevcuttur. Yan zincirdeki mesogenik birimler, mesogenik ana zincire bir ayırıcı grup vasıtasıyla bağlantı noktasından (Şekil 2.1e) yada mesogenik birimden (Şekil 2.1f) bağlanabilmektedirler.

Yan zincir sıvı kristal polimerlerin sentezi Şekil 2.5’de gösterildiği şekilde üç yolla gerçekleştirilebilir. En kontrollü polimerizasyon, mesogen içeren birimlerin uç vinil gruplarına sahip olduğu durumda gerçekleştirilebilir. Vinil grubu içeren monomerler bir zincir reaksiyon mekanizması ile doğrudan polimerleştirilebilmektedir (Şekil 2.5a). Fonksiyonel uç gruba sahip olan mesogenler varlığında ise polimerizasyon, zincir büyümesi (kondenzasyon) polimerizasyonu yöntemi ile gerçekleştirilebilmektedir (Hepuzer Y., 2000).



Şekil 2.5 Yan Zincir Sıvı Kristal Polimerlerin genel sentez yöntemleri (Hepuzer Y., 2000).

Poliakrilatların çoğu başlangıçta, mesogen benzeri monomerlerle düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerin hazırlanışına benzer yöntemlerle sentezlenmiştir. Akrlat grubu genellikle mesogenik monomerin (Şekil 2.6a), AIBN (2,2'-Azobis(2-metilpropiyonitril)) yada hidrojenperoksit gibi bir başlatıcıyla (termik koşullar altında yada fotoindüksiyon yoluyla) sıvı kristal bir poliakrilat (Şekil 2.6b) üretmek için kullanılan radikalik yöntemle polimerleştirilen, uçta bulunan kısmında yerleşmiştir (Collings, P.J. vd., 2001).



Şekil 2.6 Poliakrilatlar (Collings, P.J. vd., 2001).

Bahsedilen üç yöntemden biri kullanılarak küçük moleküllu mesogenik bir grup polimer zincirine ilave edildiğinde, sıvı kristal fazın düzenlenmesinde bir artış olduğu gözlenmiştir. Örneğin, nematik faz gösteren küçük bir molekül simetik faz gösteren bir yan zincir sıvı kristal polimer oluşturabilir. Ayrıca, polimer ana zincirinin yapısı, ayırıcı birimin uzunluğu gibi diğer etkenler de polimerdeki sıvı kristal fazın düzenlenmesine etki edebilmektedir.

2.3 Sıvı Kristal Polimerlerde Mesofaz Oluşumunu Etkileyen Faktörler

2.3.1 Polimer Ana Zincir Yapısının Etkisi

Polimer ana zincirinin yapısı normal olarak oluşacak olan sıvı kristal fazın şeklini etkilemez, ancak kararlılık aralığını etkiler. Percec, ana zincirin esnekliğinin artması ile sıvı kristal fazın kararlı olduğu sıcaklık aralığının da arttığı ve ayırıcı grup uzunluğunun sıvı kristal faz şekline büyük ölçüde etki ettiği sonucuna varmıştır (Percec, V. vd., 1992). Bu etki, Çizelge 2.1’de verilen örnekler üzerinde açıklanabilir.

Görüldüğü gibi, siloksandan metakrilat ana zincir yapısına gidildikçe zincir esnekliğinin azalması ile mesofazların kararlı olduğu sıcaklık aralığında da ($\Delta T = (T_I - T_g)$) azalma meydana gelmektedir.

Çizelge 2.1 Polimer ana zincir yapısının mesofaz kararlılığına (ΔT) etkisi (Hepuzer Y., 2000).

Polimer zinciri		T_g/K	T_{N-I}	T_{SmA-I}	ΔT
$\left[\text{O}-\underset{\text{R}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} \right]_n$	$R = R_1$	287	-	443	156
	$R = R_2$	288	334	-	46
$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\text{CH}} \right]_n$	$R = R_1$	308	-	397	89
	$R = R_2$	320	350	-	30
$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	$R = R_1$	333	-	393	60
	$R = R_2$	369	394	-	25
$R_1 = \text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---O---}\langle \text{benzene} \rangle\text{---}\langle \text{benzene} \rangle\text{---CN}$ $R_2 = \text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---O---}\langle \text{benzene} \rangle\text{---C(=O)---O---}\langle \text{benzene} \rangle\text{---OMe}$					

2.3.2 Ayırıcı Grup Uzunluğunun Etkisi

Yan zincir sıvı kristal polimerlerin büyük bir çoğunluğunda, mesogenik birimler ana zincire genellikle $-(CH_2)_n$, $-(CH_2CH_2O)_n$, $-(SiO)_n$ ($n = 2-15$) gruplarından oluşan değişen uzunluklardaki esnek ayırıcı gruplar vasıtasıyla bağlanırlar. Amfotropik yani hem termotropik hem de liyotropik sıvı kristal özellik gösteren polimerlerde, ayırıcı grup uzunluğundaki artış camsı geçiş sıcaklığında (T_g) düşmeye neden olur. T_g 'deki bu düşüşe, oluşan simetik sıvı kristal fazın sıcaklık aralığındaki azalma eşlik eder. T_g 'deki değişiklik her zaman bu kadar kesin değildir. Poli[ω -(4'-n-pentil-4-bifenil)alkonil] akrilat serisinde, T_g 'de çok az bir değişim olur ancak saydamlaşma sıcaklıkları, T_c , tek-çift etkiye bağlı olarak değişirler. Ayırıcı grubun çift sayıda atom içermesi durumunda, saydamlaşma sıcaklığı en yüksek değeri alır (Gemmell, P.A. vd., 1985). Bu davranış, mesogenik birimin polimer zincirine göre yönelmesi ile ilgilidir.

Sıvı kristal fazdaki düzenlenme aynı zamanda ayırıcı grubun uzunluğuna da bağlıdır. Genelde, ayırıcı grup kısa olduğunda nematik faz oluşturma eğilimi fazladır. Ayırıcı grup uzunluğundaki artış simetik faz oluşturma eğilimini de arttırmaktadır.

Polimer zincirinin, bir ayırıcı grup gibi etki edebilecek kadar yeterli esnekliğe sahip olduğu durumda, mesogenik grup polimer zincirine doğrudan bağlanabilir. Bu durumda sıvı kristal faz oluşumu çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

2.3.3 Mesogenik Birimin Etkisi

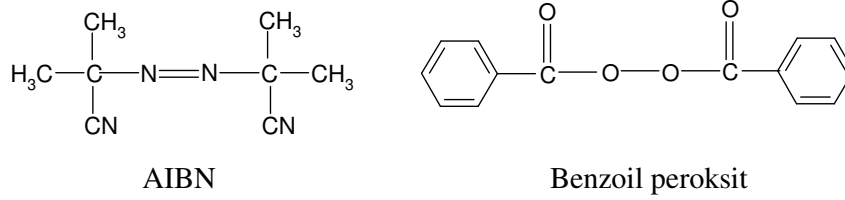
Mesogenik birim genel olarak, bir bifenil grubundan yada bir fonksiyonel grup vasıtasıyla iki veya daha fazla aromatik halkanın birbirine bağlanmasından meydana gelir. Aromatik halka sayısının artmasıyla birlikte mesogen uzunluğundaki artış sıvı kristal fazın kararlı olduğu sıcaklık aralığında artışa neden olur. $-CN$, $-NO_2$, $-OCH_3$ ve $-CH_3$ gibi aromatik halkanın para konumundaki uç gruplar da polimerlerin faz davranışları üzerinde bir etkiye sahiptirler. Para konumundaki grupların polarlığındaki azalma sistemin camsı geçiş sıcaklığının düşmesine neden olur. Burada, polar grupların etkileşimleri, yan zincirlerin daha düzenli bir şekilde yönelmelerine (simetik yapılanmaya) neden olur.

Mesogenik birimi oluşturan aromatik halkanın yan substitusyonu, molekülün simetrisini bozarak sistemdeki düzenlenmeyi azaltır (Hepuzer Y., 2000).

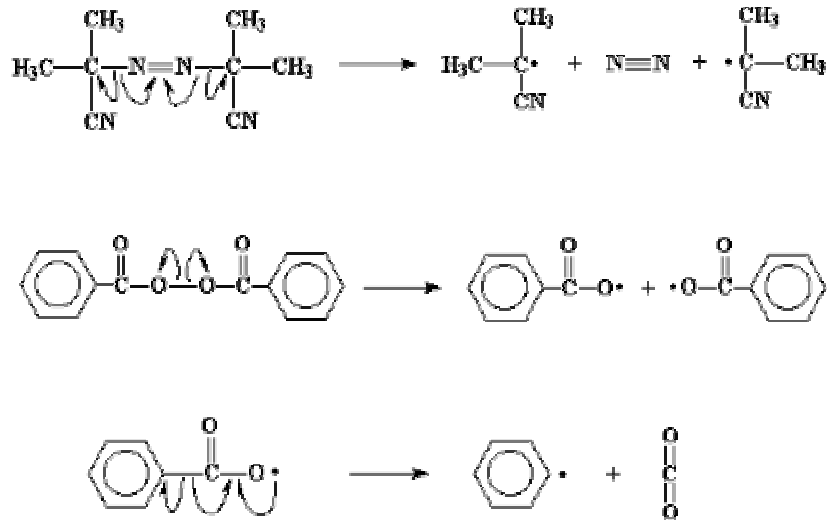
2.4 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Polimer elde etmek üzere en çok başvurulanan reaksiyon Serbest Radikal Polimerizasyonu'dur. Bu yöntem, karbon-karbon çifte bağ içeren vinil grubu taşıyan küçük moleküllerden polimer elde etmek için kullanılır.

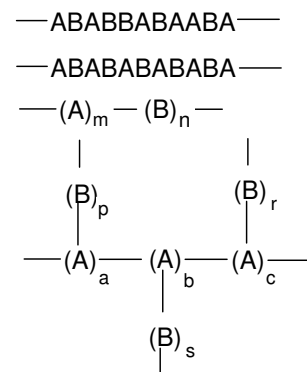
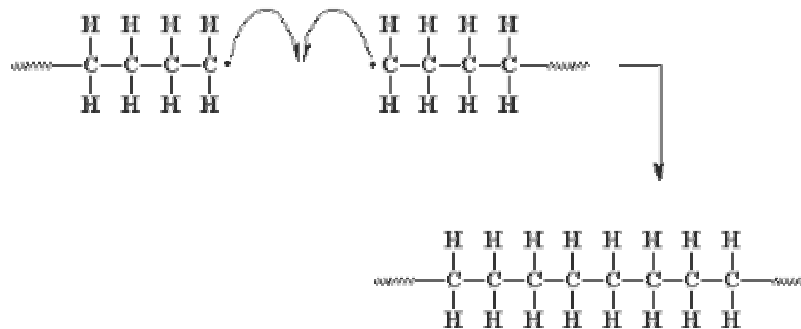
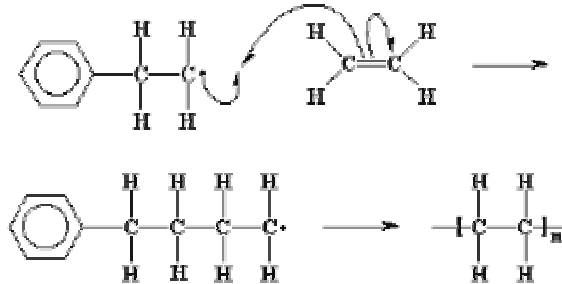
Yöntem başlatıcı adı verilen bir molekülle başlar. Serbest radikal başlatıcılar ısıtıldığı, radyasyona uğradığı yada kimyasal tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanarak radikal veren bileşiklerdir. Bunlar genellikle AIBN yada benzoil peroksit gibi bir moleküldür.



Başlatıcılar parçalandıklarında kırılan bağın elektron çifti ayrılır. Bu durum, mümkün olduğunca çift halinde kalmayı tercih eden elektronlar için olağandışıdır. Parçalanma sonucunda oluşan kısımlara serbest radikal adı verilir ve bu kısımların her biri birer ortaklanmamış elektron içerir. Kaplama, baskı teknolojisi ve elektrik devrelerde kullanılan fotokimyasal başlatıcılar 300 nm üzerindeki dalga boylarında aydınlatıldıklarında parçalanarak iki radikal oluştururlar (Pappas J.P., Ed, 1980). Isısal bozunma ise organik peroksitlere, azo, diazo bileşiklerine ve hidroperoksitlere uygulanır. Örneğin; benzoil peroksit ısıtıldığı zaman karbondioksit açığa çıkar ve iki fenil radikali oluşur.



Serbest radikaller ortaklanmamış elektronlarını paylaşmak üzere etilen gibi karbon-karbon çifte bağı içeren bir vinil monomerine atak ederler. Bu aşamaya polimerizasyonda başlama aşaması adı verilir.



3 YAPI-MESOGENİTE İLİŞKİSİ

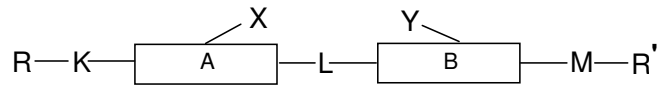
Çok sayıda organik bileşik mesofaz oluşturabilir. Burada belirleyici olan mesogenin spesifik kimyasal yapısıdır. Bu nedenle pek çok sıvı kristal madde sentezlenmesine ve bunlar birbirlerine benzemelerine rağmen her biri belirli geçiş sıcaklıkları, erime noktası değerleri ve belirli faz morfolojisini veren kendilerine ait yapısal özel parçaların kombinasyonlarına sahiptir. Bu kombinasyonlar maddelerin fiziksel özelliklerini belirlemede önemli bir yere sahiptir. Arzulanan mesomorfik ve gerekli genel fiziksel özellikleri sağlamak üzere sıvı kristal maddelerin dizaynı ve sentezi çok fazla dikkat gerektirir (Collings, P.J. vd, 2002).

Sıvı kristal fazların çeşitliliği, hem sterik hem de polarite özellikleri ile sınırlanır. Örneğin; mesofazlar sadece spesifik moleküler yapıli maddelerde gözlenir. Bir maddenin uygulamalarda kullanılabilir olması için; spesifik bir sıcaklık aralığı boyunca istenen sıvı kristal fazı yaratmada uygun moleküler yapı ve fiziksel özelliklerin bir kombinasyonuna sahip olması gerekir.

Nematik sıvı kristal faz, teknolojik olarak sıvı kristal faz türlerinin en önemlisidir ve hemen hemen tüm ticari sıvı kristal göstergelerinde kullanılır. Diğer yandan simektik sıvı kristaller, başarılı ticari uygulamalarda çok az kullanılmıştır, kiral simektik C mesofazının kullanıldığı bir ferroelektrik göstergenin ise gelecek yıllarda başarılı olacağı umut edilmektedir.

Sıvı kristal maddelerin yapı-özellik ilişkisinde aydınlatılması gereken noktalar:

- Nematik fazın ortaya çıkmasını sağlayan yapısal birimlerin türü ve bunların kombinasyonları,
- Simektik fazın yapısal özelliklerinin bir türünden diğerine nasıl değiştiği,
- Simektik fazın ortaya çıkmasından sorumlu olan bileşimi meydana getiren eğimli moleküllerin yapısal özellikleri,
- Yapısal özelliklerin, sıvı kristal maddelerin fiziksel özelliklerine olan etkileridir (Collings, P.J. vd, 2001).



Şekil 3.1 Kalamitik sıvı kristaller için genel bir yapısal model.

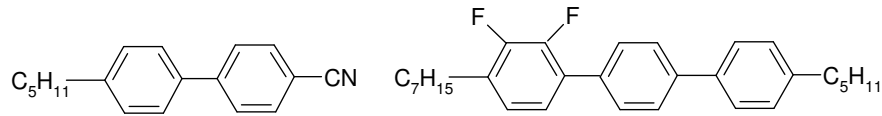
Bu model, nematik ve simektik faz gösteren kalamitik sıvı kristal maddelerin yapısını tanımak için kullanılan genel bir modeldir. A ve B, kimi zaman bağlayıcı bir grupta (L) bağlanan fakat genellikle direkt bağlı çekirdek birimdir. Benzer şekilde uçtaki zincirler (R ve R'), çekirdeğe K ve M grupları ile bağlanabilir. Fakat genellikle uçtaki zincirler, esas birimlere direkt bağlanır. Yandan gelen substituentler (X ve Y), mesofazın morfolojisini ve sıvı kristallerin fiziksel özelliklerini değiştirmek için kullanılır, böylece uygulamalarda yararlanmak üzere birçok özellik ortaya çıkar. Bu genel yapıda kullanılan birimler ve onların kombinasyonları, sıvı kristal fazın türünü ve bir bileşiğin göstereceği fiziksel özellikleri belirler. Anisotropik moleküler yapı, belirli bir sertlik sağlamayı gerektirir. Yapının esası genellikle, aromatik (1,4-fenil, 2,5-pirimidinil, 2,6-naftil gibi) kimi zaman da alisiklik olabilen (trans-1,4-sikloheksil gibi) lineer şekilde bağlanmış halka sistemleriyle (A ve B) sağlanır. Halkalar, esas birime direkt bağlanabilir yada esas birimin ($-\text{CO}_2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ gibi) polarize olabilme anisotropisini ve lineerliğini koruyan, bağlayıcı bir grup tarafından da birleştirilebilirler. Esas birimin yalnızca kararlı olması, genellikle sıvı kristal faz yaratmak için yeterli değildir ve mesofaz yapısı içindeki moleküler düzeni kararlı hale getirmek ve oldukça düşük erime noktası sağlamak için belirli bir esneklik gerekmektedir. Esneklik, genelde düz alkil yada alkoksi zincirleri olan uçtaki R ve R' substituentleri ile sağlanır. Bu uç gruplardan biri çoğunlukla küçük polar bir substituenttir (CN, F, NCS, NO_2 gibi). Bazen uçtaki birimler dallanmıştır ve dallanmış birim apolar (CH_3 gibi) yada polar (CN, F, CF_3 gibi) olabilir. Bu dizayn özellikle moleküle kiral bir merkez kazandırmak amacıyla kullanılır. Yandan gelen substituentler, genellikle sıvı kristal faz oluşumunu olumsuz etkilese de fiziksel özelliklere yeni bir biçim vermek üzere özel uygulamalar için gereklidir. Bu substituentlerin birçok farklı türü bulunmakla birlikte (F, Cl, CN, CH_3 gibi), en kullanışlı olanı küçük boyutu ve yüksek elektronegativitesi sebebiyle flordur.

Sıvı kristal maddelerin çoğunda hem nematik hem de bir yada daha fazla simektik fazın varolduğu gözlenmektedir. Teknolojideki önemi sebebiyle üzerinde en çok durulan sıvı kristal faz nematik fazdır. Bir genelleme yapılırsa, kısa uç zincirlerin kullanılması, çekirdeğin kısa tutularak yüksek polaritenin sağlanması ve/veya konjuge bağlayıcı grupların kullanılması nematik faz oluşumunu kolaylaştırır. Uç zincirlerin uzun olması ise moleküllerin tabakalı düzenlenmesine neden olur. Deney sonuçlarına göre uç birimlerin nematik fazın ortaya çıkmasındaki etkileri, yapılan şu sıralamayla özetlenebilir:



Genelde simektik A fazı en yaygın simektik faz olmasına rağmen simektik mesofazların bütün çeşitlerini ortaya çıkarmak için benzer yapısal özellikler kullanılır. Ayrıca özel polar yapısal birimler eğimli simektik fazları üretmek için gereklidir. Bunlar içerisinde en yaygın olanı, en yüksek düzensizlik derecesine sahip olan simektik C fazıdır. Daha düzenli simektik fazları tanımlamak genellikle zordur ve basit olarak Sm yada SmX ile ifade edilir. Bir madde simektik mesofazların tümünü gösteremez. Birçok maddede simektik fazın birkaç türü görülebilir ve birçok simektik madde yüksek sıcaklıkta nematik faz gösterebilir.

Simektik fazlar tabakalı yapıdadır ve nematik faza göre daha düzenlidir. Bir simektik fazı oluşturmak için gerekli olan moleküler yapı, moleküller arası çekime olanak vermelidir. Simektik fazlar, simetrik moleküler yapıları nedeniyle tercih edilirler. Bu nedenle çekirdekle uyumlu iki alkil/alkoksi uç zincire sahip, tamamen aromatik yada tamamen alisiklik birçok molekül tabaka benzeri bir yapı içinde iyi şekilde istiflenerek simektik fazları oluşturur. Simetrinin bozulmasıyla yada çekirdeğin tüm moleküler uzunluklara göre uzun olduğu durumlarda simektik formasyon kararlılığını yitirir ve nematik fazın oluşumu kolaylaşır. Ayrıca yandan gelen substituentlerin kullanımı, nematik fazın oluşumuna katkıda bulunur. Çekirdek ünitesinin genişlemesi (2,6-disubstitue naftalin çekirdek biriminde olduğu gibi) tabakasal istiflenmeyi bozar ve nematik fazı oluşturur. Eğer yapısal koşullar, daha düzenli simektik faz oluşumu için uygun olmazsa simektik faz oluşmaz.



Bileşik I

K 24.0 N 35.0 Iso

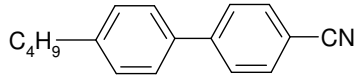
Bileşik II

K 56.0 SmC 105.5 SmA 131.0 N 136.0 Iso

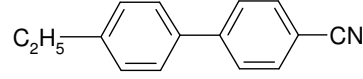
Birçok bileşik nematik faz gösterir. Teknolojik öneme sahip olan nematik fazların dizaynı ve sentezi üzerindeki bilimsel çalışmalar yoğunluktadır. Bu maddelerden bazıları (Bileşik I gibi) nematogeniktir ve sadece nematik faz gösterir. Diğer bileşikler (Bileşik II gibi) ise simektik mesofaz gösterdikleri sıcaklıkların üzerinde nematik faz gösterirler ve simektogeniktirler. Kalamitik (nematik ve simektik) maddelerin yapıları oldukça çeşitlidir ve nematik faz, farklı mesofazlar arasında en sık görülen sıvı kristal fazdır. Nematik fazın genel, basit yapısal gereği aslında diğer sıvı kristal faz türlerinde olduğu gibi Şekil 3.1’de ana bir şablon üzerinde gösterilmektedir.

Nematik faz gösteren maddelerin birçoğunun sentezi, farklı amaçlar doğrultusunda yapılmıştır. İlk olarak erime noktası, mesofaz morfolojisi ve kararlılığı üzerinde yapısal özellikler ve bunların çeşitli kombinasyonlarının etkisi ile ilgili bilgi edinilmektedir. Daha sonra nematik sıvı kristaller için bazı fiziksel özellikler değerlendirilmekte ve sonuçlar yapıya uyarlanmaktadır. Son olarak nematik madde karışımları, uygulamalarda (gösterge cihazları gibi) kullanılabilirlikleri değerlendirilerek formüle edilmektedir. Birçok nematik madde tasarlanan uygulamalarda kullanılmaya oldukça elverişli bir şekilde hazırlanmaktadır.

Nematik fazın varolduğu üst sıcaklık sınırını *nematik faz kararlılığı* (T_{N-I}) ifade eder. Nematik fazın varolduğu sıcaklık alanı *nematik alan* olarak tanımlanır. Çoğu maddenin eğilimi, tekrar kristallenmeden önce bir sıvıyı donma noktasının altında dondurmadan soğutmak için erime noktası altında yarı-kararlı hal gibi var olan nematik fazı ortaya çıkarmaktır (Collings, P.J. vd., 2001).



Bileşik III
K 48.0 (N 16.5) Iso

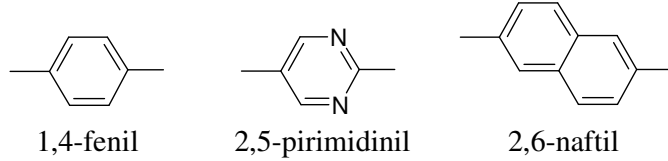


Bileşik IV
K 75.0 (N 22.0) Iso

Bileşik I, III ve IV sıvı kristal göstergelerde kullanıldığı çok iyi bilinen nematogenik maddelerdir. Bileşik I, 24 °C'de erir ve 11 °C'lik bir nematik alan veren 35 °C'de berraklaşan nematik faz kararlılığına sahiptir ve bu faz enansiyotropiktir. Diğer taraftan Bileşik III, 48 °C'de isotropik sıvıya dönüşür. Donma noktasının altındaki sıvıyı donmadan soğutma esnasında nematik faz oluşturur ve 16.5 °C'de nematik faz kararlılığına sahiptir. Dolayısıyla enansiyotropik nematik alan yoktur ve faz monotropiktir. Bileşik IV ise nispeten daha yüksek sıcaklıkta erir ve nematik fazın ortaya çıkışını sağlamak için sıvıyı donma sıcaklığı altına soğutmak gerekir.

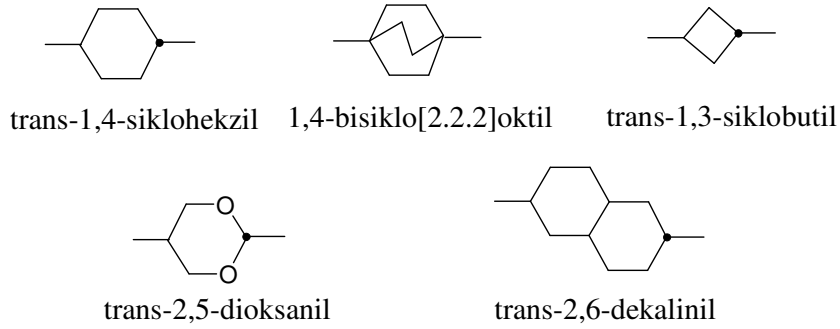
3.1 Çekirdek Yapılar

Sıvı kristal bir maddenin temel yapısını çekirdek oluşturur ve çekirdek lineer olarak bağlanmış halka birimlerinden meydana gelen sert bir ünedir. Çoğu zaman çekirdek bağlayıcı bir grupla elde edilir ve halkalara bağlı yan gruplar içerir.



Şekil 3.2 Bazı aromatik çekirdek yapılar.

Birçok kalamitik sıvı kristal, aromatik halkalar, özellikle de sentezlerdeki birleşme kolaylığı nedeniyle 1,4-fenil kullanılarak elde edilir. Aynı zamanda 2,5-pirimidin ve 2,6-naftalen de çok kullanılan bileşikler arasındadır.

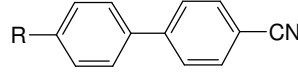


Şekil 3.3 Bazı alisiklik çekirdek yapılar.

Nematik fazın, konjuge çekirdek yapının sağladığı polarize olabilme anisotropisi sonucunda olduğu teorisine uzun zaman inanılmıştır. Ancak nematik faz, simetrik faz gibi birçok alisiklik madde ile de oluşturulabilmiştir. Bu nedenle polarite ve sıvı kristal faz kararlılığı arasındaki ilişki netlik kazanmamıştır.

