

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MUZ ŞEKİLLİ SIVI KRİSTALLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve MESOMORFİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Kimyager Çiğdem YÖRÜR GÖRECİ

**FBE Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 09.09.2009
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN (Y.T.Ü)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İ.T.Ü)
Prof. Dr. Süheyla UZMAN (Yeditepe Ü)
Prof. Dr. Ayşe YUSUFOĞLU (İ.Ü)
Doç. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL (İ.T.Ü)

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖNSÖZ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xvii
1 GİRİŞ	1
2 SIVI KRİSTALLER	3
2.1 Keşfi ve Tarihçesi	3
2.2 Genel Bilgi	4
2.3 Moleküler Şekil ve Sıvı Kristal Faz Yapıları	6
2.3.1 Termotropik Sıvı Kristaller ve Fazları	8
2.3.1.1 Kalamitik Moleküllerden Oluşan Fazlar	8
2.3.1.2 Disk Şeklinde Molekül Geometrisine Sahip Sıvı Kristaller	14
2.3.1.3 Polimerik Sıvı Kristaller	15
2.3.2 Liyotropik Sıvı Kristaller ve Fazları	16
3 BÜKÜLMÜŞ MOLEKÜL GEOMETRİLİ (BENT-CORE)	
SIVI KRİSTALLER	18
3.1 Tarihçe	18
3.2 Genel Yapıları	19
3.3 'Bent-core' Bileşiklerin Özellikleri	21
3.3.1 Kiralite ve Polar Düzen	22
3.3.2 Elektrik Alandaki Çevrilme Davranışları	27
3.4 'Bent-core' Moleküllerin Faz Yapıları	34
3.4.1 Elektrik Alan Altında Çevrilebilir (Switchable) Fazlar	37
3.4.2 İki Boyutlu Fazlar	39
3.4.3 Araya İlave Tabakalı Yapılar	41
3.4.4 Kristal Yapıya Benzer Fazlar	41
3.5 Silil Süstitüe 'Bent-Core' Moleküller	42
4 MATERYAL	46
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	46
4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	48
4.2.1 Yapı Aydınlatma ve Mesomorfik Özelliklerin İncelenmesi	48
4.2.2 Elektrooptik İncelemeler	48

4.2.2.1	Örnek Hazırlanması	50
4.2.2.2	DeneySEL Düzenegin Kurulumu.....	50
4.2.2.3	Elektrooptik İncelemelerde Kullanılan Cihazlar	51
4.2.3	X-Ray Kırınım	51
4.2.3.1	X-Ray Kırınım Deneylerinde Kullanılan Cihazlar	52
5	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	53
5.1	Sentez ve Karakterizasyon.....	53
5.1.1	Kalamitik Ünitenin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	53
5.1.1.1	4-(10-Undesiloksi)etilbenzoat (1) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	53
5.1.1.2	4-(10-Undesiloksi)benzoik asit (2) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	56
5.1.1.3	4-[4-(10-Undesiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	60
5.1.1.4	4-[4-(10-Undesiloksi)benzoiloksi]benzoik asid (4) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	64
5.1.2	Resorsinol Türevinin Sentezi.....	68
5.1.2.1	2,4-Dihidroksibenzonitril (5d) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	68
5.1.3	Alkenik Uçlu 'Bent-Core' Bileşiklerinin Sentezi	71
5.1.3.1	1,3-Bis[4-[4-(10-Undesiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6a) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	72
5.1.3.2	4-Kloro-1,3-Bis[4-[4-(10-Undesiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6b) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	76
5.1.3.3	4-Bromo-1,3-Bis[4-[4-(10-Undesiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6c) Spektroskopik Analizleri	80
5.1.3.4	4-Siyano-1,3-Bis[4-[4-(10-Undesiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6d) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	84
5.1.3.5	Metil-2,4-Bis[4-[4-(10-Undesiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (6e) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	88
5.1.4	Oligosiloksan ve Karbosilan Süstitüe 'Bent-Core' Bileşiklerinin Sentezi	92
5.1.4.1	Dimetiletilsilan Süstitüe 'Bent-Core' Bileşikleri.....	93
5.1.4.1.1	1,3-Bis[4-[4-[11-(dimetiletilsilil)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (7a) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	93
5.1.4.1.2	4-Kloro-1,3-Bis[4-[4-[11-(dimetiletilsilil)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (7b) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	97
5.1.4.1.3	4-Bromo-1,3-Bis[4-[4-[11-(dimetiletilsilil)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (7c) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	101
5.1.4.1.4	4-Siyano-1,3-Bis[4-[4-[11-(dimetiletilsilil)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (7d) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	105
5.1.4.1.5	Metil-2,4- Bis[4-[4-[11-(dimetiletilsilil)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (7e) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	109
5.1.4.2	1,1,3,3,3-Pentametildisiloksan Süstitüe 'Bent-Core' Bileşikleri.....	113
5.1.4.2.1	1,3-Bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan-1-il)-1-undesiloksi]-benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (8a) Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	113
5.1.4.2.2	4-Kloro-1,3-Bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan-1-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (8b) Bileşiminin Sentezi ve	

	Spektroskopik Analizleri	117
5.1.4.2.3	4-Bromo-1,3-Bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan-1-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (8c) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	121
5.1.4.2.4	4-Siyano-1,3-Bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan-1-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (8d) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	125
5.1.4.2.5	Metil-2,4- Bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan-1-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}benzoat (8e) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	129
5.1.4.3	1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan Süstitüe 'Bent-Core' Bileşikleri.....	133
5.1.4.3.1	4-Bromo-1,3-Bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,5,5-heptametiltrisiloksan-1-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}benzen (9c) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	133
5.1.4.3.2	4-Siyano-1,3-Bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,5,5-heptametiltrisiloksan-1-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}benzen (9d) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	137
5.1.4.3.3	Metil-2,4- Bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,5,5-heptametiltrisiloksan-1-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}benzoat (9e) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	141
5.1.4.4	1,1,1,3,5,5-Heptametiltrisiloksan Süstitüe 'Bent-Core' Bileşikleri.....	145
5.1.4.4.1	1,3-Bis[4-[4-[11-(1,1,1,3,5,5-heptametiltrisiloksan-3-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (10a) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	145
5.1.4.4.2	4-Kloro-1,3-Bis[4-[4-[11-(1,1,1,3,5,5-heptametiltrisiloksan-3-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}benzen (10b) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri.....	149
5.1.4.4.3	4-Bromo-1,3-Bis[4-[4-[11-(1,1,1,3,5,5-heptametiltrisiloksan-3-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (10c) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri.....	153
5.1.4.4.4	4-Siyano-1,3-Bis[4-[4-[11-(1,1,1,3,5,5-heptametiltrisiloksan-3-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}benzen (10d) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	157
5.1.4.4.5	Metil-2,4- Bis[4-[4-[11-(1,1,1,3,5,5-heptametiltrisiloksan-3-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi}benzoat (10e) Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	161
5.2	'Bent-Core' Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri.....	165
5.2.1	Alkenik Uçlu 'Bent-Core' Bileşikleri 6a-e	165
5.2.2	Dimetiletilsilan Süstitüe 'Bent-Core' Bileşikleri 7a-e	171
5.2.3	1,1,3,3,3-Pentametildisiloksan Süstitüe 'Bent-Core' Bileşikleri 8a-e	176
5.2.4	1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan Süstitüe 'Bent-Core' Bileşikleri 9a-e	181
5.2.5	1,1,1,3,5,5-Heptametiltrisiloksan Süstitüe 'Bent-Core' Bileşikleri 10a-e	185
6	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	190
6.1	Sentez ve Karakterizasyon.....	190
6.2	Mesomorfik Özellikler.....	199
6.2.1	Polarizasyon Mikroskobu ve DSC İncelemeleri	199
6.2.2	X-Ray Kırınımı	214
6.2.3	Elektrooptik İncelemeler	216

KAYNAKLAR.....	220
ÖZGEÇMİŞ.....	224

SİMGE LİSTESİ

Col	Kolumnar mesofaz
Col _r	Rektangular kolumnar mesofaz
d	Dublet
<i>d</i>	Mesofaz tabakaları arasındaki uzaklık
δ	Kimyasal kayma değeri
E	Elektrik alan
Iso	İsotropik yapı
<i>J</i>	Jiromanyetik sayı
m	Multiplet
M _x	Belirlenemeyen mesofaz
N	Nematik mesofaz
P _s	Kendiliğinden polarizasyon
q	Kuartet
s	Singlet
Sm	Simektik mesofaz
SmA	Simektik A fazı
SmC	Simektik C fazı
SmCP _A	Antiferroelektrik polar simektik C fazı
SmCP _F	Ferroelektrik polar simektik C fazı
t	Triplet
V _{pp}	Pikten pike uygulanan voltaj

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif akım
AF	Antiferroelektrik
Ar	Aromatik
DC	Doğru akım
DCC	Disiklokarbodiimid
DMAP	N,N-Dimetilaminopiridin
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetresi
EtOH	Etanol
FE	Ferroelektrik
ITO	İndiyum kalay oksit
Me-	Metil
ob	Oblik

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Sıvı kristal fazın genel gösterilişi	4
Şekil 2.2	Sıvı kristal faz çeşitliliğine sebep olan etkenlerin şematik gösterimi	5
Şekil 2.3	Yönelimsel ve pozisyonel düzenli iki faz (simektik fazlar)	5
Şekil 2.4	Tipik bir sıvı kristal molekülü	6
Şekil 2.5	Mesogenik materyallerdeki genel molekül şekilleri ve oluşturdıkları fazlar	7
Şekil 2.6	Bazı faz yapıları: a) isotropik, b) nematik, c) simektik A	9
Şekil 2.7	HexB fazı (a) ve kristal E fazının (b) şematize gösterilişi	10
Şekil 2.8	Çubuksu moleküller tarafından oluşturulan bazı eğimli fazların şematik gösterilişi: a) Simektik-C fazı, b) Hekzatik simektik-F, c) Hekzatik simektik-I faz	10
Şekil 2.9	SmC* fazının şematik diyagramı: d , tabaka kalınlığı, p , adım	12
Şekil 2.10	Bozulmuş sıvı kristal fazların şematik gösterilişi	13
Şekil 2.11	Ferroelektrik, antiferroelektrik ve ferrielektrik SmC* fazının şematik gösterilişi	13
Şekil 2.12	a) N _D , b) kolumnar faz, c)rektangular (diktörtgensel) kolumnar faz, d) hekzagonal kolumnar faz yapıları	15
Şekil 2.13	Polimerik sıvı kristallerin şematik gösterilişi	16
Şekil 2.14	a) Tipik amfifilik molekülün şekli, b) çubuksu miselin bir örneği, c) iki tabakalı bir yapının kesiti (lamelar fazın bir örneği), d) küresel kümelerden oluşan kübik faz	17
Şekil 3.1	Niori ve arkadaşları tarafından rapor edilen ilk “bent-core” LC serisinin moleküler yapısı ve ‘bent-core’ moleküllerin şematik gösterilişi	19
Şekil 3.2	‘Bent-core’ mesogenlerin moleküler yapısı	20
Şekil 3.3	‘Bent-core’ sıvı kristallerin üç tipi	21
Şekil 3.4	Asimetrik karbon atomu	22
Şekil 3.5	Polar SmCP fazlarında “bent-core” moleküllerinin süperyapısal kiraliteyi gösteren geometrisi	23
Şekil 3.6	Elektrik alan altında zıt dipol momentlerle “bent-core” moleküllerin iki farklı tipi için mümkün moleküler düzenlenmeler	24
Şekil 3.7	Polar kiral simektik fazlarda dört basit yapı	25
Şekil 3.8	Tabakaların bozulması ile ribon benzeri yapıların oluşması	26
Şekil 3.9	Polar tabakalardan oluşan mesofazlarda makroskopik polarizasyondan kaçış yolları ve polar simektik fazlarda moleküler organizasyon	27
Şekil 3.10	Ferromanyetik ve ferroelektrik materyaller	28
Şekil 3.11	İki benzer kristal yapı	29
Şekil 3.12	‘Bent-core’ moleküller tarafından oluşturulan simektik fazlarda polar düzen ve bir FE veya AF çevrilme esnasında moleküllerin tekrar organizasyonu	30
Şekil 3.13	Bir AF, B2 tipi mesofaz için üçgen dalga voltajı uygulanarak meydana gelen çevrilmeye ait akım-cevap eğrisi	31
Şekil 3.14	Bir FE yapı için üçgen dalga voltajı uygulanarak ölçülen çevrilmeye ait akım-cevap eğrisi	31
Şekil 3.15	Kiral SmC fazı	32
Şekil 3.16	İlk ferroelektrik sıvı kristal	33
Şekil 3.17	‘Bent-core’ moleküllerin komşu tabakalarda eğim ve kiraliteye göre moleküler düzenlenmesi	37

Şekil 3.18	B ₂ fazının uygulanan elektrik alan altında görülen tekstürünün bir örneği	38
Şekil 3.19	B ₅ fazının düzlemde istiflenmesi modeli	38
Şekil 3.20	a) B ₁ fazının dentritik birimlerinin gelişimi b) B ₁ fazının mozaik tekstürü	39
Şekil 3.21	B ₁ fazının yapı modeli	40
Şekil 3.22	a) Spiral ve çift spirallerin oluşumu, b) aynı mesafede çizgilerle halkasal alanlar ve miyelinik tekstür, c) iki boyutlu tekstür.....	40
Şekil 3.23	B ₆ fazının yapı modeli	41
Şekil 3.24	a) Alkil terminal zincirli ve b) mikrosegrage olmuş siloksan ve karbosilan alt tabakalarıyla 'bent-core' moleküllerin SmCP _A ve SmCP _F fazlarında tabakalar arası düzlem dışı değişimlerde segrage olmuş siloksan alt tabakalarının etkisi.....	43
Şekil 3.25	Siloksan substitüe 'bent-core' moleküllerin düzenlenme modeli	44
Şekil 4.1	Tek kıvrımlı ferroelektrik hysteresis eğrisi	49
Şekil 4.2	İki kıvrımlı antiferroelektrik hysteresis eğrisi	49
Şekil 4.3	'Bent-core' moleküllerin FE ve AF çevrilmeleri	50
Şekil 4.4	Elektrooptik özelliğin incelenmesi için kullanılan düzenek.....	51
Şekil 5.1	Bileşik 1 'in ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 5.2	Bileşik 1 'in ¹³ C-NMR spektrumu	55
Şekil 5.3	Bileşik 2 'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 5.4	Bileşik 2 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	58
Şekil 5.5	Bileşik 2 'nin MS spektrumu	59
Şekil 5.6	Bileşik 3 'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 5.7	Bileşik 3 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	62
Şekil 5.8	Bileşik 3 'ün MS spektrumu.....	63
Şekil 5.9	Bileşik 4 'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	65
Şekil 5.10	Bileşik 4 'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	66
Şekil 5.11	Bileşik 4 'ün MS spektrumu.....	67
Şekil 5.12	Bileşik 5d 'nin ¹ H-NMR spektrumu	69
Şekil 5.13	Bileşik 5d 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	70
Şekil 5.14	Bileşik 6a 'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	73
Şekil 5.15	Bileşik 6a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	74
Şekil 5.16	Bileşik 6a 'nın MS spektrumu	75
Şekil 5.17	Bileşik 6b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	77
Şekil 5.18	Bileşik 6b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	78
Şekil 5.19	Bileşik 6b 'nin MS spektrumu	79
Şekil 5.20	Bileşik 6c 'ün ¹ H-NMR spektrumu	81
Şekil 5.21	Bileşik 6c 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	82
Şekil 5.22	Bileşik 6c 'nin MS spektrumu.....	83
Şekil 5.23	Bileşik 6d 'nin ¹ H-NMR spektrumu	85
Şekil 5.24	Bileşik 6d 'nin ¹³ C-NMR (APT) spektrumu	86
Şekil 5.25	Bileşik 6d 'nin MS spektrumu	87
Şekil 5.26	Bileşik 6e 'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	89
Şekil 5.27	Bileşik 6e 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	90
Şekil 5.28	Bileşik 6e 'nin MS spektrumu.....	91
Şekil 5.29	Bileşik 7a 'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	94
Şekil 5.30	Bileşik 7a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	95
Şekil 5.31	Bileşik 7a 'nın ²⁹ Si-NMR spektrumu.....	96
Şekil 5.32	Bileşik 7b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	98
Şekil 5.33	Bileşik 7b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	99

Şekil 5.34	Bileşik 7b 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	100
Şekil 5.35	Bileşik 7c 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	102
Şekil 5.36	Bileşik 7c 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	103
Şekil 5.37	Bileşik 7c 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	104
Şekil 5.38	Bileşik 7d 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	106
Şekil 5.39	Bileşik 7d 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	107
Şekil 5.40	Bileşik 7d 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	108
Şekil 5.41	Bileşik 7e 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	110
Şekil 5.42	Bileşik 7e 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	111
Şekil 5.43	Bileşik 7e 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	112
Şekil 5.44	Bileşik 8a 'nın ^1H -NMR spektrumu.....	114
Şekil 5.45	Bileşik 8a 'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	115
Şekil 5.46	Bileşik 8a 'nın ^{29}Si -NMR spektrumu.....	116
Şekil 5.47	Bileşik 8b 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	118
Şekil 5.48	Bileşik 8b 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	119
Şekil 5.49	Bileşik 8b 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	120
Şekil 5.50	Bileşik 8c 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	122
Şekil 5.51	Bileşik 8c 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	123
Şekil 5.52	Bileşik 8c 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	124
Şekil 5.53	Bileşik 8d 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	126
Şekil 5.54	Bileşik 8d 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	127
Şekil 5.55	Bileşik 8d 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	128
Şekil 5.56	Bileşik 8e 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	130
Şekil 5.57	Bileşik 8e 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	131
Şekil 5.58	Bileşik 8e 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	132
Şekil 5.59	Bileşik 9c 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	134
Şekil 5.60	Bileşik 9c 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	135
Şekil 5.61	Bileşik 9c 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	136
Şekil 5.62	Bileşik 9d 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	138
Şekil 5.63	Bileşik 9d 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	139
Şekil 5.64	Bileşik 9d 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	140
Şekil 5.65	Bileşik 9e 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	142
Şekil 5.66	Bileşik 9e 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	143
Şekil 5.67	Bileşik 9e 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	144
Şekil 5.68	Bileşik 10a 'nın ^1H -NMR spektrumu.....	146
Şekil 5.69	Bileşik 10a 'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	147
Şekil 5.70	Bileşik 10a 'nın ^{29}Si -NMR spektrumu.....	148
Şekil 5.71	Bileşik 10b 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	150
Şekil 5.72	Bileşik 10b 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	151
Şekil 5.73	Bileşik 10b 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	152
Şekil 5.74	Bileşik 10c 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	154
Şekil 5.75	Bileşik 10c 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	155
Şekil 5.76	Bileşik 10c 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	156
Şekil 5.77	Bileşik 10d 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	158
Şekil 5.78	Bileşik 10d 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	159
Şekil 5.79	Bileşik 10d 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	160
Şekil 5.80	Bileşik 10e 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	162
Şekil 5.81	Bileşik 10e 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	163
Şekil 5.82	Bileşik 10e 'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.....	164
Şekil 5.83	Soğutma sırasında bileşik 6a 'nın 85 °C'de B ₂ fazına ait mesofaz tekstürü.	166
Şekil 5.84	Bileşik 6a 'nın ısıtma (a) ve soğutma (b) sırasındaki DSC termogramları.....	167

Şekil 5.85	Soğutma sırasında bileşik 6b 'nin 75 °C'de nematik fazına ait tekstürü	167
Şekil 5.86	Bileşik 6b 'nin ısıtma (a) ve soğutma (b) sırasındaki DSC termogramları.....	168
Şekil 5.87	Isıtma sırasında bileşik 6c 'nin 87 °C'de mesofaz tekstürü	169
Şekil 5.88	Bileşik 6c 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	169
Şekil 5.89	Soğutma sırasında bileşik 6d 'nin 103 °C'de nematik fazına ait tekstür.....	169
Şekil 5.90	Bileşik 6d 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	170
Şekil 5.91	Bileşik 6e 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	170
Şekil 5.92	Soğutma sırasında bileşik 7a 'nın 103 °C'de kiral alanlı SmCP fazının tekstürü	172
Şekil 5.93	Bileşik 7a 'nın ısıtma (a) ve soğutma (b) sırasındaki DSC termogramları	172
Şekil 5.94	Isıtma sırasında bileşik 7b 'nin 100°C'de optik isotropik fazına ait tekstürü	173
Şekil 5.95	Bileşik 7b 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	173
Şekil 5.96	Isıtma sırasında bileşik 7c 'nin 79 °C'de görülen mesofazına ait tekstür	174
Şekil 5.97	Bileşik 7c 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	174
Şekil 5.98	Soğutma sırasında bileşik 7d 'nin mesofaz tekstürleri.....	175
Şekil 5.99	Bileşik 7d 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	175
Şekil 5.100	Bileşik 7e 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	176
Şekil 5.101	Isıtma sırasında bileşik 8a 'nın 108 °C'de SmCP* fazına ait tekstürleri.....	177
Şekil 5.102	Bileşik 8a 'nın ısıtma sırasındaki DSC termogramı.....	177
Şekil 5.103	Soğutma sırasında 90 °C'de bileşik 8b 'ye ait optik isotropik fazın tekstürü...	178
Şekil 5.104	Bileşik 8b 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	178
Şekil 5.105	Isıtma sırasında 74 °C' de bileşik 8c 'nin mesofaz tekstürü	179
Şekil 5.106	Bileşik 8c 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	179
Şekil 5.107	Soğutma sırasında bileşik 8d 'nin SmCP mesofazına ait tekstürleri	180
Şekil 5.108	Bileşik 8d 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	180
Şekil 5.109	Bileşik 8e 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	181
Şekil 5.110	Bileşik 9c 'nin ısıtma (a) ve soğutma (b) sırasındaki DSC termogramları	183
Şekil 5.111	Isıtma sırasında bileşik 9d 'nin 76 °C'de SmCP mesofazına ait tekstürü	183
Şekil 5.112	Bileşik 9d 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	184
Şekil 5.113	Bileşik 9e 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	185
Şekil 5.114	Soğutma sırasında 10a bileşiğine ait 85 °C'deki Col _{ob} P _A fazına ait tekstür	186
Şekil 5.115	Bileşik 10a 'nın ısıtma sırasındaki DSC termogramı.....	186
Şekil 5.116	Soğutma sırasında 10b bileşiğine ait 51 °C'de mesofaz tekstürü.....	187
Şekil 5.117	Bileşik 10b 'nin ısıtma (a) ve soğutma (b) sırasındaki DSC termogramları	187
Şekil 5.118	Bileşik 10c 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.....	188
Şekil 5.119	Soğutma sırasında 10d bileşiğine ait 85°C'de mesofaz tekstürü	188
Şekil 5.120	Bileşik 10d 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	189
Şekil 5.121	Bileşik 10e 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.....	189
Şekil 6.1	Kalamitik yan kolların sentez şeması (1-4).....	191
Şekil 6.2	'Bent-core' bileşikler 6a-e ile oligosiloksan ve karbosilan türevleri 7-10 'un sentez şeması.....	192
Şekil 6.3	Isıtma sırasında Bileşik 4 'ün mesofaz tekstürü ve DSC termogramları	200
Şekil 6.4	'Bent-core' bileşikleri 6a ve 6c 'nin SmCP _A fazlarına ait tekstürleri	202
Şekil 6.5	Hidrojen süstitüe bent-core bileşiği (6a) ve ilgili karbosilan/oligosiloksan türevlerinin ((7-10a)) mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı	206
Şekil 6.6	7a ve 8a bileşiklerinin polarizatörlerin yönlenmesi değişirken görülen kiral alanları.....	206
Şekil 6.7	Klor süstitüe bent-core bileşiği (6b) ve ilgili karbosilan/oligosiloksan	

	türevlerinin ((7-10)b) mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı.....	208
Şekil 6.8	Brom süstitüe bent-core bileşiği (6c) ve ilgili karbosilan/oligosiloksan	
	türevlerinin ((7-10)c) mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı	209
Şekil 6.9	Siyano süstitüe ‘bent-core’ bileşiği (6d) ve ilgili karbosilan/oligosiloksan	
	türevlerinin ((7-10)d) mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı.....	210
Şekil 6.10	Bileşik 7d’nin mesofaz tekstürünün optiksel fotomikrografı.....	211
Şekil 6.11	8d bileşiğine ait DSC termogramı ve faz tekstürleri.....	211
Şekil 6.12	Metil ester süstitüe bent-core bileşiği (6e) ve ilgili karbosilan/oligosiloksan	
	türevlerinin ((7-10)e) erime noktalarını gösteren bar diyagramı.....	214
Şekil 6.13	Bileşik 7a ve 7b’ye ait örneklerin X-Ray saçılma diyagramları	
	ve Guinier faz modelleri	215
Şekil 6.14	Bileşik 8a ve 8c’ye ait örneklerin X-Ray saçılma diyagramları	
	ve Guinier faz modelleri	216
Şekil 6.15	Bileşik 7a’nın SmCP fazları: $U=300 V_{pp}$, $f=10$ Hz, $R= 5 K\Omega$, $T= 99$ °C,	
	6 μm kaplanmamış ITO hücre).....	217
Şekil 6.16	Bileşik 7a’nın SmCP fazları: $U=300 V_{pp}$, $f=10$ Hz, $R= 5 K\Omega$, $T= 88$ °C,	
	6 μm kaplanmamış ITO hücre).....	218
Şekil 6.17	Bileşik 7a’nın SmCP fazının 95 °C’de, DC-alan altındaki tekstürleri.....	218
Şekil 6.18	Bileşik 8a’nın SmCP fazlarına ait akım-cevap eğrileri ve tekstürü	
	($U=300 V_{pp}$, $f=10$ Hz, $R= 5 K\Omega$, $T= 100$ °C, 6 μm ITO hücre.....	219
Şekil 6.19	Bileşik 8a’nın SmCP fazının 100 °C’de, DC-alan altındaki tekstürleri.....	219

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1	B ₁ -B ₇ fazlarının tipik özellikleri.....	35
Çizelge 4.1	Hazır olarak kullanılan kimyasal maddelerin ticari özellikleri	46
Çizelge 5.1	'Bent-core' bileşikleri 6a-e 'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri	165
Çizelge 5.2	'Bent-core' bileşikleri 7a-e 'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri	171
Çizelge 5.3	'Bent-core' bileşikleri 8a-e 'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri	176
Çizelge 5.4	'Bent-core' bileşikleri 9a-e 'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri	181
Çizelge 5.5	'Bent-core' bileşikleri 10a-e 'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri	185
Çizelge 6.1	'Bent-core' bileşikleri 6a-e 'nin, CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında, merkezi çekirdekteki aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	192
Çizelge 6.2	Dimetiletilsilan süstitüe 'bent-core' bileşikleri 7a-e 'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında merkezi çekirdekteki aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	194
Çizelge 6.3	1,1,3,3,3-Pentametildisiloksan süstitüe 'bent-core' bileşikleri 8a-e 'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H- NMR spektrumlarında merkezi çekirdekteki aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	195
Çizelge 6.4	1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan süstitüe 'bent-core' bileşikleri 9c-e 'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında merkezi çekirdekteki aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	196
Çizelge 6.5	1,3,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan süstitüe 'bent-core' bileşikleri 10a-e 'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında merkezi çekirdekteki aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	197
Çizelge 6.6	Karbosilan ve oligosiloksan türevlerinin 7-10 'nun ²⁹ Si-NMR sonuçları....	198
Çizelge 6.7	'Bent-core' bileşikleri (6a-e)'nin faz geçiş sıcaklıkları* (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri	201
Çizelge 6.8	Doymuş terminal zincire sahip Cl ve Br süstitüe 'bent-core' bileşiklerine ait mesomorfik özellikler	202
Çizelge 6.9	Bifenil merkezi çekirdeğine sahip 'bent-core' bileşiklerine ait mesomorfik özellikler.....	204
Çizelge 6.10	H süstitüe bent-core bileşiği (6a) ve ilgili karbosilan/oligosiloksan türevlerinin ((7-10a))faz geçiş sıcaklıkları* (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri.....	205
Çizelge 6.11	Klor süstitüe bent-core bileşiği (6b) ve ilgili karbosilan/ oligosiloksan türevlerinin ((7-10b)) faz geçiş sıcaklıkları* (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri	207
Çizelge 6.12	Brom süstitüe bent-core bileşiği (6c) ve ilgili karbosilan/oligosiloksan türevlerinin ((7-10c))faz geçiş sıcaklıkları* (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri	208
Çizelge 6.13	Siyano süstitüe bent-core bileşiği (6d) ve ilgili karbosilan/ oligosiloksan türevlerinin ((7-10d)) faz geçiş sıcaklıkları* (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri.....	210
Çizelge 6.14	Metil ester süstitüe bent-core bileşiği (6e) ve ilgili karbosilan/	

	oligosiloksan türevlerinin ((7-10) e) faz geçiş sıcaklıkları* (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri.....	213
Çizelge 6.15	Bent-core' bileşikleri 7a , 7b , 8a , 8c ve 9c ait X-ray sonuçları.....	214

ÖNSÖZ

Tez konumun seçiminden tamamlanmasına kadar geçen süreçte her zaman büyük desteğini gördüğüm, bütün aşamaları ile titizlikle ilgilenen, çözüm üreten ve her konuda pozitif düşünmeyi öğreten değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatma ve mesomorfik özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili gerekli analizlerin Martin-Luther Üniversitesi/Halle-Almanya'da yapılmasına olanak sağlayan Sayın Prof. Dr. Carsten TSCHIERKE'ye, elektrooptik ölçümlerin yapılmasını sağlayan ve bilimsel tartışmaları ile önemli katkıları olan Sayın Christina KEITH'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım sırasında fikir ve önerileri ile katkıda bulunan grup arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın bütün aşamalarında olduğu gibi eğitimim boyunca gösterdikleri büyük sabır, anlayış ve maddi, manevi her türlü destekleri için aileme teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında büyük anlayış ve desteği için Sevgili eşim Cüneyt GÖRECI' ye çok teşekkür ederim.

ÖZET

Sıvı kristaller anisotropi ve akışkan özelliğinin alışılmamış birleşimi sonucu ortaya çıkan ilginç malzemelerdir. Bu bileşiklerde mesofazın ortaya çıkışını ve özelliklerini, organik molekülün geometrisi, kimyasal yapısı ve kararlılığı belirler. Bükülmüş molekül geometrisine sahip ‘bent-core’ sıvı kristaller, klasik kalamitik ve diskotik mesogenlerden farklı mesomorfik özellikleri ve teknolojik uygulamalar için dikkat çeken (anti)ferroelektrik davranışları nedeniyle son yıllarda pek çok araştırmacının ilgi alanı haline gelmiştir. Bu moleküller eğimlerinden dolayı ortaya çıkan polar düzenleri ve supramoleküler kiraliteleri nedeniyle çok farklı mesofaz türlerine ve önemli elektrooptik özelliklere sahiptir.

Yeni sıvı kristal bileşiklerin dizaynı, sentezi ve karakterizasyonunu amaçlayan bu çalışmada, bükülmüş molekül geometrisine sahip, merkezi çekirdek ve terminal zincirleri sistematik olarak çeşitlendirilmiş sıvı kristal serileri sentezlenmiştir. Bu serilerde mesomorfik özellikler üzerine süstitüent ve mikrosegregasyon etkilerinin kombine edilerek incelenmesi planlanmıştır. Bu amaçla 4-pozisyonunda farklı polar süstitüentlere sahip resorsinol türevi ‘bent-core’ mesogenler ve bu bileşiklerin farklı karbosilan/oligosiloksan ünitelerini içeren türevleri elde edilmiştir. ‘Bent-core’ bileşiklerde, terminal alkil zincirlerinin uçlarına hacimli siloksan segmentinin girişi, mesomorfizmde önemli değişikliklere sebep olmuştur.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{29}\text{Si-NMR}$ ve MS spektroskopik yöntemleri ve elemental analiz (EA) ile aydınlatılmıştır. Yeni ‘bent-core’ bileşiklerin mesomorfik özellikleri, polarizasyon mikroskobu (PM), diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), mesofaz X-ray analizleri ve elektrooptik ölçümler kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristaller, ‘bent-core’ sıvı kristaller, supramoleküler kiralite, elektrooptik materyaller, ferroelektrik çevrilme.

INVESTIGATION OF SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND MESOMORPHIC PROPERTIES OF BANANA SHAPED LIQUID CRYSTALS

Liquid crystals are very interesting materials owing to their combination of anisotropy and fluid properties. The formation of mesophases and their properties in these molecules depend upon the geometry, chemical structure and the stability of the organic molecule. Recently, most of the researchers have focused on 'bent-core' liquid crystals having bent-shaped molecular geometry because they have gained considerable attention due to their different mesomorphic properties than classical calamitic and discotic mesogens and also (anti)ferroelectric behaviour suitable for technological applications. These molecules have various kinds of mesophases and electrooptical properties because of their tilted structure resulting in a polar order and supramolecular chirality.

The aim of this study is to design, synthesize and characterize new 'bent-core' liquid crystal molecules. With the intention of determining the combined effect of substituents and microsegregation on the mesomorphic properties, the series of bent-core liquid crystal molecules with different central cores and variable terminal chains were synthesized. 'Bent-core' mesogens, consisting resorcinol derivatives with different polar substituents on the 4-position as the cores and terminal chains having of carbosilane/oligosiloxane units were obtained. As a result, it was determined that the addition of bulky siloxane segments to the end of alkyl chains causes important changes in mesomorphism.

The structure of new compounds were identified by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR and MS spectroscopic methods and elemental analysis. Mesomorphic properties of new 'bent-core' compounds were determined by polarization microscope (PM), differential scanning calorimetry (DSC), mesophase X-ray analysis and electrooptic measurements.

Keywords: Liquid crystals, 'bent-core' liquid crystals, supramolecular chirality, electrooptic materials, ferroelectric switching.

GİRİŞ

Lineer bir çekirdek yerine bükülmüş yapıda sert çekirdek içeren moleküller, ‘*bent-core*’ yada ‘*muz şekilli sıvı kristaller*’ olarak adlandırılmıştır (Bedel vd., 2000; Reddy ve Tschierske, 2006). Bu materyallerin keşfinden sonra 20. yüzyıl başlarında bükülmüş molekül geometrisine sahip pek çok mesogenin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bu bileşiklerin en önemli özellikleri kiral bir merkez olmaksızın simetri kırılmasından dolayı kendiliğinden polarizasyonun ortaya çıkması ile kiral mesofazlar meydana getirebilmeleridir (Lee vd., 2004). Genel olarak bükülmüş molekül geometrisine sahip moleküllerin oluşturduğu mesofazlar diğer sıvı kristallerin meydana getirdiği mesofazlardan farklıdır. Bu fazların ortaya çıkışı çekirdeğin uzunluğuna ve süstitüsyonuna, eğimin büyüklüğü ve pozisyonuna, kanat kısımlarındaki karbon atomu sayısı ile lateral süstitüsyona bağlıdır. Bükülmüş şekle sahip moleküllerin sıvı kristal fazında istiflenmesi tamamen bu faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca akiral moleküller ile kiral mesofazların oluşması bu materyallerde ferroelektrik ve antiferroelektrik çevrilme davranışlarının ortaya çıkmasını sağlamıştır (Pelzl vd., 1999; Fodor-Csorba vd., 2002; Achten vd., 2004).

Bu çalışmada, silisyum içeren bükülmüş molekül geometrisine sahip yeni sıvı kristallerin sentezi ve mesomorfik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. İlk olarak 4-substitüe resorsinol (-H, -Cl, -Br, -CN, -COCH₃) merkezi çekirdeği kullanılarak beş farklı ‘*bent-core*’ bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra terminal olefinik uçlara farklı karbosilan ve oligosiloksan gruplarının bağlanmasıyla elde edilen bileşiklerin mesogenik ve optoelektronik özellikleri incelenmiştir.

‘*Bent-core*’ bileşikleri oluşturmak amacıyla ilk aşama olarak yan kolları oluşturan kalamitik ünitenin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu ünite dört aşamalı bir reaksiyon dizisiyle elde edilmiştir. Bu amaçla ilk olarak 11-bromo-1-undeken ve etil 4-hidroksibenzoat’ın eterleşme reaksiyonu sonucu etil 4-(10-undekeniloksi)benzoat (**1**) bileşiği elde edilmiştir. 4-Etil (10-undekeniloksi)benzoat’ın (**1**) NaOH ve etanol varlığında geri soğutucu altındaki hidroliz reaksiyonu sonucunda 4-(10-undekeniloksi)benzoik asit (**2**) bileşiği oluşmuştur. Bu bileşiğin 4-hidroksibenzaldehid ile verdiği esterleşme reaksiyonu sonucu 4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]benzaldehyt (**3**) bileşiği elde edilmiştir. Kalamitik ünite sentezinin son aşamasında bileşik **3**’ün yükseltgenmesi ile 4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**4**) bileşiği oluşmuştur. Kalamitik yan kolu oluşturan **4** bileşiğinin substitüe resorsinol bileşikleri **5a-e** ile esterleşme reaksiyonu sonucu ‘*bent-core*’ bileşikleri **6a-e** elde edilmiştir.

Bu bileşiklerin olefinik terminal zincirlerinin sonuna hacimli oligosiloksan ve karbosilan bileşiklerinin hidrosilasyon reaksiyonu ile bağlanması sonucu oligosiloksan ve karbosilan türevleri **7-10** sentezlenmiştir.

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

Sentezlenen yeni muz tipi bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin belirlenmesi için polarizasyon mikroskobu, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC), mesofaz X-ray analizi ve elektrooptik incelemelerden yararlanılmıştır.

2. SIVI KRİSTALLER

2.1 Keşfi ve Tarihçesi

Sıvı kristallerin ilk gözlenmesi 1707-1788 yıllarına kadar uzanmaktadır. George-Luis LeClerc çalışmaları sırasında, Lesitin'in sudaki emülsiyonunda iki tabakalı fosfolipid yapısında miyelin figürlerinin oluşumunu görmüş fakat yapısını aydınlatamamıştır [1].

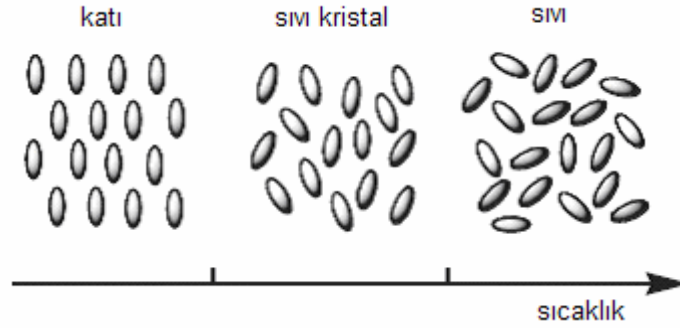
Sıvı kristalleri ilk keşfedenin, Avusturyalı botanikçi Friederich Reinitzer (1888) olduğu kabul edilmiştir. Reinitzer, bitkilerden ekstrakte ettiği kolesterol benzoat'ta iki erime noktası olduğunu görmüş, bu maddenin ısıtıldığında 145.5 °C'de eridiğini, tamamen akışkan fakat bulanık bir hal aldığını, 178.5 °C'de ise aniden ve tamamen berraklaştığını saptamıştır [1]. Daha sonra Alman fizikçi Otto Lehmann'nın dizayn edip geliştirdiği polarizasyon mikroskobu ile bu kolesterol esterlerinin optiksel davranışları açıklanmıştır (Demus vd., 1998). İlk zamanlar bu maddenin zayıf mekanik kuvvetlere sahip bir kristal olduğu düşünülmüş ve 1890 yılında '*kristal sıvı*' olarak adlandırılmıştır. Bu tip maddelerin tamamen homojen sıvı kristaller olabileceği gibi, tamamen erimemiş kristaller veya saf olmayan maddeler şeklinde diğer farklı olasılıklarda düşünülmüş ve oldukça tartışılmıştır. 1922'de Fransız kristallograf Georges Friedel, sıvı kristallerin, katı kristaller ve alışılmış sıvılar arasında (orta-meso), maddenin yeni yapısı olduğunu kanıtlamıştır. Böylece maddenin yeni fazı '*sıvı kristal faz*' tamamen ortaya çıkmıştır [1].

1935 yılında St. Petersburg'da, Vsevolod Freedericksz, sıvı kristallerin elektrik alanda yönlenebileceğini göstermiştir. Optiksel uygulamalar için bir deney düzeneği kurmuş ve burada yaptığı incelemelerde yeni materyallerin çift kırınım akışkanları olduğunu ve elektrik alan tarafından kontrollü olarak düzenlenebildiğini ortaya koymuştur.

Sıvı kristal (LC) alanında ilk patent, 1936'da Marconi (UK)'ye verilmiştir. Bundan üç yıl sonra II. Dünya Savaşı'nın başlaması, sıvı kristal çalışmalarının durmasına sebep olmuştur. 1948 yılında savaşın bitmesiyle Hull Üniversitesi'nden George Gray, mesogen (sıvı kristal oluşturan moleküller) sentezine başlamıştır. Bu çalışmalar bu alanın tekrar ilgi çekmesine sebep olmuş ve böylece 1950'lerin ortasında LC çalışmaları tekrar canlanmıştır [1].

2.2 Genel Bilgi

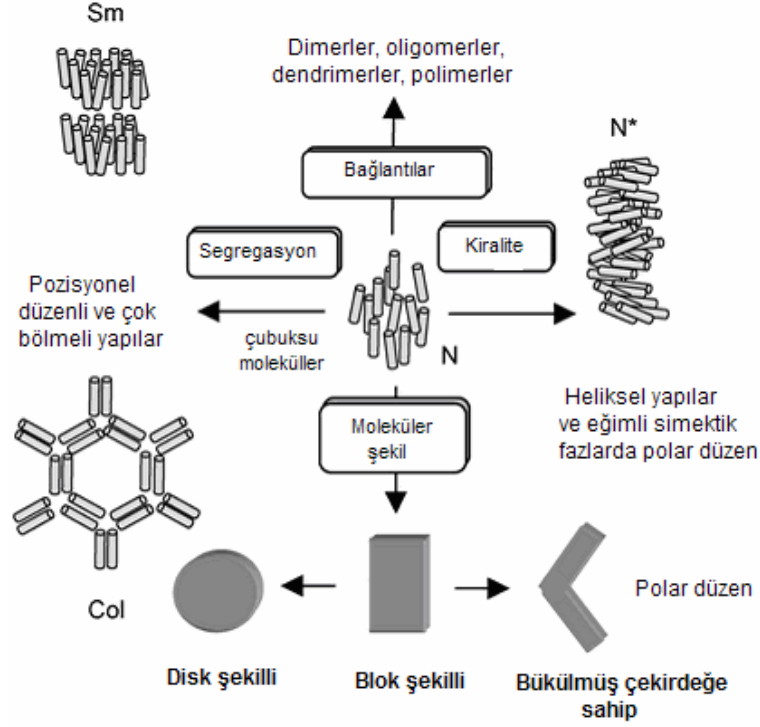
Sıvı kristal faz, maddenin yaygın olarak bilinen katı, sıvı ve gaz fazları dışında ara bir hal olarak kabul edilmiştir. Bu faz diğer üç fazdan farklı özelliklere sahiptir. Katı fazda moleküller pozisyonel ve yönelimsel düzenin herikisine de sahiptir. Sıvı fazda ise moleküller rastgele dağıldıkları için pozisyonel ve yönelimsel düzene sahip değildirler. Bundan dolayı bu moleküllerin pozisyonları ve yönleri devamlı olarak değişmektedir. Sıvı kristal fazda moleküller dağılabilir ancak bu moleküller belli bir düzeyde yönelimsel düzen ve bazen de pozisyonel düzene (Şekil 2.1) sahiptirler (Collings, 2005).



Şekil 2.1 Sıvı kristal fazın genel gösterilişi (Collings, 2005).

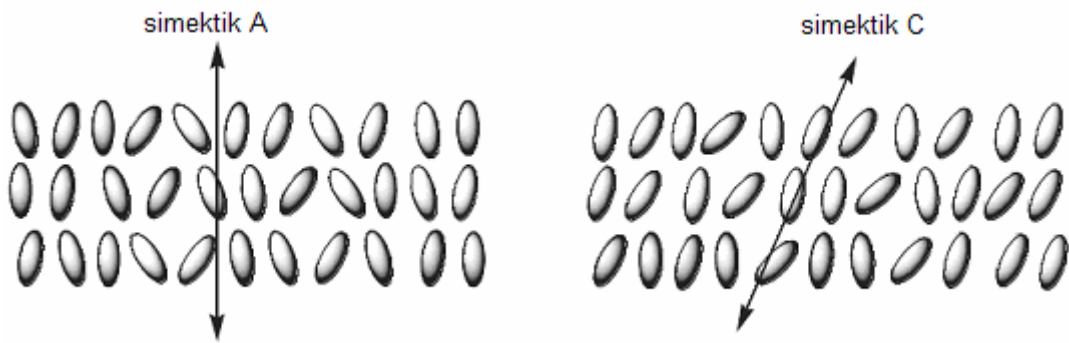
Maddenin bu yapısı uzun eksen düzeninin (kristallerdeki gibi) ve mobilitenin (sıvılardaki gibi) kombinasyonu ile diğer yapılardan ayrılmaktadır. Ayrıca bu yapı anisotropik fiziksel özellikleriyle ve dış uyarıcıların etkisi altında çevrilebilme özelliğine sahiptir (Reddy ve Tschierske, 2006).

Moleküler şeklin modifikasyonu, segregasyonun kullanılması ve sterik etkiler faz yapılarında önemli değişikliklere sebep olmaktadır. Bunların dışında sıvı kristal fazların kompleksliğinin artışı kiralite de önemli rol oynamaktadır (Şekil 2.2) (Reddy ve Tschierske, 2006).



Şekil 2.2 Sıvı kristal faz çeşitliliğine sebep olan etkenlerin şematik gösterimi (Reddy ve Tschierske, 2006).

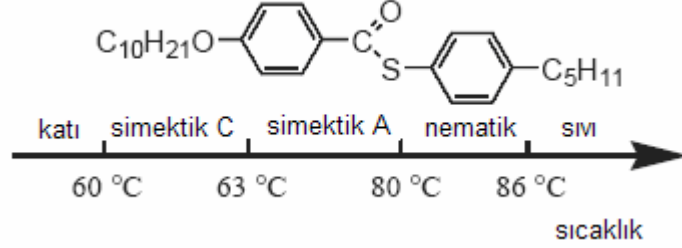
Sıvı kristal fazda moleküller eğimli yönlenebilirler, bunun belirtilebilmesi için yönlenmenin doğrultusu ‘direktör’ olarak adlandırılmıştır. Bir sıvı kristal sadece Şekil 2.1’deki gibi yönelimsel düzen gösteriyorsa, *nematik sıvı kristal* olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.3’de görülen iki fazda ise yönelimsel düzene ek olarak pozisyonel düzenli fazlar gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Yönelimsel ve pozisyonel düzenli iki faz (simektik fazlar) (Collings, 2005).

Burada SmA fazında direktör tabakalara dik durumda iken, SmC fazında tabakalara 90° den farklı açı yapmaktadır. Sıvı kristal fazlarda moleküller, daha çok uzun eksenleri boyunca yönelmeye eğilimlidirler. Genel bir sıvı kristal molekül yapısında, molekülün merkezinde oldukça sert bir çekirdek yapısı, molekülün sonlarına doğru ise daha esnek bağlı bir yapı

bulunmaktadır. Şekil 2.4’de bir sıvı kristal molekül yapısı örnek olarak gösterilmiştir. Bu molekül simektik C, simektik A ve nematik fazların tümünü sıcaklık artışına bağlı olarak göstermektedir.



Şekil 2.4 Tipik bir sıvı kristal molekülü (Collings, 2005).

Bazı maddeler katı ve sıvı fazlar arasında sadece bir sıvı kristal faza sahipken, birçok madde ise birden çok faza sahip (polimorfik) olabilmektedir (Collings, 2005). Burada kristal yapıdaki gibi uzun eksen boyunca düzen ve sıvılardaki gibi hareketlilik, maddenin bu yapısını diğer yapılarına göre daha özel hale getirmiştir.

Sıvı kristal fazın keşfi ile peptidler, DNA, fosfolipidler, steroidler ve karbohidratlar gibi canlı sistemlerdeki doğal moleküllerin yapıları da farklı bir boyutta incelenmeye başlanmıştır (Reddy ve Tschierske, 2006).

2.3 Moleküler Şekil ve Sıvı Kristal Faz Yapıları

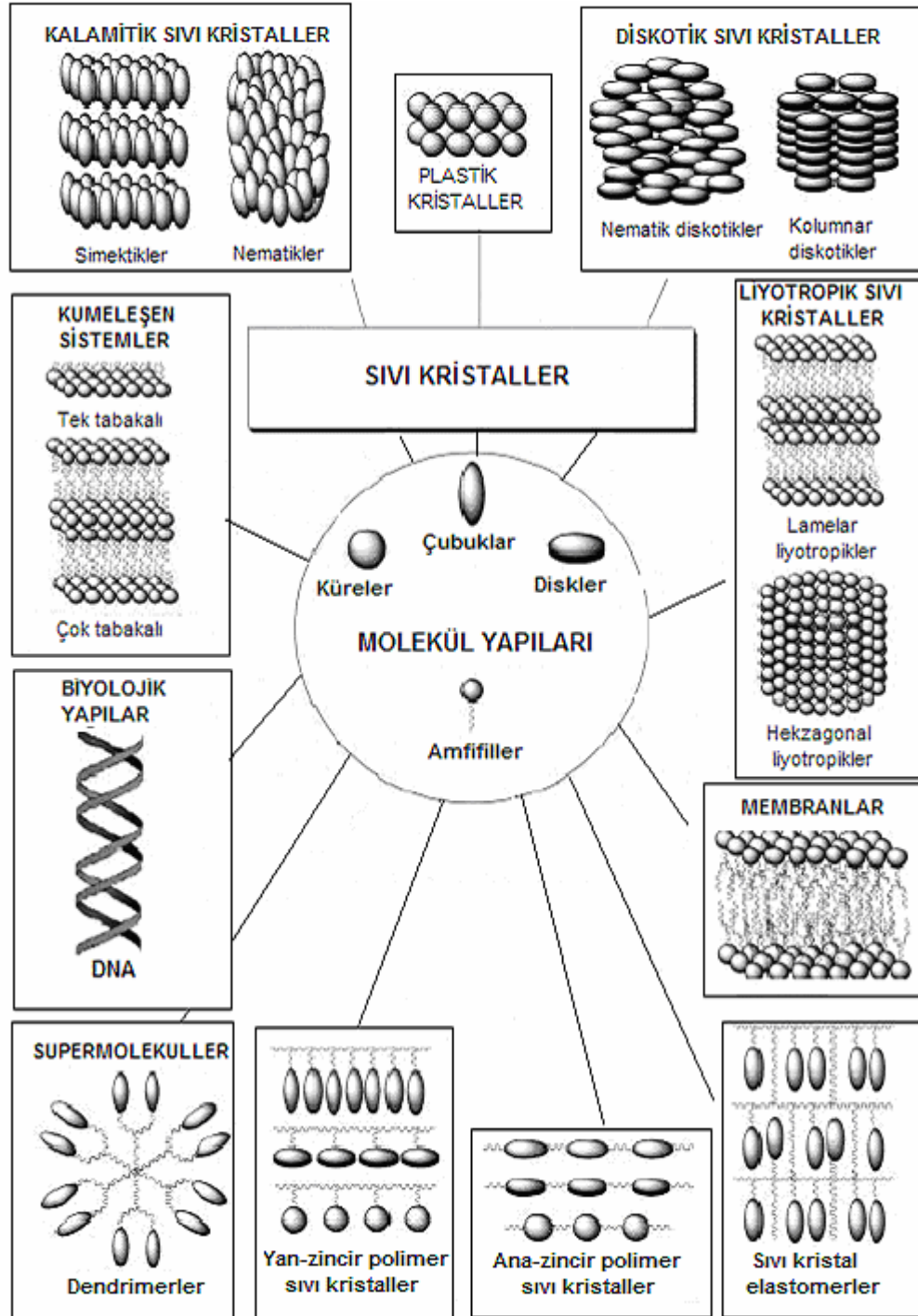
Sıvı kristal çalışmaları başlangıçta çubuksu (*kalamitik*) molekül yapısına sahip materyaller üzerine yoğunlaşmıştır. Her bir çubuksu molekül entropik ve enerjisel nedenlerle paralel olmaya eğimlidir ve bu şekilde paketlenmiş çubuklar kendi etraflarında kolaylıkla hareket edebilmektedirler.

1977 yılında disk şekilli molekül yapısı ile *diskotik sıvı kristaller* keşfedilmiştir. Burada disk şekilli moleküller, uzun eksenleri boyunca pozisyonel düzende ve iki boyutlu kafeste (2-D) düzenlenmişlerdir.

Kalamitik ve diskotik molekül yapılarından sonra 1996 yılında bükülmüş çekirdeğe sahip moleküller içeren sıvı kristaller (muz şekilli sıvı kristaller veya “bent-core” sıvı kristaller) keşfedilmiştir. Moleküler şeklinin simetrisi yüzünden, bu bileşiklerin yönelimsel düzenini tanımlamak için üçüncü düzen parametresine ihtiyaç duyulmuştur. Bu materyallerin en önemli özelliği akiral “bent-core” moleküllerden kiral fazlar oluşturabilmeleridir. Bu

moleküllerde, moleküler şekildeki küçük açı değişiklikleri faz davranışlarında büyük etkiye sahip olmaktadır [1].

Moleküler şekillerine göre sıvı kristaller Şekil 2.5’de sınıflandırılmıştır ve burada ayrıca her bir sınıf için faz oluşumları da şematize olarak gösterilmiştir.



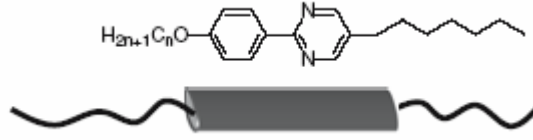
Şekil 2.5 Mesogenik materyallerdeki genel molekül şekilleri ve oluşturdukları fazlar (Goodby vd., 2001).

Sıvı kristal (LC) moleküller veya türevleri, sıcaklık (termotropik LC fazlar) ve konsantrasyon (liotropik LC fazlar) gibi özel koşullar altında LC mesofazlar (sıvı ve katı yapı arasındaki aralık) oluşturmaktadırlar (Reddy ve Tschierske, 2006). Moleküldeki her bir etkileşimin sonucunda birçok mesofaz türü ortaya çıkmaktadır.

2.3.1 Termotropik Sıvı Kristaller ve Fazları

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak faz geçişleri gösteren sıvı kristaller *termotropik sıvı kristaller* olarak adlandırılmaktadır.

2.3.1.1 Kalamitik moleküllerden oluşan fazlar



A- Eğimli Olmayan Mesofaz Türleri

Termotropik sıvı kristal fazların bir alt sınıfını oluşturan bu mesofaz türleri, kiralite ve moleküler eğim içermemektedir. Bu mesofaz türlerinin her birinde düzenin derecesi ve simetrisi farklıdır.

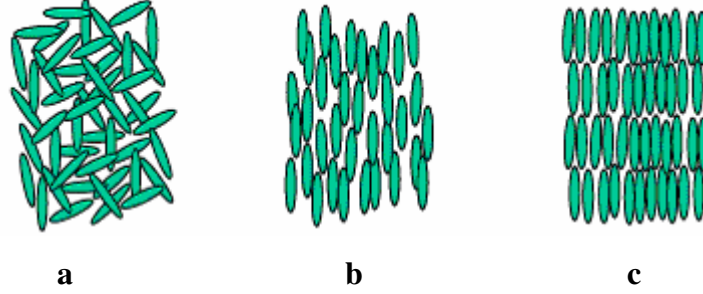
Nematik Faz

En basit sıvı kristal fazı nematik fazdır. Hala tam olarak bilinmeyen birçok türü vardır. Yönelimsel düzene sahiptir, fakat pozisyonel (veya translasyonel) ve bağ yönelimsel düzenine sahip değildir. Kalamitik moleküllerin oluşturduğu bir nematik faz örneği Şekil 2.6b'de gösterilmiştir. Nematik fazlar moleküler yapı ve kimyasal davranışları açısından çok küçük farklara sahiptirler. Nematik fazın tek eksenli ve iki eksenli olmak üzere iki temel türü bulunmaktadır.

Simektik-A Fazı

Simektik adı, G. Friedel tarafından bu fazın sabun gibi kaygan özelliğe sahip olmasından dolayı konulmuştur. Simektik fazların en önemli özelliği tabakalı yapıya sahip olmalarıdır. Yirmiden fazla simektik mesofaz türü bilinmektedir ve bu fazlar pozisyonel ve bağ yönelimsel düzene sahiptirler.

En basit olanı *simektik A* (*SmA*) fazıdır. Kiralite ve polarite içermeyen moleküllerin oluşturduğu bir fazdır. Bir boyutlu tabakalı yapı (veya pozisyonel düzenli) ile karakterize edilmiştir (Şekil 2.6c).



Şekil 2.6 Bazı faz yapıları: a) isotropik, b) nematik, c) simektik A [1].

Hekzatik-B veya Hekzatik Simektik-B Fazı

Bu faz için iki isim kullanılmıştır ve HexB olarak kısaltılmıştır. *SmA* fazı gibi tabakalı bir fazdır. Hekzatik fazın başlıca özelliği tabakalarda bağ yönelimsel düzenine sahip olmasıdır. Simektik mesofazların çok özel bir sınıfıdır. HexB fazında moleküller birbirine yakın olarak hekzagonal biçimde paketlenmiştir ve tek eksenli bir fazdır. Simektik tabakada moleküllerin üstten görünüşü Şekil 2.7a'da görülmektedir. Burada moleküller tabakalara dik olarak düzenlenmiştir.

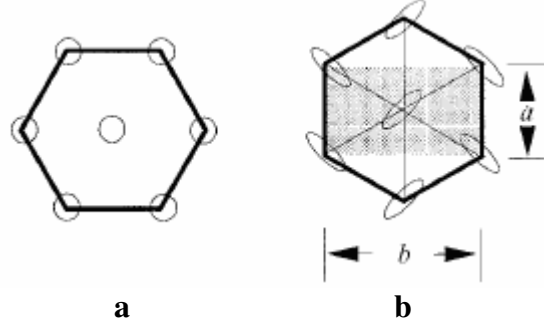
Kristal B Fazı

Birçok kristal simektik faz vardır. Simektik fazlar üç boyutlu kristal yapıya çok yakındırlar. Ancak kristal fazlardan önemli bir noktada ayrılmaktadırlar. Her bir fazda moleküllerin pozisyonları sabittir ancak moleküller uzun eksenleri boyunca rotasyon serbestliğine sahiptir ve termal hareketleri tamamen engelli değildir. Ortalama moleküler yönelme her bir tabakada simektik tabakalara normaldir ve moleküller üçgen kafeste düzenlenmiştir.

Bu fazı, *plastik kristal faz* olarak adlandırmanın daha doğru olabileceği düşünülmüştür.

Kristal E Fazı

Kristal B fazı gibi, simektik-E düzleminde de moleküller üçgen (veya hekzagonal) kafeste ve simektik tabakalara dik olarak düzenlenmiştir. Bu faz kristal B fazından moleküllerin rotasyonel hareketleri bakımından farklıdır. Kristal E fazında, moleküllerin termal hareketleri bir miktar azalmıştır. Burada moleküller simektik tabakalarda balık kılıcı şeklinde kendi kendilerine düzenlenmişlerdir (Şekil 2.7b).



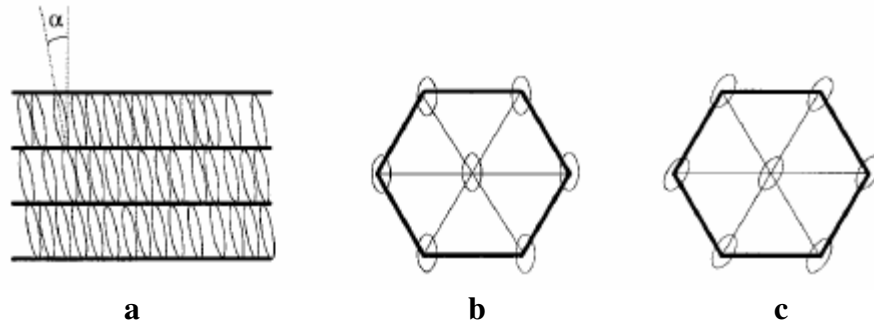
Şekil 2.7 HexB fazı (a) ve kristal E fazının (b) şematize gösterilişi (Kumar, 2001).

B- Eğimli Mesofaz Türleri

Simektik fazların hepsinde moleküllerin uzun eksenleri tabaka normaline dik değildirler bazen göreceli büyük bir açı yapabilirler. Farklı yapı ve düzende çok çeşitli eğimli faz türü bulunmaktadır.

Simektik C fazı

Simektik C fazı (SmC), SmA fazına benzer, tabakalı yapıdadır. Bununla beraber burada moleküller, tabaka normaline göre eğimlidir (Şekil 2.8a). Eğim açısı α , moleküler uzun eksen



Şekil 2.8 Çubuksu moleküller tarafından oluşturulan bazı eğimli fazların şematik gösterilişi: a) Simektik-C fazı, b) Hekzatik simektik-F, c) Hekzatik simektik-I fazı (Kumar, 2001).

ile tabaka normali arasındaki açıdır ve sıcaklık burada önemli bir fonksiyondur. Bu açı fazın düzen parametresini oluşturur ve 0° ile $45-50^\circ$ arasında değişen değerlere sahiptir. Moleküllerin eğimlerinden dolayı bu faz iki eksenli optiksel ve fiziksel özellik göstermektedir.

Simektik-F ve Simektik-I Fazları

Düzlemde hekzatik düzenle eğimli fazlar oluşabilir. Bu faz HexB fazının eğimli analogu gibi düşünülebilir. Bununla beraber simektik tabakalarda hekzagonal düzenlenme ile moleküller hekzagonal kafese bağlı olarak iki farklı yönde eğilebilirler. HexF fazında eğim, hekzagonun yanlarına dik yönelir (Şekil 2.8b). Eğer moleküller bir köşeye doğru eğilirse HexI fazı oluşur (Şekil 2.8c).

Kristal G ve Kristal J Fazları

Bu fazlar HexF ve HexI fazlarından daha düşük sıcaklıkta oluşan fazlardır. Burada moleküller tabaka normallerine göre $25-30^\circ$ eğimlidirler. Düzenlenme hekzagonaldir ancak moleküller eğim yüzünden bu düzenlenme bozulmuştur.

Kristal H ve Kristal K fazları

Bu fazlar kristal E fazının eğimli versiyonlarıdır.

C- Kiral Eğimli Fazlar

Moleküler kiralite, sıvı kristal özelliklerde çok önemli bir etkiye sahiptir. Kiralite ile sıvı kristal fazların tasarımı araştırmalara farklı bir boyut getirmiştir.

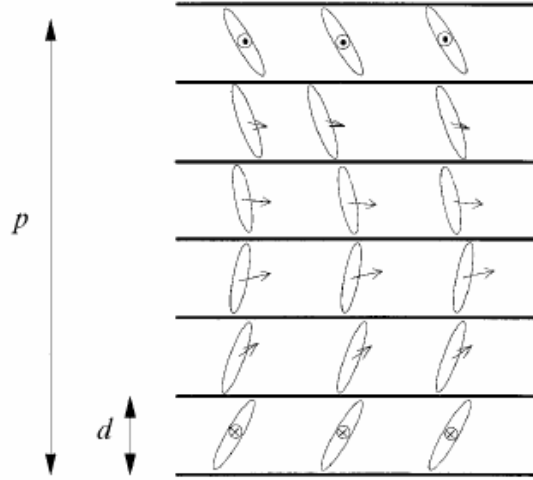
Kolesterik veya Kiral Nematik Faz

Bu faz birçok yönden nematik faza benzerdir fakat kiral yapısından dolayı *kolesterik faz* olarak bilinmektedir. Bu faz ilk olarak kolestrol türevlerinde bulunduğu için bu isim verilmiştir. Kiral olmayan nematik faz gösteren moleküllere kiral birimler katıldığı zaman yada doğası gereği kiral olan moleküller tarafından bu faz oluşmaktadır. Sistemin kiralitesi helikal bozulmaya yol açmaktadır. Şekil 2.9’da görüldüğü gibi p , pozitif ve negatif değerler alabilen kolesterik adımı göstermektedir. Bu değer sıcaklığın bir fonksiyonudur ve kolesterik adım uygulanan elektrik alan ile de artabilmektedir. Bu sıvı kristal sistemler için önemli bir özelliktir. Küçük bükülmeye sahip yani kolesterik adımı küçük olan sistemler için kolesterik sıvı kristal faz, bir nematik faz gibi görülebilmektedir.

Kiral Simektik Fazlar

Kiral moleküllerden oluşan simektik fazlar, kiral olmayan analoglarından oluşan simektik fazlardan sembolünün üzerindeki ‘*’ işaretiyle ayrılır (örneğin kiral simektik A, SmA^* gibi). Kiral fazın fiziksel özelliklerinin bir çoğu (örneğin; lineer elektro-optiksel etki) SmA fazında görülmemiştir.

Kiral moleküller eğimli fazlar oluşturabilmektedir. En basiti *kiral simetik C fazı* (SmC^*) olarak adlandırılır. Kiraliteden oluşan ekstra serbestlik, simetik yapıda bozulmaya yol açar ve eğim yönü tabakadan tabakaya, tabaka normaline etrafında hareket eder. Şekil 2.9'da SmC^* fazının şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.9 SmC^* fazının şematik diyagramı: d , tabaka kalınlığı, p , adım (Kumar, 2001).

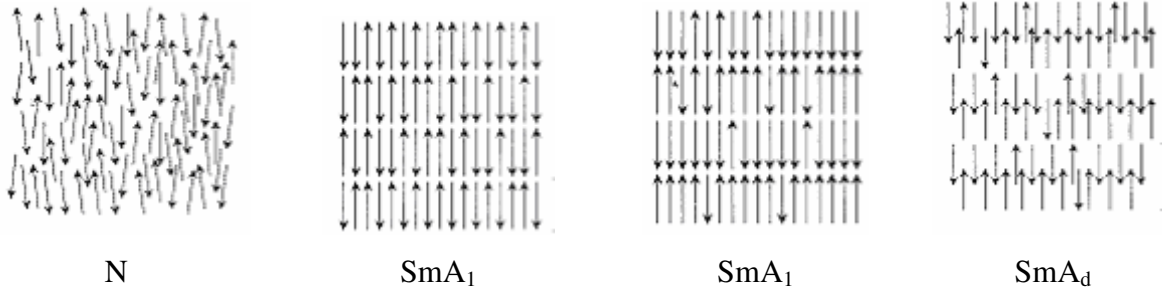
SmC^* fazı ferroelektrik özellik gösterebilmektedir. Bu özellik birçok teknolojik sistem için temel oluşturmaktadır.

Tabakadan tabakaya eğim açısının değişmesi diğer kiral simetik ve kristal fazlarda da görülmektedir. Diğer kiral fazlar $HexF^*$, $HexI^*$, CrG^* , CrJ^* , CrH^* ve CrK^* olarak gösterilebilir.

D- Bozulmuş Tabakalı veya Polar Simektik Fazlar

Sıvı kristal bileşikler, kalıcı dipol momentleriyle birçok simetik A fazını ve yeni nematik fazları da içine alan çok zengin mesomorfizm gösterebilmektedirler. Buradaki dipol moment, yapıya daha çok NO_2 , CN gibi kimyasal grupların girişi nedeniyle ortaya çıkmaktadır.

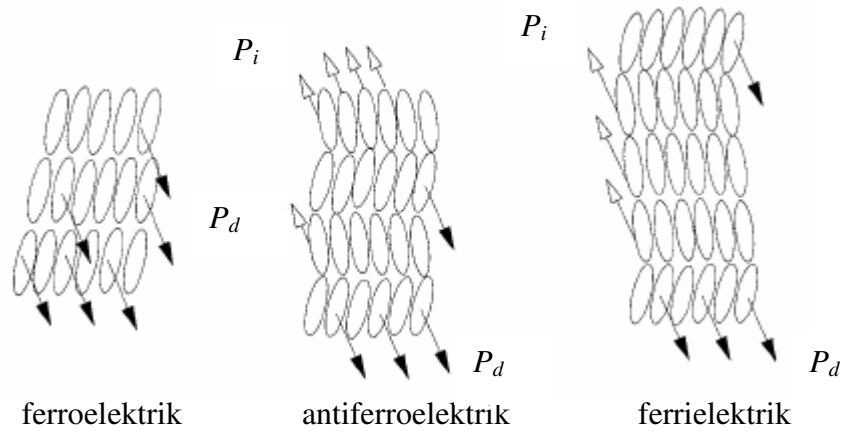
N , SmA_1 , SmA_2 ve SmA_d olarak adlandırılan en basit dört fazın moleküler düzenlenmesi Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Burada moleküller düz çizgi ile, dipol momentleri de ok şeklinde belirtilmiştir.



Şekil 2.10 Bozulmuş sıvı kristal fazların şematik gösterilişi (Kumar, 2001).

E- Ferroelektrik, Antiferroelektrik ve Ferrielektrik Simektik Fazlar

SmC* fazının önemli özelliklerinden birisi ferroelektrik özelliğe sahip olabilmesidir. SmC* fazı eğimli moleküller içerir ve tipik bir polarizasyon gösterir, bu da eğim açısına bağlıdır. Ayrıca yüksek sıcaklık fazından SmC* fazına geçişte polarizasyon sıcaklığın güçlü bir fonksiyonudur. Örneğin eğimsiz SmA fazına geçişte polarizasyon sıfırdır. SmC* fazında kiralite, moleküllerin bükülmesine yol açar ve bu da moleküllerin helikal düzenlenmesine neden olur (Şekil 2.11). Makroskopik örnekte yüzey veya dış elektrik alan olmaksızın moleküler polarizasyon, bu heliksi takip ederek toplam polarizasyonun (kendiliğinden oluşan) sıfır olmasıyla sonuçlanmaktadır. Bundan dolayı bu fazlara *helielektrik fazlar* adı daha uygun görülmüştür. Eğer güçlü bir elektrik alan uygulanıyorken heliks kesintisizse, sıfır olmayan ve ölçülebilir kendiliğinden bir polarizasyon vardır.



Şekil 2.11 Ferroelektrik, antiferroelektrik ve ferrielektrik SmC* fazının şematik gösterilişi (Kumar, 2001).

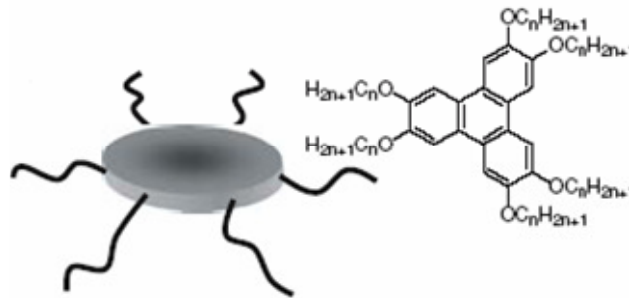
Son zamanlarda SmC^* fazı ile ilgili iki faz daha keşfedilmiştir. Bunlar lokal dipoller antiparalel olduğunda bozulmuş simetrik fazlara oldukça benzerdir. Bu fazlarda tabaka alanı ve polar yönelme SmC^* fazındaki ile aynı değildir. Bu fazlar magnetlerdeki durumlarına göre *ferroelektrik (FE)* ve *antiferroelektrik (AF)* sıvı kristaller olarak adlandırılmıştır. SmC^* fazı aynı yönelmede her bir tabakanın kendiliğinden polarizasyonu tarafından karakterize edilmiştir. AF faz, komşu tabakalarda moleküler eğim ve kendiliğinden polarizasyonun değişen yönelmesi tarafından karakterize edilmiştir. Bununla beraber bu fazda ortalama eğim açısı ve ortalama kendiliğinden polarizasyon herikisi de sıfırdır. Etkili güçlü elektrik alan antiferroelektrik fazı ferroelektrik faza çevirebilmektedir. Ferrielektrik faz ise sağ ve sol eğimin sayısal olarak eşit olmadığı istiflenmiş tabakalar tarafından karakterize edilmiştir (Kumar, 2001).

F- ‘Blue’ ve ‘Twist Grain Boundary (TGB)’ Fazlar

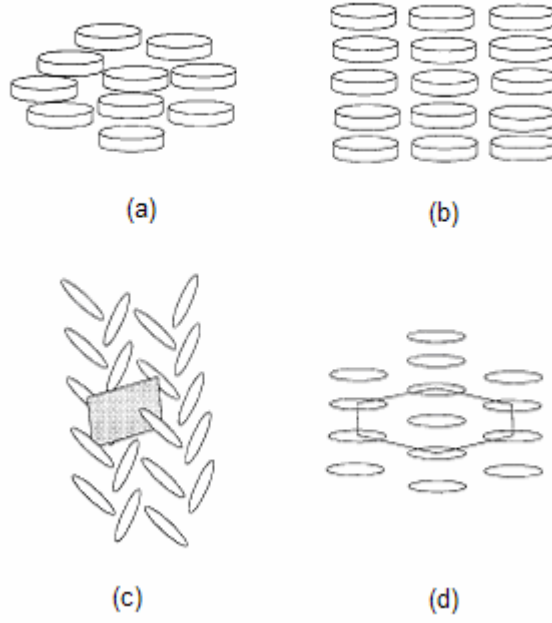
Sıvı kristal çalışmalarında son yıllarda tam olarak özellikleri belirlenemeyen fazların keşfi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu belirsizlikler spesifik geometriler ve enerjisel koşullara bağlı olarak açıklanamamıştır. Bunların içerisinde ‘*Blue fazlar*’ ve ‘*TGB fazlar*’ olmak üzere iki önemli faz türü vardır. TGB fazı, tabaka yapılarının bükülme tarafından bozulduğu zaman oluşmaktadır. Genellikle bu fazlar, isotropik ve kiral nematik fazlar arasında küçük sıcaklık aralıklarında görülmektedir. İlk olarak bu faz mavi renkte görüldüğü için ‘*blue fazlar*’ olarak adlandırılmıştır.

TGB fazları yüksek kiraliteye sahip moleküller tarafından oluşturulmuştur ve SmA fazlarına benzer yapıdadırlar.

2.3.1.2 Disk Şeklinde Molekül Geometrisine Sahip Sıvı Kristaller



Disk şeklindeki moleküllerin oluşturduğu sıvı kristaller *diskotik sıvı kristaller* olarak adlandırılmıştır. Bu moleküller ilk olarak 1977’de sentezlenmiş ve tanımlanmıştır. Yapısal olarak bu moleküler nematik veya kolumnar fazları oluşturabilmektedirler. En basit kolumnar faz yığılmış diskler içerir ve tek boyutlu sıvı benzeri yapı oluşturur. Kolonlar kendi kendilerine iki boyutlu kafeste (hekzagonal, rektangular ve diğer kafes tipleri) oluşturabilirler. Burada eğimli fazlarda görülebilmektedir. Diskotik nematik faz N_D sembolü ile gösterilir. Bu faz molekülün kısa ekseninin direktöre paralel düzenlenmesiyle karakterize edilmiştir (Şekil 2.12a).



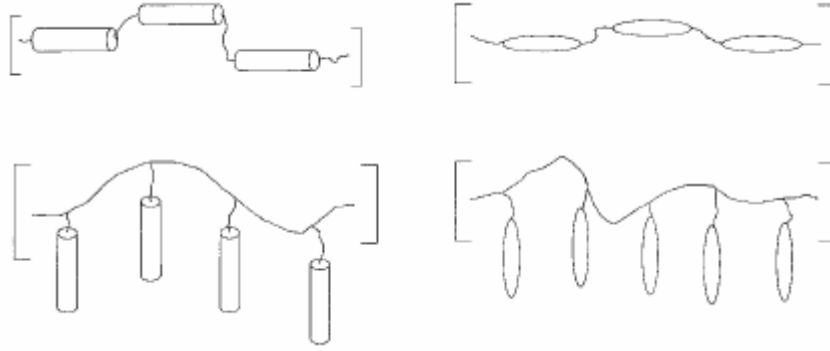
Şekil 2.12 a) N_D , b) kolumnar faz, c) rektangular (diktörtgensel) kolumnar faz, d)hekzagonal kolumnar faz yapıları (Kumar, 2001).

Kolonlarda bir yönelimsel düzen vardır. Diktörtgensel fazda (rektangular, D_r) kolonlar diktörtgen bir kafes işgal ederler (Şekil 2.12b). Bu fazda moleküler eğim olduğunda moleküller balık kılçığı şeklinde düzenlenmektedirler (Şekil 2.12c). Hekzagonal düzenlenmede kolonlar, D_h fazında altıgen biçimdedirler ve kolonlarda moleküller eğimli olarak (Şekil 2.12d) bulunmaktadır (Kumar, 2001).

2.3.1.3 Polimerik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristallerin diğer bir sınıfı polimer sıvı kristallerdir. Bu yapılar esnek bağlayıcılar ile birbirine bağlanan mesogenik alt ünitelerden (diskotik veya kalamitik)

meydana gelmektedir ve ana zincir polimer sıvı kristaller (PLC) olarak bilinmektedir. Bunun dışında mesogenik alt üniteler polimer zincirlere yan gruplar gibi asılı olarak bağlanabilirler, o zamanda yan zincir polimerler (PLC_s) olarak adlandırılırlar. Bu polimer sıvı kristaller şematik olarak Şekil 2.13’de verilmiştir. Kalamitik ve diskotik mesogenler sırasıyla çubuk ve elips şekilleriyle gösterilmiştir. Dalgalı çizgiler polimer zincirlerini veya segmentlerini, [], parantez ise birçok kez tekrar eden üniteler için kullanılmıştır. Üstteki şekiller ana-zincir polimerleri (PLC), alttaki şekiller ise yan-zincir izomerleri (PLC_s) göstermektedir (Kumar, 2001).



Şekil 2.13 Polimerik sıvı kristallerin şematik gösterilişi (Kumar, 2001).

2.3.2 Liyotropik Sıvı Kristaller ve Fazları

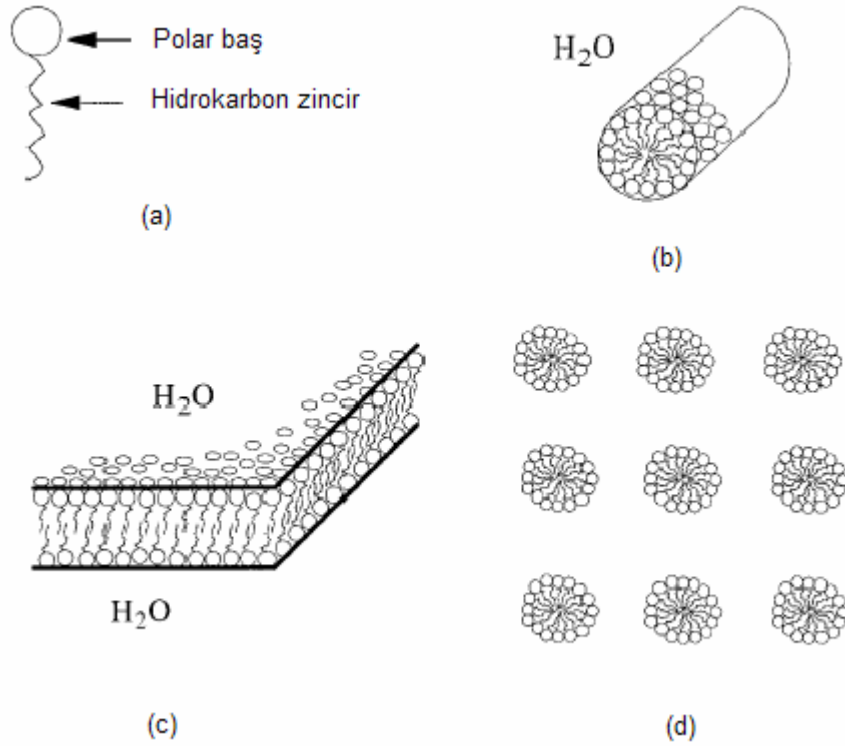
Çözücü konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak sıvı kristal özellik gösteren mesogenler *liyotropik sıvı kristaller* olarak adlandırılırlar.

Kolloidal Liyotropik Sıvı Kristaller

Protein ve DNA gibi biyomoleküllerin çözeltileri ve yüzey aktif maddelerin konsantre çözeltileri sıvı kristallerin diğer ilginç bir sınıfını oluşturmaktadırlar. Burada faz davranışları konsantrasyonun değişmesiyle (sıcaklık burada da önemli bir etken) çok kolaylıkla değişebilmektedir. Bu alanda DNA molekülünün, bazı proteinlerin ve virüslerin çözeltileri geniş olarak çalışılmaktadır.

Kendi Kendine Kümeleşen Yapılar

Küçük moleküllere ek olarak polimer sıvı kristaller ve virüsler gibi büyük kimyasal bağlı materyaller de farklı sıvı kristal özellik göstermektedir. Materyallerin bu sınıfı çözücü içerisinde amfifilik özelliğe sahip molekülleri içerir ve bu moleküller kendiliğinden liyotropik misel sistemleri oluştururlar. Sabunun sudaki çözeltisi bu sistemin bir örneğidir. Tipik bir sabun molekülü bir polar baş kısım ve bir yada daha fazla hidrokarbon zinciri içermektedir. Her bir molekül yeterli miktarda çözücüde çözülmediği zaman en düşük serbest enerjili yapıda polar su çevresinden hidrokarbon zincirleri uzaklaşarak ayrılır. Bu moleküllerin kümeleşmesine yol açar ve her bir kümedeki moleküller ‘*miseller*’ olarak adlandırılır. Kovalent bağlı değildirler, termodinamik koşullara ve moleküllerin kimyasal doğasına bağlı olarak birçok farklı geometride olabilirler (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 a) Tipik amfifilik molekülün şekli, b) çubuksu miselin bir örneği, c) iki tabakalı bir yapının kesiti (lamelar fazın bir örneği), d) küresel kümelerden oluşan kübik faz (Kumar, 2001).

Bu kümeler çubuksu yada disk şekilli olabilir. Liyotropik sıvı kristaller isotropik, nematik, lamelar, hekzagonal ve kübik fazları içeren sıvı kristal fazlarını geniş bir sıcaklık aralığında yönelimsel ve/veya pozisyonel düzenli olarak gösterirler. Amfifilik materyallerin birkaç basit fazı ve tipik bir yüzey aktif molekül Şekil 2.14’de gösterilmiştir.

Aslında bu alandaki sıvı kristal çalışmaları, termotropik sıvı kristallerden daha önce başlamıştır. Önceki yıllarda bir boyutlu (lamelar veya simektik fazlar), iki boyutlu (hekzagonal ve rektangular fazlar) ve üç boyutlu (kübik faz) pozisyonel düzene sahip mesofazlar gösterilmiştir. Nematik fazın oluşumu daha sonraki yıllarda anlaşılmıştır. Bu faz isotropik ve simektik benzeri faz arasında oluşmuştur. Disk benzeri ve çubuksu miselleri içeren fazlar yönelimsel düzenlidir. Silindirik miseller için isotropik ve hekzagonal faz arasında mesofazlar görülmüştür. Çubuksu misellerin oluşturduğu faz ise *nematik kanonik faz* (N_C) olarak adlandırılmıştır (Kumar, 2001).

3. BÜKÜLMÜŞ MOLEKÜL GEOMETRİLİ (BENT-CORE) SIVI KRİSTALLER

3.1 Tarihçe

Bükülmüş şekle sahip (bent-core) moleküller ilk olarak 1932 yılında Vorländer ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Daha sonraki yıllarda Niori ve arkadaşları tarafından bükülmüş moleküllerin oluşturduğu simektik fazların polar özellikleri keşfedilmiştir (Ramamoorthy, 2007). Bu mesofazlarda oluşan polar düzenin moleküllerin uzun eksenleri etrafında dönmelerinin engellenerek oluşturdukları istiflenme şekillerinden meydana geldiği açıklanmıştır (Zhang vd., 2008). Bu özellik aynı zamanda yan dipol momentlerin uzun eksen ile bağıntısının ortaya çıkmasını sağlamış ve böylece simektik tabakalarda makroskopik polarizasyonun oluşumu anlaşılmıştır (Ramamoorthy, 2007).

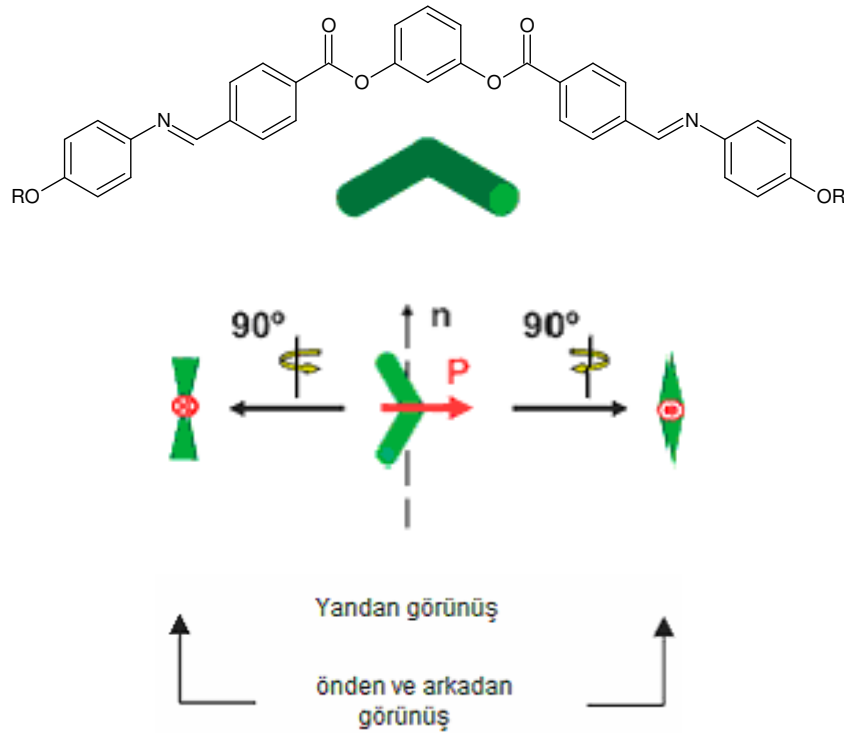
Bu moleküllerin polar özelliklerinin keşfinin ardından, Link ve arkadaşları akiral “bent-core” moleküllerin simektik fazında kiralitenin kendiliğinden oluşumunu ilk kez yayınlamışlardır (Kwon vd., 2003). Yapılan tüm çalışmalar sonucunda kiralitenin polar tabakalarda moleküllerin eğimli organizasyondan dolayı oluştuğu anlaşılmıştır ve bu sistem tabaka normali, eğim yönlenmesi ve bükülme yönü olmak üzere üç vektör arasındaki ilişki ile tanımlanmıştır (Zhang vd., 2008).

Bükülmüş şekle sahip moleküllerin, polarite ve kiralite özellikleri bu mesogenlere önemli fiziksel özellikler kazandırmıştır. Bu özelliklerin en önemlisi Niori ve arkadaşları tarafından C_{2V} simetrisiyle moleküllerin polar istiflenmesine dayanarak akiral “bent-core” moleküllerde ferroelektrikliğin ilk örneklerini yayınlamalarıyla ortaya çıkmıştır. Ferroelektrik sıvı kristallerin kendi kendine organize olabilmeleri nedeniyle ortaya çıkan kendiliğinden polarizasyon özelliği optoelektronik materyallerin temelini oluşturmuştur (Kwon vd., 2003).

Yeni ve ilgi uyandıran polar mesofazları, akiral moleküller kullanarak supramoleküler kiralitenin meydana gelmesi ve bu materyallerin ferroelektrik ve antiferroelektrik gibi optiksel özelliklerinin oluşumu, bu mesogenleri oldukça önemli ve yoğun ilgi çeken bir çalışma konusu haline getirmiştir (Etxebarria ve Ros, 2008).

3.2 Genel Yapıları

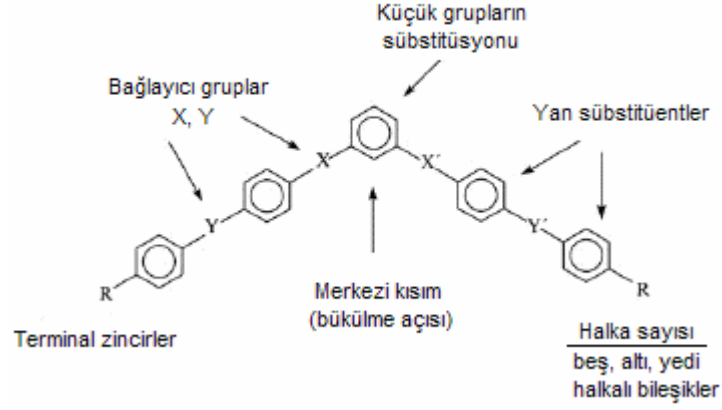
‘Bent-core’ sıvı kristalleri farklı özellik onların moleküler şeklerinden (Şekil 3.1) ileri gelmektedir.



Şekil 3.1 Niori ve arkadaşları tarafından rapor edilen ilk “bent-core” LC serisinin moleküler yapısı ve ‘bent-core’ moleküllerin şematik gösterilişi (Etxebarria ve Ros, 2008).

“Bent-core” moleküller rotasyonel serbestliklerinin kısıtlanmasından dolayı belirli bir istiflenme düzenine sahiptirler. Bu özellikleri bu tip materyallerin yeni sıvı kristal türlerine organize olmalarına yol açmıştır. Ayrıca bu yapısal şekilleri ile kolumnar istiflenme veya lamelar düzene sahip farklı mesofazlar oluşturabilmektedirler. Bu fazlarda moleküller eğimli veya eğimsiz düzenlenebilirler. Bu istiflenme kolonlarda veya tabakalarda güçlü bir polar düzene yol açmaktadır. Bununla beraber bu fazların bazıları supramoleküler kiraliteye sahiptir ve dış uyarıcılar tarafından yönlendirilebilir (Etxebarria ve Ros, 2008).

Muz şekilli veya bükülmüş çekirdeğe sahip mesogenlerin özel ilgi çekmesinin nedeni kiral olmayan moleküler ile polar ferroelektrik fazlar oluşturabilmeleridir (Achard vd., 2003). 1996 yılında “bent-core” mesogenlerin simetrik fazlarında polar özelliklerin keşfinden sonra oldukça farklı yapılarda birçok “bent-core” bileşik sentezi gerçekleştirilmiştir. Bükülmüş çekirdeğe sahip mesogenlerin moleküler yapısı genel olarak Şekil 3.2’de görülmektedir.

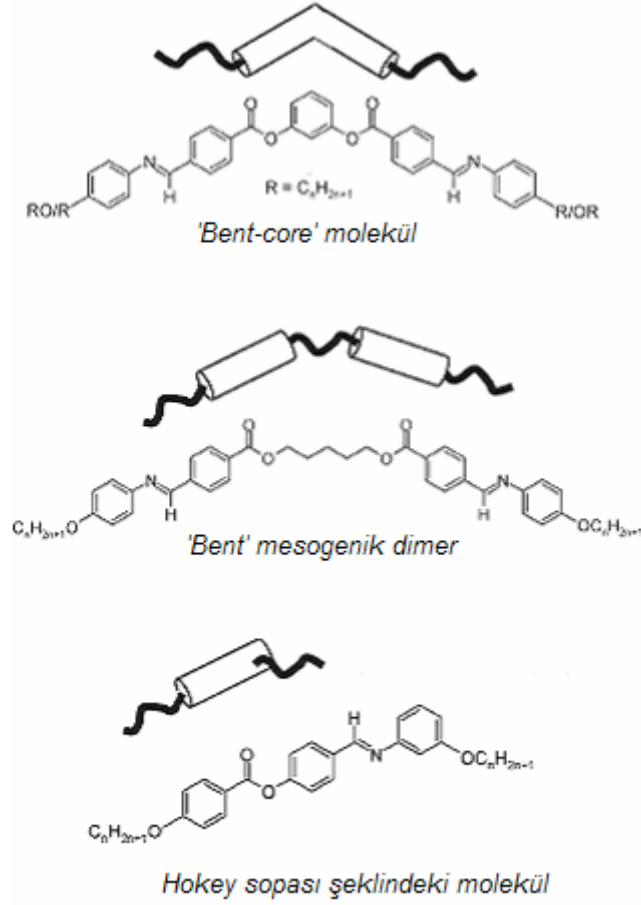


Şekil 3.2 ‘Bent-core’ mesogenlerin moleküler yapısı (Etxebarria ve Ros, 2008).

‘Bent-core’ mesogenlerin çekirdeği X ve Y bağlayıcı grupları ile birbirine bağlanan en az beş halka sistemi içermektedir. Merkezi çekirdeğe iki yan kol bağlanarak bu mesogenlerin çekirdeği oluşturulmaktadır ve bu kısım da tüm molekülün bükülme açısını ortaya koymaktadır. Genellikle 1,3-fenilenin disüstitüsüyonu sonucu bükülme açısı 120° civarında olmaktadır. Merkezi fenil halkası olarak naftalen veya altı yada beş üyeli heterosiklik halka (piridin, oksazol, oksadiazol gibi) sistemleri de kullanılmaktadır. Bükülme açısının tanımlanmasında bağlayıcı grupların önemi büyüktür. ‘Bent-core’ bileşiklerde -O-; -S-; -CH₂; -CO- veya -CH₂OOC- gibi bağlayıcılar daha sıklıkla kullanılmaktadır. Uçtaki halkalar daha çok uzun hidrokarbon zincirleri tarafından süstitüe olmuştur. Bu hidrokarbon zincirleri yerine perflorlanmış kısımlar ve siloksan içeren gruplar kullanıldığında mikrosegregasyon etkisi artmaktadır. Fenil halkalarının farklı pozisyonlarına polar ve polar olmayan grupların bağlanması da ‘bent-core’ sıvı kristallerde yeni fazların oluşumuna sebep olmaktadır (Etxebarria ve Ros, 2008).

3.3 ‘Bent-core’ Bileşiklerin Özellikleri

1996 yılında Niori ve arkadaşları lineer bir çekirdeğin yerine bükülmüş şekilli sert çekirdeğin gelmesiyle oluşan moleküllerin (bent-core veya muz şekilli sıvı kristaller) kiral olmamasına rağmen (Şekil 3.3), bu bileşiklerin sıvı kristal mesofazlarında kiral superyapıların ve polar düzenin oluştuğunu deneysel olarak göstermişlerdir (Reddy ve Tschierske, 2006).



