

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİRAL KALAMİTİK MOLEKÜL GEOMETRİLİ MESOGENİK MATERYALLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Selvi KARAVELİOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. BELKİZ BİLGİN-ERAN**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİRAL KALAMİTİK MOLEKÜL GEOMETRİLİ MESEGONİK MATERYALLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Selvi KARAVELİOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 28.04.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Hale OCAK
Yıldız Teknik Üniversitesi



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-01-02-YL04 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın her aşamasında bana tüm içtenliğiyle yardımcı olan, bilgisini, tecrübesini ve sabrını benden hiç esirgemeyen, bilimsel bir çalışmanın nasıl yapılması gerektiğini öğreten, bilimsel olarak ilk defa sentezlenen bir madde elde etmenin heyecanını ve gururunu benimle paylaşan ve fikirleri ile bu çalışmanın oluşturulup ortaya çıkmasında çok büyük emeği olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN'a, literatür ve laboratuvar çalışmaları boyunca bana yol gösteren, deneyimlerini ve değerli fikirlerini benden esirgemeyen sevgili hocam Sayın Doç. Dr. Hale OCAK'a ve her zaman özveriyle ve güler yüzlülüğü ile bana yardımcı olan sevgili arkadaşım Arş.Gör. Gürkan KARANLIK'a, bana her zaman destek olan, laboratuvar çalışmalarında grup çalışmasının heyecanını bana yaşatan, zor zamanlarımda desteklerini esirgemedi yüzümü güldüren çalışma arkadaşlarım Gülşah EROL ve Ece TOSUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan, varlıklarıyla bana güç veren, maddi ve manevi anlamda her türlü desteği sağlayan ve bana daima güvenen sevgili aileme ve anneanneme, hayatıma anlam ve mutluluk katan, desteğini benden asla esirgemeyen, hayattaki en büyük yardımcım ve yol arkadaşım Emin TAY'a sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Mayıs, 2016

Selvi KARAVELİOĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	2
BÖLÜM 2	
SIVI KRİSTALLER.....	4
2.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi.....	4
2.2 Genel Bilgi.....	6
2.3 Sıvı Kristal Fazları.....	8
2.3.1 Termotropik Sıvı Kristal.....	8
2.3.1.1 Kalamitik (Çubuksu) Sıvı Kristaller.....	10
2.3.1.2 Diskotik Sıvı Kristaller.....	14
2.3.1.3 "Bent-Core" (Muz Şekli) Sıvı Kristaller.....	16
2.3.2 Liyotropik Sıvı Kristaller.....	21
BÖLÜM 3	
KİRAL KALAMİTİK SIVI KRİSTALLER.....	23
3.1 Kiralite ve Sıvı Kristallerde Kiralitenin Önemi.....	23

3.2	Kiral Kalamitik Sıvı Kristallerde Kiral Merkezin Pozisyonu	24
3.3	Kiral Kalamitik Sıvı Kristal Fazları	27
3.3.1	Kiral Nematik (Kolesterik) Faz.....	27
3.3.2	Kiral Smektik Faz.....	29
3.4	Kiralite İle İndüklenmiş Yeni Fazlar	30
3.4.1	Blue Faz (BP)	30
3.4.2	Twist Grain Boundary (TGB) Fazı	32
3.5	Sıvı Kristallerde Ferroelektriklik	33
3.6	Kiral Terminal Zincirli Kalamitik Mesogenler	34

BÖLÜM 4

MATERYAL.....	43
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	43
4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	43
4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR):.....	45
4.2.2 Polarizasyon Mikroskobu (PM):.....	46
4.2.3 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC):.....	46

BÖLÜM 5

DENEYSEL	47
5.1 Sentez ve Karakterizasyon	47
5.1.1 Kiral Kalamitik Fenol ve Başlangıç Maddelerinin Sentezi	47
5.1.1.1 (S)-3,7-Dimetiloktanol (1)	49
5.1.1.2 (S)-1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (2)	51
5.1.1.3 (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil Eter (3)	53
5.1.1.4 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (4)	55
5.1.1.5 Etil-4-benziloksibenzoat (5) Sentezi	57
5.1.1.6 4-Benziloksibenzoik asit (6)	59
5.1.1.7 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (7)	61
5.1.1.8 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (8)	64
5.1.2 Kiral Kalamitik Asit Bileşiğinin Sentezi	66
5.1.2.1 Etil 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksibenzoat (9)	67
5.1.2.2 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoik asit (10)	69
5.1.2.3 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benziloksi)benzaldehyd (11)	71
5.1.2.4 4-((S)-3,7-Dimetil oktiloksi)benziloksi)benzoik Asit (12)	73
5.1.3 Düz Terminal Zincirli Kalamitik Asitlerin (16a-c) Sentezi	76
5.1.3.1 Etil-4-alkiloksibenzoat Bileşiklerinin (13a-c) Sentezi	77
5.1.3.2 4-Alkiloksibenzoik Asit Bileşiklerinin (14a-c) Sentezi	81
5.1.3.3 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehyt Bileşiklerinin (15a-c) Sentezi	85
5.1.3.4 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik Asit Bileşiklerinin (16a-c) Sentezi	91
5.1.4 Kiral Kalamitik Mesogenlerin Sentezi	97
5.1.4.1 Üç Halkalı Kiral Kalamitik Mesogenlerin (17a-e) Sentezi	97
5.1.4.2 Dört Halkalı Kiral Kalamitik Mesogenlerin (18a-e) Sentezi	114

5.2	Mesomorfik Özellikler	131
5.2.1	Karboksilik Asit Türevi Lineer Yan Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri... ..	131
5.2.2	Kiral Kalamitik Mesogenlerin Mesomorfik Özellikleri	135
5.2.2.1	Üç Halkalı Kiral Kalamitik Mesogenlerin Mesomorfik Özellikleri.....	136
5.2.2.2	Dört Halkalı Kiral Kalamitik Mesogenlerin Mesomorfik Özellikleri... ..	142
 BÖLÜM 6		
SONUÇLAR VE ÖNERİLER		152
6.1	Sentez ve Karakterizasyon	131
6.2	Mesomorfik Özellikler	131
 KAYNAKLAR		163
ÖZGEÇMİŞ		170

SİMGE LİSTESİ

C_h	Kolesterik faz
Col_h	Hekzagonal kolumnar faz
Col_{ob}	Oblique kolumnar faz
Col_r	Rectangular kolumnar faz
Col_{tet}	Tetragonal kolumnar faz
Col^*	Kiral kolumnar faz
D_L	Diskotik lamelar faz
Iso	Isotropik
ITO	İndiyum-kalay oksit
K	Kristal
L_{Col}	Lamelar kolumnar faz
L_D	Lamelar diskotik faz
M^+	Moleküler iyon piki
n	Yönlendirici vektör
N	Nematik faz
N^*	Kiral nematik faz
N_{Col}	Nematik kolumnar faz
N_D	Diskotik kolumnar faz
Sm	Smektik faz
Sm^*	Kiral smektik faz
SmA	Smektik A fazı
SmB	Smektik B fazı
SmC	Smektik C fazı
ΔH	Entalpi değeri
$^\circ$	Derece
δ	Kimyasal kayma değeri (ppm)

KISALTMA LİSTESİ

AFLC	Antiferroelectric Liquid Crystal
BP	Blue Phase
^{13}C -NMR	Karbon ^{13} Nükleer Manyetik Rezonans
CDCl_3	Dötero Kloroform
CH_2Cl_2	Diklorometan
DCC	N,N'-Disikloheksilkarbodiimid
DMAP	4-Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
EA	Etil Asetat
EtOH	Etil Alkol
FLC	Ferroelectric Liquid Crystal
H	Hekzan
^1H -NMR	Proton ^{1} Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared
LC	Liquid Crystal
LCD	Liquid Crystal Display
MS	Kütle Spektrumu
OAFLC	Ortokonik Antiferroelectric Liquid Crystal
PM	Polarizasyon Mikroskobu
STN	Super Twisted Nematik
TGB	Twist Grain Boundary
THF	Tetrahidrofuran
TLC	Thin Layer Chromatography
TN	Twisted Nematik
TMS	Tetrametilsilan

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Kolesterol benzoat bileşiğinin yapısı.....	5
Şekil 2. 2 Katı, sıvı kristal ve sıvı arasındaki geçişin sıcaklığa bağlı değişimi ve bazı sıvı kristal fazlarının düzenlenme şekilleri	7
Şekil 2. 3 Sıvı kristallerin sınıflandırılması.	8
Şekil 2. 4 Sıvı kristallerin molekül geometrilerine göre sınıflandırılması.....	10
Şekil 2. 5 Kalamitik mesogenler için genel molekül yapısı.....	10
Şekil 2. 6 Kalamitik sıvı kristal yapısı.	11
Şekil 2. 7 Kalamitik sıvı kristallerde polimorfizm	12
Şekil 2. 8 Nematik fazda moleküllerin düzenlenmesi	12
Şekil 2. 9 Nematik fazdan isotropik faza geçiş	13
Şekil 2. 10 Smektik faz ile nematik faz arasındaki yönelimsel düzen farkı.	13
Şekil 2. 11 Smektik mesofazlarda moleküllerin düzeninin gösterimi.	14
Şekil 2. 12 Diskotik Sıvı Kristal Moleküllerin Düzenlenmesi.	15
Şekil 2. 13 Kolumnar fazlarda kolonların üstten görünümü	16
Şekil 2. 14 Vorländer tarafından sentezlenen ilk "bent-core" sıvı kristallerden birinin molekül yapısı	17
Şekil 2. 15 "Bent-core" sıvı kristallerde mesogen tipleri.	17
Şekil 2. 16 B ₁ mesofazının tekstürü	18
Şekil 2. 17 B ₂ mesofazının tekstürü	19
Şekil 2. 18 B ₃ mesofazının tekstürü	19
Şekil 2. 19 B ₄ mesofazının tekstürü	19
Şekil 2. 20 B ₆ mesofazının tekstürü	20
Şekil 2. 21 B ₇ mesofazının tekstürü	20
Şekil 2. 22 B ₈ mesofazının tekstürü	21
Şekil 2. 23 Liyotropik sıvı kristallerin su ortamında misel oluşturması.....	21
Şekil 2. 24 Liyotropik mesofazlarda moleküler düzenlenme	22
Şekil 3. 1 Esnek yan zincirler üzerinde kiral merkez.	24
Şekil 3. 2 Kiral kalamitik molekül geometrisine sahip bileşiklerin genel yapısı	26
Şekil 3. 3 Yan zincir üzerinde kiral grup taşıyan kalamitik bileşiğin mesofaz geçiş sıcaklıkları.....	25
Şekil 3. 4 Kiral yan zincire sahip salisilalimin bileşiğinin mesofaz geçiş sıcaklıkları	25
Şekil 3. 5 İki sert çekirdek ünitesi arasında kiral merkez	25
Şekil 3. 6 Merkezinde kiral gruba sahip bileşikler ve mesofaz geçiş sıcaklıkları.	26
Şekil 3. 7 Sert çekirdek üzerinde kiral merkez	26

Şekil 3. 8 (R)-(+)-8-twistan türevlerinin mesomorfik davranışları	26
Şekil 3. 9 Kolesterik mesogenlerin moleküler düzenlenmesi	28
Şekil 3. 10 Nematik faz ile kiral nematik fazın molekül düzenlerinin karşılaştırılması. ..	29
Şekil 3. 11 Kiral simetrik mesogenin heliksel yapısı	30
Şekil 3. 12 Blue fazın ortaya çıktığı dar geçiş sıcaklığına bir örnek	30
Şekil 3. 13 Blue fazların mesofaz geçiş sıcaklık aralıkları	31
Şekil 3. 14 Sol: BPI fazı, Sağ: BPIII, sis fazı	32
Şekil 3. 15 TGB fazının moleküler düzenlenmesi	32
Şekil 3. 16 Kiral simetrik C* fazının sergilediği ferroelektrik özellikler	33
Şekil 3. 17 Perfloroalkanoiloksi alkoksi birimi içeren üç halkalı kiral esterin yapısı	34
Şekil 3. 18 Perfloroalkanoiloksi alkoksi birimi içeren üç halkalı halojen substitüeli kiral esterin yapısı	35
Şekil 3. 19 Benziloksikarbonil türevi kiral kalamitik mesogenin homolog serilerinin yapısı	36
Şekil 3. 20 Benziloksikarbonil türevi kiral kalamitik mesogenin yapısı	37
Şekil 3. 21 (+)-S-1 ve (-)-R-1 bileşiklerinin molekül yapısı	39
Şekil 3. 22 (+)-S-2 ve (-)-R-2 bileşiklerinin molekül yapısı	39
Şekil 3. 23 SB(S)-n ve SB(R)-n serilerine ait bileşiklerin yapısı	40
Şekil 3. 24 Sıvı kristal bileşiklerin kimyasal yapıları ve faz davranışları	42
Şekil 5. 1 Kiral Bileşik 8'in sentez şeması.	48
Şekil 5. 2 Bileşik 1'in ¹ H-NMR spektrumu	50
Şekil 5. 3 Bileşik 2'nin ¹ H-NMR spektrumu	52
Şekil 5. 4 Bileşik 3'ün ¹ H NMR spektrumu.	54
Şekil 5. 5 Bileşik 4'ün ¹ H NMR spektrumu	56
Şekil 5. 6 Bileşik 5'in ¹ H NMR spektrumu.....	58
Şekil 5. 7 Bileşik 6'nın ¹ H NMR spektrumu	60
Şekil 5. 8 Bileşik 7'nin ¹ H-NMR spektrumu.	63
Şekil 5. 9 Bileşik 7'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	63
Şekil 5. 10 Bileşik 8'in ¹ H NMR spektrumu.....	65
Şekil 5. 11 Bileşik 8'in ¹³ C NMR spektrumu.....	65
Şekil 5. 12 Kiral kalamitik bileşik 12'nin sentez şeması.....	66
Şekil 5. 13 Bileşik 9'un ¹ H NMR spektrumu	68
Şekil 5. 14 Bileşik 10'un ¹ H NMR spektrumu	70
Şekil 5. 15 Bileşik 11'in ¹ H-NMR spektrumu	72
Şekil 5. 16 Bileşik 12'nin ¹ H-NMR spektrumu	75
Şekil 5. 17 Bileşik 12'nin ¹³ C-NMR spektrumu	76
Şekil 5. 18 Düz zincirli kalamitik Bileşik 16a-c'nin sentez şeması	76
Şekil 5. 19 Bileşik 13a'nın ¹ H-NMR spektrumu	79
Şekil 5. 20 Bileşik 13b'nin ¹ H-NMR spektrumu	80
Şekil 5. 21 Bileşik 13c'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	80
Şekil 5. 22 Bileşik 14a'nın ¹ H-NMR spektrumu	83
Şekil 5. 23 Bileşik 14b'nin ¹ H-NMR spektrumu	83
Şekil 5. 24 Bileşik 14c'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	84
Şekil 5. 25 Bileşik 15a'nın ¹ H-NMR spektrumu	88
Şekil 5. 26 Bileşik 15a'nın ¹³ C-NMR spektrumu	88
Şekil 5. 27 Bileşik 15b'nin ¹ H-NMR spektrumu	89

Şekil 5. 28 Bileşik 15b 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	89
Şekil 5. 29 Bileşik 15c 'nin ^1H -NMR spektrumu.....	90
Şekil 5. 30 Bileşik 15c 'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	90
Şekil 5. 31 Bileşik 16a 'nın ^1H -NMR spektrumu	94
Şekil 5. 32 Bileşik 16a 'nın ^{13}C -NMR spektrumu	94
Şekil 5. 33 Bileşik 16b 'nin ^1H -NMR spektrumu	95
Şekil 5. 34 Bileşik 16b 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	95
Şekil 5. 35 Bileşik 16c 'nin ^1H -NMR spektrumu	96
Şekil 5. 36 Bileşik 16c 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	96
Şekil 5. 37 Kalamitik mesogen 17a-e 'nin sentez şeması.....	97
Şekil 5. 38 Bileşik 17a 'nın ^1H -NMR spektrumu	100
Şekil 5. 39 Bileşik 17a 'nın ^{13}C -NMR spektrumu	101
Şekil 5. 40 Bileşik 17b 'nin ^1H -NMR spektrumu	103
Şekil 5. 41 Bileşik 17b 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	104
Şekil 5. 42 Bileşik 17c 'nin ^1H -NMR spektrumu	106
Şekil 5. 43 Bileşik 17c 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	107
Şekil 5. 44 Bileşik 17d 'nin ^1H -NMR spektrumu	109
Şekil 5. 45 Bileşik 17d 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	110
Şekil 5. 46 Bileşik 17e 'nin ^1H -NMR spektrumu	112
Şekil 5. 47 Bileşik 17e 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	113
Şekil 5. 48 Kalamitik dört halkalı 18a-e 'nin sentez şeması	114
Şekil 5. 49 Bileşik 18a 'nın ^1H -NMR spektrumu	117
Şekil 5. 50 Bileşik 18a 'nın ^{13}C -NMR spektrumu	118
Şekil 5. 51 Bileşik 18b 'nin ^1H -NMR spektrumu	120
Şekil 5. 52 Bileşik 18b 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	121
Şekil 5. 53 Bileşik 18c 'nin ^1H -NMR spektrumu	123
Şekil 5. 54 Bileşik 18c 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	124
Şekil 5. 55 Bileşik 18d 'nin ^1H -NMR spektrumu	126
Şekil 5. 56 Bileşik 18d 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	127
Şekil 5. 57 Bileşik 18e 'nin ^1H -NMR spektrumu	129
Şekil 5. 58 Bileşik 18e 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	130
Şekil 5. 59 Bileşik 16a 'nın soğutma sırasında çekilmiş; (a) SmC tekstürü (143 °C), (b) N mesofaz tekstürü (224 °C).....	133
Şekil 5. 60 Bileşik 16a 'nın DSC termogramı (2.ısıtma)	133
Şekil 5. 61 Bileşik 16b 'nin soğutma sırasında çekilmiş; (a) SmC tekstürü (177 °C), (b) N mesofaz tekstürü (199 °C).....	134
Şekil 5. 62 Bileşik 16b 'nin DSC termogramı (2.ısıtma)	134
Şekil 5. 63 Bileşik 16b 'nin soğutma sırasında çekilmiş; (a) SmC tekstürü (161 °C), (b) N mesofaz tekstürü (203 °C).....	135
Şekil 5. 64 Bileşik 16c 'nin DSC termogramı (2.ısıtma)	135
Şekil 5. 65 Bileşik 17a 'nın soğutma sırasında 113 °C'de çekilmiş SmA yelpaze tekstürü	137
Şekil 5. 66 Bileşik 17a 'nın DSC termogramı (2.ısıtma)	137
Şekil 5. 67 Bileşik 17b 'nin ısıtma sırasında 112 °C'de çekilmiş SmA mesofazının homotropik ve yelpaze tekstürü	138
Şekil 5. 68 Bileşik 17b 'nin DSC termogramı (2.ısıtma)	138

Şekil 5. 69 Bileşik 17c 'nin soğutma sırasında çekilmiş; (a) SmA yelpaze tekstürü, (b) SmC* parmak izi tekstürü.....	139
Şekil 5. 70 Bileşik 17c 'nin DSC termogramı; (a) 2.ısıtma, (b) 2.soğutma.....	139
Şekil 5. 71 Bileşik 17d 'nin; (a) ısıtma sırasında 96 °C çekilmiş N* "oily streak" tekstürü, (b) soğutma sırasında 86 °C çekilmiş SmA homotropik tekstürü	140
Şekil 5. 72 Bileşik 17d 'nin DSC termogramı; (a) 2.ısıtma, (b) 2.soğutma	140
Şekil 5. 73 Bileşik 17e 'nin soğutma sırasında; (a) 94 °C çekilmiş SmA homotropik tekstürü, (b) M bilinmeyen faz tekstürü	141
Şekil 5. 74 Bileşik 17e 'nin DSC termogramı; (a) 2.ısıtma, (b) 2.soğutma.....	141
Şekil 5. 75 Bileşik 18a 'nin soğutma sırasında çekilmiş; (a) 237 °C'de N* tekstürü, (b) 233 °C'de N* fazdan SmA fazına geçiş, (c) 229 °C'de SmA homotropik tekstürü, (d) 111 °C'de SmC* tekstürü	144
Şekil 5. 76 Bileşik 18a 'nin DSC termogramı (a) 2. Isıtma, (b) 2. soğutma.....	145
Şekil 5. 77 Bileşik 18b 'nin soğutma sırasında çekilmiş (a) 237 °C'deki Blue faz tekstürü, (b) Blue fazdan N* faza geçiş, (c) N*'dan SmA homotropik faza geçiş, (d) 229 °C'deki SmA homotropik tekstürü, (e) 135 °C'deki SmC* tekstürü	146
Şekil 5. 78 Bileşik 18b 'nin DSC termogramı; (a) 2.ısıtma, (b) 2.soğutma	147
Şekil 5. 79 Bileşik 18c 'nin soğutma sırasında çekilmiş (a) Blue faz tekstürü, (b) N* tekstürü, (c) SmA tekstürü, (d) SmC* tekstürü.....	148
Şekil 5. 80 Bileşik 18c 'nin DSC termogramı; (a) 2.ısıtma, (b) 2.soğutma	149
Şekil 5. 81 Bileşik 18d 'nin (a) ısıtma sırasında 215 °C'de çekilmiş N* tekstürü (b) soğutma sırasında 201 °C'de çekilmiş SmA tekstürü.....	150
Şekil 5. 82 Bileşik 18d 'nin DSC termogramı (2.ısıtma).....	150
Şekil 5. 83 Bileşik 18e 'nin soğutma sırasında 104 °C'de çekilmiş SmX mesofazına ait tekstür.....	151
Şekil 5. 84 Bileşik 18e 'nin DSC termogramı; (a) 2.ısıtma, (b) 2.soğutma.....	151
Şekil 6. 1 Bileşik 17a-e 'nin sentez şeması	153
Şekil 6. 2 Bileşik 18a-e 'nin sentez şeması	156
Şekil 6. 3 Bileşik 16a-c ve Bileşik 12 'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı	160
Şekil 6. 4 Bileşik 17a-e 'de terminal zincirlerin geçiş sıcaklığı üzerine etkisini gösteren bar diyagramı	161
Şekil 6. 5 Bileşik 18a-e 'de terminal zincirlerin geçiş sıcaklığı üzerine etkisini gösteren bar diyagramı	162

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1	OAFLC'lerin mesogenik özellikleri 36
Çizelge 3. 2	Benziloksikarbonil türevi kiral kalamitik mesogenlerin homolog serilerinin faz geçiş sıcaklıkları 37
Çizelge 3. 3	Benziloksikarbonil türevi kiral kalamitik bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları... 38
Çizelge 3. 4	Dört sıvı kristal bileşiğe ait faz geçiş sıcaklıkları 39
Çizelge 3. 5	SB (R) ve SB (S) bileşik serilerinin faz geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri.. 41
Çizelge 4. 1	Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları 43
Çizelge 5. 1	Bileşik 12 ve 16a-c 'nin faz geçiş sıcaklıkları ^a (°C)..... 132
Çizelge 5. 2	Bileşik 17a-e 'nin faz geçiş sıcaklıkları ^a (°C) 136
Çizelge 5. 3	Bileşik 18a-e 'nin faz geçiş sıcaklıkları ^a (°C) 143
Çizelge 6. 1	Bileşik 17a-e 'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri 154
Çizelge 6. 2	Bileşik 17a-e 'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹³ C-NMR spektrumlarında yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri..... 155
Çizelge 6. 3	Bileşik 18a-e 'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri 157
Çizelge 6. 4	Bileşik 18a-e 'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹³ C-NMR spektrumlarında yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri 158

KİRAL KALAMİTİK MOLEKÜL GEOMETRİLİ MESOGENİK MATERYALLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Selvi KARAVELİOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN

Sıvı kristal materyaller, katı faz ile sıvı faz arasında gözlenen ve her iki fazın da özelliklerini bünyesinde barındıran, katı fazdan sıvı faza geçişte moleküler düzenin korunduğu özel bir ara faza sahiptirler. Sıvı kristal fazları, hem sıvıların tüm özelliklerini ve hem de kırılma indisi, dielektrik sabiti gibi ölçme yönüne bağlı olan fiziksel özellikleri sayesinde katılar gibi anisotropik özellik sergilerler.

Termotropik sıvı kristal sınıfının büyük çoğunluğunu oluşturan kalamitik sıvı kristaller, anisotropiyi sağlayan sert bir çekirdek ve akışkanlığı sağlayan esnek alifatik yan zincirlerden oluşan çubuksu molekül geometrili mesogenlerdir. Çubuksu molekül geometrisine sahip sıvı kristallere kiral bir ünite eklenmesiyle kiral mesofazlar ortaya çıkar. Kiral sıvı kristaller, teknolojik uygulamalar için uygun elektriksel ve optiksel özellikler nedeniyle, oldukça ilgi çekici bir konu haline gelmiştir.

Yapısal çeşitliliğin mesofaz davranışı üzerindeki etkisinin incelenmesinin amaçlandığı bu çalışmada; çubuksu molekül geometrisine sahip farklı uzunluklarda kiral ve alkoksi zincirler içeren, üç aromatik halkalı ve dört aromatik halkalı olmak üzere iki seri sıvı kristal bileşik sentezlenmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yeni kiral kalamitik mesogenlerin yapıları spektroskopik yöntemlerle (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) aydınlatılmıştır. Mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) kullanılarak incelenmiştir. DSC ve PM sonuçları, sentezlenen bileşiklerin enansiyotropik sıvı kristal olup, geniş sıcaklık aralığında kiral mesofazlar

sergilediğini göstermektedir. Terminal zincir türü ve uzunluğunun, mesofaz yapısı ve geçiş sıcaklıklarında belirgin değişiklikler yarattığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sıvı Kristaller, Kalamitik Sıvı Kristal, Kiral Zincir, Uç Zincir.



**THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MESOGENIC MATERIALS
WITH CHIRAL CALAMITIC MOLECULAR GEOMETRY**

Selvi KARAVELİOĞLU

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN

Liquid crystal materials have a special intermediate phase which observed between solid and liquid phases and involves properties of both phases as well as molecular order is retained during transition from solid phase to liquid phase. Liquid crystal phases exhibit all properties of liquids and show anisotropic property like solids through their physical properties such as refractive index and dielectric constant which depend on measuring direction.

Calamitic liquid crystals, which includes majority of termotropic liquid crystal class, are rod-like mesogens, which are composed of a rigid core yielding anisotropy and flexible aliphatic side chains yielding fluidity. Chiral mesophase is emerged by the introduction of a chiral unit into calamitic liquid crystals. Chiral liquid crystals have a particular interest due to their favorable electrical and optical properties.

In this study, in which the investigation of effect of structural variety on mesophase behaviour is aimed, two series of calamitic liquid crystal compounds with three aromatic rings and four aromatic rings carrying chiral and alkoxy chains with different chain length have been synthesized and characterized. The structures of new chiral calamitic mesogens are performed by spectroscopic methods (^1H -NMR and ^{13}C -NMR). Their mesomorphic properties have been investigated by means of polarization microscope (PM) and differential scanning calorimeter (DSC). The measurement results

of DSC and PM show that synthesized compounds are enantiotropic liquid crystals which exhibit chiral mesophases in wide temperature range. It is observed that the type and length of terminal chains have great influence on mesophase structure and transition temperatures.

Keywords: Liquid Crystal, Calamitic Liquid Crystal, Chiral Chain, Terminal Chain.



BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Geniş teknolojik uygulama alanına sahip olmalarından dolayı ileri materyaller olarak bilinen sıvı kristallere olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Son yıllarda özellikle kiral grup içeren farklı yapıdaki sıvı kristal maddelerin tasarımı ve sentezi konusundaki araştırmalara hızla yenileri eklenmektedir. Bunun sebebi; kiralitenin sıvı kristallere kendiliğinden düzenlenme özelliğinin yanı sıra elektriksel ve optiksel özelliklerinde de üstünlükler ve yenilikler getirmesi ve bunun teknolojik uygulamalarda kullanılmasıdır.

Bir maddenin sıvı kristal özellik gösterebilmesi için gerekli olan uygun moleküler yapı, moleküllerin farklı şekilde düzenlenmesi ile oluşur ve böylece molekül geometrilerine göre; "kalamitik" (çubuksu), "diskotik" ve "bent-core" (muz şekilli) sıvı kristaller olarak üç sınıfa ayrılabilirler.

Sert bir çekirdek ve iki esnek zincirden meydana gelen kalamitik (çubuksu) moleküller, sıvı kristal alanının en geniş sınıfıdır ve bu mesogenler sıvı kristal araştırmalarının büyük bir kısmını kapsamaktadır. Genel olarak; sert çekirdeğin yapısı ve türü, kiral bölgenin yapısı ve pozisyonu ile akiral zincirin uzunluğu ve karakteri, sıvı kristal bileşiğin mesomorfik özelliklerini etkilemektedir. Kalamitik moleküllerde yapıya kiral bir grubun girmesiyle sıvı kristal düzenin birlikte hareket etme özelliğinden dolayı; akiral mesofaz içindeki bu küçük kiral yapı, sistemin kiral davranış sergilemesine neden olmaktadır. Kalamitik molekülde optikçe aktif bir grubun varlığı, birçok teknolojik uygulamalar için

kullanım potansiyeline sahip kiral nematik (N^*) ve kiral simektik (Sm^*) gibi kiral mesofazların oluşumuna yol açmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Alışılmamış yeni mesomorfik özellik arayışıyla tasarlanan, kiral kalamitik molekül geometrili yeni sıvı kristal mesogenlerin sentezini ve karakterizasyonunu amaçlayan bu çalışmada; ester bağlayıcı grupları ile oluşturulan kalamitik sıvı kristal bileşiklerinde alkil zincir türü ve uzunluğunun, aromatik halka sayısının ve kiralitenin mesomorfik özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir.

Tez çalışması kapsamında, çubuksu mesogenlerde sert çekirdekte halka sayısı ve hareketli periferide düz ve kiral zincirlerin etkisini gözlemleyebilmek amacıyla tasarımları yapılan iki bileşik serisi **17a-e** ve **18a-e**'nin sentezi planlanmıştır. Kalamitik üniteleri oluşturmak amacıyla, ilk aşamada, kiral kalamitik mesogenlerin sentezi için gerekli olan fenol bileşiği (**8**) elde edilmiştir. Bunun için öncelikle (S)-(-)- β -sitronellol uygun basınç ve sıcaklık altında H_2 atmosferinde (S)-3,7-dimetiloktanol (**1**)'e indirgenir. (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (**2**)'nin sentezi için (S)-3,7-dimetiloktanol (**1**) bileşiği HBr ve H_2SO_4 ile tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat katalizörlüğünde reaksiyona sokulur. Elde edilen bileşik **2**'nin 4-benziloksifenol ile eterleşme reaksiyonu sonucunda (S)-3,7-dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (**3**) meydana gelir. (S)-3,7-dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (**3**) bileşiği uygun basınç ve sıcaklık altında H_2 atmosferinde 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenol (**4**)'e indirgenir. 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**7**) bileşiğinin sentezi için 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenol (**4**) ile 4-benziloksibenzoik asit (**6**) bileşiği esterleşme reaksiyonuna sokulur. Son olarak; 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**7**) bileşiğinin uygun basınç ve sıcaklık altında H_2 atmosferinde deprotection reaksiyonu sonucu 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**) bileşiği oluşur.

Kalamitik üniteleri oluşturmak amacıyla, bir diğer aşamada; alkoksi uçlu lineer çekirdek ünitesinin (**16a-c**) sentezi için, uygun alkil bromürün etil 4-hidroksibenzoat ile eterleşme reaksiyonu sonucu etil 4-(alkoksi)benzoat bileşikleri (**13a-c**) elde edilir. 4-(Alkoksi)benzoik asit bileşiklerinin (**14a-c**) sentezi için, uygun etil 4-(alkoksi)benzoat (**13a-c**) NaOH ile hidroliz reaksiyonuna sokulur. Daha sonra elde edilen **14a-c**

bileşiklerinin, 4-hidroksibenzaldehit ile esterleşme reaksiyonuna sokulması sonucu 4-[4-(alkoksi)benzoiloksi]benzaldehyt bileşikleri (**15a-c**) elde edilir. Son olarak **15a-c** bileşiklerinin yükseltgenme reaksiyonu sonucu 4-[4-(alkoksi)benzoiloksi]benzoik asit bileşikleri (**16a-c**) elde edilerek hedeflenen alkoksi uçlu lineer çekirdek ünitesi sentezlenmiş olur. Son aşamada **17a-e** ve **18a-e** bileşiklerinin sentezi için ((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**) bileşiği uygun alkoksi uçlu lineer zincirler ile esterleşme reaksiyonuna girer.

Sentezlenen tüm yeni bileşikler, spektroskopik yöntemler (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sıvı kristal bileşiklerin mesomorfik davranışları, Polarizasyon Mikroskopu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ile araştırılmıştır.

1.3 Hipotez

Yapılan literatür çalışmalarının bir sonucu olarak, sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilmek üzere tasarlanan yeni sıvı kristallerde;

1. Hareketli terminal zincirlerin birinde kiral bir grup bulundurulmasından dolayı kiral mesofaz özelliklerin gözlenmesi beklenilmektedir.
2. Farklı terminal zincirler kullanılarak terminal zincir uzunluğunun sıvı kristal bileşiklerin geçiş sıcaklıklarında değişikliklere neden olacağı düşünülmektedir.
3. Farklı sayıda aromatik çekirdek ve kimyasal olarak kararlı ester bağlayıcı gruplardan dolayı sıvı kristal geçiş sıcaklıklarında değişiklikler olacağı var sayılmaktadır.
4. Tasarlanan bileşiklerde yapı-mesogenite ilişkisini de incelemek amacıyla farklı segmentlerin aynı sistemde kullanılması planlanmış ve bunun sonucunda nadir gözlemlenen fazların ortaya çıkacağı ön görülmüştür.

BÖLÜM 2

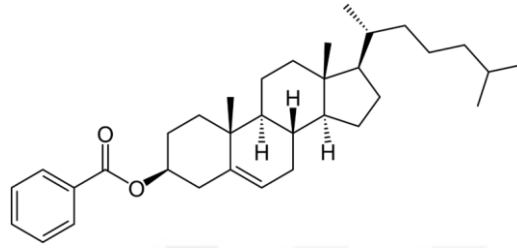
SIVI KRİSTALLER

2.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi

Sıvı kristallerin keşfi yaklaşık olarak 150 yıl öncesine dayanmaktadır. Ancak bu materyallerin önemi keşfinden 100 yıl sonra anlaşılmıştır. XIX yüzyılın ortalarında Virchow Mettenheimer ve Valentin üzerinde çalıştıkları sinir liflerinin suyun içine bırakıldığında akışkan bir madde olduğunu ve bu suyun polarize ışık ile aydınlatıldığı zaman ilginç bir davranış sergilediğini gözlemlerine rağmen, bu durumun yeni bir faz olduğunu fark edememişlerdir. Benzer şekilde 1877 yılında Otto Lehman çeşitli materyallerin faz geçişlerini polarizasyon mikroskobu ile incelerken materyallerin soğutulma esnasında şeffaf sıvı halden bulanık hale geçtiğini ve sonrasında kristalleştiğini görmüş, fakat bu durumun sadece sıvı fazdan kristal faza geçiş esnasında oluşan bir kusur olduğunu düşünmüştür.

Sıvı kristaller ilk olarak 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer tarafından kolesterol türevi bileşiklerde keşfedilmiştir. Reinitzer, bu tür bileşiklerin molekül formülünü ve molekül ağırlığını saptamaya çalışırken, "Kolesteril benzoat" bileşiğinde ilginç bir durum gözlemlemiştir. Kolesteril benzoat bileşiği, 145.5°C'de bulanık bir sıvı halindeyken sıcaklığının arttırılmasıyla 178.5°C'de aniden berrak sıvıya dönüşmektedir. Reinitzer, bu durumun, maddedeki safsızlıkların bir sonucu olduğunu düşünerek, ileri saflaştırma tekniklerine başvurmuş, fakat saflaştırma aşamalarından sonra da bu durumun değişmediğini görmüştür. Bunun üzerine Reinitzer şüphelerini doğrulamak için; Alman fizikçi Otto Lehmann'a başvurmuştur. Otto Lehmann, yaptığı mikroskop

çalışmaları sonucunda "Kolesteril benzoat" bileşiğinde (bkz. Şekil 2.1) gözlenen bulanık halin maddenin farklı bir düzenlenmesi olduğunu ortaya koymuştur. Otto Lehmann, katı hal ile sıvı hal arasında yer alan bu ara hali "**sıvı kristal**" terimi ile tanımlamıştır [1]. Sıvı kristaller diğer sıvılar gibi akıcı olup, bulundukları kabın şeklini almalarına rağmen; katı kristaller gibi anisotrop olup, polarize ışık altında çift kırılma özelliğine sahiptirler ve girişim renkleri verebilirler [2].



Şekil 2. 1 Kolesteril benzoat bileşiğinin yapısı [3].

1890 yılına kadar incelenen tüm sıvı kristal materyaller doğal malzemelerdir. 1890 yılında Gattermenn ve Ritschke p-azoksianisol, p-azoksifenol ve anisol-azoksifenol'ün bazı homolog serilerinde, maddelerin belirli sıcaklık aralıklarında bulanıklaşıp berraklaştığını saptamış ve ilk kez sentetik sıvı kristaller malzemeleri elde etmişlerdir [4].

1900 yılında Lehmann tarafından sıvı kristaller ve özellikleri hakkında geniş kapsamlı bir rapor yayımlanmıştır. 1901 yılında Von Romburgh, 4-Metoksisinamik asid'in 169°C'de bulanık süt renginde bir sıvıya dönüştüğünü, 185°C'ye ısıtıldığında ise berraklaştığını gözlemlemiştir. Modern terminolojide, bu molekül "**supramoleküler**" olarak adlandırılmıştır ve hidrojen bağlı sıvı kristal bileşiklerinin ilk örneğidir [4].

Sıvı kristaller üzerine çok sayıda deneyler yapan George Friedel, elektrik alanının etkisi ile sıvı kristal bileşiklerin farklı yönelimleri olduğunu açıklayan ilk kişidir. Friedel 1922 yılında yaptığı bir çalışma sonucunda her bir malzemedeki farklı molekül düzenini esas alarak sıvı kristalleri nematik, kolesterik ve smektik fazlar olarak sınıflandırmış ve sıvı kristal materyallerde gözlenen bu ara fazları "**mesofaz**" terimi ile tanımlamıştır [2].

1960'lı yıllara kadar yapılan başarılı araştırmalar sonucunda, sıvı kristallerin bir optik eksenlerinin var olduğu, bu sayede elektrik alanda yönlenme özelliğine sahip oldukları ve bazılarının tabakalı yapıya sahip oldukları gibi çeşitli bilgiler mevcut olmasına

rağmen sıvı kristaller ile ilgili herhangi bir uygulama alanı yoktu. İkinci Dünya Savaşı sırasında görüntüleme uygulamaları için alternatif bir malzemeye ihtiyaç duyulmasıyla, sıvı kristaller teknolojisinde aranan malzeme haline gelmiştir. İkinci Dünya Savaşı sırasında şeffaf iletken İndiyum-kalay oksit'in (ITO) keşfi sıvı kristal ekran teknolojisi için bir devrim olmuştur. Bunun sebebi daha önce kullanılan LCD'ler (Liquid Crystal Display) için kullanılan elektrodların opak olması ve ışığın geliş yönüne dik olarak uygulanmalarıdır. LCD'de ITO'nun kullanılması, LC (Liquid Crystal) moleküllerinin ışığın yayılma düzlemi üzerindeki yönlenmesinin takip edilebilmesi açısından önem kazanmıştır. Sıvı kristal uygulamaları açısından yapılmış en büyük başarı, Schadt ve Helfrich tarafından bükülmüş nematik LCD'lerin sunumudur. Saatler için ekran olarak başlayan bu gelişme, LCD'lerin uygulama alanının genişlemesiyle pek çok yöne dağılmıştır. Bunlardan en dikkat çeken ise, 100 inçten daha büyük ekrana sahip düz-ekran televizyonların üretilmesidir [5].

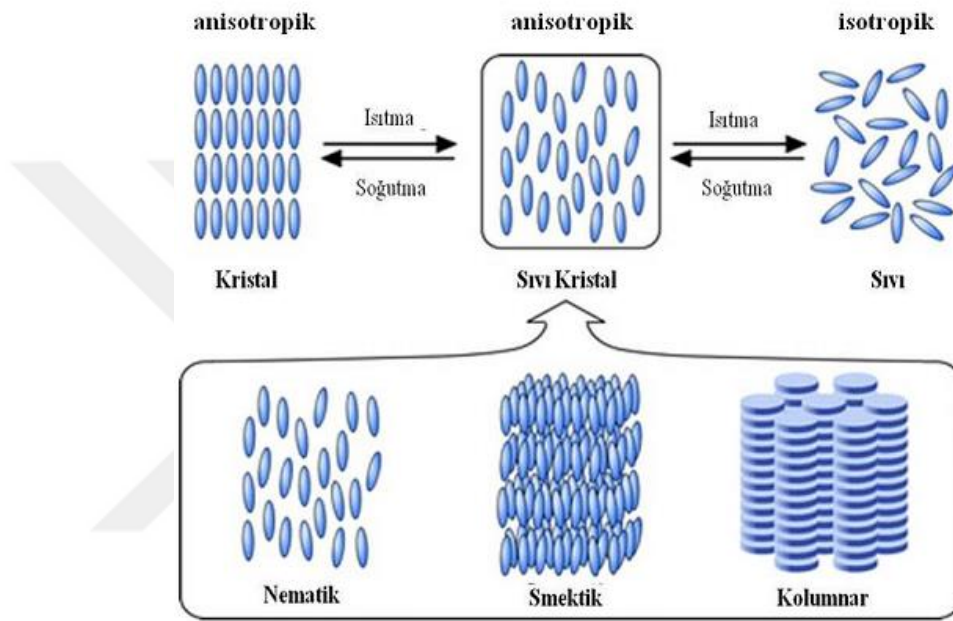
Sıvı kristaller, gösterge teknolojilerindeki uygulamalarının dışında endüstriyel anlamda; moleküler elektronik, tıbbi mühendislik ve algılayıcılar, süper iletkenlik, polimer ve yarı iletken sistemlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır [6].

2.2 Genel Bilgi

Maddeler katı haldeyken atom veya moleküller örgü titreşimleri yaparak belirli konumlarda dururlar ve dönme hareketini gerçekleştiremezler. Moleküller sıvı fazda ise öteleme hareketine ek olarak dönme hareketini de gerçekleştirebilirler. Katı maddelerin erimesiyle düzenli molekül yapıları bozulur. Bu yapının bozulmasıyla moleküllerin dönüş serbestliği kazandığı sıvı faza geçilir. Katıdan, sıvı faza geçilirken aradaki fazlar moleküler düzenin korunduğu sıvı haller gösterebilir. Katı-sıvı faz arasında yer alan her iki fazın da özelliklerini bünyesinde barındıran bu özel durum "**sıvı kristal**" olarak adlandırılır [7].

Sıvı kristal özellik gösteren bir maddenin katı halden sıvı kristal hale geçtiği sıcaklık "**erime noktası**" olarak tanımlanmaktadır. Sıvı kristal maddede, erime noktasından itibaren konumsal düzen ortadan kalkmakta ve moleküller iki boyutlu yapıya indirgenmektedir. Fakat; moleküllerin yönelimsel düzeni korunmaktadır. Yönelimsel düzenden dolayı, ortam akışkan nitelikte olmakla beraber anisotropik özellik

göstermektedir. Bu nedenle, sıvı kristaller katı kadar düzenli, sıvı kadar düzensiz olma özelliğine sahiptir (bkz. Şekil 2.2) Sıvı kristal madde ısıtılmaya devam edildiğinde, hem konumsal hem de yönelimsel düzen ortadan kalkmakta ve madde tamamıyla sıvı faza geçmektedir. Sıvı kristalin tamamıyla sıvı faza geçtiği nokta, "**berraklaşma noktası**" (T_c) olarak adlandırılmaktadır. Sıvı kristal fazın termodinamik olarak kararlı olduğu, erime ve berraklaşma noktaları arasındaki sıcaklık değeri "**mesofaz aralığı**" olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 2. 2 Katı, sıvı kristal ve sıvı arasındaki geçişin sıcaklığa bağlı değişimi ve bazı sıvı kristal fazlarının düzenlenme şekilleri [8].

Bir sıvı kristal maddenin, katı ve sıvı fazlar arasında birden çok mesofaz sergileme özelliğine "**polimorfizm**", bu özelliği gösteren maddelere de "**polimorfiz**" (polimesomorfiz) denir. Sıvı kristal maddenin polimorfizm özelliği, ısı etkisiyle sıcaklığın fonksiyonu olarak değişik faz şekillerini oluşturmasıdır [2].

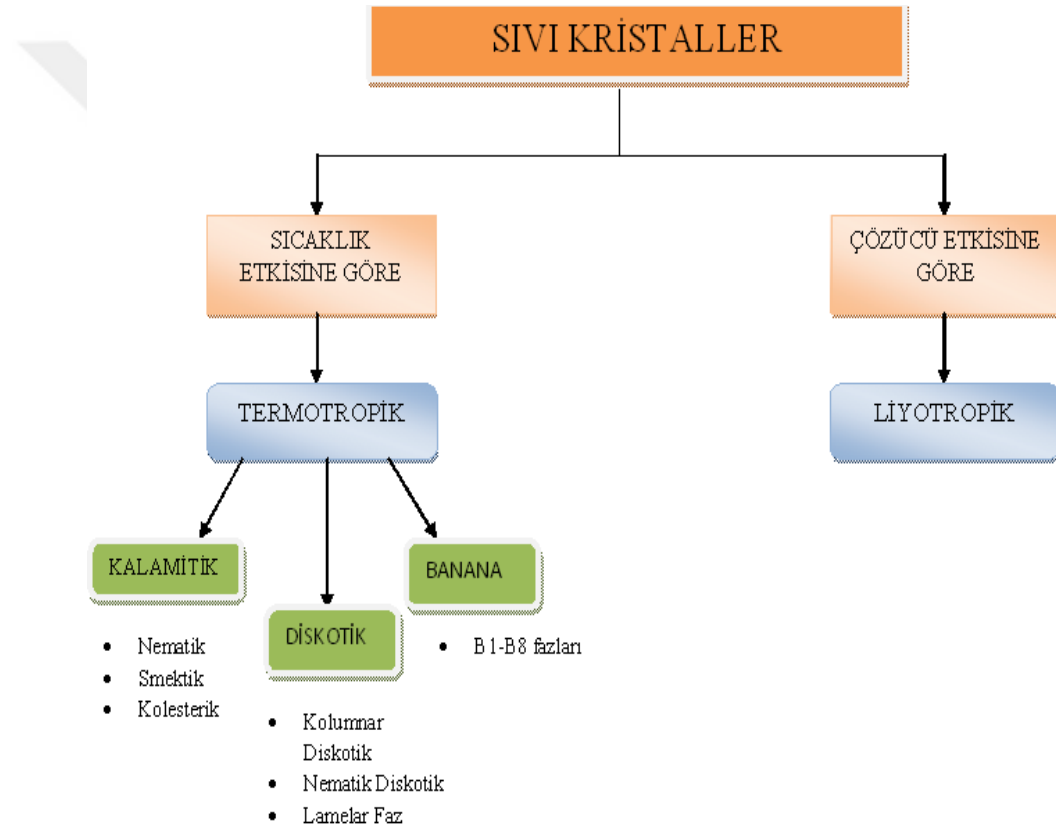
Sıvı kristal fazların net geçiş sıcaklıkları, mesofaz aralığı, entalpi ve entropi değişimleri "**diferansiyel tarama kalorimetresi**" (DSC) kullanılarak tespit edilmektedir. Sıvı kristal fazlarının yapı ve özellikleri ise, "**polarizasyon mikroskobu**" (PM) ile yapılan incelemeler sonucunda belirlenmektedir. Sıvı kristal maddeler, kuvvetli çift kırınım gibi optik özelliklere sahiptir ve polarizasyon mikroskobu bu optik özelliklerin ölçülmesi prensibine bağlı olarak geliştirilmiştir. Polarizasyon mikroskobu ile mesomorfik

örneklerin faz geçiş sıcaklıkları belirlenebilmekte ve bu geçişler esnasındaki değişimler gözlemlenebilmektedir. Mikroskopta gözlenen motifler "**tekstür**" olarak adlandırılır. Tekstürler, mesofazın tanınmasına olanak sağlar.

2.3 Sıvı Kristal Fazları

Sıvı kristaller, mesofazı oluşturma şekline göre genel olarak iki sınıfa ayrılırlar (bkz. Şekil 2.3):

- Termotropik Sıvı Kristaller
- Liyotropik Sıvı Kristaller



Şekil 2. 3 Sıvı kristallerin sınıflandırılması.

2.3.1 Termotropik Sıvı Kristal

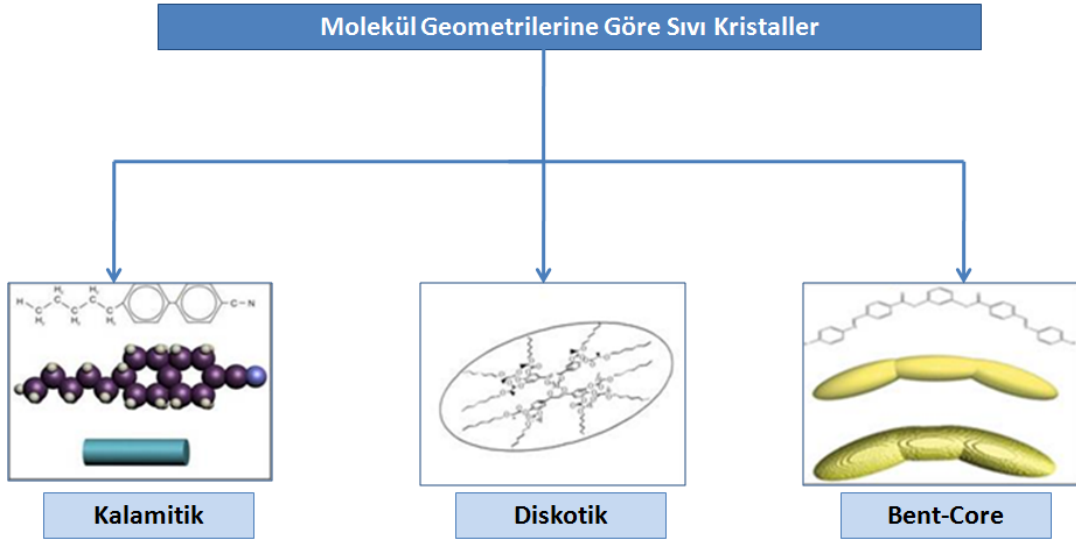
Lineer olduğu kadar non-lineer optik özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çeken ve en geniş kullanım alanına sahip olan sıvı kristaller termotropik sıvı kristallerdir. Kristal yapının ısı etkisiyle isotropik sıvıya geçişinde, tek basamaklı bir geçiş yerine birkaç ara

faz oluşuyorsa bu tip sıvı kristallere termotropik sıvı kristaller denir. Termotropik sıvı kristallerde mesofaz oluşumunun asıl sebebi sıcaklıktır [9].

Sıvı kristal bileşiklerde gözlenen mesofaz tipi; düzen ve anisotropiyi sağlayan sert merkezi ünitelerin ve akışkanlığı sağlayan esnek yan zincirlerin yapısı, polar grupların gücü ve pozisyonu, Hidrojen bağı ve dipol-dipol etkileşimleri ile kiral grubun varlığı ve pozisyonu gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir.

Termotropik sıvı kristaller, mesofazın termodinamik kararlılığına göre enansiyotropik ve monotropik sıvı kristal olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Mesofaz; hem katı kristalin ısıtılması hem de isotropik sıvının soğutulması ile oluşuyorsa, bu tip sıvı kristallere "**enansiyotropik sıvı kristaller**", sadece isotropik sıvının soğutulmasıyla oluşuyorsa, "**monotropik sıvı kristaller**" denir [11]. Enansiyotropik sıvı kristal fazı termodinamik olarak kararlı olmasına rağmen, monotropik sıvı kristal fazı termodinamik olarak kararsızdır.

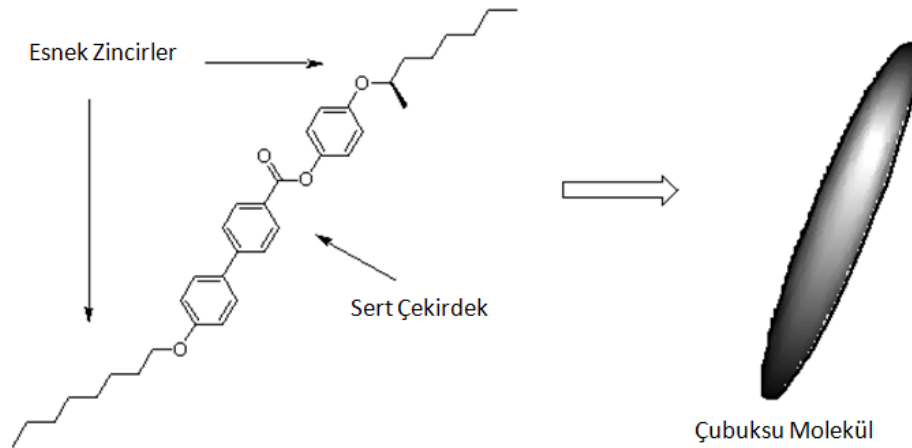
Termotropik sıvı kristaller ayrıca molekül geometrilerine göre; "**kalamitik**" (çubuksu) "**diskotik**" (disk benzeri) ve "**bent-core**" (muz şekilli) sıvı kristaller olarak sınıflandırılırlar (bkz. Şekil 2.4). Bunlara ek olarak; yarım disk şekli, kova şekli, "polycatenar" formu gibi farklı molekül geometrileri de bulunmaktadır. Bu genel sınıflandırmaya ek olarak alt fazlar, moleküllerin düzenine göre bazı parametreler ile açıklanmıştır. Bu parametreler genel olarak üç başlık altında toplanabilir: **konumsal düzen**; molekül ya da molekül gruplarının gösterdiği dönüşüm simetrisinin ortalama derecesini, **yönelimsel düzen**; moleküllerin belirli bir düzleme göre yönlenmelerinin sonucu oluşan açisal eğimin ölçüsünü, **bağ yönelmesine göre düzen** ise; komşu moleküllerin birbirine göre durumlarını ifade eden parametrelerdir. Aynı zamanda, sıvı kristal maddelerin kendi kendine organize olabilmeleri için bu parametrelerin sağlanması gerekmektedir. Ayrıca sıvı kristallerin kendiliğinden organize olabilmelerinin diğer bir koşulu da, moleküler hareketliliktir [12].



Şekil 2. 4 Sıvı kristallerin molekül geometrilerine göre sınıflandırılması [13], [14], [15].

2.3.1.1 Kalamitik (Çubuksu) Sıvı Kristaller

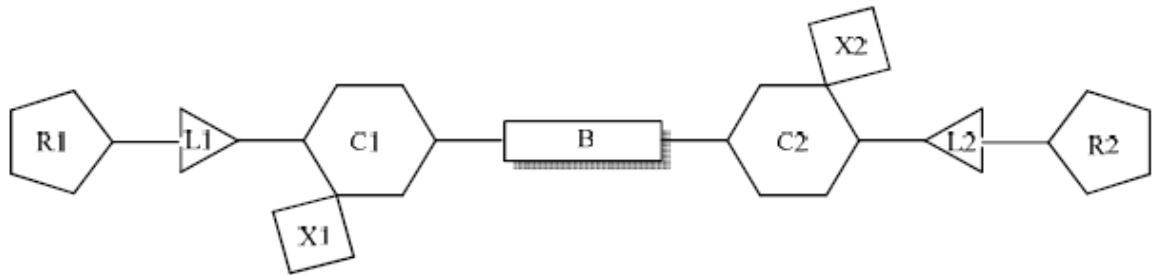
Termotropik sıvı kristal sınıfının büyük çoğunluğunu kalamitik sıvı kristaller oluşturmaktadır. Kalamitik sıvı kristaller çubuksu molekül geometrisine sahip mesogenlerdir. Bu tip mesogenler ilk keşfedilen ve ticari özelliklerinden dolayı en çok araştırılan gruptur. Özellikle sıvı kristal göstergelerdeki (LC-Displays) kullanımları ile yoğun ilgi gören kalamitik sıvı kristaller, genellikle düz çubuksu bir çekirdek ve iki ucunda hareketli sübstitüentlerden meydana gelmektedir (bkz. Şekil 2.5).



Şekil 2. 5 Kalamitik mesogenler için genel molekül yapısı [16].

Yapıda bulunan aromatik halkalar, anisotropik karakteri ve kararlılığı sağlayarak mesogenin sert çekirdek kısmını oluşturur. Sert çekirdek birimleri, genellikle halkalı yapılardır (fenil, heteroaromatikler, heterohalkalılar... vb.). Daha uzun çekirdek yapısı

daha yüksek erime sıcaklığına neden olur [17]. Moleküldeki halkalı yapılar; direkt olarak veya stilben (-CH=CH-), ester (-COO-), imin (-CH=N-), azoksi (-N=N-), asetilen (-C≡C-) ve diasetilen (-C≡C-C≡C-) gibi bağlantı grupları ile birbirine ve terminal ünitelere bağlanmaktadır [18]. Genellikle sert çekirdek yapıları tek başına sıvı kristal fazları meydana getirmek için yeterli gelmez. Aynı zamanda, düşük erime noktasını elde etmek ve mesofaz yapıları arasında moleküler hizalanmaların dengesini oluşturmak için, yapıya esneklik sağlayan bir grup gerekmektedir. Aromatik halkalara bağlı alifatik zincirler ise yapıya esneklik kazandıran uç gruplardır. Alifatik zincirler genellikle alkil grupları (C_nH_{2n+1}), alkiloksi grupları (OC_nH_{2n+1}), alkenil grupları (C_nH_{2n-1}) ve alkeniloksi gruplarından (OC_nH_{2n-1}) biri olabilir (bkz. Şekil 2.6). Sıvı kristaller bileşiklerin mesofaz türleri ve faz geçiş sıcaklıkları üzerinde, yan zincirlerin esneklik ve uzunluğunun etkisi vardır. Bileşikte yan zincir uzunluğunun artmasıyla daha yüksek geçiş sıcaklıkları gözlenir [17]. Yan zincirler gerektiğinde kiral bir merkez ya da polar bir grup içerebilir [10].



C: Çekirdek ünitesi (aromatik halka)

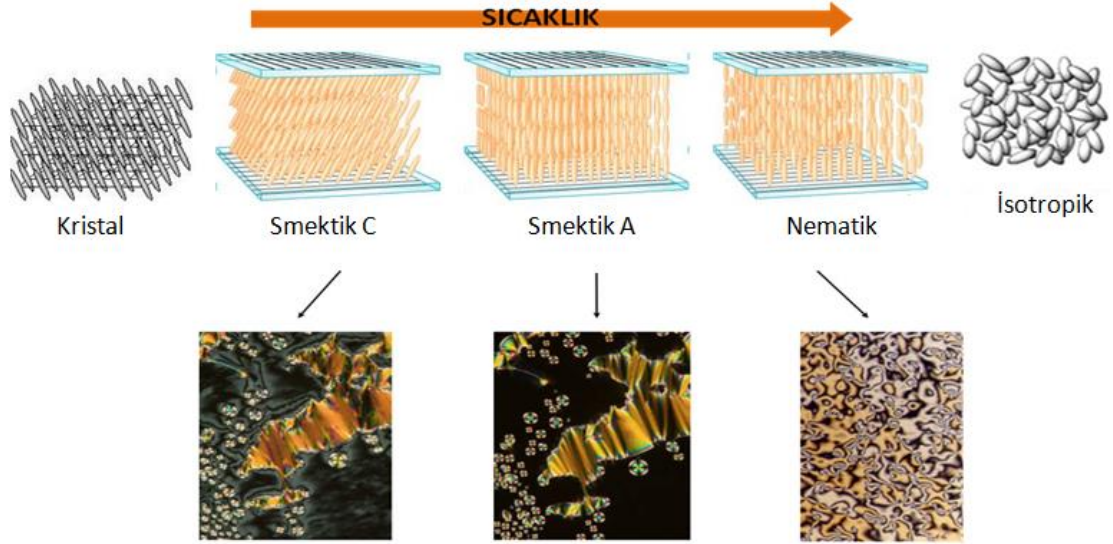
R: Terminal yan zincirler (alkil zincirleri)

X: Substitüe gruplar (hidroksil, halojen)

B ve L: Bağlantı grupları (ester, imin vb.)

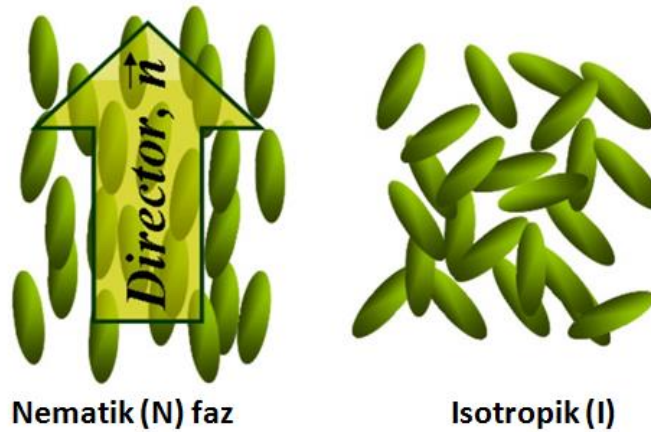
Şekil 2. 6 Kalamitik sıvı kristal yapısı [18].