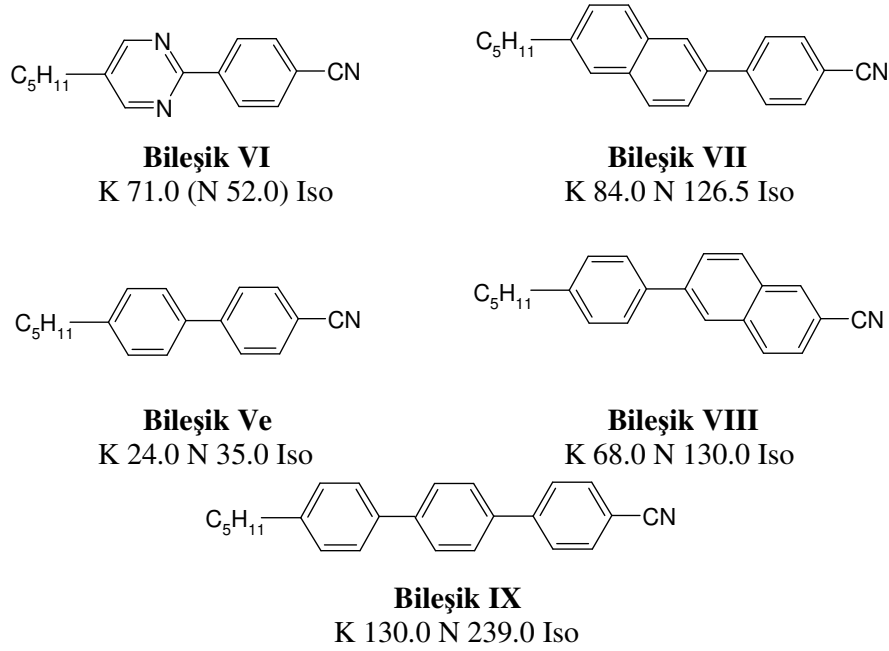
Alkilsianobifeniller (Bileşik V gibi) 1972'de Hull Üniversitesi'nde Gray ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Bu maddeler gösterge cihazlarına uygulanabilir ilk kar amaçlı nematik sıvı kristallerdir. Maddeler, düşük erime noktaları ve uygun seviyedeki yüksek T_{N-I} değerlerini birleştirmektedir. Çizelge 3.1, 10 alkilsianobifenil homologunun geçiş sıcaklıklarını göstermektedir.

Çizelge 3.1 Alkilsianobifenil homologlarının geçiş sıcaklıkları (Collings, P.J. vd., 2001).

**Bileşik V**

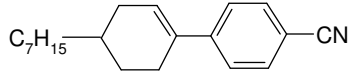
Bileşik		Geçiş Sıcaklıkları (°C)				
Kod	R	K	Sm A	N	Iso	
Va	CH ₃	• 109.0	—	(• 45.0)	•	
Vb	C ₂ H ₅	• 75.0	—	(• 22.0)	•	
Vc	C ₃ H ₇	• 66.0	—	(• 25.5)	•	
Vd	C ₄ H ₉	• 48.0	—	(• 16.5)	•	
Ve	C ₅ H ₁₁	• 24.0	—	• 35.0	•	
Vf	C ₆ H ₁₃	• 14.5	—	• 29.0	•	
Vg	C ₇ H ₁₅	• 30.0	—	• 43.0	•	
Vh	C ₈ H ₁₇	• 21.5	• 33.5	• 40.5	•	
Vi	C ₉ H ₁₉	• 42.0	• 48.0	• 49.5	•	
Vj	C ₁₀ H ₂₁	• 44.0	• 50.5	—	•	

Aromatik çekirdek ile uçtaki siyano grubu konjugasyonda pozitif bir dielektrik anisotropi ve makul değerde yüksek optiksel anisotropi sağlar. Bu bileşikler makul değerde düşük viskoziteye sahiptirler; daha da önemlisi, kimyasal ve fotokimyasal açıdan kararlılırlar. Ayrıca basit ekran ve hesap makinası şeklindeki göstergelerde hala başarıyla kullanılmaktadırlar (twisted nematik göstergeler). Buradaki çekirdek genelde yüksek sıvı kristal faz kararlılığını vermeyen 4,4'-disubstitue fenil birimidir. Bundan dolayı küçük molekül uzunluğuna sahip bu maddeler yüksek T_{N-I} değeri gösterirler. Yüksek T_{N-I} değerinin var olan antiparalel korelasyon ve sonuç olarak gerçek moleküler uzunluktaki artış sonucu olduğu düşünülmektedir. Bunun nedeni, basit anlamda yandaki siyano grubunun nematik düzen içerisindeki önemli pozisyonu olabilir. Çizelge 3.1'deki on bileşik aynı çekirdeğe sahip olmakla beraber geçiş sıcaklıkları yan zincirlerinin uzunluklarıyla değişmektedir. Uzun alkil zincirlerine sahip bu bileşikler nematik faza ilave olarak SmA fazı gösterirler. Bileşik Vj'ye bakıldığında, alkil zincir uzunluğu özellikle SmA fazı kararlılığına ulaşmaya yeterli olan yüksek bir değerdedir bu nedenle nematik faz göstermez. Farklı çekirdek yapılarına sahip, siyano substituentli pek çok sıvı kristal madde sentezlenmiştir.

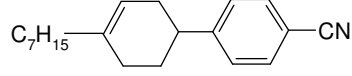


Şekil 3.4 Aromatik çekirdek değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi.

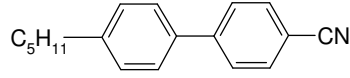
Şekil 3.4, 3.5 ve 3.6 özetle nematik faz kararlılığını (T_{N-I}) örnekler üzerinde açıklamaktadır. Bu üç şekil, siyano uç gruplarını içeren maddelerin geniş aralıktaki geçiş sıcaklıklarını göstermektedir. İlk olarak aromatik sistemler siyanobifenil yapısıyla (Bileşik Ve) karşılaştırılmaktadır (Şekil 3.4). Heterosiklik bir pirimidin halkasının kullanımı, halka içi sterik engel nedeniyle artan boylamsal bir polariteye ve neticede T_{N-I} değerinde makul bir artışa neden olur (Bileşik VI). Azot atomları sebebiyle artan polarite, erime noktasının yükselmesine yol açacağından bir dezavantaj olarak görülmektedir. İlave bir aromatik halka doğrusal olan çekirdek yapıyı sürdürür ve uzunluk oranı genişliğe göre daha da büyür. Böylece polarize olabilme anisotropisi ve T_{N-I} değeri artar. Artan T_{N-I} değeri erime noktasında aşırı bir yükselmeye neden olmaz (Bileşik IX). 2,6-Disubstitue naftalen, nematik fazın eldesinde kullanılır. Bileşik VII ve VIII'de naftalen biriminin kullanımı moleküler çekirdek uzunluğunu arttırır fakat aynı zamanda basamaklı bir yapı oluşturarak genişliğinin artmasına da neden olur. Buna rağmen yapı hala doğrusaldır. Fenilnaftalen maddelerinin T_{N-I} değerleri, tüm bu küçük bifenil üniteleri ve geniş terfenil maddelerinin T_{N-I} değerleri arasındadır. Naftalen ünitesi tarafından sağlanan doğrusal genişlik ve yoğun polarize olabilme özelliği T_{N-I} değerini arttırır. Sonda bulunan siyano substituentinin, sıkıca paketlenmiş ve yüksek polariteli naftalen ünitesine bağlandığı bileşiğin (Bileşik VIII) T_{N-I} değeri alternatif olan yapının (Bileşik VII) T_{N-I} değerinden biraz daha yüksektir (Collings, P.J. vd., 2001).



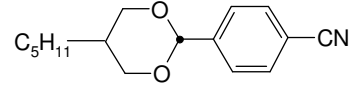
Bileşik X
K 47.5 N 61.0 Iso



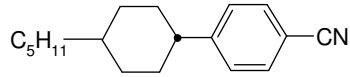
Bileşik XI
K 35.0 (N 5.0) Iso



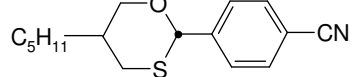
Bileşik Ve
K 24.0 N 35.0 Iso



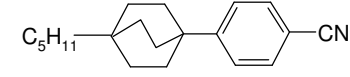
Bileşik XIV
K 56.0 (N 52.0) Iso



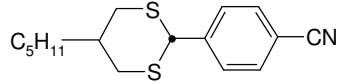
Bileşik XII
K 31.0 N 55.0 Iso



Bileşik XV
K 74.0 (N 19.0) Iso



Bileşik XIII
K 62.0 N 100.0 Iso

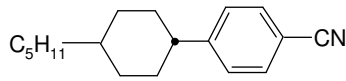


Bileşik XVI
K 98.0 Iso

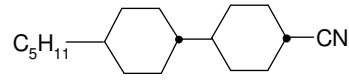
Şekil 3.5 Alisiklik çekirdek değişimlerinin geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi.

Şekil 3.5, çekirdek yapısındaki fenil halkasına bağlı aromatik olmayan bir dizi halka (sikloheksan, bisiklooktan, dioksan gibi) değişiminin sıvı kristalite üzerindeki etkilerini göstermektedir. Nematik faz oluşumu üzerindeki ilk düşünceler polarize olabilme özelliği etrafında toplanmaktaydı. Bununla birlikte nematik faz kararlılığı, bir fenil halkasının bir trans-sikloheksan halkası (Bileşik XII) ile yer değiştirmesi sonucunda 20 °C ayrıca bisiklooktan halkası (Bileşik XIII) ile yer değiştirdiğinde ise 45 °C artmıştır. Şüphesiz bu sonuçlar uzun süre T_{N-I} değerlerinin polarize olabilme anisotropisindeki artış neticesinde gerçekleştiği düşüncesini ortaya çıkarmıştır fakat bu faktör hala dikkate alınacak kadar önemlidir. Alisiklik halkaların sıvı kristal faz oluşturma yeteneği, muhtemelen konumsal düzenlenme sırasında hızlı ve etkin paketlenme kabiliyetleri, boşluk doldurma tarzlarının bir sonucudur. Trans-1,4-sikloheksan ünitesi zigzag, bisiklooktan ünitesi ise namli biçimindedir ve her iki yapı da hızlı ve etkin paketlenir. Doymuş heterosiklik halkalar aynı zamanda nematik faz oluşturmada kullanılır. İki oksijen kullanımı (dioksan, XIV) sikloheksana (XII) göre T_{N-I} değerinde büyük bir farklılığa neden olur. Oksijenlerin boyutu nematik fazın ortaya çıkması için gerekli olan moleküler paketlenmeyi engellemez.

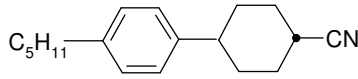
Heterosiklik ünite atomlardan biri oksijen diğeri kükürt olduğunda (Bileşik XV) molekülün boyutunda gerçekleşen değişiklik molekül genişliğini artırır, artan polariteye rağmen T_{N-I} değeri azalır. Hiçbir nematik faz dayanıklı yapılarına rağmen, iki kükürtlü sistemlerde (Bileşik XVI) oluşmaz çünkü iki kükürdün geniş boyutu nematik fazdaki paketlenmeyi bozmaktadır. Heterosiklik üniteler polariteyi artırır ve XIV-XVI numaralı bileşiklerde yüksek erime noktası gözlenir. 1,4-Disubstitue sikloheksanların sadece trans izomerinin (bu yapılar, halkadaki bağlardan birinde nokta ile belirtilmiştir) doğrusal bir yapı oluşturduğunu ifade etmek gerekir ve sonuçta sıvı kristal fazlarda artış gözlenir; izomerik cis maddeler sıvı kristalik moleküler paketlenmeye olanak sağlamayan eğimli bir moleküler ölçüye sahiptir (Collings, P.J. vd., 2001).



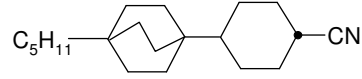
Bileşik XII
K 31.0 N 55.0 Iso



Bileşik XVII
K 62.0 N 85.0 Iso



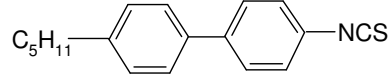
Bileşik XIX
K < 20.0 (N 25.0) Iso



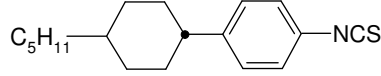
Bileşik XVIII
K 104.0 N 129.0 Iso

Şekil 3.6 İki alisiklik halkanın geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi.

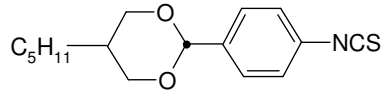
Şekil 3.6, her iki fenil halkasının trans-sikloheksan halkası ile yer değiştirmesini göstermektedir. Bu durum, polarizasyondaki ani düşüşe rağmen nematik faz kararlılığına neden olur. Eğer bu sikloheksan (SH) halkalarından biri bir bisikloktan (BSO) halkası ile yer değiştirirse (Bileşik XVIII) nematik faz daha da kararlı hale geçer. Bileşik Ve'den (Ph) Bileşik XII'ye (SH), Bileşik XIII'e (BSO) (Şekil 3.5) kadar uzanan T_{N-I} değerlerindeki değişim üzerindeki gözlem, nematik fazı destekleyen genel bir düzen öne sürmektedir: $Ph < SH < BSO$. Bu genel düzen aynı zamanda Şekil 3.6'da gösterilen alisiklik bileşikler (Bileşik XVII ve XVIII) tarafından da desteklenmektedir. Genel kuralın temelinde Bileşik XIX'un T_{N-I} değerinin, Bileşik XII ile kıyaslandığında yüksek olması beklenirdi. Bununla birlikte Şekil 3.6'da görüldüğü gibi fenilsikloheksanın, sikloheksan birimindeki siyano substituenti ile yapısal kombinasyonu (Bileşik XIX) son derece düşük T_{N-I} değeri oluşturur (Collings, P.J. vd., 2001).

**Bileşik XX**

K 53.5 SmE 74.5 (N 43.0) Iso

**Bileşik XXI**

K 67.5 (N 49.5) Iso

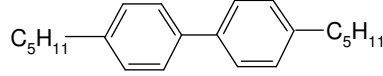
**Bileşik XXII**

K 60.0 SmA 79.0 Iso

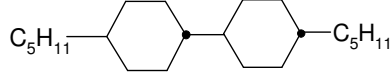
Şekil 3.7 Uçta bulunan grubun isotiyosiyanat olduğu bazı sıvı kristal bileşikler.

Uçta siyano grubu içeren maddelerin birçoğunun çekirdek türü nematogeniktir. Bununla birlikte isotiyosiyanat grubu içeren yapılarda ilginç bir durumla karşılaşılır. Bifeniller (Bileşik XX) nematik faz göstermez ve termal açıdan kararlı kristal simetik faz gösterirler. Aynı zamanda fenil halkalarından birinin fenilsikloheksan halkası ile yer değiştirmesi sonucunda (Bileşik XXI) sadece nematik faza ulaşan düşük bir erime noktası elde edilir; fenildioksan halkası ile yer değiştirmesi sonucunda (Bileşik XXII) ise yüksek kararlılığa sahip SmA fazı elde edilir. Buradaki polar heterosiklik oksijenler simetik faz yapısını kararlı kılan molekül içi etkileşimleri arttırmaktadır. İsoyosiyanat grubu, molekül içerisinde oldukça büyük, pozitif bir dielektrik anisotropi ortaya çıkarmakta ve yapıyı kararlı kılmaktadır (Coates, D., 1990). Uçta siyano substituentinin bulunduğu sistemde (Bileşik XIV) ise antiparalel korelasyonun bir simetik yapı içerisinde paketlenme eğilimini bozduğu düşünülmektedir.

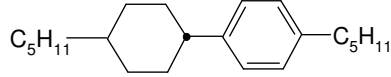
Geleneksel yapıda bir çekirdek ve uç zincirlerden elde edilen mesogenler nematik faza göre daha çok simetik faz gösterme eğilimindedirler (Collings, P.J. vd., 2001).

**Bileşik XXIII**

K 26.0 Sm1 47.6 Sm2 52.2 Iso

**Bileşik XXIV**

K 40.0 SmB 110.4 Iso

**Bileşik XXV**

K -0.8 (Sm -8.0 N -5.0) Iso

Şekil 3.8 Uçta bulunan her iki grubun alkil zinciri olduğu bazı sıvı kristal bileşikler.

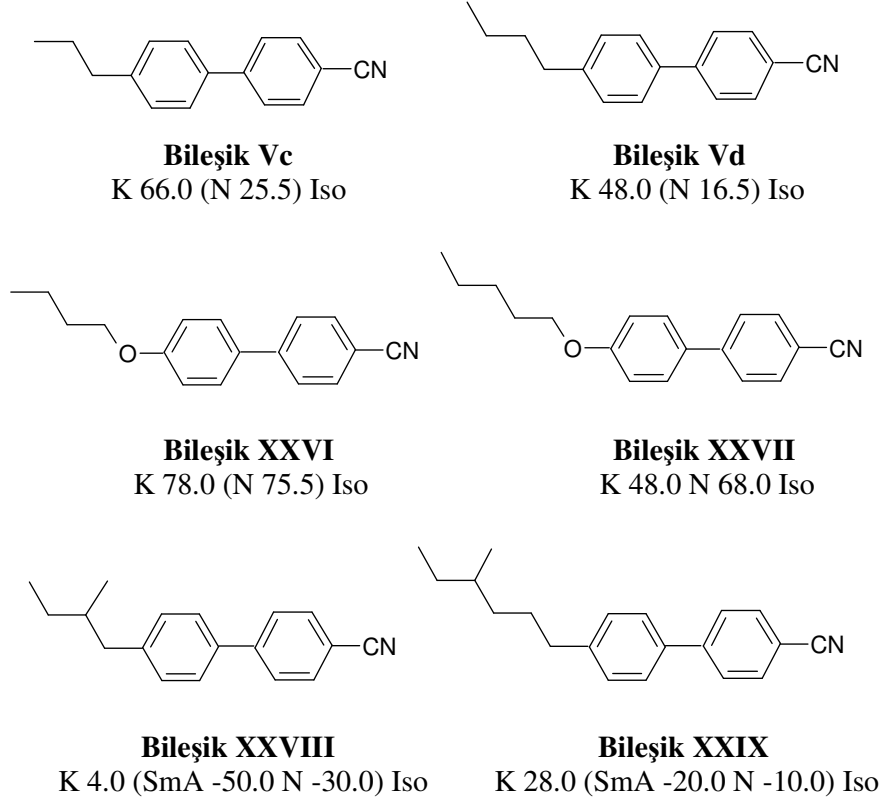
Bifenil yapısı (Bileşik XXIII) güçlü simetrik faz kararlılığına sahip iyi bir sıvı kristaldir (faz türleri tanımlanamamıştır). Bileşik XXIII'ün çekirdek ünitesi tamamen aromatikdir ve bu da simetrik fazın oluşumu için gerekli olan yan etkileşimlere olanak tanır. Ayrıca kısa bir çekirdekte, simetrik faz kararlılığını sağlayan uçtaki zincirler uzundur. Simetrik faz için tercih edilen yapısal özelliklerin anlamı nematik fazın oluşmaması gerektiğidir. Benzer şekilde tamamen alisiklik çekirdekten meydana gelmiş olan madde (Bileşik XXIV) sağlam bir simetiktir. Aslında Bileşik XXIV aromatik olan maddeye (Bileşik XXIII) göre belirgin bir yüksek simetrik faz kararlılığına sahiptir. Bu gözlem dikkat çekicidir fakat uçta siyano substituenti taşıyan nematik maddelerin sonuçları ile tutarlıdır. Ender olarak Bileşik XXIII'ün yüksek T_{SmB-I} değeri sikloheksan halkalarının bir bütün olarak tabakalı düzenlenmedeki kabiliyetini ifade etmektedir. Bundan dolayı, sikloheksan içeren sıvı kristaller ortogonal simetrik fazları gösterme eğilimindedir. Elbette bu simetrik yapıyı bozan diğer yapısal özelliklerin bulunmadığı koşullarda doğrudur. Bileşik XXV'in çekirdeği bir sikloheksan ve bir de fenil halkasından oluşmaktadır. Bileşik XXIII ve Bileşik XXIV karşılaştırıldığında farklı çekirdek birimlerinden oluşmanın getirdiği uyumsuzluk nedeniyle tabakasal paketlenme desteklenmez; bundan dolayı, simetrik faz kararlılığı önemli miktarda azalır ve düşük kararlılık nematik fazın oluşumuna olanak tanır. Aynı zamanda Bileşik XXV'in oldukça düşük erime noktası, moleküllü kuvvetlerin etkileşiminden yoksunluğunu göstermektedir.

3.2 Uçta Bulunan Gruplar

Hidrojen dışındaki terminal gruplar hemen hemen her zaman sıvı kristal sistemlerinde kullanılmaktadır (Şekil 3.1). Uçta bulunan gruplar oldukça fazla sayıda ve çeşitlidir fakat en başarılı bu nedenle de en önemli olanı küçük polar bir substituent (en belirgin olanı siyano grubudur) yada oldukça uzun ve düz bir hidrokarbon zinciridir (genellikle alkil yada alkoksi). Uçta bulunan birimlerin sıvı kristal fazların oluşumundaki rolü hala tam olarak anlaşılamamıştır. Bununla birlikte uzun alkil/alkoksi zincirleri ve sert çekirdek yapısına kazandırdığı esneklik erime noktasını düşürme eğilimindedir ve sıvı kristal faz oluşumuna olanak sağlamaktadır. Ayrıca alkil/alkoksi zincirlerinin sıvı kristal faz oluşumu için gerekli olan moleküler düzenlenmeyi kararlı hale getirmekten sorumlu olduklarına inanılır (Collings, P.J. vd., 2001).

Birçok sıvı kristal madde iki uç zincirli yapıya sahiptir. Yukarıda da belirtildiği gibi uçta bulunan zincirlerle tamamlanmış birçok çekirdek yapı (Bileşik XXIII ve XXIV) simetik sıvı kristal fazlarını göstermektedir. Çizelge 3.1’de gösterilen alkilsyanobifenillerin homolog serilerini (Bileşik Va-j) incelemek yardımcı olacaktır. Bahsedilecek ilk nokta uzun alkil zincirlerinin esneklikleri gereği nematik faz oluşumu için gerekli olan moleküler paketlenmeyi engelleme eğilimine karşın, molekül uzunluğunu arttırmaları ve birbirlerini etkileyerek nematik fazı kararlı kılmalarıdır. Bununla birlikte esneklik erime noktasını düşürmek için gereklidir. Bu nedenle farklı çekirdek sistemlerinde örnekler biraz şaşırtıcı olabilir ve erime noktası ile T_{N-I} değeri arasında farklı bir uzlaşma yer alabilir. Bileşik Va çok kısa bir uç zincire sahiptir ve bu nedenle çok sert bir yapıdadır. Nematik faz kararlılığı tespit edilmiştir (45 °C) fakat 109 °C olan erime noktasıyla kuramsaldır. Erime noktaları, zincir uzunluğunun dolayısıyla esnekliğin artmasıyla belirgin bir biçimde düşmektedir, fakat zincirler çok uzun olduğunda Van der Waals moleküleri kuvvetlerinin aşırı etkili oluşu, erime noktasının artmasına neden olmaktadır (Bileşik Vi ve j). O halde düşük bir erime noktası elde etmek için zincir uzunluğunun uygun olması gerekir (Zaschke, H. vd., 1975). T_{N-I} değeri, zincir uzunluğunun artmasıyla azalır fakat çok uzun uç zincirli Bileşik Vi ve j ile artmaya başlar. Düzensiz yapıdaki zincirler yüksek T_{N-I} değeri oluşturur. Bu durum, zincirin istenen tüm trans konformasyonlarının doğrusal yapısından bir sapmaya neden olan ekstra bir karbonun etkisi ile açıklanabilmektedir (Bileşik Vc ve d örnekleriyle açıklanmaktadır).

Yapının doğrusallıktan sapması T_{N-I} değerinde bir azalmaya neden olur fakat istendiği üzere erime noktasında bir düşüşle sonuçlanır. Uç zincir uzunluğunun artmasıyla simetrik eğilim de artar ve sonuç olarak nematik fazdan kurtulmaktadır. Bunun nedeni uzun zincirlerin simetrik faz oluşumu için gerekli olan tabakasal paketlenmeyi kolaylaştıracak şekilde etkileşmesidir.



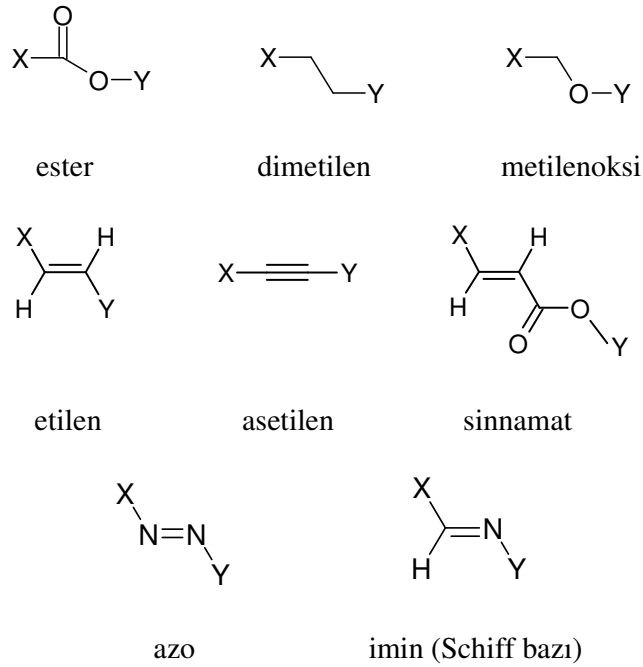
Şekil 3.9 Uçta bulunan grupların farklı olduğu bazı sıvı kristal bileşikler.

Alkoksisiyanobifeniller, alkilsubstitue analogları ile benzer bir eğilim gösterirler. Bununla birlikte alkoksi analoglar serinin başından sonuna kadar yüksek erime noktasına ve yüksek T_{N-I} değerine sahiptir (Bileşik XXVI ve XXVII örnekleri ile açıklanmaktadır). Bileşik XXVII, alkil serisinde (Çizelge 3.1) yer alan Bileşik Vf ile sterik anlamda karşılaştırıldığında erime noktası yaklaşık olarak 35 °C, daralmış bir nematik alan kazandıran T_{N-I} değeri ise yaklaşık 40 °C yüksektir. Bu eğilim birçok çekirdek sisteminde gözlenmektedir ve aromatik çekirdek ile konjugasyon içerisinde olan oksijenden kaynaklanmaktadır. Ayrıca sert çekirdeğin uzunluğunun artması polarize olabilme anisotropisini de artırır. Halka, oksijen ve alkil zinciri birimi arasındaki bağ açısı, halkaya daha doğrusal bir yapı sağlayan CH_2 ve alkil zinciri ünitesi arasındaki bağ açısından daha büyüktür. Bazı sistemlerde T_{N-I} değerindeki artış, erime noktasındaki artıştan daha büyüktür. T_{N-I} değerindeki düzensizliğin yarattığı etki, alkil analogları için düşünülenin tam tersidir çünkü eter oksijeni bir CH_2 biriminin sterik karşılığını oluşturmaktadır (Collings, P.J. vd., 2001).

Alkil zincirinin dallanması, maddenin sıvı kristal faz davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Dallanmış zincir, molekül içinde ayrıca bir önemi olan kiraliteye imkan tanımaktadır. Bununla birlikte bir uç zincirdeki dallanmanın etkisi, çoğunlukla erime noktasını düşüren ve daima sıvı kristal faz kararlılığını arttıran moleküler paketlenmeyi bozmaktır. Tipik etkiler Bileşik XXVIII ve XXIX örnekleri ile açıklanmaktadır. Dallanma çekirdeğe yakın olduğunda (Bileşik XXVIII), düşük erime noktası ve kuramsal olarak az fakat farkına varılmayan sıvı kristal faz kararlılığı ile sonuçlanan engelleme belirgin büyüklüktedir (Kloczkowski, A. vd., 1998). Zincirin uzaması ve dallanmanın çekirdekten uzaklaşması, dallanmanın etkisini azaltmaktadır fakat çok düşük bir erime noktasına sahip olan bu bileşiğin sıvı kristal faz kararlılığı, dallanmamış bileşik (Vf) ile karşılaştırıldığında hala çok düşüktür.

3.3 Bağlayıcı Gruplar

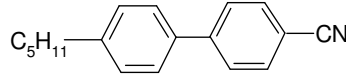
Bağlayıcı gruplar, sıradan bir bağdan farklı olarak genelde bir çekirdek ile diğerini birleştiren yapısal ünitelerdir (bkz Şekil 3.10).



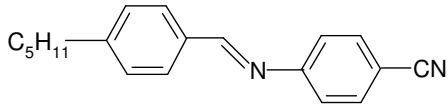
Şekil 3.10 Sıvı kristallerdeki bağlayıcı gruplara örnekler.