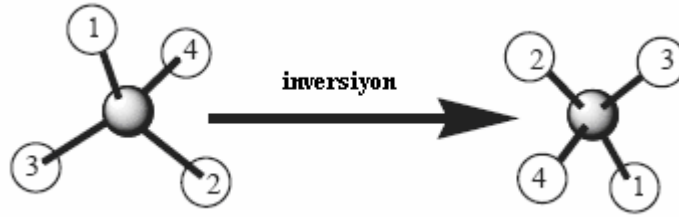
Şekil 3.3 “Bent-core” sıvı kristallerin üç tipi (Reddy ve Tschierske, 2006).

Makroskopik polar düzen ve kiralite özelliklerine sahip olmaları, bu molekülleri sıvı kristal çalışmalarının ana konusu haline getirmiştir (Reddy ve Tschierske, 2006).

3.3.1 Kiralite ve Polar Düzen

Kiralite

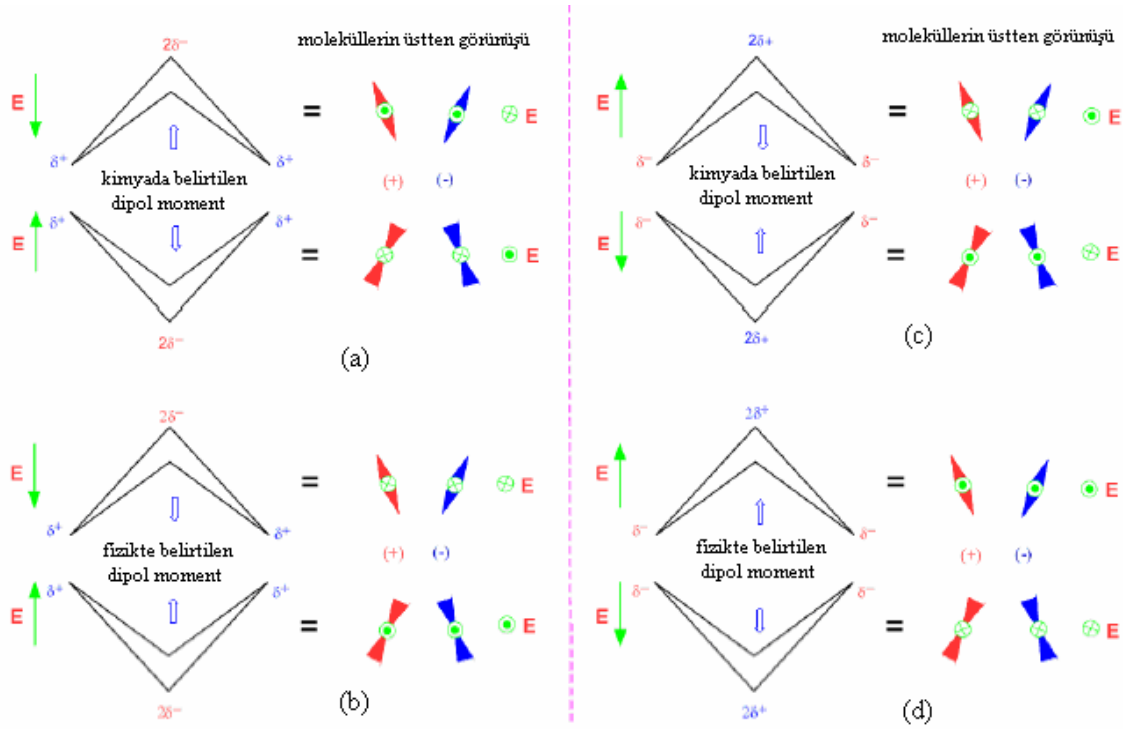
Kiralite simetri kırılmasının sonuçlarından birisidir. Eğer tersine çevrilme simetrisi mümkün değilse yapı kiral (örn: insan eli) olmaktadır. Karbon atomlarının bağlarının tetrahedral formu incelendiğinde (Şekil 3.4), burada karbon atomu dört farklı atomla bağlanmıştır ve bu karbon *asimetrik karbon atomu* olarak adlandırılmıştır. Ayrıca asimetrik karbonlu moleküler yapı non-centrosimetrik yapıdadır (Collings, 2005).



Şekil 3.4 Asimetrik karbon atomu (Collings, 2005).

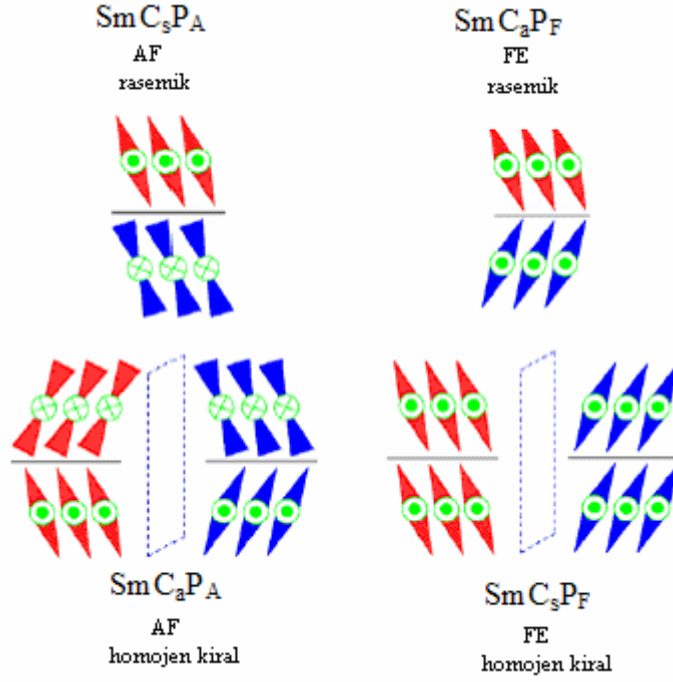
Kiralite LC sistemlerde nematik fazlarda (kolesterik fazlar, N^*), eğimli simektik fazlarda (SmC^* fazlar) heliksel süperyapıların oluşumuna neden olur. Kiralitenin ikinci temel sonucu ise bazı sıvı kristal fazlarında polar düzenin ortaya çıkmasına neden olmasıdır. Moleküler kiralitenin ve eğimin sonucunda kendiliğinden oluşan polarizasyon artmaktadır.

Moleküllerin uzun eksenleri etrafındaki hareketlerinin engellenmesi ve moleküllerin tabakalarda eğimli organizasyonları polar düzenin ve kiralitenin oluşmasına sebep olmuştur (Şekil 3.5). Burada bükülme yönü (**b**), simektik tabaka düzlemlerine ve moleküler düzleme paralel, eğim düzlemine ve moleküllerin uzun eksenlerine diktir. (A), sağ el sistemini (solda) ve sol el sistemini (sağda) göstermektedir. Bu koordinat sistemleri üç vektörün birbirleriyle ilişkileri sonucu belirlenmiştir. (B)'de, moleküllerin (+) veya (-) kiralitesi, sağ ve sol el kuralı kullanılarak gösterilmiştir. Bu sistem için başparmak, işaret parmağı ve orta parmağın her biri doğru açıda tutulmalıdır. Başparmak ve işaret parmağı bir 'L' veya silah şekli oluşturacak şekilde tutulduğunda, orta parmak bükülme yönünü (**b**), başparmak tabaka normalini (**z**) ve işaret parmağı da eğim yönünü (**n**) göstermektedir.



Şekil 3.6 Elektrik alan altında zıt dipol momentlerle “bent-core” moleküllerin iki farklı tipi için mümkün moleküler düzenlenmeler: a) dipol moment ile bükülme yönü birbirini tutar (kimyada), b) dipol moment bükülme yönüne zıttır (fizikte), c) dipol momentin bükülme yönüne zıt hali (kimyada), d) dipol moment bükülme yönüyle birbirini tutan hali (fizikte) (Zhang vd., 2008).

Dipol momentin yönüne göre, “bent-core” moleküller, dipol momentin yönünün bükülme yönüyle tamamen aynı olduğu, paralel durum ve dipol momentin bükülme yönüne zıt olduğu antiparalel durum olmak üzere iki kategoride (Şekil 3.7) sınıflandırılabilir (Zhang vd., 2008).



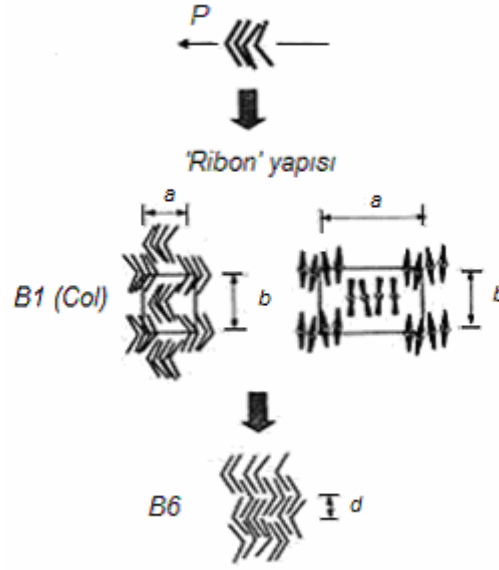
Şekil 3.7 Polar kiral simetrik fazlarda dört basit yapı (Zhang vd., 2008).

Polar düzen

Her bir sıvı kristalin rijit çekirdeklerindeki bükülme, moleküllerin uzun eksenleri etrafında rotasyonel düzensizliğinin azalmasına yol açmaktadır. Eğer aromatik çekirdeklerin ve alifatik zincirlerin segregasyonu yeterince kuvvetliyse moleküler yapı tabakalı organizasyonu kolaylaştırır. Çünkü moleküller simetrik tabakalarda tamamen istiflenmiştir ve moleküllerin uzun eksen etrafındaki rotasyonları kuvvetlice engellenmiştir. Moleküllerin bükülme yönleri her bir tabakada paralel olarak düzenlenmiştir. Bu yönlendirilmiş organizasyonun sonucunda her bir tabaka moleküler bükülme yönünde paralel veya antiparalel kendiliğinden polarizasyona (P) sahip olmaktadır. “Bent-core” moleküller tarafından oluşturulan mesofazların birçoğunda, komşu tabakalarda bükülme yönlerinin paralel düzenlenmesinden kaçış eğilimi görülmektedir. Bu olay makroskopik polar düzenden kaçış olarak adlandırılmıştır. Şekil 3.8 ve 3.9’da gösterildiği gibi makroskopik polar düzenden kaçış için üç farklı yol vardır.

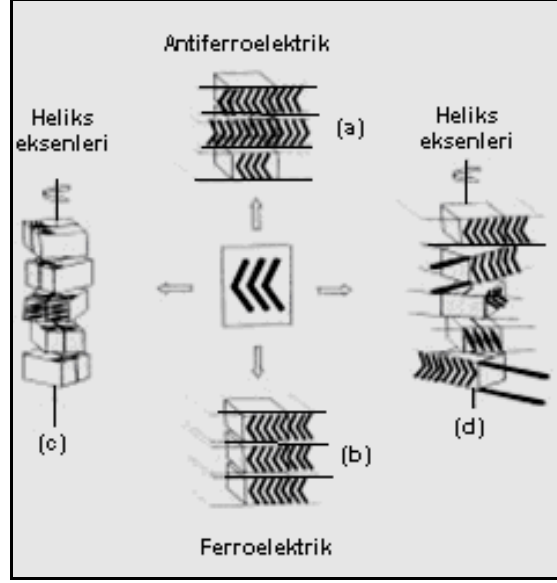
- (1) Tabakaların bozulması,
- (2) Komşu tabakalarda bükülme yönünün antiparalel düzenlenmesi,
- (3) Heliksel (kiral) süperyapıların oluşumu.

Tabakaların bozulması simetik tabakaların 'ribon' benzeri segmentlerin oluşumuna yol açmıştır. Bu ribonlar, komşu ribonlardaki moleküllerin bükülme yönleri antiparalel olacak şekilde organize olurlar, bu durumda makroskopik polar düzenden etkili bir kaçışa yol açmıştır. Şekil 3.8'de gösterildiği gibi bu bozulma, polar yönlenmeye (P) paralel veya dik olmak üzere iki farklı yönde oluşabilmektedir. Sonuçta ribonlar iki boyutlu kafeslerin oluşumuyla organize olurlar. Polar simetik tabakaların bozulması (çökmesi) sonucu araya ilave tabakalı simetik fazlar (B6) ve kolumnar fazlar (B1) oluşur. Ayrıca moleküller ribonlarda eğimli yada eğimsiz olabilirler. Bütün bu olasılıklarda farklı birçok düzenlenmenin olmasına yol açmaktadır.



Şekil 3.8 Tabakaların bozulması ile ribon benzeri yapıların oluşması (Tschierske ve Dantlgraber, 2003).

Komşu tabakalarda bükülme yönü antiparalel olduğunda tabakadan tabakaya tabaka polarizasyonu değişmektedir (Şekil 3.9a). Bunun sonucunda bir makroskopik apolar antiferroelektrik (AF) yapı ortaya çıkmıştır (SmP_A).



Şekil 3.9 Polar tabakalardan oluşan mesofazlarda makroskopik polarizasyondan kaçış yolları ve polar simetik fazlarda moleküler organizasyon: a) AF simetik faz, b) makroskopik polar düzenli FE simetik faz, c) ‘TGB’ benzeri heliksel yapı, d) SmC* benzeri heliksel yapı (Tschierske ve Dantlgraber, 2003).

Yeterli derecede güçlü bir dış elektrik alan uygulandıktan sonra sağlanan makroskopik polar ferroelektrik (FE) yapılarda ise, bükülme yönü ve polar yönlenme birbirine paraleldir (Şekil 3.9b).

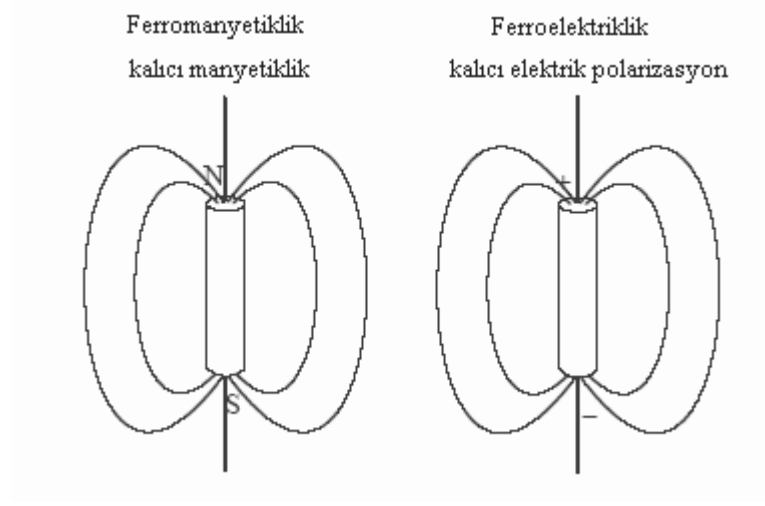
Makroskopik polar düzenden kaçış için diğer bir yol heliksel (kiral) yapıların oluşumudur. Burada heliks eksenleri tabaka düzlemine paralel ise ‘TGB’benzeri (Şekil 3.9c), tabaka düzlemine dik ise SmC* benzeri (Şekil 3.9d) yapılar oluşmaktadır (Tschierske ve Dantlgraber, 2003).

3.3.2 Elektrik Alandaki Çevrilme Davranışları

Güçlü polar istiflenme ‘bent-core’ sıvı kristallerin en önemli özelliklerinden birisidir. ‘Bent-core’ sıvı kristallerin bazı mesofazları uygulanan elektrik alan altında elektrooptik cevap vermektedir. Fazlarının ve elektrooptik (EO) cevaplarının çeşitliliği, elektrooptik cihazlardaki uygulamalar için bu materyallerin kullanımını uygun hale getirmiştir (Ros ve Etxebarria, 2008).

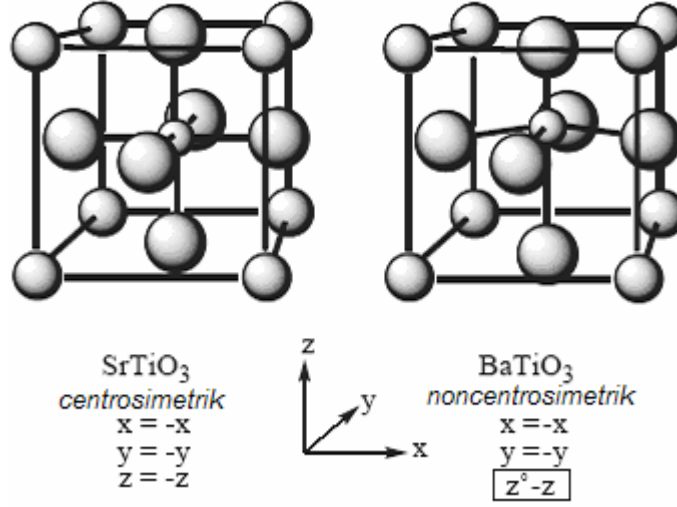
Ferroelektriklik

Bazı materyaller manyetik alan yaratma ve ferromagnet olma özelliğine sahiptirler. Elektrik alan yaratabilen ve ferroelektrot olarak davranabilen az sayıda materyal bilinmektedir. Ferromanyetik veya ferroelektrik özelliğe sahip olabilmesi için materyallerin molekülleri veya atomları magnet gibi (kuzey ve güney kutuplarıyla) veya küçük elektrotlar gibi (pozitif ve negatif kutuplarıyla) hareket edebilmelidirler. Eğer bu magnet ve elektrotlar dizilebiliyorsa, kalıcı elektrik polarizasyonla bir makroskopik elektrot veya kalıcı manyetizasyonla bir makroskopik magnet gibi hareket edebilmektedirler. Bu iki durumda Şekil 3.10'da tanımlanmıştır.



Şekil 3.10 Ferromanyetik ve ferroelektrik materyaller (Collings, 2005).

Bir ferroelektrik maddede elektrik polarizasyonunun yönü eğer z-ekseni boyunca ise, o zaman +z yönü ve -z yönü eşit değildir yani inversiyon simetrisi yoktur. Ferroelektrik materyallerde non-centrosimetrik yapılarda mümkündür. Bu durum iki anorganik katı madde üzerinde gösterilmiştir. Stronsiyum titanat (SrTiO_3), x, y ve z eksenleriyle centrosimetrik bir yapıya sahiptir. Burada pozitif yön negatif yöne eşdeğerdir. Baryum titanat'ın (BaTiO_3) yapısı ise farklıdır. Burada titanyum atomu z eksenini boyunca hafifçe yer değiştirmiştir. Bu nedenle bu yapı non-centrosimetrik bir yapıdır ve bu nedenle de BaTiO_3 ferroelektrik bir materyaldir (Şekil 3.11) (Collings, 2005).

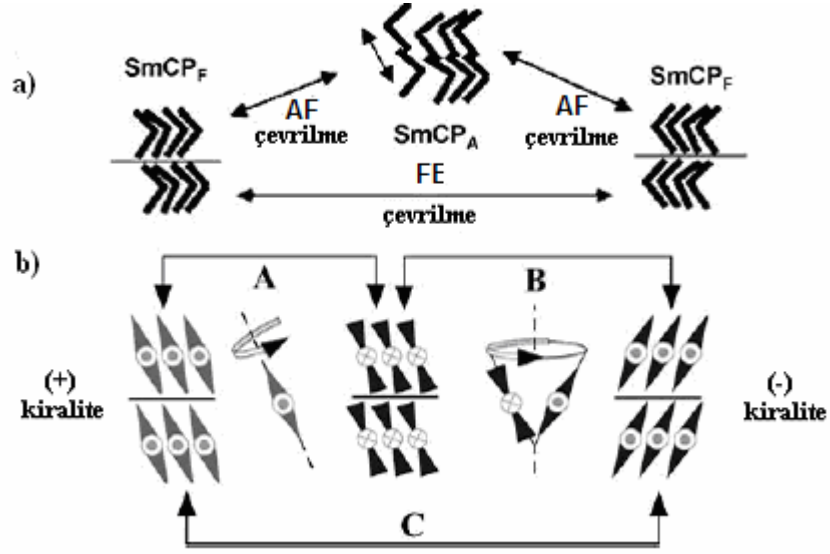


Şekil 3.11 İki benzer kristal yapı (Collings, 2005).

Çevrilme Davranışları

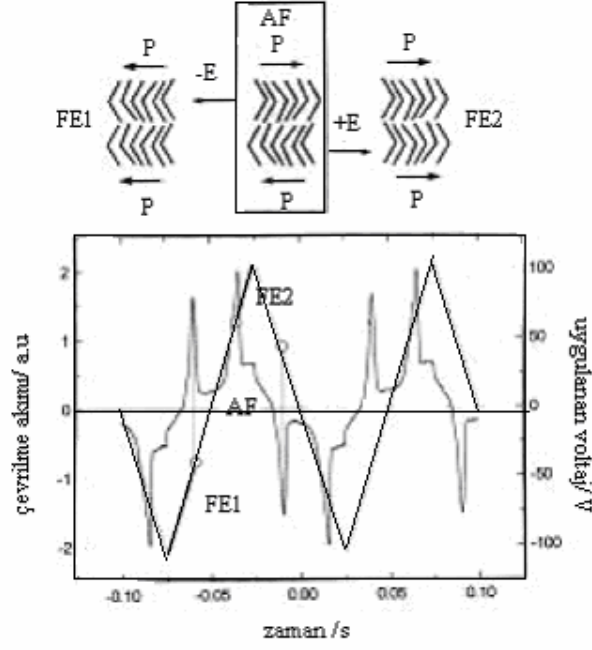
Birçok ‘bent-core’ molekül uygun antiparalel organizasyonu yüzünden antiferroelektrik (AF= P_A) tabaka yapılarına sahiptir. AF yapı, güçlü dış elektrik alanın uygulanmasıyla ilgili ferroelektrik yapıya (FE= P_F) çevrilebilmektedir (Shen vd., 2000) (Şekil 3.12a).

FE ve AF çevrilme için, birincisi moleküllerin uzun eksenleri etrafında rotasyonları (Şekil 3.12b, A) ve ikincisi eğim konisi etrafında moleküllerin rotasyonları (Şekil 3.12b, B) olmak üzere iki tür çevrilme mekanizması vardır. Uzun eksen etrafındaki çevrilme mekanizmasında tabakaların polaritesi değişirken kiraliteleri aynı kalmaktadır. Eğim konisi etrafındaki rotasyonda ise hem polarite hem de kiralite (çevrilme kiralitesi) değişmektedir (Zhang vd., 2008).



Şekil 3.12 ‘Bent-core’ moleküller tarafından oluşturulan simetrik fazlarda polar düzen ve bir FE veya AF çevrilme esnasında moleküllerin tekrar organizasyonu: A) uzun eksen etrafında çevrilme ile tabaka kiralitesi tersine döner, B) Koni etrafında çevrilme ile tabaka kiralitesi korunur ve C) polar yönlenme değişmeden eğim yönlenmesinin çevrilmesi ile kiralite tersine çevrilir (A ve B’nin kombinasyonu) (Zhang vd., 2008).

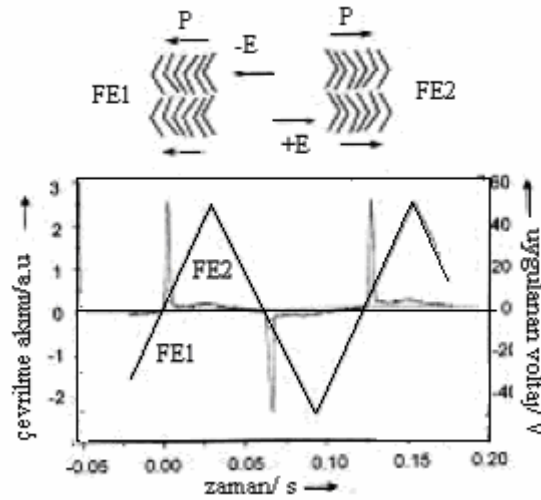
Makroskopik polar FE yapılar (SmP_F) bükülme yönünde ve polar yönlenmeye paralel, etkili güçlü bir dış elektrik alan uygulandıktan sonra meydana gelmektedir. Bu FE yapılar, belirli eşik voltajının üzerinde oluşturulduğunda stabil değildir ve elektrik alan belirli eşik voltajının altına indirildikten sonra AF temel yapıya hızlıca geri dönmektedir. Eğer üçgen dalga voltajı uygulanırsa bu tristabil bir çevrilme prosesinin oluşmasına (Şekil 3.13) neden olmaktadır (Tschierske ve Dantlgraber, 2003).



Şekil 3.13 Bir AF, B_2 tipi mesofaz için üçgen dalga voltajı uygulanarak meydana gelen çevirmeye ait akım-cevap eğrisi (Tschierske ve Dantlgraber, 2003).

Burada bir AF temel yapı ve iki FE yapı (FE1 ve FE2) yapı olmak üzere üç farklı stabil yapı vardır. Uygulanan üçgen dalga voltajının her yarım periyodunda çevrilme akım cevabında iki polarizasyon pikinin oluşumu bu tristabil AF çevrilme davranışının karakteristik bir özelliğidir.

FE çevrilmede ise uygulanan üçgen dalga voltajının her yarım periyodunda çevrilme akım cevabında sadece bir polarizasyon pikinin oluşumu görülür (Şekil 3.14) (Tschierske ve Dantlgraber, 2003).

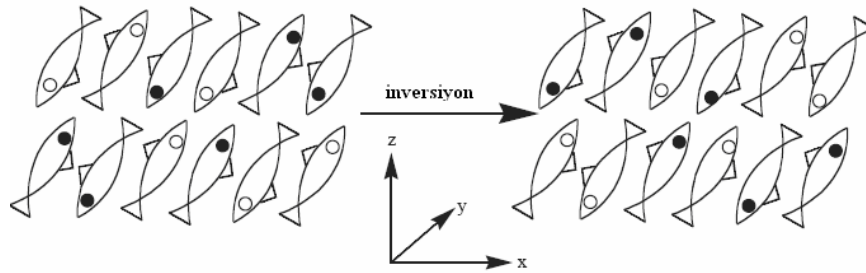


Şekil 3.14 Bir FE yapı için üçgen dalga voltajı uygulanarak ölçülen çevirmeye ait akım-cevap eğrisi (Tschierske ve Dantlgraber, 2003).

Ferroelektrik Sıvı Kristaller

1970’lerde kimyacılar ve fizikçiler BaTiO_3 gibi katıların ferroelektrik özelliğe sahip olabileceği, sıvılarda ise moleküller oldukça rastgele dağıldığından ferroelektriklikten bahsedilemeyeceği görüşüne sahiptiler. Fakat Robert Meyer isimli genç bir fizikçi ilk kez LC’lerin FE olup olamayacağını araştırmıştır. Sıvıların FE özelliğe sahip olamayacağı çok açıktır, nitekim birçok LC fazda inversiyon simetrisine sahip olduğundan FE sahip olamayabilir. Meyer bu düşünceler ile kiral moleküllerden oluşan nematik LC fazında çalışmaya karar vermiştir. Kiral moleküller inversiyon simetrisinden yoksun olduklarından LC fazdaki moleküllerin non-centrosimetrik yapıda ve ferroelektrik olabileceğini düşünmüştür. Simetri düşüncesinden yola çıkarak Meyer moleküllerin eğimi üzerine dikkatini yoğunlaştırmıştır (Collings, 2005).

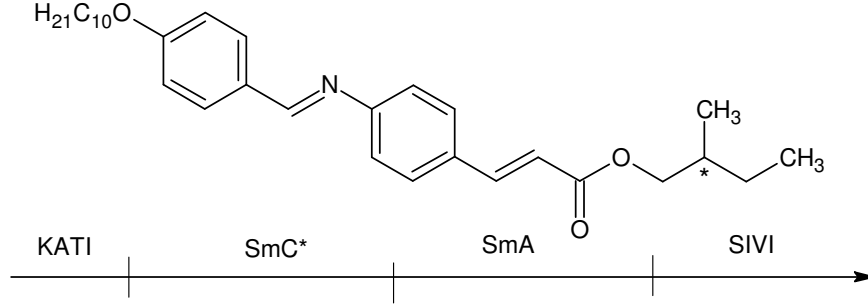
Simektik C sıvı kristal fazı inversiyon simetrisine sahiptir ve bundan dolayı centrosimetriktir. Bununla beraber eğer moleküller kiral ise durum önemli ölçüde değişmektedir. Şekil 3.15’de moleküller siyah gözlü ve beyaz gözlü balıklar gibi modelize edilmiştir. Her bir balık kiral bir yapıya sahiptir ve inversiyon bir çeşitten diğerine değişmektedir. İnversiyon simetrisi bulunmamaktadır ve yapı tamamen non-centrosimetriktir. Kiral moleküllerin simektik sıvı kristal fazlarında +y ve -y yönleri eşdeğer değildir. Eğer molekül y eksenine boyunca sıfırdan farklı bir elektrik dipol momentine sahipse o zaman ek olarak makroskopik elektrik polarizasyon üretilmekte ve bu yapı FE bir materyal olarak adlandırılmaktadır (Collings, 2005).



Şekil 3.15 Kiral SmC fazı (Collings, 2005).

1975’lerden önce SmC fazları çalışılmış olmasına rağmen bu fazların kiral moleküller içeren türleri hiç çalışılmamıştır. Meyer, birkaç organik kimyacı ile birlikte kiral moleküllerin oluşturduğu SmC sıvı kristal fazına sahip ve laboratuvarında sentezlenebilecek bir molekül

yapısını ilk olarak denemişlerdir ve bu çalışmalar sonucunda Şekil 3.16'de görülen ilk FE özellik gösteren molekülü sentezlemişlerdir.



Şekil 3.16 İlk ferroelektrik sıvı kristal (Collings, 2005).

Bu yapı bilinen SmC tipi sıvı kristal fazı oluşturan moleküllere benzer bir yapıya sahiptir fakat molekülün bir tarafının sonunda bir asimetrik karbon atomu bulunmaktadır. Bu moleküllerin SmC fazının ferroelektrik özelliğe sahip olduğunun anlaşılması uzun ve titiz çalışmalar sonucunda ortaya konulmuştur. Bu çalışmalardan sonra birçok FE sıvı kristal bileşik sentezi yapılmıştır. Günümüzde sentezlenen FE sıvı kristaller 50.000'nin üzerinde bir sayıya ulaşmıştır (Collings, 2005).

Ferroelektrik Sıvı Kristal Displayler

Meyer'in çalışmaları sonucu elde ettiği bu tip LC'ler sahip oldukları özellikleri nedeniyle sıvı kristal displaylerde (LCD) kullanım için çok uygundur.

Bu tür LCD'lerdeki prensip daha önceki yıllarda kullanılan çevrilme mekanizmasının aynısına dayanmaktadır. Sıvı kristal materyal iki ince cam plakası arasına yerleştirilir. Bu plakalar saydam bir elektrotla ve LC'in yönlenmesini sağlamak için bir polimer madde ile kaplanmıştır. Elektrotlara elektriksel voltaj uygulanmadığında LC madde ışığın içinden geçmesine izin vermektedir. Bununla beraber elektrotlara bir voltaj uygulandığı zaman elektrik alan moleküllerde yükün yavaşça ayrılmasına sebep olur ve elektrik alan ile düzenlenme sonucu moleküllerin hepsinin çevrilmesine neden olur. Bu yeni düzenlenme sonucu LC maddeden ışık display boyunca artık geçemez. Hemen hemen bütün LCD'lerde basit çevrilme mekanizması şu şekilde oluşur;

(1) Uygulanan elektrik alan tarafından moleküllerde neden olan etki,

(2) Uygulanan elektrik alan uzaklaştırıldığı zaman düzenlenmiş yüzeyler tarafından tercih edilen yönlenmeye geri dönüş.

Bu iki proses, özellikle de ikincisi saniyenin binde biri kadar bir aralık çevrilme zamanıdır, bu da birçok uygulama için uygun değildir.

FE sıvı kristaller kalıcı bir elektrik polarizasyona sahiptir. En önemlisi bu kalıcı elektrik polarizasyon, elektrik alanın yönünün tersine dönmesi ile ancak iki yönde düzenlenme yapabilir. Normal LCD’lerde çevrilme mekanizmasının en yavaş kısmından kaçınılır. FE LCD iken bir elektrik alan tarafından her iki yolla da işletilebilir ve onun yönlenmesi tersine döner. Bu proses normal şemadan daha hızlıdır, saniyenin binde biri kadar zaman yerine milyonda biri kadar zamanda çevrilmenin oluşmasına izin verir. FE LCD’ler 20 yıldan daha fazla zaman önce laboratuarda denenmesine rağmen bu materyaller display marketlerde önemli etkiyi son yıllarda yapmaktadır. Bunun nedeni FE sıvı kristallerin düzenlenmesi ile ilgili meydana gelen zorluklar yüzünden uygulamalarda kullanım uzun zaman ertelenmiştir. Fakat en sonunda bu problem çözülmüştür. Artık FE LCD’ler için 2000’nin üzerinde patent vardır ve çevrilme zamanı 50 ns gibi kısa bir zamana erişmiştir. Bilgisayar monitörleri ve televizyonlar için büyük displayler kullanılıyorken dijital kameraların vizörlerinde, telefon hücrelerinde ve cep bilgisayarlarında aynı yolla kullanılabilir küçük LCD’ler bulunmuştur. Bu displaylerin çözünürlüğü ve hızı birçok avantajı beraberinde getirmiştir. Tüm bu özellikleri FE LCD’leri gelecekte display teknolojisinin önemli bir parçası olmaya aday hale getirmiştir (Collings, 2005).

3.4 “Bent-core” Moleküllerin Faz Yapıları

‘Bent-core’ mesogenler için birçok yeni faz türü belirlenmiştir. Bu fazların arasında nematik faz, simetrik A fazı gibi bazı klasik fazların yanısıra lamelar veya iki boyutlu fazlarda oluşabilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu oluşan mesofazların birçoğunun ise alışılmış kalamitik moleküllerin gösterdiği mesofazlardan farklı olduğu görülmüştür. ‘Bent-core’ mesogenlere ait yeni fazlar 1997 yılında Berlin’de düzenlenen Workshop’da B₁-B₇ fazları olarak adlandırılmıştır (Achard vd., 2003). Bu adlandırma sistemi fazların keşif sırasına göre düzenlenmiştir. ‘Bent-core’, ‘banana’ ve ‘bow’ şekilli moleküllerde bu fazlar bulunduğu için adlandırmada B harfi kullanılmıştır. Bu fazların karakteristik özellikleri ve yapıları Çizelge 3.1’de görüldüğü şekilde özetlenebilir.

Çizelge 3.1 B₁-B₇ fazlarının tipik özellikleri (Tschierske ve Dantlgraber, 2003)

B _n	DİĞER SEMBOLÜ	FAZ TÜRÜ	KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLERİ	ÇEVİRİLEME DAVRANIŞI
B ₁	Colr	Kolumnar mesofazlar (ribon fazlar), farklı faz yapıları mümkün	X-ray: 2D kafes, mozaik tekstür (küresel tekstürler)	Çevrilemez
B ₂	SmCP _A C _{B2}	Eğimli simetik faz, tek tabakalı yapı, polar düzen	X-ray : Tabaka yansımaları, $L < d > L/2$, geniş açılı saçılma dağılımı, Schlieren tekstürü, spesifik olmayan kırık yelpaze tekstürü	AF
	SmCP _A / SmCP _F	Eğimli simetik faz, tek tabakalı yapı, polar düzen	X-ray: Tabaka yansımaları, $L < d > L/2$, geniş açılı saçılma dağılımı, zıt elin alanlarıyla koyu tekstür, bazen mavimsi görünüm, oldukça vizkoz	AF FE
	SmAP _A C _{PA}	Ortogonal simetik faz, tek tabakalı yapı, polar düzen, tabaka düzlemlerine polar eksenler paralel	X-ray: Tabaka yansımaları, $L < d > L/2$, ekvatorda geniş açılı saçılma dağılımı, Schlieren tekstürü, yelpaze tekstürü	AF
B ₃		Kristalin lamelar mesofaz, eğimli	X-ray: Tabaka yansımaları, geniş açılı bölgesinde birçok keskin yansıma	Çevrilemez
B ₄	SmBlue ^a	Yumuşak kristal, eğimli değil, çift bükülmüş TGB benzeri yapı	X-ray: Tabaka yansımaları, B3 fazı ile karşılaştırıldığında daha az keskin ve az geniş açılı bölgesinde yansıma, seffaf mavi renk, zıt kiralitenin alanları	Çevrilemez
B ₅		Eğimli simetik faz, tek tabakalı yapı, polar düzen, tabakalarda 2D kafeste dar aralıkta, bağımsız tabakalar	X-ray: Tabaka yansımaları, $L < d > L/2$, geniş açılı bölgesinde 3 maksimum değer, Schlieren tekstürü, spesifik olmayan kırık yelpaze tekstürü	AF FE
B ₆	Sm _{int} Sm _C	Araya ilave edilmiş simetik mesofaz	X-ray: Tabaka yansımaları, $d < L/2$, geniş açılı bölgesinde saçılma dağılımı, yelpaze tekstürü ve Schlieren tekstürü	Çevrilemez
B ₇		Modüle edilmiş tabaka yapısı	Tipik tekstürler: vida benzeri görünüm, heliksel superyapılar ve lif görünümü oluşabilir X-ray: kompleks dağılma modelleri (bazen tabaka yapısı), geniş açılı saçılma dağılımı	Çevrilemez FE (AF)
^a Bu düzenleme kullanılmamalıdır, çünkü kiral kalamitik moleküller tarafından oluşturulan simetik 'blue' fazlar ile karışabilir. Oysa bu faz oldukça farklı faz yapıları ve özelliklerine sahiptir.				

Yeni fazların sayısı giderek daha da artmıştır ve daha sonraları Bn fazlarının bazılarının birkaç alt faza daha sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu mesofazların dışında yeteri kadar iyi karakterize edilemedikleri için adlandırılmayan yeni mesofaz yapıları da bulunmaktadır (Tschierske ve Dantlgraber, 2003). Sıvı kristal fazların büyük farklılığı bu moleküllerin azalan simetrisi yüzünden ortaya çıkmıştır. Bu azalan simetri de polar düzene ve supramoleküler kiraliteye yol açmıştır (Tschierske ve Dantlgraber, 2003).

Banana fazların ve bilinen nematik veya simektik fazların oluşumu başlıca eğimli çekirdeğin konformasyonuna ve boyutuna bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Bunun yanı sıra terminal zincirlerin yapısı ve uzunluğu da faz özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. ‘Bent-core’ bileşiklerde bükülmüş çekirdeğin boyutunu halka yapıları göstermektedir. Konformasyonları ise bükülme açısı tarafından hatta halkaların arasındaki ortalama burkulma açısı tarafından karakterize edilmektedir. Bükülmüş çekirdeklerin konformasyonu, sadece polarite ve elektronik yoğunluğun dağılımına değil, bağlayıcı grupların yönelmesine ve yapısına, yan substitüentlerin dipol momentine, pozisyonuna, hacmine ve sayısına da bağlıdır. Yan substitüentlerde ‘bent-core’ moleküllerin istiflenmesinde oldukça önemlidir. Terminal zincirlerin yapısı ve yoğunluğu da göz ardı edilemeyecek bir etkiye sahiptir. Çünkü bu zincirler aromatik bükülmüş çekirdek ve alifatik kısımların segragasyonunda ve bunun sonucunda simektik tabaka yapılarının veya kolumnar yapıların oluşumunda son derece etkilidir (Ramamoorthy, 2007). Örneğin polar substitüentler ve elektronegatif yüklü ester grupları ‘bent-core’ moleküllerin kanatlarında dönme hareketinin olmasına olanak sağlar ve böylece bükülme açısının da artmasına neden olur. Bunların dışında hacimli substitüentlerde ‘bent-core’ moleküllerin yan etkileşimlerinden sorumludur. Bükülme açısı merkezi halkanın kimyasal yapısı tarafından da etkilenebilmektedir. Yani molekül yapılarındaki küçük değişimler ve bağlayıcı grupların yönelmelerinin tersine çevrilmesi, mesofaz davranışlarını çok önemli ölçüde değiştirebilmektedir.

Mesofaz davranışlarında bükülmüş çekirdeğin boyutu (halkaların sayısı) da önemli rol oynamaktadır. Beş halkalı mesogenlerin dışında altı ve yedi halkalı bileşikler karşılaştırılabilir fazlar göstermektedir. Beş halkalı çekirdeğe sahip bileşikler için belirlenmiş birçok faz türü bulunmaktadır. Bununla beraber altı halkalı türevler genelde kalamitik moleküllerin tipik fazlarını göstermektedirler. ‘Bent-core’ moleküllerin birçok homolog serisinin faz davranışlarında, terminal zincirlerin uzunluğu ile ilgili olarak, kısa zincirli üyeler kalamitik fazlar (N, SmA, SmC) gösterirken, uzun zincirli homologlar için birçok yerde SmCP_A fazına rastlandığı açıklanmış ve genel kural olarak kabul edilmiştir (Ramamoorthy, 2007).

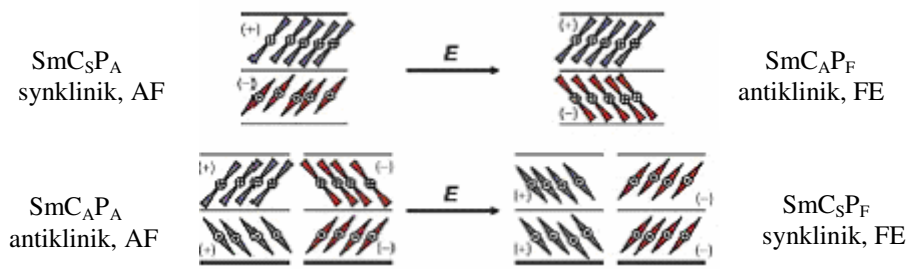
Bu fazlar ve onların karakterizasyonu başlıca XRD ölçümleri, NMR, dielektrik, elektrooptiksel ve optiksel çalışmaların sonuçlarına göre belirlenmektedir. ‘Banana’ fazları (B_n) ferroelektrik ve antiferroelektrik özellikleriyle oldukça ilgi çekici fazlardır. Az sayıda bileşik tarafından iki boyutlu fazlarda oluşabilmektedir, bu da ‘banana’ molekülleri için spesifik kabul edilebilmektedir. Ayrıca bunun dışında iki kristal faz türü de belirlenmiştir (Pelzl vd, 1999).

3.4.1 Elektrik Alan Altında Çevrilebilir (Switchable) Fazlar

B₂ Fazı

‘Bent-core’ moleküller tarafından oluşturulan mesofazların içinde en çok incelenen B_2 fazıdır (SmA_b , S_{X1} , SmX_1 , $M1$, X_{B2} veya $SmCP_A$). B_2 fazının özel ilgi çekmesinin nedeni ferroelektrik çevrilebilme yeteneğine sahip olmasıdır (Pelzl vd, 1999).

Polar istiflenmiş ‘bent-core’ moleküller tabaka normaline göre eğimli olabilirler, bundan dolayı bu faz $SmCP$ fazı olarak da bilinmektedir. Ferroelektrik ($SmCP_F$) veya antiferroelektrik ($SmCP_A$) olmak üzere iki durumda bulunabilmektedir. Buna ek olarak $SmCP$ fazları eğim yönüne bağlı olarak synklinik veya antiklinik olabilirler, bu da **S** veya **C** alt indisleri ile belirtilir. Bu nedenle $SmCP$ fazının, $SmC_S P_A$, $SmC_A P_A$, $SmC_S P_F$ ve $SmC_A P_F$ gibi dört yapısal türü mümkündür (Şekil 3.17) (Ramamoorthy, 2007).



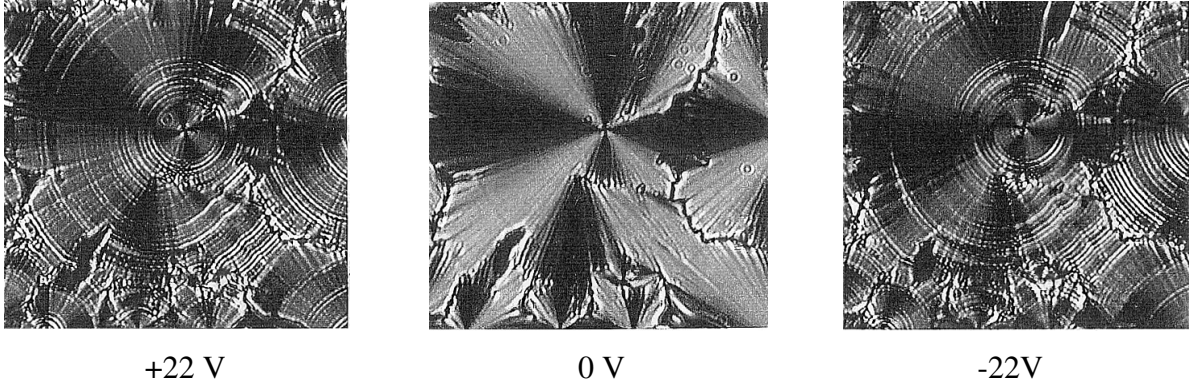
Şekil 3.17 Bent-core moleküllerin komşu tabakalarda eğim ve kiraliteye göre moleküler düzenlenmesi (Ramamoorthy, 2007).

Akiral ‘bent-core’ moleküllerin polar simetrik fazlarında kiralite, polar tabakalarda moleküllerin eğimli organizasyonundan dolayı ortaya çıkmaktadır (Keith vd., 2007). Simetrik tabakalarda moleküllerin eğimi materyale bağlı olarak 35° ile 40° arasında değişebilmektedir (Pelzl vd, 1999). $SmC_A P_A$ ve $SmC_S P_F$ fazlarında, tabakalar aynı kiraliteye sahiptir, bundan

dolayı bu yapılar homojen kiral yapılar olarak tanımlanmıştır. Optik isotropik fazların optiksel aktivitesinin de bu tabaka kiralitesinden doğduğu açıklanmıştır. Bununla beraber SmC_sP_A ve SmC_AP_F fazları ise rasemiktir ve optikçe aktif değildir (Keith vd., 2007).

SmCP_A (B_2) fazının elektrooptik davranışı oldukça karışıktır ve bu fazın çevrilme prosesi tamamen sıcaklığa bağlıdır. Düşük sıcaklıkta çevrilme eğim konisi etrafında yönlenmenin rotasyonu tarafından oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıkta çevrilme ise moleküllerin uzun eksenleri etrafında rotasyonu sonucu ile meydana gelmektedir (Keith vd., 2007).

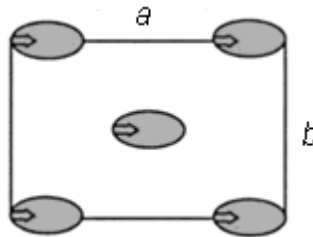
Bu faz genellikle isotropik sıvının soğutulmasında damarlı "fan-shaped" tekstürü gibi (Şekil 3.18) görülmektedir (Pelzl vd, 1999).



Şekil 3.18 B_2 fazının uygulanan elektrik alan altında görülen tekstürünün bir örneği (Pelzl vd, 1999).

B_5 Fazı

B_5 fazı (literatürde M_2) şimdiye kadar merkezi çekirdeğin 2-pozisyonunda CH_3 grubu substitue olan üç bileşikte bulunmuştur. Bu faz B_2 fazının soğutulması sırasında oluşmaktadır. Bu geçiş, küçük geçiş entalpisine sahip olması ve çok az tekstür değişimi göstermesi ile belirlenebilmektedir. Genel olarak iki boyutlu dikdörtgensel hücrede düzenlenmektedir (Şekil 3.19).



Şekil 3.19 B_5 fazının düzlemde istiflenmesi modeli (Pelzl vd, 1999).

Bu faz B_2 fazı ile aynı simetriye sahiptir. Bununla beraber B_5 fazı B_2 fazından çok daha vizkozdur.

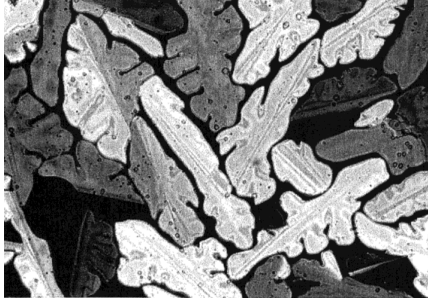
B_5 fazı, B_2 fazı ile karşılaştırılabilir bir elektrooptik cevap vermektedir, fakat oldukça yüksek iletkenliğe sahip olması nedeniyle bunun kantitatif olarak ölçülmesi imkansızdır. Bir dış elektrik alanda örnek tekrar çok kolaylıkla düzenlenebilmektedir (Pelzl vd, 1999).

3.4.2 İki Boyutlu Fazlar

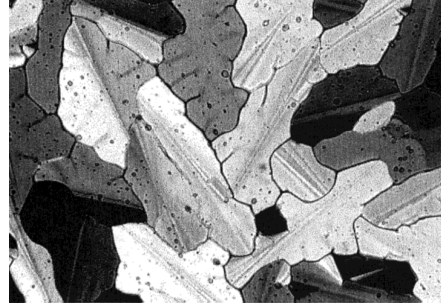
B_1 Fazı

Makroskopik polar düzenden kaçış yollarından biri olarak polar simektik tabakaların çökmesi sonucu B_1 (kolumnar) faz yapısı oluşmaktadır. Burada tabakaların bozulması, simektik tabakaların ribon benzeri segmentlerinin oluşumuna yol açmaktadır.

B_1 (Col) fazı (SmA'_b veya X_{B1}) isotropik sıvının soğutulması sırasında mozaik tekstür ve dentritik birimler olarak görülmektedir (Şekil 3.20).



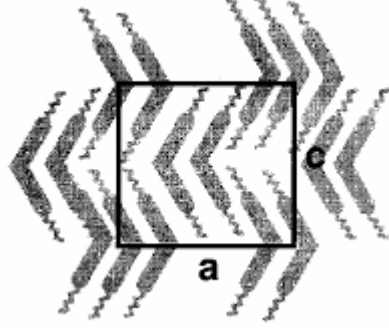
(a)



(b)

Şekil 3.20 a) B_1 fazının dentritik birimlerinin gelişimi b) B_1 fazının mozaik tekstürü (Pelzl vd, 1999).

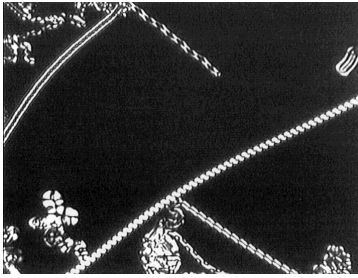
Bu fazda X-ray incelemelerine göre moleküller iki boyutlu diktörtgen hücrede (Şekil 3.21) bulunmaktadır (Pelzl vd, 1999).



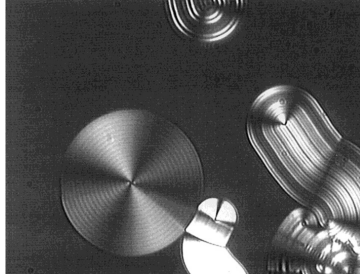
Şekil 3.21 B₁ fazının yapı modeli (Pelzl vd, 1999).

B₇ Fazı

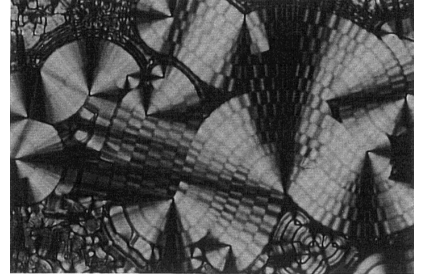
B₇ fazına daha çok nitro-substitue ‘bent-core’ moleküllerde rastlanmıştır. Bu fazın özel ilgi çekmesinin nedeni diğer B fazlarının tekstürleri ile karşılaştırılamayan ve olağanüstü, alışılmamış tekstürlere sahip olmasından dolayıdır. Eğer isotropik sıvı çok hızlı soğutulursa B₇ fazı, ince düzensiz, vida benzeri veya düz neşter benzeri birimlerin bir kümesi gibi spesifik olmayan tekstürler şeklinde görülebilmektedir. Çok yavaş soğutulduğunda (~0.5 °C/dak.) tekstürlerin çeşitliliği büyük oranda artmaktadır. Çoğunlukla isotropik sıvı içinde spiral ve çift spiral alanlar veya neşter benzeri yapılar (Şekil 3.22) şeklinde gelişmektedir (Pelzl vd, 1999).



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.22 a) Spiral ve çift spirallerin oluşumu, b) aynı mesafede çizgilerle halkasal alanlar ve miyelinik tekstür, c) iki boyutlu tekstür (Pelzl vd, 1999).

3.4.3 Araya İlave Tabakalı Yapılar

B₆ Fazı

B₆ fazı SmA fazına benzer ‘fan-shaped’ tekstürü göstermektedir. Fakat homeotropik tekstür kesinlikle oluşturmamaktadır. Bu fazın moleküler organizasyonunun bir taslağı Şekil 3.23’de görülmektedir (Pelzl vd, 1999).



Şekil 3.23 B₆ fazının yapı modeli (Pelzl vd, 1999).

3.4.4 Kristal Yapıya Benzer Fazlar

B₃ Fazı

B₃ fazı (SmX₂, HexB_b veya XB₃), B₂ fazına göre daha düşük sıcaklıkta görülen bir fazdır. Bu faz oldukça düzenli bir simetrik fazdır ve ferroelektrik çevrilme davranışı göstermektedir (Pelzl vd, 1999).

B₄ Fazı

B₄ fazı (SmX₃) genellikle B₃ fazının soğutulması sırasında (nadiren de B₂ fazının soğutulmasında) ortaya çıkmaktadır. B₄ fazının karakteristik özelliği yoğun mavi renge sahip olmasıdır. Bu nedenle *Sm Blue* olarak da adlandırılmaktadır (Pelzl vd, 1999). B₄ fazı oldukça kompleks bir fazdır. Detaylı olarak yapısı bilinmemektedir, ancak bazı özellikleri anlaşılabilmektedir. X-Ray çalışmaları sırasında B₄ fazında simetrik tabakalaşma görülmüştür. B₄ alanları görünür ışığın dalga boyundan daha küçüktür bu da ışık mikroskopunda pürüzsüz bir tekstürün oluşumuna yol açmaktadır. B₄ fazının alanları kiraldir ve bir LC hücresinde yüzlerce mikron boyutlarıyla makroskopik tek kiral ‘süper alanlar’ kümesi oluşturmaktadır (Walba, 2004).

B₁, B₂, B₆ Fazlarının Karşılaştırılması

Kolumnar fazlar (B₁) ve araya ilave tabakalı simektik fazlar (B₆) polar simektik tabakaların çökmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadırlar. B₁ fazında tabakalı yapının bozulması simektik tabakaların ribon benzeri kısımlarının oluşumuna yol açar. Buna ek olarak moleküller ribonlarda eğimli yada eğimsiz olabilirler, bu durum birçok farklı düzenlenmenin oluşmasına yol açmaktadır. Bununla beraber her bir kolumnar mesofazda ribonlar arasındaki sınırdaki esnek alifatik zincirler ve sert aromatik çekirdeklerin üst üste gelmesinden kaynaklanan enerjisel ve entropik sınırlamalar bulunmaktadır. Bu durum zincirlerin uzunluğu artarken daha da önemli bir yükselişe neden olmaktadır. Bununla beraber ribonların çapı, bükülmüş çekirdeğin boyutlarına ve terminal zincirlerin uzunluğuna bağlıdır. Eğer zincirler nispeten kısa ise nematik ve araya ilave tabakalı simektik fazlar (B₆) oluşur. Terminal zincirlerin uzunluğunun artışı ise daha çok B₁ fazlarının oluşumuna yol açmaktadır. Zincirlerin daha da uzamasıyla tek tabakalı yapıları (B₂) ile polar simektik fazlar oluşmaktadır. Özetle zincir uzunluğunun artmasıyla faz sırası sıklıkla B₆-B₁-B₂ şeklinde olmaktadır. Simektik fazlarda sert aromatik kısımlar ve esnek lipofilik terminal zincirler farklı alt tabakalara ayrılmıştır. Komşu tabakalarda bükülme yönü antiparaleldir ve tabakadan tabakaya tabaka polarizasyonu değişmektedir. Bu da makroskopik apolar AF yapıya (SmP_A) yol açmaktadır.

SmAP fazında (P, polar) moleküller SmA fazına benzer olarak tabakalara dik düzenlenmiştir. Fakat moleküller tabaka düzleminde (bükülme yönünde) bir polar istiflenmeye sahiptirler. SmAP fazı komşu tabakalarda polar eksenlerin yönüne bağlı olarak ferroelektrik (polar eksene paralel) veya antiferroelektrik (polar eksene antiparalel) davranabilmektedir. Bu da **F** veya **A** alt indisleri ile belirtilmektedir (SmAP_F, SmAP_A) (Tschierske ve Dantlgraber, 2003).

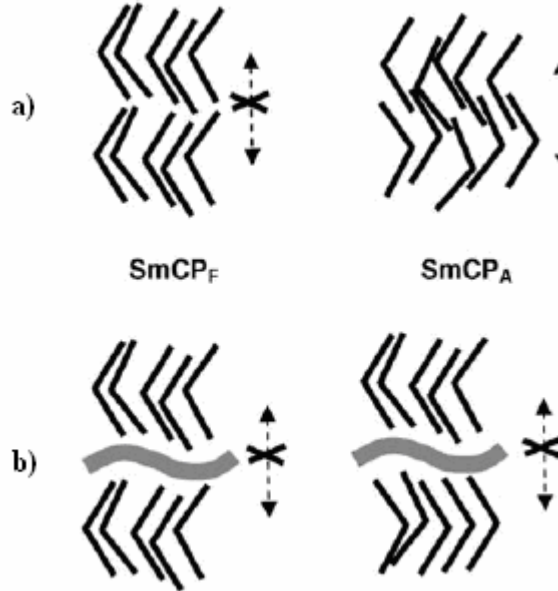
3.5 Silil Süstitüe ‘Bent-Core’ Moleküller

‘Bent-core’ moleküllerin terminal zincirlerinin uçlarına siloksan gruplarının girişi kendi kendine organize olabilen moleküllerde önemli bir etkiye sahiptir. Her bir grubun hacmi bir koni etrafında çevrilmeden çok uzun eksen etrafında çevrilmeye ve mesofaz yapısının değişmesine yol açmaktadır. Ayrıca siloksan gruplarının mikrosegrage olmuş alt tabakaları yaratabilme yetenekleri AF’den FE yapıya geçişe neden olmaktadır. Bu özellikleri pratik uygulamalar için büyük önem taşımaktadır.

Karbosilan grupları büyük kimyasal stabiliteleri nedeniyle siloksan gruplarından daha önemli avantajlara sahiptir. Bu sebeple dimetilsilan üniteleri siloksan analoglarından farklı özelliklere

sahiptir ve bu gruplar mikrosegregasyon etkisini azaltabilmektedir (Zhang vd., 2008). Oligosiloksan substitue mesogenlerde ise hidrokarbon segmentlerinden oligosiloksan ünitelerinin segregasyonu tabakaların ayrılmasına yol açmaktadır (Tschierske ve Dantlgraber, 2003).

Silisyum içeren ‘bent-core’ moleküllerde mesofazların gelişiminden, silil ünitelerinin sebep olduğu tabaka ayrımı ve sterik engel sorumludur. Silisyum içeren ünitelerin düzenlenme üzerine en önemli etkisi bu grupların farklı isotropik alt tabakalara ayrılma eğiliminde olmalarıdır. Böylece ‘bent-core’ molekülünün ünitelerinin tabakaları ayrılır. Bu etki silillenmiş ünitelerin uzunluğu arttıkça artmaktadır. Bu durum çevrilme davranışı ve tabakalar arası ilişki üzerinde büyük etkiye sahip olmaktadır. Genellikle ‘bent-core’ molekülünün sıvı kristal fazlarındaki AF düzenlenme, tabakadan tabakaya molekülünün kolayca değişmesine müsaade etmektedir. Çünkü ‘bent-core’ molekülünün kanatları tabakalar arası arabirimde synklinik modelde organize olmaktadır (Şekil 3.24). Bu değişimler entropik açıdan AF organizasyonda stabilize, FE yapılarda ise daha zordur. Burada ‘bent-core’ molekülünün kanatları bu arabirimlerde antiklinik modelde organize olurlar ve bundan dolayı bu değişimler oldukça karışır. Bu FE yapı entropik açıdan engellidir, bu durum lineer alkil zincirlerle alışılmış banana molekül için özellikle önemlidir (Keith vd., 2007).



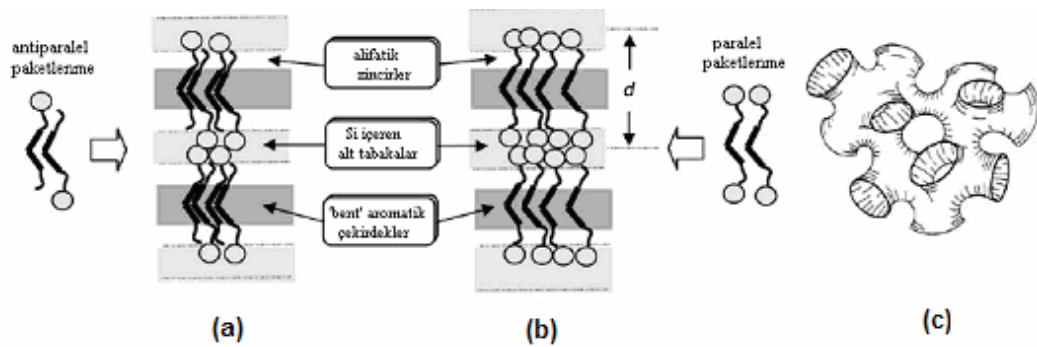
Şekil 3.24 a) Alkil terminal zincirli ve b) mikrosegrage olmuş siloksan ve karbosilan alt tabakalarıyla ‘bent-core’ molekülünün SmCP_A ve SmCP_F fazlarında tabakalar arası düzlem dışı değişimlerde segrage olmuş siloksan alt tabakalarının etkisi (Keith vd., 2007).

Alkil zincirlerinin dallanması veya bu zincirlerin sonunda herhangi bir yapısal değişim, tabakalar arasındaki arabirimde konformasyonel düzeni azaltmıştır. Burada FE yapı için entropik engel azalmış bu yapı daha uygun hale gelmiştir. Yüzey stabilize FE çevrilme, silillenmiş bileşiklerin simetrik fazlarının birçoğunda olduğu görülmüştür. Diğer taraftan terminal zincirlerin son kısımları arasındaki etkileşmelerde alkil substitüe olmuş moleküllerin FE yapısını enerjisel olarak stabilize etmiştir. Fakat bu etki siloksan türevlerinde, bu grupların tabakalar arası arabirime yerleşmesinden dolayı meydana gelen alt tabakalarının düzensiz karakteri (isotropik duruma çok yakın) yüzünden daha az etkili olmuştur. Bu nedenle silillenmiş ‘bent-core’ moleküllerin temel yapısı genel olarak AF düzende olmaktadır. Fakat yüzey stabilizasyonu tarafından kolaylıkla FE yapı meydana gelebilmektedir.

Statik elektrik alan (DC alan) altında isotropik sıvı yapıdan fazın oluşması sırasında sinklinik bir düzenlenme stabilize olabilmektedir. Bu şartlar altında oluşan sinklinik alanların halka benzeri görüntüsü sinpolar ve antiklinik SmC_aP_s arabirimlerin girişiyle açıklanmaktadır. Dinamik AC alan altında gelişen mesofazlar için, polarizörlerin yönlenmesinde çaprazlanmanın kaybolmasıyla düşük çift kırılım tekstürleri ortaya çıkmaktadır (Keith vd., 2007).

Silil Gruplarının Boyutlarının Faz Yapısına Etkisi

Tabaka ayrımının yanı sıra Si atomu içeren ünitelerin ikinci önemli etkisi bu grupların boyutlarıdır. Bu durum özellikle yüksek sıcaklıkta büyük Si substitüentleri için önem taşımaktadır. ‘Bent-core’ molekülün her iki ucunda da hacimli silil üniteleri içeren bileşiklerde, sterik engelden kaçış için mümkün bir yol bulunmamaktadır (Şekil 3.25).



Şekil 3.25 Siloksan substitüe ‘bent-core’ moleküllerin düzenlenme modeli; a) monosilillenmiş bileşiklerin antiparalel istiflenmesi, b) her iki terminal zincirin sonunda silil ünitesi içeren moleküllerin istiflenmesi, c) tabakaların deforme olmuş yığınlarının oluşturduğu sünger fazının modeli (Keith vd., 2007).

Bu substitüsyon yüksek sıcaklıklarda kolumnar ribon fazlarının (Col_{ob}) oluşumuyla simektik tabakaların bozulmasına yol açmaktadır. Sterik engelin artmasıyla (lineer Si_3 ve dallanmış Si_3i karşılaştırıldığında) ribonların boyutu azalır. Çünkü moleküller tabakalarda eğimlidir ve ribonlar oblik kafeste düzenlenmişlerdir. Bu oblik ribon fazlarında bir antiklinik düzenlenme, ribonlar arası arabirimde istiflenme zorluğu yüzünden oldukça elverişsizdir. Bundan dolayı bu kolumnar fazlarda moleküllerin düzenlenişi sadece sinkliniktir.

Sıcaklık azaltıldığı zaman bu sterik etki daha küçük olur, ribonlar arası arabirimler oluşur ve çok sayıda simektik tabakalar meydana gelir. Bu simektik fazlarda ise ($SmCP_A$, $USmCP_A$) antiklinik arabirimler oluşmaktadır (Keith vd., 2007).

Çevrilme Prosesinde Silil Gruplarının Boyutlarının Etkisi

Çevrilme prosesinin değişmesinde Si atomu içeren son gruplar tarafından sağlanan sterik etkiler önemli olmaktadır. Çünkü çevrilme moleküllerin uzun eksenleri etrafında veya bir koni oluşturacak şekilde rotasyonlarından oluşmaktadır. Her iki ucunda da silil grubu bulunan moleküller için bitişik istiflenme mümkün değildir.

Bifenil merkezi çekirdeğine sahip Si_2 (1,1,3,3,3-pentametildisiloksan), Si_3 (1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan) ve Si_3i (1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan) substitue ‘bent-core’ bileşiklerin simektik fazlarında çevrilmenin her zaman uzun eksen etrafında rotasyon ile olduğu görülmüştür. Buradaki çevrilmenin türü oldukça ilgi çekicidir, çünkü bu tür çevrilme tabakaların kiralitesinin değişmesine sebep olur ve süperyapısal kiralitenin çevrilmesine de olanak sağlamaktadır (Keith vd., 2007).

Çevrilme Davranışında Faz Yapısının Etkisi

Bir ribon yapısında moleküllerin organizasyonunun en önemli etkisi simektik fazlarda yüzey stabilize FE yapıdan ($SmCP_{FE}$) kolumnar fazlarda AF yapıya ($Col_{ob}P_A$) çevrilme prosesinin değişimidir. Dimetilsilil gruplarıyla silillenmiş ‘bent-core’ moleküllerin çevrilme modu yüzey stabilize FE ($SmCP_{FE}$ fazlar) yapısıdır. AF çevrilme çok büyük silil gruplarından doğan sterik engelin bir sonucunda görülmektedir. Uygun olmayan ribonlar arası arabirimlerin oluşumuna yol açma veya tabakalarda “bent-core” moleküllerin ayrılması polar düzeni azaltmıştır ($SmCP_A$ ve $USmCP_A$ fazları) (Keith vd., 2007).

4. MATERYAL

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tezin deneysel kısmında hazır olarak kullanılan kimyasal maddeler ile ilgili bazı ticari bilgiler Çizelge 4.1’de listelenmiştir.

Çizelge 4.1 Hazır olarak kullanılan kimyasal maddelerin ticari özellikleri.

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Asetik anhidrit	Merck	100041
4-Bromoresorsinol	Aldrich	B8,060-7
11-Bromo-1-undeken	Alfa Aesar	B-21489
Dietileter	Teknik	-
2,4-Dihidroksibenzaldehit	Merck	841551
Diklorometan	Merck	106049
Diklorometan	Teknik	-
4-Dimetilaminopiridin (DMAP)	Merck	820499
Dimetiletilsilan	Aldrich	281123
Dimetilformamid (DMF)	Merck	822275
N,N'-Disikloheksilkarbodiimid (DCC)	Merck	802954
Etanol (%96)	Merck	100971
Etil alkol	Teknik	-
Etil asetat	Teknik	-
Etil-4-hidroksibenzoat	Alfa-Aesar	A13172
n-Hekzan	Teknik	-
Hidroklorik asit	Teknik	-
1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan (i-Si ₃)	Fluka	51722
1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan (Si ₃)	ABCR	
4-Hidroksibenzaldehit	Merck	804536
Hidroksilamin hidroklorür	Alfa Aesar	A 15398
Karstedt katalizörü	ABCR	SIP6831.2
Kloroform	Teknik	-

Çizelge 4.1’in devamı

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Kloroform	Merck	822265
4-Klororesorsinol	Merck	818706
Metil-2,4-dihidroksibenzoat	Alfa-Aesar	B24757
1,1,3,3,3-Pentametildisiloksan (Si ₂)	Fluka	52630
Petrol eteri	Teknik	-
Potasyum karbonat	ABCR	A16625
Potasyum hidroksit	Teknik	-
Resorsinol	Merck	107590
Seasand extra pure	Merck	107711
Silicajel 60	Merck	109385
Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat	Merck	106349
Sodyum hidroksit	Teknik	-
Sodyum karbonat	Teknik	-
Sodyum klorit	Fluka	71390
Sodyum sülfat	Merck	106647
Sülfirik asit	Teknik	-
Tert-Butil alkol	Merck	822264
Toluen	Merck	108323

4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

4.2.1 Yapı Aydınlatma ve Mesomorfik Özelliklerin İncelenmesi

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapılarının karakterizasyonu için nükleer manyetik rezonans (^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve ^{29}Si -NMR) spektrumları, kloroform-D (CDCl_3) içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile, Varian Unity 400 ve Varian Gemini 200 spektrometreleri kullanılarak alınmıştır. Mikro analizler (EA) için Leco CHNS-932 Elemental Analiz Cihazı kullanılmıştır. Kütle spektrumları (MS), Varian MAT 711 veya Inctectra GmbH, AMD 402 spektrometreleri ile elde edilmiştir. Kütle spektrumları molekül ağırlıkları 1000'e kadar olan moleküller için alınmıştır.

Geçiş sıcaklıkları ve mesofaz özellikleri, Leitz Laborlux 12 Pol Polarizasyon Mikroskobu ve Linkam TMS93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcı tabla kullanılarak incelenmiş ve diferansiyel tarama kalorimetresinde (Perkin-Elmer DSC-7) alınan DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin^{-1}) ile belirlenmiştir.

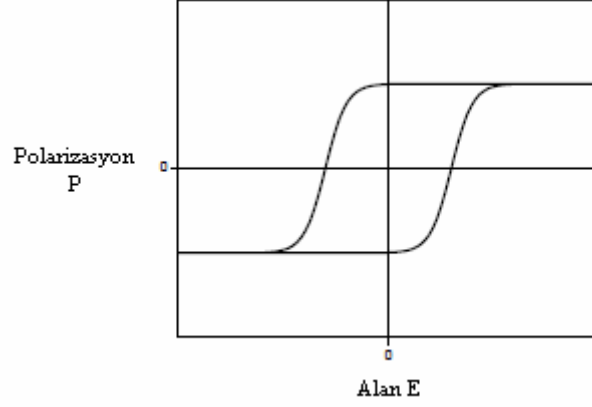
Tüm bileşiklerin NMR, MS, EA spektrumları, DSC termogramları, elektrooptik incelemeleri ve X-Ray ölçümleri Martin-Luther Üniversitesi'nde (Halle-Wittenberg, Almanya) alınmıştır. Polarizasyon mikroskobu ile yapılan çalışmalar YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

4.2.2 Elektrooptik İncelemeler

Sıvı kristal materyaller farklı dış uyarıcıların etkisi altında konfigürasyonlarını kolaylıkla değiştirebilmektedirler. Uzun eksen boyunca düzenleri ve lokal hareketlilikleri yeni teknolojik uygulamalar için (örneğin display cihazları) temel oluşturmaktadır (Reddy vd., 2006).

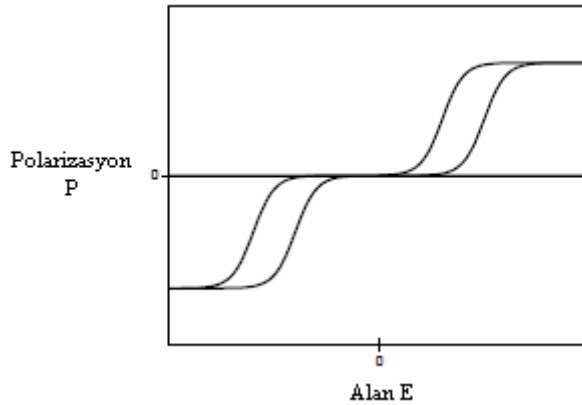
'Bent-core' mesogenlerin moleküler şeklinin güçlü anisotropisi simektik tabakalarda polar bir paketlenmeye neden olur. Burada uzun eksen etrafında rotasyon engellenmiştir, bu da tabaka düzlemine paralel bir polar yönelme ile (P) yönelmiş paketlenmeye yol açar ve polar simektik fazlar (SmP) ortaya çıkar (Reddy vd., 2005). Bu moleküller farklı nedenlerden dolayı bu polar tabakalarda eğimli de olabilirler ve bu da kendi kendine organize olabilen sistemlerde yapısal farklılığın artmasına neden olur. Komşu tabakalarda eğim yönelmesi ve polar yönelmenin her ikisi de aynı veya zıt yönlü olabilir, bu da toplam dört farklı faz yapısına yol açar (Schröder vd., 2004). Bunların ikisi makroskopik polar, ferroelektrik SmC_sP_F ve SmC_aP_F fazları, diğer ikisi ise makroskopik polar olmayan antiferroelektrik SmC_sP_A ve SmC_aP_A fazlarıdır (Keith vd., 2007).

Bazı banana mesofazlarında oluşan ferroelektrik özellikler için her bir molekülün steriksel durumu önemli rol oynamaktadır (SmCP, B₅). Ferroelektrik sıvı kristallerin en yoğun çalışılan özelliklerinden biri dış elektrik alanın etkisi altında bu materyallerin optik eksenlerinin yönünün çevrilebilmesidir. Ferroelektrik fazda, makroskopik polarizasyon dış alana doğrusal olarak bağlı değildir ve tipik tek kıvrımlı ferroelektrik hysteresis eğrisi gösterir (Şekil 4.1).



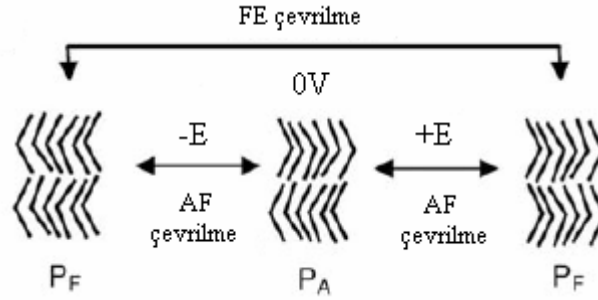
Şekil 4.1 Tek kıvrımlı ferroelektrik hysteresis eğrisi (Hajnalka, 2004).

Alan sıfıra yaklaştığı zaman makroskopik polarizasyon sıfırdan farklı olur. Bu durumda iki yapı mümkündür: ($+P_s$) ve ($-P_s$). Belirli eşik enerjisinin (E_{th}) üzerinde alan uygulanması bu yapılar arasında geçişe (çevrilme) neden olur ve çevrilmenin oranı çevrilme zamanı (τ) tarafından karakterize edilir. Antiferroelektrik mesofazlarda, dış alan olmadığında makroskopik polarizasyon sıfırdır. Genellikle antiferroelektrik yapılar (SmC_sP_A ve SmC_aP_A) daha stabildir ve dış elektrik alanın E ($E > E_{th}$) etkisi altında uygun ferroelektrik yapıya (sırasıyla SmC_sP_F ve SmC_aP_F) çevrilebilir. Bu durumda alana bağlı polarizasyon tipik antiferroelektrik iki kıvrımlı hysteresis eğrisi gösterir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 İki kıvrımlı antiferroelektrik hysteresis eğrisi (Hajnalka, 2004).

Ferroelektrik materyalde eşik enerjisiyle E_{th} , FE^+ ve FE^- arasında olmak üzere sadece bir geçiş mümkündür. Alan kapatıldığında polar ferroelektrik (FE) yapılar polar olmayan antiferroelektrik yapılara genellikle geri dönebilir. Bu nedenle uygulanan voltajın her yarım periyodunda bir pik akım cevabı görülür. Bununla beraber birkaç özel materyalde bu çevrilme AF yapıya dönmeksizin iki polar yapı arasında direkt çevrilme şeklinde de olabilir. Antiferroelektrik materyallerde ise iki geçiş vardır: Bir E_{th1} enerjisiyle $AF \rightarrow FE$ ve E_{th2} enerjisiyle $FE \rightarrow AF$ çevrilir (Şekil 4.3), bu da her yarım periyot için iki akım cevabının oluşmasına neden olur (Hajnalca, 2004).



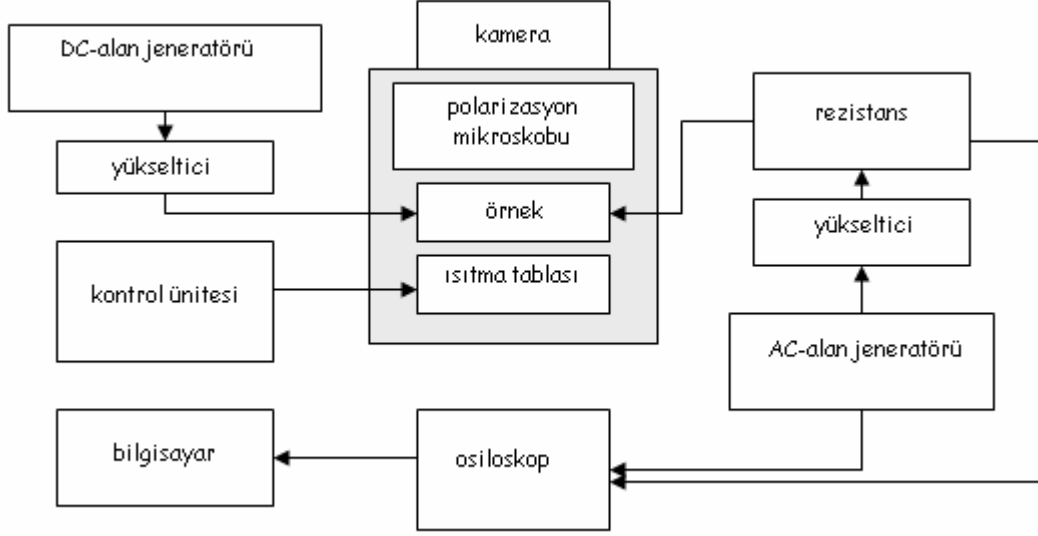
Şekil 4.3 Bent-core moleküllerin FE ve AF çevrilmeleri (yandan görünüş) (Keith vd., 2007).

4.2.2.1 Örnek Hazırlanması

Sıvı kristal bileşiğin ticari olarak satın alınabilen hücreler içerisine isotropik yapıda kapiler kuvvetler kullanılarak doldurulmasıyla hazırlanır. Bu hücreler belirli ölçüm alanında (1 cm^2 gibi) ve belirli mesafede (örneğin $5\text{-}10 \text{ }\mu\text{m}$ gibi), ITO kaplı iki cam plakadan ibarettir. Daha iyi düzenlenme için ek olarak poliimid ile kaplanmış olan hücrelerde kullanılabilir.

4.2.2.2 Deneysel Düzenğin Kurulumu

Bu düzenek, optik davranış ve akım cevabının aynı anda incelenmesine olanak sağlamaktadır (Şekil 4.4). Isıtma plakası yardımıyla mikroskopta ısıtma ve soğutma yapılır. İlk önce bir dalga oluşum jeneratörü yardımıyla dalga formu seçilir. Burada en basit form olarak üçgen dalga formu kullanılmaktadır. Ancak birçok yerde modifiye edilmiş üçgen dalga, dikdörtgen alan ve akım alanının kullanımı gerekli olabilir. Oluşturulan alan hücreye gitmeden önce yükseltici tarafından güçlendirilir (Hücre lehimli tel veya özel klemple bağlanır). Akım rezistansa geçer ve burada en az iki kanallı osiloskop yardımıyla saptanır. Osiloskop ek olarak akım cevap eğrilerinin oluşturulup kaydedilmesine olanak sağlar.



Şekil 4.4 Elektrooptik özelliğin incelenmesi için kullanılan düzenek.

4.2.2.3 Elektrooptik İncelemelerde Kullanılan Cihazlar

Elektrooptik davranışların belirlenebilmesi için kurulan düzenekte, ‘TDS 2014 Tektronix osiloskop’, ‘33220 A Agilent Fonksiyon Jeneratörü (AC/DC)’, ‘Typ 1425 FLC Elektronik’ rezistans, ‘Nikon Optiphot Polarizasyon mikroskobu’, ‘Nikon Coolpix 995’ dijital kamera, ‘Mettler FP 90’ ısıtma plakası kullanılmıştır.

4.2.3 X-Ray Kırınımı

X-Ray kırınımı sıvı kristal fazların yapılarını belirlemede kullanılan en önemli yollardan biridir. Bu teknik sıvı kristal fazların belirlenmesinde ve birçok sıvı kristal faz geçişinin kantitatif çalışmasında anahtar rolü oynamaktadır.

X-Ray kırınımın temeli Bragg kuralıdır. Bu kurala göre, X-ışınları bir kristal yapının d uzaklığı ile birbirinden ayrılmış komşu atomik düzlemleri tarafından yansır. Bu yansıma atomik düzlemler arasındaki yol farkı dalga boyunun tam katı olduğunda gerçekleşir.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad \text{Bragg bağıntısı}$$

Burada n bir tamsayıdır ve yansımanın mertebesini gösterir. Yansıyan ışın gelen ışın ile 2θ açı yapar. Bragg koşuluna uygun açı sağlanarak düzlemler düzenlendiğinde (örneğin dış alanın etkisi altında) sadece X-ray yansıma gösterir. Diğer açılarda yansıma yoktur, bu

nedenle bu durum X-ray kırınımı olarak adlandırılır. X-ray deneylerinde amaçlardan biri Bragg açısını saptamaktır. Bu açı düzlemler arası mesafeye ve kristal örgü yapısına bağlıdır.

Bir X-ray kırınım deneyi sadece düzlemler arasındaki mesafe hakkında bilgi sağlamaz, göreceli yönelme ve farklı düzlem serilerinin uzaysal olarak yönelimlerinin dağılımları hakkında da bilgi sağlar.

Banana mesofazların kırınım modelleri aslında kalamitik sıvı kristallerinkinden çok farklı değildir. Bu nedenle banana bileşiklerin SmCP ve SmC fazlarının modelleri arasında bir fark anlaşılmaz. Ancak asıl fark banana mesofazların kırınım modelleri arasında görülmektedir (Hajnalka, 2004).

Düzenlenmiş örneklerin iki boyutlu X-ray kırınım modelleri mesomorfik sıcaklık aralıklarında farklı yayılma maksimumu göstermektedirler. Bu yansımaların yayılma karakteri mesofazların sıvı kristal özelliklerini ortaya koymaktadır. Bu yayılma maksimumu aromatik/alifatik kısımların mesafelerine göre 2D kırınım örneklerinde hilal benzeri halkalar oluşturmaktadır. Bu yayılan halkalarda ekvator ve meridyenlere ayrılmıştır (Keith vd., 2007). Son zamanlarda bu alanda yapılan çalışmalar moleküllerin eğiminin ve bükülmesinin de saçılma yayılmasında önemli olduğunu göstermiştir (Eremin, 2003). Siloksan substitue bileşiklerde ise, bu ünitelerin düzenlenme sırasında ayrı alt tabakalar oluşturmamasından dolayı bu saçılmanın halkasal şekli büyük oranda bozduğu anlaşılmıştır (Keith vd., 2007).

4.2.3.1 X-Ray Kırınım Deneylerinde Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada bazı sıvı kristal bileşiklerin moleküler düzenlenmesi ile ilgili daha ayrıntılı bilgi alabilmek amacıyla X-ray ölçümleri yapılmıştır. Bütün X-ray incelemeleri Cu K α ışıma kullanılarak yapılmıştır (ışın Guinier cihazı için quartz monokromatör ile ve detektör alanı için bir Ni filtre tarafından tek dalga boyuna getirilmiştir). Toz örneklerin kapiler tüpler (çap:1mm) içerisine yerleştirilmesiyle Guinier goniometresi (HUBER Diffraktionstechnik, Germany) kullanılarak kırınım modelleri alınmış ve bir Guinier film kamera kullanılarak bu modeller kaydedilmiştir. Düzenlenmiş örneklerin X-ray modelleri bir alan detektör ile (HI-STAR, Siemens) saptanmıştır.

X-ray kırınım sonuçları ile ilgili daha detaylı bilgi sonuçlar ve tartışma kısmında sunulmuştur.

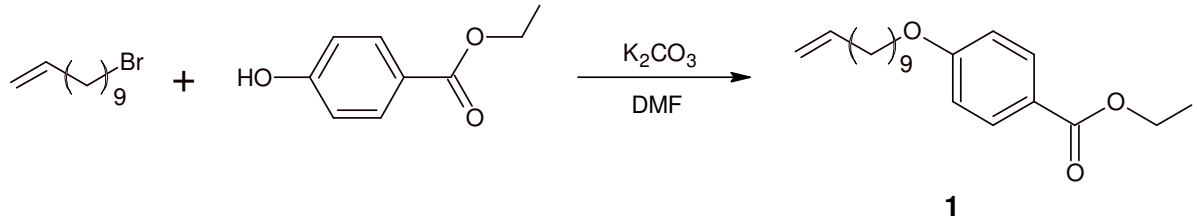
5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 SENTEZ ve KARAKTERİZASYON

5.1.1 Kalamitik Ünitelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

5.1.1.1 4-(10-Undekeniloksi)etilbenzoat Bileşiğinin Sentezi

4-(10-Undekeniloksi)etilbenzoat (1) (Kozmik vd., 2006) ($C_{20}H_{30}O_3$; 318.4 g/mol):

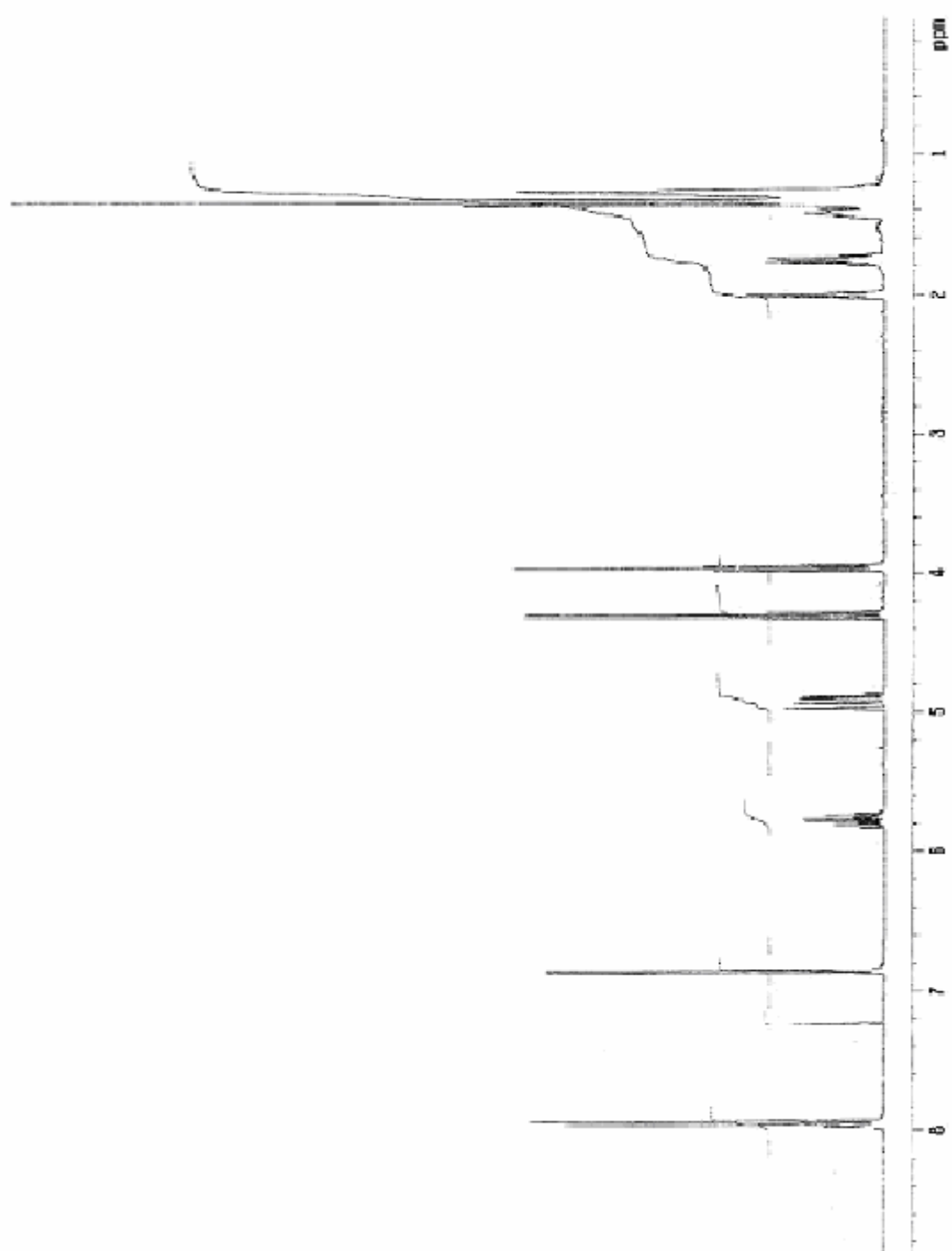


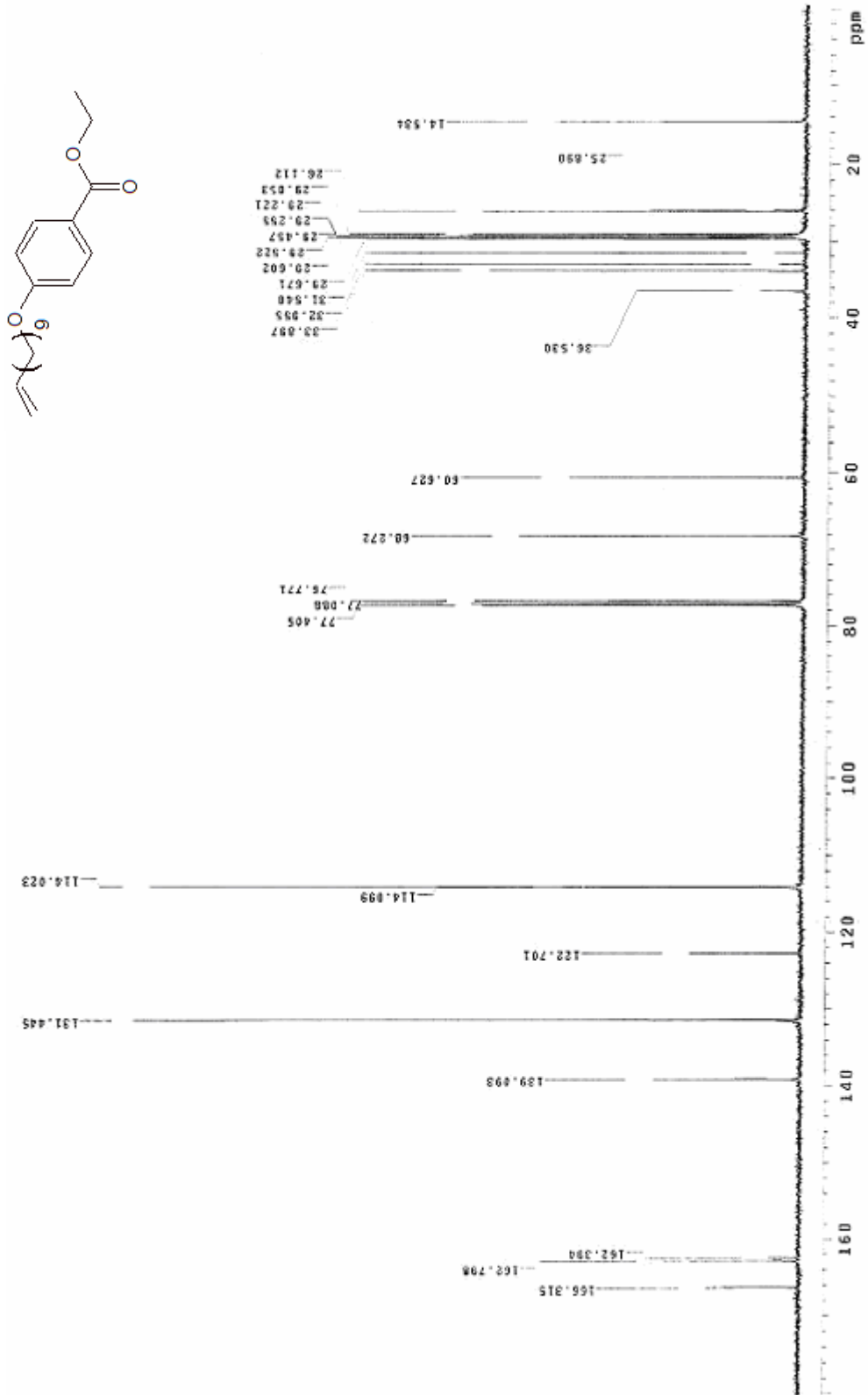
Reaktifler: 14.03 g (60 mmol) 11-Bromo-1-undeken
 8.31 g (50 mmol) 4-Hidroksietilbenzoat
 6.91 g (50 mmol) Potasyum karbonat
 150 ml DMF

4-(10-Undekeniloksi)etilbenzoat (**1**) bileşiğinin sentezi için, 11-Bromo-1-undeken (60 mmol), 4-hidroksietilbenzoat (50 mmol) ve potasyum karbonat (50 mmol) karıştırılıp 150 ml DMF’de çözülerek karışım 6 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulan reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülüp, kloroform ile yıkanır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve $MgSO_4$ ile kurutulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1)).

4-(10-Undekeniloksi)etilbenzoat (**1**) bileşiğinin yapısı 1H -NMR ve ^{13}C -NMR gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.1-Şekil 5.2).

Verim: 18.3 g (% 95), sarı-yağımsı madde. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.94 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.86 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.83-5.73 (m; 1H, $CH_2=CH$), 4.99-4.88 (m; 2H, $CH_2=CH$), 4.31 (q, $J \approx 7.1$ Hz; $COOCH_2$), 3.96 (t, $J \approx 6.4$ Hz; OCH_2), 2.03-1.98 (m; 2H, $CH_2=CH-CH_2$), 1.79-1.72 (m; 2H, $-OCH_2CH_2$), 1.34 (t, $J \approx 7.1$ Hz, OCH_2CH_3), 1.44-1.20 (m; 12H, 6 CH_2). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 166.31 (s; COO), 162.60, 122.70 (2s; Ar-C), 139.09 (d; $CH=CH_2$), 131.44, 114.02 (2d; Ar-CH), 114.10 (t; $CH=CH_2$), 68.27, 60.63 (2t; 2 OCH_2), 33.90, 29.60, 29.52, 29.46, 29.25, 29.22, 29.05, 26.11 (8t; 8 CH_2), 14.53 (q; CH_3).