Kalamitik sıvı kristaller başlıca iki çeşit mesofaz gösterirler; bunlar nematik ve smektik mesofazlardır. Şekil 2.7'de kalamitik sıvı kristal mesofazlarının mesofaz kararlılık sırasını gösteren bir diyagram görülmektedir.



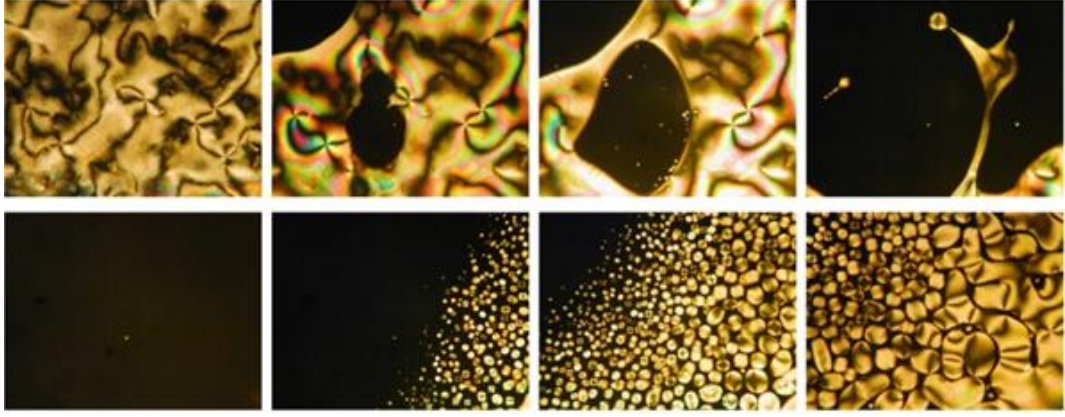
Şekil 2. 7 Kalamitik sıvı kristallerde polimorfizm [19],[20].

•**Nematik Faz (N):** Kalamitik sıvı kristal fazlarından biri olan nematik faz terminolojik olarak Yunanca'da "iplik" anlamına gelmektedir [1]. Nematik fazda tercihli yönelimsel düzen vardır fakat pozisyonel düzen bulunmamaktadır ve nematik fazda bulunan moleküllerin tümü, "direktör yön" adı verilen tek bir yöne yönelme eğilimi göstermektedir [18]. (bkz. Şekil 2.8). Nematik faz, en az düzenli, viskozitesi en düşük olan ve bu özelliğiyle isotropik sıvılara en çok benzeyen mesofazdır. Nematik mesogenlerin hem anisotropi hem de yüksek akışkanlık göstermeleri, bu moleküllerin sıvı kristal ekranlarda uygulama alanı bulmasını sağlamıştır [1].



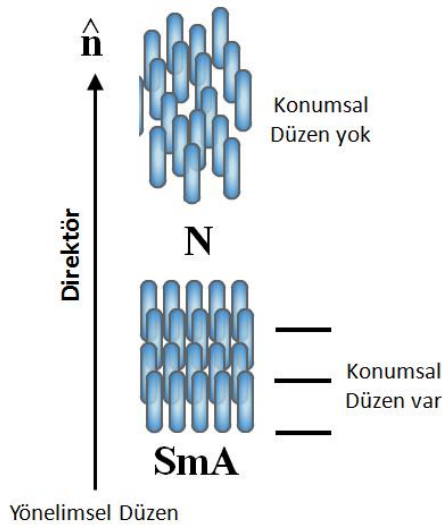
Şekil 2. 8 Nematik fazda moleküllerin düzenlenmesi [21].

Şekil 2.9'da Nematik fazdan isotropik faza geçiş sırasında oluşan tekstür görülmektedir.



Şekil 2. 9 Nematik fazdan isotropik faza geçiş [22].

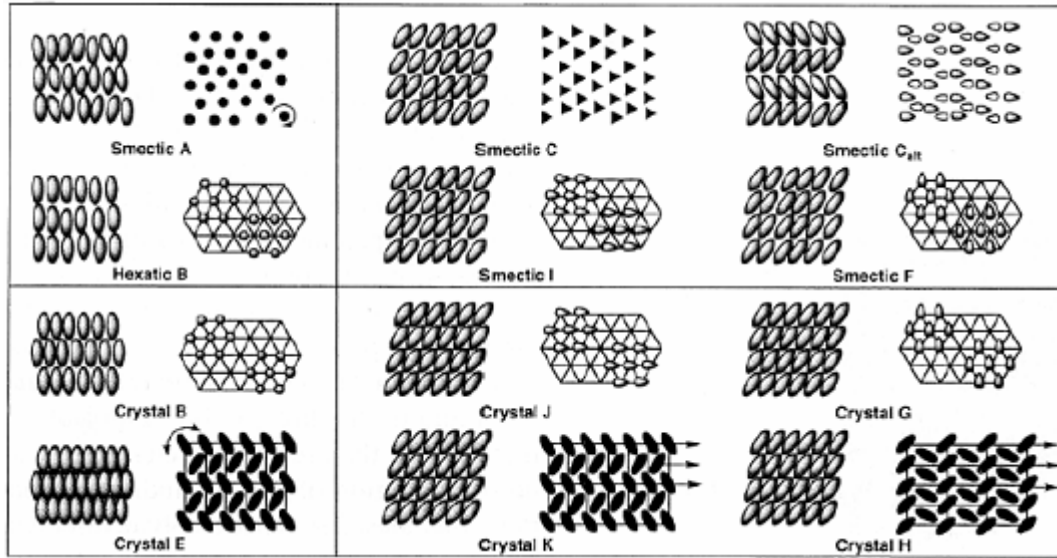
•**Smektik Faz (Sm):** Kalamitik sıvı kristal maddelerinin gösterdiği bir diğer faz da, smektik fazdır. İlk olarak 1917 yılında Grandjean'ın mikroskop altında incelediği sıvı kristal bir maddede tabakalı bir yapı fark etmesiyle ortaya çıkmıştır. Smektik mesofazlar tamamen viskozdur ve smektik sıvı kristallerde moleküller, tabakalı bir yerleşim düzenine sahiptir. Moleküller kendi tabakaları içinde hareket etmelerine rağmen, tabakalar arasında hareket edemezler. Smektik fazda (Sm) yönelimsel düzene ek olarak, pozisyonel düzen de bulunduğundan dolayı, smektik faz nematik fazdan daha düzenlidir (bkz. Şekil 2.10). Nematik fazın tek bir çeşidi mevcutken, smektik fazın birçok çeşidi vardır. Smektik fazların çeşitleri, bileşiği oluşturan moleküllerin tabakada ve tabakalar arasında düzenlenme şekillerine göre sınıflandırılır [1]. Bunlar; tabaka içinde düzenli sıralanış göstermeyen smektik A ve smektik C ile, tabaka içinde düzenli faz gösteren smektik B, F, G, I, J M 'dir.



Şekil 2. 10 Smektik faz ile nematik faz arasındaki yönelimsel düzen farkı [23].

Smektik fazlar arasında en basit olan *smektik A* (*SmA*) fazında, moleküllerin uzun eksenleri, nematik fazda olduğu gibi aynı doğrultuda yönelmiştir. Fakat bu fazdaki moleküller, nematik fazdan farklı olarak tabakalara dikey yönelimsel doğrultu ile yerleşmişlerdir. Moleküllerin tabaka düzlemine eğimli yönelmesi sonucu tabakalarda hekzagonal düzen oluşmuş ve *smektik C* (*SmC*) fazı, *smektik A* fazından farklılaşmıştır. Hekzagonal yapıdaki Smektik B mesofazının, *Smektik I* (*SmI*) ve *smektik F* (*SmF*) fazları olmak üzere, iki eğimli analogu bulunmaktadır. Smektik I fazında eğim, hekzagonal birimin köşelerine doğru iken; smektik F fazında eğim, kenarlara doğrudur. Tanımlanan bu smektik fazların tamamı akışkandır [12].

Şekil 2.11’de Smektik mesofazlarda moleküllerin tabakalardaki düzenlenmesi gösterilmiştir.



Şekil 2. 11 Smektik mesofazlarda moleküllerin düzeninin gösterimi [24].

2.3.1.2 Diskotik Sıvı Kristaller

Yirminci yüzyılın ilk yarısına kadar, sadece kalamitik yapıdaki moleküllerin sıvı kristal faz oluşturabileceği düşünülüyordu [25]. 1977 yılında, Chandrasekhar, Sadashiva ve Suresh tarafından kolumnar faz oluşturan bir sıvı kristalin moleküler yapısının keşfi ile ilk kez diskotik yapıdaki sıvı kristal bileşikler tanımlanmıştır. Bu tür bileşiklerin ilk örneği, hekza-substitüe benzen türevleridir [10].

Diskotik sıvı kristaller disk şeklindeki moleküllerin istiflenmesi ile oluşur ve bu tip mesogenlerde anisotropi; tek ve kısa bir eksenin pozisyonu ile sağlanır [10].

Diskotik mesogenlerde moleküller genellikle sert ve düz çekirdek ünitesi ile çekirdeği çevreleyen uygun sayıda esnek yan zincirlerden oluşur. Disk benzeri sert merkezi üniteler olarak genellikle aromatik halkalar tercih edilir [1].

Kalamitik mesogenlerde olduğu gibi sert diskotik çekirdeğin çapı ve yüksekliği ile esnek yan zincirlerin cinsi ve uzunluğu, molekülün fiziksel ve mesomorfik özelliklerinin oluşması ve kararlılığının sağlanması açısından belirleyicidir. [1], [10].

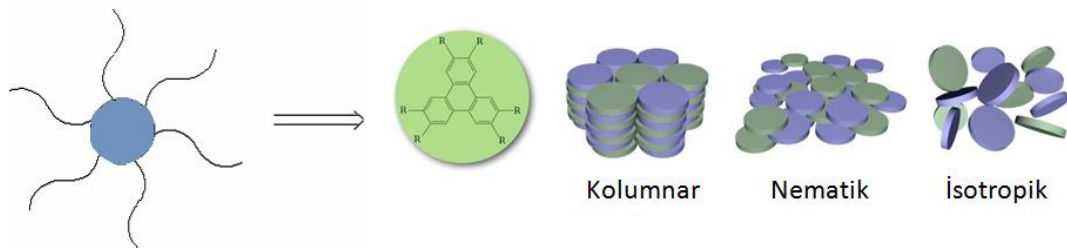
Diskotik sıvı kristal sistemlerin yaygın olarak bilinen iki temel mesofazı, **nematik** ve **kolumnar** fazlardır [1].

•Nematik Diskotik Faz (N_D):

Kalamitik mesogenlere benzer şekilde, disk benzeri moleküller de nematik faz özelliği gösterebilirler. Diskotik nematik faz (N_D) olarak adlandırılan bu mesofaz, kalamitik mesogenlerin sergilediği nematik fazla aynı optik özellikleri göstermesinin yanı sıra, benzer yönelimsel düzene sahiptir. Ancak diskotik nematik faz kalamitik nematik fazdan farklı olarak konumsal düzene sahip değildir. Diskotik fazlar içerisinde daha az düzenli ve daha fazla akışkan olan faz nematik diskotik fazdır [10].

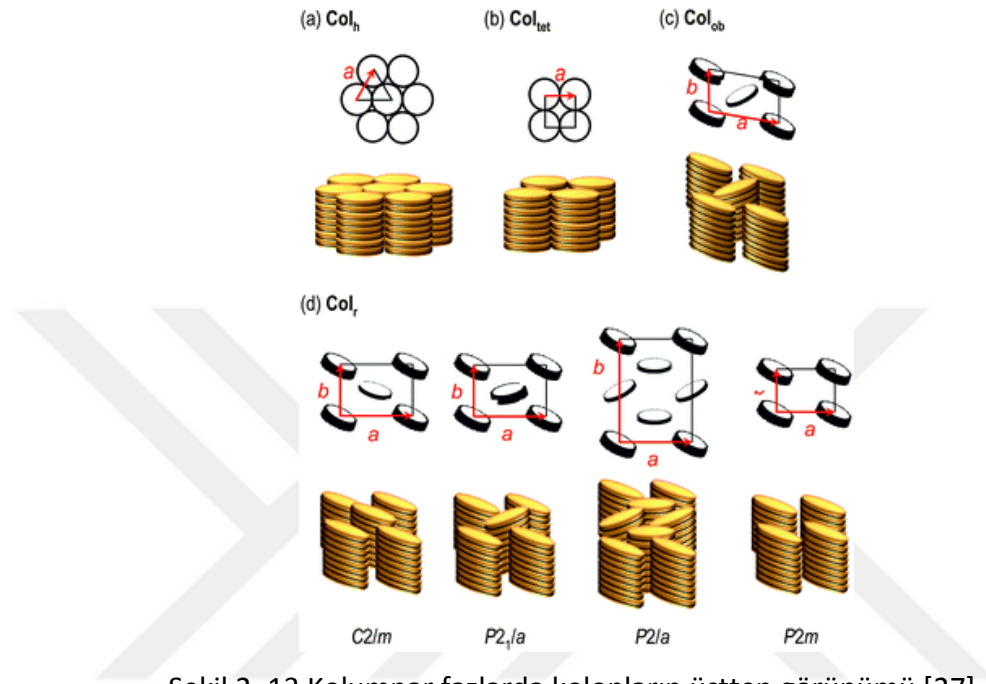
•Kolumnar Faz:

Disk şeklindeki moleküllerin birbirini üzerine dizilerek kolon şeklini aldığı mesofaza "**kolumnar faz**" denir. Bu kolonların farklı şekilde düzenlenmesi farklı geometrilerin meydana gelmesine neden olur. N_D faza göre daha düzenli, diğer kolumnar fazlara göre ise daha düzensizdir olan kolumnar nematik fazda (N_{Col}), moleküller kısa kolonlar oluşturacak biçimde istiflenirler ve bu kolonlar nematik bir düzenlenme gösterirler. N_D ve N_{Col} yapıları Şekil 2.12’de verilmiştir [10].



Şekil 2. 12 Diskotik Sıvı Kristal Moleküllerin Düzenlenmesi [26].

Kolumnar mesofaz, mesogenlerin düzenlenme yapılarına ve kolondaki istiflenme biçimlerine göre çeşitlendirilir. Bu çeşitliliğin nedeni; moleküllerin kolonun iki boyutlu örgüsüne farklı açılarla (hekzagonal-Col_h, rektangular-Col_r, tetragonal-Col_{tet} ve oblik-Col_{ob}) yerleşmesidir (bkz. Şekil 2.13). Kolumnar mesofazlar ayrıca, moleküllerin kolon içindeki düzenlenme yapılarına göre; düzenli ve düzensiz olarak sınıflandırılabilir [10].

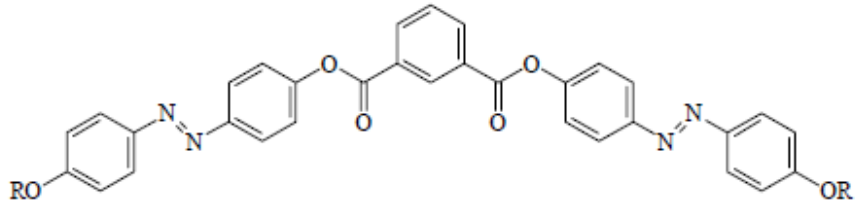


Şekil 2. 13 Kolumnar fazlarda kolonların üstten görünümü [27].

2.3.1.3 "Bent-Core" (Muz Şekli) Sıvı Kristaller

"Bent-core" ("banana-shaped" (muz şekilli)) sıvı kristaller; bükülmüş molekül geometrisine sahip termotropik sıvı kristallerdir. "Bent-core" sıvı kristaller; molekülde kiral merkez bulunmamasına rağmen, makroskopik polar düzenlenme, süper yapısal kiralite, ferroelektrik ve antiferroelektrik gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle, bilimsel çalışmalar ve teknolojik uygulamalar için büyük merak uyandıran bir konu haline gelmiştir. Böylece, termotropik sıvı kristallerin kullanım alanlarının sıvı kristal dünyasında gördüğü büyük ilgi, muz şekilli sıvı kristal moleküllerinin keşfiyle daha da artmıştır [28].

Bükülmüş geometrili materyaller ilk olarak Schröter ve Vorländer tarafından 1925 yılında keşfedilmiştir. Şekil 2.14'deki molekül, Vorländer'in, mesogenlerde bulunan merkezi ünitenin lineer özellik göstermemesine rağmen, moleküllerin sıvı kristal özellikte olabileceğini savunan tezini kanıtlar niteliktedir [29].

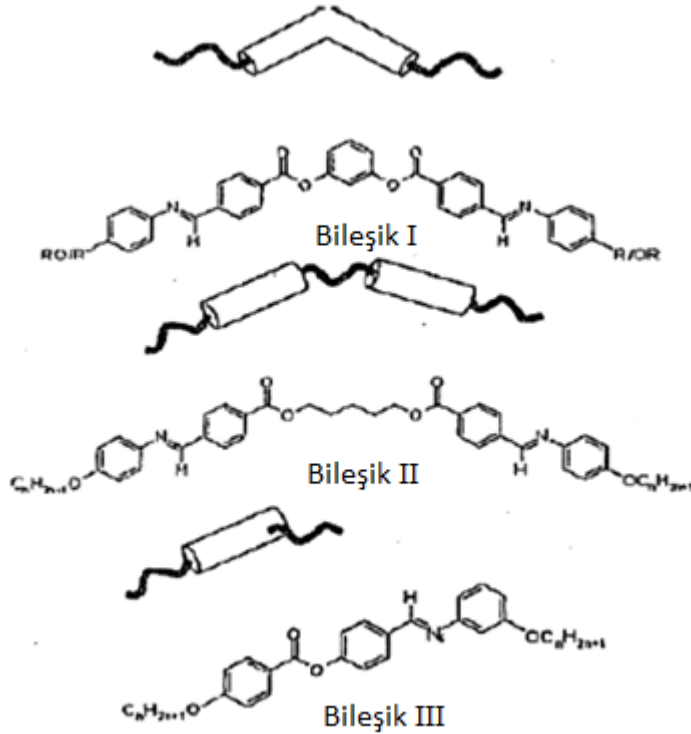


R = CH₃, C₂H₅

Şekil 2. 14 Vorländer tarafından sentezlenen ilk "bent-core" sıvı kristallerden birinin molekül yapısı [29].

Bükülmüş geometrili sıvı kristallerde mesogen yapısı;

- Molekölü oluşturan bükülmüş yapıda sert aromatik çekirdeğin kullanılması (Bileşik I),
- Mesogenik dimerler ile tek sayılı siklik olmayan esnek birimlerin birleştirilmesi (Bileşik II),
- Bir aromatik çekirdeğin meta pozisyonundan bağlı alkil zincirinin kullanılması (Bileşik III) ile üç farklı şekilde oluşturulabilir.



Şekil 2. 15 "Bent-core" sıvı kristallerde mesogen tipleri [30].

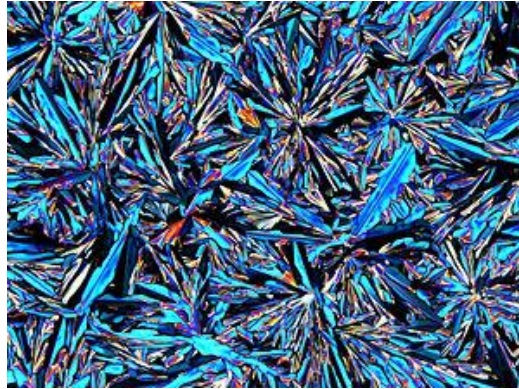
"Bent-Core" Bileşiklerde Sıvı Kristal Fazları

"Bent-core" mesogenler, tabakalı düzenlenerek "**smektik**" ve "**kolumnar**" yapıda mesofazlar sergilerler. Fakat "bent-core" mesofazları, klasik smektik ve kolumnar fazlardan farklıdır [28].

"Bent-core" bileşiklerinin polar smektik faz oluşturduklarının ve polarizasyonlarının elektrik alanda değişebildiğinin açıklanmasından sonra, bu bileşiklerin sentezi ve fiziksel karakterizasyonları için bir seri çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda; B_1 'den B_8 'e kadar olan ve "**B**" fazları olarak adlandırılan 8 mesofaz tanımlanmıştır [31].

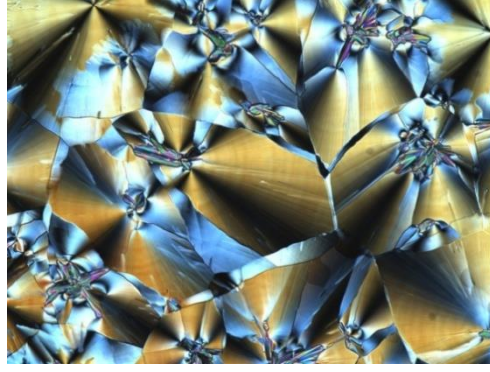
B fazları arasında; B_2 , B_5 ve B_7 mesofazlarında elektro optiksel özellikler saptanmıştır. Bu mesofazlarda; bükülmüş mesogen şekli nedeniyle, smektik tabakalar içinde polar bir düzenlenme oluşmaktadır. Molekülün uzun eksenlerinin eğimi ile beraber simetrinin kırılması, molekülü kiral ayrımlara götürmektedir. Bundan dolayı, B_2 , B_5 ve B_7 fazlarında mesogenler kiral olmamasına rağmen ferroelektrik ve antiferroelektrik davranışlar gözlenebilmektedir [32].

B_1 fazı; çiçeğe benzer mozaik tekstüre sahiptir (bkz. Şekil 2.16). X-ray çalışmaları, B_1 fazının kolumnar faz benzeri iki boyutlu yapıda olduğunu göstermiştir. Bu faz, B_2 fazından daha yüksek viskoziteye sahiptir [33].



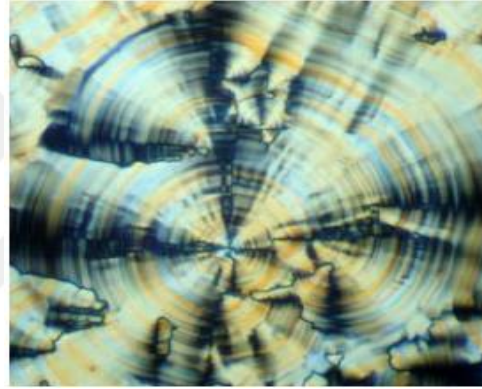
Şekil 2. 16 B_1 mesofazının tekstürü [34].

B_2 fazı; spesifik olmayan bir tekstüre sahiptir ve polar yapıda eğimli smektik faz göstermektedir. B_2 fazının; eğilmiş antiferroelektrik polar smektik faz ($SmCP_A$) faz, "synclinic (eğim yönü aynı)" ($SmC_S P_A$) ve "anticlinic (eğim yönü farklı)" ($SmC_A P_A$) alt fazları tanımlanmıştır [33].



Şekil 2. 17 B₂ mesofazının tekstürü [34].

B₃ fazı; kristal fazıdır ve düşük sıcaklıkta B₂ fazının altında bulunmuştur. Çoğu zaman B₂ ve B₄ fazları arasında ortaya çıkmaktadır. B₂ fazının hızlı soğutulmasıyla elde edilen tekstür, B₂ fazına benzemektedir (bkz. Şekil 2.18) [33].



Şekil 2. 18 B₃ mesofazının tekstürü [33].

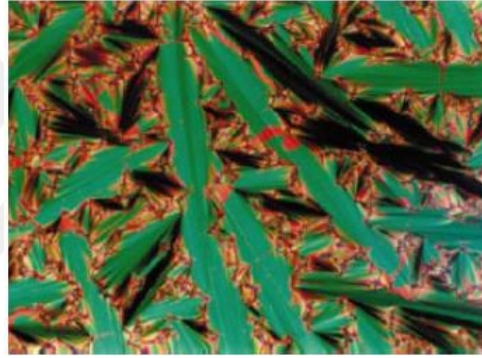
B₄ fazındaki moleküller; heliksel düzenlenmeye sahiptir ve en bilinen özelliği karakteristik mavi renge sahip olmalarıdır (bkz. Şekil 2.19). B₃ fazının soğutulmasıyla elde edilir. "Bent-core" sistemlerinde en düşük sıcaklıkta görülen fazdır [33].



Şekil 2. 19 B₄ mesofazının tekstürü [33].

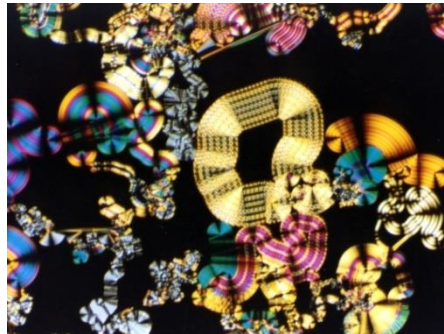
B₅ fazı; ilk olarak 2-Metilresorsinol türevinde görülmüş olup, daha sonraları 2-Metil ve 5-Floroorsorsinol'ün türevlerinde de gözlenmiştir. Bu bileşiklerde B₅ fazı, B₂ fazının altında ortaya çıkmaktadır. Bu fazın geçiş entalpisi küçük olup aynı zamanda geçişteki tekstürel değişimi azdır. B₂ fazında görüldüğü gibi bu fazda da elektrooptik özellikler saptanmıştır [33].

B₆ fazı; çok kısa terminal zincirlere sahip "bent-core" bileşiklerinde görülen ve tabaka aralıkları, "bent" molekül uzunluğunun yarısından küçük olan eğimli smektik fazdır. Terminal zincirin uzunluğunun artmasıyla homolog serilerde sırasıyla B₆ - B₂ - B₁ mesofazları gözlenir. Çubuksu moleküllerin SmA fazında gözleendiği gibi bu fazda da uzun yelpaze şekilli (long fan-shaped) tekstür çoğunlukla gözlenmektedir (bkz.Şekil 2.20) [33].



Şekil 2. 20 B₆ mesofazının tekstürü [33].

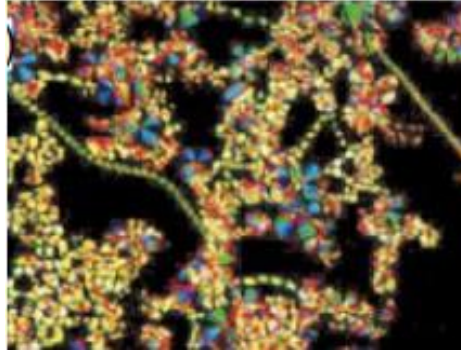
B₇ fazı; ilk olarak 2-Nitroresorsinol'den türemiş olan bir bileşikte ortaya çıkmıştır. Bütün mesofazlar içerisinde en etkileyici tekstüre sahip fazdır. En bilinen tekstürü, sarmal filament şeklinde olan tekstürüdür (bkz. Şekil 2.21).



Şekil 2. 21 B₇ mesofazının tekstürü [35].

B₈ fazı 2001'de Bedel ve grubu tarafından, terminal n-alkil karboksilat içeren ve isoftalik asitten üretilen birkaç "bent-core" bileşiklerinde gözlenmiştir. İsootropik fazdan

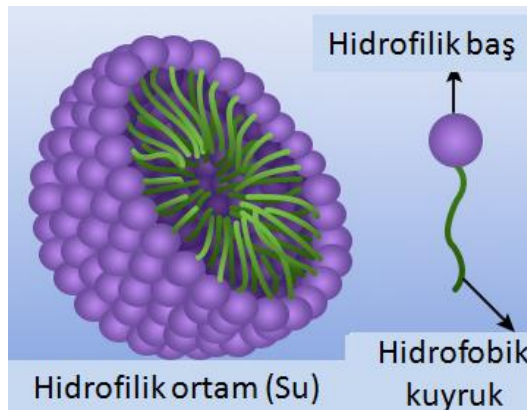
kademeli soğutma ile B_7 fazına dönüş olmaktadır. Soğutmaya devam edildiğinde yelpaze şekilli (fan-shaped) tekstür ortaya çıkar (bkz. Şekil 2.22). Antiferroelektrik davranış sergilemektedir [33].



Şekil 2. 22 B_8 mesofazının tekstürü [33].

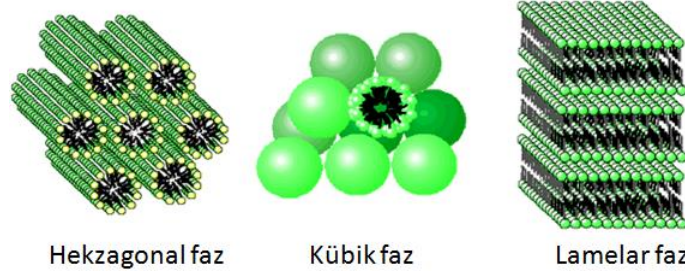
2.3.2 Liyotropik Sıvı Kristaller

Amfifilik (hidrofilik ve hidrofobik grupları bir arada bulunduran) maddelerin, belirli bir sıcaklık ve konsantrasyonda, uygun bir çözücü içerisinde çözünerek oluşturdukları iki bileşenli sistemlerdir ve bu sistemlerde düzenlenme çözücü tarafından sağlanır [36]. Uygun çözücü ortamı, sıcaklık ve konsantrasyon sağlanması halinde amfifilik maddelerin kuyrukları bir arada ve polar başları suya maruz kalacak biçimde spiral ve çubuksu düzen oluşturarak bir araya gelmesi sonucu oluşan yapıya **misel** denir (bkz. Şekil 2.23).



Şekil 2. 23 Liyotropik sıvı kristallerin su ortamında misel oluşturması [37].

Konsantrasyonun artmasıyla, misellerin *kübik*, *hekzagonal* ve *lamelar* yapılar oluşturacak şekilde düzenlenmesi sonucu "**micellar liyotropik mesofazlar**" meydana gelir [38] (bkz. Şekil 2.24).



Şekil 2. 24 Liyotropik mesofazlarda moleküler düzenlenme [39].

Liyotropik sıvı kristaller, bütün canlı sistemlerde olmak üzere doğada bol miktarda bulunurlar. Örneğin; deterjanların, sabunların ve yüzey gerilimini azaltan diğer kimyasalların sudaki çözeltileri liyotropik sıvı kristal özellik göstermektedir. Ayrıca hücre membranlarındaki fosfolipidler, kas dokusundaki fiber yapılar ve DNA liyotropik sıvı kristal özellik gösteren yaşayan sıvı kristallere örnek olarak verilebilir [2]. Bu tür bileşikler bir polar baş ve ona bağlı hidrokarbon kuyruktan oluşur. Genellikle, su gibi polar bir çözücü ile çözüldüklerinde, hidrofobik kuyruklar bir araya gelir ve hidrofilik kısmı çözücüye sunar. Oluşan yapı; sabun için "**misel**", fosfolipitler için "**visel**" olarak adlandırılır. Bu amfifilik moleküller hekzan gibi apolar bir çözücü ile muamele edildiğinde yine benzer bir durum oluşur; fakat burada polar baş kısım, apolar kuyruk ile bir araya gelerek çözücüyle temas eder. Bu şekilde oluşan fazlar "**ters faz**" olarak adlandırılır [1], [40].

Liyotropik sıvı kristaller deterjanlar, gıda endüstrisi, petrol çıkarma endüstrisi, tıp teknolojisi potansiyel uygulamalarında kullanılmaktadırlar [41].

KİRAL KALAMİTİK SIVI KRİSTALLER

3.1 Kiralite ve Sıvı Kristallerde Kiralitenin Önemi

Kiral sıvı kristal fazların oluşumu, genellikle sıvı kristal molekülün yan zincirinde, sert çekirdek kısmında veya iki çekirdek arasında asimetrik bir karbon atomu içeren kiral mesogenler tarafından gerçekleştirilir. Sıvı kristal düzenin beraber hareket etme özelliğinden dolayı; akiral mesofaz içindeki bu küçük kiral grup, tüm sistemin kiral davranış sergilemesine neden olur.

Sıvı kristallerde kiralite; geniş, karmaşık ve büyüleyici araştırma alanlarından biridir. Bunun sebebi; kiralitenin sıvı kristallere kendiliğinden düzenlenme özelliğinin yanı sıra elektriksel ve optiksel özelliklerinde de üstünlükler sağlaması ve bunun teknolojik uygulamalarda kullanılmasıdır. Özellikle son yıllarda sıvı kristal bileşiklerin; televizyon ve bilgisayar sistemlerinde yer alan bir CRT'den (Catod Ray Tube) büyüklük, ağırlık, incelik ve güç tüketimi açısından daha avantajlı olan sıvı kristal göstergelerde (Liquid Crystal Display, LCD) kullanımının yaygınlaşması, ayrıca hafıza sistemlerinin dizaynı, sensörler ve nano-yapılı malzemeler gibi farklı sistemlerde de kiralitenin kullanılması teknolojik açıdan üstünlükler sağlaması sebebiyle sıvı kristallerde kiralite merak uyandırıcı bir araştırma konusu haline gelmiştir [12], [42]. Kiralitenin bir sonucu olarak oluşan ferroelektrik ve antiferroelektrik özelliklerin elektro-optik uygulamalarda önem kazanması da, kiral sıvı kristal fazlarına olan ilgiyi, teorik beklentilerden teknik uygulamalara taşıyan diğer bir etmendir [43].

Moleküler kiralite, sıvı kristallerin birlikte hareket etme özelliğinin sonucu olarak bu makroskobik yapıların fiziksel özelliklerini büyük ölçüde etkilerler. Sıvı kristallerin pek

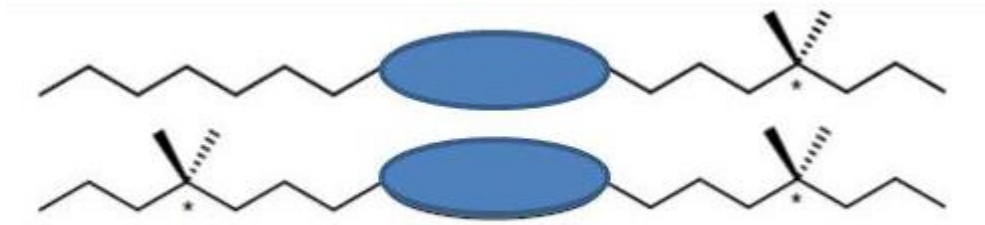
çok fiziksel özellikleri kiraliteye bağı olarak değişmektedir. Örneğin; bazı lineer ve lineer olmayan optik özellikler, ferro-, ferri-, antiferro- ve piezo-elektrik davranışın varlığı, elektroklinik etki ve hatta yeni fazların oluşması. Buna ek olarak, sıvı kristallerin optik özelliklerinin çoğunluğu, yapıdaki kiraliteye bağlıdır; kolesterik sıvı kristallerin termokromik etkisi, bükülmüş nematik sıvı kristal ekranlardaki polarizasyon düzleminin rotasyonu ve smektik sıvı kristallerin antiferroelektrik çevrilmesi kiraliteye bağı olarak değişen optik özellikler arasında sayılabilir [44].

3.2 Kiral Kalamitik Sıvı Kristallerde Kiral Merkezin Pozisyonu

Kiral sıvı kristal bileşiklerdeki kiral merkez, moleküler yapıda üç farklı şekilde bulunabilir:

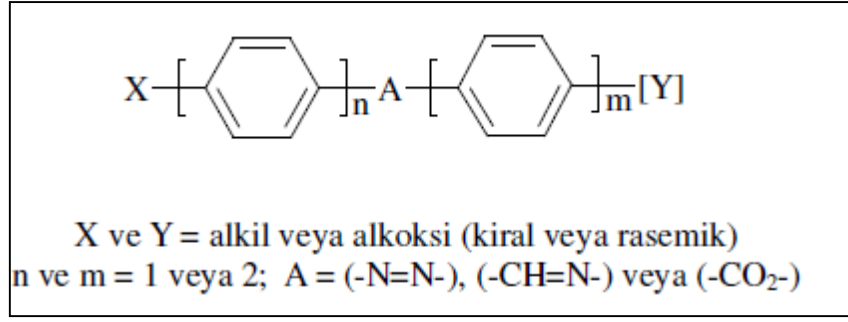
- Esnek yan zincirler üzerinde (bkz. Şekil 3.1).
- Sert çekirdek birimleri arasında (bkz. Şekil 3.5).
- Sert çekirdek üzerinde (bkz. Şekil 3.7).

• **Esnek yan zincirler üzerinde kiral merkez içeren sıvı kristaller**, genellikle kiral nematik faz göstermektedirler (bkz. Şekil 3.1). Diğer grup bileşiklere göre rahatlıkla ve hazır halde bulunan uygun başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler.

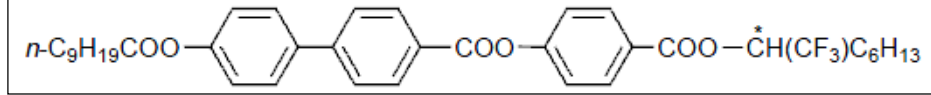


Şekil 3. 1 Esnek yan zincirler üzerinde kiral merkez [24].

Kiral merkezin yan zincirler üzerinde bulunduğu kalamitik molekül geometrisine sahip sıvı kristaller bileşikler; azobenzen türevleri, azometin bileşikler (Schiff bazları) ve fenil, bifenil esterleri olarak üç grup altında toplanabilir (bkz. Şekil 3.2) [24].

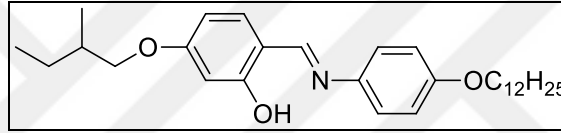


Şekil 3. 2 Kiral kalamitik molekül geometrisine sahip bileşiklerin genel yapısı [24].



Iso 121-120.3 SmA 107.0 Sm* C_A 56-55 Sm* I_A 28 K

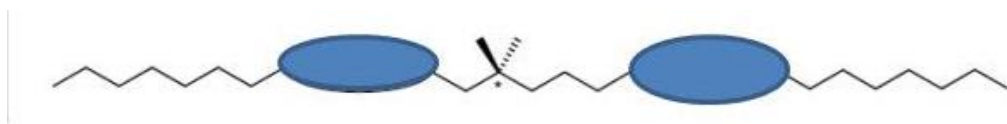
Şekil 3. 3 Yan zincir üzerinde kirale grup taşıyan kalamitik bileşiğin mesofaz geçiş sıcaklıkları [45].



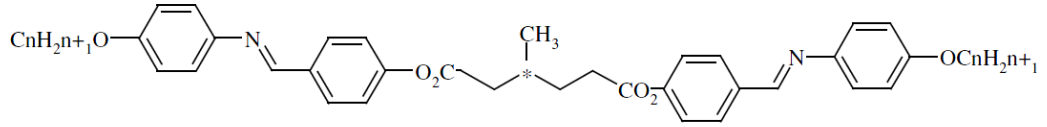
K 68.2 SmC* 94.4 Iso

Şekil 3. 4 Kiral yan zincire sahip salisilaldimin bileşiğinin mesofaz geçiş sıcaklıkları [46].

•**Kiral merkezin iki sıvı kristal çekirdek birimi arasında yer almasıyla**, yapı dimerleşmiş bir moleküle benzer (bkz. Şekil 3.5). Kiral merkezi taşıyan esnek zincir uzunluğunun değiştirilmesiyle sıvı kristal bileşiğin mesomorfik özelliklerinde değişiklik gözlenebilir. Ayrıca bu tip kirale sıvı kristal bileşiklerde, polarize olabilen sert çekirdek birimleri, apolar bir kısım tarafından ayrılmıştır. Bu nedenle, çekirdeklerin etkin konjugasyonu önlenir ve oluşabilecek herhangi bir sıvı kristal özelliği kararsız hale gelir. Bu grup kirale bileşiklerin, merkezlerinde farklı uzunluktaki esnek bağlantı grupları nedeniyle sterik olarak hareketleri sınırlı değildir bu nedenle sıvı kristal sistemlerinde rastgele düzenlenebilirler [24].



Şekil 3. 5 İki sert çekirdek ünitesi arasında kirale merkez [24].



$n = 2$: K 156.3 °C N^* 236.6 °C Iso

$n = 4$: K 154.6 °C SmI 158.5 °C $Sm2$ 169.3 °C N^* 210.9 °C Iso

$n = 6$: K 122.8 °C SmI 140.0 °C $Sm2$ 174.7 °C SmA^* 190.0 °C N^* 195.5 °C Iso

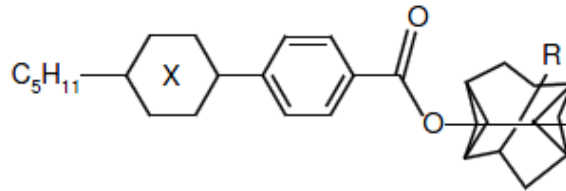
Şekil 3. 6 Merkezinde kiral gruba sahip bileşikler ve mesofaz geçiş sıcaklıkları [24].

•**Kiral merkezin sert çekirdek üzerinde bulunduğu yapılarda** (bkz. Şekil 3.7) kiralite, çekirdekteki kiral atomlarla ya da çekirdekten kaynaklanan büyük moleküler asimetri ile sağlanır. Kiral merkezin etrafındaki gruplar kiral sistemin kararlılığını artırabilir. Örneğin heliks adım uzunluğunun kısalması ya da kendiliğinden kiral dopant polarizasyonunun artışı şeklinde olabilir. Bu gruptaki materyallerin çoğu, kiral nematik faz gösterir fakat; pahallı ve kararsız materyaller olduklarından dolayı kullanım alanları sınırlıdır [24].



Şekil 3. 7 İki sert çekirdek ünitesi arasında kiral merkez [24].

Bu sınıfa giren bazı bileşiklere örnek olarak; twistanol türevleri (bkz. Şekil 2.8), sikloheksiliden etanonlar, kiral oksiranlar, kiral dioksinil türevleri, sübstitüe stilben oksidleri ve sikloheksanlar verilebilir.



X : Ph; R : C_3H_7 ; K 94.2 °C N^* 119.2 °C Iso

X : Ph; R : C_5H_{11} ; K 71.8 °C N^* 126.4 °C Iso

X : Ch; R : C_5H_{11} ; K 65.0 °C N^* 124.7 °C Iso

Şekil 3. 8 (R)-(+)-8-twistan türevlerinin mesomorfik davranışları [24].

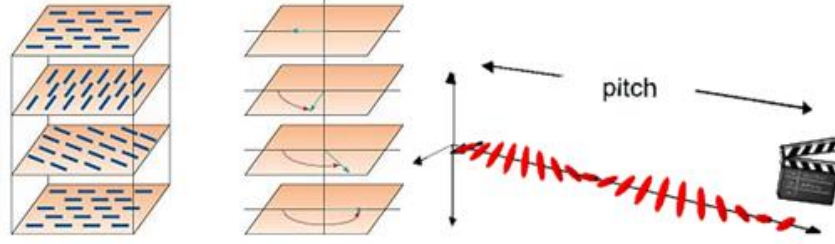
3.3 Kiral Kalamitik Sıvı Kristal Fazları

İki ya da daha fazla halka sisteminden oluşan sert bir çekirdek ve terminal pozisyonda alkil veya alkoksi zincirinin bulunduğu iki esnek yan zincirden meydana gelen kalamitik (çubuksu) moleküller, termotropik sıvı kristallerin en geniş sınıfıdır ve bu mesogenler sıvı kristal araştırmalarının büyük bir çoğunluğunu kapsamaktadır. Kalamitik moleküllerde yapıya küçük kiral bir grubun girmesiyle, kalamitik sıvı kristal fazları eşsiz özellikler kazanır. Kalamitik molekülde optikçe aktif bir grubun varlığı, birçok teknolojik uygulamalar için kullanım potansiyeline sahip kiral nematik (N^*) ve kiral simektik (Sm^*) gibi kiral mesofazların oluşumuna yol açar.

3.3.1 Kiral Nematik (Kolesterik) Faz

Kolesterik veya kiral nematik sıvı kristal fazı moleküllerin, moleküller arası etkileşimler sonucu birbirlerine belirli bir açıyla pozisyonlandıkları kiral merkez içeren nematik mesogenik bileşikler olarak tanımlanır. Bu şekilde, ince 2 boyutlu nematik benzeri tabakalı yapıda fazlar oluşur ve bu tabakalarda bulunan moleküller birbirlerine göre farklı yönlerde doğru yönelmişlerdir. Kolesterik mesofazların karakteristik özelliklerinden biri de heliksel (pitch) adıdır. Pitch adımı, direktörün helikte tam bir tur atarak eski haline gelmesi için gereken uzunluk olarak tanımlanabilir (bkz. Şekil 3.9). Heliksel yapının bir diğer özelliği ise, pitch adımına eşdeğer bir dalga boyunu seçici olarak yansıtabilmesidir. Pitch adımı adı geçen dalga boyuna eşit olduğunda görünür bölgede bir renk görülür. Bu renk görünümü aynı zamanda sıcaklık değişimine de bağlıdır; sıcaklık değiştikçe tabakaya ait direktörün yönü değişmekte, böylece pitch adım uzunluğu değişmekte ve bu da görünen rengin farklı olmasıyla sonuçlanmaktadır. Direktörün dönüş açısı moleküllerin sıcaklığı artırılarak, yani termal enerji verilerek değiştirilebilir olup, böylece pitch adımı kısaltılabilmektedir. Benzer şekilde, kiral nematik sıvı kristallerde moleküllerin sıcaklığının düşürülmesi ise pitch adımının uzamasıyla sonuçlanır. Böylece çevresinin sıcaklığını renklerle gösterebilen termometreler üretilebilmektedir. Yansıtılan ışının dalga boyu aynı zamanda kimyasal bileşimin değiştirilmesiyle de farklılaştırılabilir; çünkü kolesterik fazlar kiral moleküllerden ya da nematik moleküllere kiral dopant takviye edilmesiyle elde

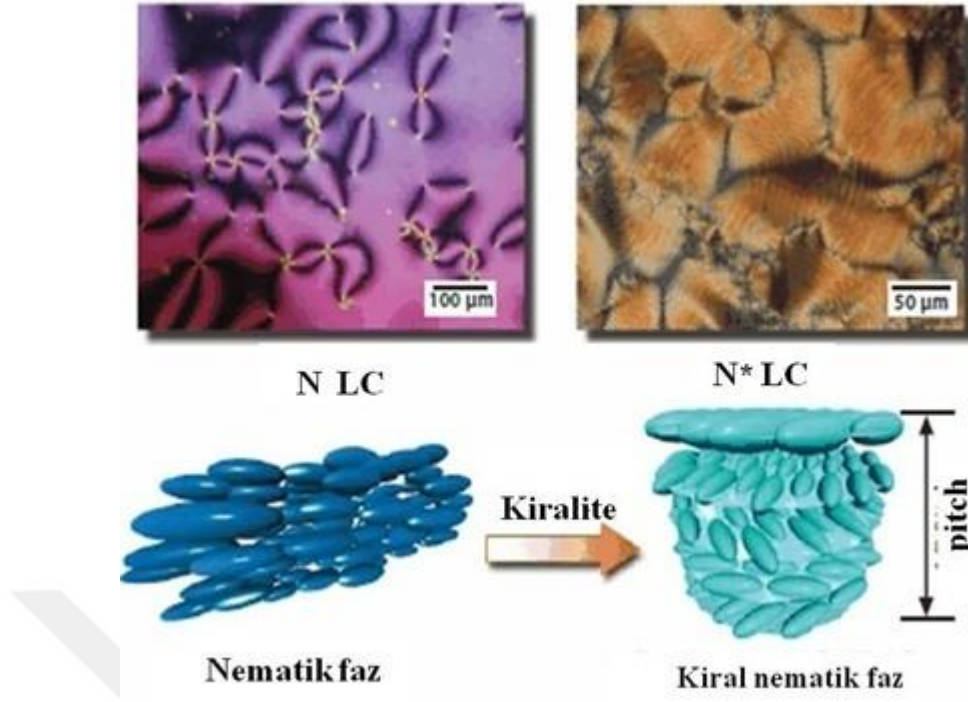
edilmektedir. Bu durumda, kiral dopantın konsantrasyonu kiraliteyi ve pitch adımını doğrudan etkilemektedir [47].



Şekil 3. 9 Kolesterolik mesogenlerin moleküler düzenlenmesi [48].

Kiral nematik fazlar için planar, parmak izi ve fokal konik olmak üzere üç yaygın tekstür bulunmaktadır. Bu moleküllerde yönelme sabit olmayıp, heliksel bir yapı oluşturacak şekilde sürekli değiştiğinden, heliksel eksen tekstür sınıflandırması için kullanılmaktadır. Heliksel eksen ışığın düşme düzlemine paralel ise, tekstür planar, dik ise parmak izi tekstürü olarak adlandırılmaktadır. Fokal konik tekstür ise paralellik görülmediğinde ortaya çıkmaktadır. Bu üç tekstür faza dışarıdan herhangi bir etki uygulandığında değiştirilebilmektedir [49].

Şekil 3.10'da Nematik faz ile kiral nematik fazda moleküler düzendeki farklılık ve teksürler karşılaştırılmıştır.

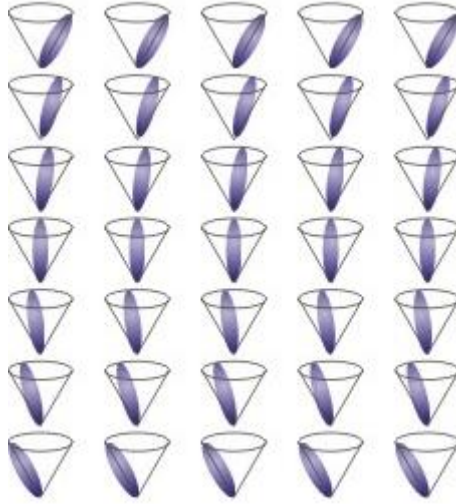


Şekil 3. 10 Nematik faz ile kiral nematik fazın moleküler düzenlerinin karşılaştırılması [50].

3.3.2 Kiral Smektik Faz

Smektik fazların da birçok farklı türde kiral formları (SmA^* , SmC^* , SmI^* ve SmF^*) mevcuttur. Bu kiral mesofazlar, bir kiral yapının ilavesi ya da fazlardan bir veya birkaçını sergileyen bir rasemik materyal ile elde edilebilir. Diğer kiral yapılarda olduğu gibi kiral smektik mesofazlarda da heliksel yapı gözlenir, fakat bu yapının sergilediği heliksel yapı kiral nematik fazın sergilediği yapıdan farklıdır. [10].

Eğimli kiral smektik fazlar arasında, en az moleküler düzenlenmeye ve en az viskoziteye sahip olan "**kiral smektik C fazı**" (SmC^*), tabakalı bir düzene sahiptir. SmC^* fazında, moleküllerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tabakalara göre belli bir eğim açısıyla dönmesi heliksel yapıyı (bkz. Şekil 3.11) oluşturur [1]. SmC^* fazının en büyük özelliği optikçe aktiflik göstermesinin yanı sıra, ferroelektrik ve anti-ferroelektrik özellikler sergilemesi ve ferroelektrik görüntü aletlerinde kullanılmasıdır [38].



Şekil 3. 11 Kiral simetrik mesogenin heliksel yapısı [51].

SmI^* ve SmF^* fazlarındaki düzen ve viskozite SmC^* fazından daha fazladır ve sıvı kristal özelliği için istenenden daha fazladır [1].

3.4 Kiralite ile İndüklenmiş Yeni Fazlar

Karakteristik olarak sadece kırık ayna simetrisine sahip olan moleküllerde görülen özel sıvı kristal fazları bulunmaktadır. Bunlar Blue fazlar (BP) ve Twist Grain Boundary fazları (TGB)'dir. Bu fazlar kiralite ve termodinamik özellikler arasındaki ilişkiden doğarlar. Kiralite moleküle heliksel yapı katarken, termodinamik özellikler ise düşük sıcaklıkta daha az simetriye sahip, daha düzenli yapılar sunarlar. Bu durumun bir sonucu olarak BP ve TGB fazları çok düşük mesofaz geçiş sıcaklığına sahiptir [52].

3.4.1 Blue Faz (BP)

Bir sıvı kristal molekülü kiral özellik gösterdiğinde, bu molekülün gösterdiği faz kiral nematik faz ya da heliksel faz olarak adlandırılır. Blue fazlar ise yüksek kiraliteye sahip termotropik sıvı kristallerin heliksel ve isotropik faz arasında dar bir sıcaklık aralığında gösterdiği fazların tümüdür [44].

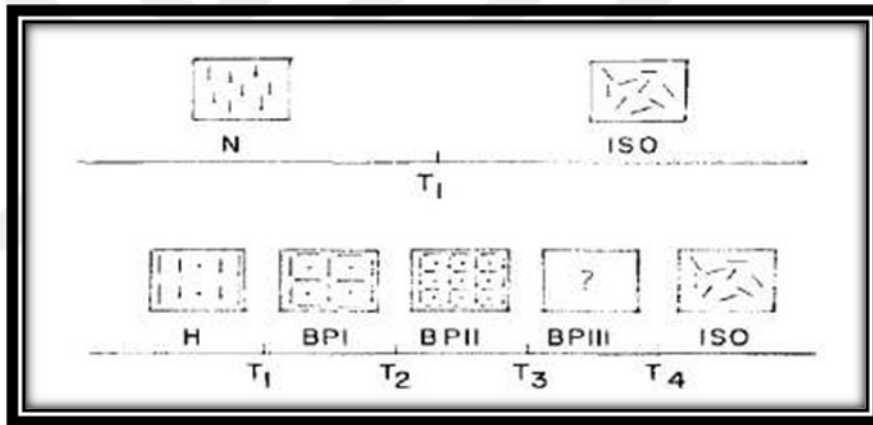
Blue fazın dar bir sıcaklık aralığında ortaya çıktığı Şekil 3.12'de görülmektedir.



Şekil 3. 12 Blue fazın ortaya çıktığı dar geçiş sıcaklığına bir örnek [44].

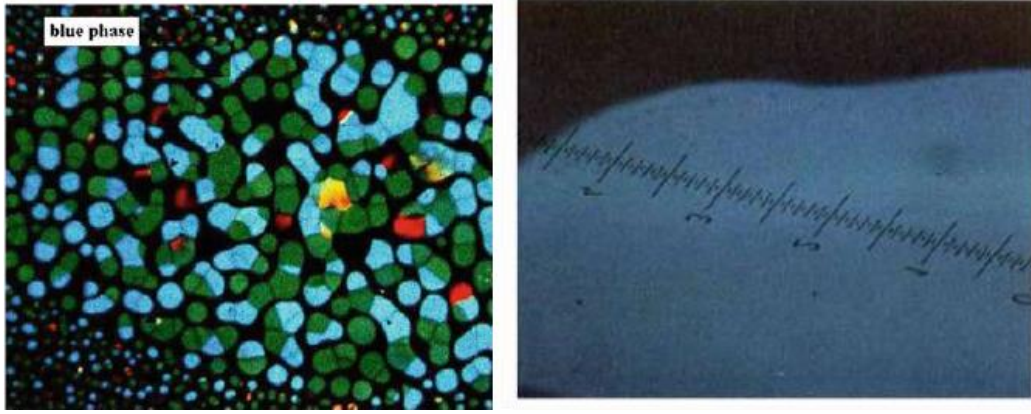
Blue fazlar ilk olarak 1888 yılında Reinitzer tarafından kolesterol benzoat molekülünün soğutulması esnasında kısa süreliğine dar bir sıcaklık aralığında görülüp kaybolan mavi renkli bir geçiş olarak keşfedilmiştir. Daha sonra 1975 yılında Armitage and Price tarafından blue fazlar sıvı kristallerin stabil, belirgin termodinamik fazları olarak kabul edilmiştir. Sonraki çalışmalar blue fazların mavi renkli ışığı yansıttığını göstermiştir. Bu nedenle fazlar blue faz olarak adlandırılır.

Akiral moleküller, rasemik karışımlar ya da zayıf kiral karışımlardan (bir enantiyomer diğerinden daha yüksek konsantrasyonda bulunmaktadır) oluşan sıvı kristaller nematik fazdan isotropik faza direkt olarak geçerler. Yüksek kiraliteye sahip sıvı kristaller ise; heliksel fazdan isotropik faza doğru ısıtıldıkça bir ya da daha fazla blue faz gösterirler. Artan sıcaklıkla beraber blue fazlar BPI, BPİI ve BPİII olarak adlandırılır (bkz. Şekil 3.13) [53].



Şekil 3. 13 Blue fazların mesofaz geçiş sıcaklık aralıkları [53].

BPI ve BPİI fazları kübik simetrik iken BPİII fazı isotropik faz ile aynı simetriye sahiptir. BPI ve BPİI fazları arasındaki fark ise; BPI fazının merkezi kübik, BPİI fazının ise basit kübik yapıda olmasıdır. BPİII fazı ise BPI ve BPİI fazından farklı olarak sisli bir yapıda görülmekte olup bu nedenle BPİII fazına "**sis fazı**" (fog phase) denmektedir [44] (bkz. Şekil 3.14).

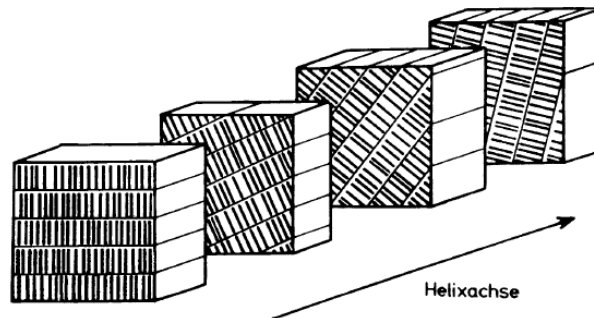


Şekil 3. 14 Sol: BPI fazı [54], Sağ: BPIII, sis fazı [53].

Blue fazlar heliksel ya da isotropik fazlara göre çok daha yüksek viskoziteye sahiptir. Sahip olduğu bu özelliklerden dolayı blue fazların kristal düzenlenmeleri sıvı kristallere katıların sahip olabileceği özellikleri katar.

3.4.2 Twist Grain Boundary (TGB) Fazı

Twist grain boundary (TGB) fazları genellikle kısa adımlı (pitch) kolesterik N^* faz ile simektik faz arasındaki (SmA ya da SmC^*) sıcaklık aralığında görülür. Bir başka deyişle $N^*/SmA/SmC^*$ üçlü noktasına yakın bir sıcaklık aralığında ortaya çıkar. [55]. Bu fazın en dikkat çeken özelliği, dairesel polarize ışığı seçici olarak yansıtabilmesidir [56], [57]. Bu özellik direktör alanının kolesterik faz ile benzer heliksel yapıya sahip olduğunu gösterir. Diğer bir yandan TGB fazlarının X-Ray çalışmaları bu yapıların simektik faza benzer tabakalı yapıya sahip olduğunu gösterir [58]. (bkz. Şekil 3.15). Sistemin kiral olması, TGB fazlarının ortaya çıkması için ön koşuldur. Kiral ve akiral bileşenlerden oluşan karışımlarda (kiral+rasemik) kiral bileşenin konsantrasyonu (ya da enantiyomerik fazlalık) TGB fazlarının görülebilmesi için kritik bir değeri aşmalıdır [59].



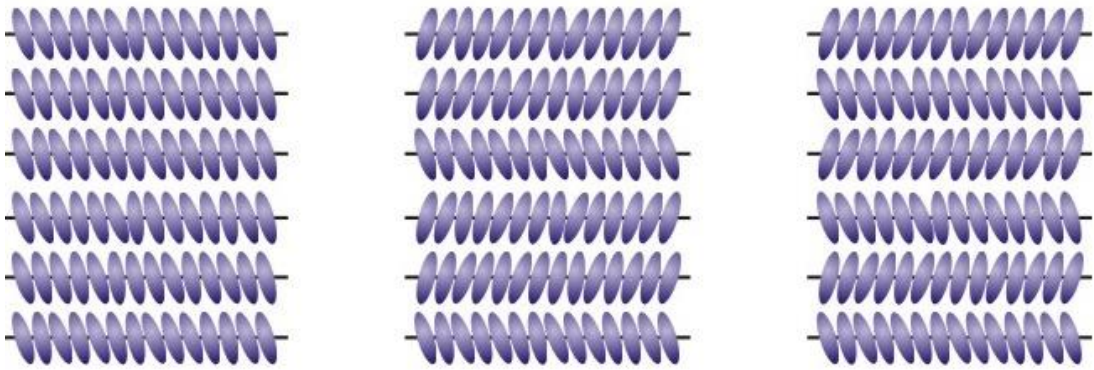
Şekil 3. 15 TGB fazının moleküler düzenlenmesi [44].

3.5 Sıvı Kristallerde Ferroelektriklik

Bazı kristaller dış elektrik alanın etkisi olmaksızın kendiliğinden polarizasyon olabilme özelliğine sahiptir. Eğer bu kendiliğinden polarizasyonun yönü, dış alan yönünün değişimine bağlı olarak değişiyorsa madde **ferroelektrik** özellik göstermektedir [29].

1975 yılında Meyer tarafından SmC^* fazında, kendi kendine dipol moment sergileyen iyonik kristallerdeki ferroelektrik etkiye benzeyen, moleküllerin eğimli istiflenmesinin bir sonucu olarak; kendi kendine polarizasyon olabilme özelliğinin ispatlanmasıyla ilk kez sıvı kristallerde ferroelektrik özellik keşfedilmiştir. SmC^* fazındaki kendiliğinden polarizasyonun yönü (bkz. Şekil 3.16), smektik tabakalara paralel, moleküllere dikey konumdadır [60], [61].