Bağlayıcı gruplar, sıvı kristal faz oluşumunu kolaylaştırma konusunda başarılı olmak için çekirdeğin doğrusallığını korumak zorundadır (örneğin, konjuge olmayan bağlayıcı gruplar polarize olabilme özellikleri yüksek olan bölgeleri ayırmak için kullanılmamalıdır).

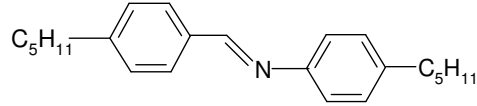
Geleneksel olarak bağlayıcı gruplar, sıvı kristal faz kararlılığı yerine moleküler çekirdeğin uzunluğunu ve polarize olabilme anisotropisini arttırmak için kullanılır. Bağlayıcı gruplarla oluşturulan maddelerin sentezi, direkt bağlı maddelerin sentezinden daha kolaydır çünkü bağlayıcı grup sentezde bağlayıcı bir nokta oluşturur. İmin (Schiff bazı; $-\text{CH}=\text{N}-$) ve azo ($-\text{N}=\text{N}-$) bağlayıcı grupları iki aromatik üniteyi birleştirmek için kullanılmakta (Bileşik XXX ve XXXI) ve moleküle polarize olabilme anisotropisini arttıran konjugasyon sağlamaktadır.



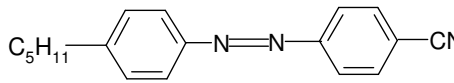
Bileşik Ve
K 24.0 N 35.0 Iso



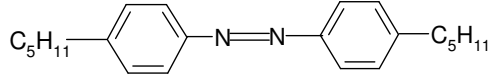
Bileşik XXX
K 46.4 N 75.0 Iso



Bileşik XXXII
K 34.5 (SmB 32.0) N 43.7 Iso

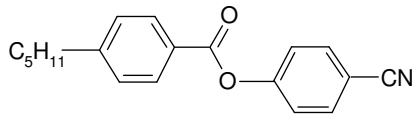


Bileşik XXXI
K 89.0 (N 86.5) Iso

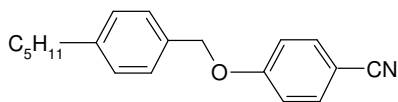


Bileşik XXXIII
K 49.5 (N 38.0) Iso

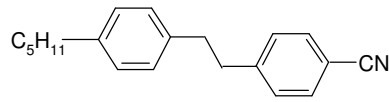
Bağlayıcı grup içeren Bileşik XXX ve XXXI, uçta siyano substituenti bulunan sistemle (Bileşik Ve) karşılaştırıldığında yüksek nematik faz kararlılığına fakat aynı zamanda yüksek erime noktasına sahiptir. Ayrıca benzer bileşikler (Bileşik XXIII) simetrik faz gösterirken bağlı maddeler (Bileşik XXXII ve XXXIII) nematik faz gösterme eğilimindedirler.



Bileşik XXXIV
K 64.5 (N 55.5) Iso



Bileşik XXXV
K 49.0 (N -20.0) Iso

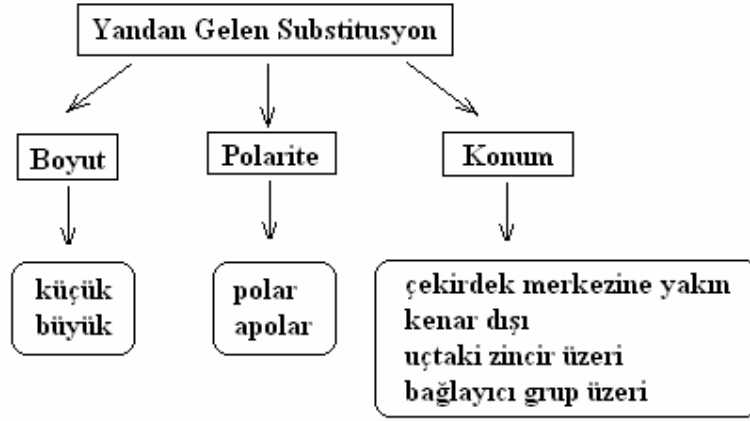


Bileşik XXXVI
K 62.0 (N -24.0) Iso

Ester birimi ($-\text{CO}_2-$) sıvı kristallerde en çok kullanılan bağlayıcı gruptur çünkü oldukça kararlıdır, kolay sentezlenir ve düşük erime noktaları ile sıvı kristalleri kullanışlı kılmaktadır. Bu bağlayıcı grup polarize olabilme açısına sahip olmakla birlikte düzlemsel olup π -elektronları ile karbonil grubunu birleştirmektedir fakat ester bağı tamamen konjuge bir birim değildir. Bununla birlikte iki aromatik birimi yada bir alisiklik birim ile bir aromatik birimi birleştirmek için de kullanılabilir. Sonuç olarak ester çok yönlü bağlayıcı bir birimdir. Bileşik XXXIV, ilk olarak direkt bağlı analog (Ve) ile karşılaştırıldığında Bileşik XXXIV'deki ester bağı nematik faz kararlılığını net bir şekilde attırmaktadır fakat erime noktasının da yükselmesiyle monotropik bir nematogen elde edilmiştir. Ester bağı basamaklı bir yapı oluşturmaktadır fakat doğrusallık korunmaktadır. Adımlı yapı, moleküler genişliğin artması sonucu nematik faz kararlılığını azaltma eğilimindedir, fakat moleküler genişlikteki artış, bu dezavantajı engellemiştir. Ester grubundan dolayı artan polarite yüksek erime noktasından sorumludur, fakat bu aynı zamanda küçük bir aralıkta da olsa nematik faz oluşumuna yardımcı olmaktadır. Düzlemsel ester bağlantı grubu (Bileşik XXXIV) ile benzer, doymuş tetrahedral bağlayıcı gruplar (metilenoksi, Bileşik XXXV ve dimetilen, Bileşik XXXVI) arasında konjugasyon etkisi karşılaştırıldığında, metilenoksi ve dimetilen bağlayıcı grupları diğer yapısal kombinasyonlarla uyum sağlamamaktadır (bu bağlayıcı gruplar yüksek polariteye sahip iki bölgeyi birbirinden ayırmaktadır) ve her iki durumda da oldukça düşük bir nematik faz kararlılığı gözlenmektedir. Bu üç bileşiğin erime noktaları arasında ise büyük bir fark görülmemektedir (Collings, P.J. vd., 2001).

3.4 Yandan Gelen Substituentler

Farklı yandan gelen substituentlerin birçoğu (F, Cl, CN, NO_2 , CH_3 , CF_3 gibi) birçok sıvı kristal sistemlerinin farklı konumlarına dahil edilmektedir. Yandan gelen bir substituent, molekülün doğrusal eksenine genellikle de aromatik bir çekirdeğin üzerine bağlanır (bkz Şekil 3.1). Bununla birlikte yandan gelen substituentler alisiklik yapılarda da kullanılmaktadır. Örneğin bazı maddeler bir sikloheksan halkası üzerindeki yandan gelen flor substituentleri ve siyano grupları ile sentezlenmektedir. Aslında uçtaki bir alkil zinciri üzerindeki metil, floro ve siyano gibi dallanmalar (çoğunlukla kiral sıvı kristallerde bulunurlar) yandan gelen substituentler kapsamına girmektedir.



Şekil 3.11 Yandan gelen substitusyon karşılaştırılırken dikkat edilmesi gereken noktalar.

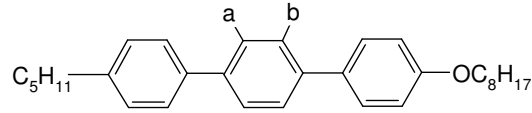
Bazı durumlarda moleküler paketlenmeyi engelleyen dolayısıyla sıvı kristal faz kararlılığını azaltan bu substituentler özellikle uygulamalarda gerekli olan mesomorfik ve fiziksel özellikleri sağlamak adına avantaj getirir (Hird, M. vd., 1995). Bazı ilginç ve kullanışlı maddeler, yandan gelen substitusyonun uygun kullanımıyla elde edilmektedir. Yandan gelen substitusyon nematik ve simetik sistemlerin her ikisi için de önemlidir. Ayrıca bu substitusyon, simetik faz için gerekli olan tabakasal paketlenmenin engellenmesi sebebiyle simetik faz kararlılığını nematik faz kararlılığından daha fazla azaltır.

Şekil 3.11 yandan gelen substitusyon olasılıklarını özetlemektedir. Genelde yandan gelen substitusyondan kaynaklanan T_{N-I} değerindeki azalma, substituentin polaritesine bakılmaksızın doğrudan substituentin büyüklüğü ile orantılıdır. Bununla birlikte aynı nedenden dolayı simetik faz kararlılığında meydana gelen azalma, substituent polarsa kısmen engellenmektedir.

Çizelge 3.2 Yandan gelen birimlerin bazılarının boyutları.

Yandan Gelen Substituent	Boyut (Å°)
H	1.20
F	1.47
Cl	1.75
Br	1.85
I	1.98
C	1.70
N	1.55
O	1.52

En çok kullanılan yandan gelen substituent flordur. Flor substituenti oldukça küçüktür (1.47Å) ve kendisinden küçük olan tek element hidrojenidir. Yandan gelen bir flor substituentinin sterik bir etki oluşturacağını söylemek doğru olabilir. Ayrıca polaritesi de oldukça yüksektir (bilinen en yüksek polarite değeri 4.0'dür). Sterik ve polarite etkilerinin ender birlikteliği, sıvı kristal faz kararlılığında çok fazla engelleme yaratmaksızın fiziksel özelliklerinde belirgin değişikliklerin meydana gelmesini olanaklı kılmaktadır. Flor substituenti (1.47 Å), kendisinden daha küçük olan tek elementin H (1.20 Å) olmasının yanı sıra, O elementinden (1.52 Å) biraz daha küçüktür. Bundan dolayı bir flor substituentinin sterik etkileri, polaritenin etkileri ile eşit derecede öneme sahiptir. Yandan gelen substitusyon, gösterge cihaz uygulamaları için geliştirilen fiziksel özellikler nedeniyle nematik karışımlarda ve ferroelektriklerde çok önemlidir. Klor substituenti karbon bağının uzunluğu sebebiyle flor substituentinden daha büyük bir dipol oluşturmaktadır. Bununla birlikte klor substituentinin büyük boyutu, düşük sıvı kristal faz kararlılığı ve yüksek viskozitesinin bir sonucu olarak sıvı kristal bileşiklerde daha az kullanışlı hale getirmektedir.



Bileşik XXXVII , a=H, b=H; K 194.5 SmB 211.0 SmA 221.5 Iso

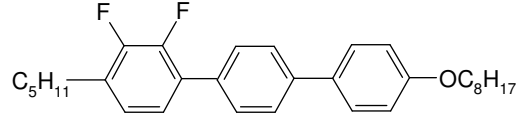
Bileşik XXXVIII, a=F, b=H; K 69.0 SmG 83.0 B 100.5 SmC 124.0 SmA 158.0 N 161.0 Iso

Bileşik XXXIX, a=H, b=F; K 47.0 (SmJ 40.0) SmI 53.5 SmC 116.5 SmA 130.0 N 155.0 Iso

Bileşik XXXX, a=F, b=F; K 48.5 SmC 95.0 N 141.5 Iso

Yandan gelen flor substitusyonu, SmC fazı sergileyen maddeleri ve ferroelektrik birçok maddeyi elde etmek için kullanılmaktadır. Yandan gelen bir flor substituenti moleküler eğime sebep olan bir yan dipol oluşturmaktadır. Kararlı bir simektik faza sahip olan bileşikler eğimli yapıya sahip olmasalar da doğaları kendilerini flor substitusyonu için birer aday olarak nitelendirmektedir (Bileşik XXXVII gibi). Flor substituenti simektik karakteri oldukça azaltmaktadır fakat kalıcı simektik karakter çoğunlukla eğimli olandır. Bileşik XXXVIII ve XXXIX aslında nematik maddeler olarak dizayn edilmişlerdir fakat flor substituenti simektik karakteri beklenildiği kadar azaltmamış, eğimli simektik fazlar arasında en geniş aralığa sahip olan bir türün (SmC) ortaya çıkmasına neden olmuştur. Elbette uçtaki zincirler simektik eğilime imkan tanıyacak kadar uzun olmalıdırlar ve bir uç alkoks zincirinin kullanımı SmC fazının oluşumunda faydalıdır (Collings, P.J. vd., 2001).

Bileşik XXXX'da iki flor substituentinin kullanımı, Bileşik XXXVIII ve XXXIX'dan daha geniş bir madde yaratmamıştır fakat ikinci halka içi kıvrım, sıvı kristal faz kararlılığını azaltmakta ve düzenli simetik fazı elemektedir. Bu düzenlenmedeki iki flor substituenti, güzel bir moleküler eğim veren güçlü bir yan dipol oluşturmaktadır ve simetik karakterin tümü eğimli SmC fazı olarak görülmektedir.



Bileşik XXXXI

K 89.0 SmC 155.5 SmA 165.0 N 166.0 Iso

Sondaki halkada flor substituentlerinin bulunduğu analog maddeler (Bileşik XXXXI gibi), oldukça geniş bir aralığa sahip SmC fazı oluşumunu sağlayan müthiş bir simetik eğilime sahiptirler. Bununla birlikte erime noktaları da oldukça yüksektir. Bileşik XXXXI'in yüksek simetik faz kararlılığı kenar dışında yer alıp boşluk dolduran ve bu nedenle de moleküleri etkileşimleri, sonuçta da moleküllerin tabakasal paketlenmelerini arttıran flor substituentinin bir sonucudur.

4 MATERYAL

4.1 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Elde edilen ürünlerin ve başlangıç maddelerinin UV-VIS (Ultraviyole-Görünür Bölge) spektrumları, kloroform çözeltisinde Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvar'ında, "Agilent 8453 UV/VIS" spektrofotometresinde alınmıştır.

Elde edilen ürünlerin ve başlangıç maddelerinin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları, kloroform çözeltisinde ve sodyum klorür tabletleri kullanılarak Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvar'ında "Perkin Elmer Precisely Spektrum One" spektrofotometresinde alınmıştır.

Elde edilen ürünlerin Nükleer Manyetik Rezonans (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) spektrumları, maddelerin çözünürlüklerine göre tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak kloroform-D (CDCl_3)'de Martin Luther Üniversitesi (Halle-Wittenberg/Almanya)'nde "Varian VXR-400, AM-270", "AC-200L" veya "Bruker 360 MHz, Bruker 90 MHz" spektrofotometreleri kullanılarak alınmıştır.

Elde edilen ürünlerin Kütle (MS) spektrumları, Martin Luther Üniversitesi (Halle-Wittenberg/Almanya)'nde "Varian MAT-711" veya "Inctectra GmbH, AMD-402" spektrofotometreleri kullanılarak alınmıştır.

Başlangıç maddelerinin ve polimer bileşiklerinin ^1H -NMR (Proton Nükleer Magnetik Rezonans) spektrumları, İstanbul Teknik Üniversitesi Analiz Laboratuvar'ında tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak kloroform-D (CDCl_3)'de "Bruker 250MHz" spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır.

Polimer bileşiklerinin GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) spektrumları, polistiren standart ve Waters ultrastirajel kolonlar kullanılarak İstanbul Teknik Üniversitesi Analiz Laboratuvar'ında "Waters 996" cihazı ile alınmıştır.

Elde edilen salisilaldimin bileşiklerinin DSC (Diferansiyel Tarama Kalorimetresi) termogramları Martin Luther Üniversitesi (Halle-Wittenberg/Almanya)'nde Perkin-Elmer DSC-7 cihazı kullanılarak, polimer bileşiklerin DSC termogramları Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvar'ında "Perkin-Elmer DSC" cihazı kullanılarak alınmıştır.

Elde edilen ürünlerin ve polimerler bileşiklerinin sıvı kristal incelemeleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Sıvı Kristal Laboratuvar'ında "Leitz Laborlux 12 Pol" polarizasyon mikroskobu ve "Linkam TMS 93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcılı tabla cihazları kullanılarak yapılmıştır.

4.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

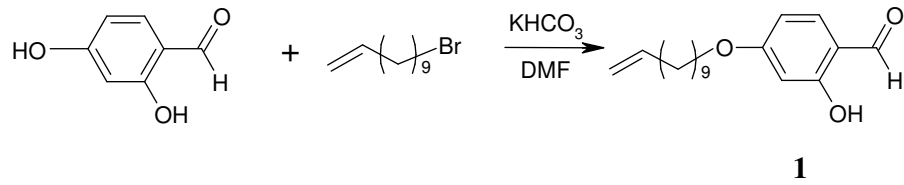
Çizelge 4.1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları.

Kullanılan Madde	Firma Adı	Katalog Numarası
Aluminyumoksit 60, Bazık	Merck	101067
Aseton	Teknik	
2,2'-Azobis(2-metilpropiyonitril)	Aldrich	A9, 640-1
11-Bromo-1-undeken	AlfaAeasar	B21849
Dietil eter	Teknik	
Demir tozu	Reidel	065427
2,4-Dihidroksibenzaldehid	ABCR	A12868
Dimetilformamid	Merck	103034
Etanol	Teknik	
Etanol (%96)	Merck	100971
Etilasetat	Teknik	
n-Hekzan	Teknik	
4-Hekzilanilin	Aldrich	23, 350-1
4-Hekziloksianilin	Aldrich	22, 210-0
Hidroklorik asid (%37)	Merck	100314
4-Hidroksibenzaldehid	Merck	804536
Kloroform	Teknik	
Kloroform	Merck	822265
Metanol	Teknik	
Metilmetakrilat	Fluka	64200
Potasyum hidrojen karbonat	Merck	4852
Potasyum karbonat	Merck	104928
Seasand extra pure	Merck	107711
Silica gel 60	Merck	109385
Sodyum bikarbonat	Teknik	
Sodyum klorür	Teknik	
Sodyum sülfat	Merck	106645
Toluen	Merck	108323
p-Toluensulfonik asid	Merck	822308

5 DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu

5.1.1 2-Hidroksi-4-(10-undekeniloksi)benzaldehyd Bileşiğinin Sentezi

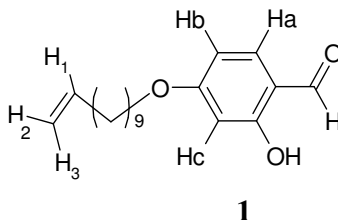


Yöntem:

Bileşik **1**'in sentezi için 11-Bromo-1-undeken'in DMF'teki çözeltisine 2,4-Dihidroksibenzaldehid ve KHCO_3 ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde, geri soğutucu altında 165 °C'de 3-4 saat kaynatıldı. Reaksiyon bitimi TLC (H:EA(2:1)) ile saptandı. Soğutulan reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzüldü, kloroform ile yıkandı, çözücüler döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı.

Sentezlenen bileşik **1**'in yapısı UV-VIS, IR ve ^1H -NMR spektrofotometrik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.1–Şekil 5.3).

2-Hidroksi-4-(10-undekeniloksi)benzaldehyd (C₁₈H₂₆O₃; 290.40g/mol) (**1**)



Reaktifler:

10 mmol	2,4-Dihidroksibenzaldehid
10 mol	11-Bromo-1-undeken
10 mmol	KHCO ₃
50 ml	DMF

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

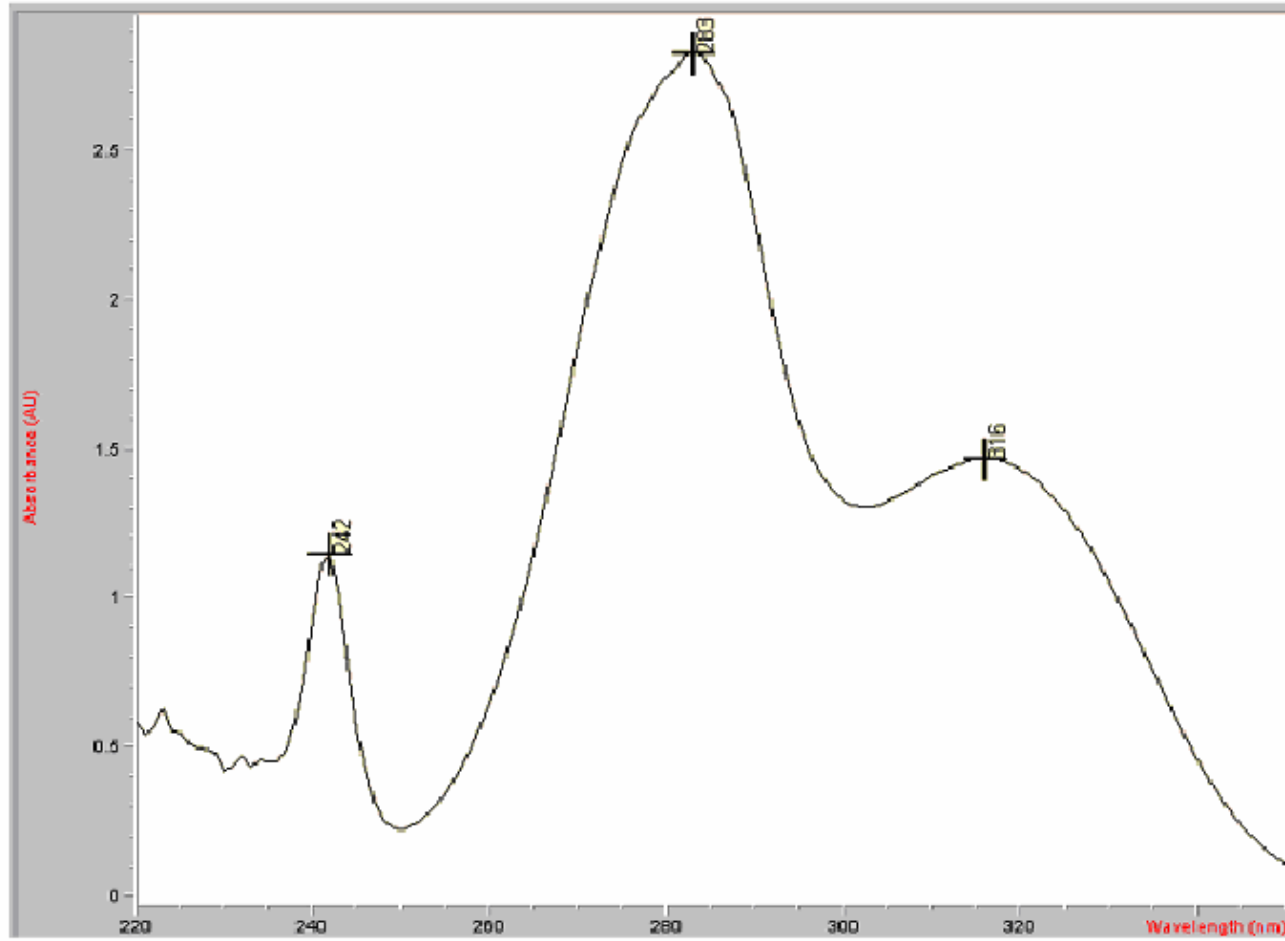
Verim: 2.44 g (%84).

Renk: Açık sarı sıvı.

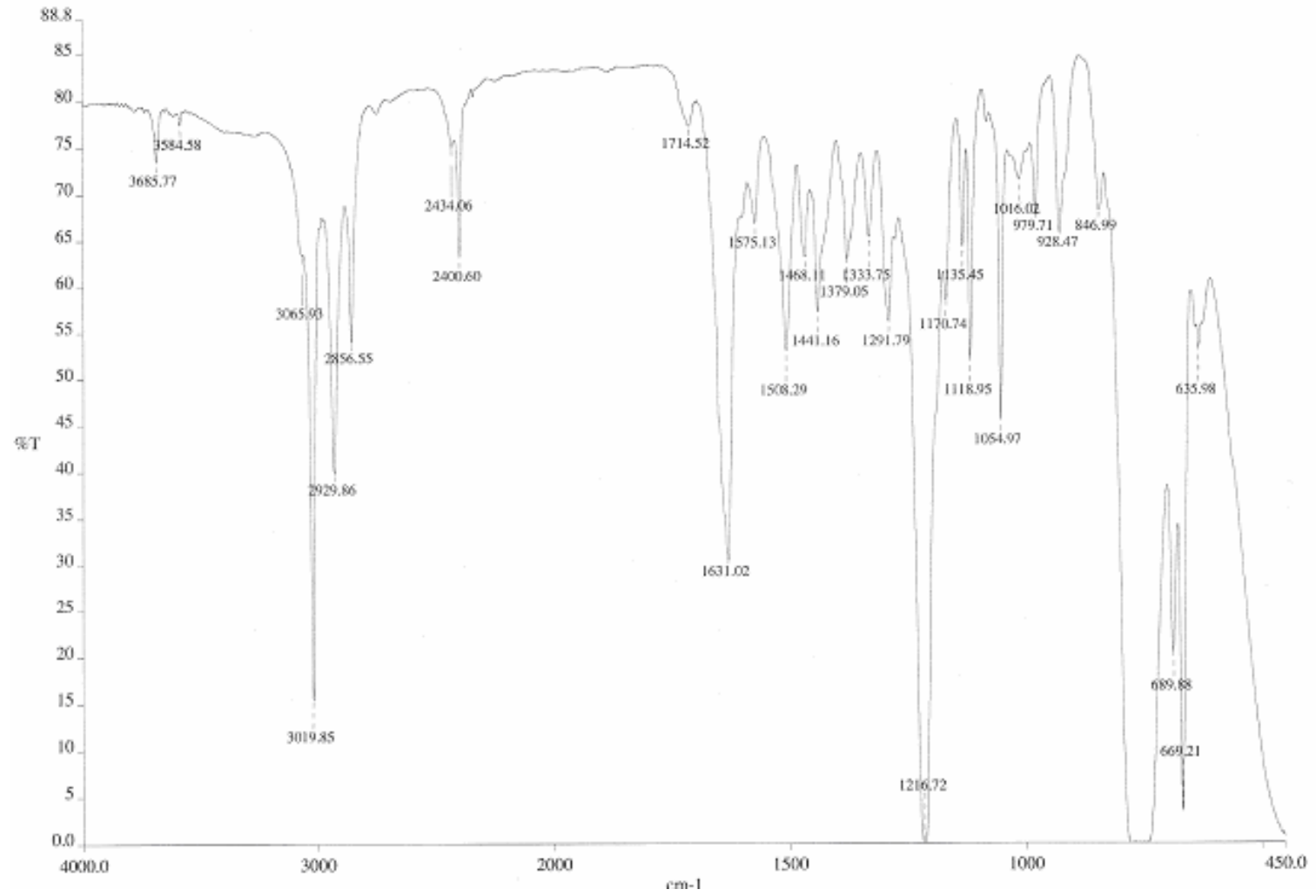
UV-VIS: λ(nm) = 242.0, 283.0, 316.0.

IR: γ(cm⁻¹) = 3065 (=CH, alifatik =C-H gerilmesi); 1714 (CHO, C=O gerilmesi).