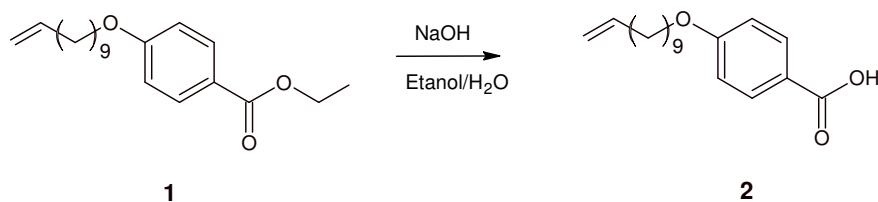




Şekil 5.2 Bileşik 1'in ¹³C-NMR spektrumu.

5.1.1.2 4-(10-Undekeniloksi)benzoik asit Bileşiğinin Sentezi

4-(10-Undekeniloksi)benzoik asit (2) (Kozmik vd., 2006) ($C_{18}H_{26}O_3$; 290.4 g/mol):



Reaktifler: 15.92 g (50 mmol) 4-(10-Undekeniloksi)etilbenzoat (**1**)
 20 ml (5N) NaOH
 40 ml Etanol

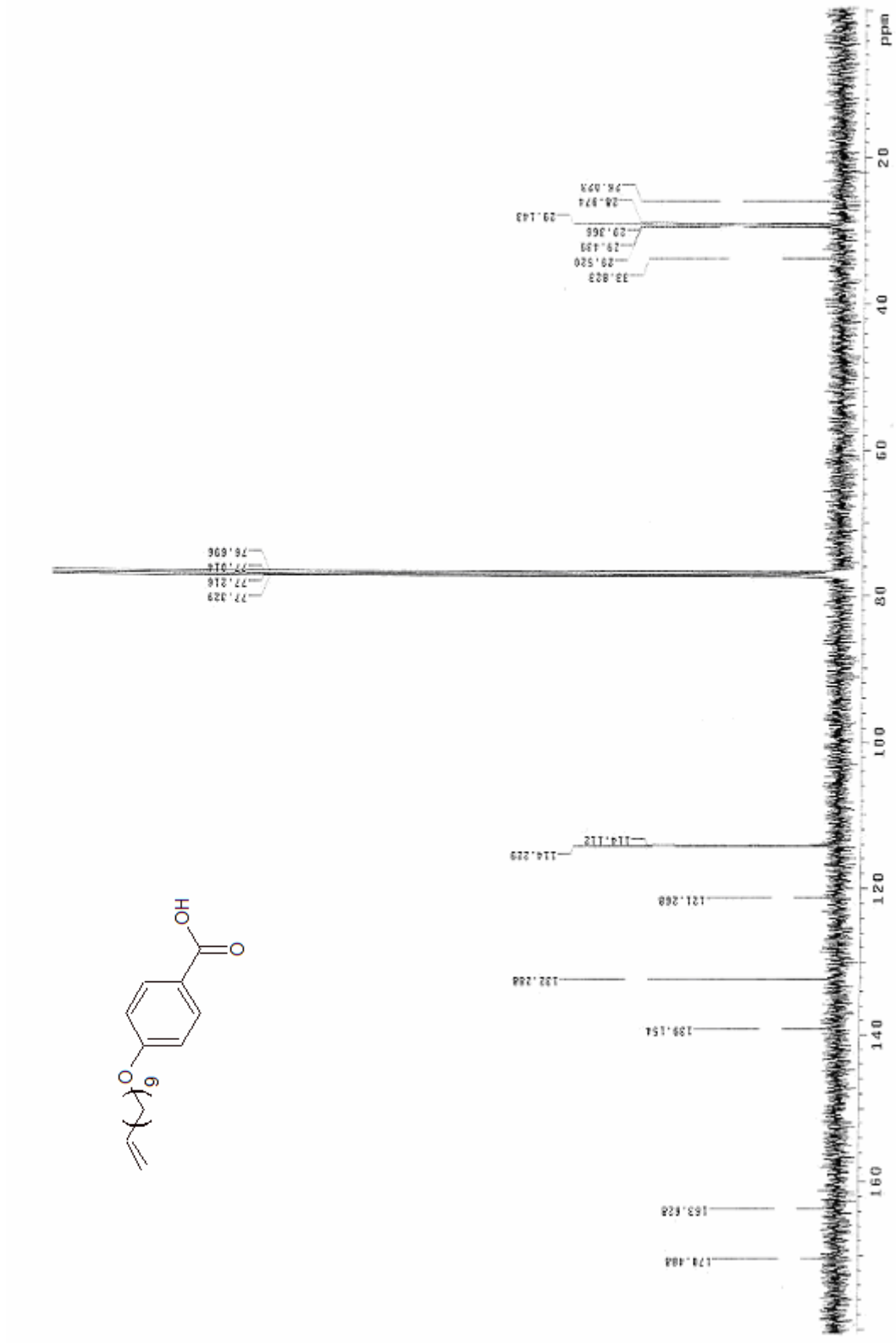
4-(10-Undekeniloksi)benzoik asit (**2**) bileşiğinin sentezi için, 50 mmol 4-(10-undekeniloksi)etilbenzoat (**1**), 5N NaOH (20 ml) ve 40 ml etanolde çözülür. Azot atmosferinde ve geri soğutucu altında 1 saat kaynatılır. Sıcak çözelti 200 ml suya dökülerek 1N HCl ile pH'ı 1 olarak ayarlanır. Oluşan ham ürün süzildükten sonra etanolden kristallendirilir.

4-(10-Undekeniloksi)benzoik asit (**2**) bileşiğinin yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.3-Şekil 5.5).

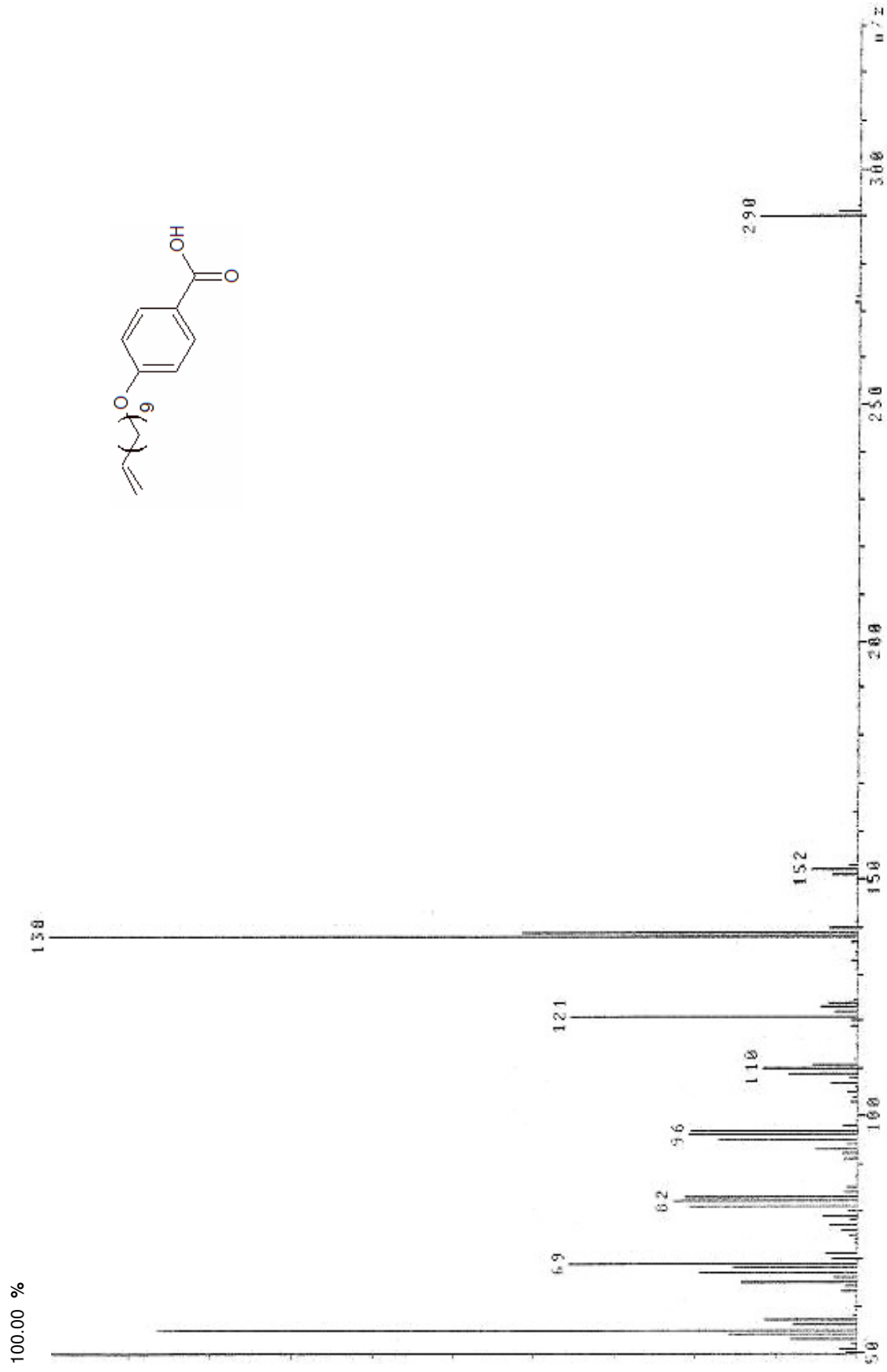
Verim: 10.5 g (% 72), beyaz iğne kristal. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.03 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.85-5.74 (m; 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.00-4.90 (m; 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 4.00 (t, $J \approx 6.4$ Hz; OCH_2), 2.05-2.00 (m; 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$), 1.82-1.75 (m; 2H, OCH_2-CH_2), 1.48-1.24 (m; 12H, 6 CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 170.49 (s; COOH), 163.63, 121.27 (2s; 2 Ar-C), 139.15 (d; $\text{CH}_2=\text{CH}$), 132.29, 114.11 (2d; 4 Ar-CH), 114.23 (t; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 68.15 (t; OCH_2), 33.82, 29.52, 29.44, 29.37, 29.14, 28.97, 26.02 (7t; 8 CH_2). **MS (EI):** m/z (%) = 290 (13) [M^+], 138 (100) [$\text{M}^+-\text{C}_{11}\text{H}_{21}$], 121 (36) [$\text{M}^+-\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}$].



Şekil 5.3 Bileşik 2'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.4 Bileşik 2'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.

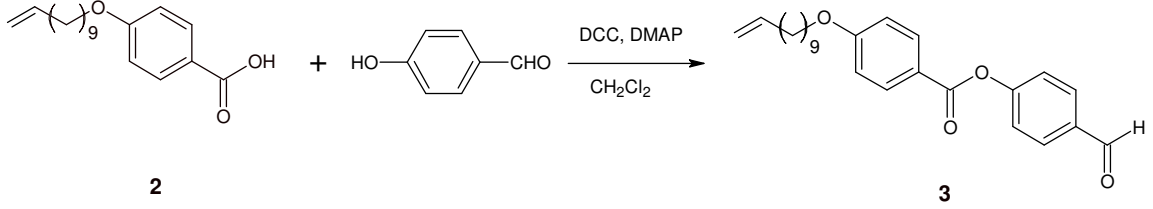


Şekil 5.5 Bileşik 2'nin MS spektrumu.

5.1.1.3 4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiğinin Sentezi

4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3) (Kozmik vd., 2006)

(C₂₅H₃₀O₄; 394.5 g/mol)



Reaktifler: 4.18 g (14.4 mmol) 4-(10-undekeniloksi)benzoik asit (**2**)

1.93 g (15.8 mmol) 4-Hidroksibenzaldehid

3.71 g (18 mmol) DCC

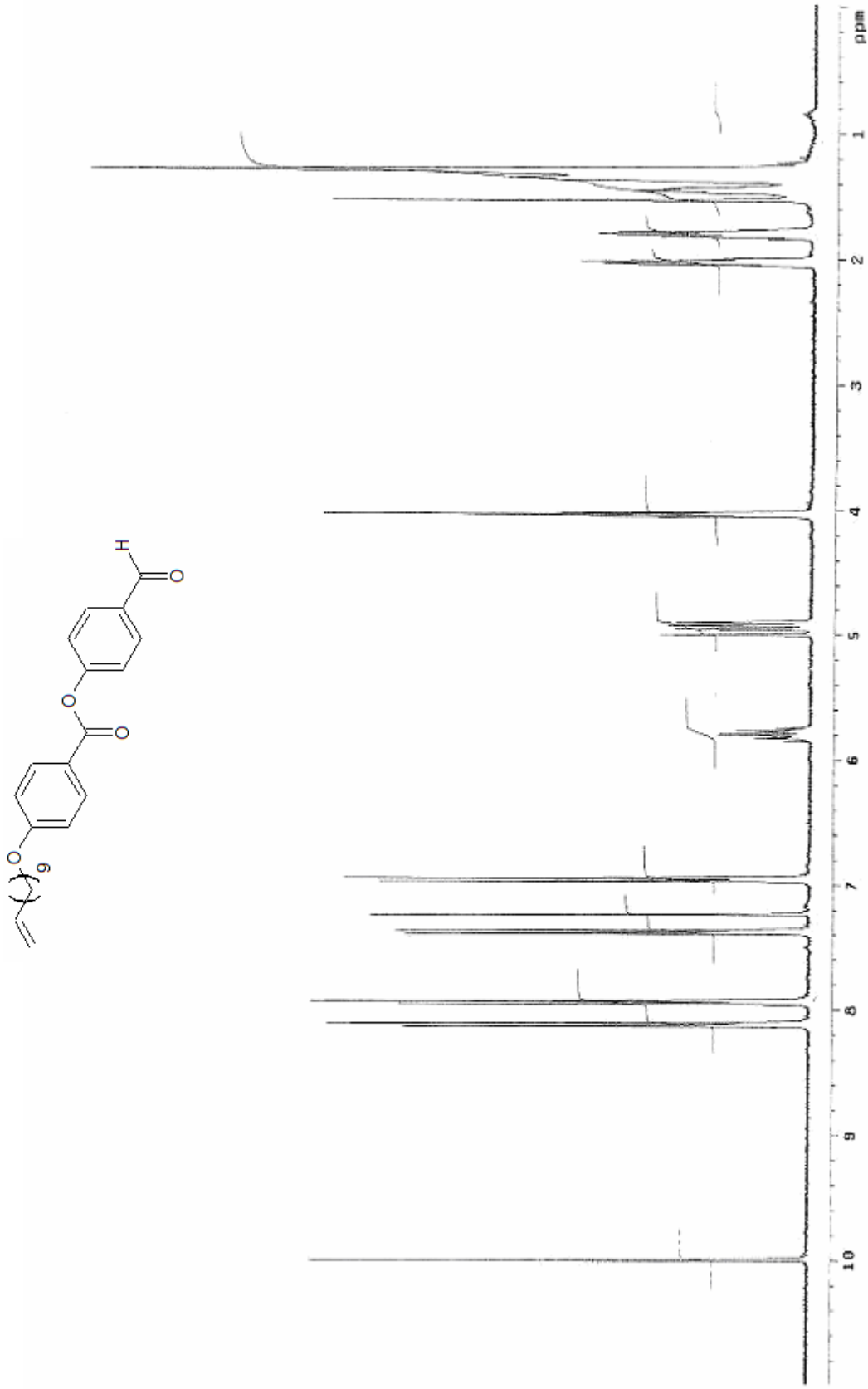
0.16 g (1.34 mmol) DMAP

120 ml CH₂Cl₂

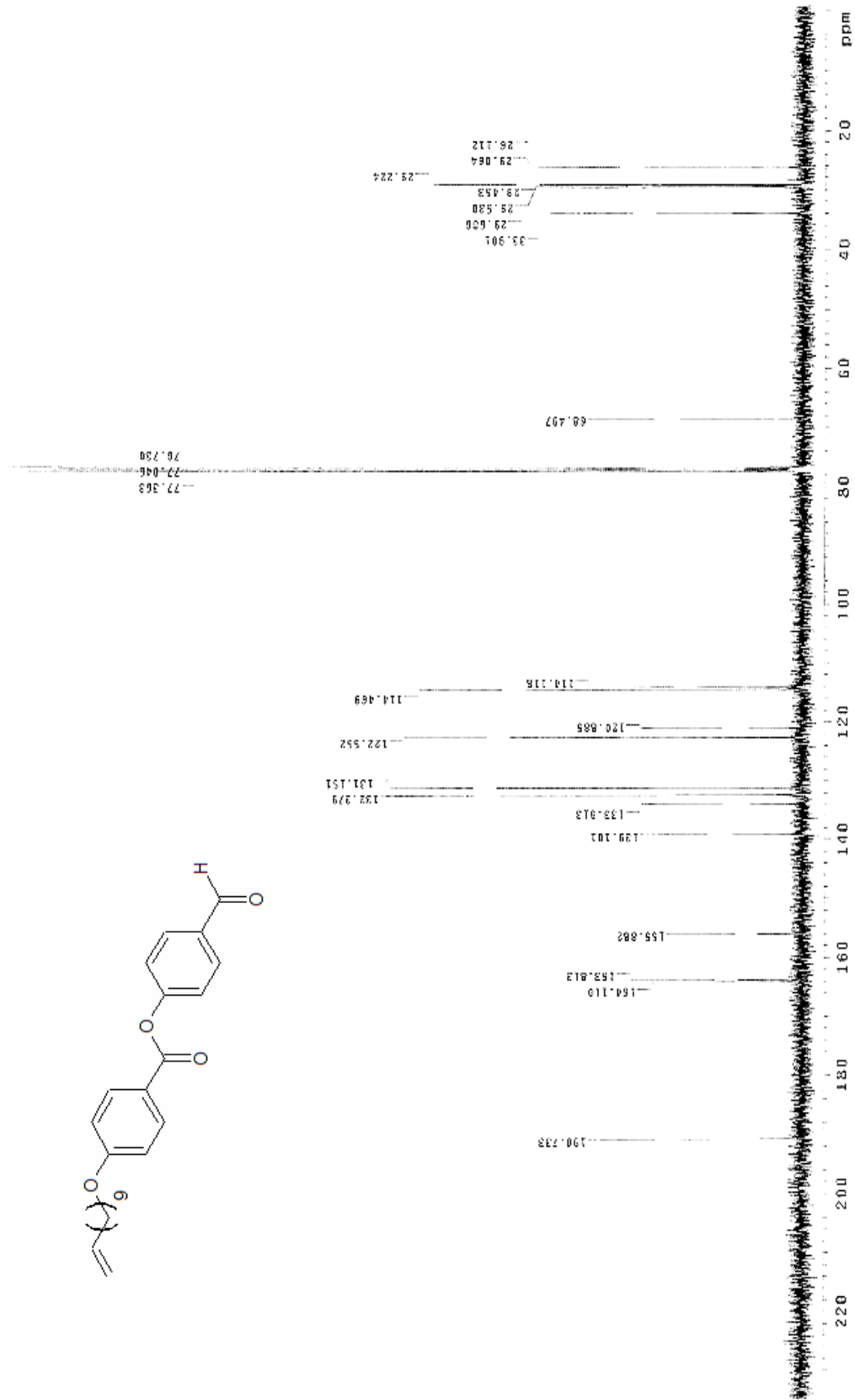
4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3**) bileşiğinin sentezi için, 14.4 mmol 4-(10-undekeniloksi)benzoik asit (**2**), 120 ml CH₂Cl₂'de çözülerek üzerine 4-hidroksibenzaldehid (15.8 mmol), DCC (18 mmol) ve DMAP (1.34 mmol) ilave edilir, azot atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün etanolden kristallendirilir.

4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3**) bileşiğinin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.6-Şekil 5.8).

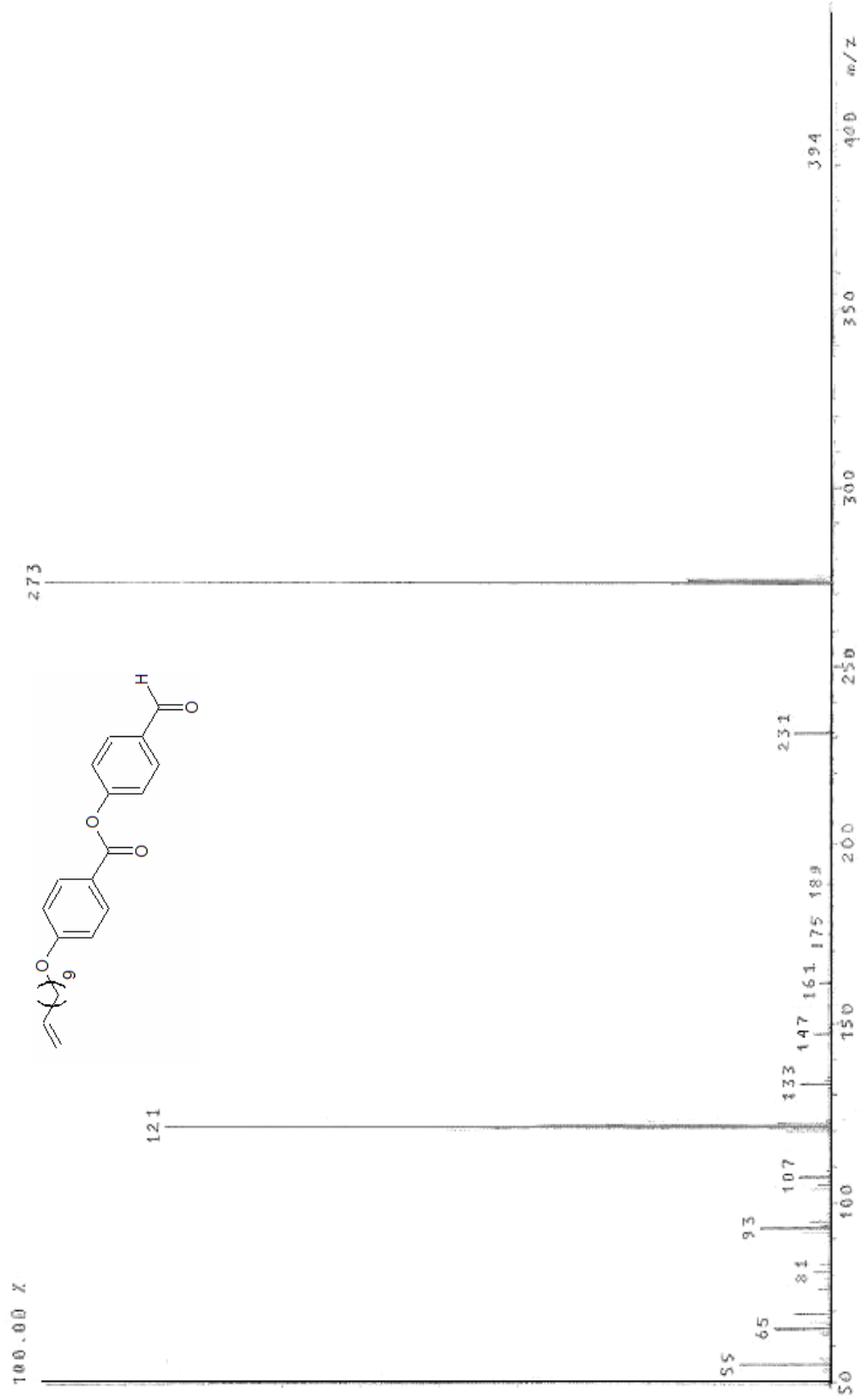
Verim: 4.73 g (% 83), beyaz pamuksu. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.90-5.70 (m; CH₂=CH), 5.03-4.88 (m; 2H, CH₂=CH), 4.03 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; OCH₂), 2.07-1.98 (m; 2H, CH₂=CH-CH₂), 1.87-1.74 (m; 2H, OCH₂-CH₂), 1.54-1.24 (m; 12H, 6 CH₂). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 190.73 (s; CHO), 164.11 (s; COO), 163.81, 155.88, 133.91, 120.88 (4s; 4 Ar-C), 139.10 (d; CH₂=CH), 132.38, 131.15, 122.55, 114.47 (4d; 8 Ar-CH), 114.12 (d; CH₂=CH), 68.50 (t; OCH₂), 33.90, 29.61, 29.53, 29.45, 29.22, 29.06, 26.11 (7t; 8 CH₂). **MS (EI):** *m/z* (%) = 394 (2) [M⁺], 273 (100) [M⁺-C₇H₅O₂], 121 (85) [M⁺-C₁₈H₂₅O₂].



Şekil 5.6 Bileşik **3**'ün ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.7 Bileşik 3'nin ¹³C-NMR spektrumu.

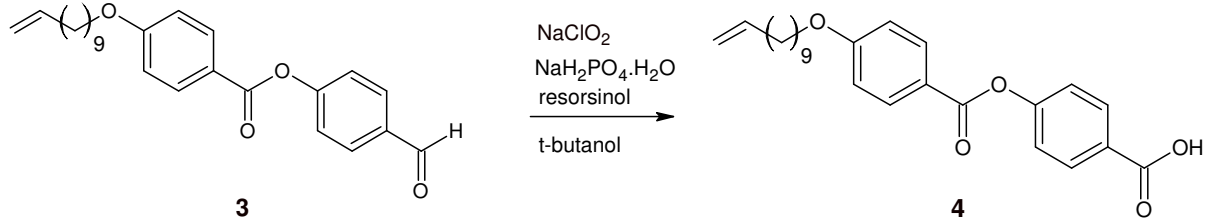


Şekil 5.8 Bileşik 3'ün MS spektrumu.

5.1.1.4 4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid Bileşığının Sentezi

4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4**) (Kozmik vd., 2006)

(C₂₅H₃₀O₅; 410.5 g/mol):

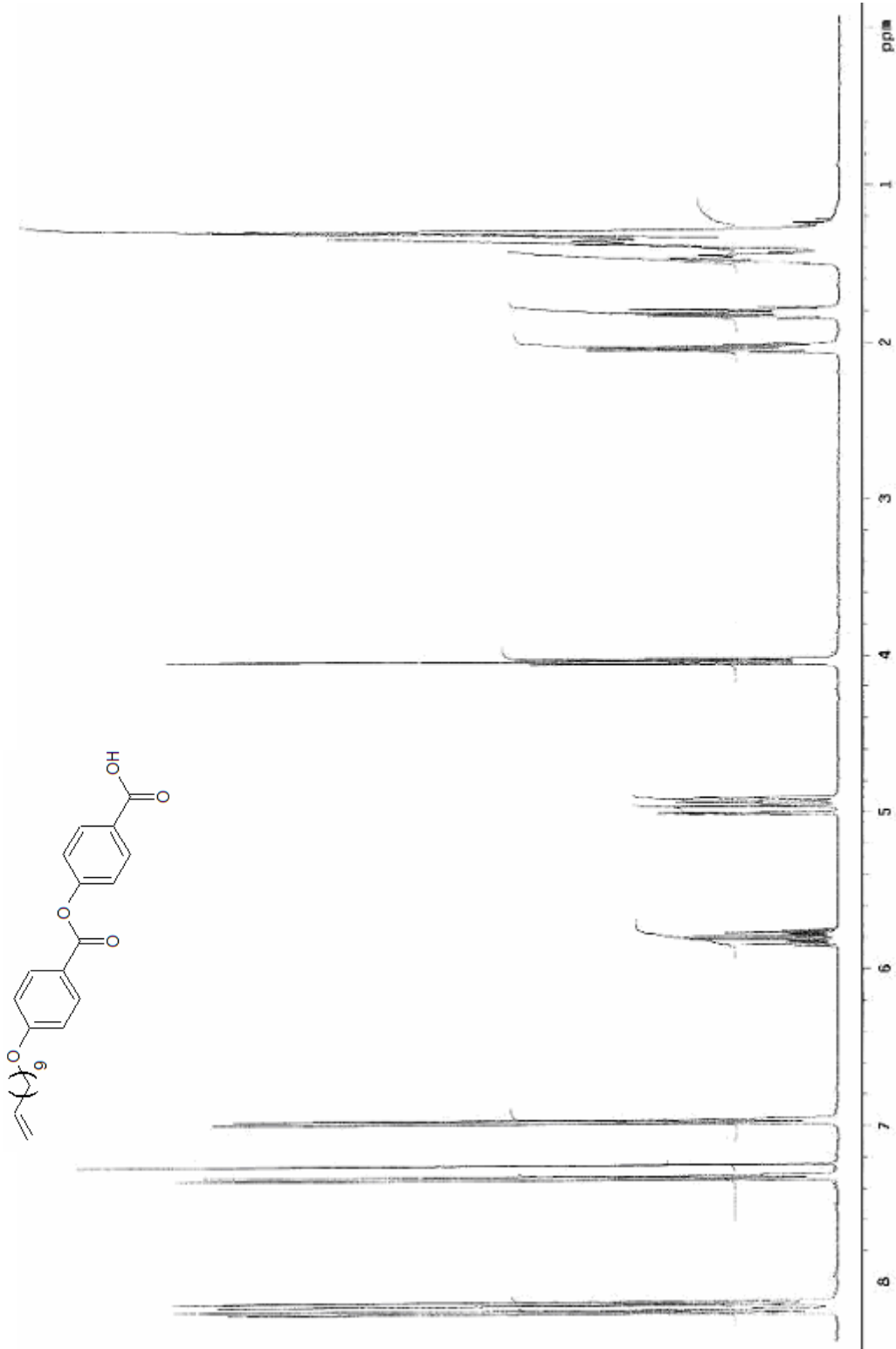


Reaktifler: 4.34 g (11 mmol) 4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3**)
 1.56 g (14.2 mmol) Resorsinol
 5.75 g (63.58 mmol) Sodyum klorit
 4.56 g (33.04 mmol) Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat
 210 ml *tert*-Butil alkol
 60 ml H₂O

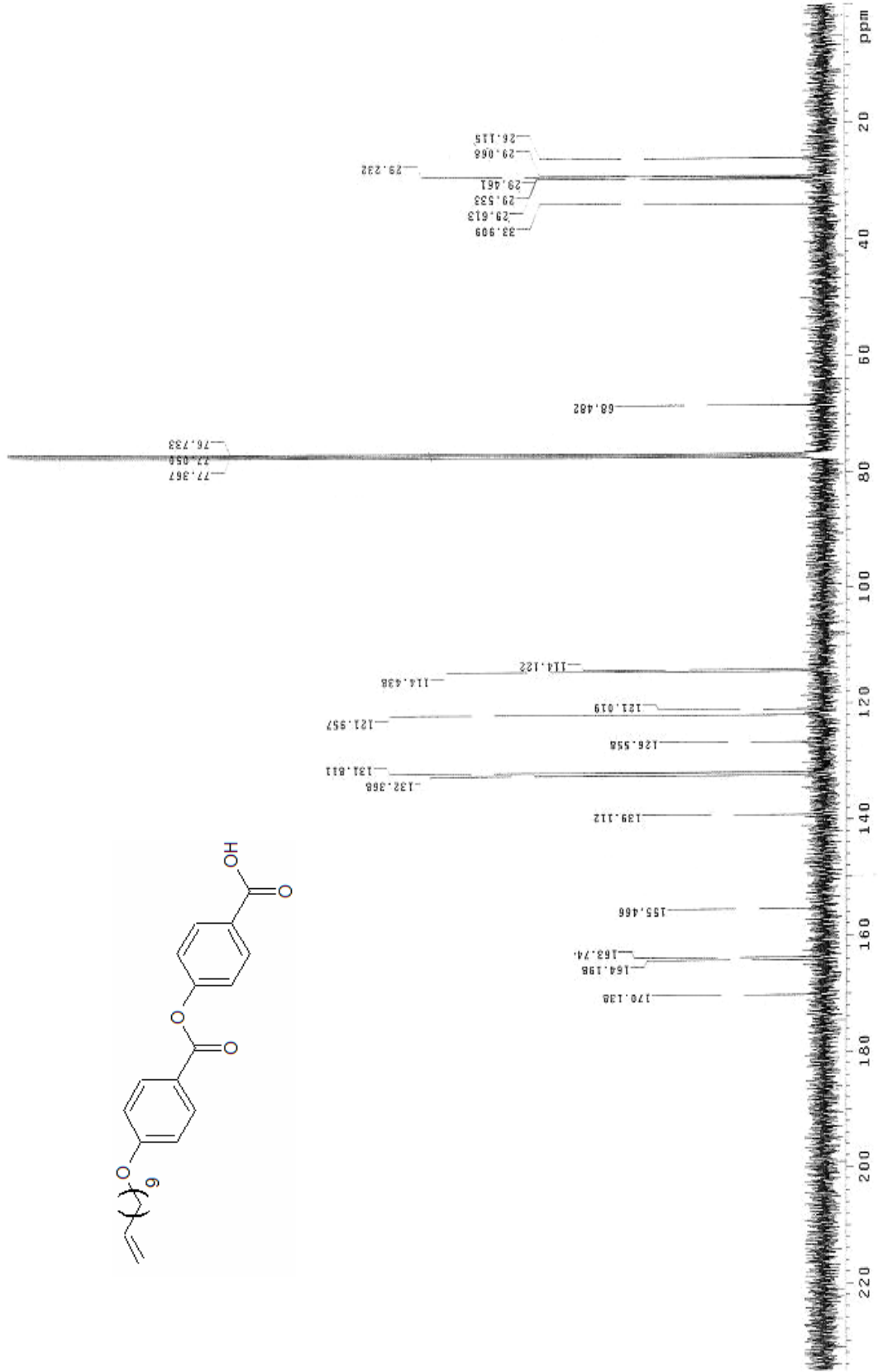
4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3**) (11 mmol) ve resorsinol (14.2 mmol), *tert*-BuOH'de (210 ml) çözülür. 60 mL suda çözülerek hazırlanan NaClO₂ (63.58 mmol) ve NaH₂PO₄·H₂O (33.04 mmol) çözeltisi 10 dakikadan daha uzun bir zamanda *tert*-BuOH çözeltisine damla damla ilave edilir. Açık sarı reaksiyon karışımı, azot atmosferinde oda sıcaklığında bir gece karıştırılır. Uçucu komponentler vakum altında alınır ve kalıntı 250 ml suda çözülür. Çözeltinin pH'ı 1M HCl eklenerek 3'e getirilir. Beyaz kısım izole edilir, su ve hekzan ile yıkanır. Daha sonra açık havada kurutulur.

4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**4**) bileşığının yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.9-Şekil 5.11).

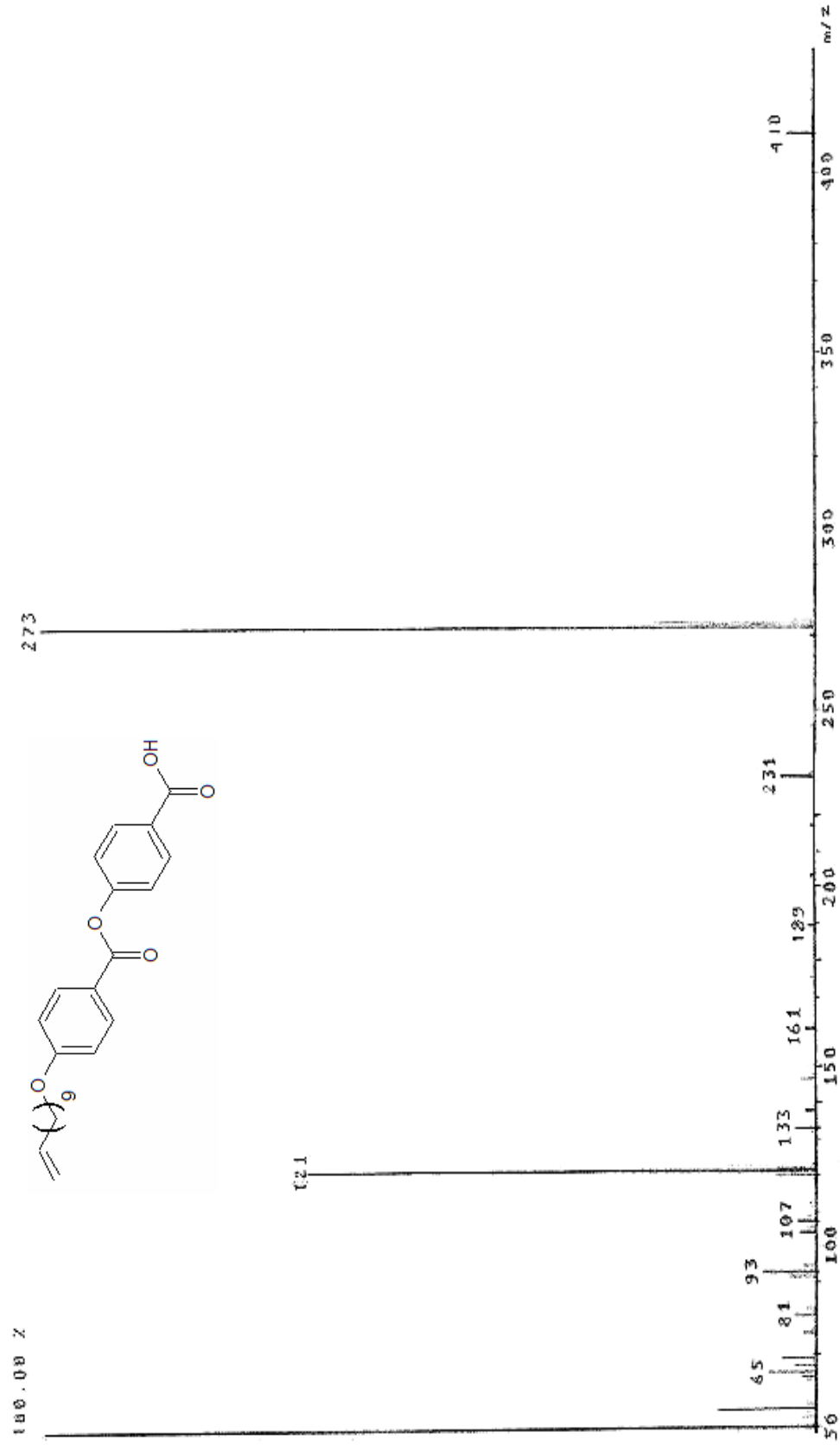
Verim: 3.7 g (% 81), beyaz kristal. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 5.83-5.75 (m; CH₂=CH), 5.00-4.91 (m; 2H, CH₂=CH), 4.03 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; OCH₂), 2.06-2.01 (m; 2H, CH₂=CH-CH₂), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH₂-CH₂), 1.48-1.26 (m; 12H, 6CH₂). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.14 (s; COOH), 164.20 (s; -COO), 163.74, 155.47, 126.56, 121.02 (4s; 4 Ar-C), 139.11 (d; CH₂=CH), 132.37, 131.81, 121.96, 114.44 (4d; 8 Ar-CH), 114.12 (t; CH=CH₂), 68.48 (t; OCH₂), 33.91, 29.61, 29.53, 29.46, 29.23, 29.07, 26.11 (7t; 8 CH₂). **MS (EI):** m/z (%) = 410 (4) [M⁺], 273 (100) [M⁺-C₇H₅O₃], 121 (65) [M⁺-C₁₈H₂₅O₃].



Şekil 5.9 Bileşik 4'ün ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.10 Bileşik 4'ün ¹³C-NMR spektrumu.

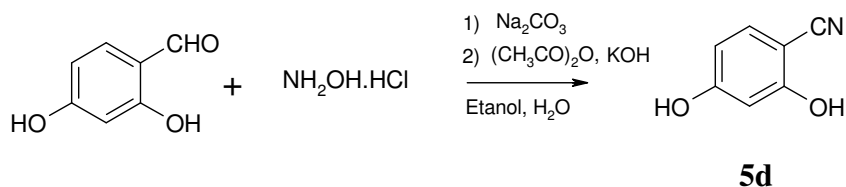


Şekil 5.11 Bileşik 4'ün MS spektrumu.

5.1.2 Resorsinol Türevinin Sentezi

5.1.2.1 2,4-Dihidroksibenzonitril Bileşiğinin Sentezi

2,4-Dihidroksibenzonitril (5d) (Pelzl vd., 2001) ($C_7H_5NO_2$; 135.1 g/mol):

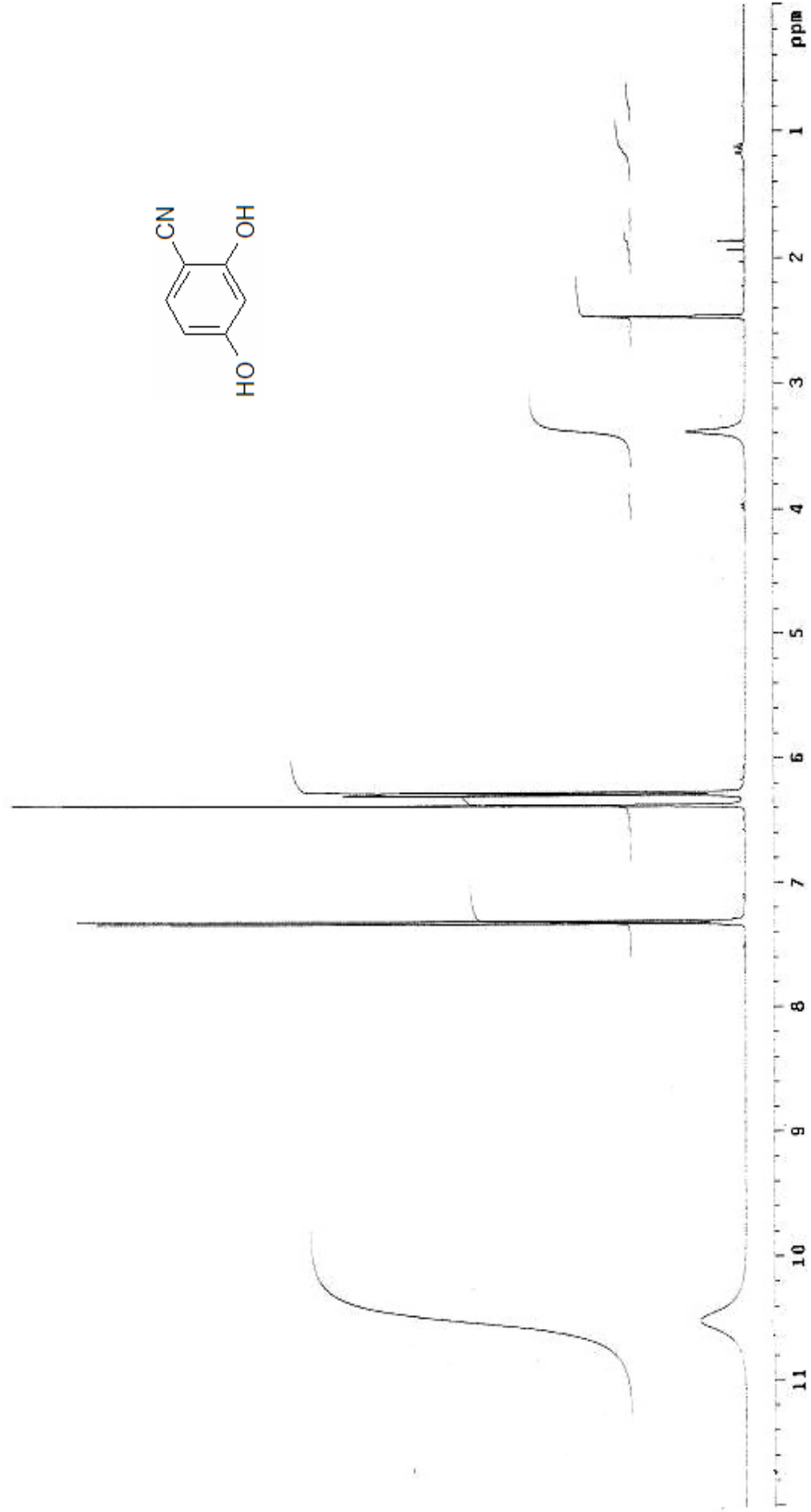


Reaktifler:	5.62 g (40 mmol)	2,4-Dihidroksibenzaldehid
	4.17 g (60 mmol)	$NH_2OH.HCl$
	2.12 g (20 mmol)	Sodyum karbonat
	1.5 g (26.7 mmol)	KOH
	12 ml	Asetik anhidrit
	15 ml	Etanol
	27 ml	H_2O

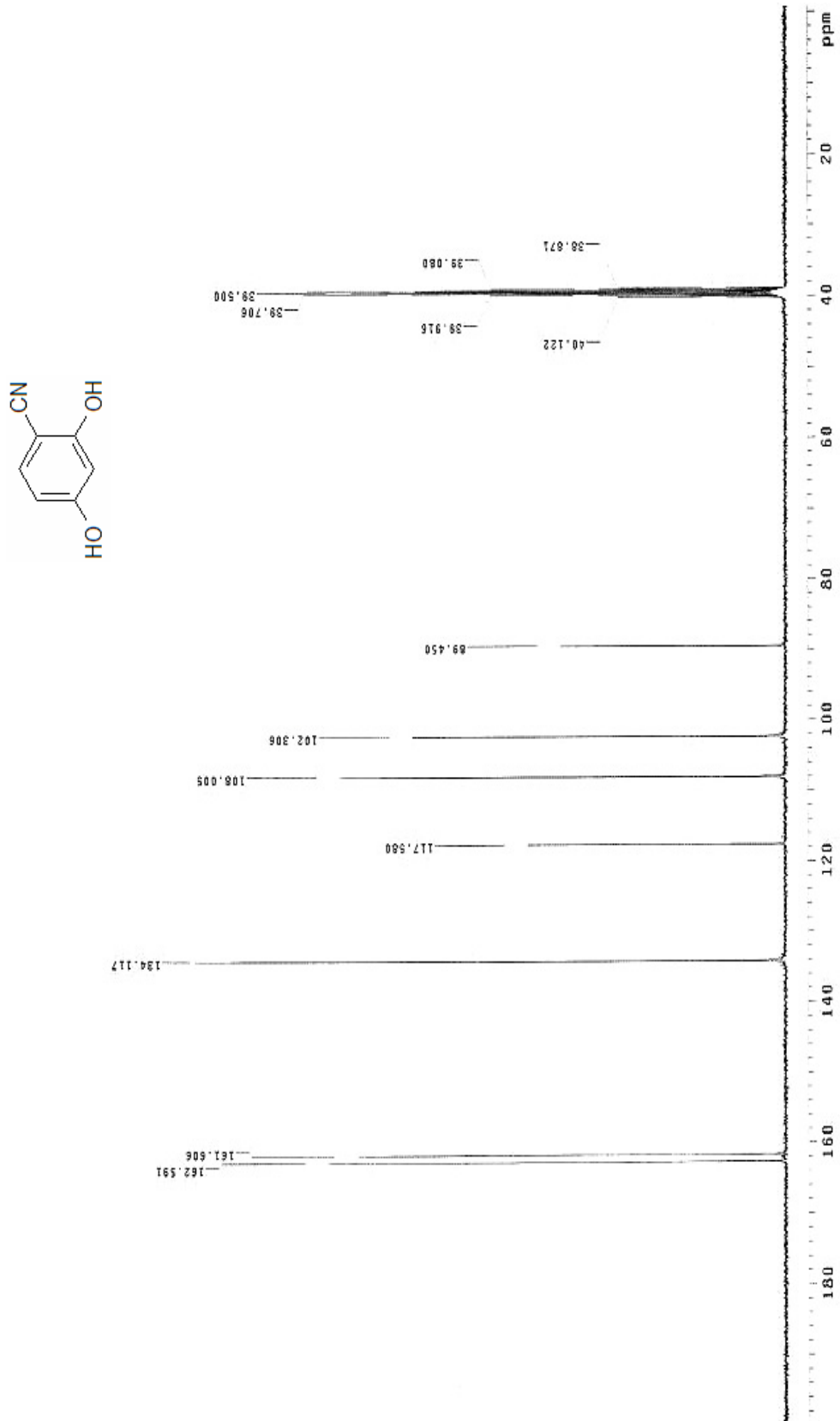
2,4-Dihidroksibenzaldehidin 15 ml etanoldeki çözeltisine, $NH_2OH.HCl$ 'ün 5 ml suda çözülmüş sulu konsantre çözeltisi yavaşça karıştırılıp üzerine Na_2CO_3 'ün 10 ml sudaki çözeltisi damla damla eklenir. Reaksiyon karışımında çökme olur ve daha sonra bu kısım süzülür ve sudan kristallendirilir, iğnemsiz krem renkli 2,4-dihidroksibenzaldoksime kristalleri (% 81) oluşur. 2,4-dihidroksibenzaldoksime 12 ml asetik anhidrit içerisinde çözülerek 3 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Daha sonra çözücüsü uçurulur ve etanolden kristallendirilir. Bej rengi asetillenmiş ara ürüne ait (% 79) kristaller elde edilir. Elde edilen bu ürün sulu KOH çözeltisiyle (26.7 mmol KOH, 7 ml su) karıştırılır. Üç gün oda sıcaklığında karıştırılır ve pH= 2 olana kadar H_2SO_4 (% 20'lik) eklenir. Oluşan sarı çökelti etilasetat ile ekstrakte edilir ve $MgSO_4$ üzerinden kurutulur. Kolon kromatografisi ile saflaştırma yapılır (silikajel-60, EA:H / 20:1).

2,4-Dihidroksibenzonitril bileşiğinin (**5d**) yapısı ^1H-NMR ve $^{13}C-NMR$ spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.12-Şekil 5.13).

Verim: 1.08 g (% 90), açık turuncu. ^1H-NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) = 10.51 (s, OH), 7.31 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 1 Ar-H), 6.37 (d, $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H), 6.28 (dd, $J \approx 8.5$ Hz, $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H). $^{13}C-NMR$ (125 MHz, DMSO): δ (ppm) = 162.59, 161.61, 89.45 (3s; 3 Ar-C), 134.12, 108.00, 102.31 (3d; 3 Ar-CH), 117.58 (s, CN).

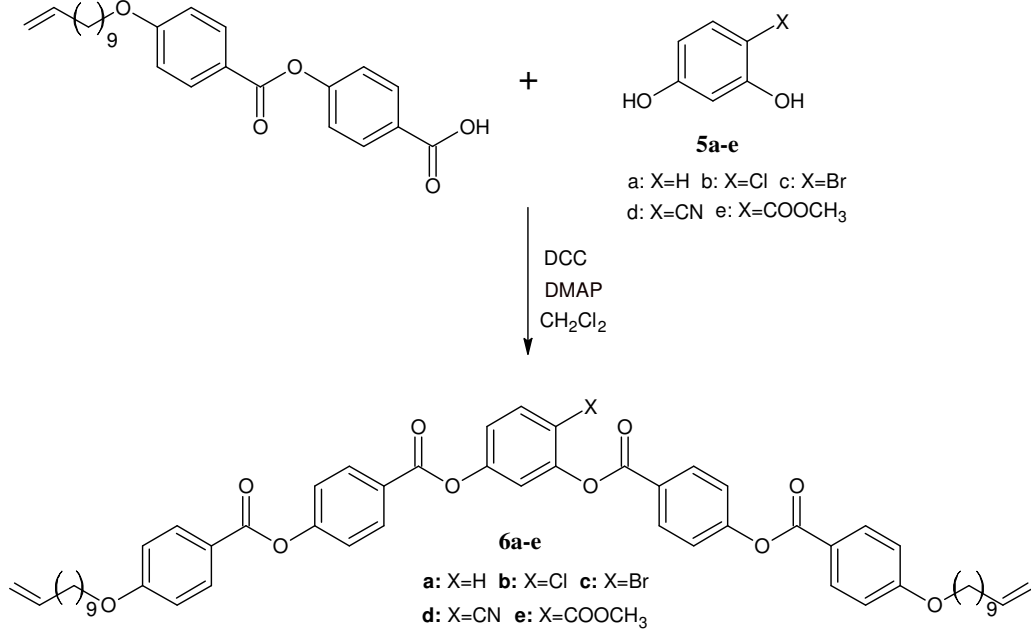


Şekil 5.12 Bileşik **5d**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.13 Bileşik **5d**'nin ¹³C-NMR spektrumu.

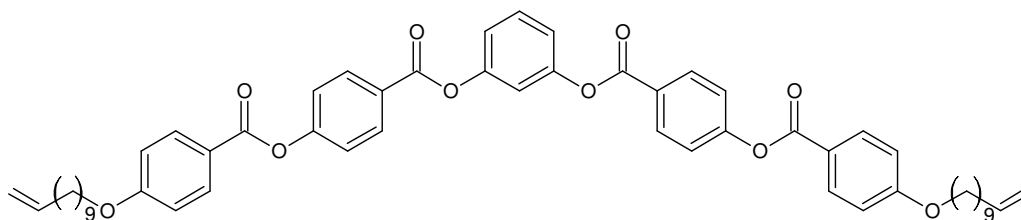
5.1.3 Alkenik Uçlu ‘Bent-Core’ Bileşiklerinin Sentezi



‘Bent-core’ bileşikleri **6a-e**’nin eldesi için, 4 mmol 4-[4-(10- undekeniloksi)benzoiloksi]-benzoik asid (**4**) ve ilgili resorsinol bileşiği **5a-e** (2 mmol) 60 ml CH_2Cl_2 çözülerek katalitik miktarda DMAP (50 mg) eklenir. Reaksiyon karışımına 10 ml CH_2Cl_2 içinde çözünmüş DCC (3 mmol) eklenerek 24 saat azot atmosferinde ve oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilerek tayin edilir. Çöken kısım süzülerek CH_2Cl_2 ile yıkanır ve çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel-60, Petrol eteri: CH_2Cl_2 / 4:6).

5.1.3.1 1,3-Bis[4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6a)

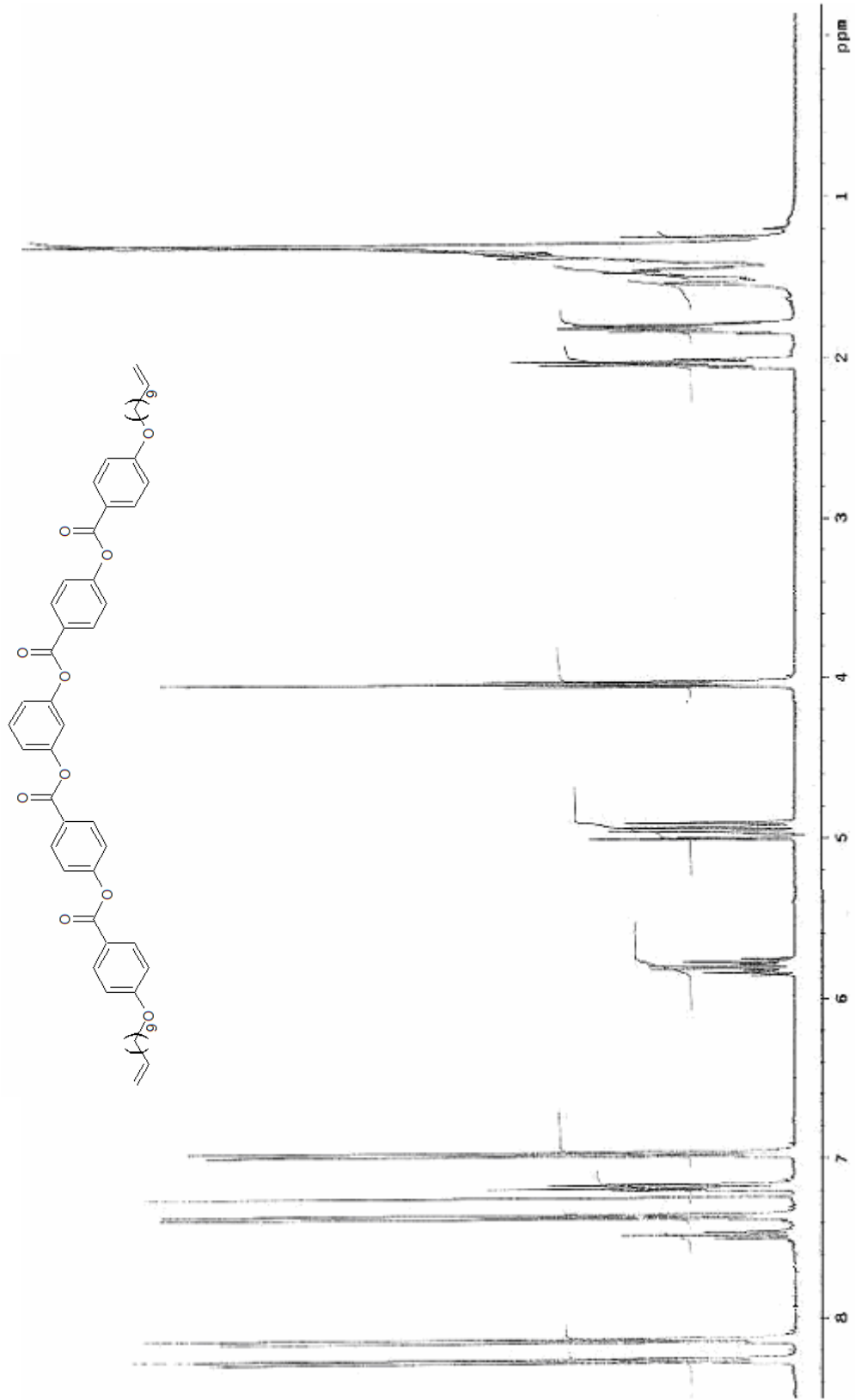
(Fodor-Csorba vd., 2002) ($C_{56}H_{62}O_{10}$; 895.1 g/mol):



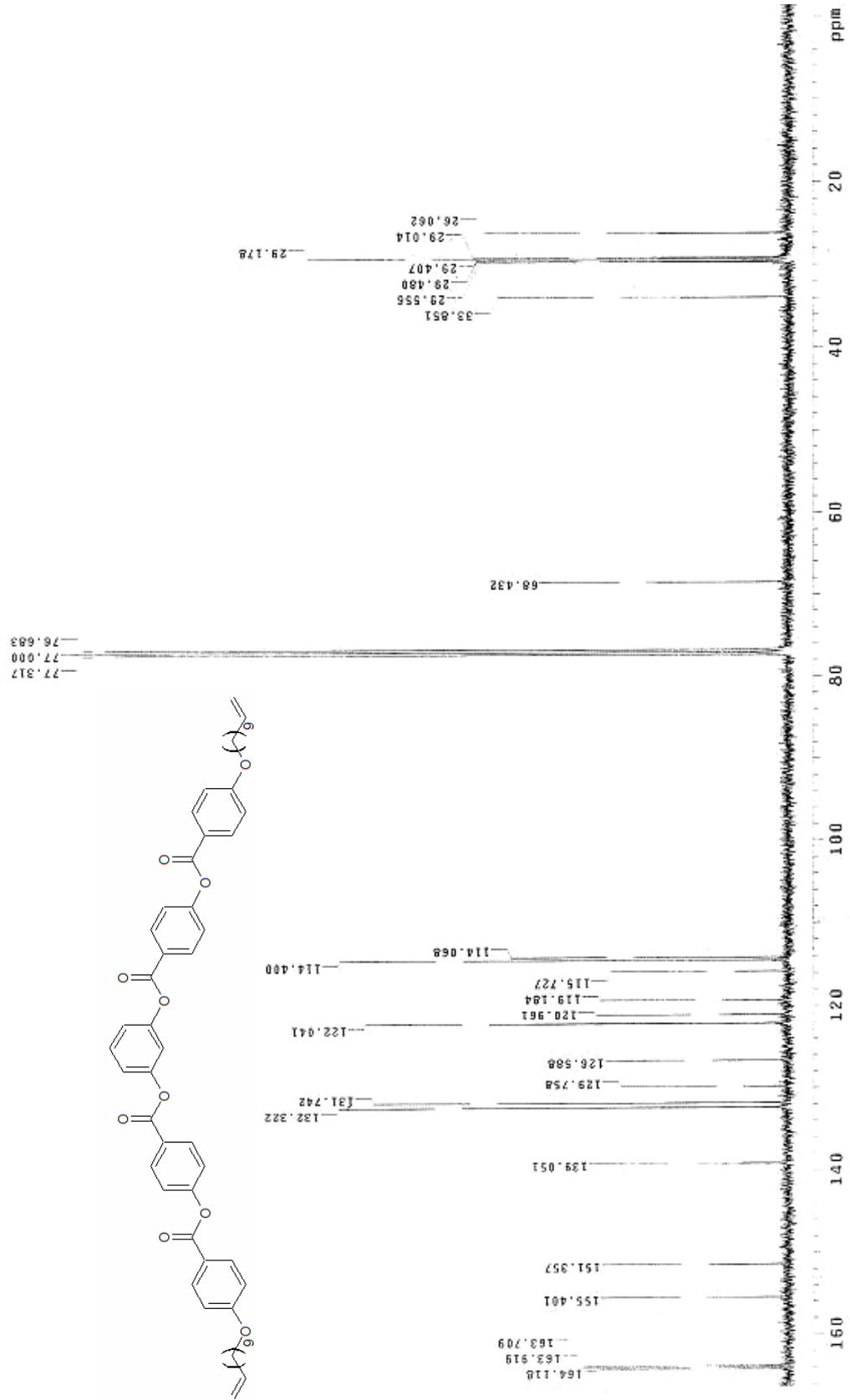
Reaktifler:	1.64 g (4 mmol)	4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (4)
	0.22 g (2 mmol)	Resorsinol
	0.62 g (3 mmol)	DCC
	0.50 g	DMAP
	70 ml	CH_2Cl_2

Bileşik **6a**'nın bileşiklerinin yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.14-Şekil 5.16).

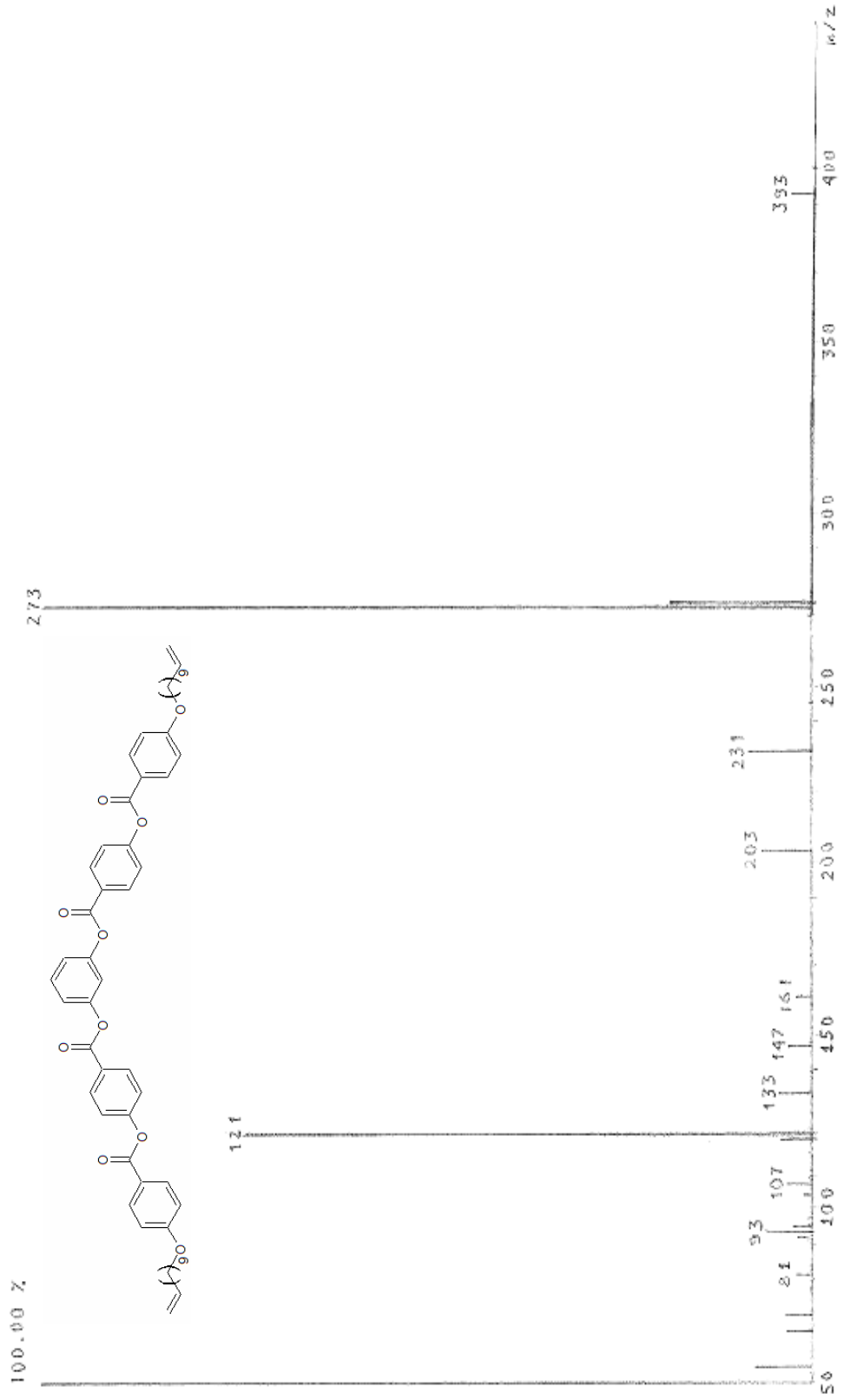
Verim: 0.97 g (% 54), beyaz kristal. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.26 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 8.13 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.48 (dd; $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 8.3$ Hz, 1 Ar-H), 7.36 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.19-7.16 (m; 3 Ar-H), 6.97 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 5.85-5.75 (m; 2H, $CH_2=CH$), 5.01-4.90 (m; 4H, $CH=CH_2$), 4.04 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 4H, 2 OCH_2), 2.06-2.01 (m; 4H, $H_2C=CH-CH_2$), 1.85-1.78 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.53-1.24 (m; 12 CH_2). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.12, 163.92 (2s; 4 CO), 163.71, 155.40, 151.36, 126.59, 120.96 (5s; 10 Ar-C), 139.05 (d; 2 $CH_2=CH$), 132.32, 131.74, 129.76, 122.04, 119.18, 115.73, 114.40 (7d; 20 Ar-CH), 114.07 (t; 2 $CH=CH_2$), 68.43 (t; 2 OCH_2), 33.85, 29.56, 29.55, 29.48, 29.41, 29.18, 29.01, 26.06 (8t; 16 CH_2). **MS (EI):** m/z (%) = 393 (4) [$M^+ - C_{31}H_{33}O_6$], 273 (100) [$M^+ - C_{38}H_{37}O_8$], 121 (74) [$C_7H_4O_2$]. **EA:** Hesaplanan (%): C, 75.14; H, 6.98; bulunan: C, 75.27; H, 7.11.



Şekil 5.14 Bileşik **6a**'nın ^1H -NMR spektrumu.



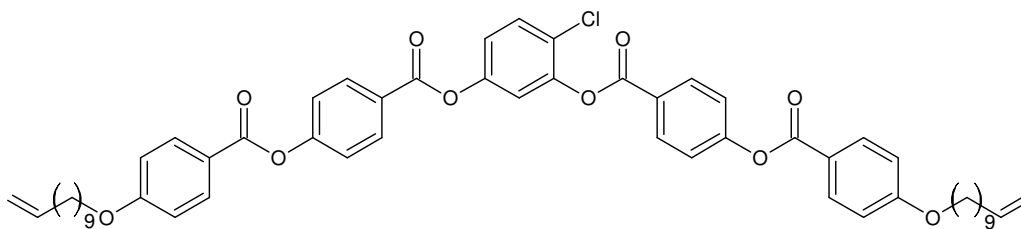
Şekil 5.15 Bileşik **6a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.16 Bileşik **6a**'nin MS spektrumu.

5.1.3.2 4-Kloro-1,3-Bis[4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6b)

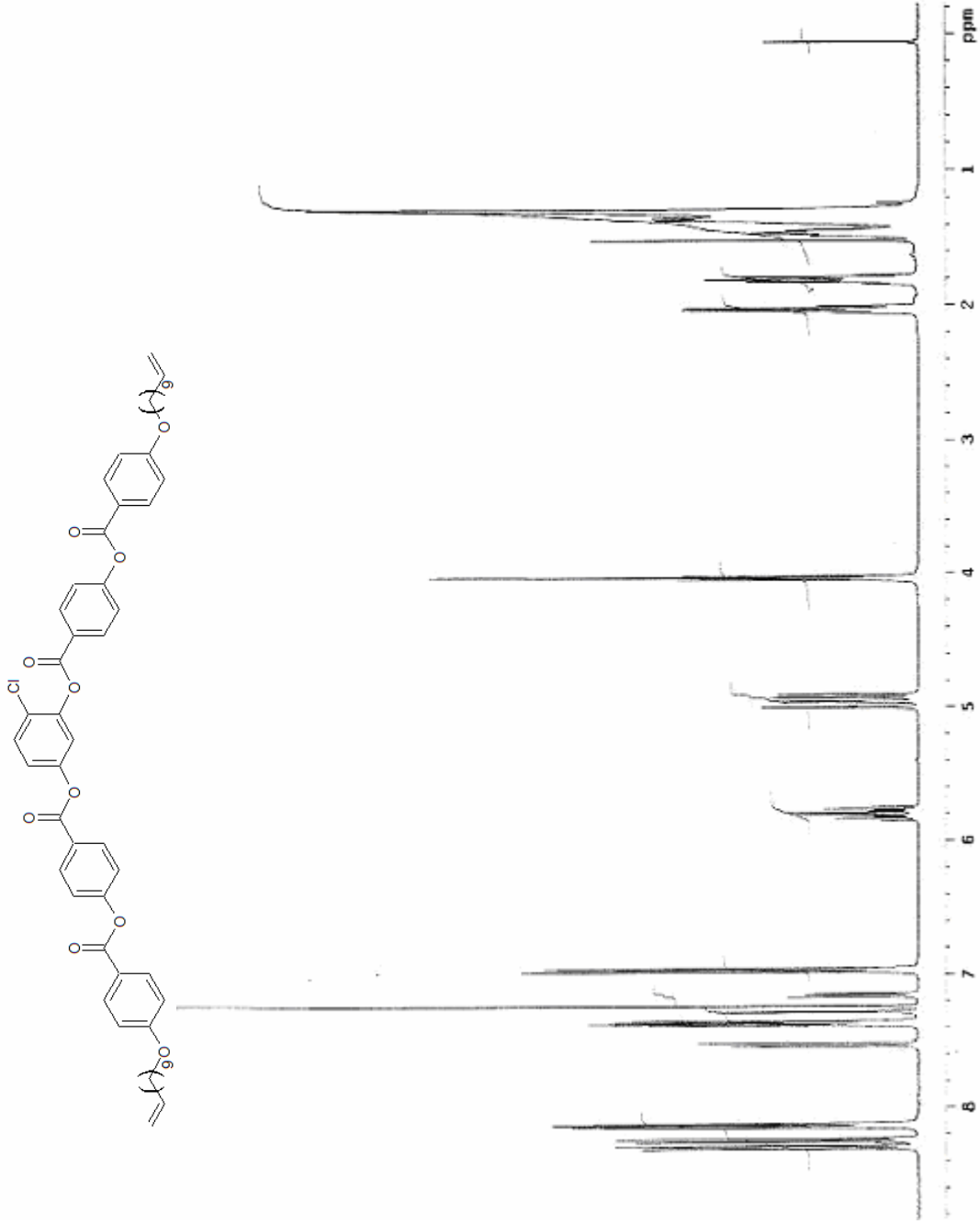
(Fodor-Csorba vd., 2002) ($C_{56}H_{61}ClO_{10}$; 929.5 g/mol):



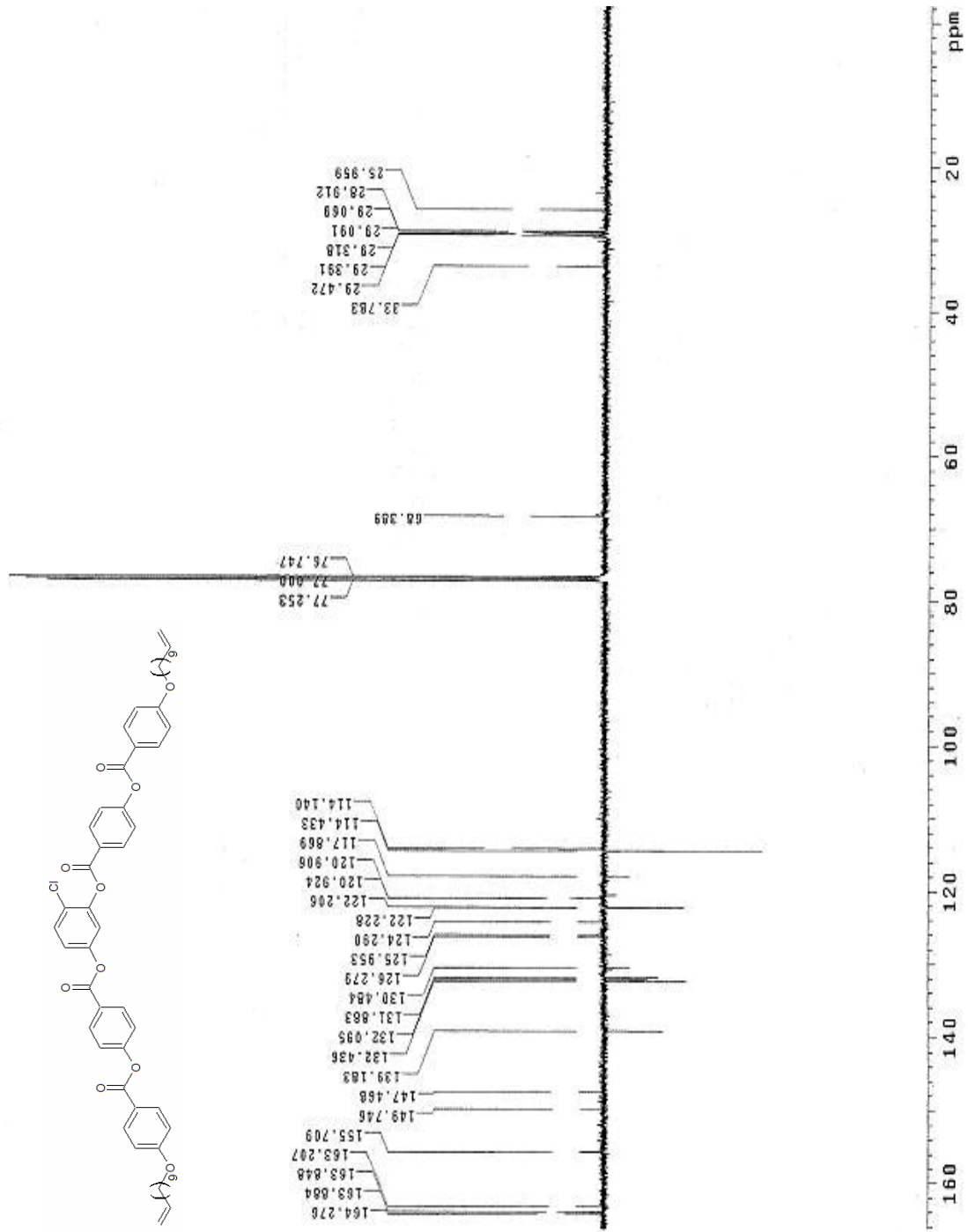
Reaktifler:	1.64 g (4 mmol)	4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (4)
	0.29 g (2 mmol)	4-Klororesorsinol
	0.62 g (3 mmol)	DCC
	0.50 g	DMAP
	70 ml	CH_2Cl_2

Bileşik **6b**'nin yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.17-Şekil 5.19).

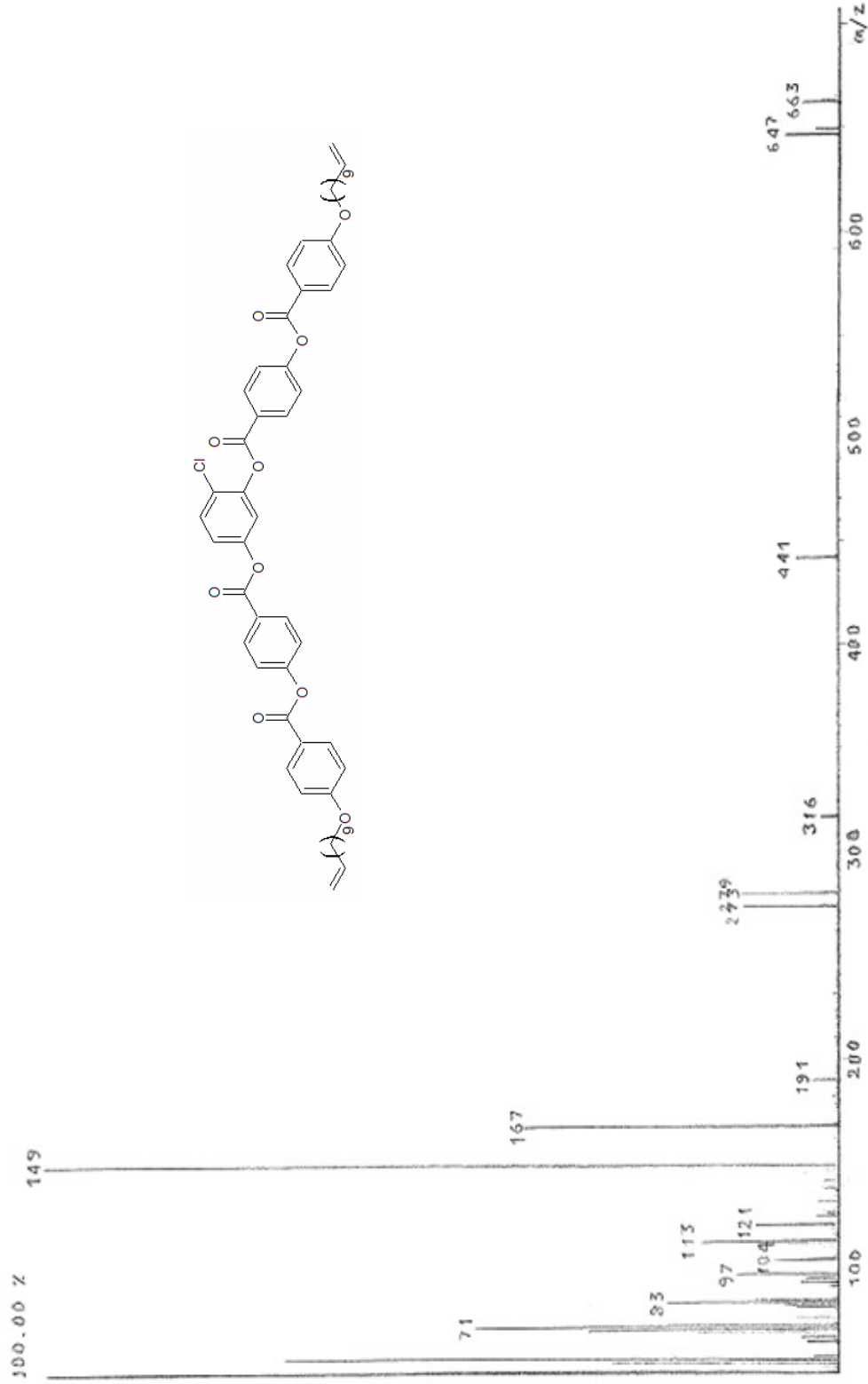
Verim: 1.18 g (% 63), beyaz kristal. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.29 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.52 (d; $J \approx 8.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.37 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.28 (d; $J \approx 2.5$ Hz; 1 Ar-H), 7.15 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.5$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d; $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 5.85-5.75 (m; 2H, $CH_2=CH$), 5.00-4.90 (m; ; 4H, $CH=CH_2$), 4.03 (t, $J \approx 6.4$ Hz; 4H, 2 OCH_2), 2.06-2.00 (m; 4H, $H_2C=CH-CH_2$), 1.84-1.77 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.48-1.24 (m; 12 CH_2). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.28, 163.88, 163.85 (3s; 4CO), 163.21, 155.71, 155.63, 149.75, 147.47, 126.28, 125.95, 124.29, 120.92, 120.91 (10s; 11 Ar-C), 139.18 (d; 2 $CH_2=CH$), 132.44, 132.40, 132.09, 131.88, 130.48, 122.23, 122.21, 120.50, 117.87, 114.43 (10d; 19 Ar-CH), 114.14 (t; 2 $CH=CH_2$), 68.39, (t; 2 OCH_2), 33.91, 29.83, 29.62, 29.54, 29.46, 29.24, 29.07, 26.12 (8t; 16 CH_2). **MS (EI):** m/z (%) = 273 (12) [M^+ - $C_{38}H_{36}ClO_8$], 167 (39) [M^+ - $C_{44}H_{39}ClO_{12}$], 149 (100) [M^+ - $C_{48}H_{57}ClO_7$]. **EA:** Hesaplanan (%): C, 72.36; H, 6.61; bulunan (%): C, 72.45; H, 6.63.



Şekil 5.17 Bileşik **6b**'nin ^1H -NMR spektrumu.



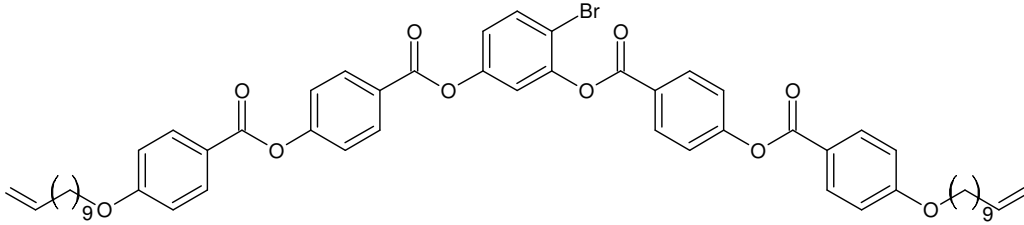
Şekil 5.18 Bileşik **6b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.19 Bileşik **6b**'nin MS spektrumu.

5.1.3.3 4-Bromo-1,3-Bis[4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6c)

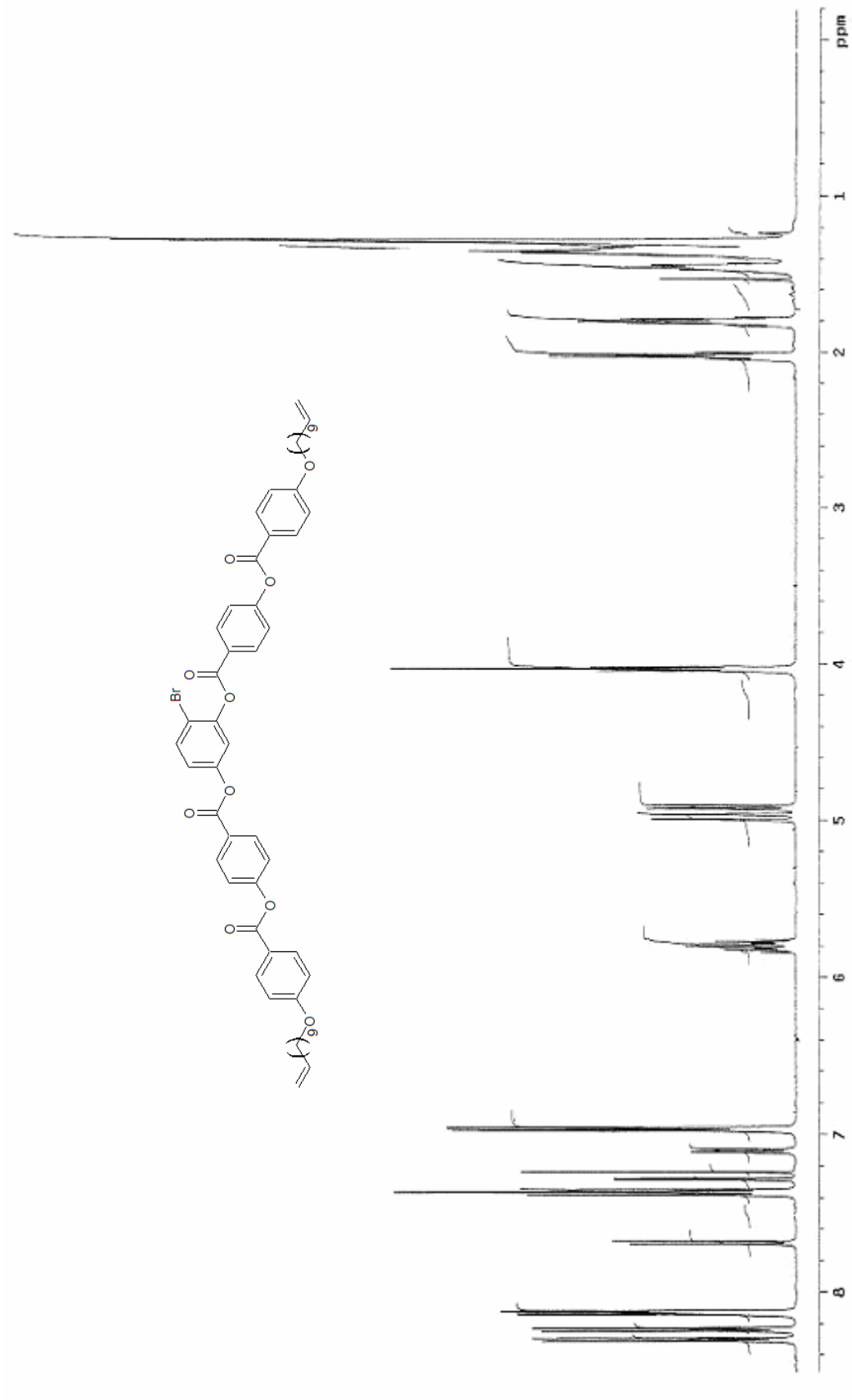
(C₅₆H₆₁BrO₁₀; 973.98 g/mol):



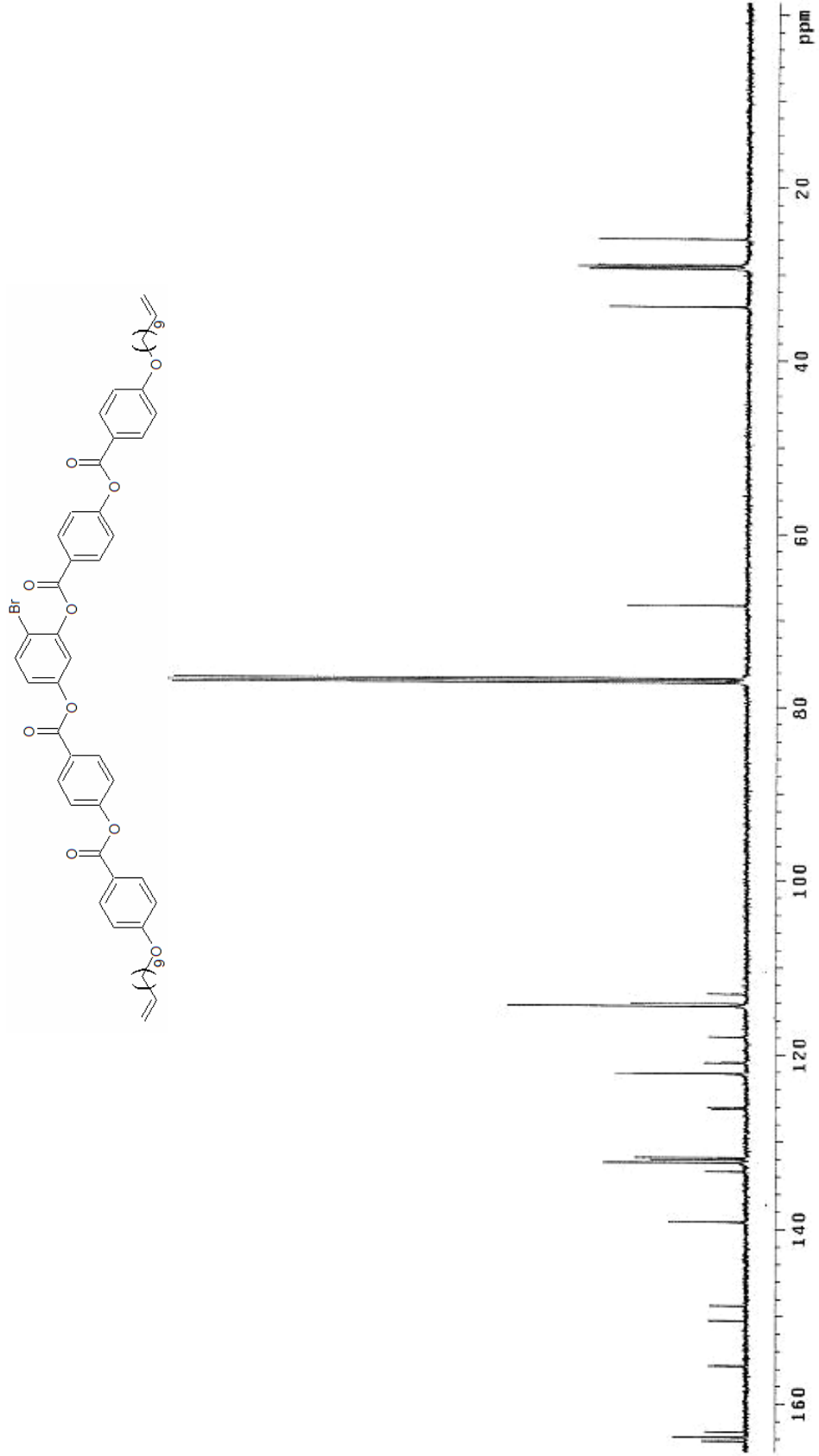
Reaktifler: 1.64 g (4 mmol) 4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**4**)
 0.38 g (2 mmol) 4-Bromoresorsinol
 0.62 g (3 mmol) DCC
 0.50 g DMAP
 70 ml CH₂Cl₂

Bileşik **6c**'nin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.20-Şekil 5.22).

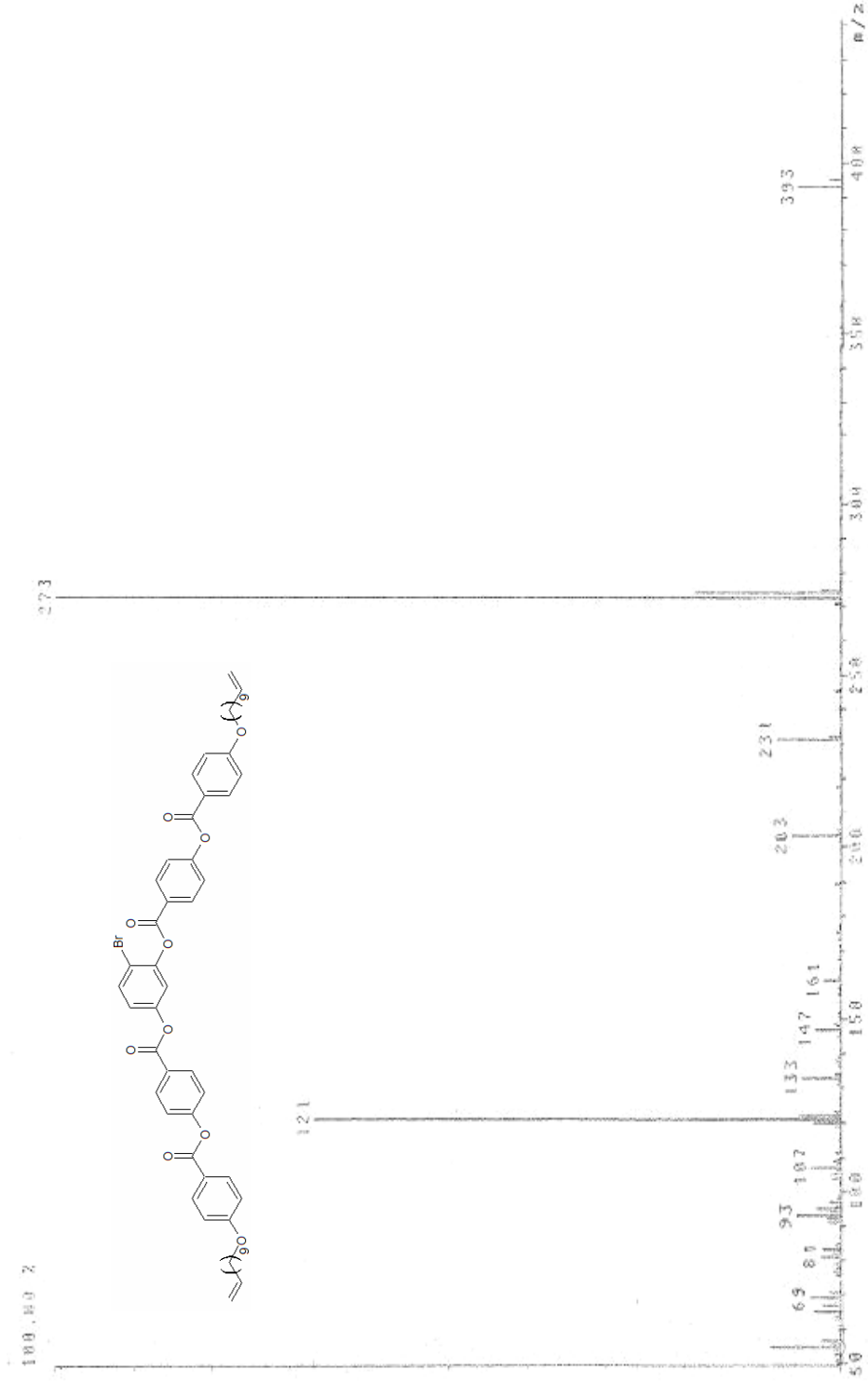
Verim: 1.20 g (% 61), beyaz kristal. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.31 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.69 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 1 Ar-H), 7.36 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.35 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.29 (d, *J* ≈ 2.7 Hz; 1 Ar-H), 7.10 (dd, *J* ≈ 8.7 Hz, *J* ≈ 2.7 Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 5.85-5.75 (m; 2H, CH₂=CH), 5.01-4.90 (m; 4H, CH=CH₂), 4.04 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 4H, 2OCH₂), 2.06-2.00 (m; 4H, H₂C=CH-CH₂), 1.85-1.78 (m; 4H, OCH₂CH₂), 1.53-1.24 (m; 24H, 12 CH₂). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.08, 163.72, 163.63 (3s; 4CO), 163.03, 155.61, 155.53, 150.42, 148.69, 128.71, 126.23, 126.01, 120.92, 120.91 (10s; 11 Ar-C), 139.05 (d; 2 CH₂=CH), 133.35, 132.32, 132.00, 131.78, 130.73, 122.13, 122.10, 120.91, 117.84, 114.40 (10d; 19 Ar-CH), 114.07 (t; 2 CH=CH₂), 68.43 (t; 2 OCH₂), 33.85, 29.77, 29.56, 29.48, 29.40, 29.18, 29.01, 26.06 (8t; 16 CH₂). **MS (EI):** *m/z* (%) = 393 (6) [M⁺-C₃₁H₃₂BrO₆], 273 (100) [M⁺-C₃₈H₃₆BrO₈], 121 (67) [C₉H₁₃]. **EA:** Hesaplanan (%): C, 69.06; H, 6.31; bulunan (%): C, 69.24; H, 6.52.