1989 yılında, bazı materyallerde, ferroelektrik sıvı kristal (FLC) fazından daha düşük sıcaklıklarda antiferroelektrik sıvı kristal (AFLC) fazı saptanmıştır. Ferroelektrik sıvı kristal fazda olduğu gibi, antiferroelektrik sıvı kristal fazda da, kendiliğinden polarizasyon ve kiralite mevcuttur. Antiferroelektrik sıvı kristal fazda, ferroelektrik sıvı kristal fazdan farklı olarak; birbirini takip eden katmanlardaki moleküllerin eğim yönü zıt doğrultudadır. Diğer bir farklılık ise; ferroelektrik sıvı kristallerde heliksel adım mesafesi 180° 'lik dönüşte belirlenirken, antiferroelektrik sıvı kristallerde 360° 'lik dönüşte belirlenmektedir [12].



Şekil 3. 16 Kiral smektik C^* fazının sergilediği ferroelektrik özellikler [51].

Endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanımından ötürü, sıvı kristallerde ferroelektriklik keşfedildiğinden bu yana merak uyandıran bir araştırma konusu haline gelmiştir. Ferroelektrik sıvı kristaller ilk olarak kiral moleküllerde (SmC^*) bulunduğu için son yıllarda oldukça fazla yeni kiral ferroelektrik sıvı kristal sentezlenmiştir. Tüm bu

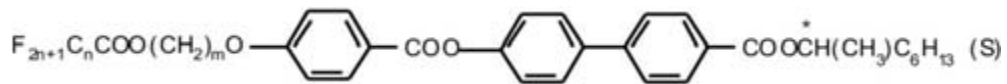
çalışmalara bakıldığında, sıvı kristal moleküllerin ferroelektrik özellikler sergilemesinin asıl sebebinin kiralitenin olduğuna inanılmıştır [29]. Ancak kiral olmayan mesogenlerin de bu özellikleri sergilemesi ferro- ve antiferroelektrik mesofaz belirlenmesinde polar düzenin öne çıktığının ispatıdır [62].

3.6 Kiral Terminal Zincirli Kalamitik Mesogenler

Sıvı kristallerde kiralite; materyale sağladığı elektriksel ve optiksel üstünlükler ile kendiliğinden düzenlenme özelliğinden dolayı teknolojik uygulamalar açısından oldukça dikkat çekici bir araştırma konusu olmuştur. Kalamitik sıvı kristallerde kiral yapı molekülün sert çekirdek, çekirdek birimleri arası ve esnek yan zincirler üzerinde olmak üzere üç farklı bölgesinde bulunabilir. Yapılan literatür çalışmaları gösteriyor ki; kiral birim genellikle esnek yan zincirler üzerinde bulunmakta ve kiralitenin materyale sağladığı ferroelektrik özellikler üzerinde durulmaktadır.

Antiferroelektrik sıvı kristaller (AFLC) elektrooptik özelliklerinden dolayı birçok ekran ve fotonik uygulamalar için umut verici materyaller olmasına karşın ne yazık ki AFLC ekran görüntüleri oldukça kötüdür. Bu nedenle Sm^*C_A fazındaki $45^\circ C$ 'lik eğim açısına sahip Ortokonik antiferroelektrik sıvı kristaller (OAFLCs) mükemmel optik özelliklerinden dolayı düzenli antiferroelektrik sıvı kristallere bir alternatif olarak önerilmiştir. Büyük ölçüde heliksel adım tarafından belirlenen yüzey stabilize yapılar (SSOAFLCs), OAFLC'leri ekran uygulamaları için oldukça çekici hale getirmiştir.

Daha önceki çalışmalarda, terminal zincirinde perfloroalkanoiloksi alkoksi birimi içeren üç halka esterlerinin kiral homolog serileri (bkz. Bileşik I) hazırlanmış ve bazı geniş sıcaklık aralıklarında ortokonik karışımlar (örneğin; W139B) formülize edilmiştir. Bununla birlikte, bu karışımlar oda sıcaklığında oldukça kısa ($1\ \mu m$ den daha az) heliksel dönüş (pitch) sergilemişlerdir. Bu durumda, yüzey stabilize yapılar sadece çok ince hücrelere hapsedilebilirse başarılabilecektir [63].



Bileşik I

$n=1-7$ ve $m=2-7$

Şekil 3. 17 Perfloroalkanoiloksi alkoksi birimi içeren üç halkalı kiral ester yapısı [63].

Spadlo ve arkadaşları tarafından kiral kalamitik sıvı kristaller üzerine yapılan çalışmada; florokarbon zincir içeren ve metilen ünitesine sahip $(CH_2)_m$ ($m=2-7$) yeni OAFLC bileşikler sentezlenmiştir (bkz. Bileşik II). Bu bileşikler ve karışımlar, oda sıcaklığında uzun bir heliks adımı (pitch) sergilerler.



$n = 3$, $X_1=H$, $X_2 = F$ veya $X_1 = F$, $X_2 = H$ veya $X_1=X_2 = F$ veya $X_1 = X_2 = H$.

Şekil 3. 18 Perfloroalkanoiloksi alkoksi birimi içeren üç halkalı halojen substitüeli kiral ester yapısı [63].

Metilen ünitesinin uzunluğu heliks adımının uzunluğunu ve sıcaklığa olan bağımlılığını da etkilemektedir. En büyük m değerine ulaşıldığında, heliks adımının sıcaklığa bağlı olmaktan çıktığı gözlenmiştir. Hatta en büyük m değerinde, heliks adımının azalmaya başladığı, en düşük m değerinde ise, arttığı görülmüştür.

$F_{2n+1}C_nCH_2O-$ grubu ve metilen ünitesinin uzunluğu (yani m indisinin değeri) bütün fazların sıcaklık aralığını ve yapıların kararlılığını güçlü bir şekilde etkilemektedir. İncelenen bütün bileşikler geniş bir sıcaklık aralığında kiral antiklinik Sm^*C_A fazı göstermiştir.

Kalamitik molekül geometrisine sahip Bileşik II'de benzen halkasındaki fluoro substitüentler gözlenen faz türünü değiştirmemekte, fakat termal kararlılığı etkilemekte ve heliksel adımın sıcaklığa bağımlılığını belirlemektedir.

W240 dışındaki florlanmış alkoksialkoks terminal zincir karışımlarının hepsi AFLC'dir. Yeni karışım olan W242 en iyi dinamik ve statik sonuçları göstermiş OAFLC karışımıdır. Aynı zamanda daha önce sentezlenmiş W193B OAFLC karışımına kıyasla daha iyi elektrooptik özellikler sergilemektedir.

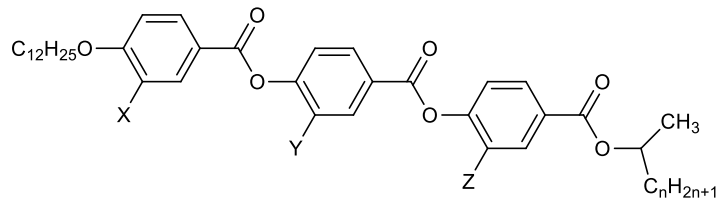
Çizelge 3.1'de OAFLC'lerin mesogenik özellikleri görülmektedir.

Çizelge 3. 1 OAFLC'lerin mesogenik özellikleri

Karışım	K	Sm* _{CA}	SmC*	SmA	I
W238	• 17.9	• 85.3	• 104.5	-	•
W239	• 28.78	• 90.7	• 110.6	• 114.3	•
W240	• 17.30	• 105.1	• 105.5	• 108.3	•
W241	• 15.88	• 103.2	• 103.3	• 107.1	•
W242	• -5.34	• 94.5	• 97.6	• 97.6	•
W243	• 27.6	• 119.8	• 122.3	• 123.5	•

Tekrar eden benziloksikarbonil mesogenik çekirdekleri içeren materyallerde, mesogenik çekirdek olarak bifenil-fenil üniteleri içeren materyallere göre, sinklinik (synclitic) ara tabaka etkileşimleri daha güçlüdür, bu fark da sinklinik fazın daha dar bir aralıkta görülmesinden ve antiklinik fazın homolog serilerde daha düşük bir frekansla ortaya çıkmasından kaynaklanmaktadır.

Ewa Dzik ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [64], benziloksikarbonil üniteleri içeren farklı mesogenik çekirdeklere sahip homolog serilerin sentezi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Çalışılan bileşiklerde ya kiral terminal zincirlerde farklılık vardır, ya da bu terminal zincirlere farklı substitüentler; halojen atomları veya NO₂ grupları bağlanmıştır (bkz. Şekil 3.19 - Şekil 3.20).

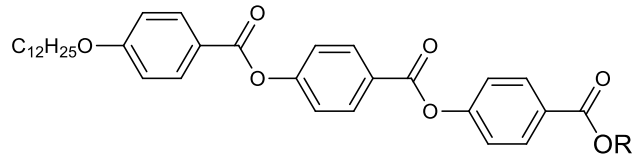


Şekil 3. 19 Benziloksikarbonil türevi kiral kalamitik mesogenin homolog serilerinin yapısı [64].

Çizelge 3.2 Benziloksikarbonil türevi kiral kalamitik mesogenin homolog serilerinin faz geçiş sıcaklıkları verilmektedir.

Çizelge 3. 2 Benziloksikarbonil türevi kiral kalamitik mesogenin homolog serilerinin faz geçiş sıcaklıkları [64].

n	X	Y	Z	m.p	Sm* _{CA}	Sm* _{C_{fil}}	SmC*	SmA	I
2	H	H	H	74.0			• 118.2	• 153.0	•
3	H	H	H	69.6	• 96.4		• 116.5	• 140.7	•
5	H	H	H	68.2			• 113.4	• 128.4	•
6	H	H	H	69.4	• 92.2	• 98.9	• 117.6	• 130.5	•
6	F	H	H	77.5	• 97.5		• 114.9	• 123.1	•
6	Cl	H	H	70.7			• 90.0	• 103.7	•
6	H	Cl	H	<40				• 74.0	•
6	H	H	Cl	50.6			• 65.4	• 85.8	•
6	H	NO ₂	H	43.1			• 72.3	• 76.5	•



Şekil 3. 20 Benziloksikarbonil türevi kiral kalamitik mesogenin yapısı [64].

Çizelge 3.3’de Benziloksikarbonil üniteleri içeren kalamitik mesogenlerin kiral terminal zincirindeki değişikliklerin faz geçiş sıcaklıkları üzerine olan etkisi görülmektedir.

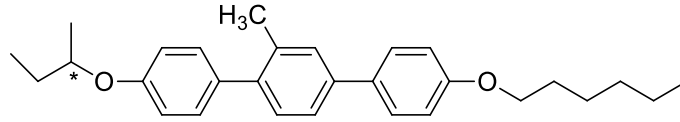
Çizelge 3. 3 Benziloksikarbonil türevi kiral kalamitik bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları [64].

R	Faz Geçişleri
-CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	<i>K</i> 70.6 <i>SmC</i> [*] 107.4 <i>SmA</i> 138.7 <i>Iso</i>
PhCOOCH(CH ₃)C ₆ H ₁₃	<i>K</i> 120.4 <i>SmC</i> [*] 200.6 <i>SmA</i> 227.4 <i>Iso</i>
Bornyl	<i>K</i> 133.8 <i>SmC</i> [*] 125.1 <i>SmA</i> 140.9 <i>TGBA</i> [*] 141.7 <i>N</i> [*] 146.1 <i>BP</i> 146.7 <i>BP</i> 147.2 <i>Iso</i>
Menthyl	<i>K</i> 114.7 [<i>SmA</i> 90.1] <i>Iso</i>
Fenchyl	<i>K</i> 123.3 <i>Iso</i>

Çalışma sonunda tekrar eden benziloksi üniteleri içeren bileşiklerin mesogenik çekirdeklerine 2-metil alkil zinciri bağlanmasıyla, bileşiklerde sinklinik ve antiklinik mesofazlar gözlemlendiği rapor edilmiştir.

Sonuç olarak; genellikle daha dar *SmC*^{*} faz aralığı gösteren materyallerde, *SmC*^{*} ve *Sm*^{*}*C*_A fazları arasında gözlenen *Sm*^{*}*C*_{Fil} fazı, bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin sadece en uzun kiral alkil zincirleri içerenlerinde, *SmC*^{*} fazın geniş aralığında gözlenmiştir.

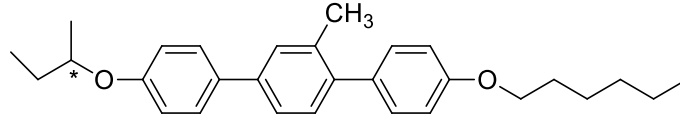
Anhua Liu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [65], (1)-S-1/(1)-S-2 and (2)-R-1/(2)-R-2 olmak üzere iki yeni kiral sıvı kristalin sentezi gerçekleştirilmiştir (bkz. Şekil 3.21, 3.22). Terfenil çekirdek üzerindeki metil grubunun pozisyonu bileşiklerin mesomorfik özelliklerinde iki değişik açıdan dikkate değer farklılıklara yol açmıştır. Bu farklılıklardan ilki mesogenik özellikler üzerinedir. (1)-S-2 ve (2)-R-2 bileşikleri sadece monotropik *N*^{*} fazı sergilemesine karşın; (1)-S-1 and (2)-R-1 bileşikleri enantiyotropik *N*^{*} ve monotropik *TGBC*^{*} fazı göstermektedir. Bir diğer farklılık ise; bu iki molekül çiftinin kiral nematik fazda ters yatkinlık göstermesi ve *N*^{*} fazdan *TGBC*^{*} fazına geçişte (1)-S-1 and (2)-R-1 bileşiklerinin heliksel olmayan bir dönüş sergilemeye olan yatkinlığıdır.



(+)-S-1 : (+)-2-[4'-(S)-sec-butoksifenil]-5-(4'-hekziloksifenil)toluen

(-)-R-1 : (-)-2-[4'-(R)-sec-butoksifenil]-5-(4'-hekziloksifenil)toluen

Şekil 3. 21 (+)-S-1 ve (-)-R-1 bileşiklerinin molekül yapısı [65].



(+)-S-2 : (+)-2-(4'-hekziloksifenil)-5-[4'-(S)-sec-butoksifenil]toluen

(-)-R-2 : (-)-2-(4'-hekziloksifenil)-5-[4'-(R)-sec-butoksifenil]toluen

Şekil 3. 22 (+)-S-2 ve (-)-R-2 bileşiklerinin molekül yapısı [65].

Çizelge 3.4'te (1)-S-1, (1)-(R)-1, (2)-R-2 ve (2)-S-2 bileşiklerinin faz geçiş sıcaklıkları verilmiştir.

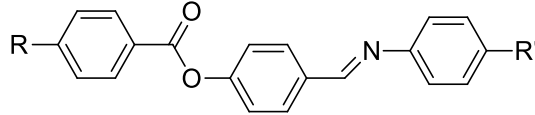
Çizelge 3. 4 Dört sıvı kristal bileşiğe ait faz geçiş sıcaklıkları [65].

Bileşik	Isıtma	Soğutma
(+)-S-1	<i>K 64.5 N* 76.5 Iso</i>	<i>Iso 76.6 N* 35.0 TGBC*</i> -6.1 K
(-)-R-1	<i>K 64.0 N* 77.2 Iso</i>	<i>Iso 76.6 N* 35.7 TGBC*</i> -4.0 K
(+)-S-2	<i>K 67.8 Iso</i>	<i>Iso 65.7 N* 47.4 K</i>
(-)-R-2	<i>K 68.0 Iso</i>	<i>Iso 66.9 N* 46.3 K</i>

Bu çalışma sadece kiral sıvı kristallerin heliksel yapısıyla molekül yapıları arasındaki ilişkiyi anlamamıza yardımcı olmakla kalmayıp, aynı zamanda supramoleküler sistemlerdeki kiraliteyi anlamızı kolaylaştırıcı bir yol da sunmaktadır.

B. N. Veerabhadraswamy ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise [66]; beş çift enantiyomerden oluşan on adet yeni kiral kalamitik bileşik sentezlenmiş, polimorfizm ve optik özellikleri incelenmiştir. Her bir enantiyomer çiftinin bir ucunda (R)-2-oktiloksi ve (S)-2-oktiloksi zinciri ile diğer bir ucunda substitüe n-alkoksi zinciri

bulunmaktadır (bkz. Şekil 3.23). Yapılan termal araştırmalar beş çift enantiyomerin mesomorfik özelliklerinin aynı olduğunu göstermiştir. Bu durumda; n-alkoksi zincir uzunluklarının gözlenen sıvı kristal faz serileri (örneğin; BP-I/II–N*–SmC*–SmX) üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Ancak, geçiş sıcaklıkları ve dolayısıyla N* ve SmC* mesofazlarının termal genişliği bu çeşitliliğe bağlıdır (bkz. Çizelge 3.5).



R' =(S)-Oktiloksi	R' =(R)-Oktiloksi
SB(S)-8: R=OC ₈ H ₁₇ (86%)	SB(R)-8: R=OC ₈ H ₁₇ (83%)
SB(S)-9: R=OC ₉ H ₁₉ (82%)	SB(R)-9: R=OC ₉ H ₁₉ (82%)
SB(S)-10: R=OC ₁₀ H ₂₁ (82%)	SB(R)-10: R=OC ₁₀ H ₂₁ (84%)
SB(S)-11: R=OC ₁₁ H ₂₃ (85%)	SB(R)-11: R=OC ₁₁ H ₂₃ (86%)
SB(S)-12: R=OC ₁₂ H ₂₅ (84%)	SB(R)-12: R=OC ₁₂ H ₂₅ (85%)

Şekil 3. 23 Sıvı kristal bileşiklerin kimyasal yapıları ve faz davranışları [66].

Çizelge 3.5’de SB(S)-n ve SB(R)-n serilerinin faz geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri verilmiştir.

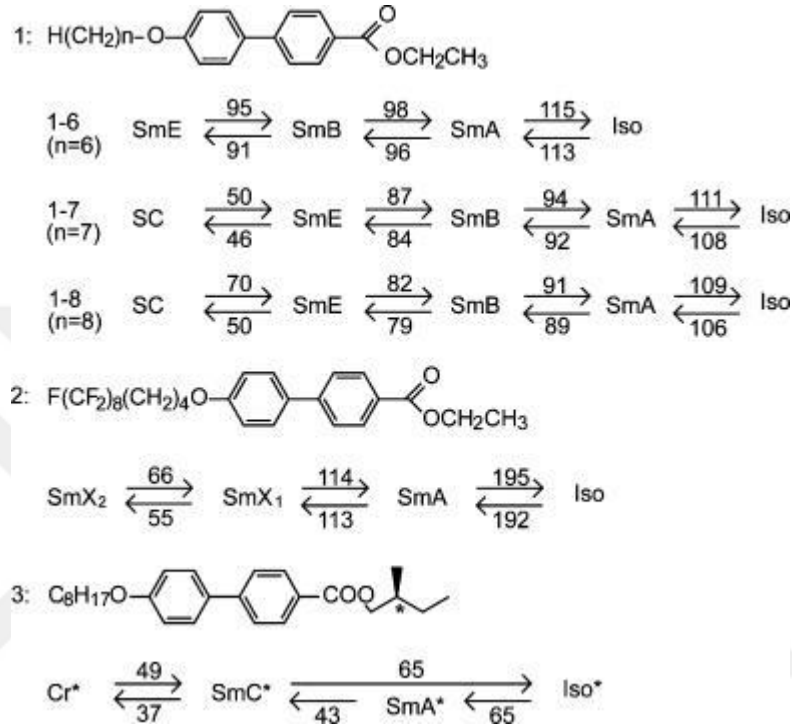
Çizelge 3. 5 SB(S) ve SB(R) bileşik serilerinin faz geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri [66].

Bileşikler	Cr	Isıtma Soğutma	SmX	Isıtma Soğutma	SmC*	Isıtma Soğutma	N*	Isıtma Soğutma	BP	Isıtma Soğutma	I
SB(S)-8	•	84.5 53.6	(•)	- 59.5	•	122.2 121.3	•	147.9 147.1	•	- 147.6	•
SB(R)-8	•	87.2 59.4	(•)	- 59.4	•	122.3 121.4	•	148.0 147.0	•	- 147.3	•
SB(S)-9	•	86.1 59.4	(•)	- 58.6	•	124.8 123.7	•	144.2 143.2	•	- 143.7	•
SB(R)-9	•	85.9 55.8	(•)	- 58.7	•	124.6 123.8	•	143.9 143.1	•	- 143.4	•
SB(S)-10	•	78.0 31.7	(•)	- 64.8	•	127.9 126.9	•	142.8 141.8	•	- 142.2	•
SB(R)-10	•	76.4 31.0	(•)	- 64.9	•	127.6 126.8	•	142.5 141.7	•	- 142.0	•
SB(S)-11	•	66.8 24.7	(•)	- 60.2	•	128.1 127.1	•	139.0 138.0	•	- 138.3	•
SB(R)-11	•	68.5 25.3	(•)	- 60.0	•	128.4 127.3	•	139.3 138.2	•	- 138.6	•
SB(S)-12	•	63.8 -	(•)	- 62.6	•	130.0 128.9	•	138.2 137.1	•	- 137.6	•
SB(R)-12	•	63.7 -	(•)	- 62.9	•	130.1 129.1	•	138.3 137.4	•	- 137.8	•

Beklenildiği gibi, mesogenler karşıt yatınlıklı makroskopik helisler gösterdiğinde SmC* faz sıcaklık aralığı da genişlemektedir. Ölçümler göstermektedir ki, bir enantiyomerin N* ve SmC* fazlarının helis yapıları birbirlerine göre ters kalmaktadır. Bu sonuç bu zamana kadar elde edilmiş sonuçlar arasında bize N* fazdan SmC* faza geçiş esnasında heliks yapısının sağdan sola geçtiğini gösteren ilk sonuçtur.

H.S Jeong ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada [67], en basit kalamitik mesogenlerin bile, fenilen ester ünitesi içermesi durumunda moleküllerin spontane kiralite indüksiyonuna sahip olarak, optikçe aktif iki farklı form oluşturmaya neden

olduğunu göstermektedir. Bu mesogenlerin ester bağlarındaki moleküler dönüş, aksiyal kiralitenin ortaya çıkmasını sağlayan asıl sebeptir. Daha önce yapılmış mesogenlerin aksine, bu çalışmada kullanılan akiral 4,4'-bifenilkarboksilat ester ne banana yapılı ne de kiral dopandır. Bunun aksine, indüklenmiş kiralite gösteren esterler düşük molekül ağırlıklı smektik (Sm) sıvı kristal oluşturan yapılardır.



Şekil 3. 24 Sıvı kristal bileşiklerin kimyasal yapıları ve faz davranışları [67].

Bu çalışmadan anlaşıldığı üzere, kalamitik akiral sıvı kristaller homeotropik hizalı, yüksek düzenli smektik sıvı kristal fazlarında spontane enantiyomer oluşumuna ve derasemizasyona uğrayabilirler. Sonuçlara bakılarak söylenebilir ki; kiral segregasyon sadece akiral bent-core mesogenlere ait bir özellik olmaktan çıkıp, ester bağı içeren akiral kalamitik sıvı kristallerde de görülebilmektedir.

BÖLÜM 4

MATERYAL

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

Çizelge 4. 1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları.

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Aseton	Teknik	-
Benzilklorür	Merck	8.01809
4-Bromofenol	Alfa Aesar	A14873
1-Bromodekan	ABCR	AB108652
1-Bromododekan	ABCR	AB114483
1-Bromooktan	ABCR	AB114276
<i>ter</i> -Butanol	Merck	822264
Butanon	Teknik	-

Çizelge 4. 1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları (devamı).

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Dietileter	Teknik	-
Diklorometan	Teknik	-
1,2-Dimetoksietan	Merck	800856
N,N'-Disikloheksilkarbodiimid (DCC)	Merck	802954
4-Dimetilaminopiridin (DMAP)	Merck	820499
Etil alkol	Teknik	-
Etil asetat	Teknik	-
Etil 4-Hidroksibenzoat	Merck	100887
n-Hekzan	Teknik	-
Hidrobromik asit	Merck	10034
Hidroklorik asit	Teknik	-
4-Hidroksibenzaldehit	Merck	804536
Kloroform	Teknik	-
Magnezyum sülfat	Merck	106067
Metanol	Teknik	-
Palladyum karbon (%10)	Alfa-Aesar	A12012
Potasyum karbonat	Merck	104924
Resorsinol	Teknik	-
Seasand extra pure	Merck	107711

Çizelge 4. 1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları (devamı).

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Silicajel 60 F254 TLC	Merck	M105554
(S)-(-)- β -Sitronellol	Aldrich	W509205
Sodyumbikarbonat	Teknik	-
Sodyumdihidrojenfosfat monohidrat	Merck	106346
Sodyum hidroksit	Merck	106498
Sodyum klorit	Fluka	71390
Sodyum klorür	Teknik	-
Sodyum sülfat	Acros Organics	196640010
Sülfürik asit	Merck	100713
Tetrahidrafuran (THF)	Riedel de H��en	33709
Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat	Sigma-Aldrich	155837

4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Sentezlenen tüm bileşiklerin NMR analizleri, DSC  l  mleri ve polarizasyon mikroskobu ile yapılan  alı malar Yıldız Teknik  niversitesi'nde gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları aşağıda verilen analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır:

4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR):

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, kloroform-D (CDCl_3) içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile, Bruker Avance III 500 (Yıldız Teknik  niversitesi) spektrometreleri kullanılarak alınmıştır.

4.2.2 Polarizasyon Mikroskobu (PM):

Sentezlenen yeni mesogenlerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda "Leitz Laborlux 12 Pol" polarizasyon mikroskobu, "Leica DFC295" dijital kamera ve "Linkam TMS93" sıcaklık kontrollü "Linkam TMS 600" ve "Mettler Toledo FP82HT" ısıtma plakaları kullanılarak incelenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri "Perkin-Elmer DSC-7" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin⁻¹) elde edilmiştir.

4.2.3 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC):

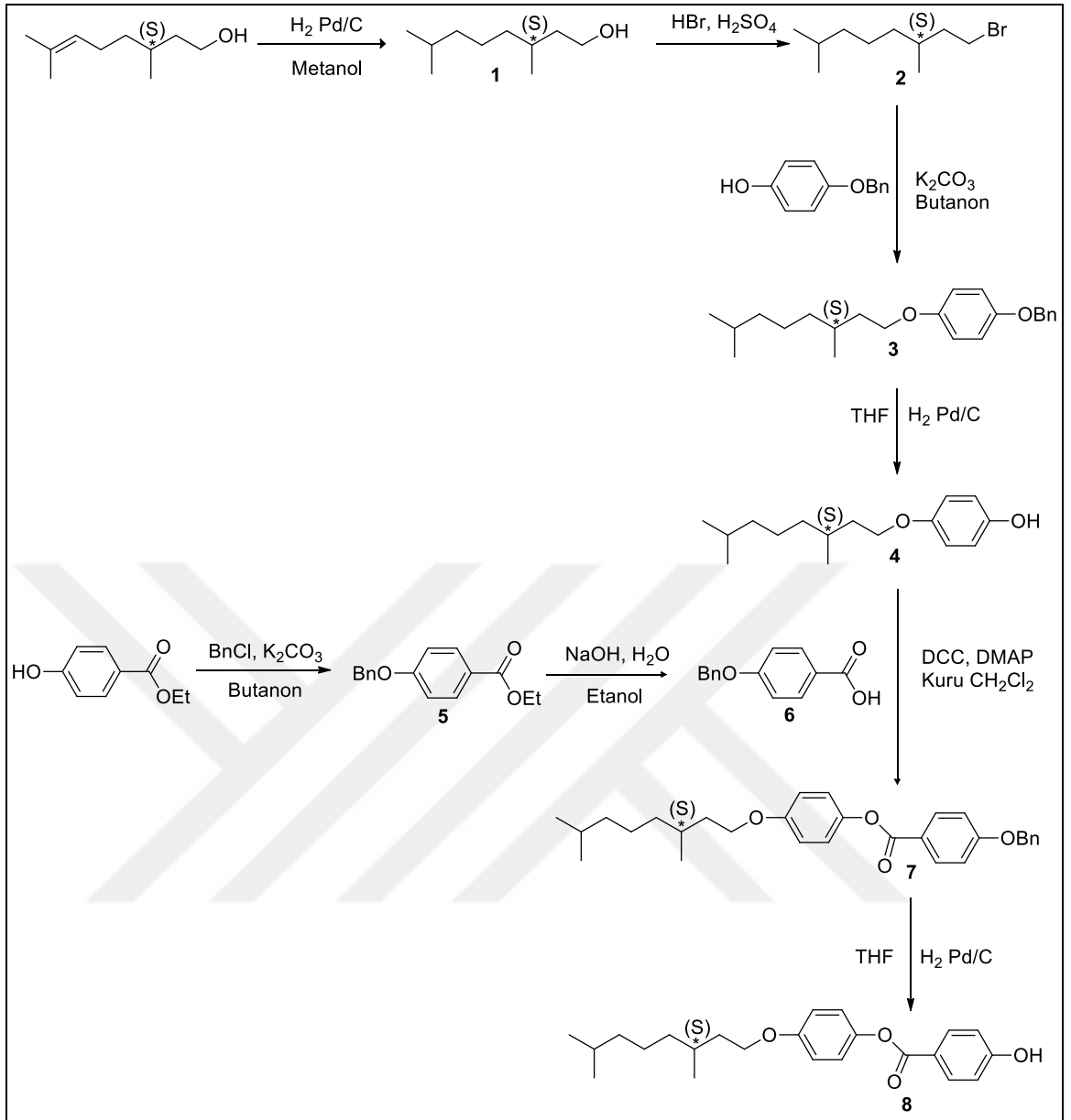
Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri "Perkin-Elmer DSC-7" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin⁻¹) elde edilmiştir.

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

5.1.1 Kiral Kalamitik Fenol ve Başlangıç Maddelerinin Sentezi

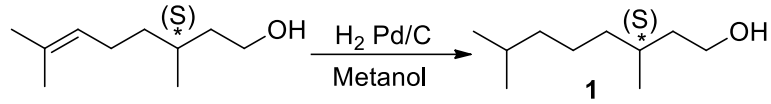
Kiral kalamitik sıvı kristal moleküllerinin sentezi için gerekli olan fenol türevinin eldesi, Şekil 5.1’de verilen sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kiral kalamitik Bileşik **8** ve ara ürünlerin yapısı (**1-7**) spektroskopik yöntemler yöntemler (^1H NMR ve ^{13}C NMR) ile karakterize edilmiştir.



Şekil 5. 1 Kiral Bileşik **8**'in sentez şeması.

5.1.1.1 (S)-3,7-Dimetiloktanol (1) (C₁₀H₂₂O; 158.29 g/mol) [68], [69]:



Reaktifler:

80 mmol (S)-(-)- β -sitronellol

Pd/C katalizörü (%10 Pd)

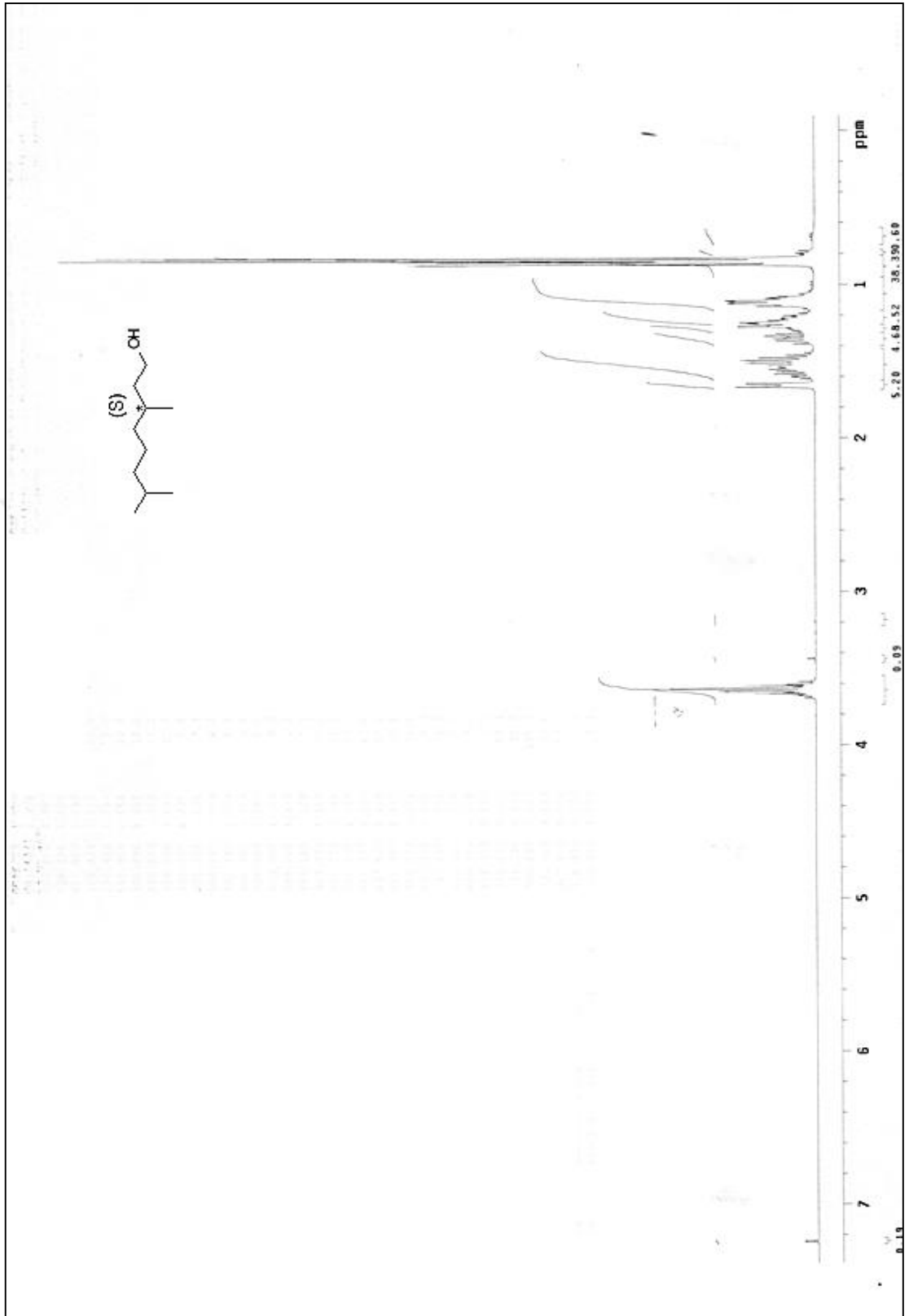
85 ml Metanol

(S)-3,7-Dimetiloktanol (**1**) sentezi için, 80 mmol (S)-(-)- β -sitronellol metanolde çözülür. Argon atmosferi altında katalitik miktar Pd/C katalizörü eklenir ve reaksiyon karışımından H₂ gazı geçirilir. Reaksiyon karışımı H₂ atmosferinde 60 °C’de ve 4 bar basınçta 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Elde edilen karışımdaki katalizör silikajelden süzülür ve metanol ile yıkanır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan) yapılarak saflaştırılır.

Verim: 11.9 g (% 95) açık sarı yağimsı sıvı.

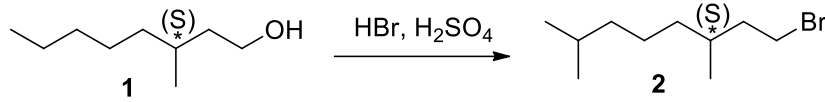
Sentezlenen Bileşik **1**’in yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.2).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.69-3.59 (m; 2H, OCH₂), 1.66-1.64 (m; 1H, CH), 1.61–1.45, 1.39-1.06 (2m; 9H, CH, 4CH₂), 0.86 (d; $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH₃), 0.84 (d; $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2CH₃).



Şekil 5. 2 Bileşik **1**'in ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

5.1.1.2 (S)-1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (2) (C₁₀H₂₁Br; 221.18 g/mol) [68], [70]:



Reaktifler:

80 mmol (S)-3,7-Dimetiloktanol (**1**)

8 ml H₂SO₄

54 ml % 48'lik HBr

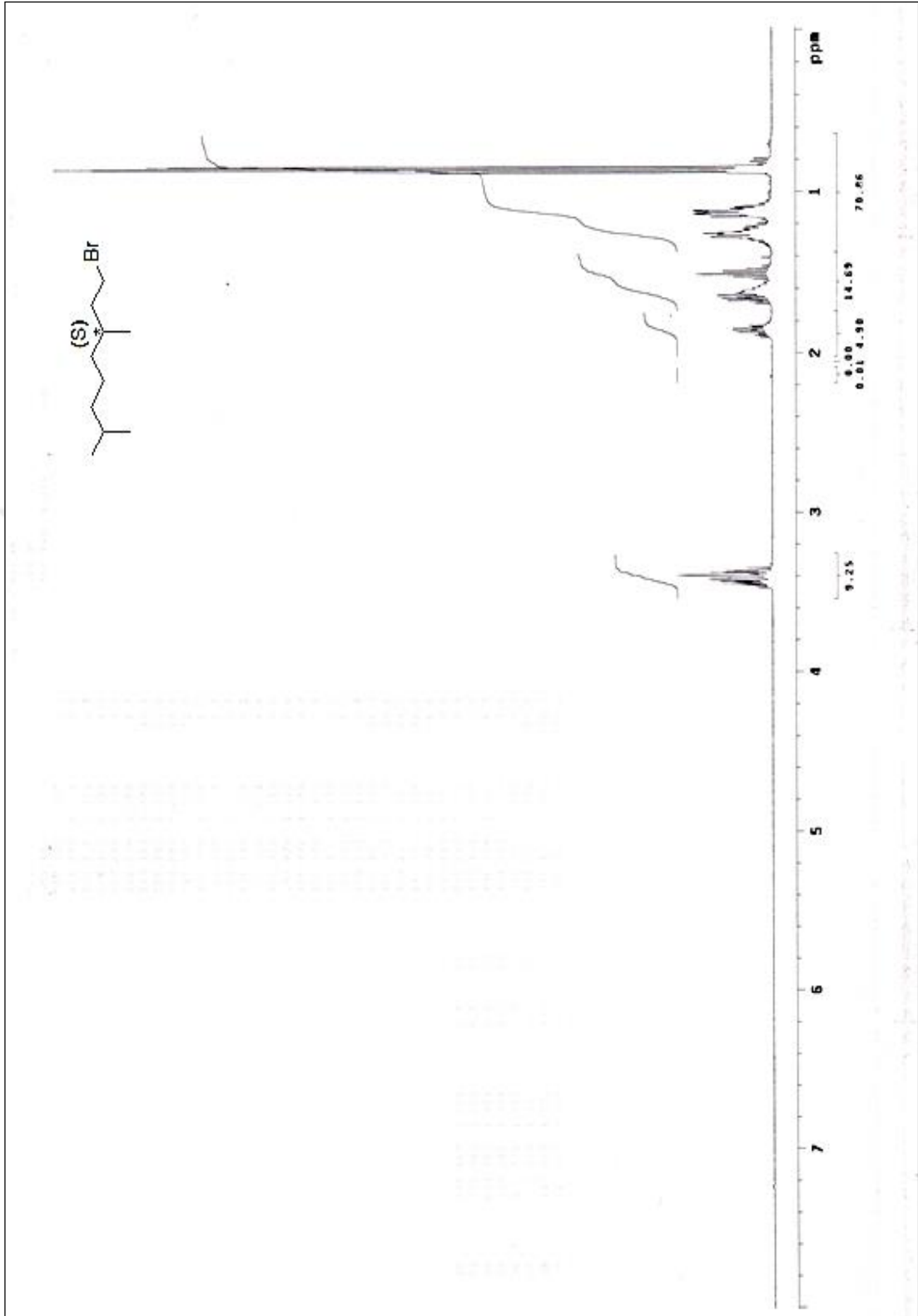
0.8 g Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat

(S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (**2**) sentezi için (S)-3,7-Dimetiloktanol (**1**) üzerine (% 48'lik) HBr ve H₂SO₄ eklendikten sonra, 0.8 g Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat ilave edilerek geri soğutucu altında 20 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Ham ürün hekzan ile alınarak silikajel üzerinden süzülür. Hekzan döner buharlaştırıcıda uçurulur. Çözücüsü uçurulan kısım kloroform-tuzlu su ile ekstraksiyon yapılır, MgSO₄ ile kurutulur ve çözücü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi yapılarak saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan).

Verim: 15.2 g (% 86), açık sarı kıvamlı sıvı.

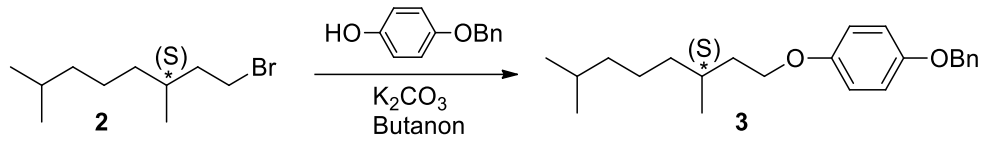
Sentezlenen Bileşik **2**'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.3).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.47-3.35 (m, 2H, CH₂Br), 1.90-1.83 (m, 1H, CH), 1.69-1.45, 1.31-1.09 (2m; 9H, CH, 4CH₂), 0.88-0.84 (m; 9H, 3CH₃).



Şekil 5. 3 Bileşik **2**'nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

5.1.1.3 (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil Eter (3) (C₂₃H₃₂O₂; 340.50 g/mol) [70]:



Reaktifler:

52 mmol 4-Benziloksifenol

68 mmol 3,7-Dimetiloktilbromür (2)

68 mmol K₂CO₃

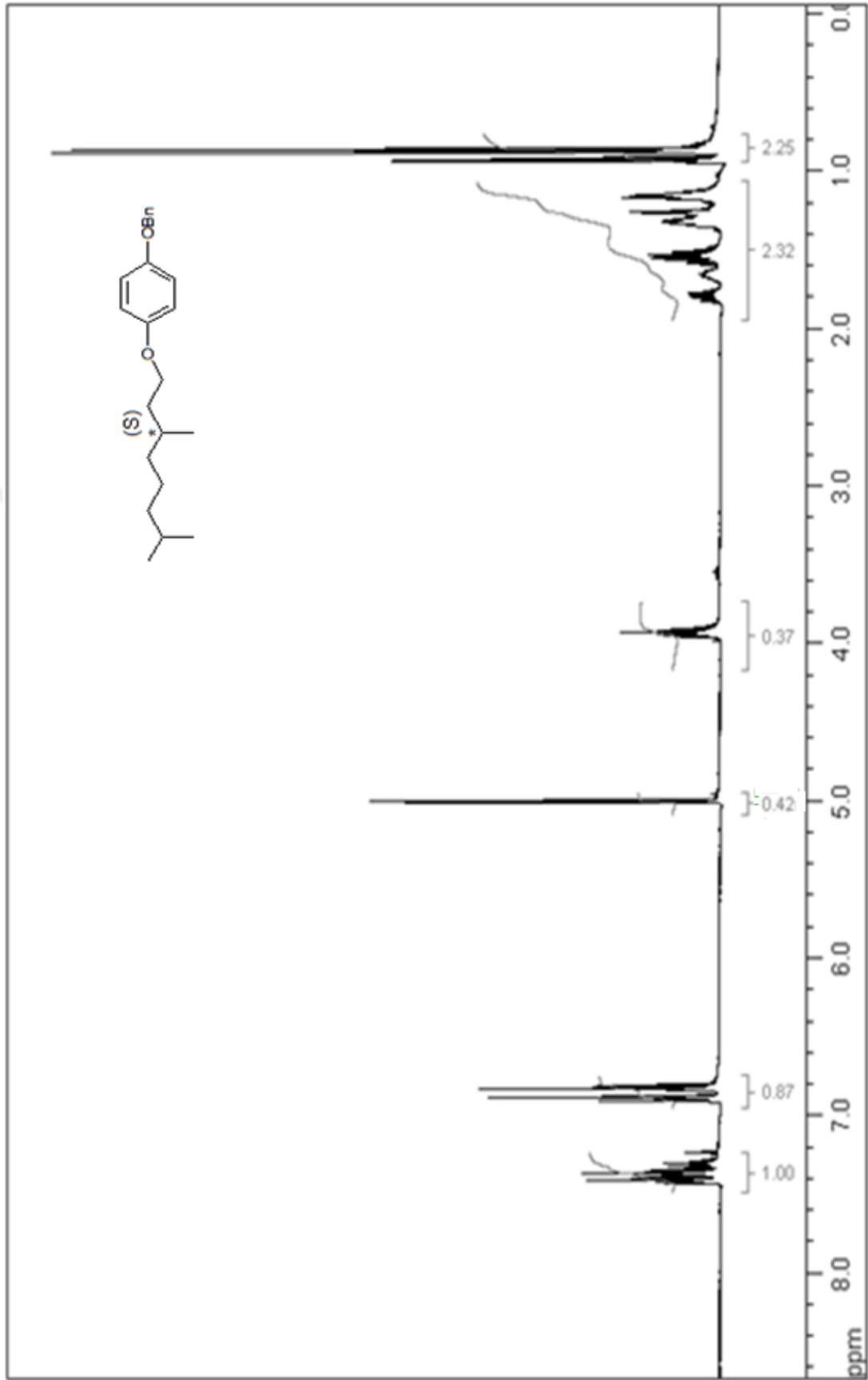
140 ml 2-Butanon

3,7-Dimetiloktil-4-Benziloksifenil eter (3) sentezi için, 2-Butanon çözeltisi içindeki 4- Benziloksifenol, 3,7-Dimetiloktilbromür (2) ve K₂CO₃ bileşiği argon atmosferinde geri soğutucu altında 4-5 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA (20:1)).

Verim: 16.45 g (% 93), sarı sıvı.

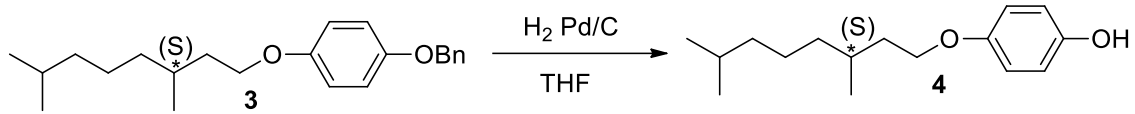
Sentezlenen Bileşik 3'ün yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.4).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.44-7.33 (m; 5 Ar-H), 6.89 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 6.82 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 5.01 (s; 2H, OCH₂), 3.96-3.90 (m; 2H, OCH₂), 1.88-1.83 (m; 1H, CH), 1.70-1.49, 1.35-1.13 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.93 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃), 0.87 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 6H, 2 CH₃).



Şekil 5. 4 Bileşik **3'**ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

5.1.1.4 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (4) (C₁₆H₂₆O₂; 250.38 g/mol) [71]:



Reaktifler:

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

Pd/C (%10 Pd)

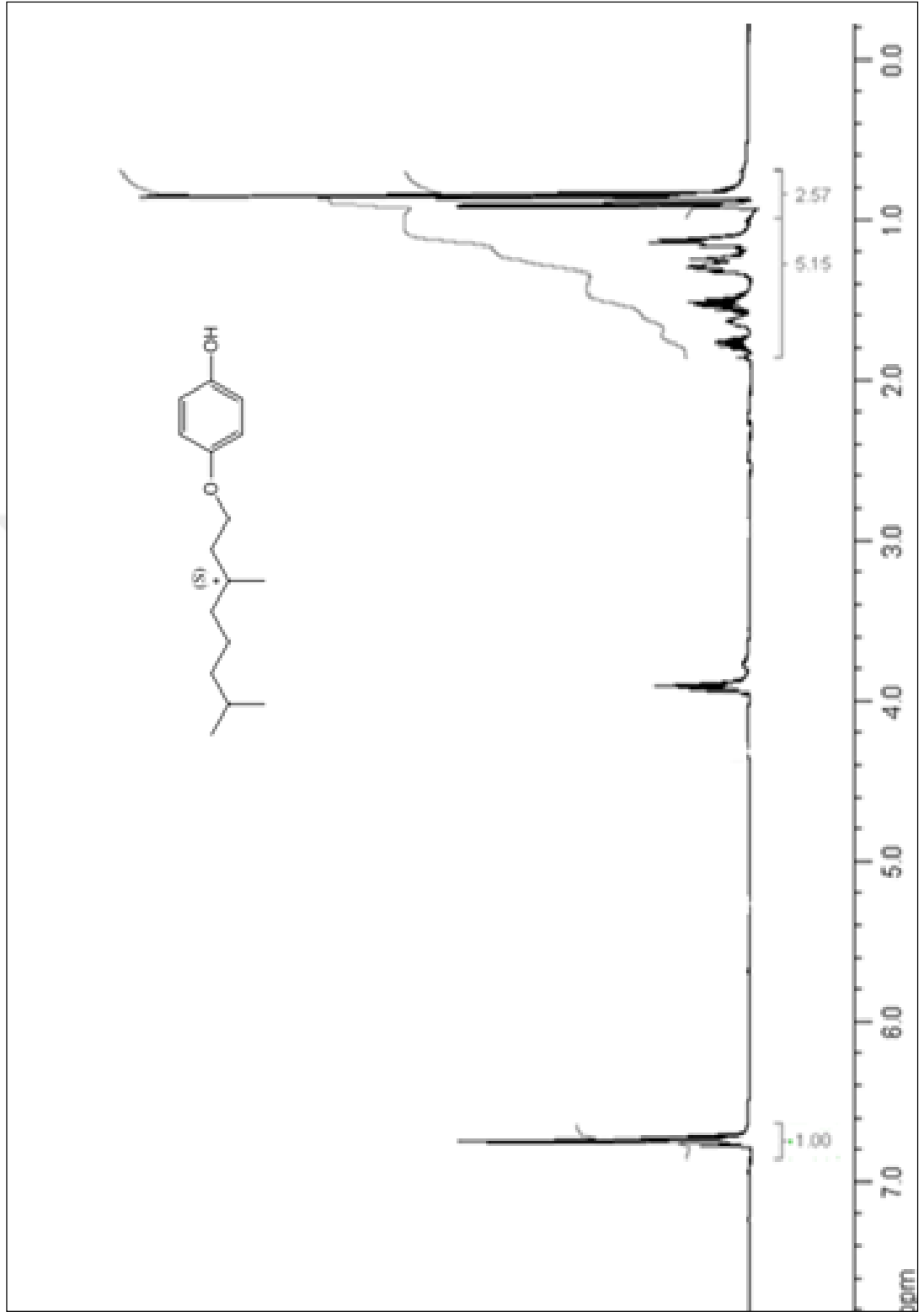
50 ml kuru THF

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (**4**) sentezi için, (S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (**3**) THF'de çözülür ve Ar atmosferi altında katalitik miktar Pd/C (% 10 Pd) ilave edilir. Reaksiyon karışımı, H₂ atmosferinde, 50 °C'de ve 4 bar basınçta 15 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımındaki katalizör silikajelden süzülerek ayrılır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, diklorometan) ve sonrasında hekzan ile kristalizasyon yapılarak saflaştırılır.

Verim: 9.60 (% 78), viskoz sarımtırak sıvı.

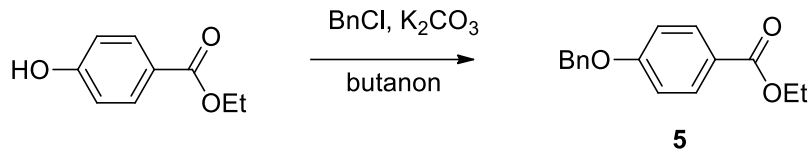
Sentezlenen Bileşik **4**'ün yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.5).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.77 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.73 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.96-3.88 (m; 2H, OCH₂), 1.85-1.68 (m; 1H, CH), 1.66-1.45, 1.39-1.06 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.91 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).



Şekil 5. 5 Bileşik **4'**ün ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

5.1.1.5 Etil-4-benziloksibenzoat (5) Sentezi (C₁₆H₁₆O₃; 256 g/mol) [72]:



Reaktifler:

40 mmol Etil-4-hidroksibenzoat

60 mmol Benzilklorür

60 mmol K₂CO₃

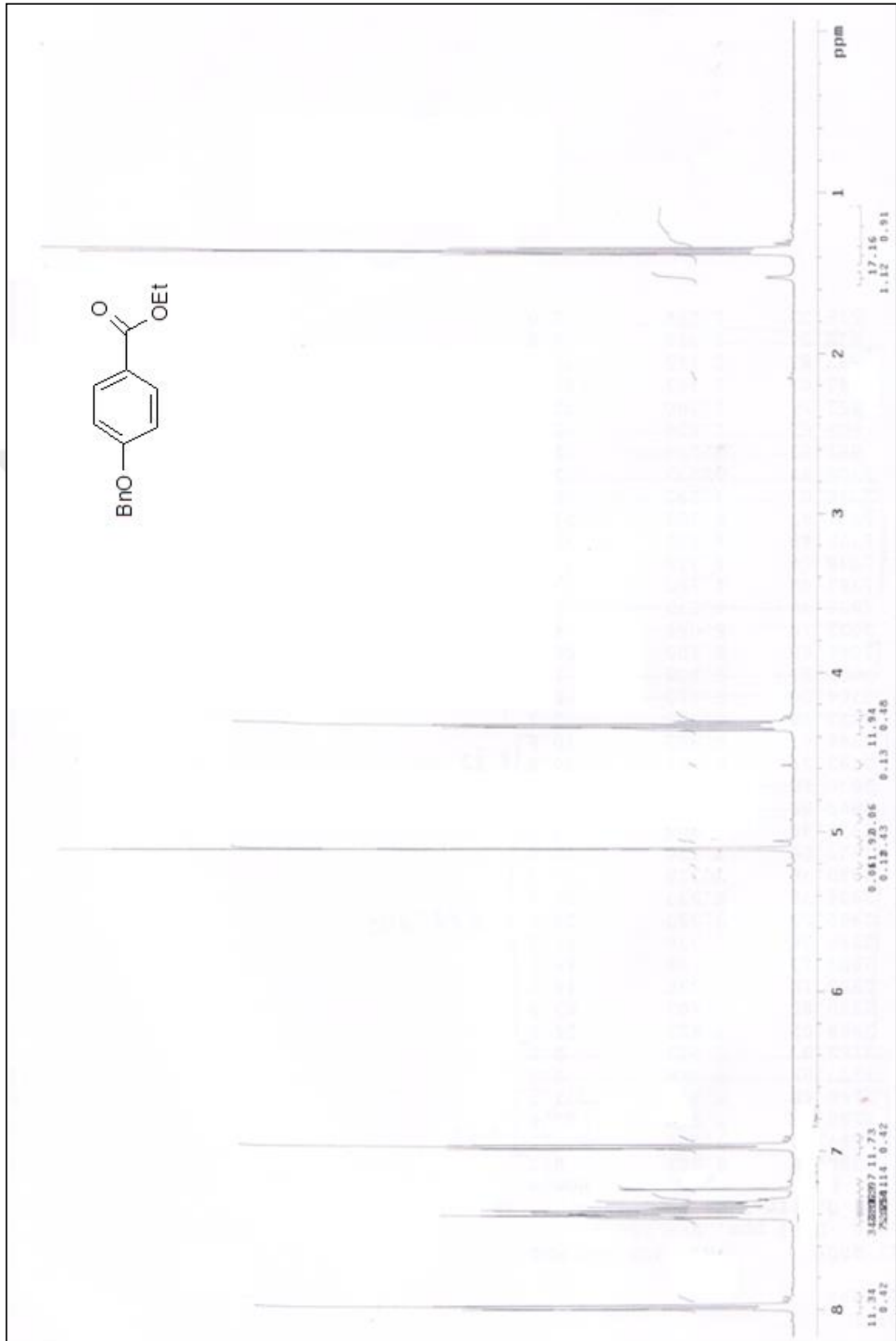
150 ml 2-Butanon

Etil-4-benziloksibenzoat (5) bileşiğinin sentezi için, butanon çözeltisi içindeki 40 mmol etil-4-hidroksibenzoat, 60 mmol benzilklorür ve 60 mmol K₂CO₃ bileşiği argon atmosferinde geri soğutucu altında 150 °C'de 2-3 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA (20:1)).

Verim: 8.30 g (% 83), beyaz kristal.

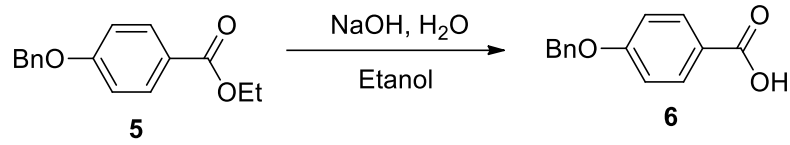
Sentezlenen Bileşik 5'in yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.6).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.98 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 ArH), 7.42-7.30 (m; 5 ArH), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 ArH), 5.10 (s; OCH₂), 4.33 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; OCH₂), 1.36 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; CH₃).



Şekil 5. 6 Bileşik 5'in ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

5.1.1.6 4-Benziloksibenzoik asit (6) (C₁₄H₁₂O₃; 228.25 g/mol) [73]:



Reaktifler:

32 mmol Etil-4-benziloksibenzoat (**5**)

64 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

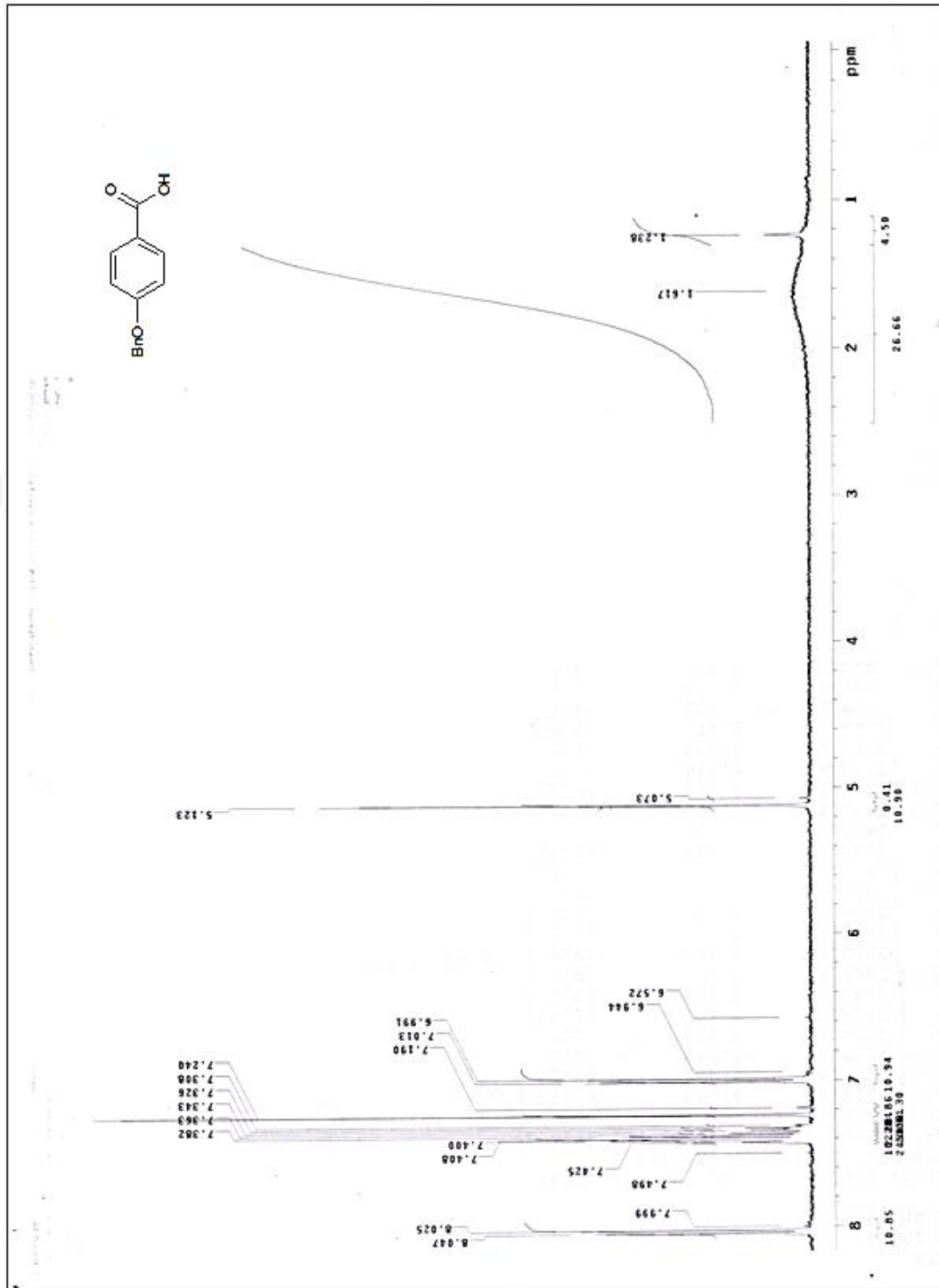
200 ml Etanol

4-Benziloksibenzoik asit (**6**) sentezi için, Etil 4-benziloksibenzoat (**5**) etanolde çözülür ve üzerine 1 N NaOH çözeltisi eklenerek, geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Sıcak çözelti 100 ml suya dökülerek 1 N HCl ilavesi ile pH'ı 1 olarak ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozeden süzülür ve etanolden kristallendirilir.

Verim: 6.95 g (% 95), beyaz kristal.

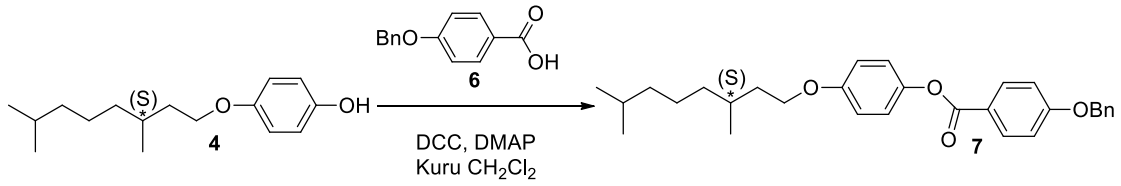
Sentezlenen Bileşik **6**'nın yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.7).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.04 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.42–7.31 (m; 5 Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 5.12 (s; OCH₂).