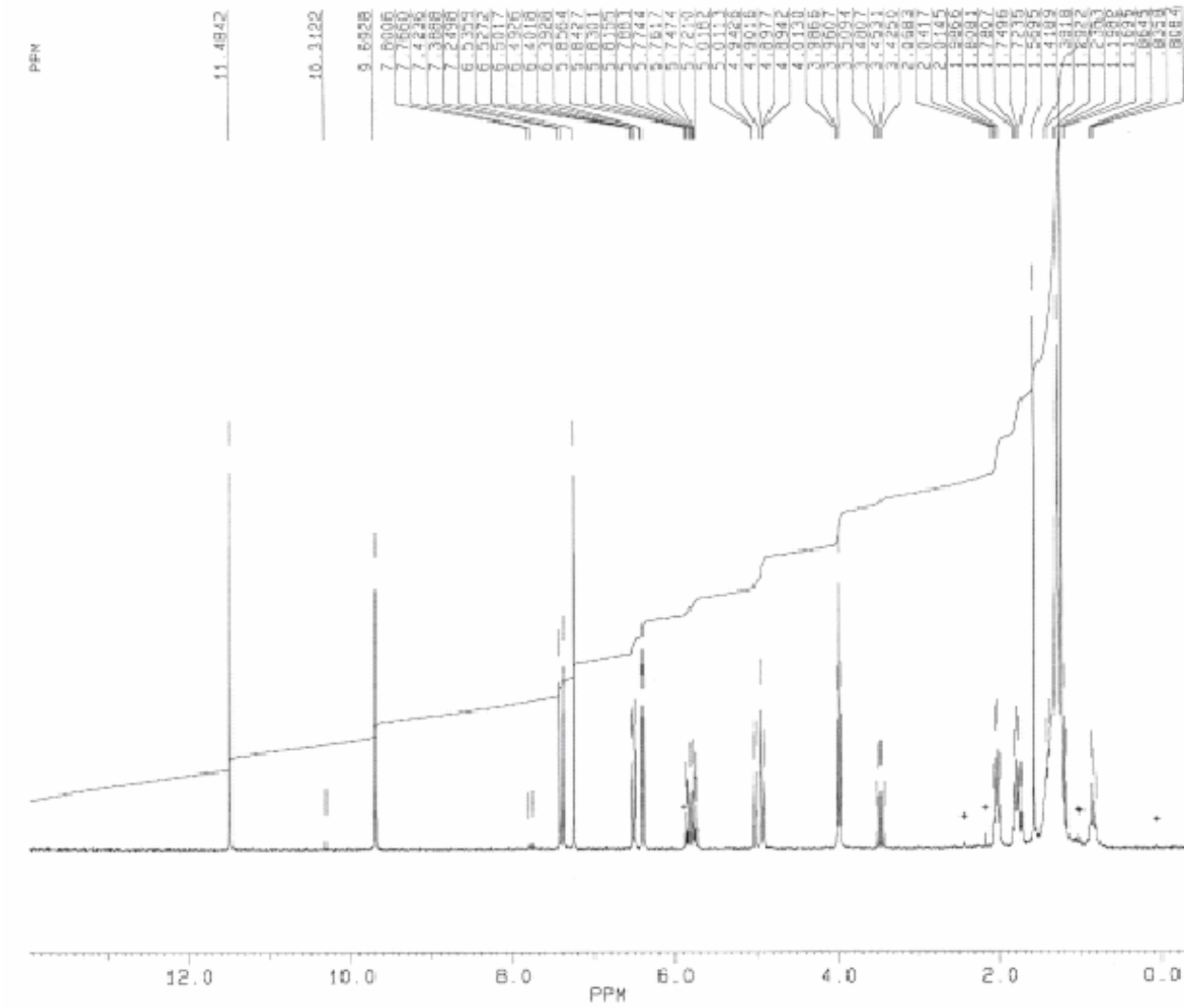
¹H-NMR: δ(ppm) = 11.48 (s; OH), 9.69 (s; CHO), 7.41 (d, j ≈ 8.7 Hz; H_a), 6.51 (dd, j ≈ 2.2 Hz ve j ≈ 8.7 Hz; H_b), 6.40 (d, j ≈ 2.2 Hz; H_c), 5.88-5.72 (m; =CH, alkenik H₁), 5.02–4.90 (m; =CH₂, alkenik 2 H), 3.99 (t; j ≈ 6.5; OCH₂, 2H), 2.04-1.99, 1.81-1.29 (m; CH₂, 16 H).



Şekil 5.1 Bileşik 1'in UV-VIS Spektrumu.

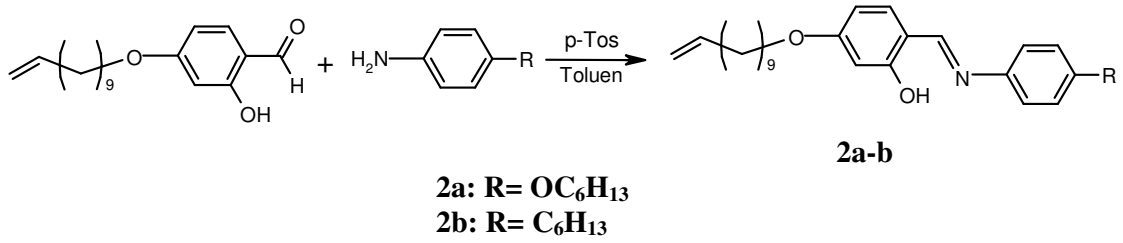


Şekil 5.2 Bileşik 1'in IR Spektrumu.



Şekil 5.3 Bileşik 1'in ^1H -NMR Spektrumu.

5.1.2 Salisilaldimin Bileşiklerinin Sentezi



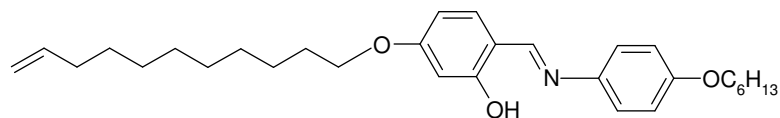
Yöntem:

Salisilaldimin bileşikleri, bileşik **1** ile uygun anilinlerin, toluen içerisinde, p-Toluensülfonik asid katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlendi. Reaksiyon karışımları, Dean-Stark su tutucusu kullanılarak geri soğutucu altında, argon atmosferinde 160 °C’de 3-4 saat kaynatıldı. Reaksiyon bitimi TLC (H:EA(5:1)) ile kontrol edildikten sonra karışımlar soğutularak üçer kez önce dietileter sonra sırasıyla doymuş NaHCO₃ ve doymuş NaCl çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik fazlar MgSO₄ üzerinden kurutularak, çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Bu şekilde elde edilen ürünler uygun çözücünden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı.

Sentezlenen salisilaldimin bileşiklerinin yapıları UV-VIS, IR ve ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS Spektrofotometrik Yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.4–Şekil 5.13).

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

5-(10-Undekeniloksi)-2-[[4-(hekziloksi)fenil]imino]metil]fenol ($C_{30}H_{43}NO_3$; 465.67g/mol)
(2a)



2a

Reaktifler:

5 mmol	2-Hidroksi-4-(10-undekeniloksi)benzalhid
6 mmol	4-Hekziloksianilin
80 mg	p-Toluensülfonik asid
50 ml	Toluen

Safılaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (Aseton/Metanol).

Verim: 1.63 g (%70).

Renk: Sarı.

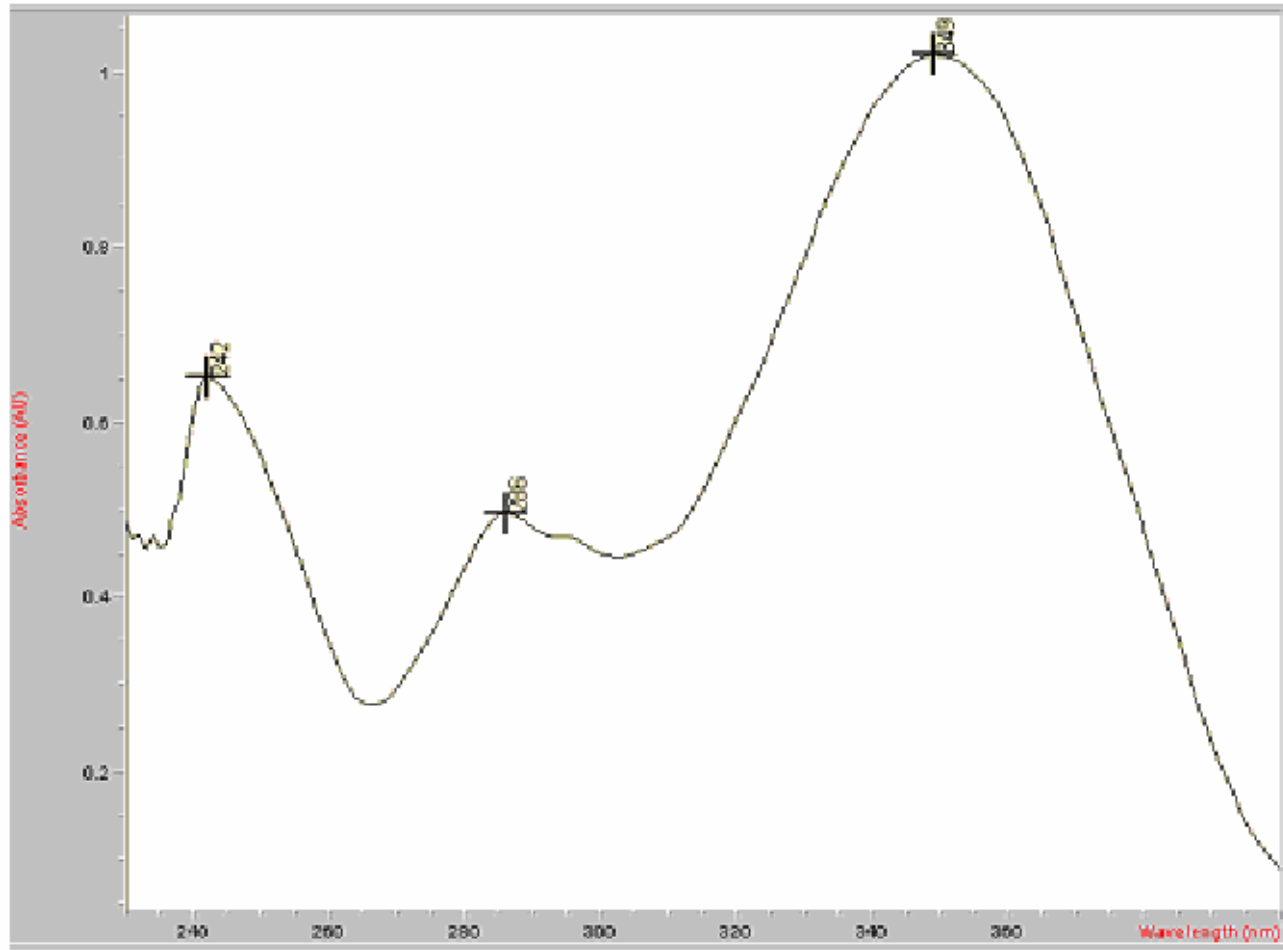
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 242.0, 286.0, 349.0$.

IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 3065$ (=CH, alifatik =C-H gerilmesi); 1617 (HC=N gerilmesi).

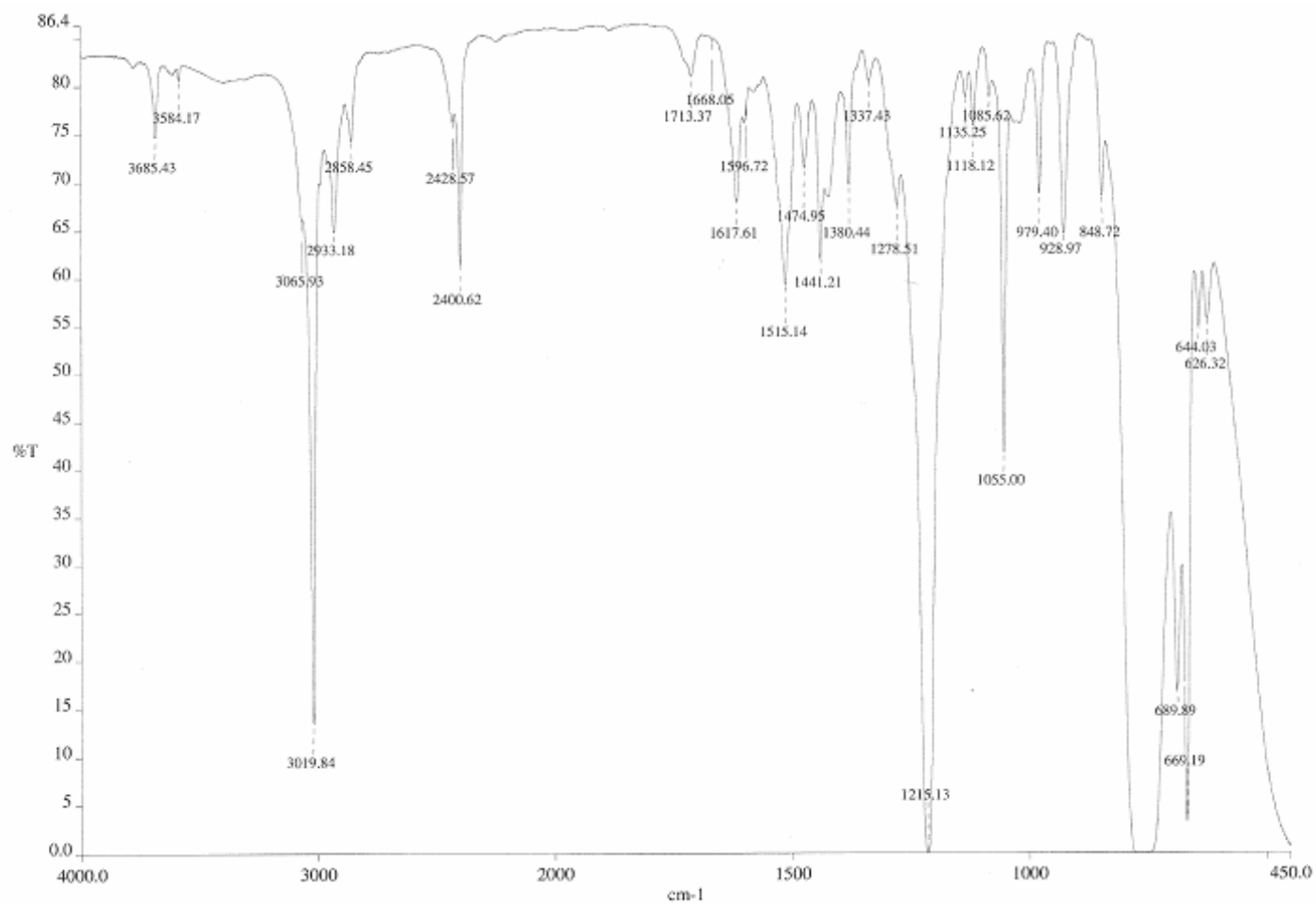
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 13.85$ (s; OH), 8.49 (s; HC=N), 7.25-7.22 (m; 3 aromatik H), 6.92 (d, $j \approx 8.8$ Hz; 2 aromatik H), 6.49-6.45 (m; 2 aromatik H), 5.84-5.77 (m; =CH), 5.01-4.92 (m; =CH₂), 3.99, 3.97 (2t, her biri $j \approx 6.5$ Hz; 2 OCH₂), 2.04 (q, $j \approx 7.2$ Hz; =CH-CH₂), 1.81-1.25 (m; 11 CH₂), 0.90 (t, $j \approx 7.0$ Hz; CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 163.76, 163.26, 157.99, 141.09, 113.03$ (5s; 5 aromatik C), 159.29 (d; HC=N), 139.18 (d; =CH), 133.10, 121.91, 115.15, 107.40, 101.58 (5d; sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 aromatik CH), 114.09 (t; =CH₂), 68.33, 68.13 (2t; 2 OCH₂), 33.76, 31.56, 29.45, 29.37, 29.30, 29.21, 29.07, 29.05, 28.89, 25.95, 25.68, 22.57 (12t; 12 CH₂), 13.99 (q; CH₃).

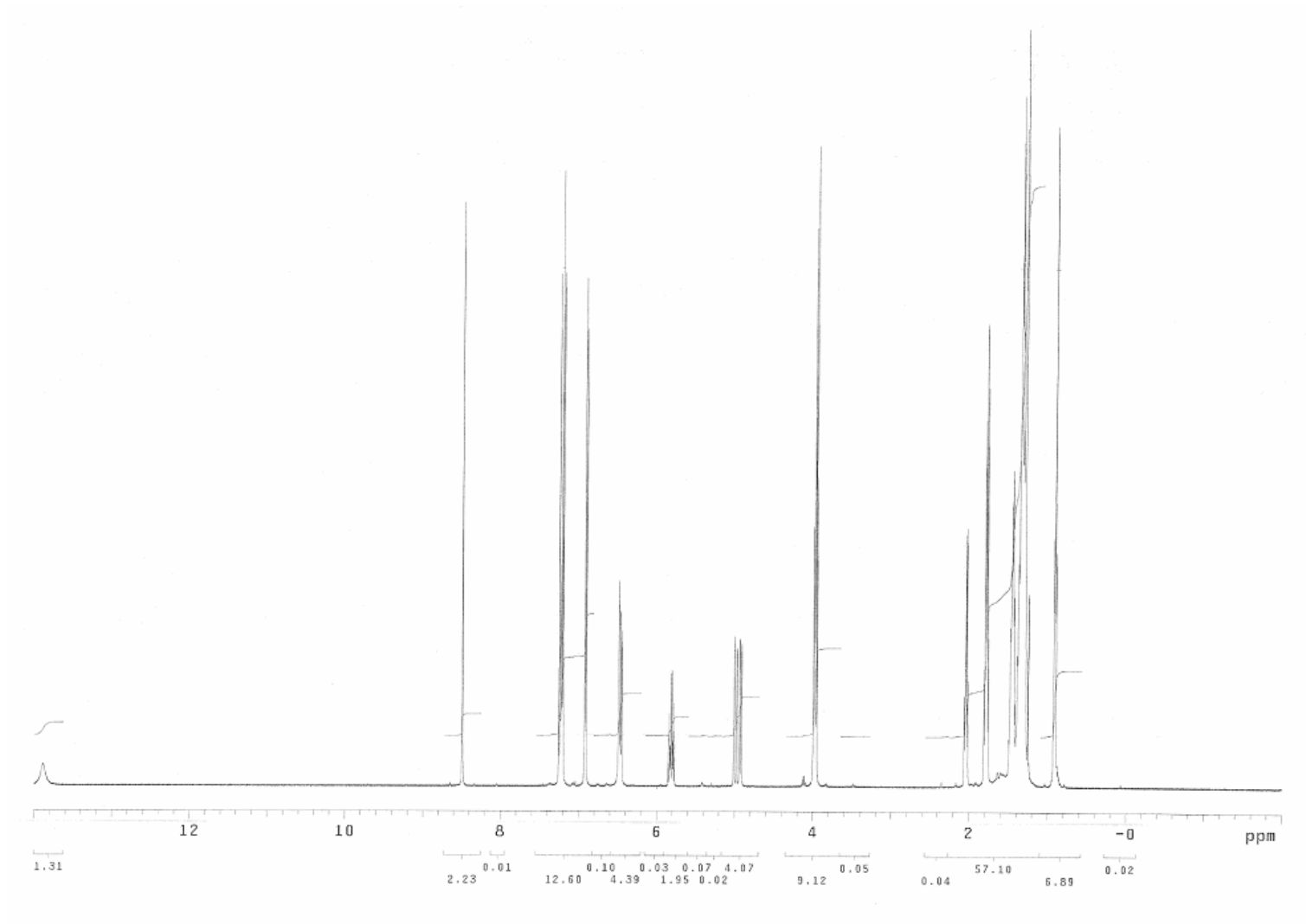
MS: m/z (%) = 465 (59) [M^+], 313 (54) [$M^+ - C_{11}H_{21}$], 229 (59) [$M^+ - C_6H_{13}$].



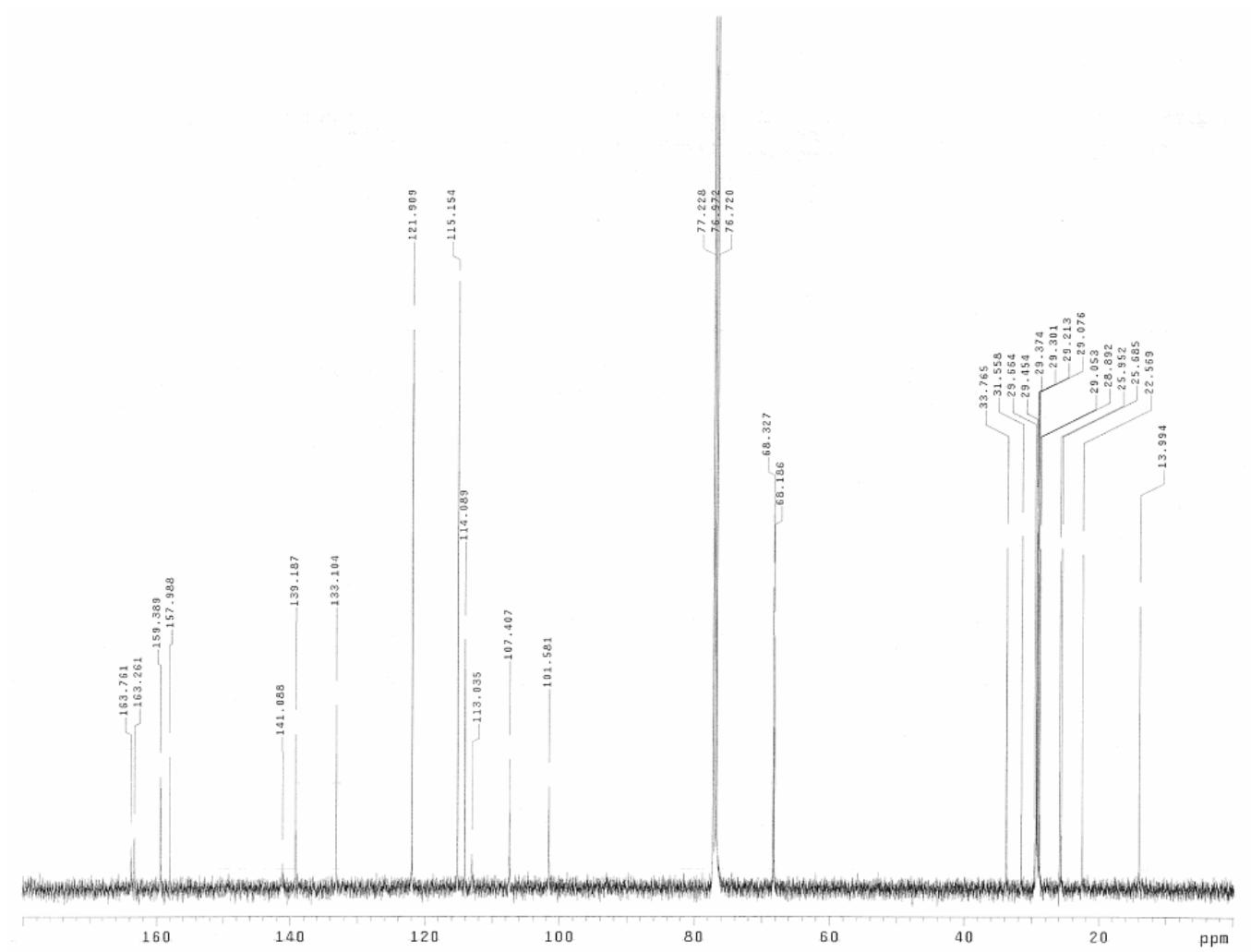
Şekil 5.4 Bileşik **2a**'nın UV-VIS Spektrumu.



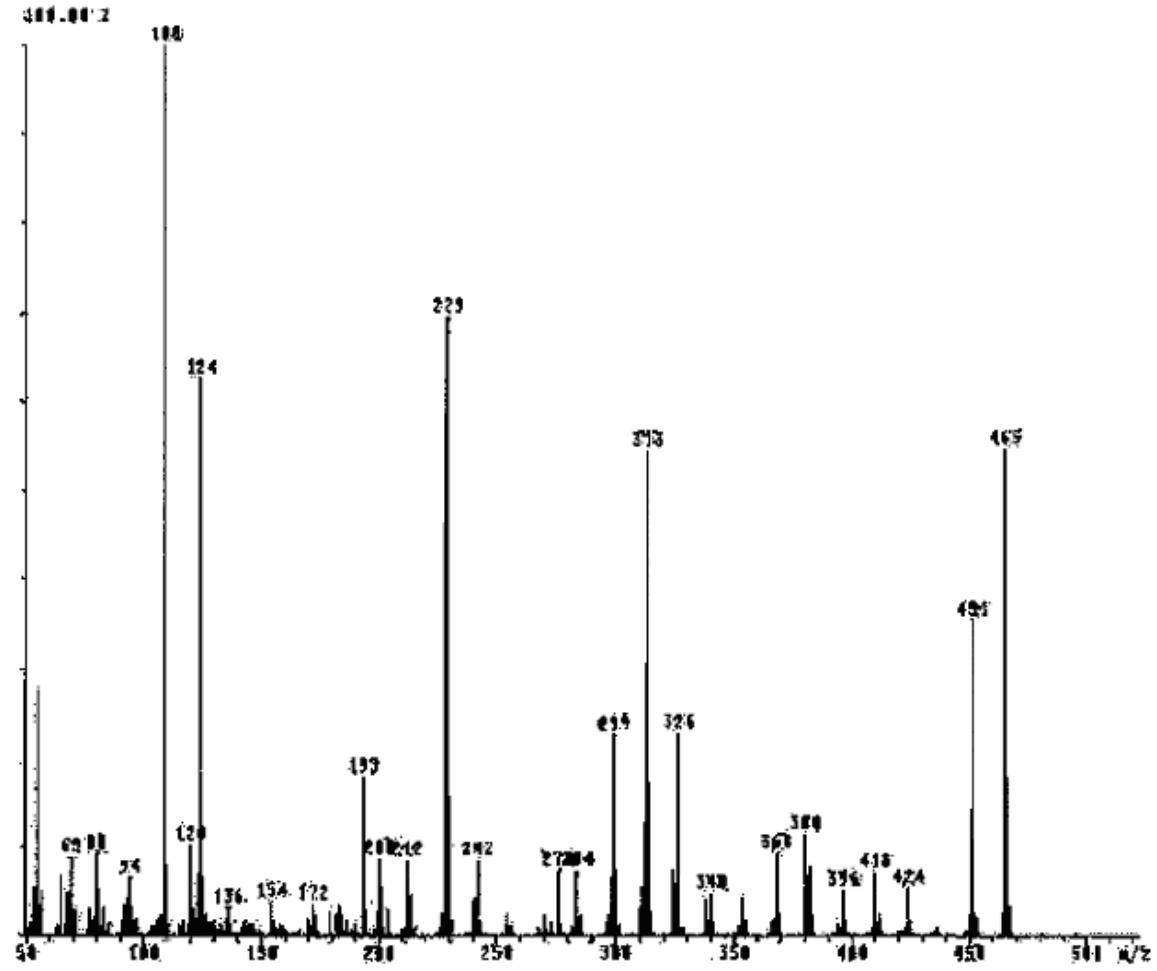
Sekil 5.5 Bileşik 2a'nın IR Spektrumu.



Şekil 5.6 Bileşik 2a'nın ^1H -NMR Spektrumu.

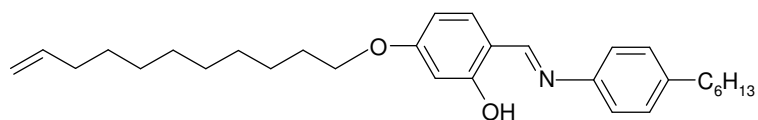


Şekil 5.7 Bileşik **2a**'nın ^{13}C -NMR Spektrumu.



Şekil 5.8 Bileşik 2a'nın MS Spektrumu.

5-(10-Undekeniloksi)-2-[[4-(n-hekzil)fenil]imino]metil]fenol ($C_{30}H_{43}NO_2$; 449.67 g/mol)
(2b)



2b

Reaktifler:

5 mmol	2-Hidroksi-4-(10-undekeniloksi)benzaldehyd
6 mmol	4-Hekzilanilin
80 mg	p-Toluensülfonik asid
50 ml	Toluen

Safılaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (Aseton/Metanol).

Verim: 1.46 g (%65).

Renk: Sarı.