Şekil 5.20 Bileşik **6c**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



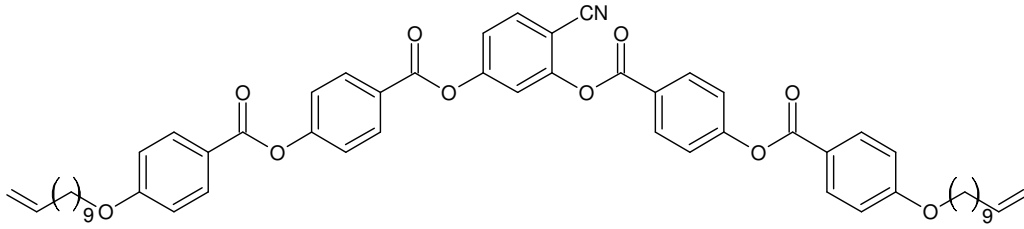
Şekil 5.21 Bileşik **6c'**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.22 Bileşik **6c**'nin MS spektrumu.

5.1.3.4 4-Siyano-1,3-Bis[4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6d)

(Reddy vd., 2007) ($C_{57}H_{61}NO_{10}$; 920.11 g/mol):

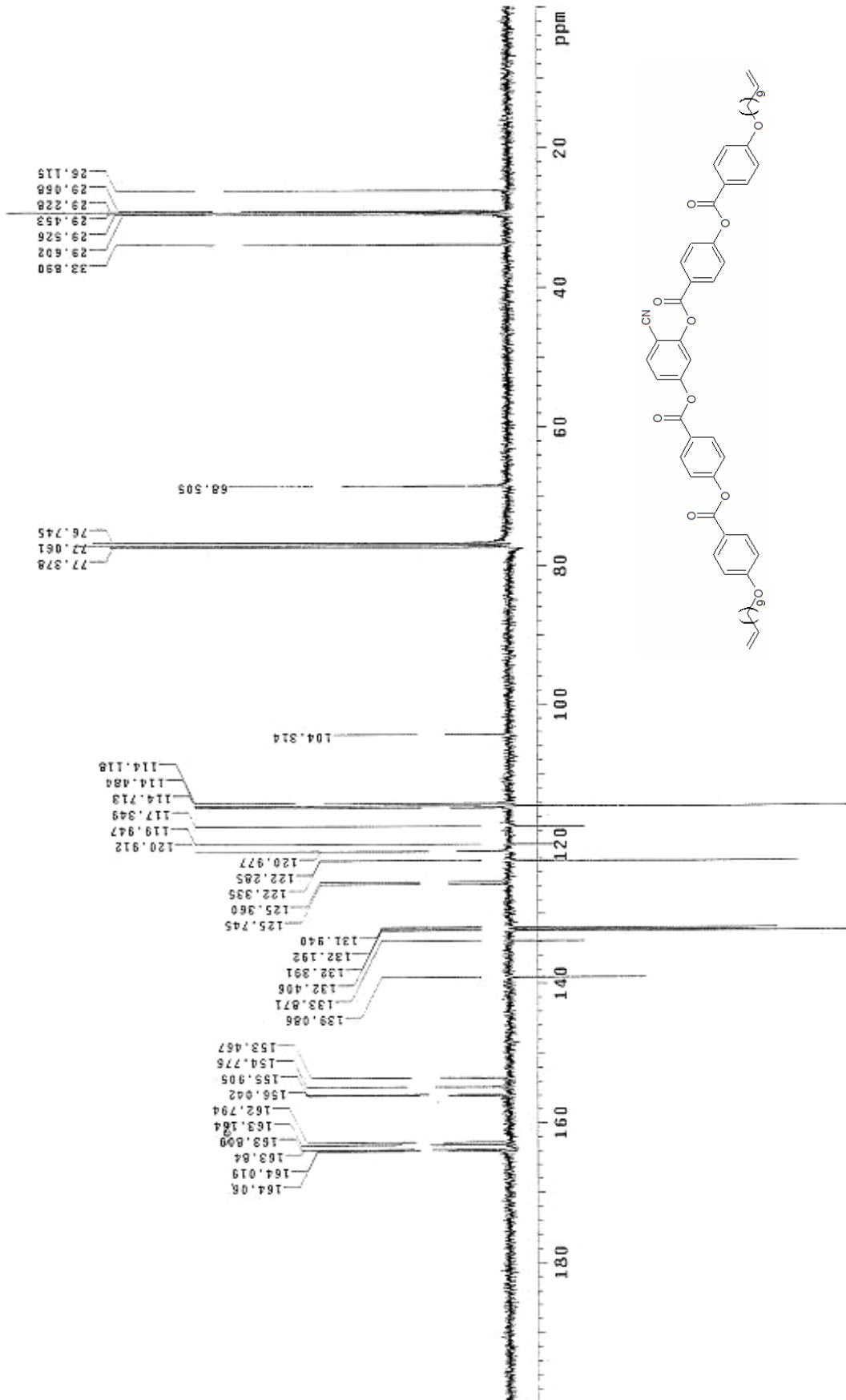


Reaktifler:	1.64 g (4 mmol)	4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (4)
	0.27 g (2 mmol)	4-Siyanoresorsinol (5d)
	0.62 g (3 mmol)	DCC
	0.50 g	DMAP
	70 ml	CH_2Cl_2

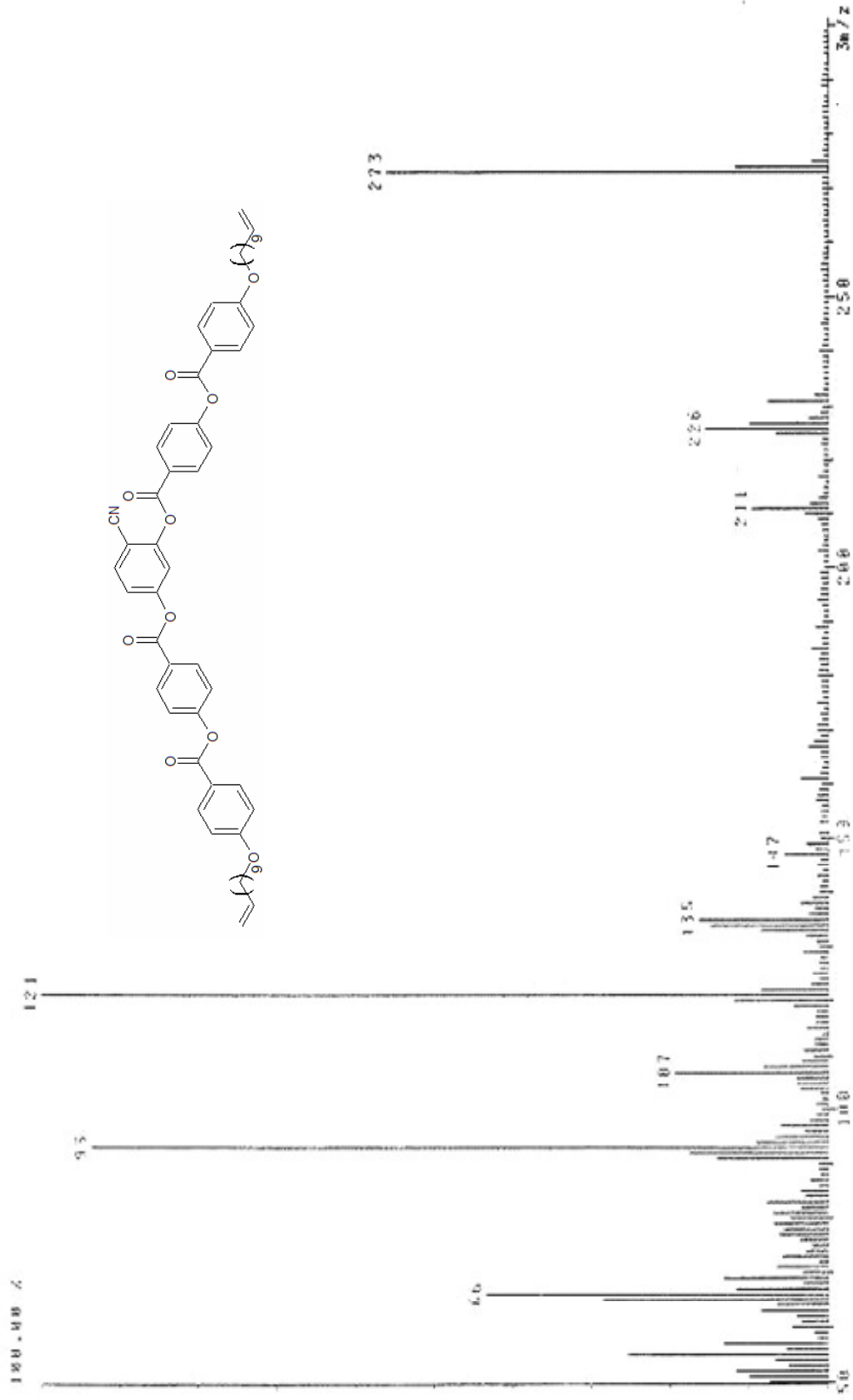
Sentezlenen **6d** bileşiklerinin yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.23-Şekil 5.25).

Verim: 1.19 g (% 65), beyaz kristal. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.31 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.77 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.52 (d, $J \approx 2.1$ Hz; 1 Ar-H), 7.39 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.30 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.1$ Hz 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 5.85-5.75 (m; 2H, $CH_2=CH$), 5.00-4.90 (m; 4H, $CH=CH_2$), 4.03 (t; $J \approx 6.4$ Hz; 4H, $2OCH_2$), 2.06-2.00 (m; 4H, $H_2C=CH-CH_2$), 1.84-1.78 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.50-1.20 (m; 24H, 12 CH_2). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.06, 164.02, 163.85, 162.79 (4s; 4 CO), 163.16, 156.04, 155.91, 154.78, 153.47, 125.74, 125.36, 120.98, 120.91, 104.31 (10s; 11 Ar-C), 139.09 (d; 2 $CH_2=CH$), 133.87, 132.41, 132.39, 132.19, 131.94, 122.33, 122.28, 119.95, 117.35, 114.48 (10d; 19 Ar-CH), 114.71 (s; CN), 114.12 (t; 2 $CH=CH_2$), 68.50 (t; 2 OCH_2), 33.89, 29.60, 29.53, 29.45, 29.23, 29.07, 26.11 (7t; 16 CH_2). **MS (EI):** m/z (%) = 273 (54) [$M^+ - C_{39}H_{36}NO_8$], 121 (100) [$M^+ - C_{50}H_{57}NO_8$], 93 (93) [C_6H_4O]. **EA:** Hesaplanan (%): C, 74.41; H, 6.68; N, 1.53; bulunan (%): C, 74.19; H, 6.80 N, 1.40.

Şekil 5.23 Bileşik **6d**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



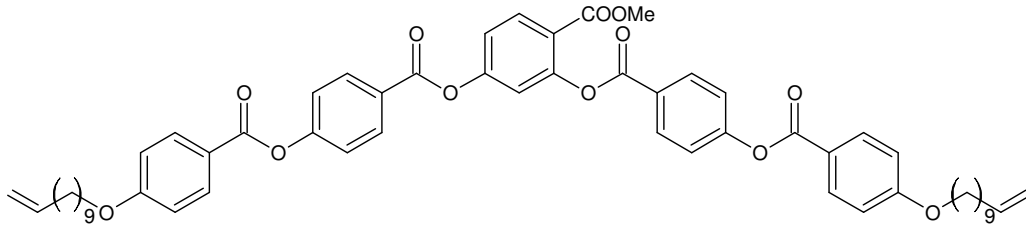
Şekil 5.24 Bileşik **6d**'nin ^{13}C -NMR (APT) spektrumu.



Şekil 5.25 Bileşik **6d**'nin MS spektrumu.

5.1.3.5 Metil-2,4-Bis[4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (6e)

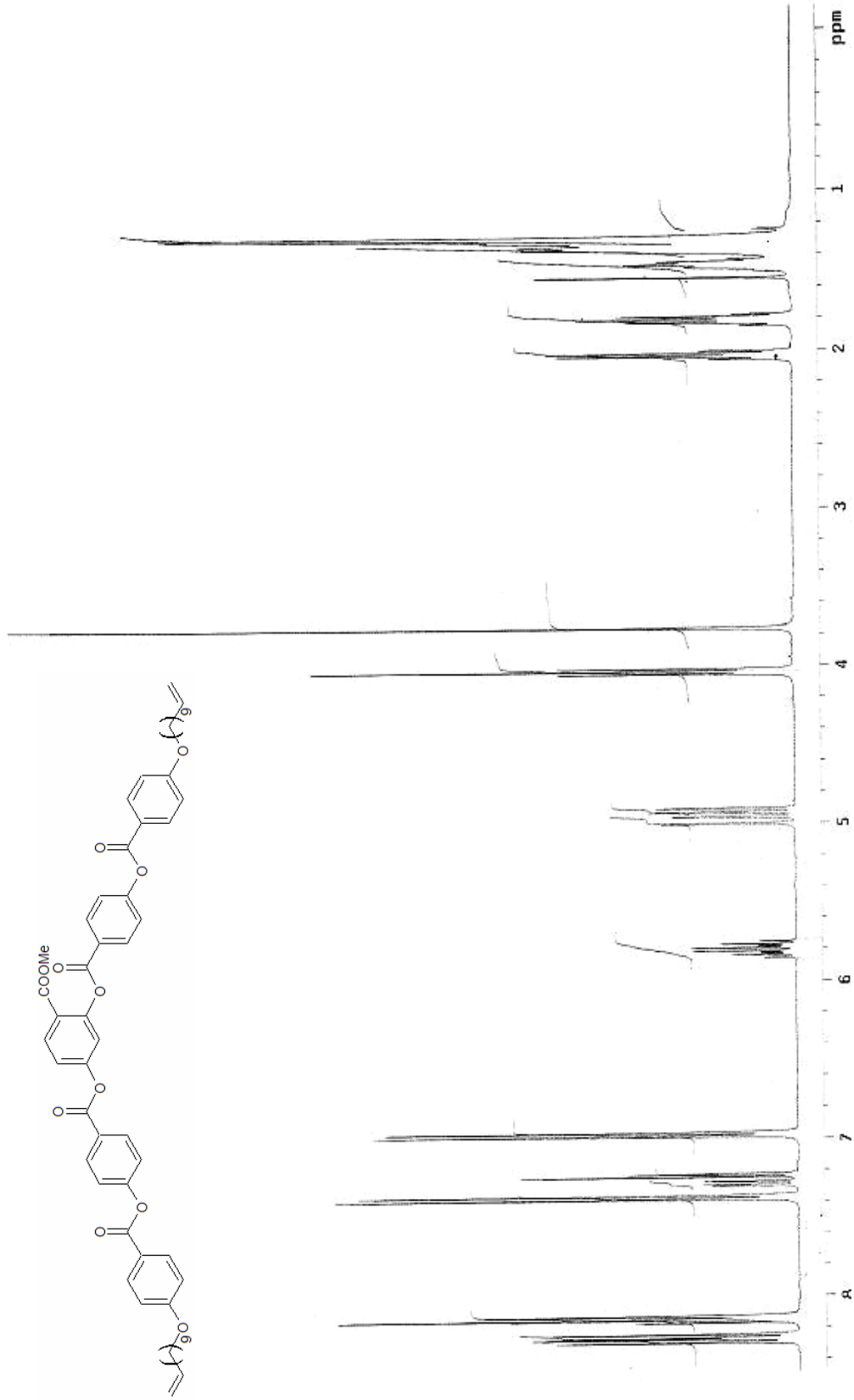
(C₅₈H₆₄O₁₂; 953.12 g/mol):



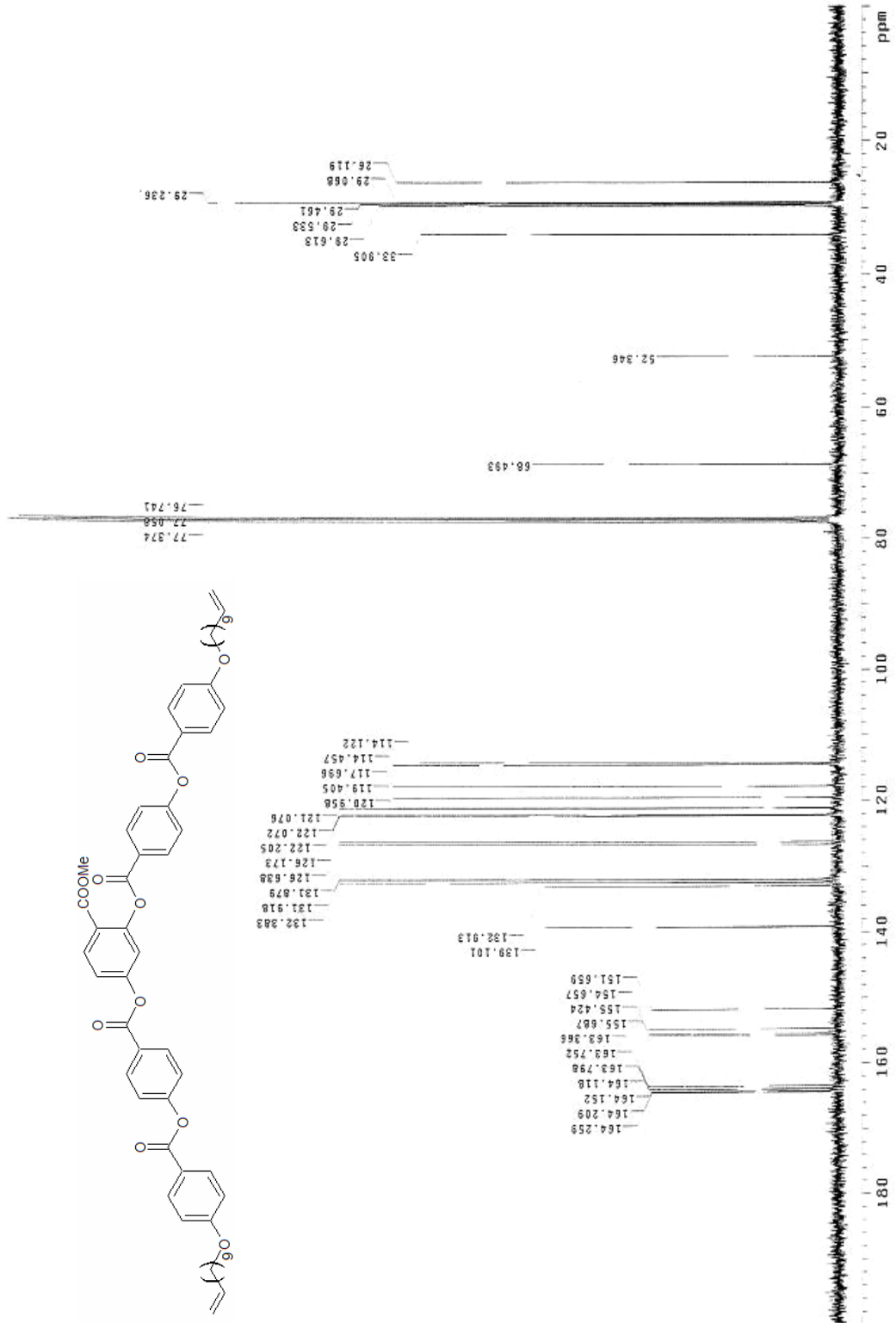
Reaktifler:	1.64 g (4 mmol)	4-[4-(10-Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (4)
	0.34 g (2 mmol)	Metil-2,4-dihidroksibenzoat
	0.62 g (3 mmol)	DCC
	0.50 g	DMAP
	70 ml	CH ₂ Cl ₂

Bileşik **6e**'nin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.26-Şekil 5.28).

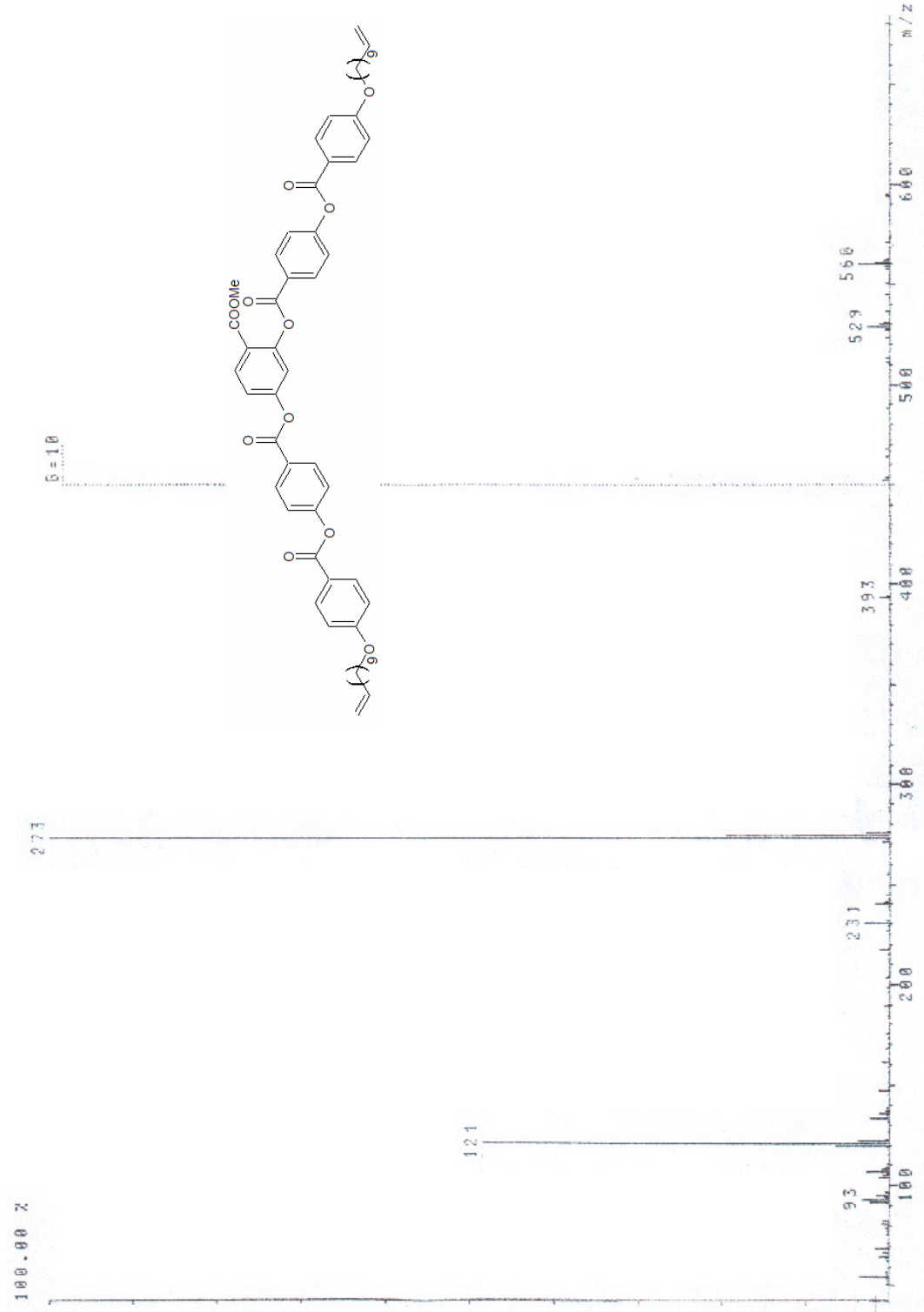
Verim: 1.32 g (% 69), beyaz kristal. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.28 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.26 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.16 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 1 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.37 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.28 (dd, *J* ≈ 8.9 Hz, *J* ≈ 2.3 Hz; 1 Ar-H), 7.22 (d, *J* ≈ 2.3 Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 5.86-5.72 (m; 2H, CH₂=CH), 5.03-4.91 (m; 4H, CH=CH₂), 4.03 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2 OCH₂), 3.76 (s, COOCH₃), 2.06-2.01 (m; 4H, H₂C=CH-CH₂), 1.85-1.78 (m; 4H, OCH₂CH₂), 1.50-1.24 (m; 24H, 12CH₂). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.26 (COOCH₃), 164.21, 164.15, 163.80, 163.75 (4s; 4 CO), 163.37, 155.69, 155.42, 154.66, 151.66, 126.64, 126.17, 121.08, 120.96, 120.94 (10s; 11 Ar-C), 139.10 (d; 2 CH₂=CH), 132.91, 132.38, 131.92, 131.88, 122.20, 122.07, 120.93, 119.40, 117.70, 114.47 (10d; 19 Ar-CH), 114.12 (t; 2 CH=CH₂), 68.49 (t; 2 OCH₂), 52.35 (q, COOCH₃), 33.90, 29.61, 29.53, 29.46, 29.24, 29.07, 26.12 (7t; 16 CH₂). **MS (EI):** m/z (%) = 560 (4) [M⁺-C₂₅H₂₉O₄], 273 (100) [M⁺-C₄₀H₃₉O₁₀], 121 (49) [C₇H₄O₂]. **EA:** Hesaplanan (%): C, 73.09; H, 6.99; bulunan (%): C, 73.01; H, 7.03.



Şekil 5.26 Bileşik **6e**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

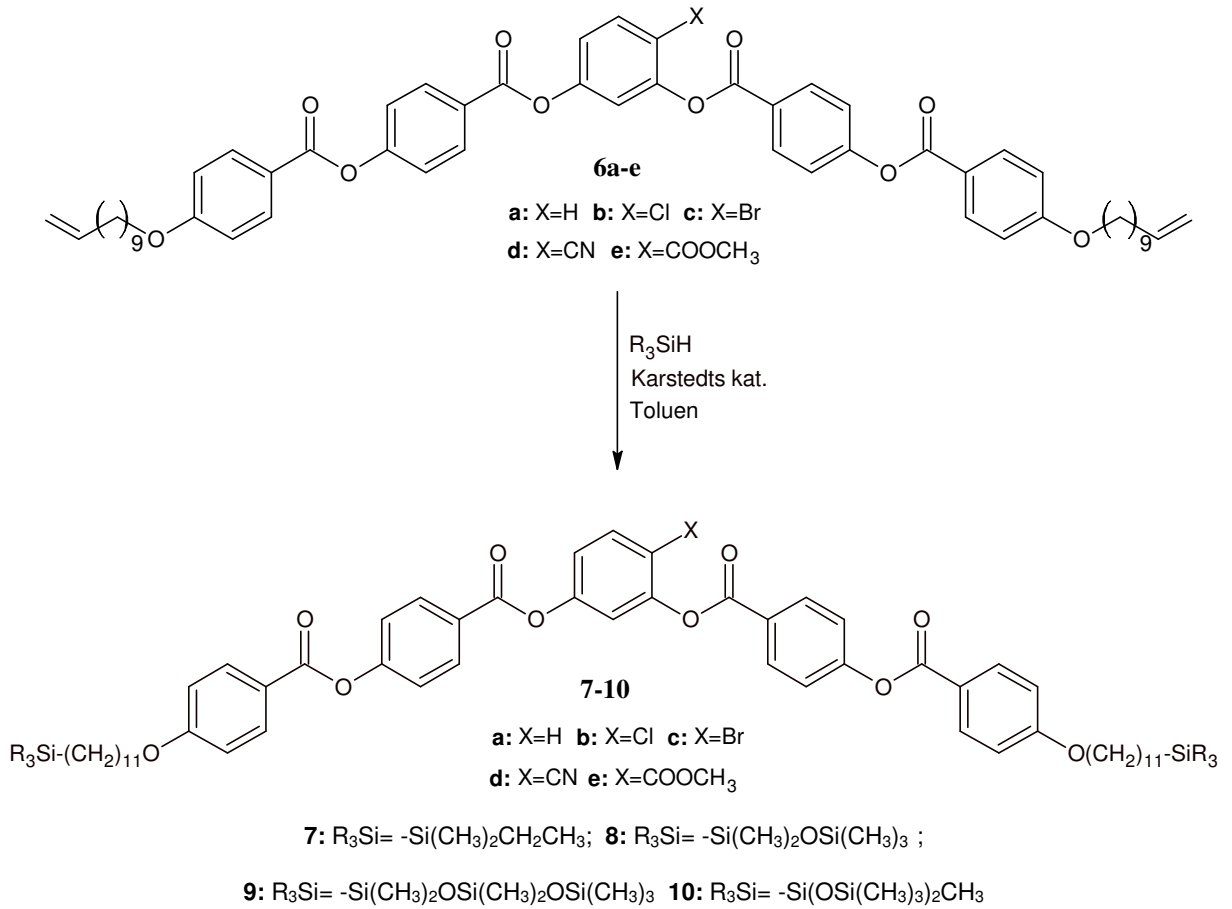


Şekil 5.27 Bileşik **6e**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.28 Bileşik **6e**'nin MS spektrumu.

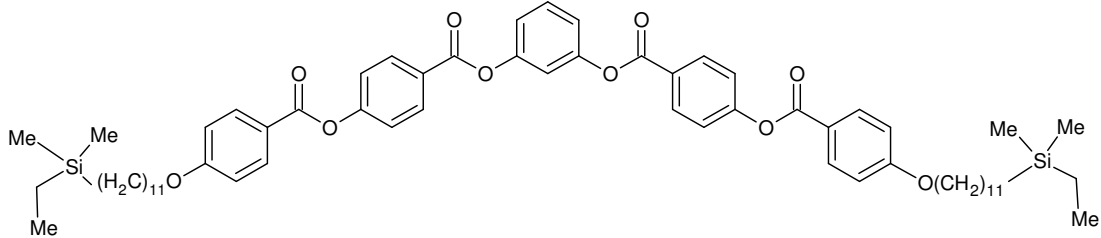
5.1.4 Oligosiloksan ve Karbosilan Sübstitüe 'Bent-Core' Bileşiklerinin Sentezi



Alkenik uç zincire sahip 'bent-core' bileşikleri **6a-e**'nin oligosiloksan ve karbosilan sübstitüe türevlerinin sentezi için (**7-10**), ilgili 'bent-core' bileşiği **6a-e** (0.72 mmol), 10 ml toluende çözülerek, uygun siloksan veya karbosilan bileşiği (2.16 mmol) ve 1 damla Karstedt katalizörü (ksilende çözülmüş platinyum-diviniltetrametil-siloksan kompleksi) ilave edilir. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür ve kloroform ile yıkanır. Çözücüsü uçurulur ve ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel-60, CHCl₃) ile saflaştırılır.

5.1.4.1 Dimetiletilsilan Sübstitüe ‘Bent-Core’ Bileşikleri

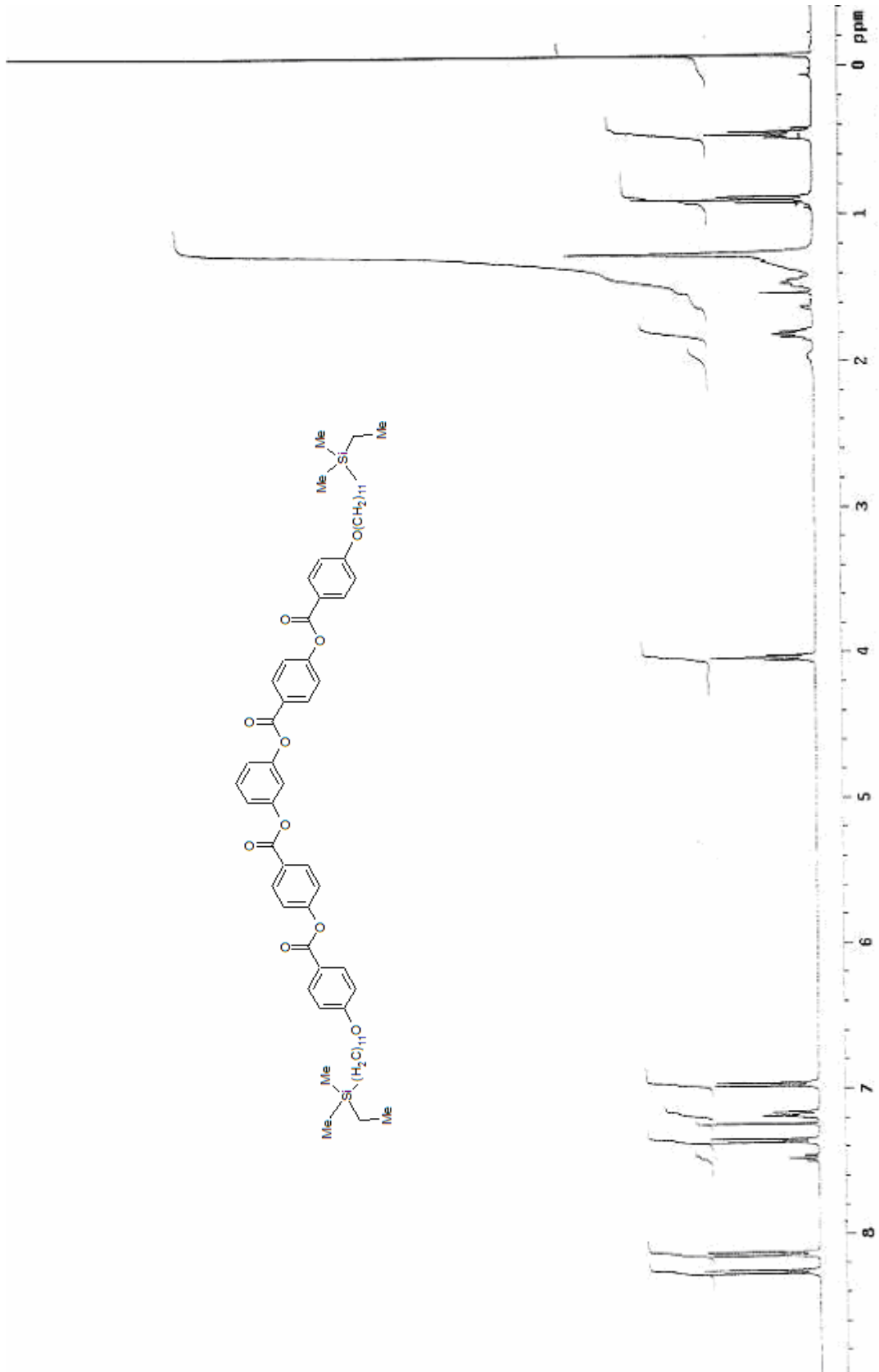
5.1.4.1.1 1,3-Bis[4-[4-[11-(dimetiletilsilil)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (7a) ($C_{64}H_{86}O_{10}Si_2$; 1071.5 g/mol):



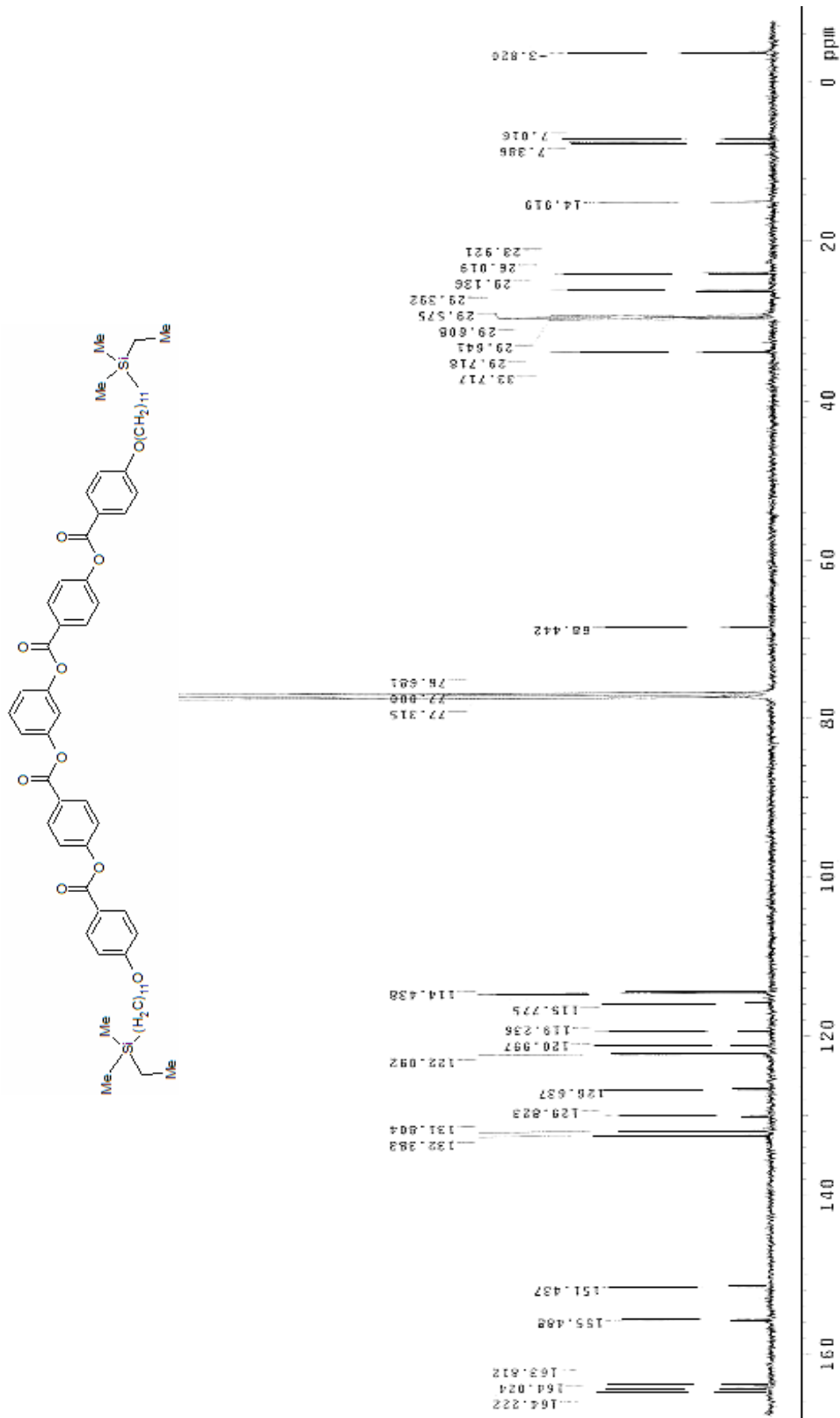
Reaktifler: 0.64 g (0.72 mmol) Bileşik **6a**
 0.19 g (2.16 mmol) Dimetiletilsilan
 10 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Bileşik **7a**'nın yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.29-Şekil 5.31).

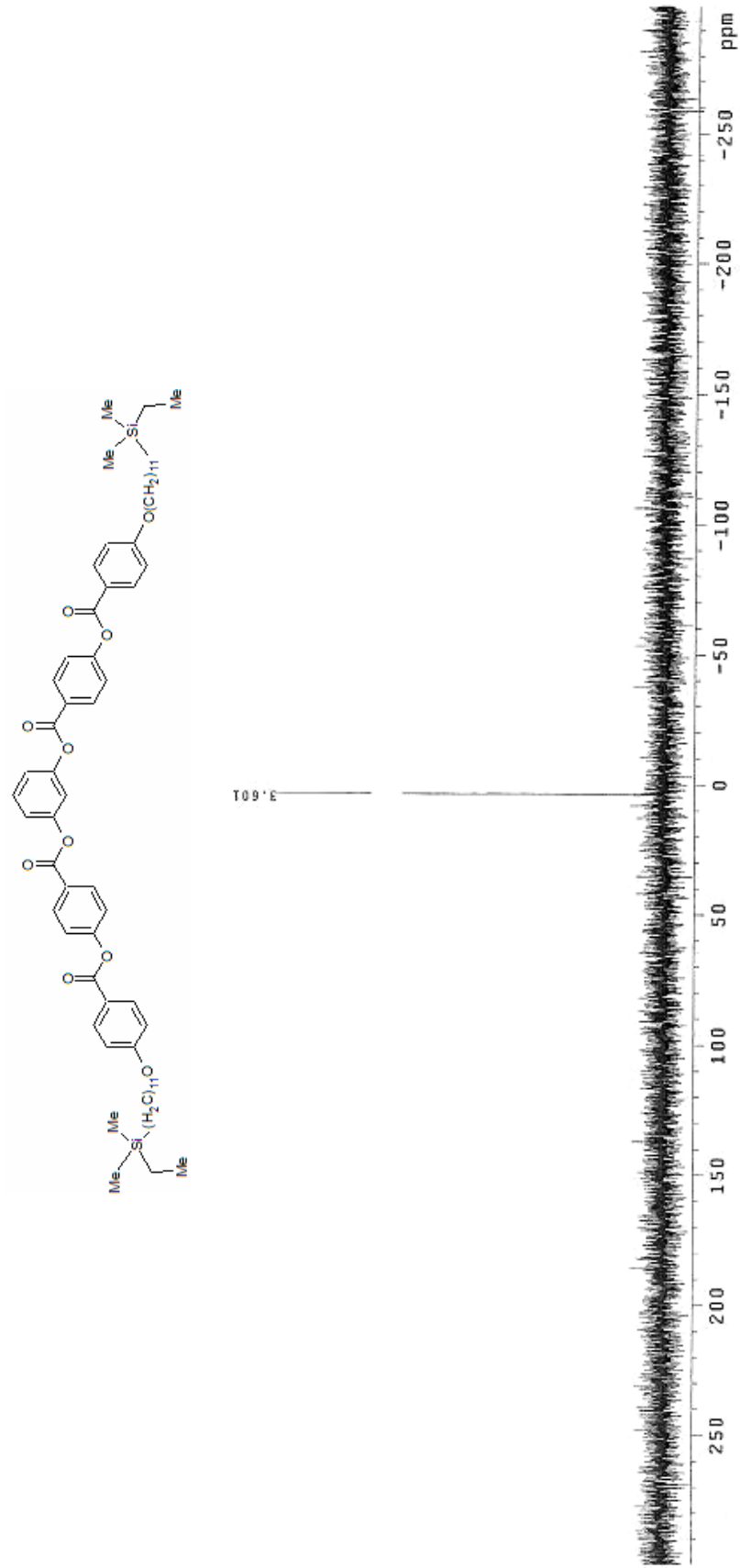
Verim: 0.56 g (% 73), krem katı. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.26 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.48 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 8.3$ Hz; 1 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.19-7.15 (m; 3 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t, $J \approx 6.4$ Hz; 2 OCH_2), 1.83-1.78 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.54-1.20 (m; 32H, 16 CH_2), 0.90 (t; $J \approx 7.9$ Hz, 2 CH_3), 0.48-0.42 (m; 4 $SiCH_2$), -0.07 (s, 4 $Si-CH_3$). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.22, 164.02 (2s; 4CO), 163.80, 155.49, 151.44, 126.64, 121.00 (5s; 10 Ar-C), 132.38, 131.80, 129.82, 122.09, 119.24, 115.77, 114.44 (7d; 20 Ar-CH), 68.44 (t; 2 OCH_2), 33.72, 29.72, 29.64, 29.61, 29.57, 29.40, 29.14, 26.02, 23.92 (9t; 18 CH_2), 14.92 (q, 2 $Si-CH_2CH_3$), 7.39, 7.02 (2t, $SiCH_2$), -3.82 (q, 4 $Si-CH_3$). ^{29}Si -NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.60. **EA:** Hesaplanan (%): C, 71.74; H, 8.09; bulunan (%): C, 71.88; H, 8.00.



Şekil 5.29 Bileşik **7a**'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

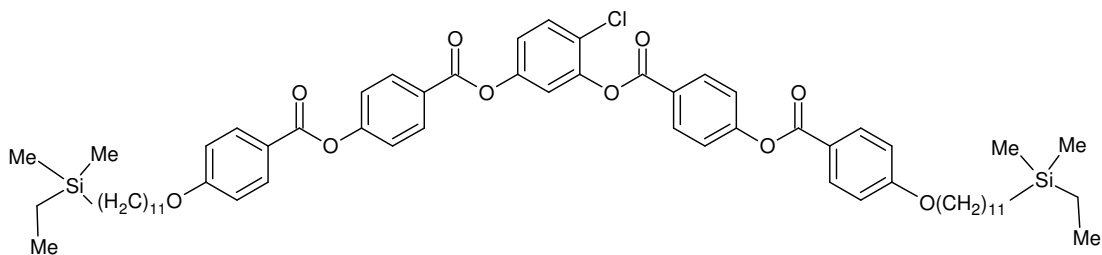


Şekil 5.30 Bileşik **7a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.31 Bileşik **7a**'nın ^{29}Si -NMR spektrumu.

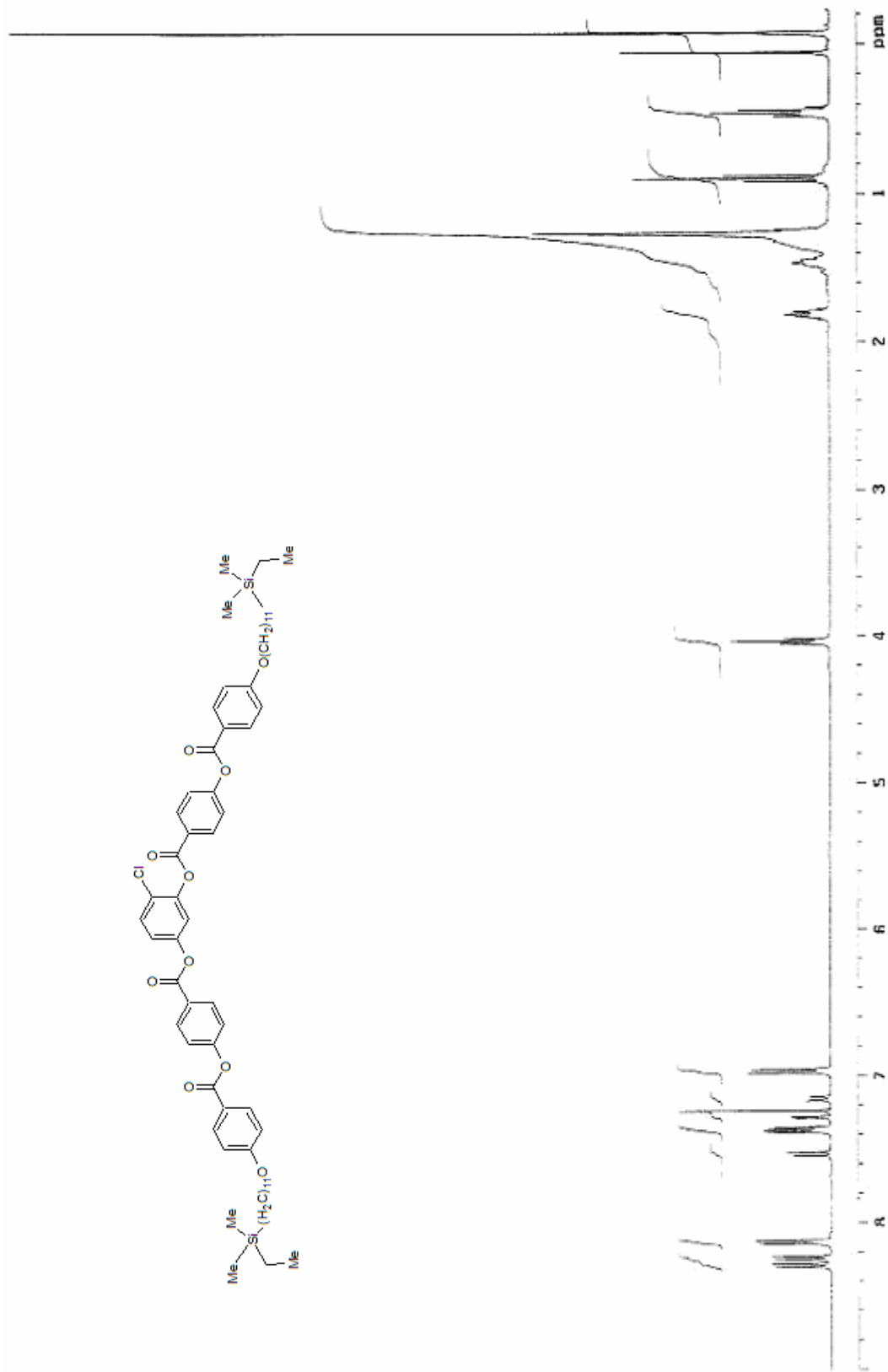
5.1.4.1.2 4-Kloro-1,3-bis[4-[4-[11-(dimetiletilsilil)-1-undesiloksi]benzoiloksi]-benzoiloksi]benzen (7b) ($C_{64}H_{85}ClO_{10}Si_2$; 1105.98 g/mol):



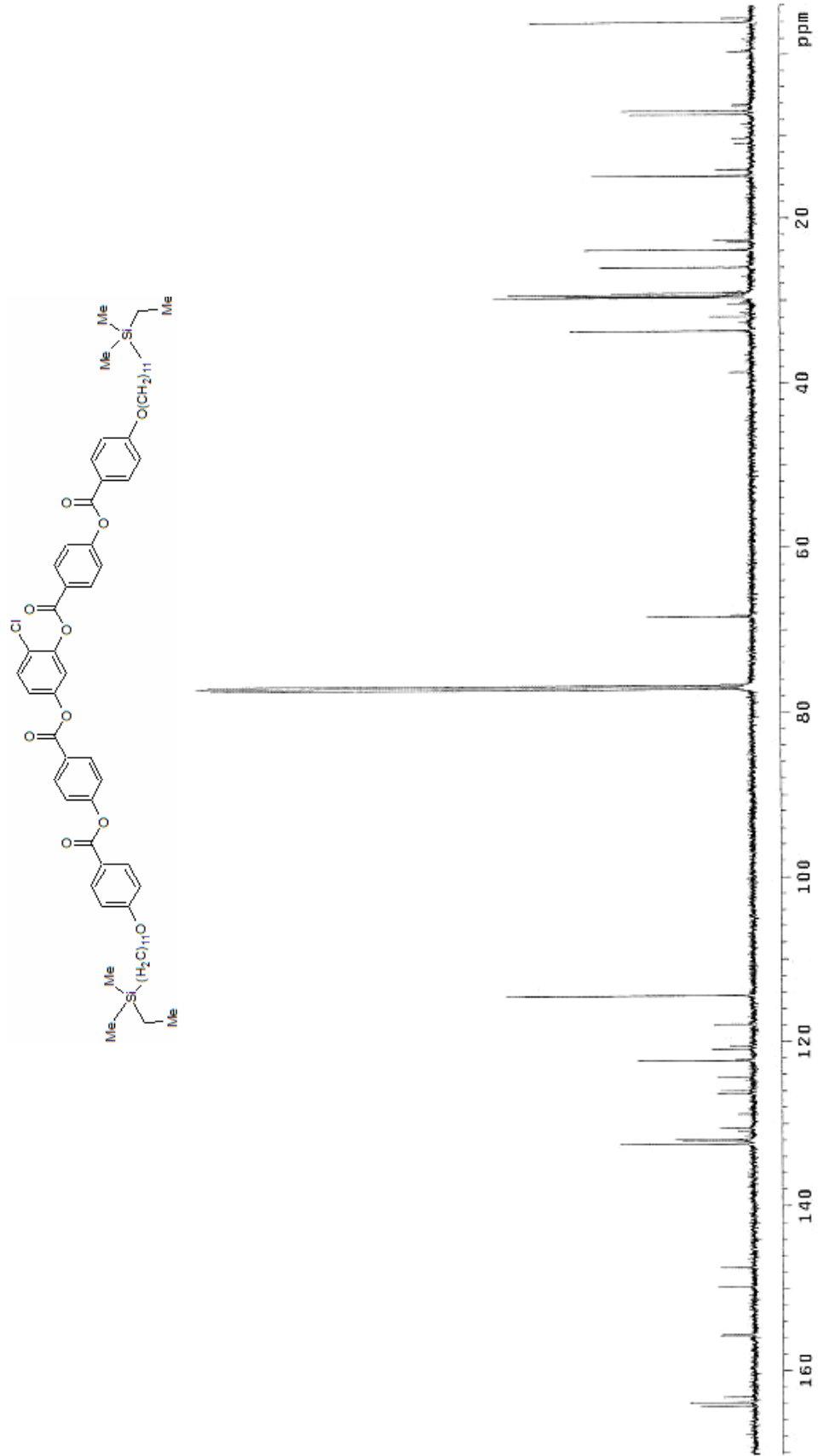
Reaktifler: 0.67 g (0.72 mmol) Bileşik **6b**
 0.19 g (2.16 mmol) Dimetiletilsilan
 10 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Bileşik **7b**'nin yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.32-Şekil 5.34).

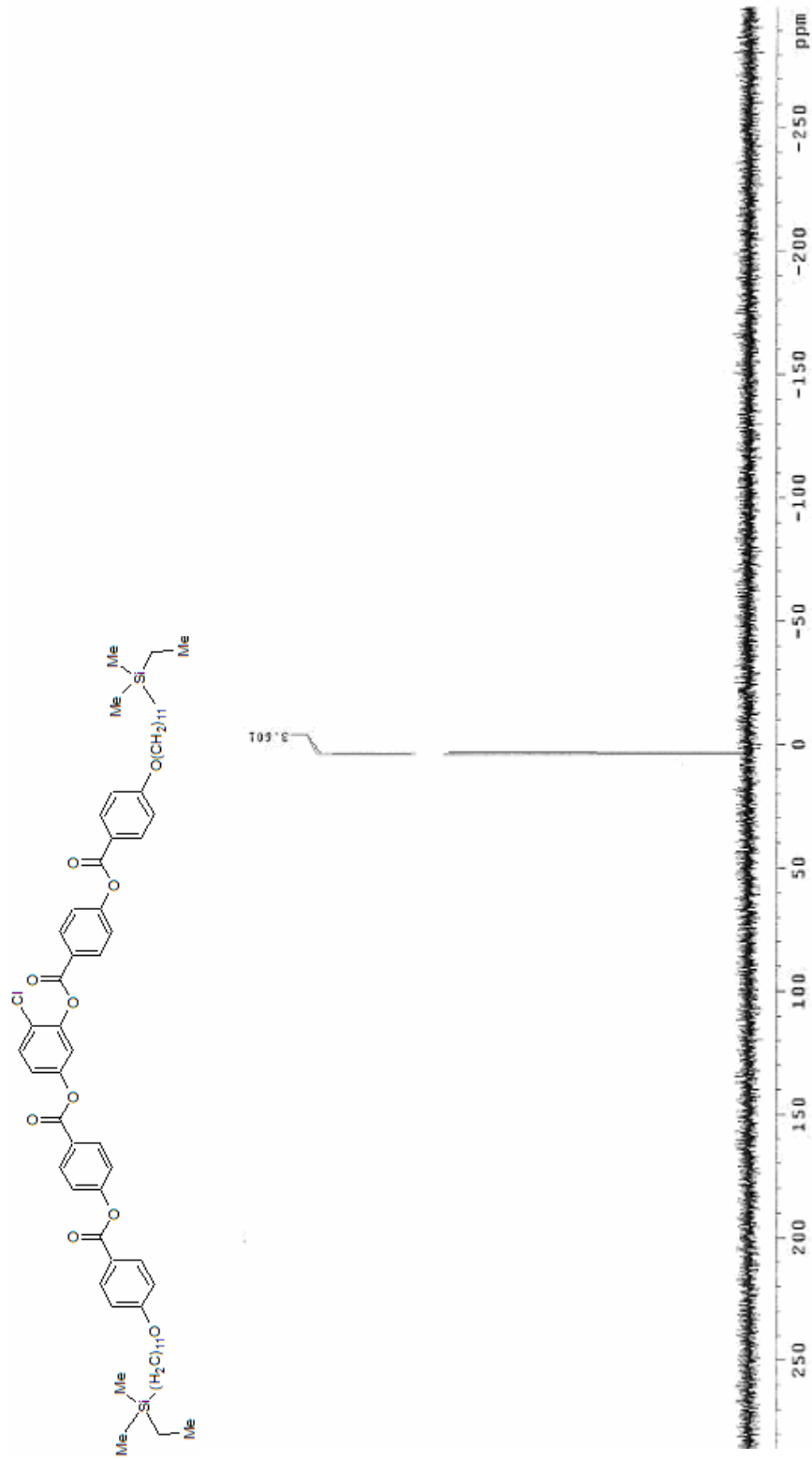
Verim: 0.37 g (% 46), krem katı. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.30 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.53 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.29 (d, $J \approx 2.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.16 (dd, $J \approx 8.9$ Hz, $J \approx 2.7$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.4$ Hz; 2 OCH_2), 1.83-1.78 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.53-1.24 (m; 32H, 16 CH_2), 0.90 (t; $J \approx 7.9$ Hz, 2 CH_3), 0.48-0.39 (m; 4 $SiCH_2$), -0.07 (s, 4 $Si-CH_3$). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.26, 163.85, 163.83 (3s; 4 CO), 163.19, 155.71, 155.62, 149.74, 147.47, 126.27, 125.95, 124.28, 120.99, 120.97 (10s; 11 Ar-C), 132.38, 132.36, 131.80, 130.79, 129.82, 122.09, 122.07, 119.24, 117.86, 114.43 (10d; 19 Ar-CH), 68.39 (t; 2 OCH_2), 33.70, 29.68, 29.61, 29.57, 29.53, 29.36, 29.08, 25.97, 23.87 (9t; 18 CH_2), 14.84 (q, 2 $Si-CH_2CH_3$), 7.36, 6.93 (2t, $SiCH_2$), -3.89 (q, 4 $SiCH_3$). ^{29}Si -NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.60. **EA:** Hesaplanan (%): C, 69.50; H, 7.75; bulunan (%): C, 69.75; H, 7.80.



Şekil 5.32 Bileşik **7b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

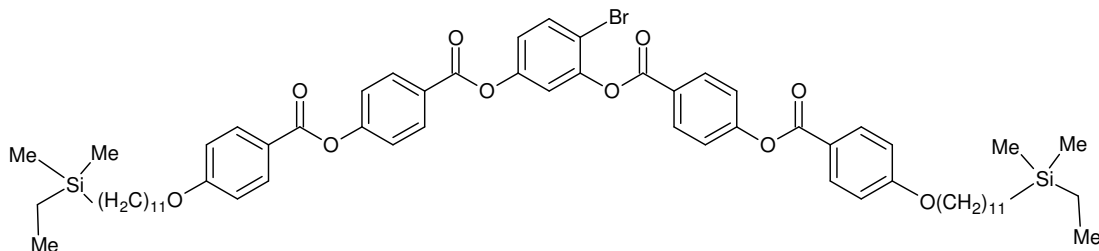


Şekil 5.33 Bileşik **7b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.34 Bileşik **7b**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

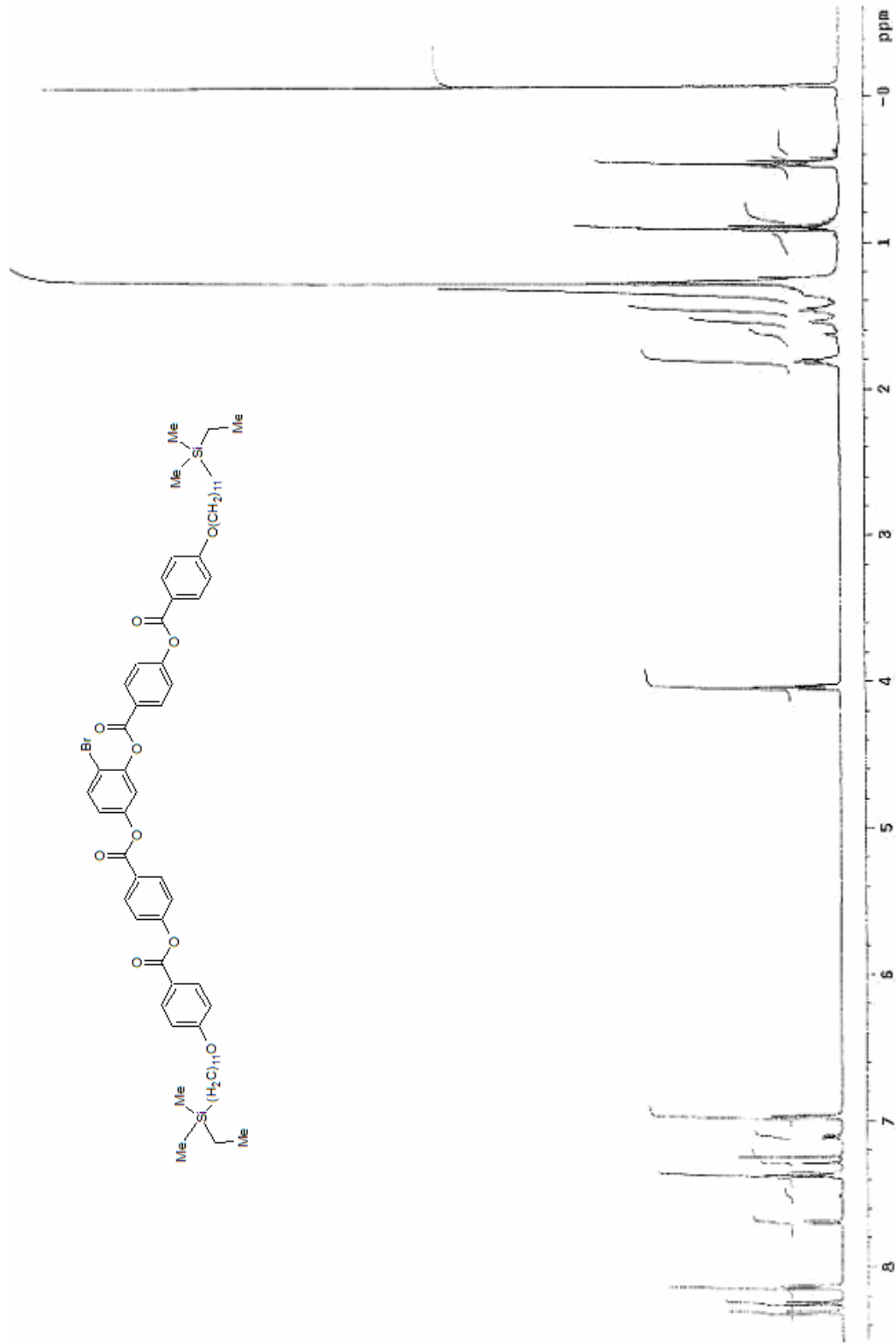
5.1.4.1.3 4-Bromo-1,3-bis[4-[4-[11-(dimetiletilsilil)-1-undesiloksi]benzoiloksi]-benzoiloksi]benzen (7c) ($C_{64}H_{85}BrO_{10}Si_2$; 1150.4 g/mol):



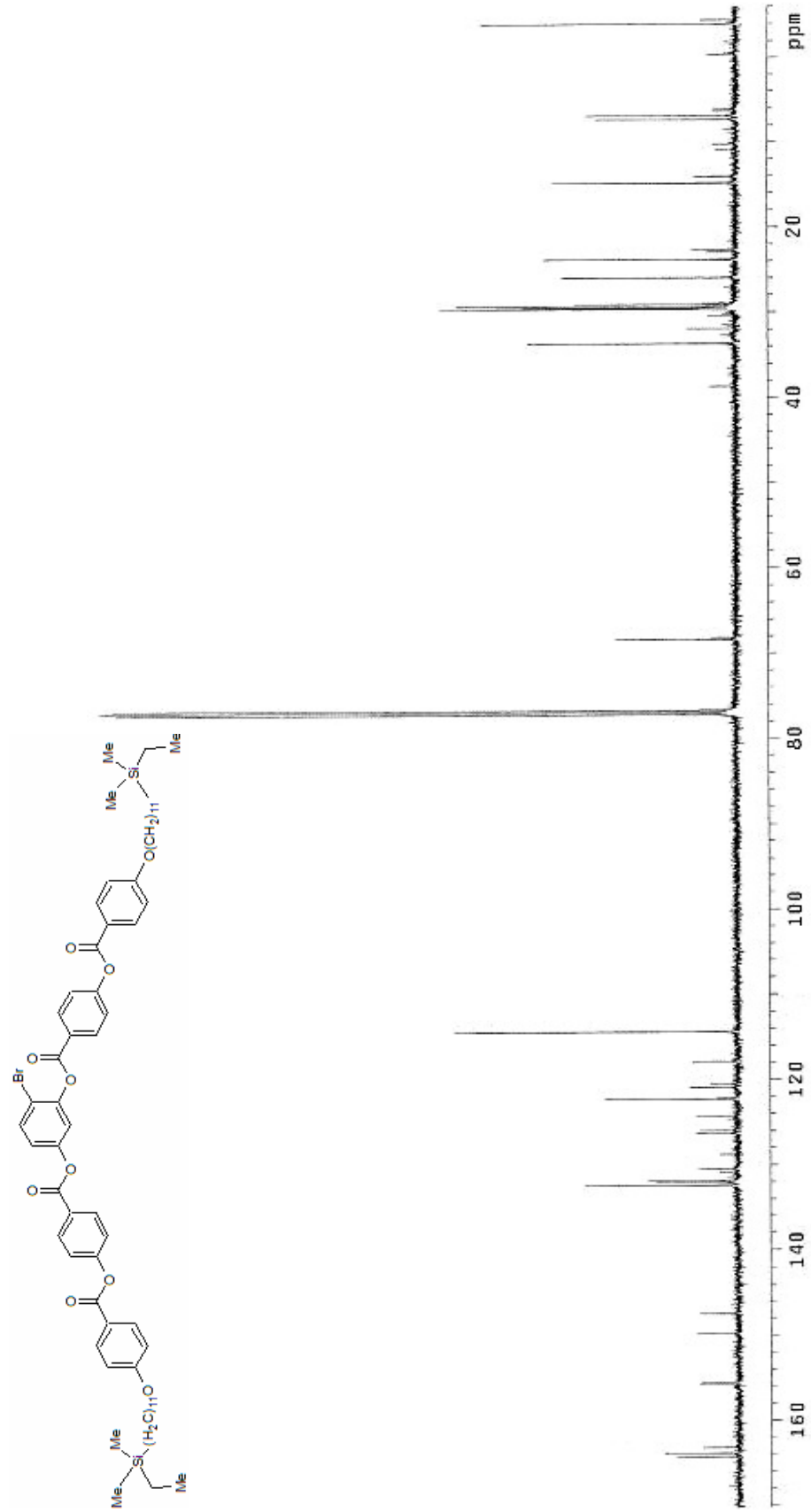
Reaktifler: 0.70 g (0.72 mmol) Bileşik **6c**
 0.19 g (2.16 mmol) Dimetiletilsilan
 10 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Bileşik **7c**'nin yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.35-Şekil 5.37).

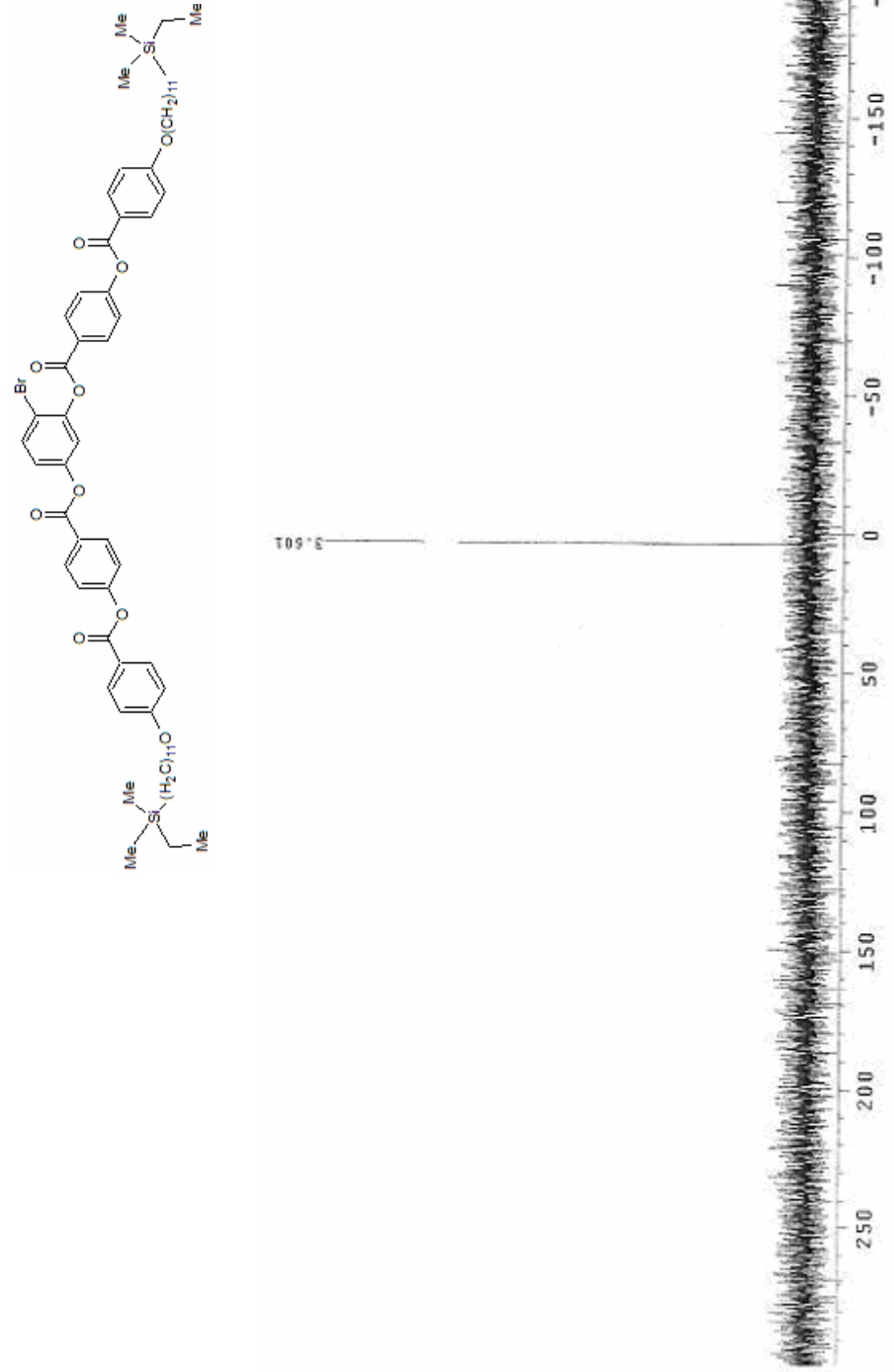
Verim: 0.41 g (% 50), krem katı. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.31 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.69 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.28 (d, $J \approx 2.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.10 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.7$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2 OCH_2), 1.84-1.78 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.54-1.24 (m; 32H, 16 CH_2), 0.90 (t; $J \approx 7.9$ Hz, 2 CH_3), 0.47-0.42 (m; 4 $SiCH_2$), -0.08 (s, 4 $Si-CH_3$). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.09, 163.64, 163.73 (3s; 4 CO), 163.04, 155.60, 155.53, 150.41, 148.68, 128.80, 126.22, 126.00, 120.96, 120.81 (10s; 11 Ar-C), 133.36, 132.34, 132.01, 131.78, 130.77, 122.14, 122.11, 120.77, 117.85, 114.40 (10d; 19 Ar-CH), 68.45 (t; 2 OCH_2), 33.77, 29.77, 29.70, 29.66, 29.63, 29.45, 29.19, 26.08, 23.98 (9t; 18 CH_2), 14.98 (q, 2 $Si-CH_2CH_3$), 7.47, 7.09 (2t, $SiCH_2$), -3.73 (q, 4 $SiCH_3$). ^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.60. **EA:** Hesaplanan (%): C, 66.82; H, 7.45; bulunan (%): C, 66.91; H, 7.55.



Şekil 5.35 Bileşik **7c**'nin ¹H-NMR spektrumu.

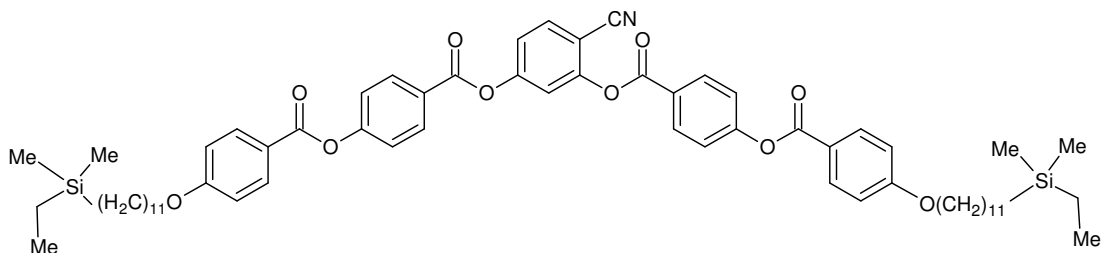


Şekil 5.36 Bileşik **7c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.37 Bileşik **7c**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

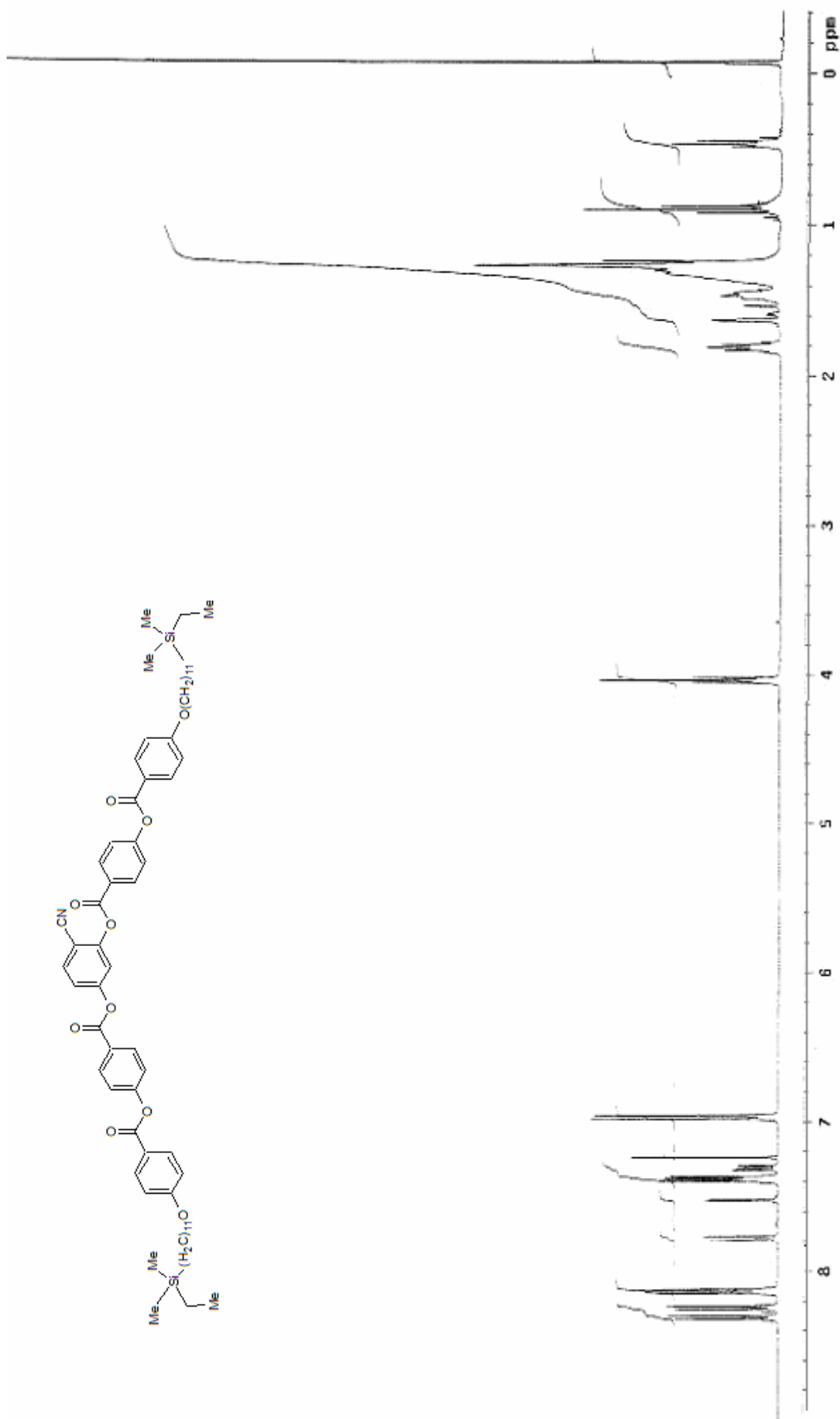
5.1.4.1.4 4-Siyano-1,3-bis[4-[4-[11-(dimetiletilsilil)-1-undesiloksi]benzoiloksi]-benzoiloksi]benzen (7d) (C₆₅H₈₅NO₁₀Si₂; 1096.5 g/mol):



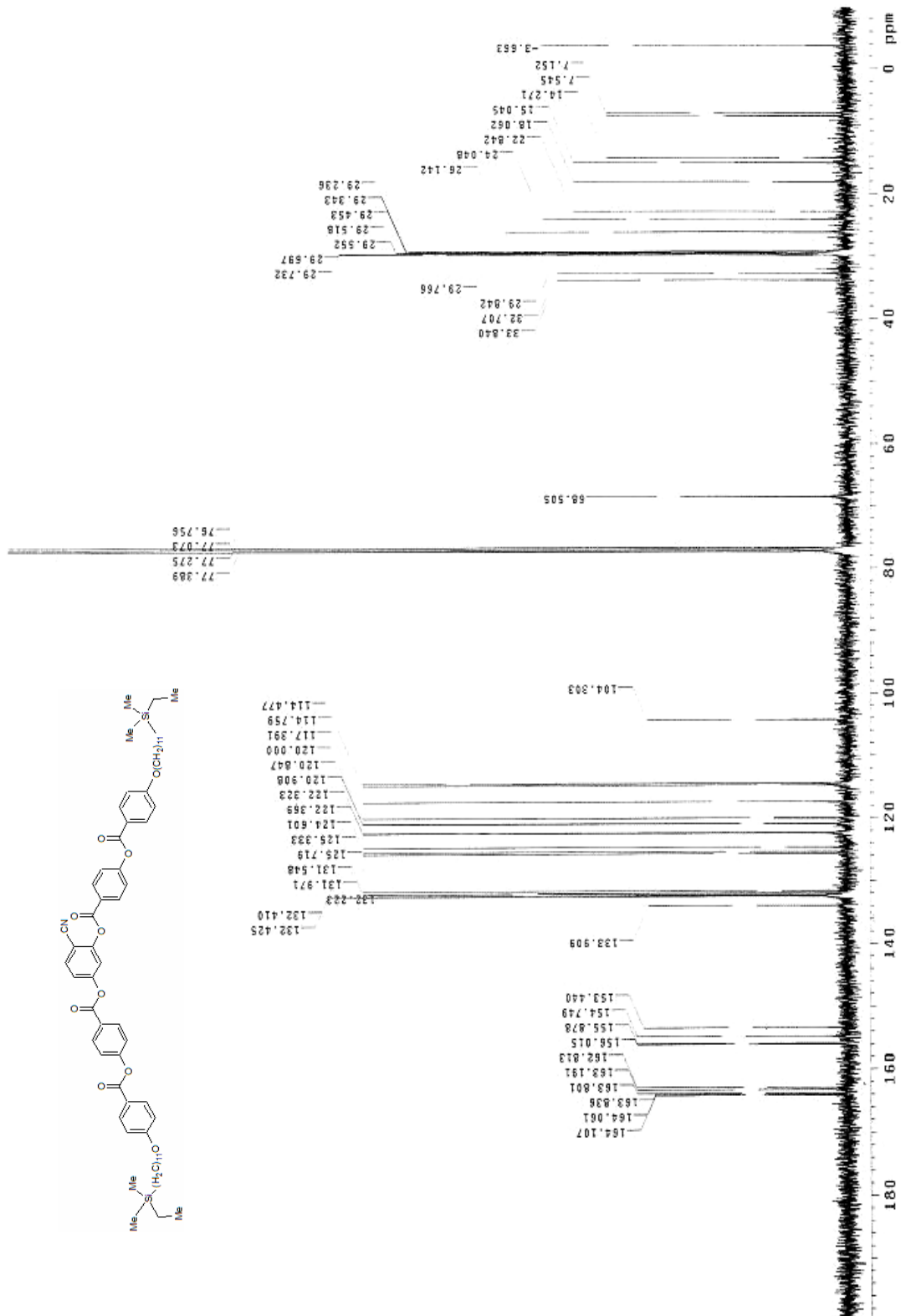
Reaktifler: 0.66 g (0.72 mmol) Bileşik **6d**
 0.19 g (2.16 mmol) Dimetiletilsilan
 10 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Sentezlenen **7d** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.38-Şekil 5.40).

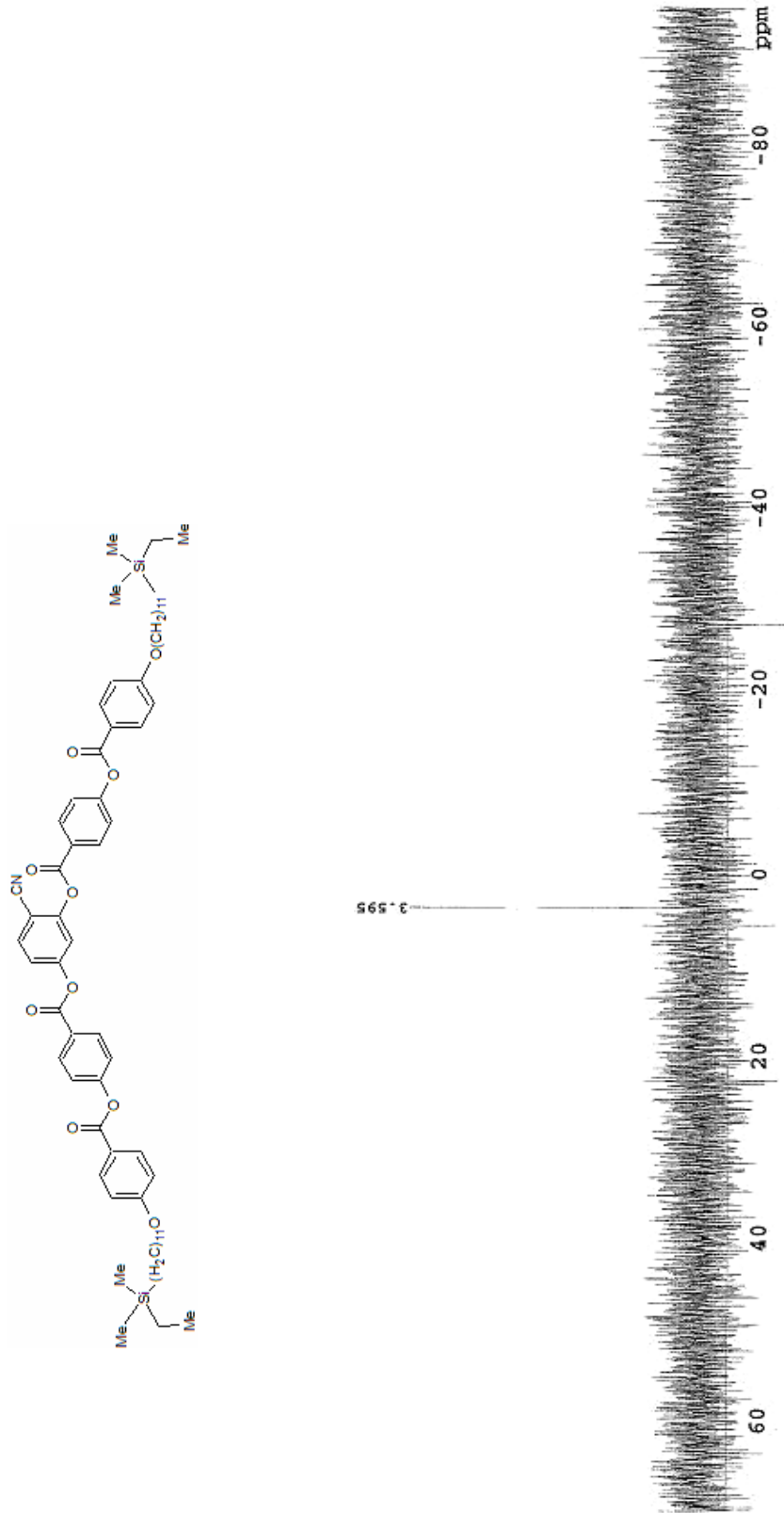
Verim: 0.39 g (% 49), krem katı. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.31 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.25 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.78 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 1 Ar-H), 7.52 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 7.39 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2 OCH₂), 1.84-1.78 (m; 4H, OCH₂CH₂), 1.48-1.20 (m; 32H, 16CH₂), 0.95-0.90 (m; 6H, 2 CH₃), 0.49-0.41 (m; 4 SiCH₂), -0.08 (s; 4 Si-CH₃). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.11, 163.84, 163.19 (3s; 4 CO), 162.81, 156.06, 155.92, 154.79, 153.48, 125.71, 125.32, 120.91, 120.85, 104.30 (10s; 11 Ar-C), 133.95, 132.46, 132.44, 132.25, 132.00, 122.37, 122.32, 120.00, 117.39, 114.48 (10 d; 19 Ar-CH), 114.77 (s; CN), 68.40 (t; 2 OCH₂), 33.78, 29.68, 29.61, 29.57, 29.54, 29.39, 29.07, 25.96, 23.87 (9t; 18 CH₂), 14.84 (q, 2 Si-CH₂CH₃), 7.36, 6.93 (2t, SiCH₂), -3.89 (q; 4 SiCH₃). ²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.59. EA: Hesaplanan (%): C, 71.20; H, 7.81; N, 1.28; bulunan (%): C, 71.29; H, 7.73; N, 1.24.



Şekil 5.38 Bileşik **7d**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

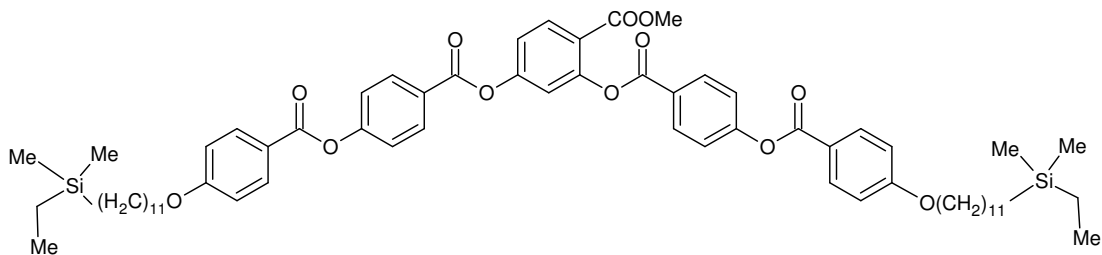


Şekil 5.39 Bileşik **7d**'nin ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.40 Bileşik **7d**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

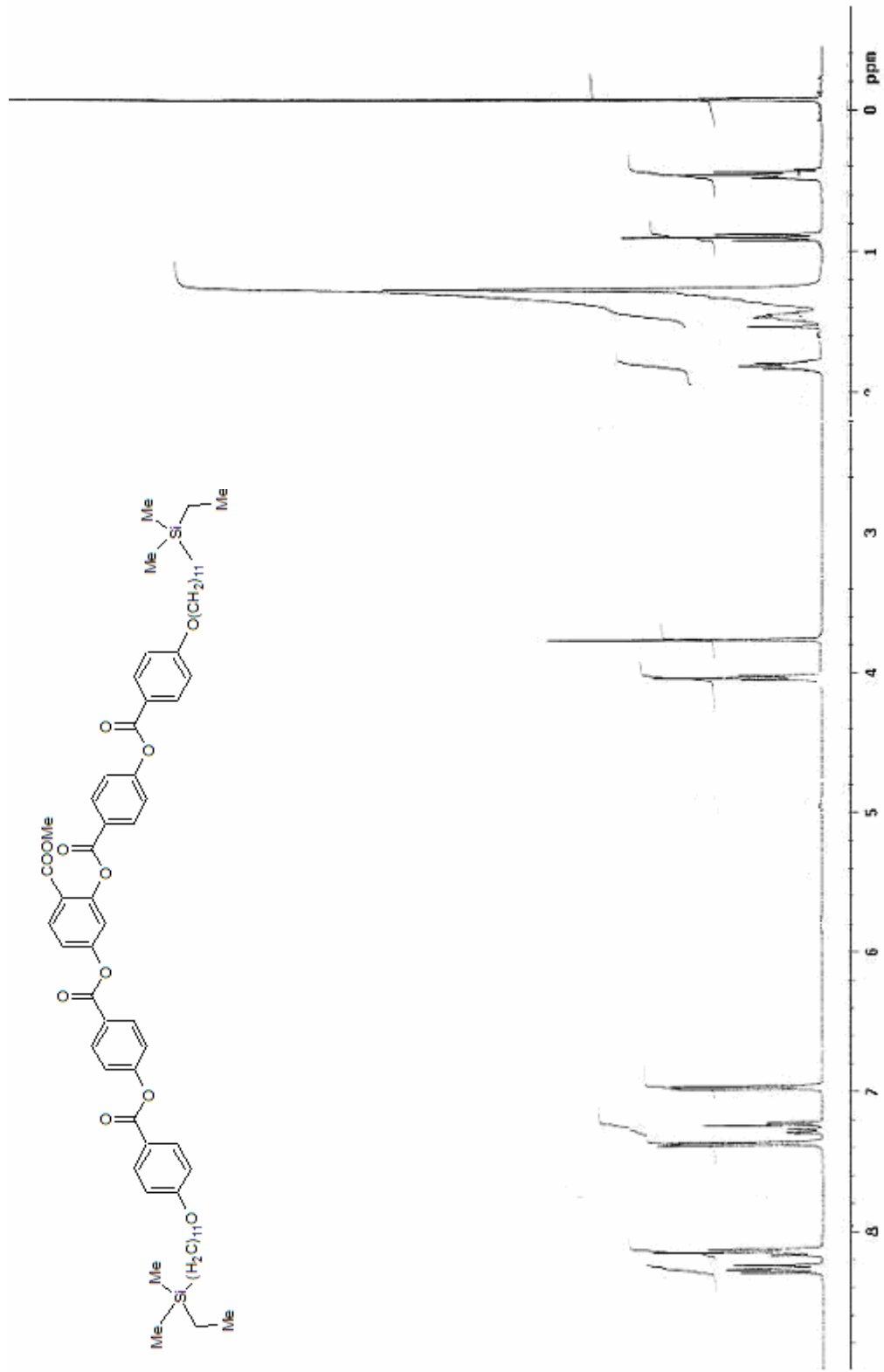
5.1.4.1.5 Metil-2,4- bis[4-[4-[11-(dimetiletilsilil)-1-undesiloksi]benzoiloksi]-benzoiloksi]benzoat (7e) ($C_{66}H_{88}O_{12}Si_2$; 1129.6 g/mol):



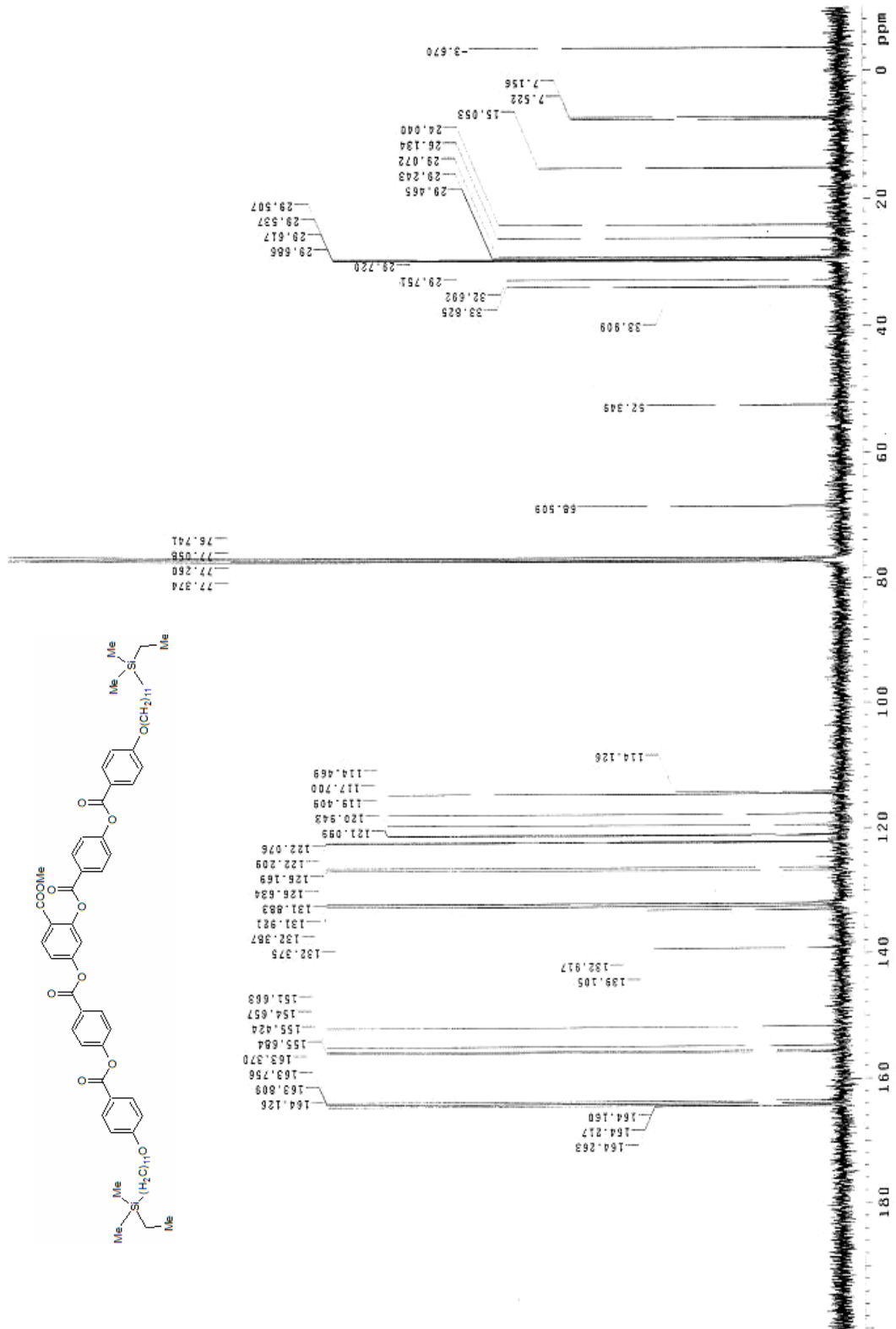
Reaktifler: 0.66 g (0.72 mmol) Bileşik **6e**
 0.19 g (2.16 mmol) Dimetiletilsilan
 10 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

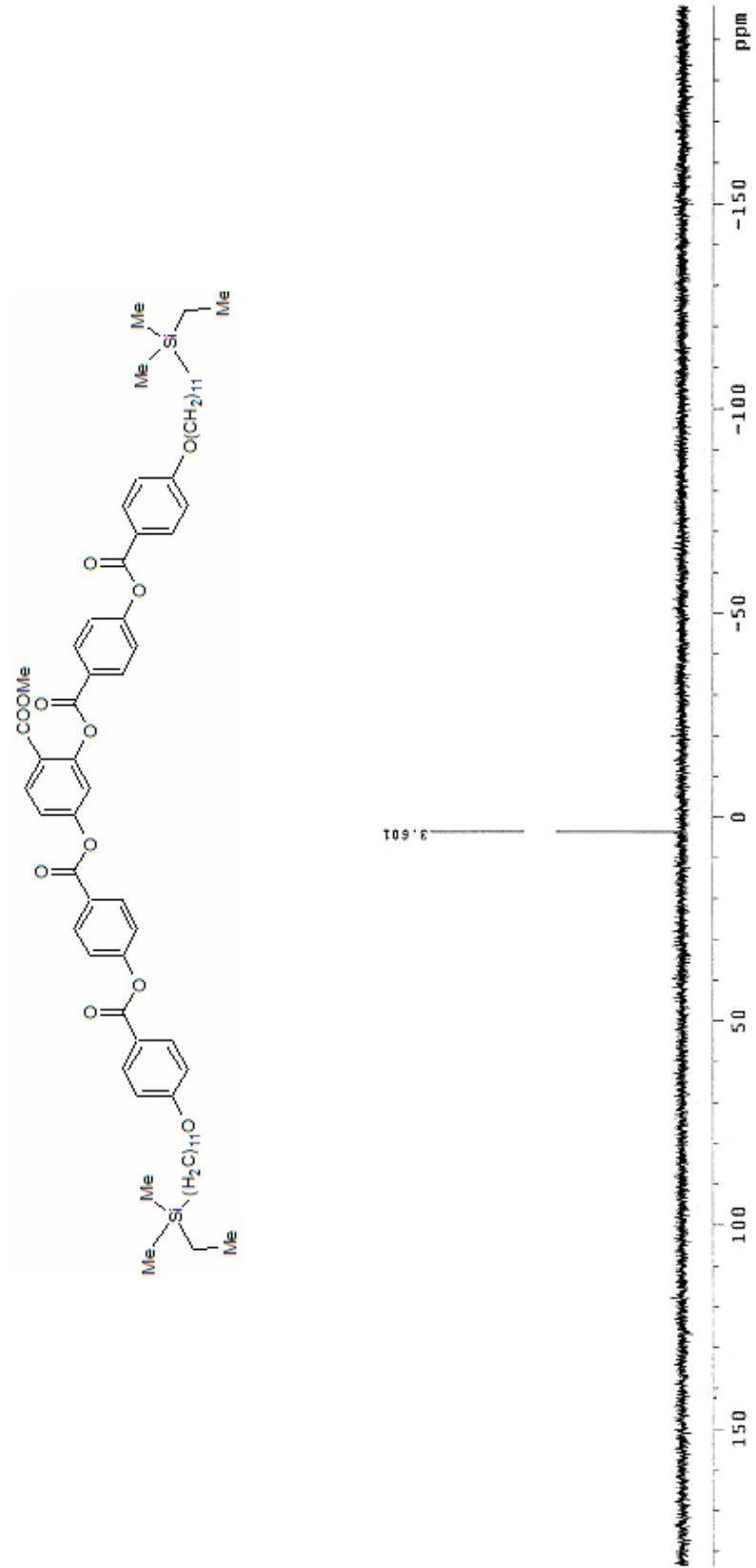
Bileşik **7e**'nin yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.41-Şekil 5.43).