Şekil 5. 7 Bileşik 6'nın ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

5.1.1.7 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (7) (C₃₀H₃₆O₄; 460.61 g/mol) [74]:



Reaktifler:

11 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (4)

10 mmol 4-Benziloksibenzoik Asit (6)

12.5 mmol DCC

0.93 mmol DMAP

100 ml kuru CH₂Cl₂

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (7) sentezi için, 4-Benziloksibenzoik Asit (6) kuru CH₂Cl₂'da çözülerek üzerine 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (4), DCC ve DMAP ilave edilir ve argon atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajelden süzülür, diklorometan ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, kloroform) ve etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Verim: 2.87 g (% 62.5), beyaz kristal.

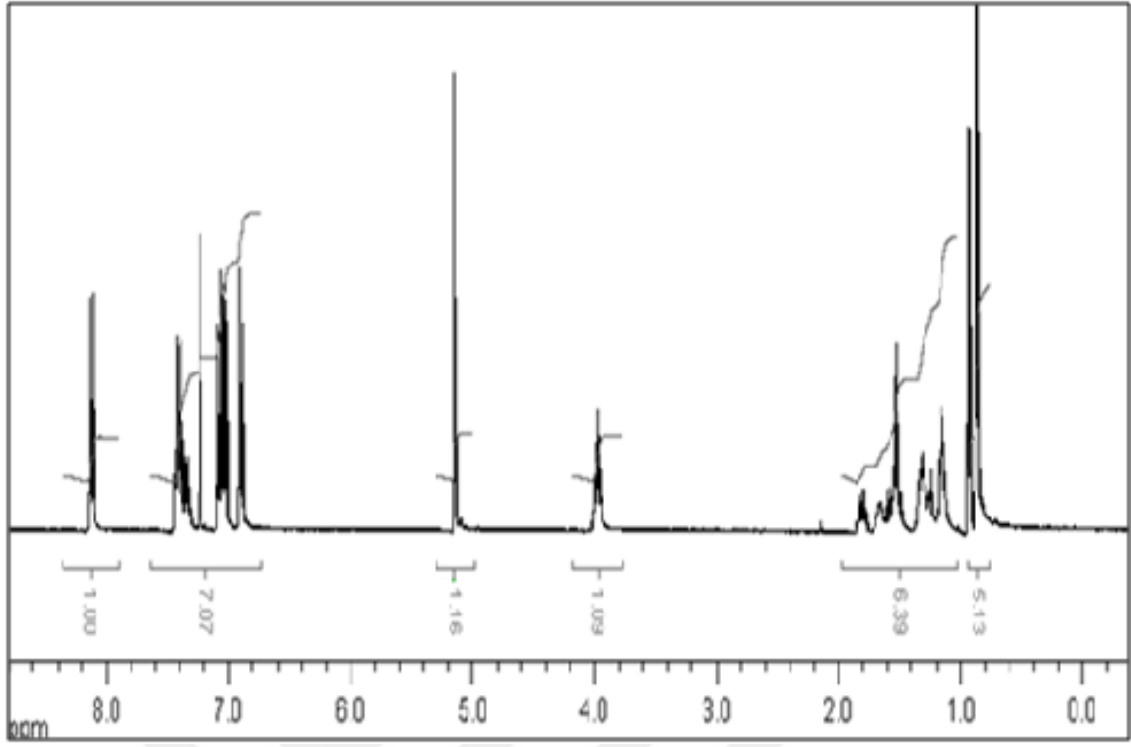
Sentezlenen Bileşik 7'nin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.8 - Şekil 5.9).

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

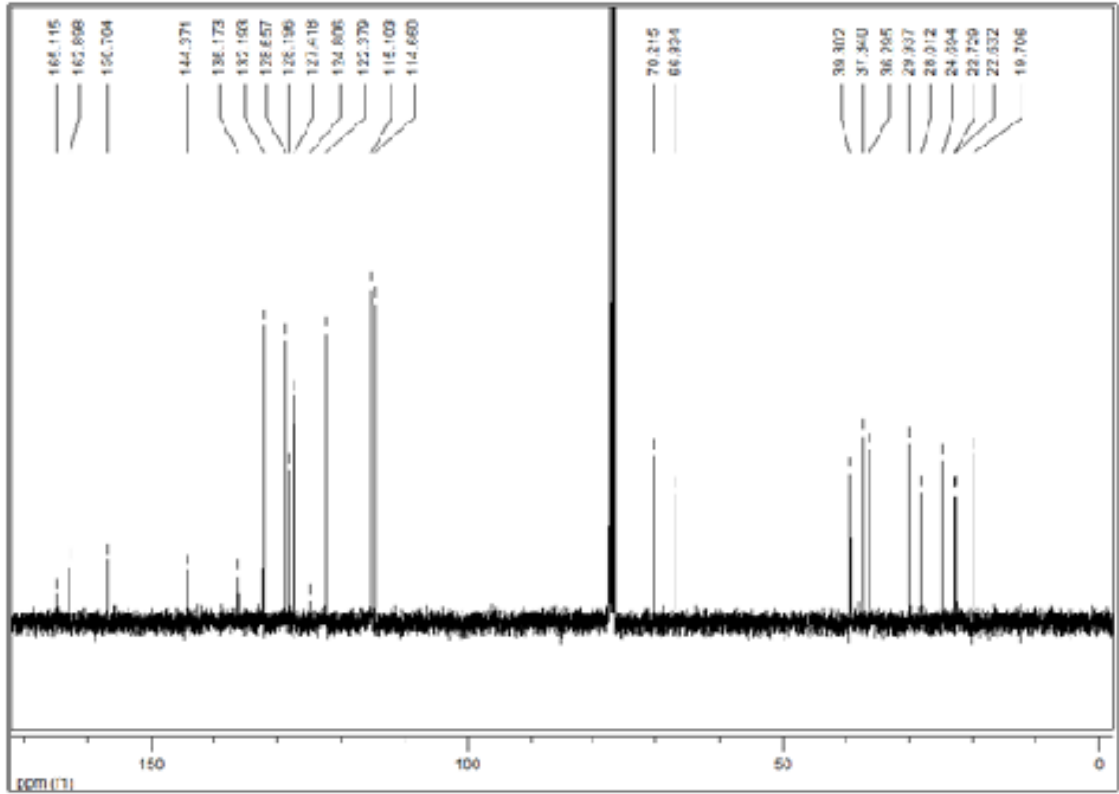
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.44-7.33 (m; 5 Ar-H), 7.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.14 (s; 2H, OCH₂), 3.99-3.95 (m; 2H, OCH₂), 1.86-1.76 (m; 1H, CH), 1.72-1.47, 1.38-1.12 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.93 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 6H, 2 CH₃).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 165.12 (s; CO), 162.90, 156.74, 144.37, 136.17, 124.81 (5s; 5 Ar-C), 132.20, 128.67, 128.20, 127.43, 122.38, 115.11, 114.67 (7d; 13 Ar-CH), 70.22, 66.84 (2t; 2 OCH_2), 39.30, 37.34, 36.30, 24.70 (4t; 4 CH_2), 29.94, 28.01 (2d; 2 CH), 22.73, 22.63, 19.71 (3q; 3 CH_3).



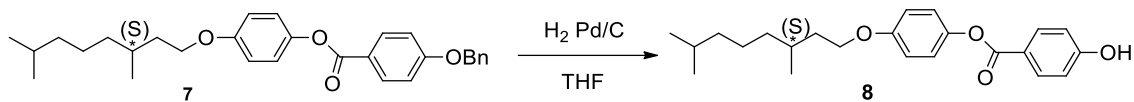


Şekil 5. 8 Bileşik 7'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 9 Bileşik 7'nin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).

5.1.1.8 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (8) (C₂₃H₃₀O₄; 370.49 g/mol) [31]:



Reaktifler:

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

Pd/C (%10 Pd)

40 ml THF

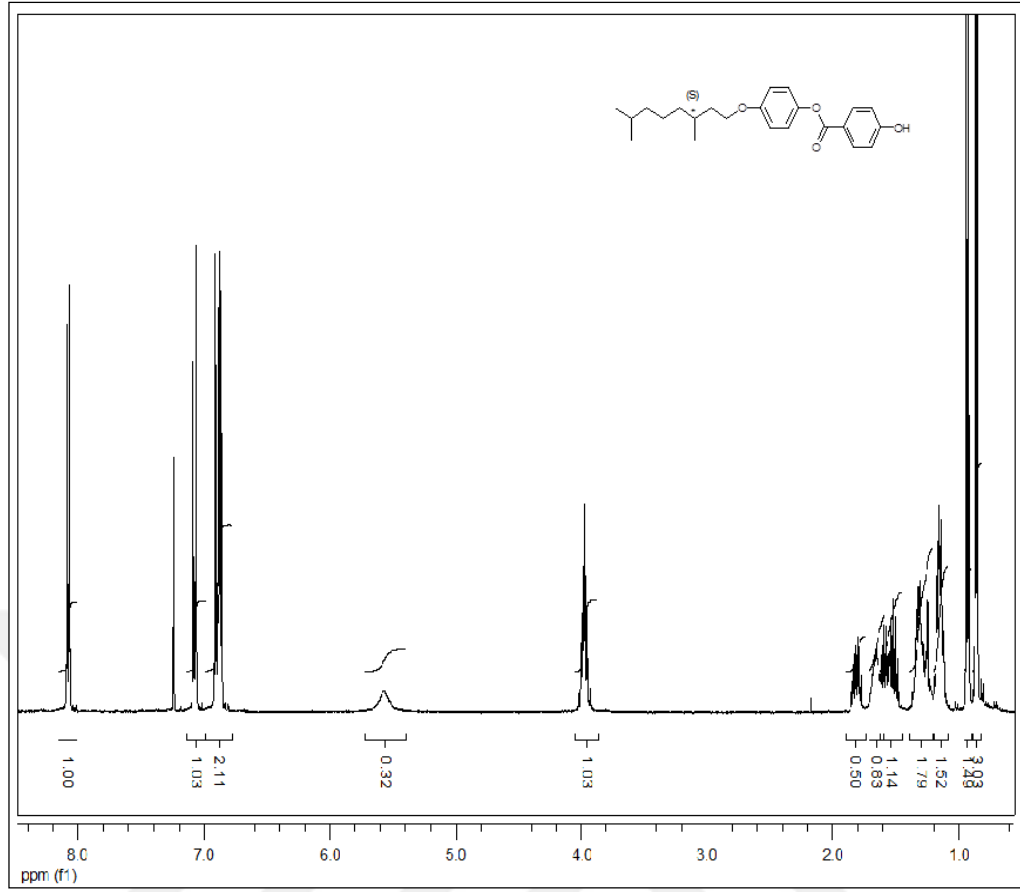
4-(3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**) bileşiğinin sentezi için, 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**7**) THF'de çözülür ve Ar atmosferi altında katalitik miktar Pd/C (% 10 Pd) ilave edilir. Reaksiyon karışımı H₂ atmosferinde 50 °C'de 4 bar basınçta (H₂ basıncı) 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (kloroform) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımındaki katalizör silikajelden süzülerek ayrılır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, diklorometan) ile saflaştırılır ve hekzan ile kristallendirilir.

Verim: 1.73 g (% 75), beyaz kristal.

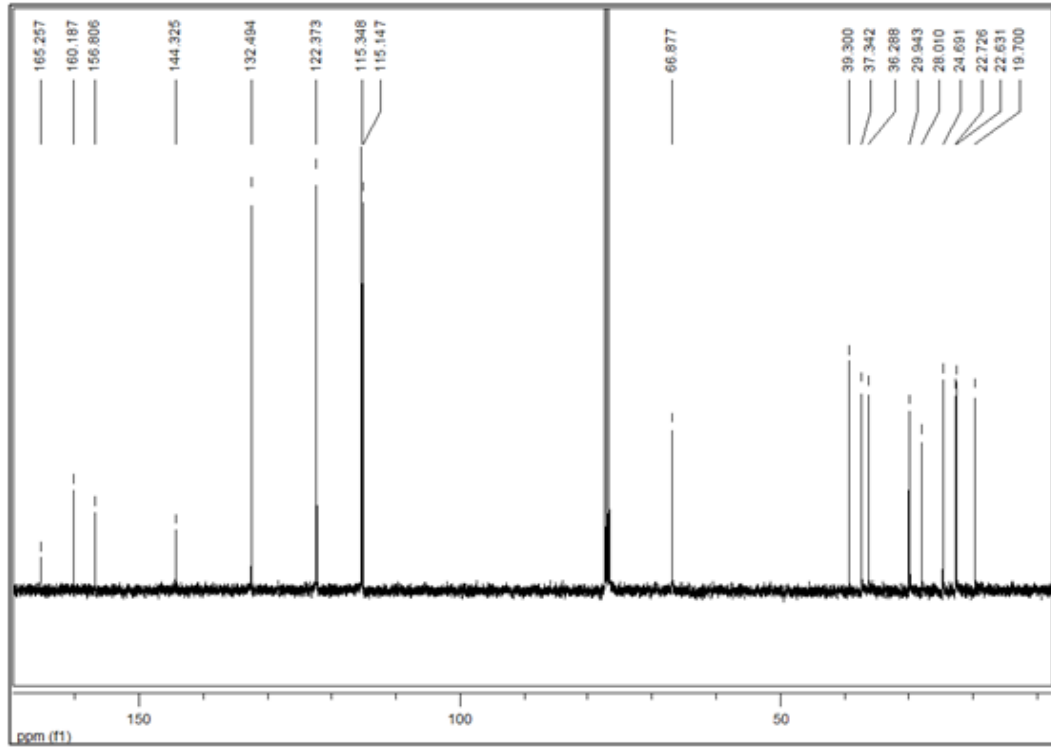
Sentezlenen Bileşik **8**'in yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.10 - Şekil 5.11).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.56 (s, OH), 4.02-3.93 (m; 2H, OCH₂), 1.86-1.67 (m; 1H, CH), 1.65-1.47, 1.37-1.14 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.93 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.26 (s; CO), 160.19, 156.81, 144.33, 122.37 (4s; 4 Ar-C), 132.49, 122.37, 115.35, 115.15 (4d; 8 Ar-CH), 66.88 (t; OCH₂), 39.30, 37.34, 36.29, 24.69 (4t; 4 CH₂), 29.94, 28.01 (2d; 2 CH), 22.73, 22.63, 19.70 (3q; 3 CH₃).



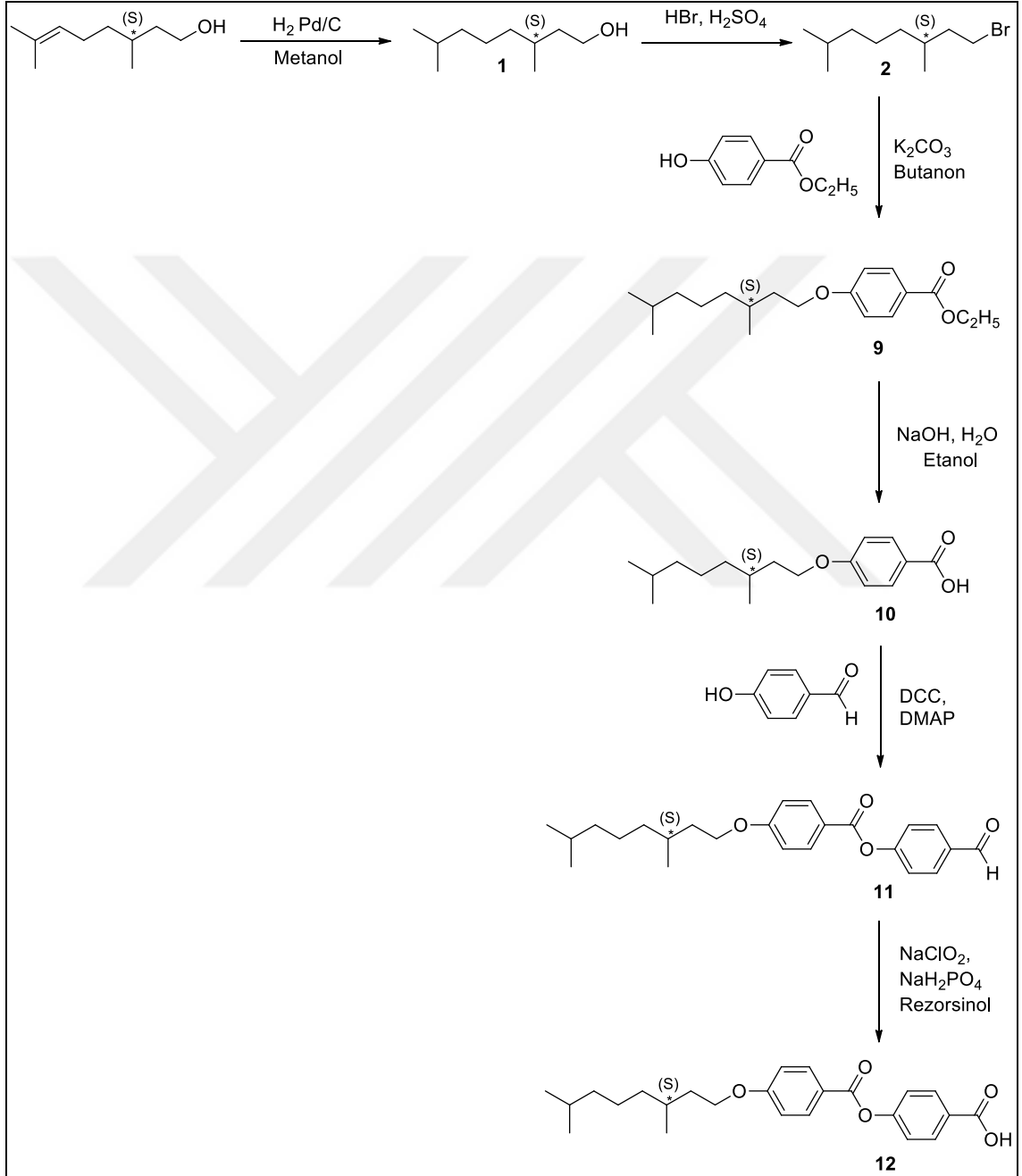
Şekil 5. 10 Bileşik **8**'in ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 11 Bileşik **8**'in ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).

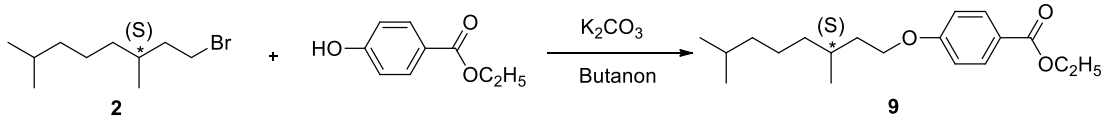
5.1.2 Kiral Kalamitik Asit Bileşiğinin Sentezi

Bu bölümde, "kiral kalamitik asit ünitesinin" sentez aşamaları (bkz. Şekil 5.12) ve sentez aşamalarındaki tüm bileşiklerin yapı ve karakterizasyonu verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, spektroskopik yöntemler (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) ile karakterize edilmiştir.



Şekil 5. 12 Kiral kalamitik Bileşik **12**'nin sentez şeması.

5.1.2.1 Etil 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksibenzoat (9) (C₁₉H₃₀O₃; 306.44 g/mol) [75], [76]:



Reaktifler:

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

28 mmol Etil-4-hidroksibenzoat

40 mmol K₂CO₃

280 ml Butanon

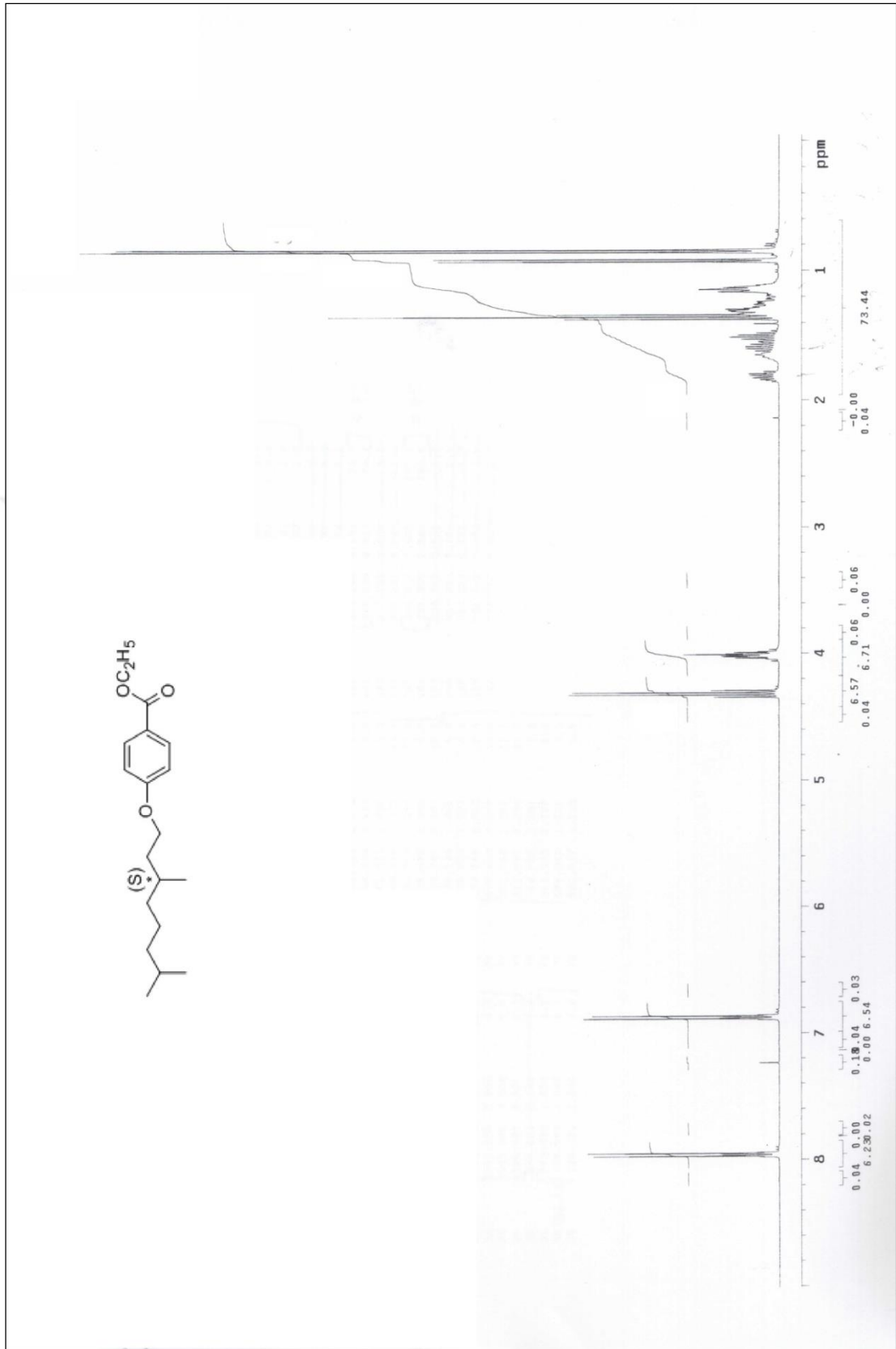
Etil-4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)benzoat'ın (**9**) sentezi için (S)-1-bromo-3,7-dimetiloktan (**2**), Etil-4-hidroksibenzoat ve K₂CO₃ butanon içerisinde çözülür ve argon atmosferinde, geri soğutucu altında 12 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CHCl₃ ile yıkanır, çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımı ile uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (10:1)).

Verim: 6.86 g (% 80), beyaz kristal.

Erime noktası: 61°C.

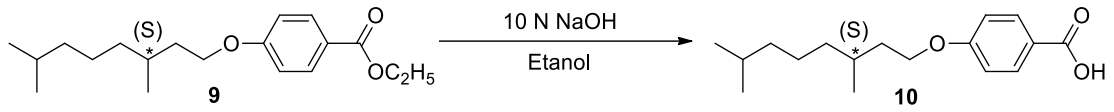
Sentezlenen Bileşik **9**'un yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.13).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.00 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.35 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 4.07-4.02 (m; 2H, OCH₂), 1.88-1.82 (m; 1H, CH), 1.72-1.50, 1.36-1.17 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 1.38 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH₂CH₃), 0.96 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 6H, 2 CH₃).



Şekil 5. 13 Bileşik 9'un ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).

5.1.2.2 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoik asit (10) (C₁₇H₂₆O₃; 278.39 g/mol) [77]:



Reaktifler:

20 mmol Etil 4-(S)3,7-dimetiloktiloksibenzoat (**9**)

40 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

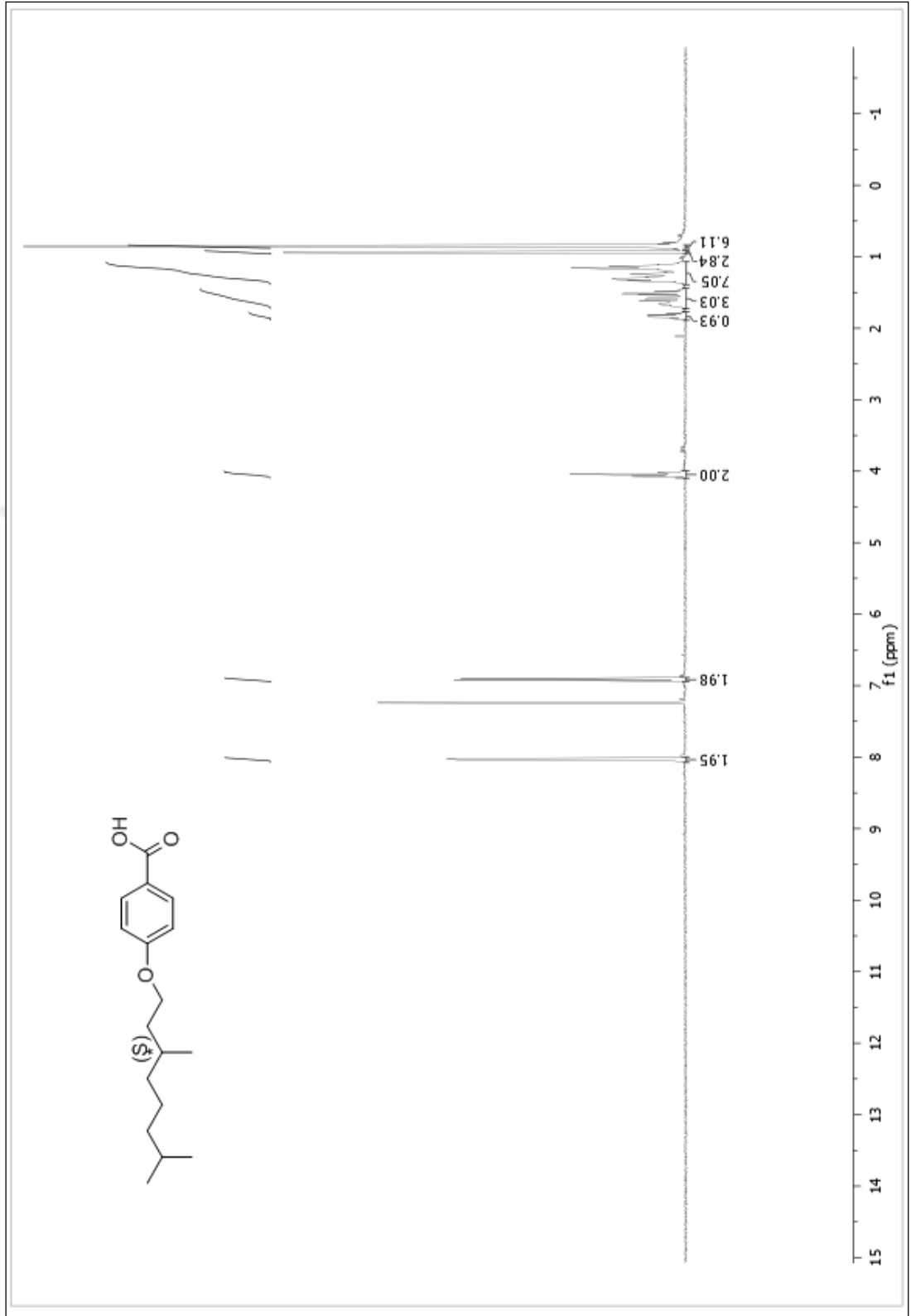
110 ml Etanol

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoikasit'in (**10**) sentezi için, Etil 4-(S)3,7-dimetiloktiloksibenzoat (**9**) etanolde çözülür ve üzerine 10 N NaOH çözeltisi ilave edilerek geri soğutucu altında 12 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Sıcak çözelti suya dökülür ve % 10'luk HCl çözeltisi ile karışımın pH'ı 1-2 civarına ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozeden süzülür ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Verim: 5.01 g (% 90), beyaz kristal.

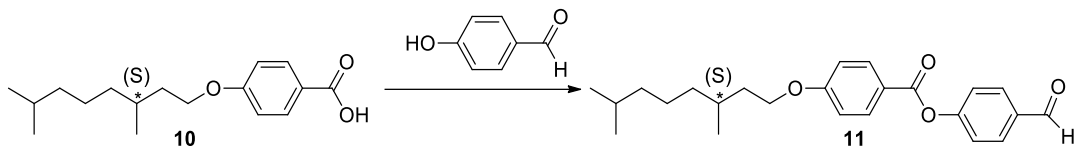
Bileşik **10**'un yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.14).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.02 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-CH), 6.91 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-CH), 4.07-4.01 (m; 2H, OCH₂), 1.87-1.79 (m; H, CH), 1.70-1.11 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.9 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.85 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).



Şekil 5. 14 Bileşik **10**'un ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

5.1.2.3 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benziloksi)benzaldehyd (11) (C₂₄H₃₀O₄; 382.5 g/mol) [78]:



Reaktifler:

10 mmol ((S)-3,7-Dimetil oktiloksi)benzoikasit (**10**)

11 mmol 4-Hidroksibenzaldehit

12.5 mmol DCC

0.93 mmol DMAP

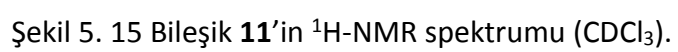
80 ml CH₂Cl₂

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzaldehyt'in (**11**) sentezi için, ((S)-3,7-Dimetil oktiloksi)benzoikasit (**10**) CH₂Cl₂ içerisinde çözülerek üzerine 4-hidroksibenzaldehit, DCC ve DMAP ilave edilir ve argon atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, CHCl₃).

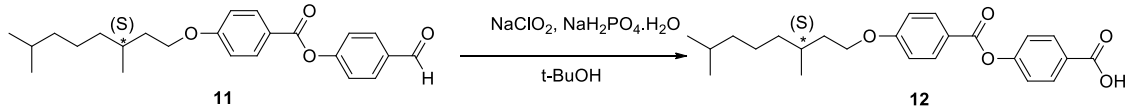
Verim: 1.91 g (% 50), beyaz kristal.

Bileşik **11**'in yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.15).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.00 (s; HCO), 8.12 (d; *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-CH), 7.94 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-CH), 7.38 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-CH), 6.96 (d; *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-CH), 4.10-4.04 (m; 2H, OCH₂), 1.89-1.81 (m; H, CH), 1.70-1.47, 1.37-1.12 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.93 (d; *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.85 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).



5.1.2.4 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benziloksi)benzoik Asit (12) (C₂₄H₃₀O₅; 398.49 g/mol) [68]:



Reaktifler:

5 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benziloiloksi]benzaldehit (**11**)

6.5 mmol Rezorsinol

28.8 mmol NaClO₂

15 mmol NaH₂PO₄·H₂O

80 ml t-BuOH

30 ml H₂O

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benziloiloksi]benzoik asit'in (**12**) sentezi için uygun 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benziloiloksi]benzaldehit (**11**) t-BuOH'de çözülür ve üzerine rezorsinol eklenir. NaClO₂ ve NaH₂PO₄·H₂O reaktiflerinin sudaki çözeltileri hazırlanır ve reaksiyon karışımına 15 dakikalık periyot boyunca damlatma hunisi yardımıyla ilave edilerek 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı suya dökülerek, HCl çözeltisi ilavesiyle karışımın pH'ı 2-3 civarına ayarlanır. Çöken beyaz kalıntı krozeden süzülür ve ürün etanolden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırılır.

Verim: 1.83 g (% 92), beyaz kristal.

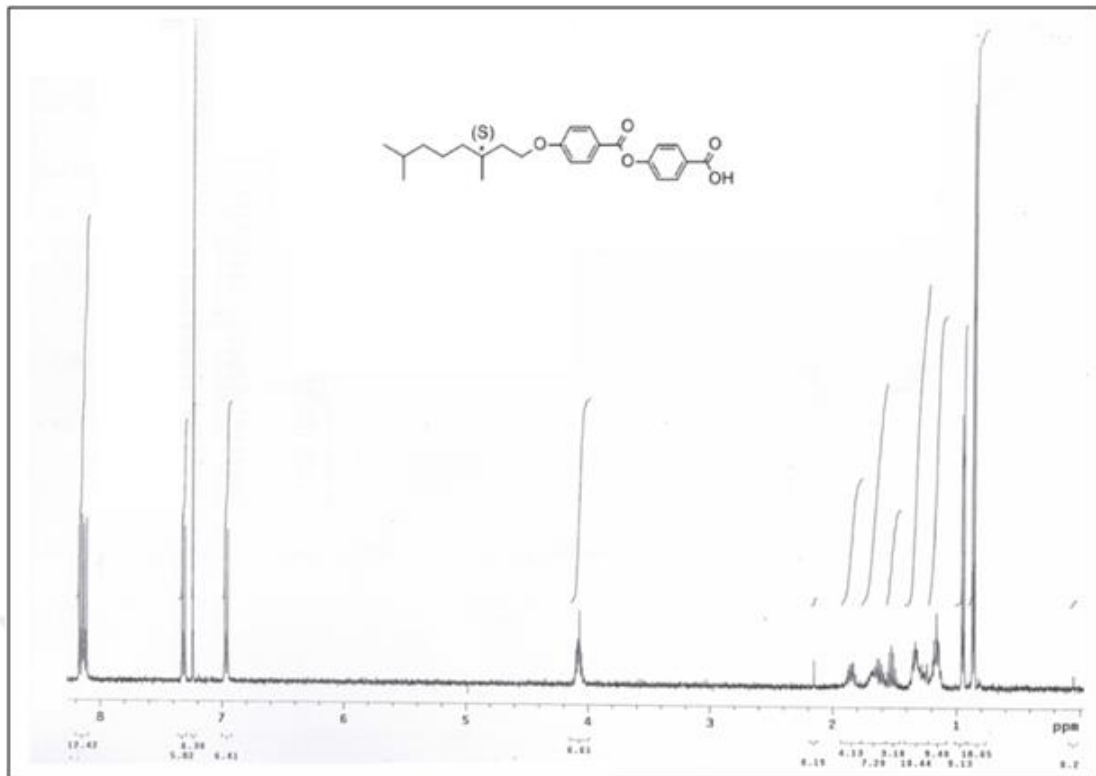
Erime noktası: 98 °C

Bileşik **12**'nin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.16 - Şekil 5.17).

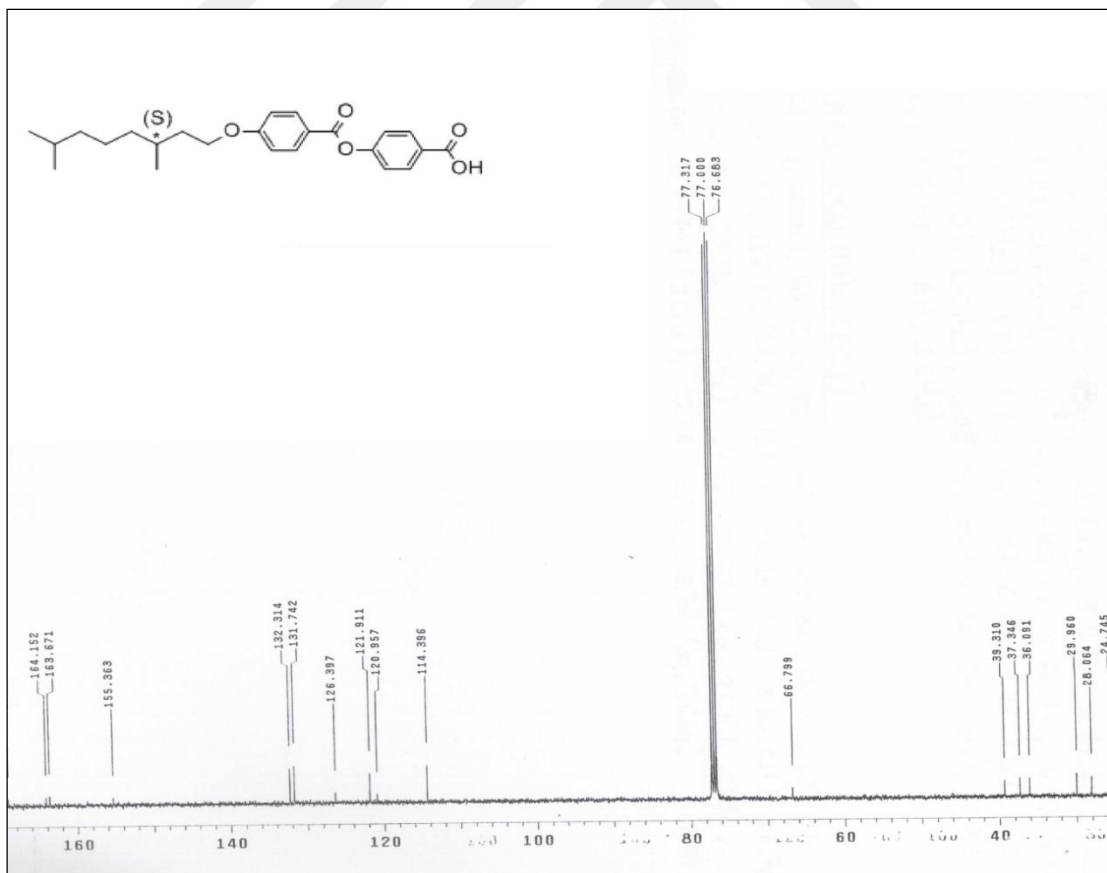
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.16 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2 Ar-H), 4.10-4.05 (m; 2H, OCH₂), 1.88-1.81 (m; 1H, CH), 1.72-1.49, 1.35-1.13 (2m; 9H, CH, 4CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.4 Hz, 3H, CH₃), 0.86 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 169.08 (s; COOH), 164.15 (s; COO), 163.67, 155.36, 126.39, 120.96 (4s, 4 Ar-C), 132.31, 131.74, 121.91, 114.39 (4d, 8 Ar-CH), 66.79 (t; OCH₂), 39.31 (t, CH₂), 37.35, 36.09 (2d, 2 CH), 29.96, 28.06, 24.75 (3t; 3 CH₂), 22.78, 22.69, 19.76 (3q, 3 CH₃).





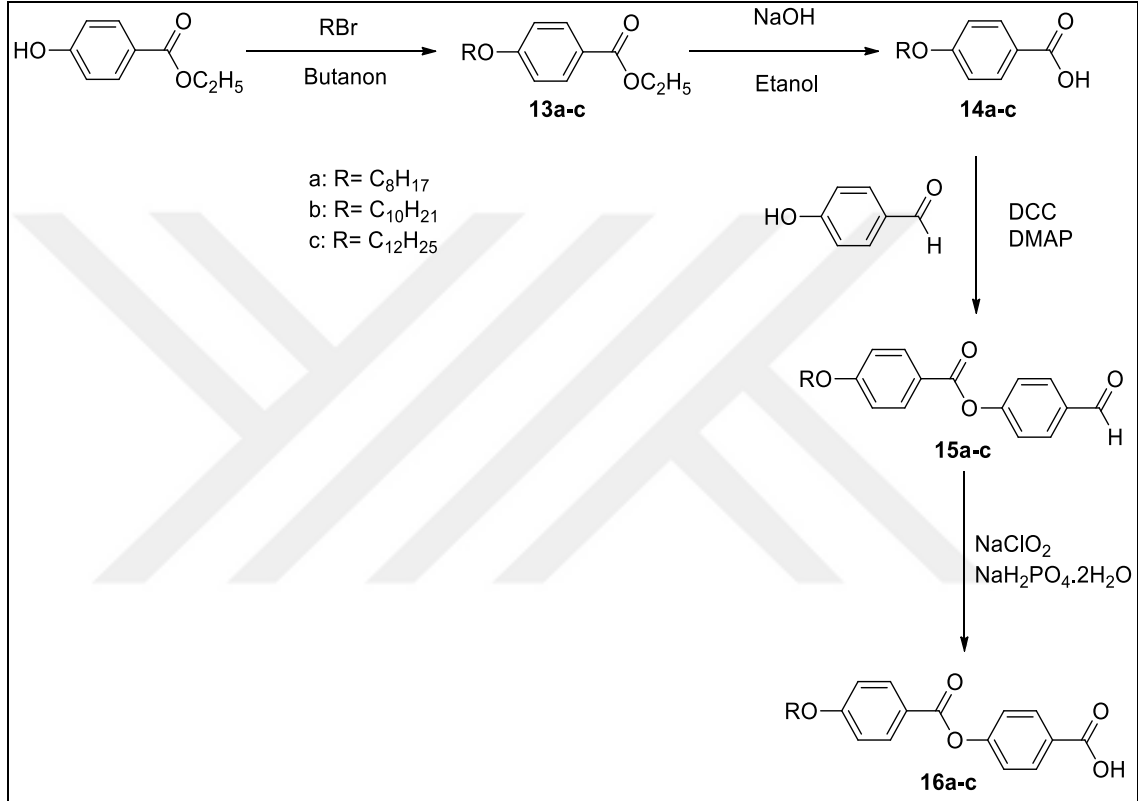
Şekil 5. 16 Bileşik 12'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 17 Bileşik 12'nin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).

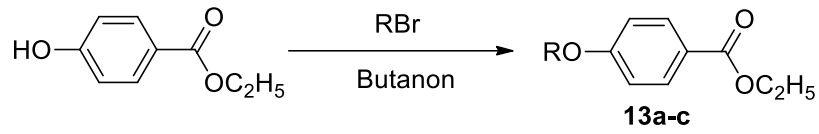
5.1.3 Düz Terminal Zincirli Kalamitik Asitlerin (16a-c) Sentezi

Bu bölümde, Etil-4-hidroksibenzoat bileşiğinden başlayarak "farklı zincir uzunluklu kalamitik asit ünitesinin" sentez aşamaları (bkz. Şekil 5.18) ve sentez aşamalarındaki tüm bileşiklerin yapı ve karakterizasyonu verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, spektroskopik yöntemler (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) ile karakterize edilmiştir.



Şekil 5. 18 Düz zincirli kalamitik Bileşik **16a-c**'nin sentez şeması.

5.1.3.1 Etil-4-alkiloksibenzoat Bileşiklerinin (13a-c) Sentezi



Reaktifler:

14 mmol Etil-4-hidroksibenzoat

20 mmol Alkil Bromür

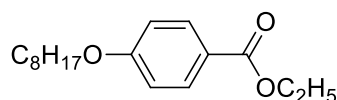
20 mmol K₂CO₃

120 ml Butanon

Bileşik **13a-c**'nin sentezi için; butanon çözeltisi içindeki Etil-4-hidroksibenzoat, K₂CO₃ ve Alkil Bromür argon atmosferinde geri soğutucu altında 150 °C'de 5-6 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/5:1) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1)).

Sentezlenen **13a,c** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.19 - Şekil 5.21).

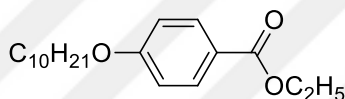
Etil-4-oktiloksibenzoat (13a) (C₁₇H₂₆O₃; 278.39 g/mol) [79], [80]:



Verim: 3.43 g (% 88), renksiz sıvı.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.87-1.74 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.49-1.40 (m; 2H, CH₂), 1.36 (t, *J* ≈ 7.2 Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.33-1.27 (m; 8H, 4 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 6.2 Hz; 3H, CH₃).

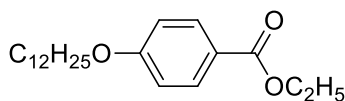
Etil-4-desiloksibenzoat (13b) (C₁₉H₃₀O₃; 306.46 g/mol) [79], [80]:



Verim: 3.94 g (% 92), renksiz sıvı.

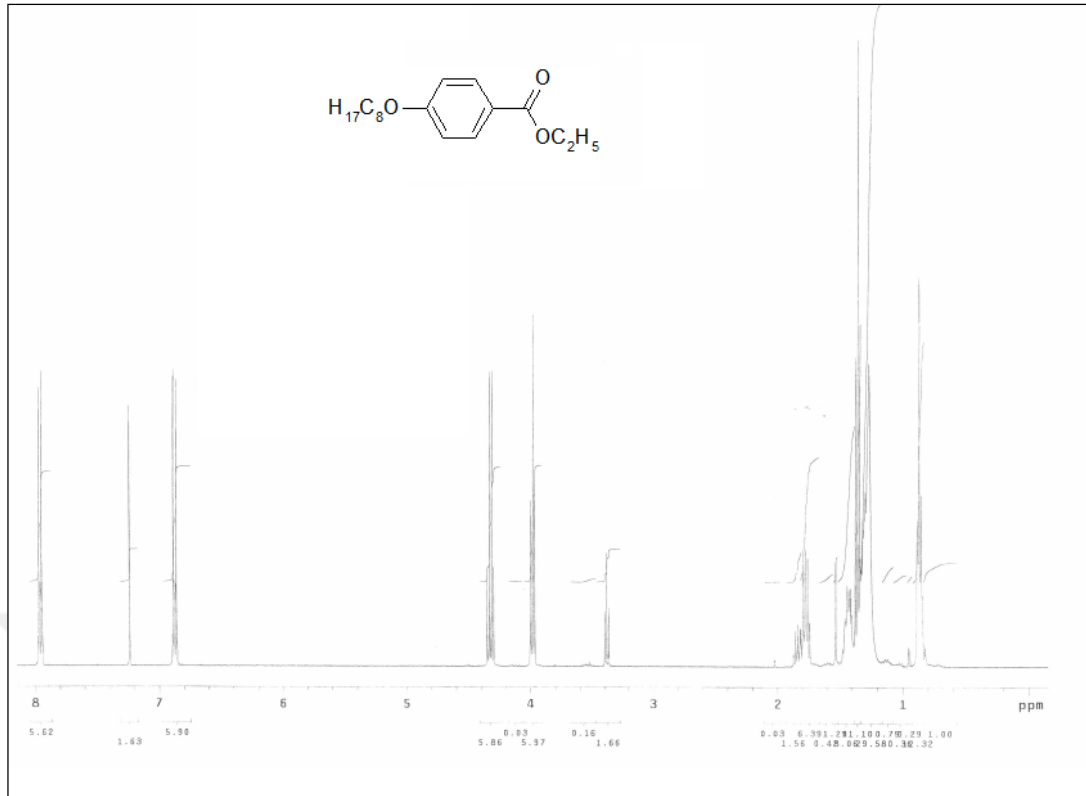
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.87-1.74 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.47-1.40 (m; 2H, CH₂), 1.36 (t, *J* ≈ 7.2 Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.33-1.26 (m; 12H, 6 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

Etil-4-dodesiloksibenzoat (13c) (C₂₁H₃₄O₃; 334.50 g/mol) [79], [80]:

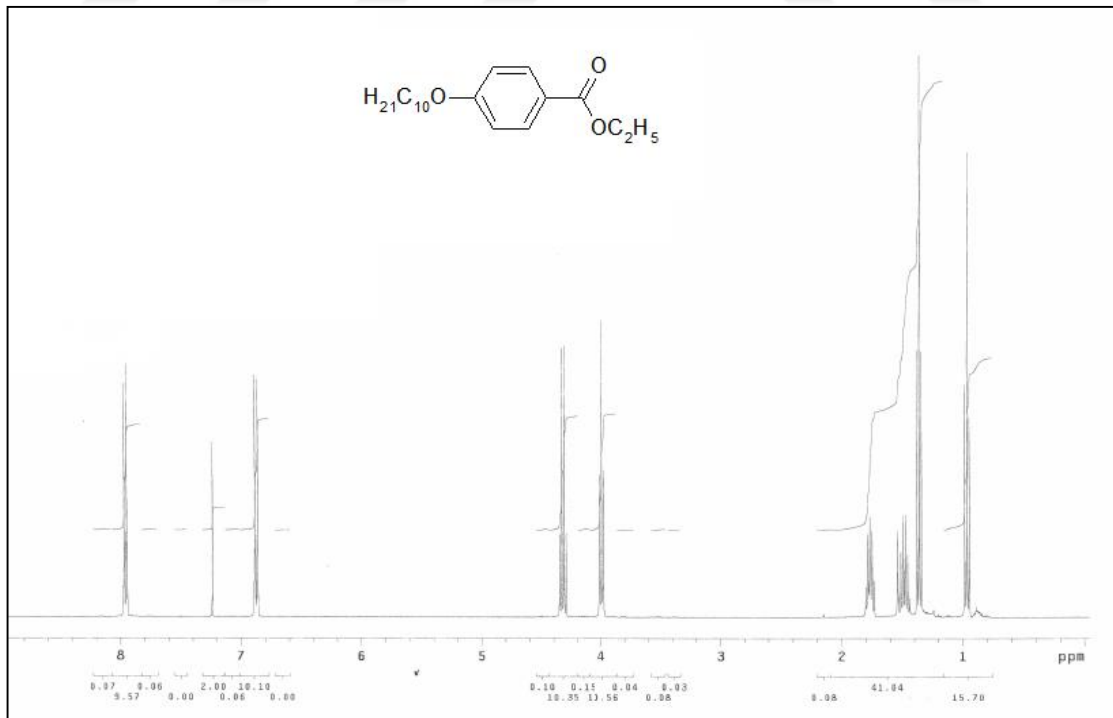


Verim: 4.21 g (% 90), beyaz kristal.

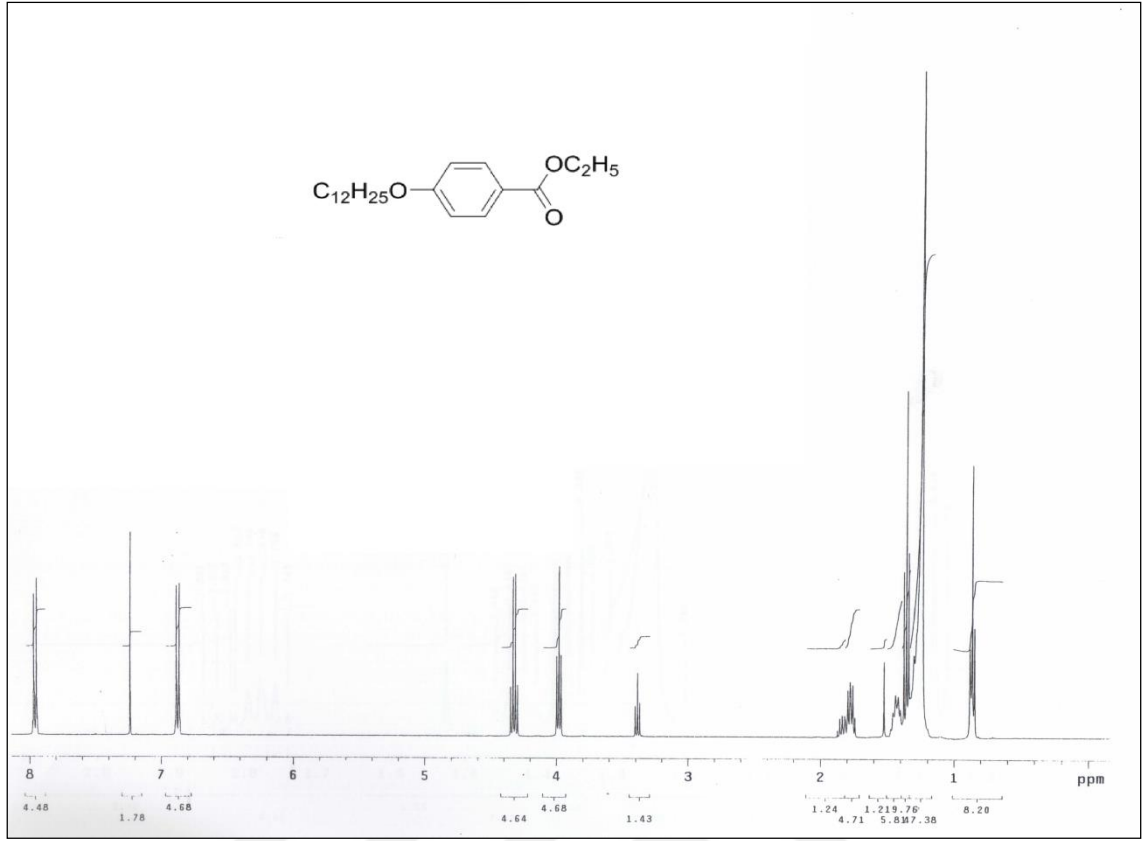
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.81-1.74 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.46-1.40 (m; 2H, CH₂), 1.36 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.33-1.20 (m; 16H, 8 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).



Şekil 5. 19 Bileşik **13a**'nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl₃).

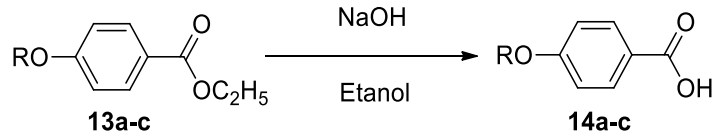


Şekil 5. 20 Bileşik **13b**'nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 21 Bileşik **13c**'nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl₃).

5.1.3.2 4-Alkiloksibenzoik Asit Bileşiklerinin (14a-c) Sentezi



Reaktifler:

12 mmol Etil-4-alkiloksibenzoat (**13a-c**)

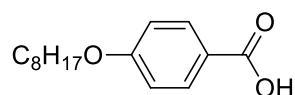
25 mmol NaOH

45 ml EtOH

Bileşik **14a-c**'nin sentezi için; Etil-4-alkiloksibenzoat (**13a-c**) etanolde çözülür ve üzerine NaOH çözeltisi eklenerek, geri soğutucu altında 5 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Sıcak çözelti 100 ml suya dökülerek 1N HCl ilavesi ile pH'ı 1 olarak ayarlanır. Oluşan çökelti su yardımı ile krozeden süzülür ve etanolden kristallendirilir.

Sentezlenen **14a-c** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.22 - Şekil 5.24).

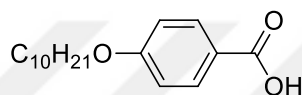
4-Oktiloksibenzoik asit (14a) (C₁₅H₂₂O₃; 250.34 g/mol) [79], [81]:



Verim: 2.43 g (% 81), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.02 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 4.00 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.82-1.75 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.44-1.41 (m; 2H, CH₂), 1.33-1.27 (m; 8H, 4 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).

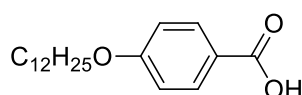
4-Desiloksibenzoik asit (14b) (C₁₇H₂₆O₃; 278.39 g/mol) [79], [81]:



Verim: 3.20 g (% 96), beyaz kristal.

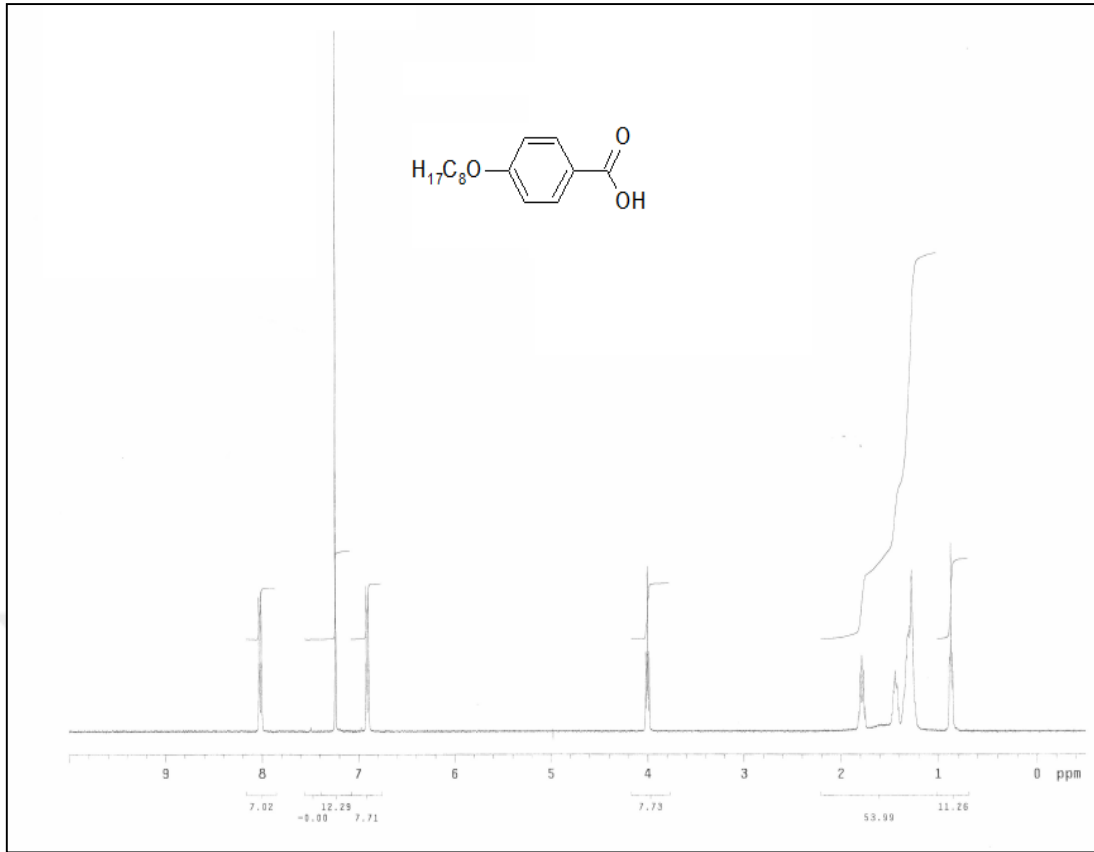
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.03 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.00 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.83-1.76 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.41 (m; 2H, CH₂), 1.36-1.24 (m; 12H, 6 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).

4-Dodesiloksibenzoik asit (14c) (C₁₉H₃₀O₃; 306.45 g/mol) [82]:

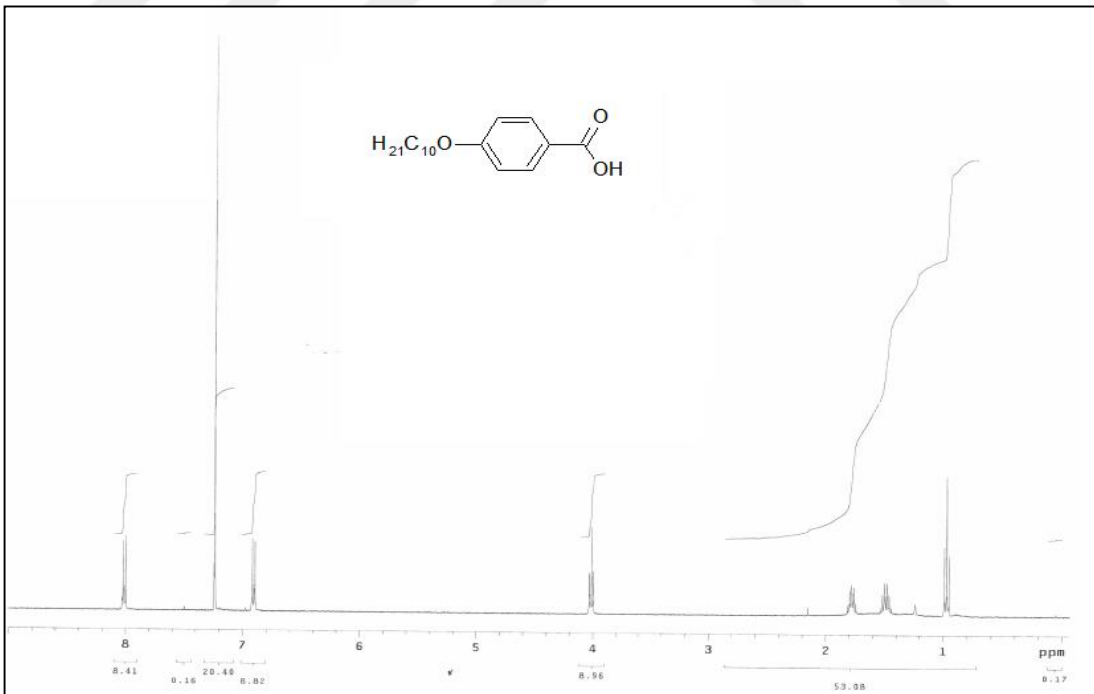


Verim: 3.23 g (% 88), beyaz kristal.