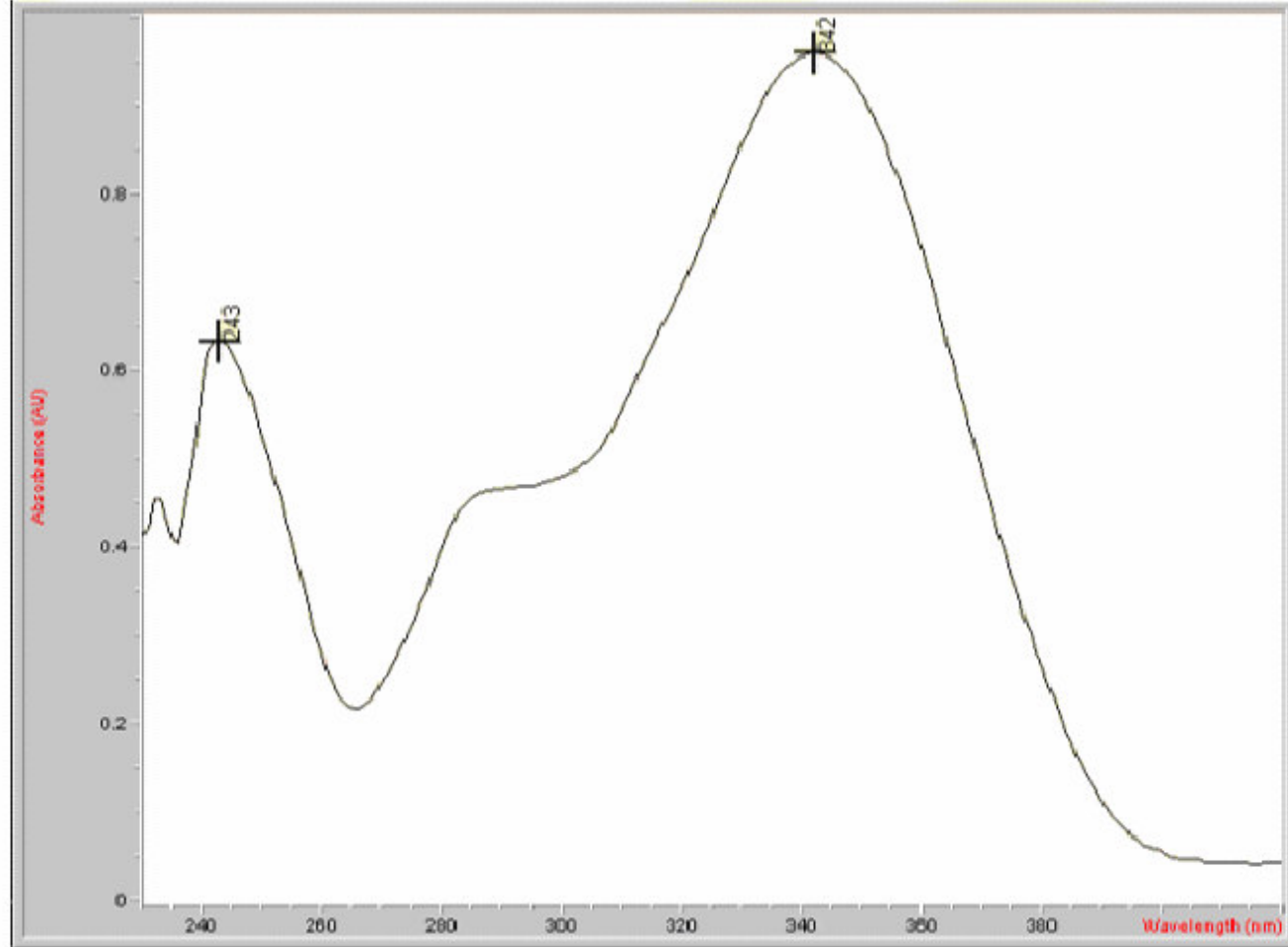
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 243.0, 342.0$.

IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 3071$ ($=\text{CH}$, alifatik $=\text{C}-\text{H}$ gerilmesi); 1617 ($\text{HC}=\text{N}$ gerilmesi).

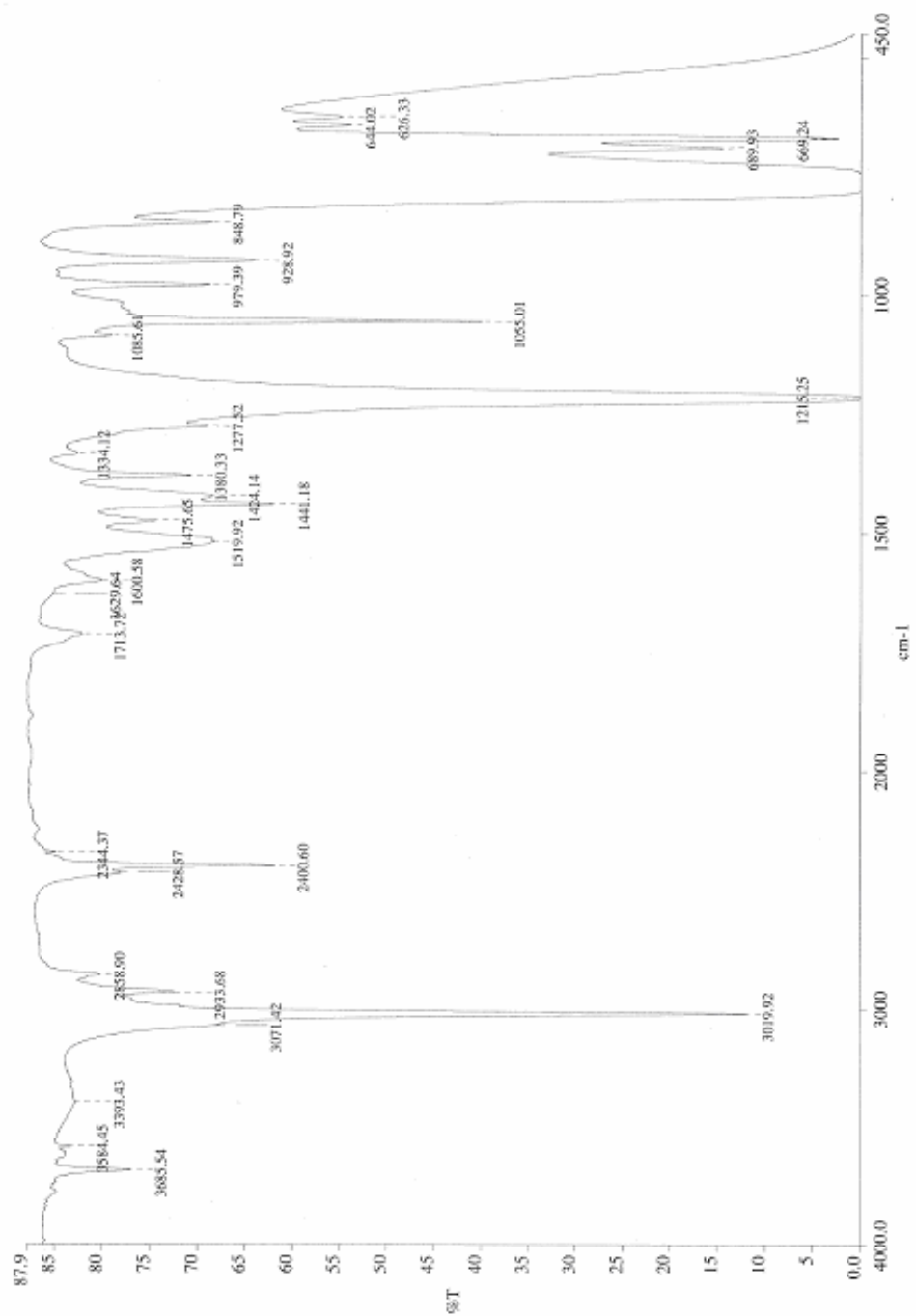
$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 13.86$ (s; OH), 8.50 (s; $\text{HC}=\text{N}$), 7.24-7.17 (m; 5 aromatik H), 6.47-6.44 (m; 2 aromatik H), 5.83-5.76 (m; $=\text{CH}$), 4.99-4.91 (m; $=\text{CH}_2$), 3.98 (t, $j \approx 6.5$ Hz; OCH_2), 2.60 (t, $j \approx 7.6$ Hz; $\alpha\text{-CH}_2$), 2.03 (q, $j \approx 7.2$ Hz; $=\text{CH}-\text{CH}_2$), 1.80-1.24 (m; 11 CH_2), 0.87 (t, $j \approx 6.8$ Hz; CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{ppm}) = 164.08, 163.49, 145.86, 141.39, 112.99$ (5s; 5 aromatik C), 160.58 (d; $\text{HC}=\text{N}$), 139.21 (d; $=\text{CH}$), 133.31, 129.30, 120.75, 107.51, 101.59 (5d; sırasıyla 1, 2, 2, 1 ve 1 aromatik CH), 114.11 (t; $=\text{CH}_2$), 68.21 (t; OCH_2), 35.50 (t, $\alpha\text{-CH}_2$), 33.79, 31.71, 31.47, 29.48, 29.40, 29.32, 29.10, 29.07, 28.94, 28.92, 25.97, 22.60 (12t; 12 CH_2), 14.07 (q; CH_3).

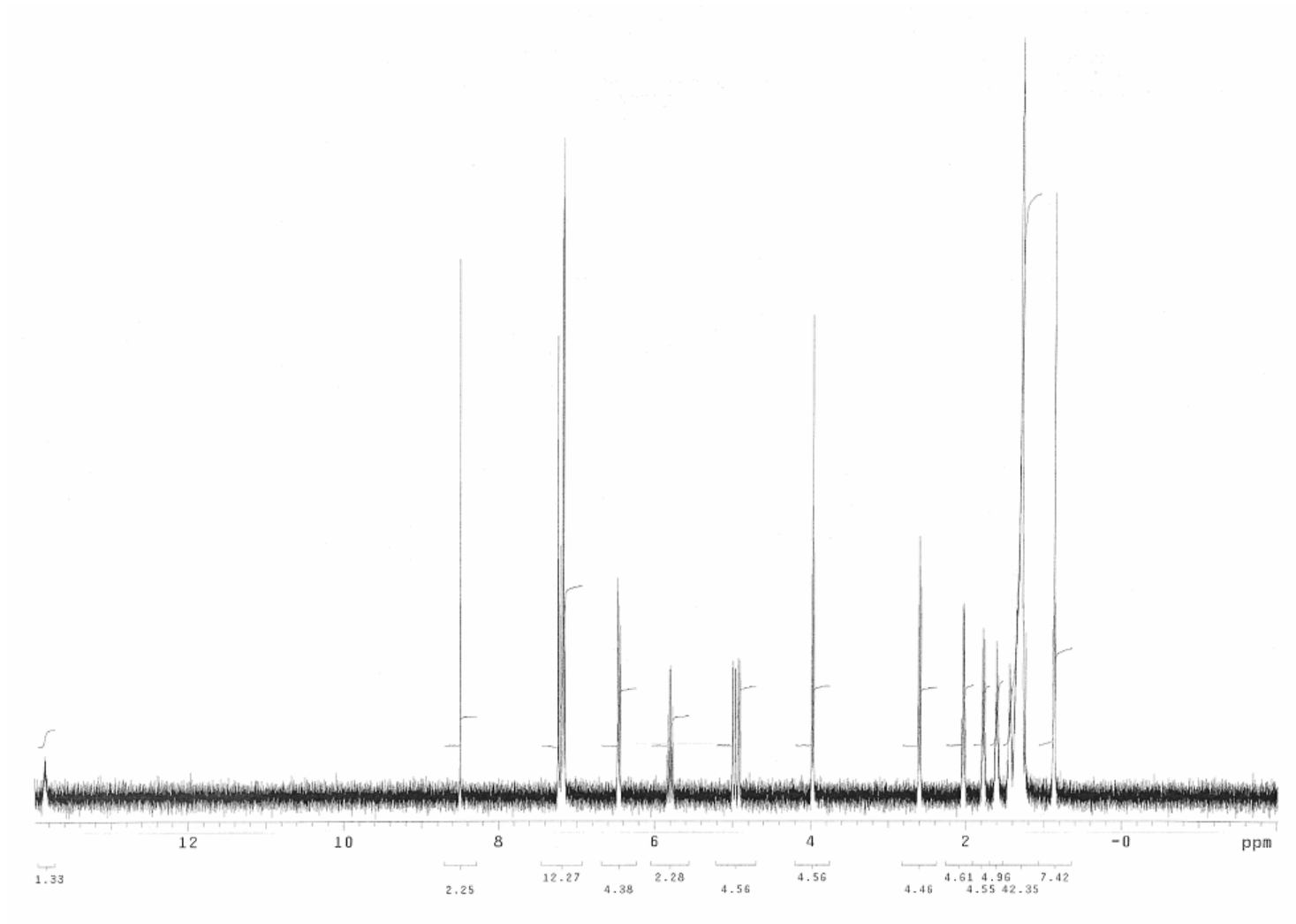
MS: m/z (%) = 449 (100) [M^+], 297 (82) [$\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{21}$].



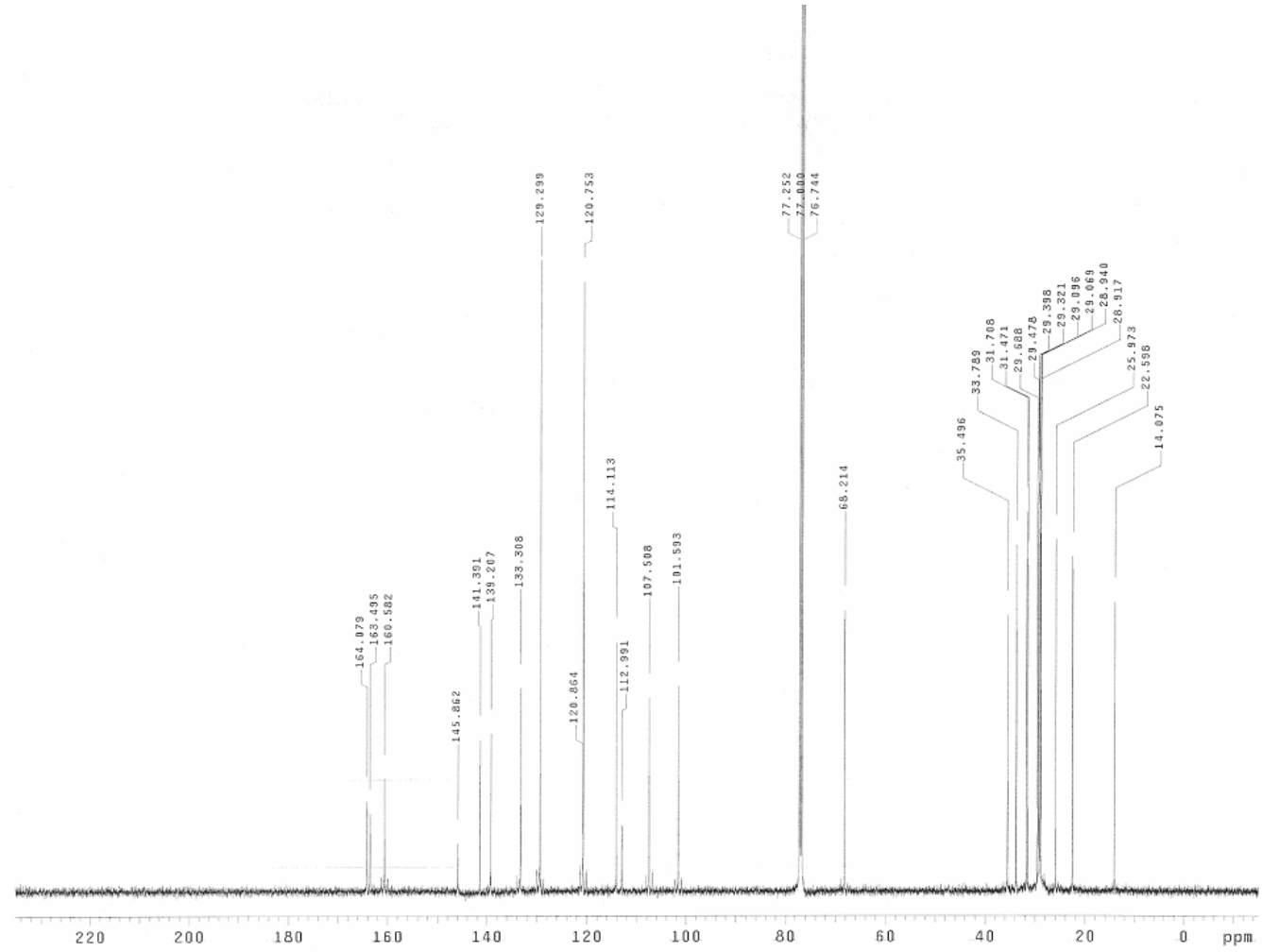
Şekil 5.9 Bileşik **2b**'nin UV-VIS Spektrumu.



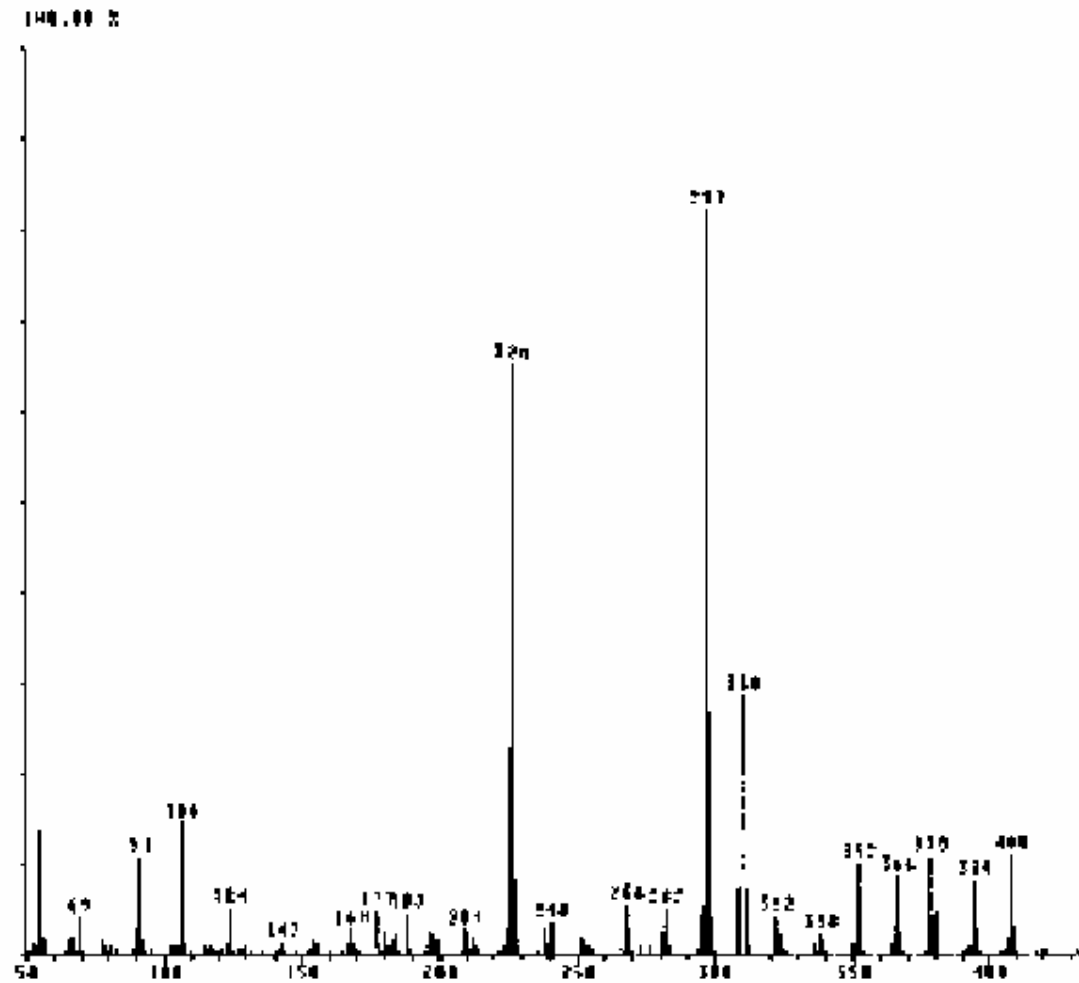
Sekil 5.10 Bilesik **2b**'nin IR Spektrumu.



Şekil 5.11 Bileşik **2b**'nin ^1H -NMR Spektrumu.



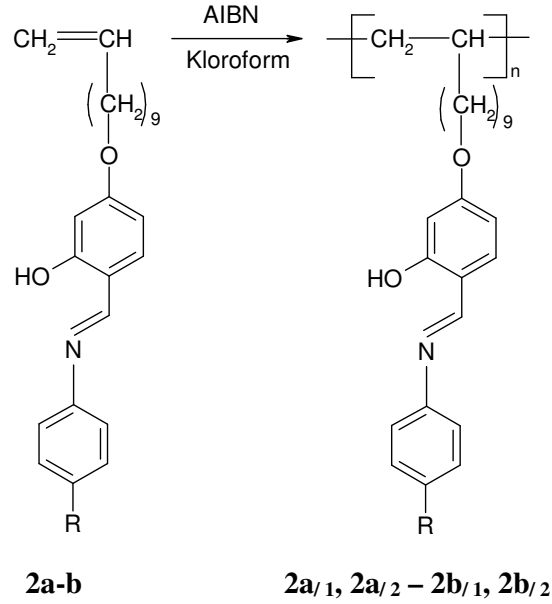
Şekil 5.12 Bileşik **2b'** nin ^{13}C -NMR Spektrumu.



Şekil 5.13 Bileşik **2b**'nin MS Spektrumu.

5.1.3 Polimer Sentezi

Homopolimer Sentezi



Yöntem:

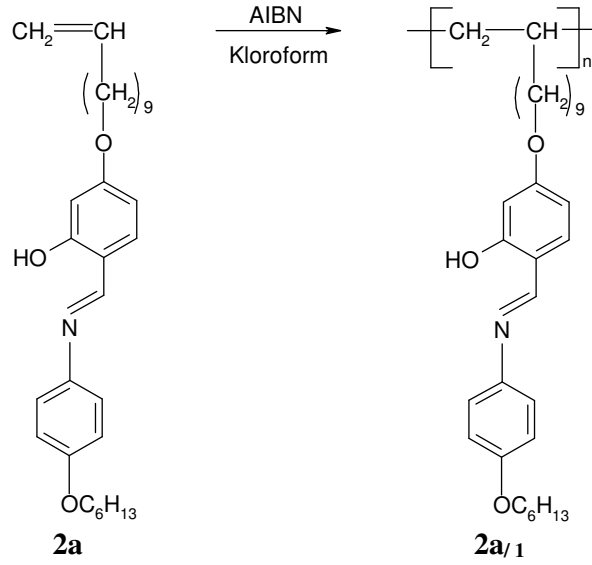
Bir polimerizasyon tüpünde belirli miktarda sıvı kristal vinil monomer ve başlatıcı olarak AIBN, kloroformda çözüldü ve 65 °C'deki silikon banyosuna daldırıldı. Reaksiyon inert Ar gazı ortamında gerçekleştirildi. Belirli bir süre sonunda reaksiyon karışımı metanol içerisine damla damla ilave edildi. Çöken homopolimerler süzülerek kurutuldu.

Homopolimerlerin analiz sonuçları Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Homopolimer **2a/2** ve **2b/2**'ye ait, Şekil 5.14 ve 5.15'de verilen ¹H-NMR spektrumlarında monomerlere ait piklerin şiddetinin yaklaşık %80 ile %75 arasında azaldığı gözlenmiştir. Bu durum monomerlerin polimerleştiğini göstermektedir. Fakat yapıda yaklaşık %20-25 oranında monomer bulunmaktadır. Yapı için karakteristik pikler monomerlerin ¹H-NMR spektrumlarında yorumlandığı için tekrar yorumlanmamıştır.

5.1.3.1 2a₁ ve 2a₂ Homopolimerlerinin Sentezi

Homopolimer 2a₁:



Reaktifler:

100 mg (0.215 mmol) **2a**

5 mg (0.031 mmol) AIBN

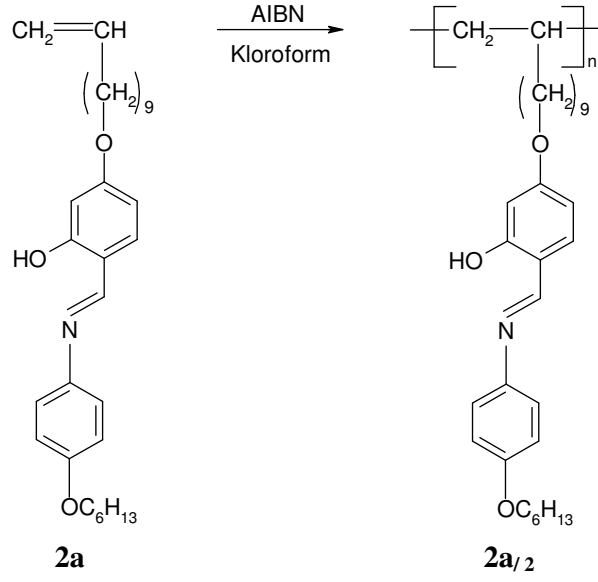
1 ml Kloroform

Reaksiyon Süresi: 7 gün.

Verim: 68.40 mg (%68.40).

GPC: M_n; PD = 1354; 1.014.

Homopolimer **2a**₂:



Reaktifler:

100 mg (0.215mmol) **2a**

5 mg (0.031mmol) AIBN

1 ml Kloroform

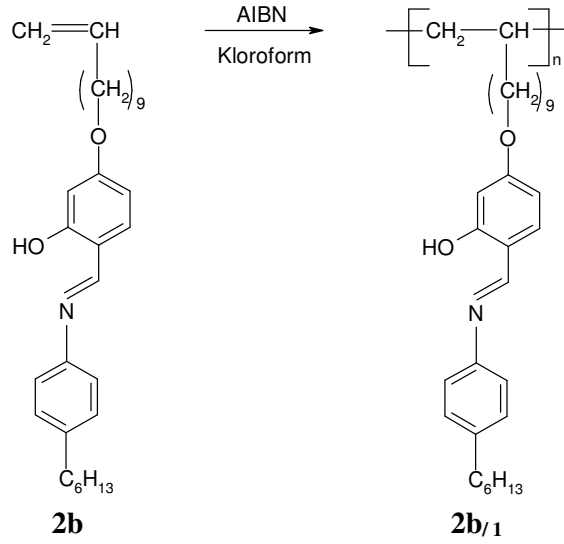
Reaksiyon Süresi: 10 gün.

Verim: 65.43 mg (%65.29).

GPC: M_n; PD = 1318; 1.000.

5.1.3.2 2b_{/1} ve 2b_{/2} Homopolimerlerinin Sentezi

Homopolimer **2b_{/1}**:



Reaktifler:

100 mg (0.222 mmol) **2b**

5 mg (0.031 mmol) AIBN

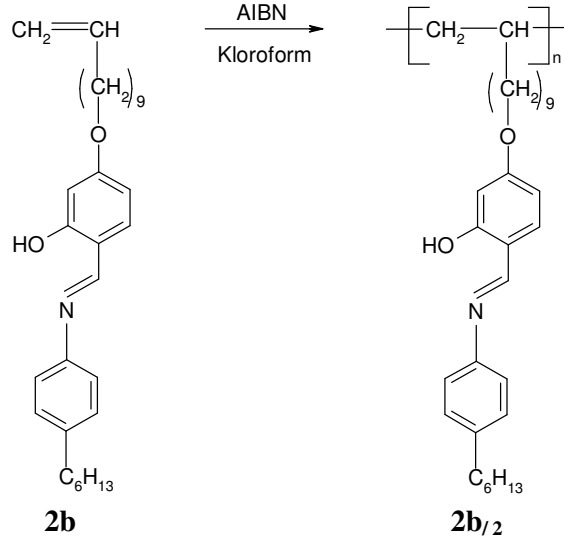
1 ml Kloroform

Reaksiyon Süresi: 10 gün.

Verim: 62.90 mg (%62.33).

GPC: M_n; PD = 1314; 1.000.