Verim: 0.44 g (% 54), krem katı. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.25 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 1 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.28 (dd, $J \approx 8.9$ Hz, $J \approx 2.3$ Hz; 1 Ar-H), 7.22 (d, $J \approx 2.3$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2 OCH_2), 3.76 (s, $COOCH_3$), 1.83-1.79 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.53-1.27 (m; 32H, 16 CH_2), 0.90 (t; $J \approx 7.9$ Hz, 2 CH_3), 0.48-0.42 (m; 4 $SiCH_2$), -0.08 (s; 4 $Si-CH_3$). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.26 ($\underline{COOCH_3}$), 164.22, 164.16, 163.81, 163.76 (4s; 4 CO), 163.37, 155.68, 155.42, 154.66, 151.66, 126.63, 126.17, 121.10, 120.96, 120.94 (10s; 11 Ar-C), 132.91, 132.39, 132.37, 131.92, 131.88, 122.21, 122.08, 119.41, 117.70, 114.47 (10d; 19 Ar-CH), 68.51 (t; 2 OCH_2), 52.35 (q, $COOCH_3$), 33.82, 29.75, 29.72, 29.54, 29.24, 26.13, 24.04 (7t; 18 CH_2), 15.05 (q, 2 $Si-CH_2CH_3$), 7.52, 7.16 (2t, $SiCH_2$), -3.67 (q; 4 $SiCH_3$). ^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 3.60. **EA:** Hesaplanan (%): C, 70.18; H, 7.85; bulunan (%): C, 70.36; H, 7.89.



Şekil 5.41 Bileşik **7e**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

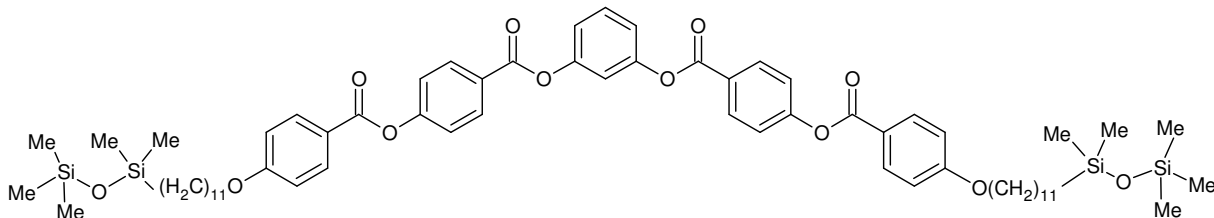
Şekil 5.42 Bileşik 7e'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.43 Bileşik **7e**'nin ^{29}Si -NMR spektrum.u

5.1.4.2 1,1,3,3,3-Pentametildisiloksan Süstitüe ‘Bent-Core’ Bileşikleri

5.1.4.2.1 1,3-Bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan-1-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]-benzoiloksi]benzen (**8a**) (C₆₆H₉₄O₁₂Si₄; 1191.8 g/mol):



Reaktifler: 0.64 g (0.72 mmol) Bileşik **6a**

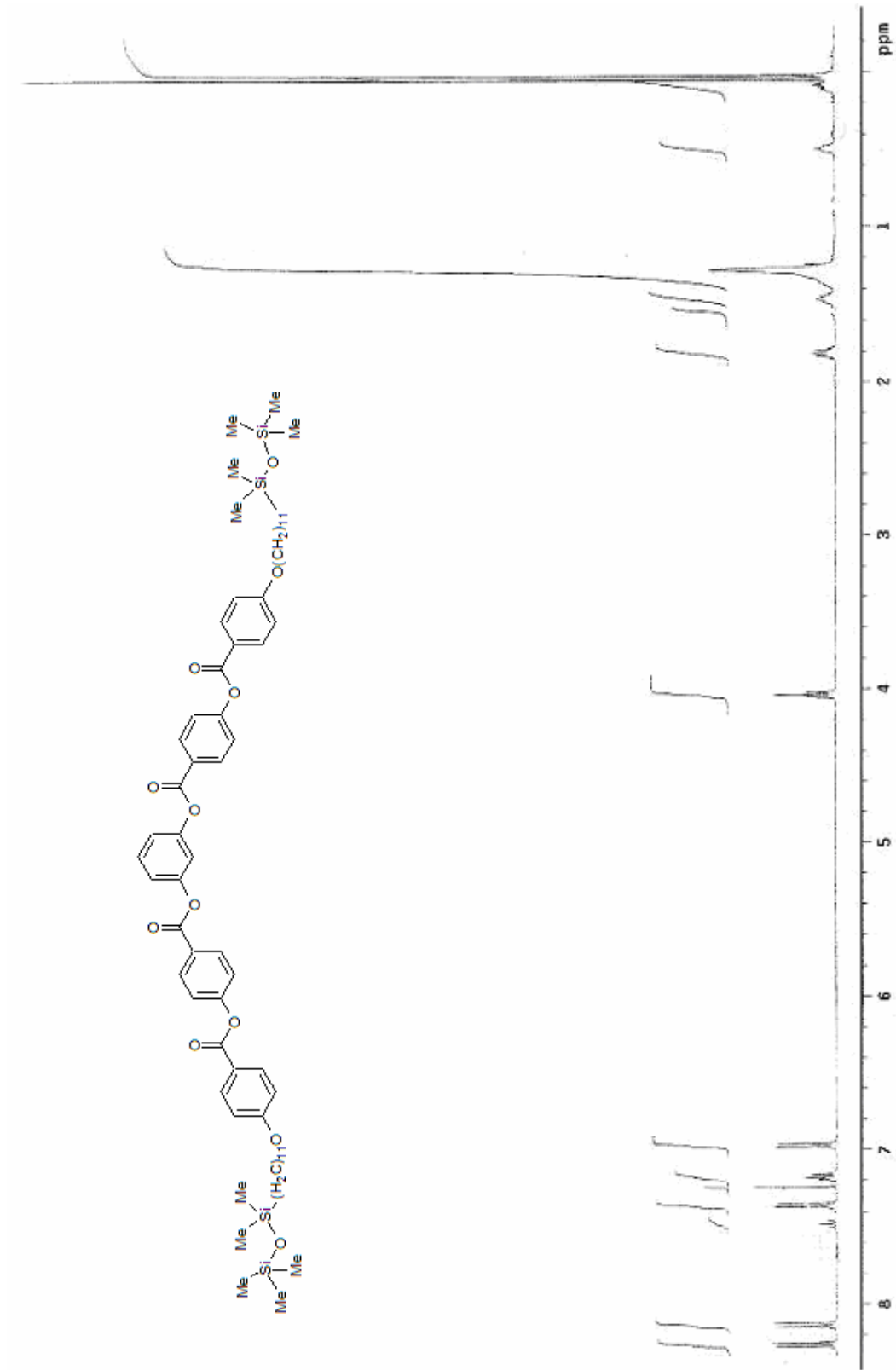
0.32 g (2.16 mmol) 1,1,3,3,3-Pentametildisiloksan

10 ml Toluen

1 damla Karstedt katalizörü

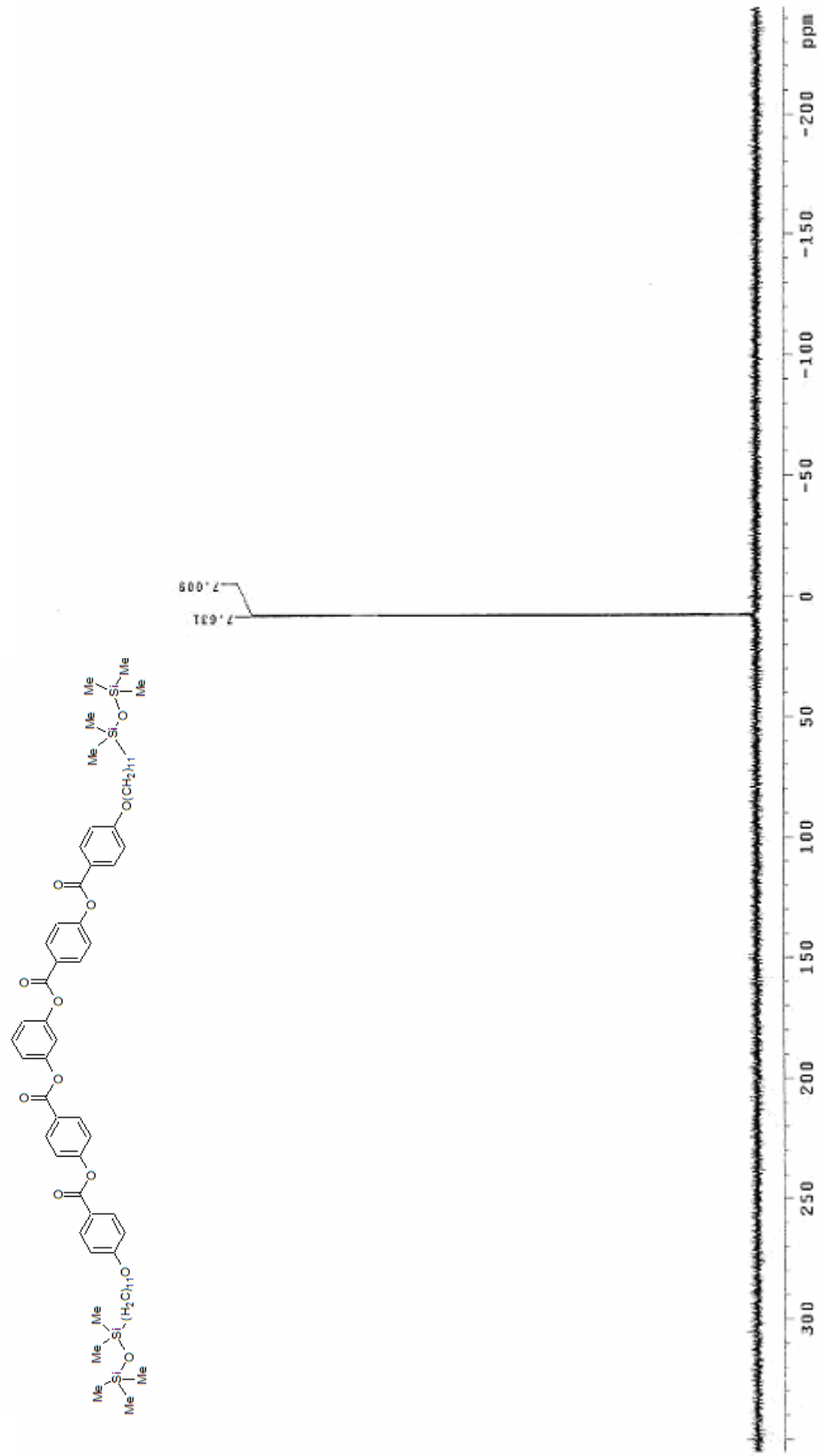
Bileşik **8a**'nın yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.44-Şekil 5.46).

Verim: 0.48 g (% 56), krem katı. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.26 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.48 (dd, *J* ≈ 8.3 Hz, *J* ≈ 8.3 Hz; 1 Ar-H), 7.36 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 Ar-H), 7.19-7.16 (m; 3 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2 OCH₂), 1.83-1.78 (m; 4H, OCH₂CH₂), 1.54-1.24 (m; 32H, 16 CH₂), 0.49 (t; *J* ≈ 7.9 Hz, 2 Si-CH₂), 0.05-0.02 (m; 10 Si-CH₃). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.29, 164.09, (2s; 4 CO), 163.84, 155.50, 151.43, 126.62, 120.95 (5s; 10 Ar-C), 132.42, 131.85, 129.88, 122.14, 119.28, 115.81, 114.43 (7d; 20 Ar-CH), 68.40 (t; 2 OCH₂), 33.40, 29.69, 29.61, 29.56, 29.55, 29.37, 29.08, 25.98, 23.26 (9t; 18 CH₂), 18.37 (t, 2 SiCH₂), 1.96, 0.34 (2q; 10 CH₃). **²⁹Si-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.63, 7.01. **EA:** Hesaplanan (%): C, 66.51; H, 7.95; bulunan (%): C, 66.58; H, 8.04.



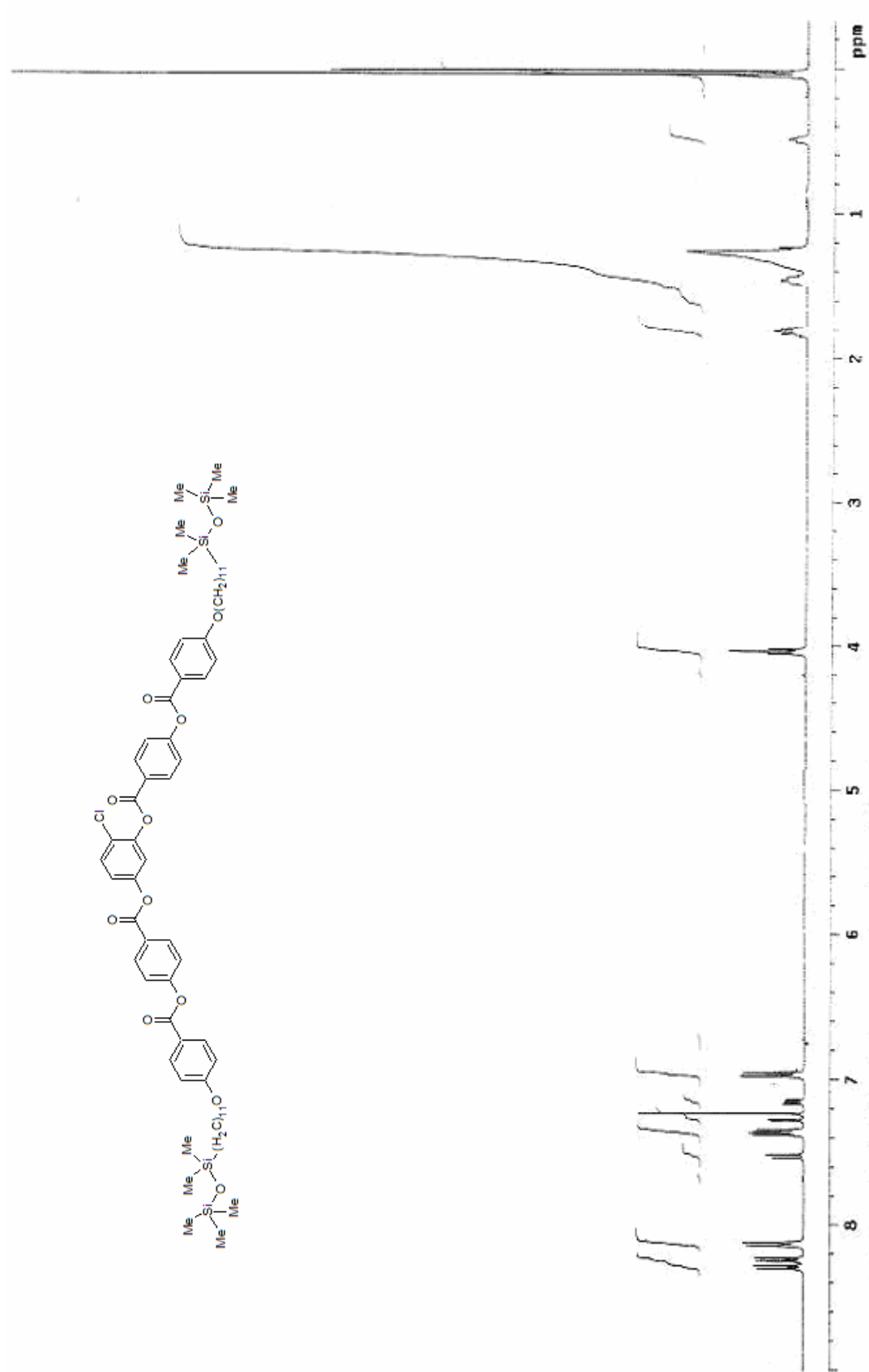
Şekil 5.44 Bileşik **8a**'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Şekil 5.45 Bileşik **8a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu.

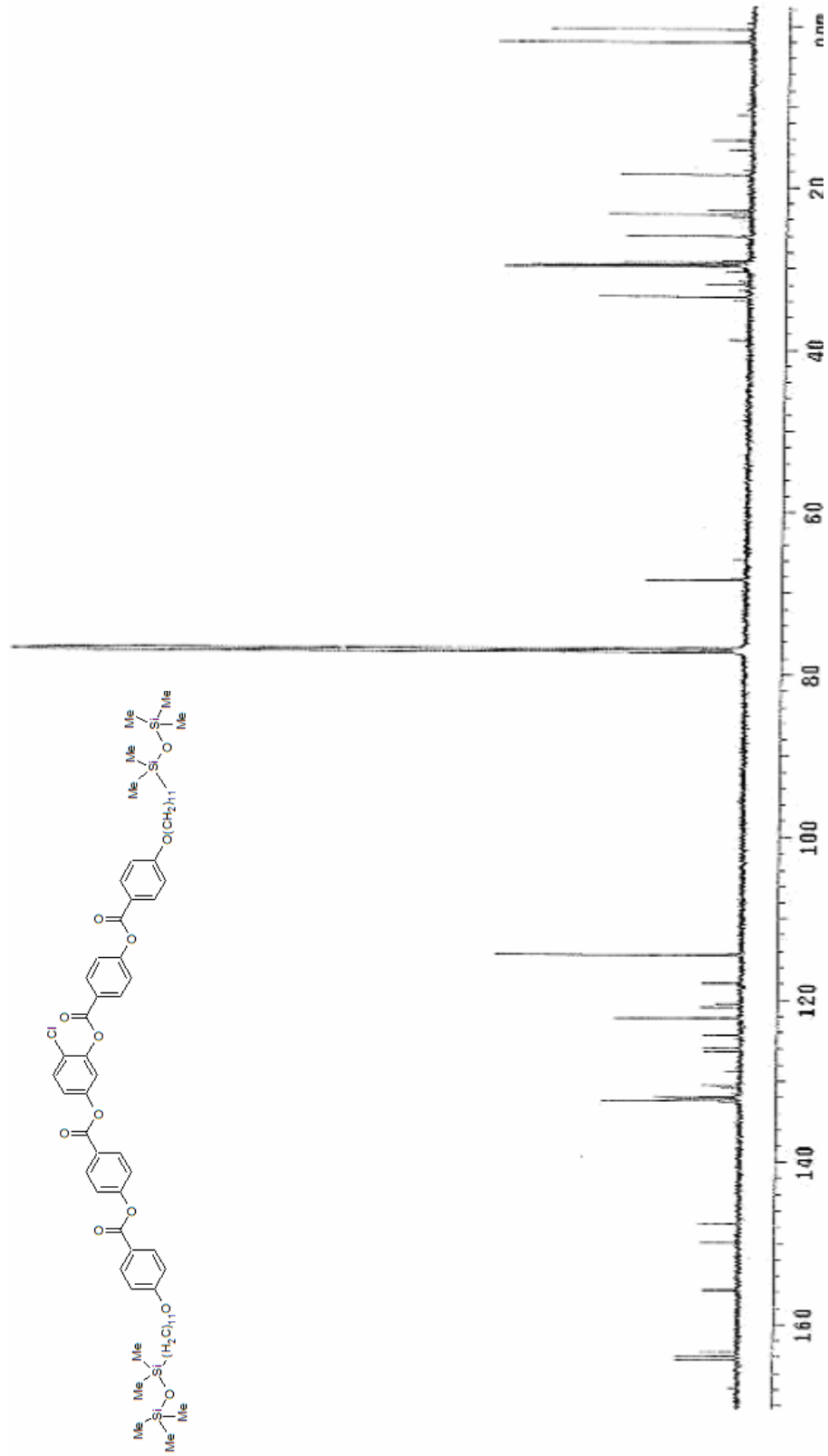


Şekil 5.46 Bileşik **8a**'nın ^{29}Si -NMR spektrumu.

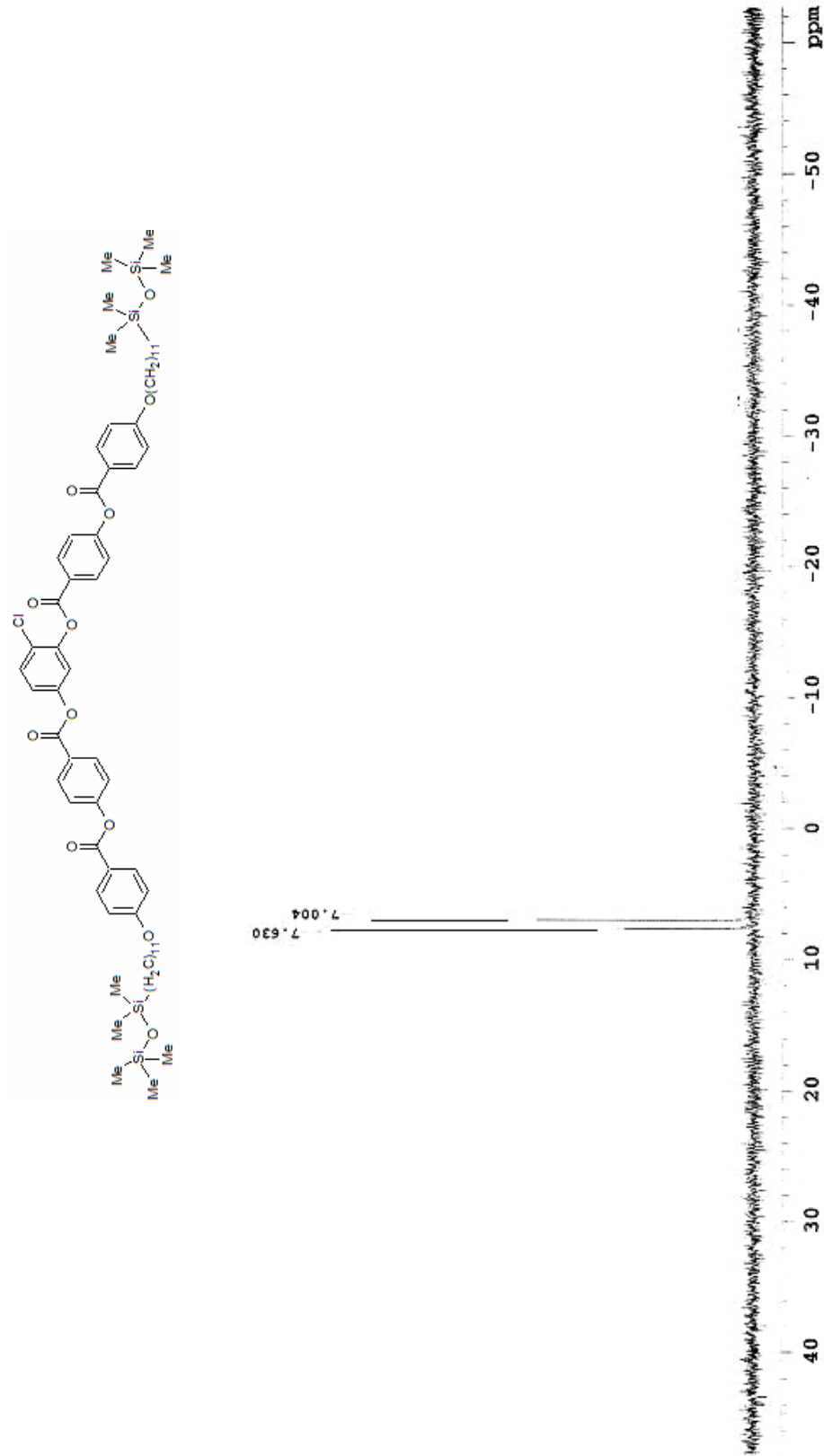
Verim: 0.36 g (% 41), krem katı. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.30 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.53 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 1 Ar-H), 7.37 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.28 (d, *J* ≈ 2.7 Hz; 1 Ar-H), 7.16 (dd, *J* ≈ 8.7 Hz, *J* ≈ 2.7 Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2 OCH₂), 1.83-1.79 (m; 4H, OCH₂CH₂), 1.49-1.19 (m; 32H, 16 CH₂), 0.49 (t, *J* ≈ 7.7 Hz; 2 Si-CH₂), 0.05-0.02 (m; 10 Si-CH₃). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.33, 163.94, 163.92 (3s; 4 CO), 163.26, 155.77, 155.69, 149.81, 147.53, 126.33, 126.01, 124.35, 120.97, 120.95 (10s; 11 Ar-C), 132.49, 132.48, 132.15, 131.94, 130.54, 122.29, 122.26, 120.56, 117.93, 114.49 (10d; 19 Ar-CH), 68.46 (t; 2 OCH₂), 33.46, 29.71, 29.67, 29.63, 29.61, 29.53, 29.15, 26.04, 23.33 (9t; 18 CH₂) 18.44 (t, 2 SiCH₂), 2.03, 0.40 (2q; 10 CH₃) **²⁹Si-NMR** (100MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.63, 7.00. **EA:** Hesaplanan (%): C, 64.65; H, 7.64; bulunan (%): C, 64.74; H, 7.69.



Şekil 5.47 Bileşik **8b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

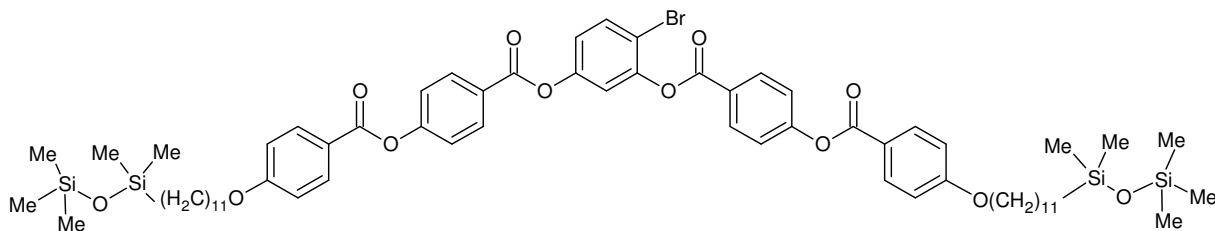


Şekil 5.48 Bileşik **8b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.49 Bileşik **8b**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

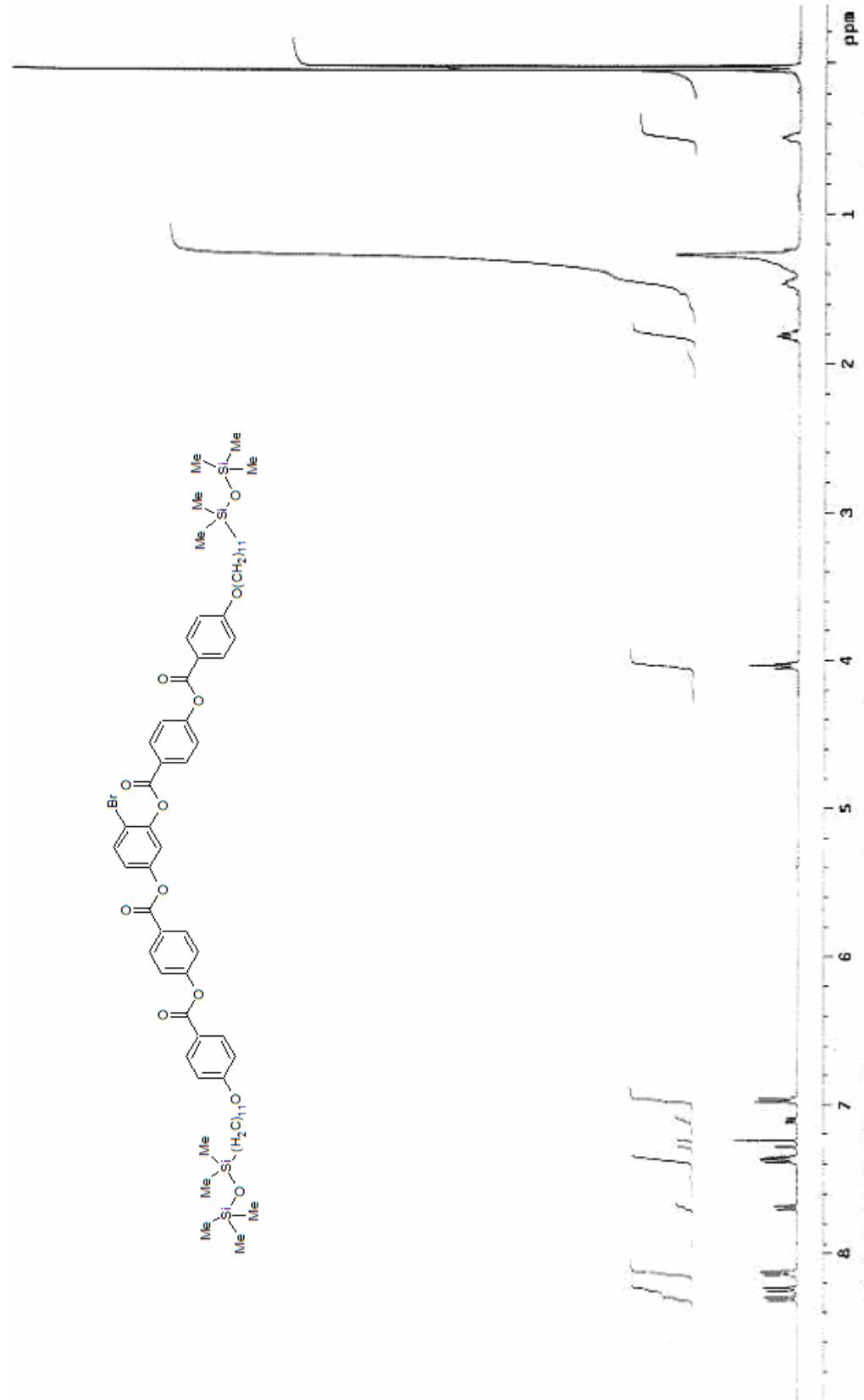
5.1.4.2.3 4-Bromo-1,3-bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan-1-il)-1-undesiloksi]-benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (8c) ($C_{66}H_{93}BrO_{12}Si_4$; 1270.7 g/mol):



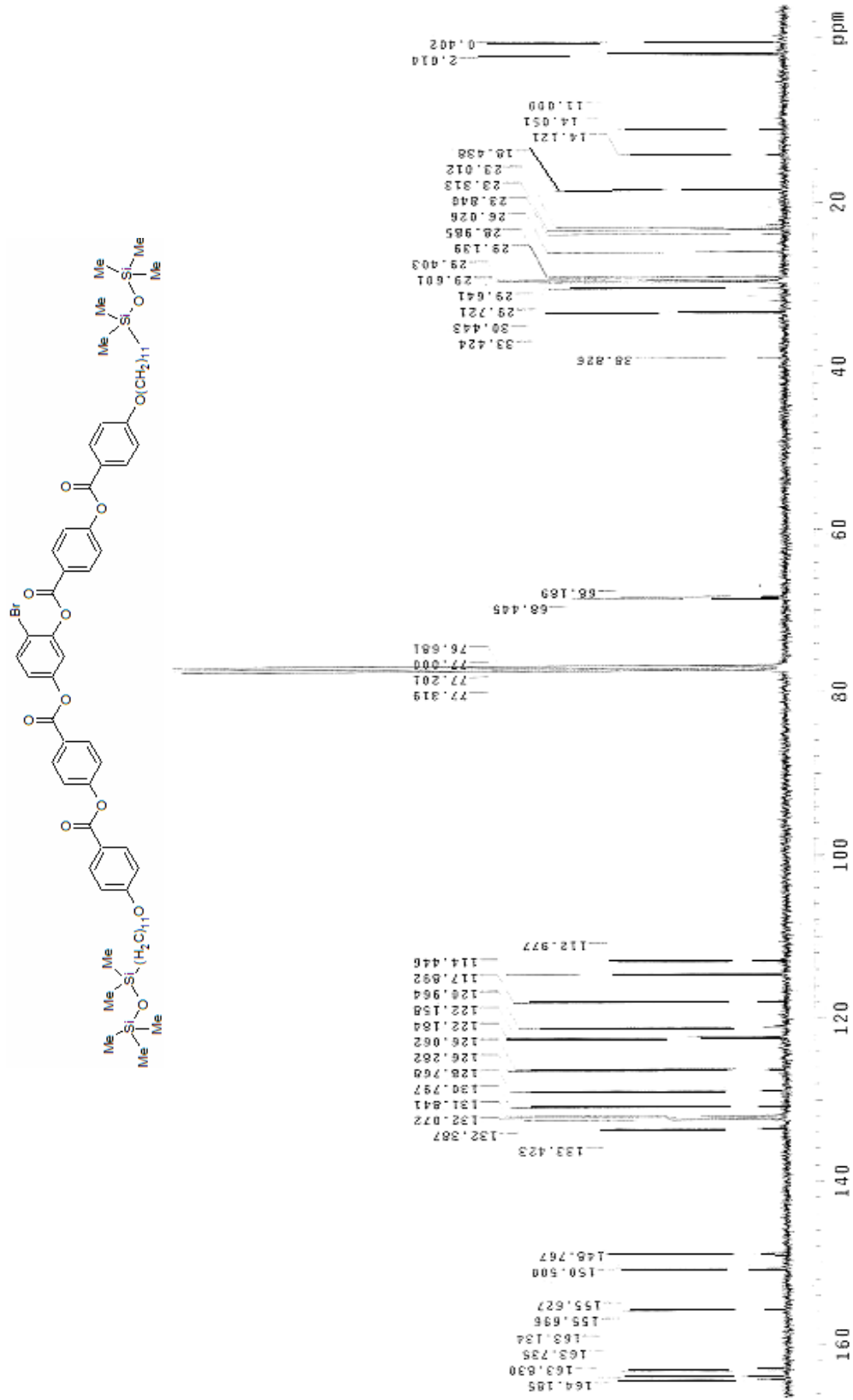
Reaktifler: 0.70 g (0.72 mmol) Bileşik **6c**
 0.32 g (2.16 mmol) 1,1,3,3,3-Pentametildisiloksan
 10 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Bilşik **8c**'nin yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.50-Şekil 5.52).

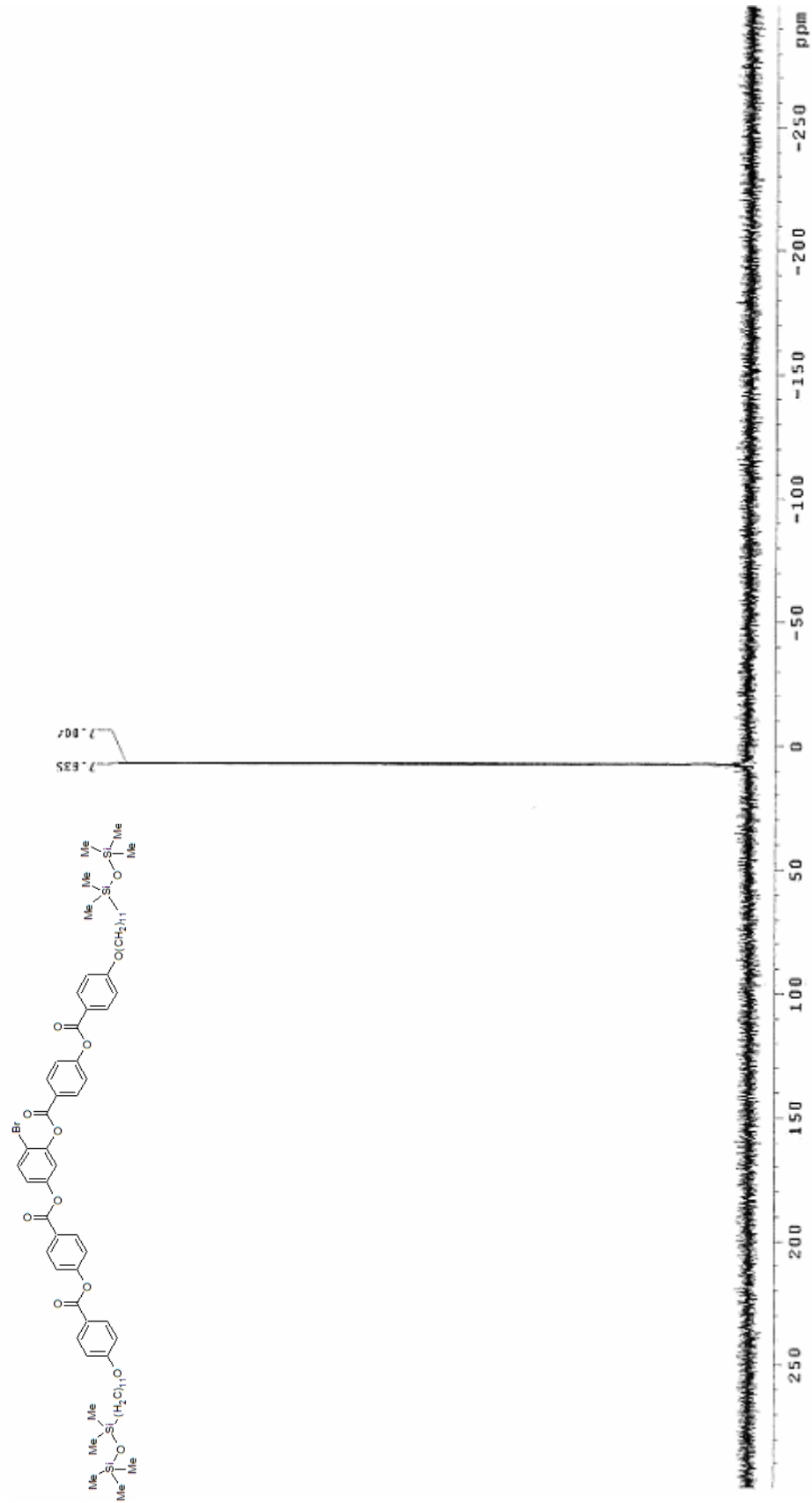
Verim: 0.36 g (% 41), krem katı. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.31 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.69 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.28 (d, $J \approx 2.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.10 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.7$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.4$ Hz; 2 OCH_2), 1.83-1.80 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.49-1.24 (m; 32H, 16 CH_2), 0.49 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 2 Si- CH_2), 0.05-0.02 (m; 10 Si- CH_3). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.18, 163.83, 163.73 (3s; 4 CO), 163.13, 155.70, 155.63, 150.50, 148.77, 128.77, 126.28, 126.06, 120.96, 120.94 (10s; 11 Ar-C), 133.42, 132.39, 132.07, 131.84, 130.80, 122.18, 122.16, 120.78, 117.89, 114.45 (10d; 19 Ar-CH), 68.44 (t; 2 OCH_2), 33.42, 29.72, 29.64, 29.60, 29.40, 29.14, 28.98, 26.03, 23.31 (9t; 18 CH_2), 18.44 (t, 2 Si CH_2), 2.01, 0.40 (2q; 10 CH_3). ^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.63, 7.00. **EA:** Hesaplanan (%): C, 62.38; H, 7.38; bulunan (%): C, 62.55; H, 7.44.



Şekil 5.50 Bileşik **8c**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

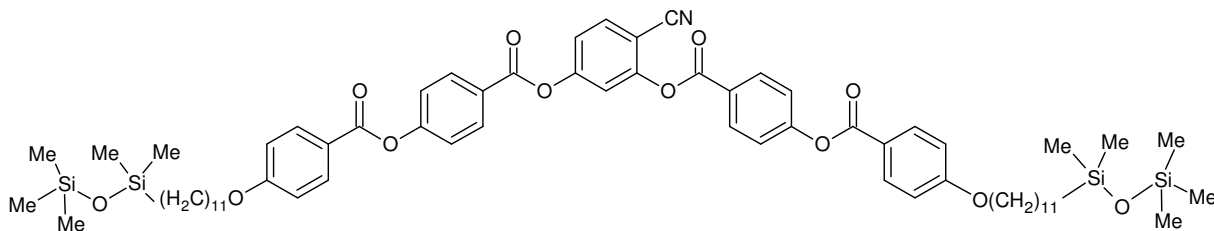


Şekil 5.51 Bileşik **8c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.52 Bileşik **8c**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

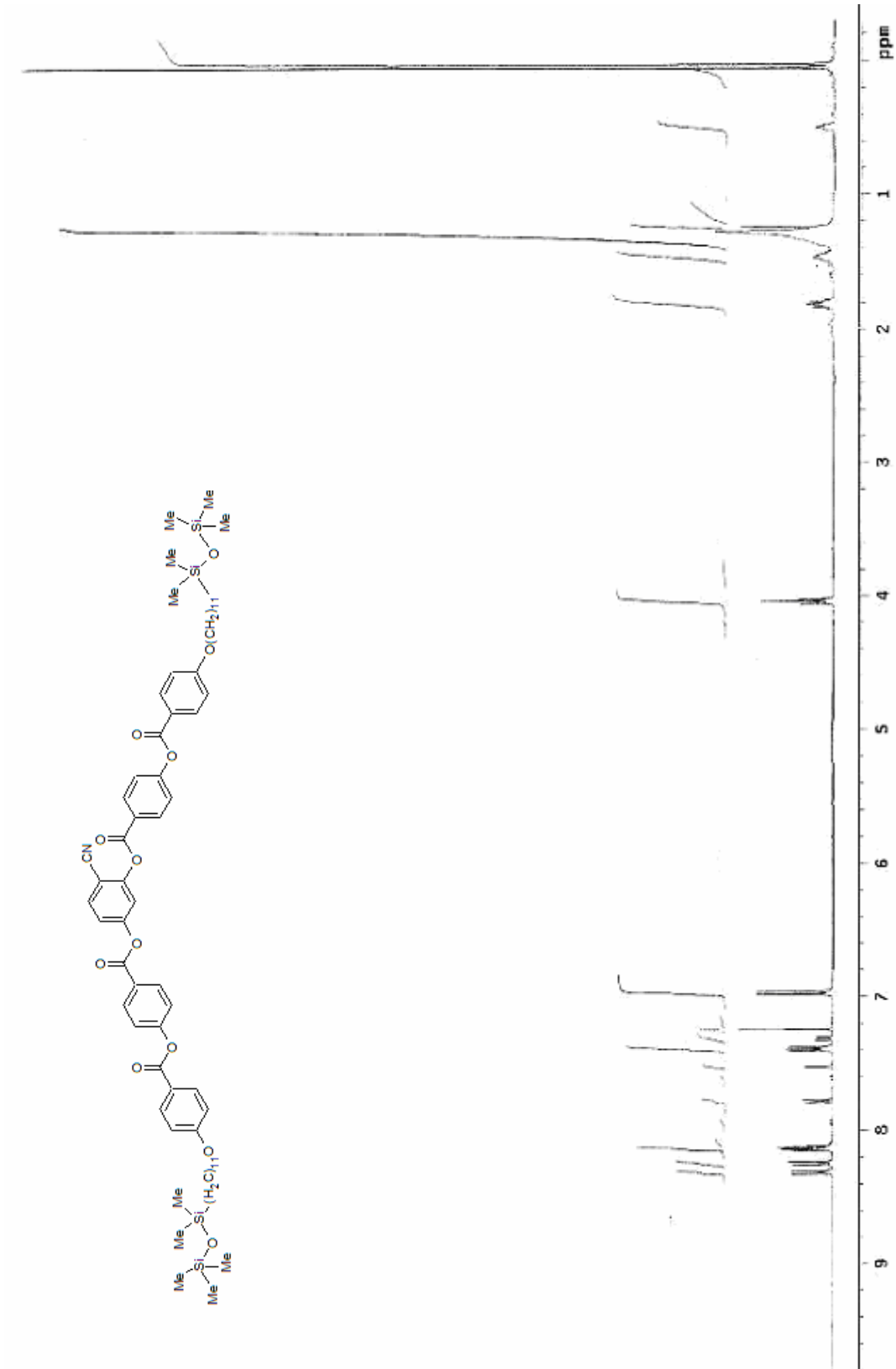
5.1.4.2.4 4-Siyano-1,3-Bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan-1-il)-1-undesiloksi]-benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (8d) ($C_{67}H_{93}NO_{12}Si_4$; 1216.8 g/mol):



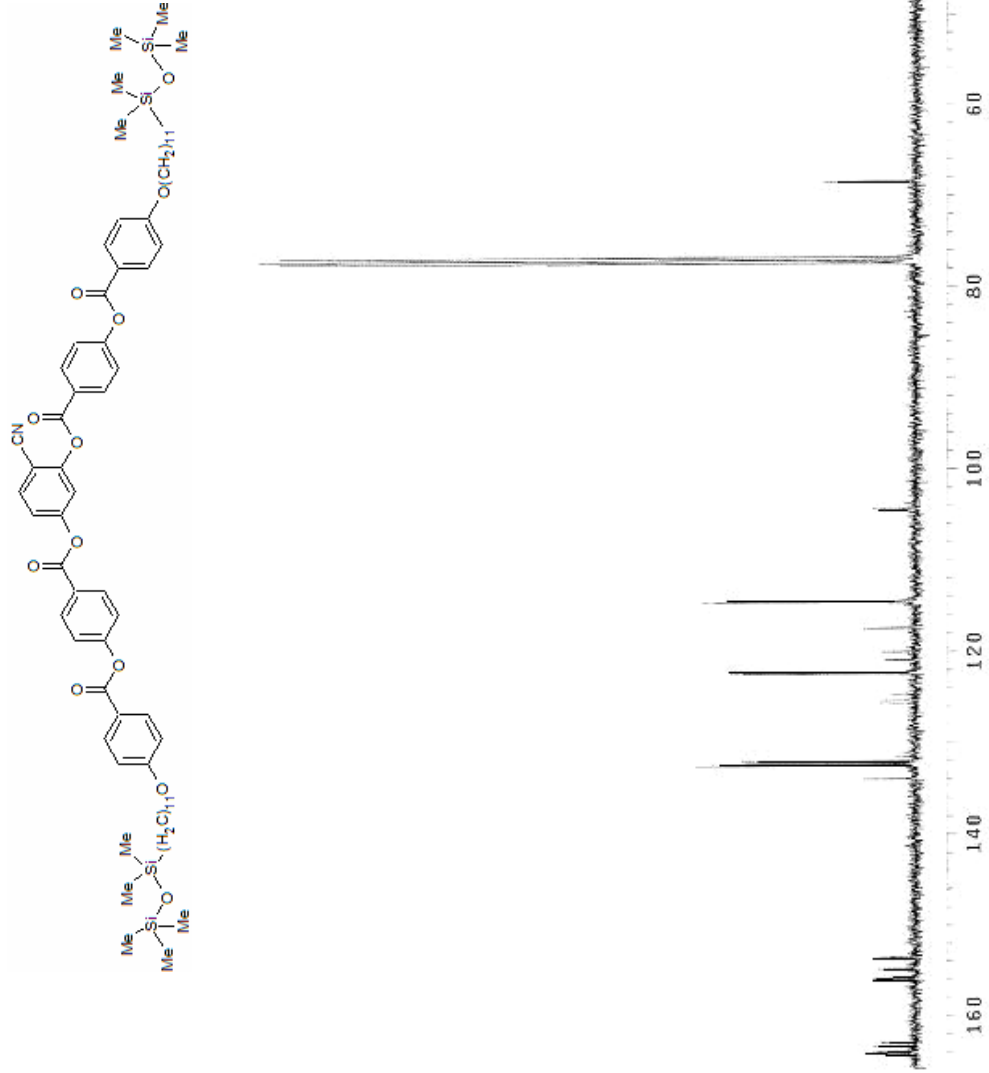
Reaktifler: 0.66 g (0.72 mmol) Bileşik **6d**
 0.32 g (2.16 mmol) 1,1,3,3,3-Pentametildisiloksan
 10 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Bileşik **8d**'nin yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.53-Şekil 5.55).

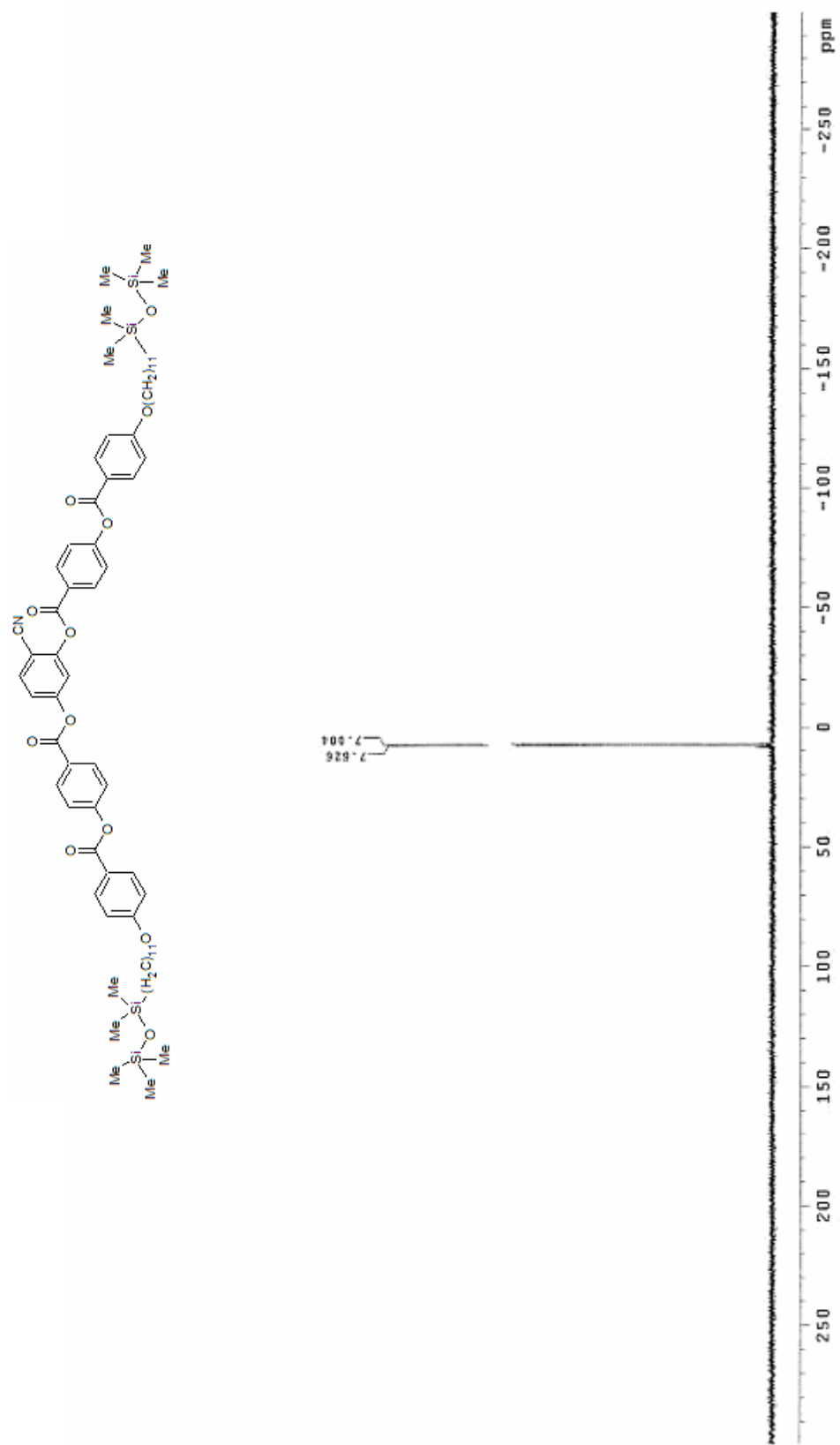
Verim: 0.40 g (% 46), krem katı. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.31 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.25 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.78 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 1 Ar-H), 7.52 (d, $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H), 7.39 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.31 (dd, $J \approx 8.5$ Hz, $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2 OCH_2), 1.84-1.78 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.42-1.19 (m; 32H, 16 CH_2), 0.5 (t; $J \approx 7.7$ Hz, 2 Si- CH_2), 0.10-0.01 (m; 10 Si- CH_3). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.13, 164.09, 163.87, 163.22 (4s; 4 CO), 162.84, 156.06, 155.92, 154.79, 153.48, 125.71, 125.32, 120.96, 120.84, 104.28 (10s; 11 Ar-C), 133.95, 132.45, 132.43, 132.25, 132.00, 122.35, 122.30, 120.02, 117.40, 114.43 (10d; 19 Ar-CH), 114.76 (s; CN), 68.40 (t; 2 OCH_2), 33.40, 29.68, 29.60, 29.56, 29.55, 29.37, 29.08, 25.97, 23.26 (9t; 18 CH_2), 18.37 (t, 2 Si- CH_2) 1.96, 0.33 (2q; 10 CH_3). ^{29}Si -NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.63, 7.00. **EA:** Hesaplanan (%): C, 66.13; H, 7.70; N, 1.16; bulunan (%): C, 66.25; H, 7.75; N, 1.09.



Şekil 5.53 Bileşik **8d**'nin ^1H -NMR spektrumu.

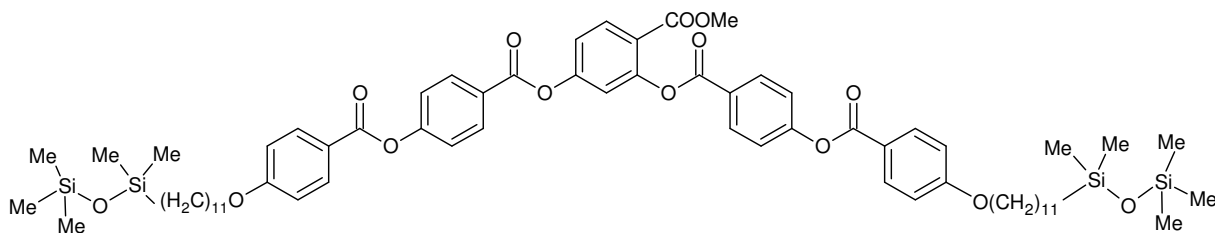


Şekil 5.54 Bileşik **8d**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.55 Bileşik **8d**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

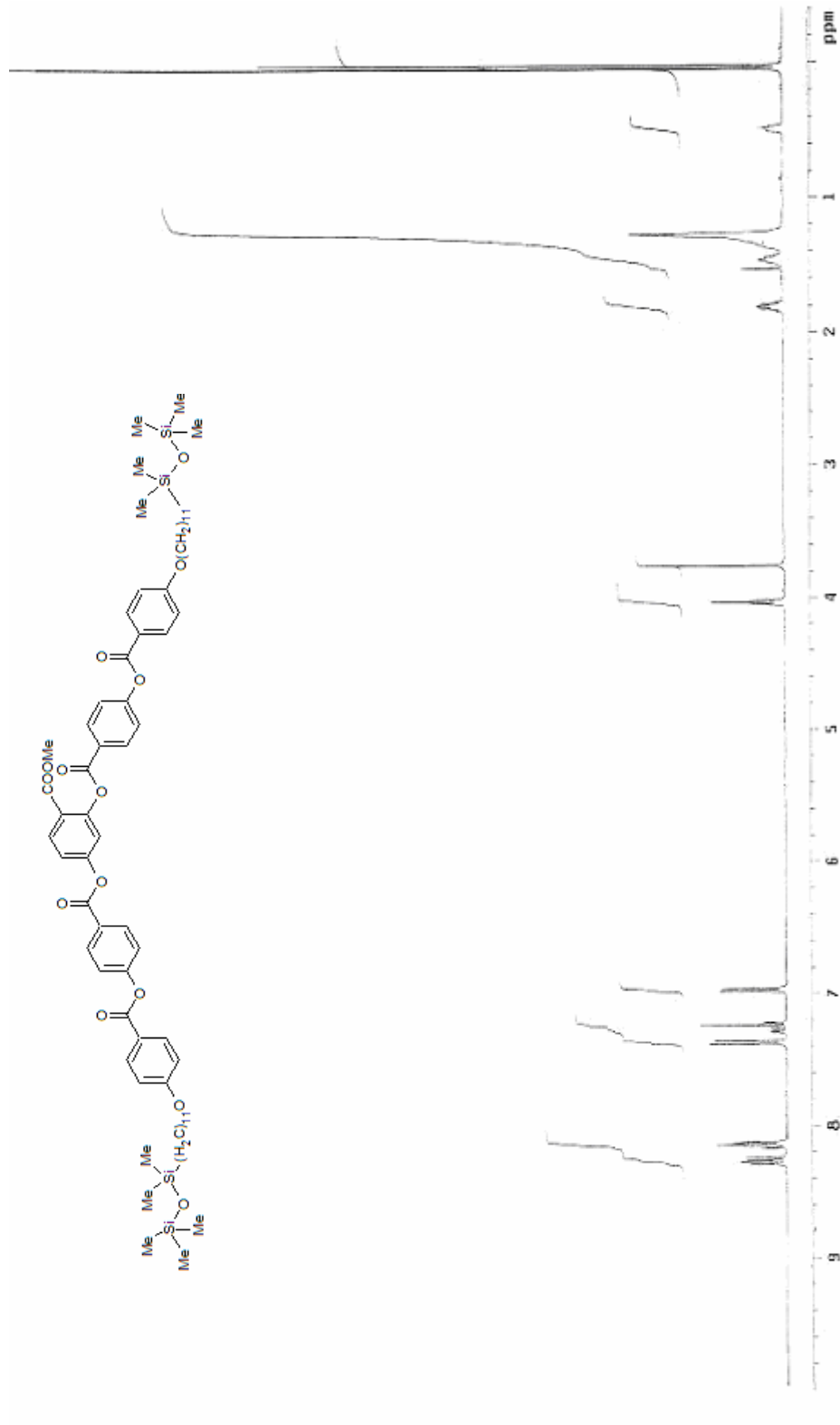
5.1.4.2.5 Metil-2,4-bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan-1-il)-1-undesiloksi]-benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (8e) (C₆₈H₉₆O₁₄Si₄; 1249.8 g/mol):



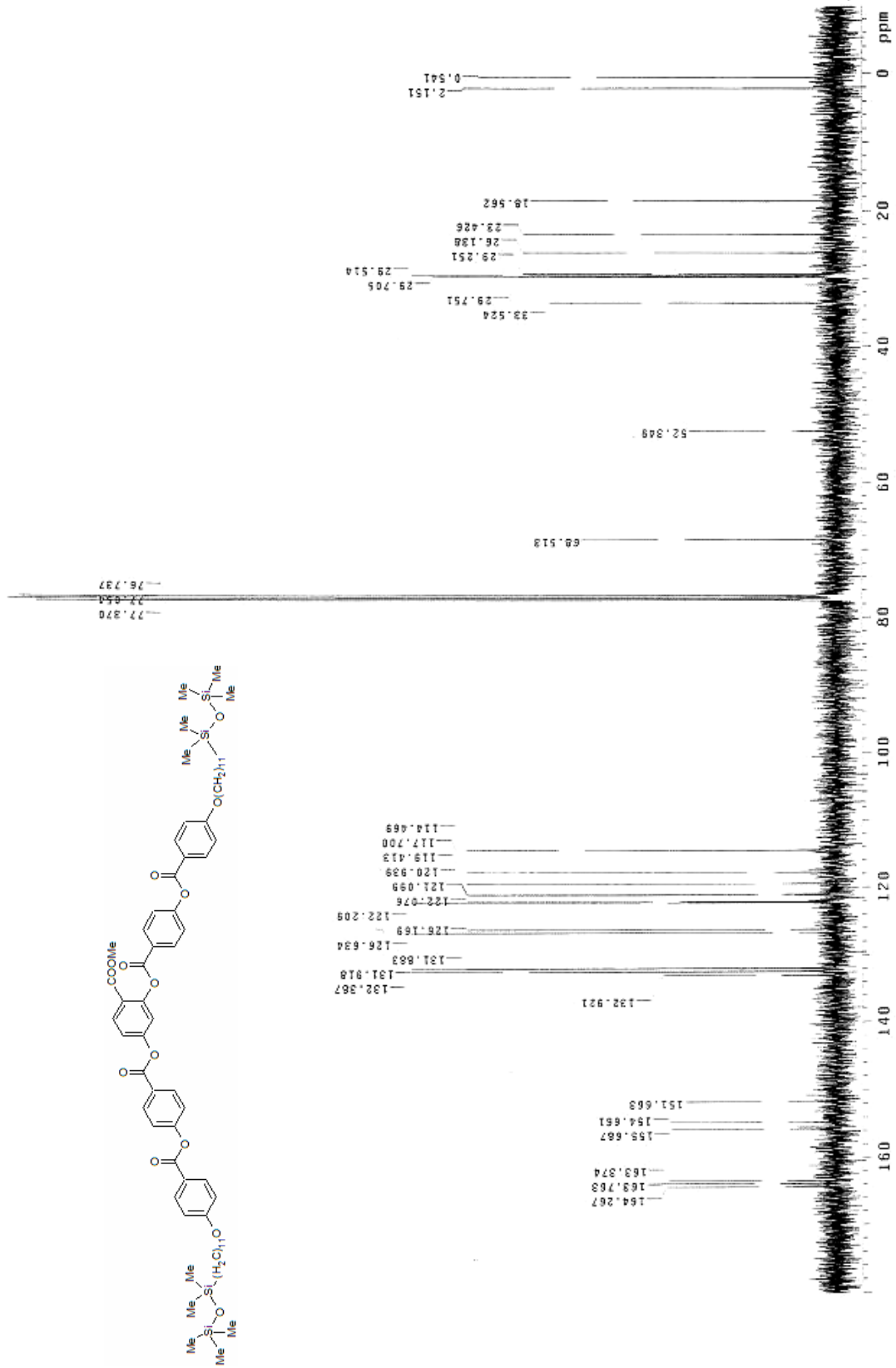
Reaktifler: 0.66 g (0.72 mmol) Bileşik 6e
 0.32 g (2.16 mmol) 1,1,3,3,3-Pentametildisiloksan
 10 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

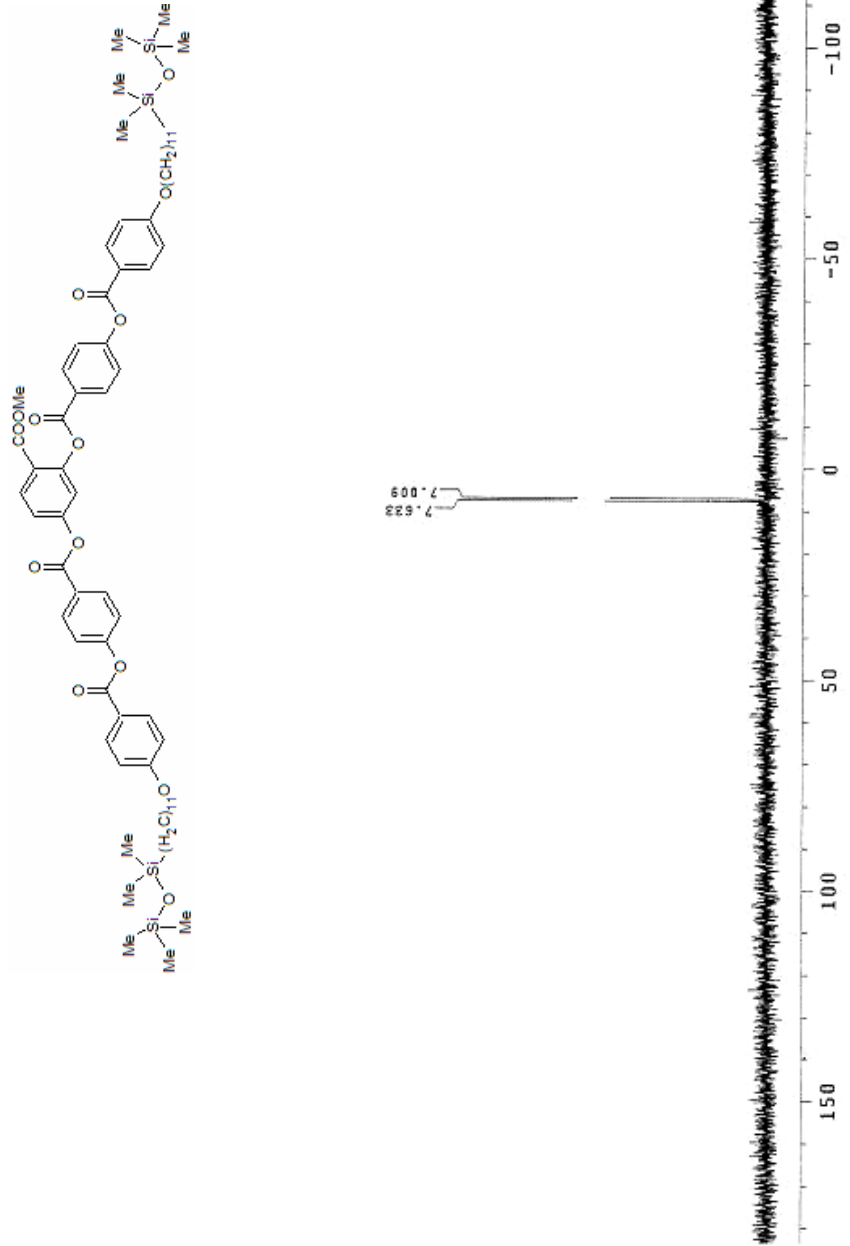
Sentezlenen **8e** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.56-Şekil 5.58).

Verim: 0.50 g (% 56), krem katı. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.28 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.25 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 1 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.37 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.28 (dd, *J* ≈ 8.9 Hz, *J* ≈ 2.3 Hz; 1 Ar-H), 7.22 (d, *J* ≈ 2.3 Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 4.03 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2 OCH₂), 3.76 (s, COOCH₃), 1.83-1.77 (m; 4H, OCH₂CH₂), 1.53-1.24 (m; 32H, 16 CH₂), 0.49 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 2 Si-CH₂), 0.04-0.02 (m; 10 Si-CH₃). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.27 (COOCH₃), 164.21, 163.76, 163.71 (3s; 4 CO), 163.37, 155.69, 155.41, 154.66, 151.66, 126.63, 126.17, 121.10, 120.94, 120.93 (10s; 11 Ar-C), 132.92, 132.39, 132.36, 131.92, 131.88, 122.21, 122.08, 119.41, 117.70, 114.47 (10d; 19 Ar-CH), 68.51 (t; 2 OCH₂), 52.35 (q, COOCH₃), 33.52, 29.75, 29.70, 29.51, 29.25, 26.14, 23.43 (7t; 18 CH₂), 18.56 (t, 2 SiCH₂), 2.15, 0.54 (2q; 10 CH₃). ²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.63, 7.01. **EA:** Hesaplanan (%): C, 65.35; H, 7.74; bulunan (%): C, 65.46; H, 7.80.



Şekil 5.56 Bileşik **8e**'nin ^1H -NMR spektrumu.

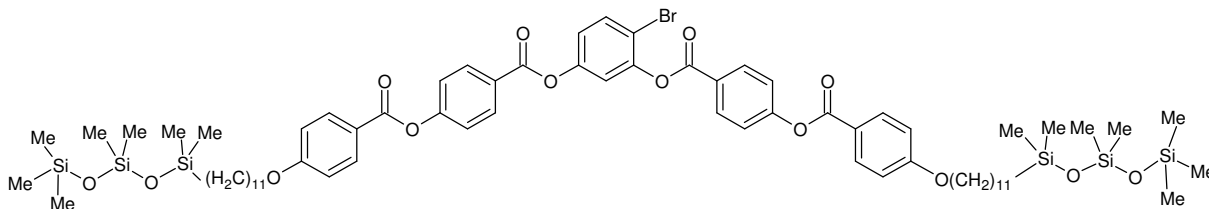
Şekil 5.57 Bileşik **8e**'nin ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.58 Bileşik **8e**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

5.1.4.3 1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan Süstitüe ‘Bent-Core’ Bileşikleri

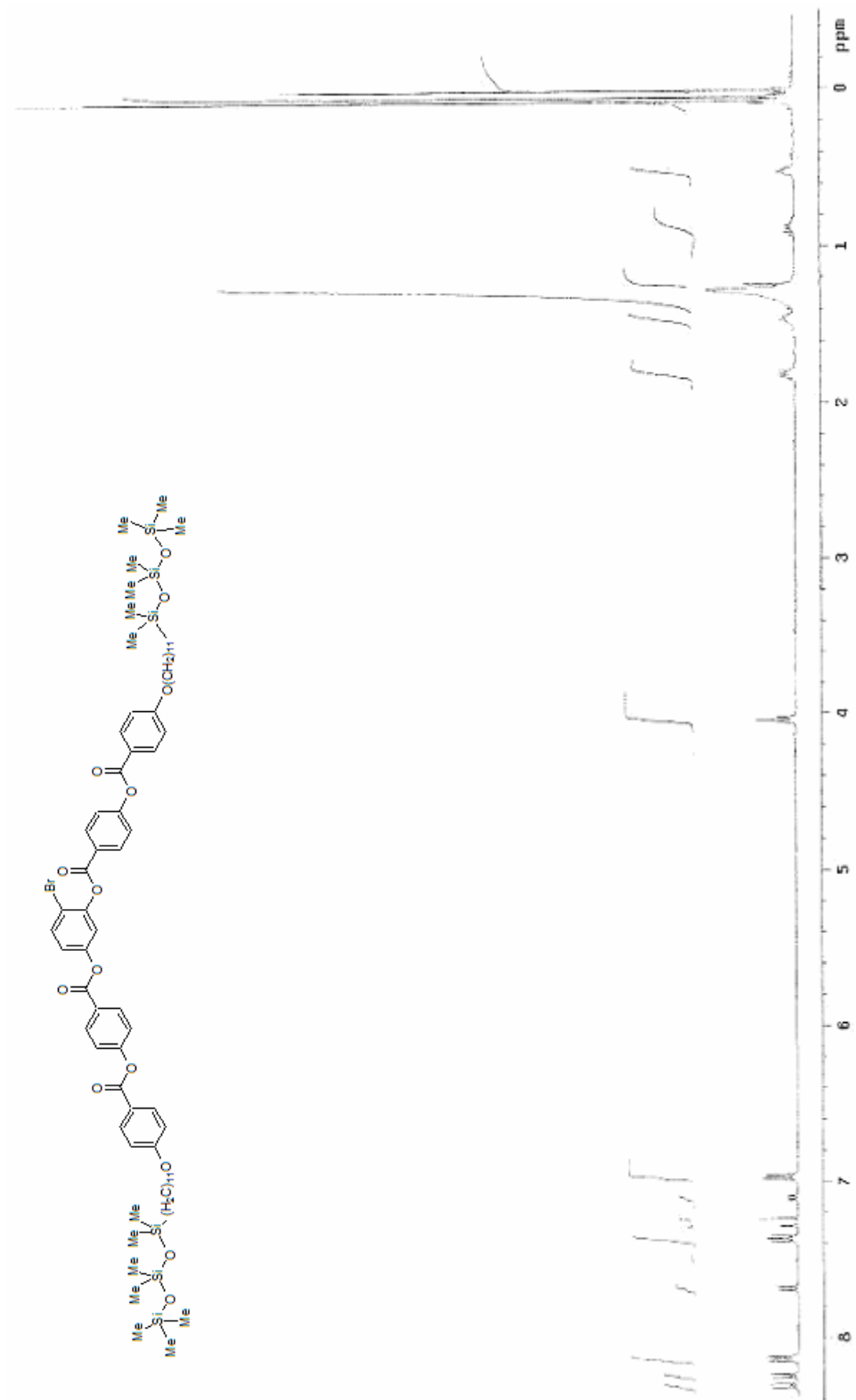
5.1.4.3.1 4-Bromo-1,3-bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan-1-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (9c) ($C_{70}H_{105}BrO_{14}Si_6$; 1418.99 g/mol):



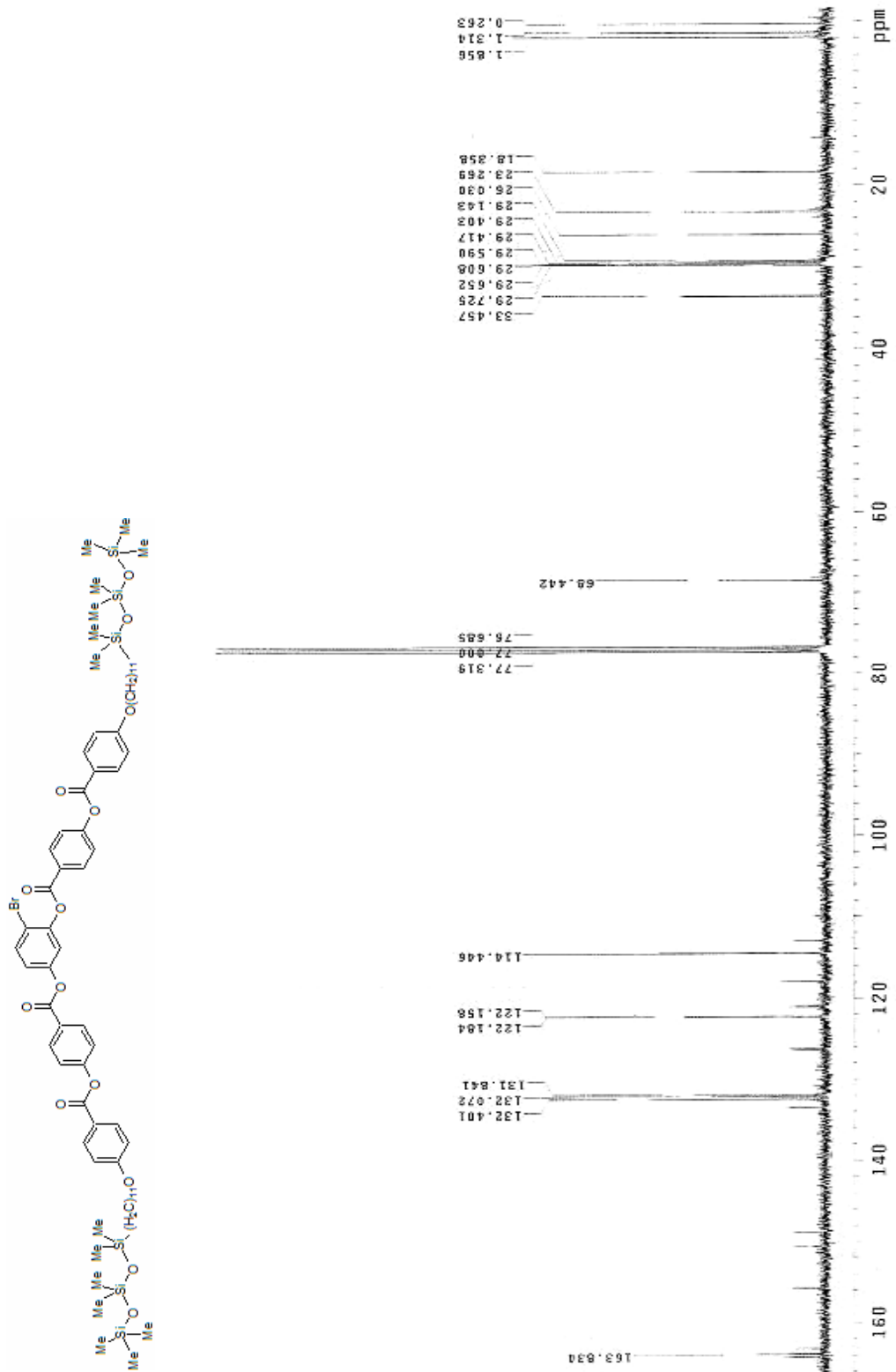
Reaktifler: 0.70 g (0.72 mmol) Bileşik **6c**
 0.48 g (2.16 mmol) 1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan
 10 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Bileşik **9c**'nin yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.59-Şekil 5.61).

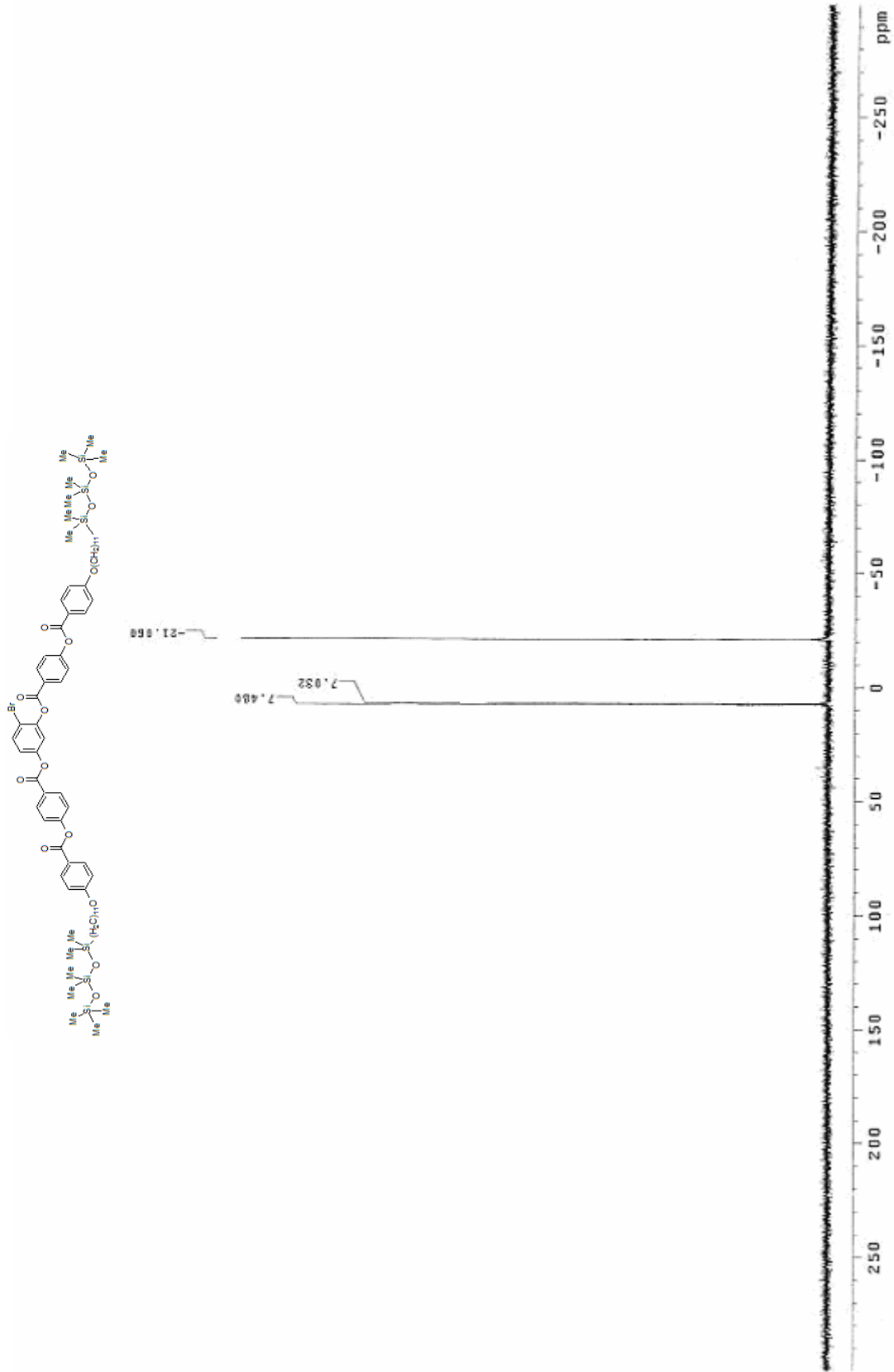
Verim: 0.60 g (% 59), krem katı. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.31 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.69 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.29 (d, $J \approx 2.5$ Hz; 1 Ar-H), 7.10 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.5$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.4$ Hz; 2 OCH_2), 1.85-1.78 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.55-1.24 (m; 32H, 16 CH_2), 0.52 (t; $J \approx 7.5$ Hz 2 $SiCH_2$), 0.08-0.01 (m, 14 $SiCH_3$). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.19, 163.83, 163.73 (3s; 4 CO), 163.13, 155.70, 155.63, 150.51, 148.77, 128.80, 126.28, 126.07, 120.95, 120.92 (10s; 11 Ar-C), 133.42, 132.40, 132.07, 131.84, 130.85, 122.18, 122.16, 120.81, 117.89, 114.45 (10d; 19 Ar-CH), 68.44 (t; 2 OCH_2), 33.46, 29.65, 29.61, 29.59, 29.42, 29.40, 29.14, 26.03, 23.27 (9t; 18 CH_2) 18.36 (t, 2 $SiCH_2$), 1.86, 1.31, 0.26 (3q; 14 $SiCH_3$). ^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.48, 7.03, -21.06. **EA:** Hesaplanan (%): C, 59.25; H, 7.46; bulunan (%): C, 59.40; H, 7.63.



Şekil 5.59 Bileşik **9c**'nin ^1H -NMR spektrumu.

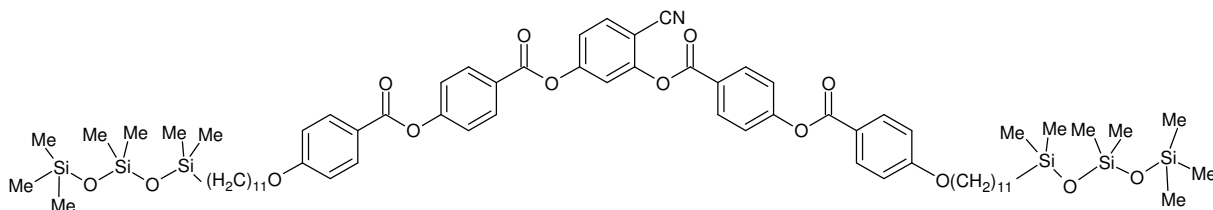


Şekil 5.60 Bileşik **9c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.61 Bileşik **9c**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

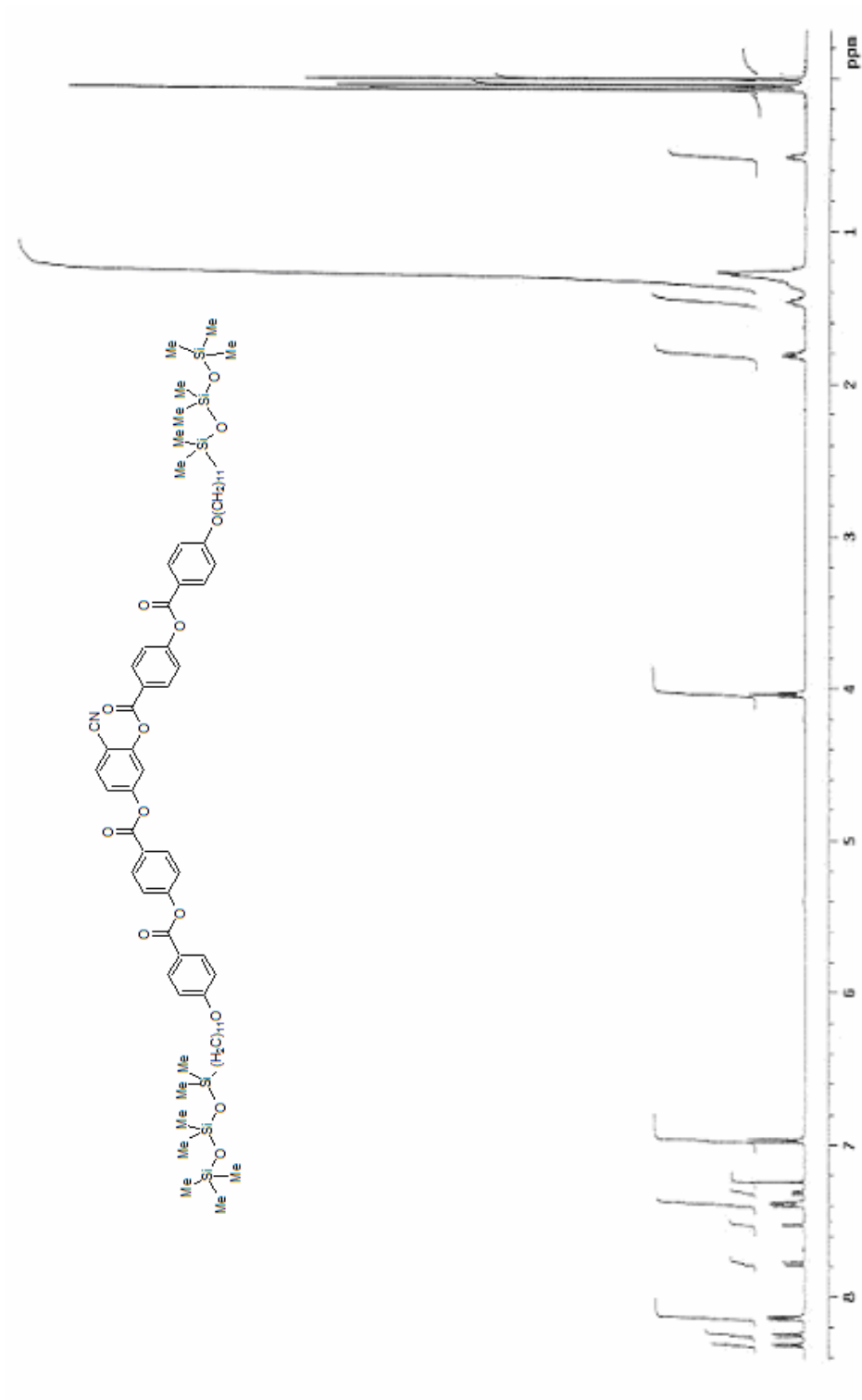
5.1.4.3.2 4-Siyano-1,3-bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan-1-il)-1-benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (9d) ($C_{71}H_{105}NO_{14}Si_6$; 1365.13 g/mol):



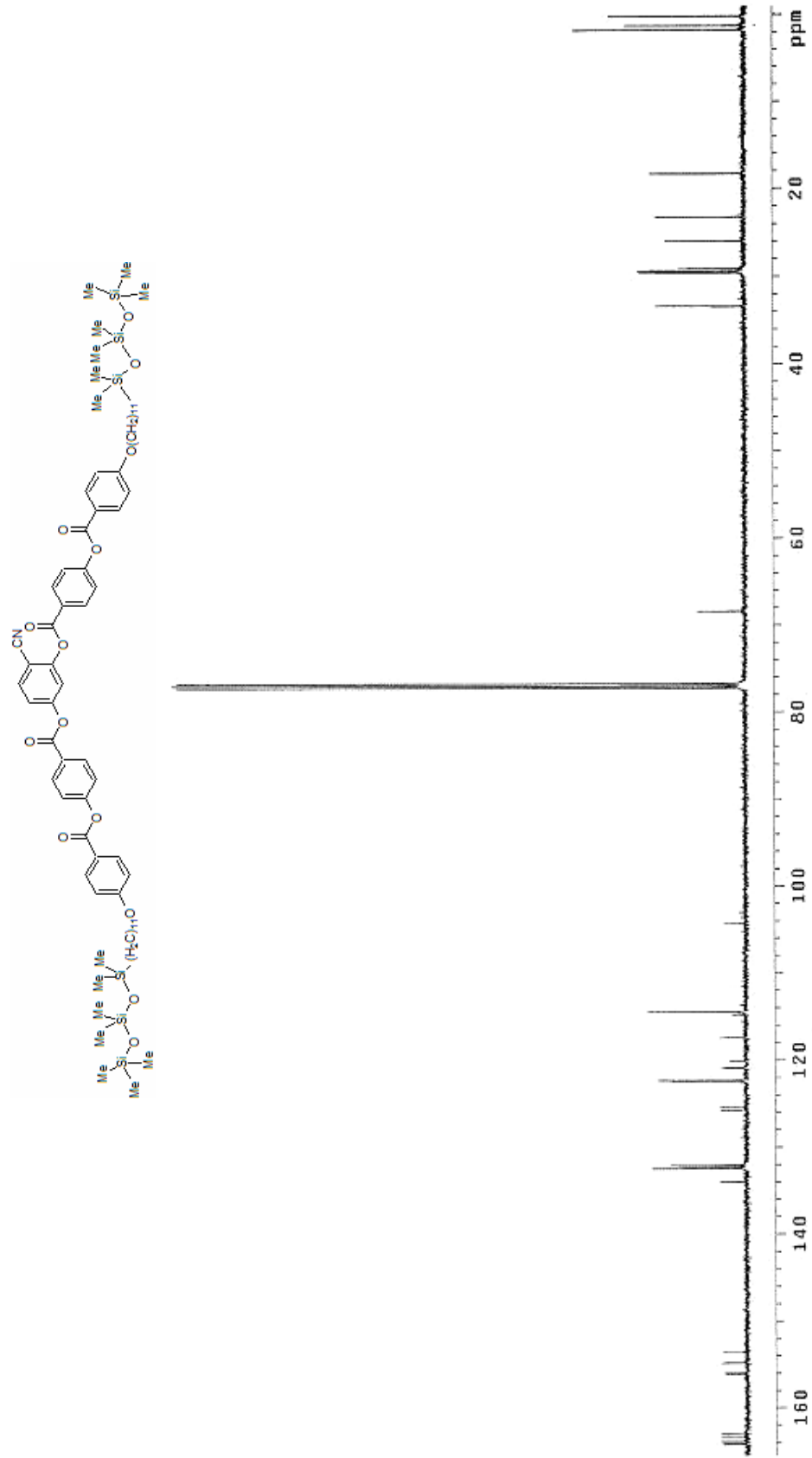
Reaktifler: 0.66 g (0.72 mmol) Bileşik **6d**
 0.48 g (2.16 mmol) 1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan
 10 ml Toluene
 1 damla Karstedt katalizörü

Bileşik **9d**'nin yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.62-Şekil 5.64).

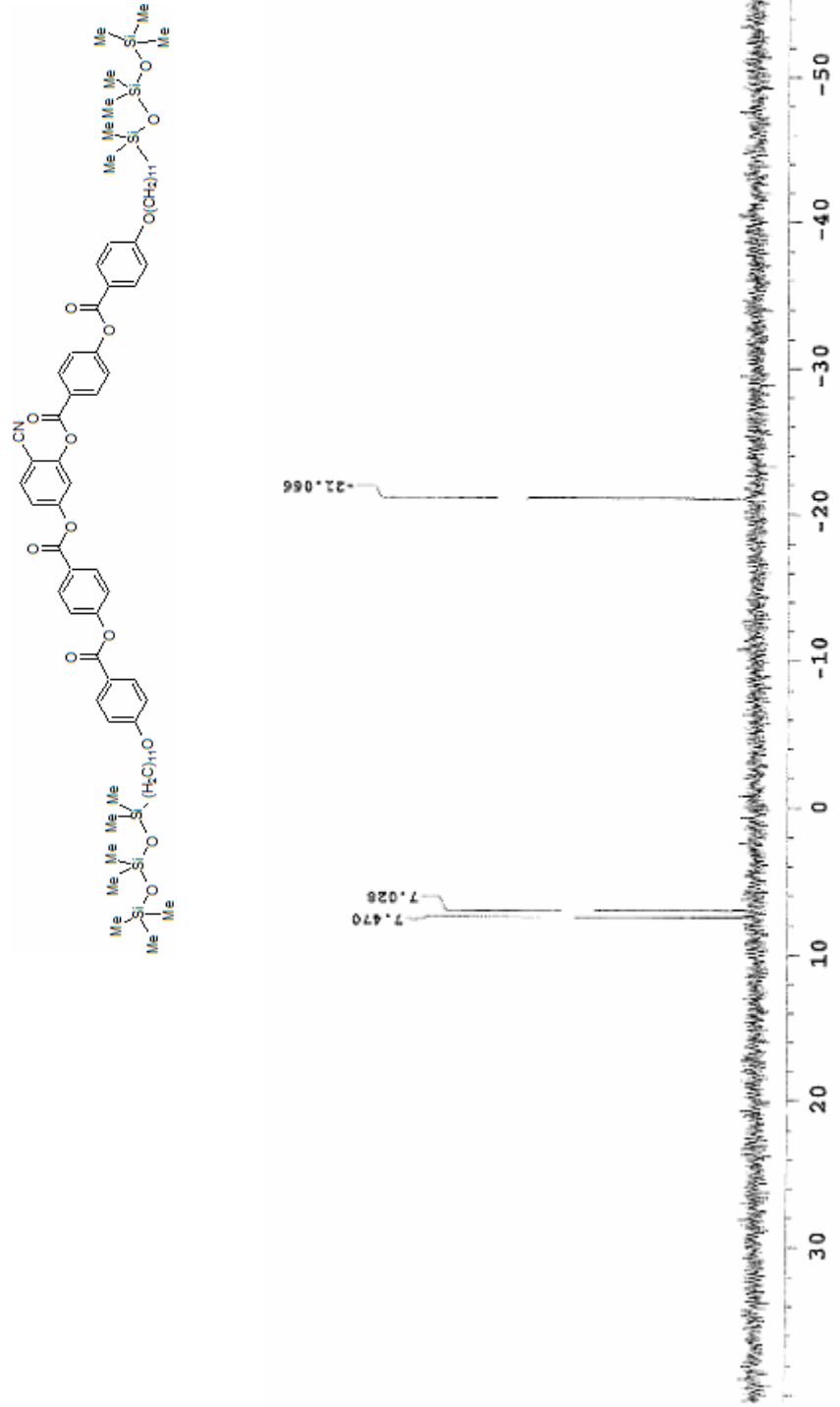
Verim: 0.40 g (% 41), krem katı. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.31 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.78 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.52 (d, $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H), 7.39 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.30 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.03 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2 OCH_2), 1.82-1.79 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.42-1.22 (m; 32H, 16 CH_2), 0.52 (t; $J \approx 7.7$ Hz, 2 Si- CH_2), 0.10-0.01 (m; 14 Si- CH_3). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.21, 164.16, 163.91, 163.87 (4s; 4 CO), 163.28, 156.07, 155.93, 154.80, 153.49, 125.72, 125.33, 120.87, 120.81, 104.27 (10s; 11 Ar-C), 133.96, 132.46, 132.44, 132.26, 132.01, 122.39, 122.34, 120.03, 117.41, 114.44 (10d; 19 Ar-CH), 114.77 (s; CN), 68.40 (t; 2 OCH_2), 33.44, 29.69, 29.62, 29.58, 29.56, 29.39, 29.09, 25.98, 23.23 (9t; 18 CH_2), 18.29 (t, 2 Si- CH_2), 1.81, 1.27, 0.20 (3q; 14 CH_3). ^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.47, 7.03, -21.07. **EA:** Hesaplanan (%): C, 62.47; H, 7.75; N, 1.03; bulunan (%): C, 62.57; H, 7.75; N, 1.01.