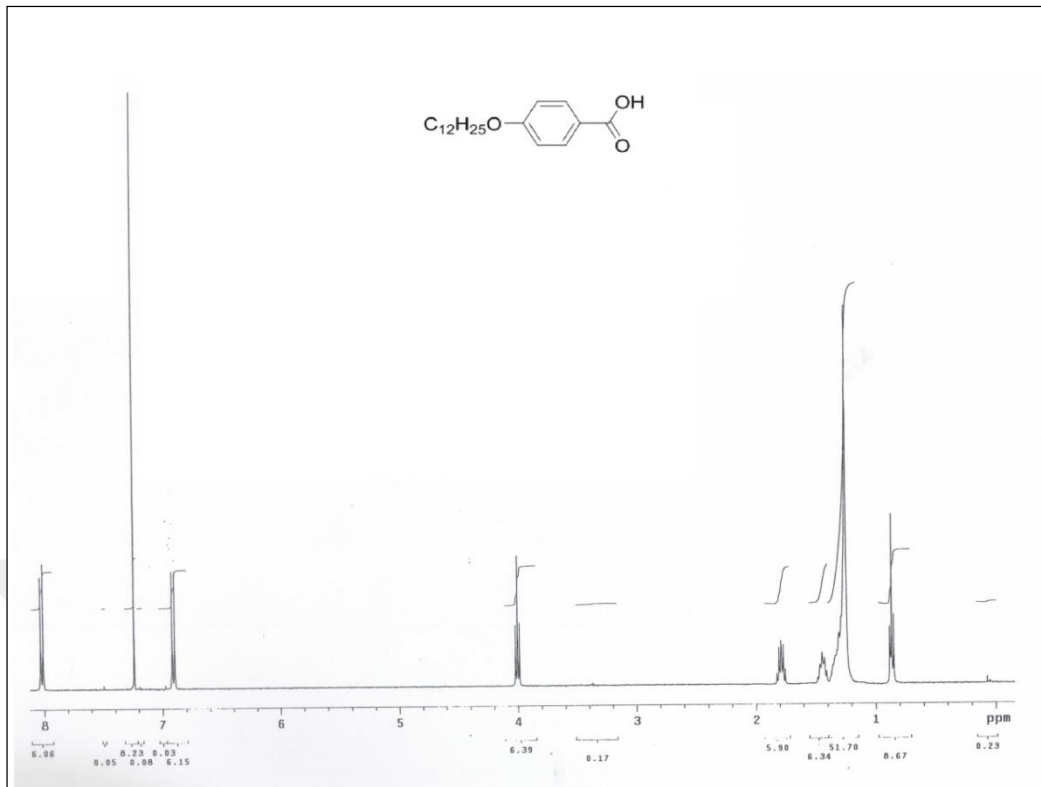
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.02 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.00 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.82-1.75 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.41 (m; 2H, CH₂), 1.32-1.18 (m; 16H, 8 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).



Şekil 5. 22 Bileşik **14a**'nın ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

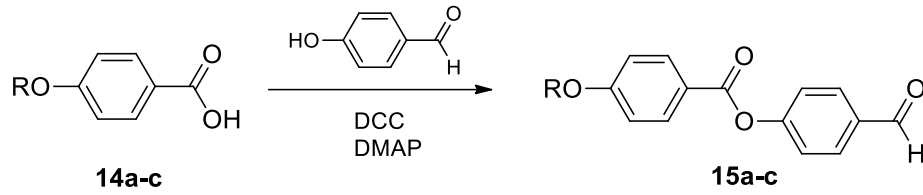


Şekil 5. 23 Bileşik **14b**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 24 Bileşik **14c**'nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

5.1.3.3 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiklerinin (15a-c) Sentezi [83],[84]:



Reaktifler:

5 mmol 4-Alkiloksibenzoik asit (**14a-c**)

5.5 mmol 4-Hidroksibenzaldehit

6.25 mmol DCC

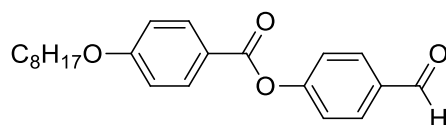
0.465 mmol DMAP

50 ml CH_2Cl_2 (kuru)

Bileşik **15a-c**'nin sentezi için; uygun 4-Alkiloksibenzoik asit (**14a-c**) kuru CH_2Cl_2 'da çözülerek üzerine 4-hidroksibenzaldehid, DCC ve DMAP ilave edilir ve argon atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajelden süzülür, CH_2Cl_2 ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, kloroform).

Bileşik **15a-c**'nin yapısı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.25 - Şekil 5.30).

4-[(4-Oktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (15a) (C₂₂H₂₆O₄; 354.46 g/mol) [83], [84]:

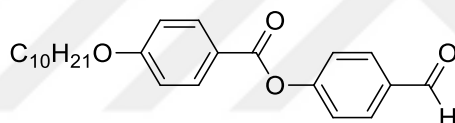


Verim: 1.24 g (% 70), beyaz kristal.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.00 (s; HCO), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.83-1.78 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.49-1.43 (m; 2H, CH₂), 1.38-1.24 (m; 8H, 4 CH₂), 0.88 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 190.94 (s; HCO), 164.22 (s; COO), 163.89, 155.93, 133.90, 120.82 (4s; 4 Ar-C), 132.42, 131.21, 122.59, 114.42 (4d; 8 Ar-CH), 68.41 (t; OCH₂), 31.78, 29.30, 29.20, 29.07, 25.97, 22.63 (6t; 6 CH₂), 14.07 (q; CH₃).

4-[(4-Desiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (15b) (C₂₄H₃₀O₄; 382.50 g/mol) [83], [84]:

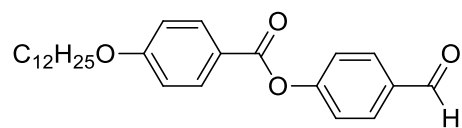


Verim: 1.24 g (% 65), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.00 (s; HCO), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.83-1.73 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.52-1.43 (m; 2H, CH₂), 1.35-1.20 (m; 12H, 6 CH₂), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 190.69 (s; HCO), 164.06 (s; COO), 163.76, 155.82, 133.85, 120.82 (4s; 4 Ar-C), 132.33, 131.11, 122.51, 114.41 (4d; 8 Ar-CH), 68.46 (t; OCH₂), 31.97, 29.62, 29.63, 29.43, 29.38, 29.17, 26.07, 22.76 (8t; 8 CH₂), 14.19 (q; CH₃).

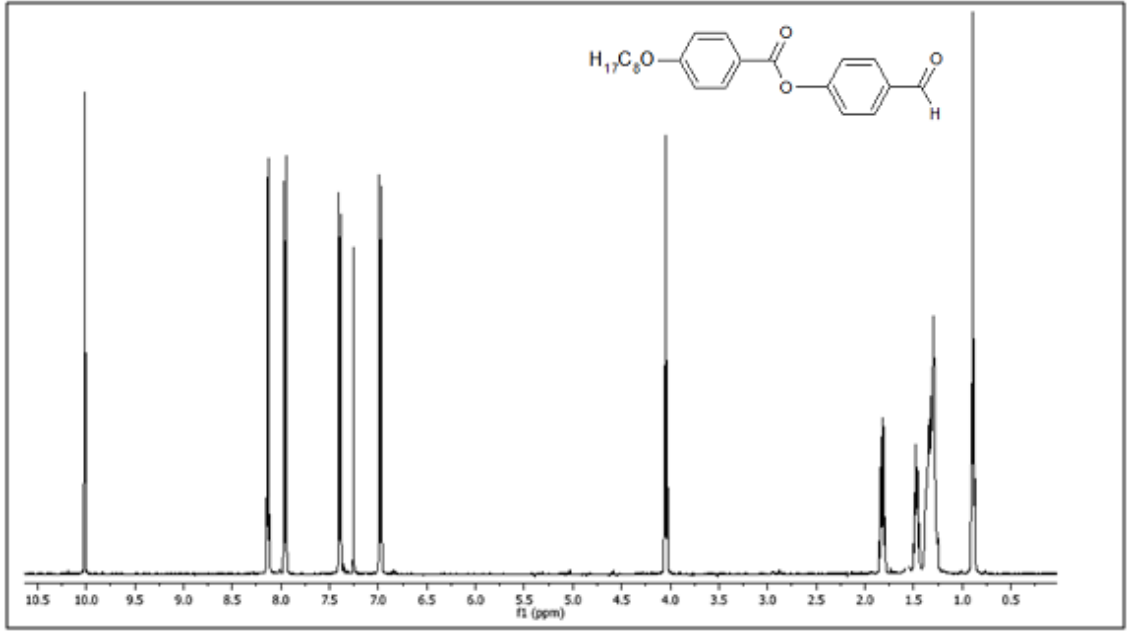
4-[(4-Dodesiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (15c) ($C_{26}H_{34}O_4$; 410.55 g/mol) [83], [84]:



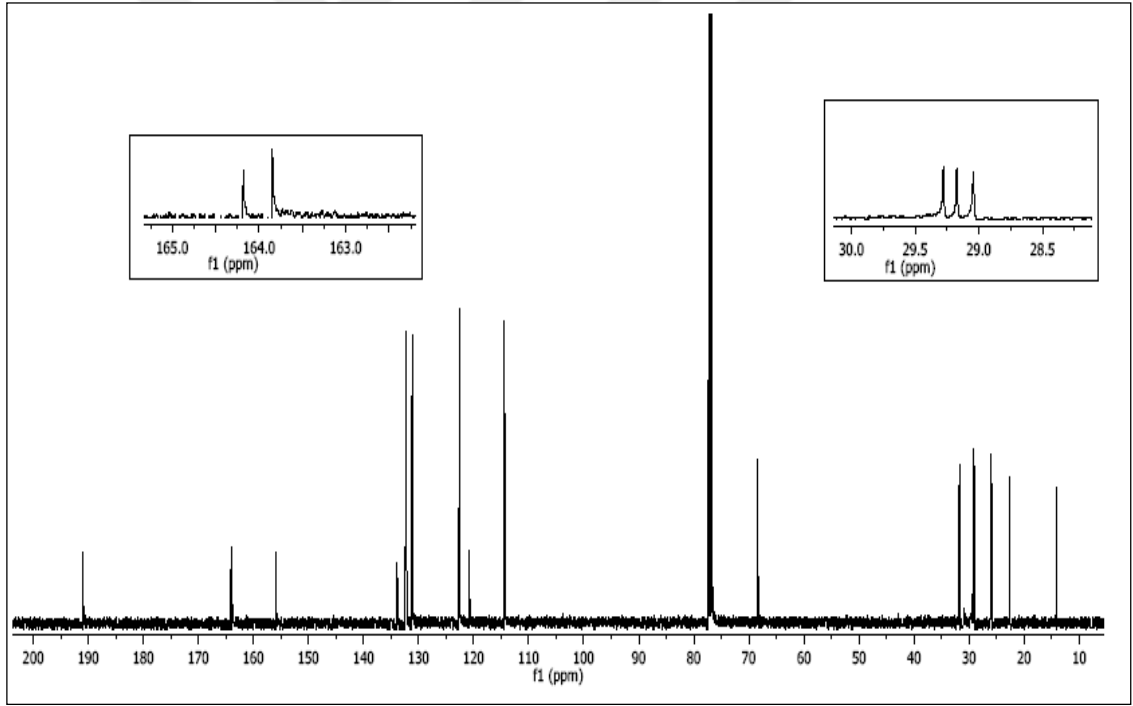
Verim: 1.23 g (% 60), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.00 (s; HCO), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH₂), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.55-1.42 (m; 2H, CH₂), 1.37-1.16 (m; 16H, 8 CH₂), 0.87 (t, $J \approx 6.8$ Hz; 3H, CH₃).

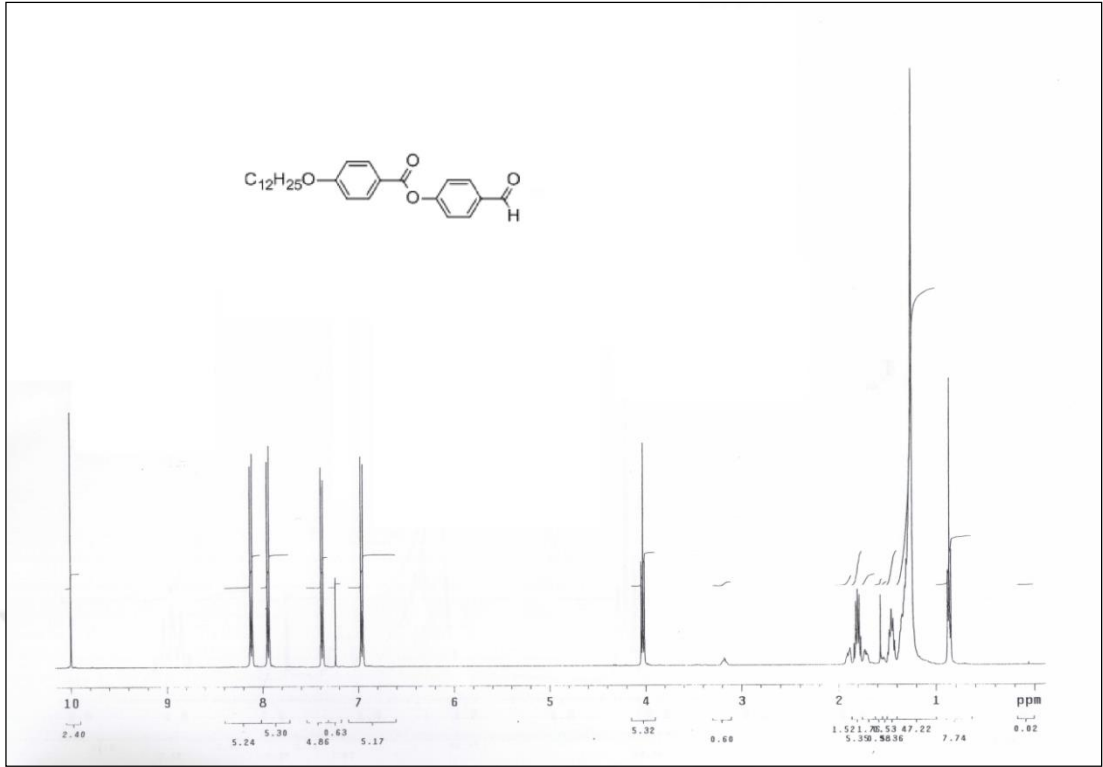
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 190.79 (s; HCO), 164.13 (s; COO), 163.85, 155.89, 133.90, 120.85 (4s; 4 Ar-C), 132.37, 131.14, 122.54, 114.44 (4d; 8 Ar-CH), 68.43 (t; OCH₂), 31.93, 29.67, 29.65, 29.60, 29.56, 29.36, 29.11, 25.99, 24.71, 22.70 (10t; 10 CH₂), 14.12 (q; CH₃).



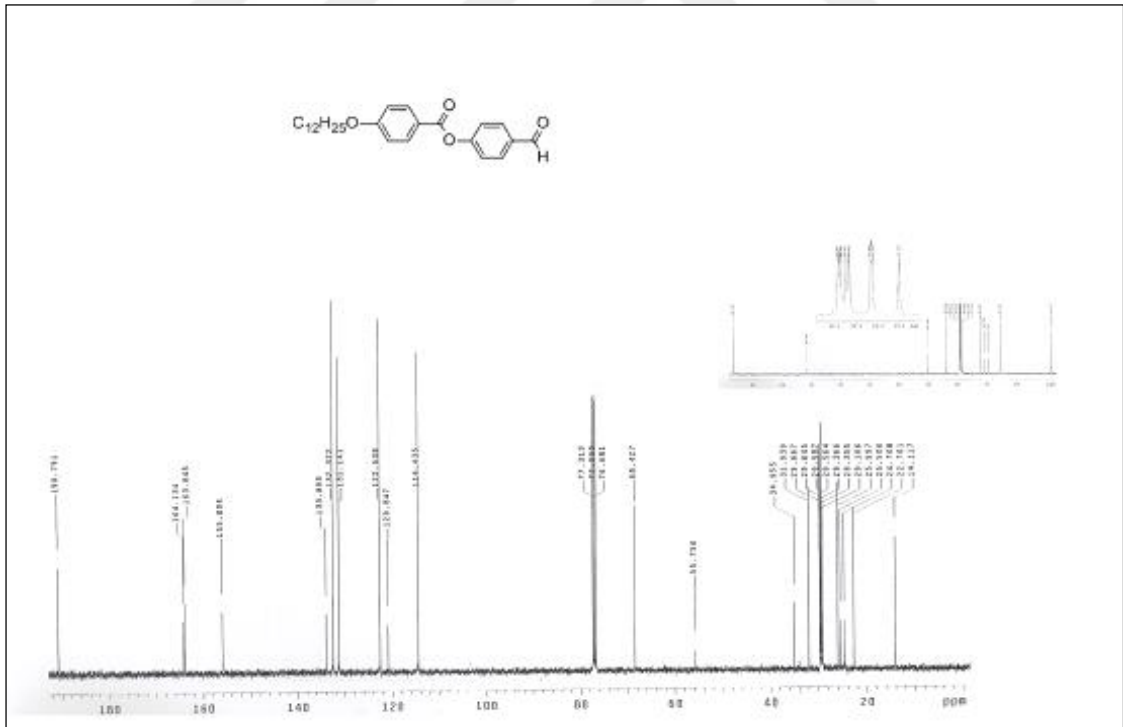
Şekil 5. 25 Bileşik **15a**'nın ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 26 Bileşik **15a**'nın ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).

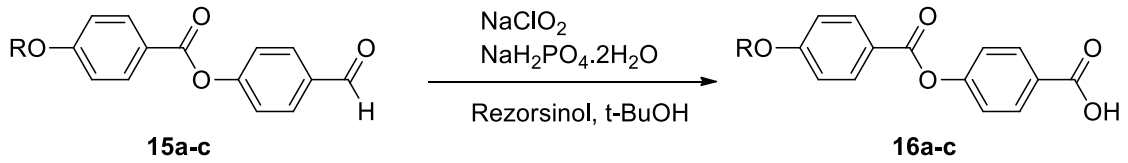


Şekil 5. 29 Bileşik **15c**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 30 Bileşik **15c**'nin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).

5.1.3.4 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik Asit Bileşiklerinin (16a-c) Sentezi [68]:



Reaktifler:

3 mmol 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**15a-c**)

3.86 mmol Rezorsinol

17.3 mmol Sodyum klorit

9 mmol Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat

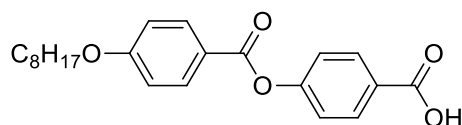
50 ml *t*-Butanol

18 ml H₂O

Bileşik **16a-c**'nin sentezi için; uygun 4-[(4-Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehit (**15a-c**) ve rezorsinol, *t*-Butanol'de çözülür, bu çözeltinin üzerine suda çözülerek hazırlanan NaClO₂ ve NaH₂PO₄ çözeltisi 15 dakikalık bir periyot ile damla damla ilave edilir. Reaksiyon karışımı 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve kalıntı 250 ml suda çözülür. Sulu çözeltiye 1M HCl eklenerek pH 3'e ayarlanır. Çöken beyaz kalıntı krozedden süzülür, su ve hekzan ile yıkanır. Ürün birkaç kez EtOH'den kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **16a-c**'nin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.31 - Şekil 5.36). Bileşik **16a-c**'nin faz geçiş sıcaklıkları 5.2.1 "Karboksilik Asit Türevi Lineer Yan Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri" başlığı altında verilmiştir.

4-[(4-Oktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (16a) (C₂₂H₂₆O₅; 370.44 g/mol) [68]:

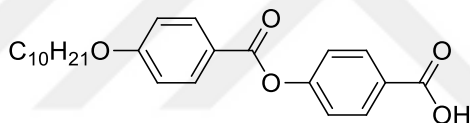


Verim: 0.95 g (% 86), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.43 (m; 2H, CH₂), 1.34-1.24 (m; 8H, 4 CH₂), 0.88 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.85 (s; COOH), 164.18 (s; COO), 163.76, 155.49, 126.50, 121.02 (4s; 4 Ar-C), 132.36, 131.82, 121.96, 114.45 (4d; 8 Ar-CH), 68.50 (t; OCH₂), 31.93, 29.45, 29.34, 29.24, 26.13, 22.79 (6t; 6 CH₂), 14.22 (q; CH₃).

4-[(4-Desiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (16b) (C₂₄H₃₀O₅; 398.50 g/mol) [68]:

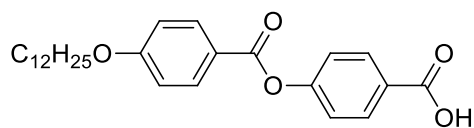


Verim: 1.01 g (% 85), beyaz kristal.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.84-1.78 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.49-1.43 (m; 2H, CH₂), 1.35-1.24 (m; 12H, 6 CH₂), 0.87 (t; *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.82 (s; COOH), 164.32 (s; COO), 163.83, 155.50, 126.51, 120.97 (4s; 4 Ar-C), 132.41, 131.85, 121.99, 114.42 (4d; 8 Ar-CH), 68.40 (t; OCH₂), 31.89, 29.55, 29.54, 29.35, 29.31, 29.09, 25.98, 22.67 (8t; 8 CH₂), 14.10 (q; CH₃).

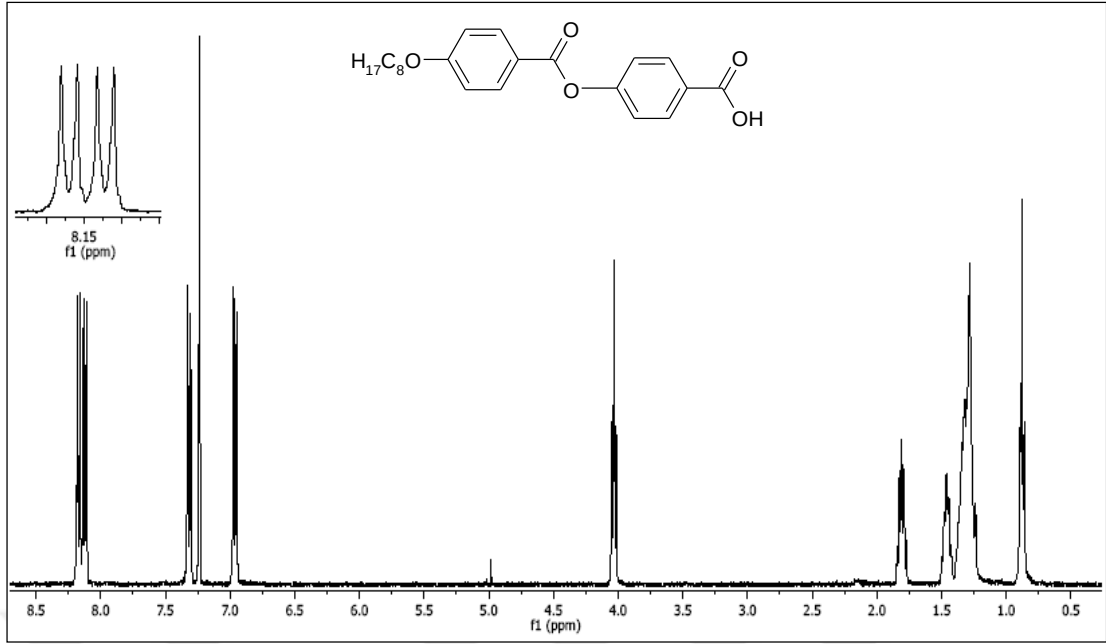
4-[(4-Dodesiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (16c) (C₂₆H₃₄O₅; 426.55 g/mol) [68]:



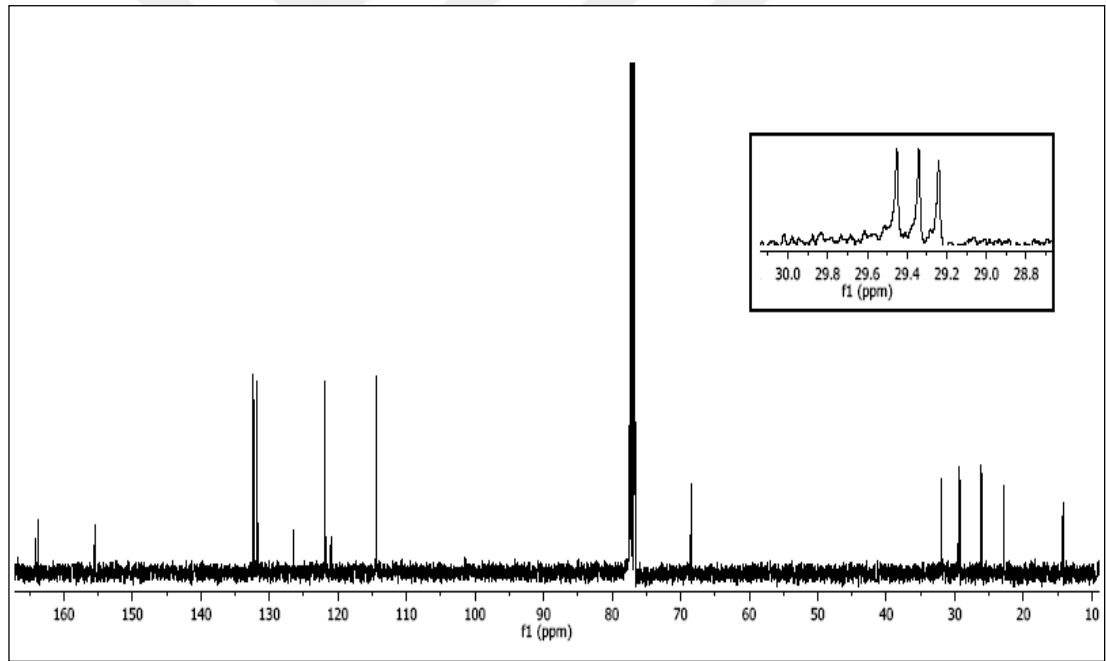
Verim: 1.15 g (% 90), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.77 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.43 (m; 2H, CH₂), 1.35-1.19 (m; 16H, 8 CH₂), 0.87 (t; *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH₃).

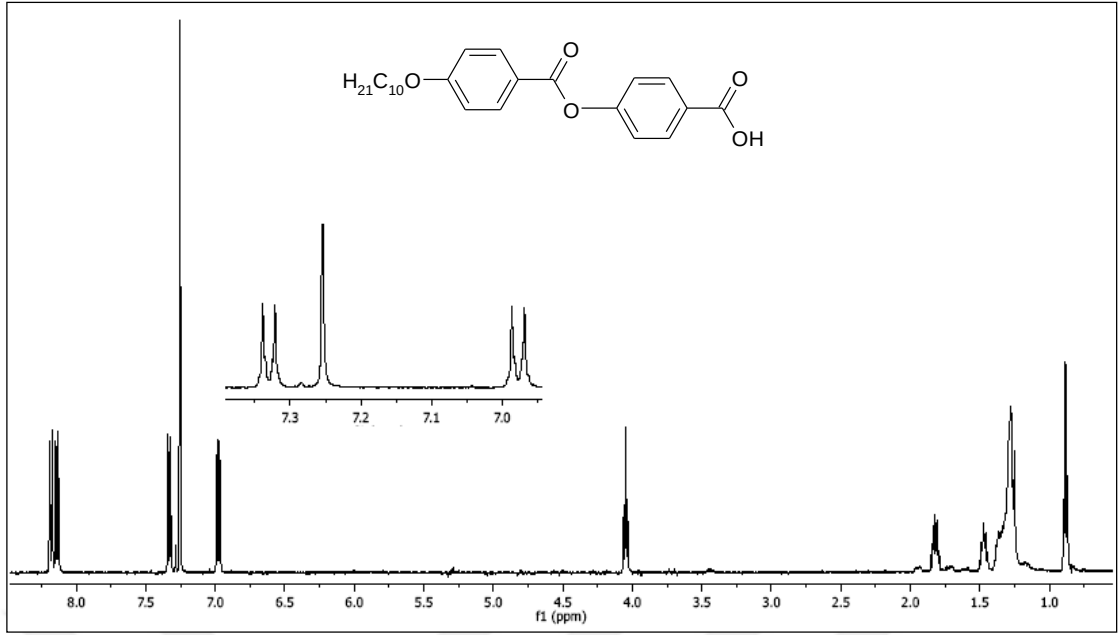
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.86 (s; COOH), 164.14 (s; COO), 163.71, 155.43, 126.44, 120.97 (4s; 4 Ar-C), 132.31, 131.77, 121.92, 114.40 (4d; 8 Ar-CH), 68.45 (t; OCH₂), 32.00, 29.80, 29.74, 29.71, 29.67, 29.64, 29.44, 29.19, 26.08, 22.78 (10t; 10 CH₂), 14.20 (q; CH₃).



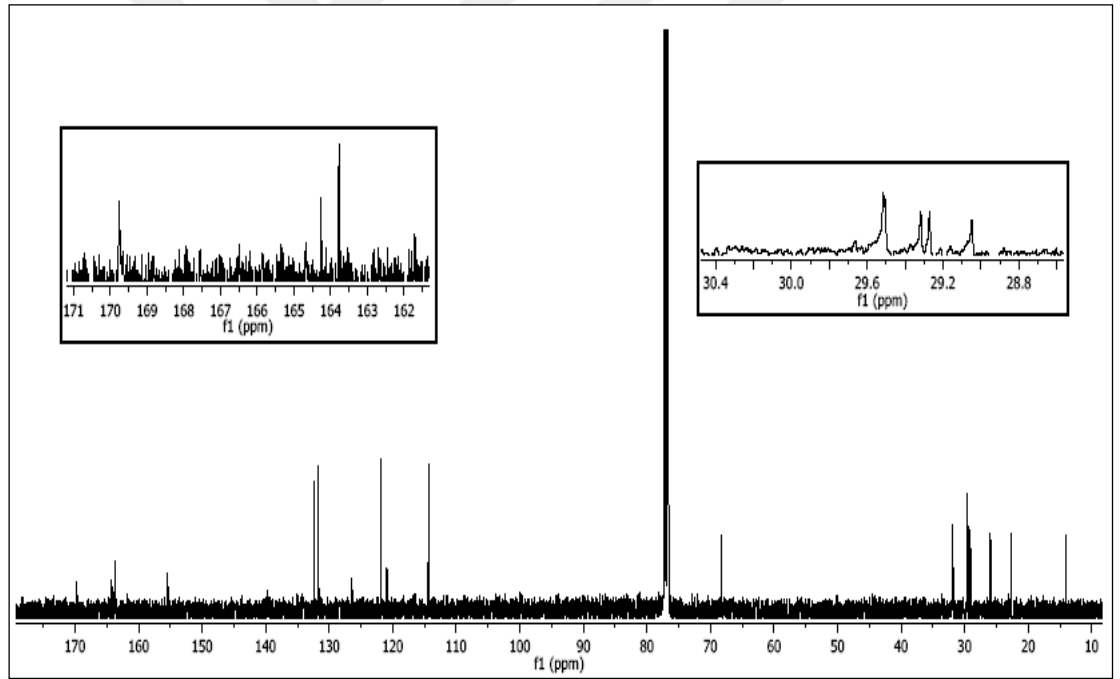
Şekil 5. 31 Bileşik **16a'**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



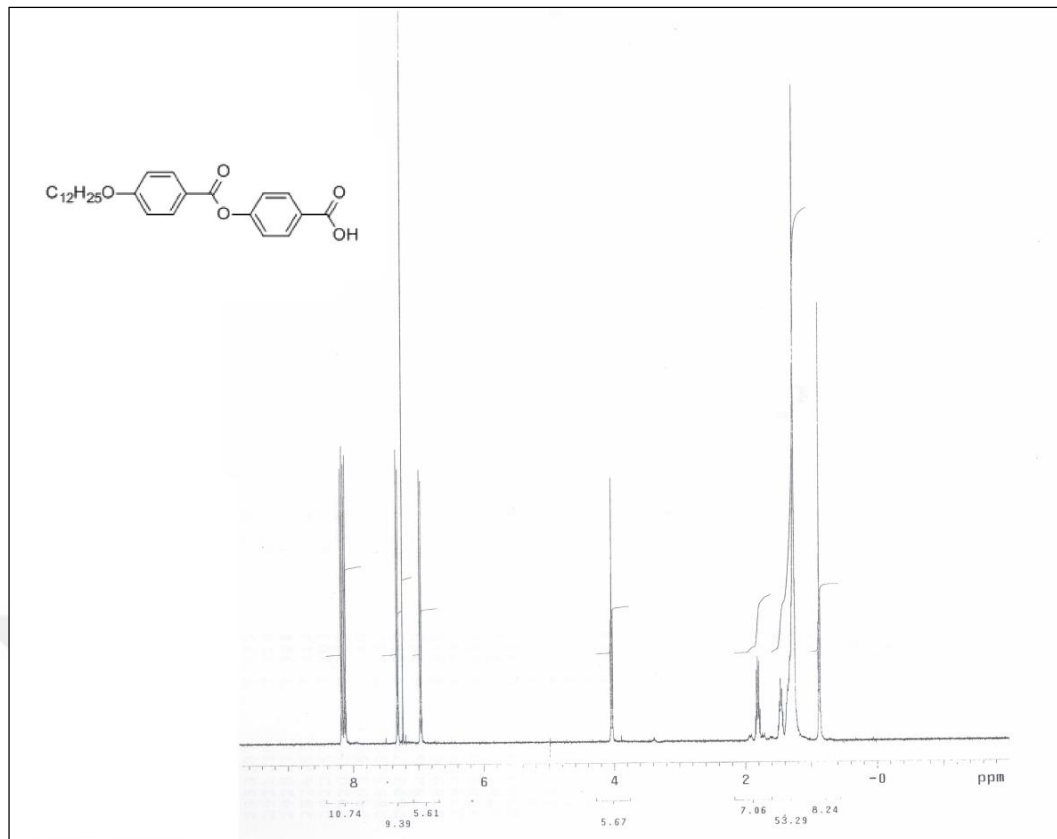
Şekil 5. 32 Bileşik **16a'**'nin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).



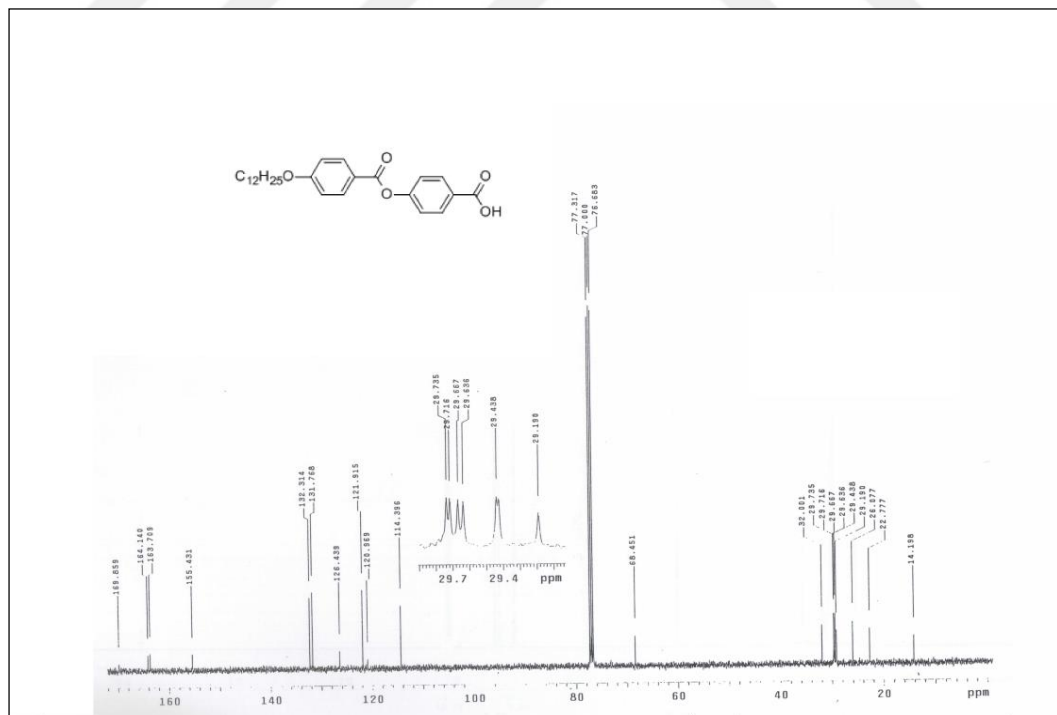
Şekil 5. 33 Bileşik **16b**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 34 Bileşik **16b**'nin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 35 Bileşik **16c**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

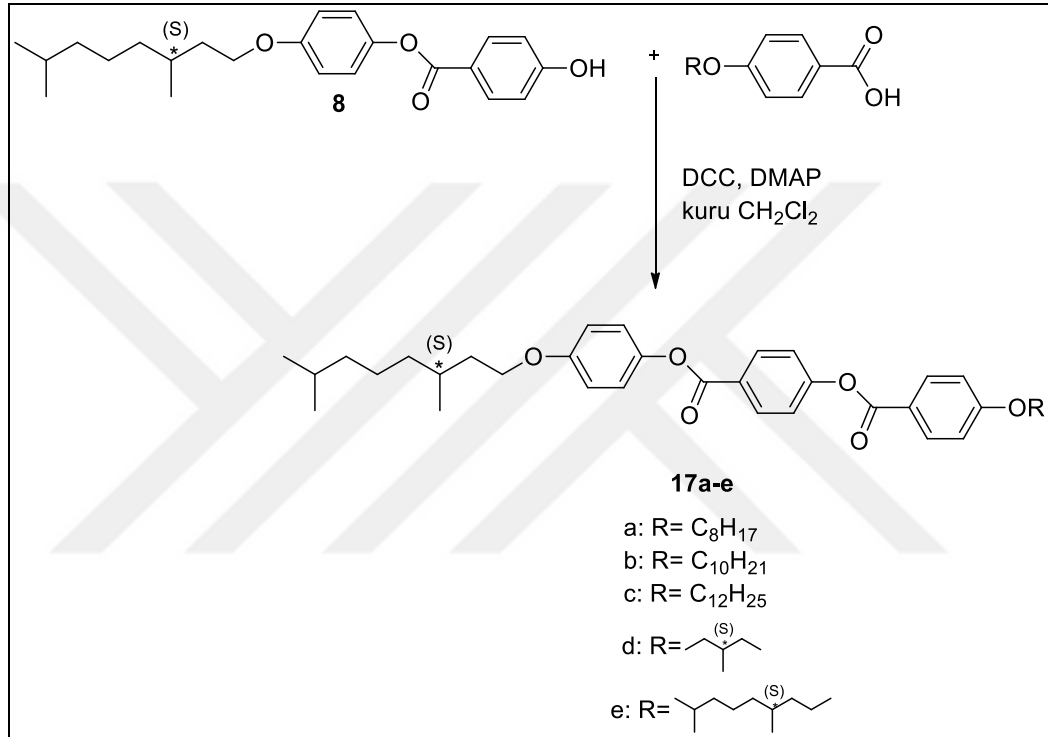


Şekil 5. 36 Bileşik **16c**'nin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).

5.1.4 Kiral Kalamitik Mesogenlerin Sentezi

5.1.4.1 Üç Halkalı Kiral Kalamitik Mesogenlerin (17a-e) Sentezi

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**) bileşiğinin uygun karboksilik asit ile esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan kiral kalamitik mesogenlerin yapısı Şekil 5.37’de görülmektedir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, spektroskopik yöntemler (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) ile karakterize edilmiştir.



Şekil 5. 37 Kalamitik mesogen **17a-e**’nin sentez şeması.

Reaktifler:

1 mmol 4-Alkiloksibenzoik asit

1.1 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**)

1.25 mmol DCC

0.09 mmol DMAP

30 ml CH₂Cl₂ (kuru)

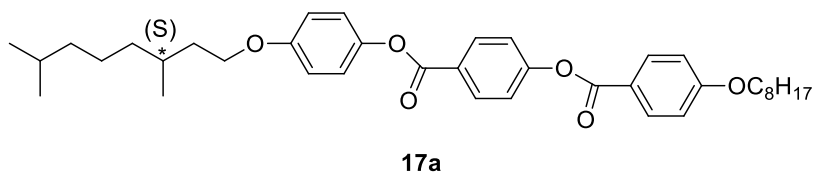
Bileşik **17a-e**'nin sentezi için; uygun 4-alkiloksibenzoik asit kuru CH₂Cl₂'da çözülerek üzerine 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**), DCC ve DMAP ilave edilir ve argon atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajelden süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, kloroform).

Bileşik **17a-e**'nin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.38 - Şekil 5.47).



4-((4-(((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenoksi)karbonil)fenil 4-(oktiloksi) benzoat (17a)

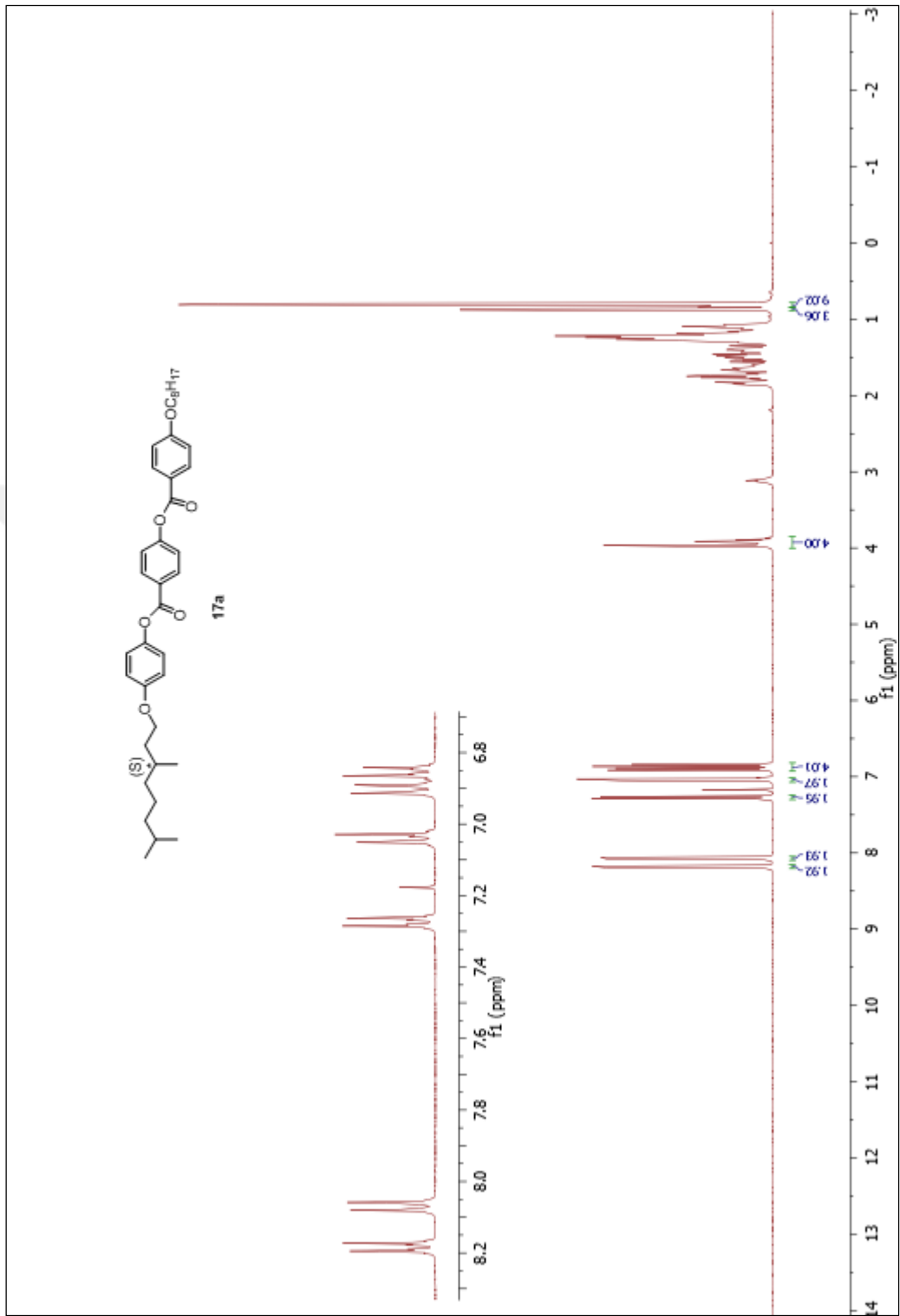
(C₃₈H₅₀O₆; 602.80 g/mol):



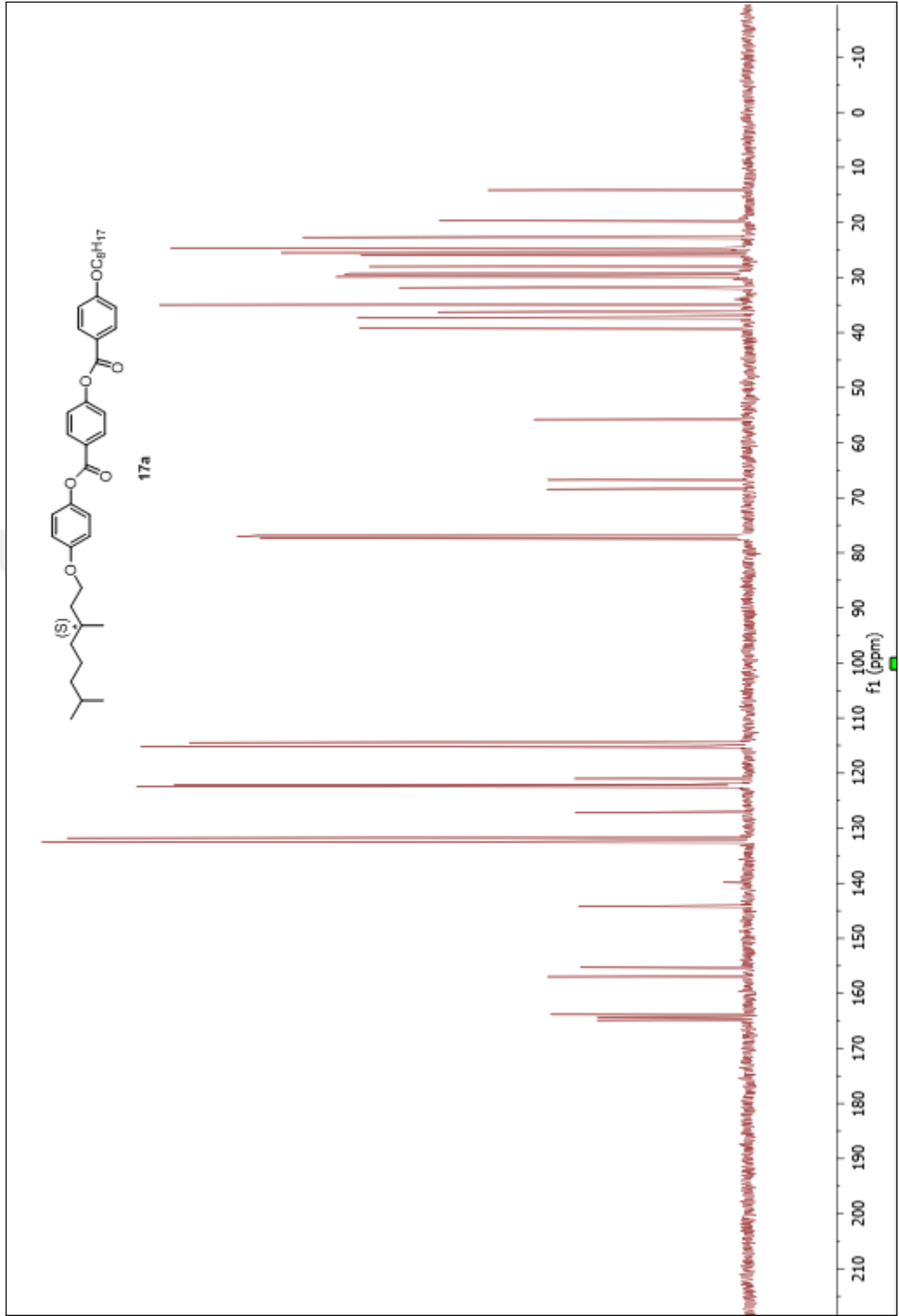
Verim: 0.36 g (% 60), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.18 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.07 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.27 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.04 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.85 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 3.95-3.87 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.86-1.79, 1.77-1.44, 1.42-1.04 (3m; 22H, 2 CH, 10 CH₂), 0.87 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.83-0.79 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.87, 164.36 (2s; 2 COO), 163.85, 156.96, 155.31, 144.22, 127.07, 121.00 (6s; 6 Ar-C), 132.44, 131.77, 122.39, 122.07, 115.14, 114.44 (6d; 6 Ar-CH), 68.41, 66.77 (2t; 2 OCH₂), 39.28, 37.32, 36.25, 34.95, 31.83, 29.36, 29.12, 26.01, 25.49, 24.72 (10t; 10 CH₂), 29.88, 28.01 (2d; 2 CH), 22.69, 22.64, 19.68, 14.13 (4q; 4 CH₃).



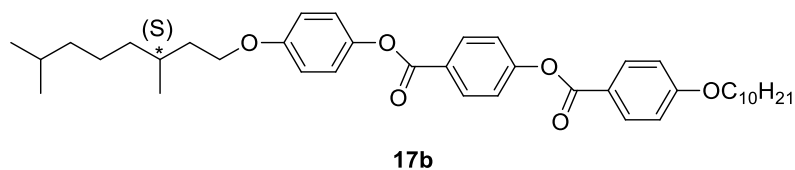
Şekil 5. 38 Bileşik **17a**'nın ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 39 Bileşik **17a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

4-((4-(((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenoksi)karbonil)fenil 4-(desiloksi) benzoat (17b)

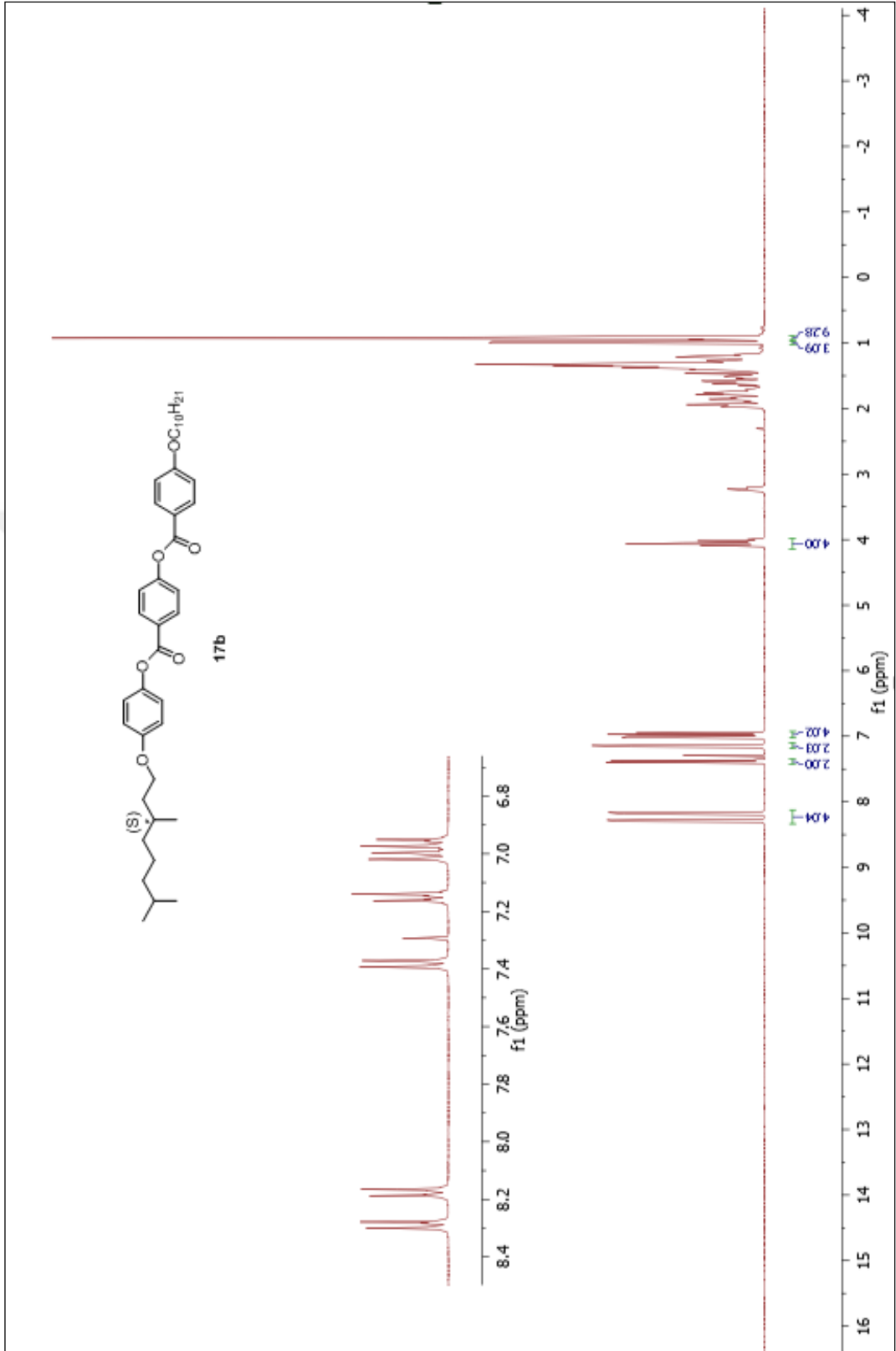
(C₄₀H₅₄O₆; 630.85 g/mol):



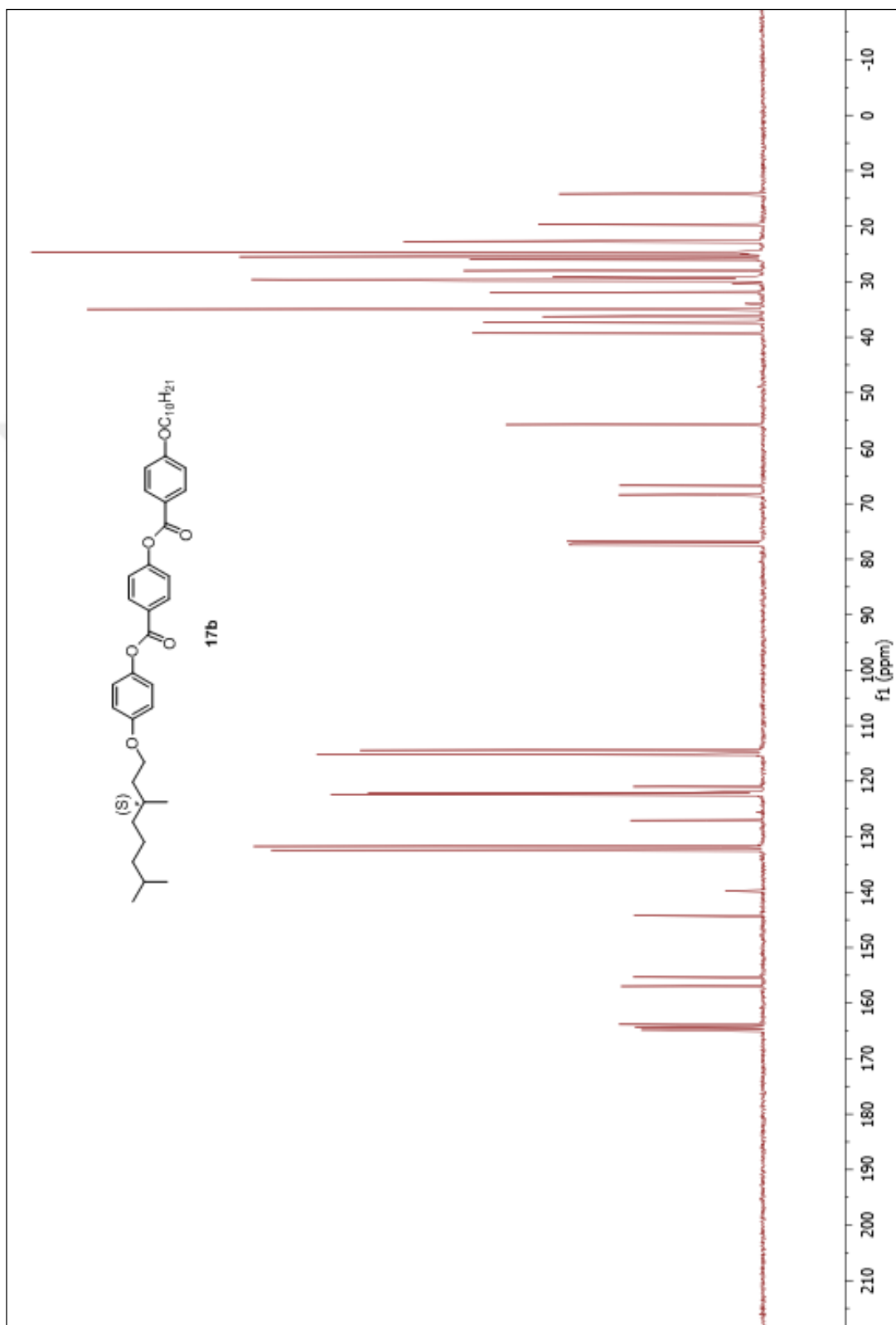
Verim: 0.46 g (% 72), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.18 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.15 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.01 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.08-3.98 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.97-1.91, 1.89-1.56, 1.54-1.15 (3m; 26H, 2 CH, 12 CH₂), 0.99 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.94-0.91 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.81, 164.30 (2s; 2 COO), 163.84, 156.96, 155.31, 144.23, 127.05, 121.00 (6s; 6 Ar-C), 132.42, 131.74, 122.38, 122.05, 115.11, 114.43 (6d; 6 Ar-CH), 68.39, 66.73 (2t; 2 OCH₂), 39.29, 37.33, 36.26, 34.96, 31.93, 29.60, 29.41, 29.36, 29.13, 26.02, 25.50, 24.71 (12t; 12 CH₂), 29.88, 28.01 (2d; 2 CH), 22.72, 22.65, 19.68, 14.16 (4q; 4 CH₃).



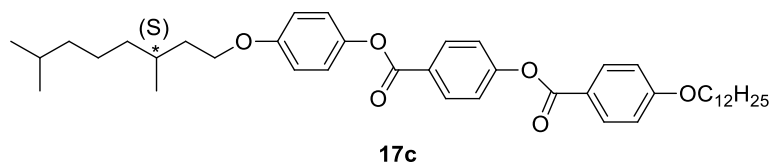
Şekil 5. 40 Bileşik **17b**'nin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 41 Bileşik **17b**'nin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).