Homopolimer **2b₂**:



Reaktifler:

100 mg (0.222 mmol) **2b**

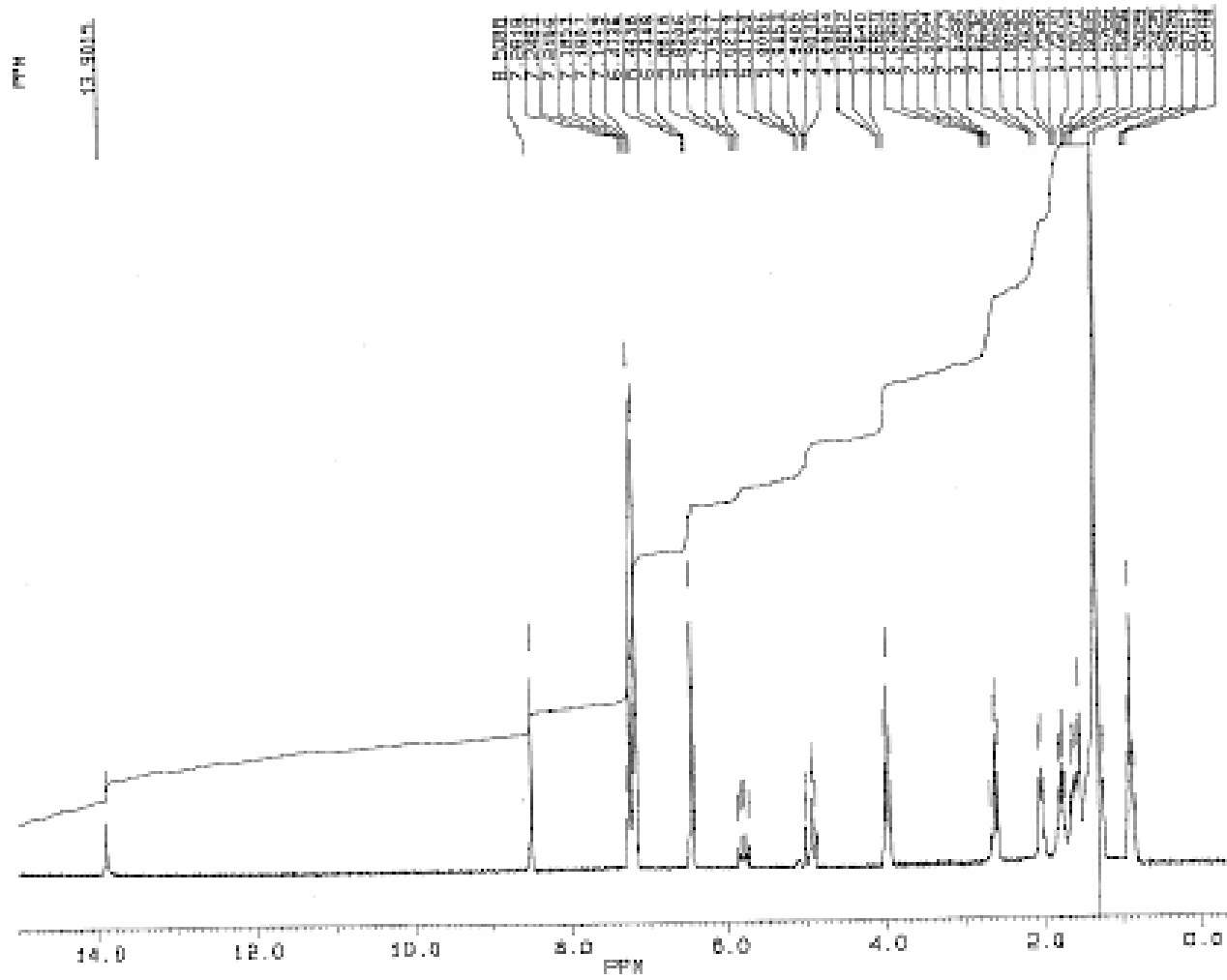
5 mg (0.031 mmol) AIBN

1 ml Kloroform

Reaksiyon Süresi: 15 gün.

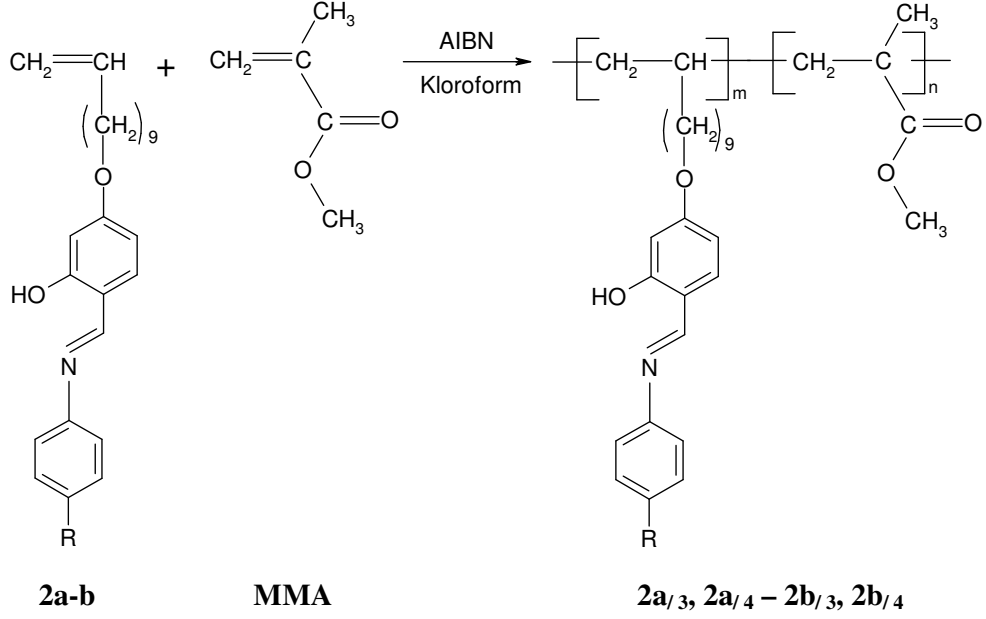
Verim: 92.50 mg (%91.49).

GPC: M_n ; PD = 1315; 1.000.



Şekil 5.15 Bileşik **2b₂**'nin ¹H-NMR Spektrumu.

Kopolimer Sentezi



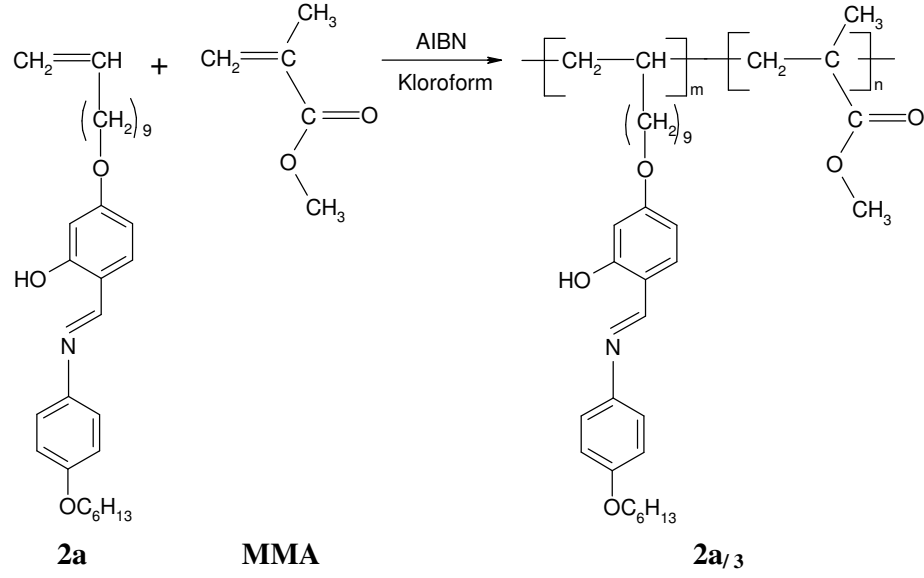
Yöntem:

Bir polimerizasyon tüpünde belirli miktarda sıvı kristal vinil monomer, MMA ve başlatıcı olarak AIBN, kloroformda çözüldü ve 65 °C'deki silikon banyosuna daldırıldı. Reaksiyon inert Ar gazı ortamında gerçekleştirildi. Belirli bir süre sonunda reaksiyon karışımı metanol içerisine damla damla ilave edildi. Çöken kopolimerler süzülerek kurutuldu.

Kopolimer **2a_{/4}** ve **2b_{/4}**'e ait ¹H-NMR spektrumları, Şekil 5.16 ve 5.17'de görülmektedir.

5.1.3.3 2a₃ ve 2a₄ Kopolimerlerinin Sentezi

Kopolimer 2a₃:



Reaktifler:

100 mg (0.215 mmol) **2a**

5 mg (0.031 mmol) AIBN

0.1 ml MMA

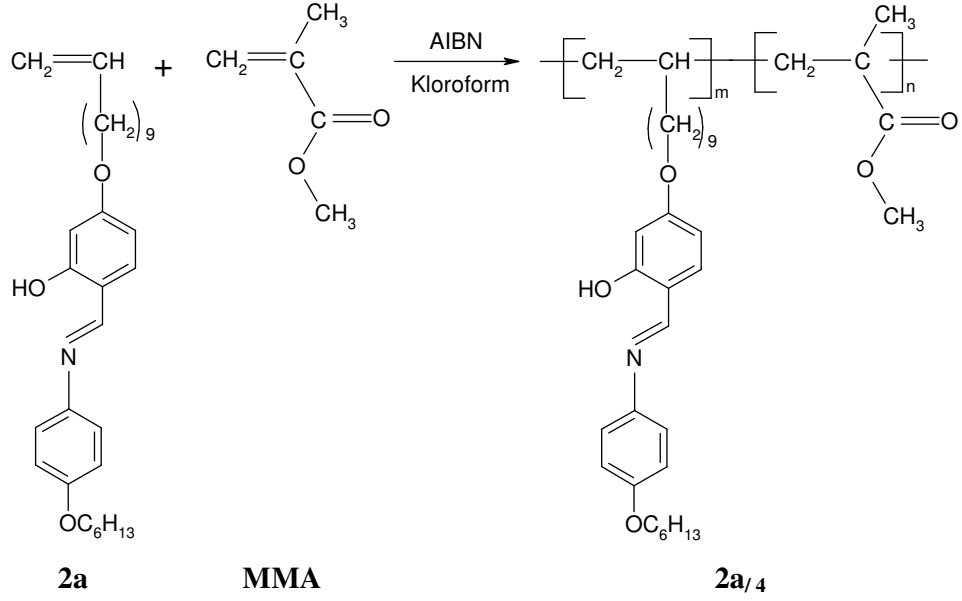
0.9 ml Kloroform

Reaksiyon Süresi: 7 gün.

Verim: 107.10 mg (%54.98).

GPC: M_n; PD = 10402; 1.290, 1312; 1.000.

Kopolimer **2a/4**:



Reaktifler:

100 mg (0.215 mmol) **2a**

5 mg (0.031 mmol) AIBN

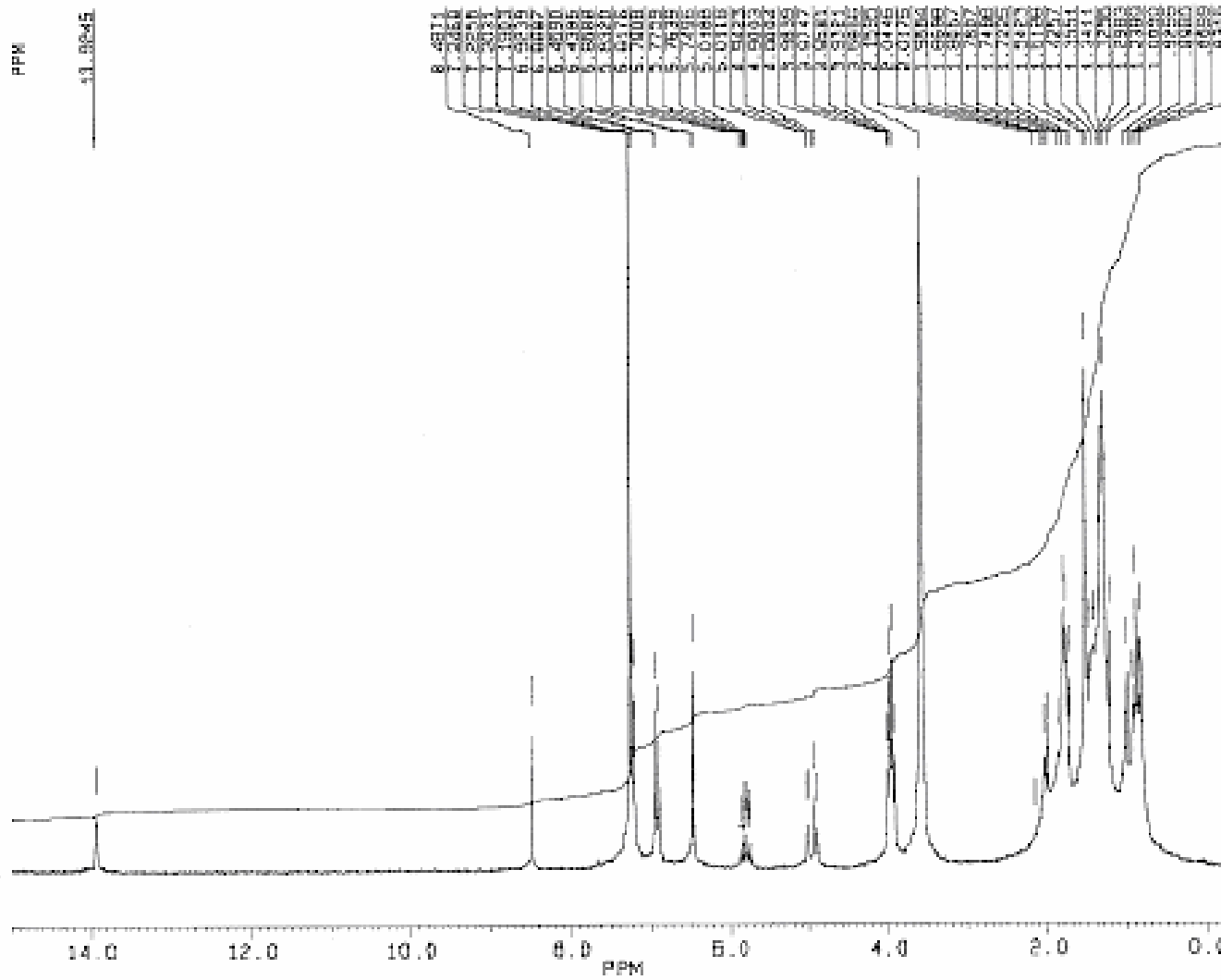
0.1 ml MMA

0.9 ml Kloroform

Reaksiyon Süresi: 10 gün.

Verim: 112.30 mg (%57.79).

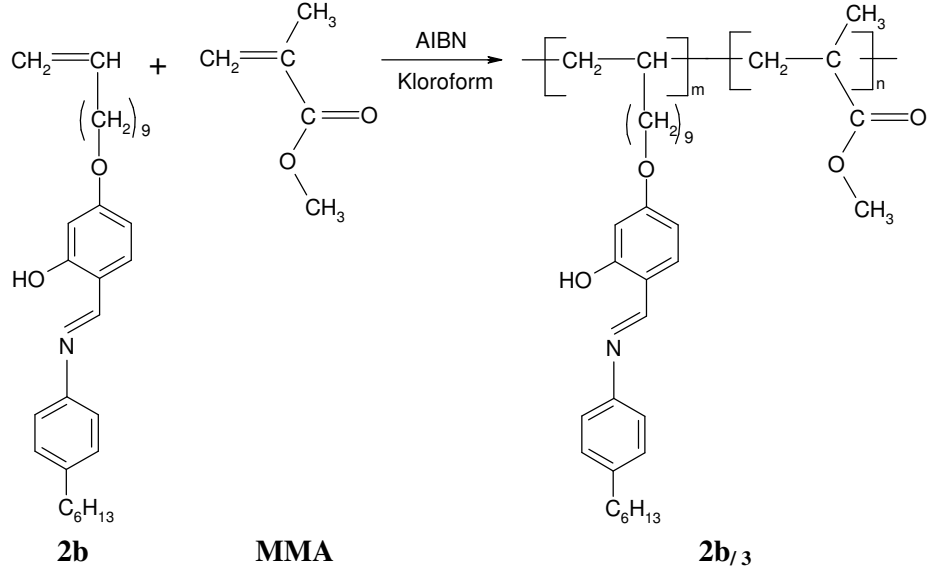
GPC: M_n ; PD = 9988; 1.310, 1311; 1.000.



Şekil 5.16 Bileşik **2a₄**'nin ^1H -NMR Spektrumu.

5.1.3.4 2b₃ ve 2b₄ Kopolimerlerinin Sentezi

Kopolimer 2b₃:



Reaktifler:

100 mg (0.222 mmol) **2b**

5 mg (0.031 mmol) AIBN

0.1 ml MMA

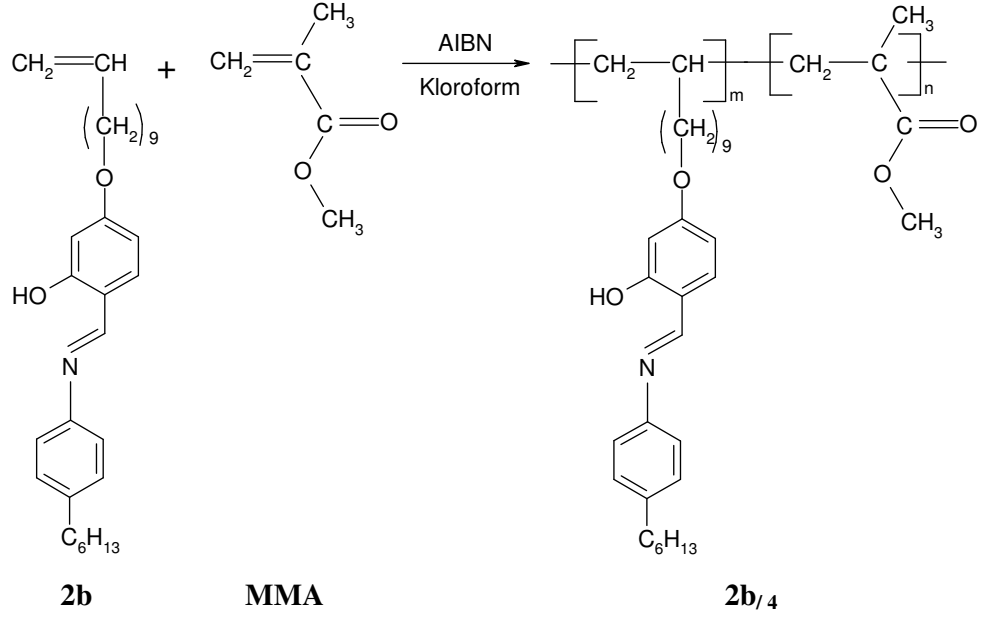
0.9 ml Kloroform

Reaksiyon Süresi: 7 gün.

Verim: 106.40 mg (%54.64).

GPC: M_n; PD = 8296; 1.610.

Kopolimer **2b/4**:



Reaktifler:

100 mg (0.222 mmol) **2b**

5 mg (0.031 mmol) AIBN

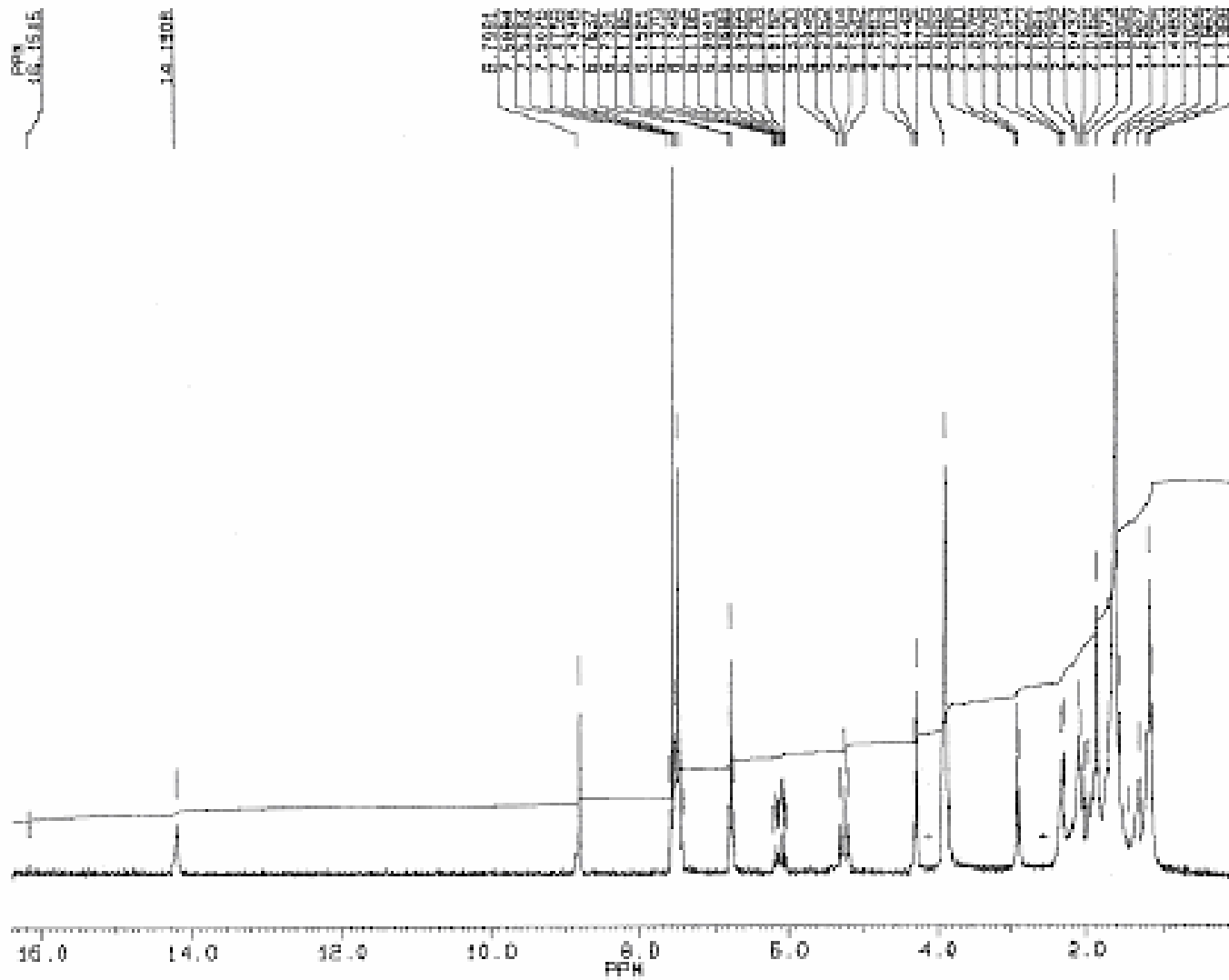
0.1 ml MMA

0.9 ml Kloroform

Reaksiyon Süresi: 15 gün.

Verim: 111.30 mg (%56.49).

GPC: M_n ; PD = 5603; 1.496, 1310; 1.000.



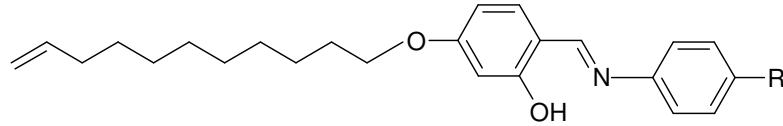
Şekil 5.17 Bileşik **2b₄**'nin ^1H -NMR Spektrumu.

5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen yeni bileşiklerin mesomorfik özellikleri optik Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi ile incelenmiştir.

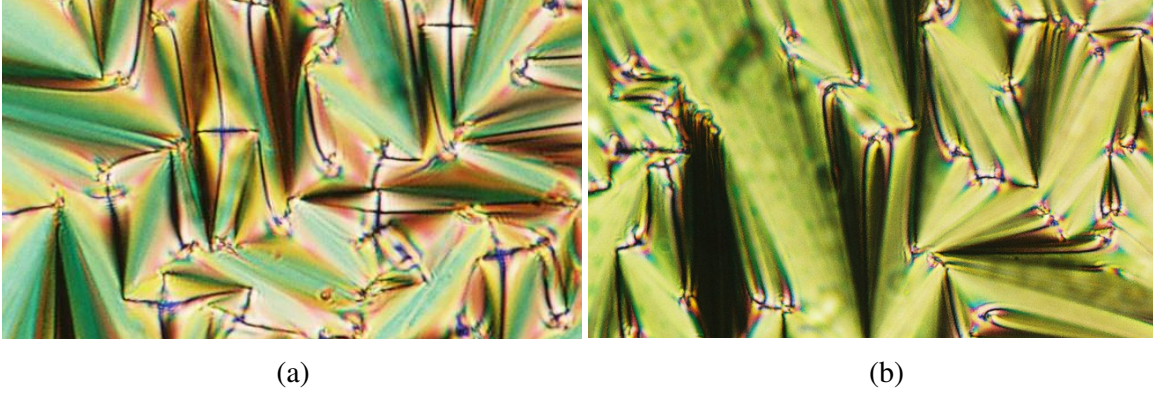
Sıvı kristal bileşik eldesi amacı ile dizaynı yapılan, 2-Hidroksi-4-(10-undekeniloksi)benzaldehyd (**1**) ile 4-Hekziloksianilin ve 4-Hekzilanolin bileşiklerinin kondenzasyonundan sentezlenen salisilaldimin bileşikleri (**2a-b**) polarizasyon mikroskobunda ısıtıcı tabla yardımı ile incelendi. Bu bileşiklerin her ikisinde de mesomorfizm gözlemlendi. Bileşik **2a-b**'nin DSC ile saptanan geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Bileşiklerin, isotropik fazın soğutulması sırasında ortaya çıkan tekstürleri (x200) Şekil 5.18 ve 5.19'da, 10 K min⁻¹ oranında 2. ısıtma/soğutma ile alınan termogramları ise Şekil 5.20 ve 5.21'de görülmektedir.

Çizelge 5.1 Schiff bazlarının (**2a-b**) faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol⁻¹) değerleri ^a: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.