Şekil 5.62 Bileşik **9d**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

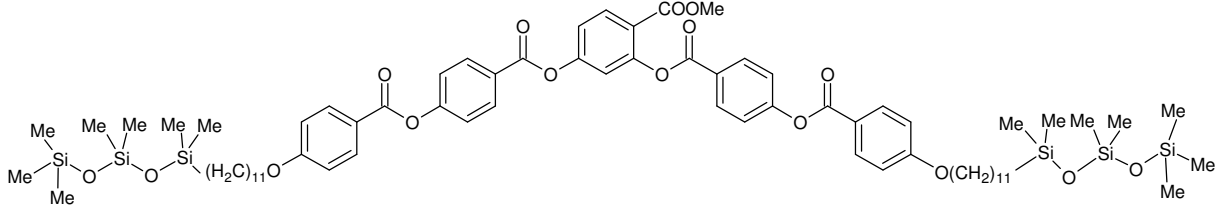


Şekil 5.63 Bileşik **9d**'nin ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.64 Bileşik **9d**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

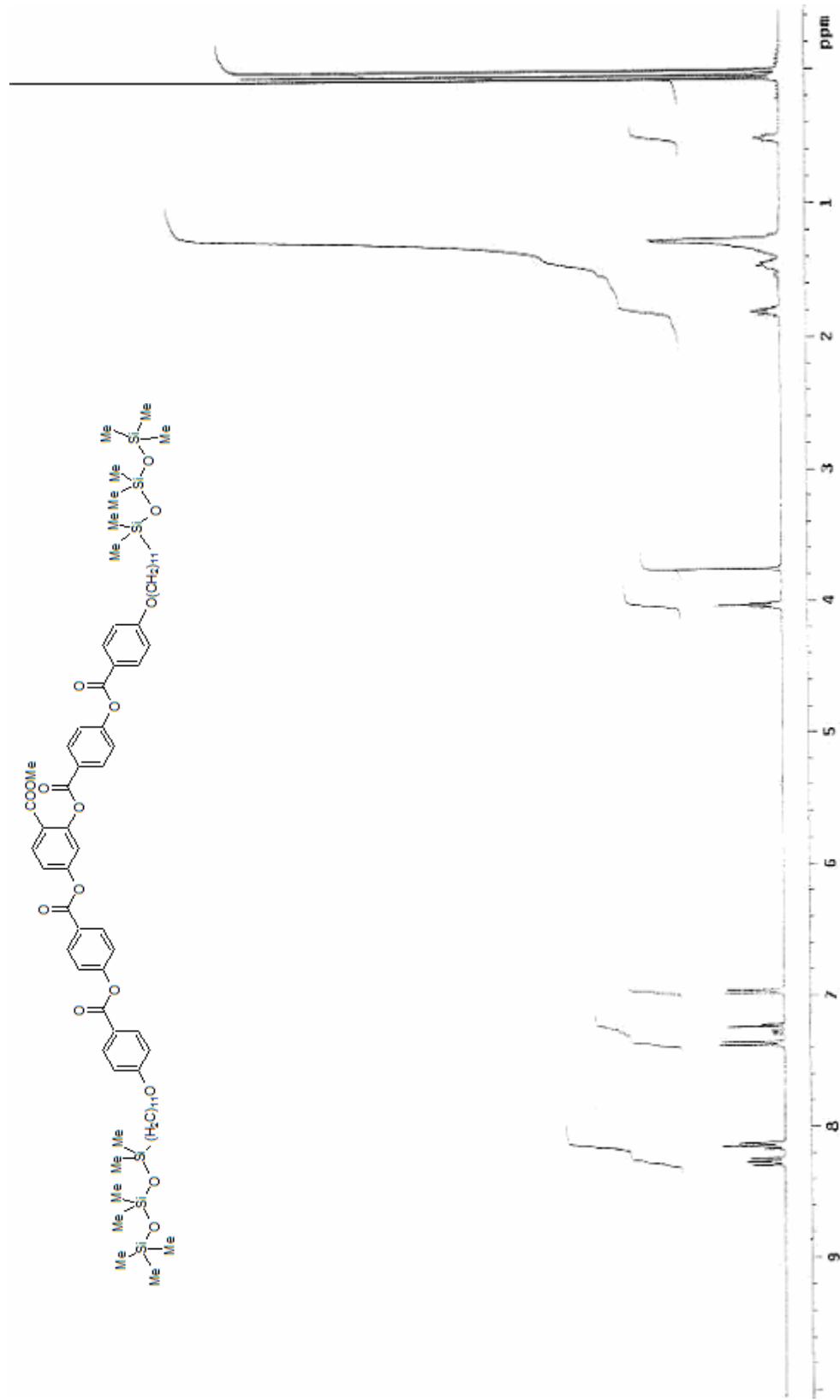
5.1.4.3.3 Metil-2,4-bis[4-[4-[11-(1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan-1-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (9e) ($C_{72}H_{108}O_{16}Si_6$; 1398.13 g/mol):



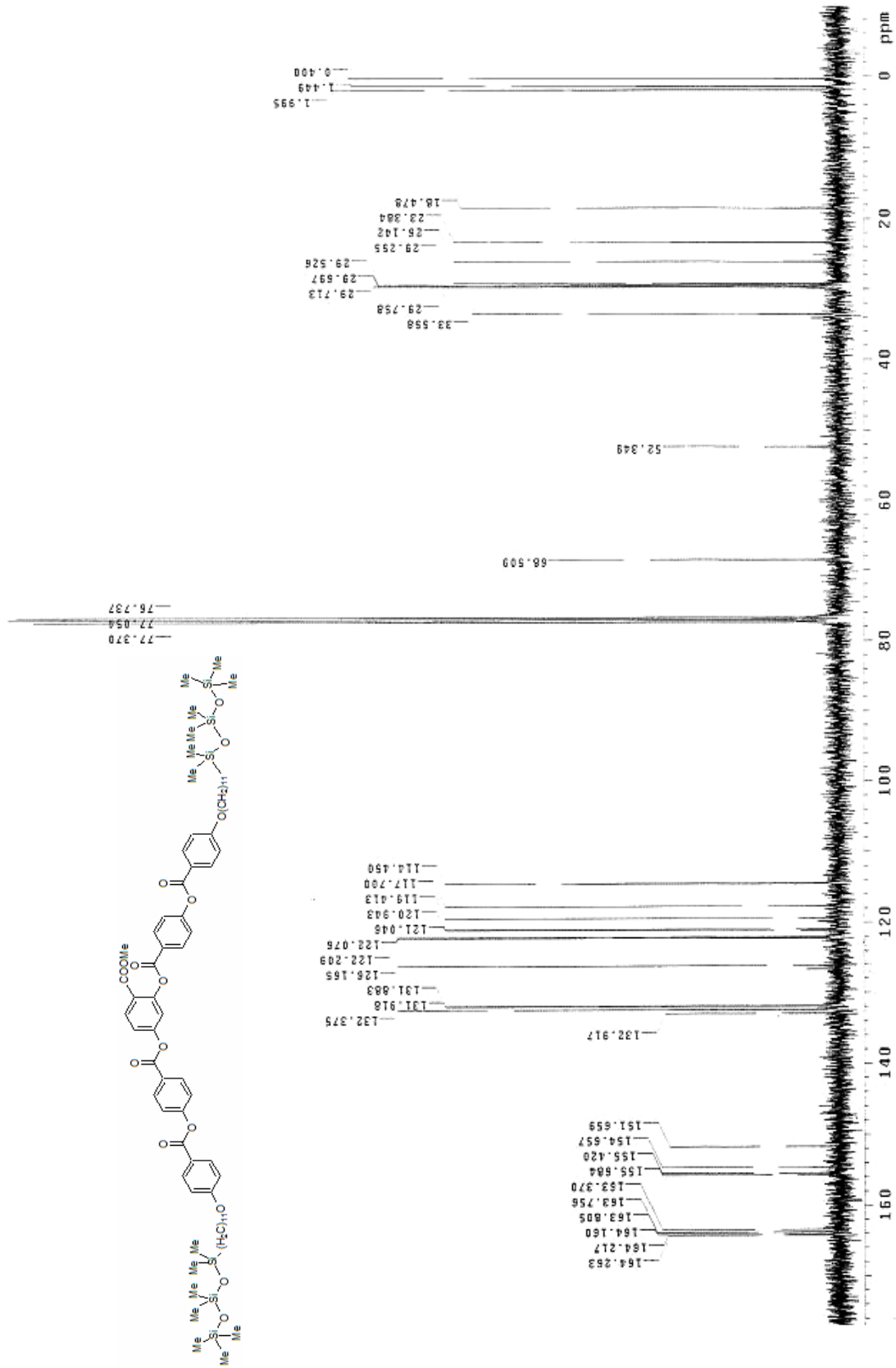
Reaktifler: 0.66 g (0.72 mmol) Bileşik **6e**
 0.48 g (2.16 mmol) 1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan
 10 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Bileşik **9e**'nin yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.65-Şekil 5.67).

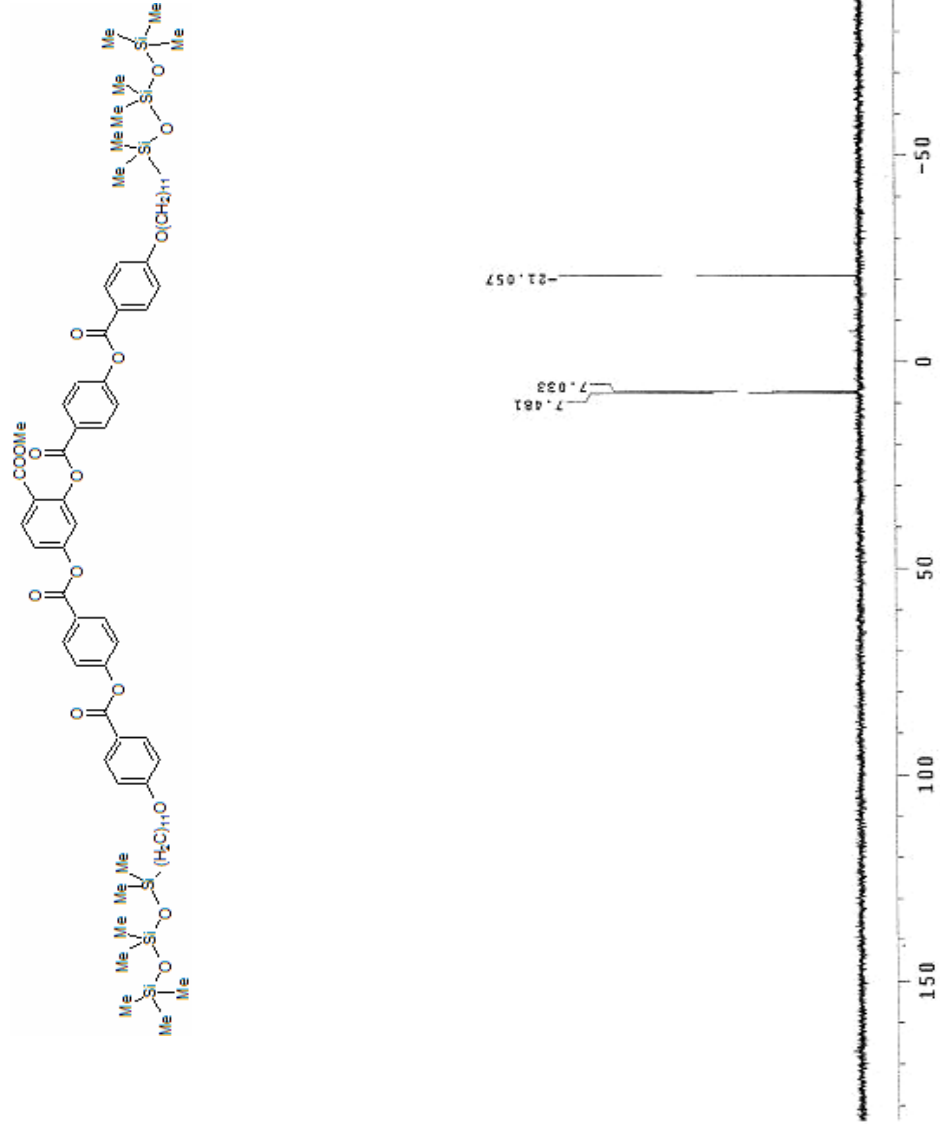
Verim: 0.53 g (% 53), krem katı. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.28 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.25 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 1 Ar-H) 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.28 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.3$ Hz; 1 Ar-H), 7.22 (d, $J \approx 2.3$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.03 (t; $J \approx 6.4$ Hz; 2 OCH_2), 3.76 (s, $COOCH_3$), 1.84-1.77 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.54-1.24 (m; 32H, 16 CH_2), 0.51 (t; $J \approx 7.9$ Hz, 2 Si- CH_2), 0.07-0.01 (m: 14 Si- CH_3). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.26 ($\underline{C}OOCH_3$), 164.22, 164.16, 163.80, 163.76 (4s; 4 CO), 163.37, 155.68, 155.42, 154.66, 151.66, 126.60, 126.16, 121.05, 120.96, 120.94 (10s; 11 Ar-C), 132.92, 132.39, 132.37, 131.92, 131.88, 122.21, 122.08, 119.41, 117.70, 114.45 (10d; 19 Ar-CH), 68.51 (t; 2 OCH_2), 52.35 (q, $COOCH_3$), 33.56, 29.76, 29.71, 29.70, 29.53, 29.25, 26.14, 23.38 (8t; 18 CH_2), 18.48 (t, 2 Si CH_2), 1.99, 1.45, 0.40 (3q; 14 CH_3). ^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.48, 7.03, -21.06. **EA:** Hesaplanan (%): C, 61.85; H, 7.79, bulunan (%): C, 61.98; H, 7.90.



Şekil 5.65 Bileşik **9e**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



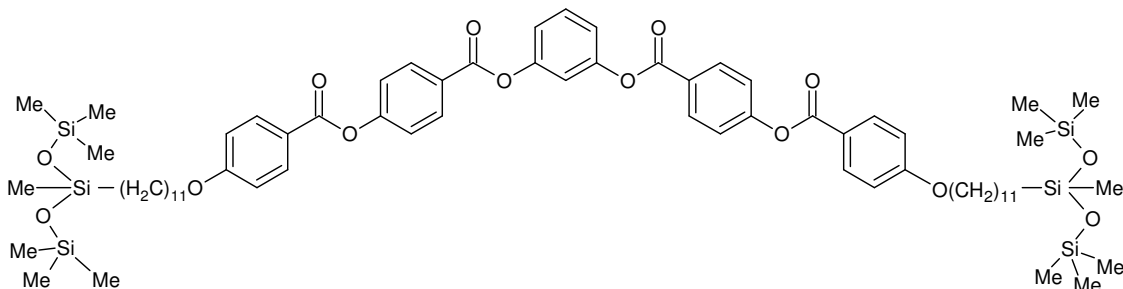
Şekil 5.66 Bileşik **9e**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.67 Bileşik **9e**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

5.1.4.4 1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan Sübstitüe ‘Bent-Core’ Bileşikleri

5.1.4.4.1 1,3-Bis[4-[4-[11-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan-3-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzen (10a) (C₇₀H₁₀₆O₁₄Si₆; 1340.09 g/mol):



Reaktifler: 0.64 g (0.72 mmol) Bileşik **6a**

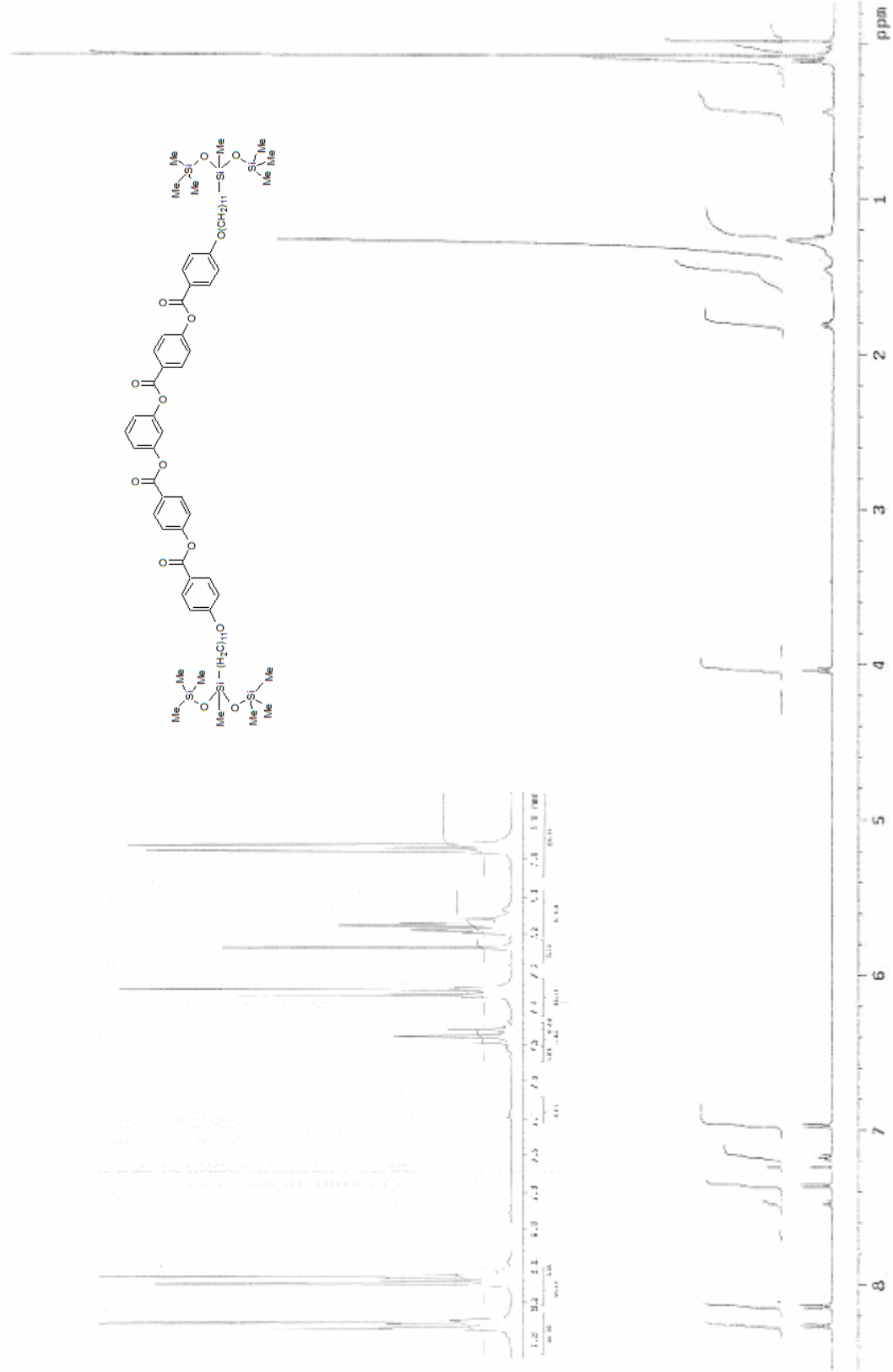
0.48 g (2.16 mmol) 1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan

10 ml Toluen

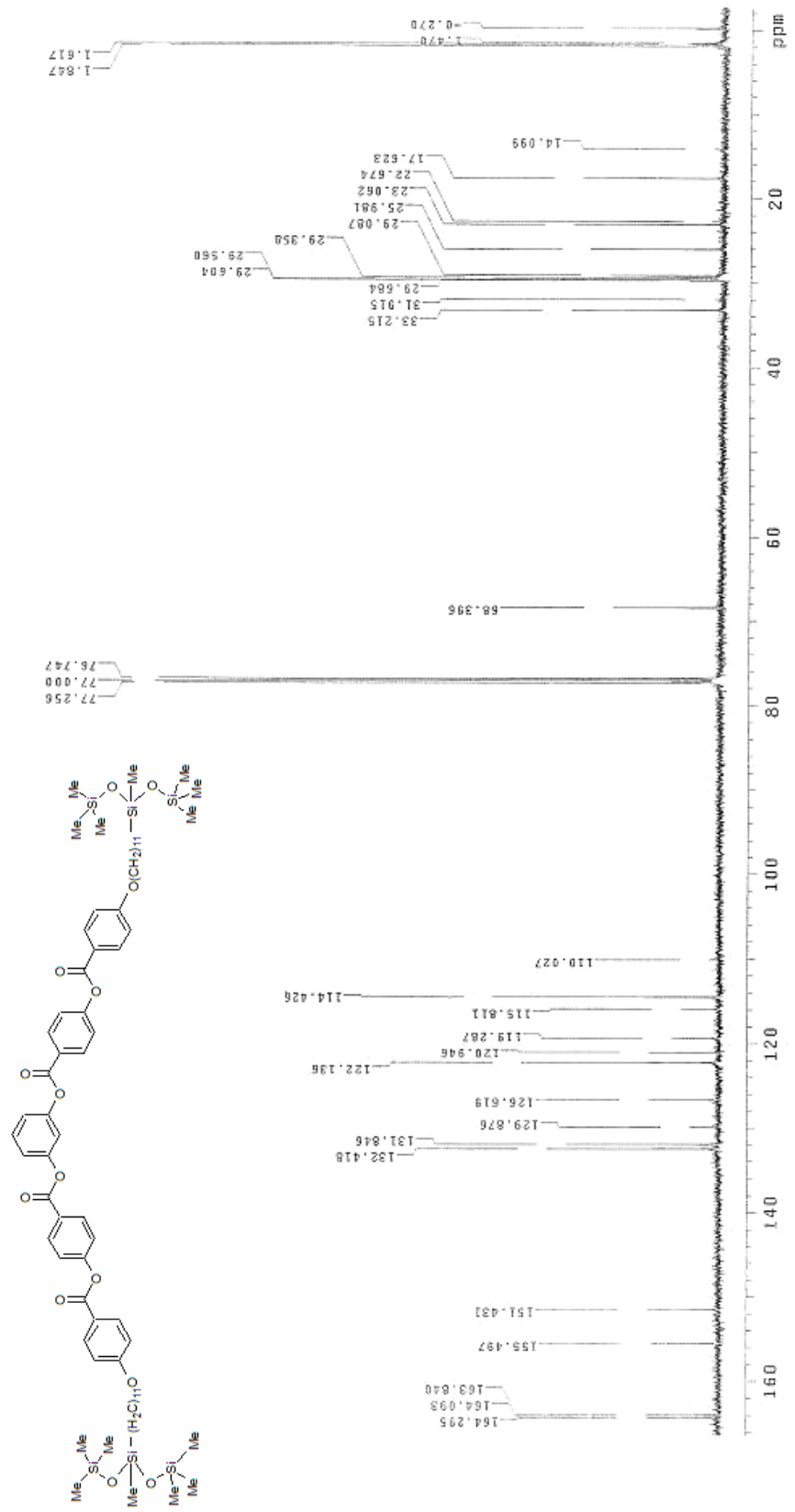
1 damla Karstedt katalizörü

Bileşik **10a**'nın yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.68-Şekil 5.70).

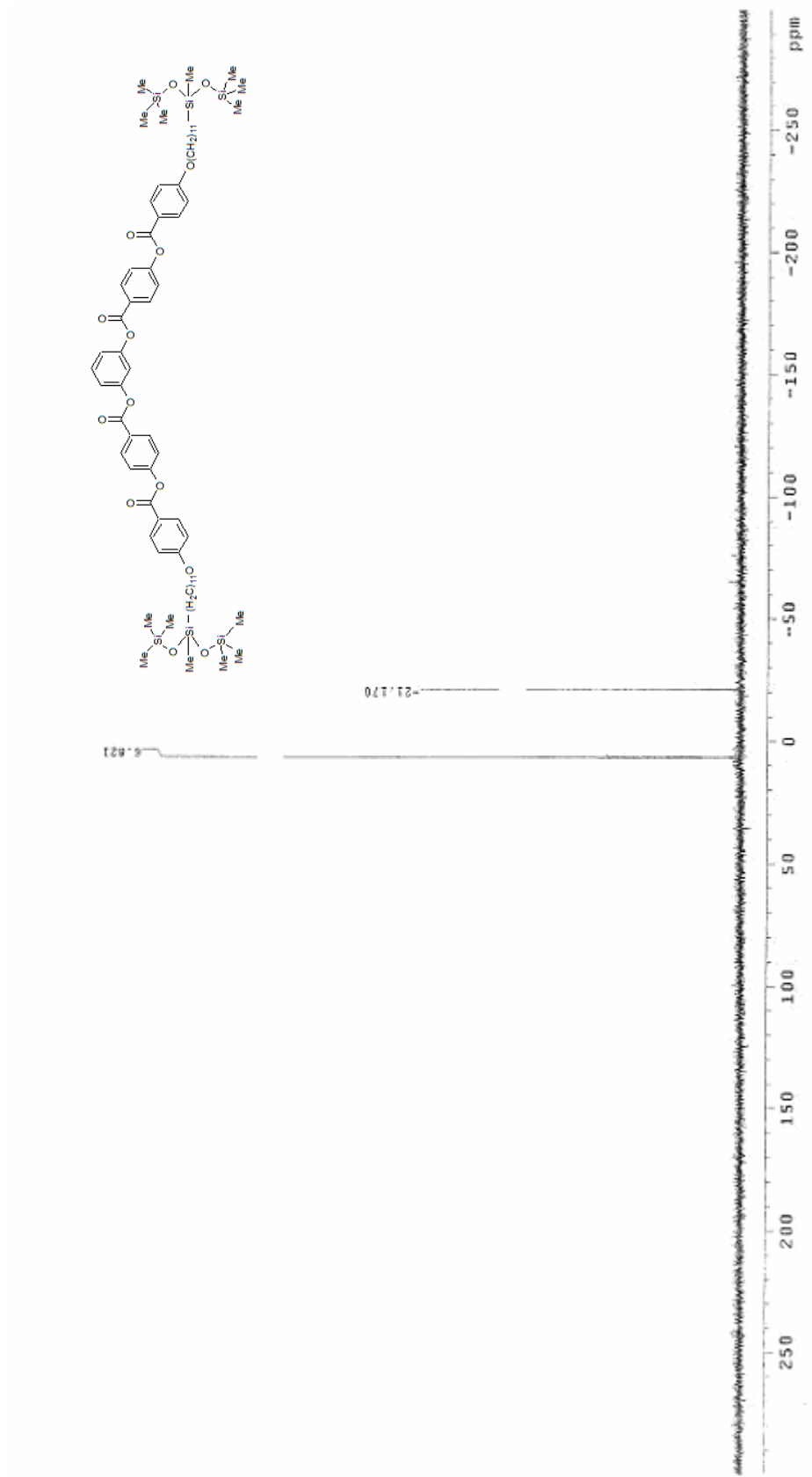
Verim: 0.47 g (% 49), krem katı. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.26 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.48 (dd, *J* ≈ 8.3 Hz, *J* ≈ 8.3 Hz; 1 Ar-H), 7.36 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 Ar-H), 7.20-7.16 (m; 3 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; 2 OCH₂), 1.84-1.78 (m; 4H, OCH₂CH₂), 1.48-1.24 (m; 32H, 16 CH₂), 0.44 (t; *J* ≈ 7.7 Hz, 2 Si-CH₂), 0.13-0.07 (m; 14 Si-CH₃). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.29, 164.09 (2s; 4CO), 163.84, 155.50, 151.43, 126.62, 120.95 (5s; 10 Ar-C), 132.42, 131.85, 129.88, 122.14, 119.29, 115.81, 114.43 (7d; 20 Ar-CH), 68.40 (t; 2 OCH₂), 33.21, 29.68, 29.60, 29.56, 29.51, 29.36, 29.09, 25.98, 23.06 (9t; 18 CH₂), 17.62 (t, 2SiCH₂), 1.85, -0.27 (2q; 14 CH₃). ²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.82, -21.17. **EA:** Hesaplanan (%): C, 62.74; H, 7.97; bulunan (%): C, 62.80; H, 8.05.



Şekil 5.68 Bileşik **10a**'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

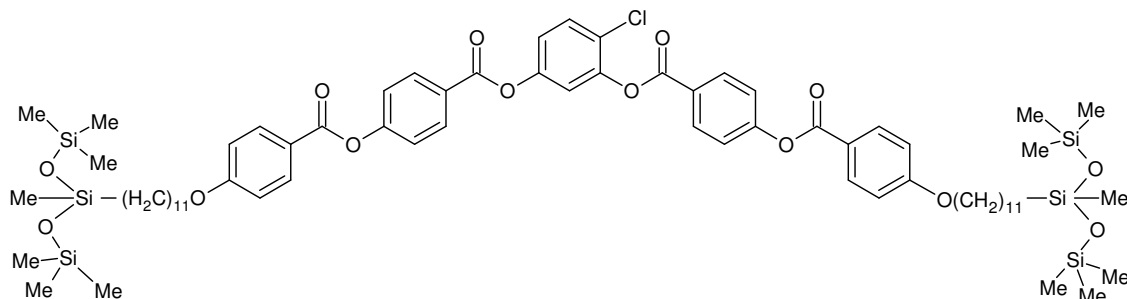


Şekil 5.69 Bileşik **10a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.70 Bileşik **10a**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

5.1.4.4.2 4-Kloro-1,3-bis[4-[4-[11-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan-3-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (10b) ($C_{70}H_{105}ClO_{14}Si_6$; 1374.54 g/mol):



Reaktifler: 0.67 g (0.72 mmol) Bileşik **6b**

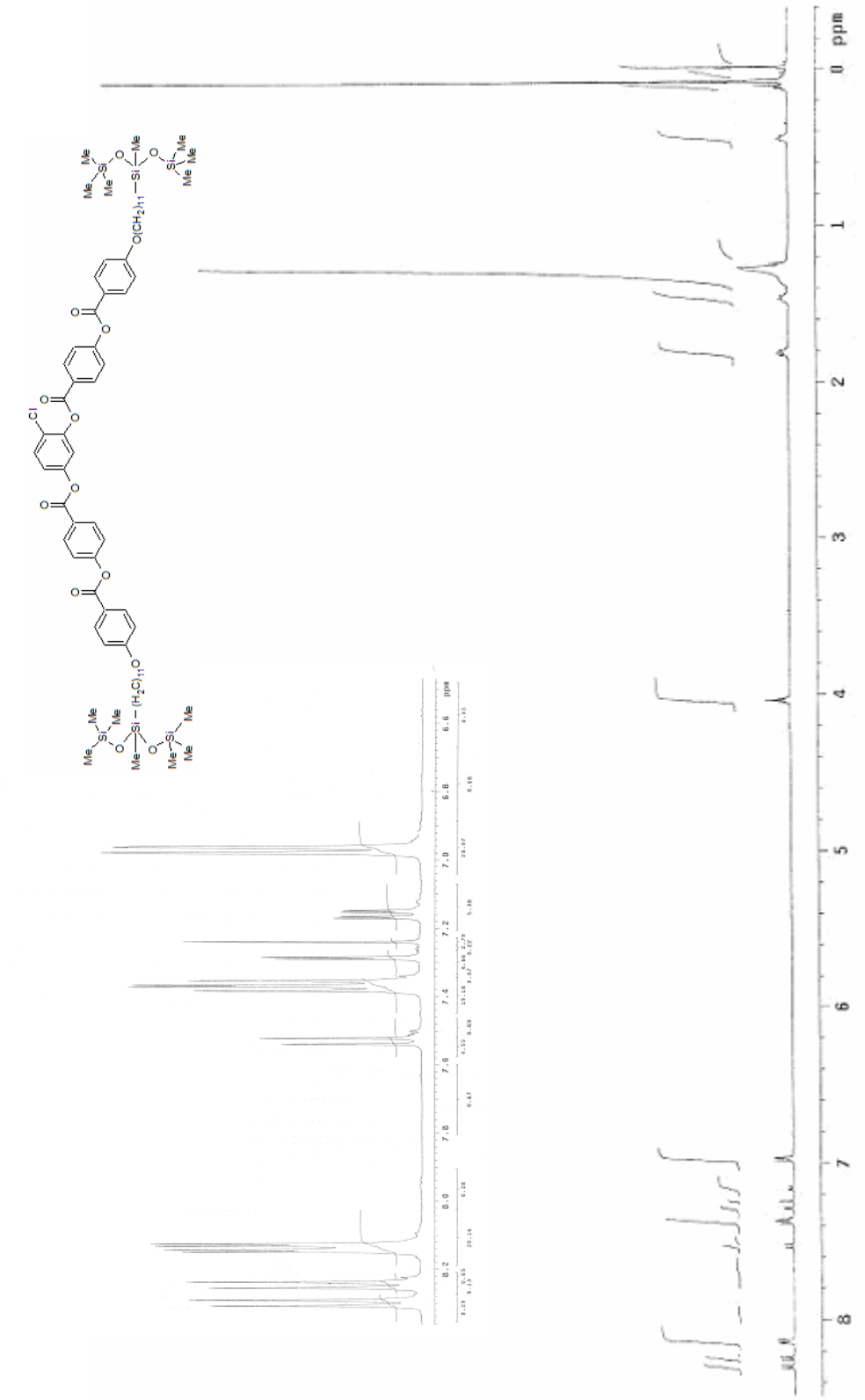
0.48 g (2.16 mmol) 1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan

10 ml Toluen

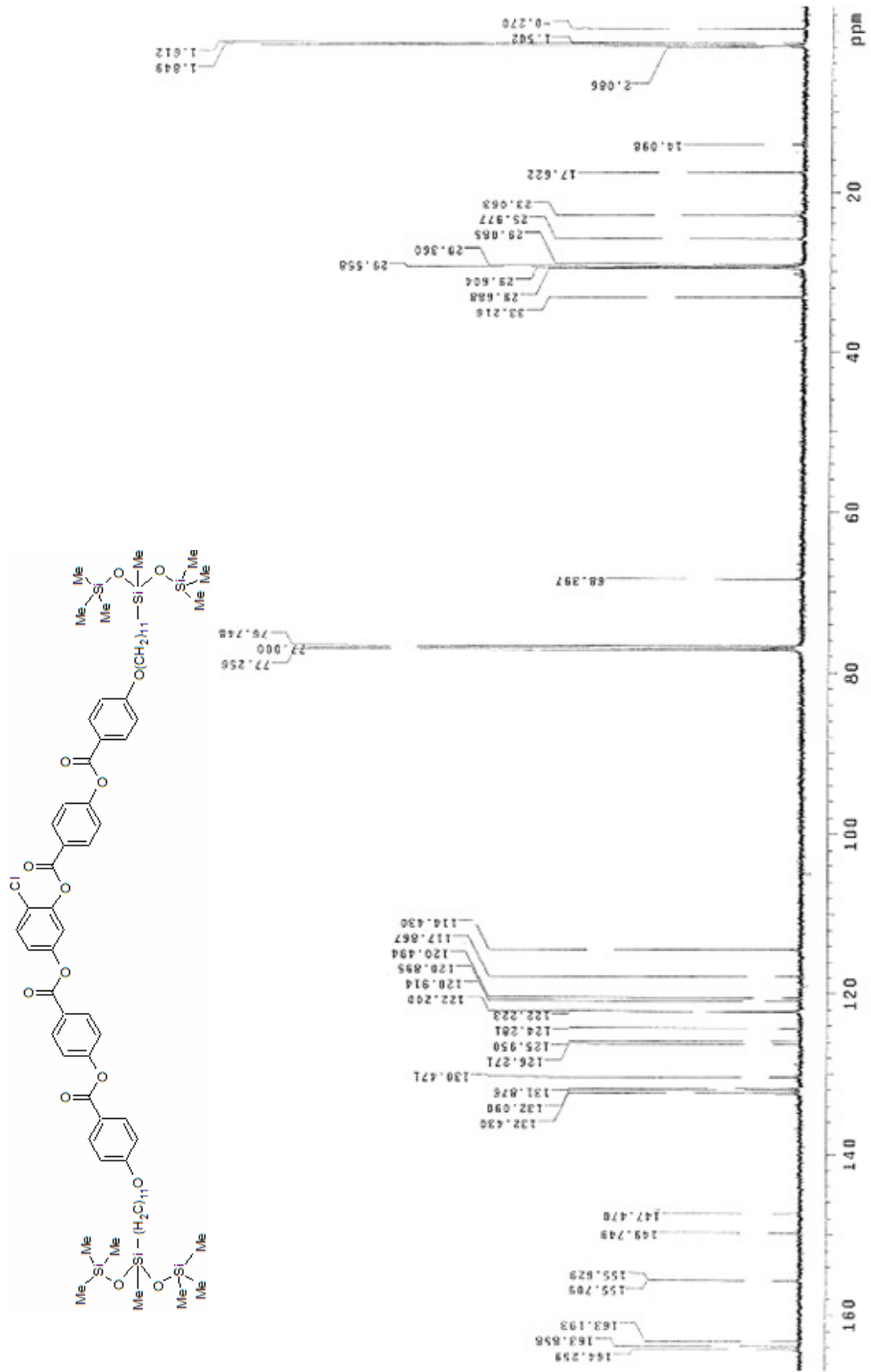
1 damla Karstedt katalizörü

Bileşik **10b**'nin yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.71-Şekil 5.73).

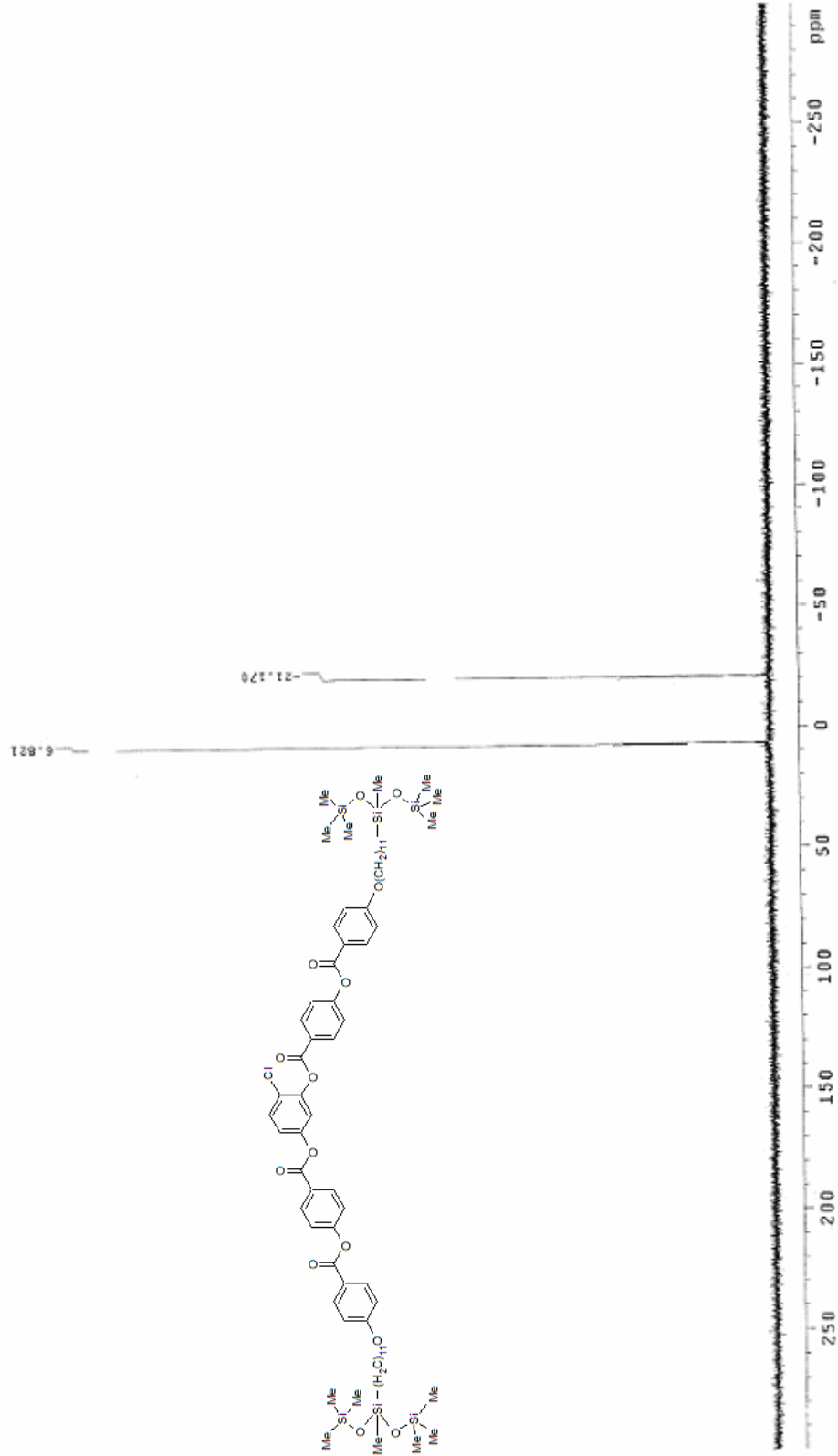
Verim: 0.64 g (% 65), krem katı. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.30 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.53 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.29 (d, $J \approx 2.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.16 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.7$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2 OCH_2), 1.84-1.78 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.48-1.24 (m; 32H, 16 CH_2), 0.44 (t; $J \approx 7.3$ Hz, 2 Si- CH_2), 0.07-0.02 (m; 14 Si- CH_3). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.26, 163.86, 163.84 (3s; 4 CO), 163.19, 155.71, 155.63, 149.75, 147.47, 126.27, 125.95, 124.28, 120.91, 120.89 (10s; 11 Ar-C), 132.43, 132.40, 132.09, 131.88, 130.47, 122.23, 122.20, 120.49, 117.87, 114.43 (10d; 19 Ar-CH), 68.40, (t; 2 OCH_2), 33.22, 29.69, 29.60, 29.56, 29.51, 29.36, 29.08, 25.98, 23.06 (9t; 18 CH_2), 17.62 (t, 2Si CH_2), 1.85, -0.27 (2q; 14 CH_3). ^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.82, -21.17. **EA:** Hesaplanan (%): C, 61.17; H, 7.70; bulunan (%): C, 61.28; H, 7.83.



Şekil 5.71 Bileşik **10b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

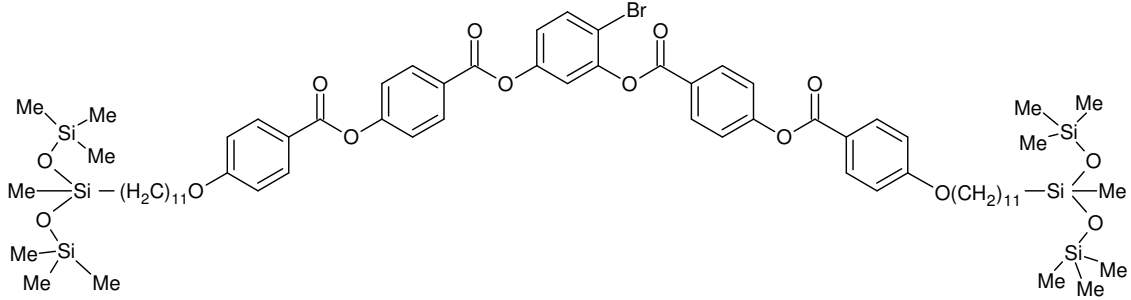


Şekil 5.72 Bileşik **10b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.73 Bileşik **10b**'nin ²⁹Si-NMR spektrumu.

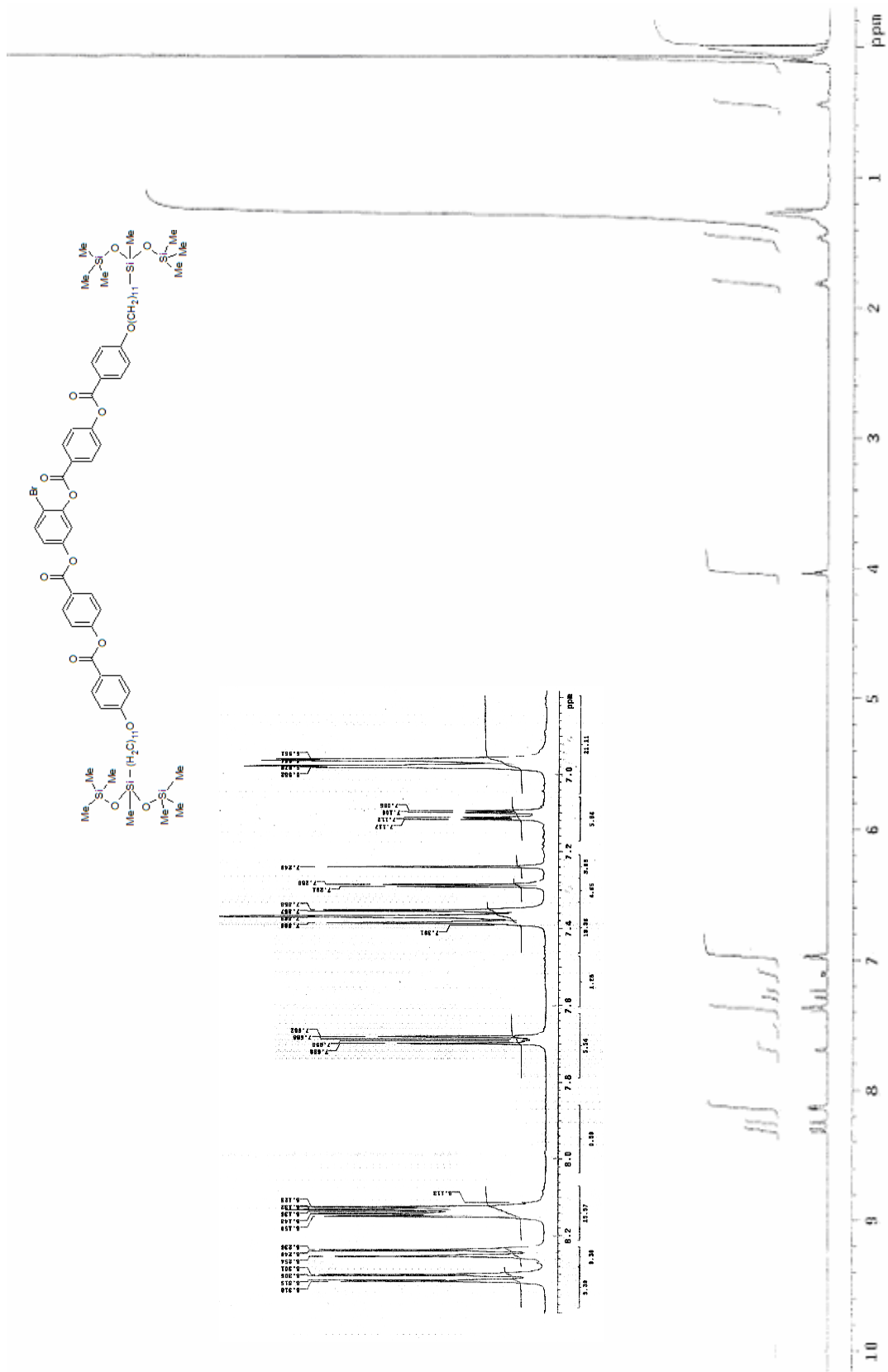
5.1.4.4.3 4-Bromo-1,3-bis[4-[4-[11-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan-3-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (10c) ($C_{70}H_{105}BrO_{14}Si_6$; 1418.99 g/mol):



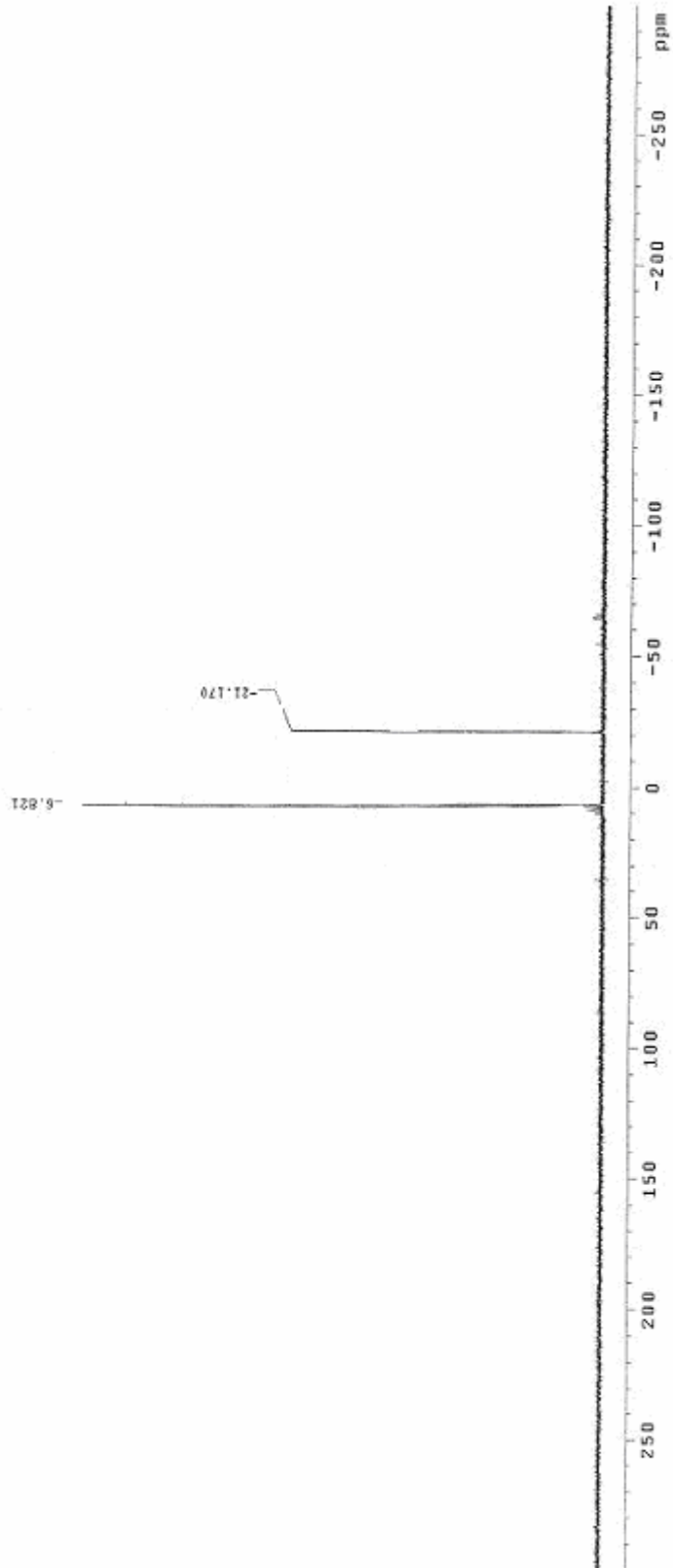
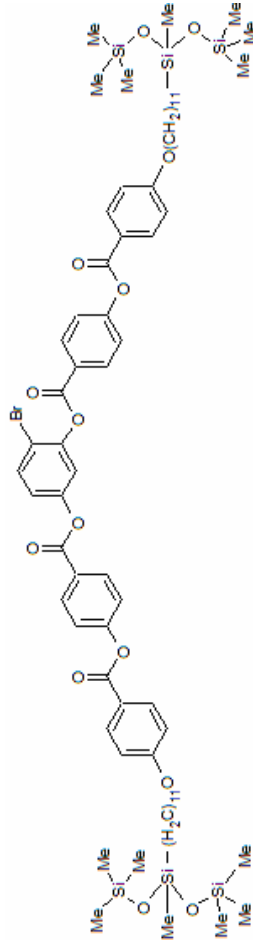
Reaktifler: 0.70 g (0.72 mmol) Bileşik **6c**
 0.48 g (2.16 mmol) 1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan
 10 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Bileşik **10c**'nin yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.74-Şekil 5.76).

Verim: 0.61 g (% 60), krem katı. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.31 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.69 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.29 (d, $J \approx 2.6$ Hz; 1 Ar-H), 7.11 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.4$ Hz; 2 OCH_2), 1.84-1.78 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.49-1.21 (m; 32H, 16 CH_2), 0.44 (t; $J \approx 7.2$ Hz, 2 Si- CH_2), 0.08-0.02 (m; 14 Si- CH_3). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.25, 163.86, 163.79 (3s; 4 CO), 163.20, 155.71, 155.63, 150.50, 148.76, 128.79, 126.26, 126.04, 120.91, 120.89 (10s; 11 Ar-C), 133.46, 132.42, 132.11, 131.88, 130.85, 122.22, 122.20, 120.86, 117.92, 114.43 (10d; 19 Ar-CH), 68.40 (t; 2 OCH_2), 33.22, 29.69, 29.65, 29.60, 29.56, 29.36, 29.09, 25.98, 23.06 (9t; 18 CH_2), 17.62 (t, 2 Si CH_2), 1.85, -0.27 (2q; 14 CH_3). ^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.82, -21.17. **EA:** Hesaplanan (%): C, 59.25; H, 7.46; bulunan (%): C, 59.50; H, 7.66.

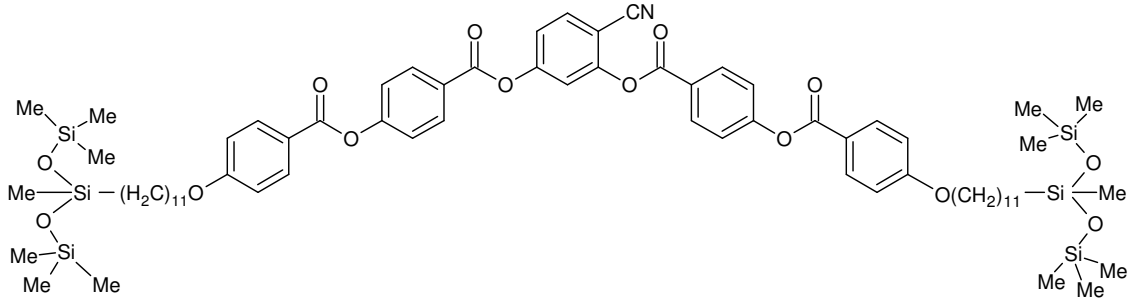
Şekil 5.74 Bileşik **10c**'nin ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 5.75 Bileşik **10c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.76 Bileşik **10c**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

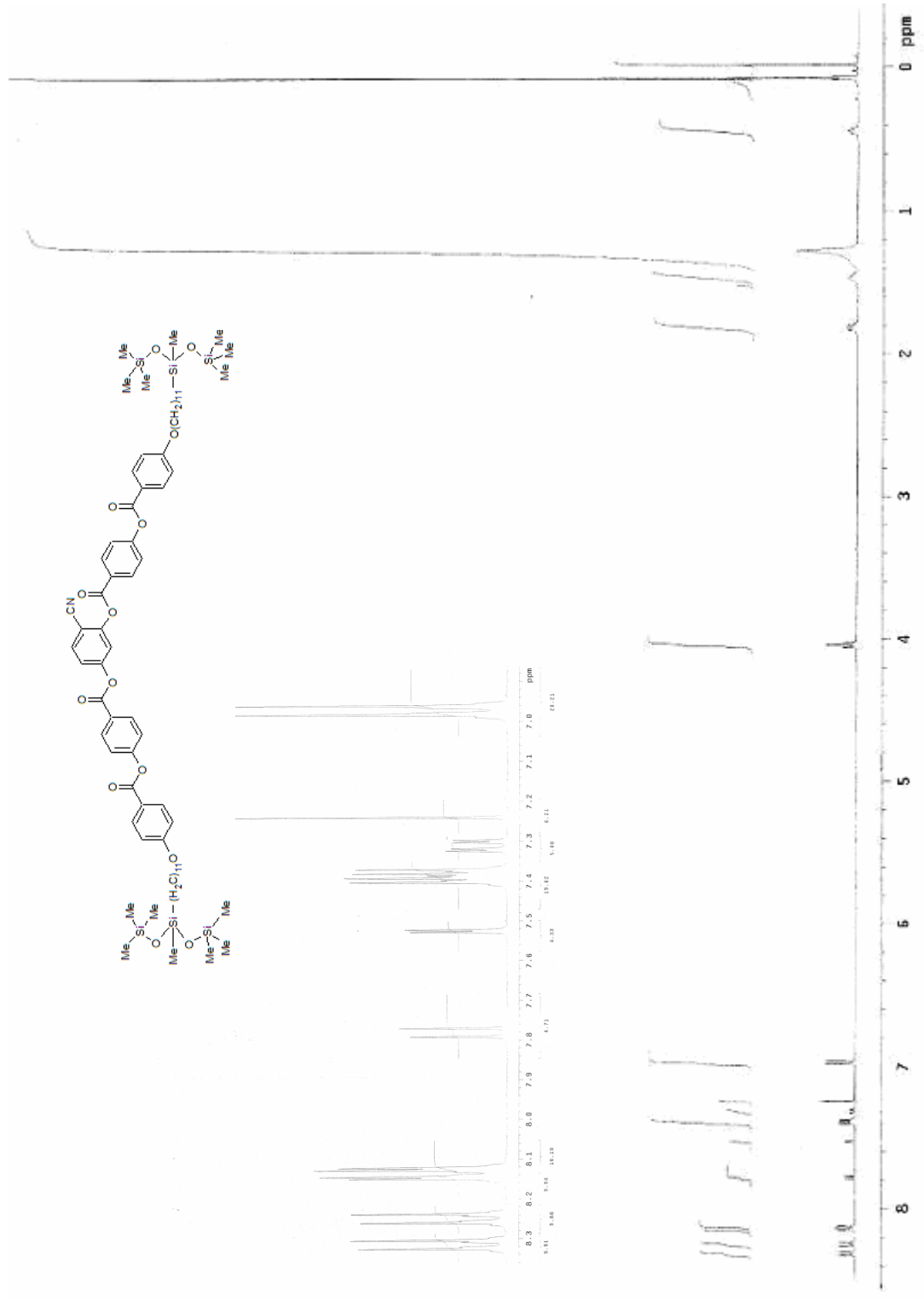
5.1.4.4.4 4-Siyano-1,3-bis[4-[4-[11-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan-3-il)-1-undesiloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (10d) ($C_{71}H_{105}NO_{14}Si_6$; 1365.10 g/mol):



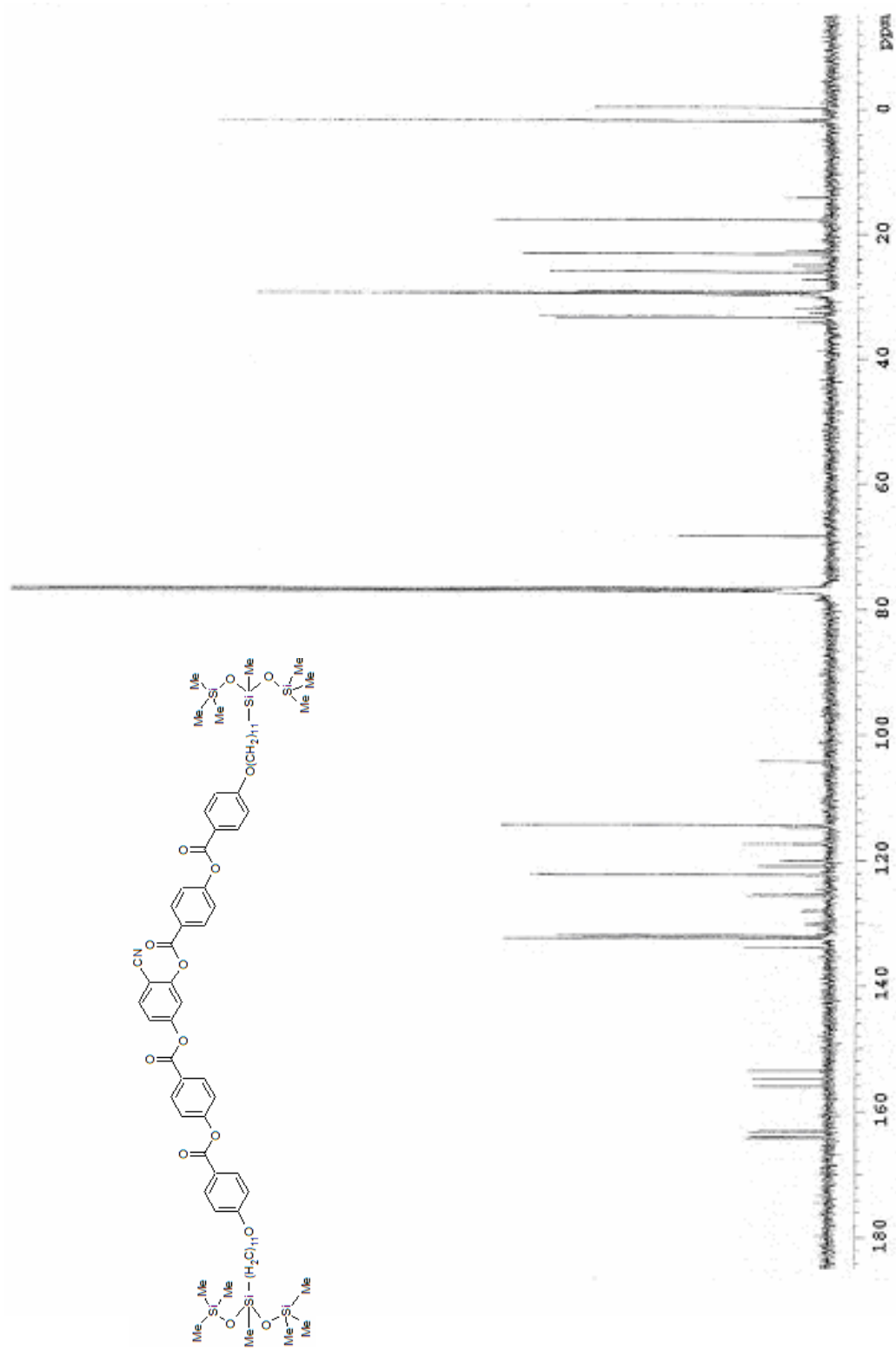
Reaktifler: 0.66 g (0.72 mmol) Bileşik **6d**
 0.48 g (2.16 mmol) 1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan
 10 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Bileşik **10d**'nin yapısı 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.77-Şekil 5.79).

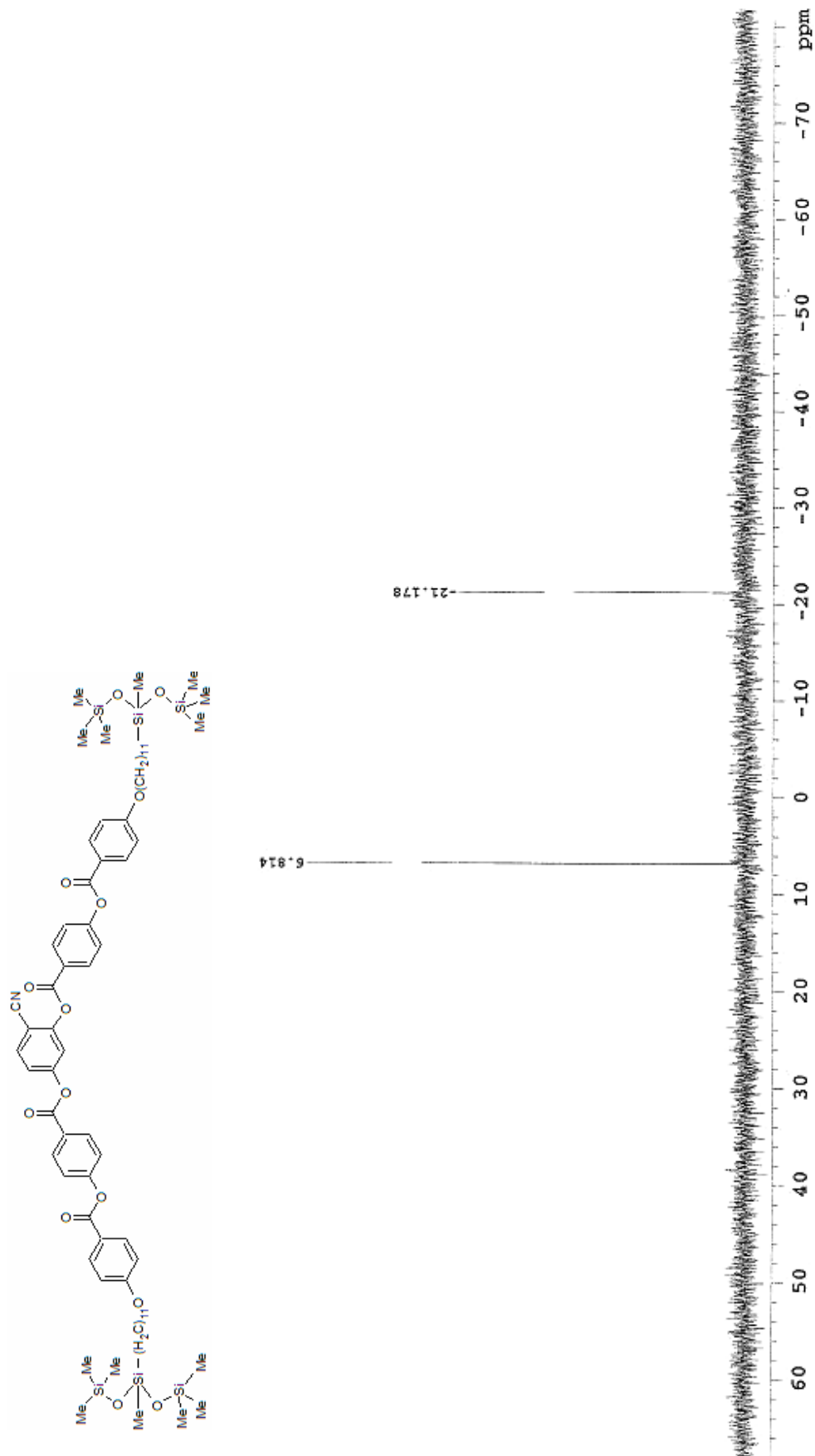
Verim: 0.46 g (% 47), krem katı. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.31 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.25 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.78 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 1 Ar-H), 7.52 (d, $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H), 7.39 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.32 (dd, $J \approx 8.5$ Hz, $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.04 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 2 OCH_2), 1.84-1.78 (m; 4H, OCH_2CH_2), 1.48-1.24 (m; 32H, 16 CH_2), 0.43 (t; $J \approx 7.3$ Hz, 2 Si- CH_2), 0.10-0.02 (m; 14 Si- CH_3). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.22, 164.17, 163.91, 163.88 (4s; 4 CO), 163.29, 156.07, 155.93, 154.80, 153.49, 125.72, 125.33, 120.87, 120.81, 104.27 (10s; 11 Ar-C), 133.96, 132.46, 132.44, 132.26, 132.01, 122.40, 122.35, 120.03, 117.41, 114.44 (10d; 19 Ar-CH), 114.77 (s; CN), 68.41 (t; 2 OCH_2), 33.22, 29.69, 29.61, 29.57, 29.52, 29.36, 29.09, 25.98, 23.07 (9t; 18 CH_2), 17.63 (t, 2 Si CH_2), 1.85, -0.27 (2q; 14 CH_3). ^{29}Si -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.81, -21.18. **EA:** Hesaplanan (%): C, 62.47; H, 7.75; N, 1.03; bulunan (%): C, 62.60; H, 7.60; N, 0.99.



Şekil 5.77 Bileşik **10d**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

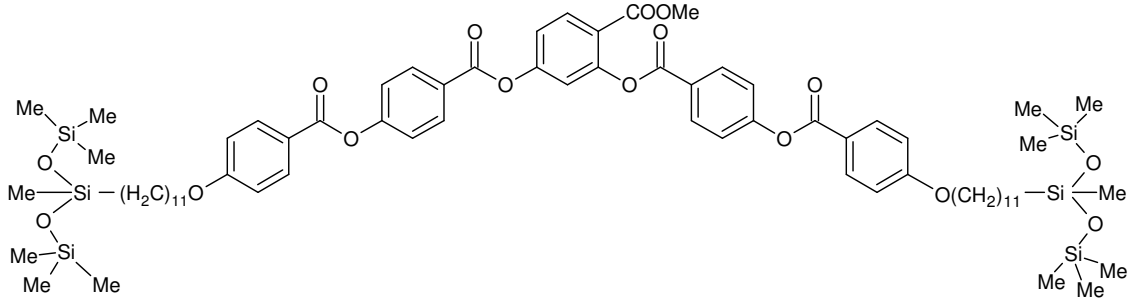


Şekil 5.78 Bileşik **10d**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.79 Bileşik **10d**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

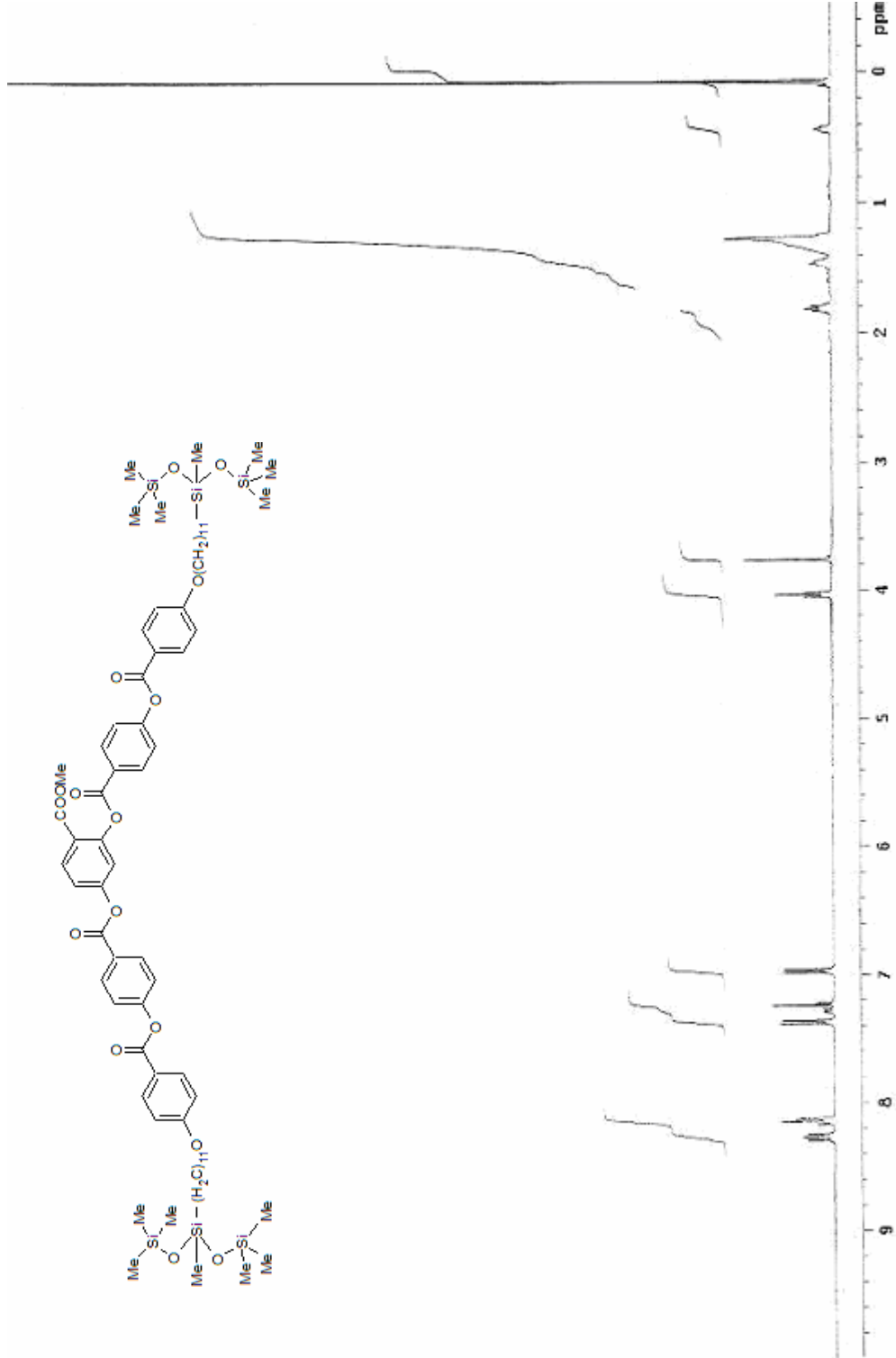
5.1.4.4.5 Metil-2,4-bis[4-[4-[11-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan-3-il)-1-undekeniloksi]benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (10e) (C₇₂H₁₀₈O₁₆Si₆; 1398.13 g/mol):



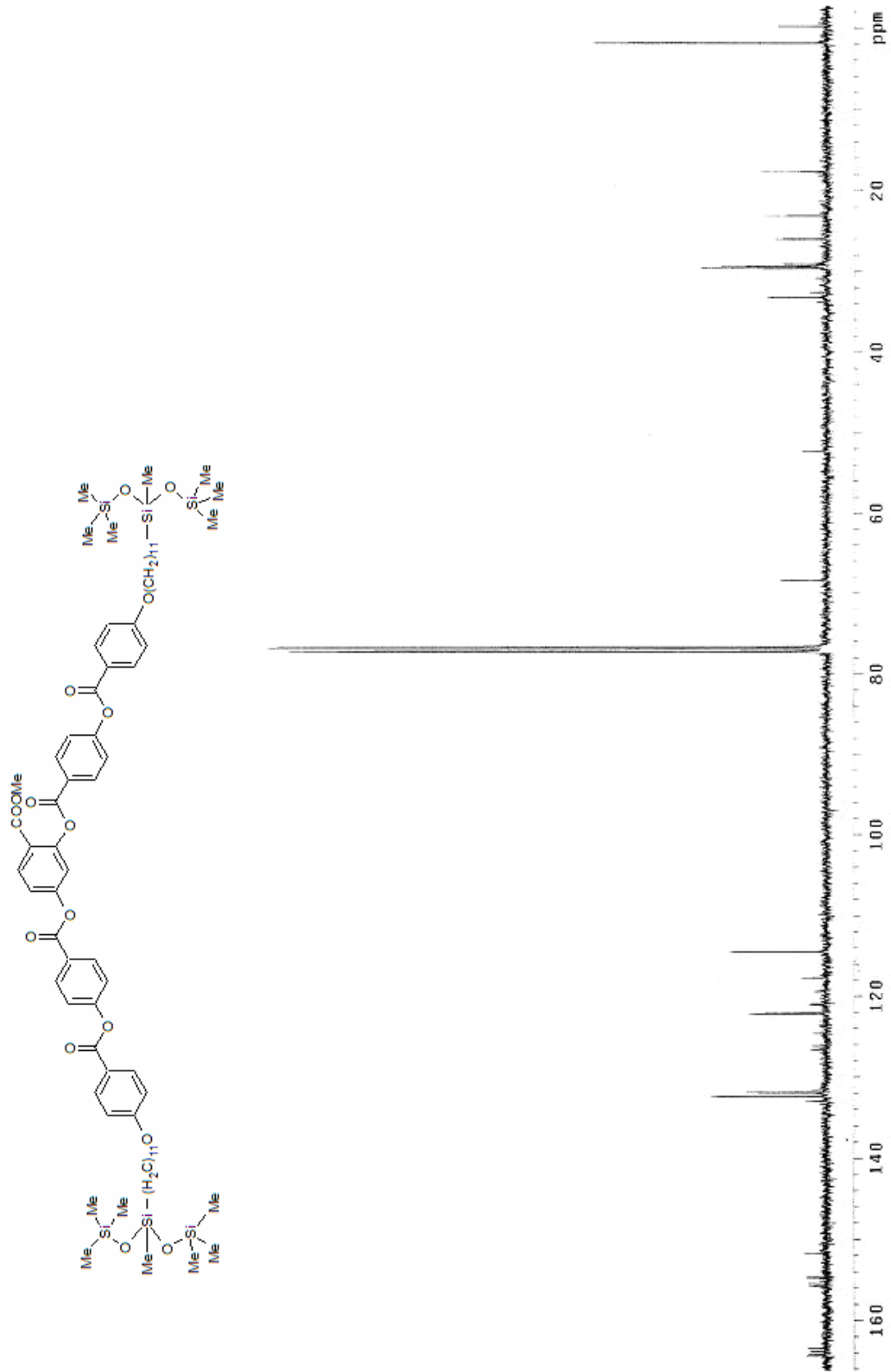
Reaktifler: 0.66 g (0.72 mmol) Bileşik **6e**
 0.48 g (2.16 mmol) 1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan
 10 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Bileşik **10e**'nin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.80-Şekil 5.82).

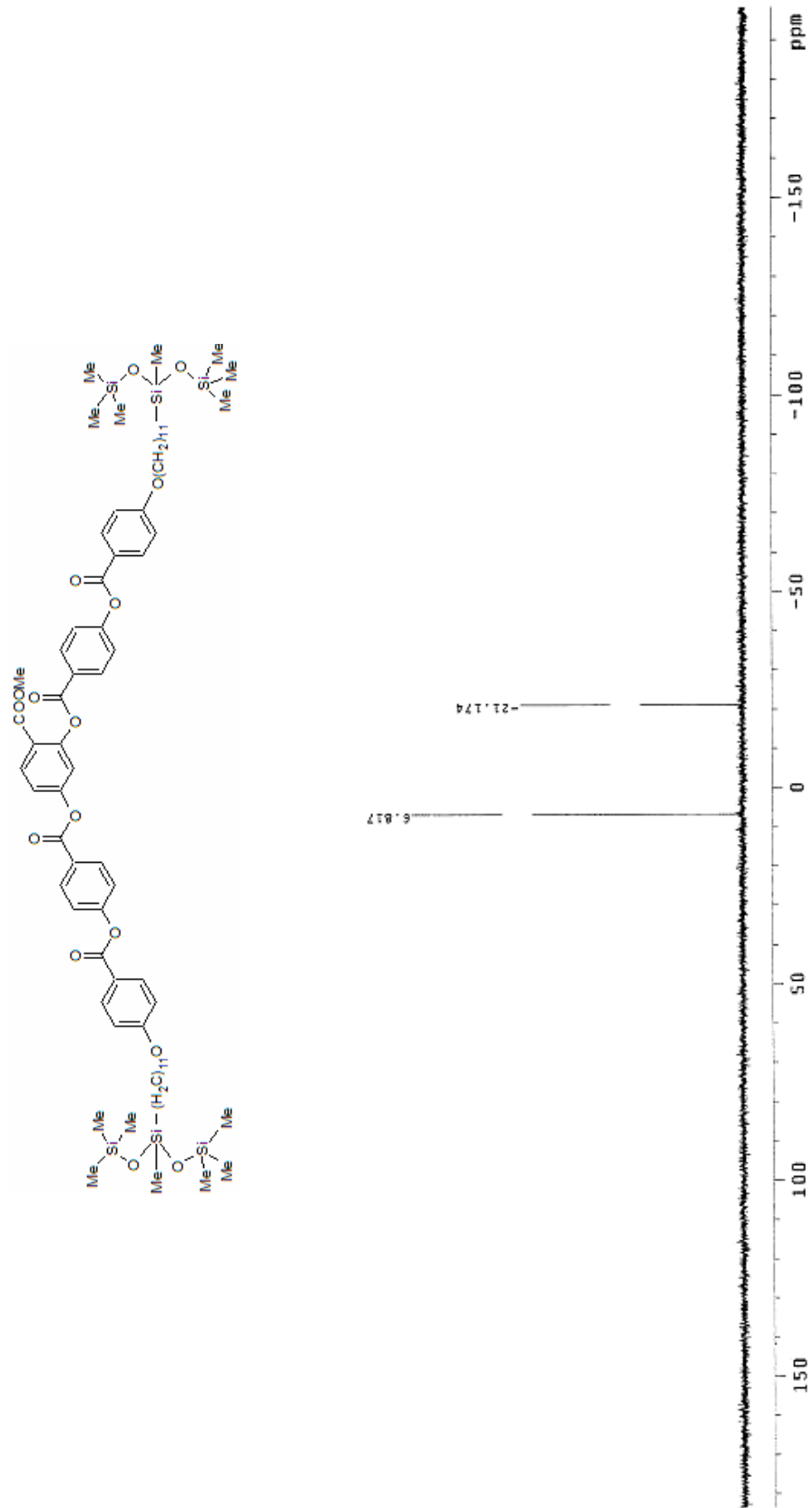
Verim: 0.51 g (% 51), krem katı. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.28 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.25 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 1 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.37 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.36 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.28 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz, *J* ≈ 2.3 Hz; 1 Ar-H), 7.22 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 4.03 (t; *J* ≈ 6.4 Hz; 2OCH₂), 3.76 (s, COOCH₃), 1.83-1.77 (m; 4H, OCH₂CH₂), 1.53-1.27 (m; 32H, 16CH₂), 0.43 (t; *J* ≈ 7.5 Hz, 2 Si-CH₂), 0.10-0.02 (m; 14 Si-CH₃). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.31 (COOCH₃), 164.20, 163.80, 163.78 (3s; 4 CO), 163.41, 155.72, 155.46, 154.69, 151.69, 126.64, 126.17, 121.10, 120.96, 120.94 (10s; 11 Ar-C), 132.92, 132.39, 132.38, 131.92, 131.88, 122.21, 122.07, 119.40, 117.69, 114.46 (10d; 19 Ar-CH), 68.45 (t; 2 OCH₂), 52.27 (q, COOCH₃), 33.24, 32.58, 29.64, 29.60, 29.40, 29.15, 26.03, 23.11 (8t; 18 CH₂), 17.69 (t, 2 SiCH₂), 1.90, -0.21 (2q; 14 CH₃). ²⁹Si-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.82, -21.17. **EA:** Hesaplanan (%): C, 61.85; H, 7.79; bulunan (%): C, 61.92; H, 7.81.



Şekil 5.80 Bileşik **10e**'nin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.81 Bileşik **10e**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.82 Bileşik **10e**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

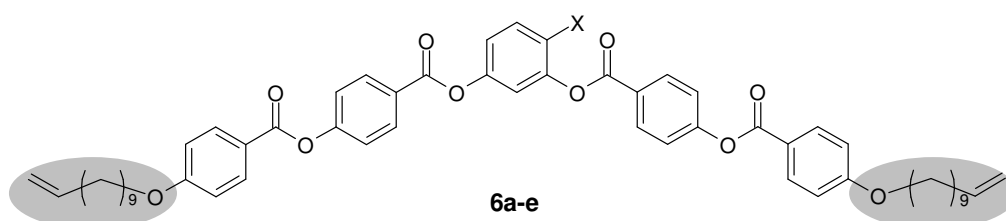
5.2 ‘BENT-CORE’ BİLEŞİKLERİN MESOMORFİK ÖZELLİKLERİ

Sentezlenen tüm bileşiklerin geçiş sıcaklıkları ve mesofaz özellikleri, Leitz Laborlux 12 Pol Polarizasyon Mikroskobu ve Linkam TMS93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcı tabla kullanılarak incelenmiş ve diferansiyel tarama kalorimetresinde (Perkin-Elmer DSC-7) alınan DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 K min⁻¹) ile belirlenmiştir.

5.2.1 Alkenik Uçlu ‘Bent-Core’ Bileşikleri 6a-e

Alkenik uçlu ‘bent-core’ bileşikler **6a-e**’nin polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) incelemeleri sonucunda belirlenen mesomorfik özellikleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 ‘Bent-core’ bileşikleri **6a-e**’nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol⁻¹) değerleri



BİLEŞİK	X	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI (T/ °C) VE ENTALPİ DEĞERLERİ (ΔH/kJ mol ⁻¹)*
6a	H	K 98.3 [88.1] (SmCP _A 85.2 [13.99]) Iso [1]
6b	Cl	K 84.3 [50.9] (Sm 42 N ^[*] 79.1 [0.6]) Iso [1]
6c	Br	K 82.1 [65.6] SmCP _A 111.9 [1.3] Iso
6d	CN	K 95.2 [54.9] N ^[*] 117.8 [0.8] Iso [2]
6e	COOCH ₃	K 121.3 [54.2] Iso

K= Kristal, SmCP_A= AF polar simetrik C fazı, Sm= simetrik faz, N^[*]= kiral alanlarla görülen nematik faz, Iso= isotropik sıvı.

* Erime ve ‘clear’ (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma oranı 10 K min⁻¹ olarak kullanılmıştır, entalpi değerleri [...] parantez içinde gösterilmiştir, (...) değerleri monotropik geçişlere aittir.

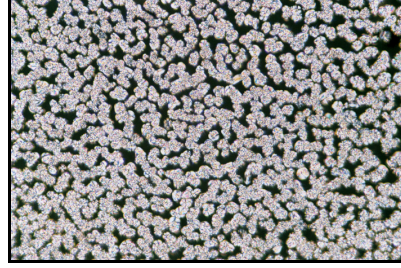
[1] **6a**: K 101 (SmCP_A 95) Iso, **6b**: K 79 N^[*] 83 Iso; Fodor-Csorba, K., Vajda, A., Galli, G., Jákli, A., Demus, D., Holly, S., Gács-Baitz, E., (2002), Macromol. Chem. Phys., 203, 1556-1563.

[2] **6d**: K 97 N^[*] 118 Iso; Reddy, R. A., Baumeister, U., Keith, C., Hahn, H., Lang, H. ve Tschierske, C., (2007), Soft Matter., 3:558-570.

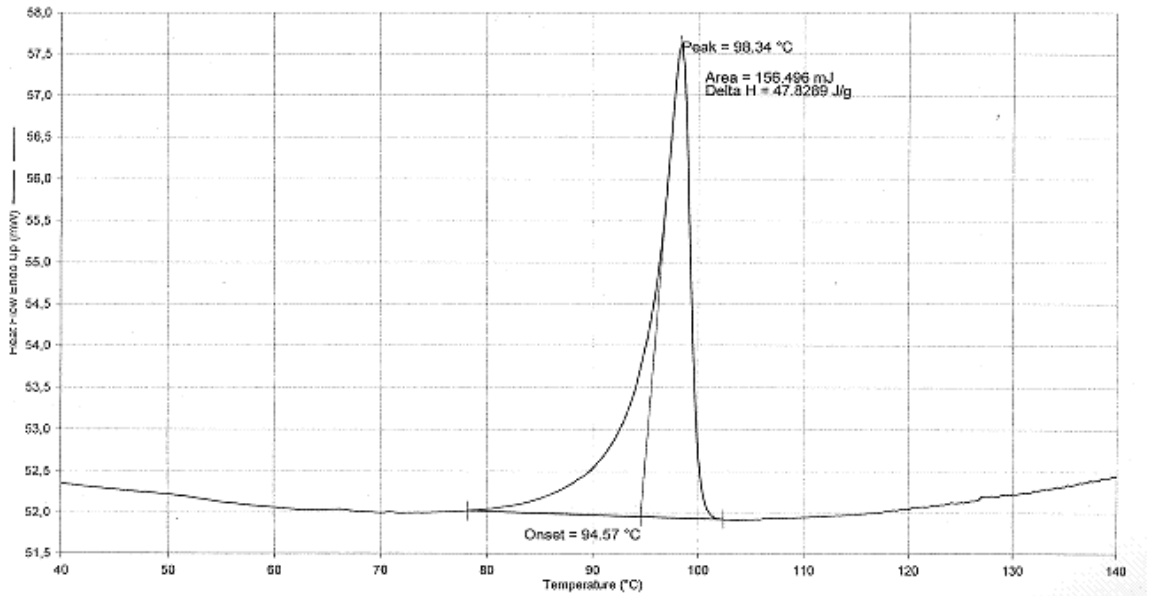
Alkenik terminal zincirlere sahip ‘bent-core’ bileşiği **6a** (X=H), isotropik sıvının soğutulması ile monotropik B₂ (SmCP_A) mesofazı göstermektedir. Aynı mesofaza sahip Br süstitüe analogu **6c**’de ise mesofaz enansiyotropik olarak ortaya çıkmaktadır. Serinin Cl ve CN süstitüe analoglarında ise enansiyotropik nematik faz gözlenmiştir. Metil ester grubunun süstitüsyonu ile mesomorfik özellik kaybolmuştur. **6a-e** bileşiklerine ait DSC termogramları ve mesofaz tekstürleri aşağıda sunulmuştur.

Bileşik 6a

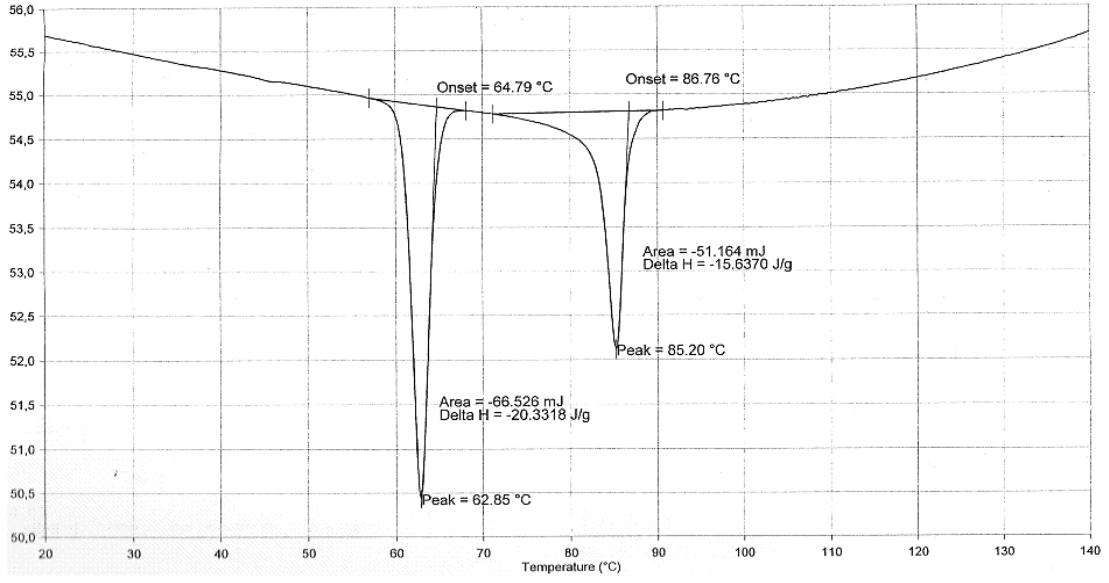
Bu bileşiğin gösterdiği monotropik B₂ (SmCP_A) fazına ait mesofaz tekstürü ve ısıtma-soğutma sırasındaki DSC termogramları Şekil 5.83 ve Şekil 5.84’de verilmiştir.



Şekil 5.83 Soğutma sırasında bileşik **6a**’nın 83 °C’de B₂ fazına ait mesofaz tekstürü.



(a)

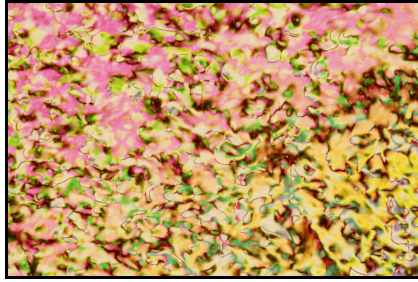


(b)

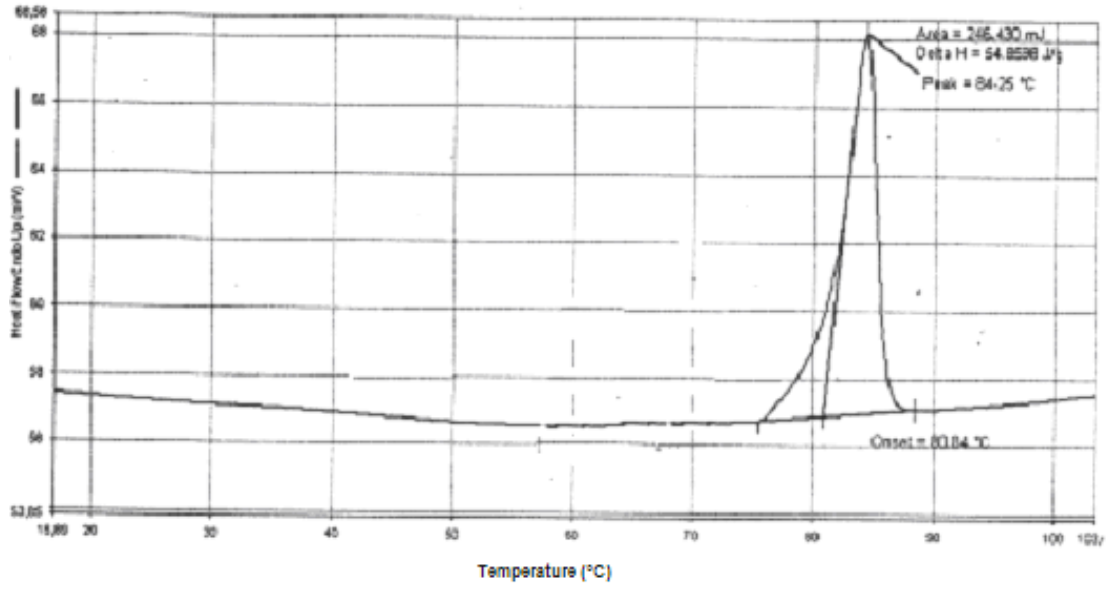
Şekil 5.84 Bileşik **6a**'nın ısıtma (a) ve soğutma (b) sırasındaki DSC termogramları.