4-((4-(((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenoksi)karbonil)fenil 4-(dodesiloksi) benzoat (17c)

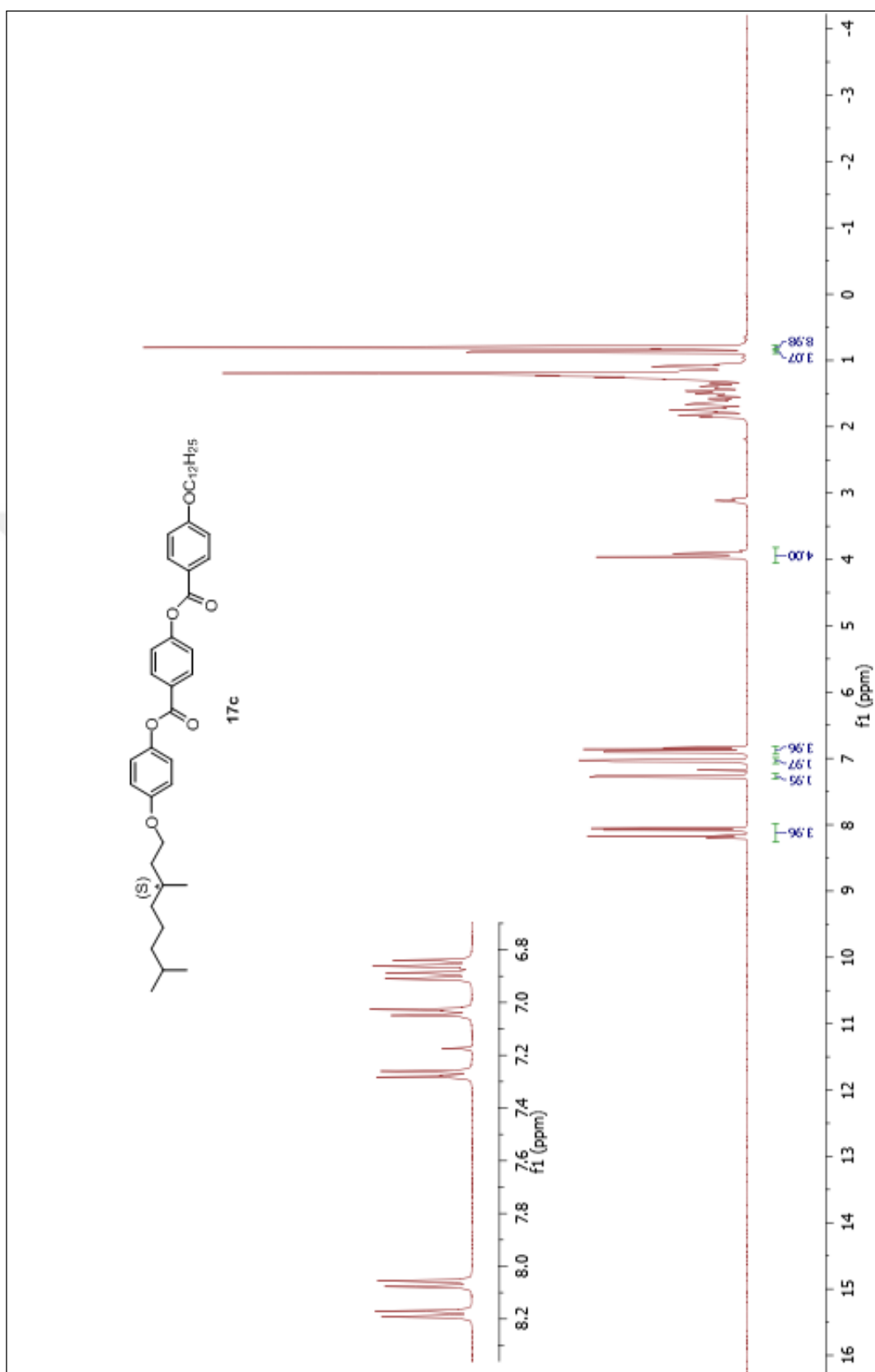
(C₄₂H₅₈O₆; 658.91 g/mol):



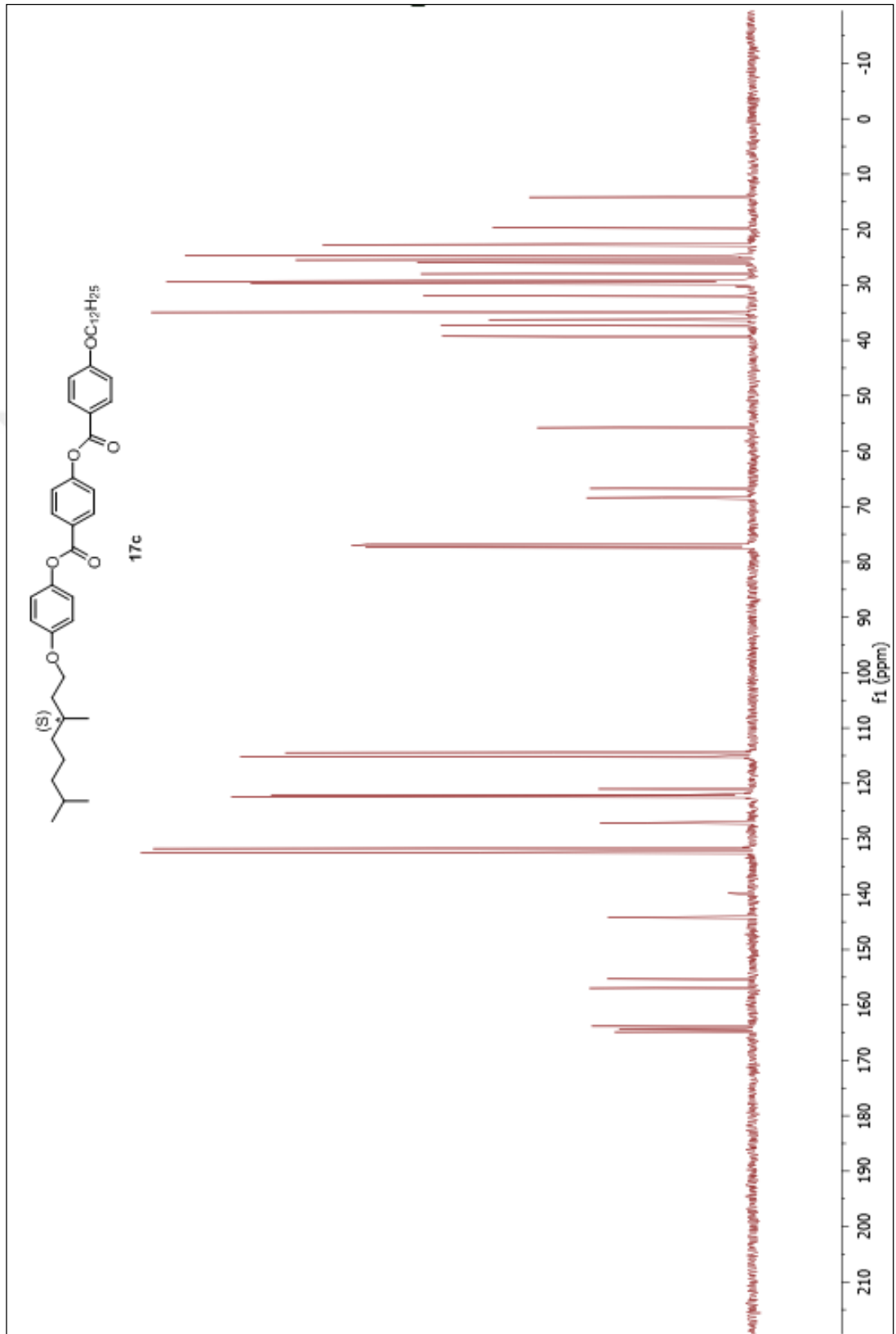
Verim: 0.4 g (% 60), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.18 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.07 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.27 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.04 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.85 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 3.97-3.87 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.86-1.79, 1.77-1.44, 1.42-1.06 (3m; 30H, 2 CH, 14 CH₂), 0.87 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.82-0.79 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.86, 164.35 (2s; 2 COO), 163.84, 156.96, 155.31, 144.22, 127.07, 121.00 (6s; 6 Ar-C), 132.43, 131.76, 122.39, 122.06, 115.14, 114.43 (6d; 6 Ar-CH), 68.40, 66.76 (2t; 2 OCH₂), 39.28, 37.32, 36.25, 34.96, 31.95, 29.69, 29.67, 29.62, 29.59, 29.39, 29.12, 26.01, 25.49, 24.70 (14t; 14 CH₂), 29.88, 28.01 (2d; 2 CH), 22.73, 22.64, 19.68, 14.16 (4q; 4 CH₃).

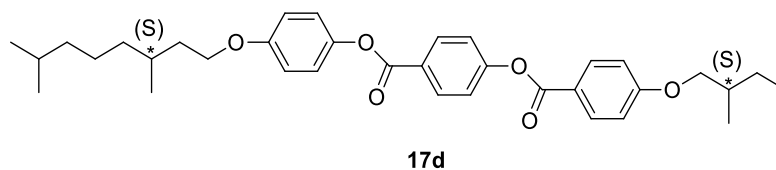


Şekil 5. 42 Bileşik **17c**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 43 Bileşik **17c**'nin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).

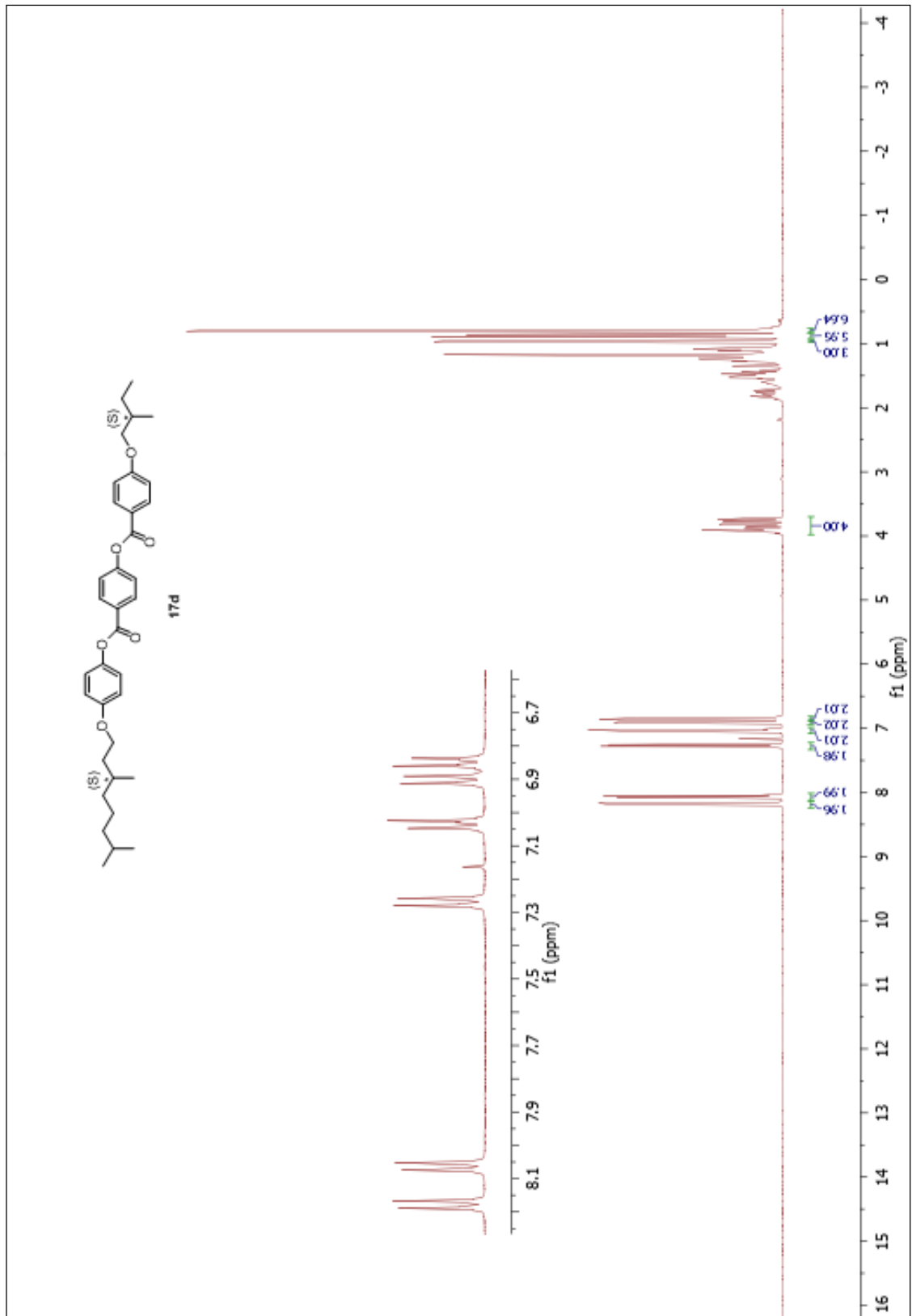
4-((4-(((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenoksi)karbonil)fenil 4-((S)-2-metilbutoksi) benzoat (17d) (C₃₅H₄₄O₆; 560.72 g/mol):



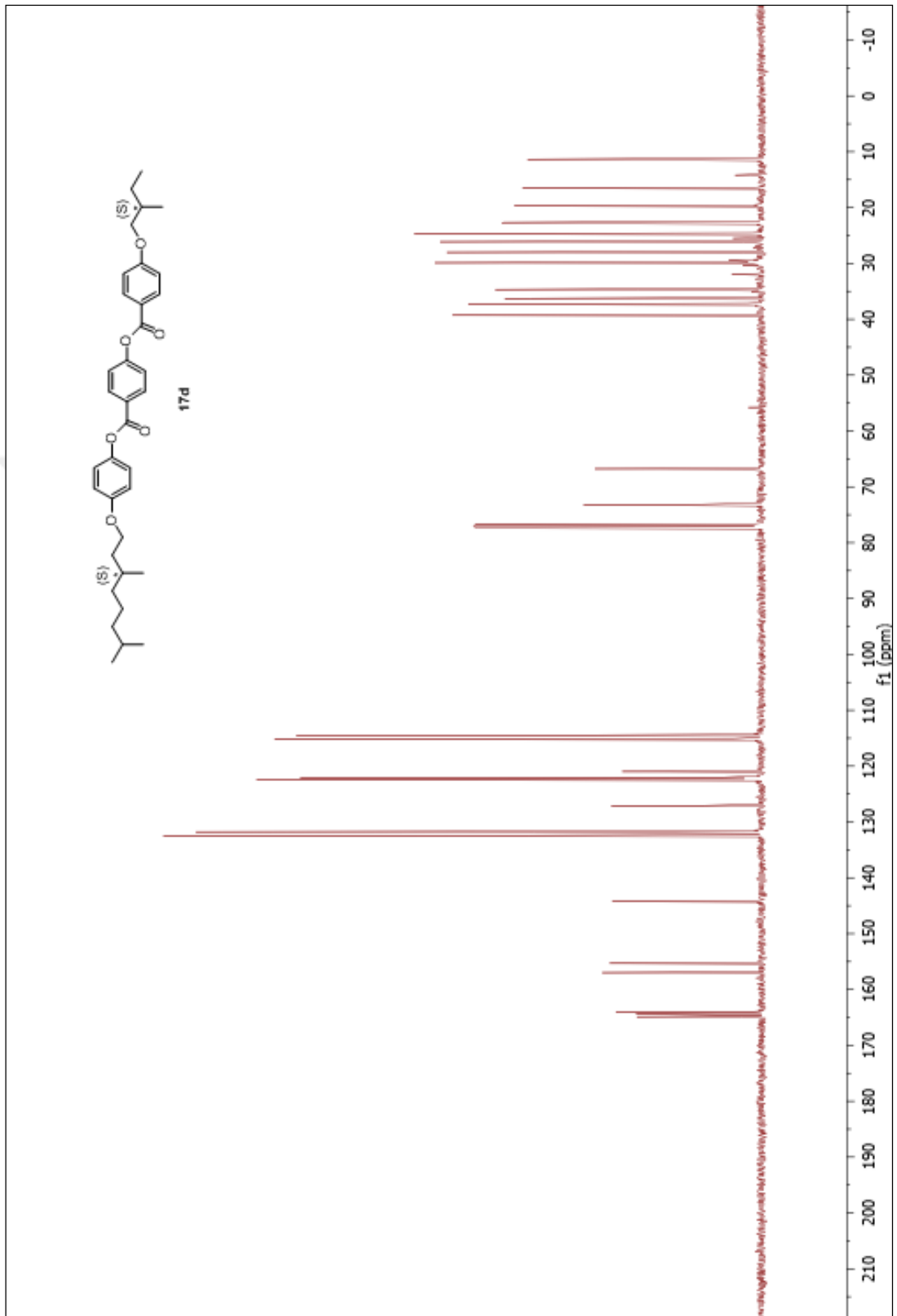
Verim: 0.2 g (% 35), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.18 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.06 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.27 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.04 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.85 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 3.95-3.72 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.86-1.71, 1.66-1.40, 1.30-1.05 (3m; 13H, 3 CH, 5 CH₂), 0.96 (d, *J* ≈ 6.75 Hz; 3H, CH₃), 0.91-0.85 (m; 6H, 2 CH₃), 0.82-0.78 (m; 6H, 2 CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.87, 164.37 (2s; 2 COO), 164.01, 156.97, 155.32, 144.23, 127.07, 120.98 (6s; 6 Ar-C), 132.43, 131.77, 122.40, 122.08, 115.15, 114.47 (6d; 6 Ar-CH), 73.18, 66.77 (2t; 2 OCH₂), 39.29, 37.33, 36.26, 26.12, 24.71 (5t; 5 CH₂), 34.67, 29.89, 28.02 (3d; 3 CH), 22.75, 22.66, 19.70, 16.52, 11.35 (5q; 5 CH₃).



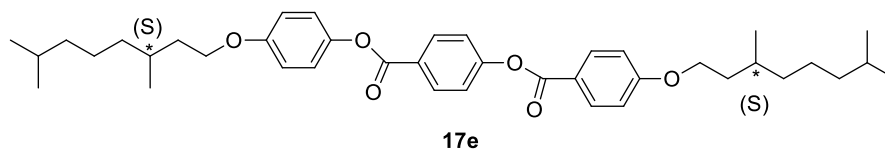
Şekil 5. 44 Bileşik **17d**'nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 5. 45 Bileşik **17d**'nin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).

4-((4-(((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenoksi)karbonil)fenil 4-(((S)-3,7-dimetiloktil)oksi)

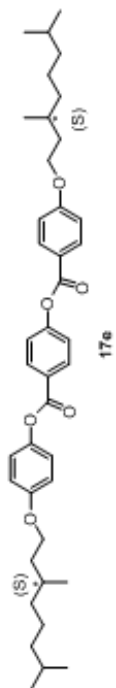
benzoat (17e) (C₄₀H₅₄O₆; 630.85 g/mol):



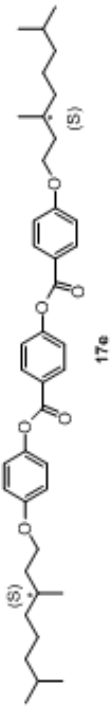
Verim: 0.42 g (% 66), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.31 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.20 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.40 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.16 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.17-3.99 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.95-1.83, 1.76-1.53, 1.43-1.16 (3m; 20H, 4 CH, 8 CH₂), 1.01-0.98 (m; 6H, 2 CH₃), 0.93 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 12H, 4 CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.88, 164.36 (2s; 2 COO), 163.88, 156.97, 155.32, 144.23, 127.08, 121.01 (6s; 6 Ar-C), 132.34, 131.78, 122.40, 122.08, 115.15, 114.46 (6d; 6 Ar-CH), 66.76 (t; 2 OCH₂), 39.28, 39.26, 37.32, 37.29, 36.25, 36.02, 24.69 (4t; 8 CH₂), 29.88, 29.86, 28.01 (2d; 4 CH), 22.75, 22.65, 19.69 (3q; 6 CH₃).



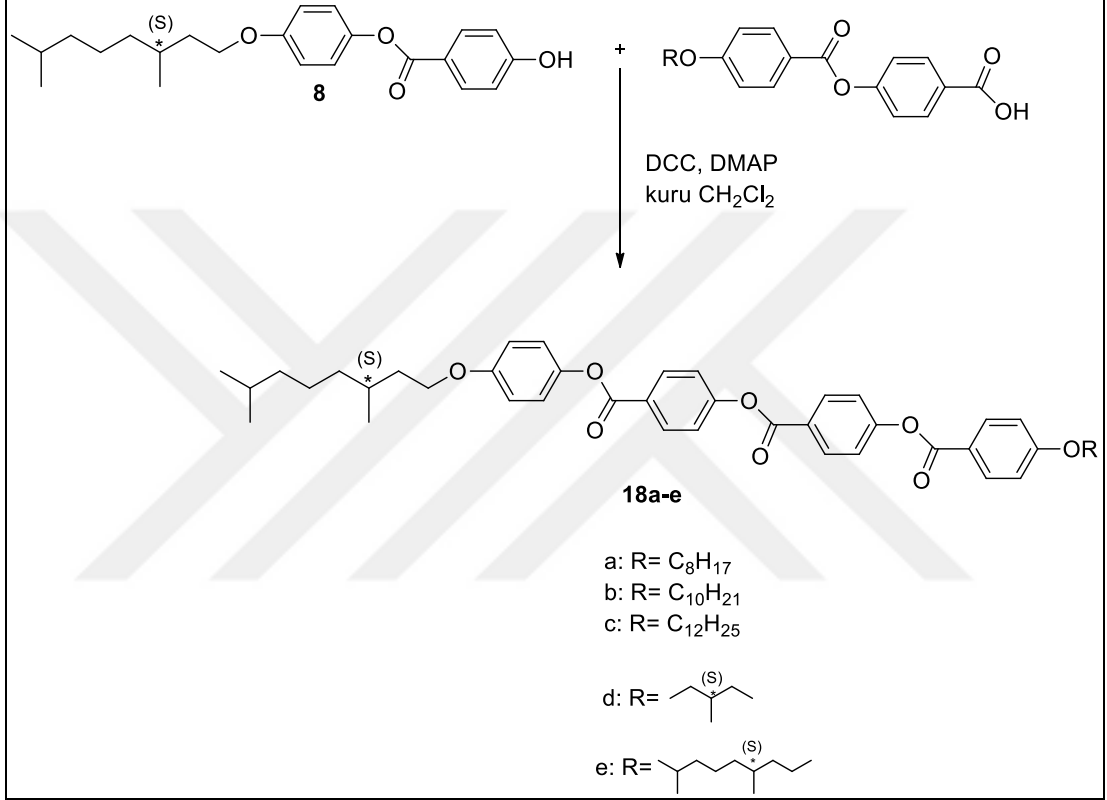
112



113

5.1.4.2 Dört Halkalı Kiral Kalamitik Mesogenlerin (18a-e) Sentezi

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**) bileşiğinin uygun karboksilik asit ile esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan dört halkalı kiral kalamitik mesogenlerin yapısı Şekil 5.48’de görülmektedir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, spektroskopik yöntemler ($^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$) ile karakterize edilmiştir.



Şekil 5. 48 Kalamitik dört halkalı **18a-e**’nin sentez şeması.

Reaktifler:

1 mmol 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik Asit

1.1 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**)

1.25 mmol DCC

0.09 mmol DMAP

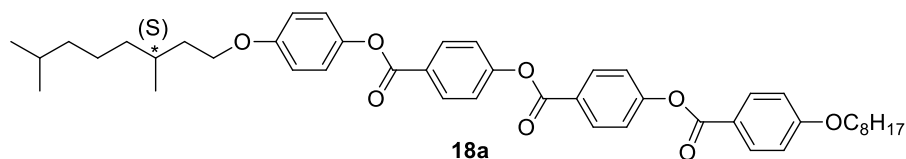
30 ml CH_2Cl_2 (kuru)

Bileşik **18a-e**'nin sentezi için; uygun 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoikasit kuru CH_2Cl_2 'da çözülerek üzerine 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**), DCC ve DMAP ilave edilir ve argon atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajelden süzülür, CH_2Cl_2 ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, kloroform).

Bileşik **18a-e**'nin yapısı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.49 - Şekil 5.58).



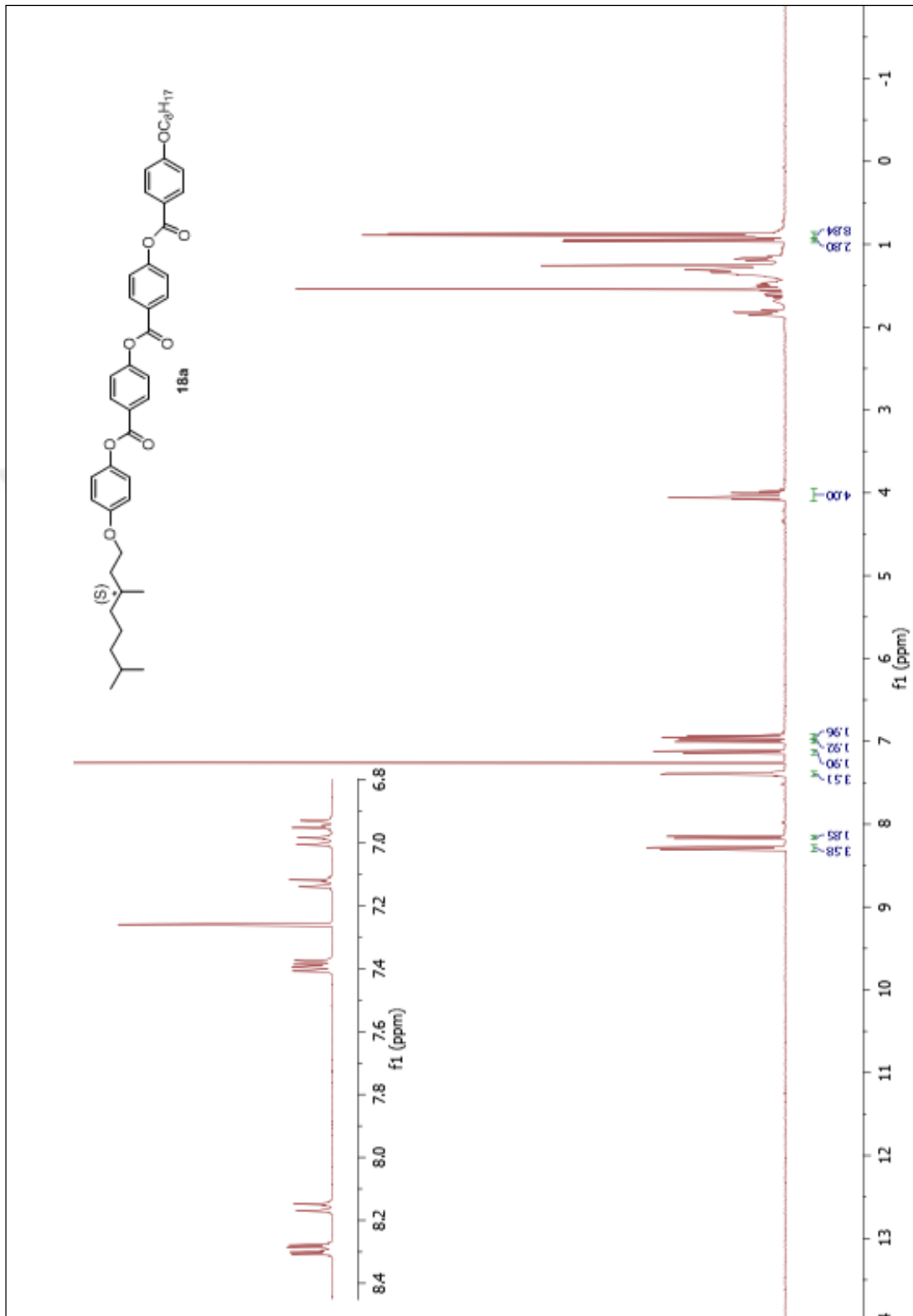
4-((4-((4-(((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenoksi)karbonil)fenoksi)karbonil)fenil-4-(oktiloksi) benzoat (18a) (C₄₅H₅₄O₈; 722.91 g/mol):



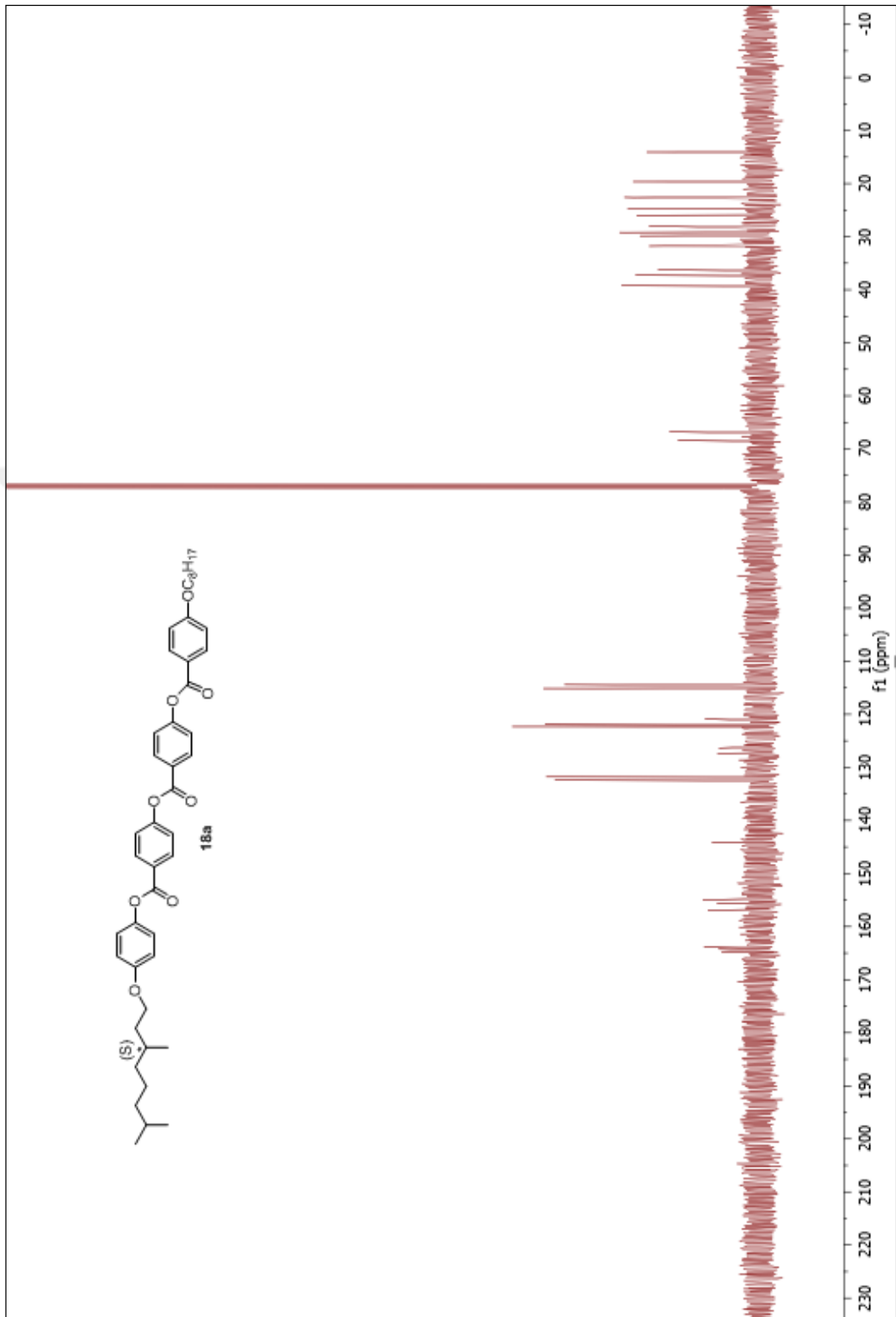
Verim: 0.55 g (% 76), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.30 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.29 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.16 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.41-7.37 (m; 4 Ar-H), 7.13 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.0 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.94 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.07-3.96 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.87-1.80, 1.72-1.45, 1.39-1.13 (3m; 22H, 2 CH, 10 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.92-0.87 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.74, 164.25, 163.88 (3s; 3 COO), 163.86, 156.94, 155.64, 154.99, 144.17, 127.34, 126.33, 120.87 (8s; 8 Ar-C), 132.41, 131.89, 131.80, 122.32, 122.18, 121.94, 115.13, 114.40 (8d; 8 Ar-CH), 68.43, 66.80 (2t; 2 OCH₂), 39.24, 37.28, 36.21, 31.78, 29.67, 29.30, 29.19, 29.07, 25.96, 24.64, (10t; 10 CH₂), 29.85, 27.96 (2d; 2 CH), 22.63, 22.59, 19.64, 14.07 (4q; 4 CH₃).

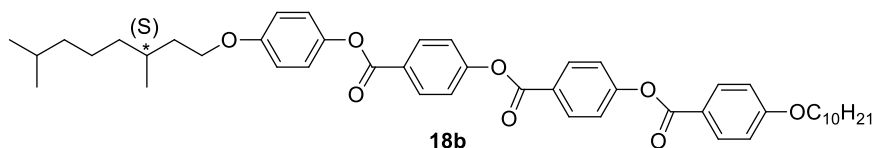


Şekil 5. 49 Bileşik **18a**'nın ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 50 Bileşik **18a'**'nin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

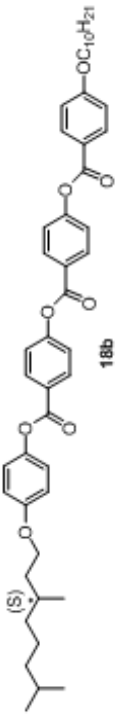
4-((4-((4-(((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenoksi)karbonil)fenoksi)karbonil)fenil-4-(desiloksi) benzoat (18b) (C₄₇H₅₈O₈; 750.96 g/mol):



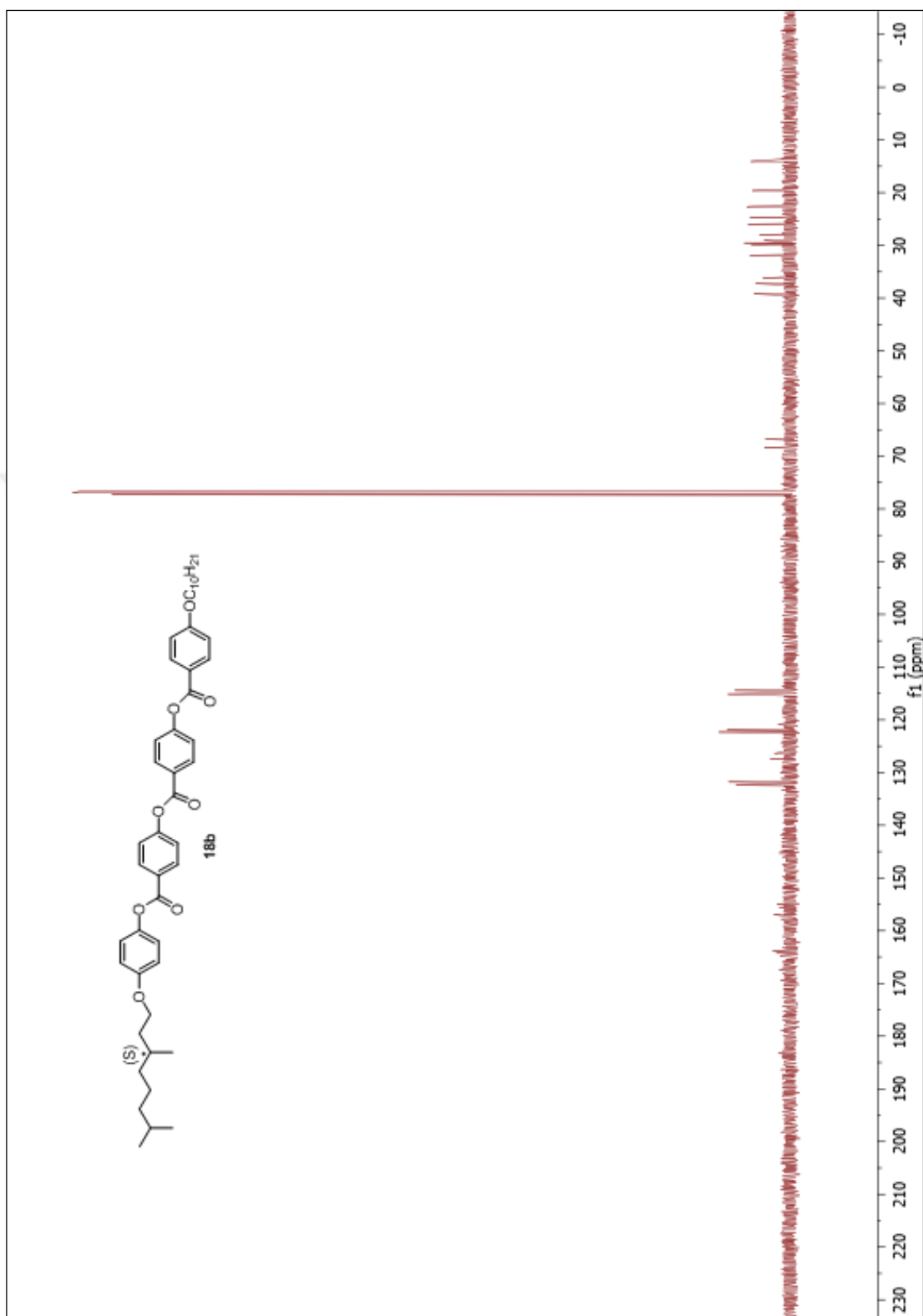
Verim: 0.45 g (% 60), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.30 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.29 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.16 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.41-7.37 (m; 4 Ar-H), 7.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.94 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.08-3.96 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.87-1.80, 1.72-1.45, 1.39-1.15 (3m; 26H, 2 CH, 12 CH₂), 0.96 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.91-0.87 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.75, 164.26, 163.88 (3s; 3 COO), 163.86, 156.94, 155.64, 154.99, 145.27, 127.34, 126.35, 120.87 (8s; 8 Ar-C), 132.41, 131.90, 131.80, 122.32, 122.18, 121.94, 115.13, 114.43 (8d; 8 Ar-CH), 68.44, 66.80 (2t; 2 OCH₂), 39.24, 37.27, 36.21, 31.87, 29.67, 29.53, 29.52, 29.33, 29.29, 29.06, 25.96, 24.64, (12t; 12 CH₂), 29.85, 27.96 (2d; 2 CH), 22.70, 22.59, 19.57, 14.06 (4q; 4 CH₃).

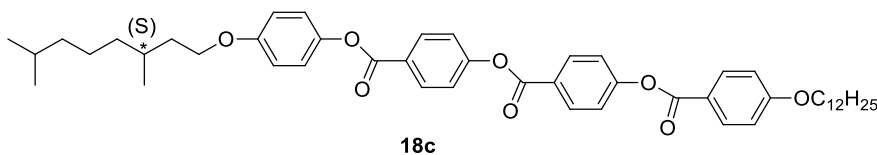


120



Şekil 5. 52 Bileşik **18b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

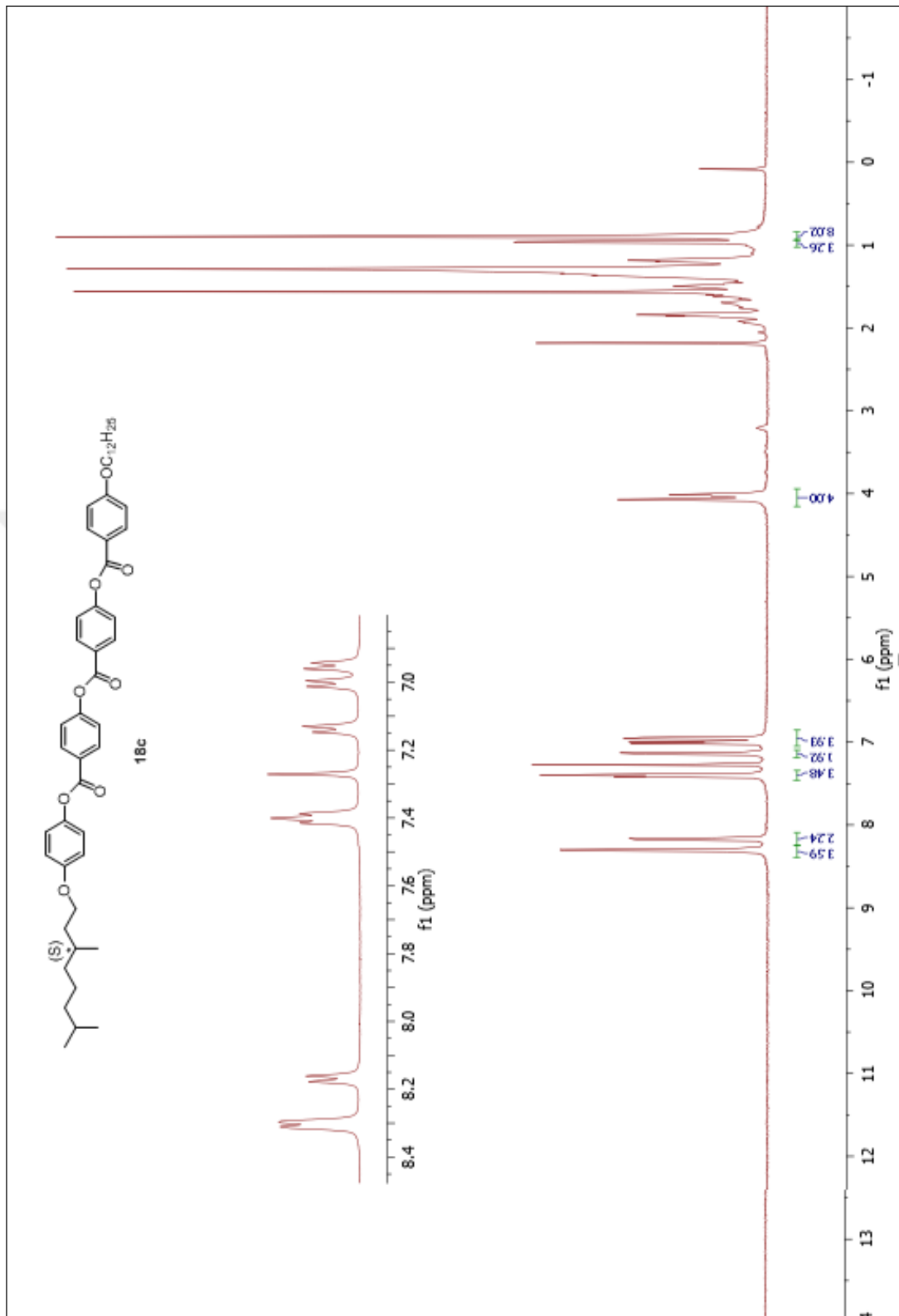
4-((4-((4-(((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenoksi)karbonil)fenoksi)karbonil)fenil-4-(dodesiloksi) benzoat (18c) (C₄₉H₆₂O₈; 779.01 g/mol):



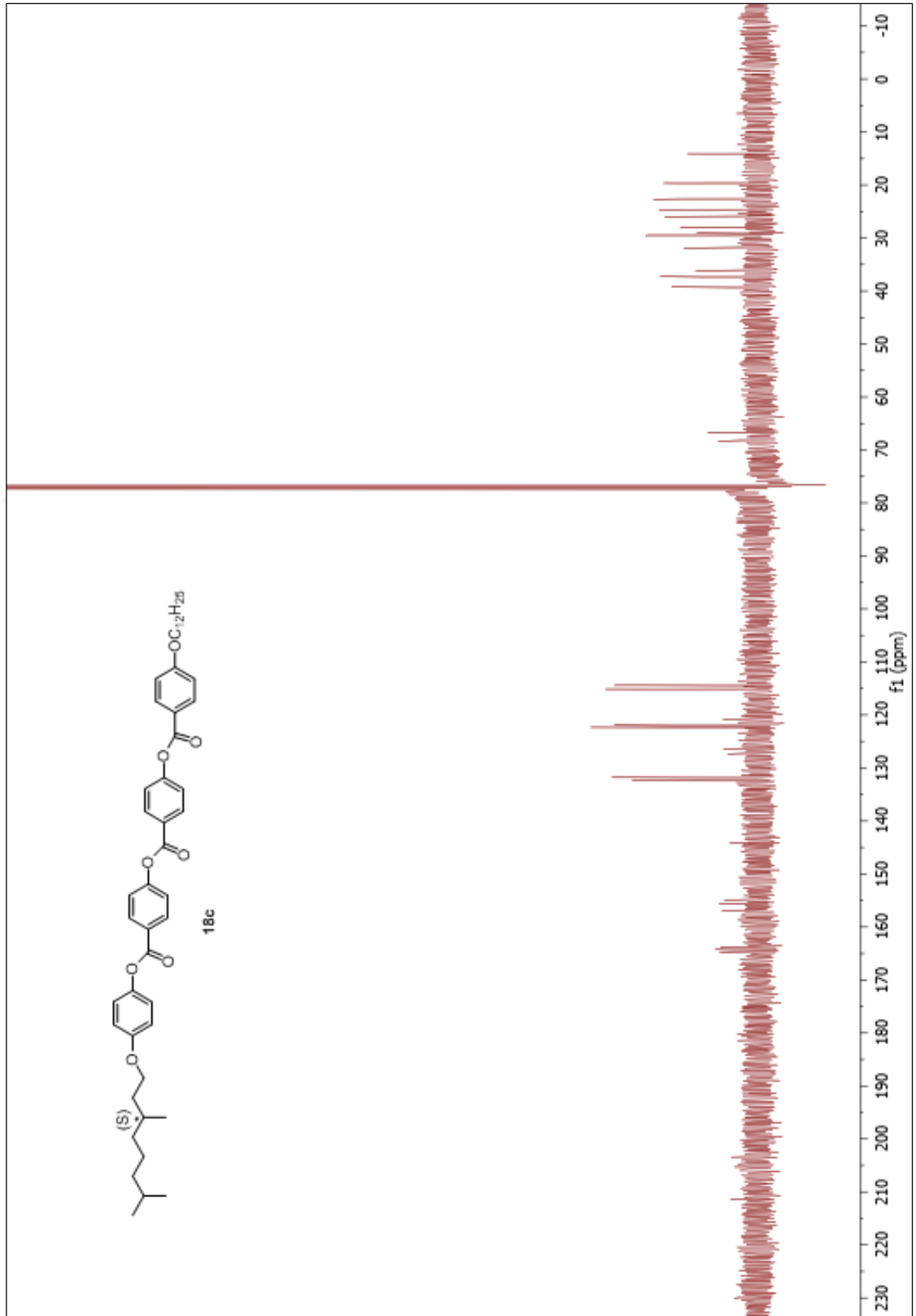
Verim: 0.54 g (% 70), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.31 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.30 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.17 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.41-7.38 (m; 4 Ar-H), 7.14 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.0 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 4.08-3.98 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.89-1.80, 1.76-1.44, 1.42-1.14 (3m; 30H, 2 CH, 14 CH₂), 0.96 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.91-0.89 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.75, 164.26, 163.88 (3s; 3 COO), 163.86, 156.94, 155.64, 154.99, 144.17, 127.34, 126.35, 120.86 (8s; 8 Ar-C), 132.41, 131.89, 131.80, 122.32, 122.21, 121.94, 115.13, 114.43 (8d; 8 Ar-CH), 68.40, 66.76 (2t; 2 OCH₂), 39.24, 37.28, 36.21, 31.90, 29.63, 29.61, 29.56, 29.53, 29.33, 29.14, 29.07, 25.96, 24.64, 22.67 (14t; 14 CH₂), 29.85, 27.96 (2d; 2 CH), 22.69, 22.59, 19.64, 14.09 (4q; 4 CH₃).

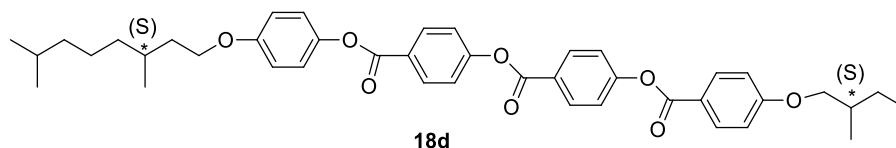


Şekil 5. 53 Bileşik **18c**'nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 5. 54 Bileşik **18c**'nin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).

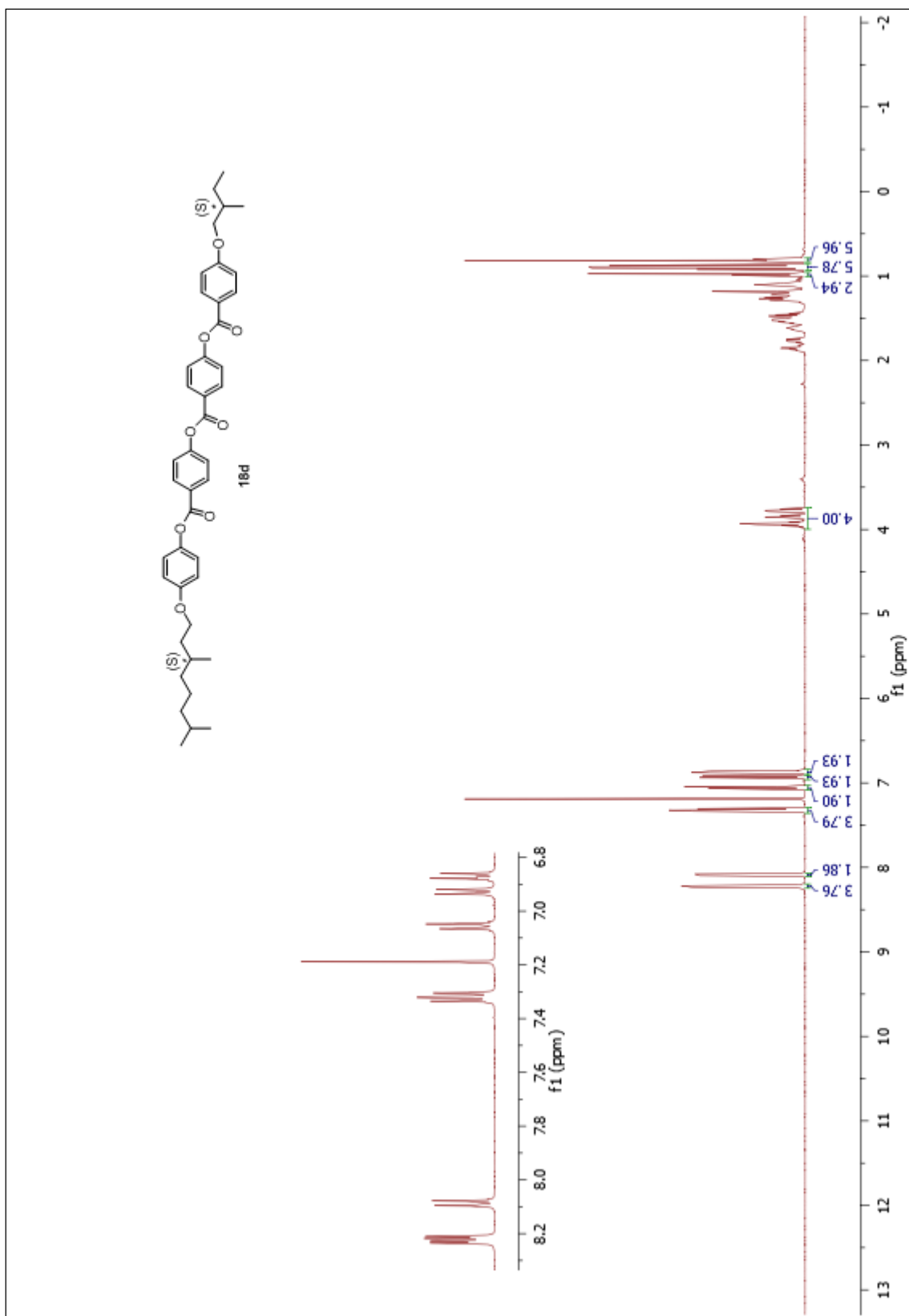
4-((4-((4-(((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenoksi)karbonil)fenoksi)karbonil)fenil-4-((S)-2-metilbutoksi) benzoat (18d) (C₄₂H₄₈O₈; 680.83 g/mol):



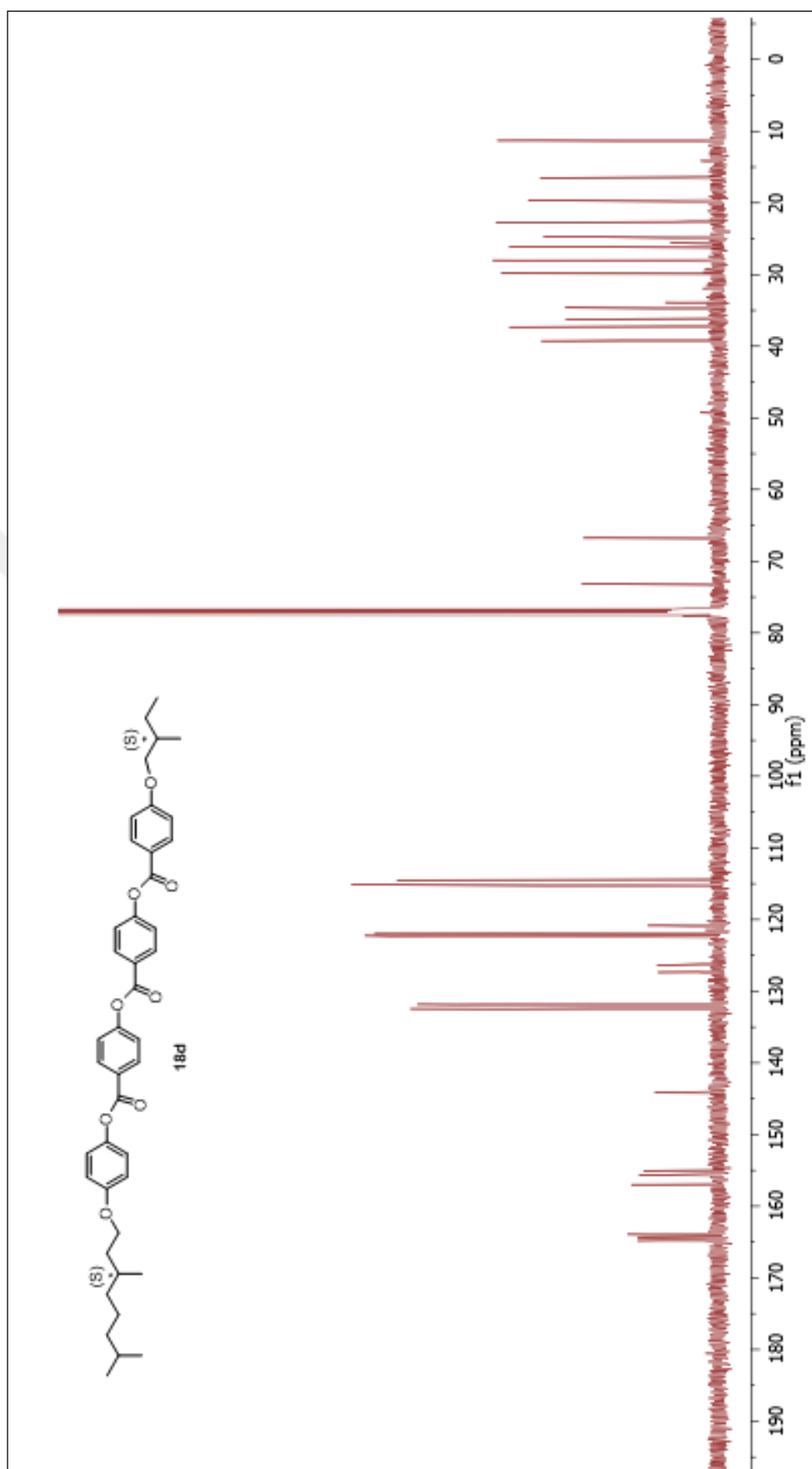
Verim: 0.1 g (% 15), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.31 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.31 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.18 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.43-7.39 (m; 4 Ar-H), 7.15 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.02 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.07-3.84 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.87-1.70, 1.64-1.42, 1.36-1.20 (3m; 13H, 3 CH, 5 CH₂), 1.08 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃), 1.02-0.97 (m; 6H, 2 CH₃), 0.91-0.89 (m; 6H, 2 CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.81, 164.33, 164.05 (3s; 3 COO), 163.93, 156.97, 155.67, 155.02, 144.18, 127.36, 126.37, 120.85 (8s; 8 Ar-C), 132.44, 131.93, 131.85, 122.37, 122.26, 121.99, 115.15, 114.48 (8d; 8 Ar-CH), 73.18, 66.78 (2t; 2 OCH₂), 39.26, 37.30, 36.23, 26.10, 24.67 (5t; 5 CH₂), 34.65, 29.86, 28.00 (3d; 3 CH), 22.73, 22.62, 19.67, 16.50, 11.31 (5q; 5 CH₃).

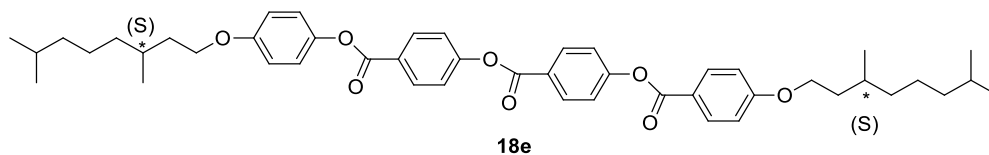


Şekil 5. 55 Bileşik **18d**'nin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 5. 56 Bileşik **18d**'nin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

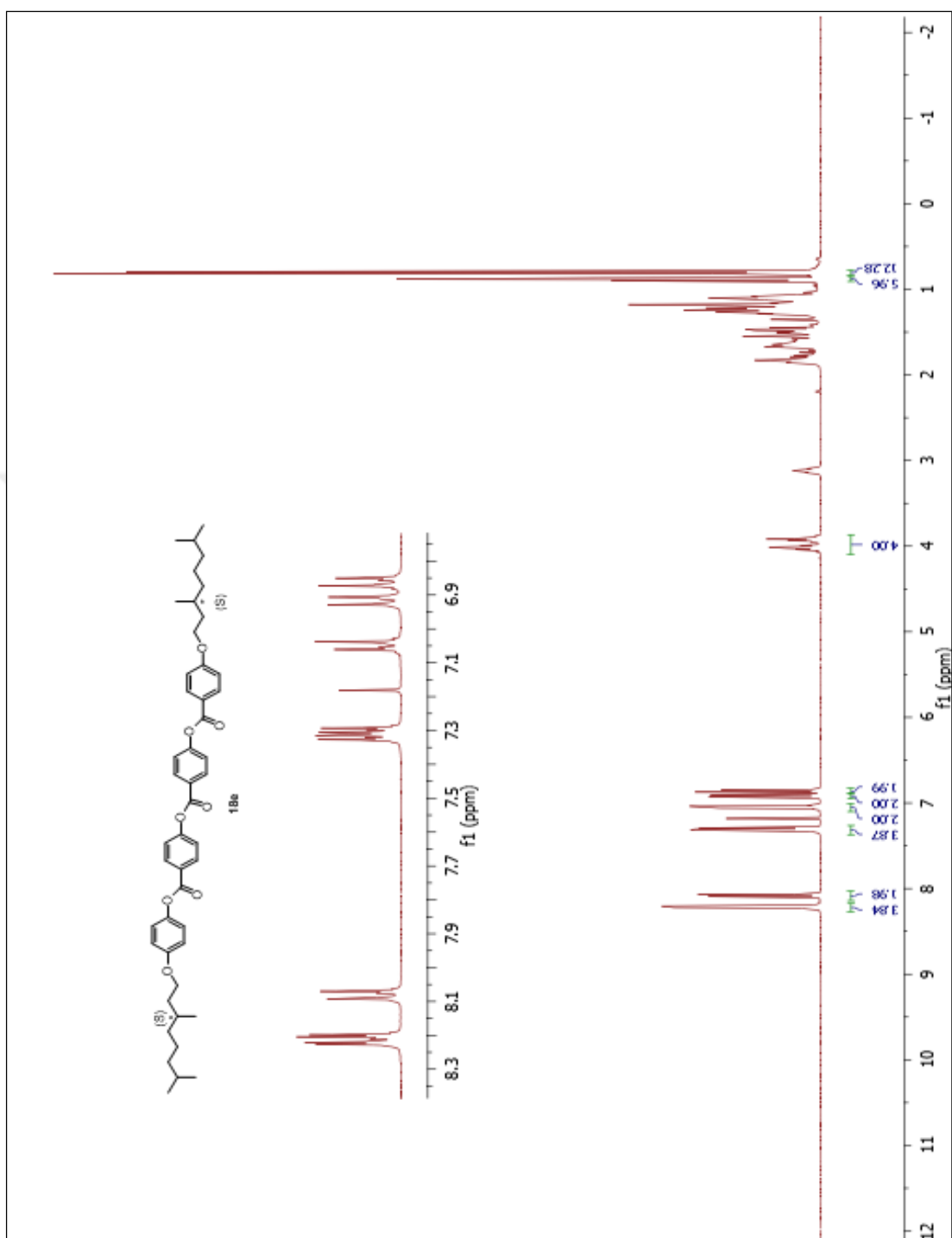
4-((4-((4-(((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenoksi)karbonil)fenoksi)karbonil)fenil-4-(((S)-3,7-dimetiloktil)oksi) benzoat (18e) (C₄₇H₅₈O₈; 750.96 g/mol):



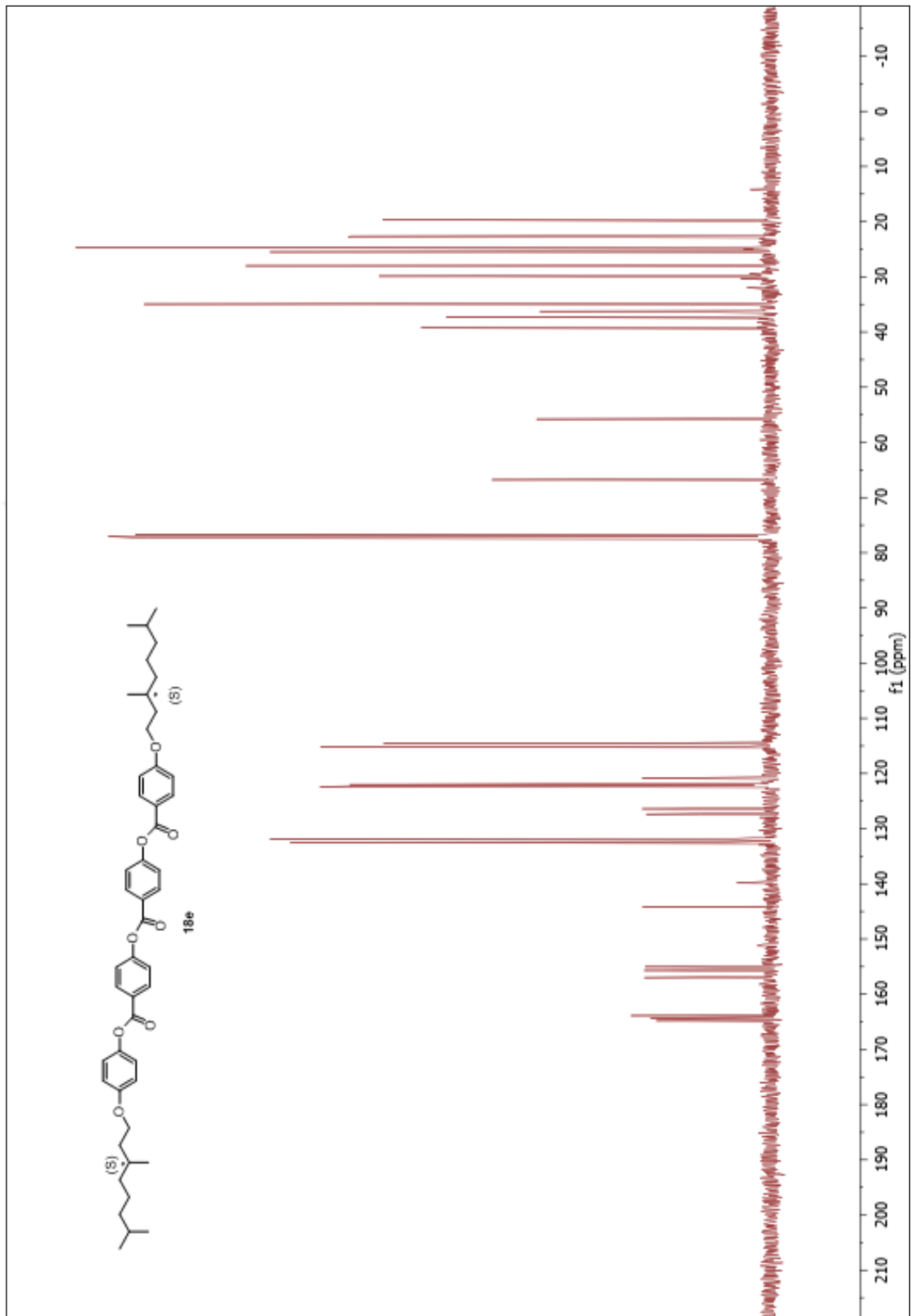
Verim: 0.29 g (% 39), beyaz kristal.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.21 (d, *J* ≈ 8.88 Hz; 2 Ar-H), 8.21 (d, *J* ≈ 8.89 Hz; 2 Ar-H), 8.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.33-7.29 (m; 4 Ar-H), 7.05 (d, *J* ≈ 9.04 Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.97 Hz; 2 Ar-H), 6.86 (d, *J* ≈ 9.07 Hz; 2 Ar-H), 4.06-3.88 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.86-1.72, 1.67-1.41, 1.28-1.03 (3m; 20H, 4 CH, 8 CH₂), 0.9-0.86 (m; 6H, 2 CH₃), 0.8 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 12H, 4 CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.81, 164.31, 163.93 (3s; 3 COO), 163.88, 156.98, 155.68, 155.03, 144.20, 127.37, 126.38, 120.90 (8s; 8 Ar-C), 132.47, 131.94, 131.85, 122.38, 122.27, 122.00, 115.15, 114.48 (8d; 8 Ar-CH), 66.77 (t; 2 OCH₂), 39.27, 39.25, 37.31, 37.28 36.24, 36.01, 24.72, 24.69 (8t; 8 CH₂), 29.87, 29.85, 28.01 (4d; 4 CH), 22.74, 22.64, 19.68 (3q; 6 CH₃).