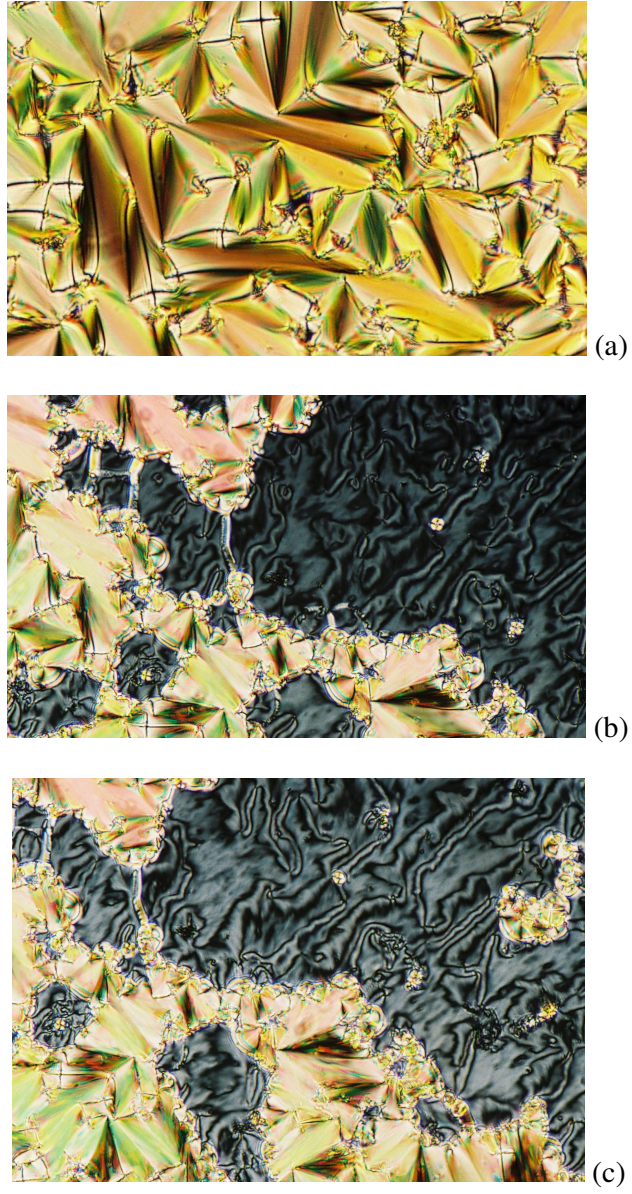


Bileşik	R	<i>T</i> °C (ΔH kJ/mol)
2a	OC ₆ H ₁₃	<i>K</i> 60.9 (35.34) <i>SmA</i> 118.5 (5.68) <i>Iso</i>
2b	C ₆ H ₁₃	<i>K</i> 37.3 (24.83) <i>SmC</i> 64.5 (1.19) <i>SmA</i> 89.5 (5.48) <i>Iso</i>

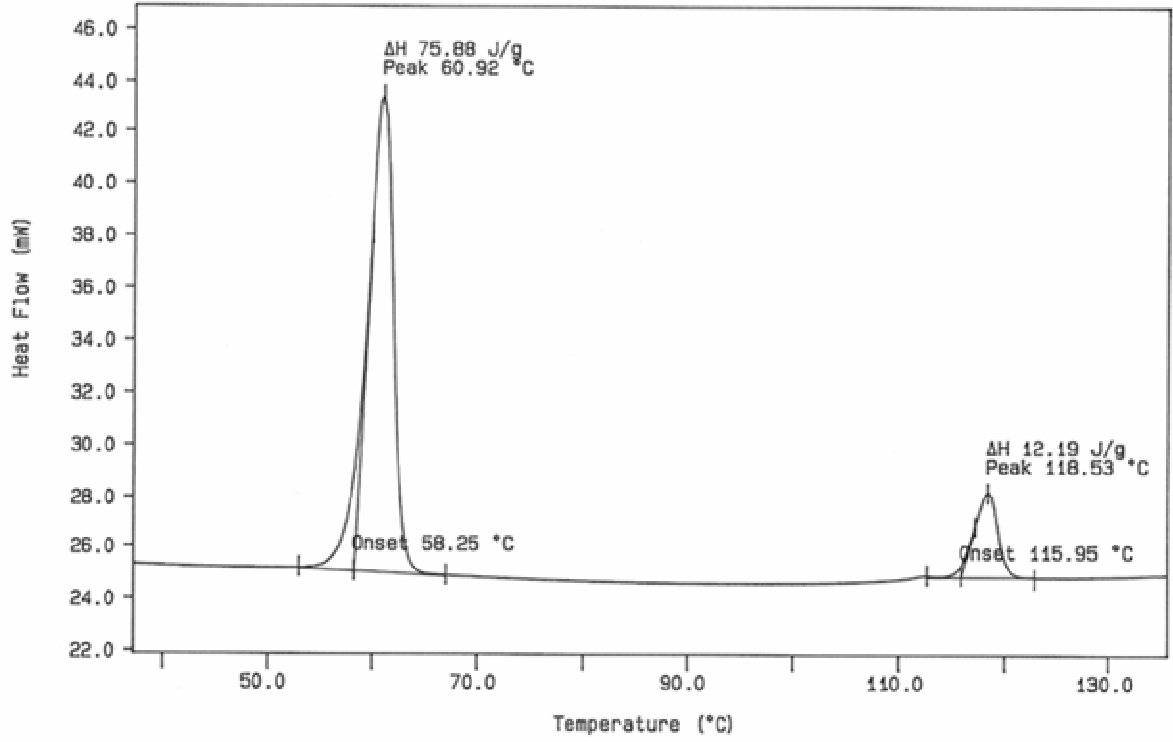
^aErime ve “clear” (berraklaşma) noktası prosesleri için 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.



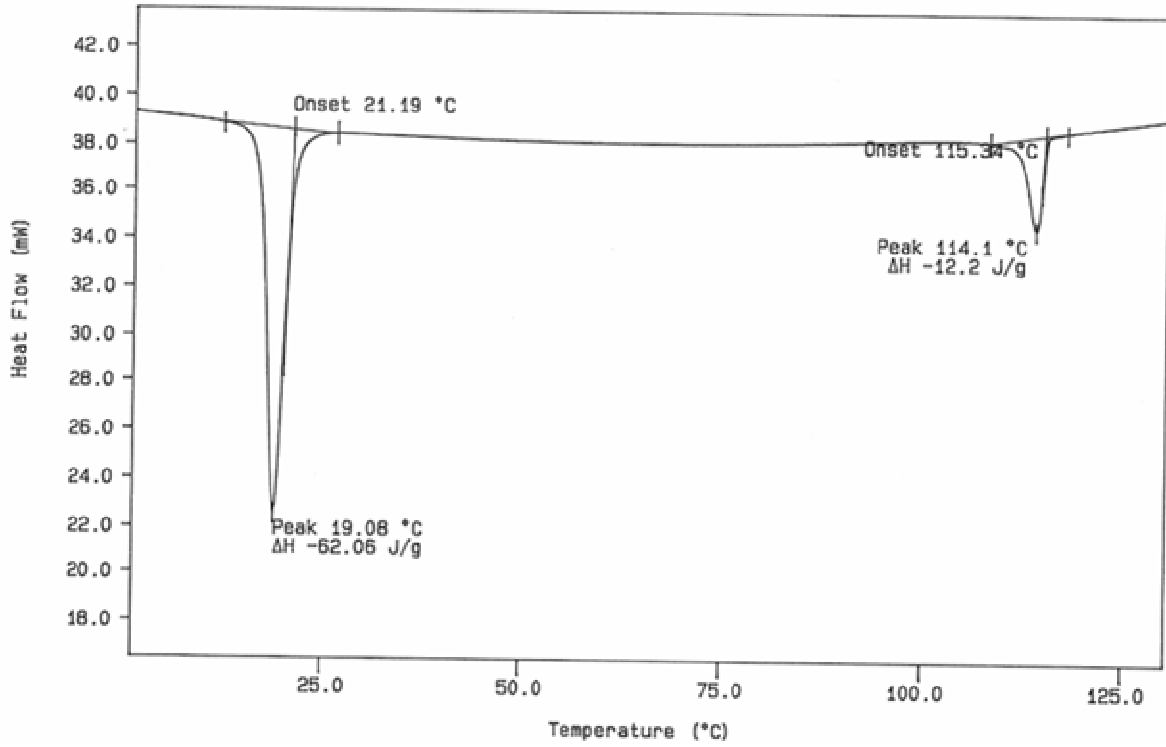
Şekil 5.18 Bileşik **2a**'nın soğutma sırasında; (a) 98 °C'de, (b) 95 °C'de mesofaz tekstürleri.



Şekil 5.19 Bileşik **2b**'nin soğutma sırasında, (a) 79 °C'de, (b) 52 °C'de, (c) 48 °C'de mesofaz tekstürleri.

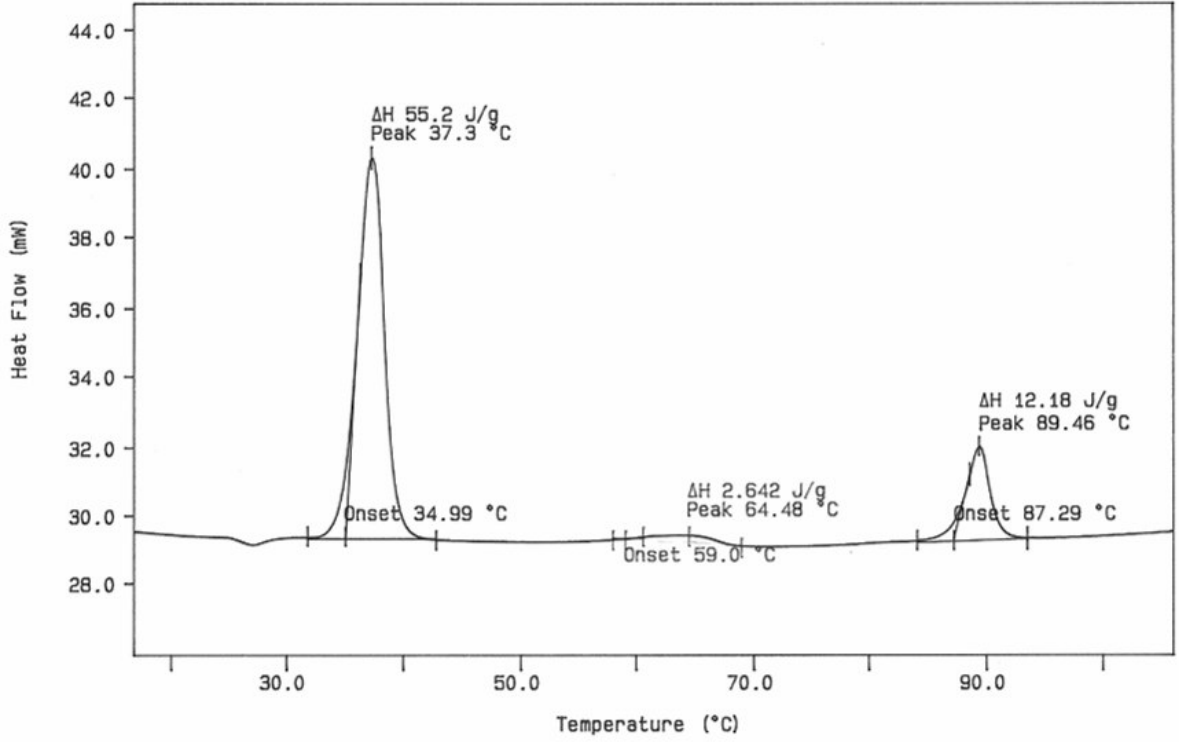


(a)

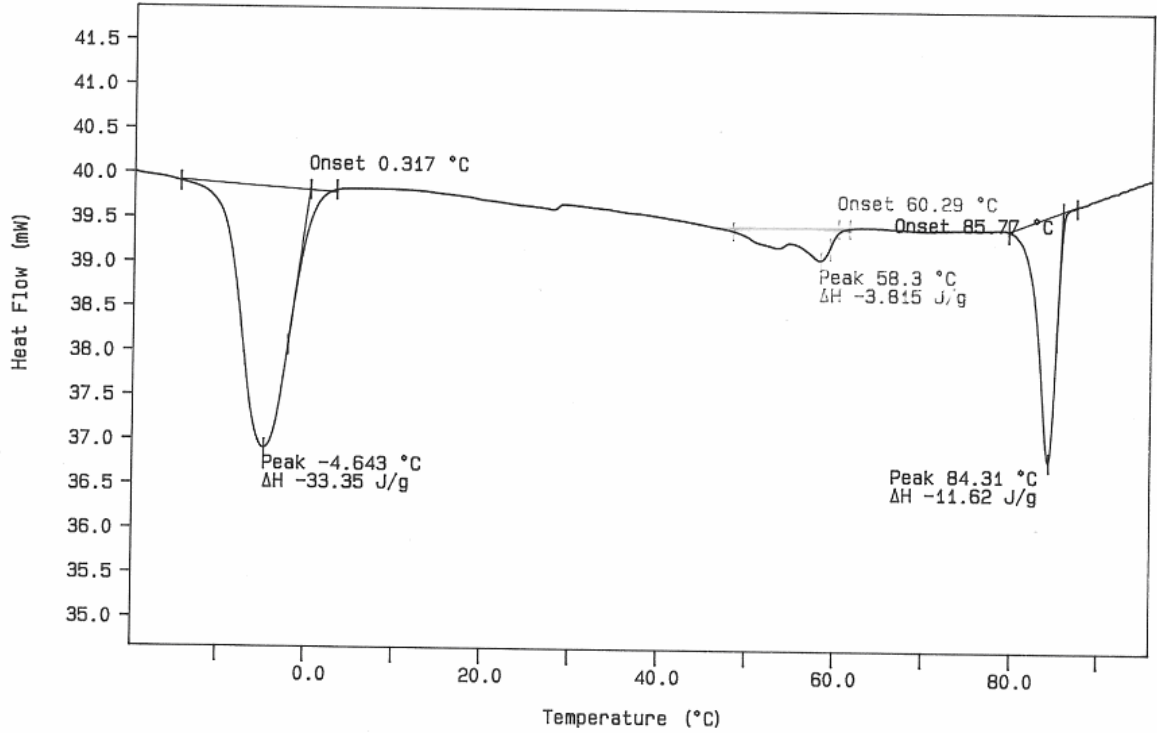


(b)

Şekil 5.20 Bileşik **2a**'nın ısıtma (a) ve soğutma (b) sırasındaki DSC termogramları.



(a)

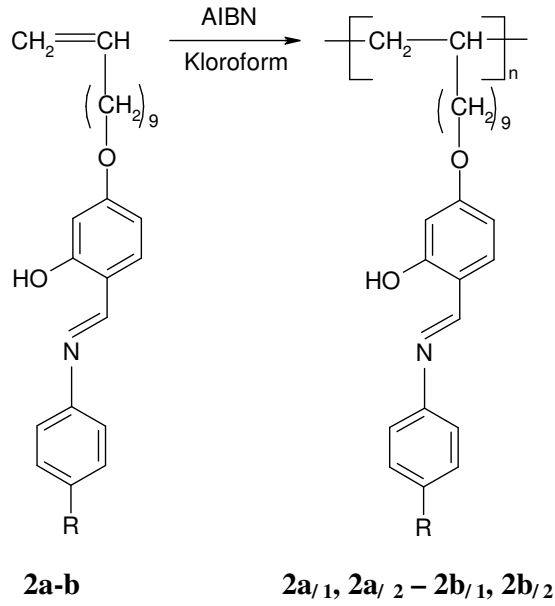


(b)

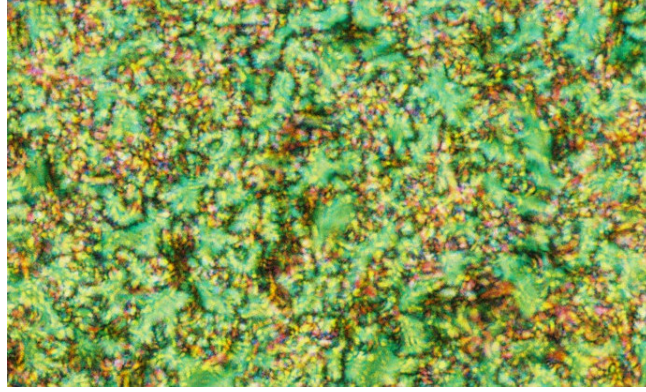
Şekil 5.21 Bileşik **2b**'nin ısıtma (a) ve soğutma (b) sırasındaki DSC termogramları.

Polimer eldesi amacı ile dizaynı yapılan salisilaldimin monomerlerinin (**2a-b**), başlatıcı olarak AIBN varlığında hazırlanan homopolimerleri (**2a₁**, **2a₂**, **2b₁** ve **2b₂**) ve bu monomerlerin MMA ile kopolimerleri (**2a₃**, **2a₄**, **2b₃** ve **2b₄**) polarizasyon mikroskobunda ısıtıcı tabla yardımı ile incelendi. Bu bileşiklerin homopolimerlerinin tümünde mesomorfizm gözlenmiştir. Bileşiklerin DSC ile saptanan geçiş sıcaklıkları Çizelge 5.2’de verilmiştir. Bileşik **2a₂** ve **2b₂**’nin isotropik fazın soğutulması sırasındaki tekstürleri Şekil 5.22’de, Bileşik **2a₂**, **2a₄**, **2b₂** ve **2b₄**’ün 10 K min⁻¹ oranında ısıtma/soğutma ile alınan termogramları ise Şekil 5.23, 5.24, 5.25 ve 5.26’da görülmektedir. GPC sonucunda hem MMA’a hem de sıvı kristal vinil monomere ait homopolimerler olduğu düşünülen iki farklı molekül ağırlık dağılımları gözlenmiştir. Bu sonuca göre kopolimerleşmenin gerçekleşmediği, MMA ve sıvı kristal vinil monomerlerin homopolimerlerinin oluştuğu söylenebilmektedir.

Çizelge 5.2 Homopolimerlerin (**2a₁**, **2a₂**, **2b₁** ve **2b₂**) faz geçiş sıcaklıkları (°C):



Bileşik	R	T °C
2a₁	OC ₆ H ₁₃	K 52 SmA 111 Iso
2a₂	OC ₆ H ₁₃	K 52 SmA 111 Iso
2b₁	C ₆ H ₁₃	K 34 SmC 56 SmA 83 Iso
2b₂	C ₆ H ₁₃	K 34 SmC 56 SmA 83 Iso

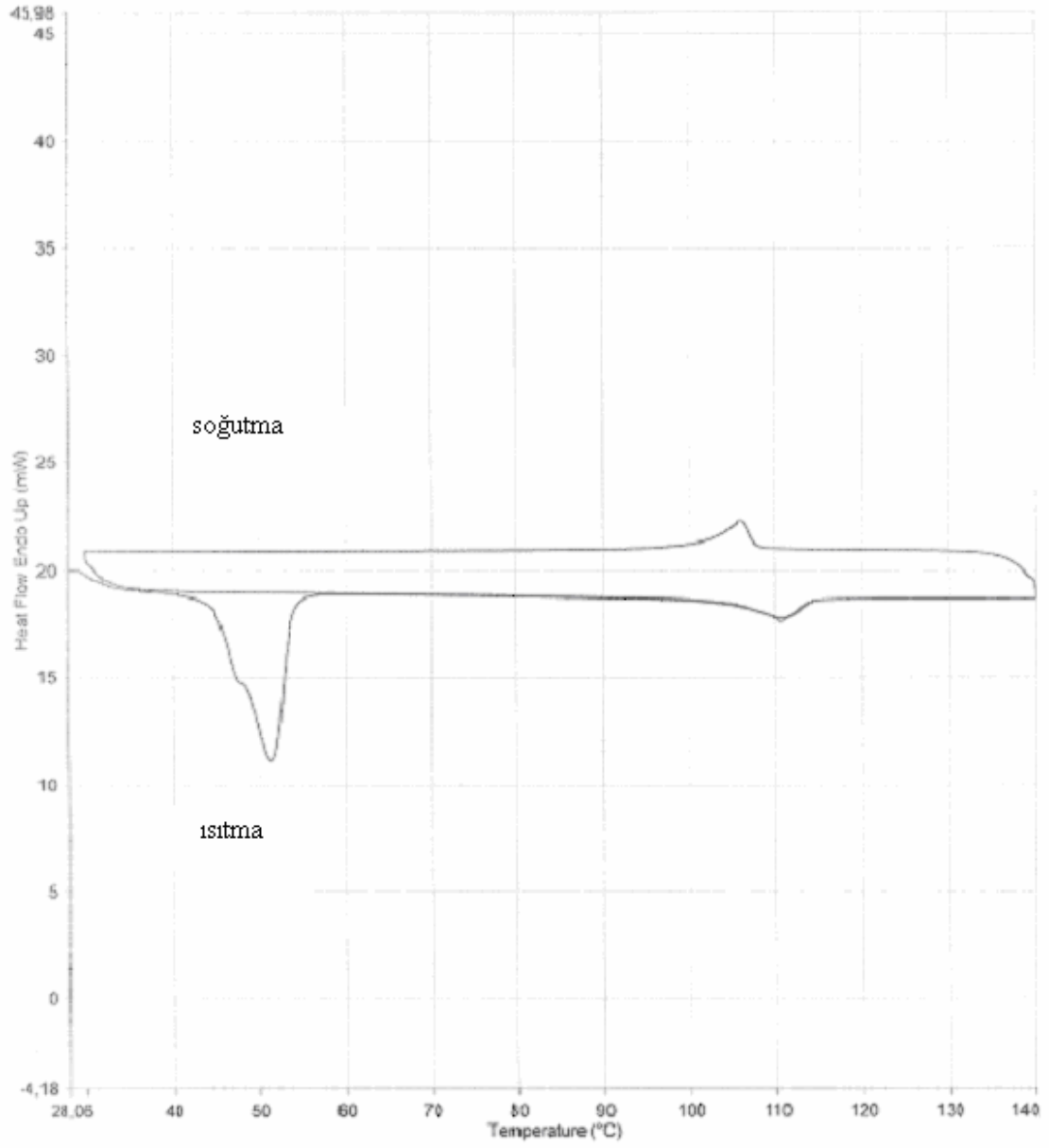


(a)

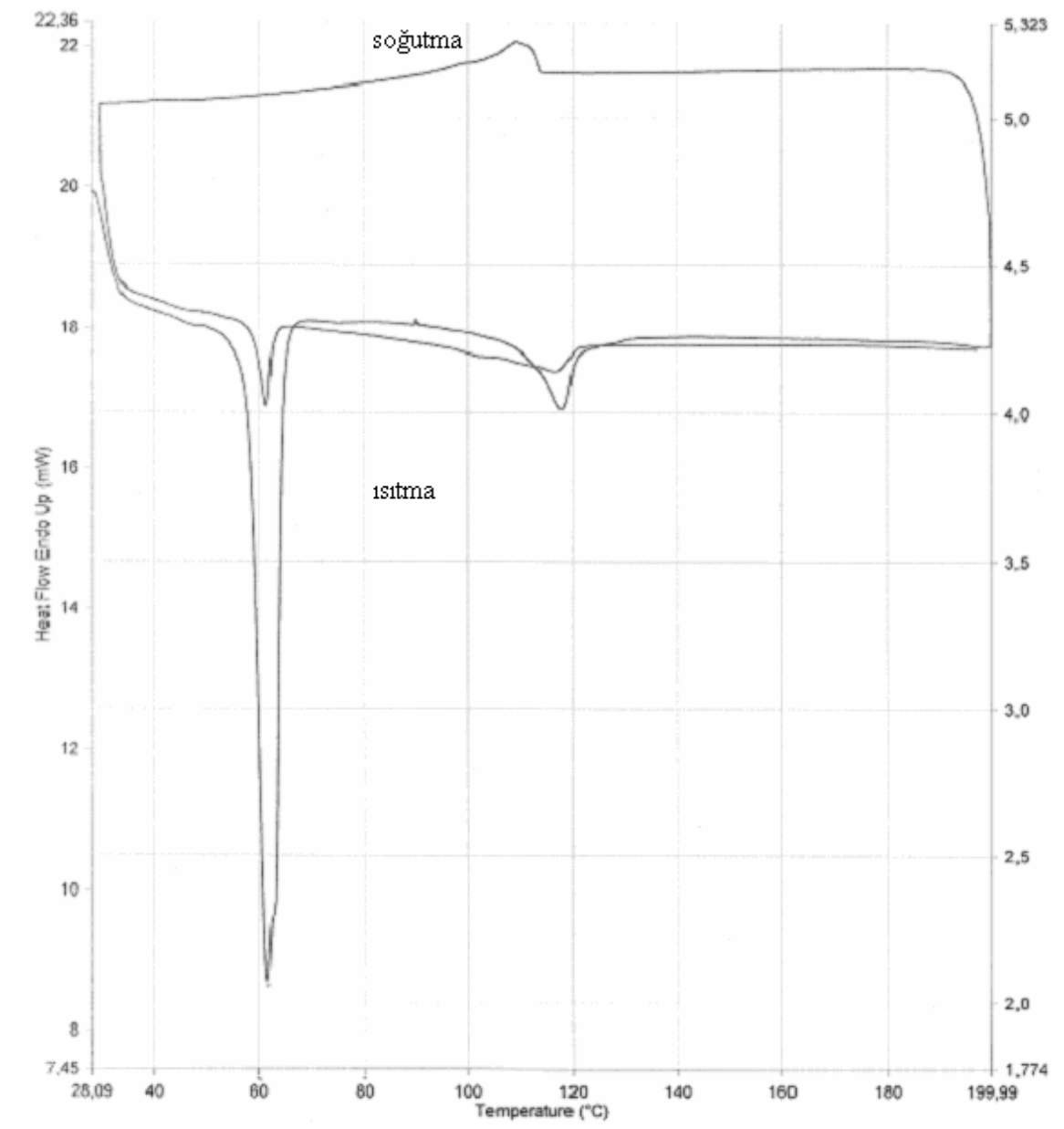


(b)

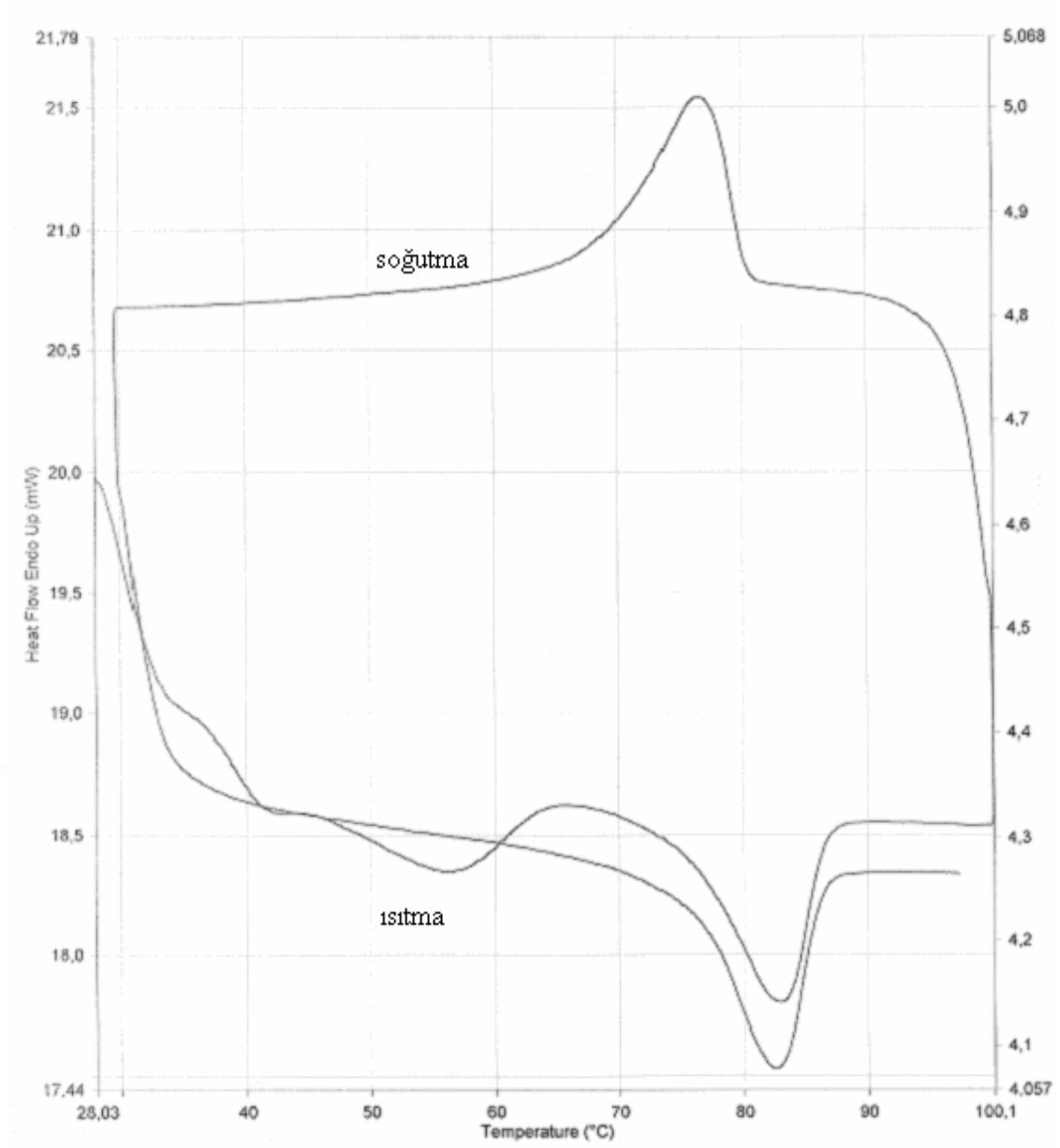
Şekil 5.22 Homopolimer bileşiklerinin soğutma sırasında, (a) **2a**, ₂: 53 °C'de; (b) **2b**, ₂: 62 °C'de mesofaz tekstürleri.



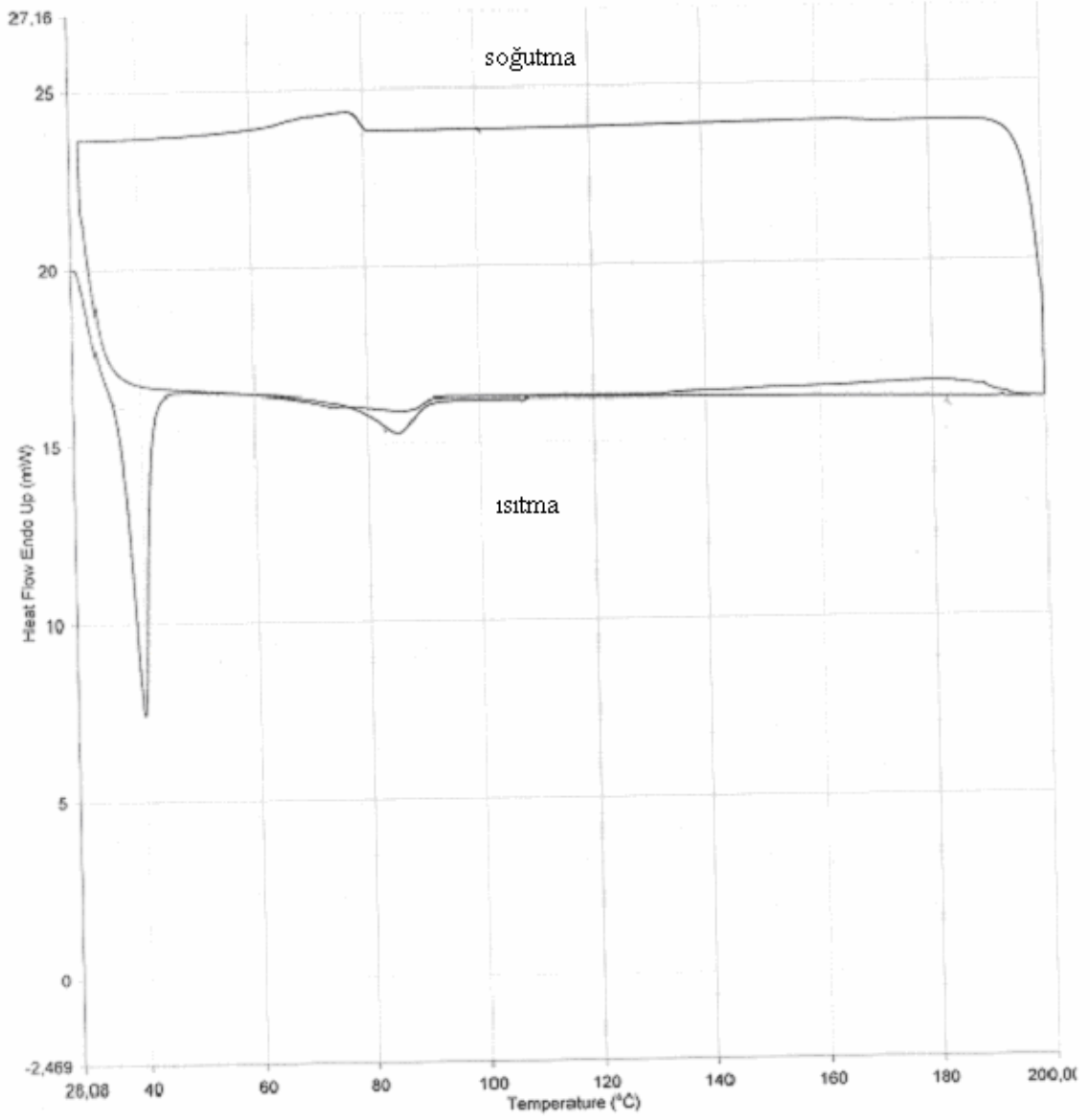
Şekil 5.23 Bileşik **2a/2**'nin ısıtma ve soğutma sırasındaki DSC termogramı.



Şekil 5.24 Bileşik **2a₄**'ün ısıtma ve soğutma sırasındaki DSC termogramı.



Şekil 5.25 Bileşik **2b₇₂**'nin ısıtma ve soğutma sırasındaki DSC termogramı.

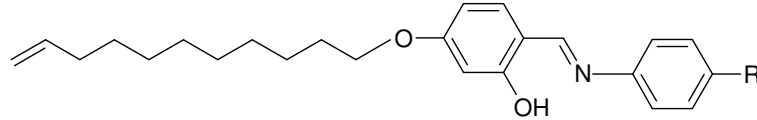


Şekil 5.26 Bileşik **2b₄**'ün ısıtma ve soğutma sırasındaki DSC termogramı.

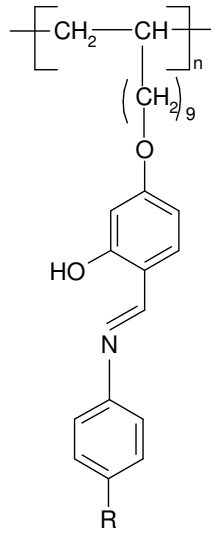
6 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Sentez ve Karakterizasyon

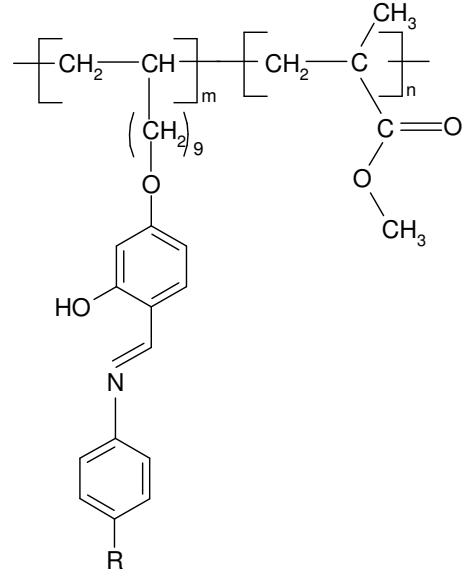
Sıvı kristal özelliğe sahip bileşiklerin sentezi amacıyla, aşağıda yapı formülleri görülen Schiff bazlarının (**2a-b**), homo- (**2a₁**, **2a₂** – **2b₁**, **2b₂**) ve kopolimerlerinin (**2a₃**, **2a₄** – **2b₃**, **2b₄**) dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu sıvı kristalik sistemler, yapı-mesogenite açısından incelenmiştir.



2a-b



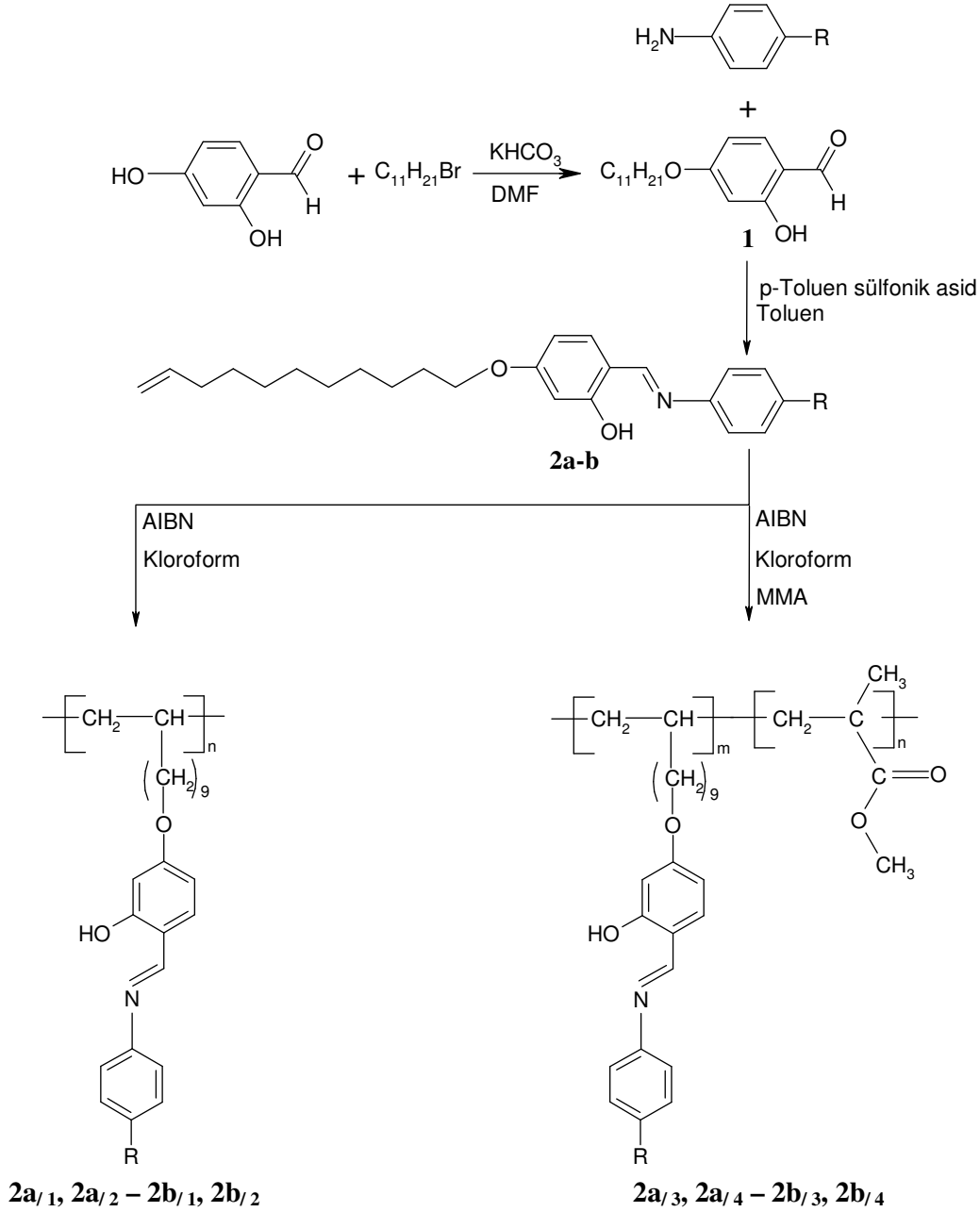
2a₁, 2a₂ – 2b₁, 2b₂



2a₃, 2a₄ – 2b₃, 2b₄

Çifte bağ içeren bir alkil zincirinin varlığında mesomorfik özelliklerin değişimini incelemek amacıyla tasarlanan salisilaldimin bileşiklerinde (**2a-b**), söz konusu zincir 11-Bromo-1-undeken bileşiği sayesinde sağlanmıştır. Bu bileşiklerin sentezi için Şekil 6.1’de sentez şemasında görüldüğü gibi, 11-Bromo-1-undeken’in DMF içerisinde 2,4-Dihidroksibenzaldehid ile argon atmosferi ve geri soğutucu altındaki reaksiyonu Bileşik **1**’i verir. Bileşik **1**’in 4-Hekziloksianilin veya 4-Hekzilanol ile, p-Toluensulfonik asit katalizörlüğünde, argon atmosferi altında gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonu sonucu, yüksek verim ile salisilaldimin bileşikleri (**2a-b**) elde edilmiştir.

Monomer **2a** ve **b**'nin kloroform içerisinde, inert atmosferde, AIBN varlığında homopolimerleri (**2a**₁, **2a**₂, **2b**₁ ve **2b**₂), MMA ile kopolimerleri (**2a**₃, **2a**₄, **2b**₃ ve **2b**₄) elde edilmiştir (bkz Şekil 6.1).



Şekil 6.1 Kalamitik Salisilaldimin Bileşikleri ve Polimer Sentezi.

Elde edilen yeni mesogenik salisilaldimin bileşiklerinin (**2a-b**) yapılarının aydınlatılmasında spektral yöntemlerden UV-VIS (Ultraviyole-Görünür Bölge) Spektroskopisi, IR (Infrared) Spektroskopisi, Nükleer Manyetik Rezonans (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) Spektroskopileri, Kütle Spektroskopisi (MS)'nden yararlanılmıştır. Bileşiklerin beklenen yapıları ve spektroskopik veriler tamamen uyum içerisindedir. Yeni sentezlenen polimerlerin (**2a**₁, **2a**₂, **2b**₁, **2b**₂ homo- ve **2a**₃, **2a**₄, **2b**₃, **2b**₄ kopolimerleri) karakterizasyonunda ^1H -NMR Spektroskopisi ve moleküler ağırlıklarının hesaplanmasında GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)'den yararlanılmıştır.

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

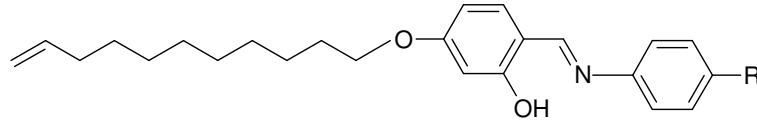
Çizelge 6.1 Salisilaldimin bileşiklerinin (**2a-b**) elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR).

Bileşik	R	$\lambda(\text{nm})$	$\gamma(\text{cm}^{-1})$
2a	OC_6H_{13}	349.0	1617
2b	C_6H_{13}	342.0	1617

Schiff bazları kolay hidrolizlenmelerinden dolayı termal kararlılığı az olan maddelerdir, bu nedenle bu bileşiklerin sentezi ve saflaştırma işlemlerinde güçlüklerle karşılaşılır. Schiff bazı türevi olan **2a** ve **b** serbest bir -OH grubu olan salisilaldimin bileşiğidir ve bu nedenden dolayı -OH substitue olmayan analogları ile karşılaştırıldıklarında daha kararlı bileşiklerdir. Hidroksil hidrojeni, imin grubunun azotu ile molekül içi hidrojen köprü bağı yapar. Bu bağ sayesinde moleküller tabakalı bir düzende paketlenabilmektedir. Bu durum, molekülün ve aynı zamanda mesofazın kararlılığını artırır (Otterholm, B. vd; 1987). Molekül içi hidrojen köprü bağlarından dolayı IR spektrumunda OH bandı gözlenmez ve aynı nedenden dolayı karbonil pikinin şiddeti azalır.

Mesogenik salisilaldimin bileşiklerinin (**2a-b**) NMR verileri, beklenen yapılar ile uyum içerisindedir. Monomerlerin ^1H -NMR spektrumlarındaki δ (HC=N) değerleri 8.50-8.49 ppm arasında görülmektedir ve bu değer salisilaldimin bileşikleri için beklenen aralıktadır.

Çizelge 6.2 Salisilaldimin monomerlerinin (**2a-b**), CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri.



2a: R= OC_6H_{13}

2b: R= C_6H_{13}

Bileşik	δ_{OH}	$\delta_{\text{HC=N}}$	$\delta_{\text{arom. H}}$	$\delta_{\text{=CH}}$	$\delta_{\text{=CH}_2}$
2a	13.85	8.49	m, 7.25-7.22; d, 6.92; m, 6.49-6.45	m, 5.84-5.77	m, 5.01-4.92
2b	13.86	8.50	m, 7.24-7.17; m, 6.47-6.44	m, 5.83-5.76	m, 4.99-4.91

Bileşik **2a**'da R grubundaki oksijene komşu protonların kimyasal kayma değeri 3.99 ppm iken Bileşik **2b**'de aynı konumda oksijenin yokluğu durumunda söz konusu protonların kimyasal kayma değeri 2.60 ppm olarak gözlenmektedir. Oksijenin varlığı bu protonlar üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmakta ve daha aşağı alanda rezonans olmalarına imkan tanımaktadır. Deneysel bölümde bileşiklerin karakterizasyonuna ait veriler ayrıntıları ile sunulmuştur.

Salisilaldimin bileşiklerinin yapı aydınlatma çalışmalarında kütle spektroskopisinden de yararlanılmış ve MS ölçümleri sonucu bileşiklerin mol pikleri ve başlıca parçalanma ürünleri saptanmıştır. Salisilaldimin bileşiklerinin saflığı TLC ile kontrol edilmiş, ayrıca DSC ve spektral yöntemlerin sonuçları ile de doğrulanmıştır.

Yeni mesogenik imin bileşiklerinin homo- ve kopolimerlerinin yapıları $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi ve moleküler ağırlıklarının hesaplanmasında GPC'den yararlanılmıştır. Homopolimer **2a**₁, **2a**₂, **2b**₁ ve **2b**₂' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 5.84-4.91 ppm aralığında iki multipler şeklinde görülen alkenik grupların ($\delta_{\text{=CH}}$ ve $\delta_{\text{=CH}_2}$) şiddetinin azalması polimerizasyonun gerçekleştiğini fakat bir miktar monomerin ortamda bulunduğunu göstermektedir. Polimerizasyon süresinin uzatılması monomer oranını değiştirmemiştir. Monomer yaklaşık olarak %20-25 oranında ortamda kalmıştır. Monomer ve polimerin aynı çözücülerde çözünmesi nedeniyle saflaştırma işlemleri başarısız olmuştur. Çizelge 6.3'de homopolimerlerin GPC analiz sonuçları verilmiştir.

GPC analiz sonuçları ve PM gözlemlerinden, kopolimerizasyon sonucunda monomer ve MMA'nın homopolimerlerinin oluştuğu saptanmıştır.

Çizelge 6.3 **2a₁**, **2a₂**, **2b₁** ve **2b₂** homopolimerlerinin analiz sonuçları ^a:

Polimer	Monomer (mol/L)	Reaksiyon Süresi (gün)	Dönüşüm (%)	Molekül Ağırlığı (M _n)	Polidispersite (PD = M _w / M _n)
2a₁	2a (0,215)	7	68.40	1354	1.014
2a₂		10	65.29	1318	1.000
2b₁	2b (0,222)	10	62.33	1314	1.000
2b₂		15	91.49	1315	1.000

^a Çözücü: CHCl₃ (Kloroform); Başlatıcı: AIBN (M= 3.04.10⁻² mol /L).

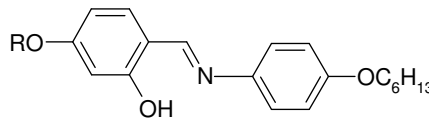
6.2 Mesomorfik Özellikler

Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi ile yapılan incelemeler sonucu yeni sentezlenen bileşiklerin termotropik sıvı kristal özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir.

Salisilaldimin bileşiklerinden **2a** ve **b**'de tabakalı düzenlenme ile simektik mesofazları ortaya çıkmış, her iki bileşiğin de enansiyotropik olduğu saptanmıştır.

Salisilaldimin bileşikleri (**2a-b**) mesomorfik özellikleri açısından karşılaştırıldığında, aralarındaki tek fark, bileşiklerin anilin kısmı 4 pozisyonundaki yan zincirin **2a**'da hekziloksi, **2b**'de ise hekzil olmasıdır. Bu fark, Bileşik **2b**'de erime ve berraklaşma noktalarında bir düşüşe neden olurken, mesofaz sayısının artmasını sağlamıştır. Daha az kararlı olan simektik C fazı ortaya çıkmıştır. Bileşik **2b**'nin isotropik sıvıdan kademeli olarak soğutulması sırasında önce 84 °C'de yelpazemsi tekstüre (fan-shaped) sahip simektik A fazı oluşmakta, soğutmaya devam edildikçe 58 °C'de "broken fan-shaped" ve Schlieren tekstüre sahip simektik C fazı ortaya çıkmaktadır. Salisilaldimin bileşiklerine ait tekstürler Şekil 5.14 ve 5.15'de görülmektedir. Bileşik **2a**'da "fan-shaped" tekstürüne sahip simektik A mesofazı gözlenmiştir. Yapıdaki oksijen atomu sayesinde moleküller tabakalı düzende daha kararlı bir faz olan simektik A düzeninde istiflenmişlerdir ve mesofaz aralığı genişlemiştir.

Bileşik **2a**, yapısal analogu olan ve aşağıda molekül formülü görülen imin bileşikler **3a** ve **3b** (Yörür, Ç., 2002) (Ghedini, M. vd., 1991) ile karşılaştırıldığında, yan zincir ucunda sahip olduğu etilenik grup nedeniyle mesomorfik özelliklerinde farklılıklar gözlenmiştir. Bir karbon eksiği **3a** ve bir karbon fazlası **3b**'ye göre erime ve berraklaşma noktasında düşüş meydana gelirken, sadece simektik A mesofazına sahip olması, etilenik grubun moleküllerin daha düzenli istiflenmesine etki ettiğini düşündürmüştür. Bileşik **2a**, **3a** ve **3b**'ye oranla daha geniş mesofaz aralığına sahiptir.

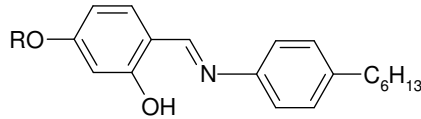


Bileşik 3a, b

3a: R = C₁₀H₂₁; K 69.3 °C SmC 123.2 °C Iso (Yörür, Ç., 2002).

3b: R = C₁₂H₂₅; K 74 °C SmC 105 °C SmA 122 °C Iso (Ghedini, M., vd., 1991).

Bileşik **2b**, yapısal analogu olan ve aşağıda molekül formülü görülen imin bileşikler **4a** ve **4b** (Yörür, Ç., 2002) (Ghedini, M. vd., 1991) ile karşılaştırıldığında, yan zincir ucunda sahip olduğu etilenik grup nedeniyle Bileşik **2a**'ya benzer şekilde mesomorfik özelliklerinde farklılıklar gözlenmiştir. Bir karbon eksikliği **4a** ve bir karbon fazlası **4b**'ye göre erime ve berraklaşma noktasında düşüş meydana gelmiştir. Bir karbon fazlası **4b**'ye benzer şekilde hem simetrik C hem de simetrik A mesofazlarını göstermektedir. Bileşik **2b**, **4a** ile benzer, **4b**'ye oranla daha geniş mesofaz aralığına sahiptir.



Bileşik 4a, b

4a: R = C₁₀H₂₁; *K* 42 °C *SmC* 96.4 °C *Iso* (Bilgin-Eran, B., 2002).

4b: R = C₁₂H₂₅; *K* 51 °C *SmC* 90 °C *SmA* 95 °C *Iso* (Ghedini, M. vd., 1991).

Monomer olarak kullanılan salisilaldimin bileşikler (**2a-b**) ile polimerlerin mesomorfik özellikleri karşılaştırıldığında, monomerlerin gösterdiği sıvı kristal özelliklerini polimerleştiklerinde de korudukları gözlenmiştir. Homopolimerizasyon ile geçiş sıcaklıklarında birkaç derecelik değişimler gözlenmiş, erime ve berraklaşma noktalarında çok az düşüşler ortaya çıkmıştır. Homopolimerlerde, monomerlerin sahip olduğu mesofazlar gözlenmiştir. Homopolimerlere ait tekstürler Şekil 5.22'de görülmektedir. GPC analiz sonuçları ve PM gözlemlerinden, kopolimerizasyon sonucunda monomer ve MMA'ın homopolimerlerinin oluştuğu saptanmıştır. PM incelemelerinde numune önce monomerin geçiş sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda değişimler gözlenmiş, monomer isotropik sıvıya geçtikten sonra geriye erimeyen bir kısım kalmıştır. Bu kısım ısıtmaya devam edildiğinde yüksek sıcaklıklarda akıcı hale geçmiştir.

KAYNAKLAR

- Bilgin-Eran, B., Yörür, Ç., Uzman, S., (2002), J. Organomet. Chem., 655, 105.
- Coates, D., (1990), in *Liquid Crystals. Applications and Uses*, Vol. 1, Chap. 3 (Ed.: Bahadur, B.), World Scientific, Singapore.
- Collings, P.J., (2002), Liquid Crystals, Princeton& Oxford, USA.
- Collings, P.J. ve Hird, M., (2001), Introduction to Liquid Crystals, Taylor& Francis, London.
- Demus, D., Goodby, J., Gray, G.W., Spiess, H.W. ve Vill, V., (1998), Handbook of Liquid Crystals 2A, Weinheim.
- Finkelmann, H., Siol, H., Ringsdorf, H. ve Wendorff, J.H., (1978), Enantiotropic (Liquid Crystalline) Polymers: Synthesis and Models, *Makromol. Chem.*, 179, 273.
- Gemmell, P.A., Gray, G.W., Lacey, D., Alimoglu, A.K. ve Ledwith, A., (1985), Polymers with Rigid Anisotropic Side Groups. 1. Side Chain Induced Crystallinity in Substituted Biphenyl Acrylates and Methacrylates, *Polymer*, 26, 615.
- Ghedini, M., Marrone, S., Gatteschi, D. ve Zanchini, C., (1991), Chem. Mater., 3, 752.
- Hepuzer Y. ve Bektaş, M., (1997) Makro Azo Başlatıcıların Blok Kopolimerizasyonda Kullanımları, Bitirme Ödevi, İTÜ.
- Hepuzer Y., (2000), Sıvı Kristal Blok ve Graft Kopolimer Sentezinde Yeni Yöntemler, Doktora Tezi, İTÜ.
- Hird, M., Toyne, K.J., Gray, G.W., McDonnell, D.G. ve Sage, I.C., (1995), *Liq. Cryst.*, 18, 1.
- Jackson, W.J., Kuhfuss, H.F., (1976), Liquid Crystals Polymers, I. Preparation and Properties of p-Hydroxybenzoic Acid Copolyesters, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, 14, 2043.
- Kloczkowski, A., Luckhurst, G.R. ve Phippen, R.W., (1998), *Liq. Cryst.*, 3, 185.
- Lehmann O., Z., (1889), Phys. Chem., 4, 462.
- Maier W. ve Saupe, A., (1960), Naturforsch Z., A 15:287.
- McArdle, C.B. Ed., (1989), Side Chain Liquid Crystal Polymers, Blackie, Glaskow.

- Otterholm, B., Nilsson, M., Lagerwall, S.T. ve Skarp, K., (1987), *Liquid Crystals*, 2:757-769.
- Pappas J.P., (1980), Ed, *UV Curing Science and Technology, Marketing Cooperation*, Norwalk.
- Percec, V., Tomazos, D., (1992), *Contemporary Topics in Polymer Science Vol. 7*, Salamone, J.C., Riffle, J., Eds, Plenum, New York.
- Pugh, C., Percec, V., (1988), *Chemical Reactions on Polymers, Chapters 8, 9*, Benham, J.L., Kinstle, J.F., Eds., Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 364, Washington, DC.
- Reinitzer F., (1888), *Monatsh. Chem.* 9:421, (1889), *Liq. Cryst.* 5: 7.
- Sage, I., (1990), *Ullmann's Encyclopedia*, A 15.
- Yörür, Ç., (2002), *Yeni Sıvı Kristal Moleküllerin Dizaynı, Sentezi ve Mesomorfik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, İstanbul.
- Zaschke, H. ve Stolle. R., (1975), *Z. Chem.*, 15, 441.

İTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://invsee.asu.edu/nmodules/liquidmod/welcome.html>
- [2] <http://liqcryst.chemie.uni-hamburg.de/en/program.php>
- [3] www.eng.ox.ac.uk/lc/research/introg.html#history
- [4] http://physics.syr.edu/courses/CCD_NEW/matter/liqcrys/liq3.html
- [5] <http://web.media.mit.edu/~stefan/liquid-crystals/node1.html>
- [6] www.tfe.gatech.edu/faculty/mohan/leweb/page3.html
- [7] <http://moebius.physik.tu-berlin.de/lc/lcs.html>
- [8] http://www.nanochem.bham.ac.uk/liquid_crystals/what_are_lc.htm
- [9] <http://www.pslc.ws/mactest/level1.htm>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	21.04.1982	
Doğum Yeri	İstanbul	
Ortaöğretim	1996-2000	Mecidiyeköy Lisesi
Lisans	2000-2004	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2004-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen B. Enst., Kimya A.D., Organik Kimya Programı