Bileşik 6b

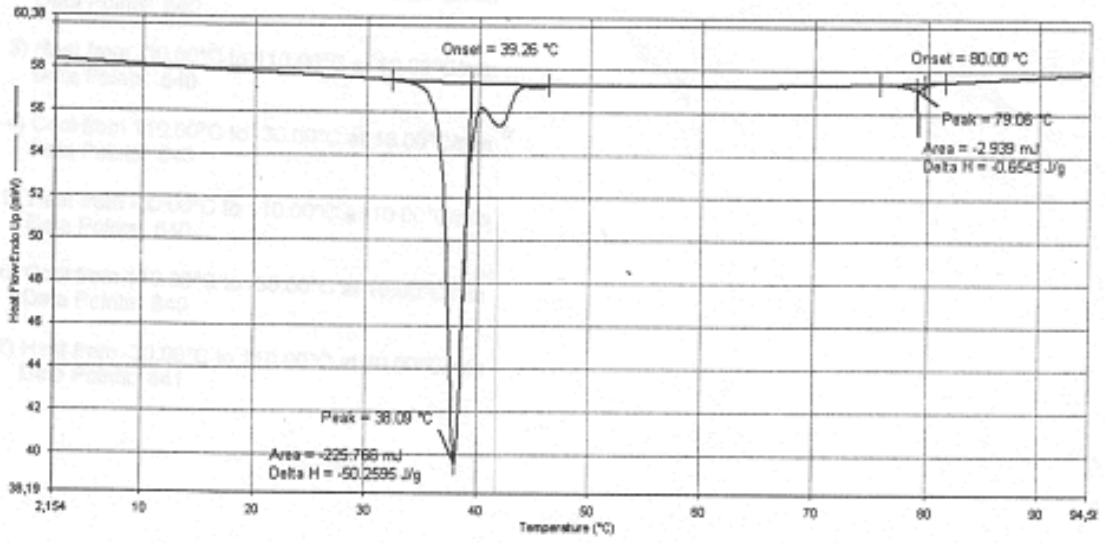
6b bileşiğin gösterdiği enansiyotropik nematik faza ait faz tekstürü ve DSC termogramı Şekil 5.85 ve Şekil 5.86'da verilmiştir.



Şekil 5.85 Soğutma sırasında bileşik **6b**'nin 75 °C'de nematik fazına ait tekstürü.



(a)

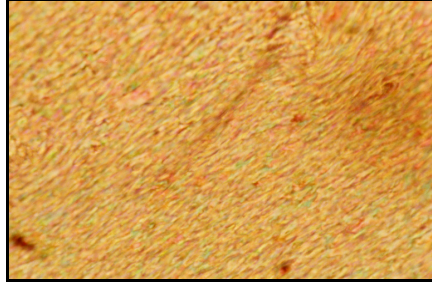


(b)

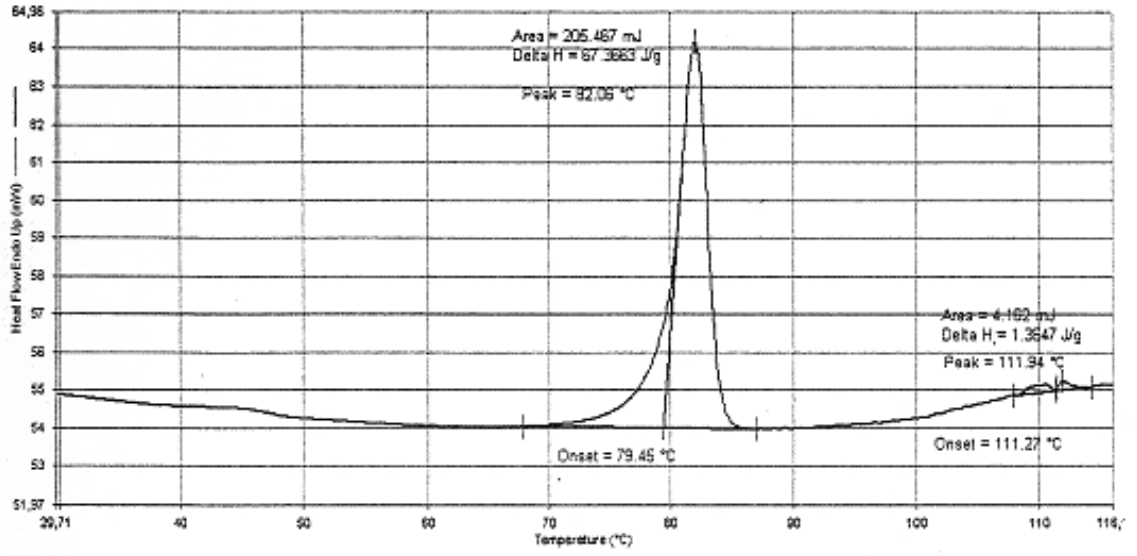
Şekil 5.86 Bileşik **6b**'nin ısıtma (a) ve soğutma (b) sırasındaki DSC termogramları.

Bileşik 6c

Bileşik **6c**'nin gösterdiği enansiyotropik B₂ fazına ait mesofaz tekstürü ve DSC termogramı Şekil 5.87 ve Şekil 5.88'da verilmiştir.



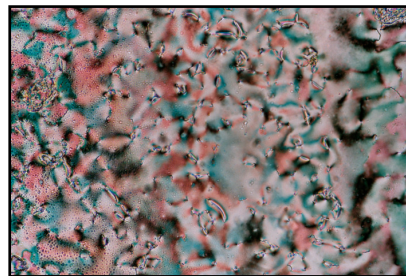
Şekil 5.87 Isıtma sırasında bileşik **6c**'nin 87 °C'de mesofaz tekstürü.



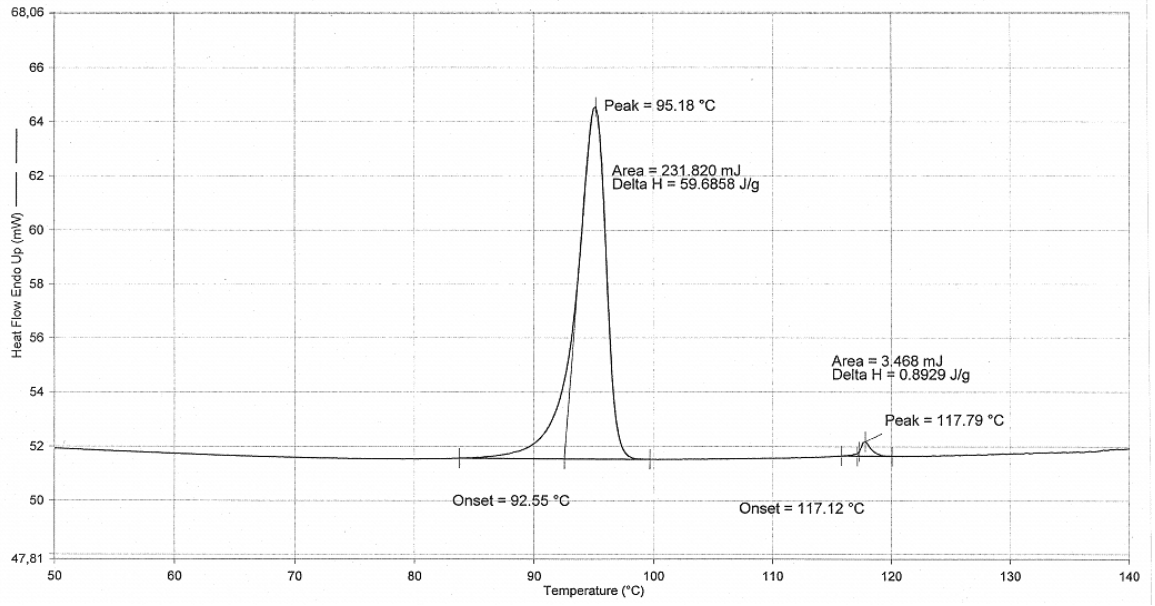
Şekil 5.88 Bileşik **6c**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

Bileşik 6d

Bileşik **6d**'nin gösterdiği enansiyotropik nematik faza ait mesofaz tekstürü ve DSC termogramı Şekil 5.89 ve Şekil 5.90'da verilmiştir.



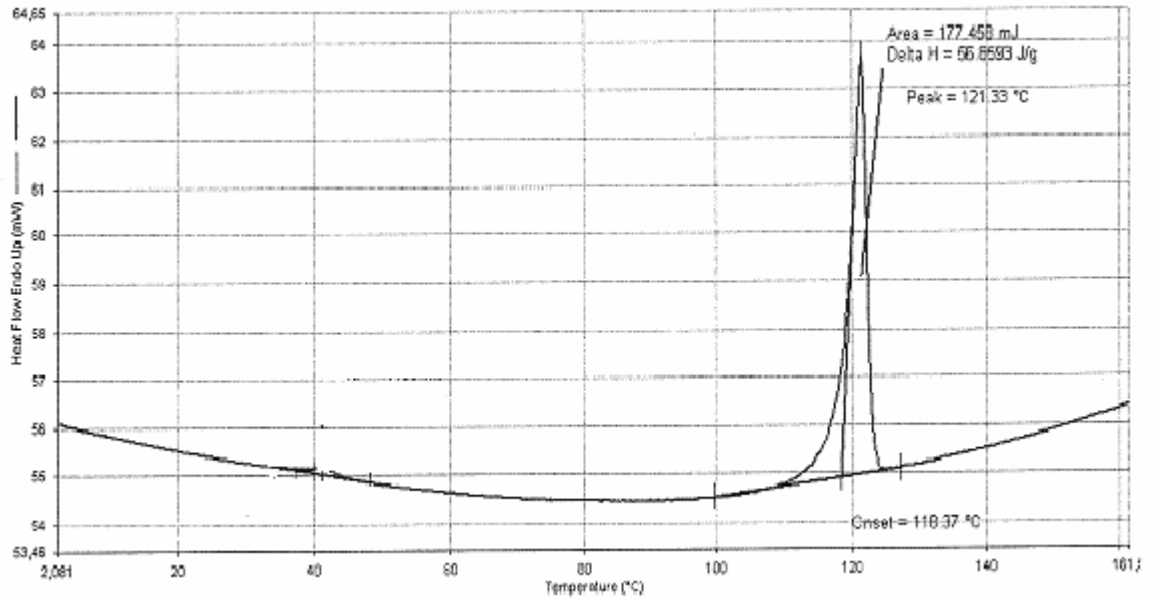
Şekil 5.89 Soğutma sırasında bileşik **6d**'nin 103 °C'de nematik fazına ait mesofaz tekstürü.



Şekil 5.90 Bileşik **6d**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

Bileşik 6e

Yapılan tüm incelemeler sonucunda bileşik **6e**'nin mesomorfik özelliğe sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bu bileşiğe ait DSC termogramı Şekil 5.91'da sunulmuştur.

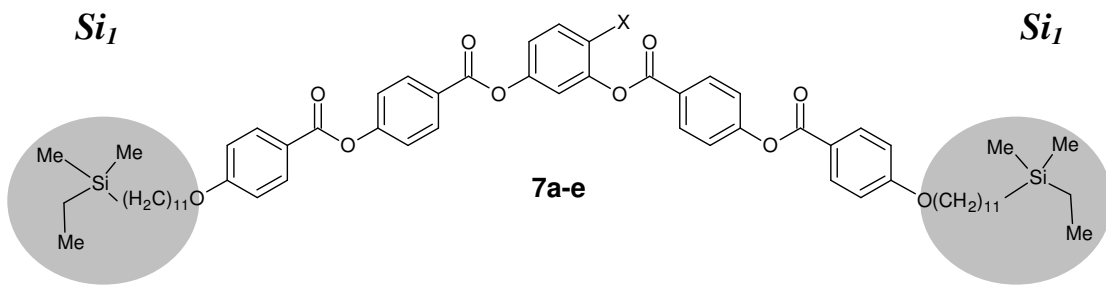


Şekil 5.91 Bileşik **6e**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

5.2.2 Dimetiletilsilan Süstitüe ‘Bent-Core’ Bileşikleri 7a-e

Dimetiletilsilan gruplarının terminal zincirin uç kısmına bağlanması ve merkezi çekirdekte süstitütüent değişimleri yapılarak elde edilen ‘bent-core’ bileşikleri **7a-e**’nin polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda elde edilen mesomorfik özellikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 ‘Bent-core’ bileşikleri **7a-e**’nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol⁻¹) değerleri



BİLEŞİK	X	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI (T/ °C) VE ENTALPİ DEĞERLERİ (ΔH/kJ mol ⁻¹) *
7a	H	K 115 (SmCP _F 106 SmCP _A 92) Iso **
7b	Cl	K 66.9 [33.9] Sm 71 Iso
7c	Br	K 70.6 [47.0] M 84.3 [2.0] Iso
7d	CN	K 69.7 [20.0] Sm 100.0 [2.9] N 110.3 [2.1] Iso
7e	COOCH ₃	K 117.4 [52.6] Iso

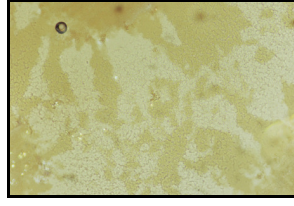
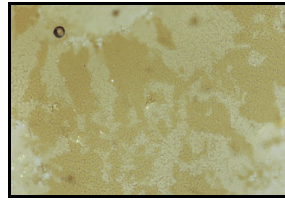
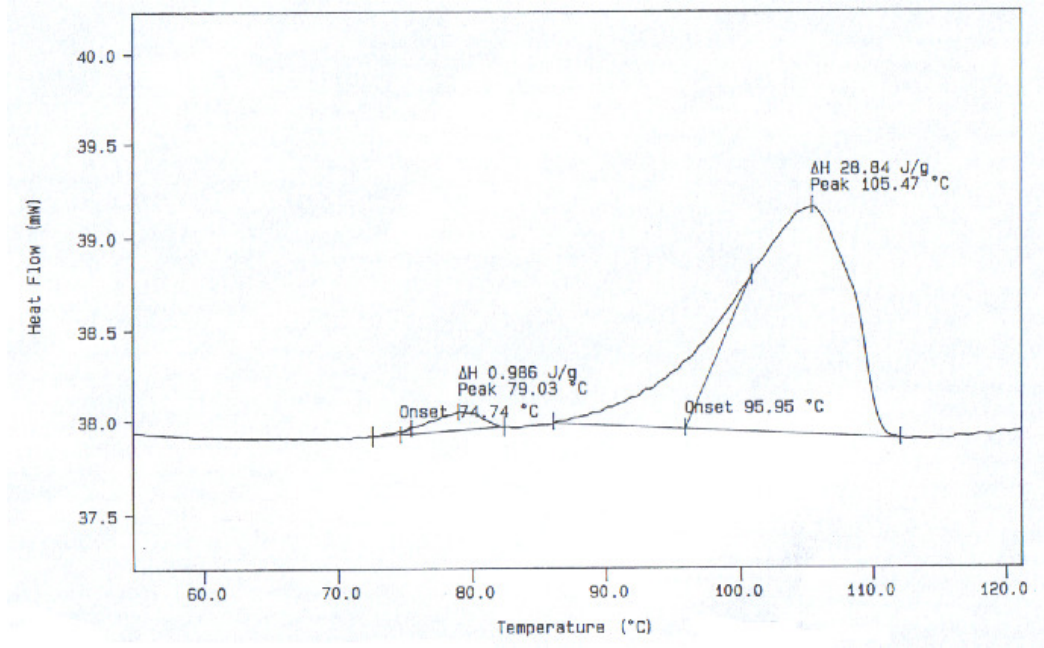
K= Kristal, Sm = simektik faz, SmCP_F= ferroelektrik polar simektik C fazı, SmCP_A= AF polar simektik C fazı, N = nematik faz, M = karakterize edilemeyen faz, Iso= isotropik sıvı.

* Erime ve ‘clear’ (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma oranı 10 K min⁻¹ olarak kullanılmıştır, entalpi değerleri [...] parantez içinde gösterilmiştir. (...) değerleri monotropik geçişlere aittir.

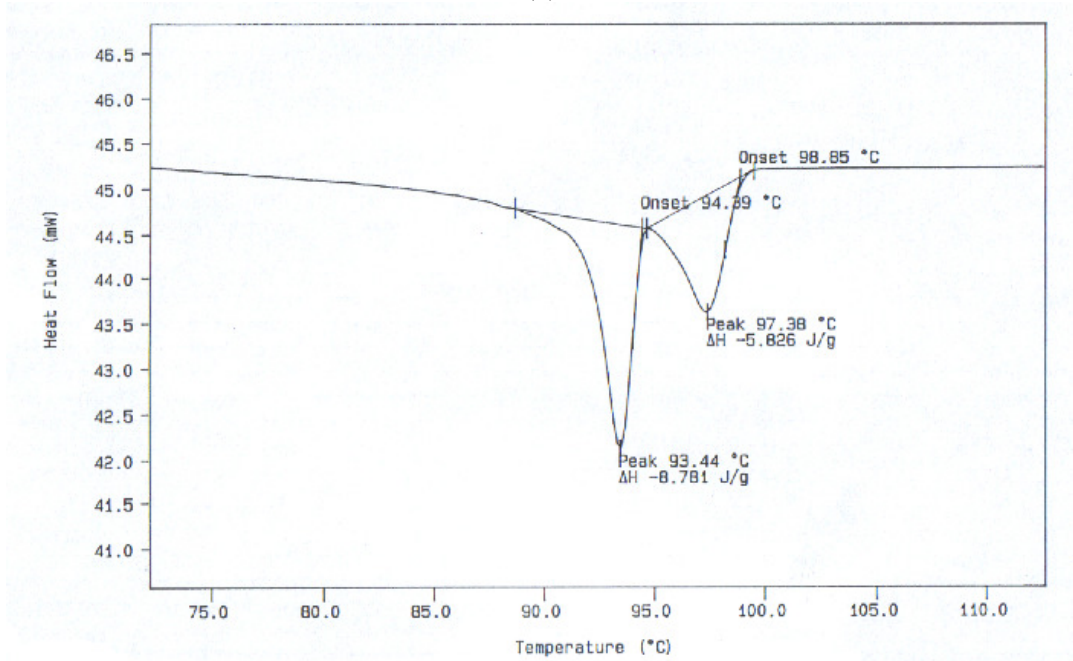
** Elektrooptik ölçümler ve polarizasyon mikroskobundaki çalışmalardan elde edilen değerler kullanılmıştır.

Bileşik 7a

Elektrooptik ve mesofaz X-ray incelemeleri yardımıyla belirlenen monotropik SmCP fazına ait mesofaz tekstürü ve DSC termogramı Şekil 5.92 ve Şekil 5.93’de verilmiştir.

Kiral alan, $-(5-10^\circ)$ Kiral alan, $+(5-10^\circ)$ Şekil 5.92 Soğutma sırasında bileşik **7a**'nın 103°C 'de kiral alanlı SmCP fazının tekstürü.

(a)

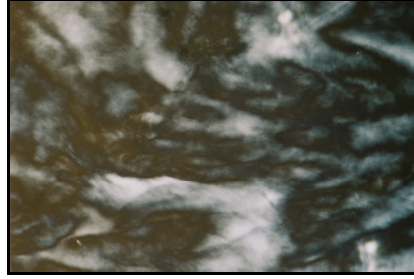


(b)

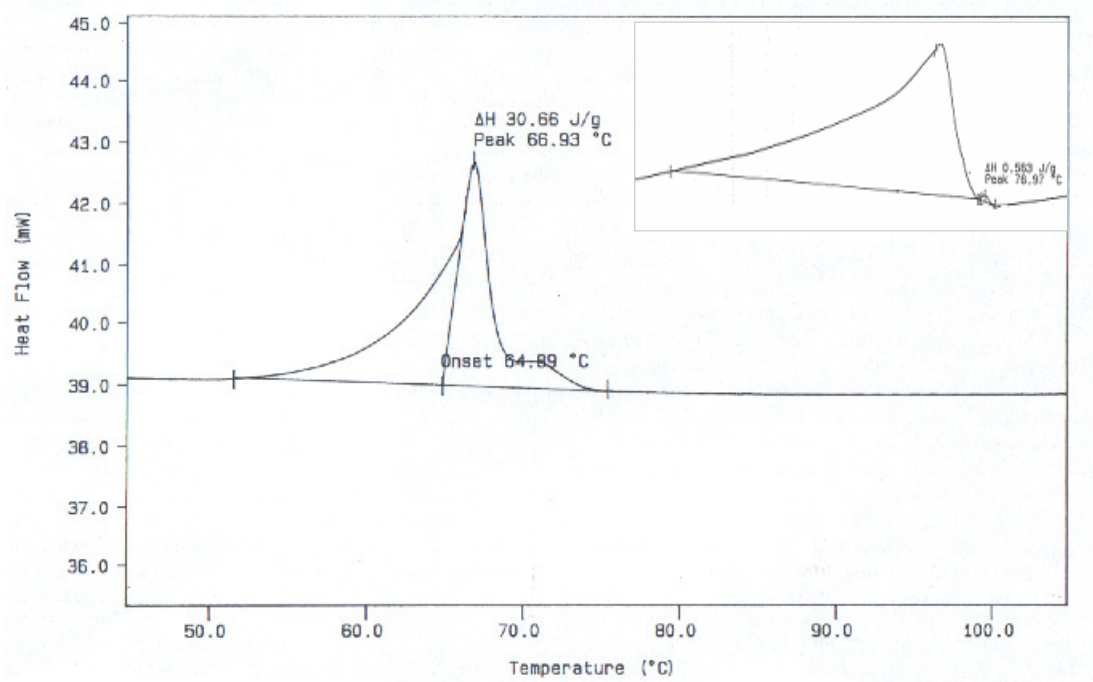
Şekil 5.93 Bileşik **7a**'nin ısıtma (a) ve soğutma (b) sırasındaki DSC termogramları.

Bileşik 7b

Bileşik **7b** enansiyotropik mesomorfizm göstermektedir fakat mesofaz türü tam olarak belirlenememiştir. Bileşik **7b**'nin mesofaz X-ray incelemeleri sonucunda mesofaz yapısının tabakalı olduğu saptanmıştır. Bu bileşiğe ait faz tekstürü ve DSC termogramı Şekil 5.94 ve Şekil 5.95'de verilmiştir.



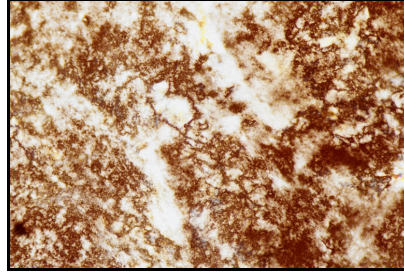
Şekil 5.94 Isıtma sırasında bileşik **7b**'nin 69°C'de mesofaz tekstürü.



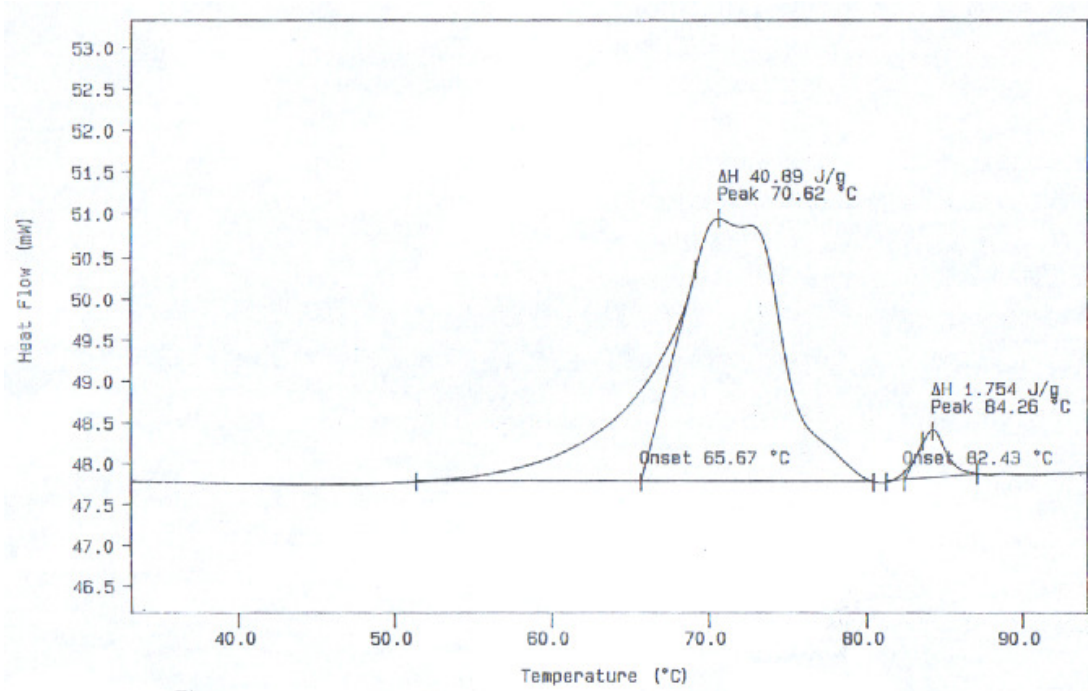
Şekil 5.95 Bileşik **7b**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

Bileşik 7c

Termotropik enansiyotropik mesofaz gösteren bileşik **7c**'nin faz türü karakterize edilememiştir. Bileşiğin gösterdiği faza ait tekstür ve DSC termogramı Şekil 5.96 ve Şekil 5.97'de verilmiştir.



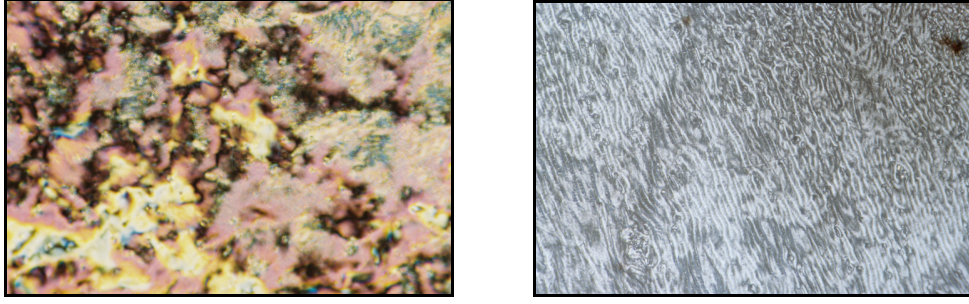
Şekil 5.96 Isıtma sırasında bileşik **7c**'nin 79 °C'de görülen mesofazına ait tekstür.



Şekil 5.97 Bileşik **7c**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

Bileşik 7d

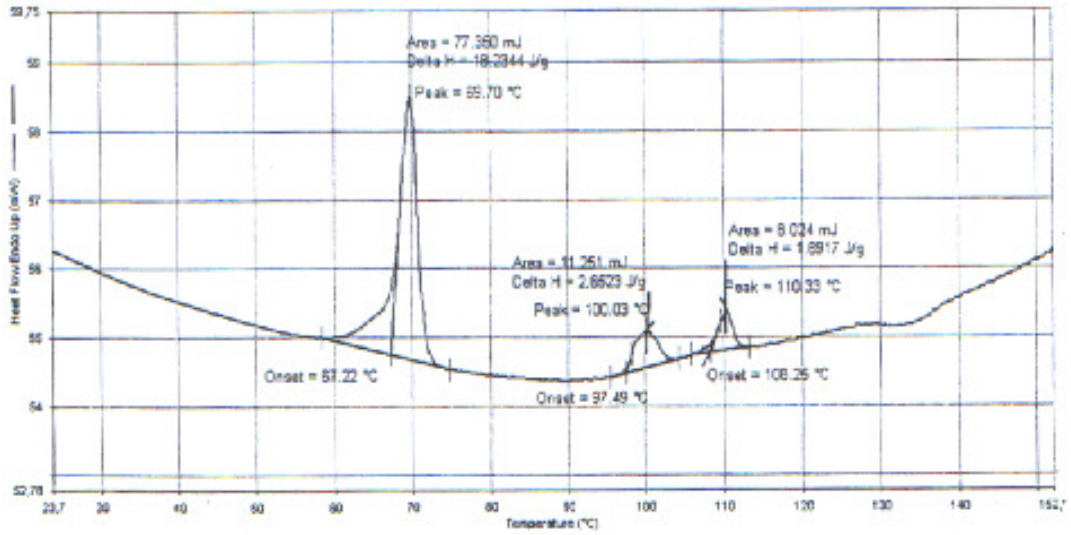
Bileşik **7d**'de simetik ve nematik fazlardan oluşan bir polimorfizm görülmüştür. Bu bileşiğe ait faz tekstürleri ve DSC termogramları Şekil 5.98 ve Şekil 5.99'da verilmiştir.



(a)

(b)

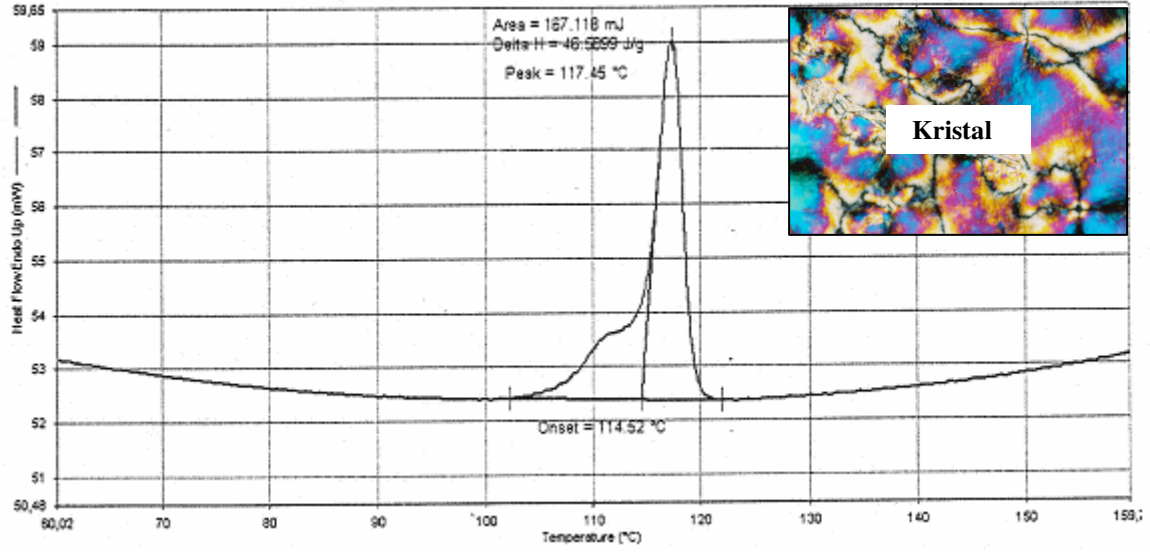
Şekil 5.98 Soğutma sırasında bileşik **7d**'nin mesofaz tekstürleri:
(a) 74 °C'de simektik faz, (b) 102 °C'de nematik faz.



Şekil 5.99 Bileşik **7d**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

Bileşik 7e

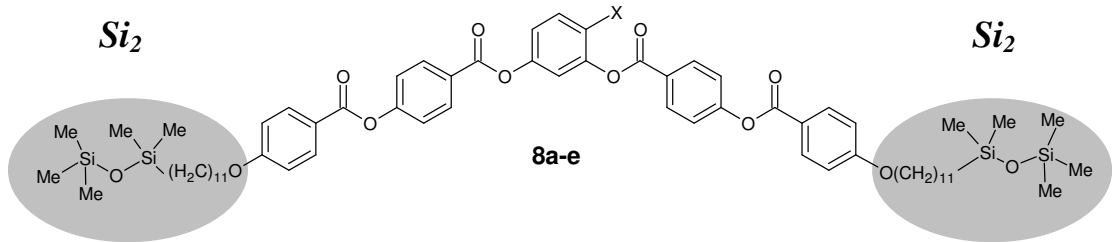
Mesomorfik özelliğe sahip olmayan bileşik **7e**'nin DSC termogramı Şekil 5.100'de sunulmuştur.



Şekil 5.100 Bileşik 7e'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

5.2.3 1,1,3,3,3-Pentametildisiloksan Süstitüe 'Bent-Core' Bileşikleri 8a-e

Çizelge 5.3 'Bent-core' bileşikleri 8a-e'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol⁻¹) değerleri



BİLEŞİK	X	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI (T/ °C) VE ENTALPİ DEĞERLERİ (ΔH/kJ mol ⁻¹)*
8a	H	K 73.1 [9.5] SmCP _F 109.1 [16.9] Iso**
8b	Cl	K 67.6 [38.0] M 91.7 [0.5] Iso
8c	Br	K 68.3 [26.6] Sm 79.8 [0.2] Iso
8d	CN	K 63.7 [20.8] SmCP ₁ 85.7 [0.9] SmCP ₂ 111 [1.1] Iso
8e	COOCH ₃	K 125.5 [54.9] Iso

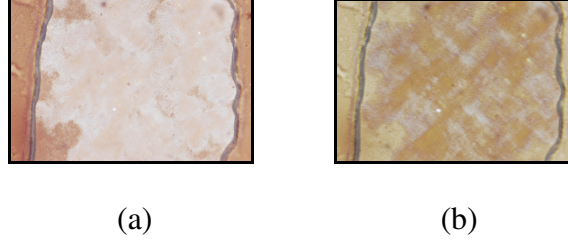
K= Kristal, SmCP_F= ferroelektrik polar simetrik C fazı, SmCP= polar simetrik faz, M= karakterize edilemeyen faz, Iso= isotropik sıvı.

*Erime ve 'clear' (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma oranı 10 K min⁻¹ olarak kullanılmıştır, entalpi değerleri [...] parantez içinde gösterilmiştir.

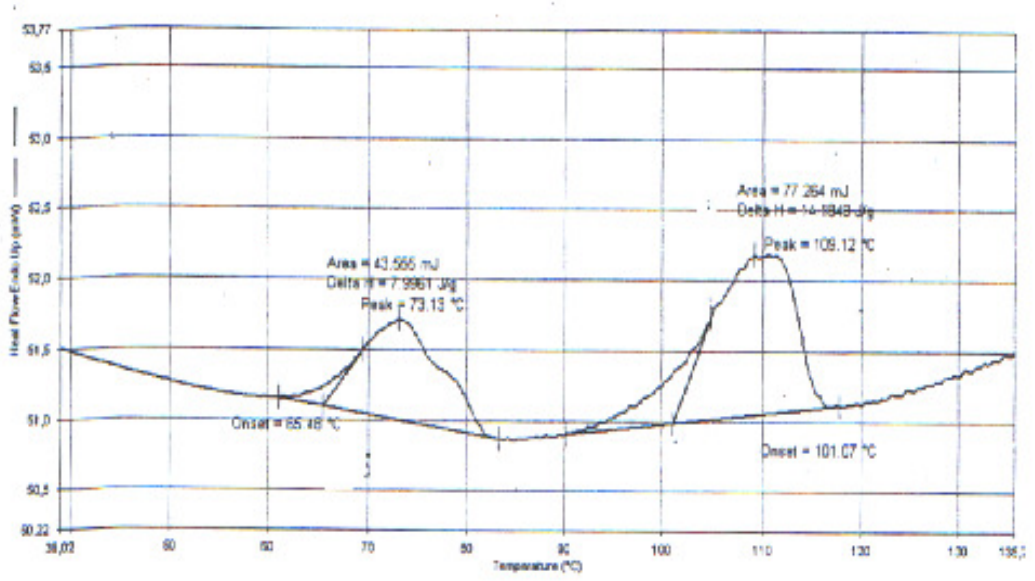
**Elektrooptik ölçümler ve polarizasyon mikroskopundaki çalışmalardan elde edilen değerler kullanılmıştır.

Bileşik 8a

Bileşik **8a**'da kiral alanları ile birlikte enansiyotropik $SmCP_F$ fazı ortaya çıkmıştır. Bu fazın belirlenmesinde elektrooptik ve mesofaz X-ray incelemelerinden yararlanılmıştır. **8a** bileşiğine ait mesofaz tekstürleri ve DSC termogramı Şekil 5.101 ve Şekil 5.102'de verilmiştir.



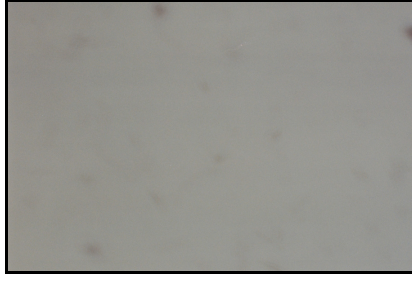
Şekil 5.101 Isıtma sırasında bileşik **8a**'nın 108 °C'de mesofazına ait mesofaz tekstürleri:
(a) +(5-10°), (b) -(5-10°).



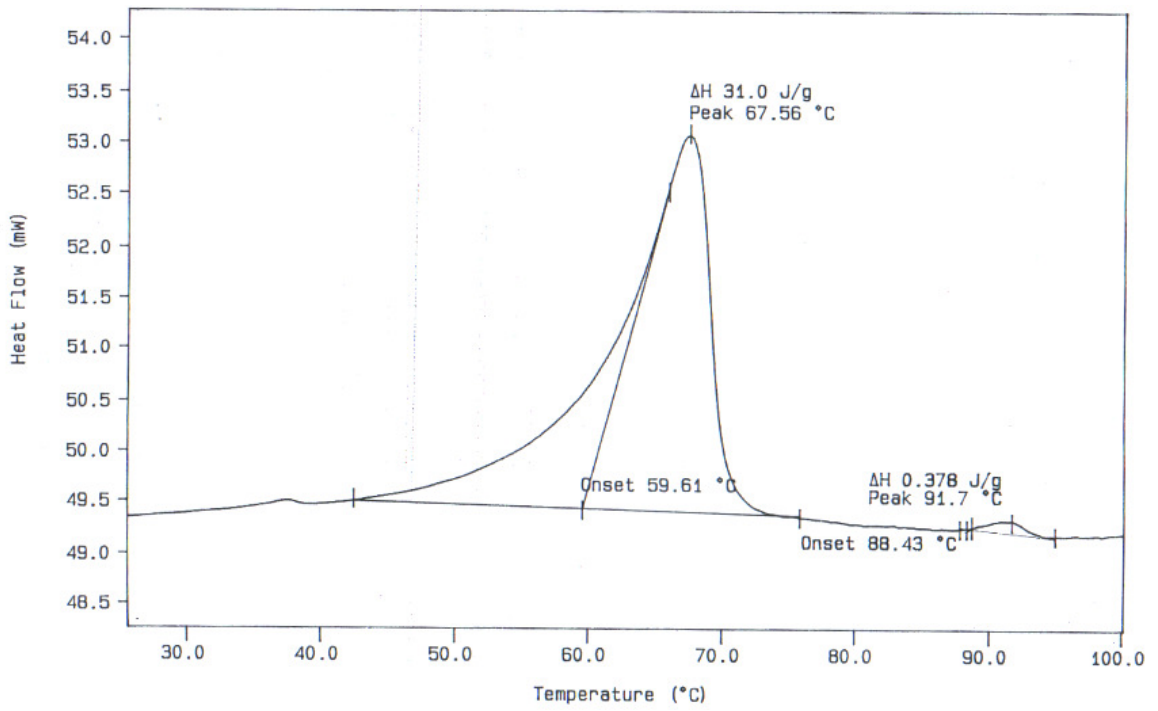
Şekil 5.102 Bileşik **8a**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

Bileşik 8b

Enansiyotropik mesomorfizm gösteren bileşik **8b**'nin polarizasyon mikroskopundaki incelemelerinde, mesofazı koyu optik isotropik faz olarak gözlenmiştir. **8b** bileşiğine ait faz tekstürü ve DSC termogramı Şekil 5.103 ve Şekil 5.104'de verilmiştir.



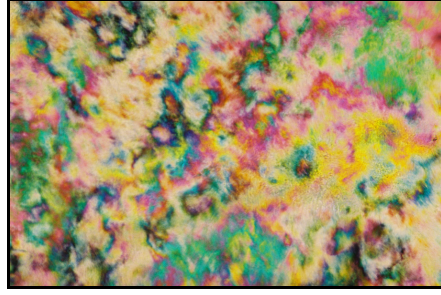
Şekil 5.103 Soğutma sırasında 89 °C’de bileşik **8b**’ye ait optik isotropik fazın tekstürü.



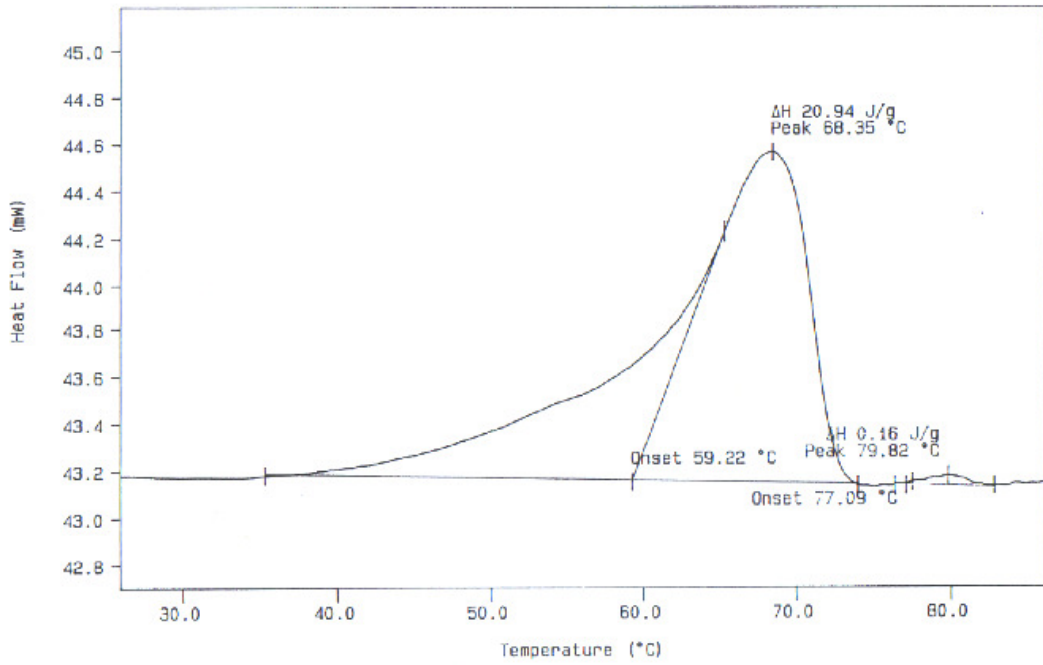
Şekil 5.104 Bileşik **8b**’nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

Bileşik 8c

Bileşik 8c’nin mesofaz X-ray incelemeleri sonucunda mesofaz yapısının tabakalı olduğu saptanmıştır. Termotropik enansiyotropik mesofaz gösteren bileşik **8c**’nin mesofaz tekstürü ve DSC termogramı Şekil 5.105 ve Şekil 5.106’da verilmiştir.



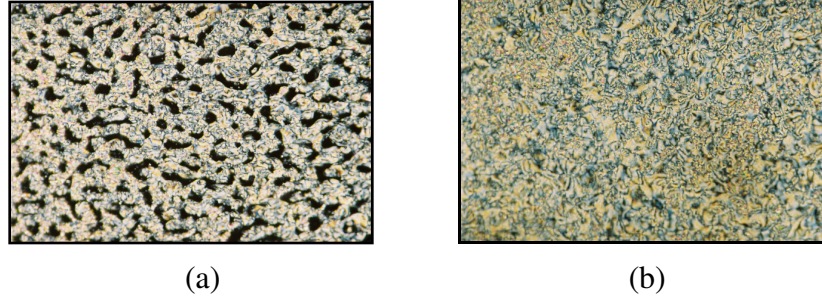
Şekil 5.105 Isıtma sırasında 74 °C’ de bileşik **8c**’nin mesofaz tekstürü.



Şekil 5.106 Bileşik **8c**’nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

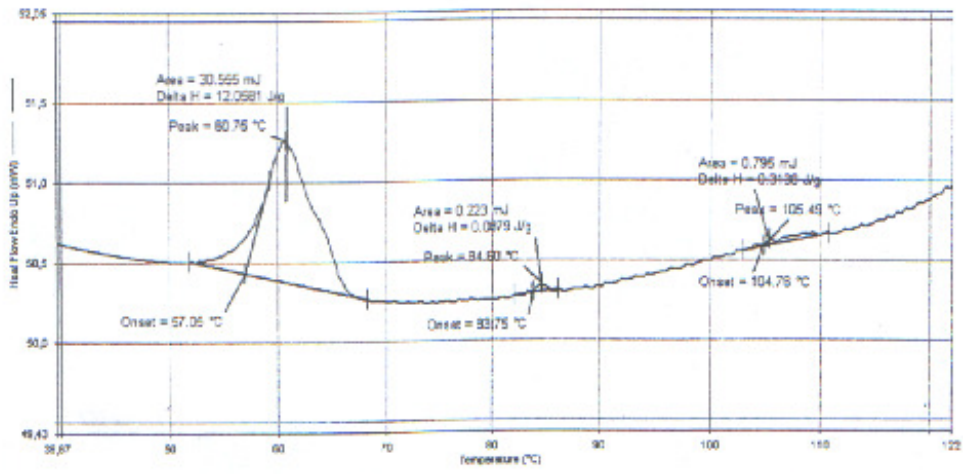
Bileşik 8d

Bileşik **8d**’nin enansiyotropik iki farklı SmCP faz gösterdiği belirlenmiştir. **8d** bileşiğine ait mesofaz tekstürleri ve DSC termogramı Şekil 5.107 ve Şekil 5.108’de verilmiştir.



Şekil 5.107 Soğutma sırasında bileşik **8d**'nin SmCP mesofazına ait tekstürleri:

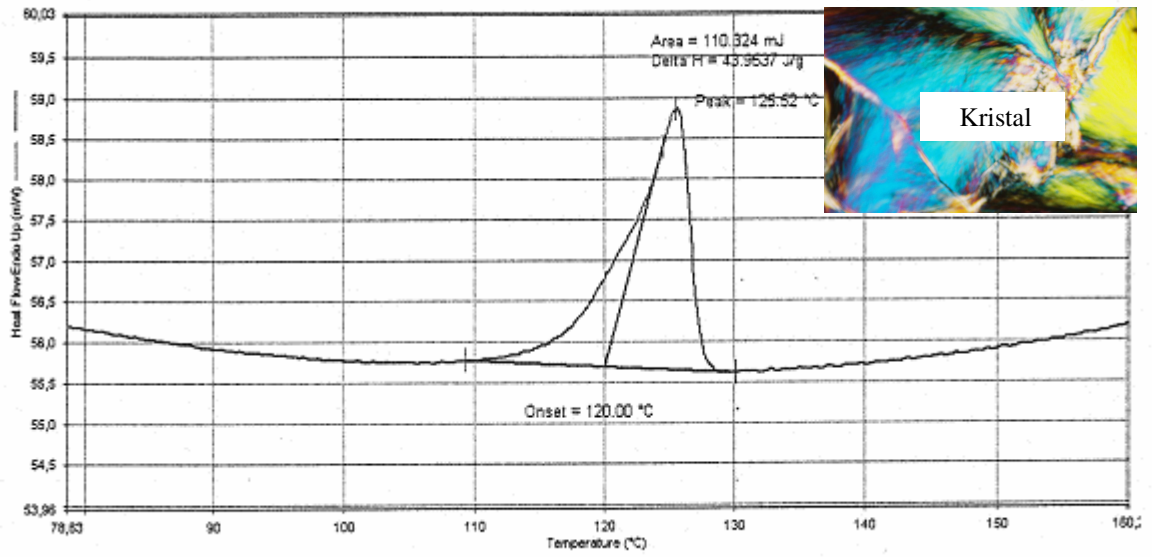
(a) 97 °C'de SmCP₂ fazı, (b) 74 °C'de SmCP₁ fazı.



Şekil 5.108 Bileşik **8d**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

Bileşik 8e

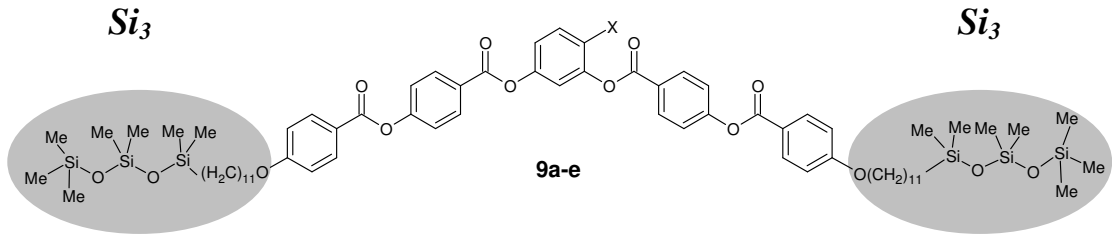
Yapılan incelemeler sonucunda bileşik **8e**'nin mesomorfik özelliğe sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bu bileşiğe ait DSC termogramı Şekil 5.109'de sunulmuştur.



Şekil 5.109 Bileşik **8e**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

5.2.4 1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan Süstitüe 'Bent-Core' Bileşikleri **9a-e**

Çizelge 5.4 'Bent-core' bileşikleri **9a-e**'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol⁻¹) değerleri



BİLEŞİK	X	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI (T/ °C) VE ENTALPİ DEĞERLERİ (ΔH/kJ mol ⁻¹)*
9a	H	K 83 Col _{ob} P _A 116 Iso [1]
9b	Cl	K 69 (M 60) SmCP _A 80 SmC 95 Iso [1]
9c	Br	K 64.8 [20.7] (Sm 61.9 [0.8]) Iso
9d	CN	K 65.5 [21.6] (M ₁ 79.7 [1.7] M ₂ 84.7 [0.4]) SmC 109.8 [5.4] Iso [1]
9e	COOCH ₃	K 120.5 [55.8] Iso

K= Kristal, SmCP_A= AF polar simetrik C fazı, SmC= simetrik C fazı, M= karakterize edilemeyen mesofaz, Col_{ob}P_A= kolumnar antiferroelektrik oblik faz, Iso= isotropik sıvı.

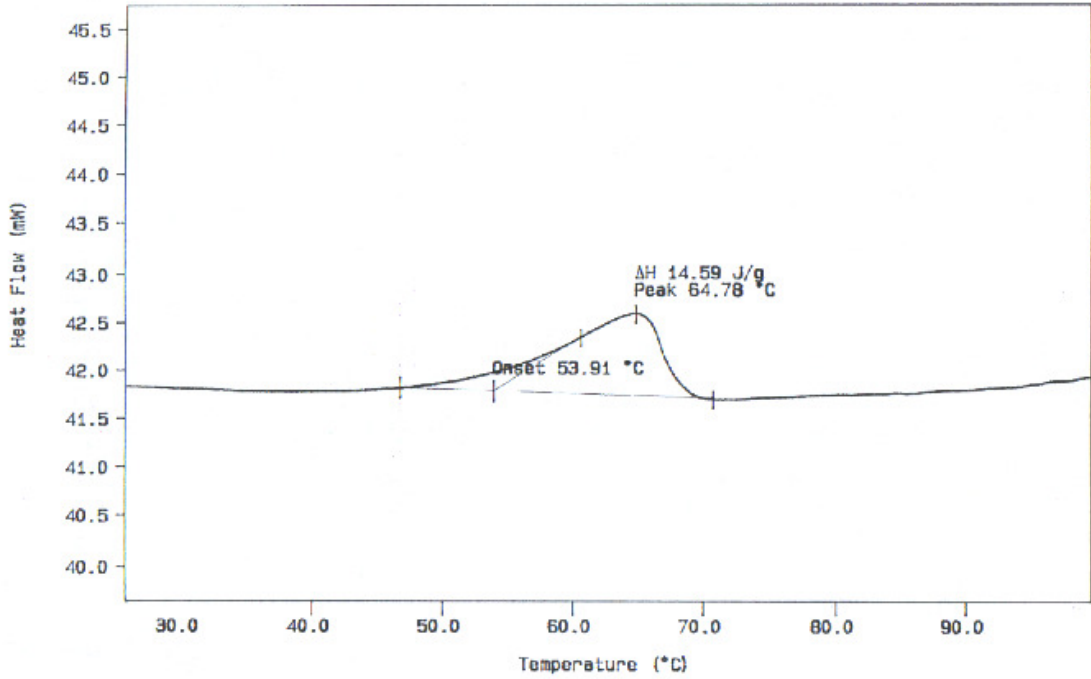
*Erime ve 'clear' (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma oranı 10 K min⁻¹ olarak kullanılmıştır, entalpi değerleri [...] parantez içinde gösterilmiştir. (...) değerleri monotropik geçişlere aittir.

[1] **9d**: K 64 SmCP_A 78 SmC 100 Cub 120 Iso; Reddy, R. A., Baumeister, U., Keith, C., Hahn, H., Lang, H. ve Tschierske, C., (2007), Soft Matter., 3:558-570.

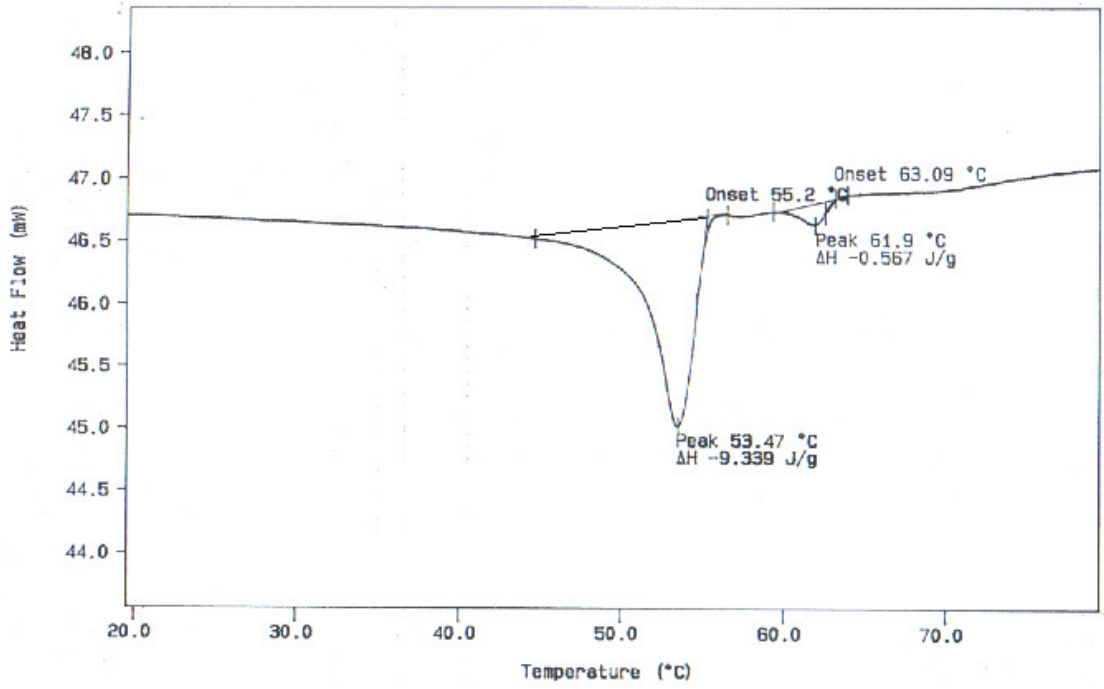
Bileşik **9** serisini tamamlayan ve mesomorfik özellikleri literatürde bulunan **9a** ve **9b** bileşiklerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırma amacıyla Çizelge 5.4'e alınmıştır.

Bileşik 9c

Bileşik **9c**'nin X-ray incelemeleri sonucunda mesofazının tabakalı yapıda olduğu saptanmıştır. Monotropik mesofaz gösteren **9c** bileşiğine ait DSC termogramları Şekil 5.110'de verilmiştir.



(a)

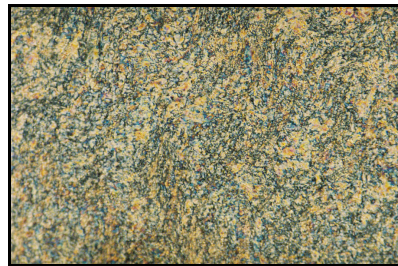


(b)

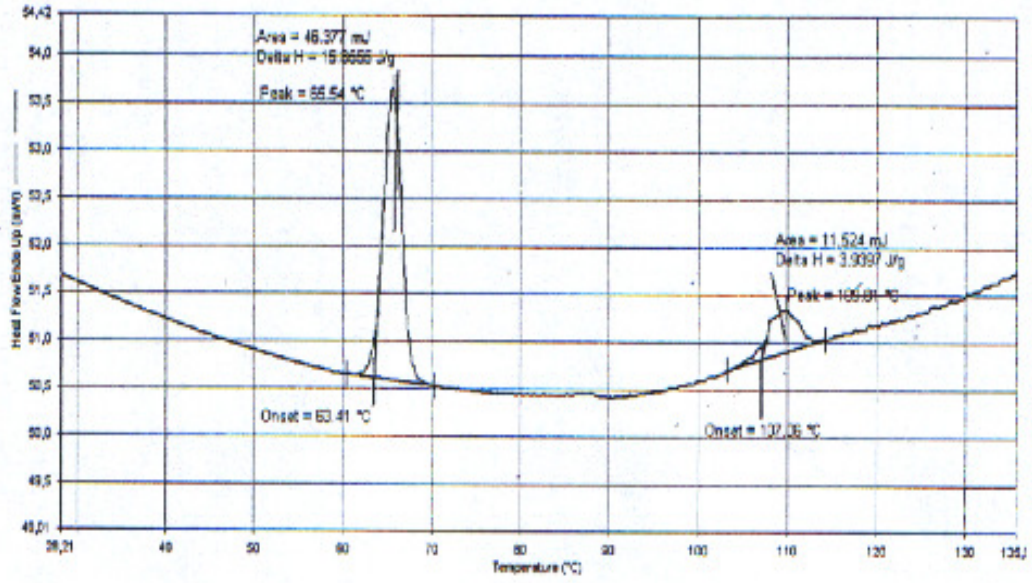
Şekil 5.110 Bileşik **9c**'nin ısıtma (a) ve soğutma (b) sırasındaki DSC termogramları.

Bileşik 9d

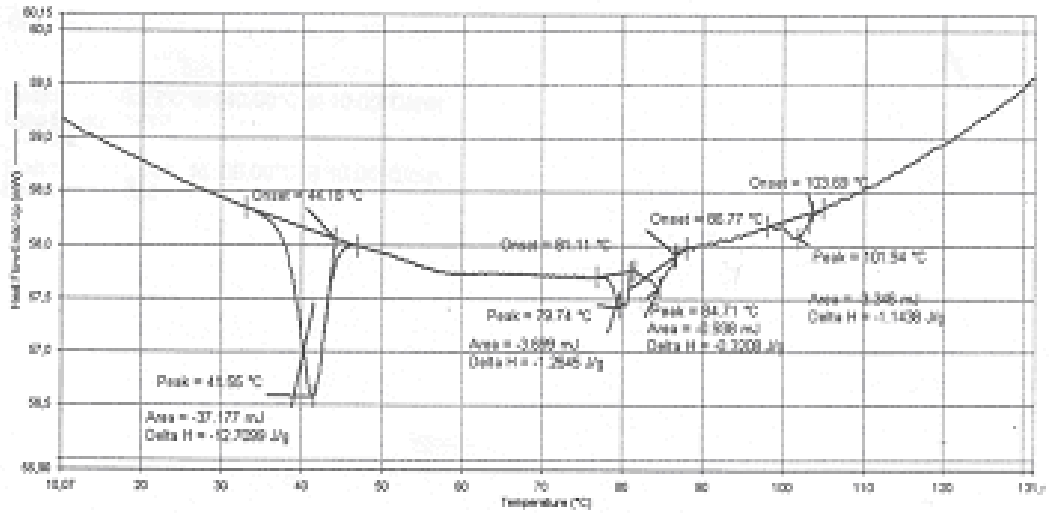
Bileşik **9d** enansiyotropik ve monotropik fazlardan oluşan polimorfizm göstermektedir. Bileşik **9d**'nin enansiyotropik simetrik fazına ait mesofaz tekstürü ve DSC termogramı Şekil 5.111 ve Şekil 5.112'de verilmiştir.



Şekil 5.111 Isıtma sırasında bileşik **9d**'nin 86 °C'de SmC mesofazına ait tekstürü.



(a)

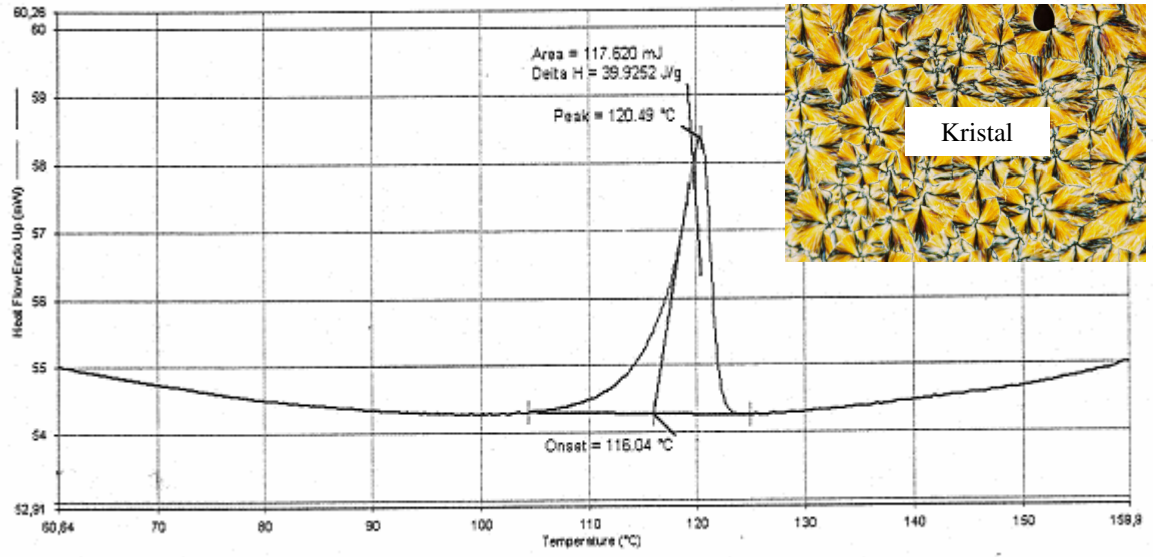


(b)

Şekil 5.112 Bileşik **9d**'nin ısıtma sırasındaki (a) ve soğutma sırasındaki DSC termogramları.

Bileşik 9e

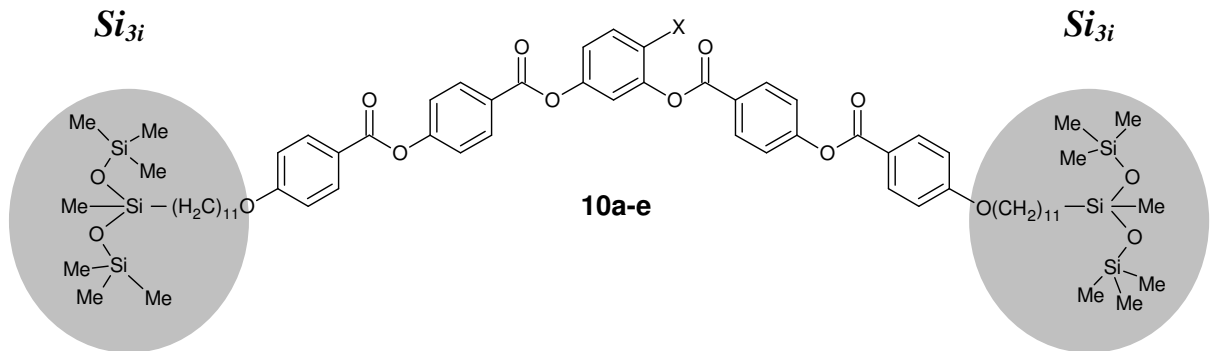
Yapılan incelemeler sonucunda bileşik **9e**'nin mesomorfik özelliğe sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bu bileşiğe ait DSC termogramı Şekil 5.113'de sunulmuştur.



Şekil 5.113 Bileşik **9e**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

5.2.5 1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan Sübstitüe 'Bent-Core' Bileşikleri 10a-e

Çizelge 5.5 'Bent-core' bileşikleri **10a-e**'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol⁻¹) değerleri



BİLEŞİK	X	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI (T/°C) VE ENTALPİ DEĞERLERİ (ΔH/kJ mol ⁻¹)*
10a	H	K 80.9 [8.8] Col _{ob} P _A 99.2 [7.1] Iso
10b	Cl	K 61.0 [24.4] (M 53.1 [1.0]) Iso
10c	Br	K 39.2 [2.4] M 47.6 [0.2] Iso
10d	CN	K 65.7 [21.5] M 83.1 [0.3] Iso
10e	COOCH ₃	K 115.0 [41.1] Iso

K= Kristal, Col_{ob} P_A = kolumnar AF oblik faz, M= karakterize edilemeyen mesofaz, Iso= isotropik sıvı.

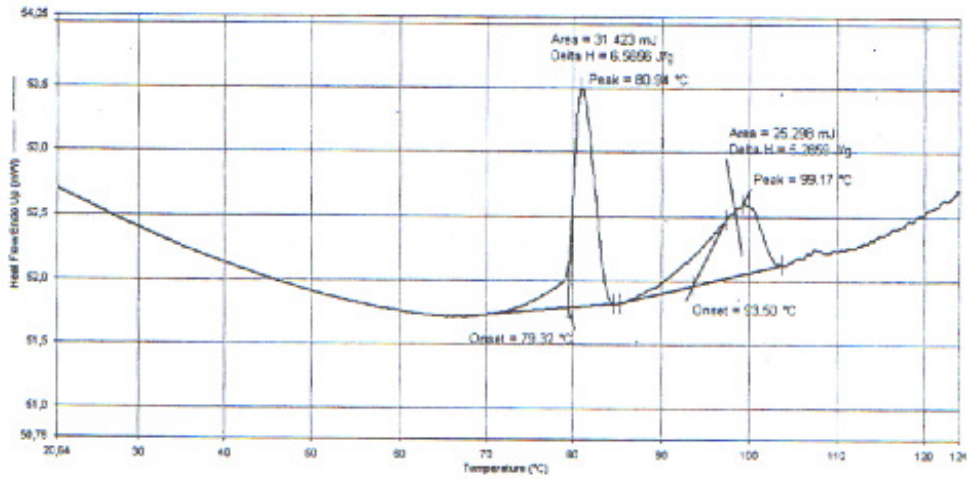
*Erime ve 'clear' (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma oranı 10 Kmin⁻¹ olarak kullanılmıştır, entalpi değerleri [...] parantez içinde gösterilmiştir, (...) değerleri monotropik geçişlere aittir.

Bileşik 10a

Bileşik **10a**'da enansiyotropik kolumnar fazın ortaya çıktığı gözlenmiştir. **10a** bileşiğine ait faz tekstürü ve DSC termogramı Şekil 5.114 ve Şekil 5.115'de verilmiştir.



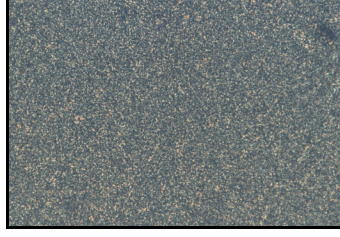
Şekil 5.114 Soğutma sırasında **10a** bileşiğine ait 85 °C'deki Col_{ob}P_A fazına ait tekstür.



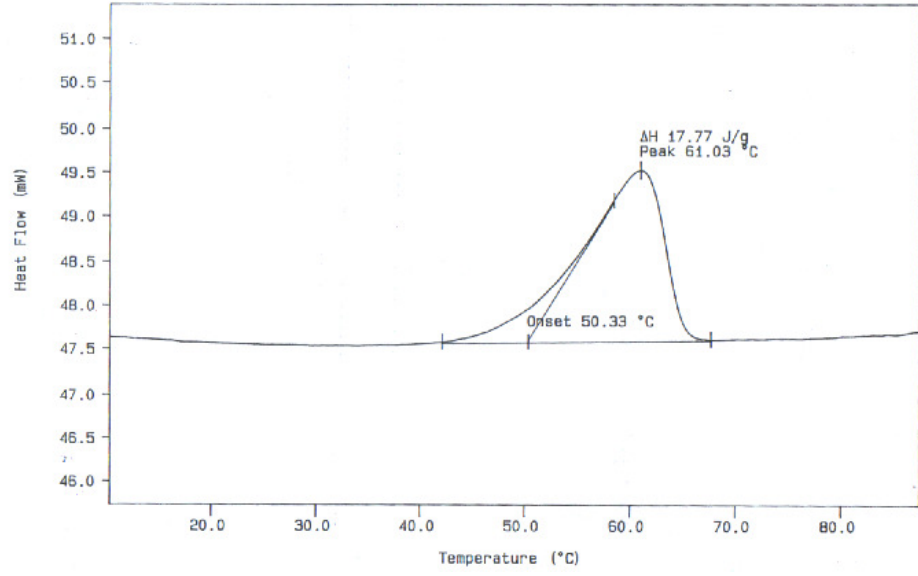
Şekil 5.115 Bileşik **10a**'nın ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

Bileşik 10b

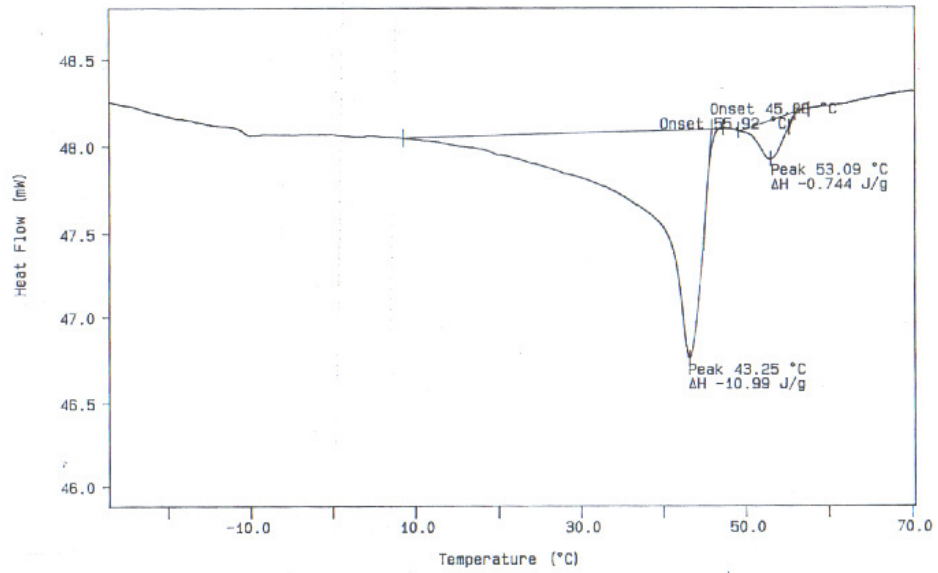
Bileşik **10b**'de monotropik ve türü belirlenemeyen bir mesofaz ortaya çıkmıştır. **10b** bileşiğine ait faz tekstürü ve DSC termogramları Şekil 5.116 ve Şekil 5.117'de verilmiştir.



Şekil 5.116 Soğutma sırasında **10b** bileşiğine ait 51 °C’de mesofaz tekstürü.



(a)

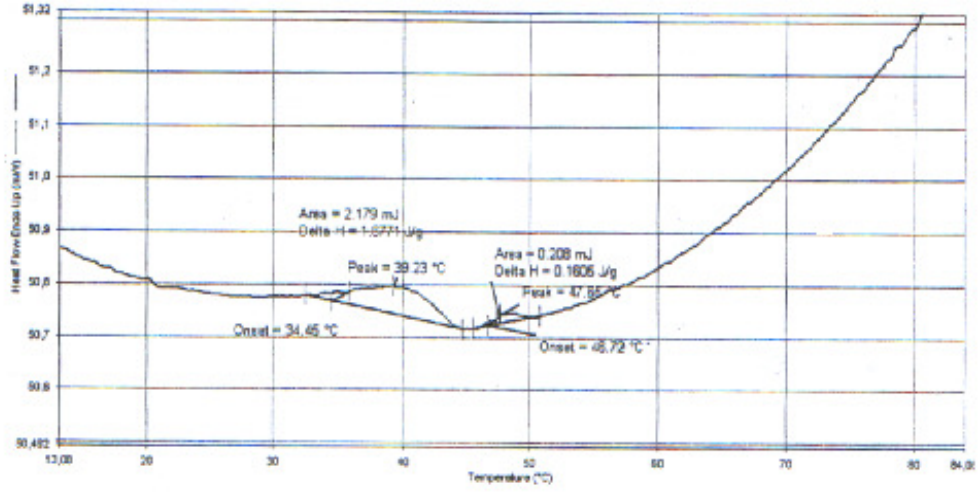


(b)

Şekil 5.117 Bileşik **10b**’nin ısıtma (a) ve soğutma (b) sırasındaki DSC termogramları.

Bileşik 10c

Bileşik **10c**'de enansiyotropik bir mesofaz gözlenmiştir. **10c** bileşiğine ait DSC termogramı Şekil 5.118 verilmiştir.



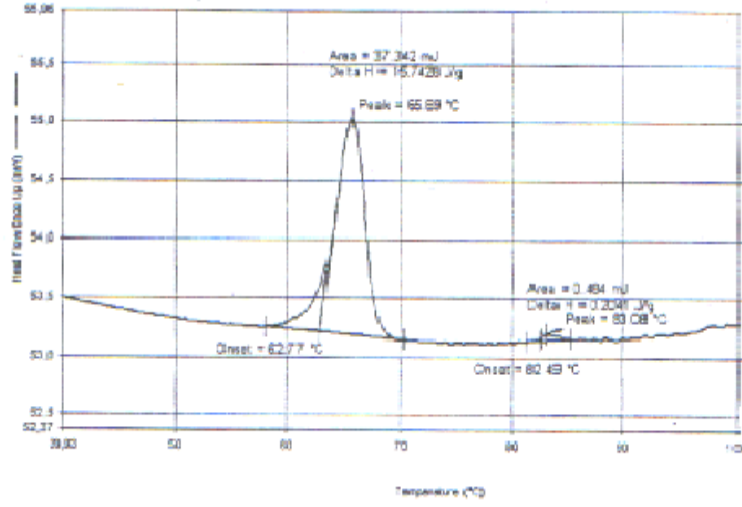
Şekil 5.118 Bileşik **10c**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

Bileşik 10d

Bileşik **10d**'de mesofaz türü tam olarak tanımlanamayan enansiyotropik mesofaz ortaya çıkmıştır. **10d** bileşiğine ait mesofaz tekstürü ve DSC termogramı Şekil 5.119 ve Şekil 5.120'de verilmiştir.



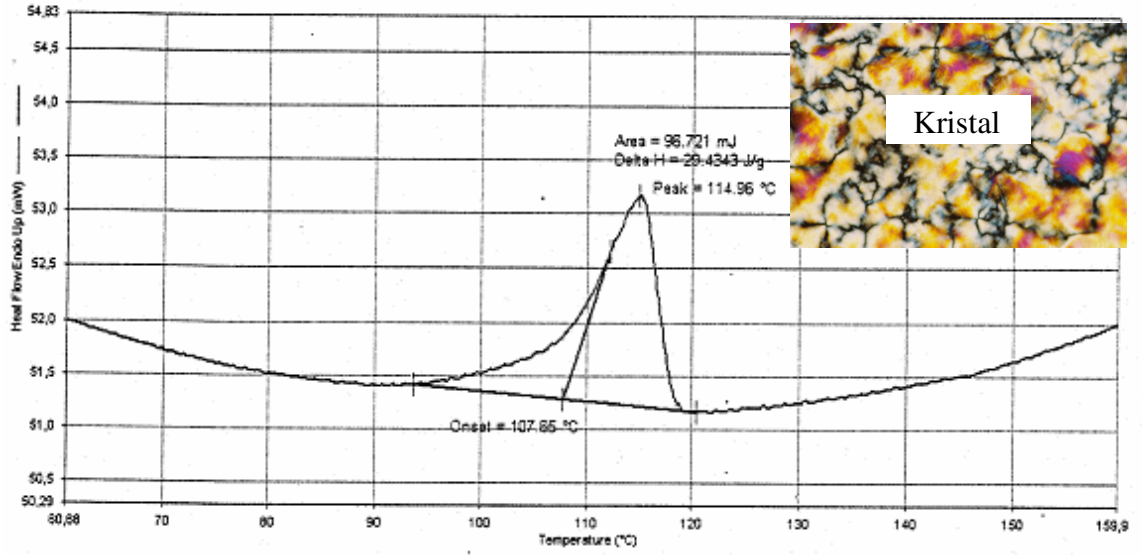
Şekil 5.119 Soğutma sırasında **10d** bileşiğine ait 81°C'de mesofaz tekstürü.



Şekil 5.120 Bileşik **10d**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

Bileşik 10e

Mesomorfizm göstermeyen bileşik **10e**'ye ait DSC termogramı Şekil 5.121'de sunulmuştur.



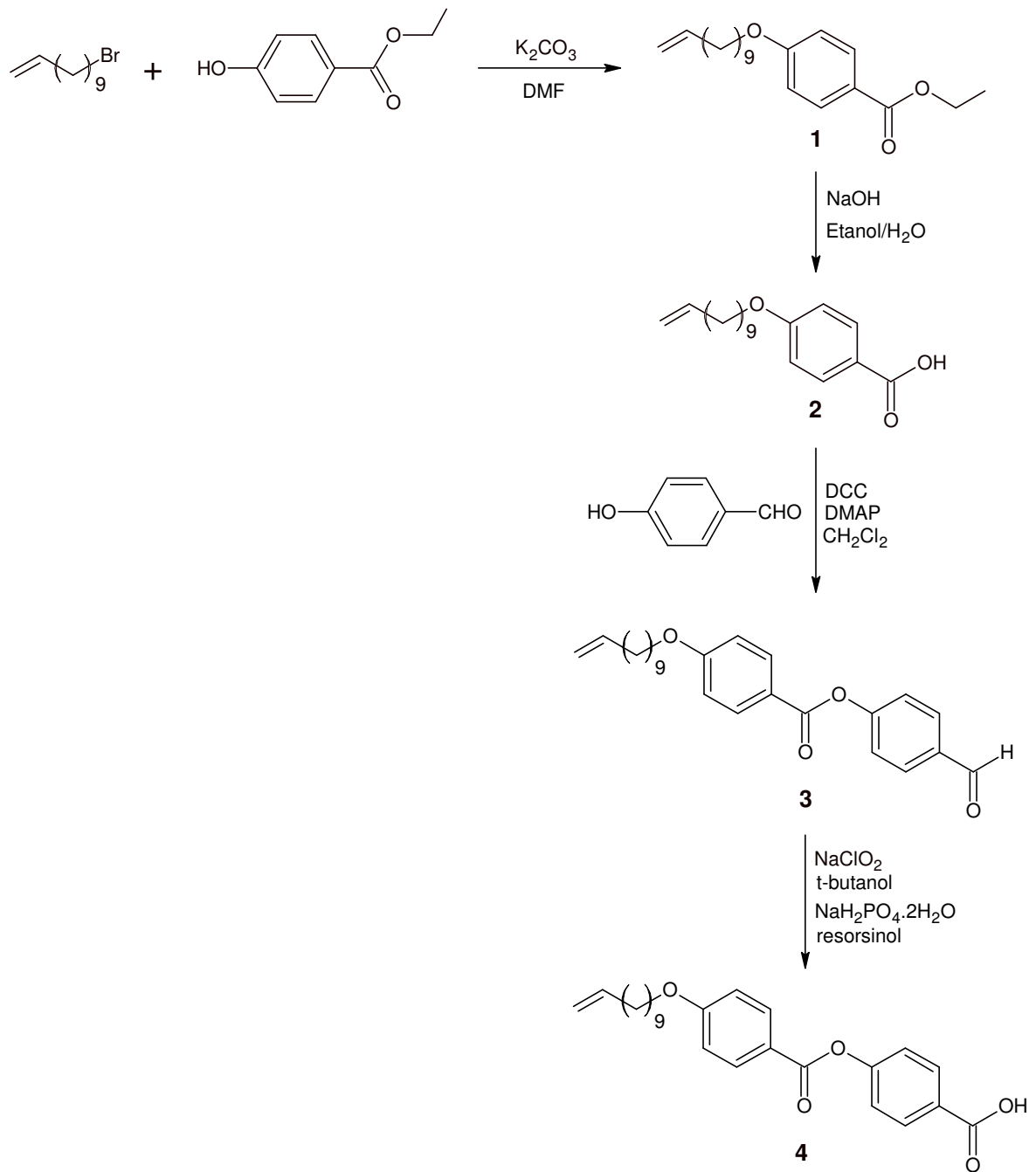
Şekil 5.121 Bileşik **10e**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

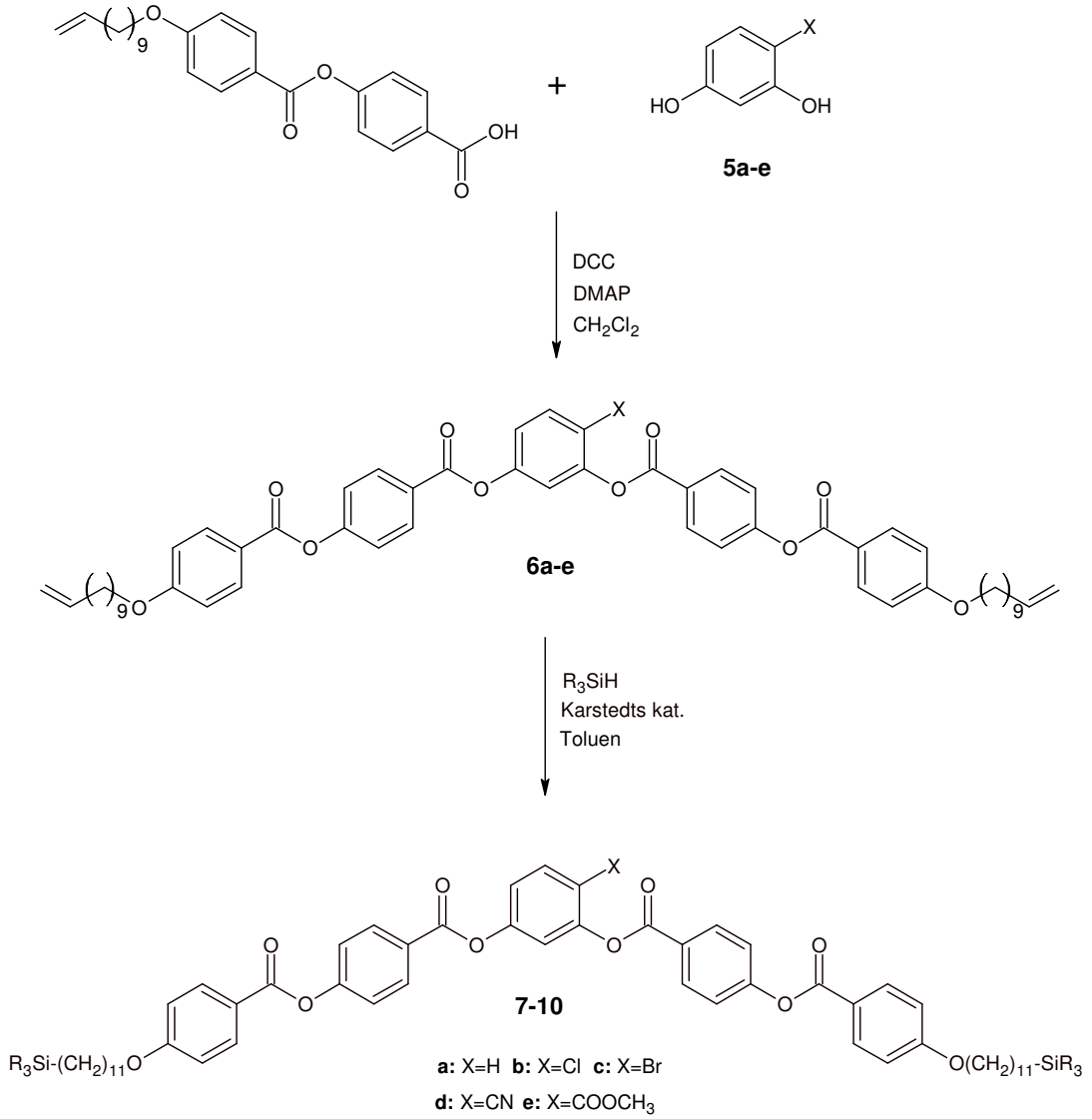
6.1 Sentez ve Karakterizasyon

Yeni sıvı kristal bileşiklerin dizaynı, sentezi ve karakterizasyonunu amaçlayan bu çalışmada, ‘bent-core’ (muz şekilli veya ‘banana shaped’) molekül yapısında bükülmeyi sağlayan merkezi çekirdeğin, 4-pozisyonunda farklı polar gruplar kullanılarak ve terminal zincirlerdeki olefinik uçlara farklı ve hacimli oligosiloksan yada karbosilan gruplarının bağlanması ile farklandırılan beş seri bileşik sentezi gerçekleştirilmiştir ve bu değişimlerin mesomorfizm üzerine etkileri, yapı-mesogenite ilişkileri açısından incelenmiştir.

Muz tipi bileşikler oluşturmak amacıyla, ilk aşama olarak yan kolları oluşturan kalamitik ünitenin sentezi (Şekil 6.1) gerçekleştirilmiştir. Kalamitik ünite dört aşamalı bir reaksiyon dizisiyle sentezlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak 11-bromo-1-undeken ve etil-4-hidroksibenzoat’ın eterleşme reaksiyonu sonucu etil-4-(10-undekeniloksi)benzoat (**1**) bileşiği elde edilmiştir. 4-Etil-(10-undekeniloksi)benzoat’ın (**1**) NaOH ve etanol varlığında geri soğutucu altındaki hidroliz reaksiyonu sonucunda 4-(10-undekeniloksi)benzoik asit (**2**) oluşmuştur. Bu bileşiğin 4-hidroksibenzaldehid ile verdiği esterleşme reaksiyonu (Kozmik vd., 2006) sonucu 4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]benzaldehyt (**3**) elde edilmiştir. Kalamitik ünite sentezinin son aşamasında Bileşik **3**’ün yükseltgenmesi ile 4-[4-(10-undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**4**) oluşmuştur. Sentezlenen kalamitik yan kolun (**4**) sübstitüe resorsinol bileşikler **5a-e** ile esterleşme reaksiyonu (Achten, 2005) sonucu ‘bent-core’ bileşikler **6a-e** elde edilmiştir. Bileşik **6a-e**’nin olefinik terminal zincirlerine hacimli oligosiloksan ve karbosilan bileşiklerinin hidrosilasyon reaksiyonu (Mehl vd., 1996) ile bağlanması ile oligosiloksan ve karbosilan türevleri **7-10** sentezlenmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6.1 Kalamitik yan kolların sentez şeması (1-4).



7: R₃Si= -Si(CH₃)₂CH₂CH₃

8: R₃Si= -Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₃

9: R₃Si= -Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₃

10: R₃Si= -Si(OSi(CH₃)₃)₂CH₃

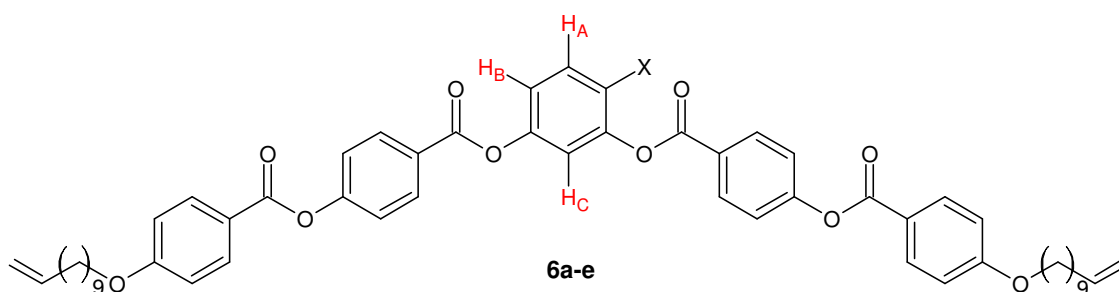
Şekil 6.2 Muz tipi bileşikler **6a-e** ile oligosiloksan ve karbosilan türevleri **7-10**'un sentez şeması.

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

Sentezlenen muz tipi bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin belirlenebilmesi için polarizasyon mikroskobu, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC), mesofaz X-ray analizi ve elektrooptik özellik tayini için hazırlanmış düzenden yararlanılmıştır.

Merkezi çekirdeğinde süstituent içermeyen **6a-10a** bileşiklerinde molekülde simetri söz konusu olduğundan kimyasal çevresi aynı protonların sayısı fazladır. -Cl, -Br, -CN ve -COOCH₃ süstituentlerinin merkezi çekirdeğe bağlanmasıyla simetrik yapı bozulmuştur ve süstitüsyon merkezi çekirdek üzerindeki üç aromatik protonun kimyasal kayma değerlerinde süstituentin elektron çekici veya verici olmasına bağlı olarak belirgin farklılığa sebep olmuştur (Çizelge 6.1-6.5). Yan kollardaki aromatik halka protonlarının kimyasal kayma değerlerinde ise çok az farklılık meydana gelmiştir.

Çizelge 6.1 ‘Bent-core’ bileşikleri **6a-e**’nin, CDCl₃’de alınan ¹H-NMR spektrumlarında, merkezi çekirdekteki aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

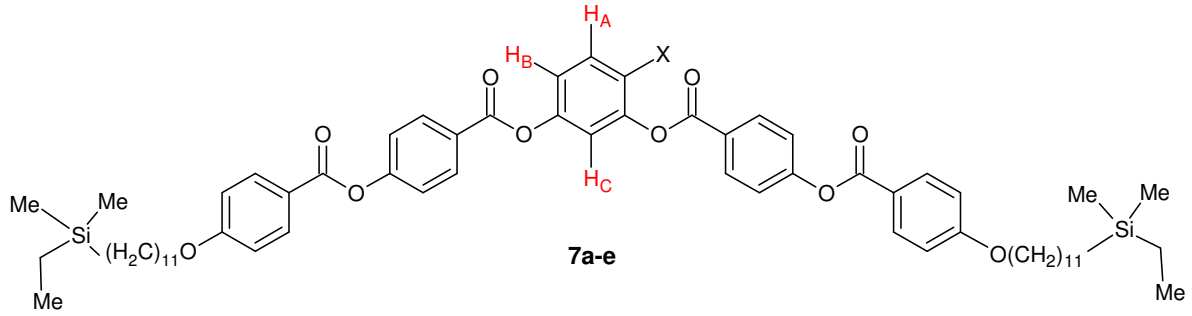


Bileşik	X	H _A	H _B	H _C
6a	H	7.48 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 8.3$ Hz)	7.19-7.16 (m; 3H)	
6b	Cl	7.52 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.15 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.28 (d, $J \approx 2.6$ Hz)
6c	Br	7.69 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.10 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.29 (d, $J \approx 2.6$ Hz)
6d	CN	7.77 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.30 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.52 (d, $J \approx 2.6$ Hz)
6e	COOCH ₃	8.16 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.28 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.22 (d, $J \approx 2.6$ Hz)

Klor ve brom atomlarının süstitüsyonu ile orto- pozisyonunda yer alan H_A protonlarında 0.04-0.21 ppm arasında aşağı alana kayma görülmüştür. -CN ve -COOCH₃ gruplarının

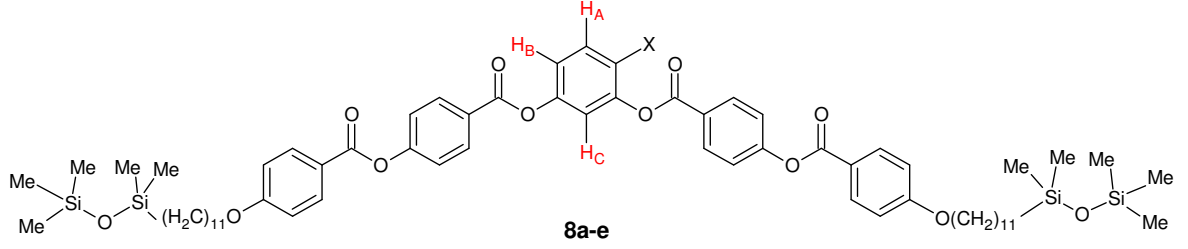
sübstitüsyonunda rezonans etkisi nedeniyle orto- konumlarında yer alan H_A protonu çevresinde elektron yoğunluğu azalmış ve $-CN$ sübstitüenti için 0.30 ppm, $-COOCH_3$ sübstitüenti için 0.68 ppm aşağı alana kaymıştır.