Şekil 5. 57 Bileşik **18e**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃).



Şekil 5. 58 Bileşik **18e**'nin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

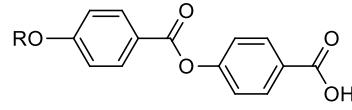
5.2 Mesomorfik Özellikler

Dallanmış hareketli zincirin ester bağlı kalamitik yapıya bağlanması ile ortaya çıkacak mesogenik özelliklerin incelenmesi amacıyla tasarlan yeni Bileşik **17a-e**'nin ve bu yapıyı oluşturmak amacıyla sentezlenen karboksilik asit türevi lineer yan ünitelerin sıvı kristal davranışları, geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda "Leitz Laborlux 12 Pol" Polarizasyon Mikroskobu, "Leica DFC295" dijital kamera, "Linkam TMS93" sıcaklık kontrollü "Linkam TMS 600" ve "Mettler Toledo FP82HT" ısıtma plakaları kullanılarak incelenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri "Perkin-Elmer DSC-7" Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin⁻¹) elde edilmiştir.

5.2.1 Karboksilik Asit Türevi Lineer Yan Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri

Çubuksu molekül yapısına sahip benzoik asit **12** ve **16a-c**'nin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, Polarizasyon Mikroskobuna bağlı sıcaklık kontrollü ısıtıcı tablada incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda, karboksilik asit türevi bileşiklerin enansiyotropik sıvı kristal özelliğe sahip olduğu belirlenmiş olup geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 Bileşik **12** ve **16a-c**'nin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C); K: Kristal, N: Nematik, N*: Kiral Nematik, Sm: Smektik ve Iso: Isotropik mesofaz.



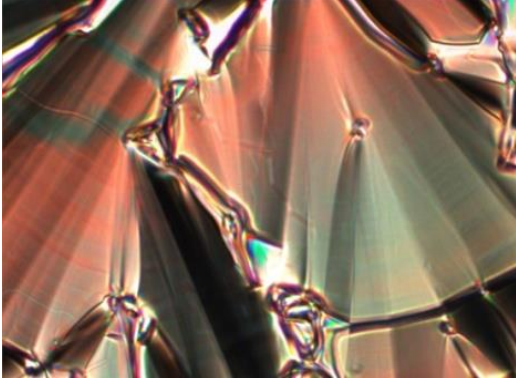
BİLEŞİK	R	Faz Geçiş Sıcaklıkları T °C (ΔH kJ/mol)
16a^b	C ₈ H ₁₇	<i>K</i> 137.4 (11.8) <i>SmC</i> 168.8 (0.8) <i>N</i> 228.5 (4.7) <i>Iso</i>
16b^b	C ₁₀ H ₂₁	<i>K</i> 128.9 (14.7) <i>SmC</i> 184.1 (1.3) <i>N</i> 201.6 (2.3) <i>Iso</i>
16c^b	C ₁₂ H ₂₅	<i>K</i> 119.8 (17.4) <i>SmC</i> 201.6 (1.6) <i>N</i> 213.0 (2.8) <i>Iso</i>
12^c		<i>K</i> 98 <i>SmC</i> * 167 <i>N</i> * 194 <i>Iso</i>

^aDSC, Perkin Elmer-6, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez (...) içerisinde.

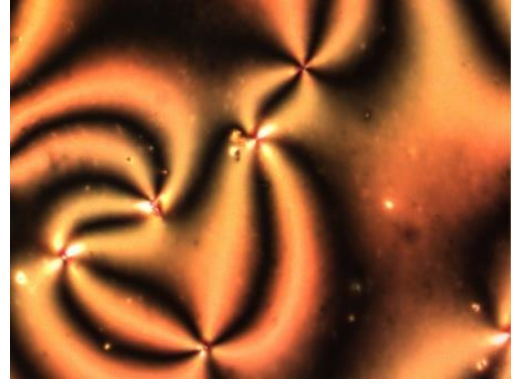
^bKaynak [70]: **16a**: *K* 128 *SmA* 191 *N* 222 *Iso*; **16b**: *K* 133 *SmA* 204 *N* 218 *Iso*; **16c**: *K* 120 *SmA* 182 *N* 213 *Iso*.

^cFaz geçiş sıcaklığı polarizasyon mikroskobu ile belirlenmiştir.

Alkoksi uç zincirli kalamitik ünite **16a-c**'nin DSC termogramı ve soğutma sırasında polarizasyon mikroskobundaki mesofaz tekstürleri Şekil 5.59 - Şekil 5.61'de verilmiştir.

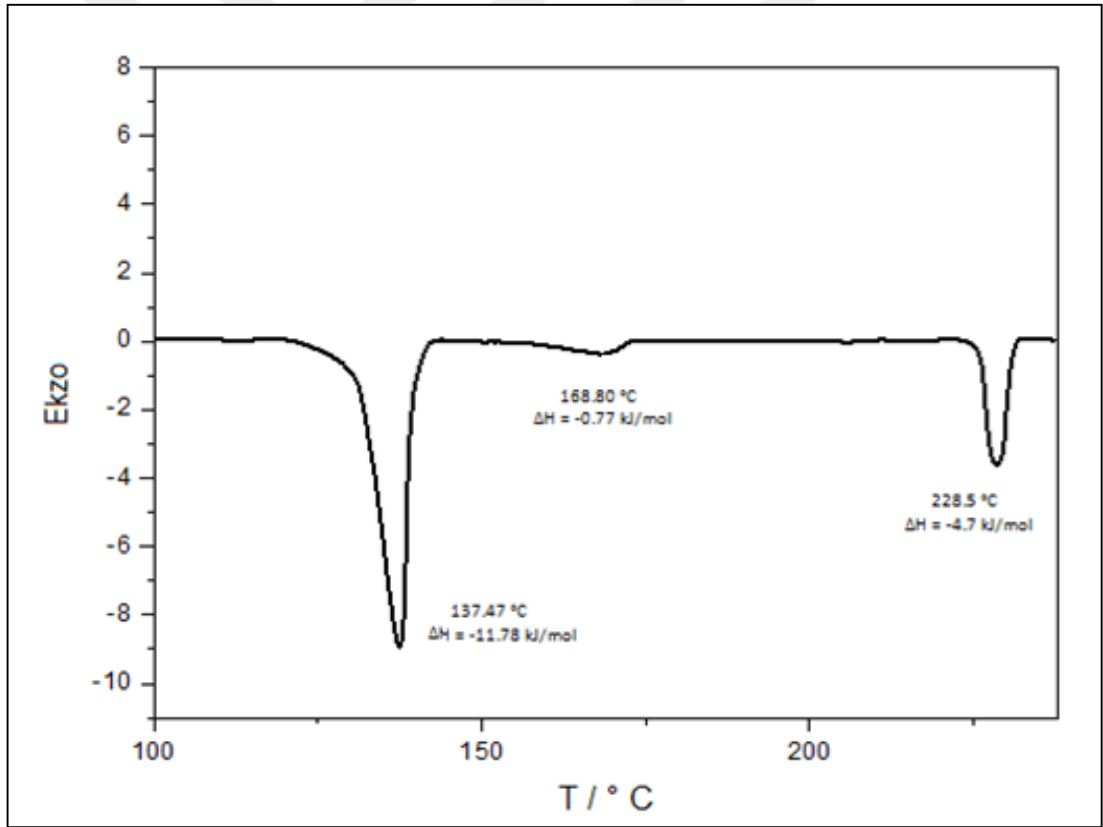


(a)

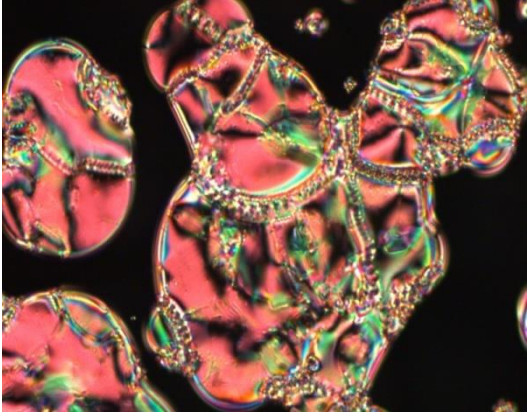


(b)

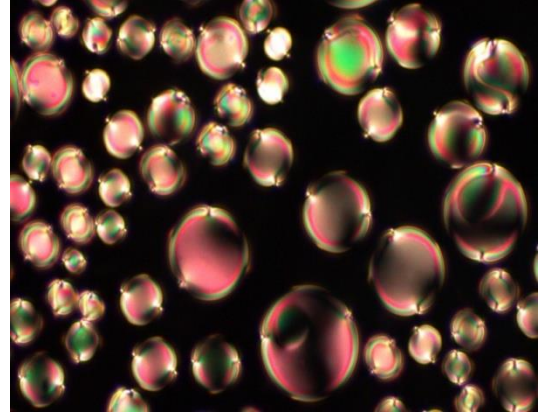
Şekil 5. 59 Bileşik **16a**'nın soğutma sırasında çekilmiş; (a) SmC tekstürü (143 °C), (b) N mesofaz tekstürü (224 °C).



Şekil 5. 60 Bileşik **16a**'nın DSC termogramı (2.ısıtma).

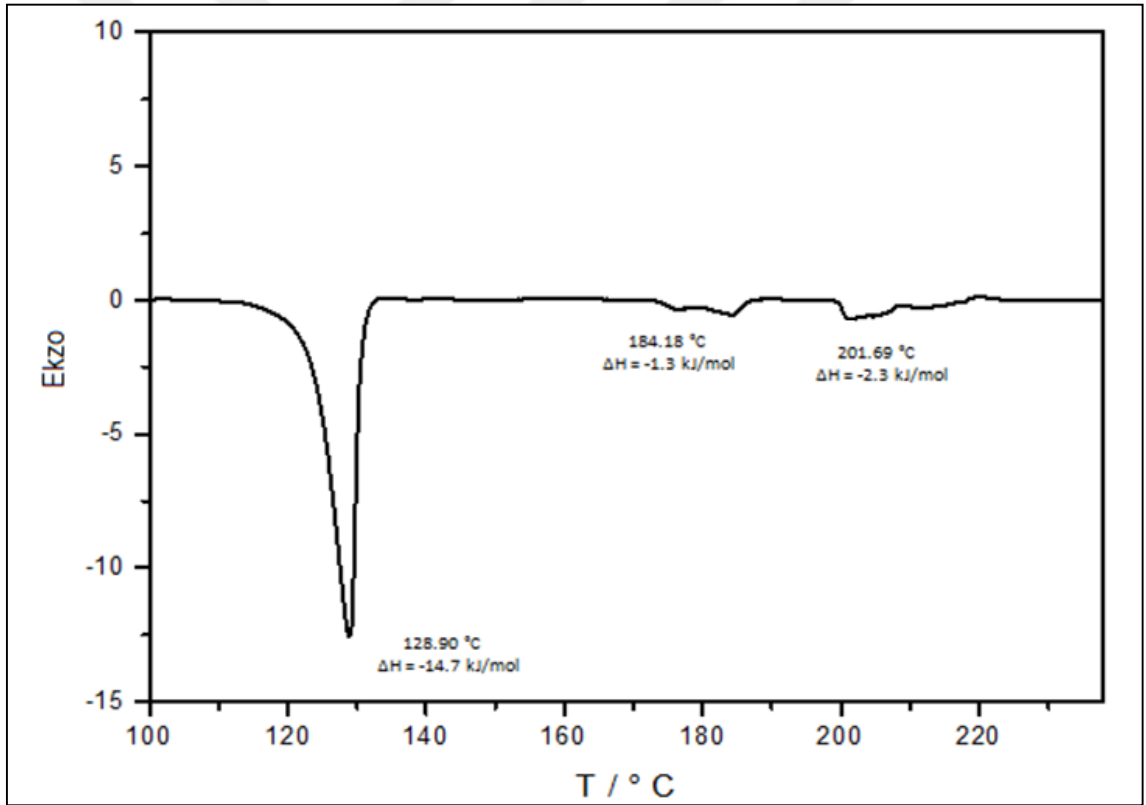


(a)

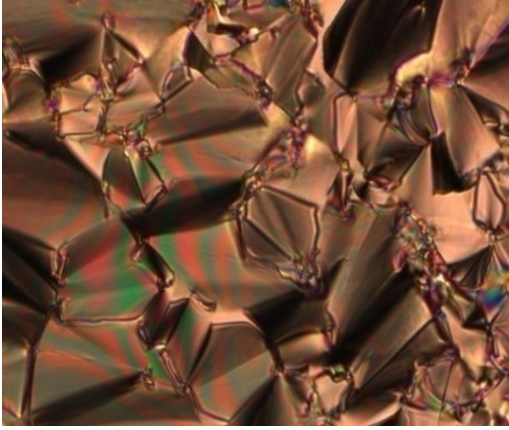


(b)

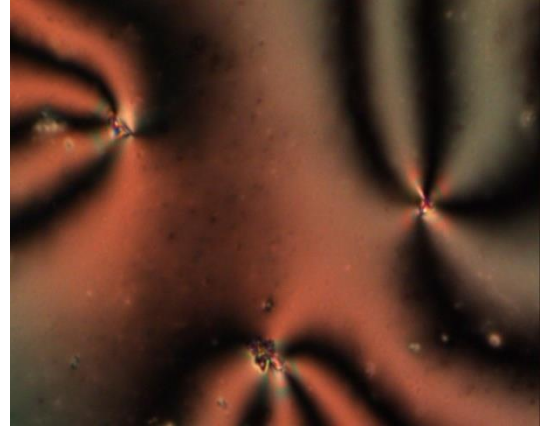
Şekil 5. 61 Bileşik **16b**'nin soğutma sırasında çekilmiş; (a) SmC tekstürü (177 °C), (b) N mesofaz tekstürü (199 °C).



Şekil 5. 62 Bileşik **16b**'nin DSC termogramı (2.ısıtma).

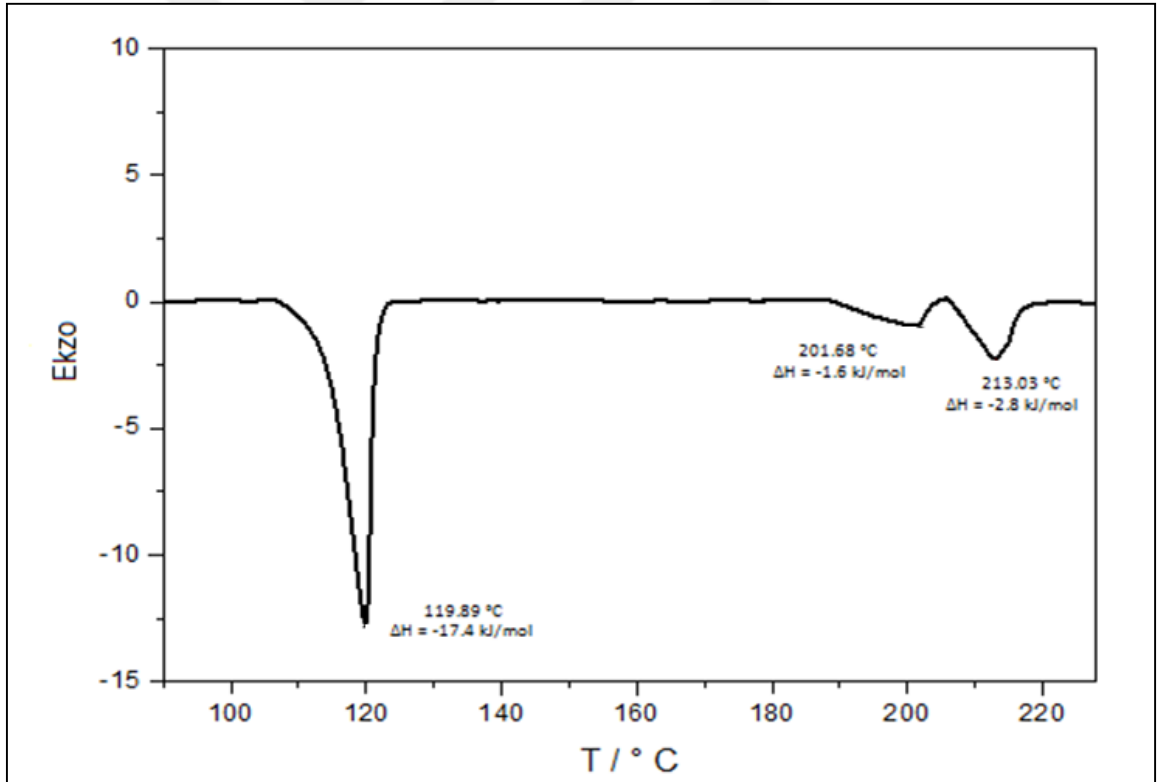


(a)



(b)

Şekil 5. 63 Bileşik **16b**'nin soğutma sırasında çekilmiş; (a) SmC tekstürü (161 °C), (b) N mesofaz tekstürü (203 °C).



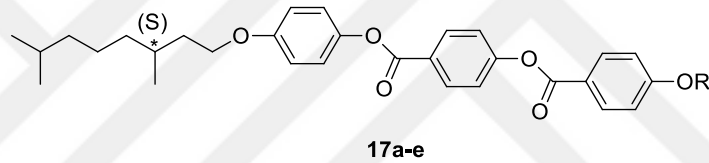
Şekil 5. 64 Bileşik **16c**'nin DSC termogramı (2.ısıtma).

5.2.2 Kiral Kalamitik Mesogenlerin Mesomorfik Özellikleri

5.2.2.1 Üç Halkalı Kiral Kalamitik Mesogenlerin Mesomorfik Özellikleri

Çubuksu molekül yapısını; ester bağları ile birleştirilmiş üç aromatik sert halka ile oluşturan ve çevresi düz ve dallanmış zincirlerle hareketlendirilen yeni kalamitik mesogenler Bileşik **17a-e**'nin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, mesofaz davranışları, geçiş sıcaklıkları mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, Polarizasyon Mikroskopu ve sıcaklık kontrollü ısıtıcı tablada incelenmiştir. Enansiyotropik sıvı kristal faz gösteren Bileşik **17a-e**'nin belirlenen geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5. 2 Bileşik **17a-e**'nin ısıtma ve soğutma faz geçiş sıcaklıkları^a (°C); K: Kristal, SmC*: Kiral smektik C fazı, SmA: Smektik A fazı; N*: Kiral nematik faz, M: bilinmeyen faz ve Iso: Isotropik mesofaz.



BİLEŞİK	R	Faz Geçiş Sıcaklıkları T °C (ΔH kJ/mol)
17a	C ₈ H ₁₇	K 69 [19.4] SmA 135 [3.2] Iso K 42 ^b SmA 132 [4.2] Iso
17b	C ₁₀ H ₂₁	K 76 [23.1] SmA 130 [2.4] Iso K 57 [3.8] SmA 130 [1.9] Iso
17c	C ₁₂ H ₂₅	K 79 [38.3] SmC* 99 ^b SmA 120 ^b Iso K 49 [2.4] SmC* 95 ^b SmA 115 [2.9] Iso
17d		K 94 [13.7] N* 117 [0.7] Iso K 44 [15.8] SmA 86 ^b N* 116 [0.9] Iso
17e		K 80 [27.2] M 92 [1.08] SmA 111 [1.2] Iso K 46 [20.6] M 90 [1.23] SmA 110 [0.9] Iso

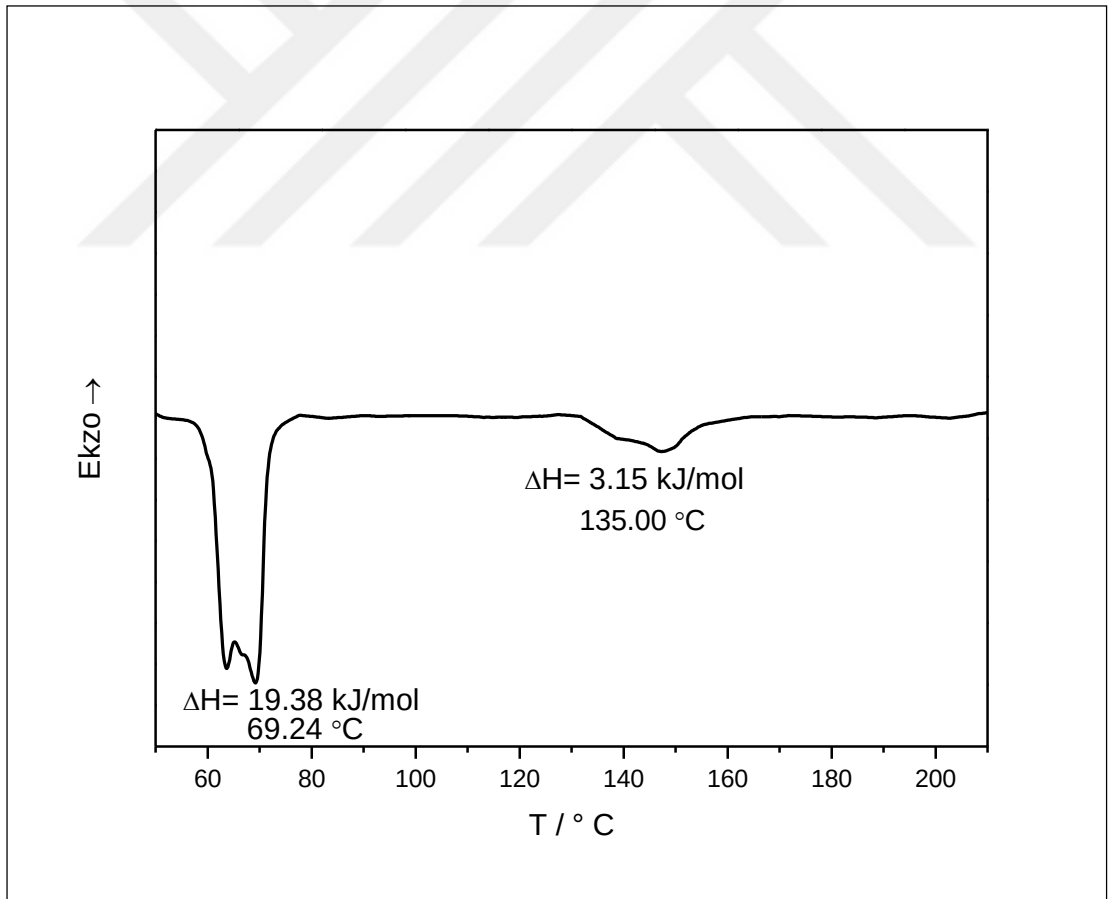
^aDSC, Perkin Elmer-6, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 °C/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez [...] içerisinde.

^bBu faz geçişlerine ait sıcaklık değerleri, PM ile belirlenmiştir.

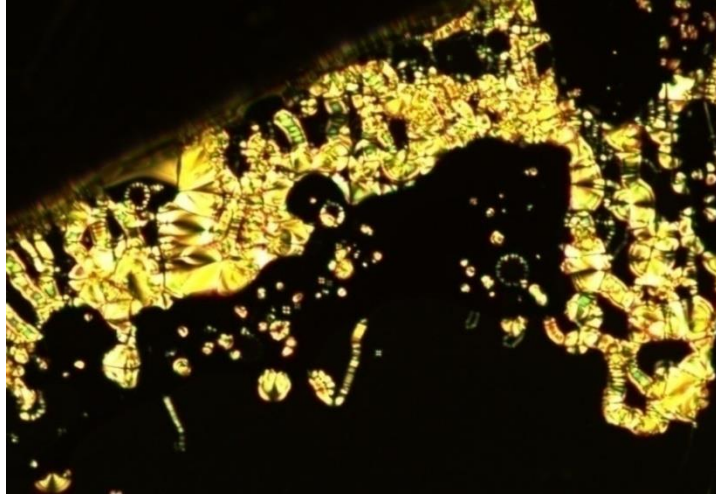
Üç halkalı kiral kalamitik mesogen **17a-e**'nin DSC termogramları ve mesofaz tekstürleri
Şekil 5.65 - Şekil 5.74'de verilmiştir.



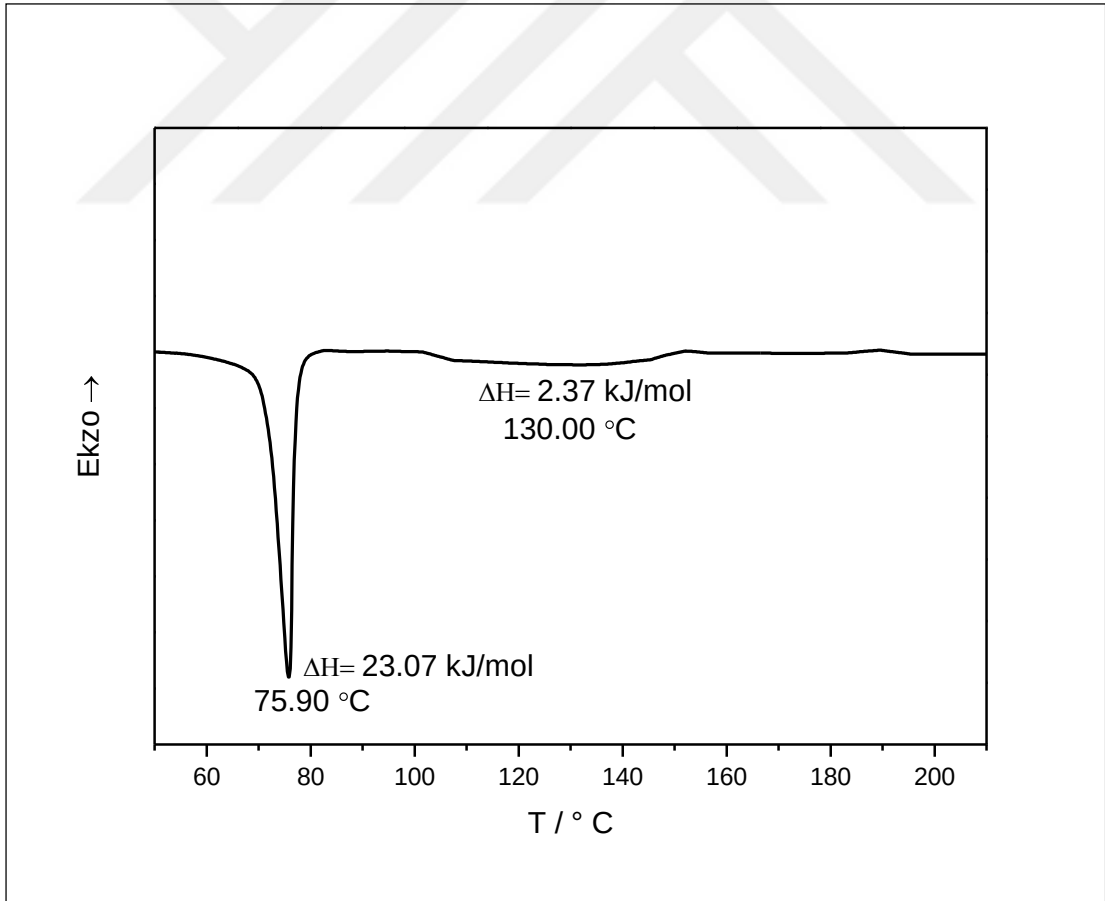
Şekil 5. 65 Bileşik **17a**'nın soğutma sırasında 113 °C'de çekilmiş SmA yelpaze tekstürü.



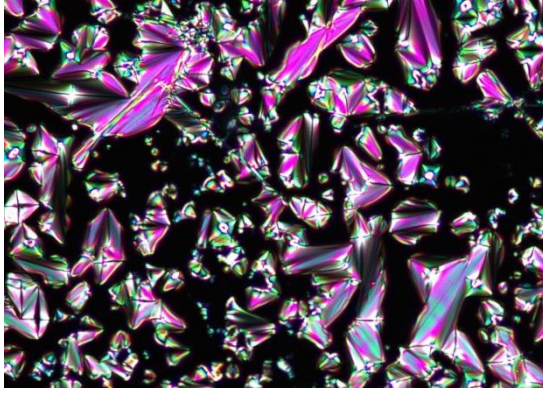
Şekil 5. 66 Bileşik **17a**'nın DSC termogramı (2.ısıtma).



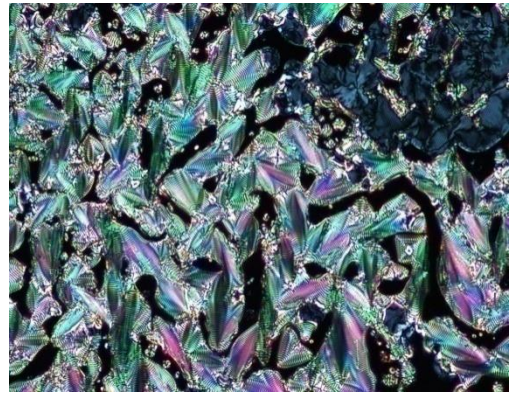
Şekil 5. 67 Bileşik **17b**'nin ısıtma sırasında 112 °C'de çekilmiş SmA mesofazının homotropik ve yelpaze tekstürü.



Şekil 5. 68 Bileşik **17b**'nin DSC termogramı (2.ısıtma).

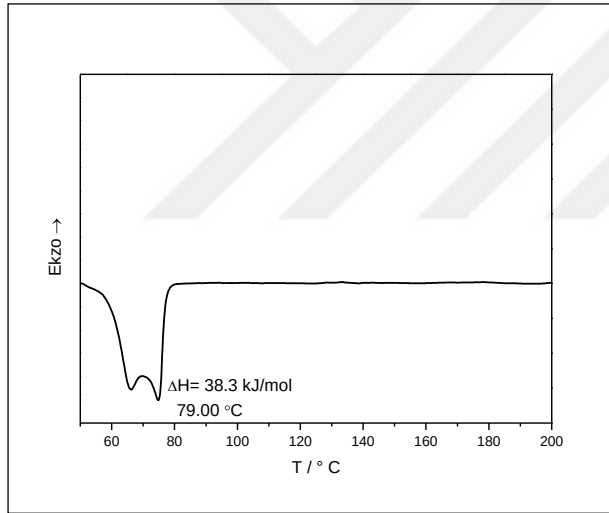


(a)

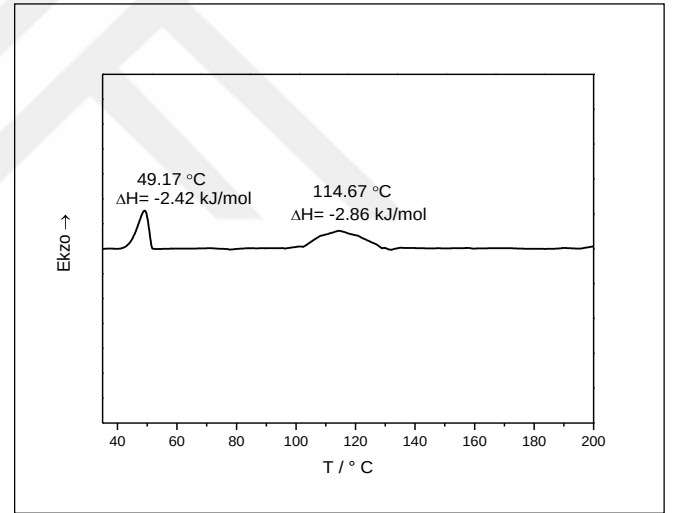


(b)

Şekil 5. 69 Bileşik **17c**'nin soğutma sırasında çekilmiş; (a) SmA yelpaze tekstürü (102 °C), (b) SmC* parmak izi tekstürü (95 °C).

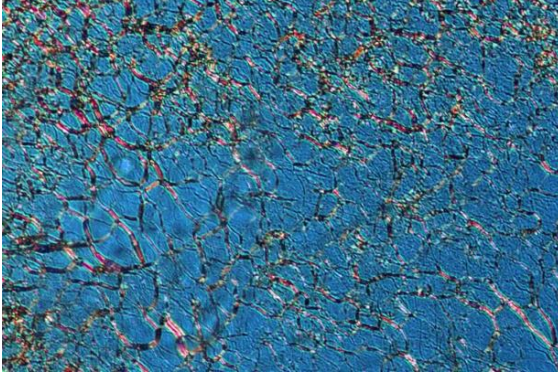


(a)

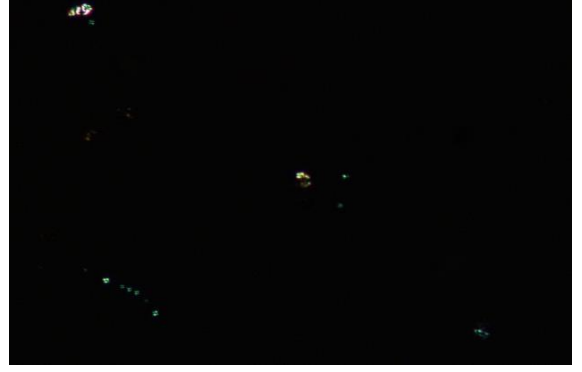


(b)

Şekil 5. 70 Bileşik **17c**'nin DSC termogramı; (a) 2.ısıtma, (b) 2.soğutma.

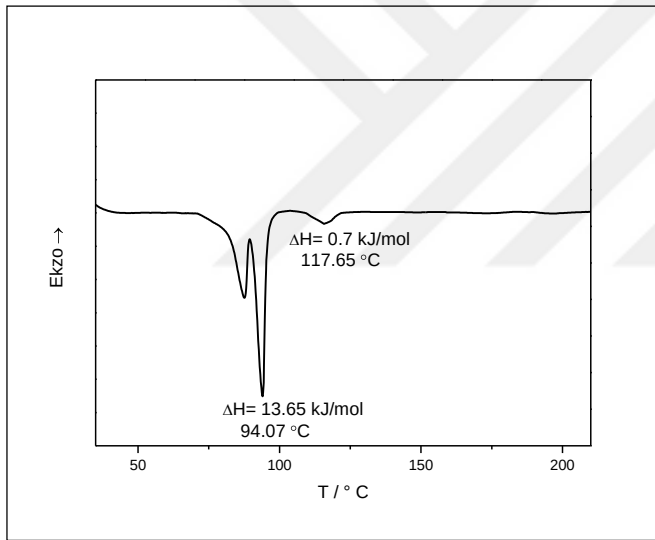


(a)

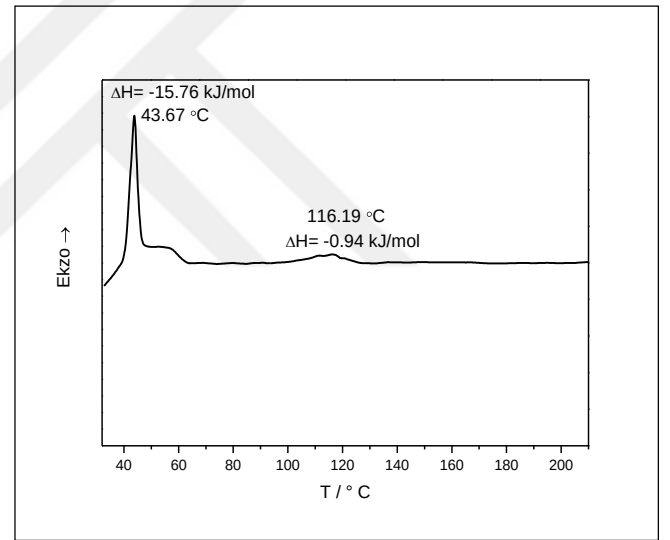


(b)

Şekil 5. 71 Bileşik **17d**'nin; (a) ısıtma sırasında 96 °C çekilmiş N* "oily streak" tekstürü, (b) soğutma sırasında 86 °C çekilmiş SmA homotropik tekstürü.



(a)



(b)

Şekil 5. 72 Bileşik **17d**'nin DSC termogramı; (a) 2.ısıtma, (b) 2.soğutma.

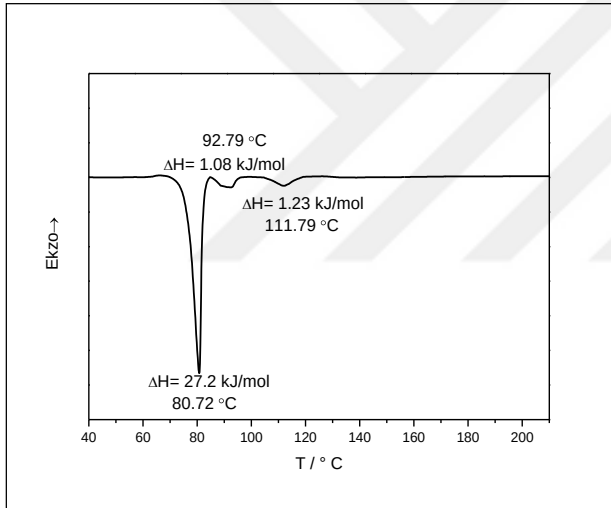


(a)

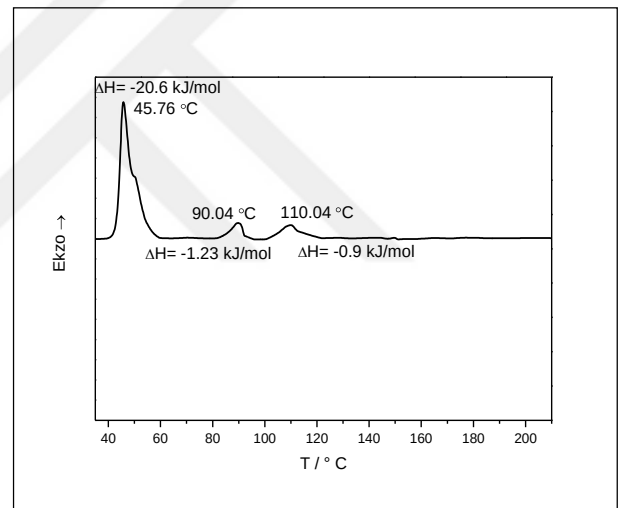


(b)

Şekil 5. 73 Bileşik **17e**'nin soğutma sırasında; (a) 94 °C çekilmiş SmA homotropik tekstürü, (b) M bilinmeyen faz tekstürü.



(a)



(b)

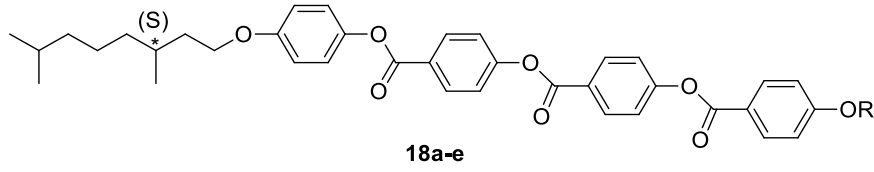
Şekil 5. 74 Bileşik **17e**'nin DSC termogramı; (a) 2.ısıtma, (b) 2.soğutma.

5.2.2.2 Dört Halkalı Kiral Kalamitik Mesogenlerin Mesomorfik Özellikleri

Çubuksu molekül yapısını; ester bağları ile birleştirilmiş dört aromatik sert halka ile oluşturan ve çevresi düz ve dallanmış zincirlerle hareketlendirilen yeni kalamitik mesogenler Bileşik **18a-e**'nin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, mesofaz davranışları, geçiş sıcaklıkları mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, Polarizasyon Mikroskobu ve sıcaklık kontrollü ısıtıcı tablada incelenmiştir. Enansiyotropik sıvı kristal faz gösteren Bileşik **18a-e**'nin belirlenen geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 5.3'de verilmiştir.



Çizelge 5. 3 Bileşik **18a-e**'nin ısıtma ve soğutma faz geçiş sıcaklıkları^a (°C); K: Kristal, SmC*: Kiral smektik C fazı, SmA: Smektik A fazı; N*: Kiral nematik faz, BP: Blue faz, SmX: Alt fazı bilinmeyen smektik faz ve Iso: Isotropik mesofaz.



BİLEŞİK	R	Faz Geçiş Sıcaklıkları T °C (ΔH kJ/mol)
18a	C ₈ H ₁₇	K 116 [36.8] SmC* 155 ^b SmA 235 ^b N* 255 [1.6] ^b Iso K 87 [27.8] SmC* 154 ^b SmA 234 [0.2] N* 246 [0.1] Iso
18b	C ₁₀ H ₂₁	K 128 [47.4] SmC 158 ^c SmA 233 ^c N* 237 ^c BP 241 [3.0] ^c Iso K 82 [27.9] SmC* 154 ^c SmA 230 ^c N* 235 ^c BP 239 [4.2] ^c Iso
18c	C ₁₂ H ₂₅	K 114 [34.2] SmC* 204 ^c SmA 223 ^c N* 233 ^c BP 235 [1.8] ^c Iso K 89 [1.9] SmC* 200 ^c SmA 219 ^c N* 228 ^c BP 230 [2.2] ^c Iso
18d		K ₁ 104 [1.8] K ₂ 131 [0.4] SmA 205 ^d N* 252 ^d Iso K 114 [0.9] SmA 205 ^d N* 252 ^d Iso
18e		K 108 [20.5] Iso K 90 SmX 108 ^d Iso

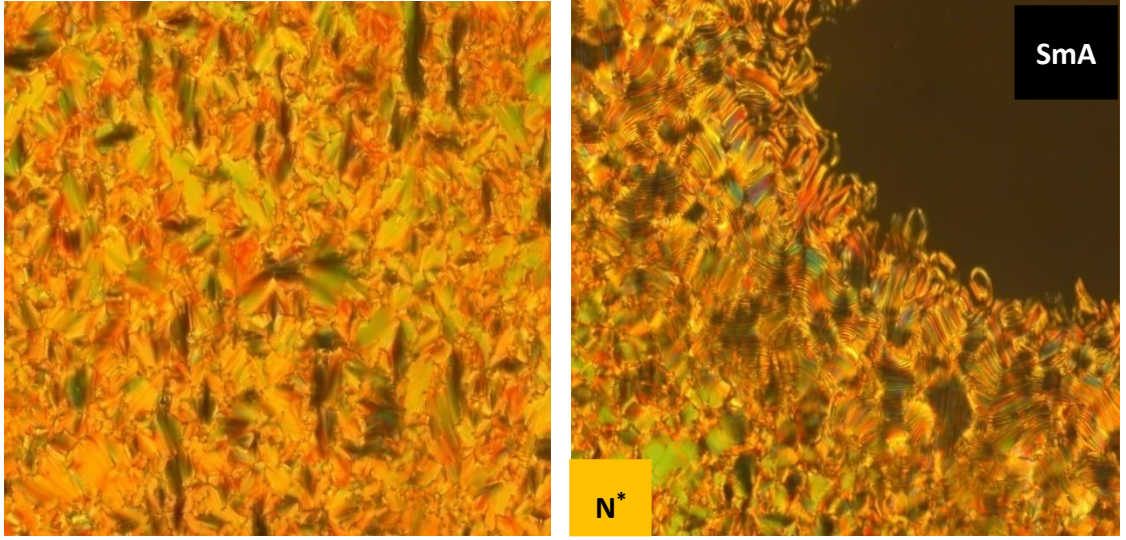
^aDSC, Perkin Elmer-6, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 °C/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez [...] içerisinde.

^bBu faz geçişlerine ait sıcaklık değerleri, entalpilerinin çok düşük olmaları nedeniyle PM ile belirlenmiş olup, verilen entalpi değeri SmA→N*→Iso geçişlerine ait toplamı kapsamaktadır.

^cBu faz geçişlerine ait sıcaklık değerleri, entalpilerinin çok düşük olmaları nedeniyle PM ile belirlenmiş olup, verilen entalpi değeri SmA→N*→BP→Iso geçişlerine ait toplamı kapsamaktadır.

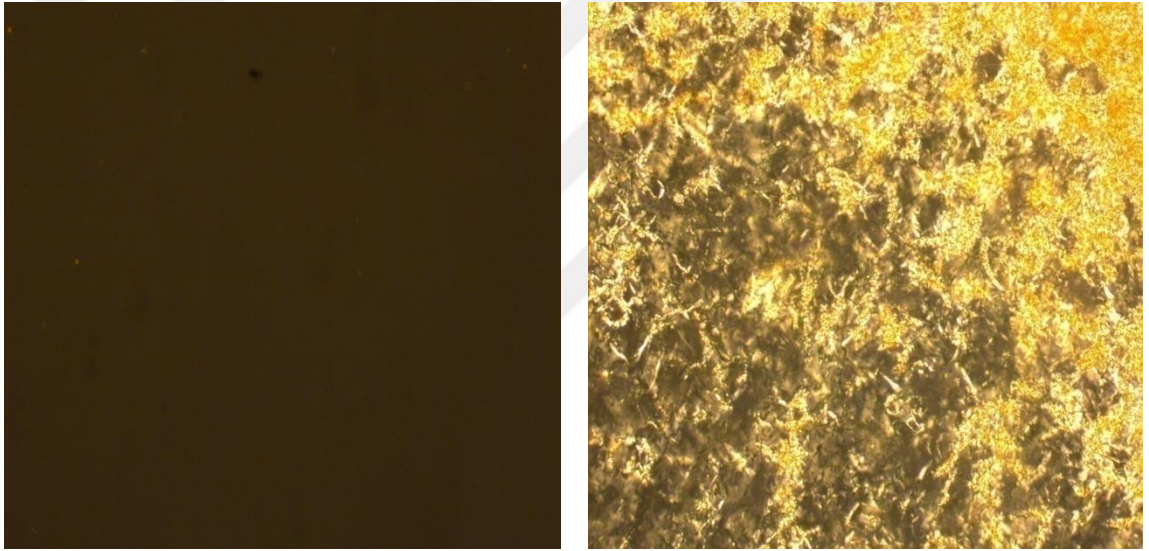
^dBu faz geçişlerine ait sıcaklık değerleri, PM ile belirlenmiştir.

Dört halkalı kirale kalamitik mesogen **18a-e**'nin DSC termogramları ve mesofaz tekstürleri Şekil 5.75 - Şekil 5.84'de verilmiştir.



(a)

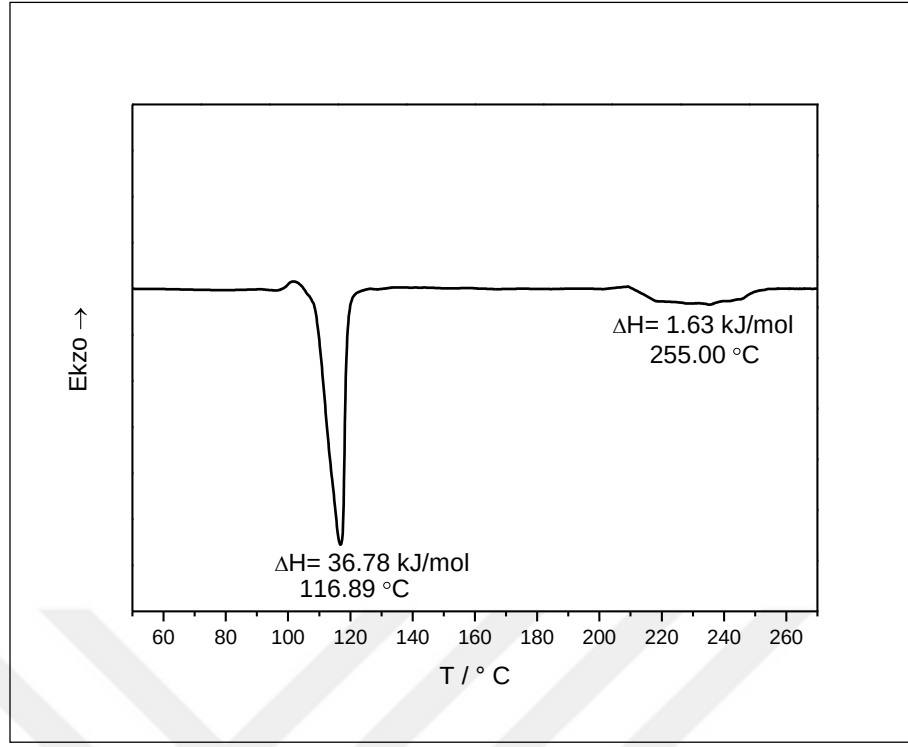
(b)



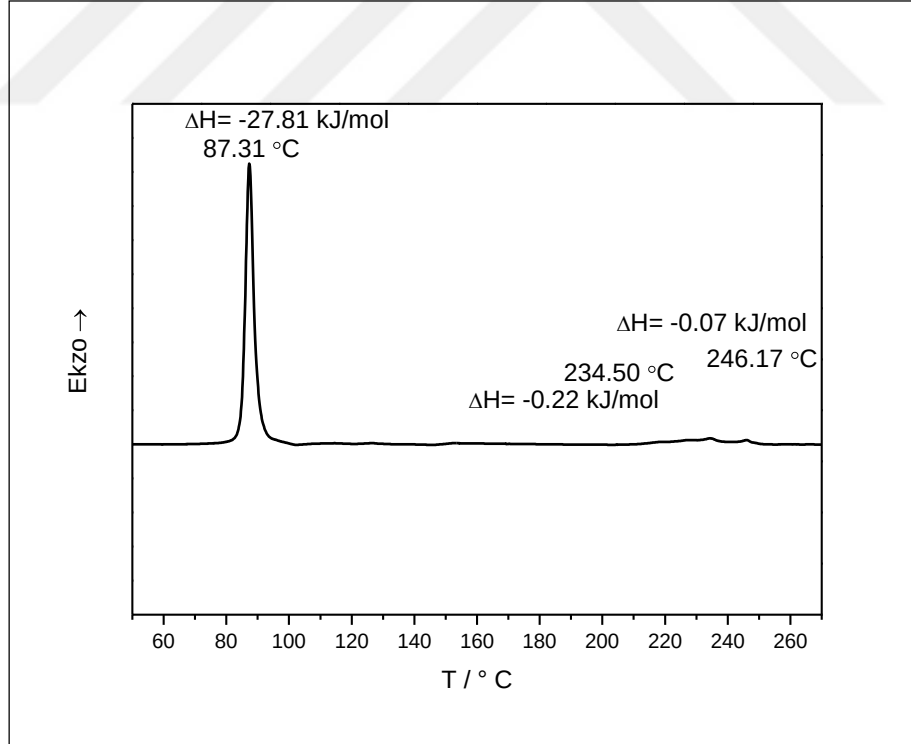
(c)

(d)

Şekil 5. 75 Bileşik **18a**'nın soğutma sırasında çekilmiş; (a) 237 °C'de N* tekstürü, (b) 233 °C'de N* fazdan SmA fazına geçiş, (c) 229 °C'de SmA homotropik tekstürü, (d) 111 °C'de SmC* tekstürü.

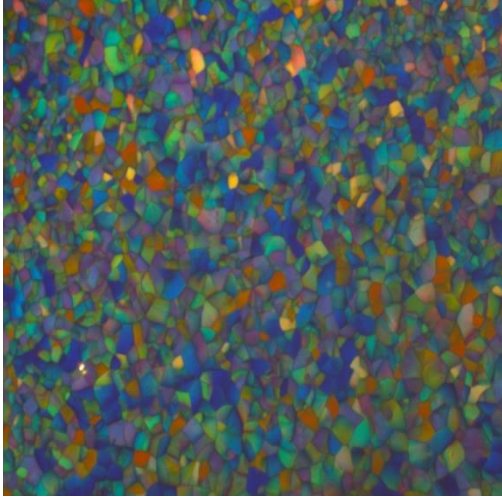


(a)

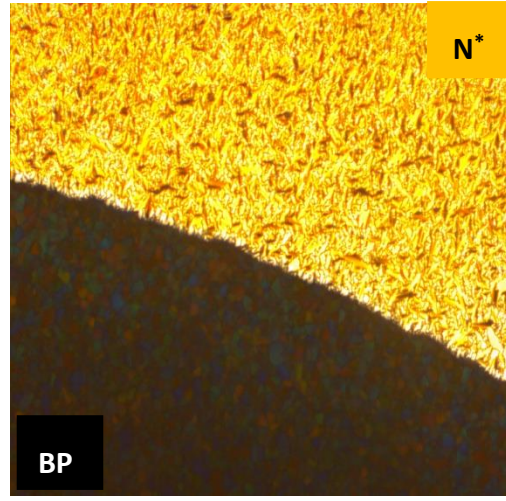


(b)

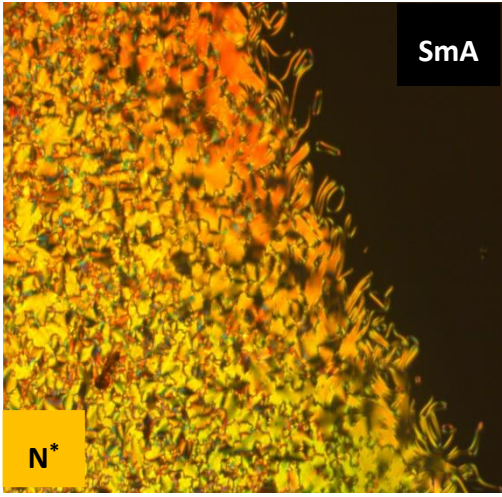
Şekil 5. 76 Bileşik **18a**'nın DSC termogramı; (a) 2.ısıtma, (b) 2.soğutma.



(a)



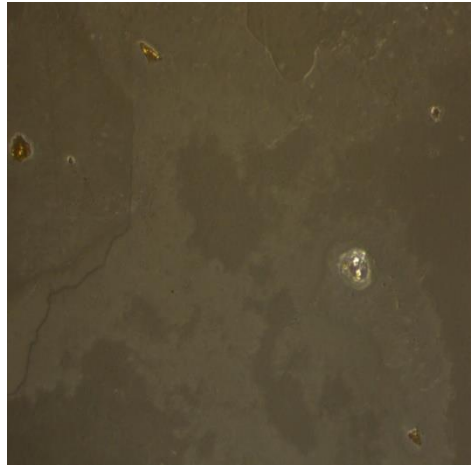
(b)



(c)

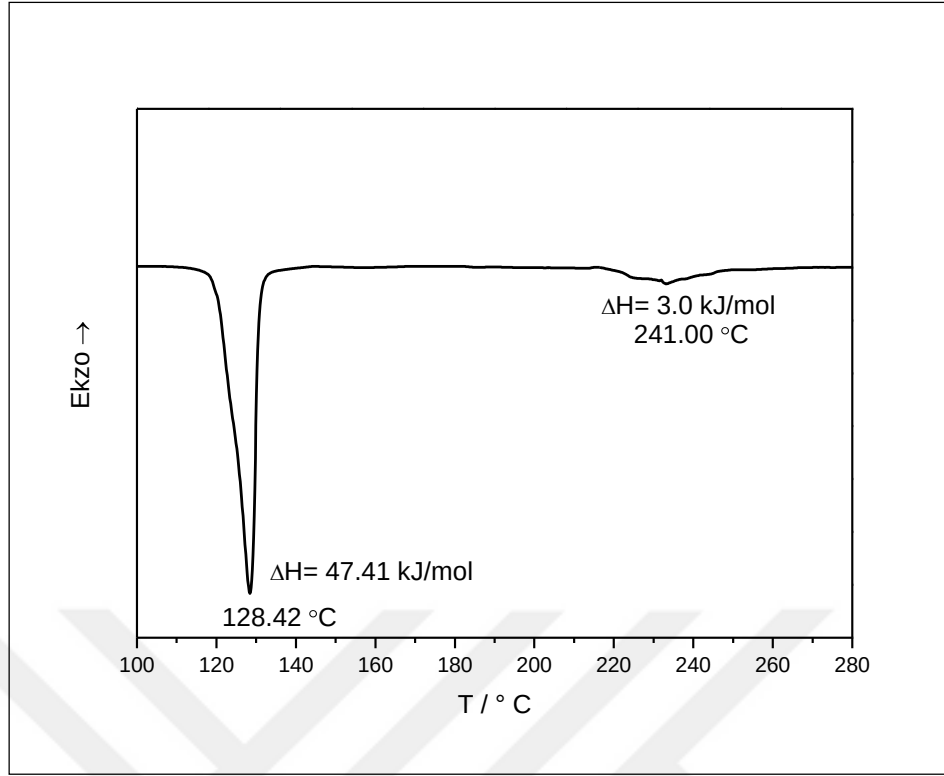


(d)

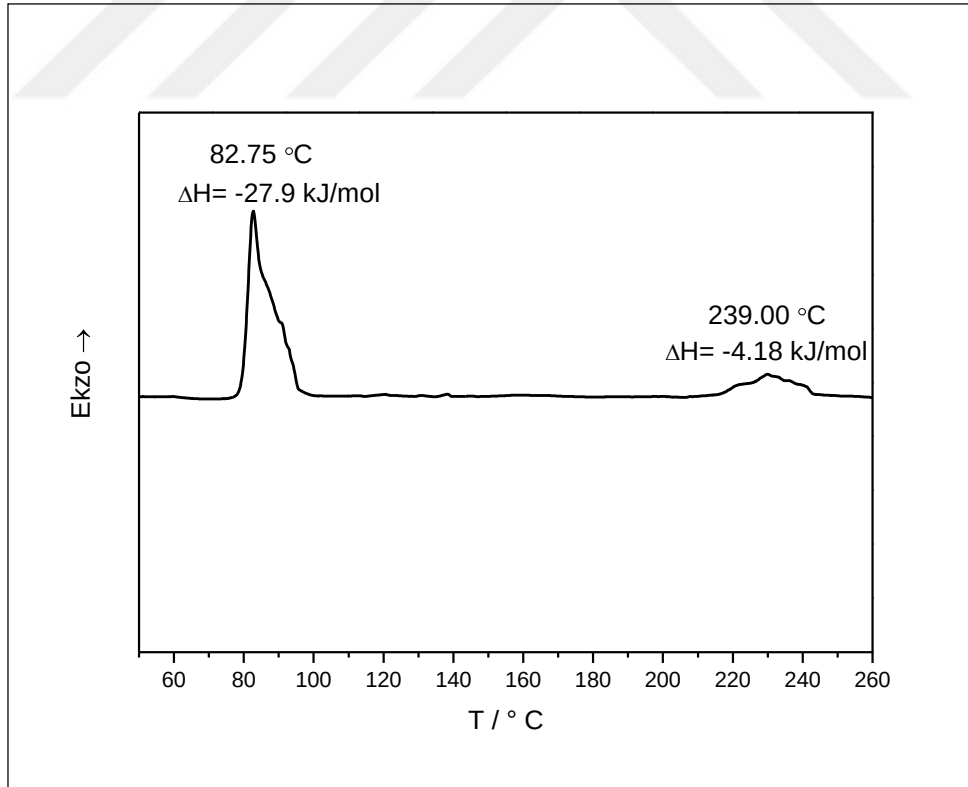


(e)

Şekil 5. 77 Bileşik **18b**'nin soğutma sırasında çekilmiş (a) 237 °C'deki Blue faz tekstürü, (b) Blue fazdan N* faza geçiş, (c) N*'dan SmA homotropik faza geçiş, (d) 229 °C'deki SmA homotropik tekstürü, (e) 135 °C'deki SmC* tekstrürü.

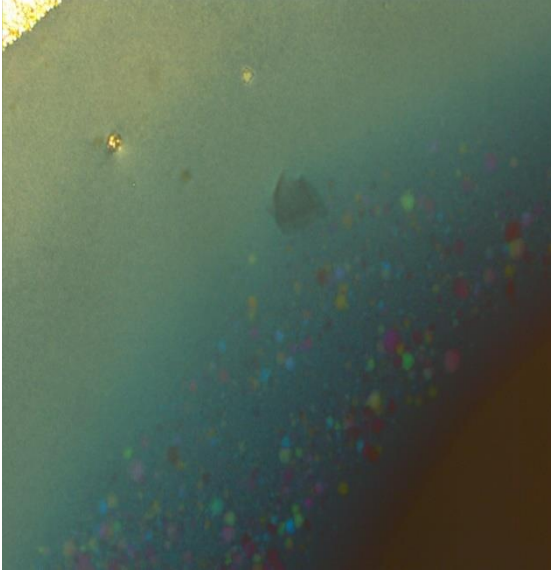


(a)

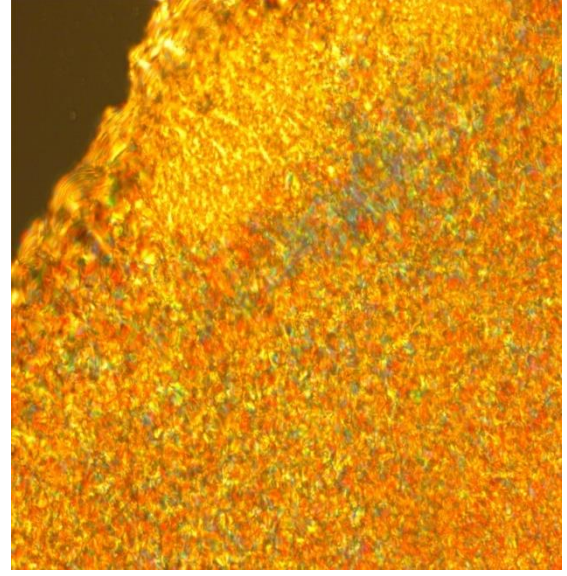


(b)

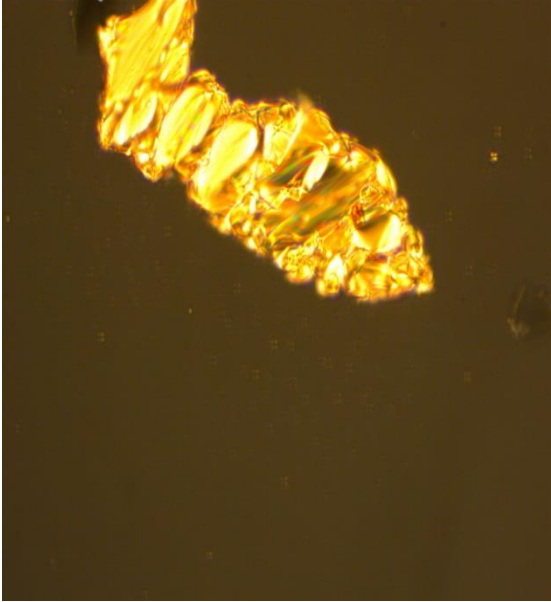
Şekil 5. 78 Bileşik **18b**'nin DSC termogramı; (a) 2.ısıtma, (b) 2.soğutma.



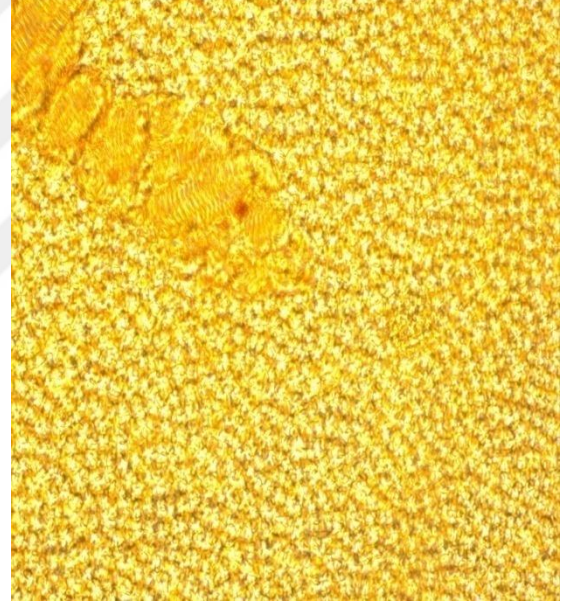
(a)



(b)

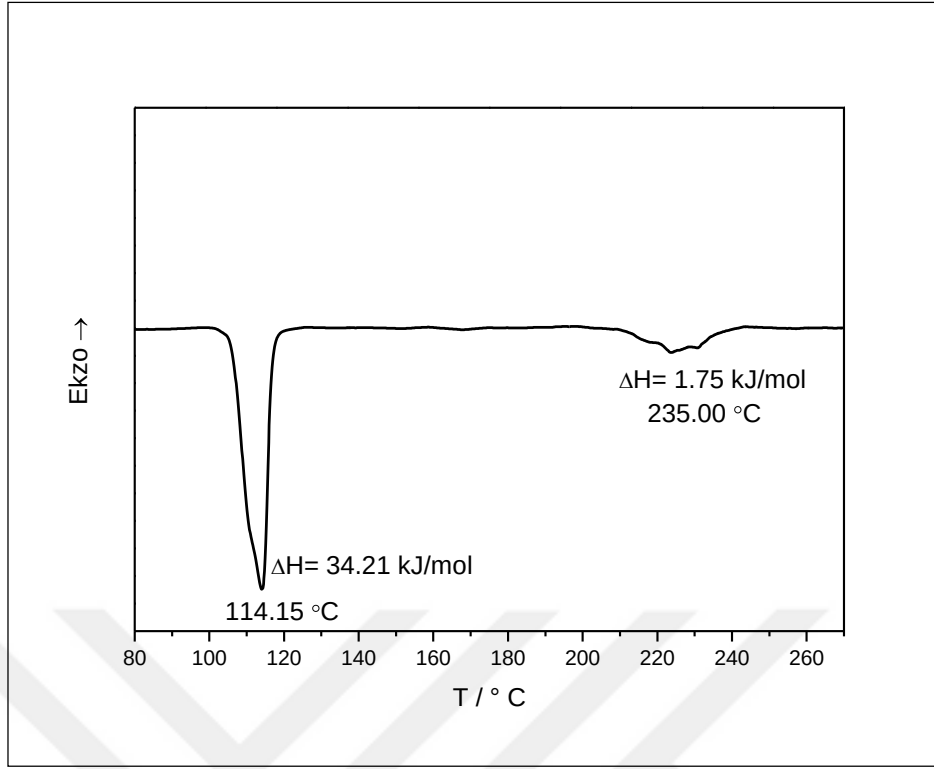


(c)

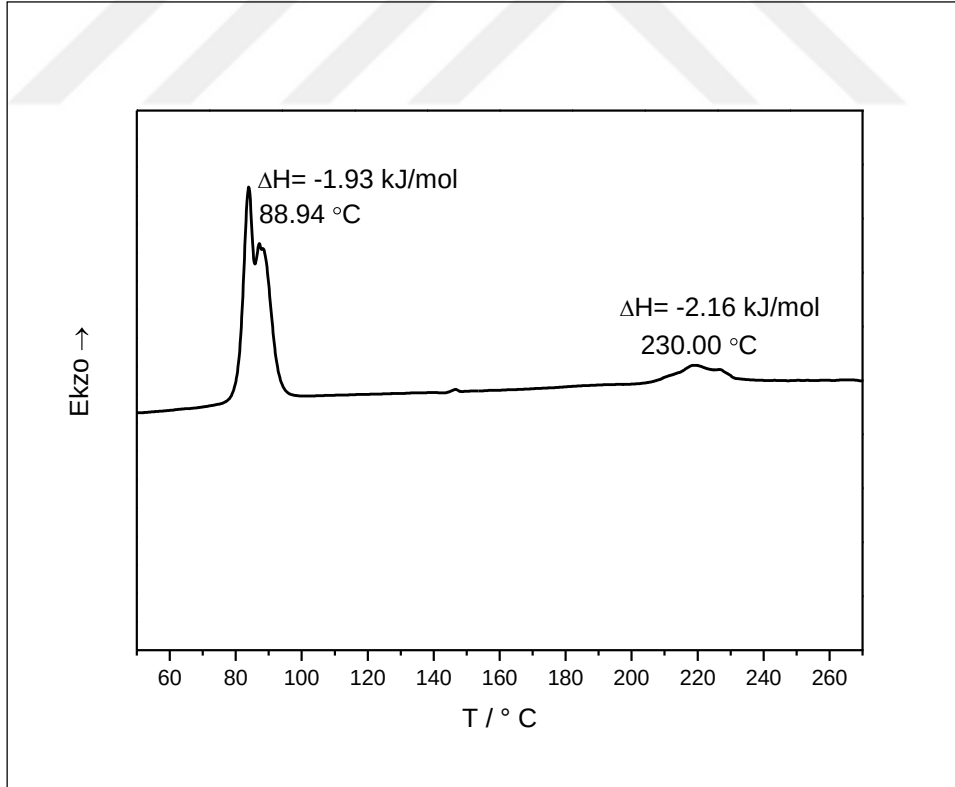


(d)

Şekil 5. 79 Bileşik **18c**'nin soğutma sırasında çekilmiş (a) Blue faz tekstürü, (b) N* tekstürü, (c) SmA tekstürü, (d) SmC* tekstürü.

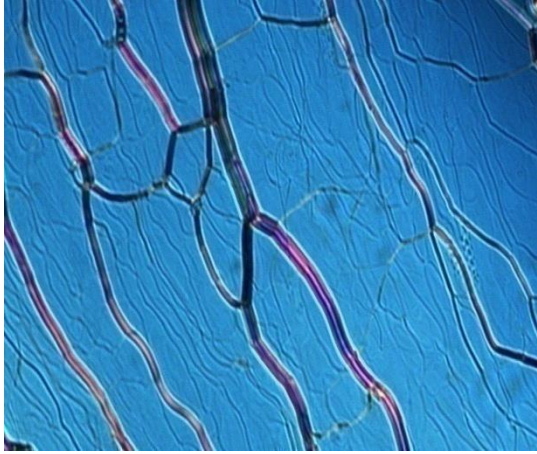


(a)

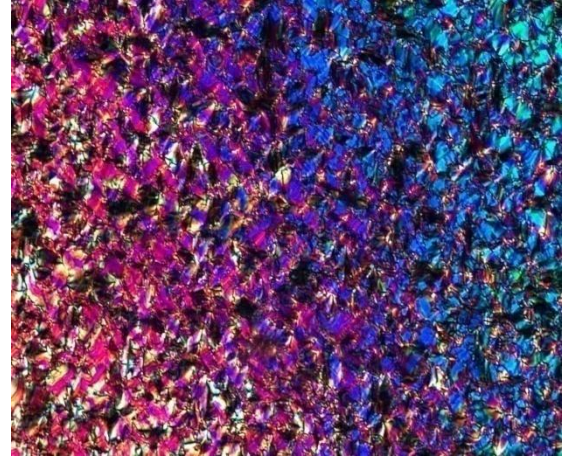


(b)

Şekil 5. 80 Bileşik **18c**'nin DSC termogramı; (a) 2.ısıtma, (b) 2.soğutma.

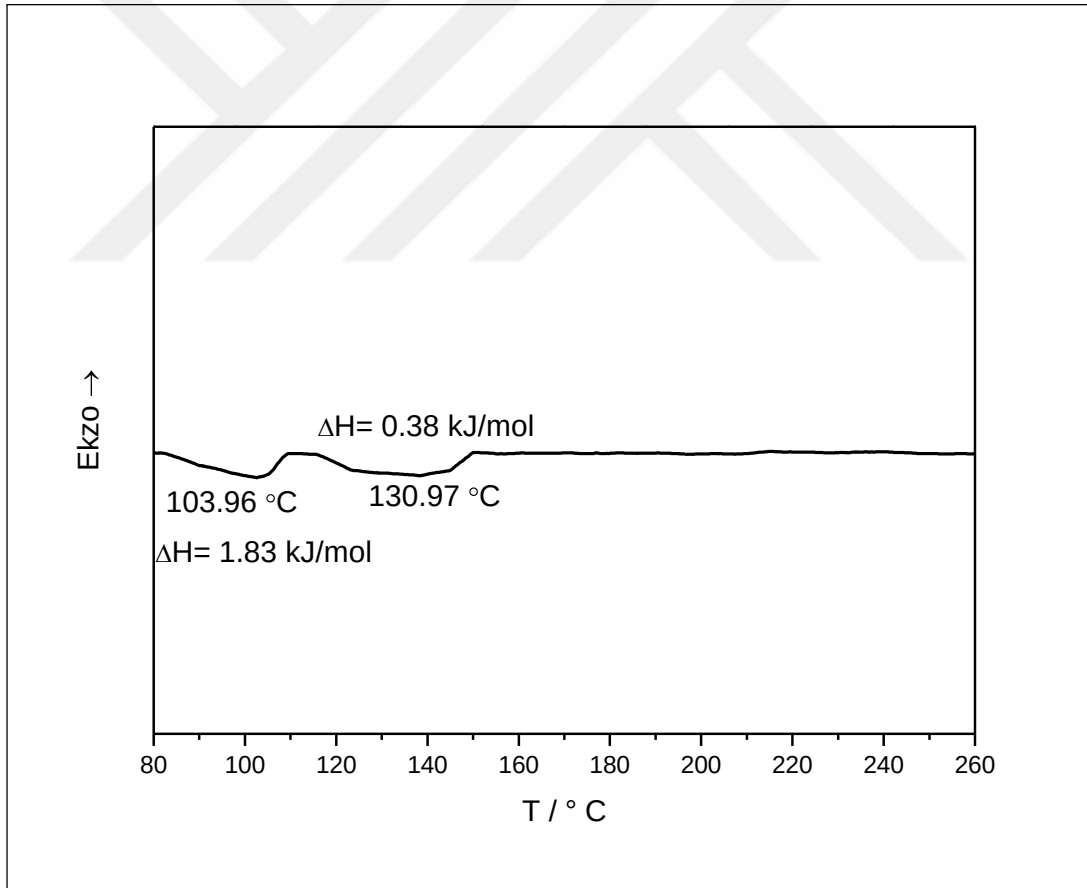


(a)



(b)

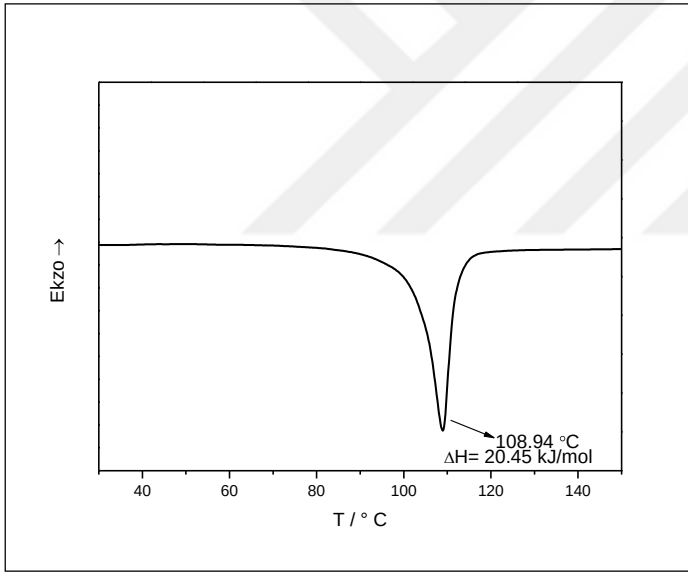
Şekil 5. 81 Bileşik **18d**'nin (a) ısıtma sırasında 215 °C'de çekilmiş N* tekstürü (b) soğutma sırasında 201 °C'de çekilmiş SmA tekstürü.



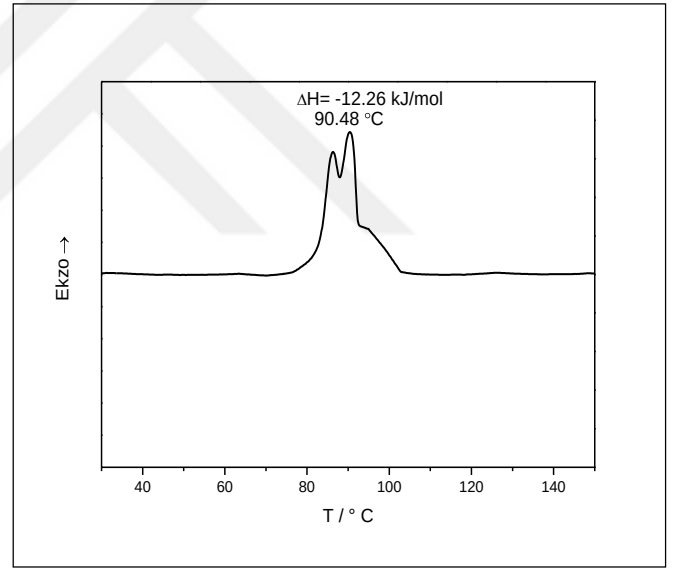
Şekil 5. 82 Bileşik **18d**'nin DSC termogramı (2.ısıtma).



Şekil 5. 83 Bileşik **18e**'nin soğutma sırasında 104 °C'de çekilmiş SmX mesofazına ait tekstür.



(a)



(b)

Şekil 5. 84 Bileşik **18e**'nin DSC termogramı; (a) 2.ısıtma, (b) 2.soğutma.

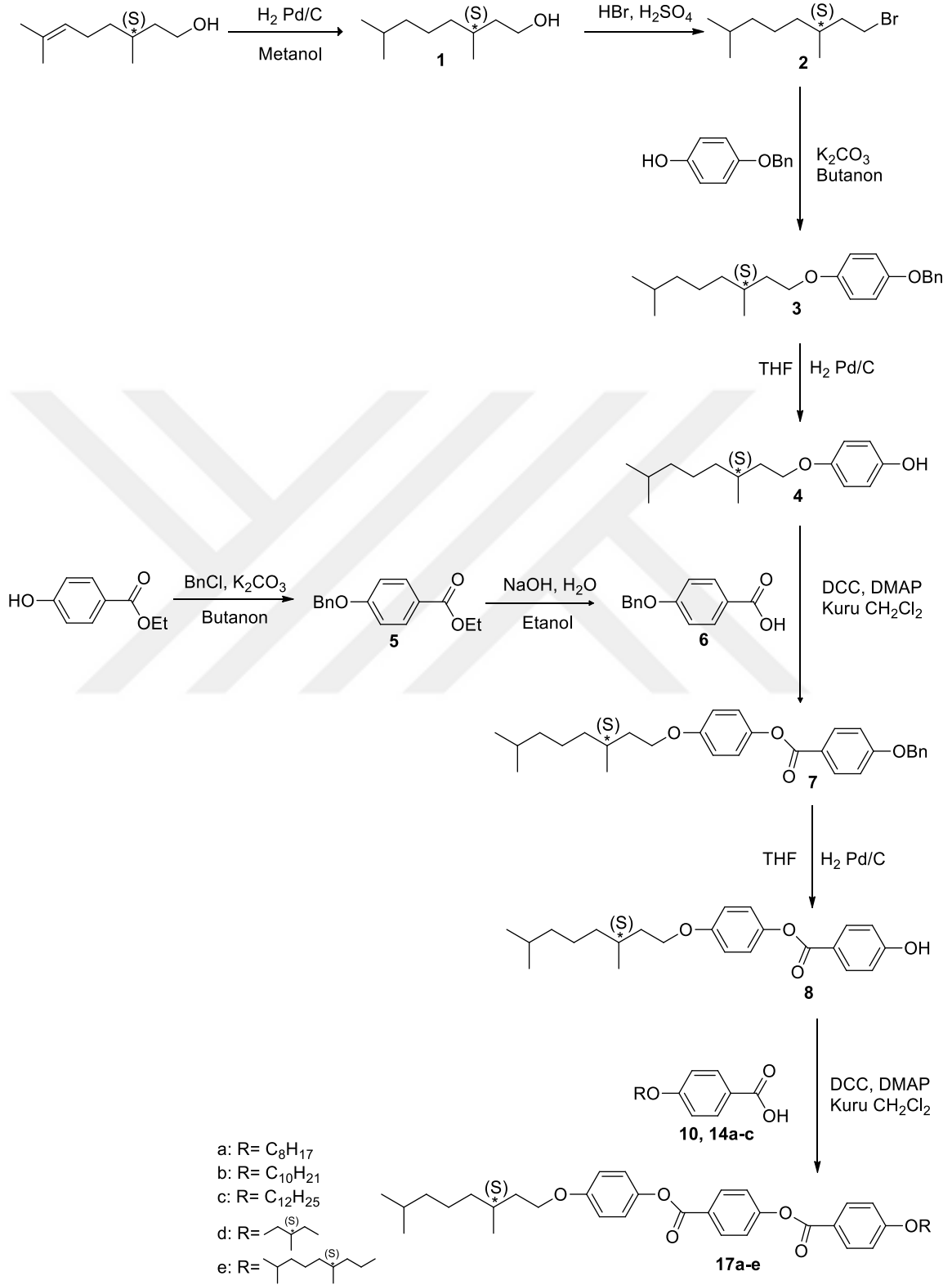
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 Sentez ve Karakterizasyon

Kiral kalamitik molekül geometrili yeni sıvı kristal mesogenlerin sentezini ve karakterizasyonunu amaçlayan bu çalışmada; sıvı kristal alanındaki bilimsel araştırmalar ve teknolojik uygulamalara üstünlükler getirmesi düşünülen, yeni kimyasal, fiziksel ve mesomorfik özelliklere sahip, literatürde yer almayan molekül yapıları tasarlanmıştır. Ester bağlayıcı grupları ile oluşturulan kalamitik sıvı kristal bileşiklerinde alkil zincir uzunluğunun, aromatik halka sayısının ve kiralitenin mesomorfik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) kullanılarak karakterize edilmiş, mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu, diferansiyel tarama kalorimetrisi ile incelenmiştir.

Üç halkalı kiral kalamitik geometrili sıvı kristal olan Bileşik **17a-e**'nin sentezi, Şekil 6.1'deki sentez şemasında görülen çok aşamalı reaksiyonlar sonucu elde edilmiştir. Dört aşamalı reaksiyon dizisi ile elde edilen 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenol (**4**), 4-benziloksibenzoik asit (**6**) ile esterleşerek 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**7**) sentezlenmiştir. 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**7**) bileşiğinin uygun basınç ve sıcaklık altında, H_2 atmosferinde deprotection reaksiyonu sonucu 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**) elde edilmiştir. 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**8**)'ın uygun 4-Alkiloksibenzoik asit bileşikleriyle esterleşmesi sonucu üç halkalı kiral kalamitik

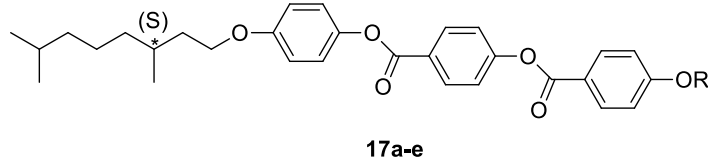
geometrilili 4-((4-(((S)-3,7-dimetiloktil)oksi)fenoksi)karbonil)fenil4-(alkoksi)benzoat (**17a-e**) bileşikleri elde edilmiştir.



Şekil 6. 1 Bileşik **17a-e** sentez şeması.

Bileşik **17a-e**'nin yapıları, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir. Bileşik **17a-e**'nin CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri (ppm) Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6. 1 Bileşik **17a-e**'nin CDCl_3 'de alınan ^1H -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



a: R= C_8H_{17}

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

c: R= $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$

d: R=

e: R=

Bileşik	Aromatik halka $\delta_{\text{arom. H}}$	Terminal zincir δ_{OCH_2}
17a	d; 8.18, d; 8.07, d; 7.27, d; 7.04, d; 6.90, d; 6.85	m; 3.95-3.87
17b	d; 8.29, d; 8.18, d; 7.38, d; 7.15, d; 7.01, d; 6.96	m; 4.08-3.98
17c	d; 8.18, d; 8.07, d; 7.27, d; 7.04, d; 6.90, d; 6.85	m; 3.97-3.87
17d	d; 8.18, d; 8.06, d; 7.27, d; 7.04, d; 6.90, d; 6.85	m; 3.95-3.72
17e	d; 8.31, d; 8.20, d; 7.40, d; 7.16, d; 7.03, d; 6.98	m; 4.17-3.99

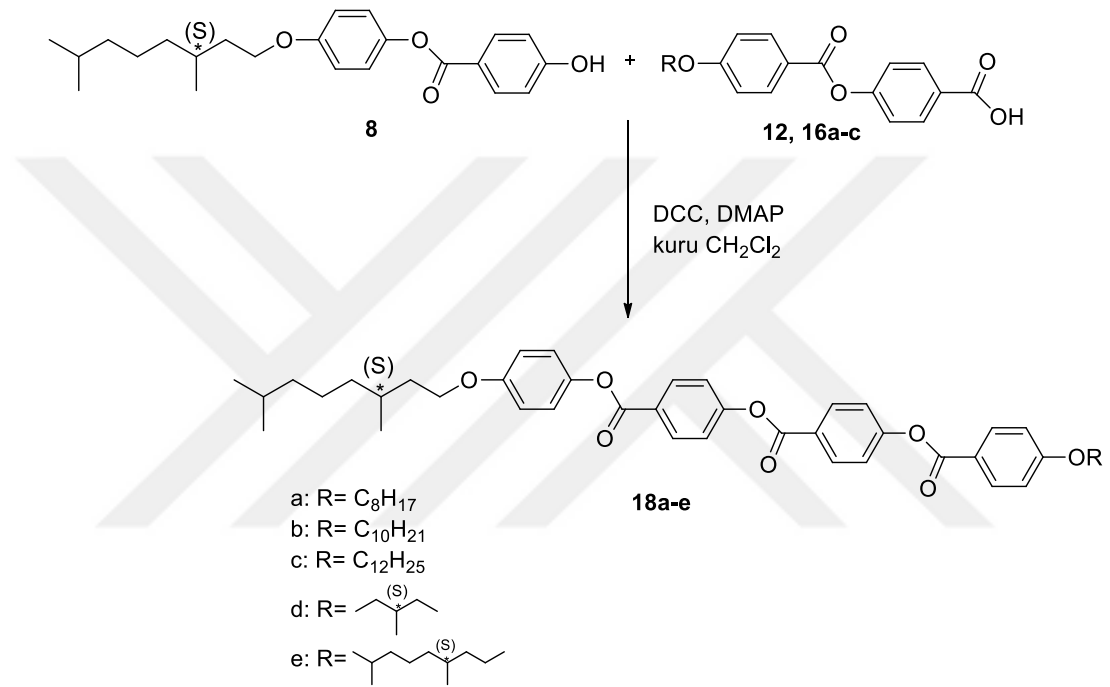
Çizelge 6.1'de Bileşik **17a**, **c**, **d** ve Bileşik **17b**, **e**'nin protonlarının kimyasal kayma değerleri arasında görülen yaklaşık 0.11 ppm'lik fark, spektrumların kalibrasyonu farklı olan farklı cihazlarda alınmış olmasından kaynaklanmaktadır.

Bileşik **17a-e**'nin CDCl_3 'de alınan ^{13}C -NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma değerleri (ppm) Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6. 2 Bileşik **17a-e**'nin CDCl_3 'de alınan ^{13}C -NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

Bileşik	Karbonil piki δ_{CO}	Aromatik halka $\delta_{\text{arom. C}}$	Aromatik halka $\delta_{\text{arom. CH}}$	Terminal zincir δ_{OCH_2}
17a	s; 164.87, 164.36	s; 163.85, 156.96, 155.31, 144.22, 127.07, 121.00	d; 132.44, 131.77, 122.39, 122.07, 115.14, 114.44	t; 68.41, 66.77
17b	s; 164.81, 164.30	s; 163.84, 156.96, 155.31, 144.23, 127.05, 121.00	d; 132.42, 131.74, 122.38, 122.05, 115.11, 114.43	t; 68.39, 66.73
17c	s; 164.86, 164.35	s; 163.84, 156.96, 155.31, 144.22, 127.07, 121.00	d; 132.43, 131.76, 122.39, 122.06, 115.14, 114.43	t; 68.40, 66.76
17d	s; 164.87, 164.37	s; 164.01, 156.97, 155.32, 144.23, 127.07, 120.98	d; 132.43, 131.77, 122.40, 122.08, 115.15, 114.47	t; 73.18, 66.77
17e	s; 164.88, 164.36	s; 163.88, 156.97, 155.32, 144.23, 127.08, 121.01	d; 132.34, 131.78, 122.40, 122.08, 115.15, 114.46	2t; 66.76

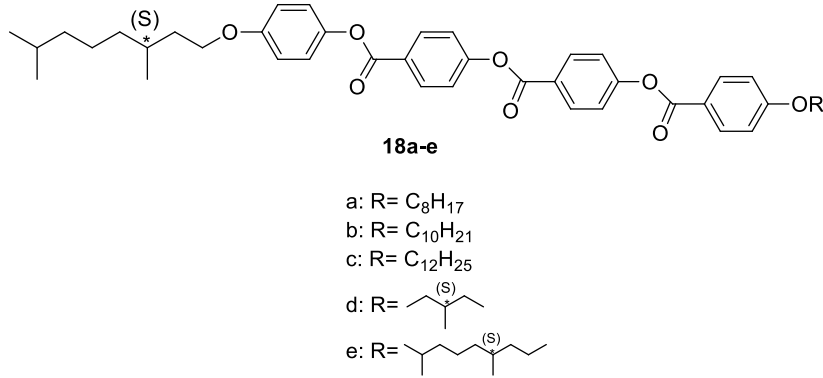
Lineer çubuksu molekül geometrisine sahip olan dört halkalı mesogenik bileşikler **18a-e**'nin eldesi için gerekli reaksiyonlar Şekil 6.2'de verilen sentez şemasına göre gerçekleştirilmiştir. Sentezi Şekil 6.2'de verilen Bileşik **8**'in farklı terminal zincirlere sahip kalamitik karboksilik asitlerle DCC/DMAP varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirdiği esterleşme reaksiyonu sonunda, kiral mesogenik 4-((4-((4-(((S)-3,7-dimetiloktil)oksi)fenoksi)karbonil)fenoksi)karbonil)fenil-4 (alkoksi) benzoat (**18a-e**) bileşikleri elde edilmiştir.



Şekil 6. 2 Bileşik **18a-e**'nin sentez şeması.

Sentezi Şekil 6.2'de verilen sentez şemasına göre gerçekleştirilen Bileşik **18a-e**'nin yapıları, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmış olup, bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içersindedir. Bileşik **18a-e**'nin CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri (ppm) Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6. 3 Bileşik **18a-e**'nin CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



Bileşik	Aromatik halka $\delta_{\text{arom. H}}$	Terminal zincir δ_{OCH_2}
18a	d; 8.30, d; 8.29, d; 8.16, m; 7.41-7.37, d; 7.13, d; 7.0, d; 6.94	m; 4.07-3.96
18b	d; 8.30, d; 8.29, d; 8.16, m; 7.41-7.37, d; 7.13, d; 6.99, d; 6.94	m; 4.08-3.96
18c	d; 8.31, d; 8.30, d; 8.17, m; 7.41-7.38, d; 7.14, d; 7.0, d; 6.95	m; 4.08-3.98
18d	d; 8.31, d; 8.31, d; 8.18, m; 7.43-7.39, d; 7.15, d; 7.02, d; 6.96	m; 4.07-3.84
18e	d; 8.21, d; 8.21, d; 8.08, m; 7.33-7.29, d; 7.05, d; 6.92, d; 6.86	m; 4.06-3.88

Çizelge 6.3'de Bileşik **18a, b, c, d** ve Bileşik **18e**'nin protonlarının kimyasal kayma değerleri arasında görülen yaklaşık 0.10 ppm'lik fark, spektrumların kalibrasyonu farklı olan farklı cihazlarda alınmış olmasından kaynaklanmaktadır.

Bileşik **18a-e**'nin CDCl₃'de alınan ¹³C-NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma değerleri (ppm) Çizelge 6.4'de verilmiştir.

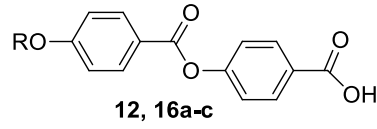
Çizelge 6. 4 Bileşik **18a-e**'nin CDCl₃'de alınan ¹³C-NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

Bileşik	Karbonil piki δ_{CO}	Aromatik halka $\delta_{arom. C}$	Aromatik halka $\delta_{arom. CH}$	Terminal zincir δ_{OCH_2}
18a	s; 164.74, 164.25, 163.88	s; 163.86, 156.94, 155.64, 154.99, 144.17, 127.34, 126.33, 120.87	d; 132.41, 131.89, 131.80, 122.32, 122.18, 121.94, 115.13, 114.40	t; 68.43, 66.80
18b	s; 164.75, 164.26, 163.88	s; 163.86, 156.94, 155.64, 154.99, 145.27, 127.34, 126.35, 120.87	d; 132.41, 131.90, 131.80, 122.32, 122.18, 121.94, 115.13, 114.43	t; 68.44, 66.80
18c	s; 164.75, 164.26, 163.88	s; 163.86, 156.94, 155.64, 154.99, 144.17, 127.34, 126.35, 120.86	d; 132.41, 131.89, 131.80, 122.32, 122.21, 121.94, 115.13, 114.43	t; 68.40, 66.76
18d	s; 164.81, 164.33, 164.05	s; 163.93, 156.97, 155.67, 155.02, 144.18, 127.36, 126.37, 120.85	d; 132.44, 131.93, 131.85, 122.37, 122.26, 121.99, 115.15, 114.48	2t; 73.18, 66.78
18e	s; 164.81, 164.31, 163.93	s; 163.88, 156.98, 155.68, 155.03, 144.20, 127.37, 126.38, 120.90	d; 132.47, 131.94, 131.85, 122.38, 122.27, 122.00, 115.15, 114.48	2t; 66.77

6.2 Mesomorfik Özellikler

Yeni mesogenik özellikler ve yeni faz arayışları sonucu, ester bağlayıcı grupları ile biraraya getirilen kalamitik moleküllerde, sert çekirdekte halka sayısı ve hareketli periferide düz ve kiral zincirlerin etkisini gözlemleyebilmek amacıyla tasarımları yapılan iki bileşik serisi **17a-e** ve **18a-e**'nin sentezi gerçekleştirilmiştir. Yeni bileşiklerin sıvı kristal davranışları kontrollü ısıtma tablosunda Polarizasyon Mikroskobu altında incelenmiştir.

Bileşik **17a-e** ve **18a-e**'nin çubuksu yapıdaki başlangıç maddeleri olan karboksilik asit türevleri grubumuzda daha önce sentezlenmiş olup enansiyotropik mesofaz göstermektedir [85]. Düz terminal zincirli karboksilik asit türevi lineer yan ünite Bileşik **16a-c**'nin mesomorfik özellikleri incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda smektik C (SmC) fazının tipik tekstürü gözlemlenirken, sıcaklık artışı ile isotropik sıvıdan önce nematik (N) faz ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bileşik **12**'de çubuksu yapıya kiral terminal zincirin girişi mesofazda istiflenmeyi etkileyerek kiral smektik C (SmC*) ve kiral nematik (N*) fazların gözlenmesine sebep olmuştur. Şekil 6.3'te lineer yan ünitelerin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı verilmiştir.



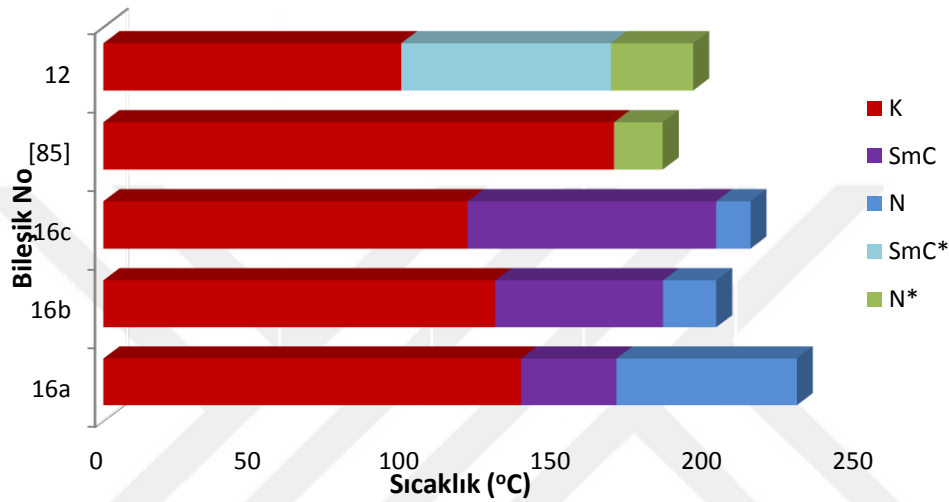
16a: R= C₈H₁₇

16b: R= C₁₀H₂₁

16c: R= C₁₂H₂₅

[85]: R=

12: R=

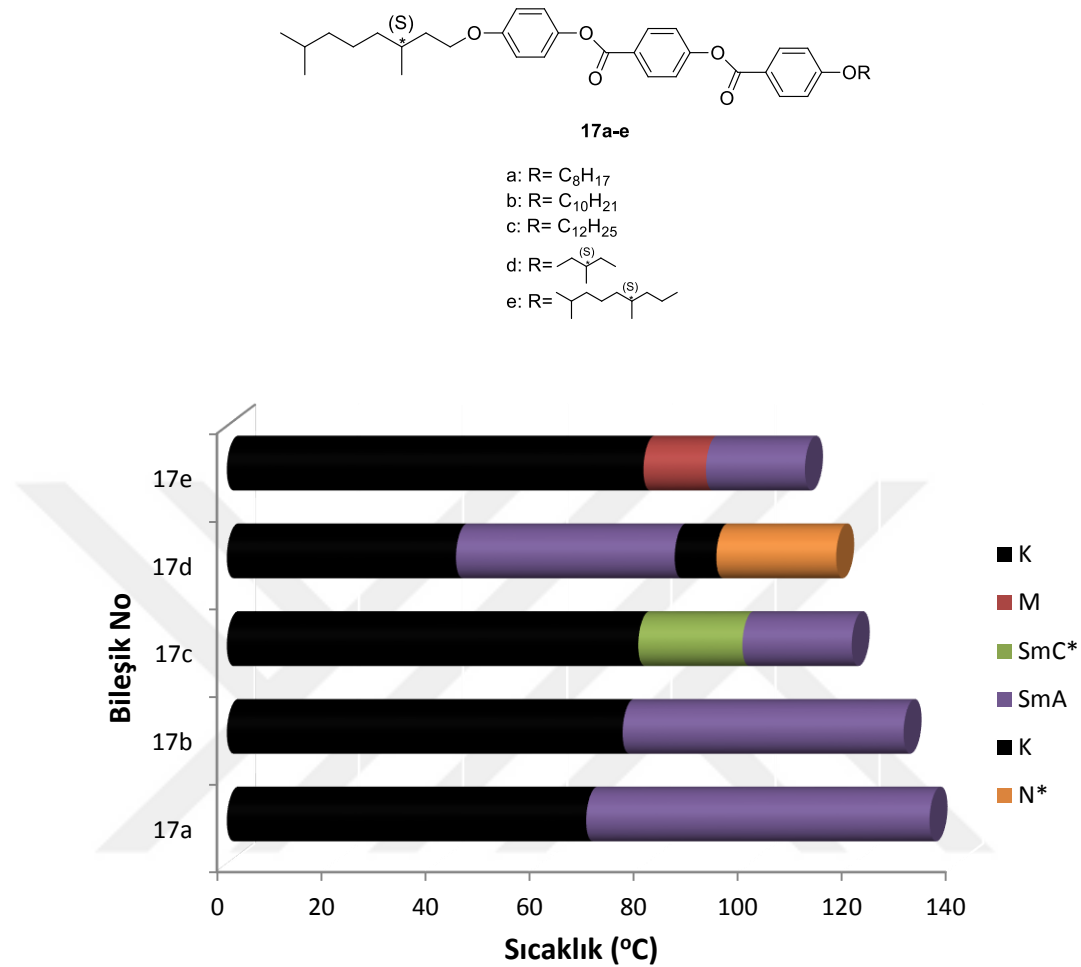


Şekil 6. 3 Bileşik **16a-c** ve Bileşik **12**'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

Yeni çubuksu molekül geometrili üç halkalı mesogenlerin (Bileşik **17a-c**) hareketli çevresi, (*S*)-3,7-dimetiloktil dallanmış zinciri ve düz alifatik zincirlerle sağlanmıştır. Polarizasyon mikroskobu ve termal analizlerle yapılan incelemeler sonucu, Bileşik **17a-c**'de enansiyotropik mesomorfizm gözlenmiştir. Molekülde terminal düz zincirlerde karbon sayısı artıka berraklaşma noktalarında (clear point) düşüş gözlemlenirken, dodesiloksi analogunda (Bileşik **17c**) *smektik A* (SmA) fazının altında kiral *smektik C** (SmC*) mesofazı gözlenmiştir. Hareketli kısımda kiral ve düz zincir kombinasyonu *Smektik A* mesofazının ortaya çıkmasına sebep olmuştur.

Bileşik **17d**'de çubuksu yapıya farklı uzunlukta iki kiral zincirin girişi, baskın olarak kiral nematik (N*) fazın ortaya çıkışına sebep olurken, Bileşik **17e**'de kalamitik yapının heriki tarafında (*S*)-3,7-dimetiloktil dallanmış zincirinin yer alması, geçiş sıcaklıklarında düşüşe ve mesofaz aralığında daralmaya neden olmuştur. Zincir uzunluğu aynı olunca düzenlenme *Smektik A* fazı ile sonuçlanmıştır.

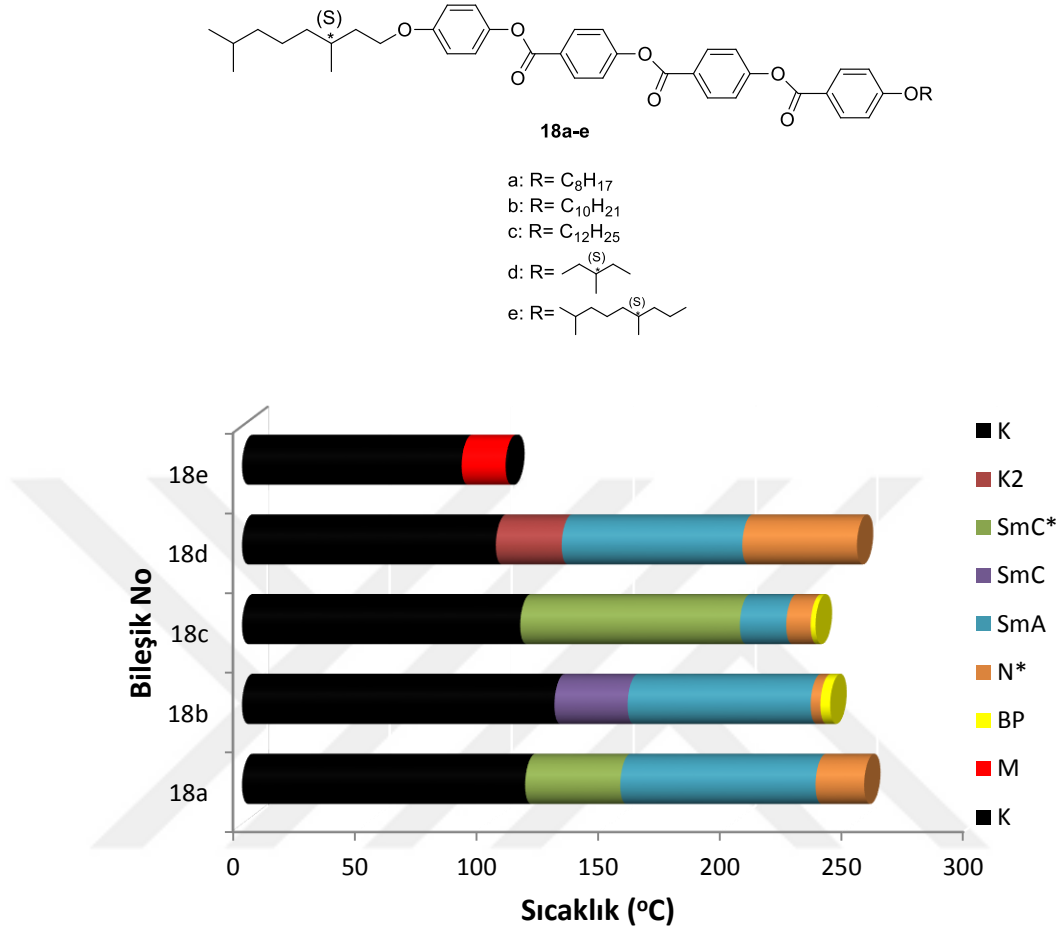
Yeni kalamitik mesogen serisi Bileşik **17a-c**'nin mesafaz davranışlarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.4'te verilmiştir.



Şekil 6. 4 Bileşik **17a-e**'de terminal zincirlerin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisini gösteren bar diyagramı.

Ester bağlarıyla bir araya gelmiş dört halkalı yeni kalamitik mesogen serisi Bileşik **18a-c**'de çubuksu yapının bir tarafında dallanmış uzun zincir diğer tarafta farklı uzunlukta düz zincirlerin kullanımı mesofaz çeşitliliğine (polimorfizm) sebep olmuştur. Tabakalı fazlar (SmA ve SmC*) ve kiral nematik faz (N*) gözlemlenirken, Bileşik **18b** ve Bileşik **18c**'de isotropik sıvıdan önce nadir gözlemlenen "blue faz" (BP) ortaya çıkmıştır. Seride homolog zincir uzunluğundaki artış, isotropik sıvıya geçiş sıcaklıklarında düşmeye sebep olmuştur. Dört halkalı çubuksu yapıda, farklı uzunluktaki terminal zincirlerdeki dallanmanın faz kararlılığı üzerine belirgin etkisi olmuş, Bileşik **18d**'de SmA ve N* mesofaz gözlemlenirken, Bileşik **18e**'de kalamitik sert çekirdeğe süstitüe aynı dallanmış zincirin bulunması, molekülün monotropik tabakalı fazda düzenlenmesine

sebepe olmuştur. Şekil 6.5'te Bileşik **18a-e**'nin mesofaz davranışlarını gösteren bar diyagramı verilmiştir.



Şekil 6. 5 Bileşik **18a-e**'de terminal zincirlerin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisini gösteren bar diyagramı.

İki yeni sıvı kristal yapıları Bileşik **17a-e** ve Bileşik **18a-e** karşılaştırıldığında çubuksu yapıda aromatik halka sayısındaki artış, terminal terminal zincirdeki kiralitenin mesomorfizm üzerindeki etkisini daha belirgin olarak ortaya çıkarmıştır. Aralarında bir halka farkı olan ve aynı terminal zinciri içeren Bileşik **17c** ve Bileşik **18c**'de yapıda aromatik halka sayısındaki artış "*blue fazın*" (BP) fazının gözlenmesine sebep olmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Collings, P. J. ve Hird, M., (2001). "Introductions to Liquid Crystals", Taylor&Francais Ltd., London.
- [2] Kekler, H. ve Hatz, R., (1980). "Handbook of Liquid Crystals", Verlag Chemie, Weinheim.
- [3] Vikipedi Sıvı Kristal, https://tr.wikipedia.org/wiki/S%C4%B1v%C4%B1_kristal, 15 Kasım 2015.
- [4] Demus, D., (2001). "One Century Liquid Crystal Chemistry: From Vorländer's Rodsto Disks, Stars and Dendrites, Molecular Crystals and Liquid Crystals" (364,1):30-80.
- [5] Hemang J. Shah (2007). "Engineered Interfaces for Liquid Crystal Technology", Drexel University.
- [6] Goodby, J. W., Bruce, D. W., Hird, M., Imrie, C. ve Neal, M., (2001). J. Mater. Chem., (11):2631-2636.
- [7] Reinitzer, F., (1888). Beitrage zur Kenntniss des Cholesterins, Monatsh. Chem., (9):421.
- [8] Takashi K., Hirai, Y., Nakaso, S. ve Moriyama, M., (2007). "Liquid-crystalline physical gels", Chem. Soc. Rev., (36):1857-1867.
- [9] Priestley, E.B., Peter, J., Wojtowicz, PingSheng, (1975). "Introduction Liquid Crystals", Plenum Press, New York, ch. 1.
- [10] Donnio, B., Guillon, D., Deschenaux, R. ve Bruce, D. W., (2003). Comprehensive Coordination Chemistry II, Eds. McCleverty, J.A., Meyer, T.J., Pergamon, Oxford.
- [11] Shing, G.Y., (2011). "Synthesis and Characterization of Smectic and Nematic Phases in 4-(Dimethylamino)Benzylidene-4'-Alkanoyloxylanilines", Faculty of Science University Tunku Abdul Rahman.

- [12] Güzeller, D., (2007). Yüksek Lisans Tezi, "Metalosogenlerde Floroalkil Zincirlerinin Mesomorfik Özelliklere Etkisi", Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] Cristales líquidos, http://www.esi2.us.es/IMM2/ec/cristales_liquidos.html, 20 Kasım 2015.
- [14] Universitat Politècnica de Catalunya BarcelonaTech, http://grpfm.upc.edu/research/liquid-crystals-1?set_language=en, 20 Kasım 2015.
- [15] Gezelter Lab, University of Notre Dame, <http://www3.nd.edu/~gezelter/Research/Methodologies.html>, 20 Kasım 2015.
- [16] Universitat Politècnica de Catalunya BarcelonaTech, http://www.cpp.edu/~jarego/pages/LC_intro.html, 20 Kasım 2015.
- [17] Whang, X. ve Zhou, Q., (2004). "Liquid Crystalline Polymers", World Scientific Publishing, Singapore.
- [18] Bong, S.H., (2011). "Synthesis and Characterizations of Schiff Base Liquid Crystals Possessing Dialkylamino Terminal Unit", University Tunku Abdul Rahman.
- [19] Encyclopaedia Britannica, School and Library Subscribers, <http://global.britannica.com/technology/liquid-crystal-display>, 25 Kasım 2015.
- [20] <http://faculty.chem.queensu.ca/people/faculty/lemieux/Research.as>, 20 Kasım 2015.
- [21] Kokou D. (Honorat) Dorkenoo, Hervé Bulou, Grégory Taupier, Alex Boeglin ve Emel Sungur, IPCMS, UMR 7504, 23 rue du Loess, BP 43, F-67034 Strasbourg Cedex 2, France.
- [22] Garcia-Amorós ve Dolores Velasco Grup de Materials Orgànics, Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN2UB), Departament de Química Orgànica, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain.
- [23] Nematic Smectic, Direction of Molecular Director, <http://laser.physics.sunysb.edu/~melia/slm/LC.jpg>, 25 Kasım 2015.
- [24] Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spies, H. W. ve Vill, V., (1998). Handbook of Liquid Crystals.
- [25] Paraskos, A.J., (1991). "Unusual Molecular Architectures in Liquid Crystalline Polymer Chemistry", B.A., Environmental Science Colby College, Waterville, M.E.
- [26] The University of Manchester, <http://www.manchester.ac.uk/research/carlos.avendano/research>, 25 Kasım 2015.
- [27] The University of Manchester, <http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.I>

imageService.svc/ImageService/Articleimage/2011/JM/c1jm10817d/c1jm10817d-f6.gif, 10 Aralık 2015.

- [28] Nádas, H., (2004). PhD Thesis, "Bent-Core Mesogens-Substituent Effect and Phase Behavior", Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg.
- [29] Dong, Shen., (2000). "Syntheses and Mesophase Characterizations of Novel Bent-Core Molecules", Mathematisch Naturwissenschaftlich Technischen Fakultät, der Martin-Luther Universität Halle Wittenberg.
- [30] Reddy, R. A. ve Tschierske, C., (2006). "Bent-Core Liquid Crystals: Polar Order, Superstructural Chirality and Spontaneous Desymmetrisation in Soft Matter System" J. Mater. Chem, (16):907-961.
- [31] Fodor-Csorba, K., Vajda, A., Jakli, A., Slugove, C., Trimmel, G., Demus, D., Baitz, E.G., Holly, S. ve Galli, G., (2004). J. Mater. Chem., (14):2499-2506.
- [32] Vural, F., (2007). Yüksek Lisans Tezi, "Yeni Bent-Core Mesogenlerin Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi", Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [33] Takezoe, H. ve Takanishi Y., (2006). "Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World", Japanese Journal of Applied Physics, (45):597-625.
- [34] Haifei Zhang, http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Haifei_Zhang, 18 Aralık 2015.
- [35] Wikimedia Commons, <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:B71Textur.jpg>, 12 Aralık 2015.
- [36] Tiong, H., (2006). "Synthesis and Characterization of Some Calamitic Liquid Crystals Consisting of Cholesterol, Rod-Like Imine and Biphenyl-4-Carboxylate Components", University Sains Malaysia.
- [37] Micelle Function, Structure, and Formation <http://www.buzzle.com/articles/micelle-function-structure-and-formation.html>, 20 Aralık 2015.
- [38] Serrano, J. L., (1996). Metallomesogens Synthesis, Properties and Applications, Wiley-VCH, Weinheim.
- [39] Hexagonal Phase, Cubic Phase, and Lamellar Phase http://www.dermotopics.de/english/issue_2_02_e/images_2_02_e/daniels_figg6big_2_02_e.gif, 28 Aralık 2015.
- [40] Guittard, F., Givenchy, E. T., Geribaldi, S. ve Cambon, A., (1999). J. Fluorine Chem., (100):85-96.
- [41] Lehmann, O., (1889). Über fließende Krystalle, Zeitschrift für physikalische chem. 4,462s.
- [42] Aoki, Y., Matsushima, K., Taroura, T., Hirose, T. ve Nohira, H., (2003). Mol. Cryst. Liq. Cryst., (398):189-183.

- [43] Tejedor, R. M., Millaruelo, M., Oriol, L., Serrano, J. L., Alcala, R., Rodriguez, F. J. ve Villacampa, B., (2006). *J. Mater. Chem.*, (16):1674-1680.
- [44] Kitzerow, H. S. ve Bahr, C., (2001). *Chirality In Liquid Crystals*. Springer Verlag.
- [45] Takanishi, Y., Miyachi, K., Yoshida, S., Jin, B., Yin, H., Ishikawa, K., Takezoe, H., ve Fukuda, H., (1998). "Stability of antiferroelectricity and molecular reorientation in the hexatic smectic I_A^* phase as studied by X-ray diffraction and NMR spectroscopy", Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan.
- [46] Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Prehm, M., Schymura, S., Lagerwall, J.P.F. ve Tschierske, C., (2011). "Effects of Chain Branching and Chirality on Liquid Crystalline Phases of Bent-core Molecules: Blue Phases, de Vries Transitions and Switching of Diastereomeric States", *Soft Matter*, (7):8266-8280.
- [47] Liquid Crystals Phase <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/phase/phase.htm>, 10 Ocak 2016.
- [48] Types of Liquid Crystalline Phases <http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/3082/3156435/blb1201.html>, 12 Ocak 2016.
- [49] Dong, X. M., (1996). "Chiral Nematic Ordered Suspension of Cellulose Microcrystallites", Department of Chemistry McGill University Montreal, Canada.
- [50] Asymmetric Polymerization in a Chiral Liquid Crystals Reaction Field <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/asymmetric-polymerization.html>, 15 Ocak 2016.
- [51] Centre of Molecular Materials for Photonics and Electronics <http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/lcintro2.html>, 25 Ocak 2016.
- [52] Dierking, I., (2014). "Chiral Liquid Crystals: Structures, Phases, Effects", School of Physics and Astronomy, University of Manchester, Oxford Road, Manchester M13 9PL, UK.
- [53] Crooker, P. P., (1989). "Plenary Lecture. The blue phases. A review of experiments." *Liquid Crystals*, (5,3):751-775.
- [54] Blinov, L. M., (2012). *Structure And Properties Of Liquid Crystals*. Springer Verlag.
- [55] Lubensky, T. C., ve Rem, S.R., (1990). *Phys. Rev. A*41, 4392-4401.
- [56] Goodby, J.W., M.A. Waugh, S.M. Stein, E.Chin, R.Pindak, and J.S. Patel, *Nature* 337:449-452 (1989).
- [57] Goodby, J. W., Waugh, M. A., Stein, S. M., Chin, E., Pindak, R. ve Patel, J. S., (1989). *J. Am. Chem. Soc.* (111):8119-8125.

- [58] Srajer, G., Pindak, R., Waugh, M. A., Goodby, J. W. ve Patel, J. S., (1990). *Phys. Rev. Let*, (64):1545-1548.
- [59] Slaney, A. J. ve Goodby, J. W., (1991). *Liq. Cryst.* 9, 849-861.
- [60] Sadashiva, B.K., (1999). *J. Physics*, (53):213-222.
- [61] Tschierske, C., (2001), *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C*, 97: 191-267.
- [62] Baena, M. J., Barbera, P., Espinet, P., Ezcurra, A., Ros, M. B. ve Serrano, J. L., (1994). *J. Am. Chem. Soc.*, (116):1899-1906.
- [63] Spadlo, A., Oton, E., Dabrowski, R., Zurowska, M., Oton, J. M. ve Bennis, N., "Comparative electrooptic study of new orthoconic liquid crystals with fluorinated alkoxy terminal chains", ETSI Telecommunication Universidad Politecnica de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, E-28040 Madrid, Spain.
- [64] Dzik, E., Mieczkowski, J., Gorecka, E. ve Pociecha, D., "Ferroelectric, ferrielectric and antiferroelectric mesophases in compounds with a polybenzyloxycarbonyl mesogenic core", (2004).
- [65] Liu, A., Sun, Q., Cui, J., Zheng, J., Liu, W. ve Wan, X., (2011). "Tuning Mesomorphic Properties and Handedness of Chiral Calamitic Liquid Crystals by Minimal Modification of the Effective Core", Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing, People's Republic of China.
- [66] Veerabhadraswamy, B. N., Shankar Rao, D. S., Prasad S. K. ve Yelamaggad, C. V., (2011). "Optically active, three-ring calamitic liquid crystals: the occurrence of frustrated, helical and polar fluid mesophases", *New J.Chem.*, 2015:39.
- [67] Jeong, H. S., Tanaka, S., Yoon, D. K., Choi, S. W., Kim, Y. H., Kawauchi, S., Araoka, F., Takezoe, H. ve Jung, H. T., (2009). "Spontaneous Chirality Induction and Enantiomer Separation in Liquid Crystals Composed of Achiral Rod-Shaped 4-Arylbenzoate Esters", Department of Chemical and Biomolecular Engineering (BK-21), Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea, Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-S8-42 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan.
- [68] Güzeller, D., Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Prehm, M. ve Tschierske, C., (2015). "Development of Tilt, Biaxiality and Polar Order in Bent-Core Liquid Crystals Derived from 4'-Hydroxybiphenyl-3-Carboxylic Acid", *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices*, 3(17):4269-4282.
- [69] Eidenschink, R., Escher, C., Geelhaar, T., Hittich, R., Kurmeier, H. A., Pauluth, D. ve Waechtler, A., (1987). "Optically active compounds having at least two chiral centers, for smectic liquid-crystal phases", *PCT Int. Appl.*, 8705018 A2 19870827.
- [70] Kozmik, V., Kuchar, M., Svoboda, S., Novotna, V., Glogarova, M., Baumeister, U., Diele, S. ve Pelzl, G., (2005). "Laterally Substituted Naphthalene -2,7-Diol-based Bent-Shaped Liquid Crystals", *Liquid Crystals*, 32(9):1151-1160.

- [71] Chin, E., Goodby, J. W., (1986). "A protection-deprotection method for the synthesis of substituted benzoyloxybenzoates", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 141(3-4):311-20.
- [72] Roddecha, S. ve Anthamatten, M., (2010). "Synthesis and thermotropic behaviour of imidazole-terminated liquid crystals", *Liquid Crystals*, 37(4):389-397.
- [73] Jakli, A., Pintre, I. C., Serrano, J. L. R., Blanca, M. ve Fuente, M., (2009). "Piezoelectric and Electric-Field-Induced Properties of a Ferroelectric Bent-Core Liquid Crystal" *Advanced Materials*, 21(37):3784-3788.
- [74] Thaker, B. T., Dhimmar, Y. T., Patel, B. S., Solanki, D. B., Patel, N. B., Chothani, N. J. ve Kanojiya, J. B., (2011). "Studies of Calamitic Liquid Crystalline Compounds Involving Ester-Azo Central Linkages with a Biphenyl Moiety", *Molecular Crystals and Liquid Crystal*, 548(1):172-191.
- [75] Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Prehm, M., Schymura, S., Lagerwall, P. F. ve Tschierske, C., (2011). "Effects of Chain on Liquid Crystalline Phases of Bent-Core Molecules: Blue Phases, de Vries Transitions and Switching of Diastereomeric States", *Soft Matter*, (7):8266-8280.
- [76] Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Prehm, M. ve Tschierske, C., (2012). "Effects of Molecular Chirality on Superstructural Chirality in Liquid Crystalline Dark Conglomerate Phases", *Soft Matter*, (8):7773-7783.
- [77] Hino, K., Maeda, K. ve Okamoto, Y., (2000). "Synthesis and Structure of Poly(phenylisocyanate)s Bearing an Optically Active Alkoxy Group", *Journal of Physical Organic Chemistry*, 13(7):361-367.
- [78] Alanso, I., Folcia, C. L., Rosario de la Fuente, M., Gimeno, N., Barberá, J., Serrano, J. L. ve Ros, M. B., (2009). "Terminal Chains as a Tool to Modulate the Properties of Bent-Core Liquid Crystals", *Chemistry of Materials*, (21):4620-4630.
- [79] Hiremath, Uma S., (2014). "Synthesis and Characterization of Novel Chiral Dimers Exhibiting Highly Frustrated Liquid Crystal Phases", *Tetrahedron*, 70(32):4745-4753.
- [80] Tantrawong, S., Styring, P. ve Goodby, J. W., (1993). "Discotic Mesomorphism in Oxovanadium (V) Complexes Possessing Four Alkyl Substituents", *J. Mater. Chem.*, 3(12):1209-1216.
- [81] Jongen, L., Goderis, B., Dolbnya, I. ve Binnemans, I., (2003). "Influence of The Chain Length on The Thermal Behaviour of Lanthanide III 4-Alkoxybenzoates", *Chem. Mater.*, (15):212-217.
- [82] Balamurugan, R. ve Kannan P., (2010). "Photoisomerization Behavior of Bisbenzylidene and 1,3,4 Oxadiazole-Based Liquid Crystalline Polyesters", *J. Applied Polymer Science*, (116):1902-1912.
- [83] Veerabhadraswamy, B. N., Shankar Rao, D. S., Krishna Prasad, S. ve Yelamagad, C. V., (2015). "Optically Active, Three-Ring Calamitic Liquid

Crystals: The Occurrence of Frustrated, Helical and Polar Fluid Mesophases", New Journal of Chemistry, 39(3):2011-2027.

- [84] Šepelj, M., Lesac, A., Baumeister, U., Diele, S., Nguyen, H. L. ve Bruce, D. W., (2007). "Intercalated Liquid-Crystalline Phases Formed by Symmetric Dimers with an A, Ω -Diiminoalkylene Spacer", J. Mater. Chem., (17):1154-1165.
- [85] Güzeller Coşkun D., (2014). Doktora Tezi, "Bükülmüş Molekül Geometrilili Asimetrik Sıvı Kristallerin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yıldız Teknik Üniversitesi.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Selvi KARAVELİOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 16.08.1989 / Bakırköy-İSTANBUL
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : selvikaravelioglu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lise	Sayısal	İstanbul Atatürk Anadolu Lisesi	2007