Çizelge 6.2 Dimetiletilsilan sübstitüe ‘bent-core’ bileşikleri **7a-e**’nin, $CDCl_3$ ’de alınan 1H -NMR spektrumlarında merkezi çekirdekteki aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



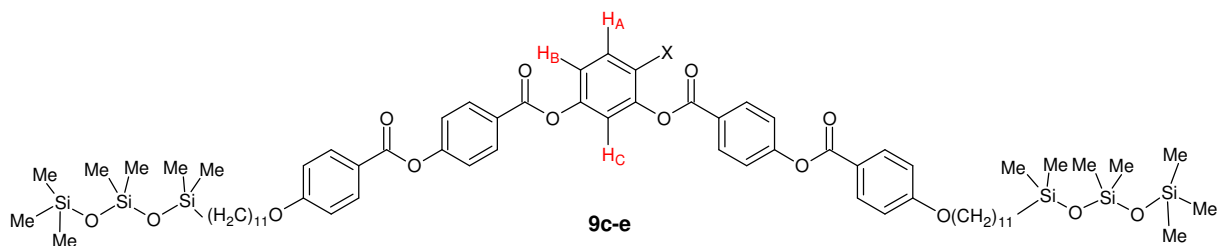
Bileşik	X	H_A	H_B	H_C
7a	H	7.48 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 8.3$ Hz)	7.19-7.15 (m; 3H)	
7b	Cl	7.53 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.16 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.29 (d, $J \approx 2.6$ Hz)
7c	Br	7.69 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.10 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.28 (d, $J \approx 2.6$ Hz)
7d	CN	7.78 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.31 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.52 (d, $J \approx 2.6$ Hz)
7e	$COOCH_3$	8.15 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.28 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.22 (d, $J \approx 2.6$ Hz)

Çizelge 6.3 1,1,3,3,3-Pentametildisiloksan süstitüe ‘bent-core’ bileşikleri **8a-e**’nin CDCl_3 ’da alınan ^1H - NMR spektrumlarında merkezi çekirdekteki aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



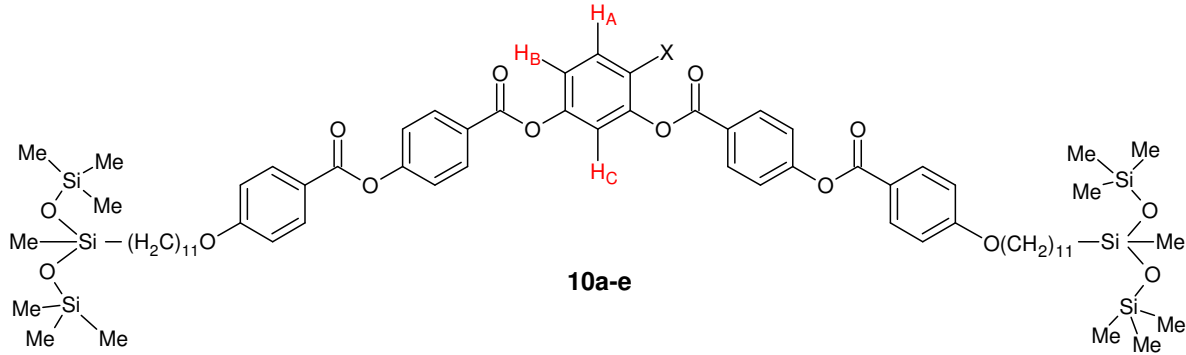
Bileşik	X	H _A	H _B	H _C
8a	H	7.48 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 8.3$ Hz)	7.19-7.16 (m; 3H)	
8b	Cl	7.53 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.16 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.28 (d, $J \approx 2.6$ Hz)
8c	Br	7.69 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.10 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.28 (d, $J \approx 2.6$ Hz)
8d	CN	7.78 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.31 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.52 (d, $J \approx 2.6$ Hz)
8e	COOCH ₃	8.15 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.28 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.22 (d, $J \approx 2.6$ Hz)

Çizelge 6.4 1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan süstitüe ‘bent-core’ bileşikleri **9c-e**’nin CDCl_3 ’de alınan ^1H -NMR spektrumlarında merkezi çekirdekteki aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



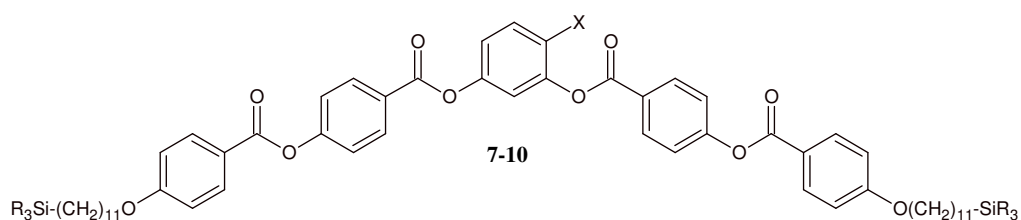
Bileşik	X	H _A	H _B	H _C
9c	Br	7.69 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.10 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.29 (d, $J \approx 2.6$ Hz)
9d	CN	7.78 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.30 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.52 (d, $J \approx 2.6$ Hz)
9e	COOCH ₃	8.15 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.28 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.22 (d, $J \approx 2.6$ Hz)

Çizelge 6.5 1,3,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan süstitüe ‘bent-core’ bileşikleri **10a-e**’nin CDCl_3 ’de alınan ^1H -NMR spektrumlarında merkezi çekirdekteki aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değeri.



Bileşik	X	H _A	H _B	H _C
10a	H	7.48 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 8.3$ Hz)	7.20-7.16 (m; 3H)	
10b	Cl	7.53 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.16 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.29 (d, $J \approx 2.6$ Hz)
10c	Br	7.69 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.11 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.29 (d, $J \approx 2.6$ Hz)
10d	CN	7.78 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.32 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.52 (d, $J \approx 2.6$ Hz)
10e	COOCH ₃	8.15 (d, $J \approx 8.7$ Hz)	7.28 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.6$ Hz)	7.22 (d, $J \approx 2.6$ Hz)

Olefinik uçlara farklı siloksan ve karbosilan gruplarının bağlanması ile elde edilen bileşikler **7-10**’un ^{29}Si -NMR spektrumlarının sonuçları Çizelge 6.6’da görülmektedir. 1,1,3,3,3-pentametiltrisiloksan türevlerinde (**8a-e**), iki Si atomunun kimyasal çevresi birbirine benzer olduğundan spektrumda kimyasal kayma değeri birbirine çok yakın iki pik görülmektedir. 1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan türevlerinde (**9a-e**) iki oksijene komşu Si atomu yukarı alanda rezonans olmaktadır. İki metil ve bir $-\text{CH}_2$ grubu bağlı diğer Si atomları kimyasal çevresi benzer olduğundan spektrumda birbirine yakın değerde iki pik görülür. 1,3,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan türevlerinde (**10a-e**) ise iki Si atomu tamamen aynı çevreye sahiptir. İki oksijene komşu Si atomu ise yine yukarı alanda pik vermiştir.

Çizelge 6.6 Karbosilan ve oligosiloksan türevleri **7-10**'nun ^{29}Si -NMR sonuçları.

7: $\text{R}_3\text{Si} = -\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; **8:** $\text{R}_3\text{Si} = -\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$;

9: $\text{R}_3\text{Si} = -\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$; **10:** $\text{R}_3\text{Si} = -\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CH}_3$

Bileşik	X	R_3Si	δ_{Si}
7a	H	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.60
7b	Cl	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.60
7c	Br	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.60
7d	CN	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.59
7e	COOCH_3	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.60
8a	H	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.63, 7.01
8b	Cl	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.63, 7.00
8c	Br	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.63, 7.00
8d	CN	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.62, 7.00
8e	COOCH_3	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.63, 7.01
9c	Br	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.48, 7.03, -21.06
9d	CN	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.48, 7.03, -21.06
9e	COOCH_3	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	7.48, 7.03, -21.06
10a	H	$-\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CH}_3$	6.82, -21.17
10b	Cl	$-\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CH}_3$	6.82, -21.17
10c	Br	$-\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CH}_3$	6.82, -21.17
10d	CN	$-\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CH}_3$	6.81, -21.18
10e	COOCH_3	$-\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CH}_3$	6.82, -21.17

^{13}C -NMR ve MS spektrumları sentezlenen yeni bileşiklerin yapılarını tamamen desteklemektedir. Deneysel kısımda tüm bileşiklere ait spektrumlar ve sonuçları daha ayrıntılı olarak verilmiştir.

6.2 Mesomorfik Özellikler

6.2.1 Polarizasyon Mikroskobu ve DSC İncelemeleri

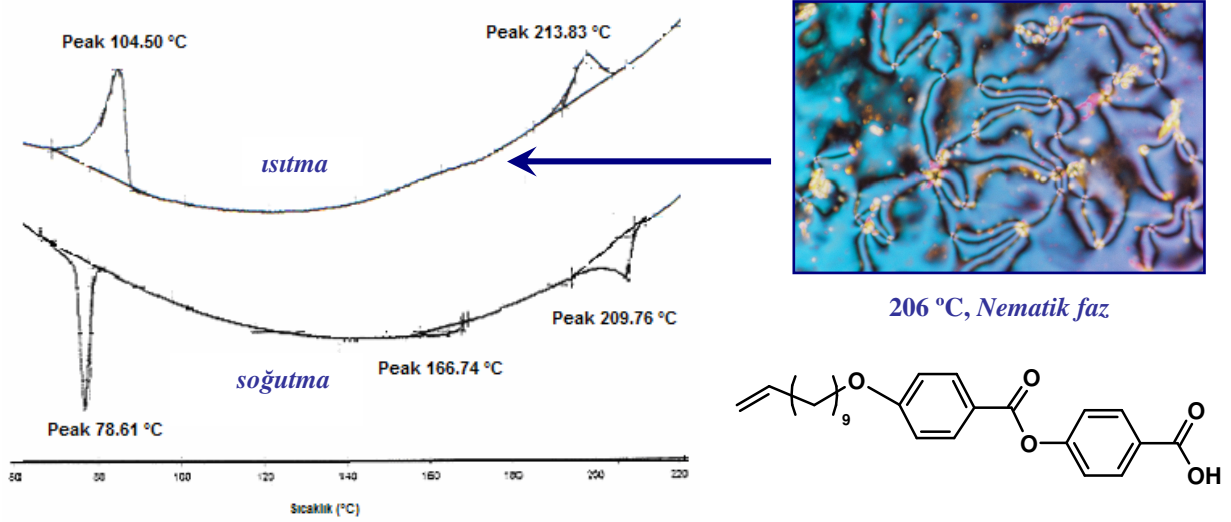
Sıvı kristal araştırmalarında ‘bent-core’ moleküller ile yapılan çalışmalar, termotropik sıvı kristallerin yeni bir alt sınıfının oluşmasına neden olmuş, kısa zamanda ilginç ve yeni mesofazların belirlenmesini sağlamıştır (Reddy ve Sadashiva, 2003). Bu yapılarda eğimli moleküllerin steriksel paketlenmeleri nedeniyle yeni simetrik modifikasyonlar ortaya çıkmıştır (Pelzl vd., 1999). Moleküller akiral olmalarına rağmen eğimli kiral mesofaz yapıları oluşturmuşlardır (Kovalenko vd., 2005). Son zamanlarda farklı yapılara sahip ‘bent-core’ bileşikler yoğun olarak sentezlenmektedir ve oluşan mesofazlar ile moleküler yapı arasındaki ilişki anlaşılmaya çalışılmaktadır.

Mesofaz davranışlarını, halkaların sayısı, bağlayıcı grupların yönlenmesi ve türü, lateral süstitüentlerin pozisyonu ve doğası, terminal zincirlerin uzunluğu ve türü çok önemli ölçüde etkilemektedir (Kovalenko vd., 2005). Merkezi çekirdeğe veya dış halkalardan her birine süstitüentlerin bağlanması, moleküllerin dipol momentini değiştirmekte ve banana fazlarının oluşumunda çok önemli etkiye neden olmaktadır (Fodor-Csorba vd., 2002).

‘Bent-core’ moleküller ile yapılan çalışmaların temelini, çekirdekte beş, altı veya yedi aromatik halka içeren bileşikler oluşturmaktadır. Bu bileşiklerin çoğunluğunu azometin bağlayıcı gruplarıyla birbirine bağlanan beş aromatik halkalı çekirdeğe sahip ve merkezi çekirdekte resorsinol türevleri taşıyan bileşikler oluşturmaktadır (Reddy ve Sadashiva, 2003). Daha önceki yıllarda yapılan çalışmalarda yoğun olarak Schiff bazı türevleri yan kol olarak kullanılmış ancak bu şekilde elde edilen ‘bent-core’ moleküllerin termodinamik olarak kararlı olmadıkları anlaşılmıştır (Pelzl vd., 1999). Bu nedenle ester tipi bileşiklerin yan kol olarak kullanılmasına başlanmıştır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, merkezi çekirdeğin 4-pozisyonuna polar substituentlerin girişinin de mesofaz yapılarını önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir (Reddy ve Sadashiva, 2003).

Yapılan literatür çalışmaları sonucunda, beş halkalı çekirdeğe sahip, merkezi çekirdeğin 4-pozisyonunda farklı süstitüentler içeren 5 farklı muz tipi bileşik serisinin sentezi tasarlanmış ve gerçekleştirilmiştir. Ayrıca literatürde çok az rastlanan karbosilan ve oligosiloksan gibi hacimli uç gruba sahip ‘bent-core’ bileşikleri sentezlenmiş ve bu grupların mesomorfik özellikler üzerindeki değişimleri incelenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM), diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC), X-ray ve elektrooptik incelemeler ile belirlenmiştir.

Simetrik muz tipi bileşikler sentezlemek amacıyla elde edilen bileşik **4**'ün sıvı kristal özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.3). Sentezi Kozmik ve arkadaşları tarafından rapor edilen bileşik **4**'ün mesomorfik özellikleri hakkında literatür bilgisi bulunmamaktadır. Bileşik **4**'ün mesomorfik özellikleri tez çalışması sırasında incelenmiştir.

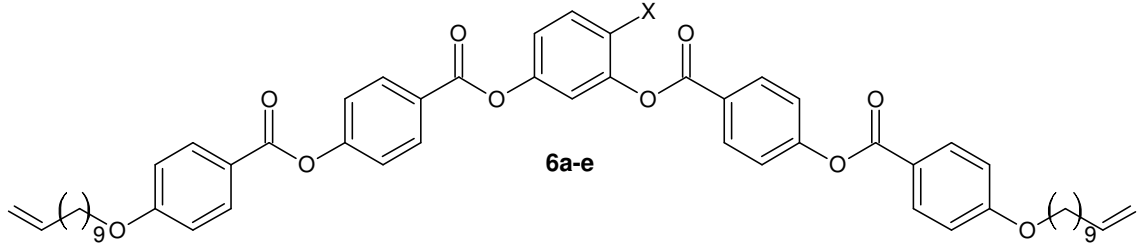


Şekil 6.3 Isıtma sırasında bileşik **4**'ün mesofaz tekstürü ve DSC termogramları.

Sıvı kristal ‘bent-core’ bileşiklerin sentezinin gerçekleştirildiği bu çalışmada, merkezi çekirdek üzerinde süstituent değişimi yapılarak ve terminal zincirin uç alkenik kısmına hacimli karbosilan ve oligosiloksan grupları bağlanarak iki önemli değişim yapılmış ve bu değişimlerin mesomorfizm açısından etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

İlk kez Tschierske’nin grubunda sentezlenen H, Cl ve CN süstitüe ‘bent-core’ bileşikler (sırasıyla **6a**, **6b**, **6d**), 4-süstitüe resorsinol çekirdekli karbosilan ve oligosiloksan serilerinin başlangıç maddeleri oldukları için sentezleri ve mesomorfik karakterizasyonları tekrar gerçekleştirilmiştir (Reddy vd., 2007). Çizelge 6.7’de 4-süstitüe resorsinol merkezi çekirdeğine sahip ‘bent-core’ bileşiklerin geçiş sıcaklıkları sunulmuştur.

Çizelge 6.7 ‘Bent-core’ bileşikleri **6a-e**’nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol⁻¹) değerleri.



BİLEŞİK	X	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI (T/ °C) VE ENTALPİ DEĞERLERİ (ΔH/kJ mol ⁻¹)*
6a	H	K 98.3 [88.1] (SmCP _A 85.2 [13.99]) Iso [1]
6b	Cl	K 84.3 [50.9] (Sm 42 N ^[*] 79.1 [0.6]) Iso [1]
6c	Br	K 82.1 [65.6] SmCP _A 111.9 [1.3] Iso
6d	CN	K 95.2 [54.9] N ^[*] 117.8 [0.8] Iso [1]
6e	COOCH ₃	K 121.3 [54.2] Iso

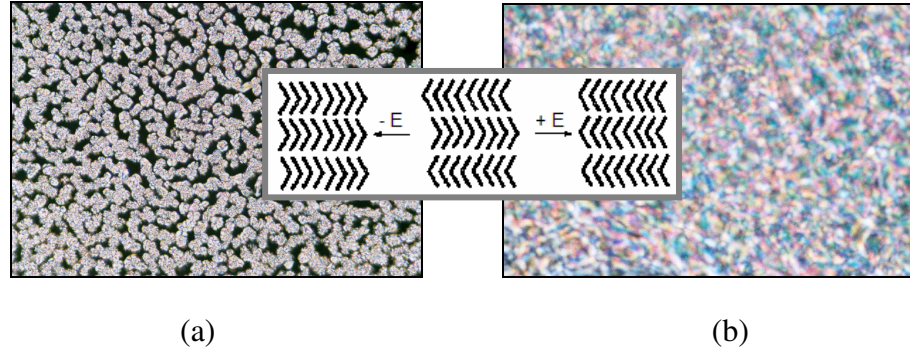
K= Kristal, SmCP_A= AF polar simetrik C fazı, Sm= simetrik faz, N^[*]= kiral alanlarla görülen nematik faz, Iso= isotropik sıvı.

* Erime ve ‘clear’ (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma oranı 10 K min⁻¹ olarak kullanılmıştır, entalpi değerleri [...] parantez içinde gösterilmiştir, (...) değerleri monotropik geçişlere aittir.

[1] **6a**: K 101 (SmCP_A 95) Iso, **6b**: K 79 N^[*] 83 Iso; Fodor-Csorba, K., Vajda, A., Galli, G., Jákli, A., Demus, D., Holly, S., Gács-Baitz, E., (2002), Macromol. Chem. Phys., 203, 1556-1563.

[2] **6d**: K 97 N^[*] 118 Iso; Reddy, R. A., Baumeister, U., Keith, C., Hahn, H., Lang, H. ve Tschierske, C., (2007), Soft Matter., 3:558-570.

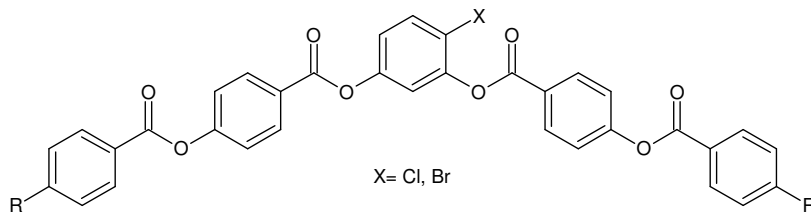
Simetrik yapıdaki ‘bent-core’ mesogenlerin (**6a-e**) mesomorfik özelliklerinin listelendiği Çizelge 6.7’de görüldüğü gibi, **6a** bileşiği 85 °C’nin altında monotropik B₂ (SmCP_A) mesofazı göstermiştir (Xu vd., 2006). Bu bileşik sadece monotropik AF çevrilebilir simetrik faz gösterirken, brom süstitüe **6c** bileşiği ise enansiyotropik AF çevrilebilir simetrik faz göstermiştir (Şekil 6.4).



Şekil 6.4 ‘Bent-core’ bileşikleri **6a** (a) ve **6c** (b)’nin SmCP_A fazlarına ait tekstürleri.

Merkezi çekirdeğe 4-pozisyonunda klor atomu bağlandığında (**6b**) monotropik simetrik ve nematik mesofaz ortaya çıkmıştır. Nematik mesofaz, **6b** ve **6d** mesogenlerinin herikisinde de polarizatör altında kiral alanların oluşumuyla ($N^{[*]}$) karakterize edilmiştir (Reddy vd., 2007). **6e** bileşiğinde ise metil ester grubu gibi büyük bir grubun ($-\text{COOCH}_3$) süstitüsüyonu, mesomorfik özelliğin kaybolmasına sebep olmuştur. **6b** ve **6c** bileşiklerinin, aynı karbon sayısına sahip fakat doymuş terminal zincir içeren analoglarının da nematik faz ve soğutma sırasında tam belirlenemeyen bir faz gösterdiği (Çizelge 6.8) saptanmıştır (Weissflog vd., 2004).

Çizelge 6.8 Doymuş terminal zincire sahip Cl ve Br süstitüe ‘bent-core’ bileşiklerine ait mesomorfik özellikler (Weissflog vd., 2004).



BİLEŞİK	R	X	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI (T/ °C) VE ENTALPİ DEĞERLERİ ($\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$)*
11Cl	$-\text{OC}_{11}\text{H}_{23}$	Cl	K 88 [66] (X 73[8.6]) N 95 [0.6] Iso
11 Br	$-\text{OC}_{11}\text{H}_{23}$	Br	K 87.5 [73.4] (KI 72 [19.7] N 82 [0.5]) Iso

*Entalpi değerleri [...] parantez içinde gösterilmiştir. (...) değerleri monotropik geçişlere aittir.

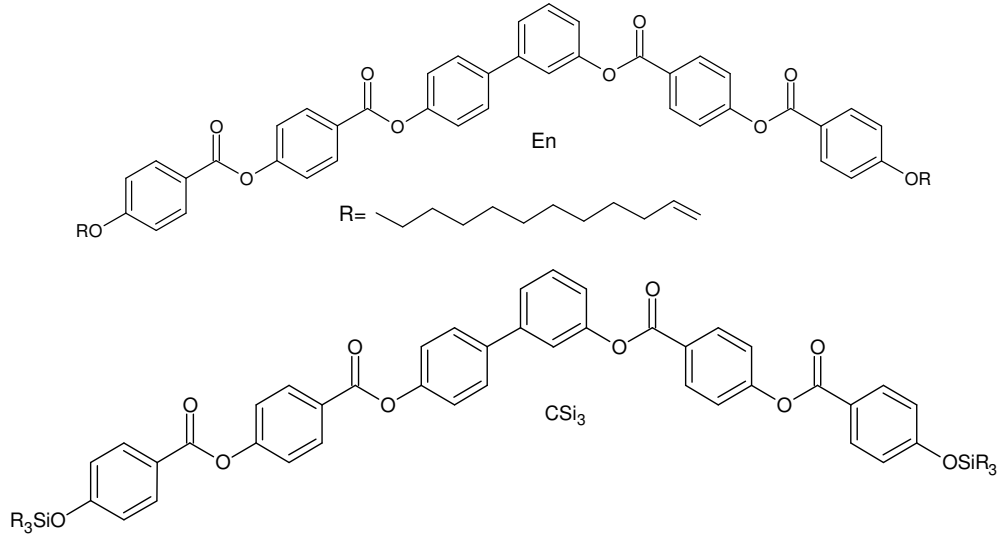
Yukarıda bahsedilen yapısal özelliklere ek olarak, silil gruplarının yapıya girmesi ile mesofaz davranışları önemli ölçüde değişmektedir. Oligosiloksan ve karbosilan gruplarını içeren ‘bent-core’ bileşiklerin ilgi çekmesinin nedeni, organosilikon ünitelerinin alifatik zincirler ve aromatik eğimli çekirdeklerden nano boyutta segregasyonudur. Simektik fazlarda siloksan alt tabakaları tarafından tabakaların ayrılması, AF çevrilmenin yerine FE çevrilmeyi gösteren materyallere yol açmaktadır. Organosilikon segmentlerinin nisbeten büyük boyutları eğimli çekirdeklerle arasında ek bir alan oluşturmaktadır. Eğer siloksan üniteleri ‘bent-core’ molekülünün her iki ucuna da bağlanmışsa, uzun eksen etrafında çevrilme meydana gelmektedir. Çevrilmenin bu türü, eğim yönlenmesi değişmeksizin polar yönlenmenin değişmesine sebep olmakta ve bu nedenle de tabaka kiralitesi çevrilmektedir (Reddy vd., 2007).

Bu bilgiler doğrultusunda değişik karbosilan ve oligosiloksan grupları kullanılarak farklı hacimsel uç gruba sahip bileşiklerin sentezi yapılmış ve bu grupların moleküllerin düzenlenmesi üzerine etkileri incelenmiştir. Sililleme genel olarak mesofaz stabilizasyonu veya mesofaz oluşumunun artmasına ve bununla beraber erime noktalarının düşmesi sebep olmuştur.

Yeni sentezlenen simetrik ‘bent-core’ bileşiklerinde (**7a-e**) sililleme ile birlikte merkezi çekirdeğin 4-pozisyonunda polar süstitüentlerin (Cl, Br, CN) bulunması, mesomorfik çeşitliliğin artmasına yol açmıştır.

4-pozisyonunda H süstitüe ‘bent-core’ serisinde **7a-10a** terminal çifte bağların sililasyonu, bu çekirdekler ile terminal zincirler arasında bir uyumsuzluğun meydana gelmesine neden olmuştur. Silil ünitelerinin boyutlarının artışı ile tabakalarda sterik engelleme artmış ve tabaka yapısı bozulmuştur. Bu sterik bozulma simektik fazlar ile kolumnar fazların yerdeğiştirmesine sebep olmuştur (Çizelge 6.10). 1,3-benzendiol merkezi çekirdeği yerine 3,4'-bifenildiol çekirdeği kullanılarak oluşturulan seride (Çizelge 6.9) benzer fazlara rastlanılmıştır (Keith vd., 2007).

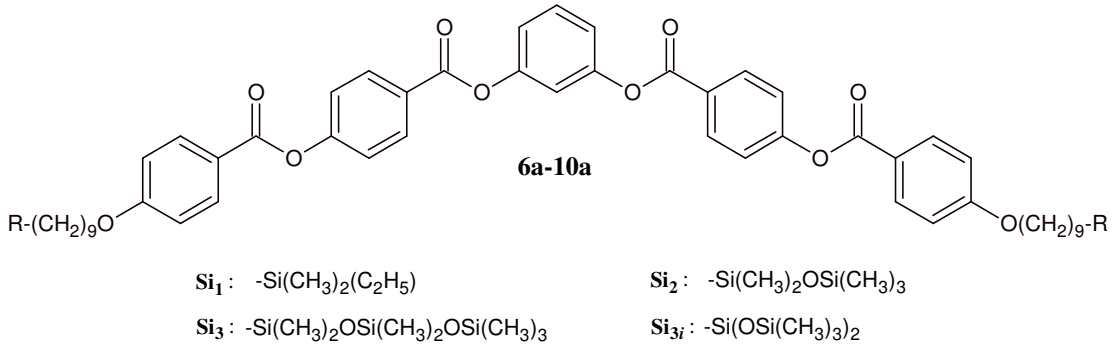
Çizelge 6.9 Bifenil merkezi çekirdeğine sahip ‘bent-core’ bileşiklerine ait mesomorfik özellikler (Keith vd., 2007).



BİLEŞİK	R ₃ Si	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI (T/ °C) VE ENTALPİ DEĞERLERİ (ΔH/kJ mol ⁻¹)*
En	-(CH ₂) ₉ -CH=CH ₂	K 99 [43.6] Col _r 146 [18.8] Iso
Si1	-(CH ₂) ₁₁ -SiEtMe ₂	K 111 [46.2] SmCP _{FE} [*] 159 [27.1] Iso
Si2	-(CH ₂) ₁₁ -SiMe ₂ OSiMe ₃	K 80 [14.8] SmCP _{FE} [*] 162 [26.0] Iso
Si3	-(CH ₂) ₁₁ -(SiMe ₂ O) ₂ SiMe ₃	K 89 [10.5] SmCP _{FE} [*] 126 [<0.1] SmCP _A 143 [1.0] Col _{ob} P _A 147 Iso
Si3i	-(CH ₂) ₁₁ -SiMe(OSiMe ₃) ₂	K 78 [12.7] USmCP _{Av} 127 [1.3] Col _{ob} P _A 157 [24.0] Iso

*Entalpi değerleri [...] parantez içinde gösterilmiştir. (...) değerleri monotropik geçişlere aittir.

Çizelge 6.10 H süstitüe ‘bent-core’ bileşikleri **6a-10a**’nın faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol⁻¹) değeri



BİLEŞİK	R	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI (T/ °C) VE ENTALPİ DEĞERLERİ (ΔH/kJ mol ⁻¹) [*]
6a	-CH=CH ₂	K 98.3 [88.1] (SmCP _A 85.2 [13.99]) Iso [1]
7a	-(CH ₂) ₂ -Si ₁	K 115 (SmCP _F 106 SmCP _A 92) Iso ^{**}
8a	-(CH ₂) ₂ -Si ₂	K 73.1 [9.5] SmCP _F 109.1 [16.9] Iso ^{**}
9a	-(CH ₂) ₂ -Si ₃	K 83 Col _{ob} P _A 116 Iso [1]
10a	-(CH ₂) ₂ -Si _{3i}	K 80.9 [8.8] Col _{ob} P _A 99.2 [7.1] Iso

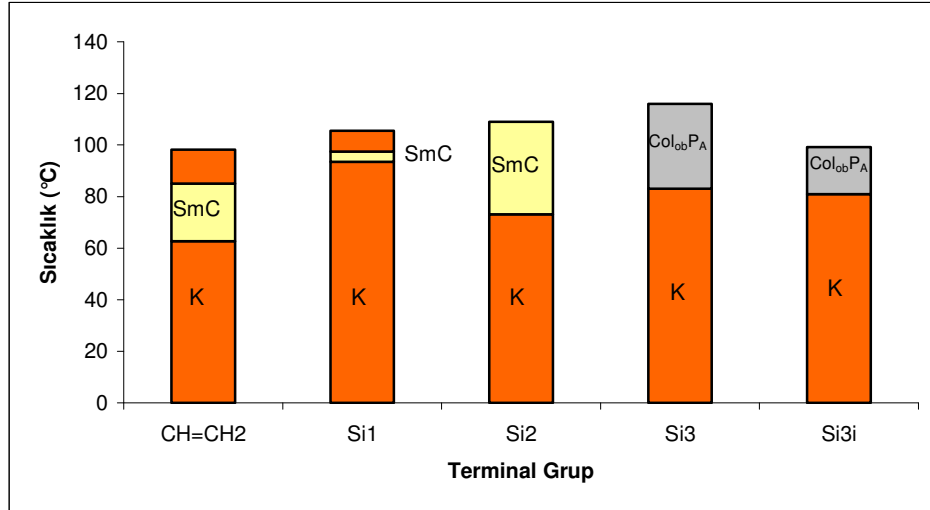
K= Kristal, SmCP_A= AF polar simetrik C fazı, SmCP_F= ferroelektrik polar simetrik C fazı, Col_{ob}P_A= kolumnar AF polar oblik faz, Iso= isotropik sıvı

^{*}Erime ve ‘clear’ (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma oranı 10 Kmin⁻¹ olarak kullanılmıştır, entalpi değeri [...] parantez içinde gösterilmiştir. (...) değeri monotropik geçişlere aittir.

^{**}Elektrooptik ölçümler ve polarizasyon mikroskopundaki çalışmalardan elde edilen değeri kullanılmıştır.

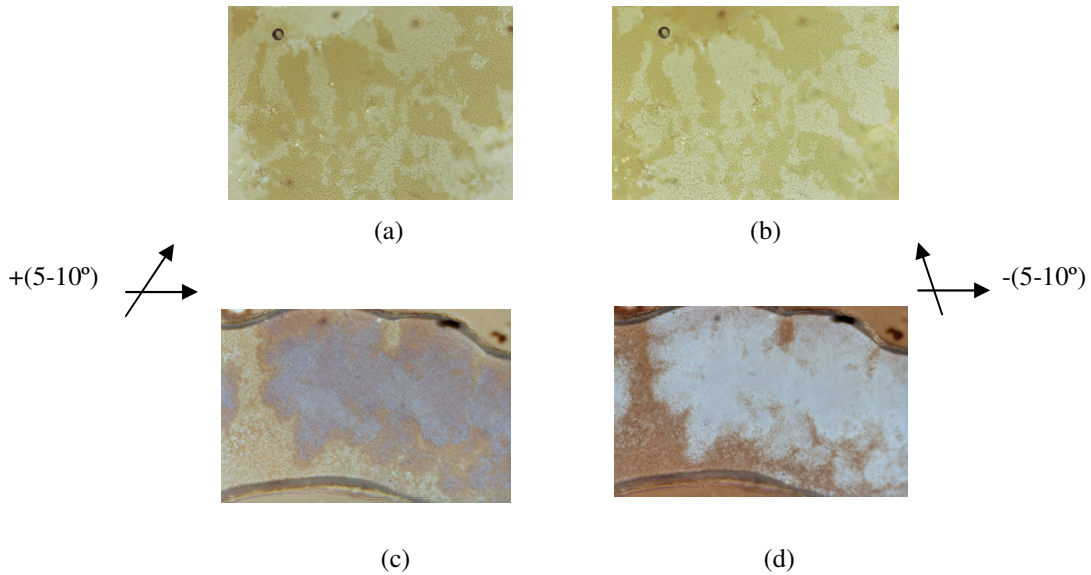
[1] **6a**: K 101 (SmCP_A 95) Iso; Fodor-Csorba, K., Vajda, A., Galli, G., Jákli, A., Demus, D., Holly, S., Gács-Baitz, E., (2002), Macromol. Chem. Phys., 203, 1556-1563.

Merkezi çekirdeğinde H süstitüe bileşiklerin karbosilan ve oligosiloksan türevlerinde artan silil gruplarına göre mesomorfik özelliklerinin değeri Şekil 6.5’de bar diyagramı olarak verilmiştir.



Şekil 6.5 'Bent-core' bileşikleri **6a-10a**'nın mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı.

Küçük silil ünitelerine sahip **7a** ve **8a** bileşiklerinde ortaya çıkan mesofaz tekstürü Şekil 6.6'da sunulmuştur. Çapraz polarizatörler ile gözlemlenen bu tekstür optik isotropik faz olarak karakterize edilmiştir. Polarizör ve analizör küçük açılarla çaprazlandığında ($5-10^\circ$) koyu ve açık alanlar ayırt edilebilmiştir. Polarizatörlerin yönlenmesi değişiyorken koyu ve açık alanlarda değişmiştir. Bu alanlar, sağ ve sol el kuralının alanlarını oluşturmaktadır.

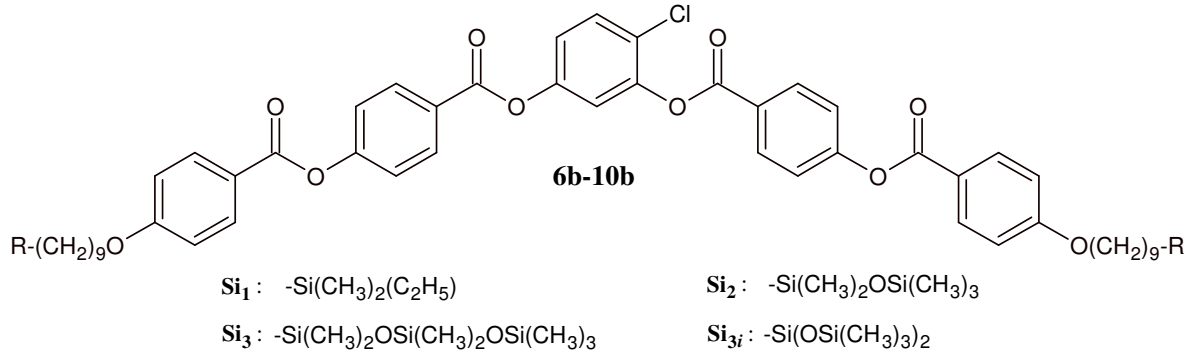


Şekil 6.6 **7a** ve **8a** bileşiklerinin polarizatörlerin yönlenmesi değişirken görülen kiral alanları; **a)** + (5-10°) **b)** - (5-10°), **7a** bileşiğinin tekstürleri; **c)** + (5-10°) **d)** - (5-10°), **8a** bileşiğinin tekstürleri.

Merkezi çekirdeğinin 4-pozisyonunda süstitüent içermeyen **9a** ve **10a** bileşiklerinin yan zincirlerinde sırasıyla trisiloksan ve iso-trisiloksan ünitelerinin yer alması, simektik fazın kolumnar faz ile yer değıştirmesine sebep olmuştur. Literatürde bulunan **9a** bileşığı, kristalin faza çok benzer bir tekstür göstermiştir (Reddy vd., 2007).

H süstitüentine karşı Cl süstitüenti içeren siloksan bileşikleri tamamen farklı davranışlar sergilemiştir. Klor substitüe ve küçük silil üniteli bileşikler (**7b** ve **8b**) için optik isotropik faz oluşurken, trisiloksan bileşığı **9b**'de, yüksek sıcaklıkta görülen ve SmC fazı için tipik olan 'Schlieren' tekstürü (Reddy vd., 2007) gözlenmiştir. İso-trisiloksan türevi **10b** bileşiginde ise, monotropik ve türü belirlenemeyen bir mesofazın ortaya çıktığı gözlenmiştir (Çizelge 6.11).

Çizelge 6.11 Klor süstitüe 'bent-core' bileşikleri **6b-10b**'nin faz geğış sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol⁻¹) değıerleri.



BİLEŞİK	R	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI (T/ °C) VE ENTALPİ DEĞERLERİ (ΔH/kJ mol ⁻¹)*
6b	-CH=CH ₂	K 84.3 [50.9] (Sm 42 N ^[*] 79.1 [0.6]) Iso [1]
7b	-(CH ₂) ₂ -Si ₁	K 66.9 [33.9] Sm 71 Iso
8b	-(CH ₂) ₂ -Si ₂	K 67.6 [38.0] M 91.7 [0.5] Iso
9b	-(CH ₂) ₂ -Si ₃	K 69 (M 60) SmCP _A 80 SmC 95 Iso [2]
10b	-(CH ₂) ₂ -Si _{3i}	Cr 61.0 [24.4] (M 53.1 [1.0]) Iso

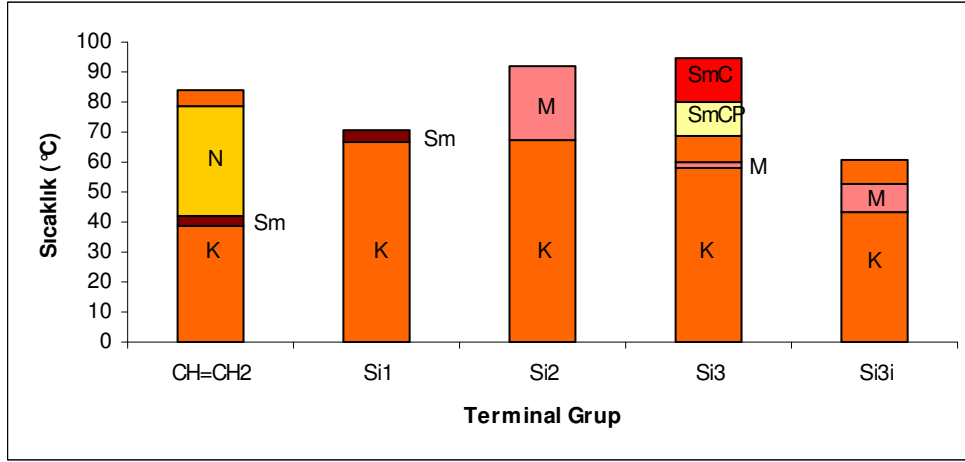
K= Kristal, SmCP_A= AF polar simektik C fazı, SmC= simektik C fazı, Sm= simektik faz, N^[*]= Kiral alanlarla görülen nematik faz, M=karakterize edilemeyen faz, Iso= isotropik sıvı.

* Erime ve 'clear' (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma oranı 10 Kmin⁻¹ olarak kullanılmıştır, entalpi değıerleri [...] parantez içinde gösterilmiştir. (...) değıerleri monotropik geğışlere aittir.

[1] **6b**: K 79 N^[*] 83 Iso; Fodor-Csorba, K., Vajda, A., Galli, G., Jákli, A., Demus, D., Holly, S., Gács-Baitz, E., (2002), Macromol. Chem. Phys., 203, 1556-1563.

[2] Reddy, R. A., Baumeister, U., Keith. C., Hahn, H., Lang, H. ve Tschierske, C., (2007), Soft Matter., 3:558-570.

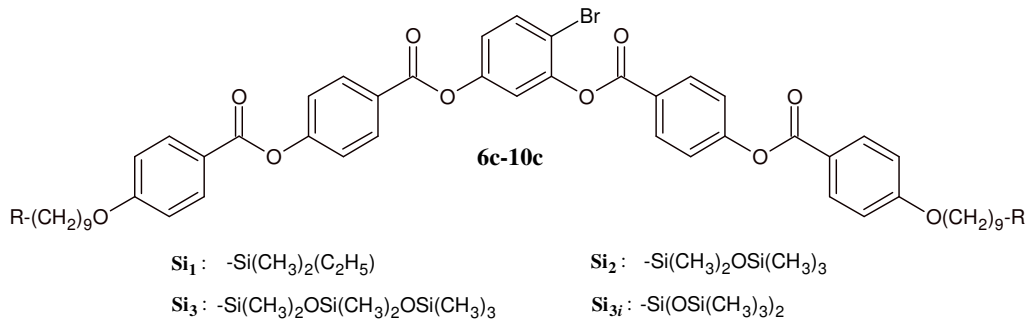
Klor sübstitüe bileşiklere (**6b-10b**) ait mesofaz türleri ve aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.7’de verilmiştir.



Şekil 6.7 Klor sübstitüe ‘bent-core’ bileşikleri **6b-10b**’nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı.

Klor atomu yerine daha büyük bir sübstitüent olarak brom atomu kullanılması karbosilan ve siloksan türevlerinde (**7c-10c**) anlaşılması oldukça zor olan optik isotropik fazların oluşumuna sebep olmuştur (Çizelge 6.12).

Çizelge 6.12 Brom sübstitüe ‘bent-core’ bileşikleri **6c-10c**’nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol⁻¹) değerleri.

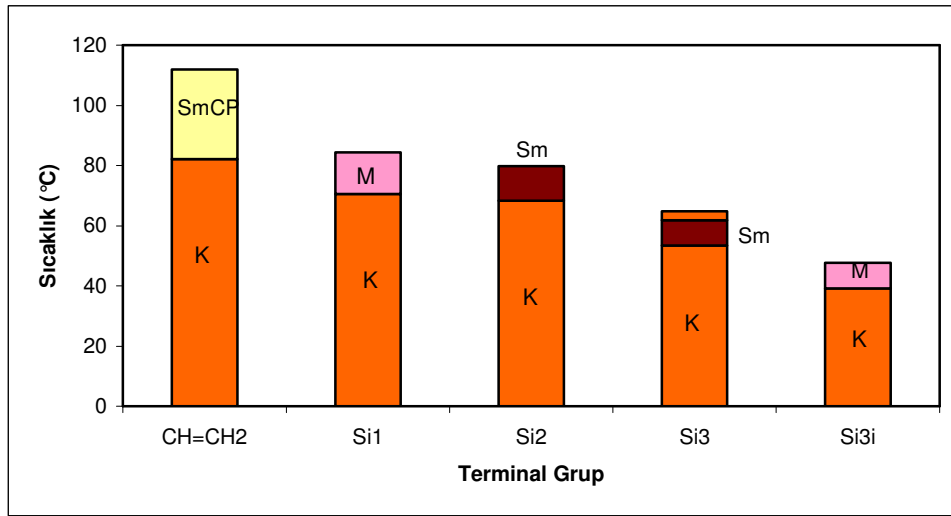


BİLEŞİK	R	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI (T/ °C) VE ENTALPİ DEĞERLERİ (ΔH/kJ mol ⁻¹)*
6c	-CH=CH ₂	K 82.1 [65.6] SmCP _A 111.9 [1.3] Iso
7c	-(CH ₂) ₂ -Si ₁	K 70.6 [47.0] M 84.3 [2.0] Iso
8c	-(CH ₂) ₂ -Si ₂	K 68.3 [26.6] Sm 79.8 [0.2] Iso
9c	-(CH ₂) ₂ -Si ₃	K 64.8 [20.7] (Sm 61.9 [0.8]) Iso
10c	-(CH ₂) ₂ -Si _{3i}	Cr 39.2 [2.4] M 47.6 [0.2] Iso

K= Kristal, SmCP_A= AF polar simetrik C fazı, N^[*]= Kiral alanlarla görülen nematik faz, Iso= isotropik sıvı

* Erime ve 'clear' (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma oranı 10 K min⁻¹ olarak kullanılmıştır, entalpi değerleri [...] parantez içinde gösterilmiştir. (...) değerleri monotropik geçişlere aittir.

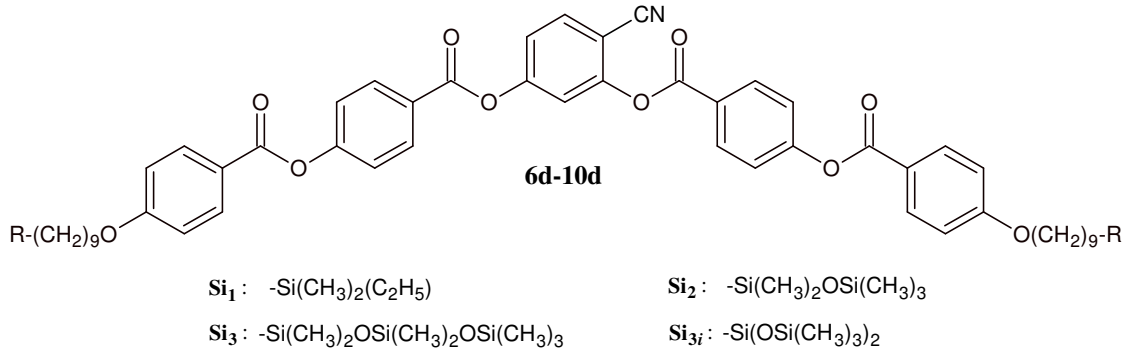
Silil gruplarının boyutlarının artışı erime noktalarının gidererek düşmesine sebep olmuştur. Br süstitüe yapıda artan silil gruplarına göre oluşan fazlara ait mesofaz aralıkları Şekil 6.8'deki bar diyagramında görülmektedir.



Şekil 6.8 Brom süstitüe 'bent-core' bileşikleri **6c-10c**'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı.

Elektron çekme özelliği yüksek bir grup olan siyano süstitüsü, mesofaz özelliklerinde en güçlü etkiye sahiptir (Wirth vd., 2001). Bu seride (**7d-10d**) başlıca simetrik ve nematik fazların görüldüğü mesofaz çeşitliliği ortaya çıkmıştır. Ayrıca optiksel isotropik fazların (kiral alanlar görülmeden) oluşumu da gözlenmiştir (Çizelge 6.13).

Çizelge 6.13 Siyano süstitüe ‘bent-core bileşikleri **6d-10d**’nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol⁻¹) değerleri.

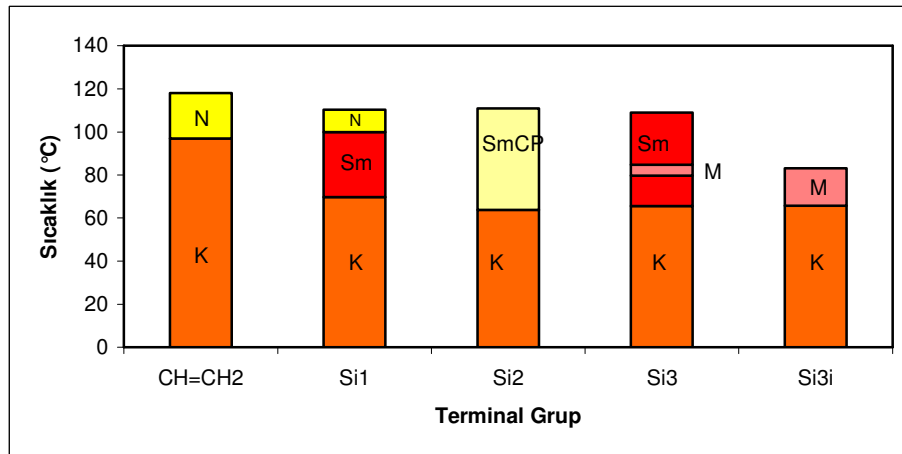


BİLEŞİK	R	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI (T/ °C) VE ENTALPİ DEĞERLERİ (ΔH/kJ mol ⁻¹)*
6d	-CH=CH ₂	K 95.2 [54.9] N ^[*] 117.8 [0.8] Iso [1]
7d	-(CH ₂) ₂ -Si ₁	K 69.7 [20.0] Sm 100.0 [2.9] N 110.3 [2.1] Iso
8d	-(CH ₂) ₂ -Si ₂	K 60.7 [20.8] SmCP ₁ 84.6 [0.9] SmCP ₂ 105.5 [1.1] Iso
9d	-(CH ₂) ₂ -Si ₃	K 65.5 [21.6] (M ₁ 79.7 [1.7] M ₂ 84.7 [0.4]) SmC 109.8 [5.4] Iso [1]
10d	-(CH ₂) ₂ -Si _{3i}	Cr 65.7 [21.5] M 83.1 [0.3] Iso

K= Kristal, SmCP_A= AF polar simetrik C fazı, N^[*]= Kiral alanlarla görülen faz, Iso = isotropik sıvı
 * Erime ve ‘clear’ (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma oranı 10 K min⁻¹ olarak kullanılmıştır, entalpi değerleri [...] parantez içinde gösterilmiştir. (...) değerleri monotropik geçişlere aittir.

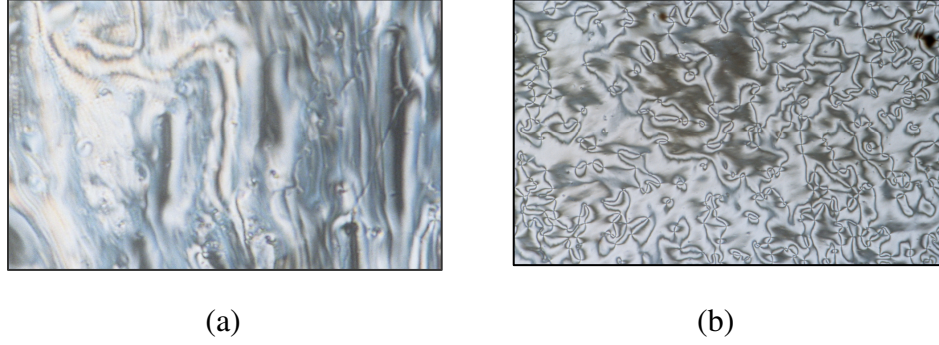
[1] **6d**: K 97 N^[*] 118 Iso, **9d**: K 64 SmCP_A 78 SmC 100 Cub 120 Iso; Reddy, R. A., Baumeister, U., Keith, C., Hahn, H., Lang, H. ve Tschierske, C., (2007), Soft Matter., 3:558-570.

Mesofaz çeşitliliğine sahip bu seride faz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.9’de verilmiştir.



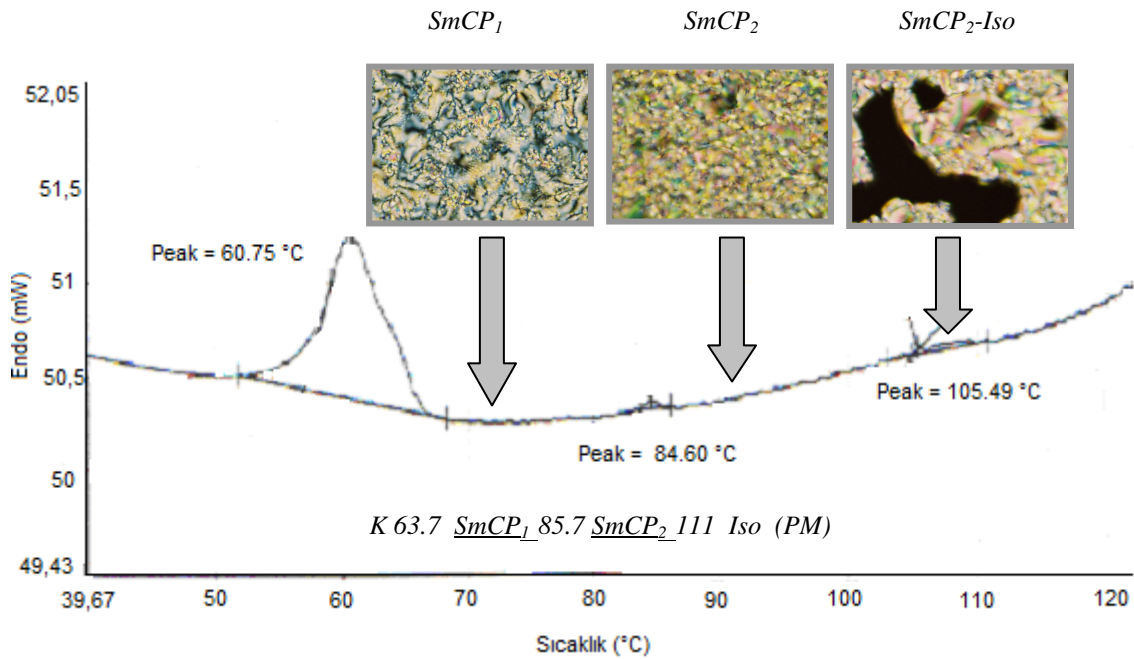
Şekil 6.9 Siyano süstitüe ‘bent-core’ bileşikleri **6d-10d**’nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı.

Siyano substitüsyonu, **7d** bileşiğinde yüksek sıcaklıkta nematik ve düşük sıcaklıkta simektik faz oluşturmuştur. Yüksek sıcaklıkta oluşan mesofaz oldukça akışkan ve ‘marbled’ tekstürü şeklinde görülmüştür. Bu bileşik düşük sıcaklık mesofazında (S_m), homeotropikal düzenlenmiştir ve tekstür ‘Schlieren tekstürü’ olarak karakterize edilmiştir (Şekil 6.10).



Şekil 6.10 Soğutma sırasında bileşik **7d**’nin mesofaz tekstürü:
a) 105 °C’ de nematik b) 84 °C’de simektik.

Silil grubunun arttığı **8d** bileşiğinde iki farklı polar simektik faz oluşumu görülmüştür. Polarizasyon mikroskopundaki incelemeler ve DSC ölçümleri simektik yapılu bu iki fazlı mesomorfizmi kanıtlamıştır. Bu bileşiğe ait DSC termogramı ve faz tekstürleri Şekil 6.11’de sunulmuştur.



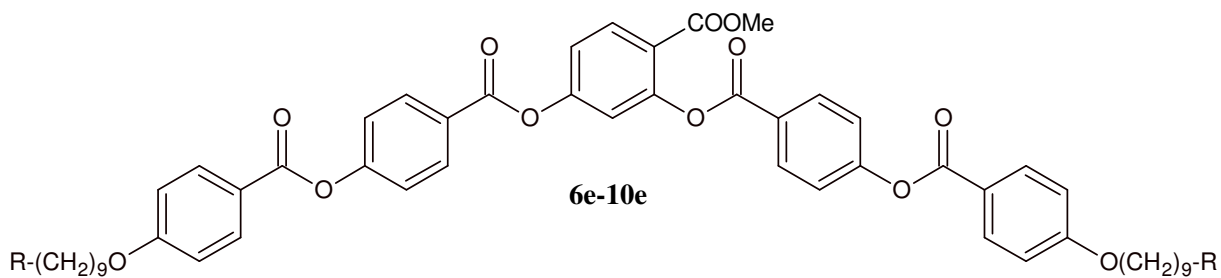
Şekil 6.11 Isıtma sırasında **8d** bileşiğinin DSC termogramı ve mesofaz tekstürleri.

Literatürde trisiloksan uç grubunu taşıyan **9d** bileşiğinde polar simetik fazdan ($SmCP_A$), polar olmayan simetik faz yolu ile (SmC) kübik faza (Cub) geçiş şeklinde yeni bir faz sırası ($SmCP_A$ - SmC -Cub-Iso) gözlenmiştir (Reddy vd., 2007). Kübik faz, ısıtma sırasında isotropik sıvıya geçişte ve 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıkta SmC fazının sıcaklık aralığında optiksel isotropik poligonal alanlar olarak görülmüştür. Bu mesogen için ilginç olan simetik fazdan kübik faza geçişin ilk örneği olmasıdır. Çünkü siloksan süstitüe 'bent-core' moleküllerinde kübik fazların oluşumuna rastlanmamıştır. Bu optiksel isotropik kübik fazın, hacimli siloksan ünitelerinden dolayı sterik engelin etkisi nedeniyle oluştuğu düşünülmüştür (Reddy vd., 2007). Bu çalışmada ise aynı bileşik için ısıtma sırasında benzer aralıklarda simetik faz gözlenmiştir. Soğutma sırasında ise karakterize edilemeyen iki farklı monotropik mesofaz olumu ortaya çıkmıştır. Bileşiğin mesomorfik özelliği daha önce karakterize edildiği için ayrıntılı inceleme (X-ray, elektrooptik) yapılmamıştır. İso-trisiloksan grubunun süstitüe olduğu **10d** bileşiğinde ise mesofaz türü tam olarak tanımlanamayan enansiyotropik mesofaz gözlenmiştir.

4-pozisyonunda Cl, Br, CN süstitüe karbosilan ve oligosiloksan türevleri, ilgili 'bent-core' bileşikler ile karşılaştırıldığında erime noktalarının düştüğü mesofaz aralıklarının ise genişlediği gözlenmiştir. Halojen atomlarının süstitüsyonu, genel olarak çift kırılıma sahip polar simetik fazların oluşumuna yol açmış ve monotropik mesofazların oluşumunu genel olarak engelleyip enansiyotropik fazların oluşumuna neden olmuştur.

Son seri olan metil ester grubunu taşıyan karbosilan (**7e**) ve oligosiloksan türevlerinde **8e-10e** ise süstitüentin hacimli olması mesomorfik özelliğin kaybolmasına sebep olmuştur (Çizelge 6.14).

Çizelge 6.14 Metil ester sübstütü ‘bent-core’ bileşikleri **6e-10e**’nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol⁻¹) değerleri.



Si₁ : -Si(CH₃)₂(C₂H₅)

Si₂ : -Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₃

Si₃ : -Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₃

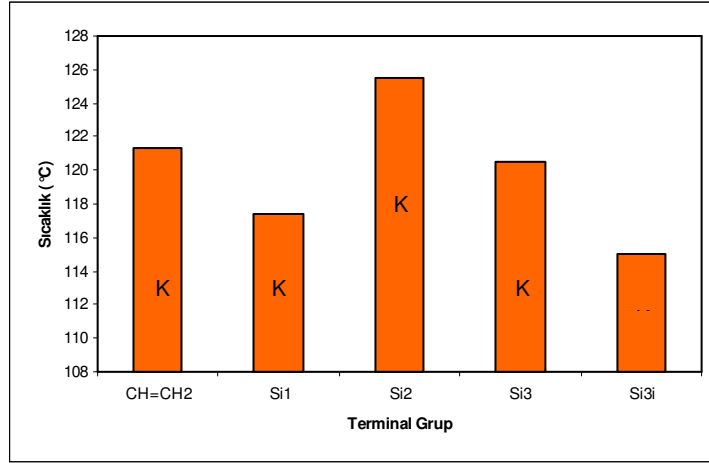
Si_{3i} : -Si(OSi(CH₃)₃)₂

BİLEŞİK	R	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI (T/ °C) VE ENTALPİ DEĞERLERİ (ΔH/kJ mol ⁻¹)*
6e	-CH=CH ₂	K 121.3 [54.2] Iso
7e	-(CH ₂) ₂ -Si ₁	K 117.4 [52.6] Iso
8e	-(CH ₂) ₂ -Si ₂	K 125.5 [54.9] Iso
9e	-(CH ₂) ₂ -Si ₃	K 120.5 [55.8] Iso
10e	-(CH ₂) ₂ -Si _{3i}	K 115.0 [41.1] Iso

K= Kristal, Iso = isotropik sıvı.

* Erime ve ‘clear’ (berraklaşma noktası) prosesleri için ısıtma ve soğutma oranı 10 K min⁻¹ olarak kullanılmıştır, entalpi değerleri [...] parantez içinde gösterilmiştir.

Ester sübstütü **6e-10e** bileşiklerine ait erime noktalarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.12’de sunulmuştur.



Şekil 6.12 Metil ester süstitüe ‘bent-core’ bileşikleri **6e-10e**’nin erime noktalarını gösteren bar diyagramı.

Silil ünitelerinin boyutlarının artışı, resorsinol merkezi çekirdeğinin 4 pozisyonunda hidrojen süstitüe silillenmiş mesogenlerde (**7a-10a**) tabakalı yapının bozulmasına yol açmıştır. Küçük son gruplu mesogenler için ‘dark conglomerate’ fazın oluşumu (**7-8(b,c)**), heptametiltrisiloksan üniteli mesogenler için ise oblik kafes ile kolumnar fazların (**9a, 10a**) oluşumu gözlenmiştir. Genel olarak tüm seriler değerlendirildiğinde, hacimli silil gruplarının süstitüsyonu ‘bent-core’ bileşiklerinde mesofaz çeşitliliğine yol açmıştır.

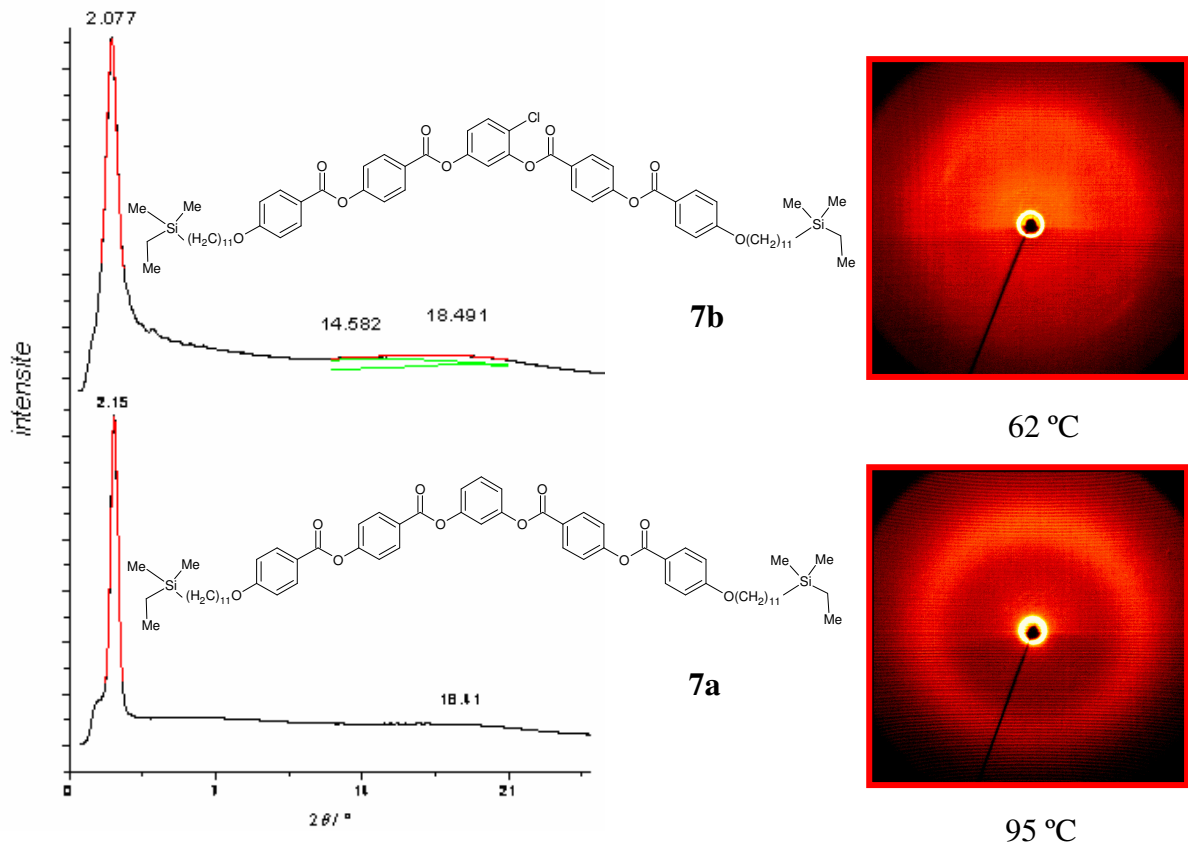
6.2.2 X-Ray Kırınımı

Mesofaz X-ray kırınım deneyleri sıvı kristal faz yapılarının belirlenmesinde önemli yöntemlerden biridir. Mesofaz yapıları hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için Çizelge 6.15’de görülen bileşiklerin Guinier faz modelleri alınarak tabaka yansımaları saptanmıştır.

Çizelge 6.15 ‘Bent-core’ bileşikleri **7a, 7b, 8a, 8c** ve **9c** ait X-ray sonuçları

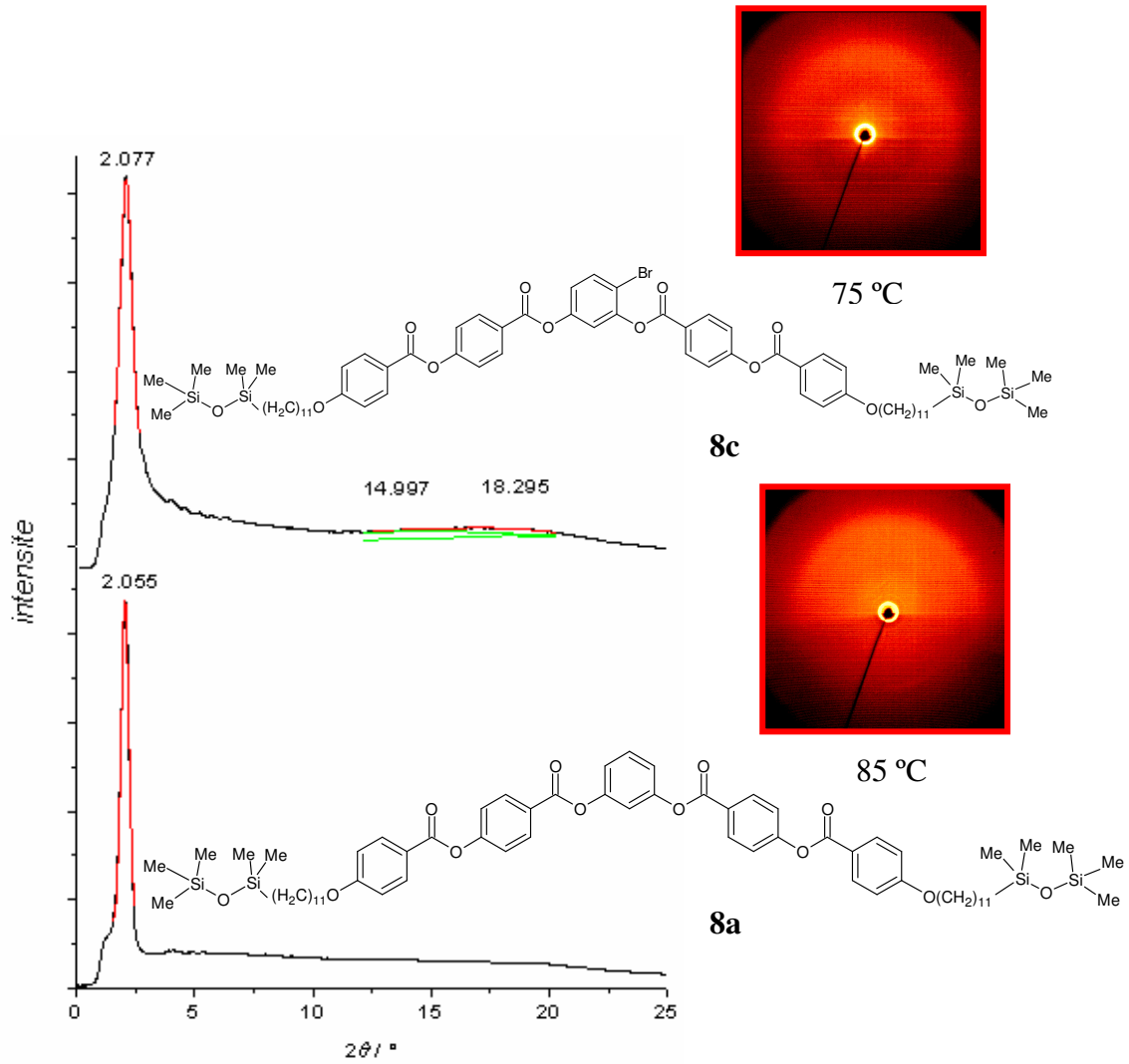
BİLEŞİK	YANSIMA AÇISI (2θ)	d/nm <i>Tabakalı yapı</i>	FAZ TÜRÜ	T (°C)
7a	2.150	4.10	SmCP _F , SmCP _A	95 °C (2D)
7b	2.077	4.31	Sm	62 °C (2D)
8a	2.055	4.30	SmCP _F	85 °C (P)
8c	2.077	4.31	Sm	75 °C (P)
9c	2.187	3.86	Sm	57 °C (2D)

Aynı hacimli uç gruba sahip (Si_1) **7a** ve **7b** bileşiklerinde tabakalar arası mesafe (d) sırasıyla 4.10 ve 4.31 olarak ölçülmüş ve mesofazlarının tabakalı yapılara sahip oldukları belirlenmiştir. **7a** bileşiğinde küçük açı bölgesindeki keskin tek yansıma ve geniş açı bölgesindeki sadece bir yansıma bu bileşiğin akışkan simektik tabaka yapısına sahip olduğunu göstermiştir. İki bileşik arasındaki süstitüent farkı moleküllerin bükülme açılarının, molekül düzenlenmelerinin ve tabakalardaki eğimlerinin farklı olmasına neden olmuş bu da d değerleri ile ortaya çıkmıştır. Gelen X-ışını ile yansıyan ışın arasındaki 2θ değeri de molekül konformasyonlarına da bağlı olarak farklı değerlerde ölçülmüştür (Şekil 6.13).



Şekil 6.13 Bileşik **7a** ve **7b**'nin X-ray kırınım diyagramları ve Guinier faz modelleri.

Diğer bir karşılaştırma hidrojen ve brom süstitüe **8a** ve **8c** bileşiklerinde yapılmıştır. Burada hacimli uç grup olarak disiloksan (Si_2) grubu bulunmaktadır. **8a** ve **8c** bileşiklerinde tabakalar arası mesafe (d) sırasıyla 4.30 ve 4.31 olarak ölçülmüş ve mesofazlarının tabakalı yapılara sahip oldukları belirlenmiştir. (Şekil 6.14). Trisiloksan (Si_3) grubunun süstitüe olması (bileşik **9c**) ise d mesafesini önemli ölçüde değiştirmiştir.



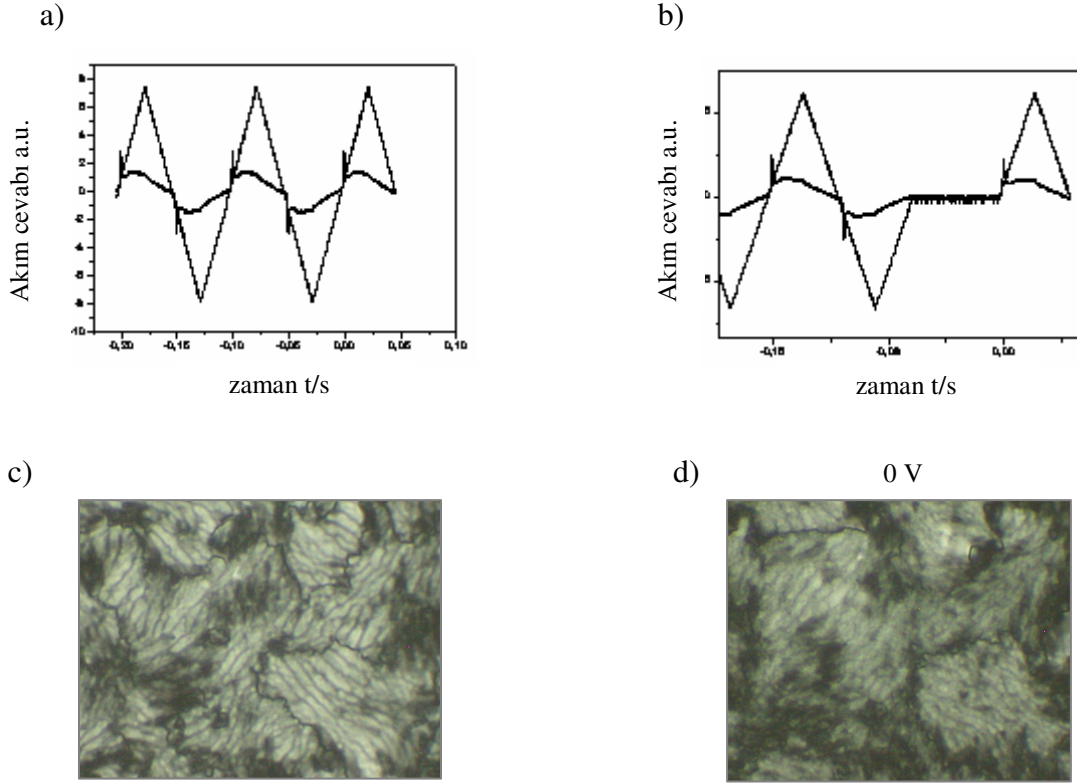
Şekil 6.14 Bileşik **8a** ve **8c**'nin X-ray kırınım diyagramları ve Guinier faz modelleri.

6.2.3 Elektrooptik İncelemeler

Mesogenik **7-10** 'bent-core' bileşik serileri üzerine yapılan elektrooptik incelemeler sonucunda **7a** ve **8a** bileşiklerinin elektrik alanda çevrilme davranışına sahip olduğu görülmüştür.

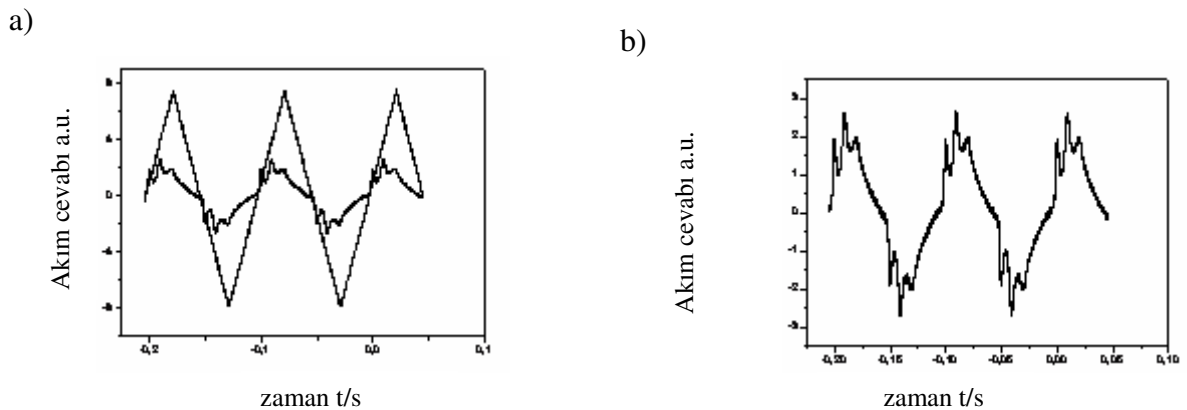
Elektrooptik incelemeler, kaplanmamış ticari sandviç hücrelerde (E.H.C., Japan), 1 cm^2 'lik alanda $6 \mu\text{m}$ kalınlıktaki bir örnekle yapılmıştır. Her iki bileşik için çevrilme davranışı 220 V_{pp} civarında, yüksek eşik voltajında karakterize edilmiştir. Her iki mesofazın bu voltaj altında tekstürü optik isotropik faz (kiral alanlar ile) olarak görülmüştür. Bir akım cevabı belirlendiği zaman ise tekstür, çift kırınım tekstürüne değişmiştir.

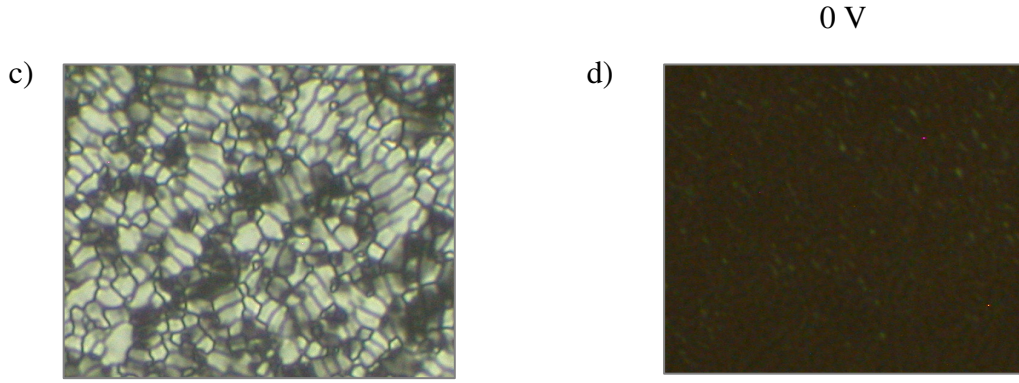
7a bileşiği için 92 °C'nin üzerinde bir akım cevabı belirlenmiştir ve bu pik, düşük frekans alanı (0.1 Hz) veya bir modifiye üçgen dalga alanı sıfır voltajda iken yarılmamıştır. Bu oluşum da ferroelektrik (FE) çevrilme davranışının güçlü bir kanıtıdır (Şekil 6.15).



Şekil 6.15 Bileşik **7a**'nın SmCP fazları: Yüksek sıcaklık SmCP_F fazının a) üçgen dalga alanında akım-cevap eğrisi ($U=300$ V_{pp}, $f=10$ Hz, $R= 5$ K Ω , $T= 99$ °C, 6 μ m kaplanmamış ITO hücre), b) aynı şartlarda modifiye üçgen dalga alanında akım cevap eğrisi, c) uygulanan alan altında görülen tekstürü (AC, 300 V_{pp}, 93 °C, FE), d) Sıfır voltajdaki tekstürü.

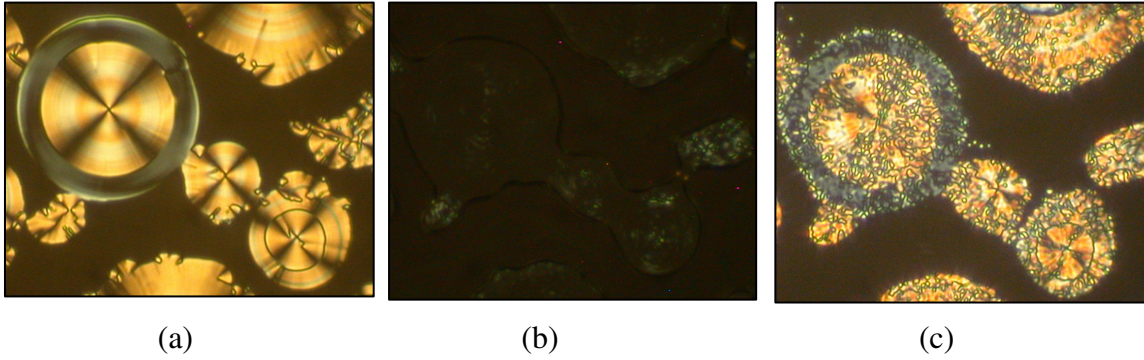
92 °C'nin altındaki bir sıcaklıkta ise, **7a** bileşiği uygulanan alan altında iki akım cevap piki vermiştir, bu da AF çevrilme prosesini göstermektedir (Şekil 6.16).





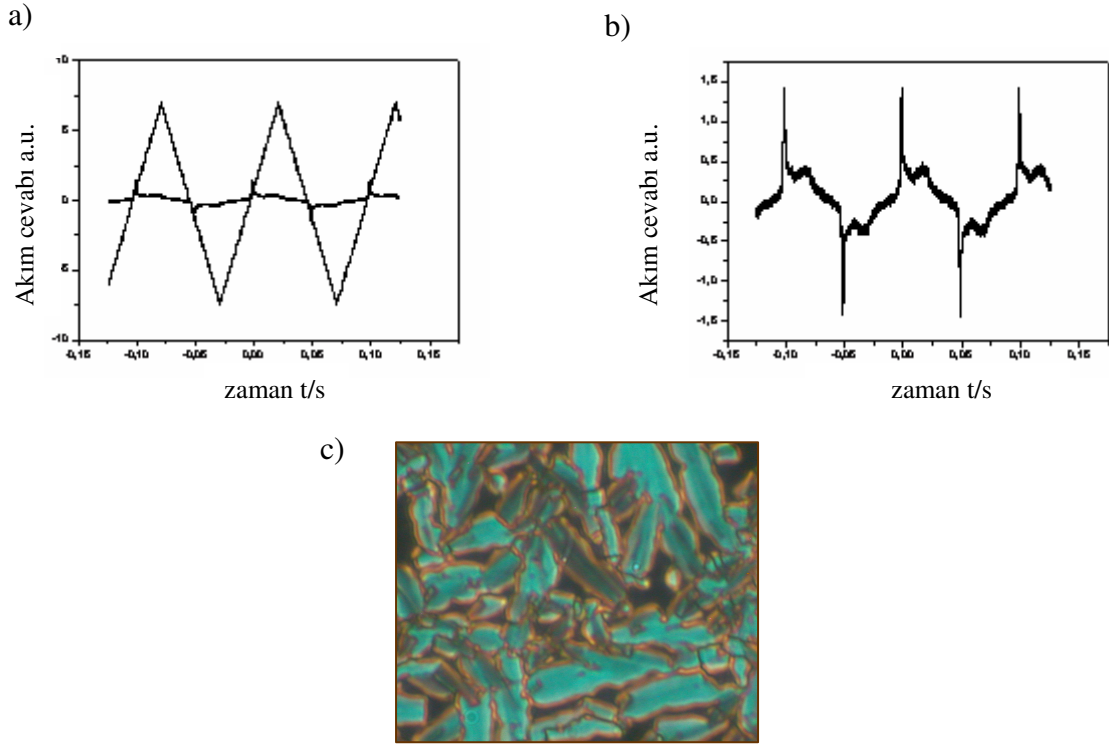
Şekil 6.16 Bileşik **7a**'nın SmCP fazları: Düşük sıcaklık SmCP_A fazının a) üçgen dalga alanında akım-cevap eğrisi ($U=300$ V_{pp}, $f=10$ Hz, $R= 5$ K Ω , $T= 88$ °C, 6 μ m kaplanmamış ITO hücre), b) aynı şartlarda modifiye üçgen dalga alanında akım cevap eğrisi, c) Uygulanan alan altında görülen tekstürü (AC, 300 Vpp, 88 °C, AF), d) sıfır voltajdaki tekstürü.

DC (doğru akım kullanılarak) elektrik alan altında gelişen halkasal alanlarda birçok deneyler yapılmış, yüksek sıcaklık mesofazında, sıfır voltajda hiç relaksasyon oluşmamıştır. Bu da ferroelektrik çevrilmeyi kanıtlamaktadır. 25 V_{DC} altında halkasal alanlar oluşmuştur fakat bunların stabil olmadığı görülmüştür (Şekil 6.17).



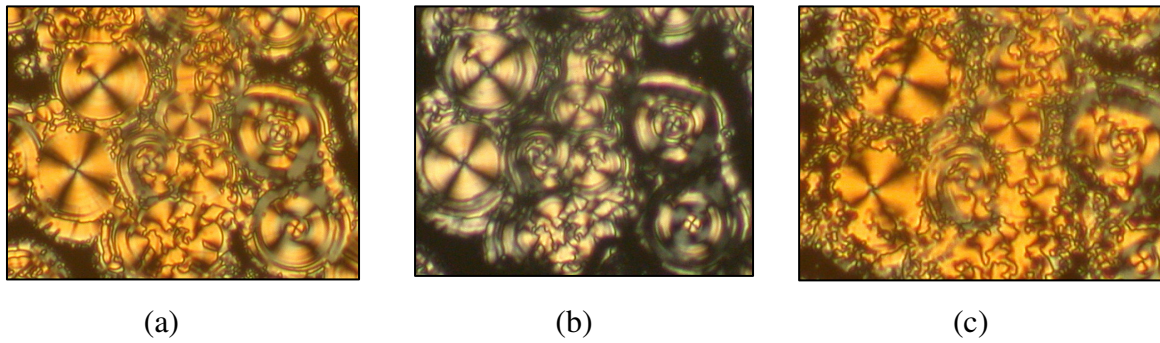
Şekil 6.17 Bileşik **7a**'nın SmCP fazının 95 °C'de, DC-alan altındaki tekstürleri:
a) 25 V b) 0 V c) -25 V

Bileşik **8a**'nın mesofazı için mesomorfik sıcaklık aralığında 150 V_{pp}'nin üzerinde tek akım cevap piki oluşmuştur ve bu oluşan pik modifiye üçgen dalga alanında veya düşük frekansta yarılmamıştır. Bu da ferroelektrik çevrilme prosesini göstermektedir. Çevrilme olduğu zaman optik isotropik tekstür çift kırınım göstermiştir (Şekil 6.18).



Şekil 6.18 Bileşik **8a**'nın SmCP fazlarına ait akım-cevap eğrileri ve tekstürü: a) üçgen dalga alanında akım-cevap eğrisi ($U=300$ V_{pp}, $f=10$ Hz, $R= 5$ K Ω , $T= 100$ °C, $6\ \mu\text{m}$ kaplanmamış ITO hücre), b) aynı şartlarda modifiye üçgen dalga alanında akım cevap eğrisi, c) uygulanan alan altında görülen tekstürü (AC, 300 V_{pp}, 100 °C, FE).

DC alan altında yapılan çalışmalarda, örnek -2K/min ile soğutulurken $+ 20$ V_{DC}'de halkasal alanlar oluşmuştur (Şekil 6.19). Bu alana uzun süre maruz kaldığında stabil olmadığı görülmüş fakat relaksasyonda oluşmamıştır ve bistabilite doğrulanmıştır.



Şekil 6.19 Bileşik **8a**'nın SmCP fazının 100 °C'de, DC-alan altındaki tekstürleri: a) -20 V b) 0 V c) 20 V

KAYNAKLAR

- Achard, M. F., Bedel, J. P., Marcerou, J. P., Nguyen, H. T. ve Rouillon, J. C., (2003), "Switching of Banana Liquid Crystal Mesophases under Field", *Eur. Phys. J. E.*, 10:129-134.
- Achten, R., Koudijs, A., Giesbers, M., Marcelis A. T. M. ve Sudhölter, E. J. R., (2005), "Non-Symetric Bent-Core Mesogens with One Terminal Vinyl Group", *Liquid Crystals*, 32(3):277-285.
- Čepič, M., (2007), "Chirality, Chirality Transfer and The Chiroclinic Effect", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 475:151-161.
- Collings, P. J., (2005), "Ferroelectric Liquid Crystals: The 2004 Benjamin Franklin Medal in Physics Presented to Robert B. Meyer of Brandeis University", *Journal of the Franklin Institute*, 342:599-608.
- Dehne, H., Pötter, M., Sokolowski, S., Weissflog, W., Diele, S., Pelzl, G., Wirth, I., Kresse, H., Sachmalfuss, H. ve Grande, S., (2001), "New Banana-Shaped Mesogens with Bromine-Substituted Central Core ", *Liquid Crystals*, 28:1269-1277.
- Demus, D., Goodby J., Gray, G. W., Spiess, H. –W., Vill, V., (1998), *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Germany.
- Domenici, V., Veracini, C. A., Fodor-Csorba, K., Prampolini, Cacelli, I., Lebar, A. ve Zalar, B., (2007), "Banana-Shaped Molecules Peculiarly Oriented in a Magnetic Field: ^2H NMR Spectroscopy and Quantum Mechanical Calculatons", *Chem. Phys. Chem.*, 8:2321-2330.
- Eremin, A.B. (2003), "Physical Characterization of Smectic Liquid Crystals Formed by Bent-Shaped Molecules", PhD Thesis, Martin Luther University, Halle-Wittenberg.
- Etxebarria, J. ve Ros, M. B., (2008), "Bent-core Liquid Crystals in the Route to Functional Materials", *J. Mater. Chem.*, 18:2919-2926.
- Fodor-Csorba, K., Vajda, A., Jákli, A., Slugove, C., Trimmel, G., Demus, D., Gács-Baitz, E., Holly, S. ve Galli G., (2004), "Ester-Type Banana-Shaped Liquid Crystalline Monomers: Synthesis and Physical Properties", *J. Mater. Chem.*, 14:2499-2506.
- Fodor-Csorba, K., Vajda, A., Galli, G., Jákli, A., Demus, D., Holly, S., Gács-Baitz, E., (2002), "Ester-Type Banana-Shaped Monomers and Investigations of Their Electro-optical Properties", *Macromol. Chem. Phys.*, 203(10/11):1556-1563.
- Goodby, J. W., Bruce, D. W., Hird, M., Imrie, C. ve Neal, M., (2001), "An Introduction to Materials Discussion No. 4: Molecular Topology in Liquid Crystals", *J. Mater. Chem.*, 11:2631-2636.
- Hajnalka, N., (2004), "Bent-Core Mesogens-Substituent Effect and Phase Behavior", PhD Thesis, Martin Luther University, Halle-Wittenberg.
- Hird, M., (2005), "Banana-Shaped and Other Bent-Core Liquid Crystals", *Liquid Crystals Today*, 14(2):9-21.
- Keith, C., Reddy, R. A., Prehm, M., Baumeister, U., Kresse, H., Chao, J. L., Hahn, H., Lang, H. ve Tschierske, C., (2007), "Layer Frustration, Polar Order and Chirality in Liquid

Crystalline Phases of Silyl-Terminated Achiral Bent-Core Molecules”, *Chem. Eur. J.*, 13:2556-2557.

Keith, C., Reddy, R. A., Baumeister, U. ve Tschierske C., (2004), “Banana-Shaped Liquid Crystals with Two Oligosiloxane End-Groups: Field-Induced Switching of Supramolecular Chirality”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126(44):14312-14313.

Keith, C., Reddy, R. A., Hahn, H., Lang, H. ve Tschierske, C., (2004), “The Carbosilane Unit as a Stable Building Block for Liquid Crystal Design: A New Class of Ferroelectric Switching Banana-Shaped Mesogens”, *Chem. Commun.*, 1898-1899.

Kovalenko, L., Schröder, M. W., Reddy, R. A., Diele, S., Pelzl, G. ve Weissflog, W., (2005), “Unusual Mesomorphic Behaviour of New Bent-Core Mesogens Derived from 4-Cyanoresorcinol”, *Liquid Crystals*, 32(7):857-865.

Kozmik, V., Kovářova, A., Kuchař, M., Svoboda, J., Novotná, V., Glogarová, M. ve Kroupa, J., (2006), “ Novel Polymerizable Bent-Shaped Monomeric Molecules”, *Liquid Crystals*, 33(1):41-56.

Kumar, S., (2001), *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, USA.

Kwon S.- S., Kim T-, S., Lee, C-, K., Shin, S-, T., Oh, L-, T., Choi, E-J., Kim, S. Y. ve Chien L-, C., (2003), “Ferroelectric Liquid Crystals from Bent-Core Molecules with Vinyl End Groups”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24(3):274-278.

Lee, C. K., Kwon, S. S., Chien, L. C. ve Choi E. J, (2000), “Effect of Lateral Substituents on the Formation of Smectic Phases in Banana-Shaped Molecules”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 21(11): 1155-1158.

Mehl, G. H. ve Goodby, J. W., (1996), “Supermolecules Containing a Tetrahedral Core: A New Class of Liquid-Crystalline Siloxanes”, *Chem. Ber.*, 129(5):521-525.

Pelzl, G., Schröder, M. W., Eremin, A., Diele, S., Das, B., Grande, S., Kresse, H. ve Weissflog, W., (2006), “Field-Induced Phase Transitions and Reversible Field-Induced Inversion of Chirality in Tilted Smectic Phases of Bent-Core Mesogens”, *Eur. Phys. J. E.*, 21:293-303.

Pelzl, G., Diele, S. ve Weissflog, W., (1999), “Banana-Shaped Compounds-A New Field of Liquid Crystals”, *Adv. Mater.*, 11(9):707-724.

Ramamoorthy, A., (2007), *Thermotropic Liquid Crystals*, Springer, Michigan, USA.

Reddy, R. A., Baumeister, U., Keith. C., Hahn, H., Lang, H. ve Tschierske, C., (2007), “Influence of the Core Structure on the Development of Polar Order and Superstructural Chirality in Liquid Crystalline Phases Formed by Silylated Bent-Core Molecules: Lateral Substituents”, *Soft Matter*, 3:558-570.

Reddy, R. A., Tschierske, C., (2006), “Bent-Core Liquid Crystals: Polar Order, Superstructural Chirality and Spontaneous Desymmetrisation in Soft Matter Systems”, *J. Mater. Chem.*, 16:907-961.

Reddy, R. A., Dantlgraber, G., Baumeister, U. ve Tschierske, C., (2006), "Liquid-Crystalline Quaternary Block Molecules Incorporating Bent-Core Units", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45:1928-1933.

Reddy, R. A., Schröder, M. W., Bodyagin, M., Kresse, H., Diele, S., Pelzl, G. ve Weissflog, W., (2005), "Field-Induced Switching of Chirality in Undulated Ferroelectric and Antiferroelectric SmCP Phases Formed by Bent-Core Mesogens", *Angew. Chem.*, 117:784-788.

Reddy, R. A. ve Sadashiva B. K., (2003), "Influence of Fluorine Substituent on the Mesomorphic Properties of Five-Ring Ester Banana-Shaped Molecules", *Liquid Crystals*, 30(9):1031-1050.

Ros, M. B., Serrano, J. L., Rosario de la Fuente, M. ve Folcia, C. L., (2005), "Banana-Shaped Liquid Crystals: A new Field to Explore", *J. Mater. Chem.*, 15:5093-5098.

Schröder, M. W., Diele, S., Pelzl, G. ve Weissflog, W., (2004), "Field-Induced Switching of the Layer Chirality in SmCP Phases of Novel Achiral Bent-Core Liquid Crystals and Their Unusual Large Increase in Clearing Temperature under Electric Field Application", *Chem. Phys. Chem.*, 5:99-103.

Shen, D., Pegenau, A., Diele, S., Wirth, I. ve Tschierske, C., (2000), "Molecular Design of Nonchiral Bent-Core Liquid Crystals with Antiferroelectric Properties", *J. Am. Chem. Soc.*, 122:1593-1601.

Tschierske, C., Dantlgraber, G., (2003), "From Antiferroelectricity to Ferroelectricity in Smectic Mesophases Formed by Bent-core Molecules", *Pramana-J. Phys.*, 61(2):455-481.

Tschierske, C., (2002), "Amphotropic Liquid Crystals", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7:355-370.

Walba, D. M., (2004), "Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerates", Colorado.

Weissflog, W., Murthy, H. N. S., Diele, S. ve Pelzl, G., (2006), "Relation Between Molecular Structure and Physical Properties in Bent-Core Mesogens", *Phil. Trans. R. Soc. A*, 364:2657-2679.

Weissflog, W., Sokolowski, S., Dehne, H., Das, B., Grande, S., Schröder, M. W., Eremin, A., Diele, S., Pelzl, G. ve Kresse, H., (2004), "Chiral Ordering in the Nematic and an Optically Isotropic Mesophase of Bent-Core Mesogens with a Halogen Substituent at the Central Core", *Liquid Crystals*, 31(7):923-933.

Weissflog, W., Nadasi, H., Dunemann, U., Pelzl, G., Diele, S., Eremin, A. ve Kresse, H., (2001), "Influence of Lateral Substituents on the Mesophase Behavior of Banana-Shaped Mesogens", *J. Mater. Chem.*, 11:2748-2758.

Wirth, I., Diele, S., Eremin, A., Pelzl, G., Gande, S., Kovalenko, L., Pancenko, N. ve Weissflog, W., (2001), "New Variants of Polymorphism in Banana-Shaped Mesogens with Cyano-Substituted Central Core", *J. Mater. Chem.*, 11:1642-1650.

Xu, J., Dong, R. Y., Domenici, V., Fodor-Csorba, K. ve Veranici, C. A., (2006), “ ^{13}C and ^2H NMR Study of Structure and Dynamics in Banana B_2 Phase of a Bent-Core Mesogen”, J. Phys. Chem. B., 110:9434-9441.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] <http://www.e-lc.org/docs/2007>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 11.08.1977

Doğum yeri İstanbul

Lise 1991-1994 Paşabahçe Ferit İnal Lisesi

Lisans 1995-1999 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2000-2003 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı

Doktora 2003- Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı

Çalıştığı kurumlar

2000-Devam ediyor Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi