

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

**AZOMETİN ÜNİTESİ İÇEREN MESOGENİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

ECE TOSUN

**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

AZOMETİN ÜNİTESİ İÇEREN MESOGENİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU

Ece TOSUN tarafından hazırlanan tez çalışması 28/04/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 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

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bana yol gösteren, bilgi, tecrübe ve sabrıyla bu çalışmamın ortaya çıkmasına sonsuz katkı sağlayan çok değerli hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Belkız Bilgin Eran'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yine tez çalışmam esnasında benden değerli yardımlarını ve ilgisini esirgemeyen sevgili hocam Doç. Dr. Hale Ocak'a, Arş. Gör. Gürkan Karanlık'a ve sıvı kristal çalışma grubumdaki tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda yine yardımlarını benden esirgemeyen yüksek lisans sürecimin son dönemlerinde benim de dâhil olmuş olmaktan büyük mutluluk duyduğum, sevgilerini ve desteklerini esirgemeyen başta sevgili patronum Mustafa Laçın olmak üzere tüm MKS Endüstriyel Kimya ailesine çok teşekkür ederim.

Benim için unutulmaz hatıralarla geçen laboratuvar çalışmalarım esnasında beraber çalışmaktan her zaman zevk ve gurur duyduğum çok değerli çalışma arkadaşlarım Açelya Aker'e, Bilgesu Onur Sucu Bakkır'a, Dilek Gül Yılmaz'a, Dilhan Topçu'ya, Melis Bacak'a, Elif Keskin'e, Mahmut Çiçek'e, Merve Karaoğlu'na, Necla Mor'a, Özgecan Şavluğ'a, Öznur Eyilcim'e, Sevgi Nuray'a, Sezin İşsever'e ve Tuğba Yorulmaz'a teşekkürü borç bilirim.

3 yıllık zorlu yüksek lisans eğitimim boyunca bu yolda yalnız olmadığımı bana hep hatırlatan canım arkadaşlarım Selvi Karavelioğlu ve Gülşah Erol'a çok teşekkür ederim.

Hayatımın büyük bir bölümünü kapsayan, hem en kötü hem en iyi günümde yanımda olan Aşkın Sevinç Arslan'a, Damla Gizem Aslan'a, Gizem Şahin'e ve Selvi Karavelioğlu'na teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım, iyi ki varsınız.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi hiçbir şeyi esirgemeyen, eğitimim için tüm olanaklarını feda eden canım aileme teşekkürlerimi sunarım. Hayatım boyunca emeklerinizi asla ödeyemem. Bu çalışma sizin emeğinizin sonucudur.

Mart, 2016

Ece TOSUN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xvi
ABSTRACT.....	xviii
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 Genel Bilgi	4
2.2 Keşfi ve Tarihçesi.....	7
2.3 Sıvı Kristal Fazları.....	9
2.3.1 Termotropik Sıvı Kristaller	9
2.3.1.1 Kalamitik Sıvı Kristaller ve Fazları	9
2.3.1.2 Diskotik Sıvı Kristaller ve Fazları	14
2.3.1.3 Bent-Core Sıvı Kristaller ve Fazları	18
2.3.2 Liyotropik Sıvı Kristaller	33
2.3.2.1 Liyotropik Sıvı Kristal Fazları.....	34
2.4 Sıvı Kristallerde Kiralite ve Fazları	37
2.4.1 Kiral Sıvı Kristal Fazları	38
2.4.1.1 Kiral nematik (kolesterik) faz	38
2.4.1.2 Kiral smektik faz	40

2.4.1.3	“Frustrated” Kiral Fazları.....	44
2.4.1.4	Kiral Diskotik Sıvı Kristal Fazları.....	47
BÖLÜM 3		
BENT-CORE MESOGENLER		49
3.1	Bent-Core Mesogenlerde Yapı-Mesogenite İlişkisi.....	51
3.1.1	Merkezi Çekirdek Yapısı.....	51
3.1.2	Bağlayıcı Grupların Mesogeniteye Etkisi	55
3.1.3	Yanal Sübstitüentlerin Mesogeniteye Etkisi	58
3.1.4	Terminal Zincirlerin Mesogeniteye Etkisi	60
3.2	Azometin Ünitesi İçeren Bent-Core Mesogenler	62
3.3	Siyano Sübstitüe Bent-Core Mesogenler	66
BÖLÜM 4		
MATERYAL.....		71
4.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	71
4.2	Kullanılan Cihaz ve Gereçler	73
4.2.1	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	73
4.2.2	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR).....	74
4.2.3	Polarizasyon Mikroskobu (PM).....	74
4.2.4	Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC).....	74
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMA ve SONUÇLARI		75
5.1	Sentez ve Karakterizasyon	75
5.1.1	4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenzaldehid (3) Bileşiğinin Sentezi.....	75
5.1.2	4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehid Bileşiklerinin (4a-e) Sentezi.....	81
5.1.3	4-((4-alkiloksi-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit Bileşiklerinin Sentezi.....	87
5.1.4	Butil-4-((4-(S)-(3,7-dimetiloktil)oksi)-2-hidroksibenziliden)amino)benzoat (6) bileşiğinin sentezi	106
5.1.5	2,4-Dihidroksibenzonitril (7) bileşiğinin sentezi	109
5.1.5.1	2,4-Dihidroksibenzaloksim sentezi	110
5.1.5.2	Asetilenmiş ara ürün oluşumu	110
5.1.5.3	2,4-Dihidroksibenzonitril (7) bileşiğinin sentezi.....	111
5.1.6	4-Siyano-1,3-fenilenbis[4-[(4-n-alkiloksi-2-hidroksibenziliden)amino]benzoat] (8a-e, 9) bileşiklerinin sentezi	115
5.2	Sıvı Kristal Özelliklerin İncelenmesi.....	141
5.2.1	Salisilaldimin Türevi Kalamitik Ünitelerin Sıvı Kristal Özellikleri.....	141
5.2.2	Azometin İçeren Bent Core Bileşiklerin Mesogenik Özellikleri	150
BÖLÜM 6		
SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....		158

6.1	Sentez ve Karakterizasyon	158
6.2	Mesomorfik Özellikler	166
KAYNAKLAR		169
ÖZGEÇMİŞ		176



SİMGE LİSTESİ

n	Moleküllerin yönelimsel düzenini simgeleyen vektör
z	Tabaka normal
T	Sıcaklık
ΔH	Entalpi değeri
$^{\circ}$	Derece
θ	Moleküller arasındaki açı
δ	Kimyasal kayma değeri (ppm)

KISALTMA LİSTESİ

AcOH	Asetik asit
AF	Antiferroelektrik
Ar	Aromatik
^{13}C -NMR	Karbon-13 nükleer manyetik rezonans
CDCl_3	Dotöro kloroform
Col	Kolumnar
Col_{hex}	Kolumnar hekzagonal
Col_{ob}	Kolumnar bükülmüş
$\text{Col}_r, \text{Col}_{\text{rec}}$	Kolumnar dikdörtgen
DCC	N, N'-Disikloheksilkarbodiimid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetrisi
EtOH	Etanol
FE	Ferroelektrik
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
^1H -NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
Iso	İsotropik sıvı
K	Kristal
LC	Sıvı kristal
LCD	Liquid crystal display (sıvı kristal gösterge)
M	Bilinmeyen mesofaz
N	Nematik faz
N^*	Kiral nematik
N_D	Nematik diskotik
N_D^*	Kiral diskotik nematik
P_F	Uyarılmış polar hal
P_A	Apolar temel hal
PM	Polarizasyon mikroskobu
Sm	Smektik
SmA,C,I,F	Smektik A, C, I, F
SmC_AP_A	Eğim yönü farklı antiferroelektrik polar smektik C
SmC_SP_A	Eğim yönü aynı antiferroelektrik polar smektik C

SmCP _A	Antiferroelektrik polar smektik C
SmCP _F	Ferroelektrik polar smektik C
TLC	Thin layer chromatography (ince tabaka kromatografisi)
TMS	Tetrametilsilan
USmCP _{AF}	“Undulated” antiferroelektrik polar eğimli smektik C
USmCP _{FE}	“Undulated” ferroelektrik polar eğimli smektik C
X-Ray	Röntgen kırınım



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Sıcaklık değişimiyle kristal halden sıvı hale geçişlerinin şematik gösterimi	6
Şekil 2.2	Kolesterol miristat yapısı	6
Şekil 2.3	Kolesterol benzoat yapısı.....	8
Şekil 2.4	Tipik bir kalamitik sıvı kristal örneği	10
Şekil 2.5	Kalamitik sıvı kristal mesogen molekül yapısı.....	10
Şekil 2.6	Nematik fazda “Direktör” ve “Schlieren tekstürü”	12
Şekil 2.7	Sıcaklık artışıyla kristalden sıvıya mesofaz geçişi.....	13
Şekil 2.8	Kalamitik Sıvı Kristallerde Nematik ve Smektik Fazlar ve Yapıları	14
Şekil 2.9	SmC (solda) ve SmA (sağ) fazlarının tekstür örnekleri.....	14
Şekil 2.10	Diskotik sıvı kristallere örnekler (a)hekza-n-alkanoilbenzen, (b) hekzakis((4-oktilfenil)tinil)benzen, (c) hekza-alkanoiloksi- ve -alkoksi-trifenilen.....	15
Şekil 2.11	Diskotik sıvı kristallerde nematik faz	16
Şekil 2.12	Diskotik sıvı kristallerde nematik ve kolumnar faz	16
Şekil 2.13	Diskotik sıvı kristal mesogenlerde görülen kolumnar fazlar: Kolumnar hegzagonal faz (a), kolumnar rectangular faz (b), kolumnar oblik faz (c).	17
Şekil 2.14	Diskotik sıvı kristallerde gözlenen kolumnar plastik (a), kolumnar helikal (b) ve kolumnar lamelar (c) fazlar..	18
Şekil 2.15	Vorländer tarafından sentezlenen ilk bent-core molekül(bileşik 1) ve polar switching özelliğinin ilk keşfedildiği moleküller (bileşik _{2n} ve _{3n}).....	19
Şekil 2.16	Bent-core sıvı kristallerin molekül yapısı	20
Şekil 2.17	B1 fazına ait bir tekstür örneği	22
Şekil 2.18	B1 fazı gösteren bent-core sıvı kristal örnekleri	22
Şekil 2.19	B2 fazında görülebilecek dört farklı polar yapı. Katman içi polar korelasyon ferro- ve antiferroelektrik olarak gruplandırılabilir. Burada “F” ferroelektrik için, “A” ise antiferroelektrik için kullanılmıştır.	23
Şekil 2.20	(a) B2 fazına ait tekstür örneği, (b) B2 fazı gösteren mesogen örneği ve 125°C’deki tekstürü (c)	24
Şekil 2.21	B3 fazına ait tekstür örneği.....	25
Şekil 2.22	B4 fazı gösteren bent core molekül ve tekstür örneği	25
Şekil 2.23	B5 fazı gösteren molekül ve 125°C’deki tekstür örneği	26
Şekil 2.24	B6 fazının görüldüğü ilk bileşik	27
Şekil 2.25	B6 fazına 194oC’deki tekstür örneği.....	27
Şekil 2.26	B7 fazının gözlemlendiği ilk bent-core mesogen	28
Şekil 2.27	B7 fazı gösteren bent-core bileşiklere örnekler	29

Şekil 2.28 (a) B7 fazının karakteristik tekstürü; filament tekstür, (b), (c), (d), (e), (f), (g) B7 fazında görülen diğer yaygın tekstürler	30
Şekil 2.29 B8 fazının görüldüğü ilk mesogen.....	31
Şekil 2.30 B8 fazına ait tekstürler; (a) isotropik sıvıdan soğutmada 181°C'de görülen smektik faz, (b) 175°C'de görülen smektik faz tekstürü	31
Şekil 2.31 Amfifilik misel yapıları.....	33
Şekil 2.32 Liyotropik mesogenlerden yüzey aktif maddelere örnekler	34
Şekil 2.33 Lamelar liyotropik sıvı kristal yapısı	35
Şekil 2.34 Hekzagonal liyotropik sıvı kristal faz yapısı.....	36
Şekil 2.35 Kübik liyotropik sıvı kristal yapısı	36
Şekil 2.36 Birbirinin enantiyomeri olan (S)-2-oktanol (solda) ve (R)-2-oktanol (sağda).....	37
Şekil 2.37 Kolesteril benzoat ve kolesteril asetat	38
Şekil 2.38 Kiral nematik fazda molekül yapısı.	39
Şekil 2.39 59.5°C'de kirale nematik (kolesterik faz) gösteren kalamitik molekül.....	39
Şekil 2.40 Kolesterik fazın farklı düzenlenmelerdeki farklı tekstürleri.....	40
Şekil 2.41 Kiral smektik C fazında molekül düzenlenmesi	41
Şekil 2.42 Ferroelektrik karışımlarda görülen genel molekül yapısı	42
Şekil 2.43 Kiral smektik faz gösteren Schiff bazı örneği	43
Şekil 2.44 Ferro-, Ferri- ve Antiferroelektrik kirale smektik C fazları yapısı.....	43
Şekil 2.45 Ferro-, ferri- ve antiferroelektrik kirale smektik C fazı gösteren mesogen örneği	44
Şekil 2.46 Blue fazdaki sapma, oluşumu ve yapısı	45
Şekil 2.47 Blue faza ait karakteristik tekstür örnekleri	45
Şekil 2.48 Blue faz gösteren mesogen örneği	45
Şekil 2.49 TGBA* fazı yapısı.....	46
Şekil 2.50 TGBA* fazı gösteren mesogen ve tekstür örneği	46
Şekil 2.51 Kiral diskotik sıvı kristal materyal örneği	47
Şekil 2.52 Kiral diskotik nematik faz yapısı.....	48
Şekil 2.53 Kiral diskotik nematik faz gösteren mesogen örneği	48
Şekil 3.1 Niori ve arkadaşları tarafından keşfedilen ilk bent-core ailesi ve genel bent-core molekül yapısı	50
Şekil 3.2 Bent-core mesogenlerin genel molekül yapısı	51
Şekil 3.3 Bent-core mesogenlerde kullanılan merkezi ünite tipleri	52
Şekil 3.4 Aromatik olmayan merkezi ünite içeren bent-core mesogenler	54
Şekil 3.5 Azometin bağlayıcı grubu içeren bent-core mesogen örneği	55
Şekil 3.6 Bağlayıcı grup yönünün değişmesiyle ortaya çıkan mesofazlar arasındaki farklar	58
Şekil 3.7 Flor atomunun varlığının mesogenite üzerindeki etkisi	59
Şekil 3.8 Mesogenik olmayan moleküllerde flor etkisiyle mesofaz oluşumunun gözlenmesi	59
Şekil 3.9 Terminal zincir uzunluğunun mesogeniteye etkisi	60
Şekil 3.10 Terminal zincir dallanmasının mesogeniteye etkisi.....	62
Şekil 3.11 Azometin ünitesi içeren farklı yapıdaki bent-core mesogenler	62
Şekil 3.12 Takanishi ve ekibi tarafından sentezlenen bent-core mesogen.....	63
Şekil 3.13 Salisilaldimin ünitesi içeren bent-core mesogenin faz geçiş sıcaklıkları.....	64
Şekil 3.14 Keith ve ekibi tarafından sentezlenen yeni bent-core mesogen.....	68

Şekil 5.1	Bileşik 1 'in ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	77
Şekil 5.2	Bileşik 2 'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	78
Şekil 5.3	Bileşik 3 'ün ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	80
Şekil 5.4	Bileşik 4a 'nın ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	82
Şekil 5.5	Bileşik 4b 'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	83
Şekil 5.6	Bileşik 4c 'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	84
Şekil 5.7	Bileşik 4d 'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	85
Şekil 5.8	Bileşik 4e 'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	86
Şekil 5.9	Bileşik 5a 'nın ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	89
Şekil 5.10	Bileşik 5a 'nın ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu	90
Şekil 5.11	Bileşik 5b 'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	92
Şekil 5.12	Bileşik 5b 'nin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu	93
Şekil 5.13	Bileşik 5c 'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	95
Şekil 5.14	Bileşik 5c 'nin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu	96
Şekil 5.15	Bileşik 5d 'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	98
Şekil 5.16	Bileşik 5d 'nin ^{13}C -NMR (d-DMSO) spektrumu	99
Şekil 5.17	Bileşik 5e 'nin ^1H -NMR (d-DMSO) spektrumu	101
Şekil 5.18	Bileşik 5e 'nin ^{13}C -NMR (d-DMSO) spektrumu	102
Şekil 5.19	Bileşik 5f 'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	104
Şekil 5.20	Bileşik 5e 'nin ^{13}C -NMR (d-DMSO) spektrumu	105
Şekil 5.21	Bileşik 6 'nın ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	107
Şekil 5.22	Bileşik 6 'nin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu	108
Şekil 5.23	Bileşik 7 'nin FTIR spektrumu	112
Şekil 5.24	Bileşik 7 'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	113
Şekil 5.25	Bileşik 7 'nin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu	114
Şekil 5.26	Bileşik 8a 'nın FTIR spektrumu	118
Şekil 5.27	Bileşik 8a 'nın ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	119
Şekil 5.28	Bileşik 8a 'nın ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu	120
Şekil 5.29	Bileşik 8b 'nin FTIR spektrumu	122
Şekil 5.30	Bileşik 8b 'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	123
Şekil 5.31	Bileşik 8b 'nin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu	124
Şekil 5.32	Bileşik 8c 'nin FTIR spektrumu	126
Şekil 5.33	Bileşik 8c 'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	127
Şekil 5.34	Bileşik 8c 'nin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu	128
Şekil 5.35	Bileşik 8d 'nin FTIR spektrumu	130
Şekil 5.36	Bileşik 8d 'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	131
Şekil 5.37	Bileşik 8d 'nin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu	132
Şekil 5.38	Bileşik 8e 'nin FTIR spektrumu	134
Şekil 5.39	Bileşik 8e 'nin ^1H -NMR(CDCl_3) spektrumu	135
Şekil 5.40	Bileşik 8e 'nin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu	136
Şekil 5.41	Bileşik 9 'un FTIRspektrumu	138
Şekil 5.42	Bileşik 9 'un ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu	139
Şekil 5.43	Bileşik 9 'un ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu	140
Şekil 5.44	Bileşik 5a 'nın 234°C'deki mesofaz tekstürü ve DSC termogramları	143
Şekil 5.45	Bileşik 5b 'nin 248°C'deki mesofaz tekstürü ve DSC termogramları	144
Şekil 5.46	Bileşik 5c 'nin 217°C'deki mesofaz tekstürü ve DSC termogramları	145

Şekil 5.47	Bileşik 5d 'nin 248°C'deki mesofaz tekstürü ve DSC termogramları.....	146
Şekil 5.48	Bileşik 5e 'nin 243°C'deki mesofaz tekstürü ve DSC termogramları.....	147
Şekil 5.49	Bileşik 5f 'nin 219°C'de soğutma sırasında mesofaz tekstürü ve DSC termogramları.....	148
Şekil 5.50	Bileşik 6 'nın 65°C'deki mesofaz tekstürü ve DSC termogramları.....	1489
Şekil 5.51	Bileşik 8a 'nın 165 °C'de ısıtma sırasında mesofaz tekstürü ve DSC termogramı (1.ısıtma).....	152
Şekil 5.52	Bileşik 8b 'nin 164 °C'de ısıtma sırasında mesofaz tekstürü ve DSC termogramı (1.ısıtma).....	153
Şekil 5.53	Bileşik 8c 'nin 144 °C'de ısıtma sırasında mesofaz tekstürü ve DSC termogramı (1.ısıtma).....	154
Şekil 5.54	Bileşik 8d 'nin 144 °C'de ısıtma sırasında mesofaz tekstürü ((a) 160 °C'de SmC, (b) 176 °C'de SmA) ve DSC termogramı (1. Isıtma)	155
Şekil 5.55	Bileşik 8e 'nin soğutma sırasında mesofaz tekstürü ((a) 114 °C'de SmC, (b) 164 °C'de SmA) ve DSC termogramı (1. Isıtma).....	156
Şekil 5.56	Bileşik 9 'un 128°C'de ısıtma esnasında mesofaz tekstürü	157
Şekil 6.1	Bent-core mesogenlerin sentez şeması.....	159
Şekil 6.2	4-(S)-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenzaldehid'in (3) sentez şeması....	160
Şekil 6.3	Bileşik 5a-f 'deki terminal zincir uzunluğunu ve türünün geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.....	167
Şekil 6.4	8a-e bent-core bileşiklerinin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı .	168

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1	Bent-core mesogenlerin gösterdiği B_n fazlarının genel özellikleri	32
Çizelge 3. 1	Bent-core moleküllerde farklı merkezi çekirdekler ve faz geçiş sıcaklıkları. Bu sıcaklıklar DSC'de yapılan analizlerde soğutma esnasında elde edilmiştir	53
Çizelge 3. 2	1,3-fenilen sistemine ait faz ve faz geçiş sıcaklıkları	55
Çizelge 3. 3	2,7-naftalen sistemine ait faz ve faz geçiş sıcaklıkları	55
Çizelge 3. 4	Bağlayıcı grup olarak ilk defa ester bağı kullanılan bifenil türevi bent-core mesogen faz geçiş sıcaklıkları	56
Çizelge 3. 5	Bağlayıcı grup farkının faz geçiş sıcaklıkları ve mesofazlar üzerindeki etkisi	57
Çizelge 3. 6	Terminal zincirlerin düz ve cis- pozisyonda olmasının mesogeniteye etkisi	61
Çizelge 3. 7	Azometin ünitesi içeren farklı zincir uzunluğuna sahip bent-core mesogenler	64
Çizelge 3. 8	Azometin ünitesi içeren bent-core mesogenlerde yanal süstitüentin mesogeniteye etkisi	66
Çizelge 3. 9	Azometin ünitesi içeren bent-core mesogenlerde çekirdekteki süstitüentlerin mesogeniteye etkisi	66
Çizelge 3. 10	Azometin ünitesi içeren bent-core mesogenlerde siyano süstitüentle diğer süstitüentlerin mesogeniteye etkisi	67
Çizelge 3. 11	Farklı ve simetrik zincir uzunluklarının siyano süstitüe bent-core mesogenitesine etkisi	68
Çizelge 3. 12	Terminal zincirlerin ester bağıyla bağlanmasının siyano süstitüe bent-core mesogenitesine etkisi	69
Çizelge 3. 13	Azometin ünitesi içermeyen siyano süstitüe bent-core mesogenlerde kiralitenin mesogeniteye etkisi	70
Çizelge 4. 1	Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları	71
Çizelge 5. 1	Bileşik 5a-f ve 6' nin faz geçiş sıcaklıkları	142
Çizelge 5. 2	Bileşik 8a-e ve 9' un faz geçiş sıcaklıkları	150
Çizelge 6. 1	Bileşik 5a-f ve 6' nin $CDCl_3$ ve d-DMSO'da alınan 1H -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	161
Çizelge 6. 2	Bileşik 5a-f ve 6' nin $CDCl_3$ ve d-DMSO'da alınan ^{13}C -NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	162

Çizelge 6. 3	Bileşik 8a-e ve 9 'un CDCl ₃ ve d-DMSO'da alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	164
Çizelge 6. 4	Bileşik 8a-e ve 9 'un CDCl ₃ ve d-DMSO'da alınan ¹³ C-NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	165
Çizelge 6. 5	Bileşik 8a-f ve 9 'un FTIR spektrumlarındaki önemli pik değerleri.....	166



AZOMETİN ÜNİTESİ İÇEREN MESOGENİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Ece TOSUN

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN

Sıvı kristaller, sahip oldukları eşsiz özellikleri nedeniyle geniş uygulama alanı bulan ileri teknoloji malzemeleridir. Sıvı kristalleri bu denli eşsiz kılan, maddenin hem katı ve hem de sıvı halinin karakteristik özelliklerini bünyesinde bulundurmasıdır. Bu malzemeler, sıvılar gibi akışkandır fakat belli bir yönde düzenlerini sürdürürler. Bu nedenle sıvı kristal fazları yönelime bağlı olan; elektrik ve manyetik alanda düzenlenme, çift kırınım, iletkenlik gibi anisotropik fiziksel özellikler gösterirler.

Muz şekilli sıvı kristaller, akıral yapıda olmalarına rağmen, mesofazlarında süperyapısal kiraliteye sahip olmaları nedeniyle, teknolojik uygulamalara oldukça geniş olanak sağlayan anti- veya ferroelektrik özellik gösterirler. Moleküler yapı ve moleküllerin düzenlenmesi bu tür sıvı kristallerde istenilen özellikleri elde etmede çok önemli rol oynar.

Bu çalışmanın amacı, siyano rezorsinol merkezi çekirdekli azometin ünitesi içeren yeni bükülmüş molekül geometrili sıvı kristallerin sentezi ve mesomorfik davranışlarının incelenmesidir. Elde edilen yeni mesogenlerin yapıları spektroskopik metodlarla (^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve FTIR) aydınlatılmış, mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile incelenmiştir. Yeni sıvı kristal bileşiklerinde,

merkezi çekirdek, terminal zincirlerin uzunluğu ve türünde değişiklikler yapılarak, yapı-mesogenite ilişkisi araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristaller, Muz Şekli Moleküller, Azometin Bileşikleri.



**THE SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of NEW MESOGENS
CONTAINING AZOMETHINE UNITS**

Ece TOSUN

Graduate Scholl of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN

Liquid crystals are advanced technological materials which are found in a wide range of applications due to their unique properties. Liquid crystals involve properties of both solid and liquid state of matter, this makes that liquid crystals are so unique. These materials show fluidity like liquids but they preserve their order in one direction. Therefore, liquid crystal phases show anisotropic physical properties such as ordering in electrical and magnetic fields, birefringence, conductivity which depend on orientation.

Although banana-shaped liquid crystals are achiral, they show anti- or ferroelectricity property which provides a variety of application due to their superstructural chirality. The molecular structure and order of molecules play a key role to obtain desired properties.

The aim of this study is the synthesis and investigation of mesomophic properties of new bent-core liquid crystals with cyano resorsinol central unit which contains azomethine unit. The structures of new mesogens have been characterized by spectroscopic methods (^1H -NMR, ^{13}C -NMR and FTIR), the mesomorphic properties

have been investigated by polarization microscope and differential scanning calorimeter. The structure-mesogeneity relation in the new liquid crystal compounds have been investigated by modifying of central unit, the length and type of terminal chains

Key Words: Liquid Crystals, Banana-Shaped Molecules, Azomethine Units.



1.1 Literatür Özeti

Maddenin en yoğun halleri olan kristal ve sıvı hal arasında, hem kristal hem de sıvıların özelliklerini taşıyan maddelere **sıvı kristal** denir. Sıvı kristaller belli bir derecede yönelimsel düzene ve belli derecede pozisyonel düzene sahiptirler. Sıvı kristal fazda, hem sıvıların tüm özellikleri ve hem de katıların ölçme yönüne bağlı, kırılma indisi, dielektrik sabiti vb. fiziksel özellikleri gözlemlenir. Bu sebeple sıvı kristaller anisotropik özellik sergilerler [1]. Sıvı kristal fazları genel olarak iki ana başlık altında toplanmaktadır. Bunlar; termotropik ve liyotropik sıvı kristallerdir. Termotropik sıvı kristallerde, sıvı kristal faza geçiş sıcaklık değişimiyle gerçekleşir. Termotropik mesofazlardan farklı olarak, liyotropik sıvı kristaller, ortamda bulunan çözünü etkiyle oluşurlar [2]. Molekül geometrilerine göre sıvı kristaller kalamitik (çubuksu) sıvı kristaller, diskotik sıvı kristaller ve muz şekilli (banana shaped ya da bent-core) sıvı kristaller olarak sınıflandırılırlar [1]. Bent-core ya da muz şekilli mesogenler ilk defa 1990'lı yılların sonuna doğru Niori ve ekibi tarafından keşfedilmiştir. Molekül yapılarının merkezden bükülmüş bir biçimde olmasından dolayı bu adı almışlardır [3]. Bent-core mesogenlerin bu denli çabuk bir şekilde kendine yer edinmesinin asıl nedeni, molekül içinde oluşan sterik kuvvetlerden dolayı moleküllerin polar olarak istiflenip, yeni smektik fazlar meydana getirmesidir. Bunun sonucu olarak da ferro- ya da antiferroelektrik smektik fazlar oluşmaktadır.

Bent-core mesogenler tarafından oluşturulan ve birbiri üzerine yığılmış halde bulunan tabakalarda moleküller polar ekseninin yönü aynı (ferroelektrik (FE)) veya farklı (antiferroelektrik (AF)) olacak şekilde düzenlenebilir [4].

1.2 Tezin Amacı

Tez çalışması kapsamında, sıvı kristal özellik gösterebilecek yeni molekül arayışlarıyla, literatür araştırmaları sonucu, azometin ünitesi içeren, ester bağlayıcı gruplarıyla oluşturulan, rezorsinol merkezi çekirdeğine sahip yeni simetrik bent-core bileşiklerin (**8a-f** ve **9**) sentezi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir. Bu amaçla, kalamitik yan üniteleri oluşturacak Salisilaldimin türevi karboksilik asitlerin (**5a-f**) eldesi için, uygun alkil bromürün 2,4-dihidroksibenzaldehid ile eterleşmesi sonucu, 4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehid (**4a-f**) sentezlenir. Kiral zincirin etkisini gözlemlemek amacıyla sentezlenen Bileşik **3**, β -sitronellolün Pd/C varlığında H₂ atmosferinde indirgenmesi ve oluşan bileşiğin asidik ortamda HBr ile bromlanmasıyla elde edilir. Bileşik **3** ve **4a-f**'nin etanollü ortamda 4-Aminobenzoik asit ile asetik asit katalizörlüğünde kondenzasyonu Salisilaldimin türevi karboksilik asit **5a-f**'i verir.

Mesogenik kalamitik sıvı kristal olan Bileşik **5a-e**'nin, 2,4-Dihidroksibenzonitril (**7**) ile DCC ve DMAP varlığında esterleşmesi sonucu hedeflenen yeni bent-core bileşikler **8a-e** sentezlenir. Bileşik **5f**'in benzer koşullarda rezorsinol ile esterleşmesi, kirale terminal zincirli simetrik bent-core **9** bileşiğini verir.

Sentezlenen tüm yeni bileşikler, spektroskopik yöntemler (¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR) ile karakterize edilmiştir. Bent-core Bileşik **8a-f**'nin mesomorfik davranışları, Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ile araştırılmıştır.

1.3 Hipotez

Bükülmüş geometrisine sahip (muz şekilli) azometin grubu içeren yeni sıvı kristal bileşiklerin tasarımı, sentezi, yapı ve mesomorfik karakterizasyonu, yapı-mesogenite

ilişkisinin incelenmesinin amaçlandığı tez çalışmasında, yapılan literatür araştırmalarının sonucunda, sentezlenecek yeni bent-core sıvı kristallerde;

- Bükülmüş molekül yapısında farklı uzunlukta hareketli terminal zincirlerin kullanılmasının, moleküler düzenlenmeye sebep olacağı ve sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıklarında değişimlerin ortaya çıkacağı düşünülmüştür.
- Merkezi çekirdeğin 4 pozisyonunda polar bir grup olan siyano süstitüentinin varlığının, mesomorfik özelliklerin ortaya çıkmasına sebep olacağı, mesofaz davranışını etkileyeceği düşünülmüştür.
- Bükülmüş molekül yapısında *azometin* grubunun ve fenilen halkasının orto pozisyonundaki *hidroksi* grubunun varlığından dolayı oluşacak hidrojen köprü bağları nedeniyle yapının daha kararlı olacağı ve daha kararlı fazların ortaya çıkacağı ön görülmüştür.

BÖLÜM 2

SIVI KRİSTALLER

2.1 Genel Bilgi

Maddenin en yoğun halleri olan kristal ve sıvı hal arasındaki temel fark, moleküllerin kristal halde düzenli bir şekilde bulunmasına karşın, sıvı halde bu düzenin bulunmamasıdır. Kristaldeki düzen genellikle pozisyonel ve yönelimsel iken, moleküller bu halde belli bir kalıp içerisinde bulunur ve moleküler eksenleri de bu kalıba uygun durumdadır. Sıvı halde ise, moleküller maddenin bulunduğu ortama homojen olarak yayılmış durumda ve moleküler eksenleri de bunun sonucu olarak düzensiz bir durumdadır; fakat ilginç olarak doğada katı haldeki düzenden daha az, sıvı haldeki düzenden ise daha fazla düzene sahip maddeler bulunmaktadır. Bu ilginç maddelere hem kristal hem de sıvı maddelerin özelliklerini taşıdığından **sıvı kristal** denir. Sıvı kristal özellik gösteren moleküllere de “**mesogen**” adı verilir.

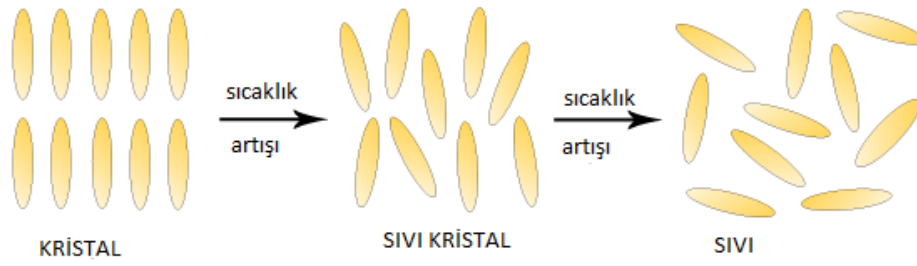
Sıvı kristallerin neredeyse tüm fazlarındaki moleküller, bir sıvıdaki gibi ortama difüze olur; fakat moleküller bunu yaparken belli bir derecede yönelimsel düzene ve belli derecede pozisyonel düzene bile sahiptirler. Bir sıvı kristaldeki moleküler düzen kristal yapıyla karşılaştırıldığında, oldukça azdır. Sadece moleküllerde belirli bir yöne yönelmek ve belli bir pozisyonda bulunmak gibi küçük bir yatkınlık vardır. Bir katı sıvıya dönüşürken, sahip olduğu düzenin çoğunu kaybeder; bu kayıp dönüşüm esnasında entalpideki değişimle gözlemlenebilir. Katıdan sıvıya geçişte bu değer 250 J/g iken; bir sıvı kristalin isotropik sıvıya geçişi sırasında bu değişim oldukça küçük olup 5 J/g

civarındadır. Bu farktan sıvı kristallerdeki düzenin kristal haldeki düzene oranla oldukça az olduğu rahatlıkla gözlemlenebilir [1].

Yukarıda da bahsedildiği gibi sıvı kristaller kristal katı ile isotropik sıvı hal arasında maddenin bulunduğu haldir. Bu haldeki maddeler, sıvıların sahip olduğu pek çok mekanik özelliğe (yüksek akışkanlık, moleküller arası makaslamaya karşı direnç, damlacık oluşturmaya yatkınlık) sahiptir. Bunların haricinde maddenin bu hali, katı kristallere de oldukça benzer; kristaller gibi optik, elektriksel ve manyetik özelliklerinde anisotropik yatkınlık gösterirler. Sıvı kristal ismi de tam da bu özelliklerinden dolayı bu maddelere oldukça uygundur.

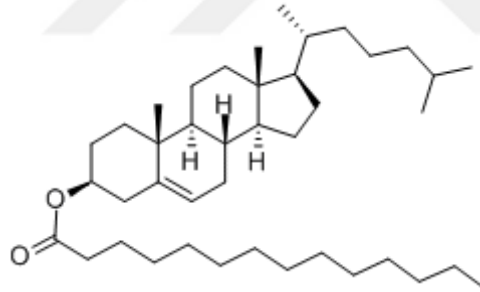
Organik bileşiklerin çoğu sıvı kristal özelliğe sahiptir. Bu organik moleküller pek çok farklı kimyasal yapıda olabilir: asitler, azo- ya da azoksi bileşikleri ve kolesterik esterler, sıvı kristallerin bulunabileceği kimyasal yapılar oldukça geniş bir biçimde 1969 yılında Kast tarafından, moleküler geometrinin sıvı kristallerdeki önemi ise Gray tarafından 1962 yılında incelenmiştir [5]. Sıvı kristal faz oluşturan moleküllerde genellikle belirli yapısal özellikler gözlemlenebilir, bunlar şu şekilde özetlenebilir:

- Moleküller anisotropik şekle sahiptirler (uzatılmış, moleküler eksenlerden biri diğerine göre daha uzun durumda). Sıvı kristalliğin ortaya çıkması, yapıda lineer segmentler bulunması halinde daha kolay olur (yapıda benzen halkaları bulunması).
- Çifte bağ içeren oldukça sağlam rijit bir iskelet yapısı molekülün uzun olan eksenini oluşturur.
- Kuvvetli dipollerin ve kolay polarize olabilen grupların varlığı sıvı kristallik için önemlidir.
- Molekülün sahip olduğu uzantılarda bağlı olan gruplar daha az öneme sahiptir [6].



Şekil 2. 1 Sıcaklık değişimiyle kristal halden sıvı hale geçişlerinin şematik gösterimi.

Maddenin sıvı kristal hale geçebilmesi için sıcaklığında değişim olması gerekmektedir. Sıvı kristal hal anisotropik katı ile isotropik sıvı arasındaki sıcaklıklarda gözlenir (bkz. Şekil 2.1). Örneğin; kolesterol miristat (bkz. Şekil 2.2) 71°C 'nin altındaki sıcaklıklarda kristal haldedir. Sıcaklık bu değerin üzerine çıkmaya başladığında, moleküller bulutumsu bir sıvıya dönüşmektedir. Bu bulutumsu sıvı 86°C 'nin üzerine ısıtılmaya başladığında isotropik sıvı hale geçer. Kolesterol miristat 71°C 'de katı halden bir ara hale; sıvı kristal faza; geçiş yapmıştır [7].



Şekil 2. 2 Kolesterol miristat yapısı [8].

Sıvı kristal faza geçiş durumu sıcaklıkla olduğu kadar moleküller arası etkileşimlerle de ilgilidir. Maddenin katı halindeki düzende moleküller bir kalıp içerisinde bulunur, bu kalıp tüm yönlerde aynıdır ve moleküller arası etkileşimlerle stabil olarak tutulur. Sıcaklık arttıkça, moleküller hareketlenmeye başlar; sonunda bu titreşimler moleküller arası etkileşimleri yener ve moleküller kalıptan çıkıp hareket etmeye başlar. Sıvı halde bu değişim sonucu moleküller belirli bir kalıba bağlı kalmadan rastgele dağılmaya başlar.

Sıvı kristal faz gösteren bileşiklerde ise katı kristal halde moleküller arası kuvvetler her yönde eşit olarak dağılmamıştır; bazı yönlerde diğerlerine göre daha zayıftır. Bu materyal ısıtılmaya başladıkça, artan molekül içi hareketler sonucu daha zayıf olan yönlerdeki kuvvetler öncelikli olarak yenilir; fakat güçlü olan kuvvetler sayesinde moleküller dağılmadan birarada tutulmaya devam edilir. Bu durum bazı noktalarda düzenli bazı noktalarda ise düzensiz bir moleküler düzenlenmeye; sıvı kristal faza; sebep olur [7].

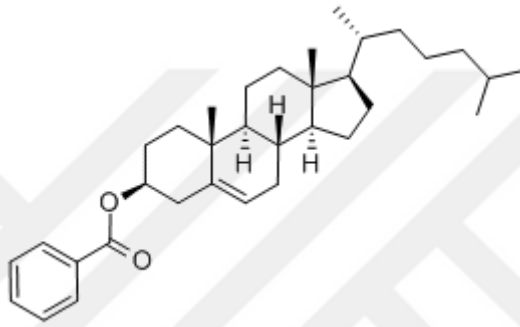
Sıvı kristal moleküller sentetik olarak sentezlenebileceği gibi doğada da oldukça yaygın bir şekilde bulunur. Doğadan elde edilen sıvı kristal moleküllerin bazıları yaşayan hücrelerden, hücre duvarlarından ya da membranlardan elde edilir. Ama unutulmamalıdır ki; yaşamın temeli olan DNA da bir sıvı kristal olup mesomorfik özellik göstermektedir. Hücre membranlarından elde edilen glikolipit, karbohidrat gibi bileşikler canlılardan elde edilen sıvı kristallere örnektir. Bu bileşikler bazı hastalıkların; Gaucher, Fabry, Tay-Sachs; teşhisinde önemli role sahiptir [9].

Teknolojik açıdan bakıldığında ise sıvı kristaller kendine çok geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bunun önemli bir kısmını ise sıvı kristallerin bir elektrik alan varlığında gösterdiği optik özelliklerine dayanan sıvı kristal ekranlar (LCD) oluşturmaktadır [10]. LCD'lerin haricinde ise sıvı kristaller termometrelerde, optik görüntüleme yöntemlerinde, medikal alanda hastalık teşhislerinde de oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir [3].

2.2 Keşfi ve Tarihçesi

Maddenin sıvı kristal haliyle ilk karşılaşan bilim adamı Avusturyalı F. Reinitzer'di. Reinitzer 1888 yılında kendi sentezlediği kolesterol benzoat molekülünün (bkz. Şekil 2.3) doğru formül ve moleküler ağırlığını tespit etmeye çalışıyordu. Bu amacına ulaşmak için saflığın önemli bir göstergesi olan erime noktasını belirlemeye çalışırken, kolesterol benzoat molekülünün iki farklı erime noktası olduğunu keşfetti. Maddenin kristalleri 145°C'de bulanık görünümlü bir sıvıya erimeye başlıyor, ısıtma devam ettikçe, ikinci bir erime başlıyor ve bulanık sıvı 179°C'de sıradan şeffaf bir sıvıya dönüşüyordu. Eriyik madde daha sonra soğutulduğunda 179°C'de mavimsi bir renk hızla ortaya çıkıp yok olurken, sıvı bulanıklaşıyor. Renklenme 145°C'ya yaklaştıkça

tekrar ortaya çıkıyor ve madde hızlıca kristallenmeye başlıyordu. Bu gözlemler karşısında çok şaşırın Reinitzer çalışmasını Alman fizikçi Otto Lehmann ile paylaştı. O. Lehmann maddeyi polarizasyon mikroskobunda incelemiş ve bulanık sıvının diğer sıvılardan farklı ve optik olarak anisotropik olduğunu bulmuştur. Otto Lehmann sonuç olarak bu bulanık bulutumsu sıvının maddenin yeni bir hali olduğuna karar vermiş ve katı kristal ile sıvı hal arasında yer aldığı ve iki halin de özelliklerini taşıdığı için bu hale “sıvı kristal hal” demiştir. Normal bir sıvıda tüm özellikler isotropiktir, yani tüm yönlerde aynıdır; fakat sıvı kristal bir maddede durum böyle değildir, maddenin özellikleri madde sıvı gibi gözüксе bile yöne bağlıdır [11].



Şekil 2. 3 Kolesterol benzoat yapısı [12].

Daha sonra Lehmann, yaptığı çalışmalar sonucunda benzer özellikleri taşıyan başka moleküllerde; örneğin, p-azoksianisol, p-azoksifenetol, etil p-azoksibenzoat, amonyum oleat vb., keşfetmiştir. Bütün bu moleküllerin sahip olduğu ortak özellik, belirli bir sıcaklıktan sonra ani bir şekilde aynı anda hem bir sıvının özelliklerine (yüksek akışkanlık, damlacık oluşturma yeteneği vb.) hem de katı kristalin özelliklerine (optik anisotropi) sahip olmalarıdır. Bu yeni fikir ve maddenin bu yeni hali önce akademik toplum içerisinde kabul görmemiş ve bazı bilim adamları tarafından bunun yeni bir hal değil, sadece katı ve sıvı halin bir karışımı olduğu savunulmuştur. Fakat 1910 ve 1930 yılları arasında yapılan çalışmalar ve geliştirilen teoriler sıvı kristal kavramını desteklemiş ve yeni sıvı kristal molekülleri ve düzenleri keşfedilmeye başlamıştır. Otto Lehmann sıvı kristal maddeleri öncelikle viskozitelerine göre (suyla aynı ve sudan farklı), Friedel yapısal farklılıklarına göre (smektik ve nematik durum bkz. Bölüm2.3) sınıflandırmıştır.

1960 yıllarında ise sıvı kristal alanındaki çalışmalar farklı bir yöne kaymaya başlamıştır. Manyetizma ve süper iletkenler konusundaki çalışmalarıyla ünlü Fransız teorik fizikçi Pierre-Gilles de Gennes, ilgisini sıvı kristal maddelere yönlendirmiş ve kısa bir süre sonra sıvı kristaller ile süper iletkenler ve manyetik malzemeler arasında ilginç ilişkiler bulmuştur. Çalışmaları 1991 yılında Nobel ödülüyle ödüllendirilmiştir. Sıvı kristal biliminin modern gelişmelerinin başlatıcısı olarak Pierre-Gilles de Gennes gösterilebilir [11].

2.3 Sıvı Kristal Fazları

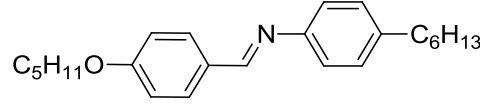
2.3.1 Termotropik Sıvı Kristaller

Sıvı kristal fazları genel olarak iki ana başlık altında toplanmaktadır. Bunlar; termotropik ve liyotropik sıvı kristallerdir. Termotropik sıvı kristaller sıvı kristallerin çoğunda görülen ve sıvı kristal faza geçişin sıcaklık değişimiyle gerçekleştiği faz türüdür. Yani, sıvı kristal bir katının ısıtılmasıyla ya da bir sıvının sıcaklığının düşürülmesiyle elde edilmiş olur. Termotropik sıvı kristaller de kendi içinde iki gruba ayrılır: enansiyotropik sıvı kristal; hem katının ısıtılmasıyla hem de sıvının soğutulmasıyla görülen sıvı kristal hal ve monotropik sıvı kristal; sadece sıvının soğutulmasıyla görülen sıvı kristal haldir. Genel olarak, termotropik mesofazlar moleküller arası anisotropik dağılım kuvvetleri sebebiyle oluşurlar. Termotropik mesofazlardan farklı olarak, liyotropik sıvı kristaller, ortamda bulunan çözücü etkisiyle oluşurlar [13]. Liyotropik sıvı kristaller hakkında detaylı bilgi bkz.2.3.2' de anlatılacaktır.

2.3.1.1 Kalamitik Sıvı Kristaller ve Fazları

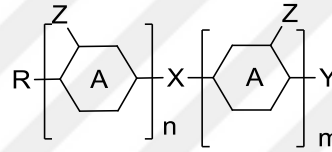
Sıvı kristal mesogenler arasında en yaygın olarak görülen mesofaz çubuksu fazdır. Bu fazı gösteren sıvı kristallerde bir moleküler eksen diğer iki moleküler eksenden daha uzundur; bu fazı gösteren mesogenlere kalamitik sıvı kristal denir ve kalamitik sıvı kristaller de kendi içinde farklı fazlar gösterirler. Kalamitik sıvı kristallerde önemli olan, molekülün uzun yapısını koruyabilecek sert ve sabit bir moleküler yapının olmasıdır. Molekül bu ve uzun moleküler yapısı sayesinde oluşan moleküller arası etkileşimlerle düzenlenme sağlayacaktır. Kalamitik sıvı kristal yapısı için temel olarak, birbirlerine

direkt ya da bağlayıcı gruplarla bağlanmış iki ya da daha fazla halkalı yapı (sert çekirdek ünitesi), bu sert çekirdek ünitesinin sonunda ve başında moleküle hareket kazandıran terminal hidrokarbon zincirler (bkz. Şekil 2.4) gereklidir. Bu temel yapı üzerinde yapılabilecek yapısal değişikliklerle molekül farklı kalamitik fazlara sahip olabilir; örneğin terminal hidrokarbon zincirlerinin kalıcı dipol gruplarla değişimi gibi [1].



Şekil 2. 4 Tipik bir kalamitik sıvı kristal örneği [1].

Kalamitik sıvı kristal mesogenlerin genel molekül yapısını, ünitelerin molekül yapısına etkilerini incelemek amacıyla aşağıdaki gibi gösterebiliriz (bkz. Şekil 2.5).



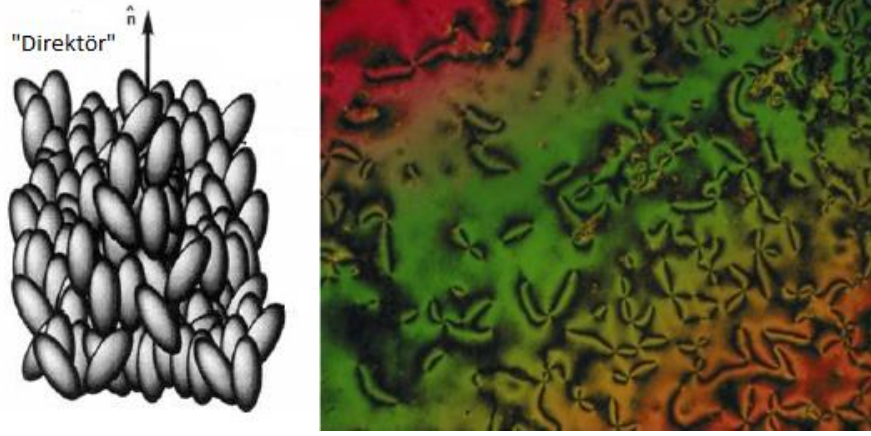
Şekil 2. 5 Kalamitik sıvı kristallerin genel molekül yapısı [1].

Molekül yapısı sıvı kristallerin sahip olduğu fiziksel özellikler üzerinde oldukça büyük öneme sahiptir. “R” ile gösterilen molekül kısmı terminal alkil zincirleridir. Terminal alkil zincirleri molekülün uzunluk/en oranını arttırır ve bu da moleküller arası çekim kuvvetlerini arttırır. Bu kuvvetler özellikle smektik fazda molekül stabilitesi için oldukça önemlidir. Terminal üniteler, alkil hidrokarbon zincirlerinin yanı sıra alkenil zincirler, polar gruplar da (Y) olabilir. Polar yan zincirler molekülün dielektrik anisotropisini arttırır ve bu da moleküle bir kuvvet uygulandığında molekülün paralel olarak düzenlenmesine yardımcı olur. Polar terminal grup olarak benzen halkası, siyano, metoksi, etoksi gibi polar gruplar, nitro yada amin grupları, klor, flor ya da metil grupları kullanılabilir. “Z” olarak gösterilen yan gruplar, molekülün genişliğini arttırır ve böylece moleküller arası etkileşimleri azaltarak mesofazlar arasındaki geçiş sıcaklıklarını azaltır. Yanal gruplar genellikle sert çekirdek ünitesi üzerinde bulunur ve H, F, Cl, CH₃, Br, CN ya da NO₂ grupları olabilir. Sert çekirdek ünitesi “A” moleküle sertlik ve sağlamlık katması açısından kalamitik sıvı kristallerde bulunması şart olan ünite. Çekirdek ünitesi olarak fenil, sikloheksil, pirimidin veya dioksan türevleri kullanılabilir.

Bu üniteler birbirlerine direkt bağlı olabilecekleri gibi “X” bağlayıcı üniteleriyle de bağlanabilirler. Bağlayıcı üniteler molekülün uzunluğunu artırarak yüksek geçiş sıcaklıklarına neden olurken, bu ünitelerin molekül rijitliği açısından fazla hareketli olmaması gerekir. Bağlayıcı ünite olarak ester, imin, alken, alkin ya da tekli bağlar kullanılabilir [14]. Kalamitik sıvı kristaller temelde nematik, smektik ve kiral fazlar olmak üzere üç farklı faz gösterirler.

Nematik fazlar (N)

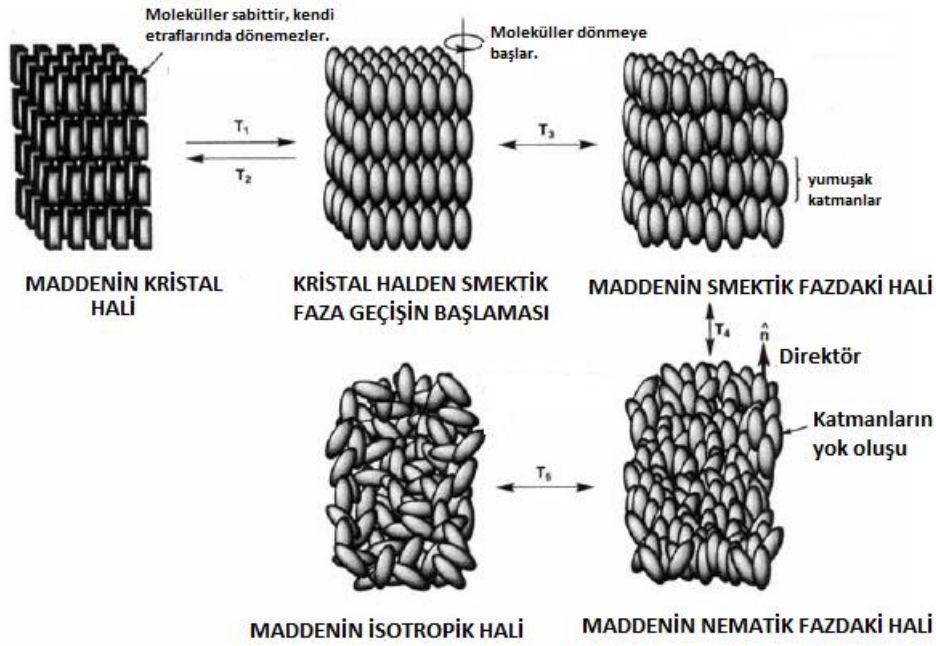
Kalamitik sıvı kristallerde oldukça sık görülen bir mesofaz olan nematik faz, tek boyutlu düzenli elastik bir sıvı olarak kabul edilir. Nematik fazda moleküller yönelimsel düzene sahipken, pozisyonel düzen görülmemektedir. Bu fazda moleküller, diğerine göre daha uzun olan moleküler eksenleri boyunca birbirlerine göre paralel olarak aynı yöne doğru yönelmişlerdir. Moleküllerin yönlendiği bu doğrultuya, nematik fazın “direktörü” denir ve “**n**” ile sembolize edilir. Kalamitik mesogenler nematik fazda uzun olan molekül eksenleri etrafında serbestçe hareket edebilirken, daha kısa olan eksenleri etrafındaki hareketleri biraz daha kısıtlıdır. Nematik faz için, sıcaklık düştükçe, düzen de artar. Nematik sıvı kristaller, sıvı kristallerin uygulama alanlarında onlara büyük bir alan sağlayan pek çok fiziksel özelliğe sahiptir. Bu özelliklerden başlıcaları olarak, nematik mesofazların polarizasyon ışığı altında iki farklı refraktif indekse sahip olması, düşük frekanslı elektrik alanlara hassasiyet göstermesinden kaynaklı kendi kendine yeniden düzenlenebilmesi, yapısal hareketliliğinin yüksek olması sayılabilir [15]. Nematik fazda moleküllerin yönlenmesi ve bu faza ait polarizasyon mikroskobu altında elde edilen “Schlieren tekstürü” Şekil 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2. 6 Nematik fazda moleküler düzenlenme ve “Schlieren tekstürü” [16].

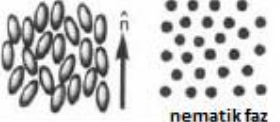
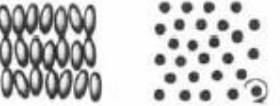
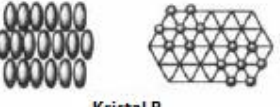
Smektik Fazlar (Sm)

Sıvı kristallerin smektik fazlarının molekül katmanlarından oluştuğu hayal edilir. Aslında bu katmanlar bizim, smektik fazın tabakalı yapısını ve bu tabakalı yapıdaki yönelimsel düzenlenmeyi anlamamızı kolaylaştırmaya yöneliktir. Tabakalar ya da katmanlar gerçekte belirli periyotta tekrar eden dalga fonksiyonlarıdır. Smektik fazda moleküller tabakalar içinde bulunduğundan, hem yönelimsel hemde bu tabakalar içinde pozisyonel düzene sahiptir. Smektik fazdaki moleküler düzen nematik faza oranla çok daha yüksek ve kristal yapısına çok daha yakındır. Bu yüzden katı kristal halden isotropik sıvıya geçerken sıvı kristal faz aralığında önce smektik faz daha sonra nematik faz görülür (bkz. Şekil 2.7) [14].



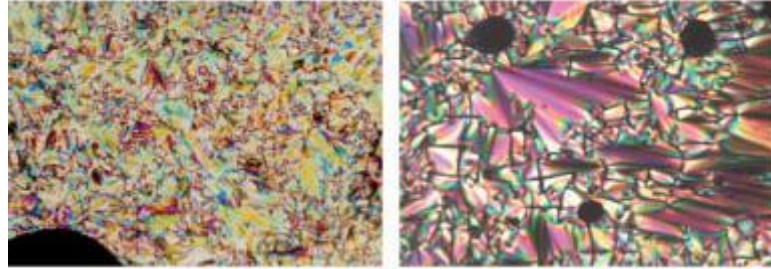
Şekil 2. 7 Sıcaklık artışıyla kristalden sıvıya mesofaz geçişi [15].

Smehtik mesofazlar, moleküllemler bulundukları tabakanın düzlemi içindeki pozisyonel düzenlenmesi ve moleküllemler uzun eksenlerinin düzlem eksenlerine göre yaptığı eğim düzenlenmesine göre iki gruba ve her grup kendi içlerinde alt gruplara ayrılırlar. Moleküllemlerinin uzun eksenlerinin düzleme dik durmasıyla tanımlanan Smehtik A ve hekzatik smehtik B fazları, moleküllemler sadece kısa pozisyonel düzenlenmeye sahip olduğu smehtik fazlardır, smehtik A fazında moleküllemler katmanlar içinde ortogonal ve rastgele şekilde düzenlenmişken, hekzatik B fazında moleküllemler katmanlar içinde hekzagonal olarak düzenlenmişlerdir. Bunlara karşılık gelen kristal B ve E fazları ise, smehtik benzeri yumuşak kristal modifikasyonlarıdır ve üç boyutta uzun molekül düzenlenmeleri vardır. Katman düzlemlerine göre eğimli olarak düzenlenmiş moleküllemlerden oluşan smehtik C, smehtik I ve smehtik F fazlarında moleküllemler tabaka içinde tabaka düzelemine göre belirli bir açı ile eğimli bir şekilde düzenlenmişlerdir. Bunlara karşılık gelen kristal G, J, K ve kristal H fazlarında ise moleküllemler yine tabaka düzlemlerine göre belirli bir açıyla pozisyonlanmışlardır [15]. Bu fazların yapısal modelleri Şekil 2.8'de verilmiştir.

 nematik faz	KALAMİTİK SIVI KRİSTALLERDE NEMATİK VE SMEKTİK FAZ TİPLERİ	
ORTOGONAL FAZLAR	EĞİMLİ (AÇILI) FAZLAR	
 Smektik A	 Smektik C	 Smektik C alt
 Hekzatik B	 Smektik I	 Smektik F
 Kristal B	 Kristal J	 Kristal G
 Kristal E	 Kristal K	 Kristal H

Şekil 2. 8 Kalamitik sıvı kristallerde nematik ve smektik fazlar ve yapıları [15].

Smektik faz yapısındaki kalamitik sıvı kristaller de nematik fazlar gibi polarize ışık altında karakteristik tekstürler gösterirler (bkz. Şekil 2.9).

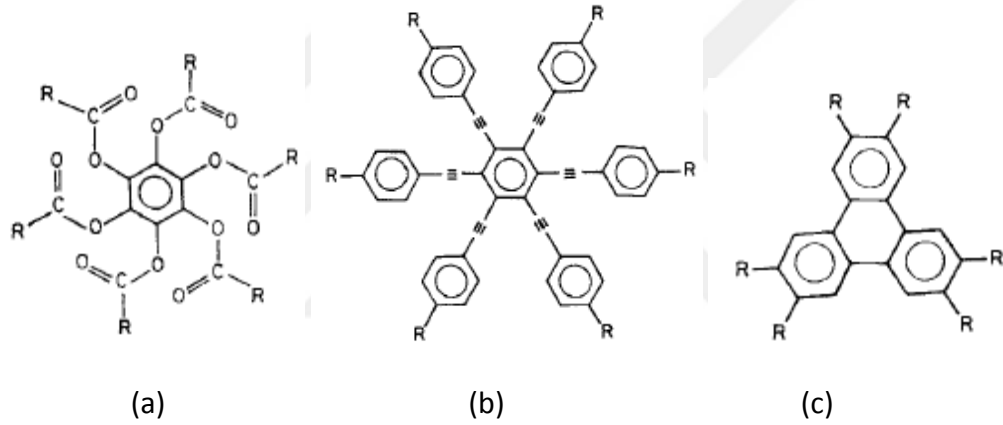


Şekil 2. 9 SmC (solda) ve SmA (sağ) fazlarının tekstür örnekleri [17].

2.3.1.2 Diskotik Sıvı Kristaller ve Fazları

1889 yılında Lehmann, 1890 yılında Gattermann ve Ritschke, 1906 yılında Vorlaender tarafından yapılan ve sıvı kristal davranışla molekül yapısı arasındaki ilişkiyi aydınlatan çalışmalar sonucunda, termotropik sıvı kristal davranışın ortaya çıkması için molekülün çubuksu ya da kalamitik yapıda olması gerektiği prensibi kabul edilmişti. Fakat yirminci yüzyılın sonlarına doğru yapılan çalışmalar sonucunda disk şeklindeki moleküllerin de

tıpkı kalamitik sıvı kristaller gibi stabil sıvı kristal mesofazlar gösterebileceği kanıtlanmıştır [18]. Diskotik sıvı kristallerin keşfinin, 1977 yılında Chandraheksar'ın benzenin hekzaesterleri üzerinde yaptığı faz çalışmaları ile başladığı söylenebilir [19]. Genel olarak söylemek gerekirse, diskotik mesogenler düz ya da düze yakın sert çekirdekleri etrafındaki altı ya da sekiz (bazen dört) uzun zincir sübstitüentten oluşmaktadır. Bu zincir sübstitüentler aril çekirdek ünitesine direkt ya da bir eter bağı oksijeni (-O-) ya da ester bağı (-COO-) ile bağlı olabilirler. Merkezdeki sert çekirdek yapılarından π -konjuge sistemleri boyunca istiflenme yönü boyunca yük transferini sağlarlar ve bu da diskotik sıvı kristallerin istiflenme yönü boyunca yarı iletkenlik özelliği kazanmasına neden olmaktadır [20]. Şekil 2.10'da diskotik sıvı kristal mesogenlere bazı örnekler görülmektedir.



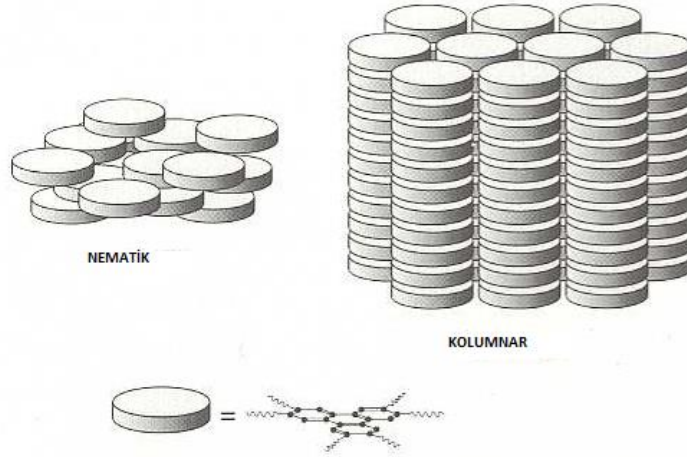
Şekil 2. 10 Diskotik sıvı kristallere örnekler; (a) hekza-n-alkanoilbenzen, (b) heksakis((4-oktilfenil)tinil)benzen, (c) hekza-alkanoiloksi- ve -alkoksi-trifenilen [20].

Diskotik sıvı kristallerde görülen en basit ve en az düzene sahip olan mesofaz, yönelimsel düzenin görüldüğü; fakat pozisyonel düzenin görülmediği mesofaz olan nematik (N_D) fazdır: disk şeklindeki moleküllerin eksenlerinin tamamına yakını aynı yöne doğru yönelmiş durumdayken, bulundukları pozisyonlar rastgele durumdadır (bkz. Şekil 2.11). Diskotik sıvı kristallerde görülen nematik faz kalamitik sıvı kristallerde görülen nematik faza oldukça benzer ve yakındır; fakat diskotik nematik fazdaki düzen kalamitik sıvı kristallere oranla daha fazladır.



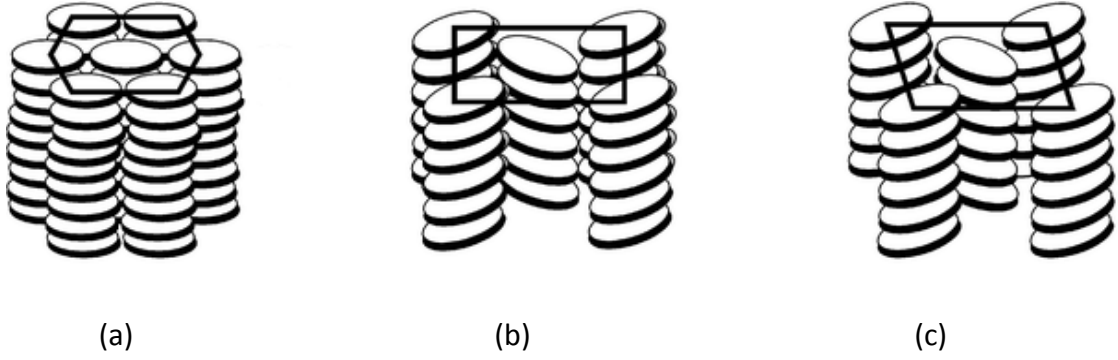
Şekil 2. 11 Diskotik sıvı kristallerde nematik faz (N_D) [19].

Kalamitik sıvı kristallerde yönelimsel düzene ek olarak pozisyonel düzen de ortaya çıkmaya başladığında moleküller smektik mesofaz göstermeye başlarken, diskotik sıvı kristal mesogenler pozisyonel düzenin artmaya başlamasıyla birlikte, kolumnar faz (Col) göstermeye başlarlar. Kolumnar mesofazda molekülün bulunduğu düzlemde iki boyutta hem yönelimsel hem de pozisyonel düzenin var olduğu söylenebilir. Kolumnar fazlarda moleküller birbiri üzerinde, üst üste dizilmiş bozuk para yığınları gibi durmaktadırlar (bkz. Şekil 2.12). Moleküllerden oluşan kolonlar böylelikle iki boyutlu düzlemde belli bir düzene göre konumlanmış olur. Tıpkı smektik fazlarda olduğu gibi, kolumnar fazlar da poli-mesomorfizm gösterirler.



Şekil 2. 12 Diskotik sıvı kristallerde nematik ve kolumnar faz [21].

Diskotik mesogenler temel olarak simetrilerine göre sınıflandırılırlar; hekzagonal (altıgen) şeklinde düzenlenmiş Col_h , dikdörtgen (rectangular) şeklinde düzenlenmiş Col_r , eğimli şekilde düzenlenmiş Col_{ob} (bkz. Şekil 2.13).

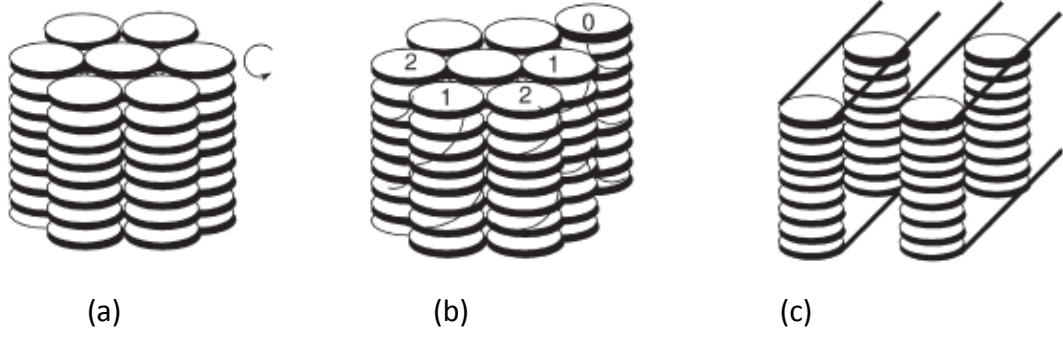


Şekil 2. 13 Diskotik sıvı kristal mesogenlerde görülen kolumnar fazlar; kolumnar hekzagonal faz (a), kolumnar rectangular faz (b), kolumnar oblik faz (c) [22].

Kolumnar hekzagonal faz, moleküler kolonların hekzagonal şekilde düzenlenmesiyle ortaya çıkar. Hekzagonal mesofazlar genellikle Col_{ho} ya da Col_{hd} şeklinde belirtilirler. Bu tanımlamalardaki “h” indisi hekzagonal için yazılırken, “o” ve “d” indisleri sırasıyla düzenli (ordered) ve düzensiz (disordered) için kullanılır; fakat her iki durumda da moleküllerde akışkanlık söz konusu olduğundan, hekzagonal mesofaz için Col_h kullanımı yeterlidir.

Diskotik sıvı kristallerde görülen kolumnar rectangular fazda (Col_r) moleküllerdeki aromatik çekirdekler kolonlar boyunca dizilirken, çekirdek etrafında hareketli ve düzensiz alifatik zincirler sıralanırlar. Kolumnar oblik fazda (Col_{ob}) ise, moleküllerden oluşan kolonlar eğimli bir yapıda düzenlenmişlerdir.

Yukarıda sayılan ve diskotik sıvı kristal moleküllerde oldukça yaygın bir şekilde görülen üç faz dışında, diskotik mesogenlerde fazla yaygın olmasa da görülen üç faz daha vardır (bkz. Şekil 2.14). Bunlar; kolumnar plastik faz (Col_p), kolumnar helikal faz (Col_H) ve kolumnar lamelar faz (Col_L)’dır. Kolumnar plastik fazda, hekzagonal yapıda üç boyutlu kristal benzeri yapı ortaya çıkar ve kolonlar içindeki disk şekilli moleküller kolon ekseninde etrafında dönebilirler. Kolumnar heliksel mesofazlar, trifenilen türevlerinde keşfedilmiştir ve moleküller üçerli kolon grupları halinde düzenlenmiştir. Son olarak kolumnar lamelar fazdaki mesogenler genellikle bis(p-n-desilbenzoil)metanato bakır(II), bazı perilen türevleri gibi metallomesogenlerde görülürler [22].



Şekil 2. 14 Diskotik sıvı kristallerde gözlemlenen kolumnar plastik (a), kolumnar helikal (b) ve kolumnar lamelar (c) fazlar [22].

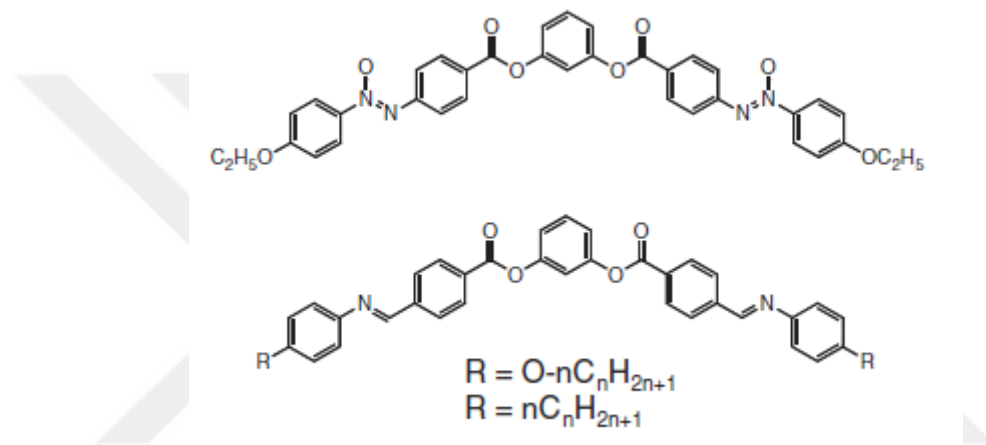
2.3.1.3 Bent-Core Sıvı Kristaller ve Fazları

Sıvı kristallerin keşfiyle beraber, çok uzun zaman boyunca bilim dünyasında bir molekülün sıvı kristal özellik gösterebilmesi için çubuksu ya da kalamitik mesogen olması gerektiği anlayışı hüküm sürmüştür. Bilindiği üzere bu bileşikler kalamitik fazlar olarak da bilinen nematik ve smektik mesofaz göstermektedirler. Her ne kadar bu yanlış 1970'lerin ortasında disk şekilli mesogenlere ait kolumnar fazın keşfiyle sona erse de, bu bileşiklerin kalamitik sıvı kristaller gibi nematik faz gösterdiği de ortaya çıkmıştır. Aslında literatürde yapılan küçük bir araştırma, bükülmüş geometrili yani bent-core sıvı kristallerin Vorlaender tarafından 1929 yılında diskotik mesogenlerden daha önce keşfedildiğini gösterecektir. Bu yeni ve farklı sıvı kristal grubunun hak ettiği önem, 1990'ların ortalarına doğru Niori ve çalışma arkadaşları tarafından 1,3-disüstitüe benzenlerin sahip olduğu alışılmışın dışındaki özelliklerine dikkat çekmesiyle verilmiştir. Pek çok farklı moleküler çeşitliliğe sahip bent-core moleküller bu tarihten sonra hızla sentezlenmeye başlamış ve bent-core mesogenler sıvı kristal dünyasına kendine önemli bir yer bulmuştur [23].

Daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi, sıvı kristal moleküllerin yönelimsel düzenleri vardır; yani, moleküler simetri eksenleri, kalamitik mesogenlerde molekülün uzun eksenini, diskotik mesogenlerde disk yapıya normal olmak üzere moleküller belli bir yöne doğru yönelirler. Bu ortalama moleküler yöne "direktör" adı verilir ve yönelimsel düzen parametresi bu direktör etrafında moleküllerin dağılma oranlarına göre belirlenir. Bu simetri eksenini etrafında moleküllerin dönmesi serbest olduğundan, kalamitik yapıda olmayan sıvı kristal moleküllerin (bükülmüş, eğilmiş yapıda mesogenler için) sıvı kristal

olma yeterliliği göstermediğine inanılırdı. Eğer bu moleküller simetri eksenleri etrafında dönselerdi, bunun moleküler hacmi oldukça genişleteceği ve bunun da sıvı kristal özelliği kötü yönde etkileyeceği düşünülürdü.

Aslında sahip oldukları polar switching özelliği ve bu özelliğin önemi keşfedilmeden çok önce sıvı kristal tarihinde çok önemli bir yere sahip olan Vorländer tarafından birkaç bent-core molekülü sentezlenmiştir (bkz. Şekil 2.15). Fakat her ne kadar sentezlediği mesogenlerin mesogenik özellikleri hakkında sonuçlara ulaşsa da, moleküllerin termal stabilitesinin kalamitik homologlarına göre zayıf olduğu görüşüne varmıştır [24].



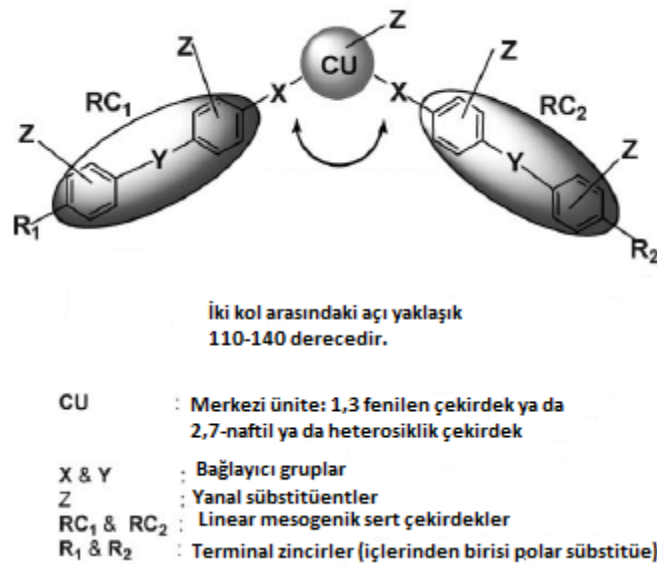
Şekil 2. 15 Vorländer tarafından sentezlenen ilk bent-core molekül (üstte) ve polar switching özelliğinin ilk keşfedildiği moleküller (altta) [24].

Bent-core mesogenler ya da daha popüler adıyla muz şekilli sıvı kristaller, iki çubuksu ya da kalamitik mesogenik segmentin merkezi bir aromatik çekirdek ünitesine kovalent olarak bağlanmasıyla elde edilen ve termotropik sıvı kristaller dünyasında gösterdikleri yeni ve farklı mesofazlarla oldukça önemli bir yere sahip olmuş, sıvı kristallerin en yeni grubudur [25]. Bent-core mesogenlerin bu denli çabuk bir şekilde kendine yer edinmesinin asıl nedeni, molekül içinde oluşan sterik kuvvetlerden dolayı moleküllerin polar olarak istiflenip, yeni smektik fazlar meydana getirmesidir. Bunun sonucu olarak da ferro- ya da antiferroelektrik smektik fazlar oluşmaktadır. Bazı özel durumlarda ise, moleküller akiral olsa bile, katmanlı yapılar arasında kiral smektik fazlar oluşabilmektedir [4]. Niori'nin 1996 yılında sentezlediği bir Schiff bazı türeviden olan bent-core molekülüyle beraber, bent-core mesogenlere çekilen dikkat, farklı boyutlara

ulaşmıştır [26]. Bu çalışma ve bunu takip eden Matsunaga ve arkadaşlarına ait çalışmalarla beraber, moleküller kiral özellikte olmasa bile, muz şekilli bileşiklerin elektrikle “switch” edilebilen polar smektik fazlar oluşturabildiği gerçeği ortaya çıkmış ve bu da bent-core moleküllerin en eşsiz özelliği olmuştur. Sonrasında sentezlenen bent-core mesogenlerin de ferro ve/veya antiferroelektrik smektik ya da kolumnar mesofazlar oluşturan kiral süperyapılara sahip olduğu bulunmuştur. Şekil 2.16’da bent-core sıvı kristallerin genel moekül yapısı görülmektedir.

Elektriksel çevrilme yani ferroelektrik özelliğin aşağıda belirtilen üç önemli faktörün sonucu olduğuna inanılır:

- Moleküllerin yüksek polar karakteri,
- Smektik katmanlarda moleküllerin toplu bir biçimde bulunma durumu (dipoller katmanlar içinde ortak bir yöne bakarlar),
- Moleküllerin smektik katman normaliyle yaptığı eğim açısı [25].



Şekil 2. 16 Bent-core sıvı kristallerin molekül yapısı [25].

Her ne kadar muz şekilli sıvı kristaller sınıfında sentezlenen sayısız bileşik de olsa, moleküler yapı ile sıvı kristallerin mesomorfik özellikleri üzerinde kritik öneme sahip polarite, kiralite arasındaki ilişki gizemini hala korumaktadır. Şekil 2.13’de tipik bir bent-core mesogenin genel molekül yapısı görülmektedir. Kimyasal yapı açısından

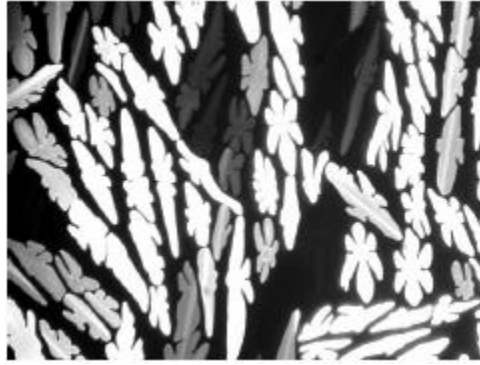
bakıldığında, sıvı kristal faz oluşturabilmek için bent-core moleküllerin beş, altı ya da yedi aromatik halkadan oluşması gerekmektedir [25]. Fakat yapılan detaylı mesomorfik çalışmalar sonucunda, banana (muz) mesofazların oluşması sadece moleküllerin şekline ve yapısına değil, aynı zamanda merkezi çekirdek ünitesi (CU), bağlayıcı gruplar (X ve Y), yanal sübstitüentler (Z), lineer mesogenik sert çekirdekler (RC_1 ve RC_2 ; aynı zamanda kollar ve kanatlar olarak da adlandırılır) ve terminal zincirler (R_1 ve R_2) gibi çeşitli fragmentlere bağlı olan lokal dipolar etkenlere ve konjugasyon yoğunluğuna da bağlı olduğunu göstermiştir [27].

Bent-Core Sıvı Kristal Fazları

Bent-core bileşiklerinin mesogenik fazları sınıflandırılmış, bunların yapıları X-Ray kırınım yöntemiyle ve diğer tekniklerle tanımlanmıştır. Bent-core mesogenlerin keşfinin ilk zamanlarında, yedi adet bent-core mesofaz türü görülmüş ve bunlar B1-B7 olarak tanımlanmışlardır. Buradaki “B” harfi bent-core, banana (muz) ya da bükülmüş kavramlarını temsil etmektedir. Diğer fazlardan daha sonra keşfedilen B8 fazıyla beraber tüm bu fazlar bent-core mesofazları olarak bilinmektedir ve bu fazlar geleneksel kalamitik mesofazlardan oldukça farklı yapılara sahiptir [24].

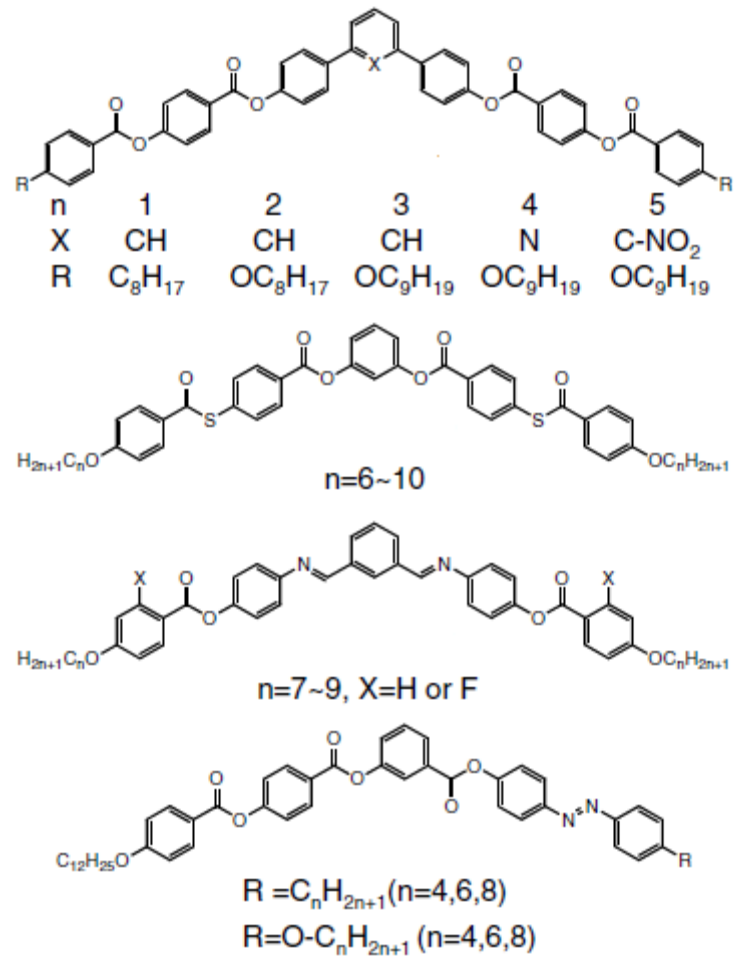
- **B1 fazı**

Bent-core mesogenlere ait B1 fazı sahip olduğu kolumnar yapıdan dolayı, kolumnar (Col) faz olarak tanımlanmaktadır. Polarizasyon mikroskopunda polarize ışık altında, diskotik sıvı kristallerdekine benzeyen mozaik benzeri tekstürler göstermektedir [28]. Weissflog tarafından sentezlenen homolog serilerin NMR ölçümlerine göre, yönelimsel düzen parametresi 0,84 iken, moleküllerde görülen bükülme açısı 120° ’dir. Bu iki parametre de sıcaklığa bağlıdır [29]. Şekil 2.17’de B1 mesofazına ait tekstür fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 2. 17 B1 fazına ait bir tekstür örneği [28].

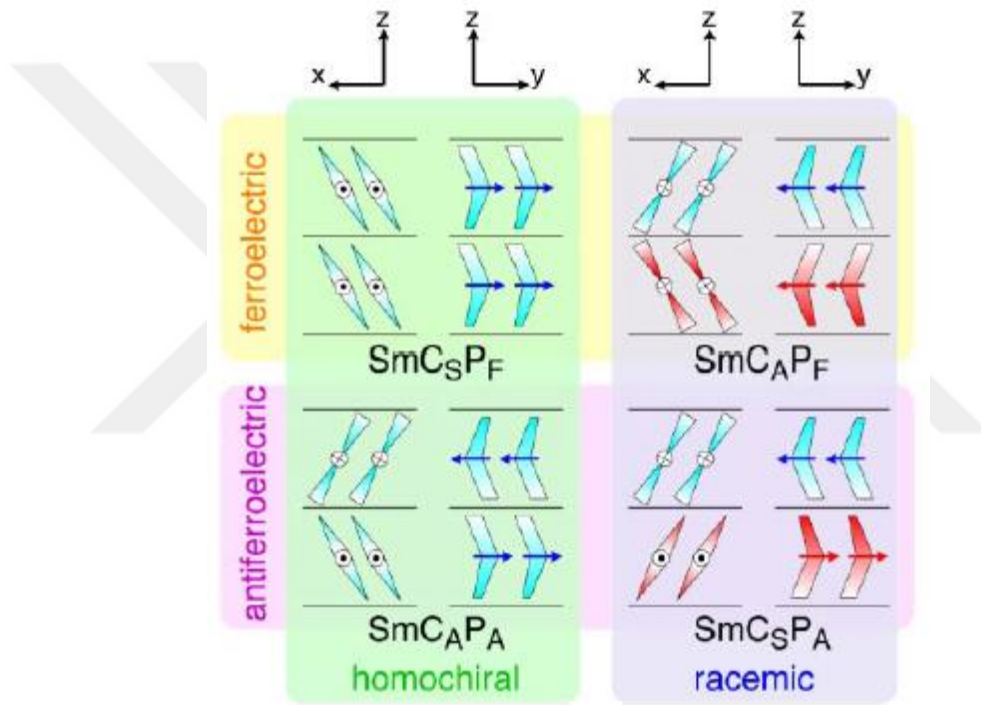
B1 fazı gösteren bent-core sıvı kristallere örnek olarak Şekil 2.18’de görülen homolog seriler verilebilir [24].



Şekil 2. 18 B1 fazı gösteren bent-core sıvı kristal örnekleri [24].

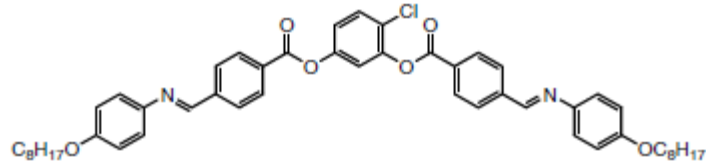
- **B2 fazı**

B2 fazı üzerinde en çok çalışılan banana fazıdır. Niori ve ekibi, ilk kez ani polarizasyona bağlı ferroelektrik benzeri çevrilme akımını keşfetmiş ve bu polar düzeni moleküllerin smektik fazda karakteristik bir bükülme yönüne doğru sıkı şekilde istiflenmesine bağlamışlardır. Moleküllerin akiral olmasına rağmen, polar çevrilme özelliğinin ortaya çıkması, bu fazın büyük dikkat çekmesinin ana sebeplerindendir. B2 fazı genellikle smektik C fazı (SmC) sıcaklık aralığında görülmektedir [30]. Şekil 2.19'da B2 fazında görülebilecek dört farklı polar yapı verilmiştir.

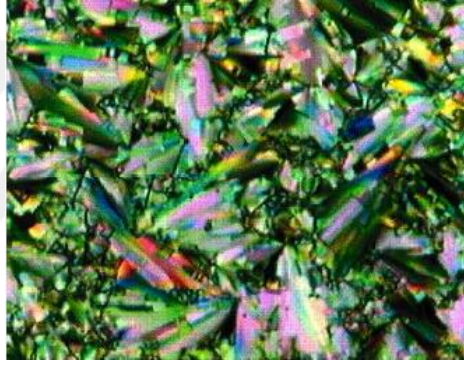


Şekil 2. 19 B2 fazında görülebilecek dört farklı polar yapı. Katman içi polar korelasyon ferro- ve antiferroelektrik olarak gruplandırılabilir. Burada "F" ferroelektrik için, "A" ise antiferroelektrik için kullanılmıştır [24].

B2 fazının görüldüğü sıvı kristal bent-core mesogenlere ve polarize ışık altında gösterdiği eşsiz tekstürlere örnek olarak Şekil 2.20'deki molekül ve tekstür verilmiştir.



(b)

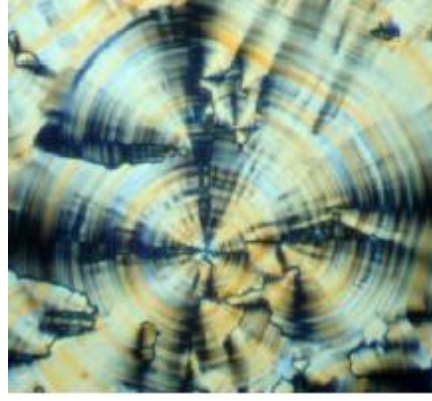


(c)

Şekil 2. 20 (a) B2 fazına ait tekstür örneği [30] (b) B2 fazı gösteren mesogen örneği ve 125°C'deki tekstürü (c) [31].

- **B3 fazı**

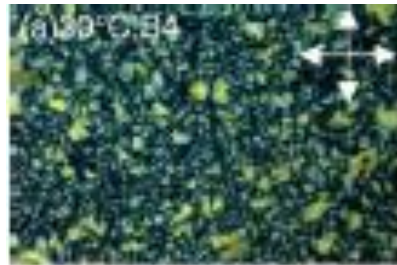
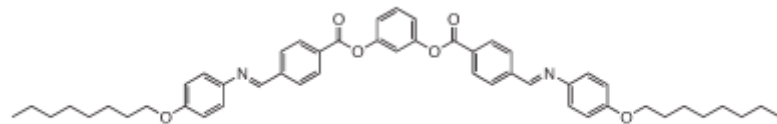
Bent-core mesogenlerde görülen B_n fazları içinde yapısı ve özellikleri hakkında en az bilgi olan faz, B3 fazıdır. B3 fazı, B2 ve B4 fazları arasında, B2 fazından hızlı soğutma ile elde edilir ve soğutma esnasında B2 fazına benzer bir tekstür gösterir. Yapılan mesogenik araştırmalar B3 fazı düzlem içi yüksek düzen gösteren bir smektik faz olduğunu göstermektedir [24]. Şekil 2.21'de B3 fazına ait tekstür görülmektedir.



Şekil 2. 21 B3 fazına ait tekstür örneği [24].

- **B4 fazı**

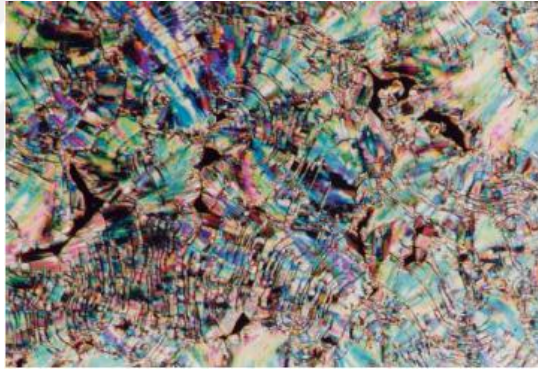
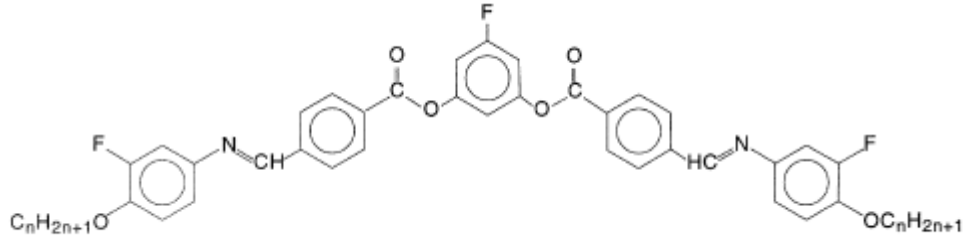
B4 fazı sistem kiralitesi açısından oldukça detaylı bir şekilde incelenmiş bir bent-core mesofazıdır. Bent-core molekül sistemlerinin en düşük sıcaklık bölgesinde gözlenen bir mesogenik fazıdır. B4 fazının polarizasyon mikroskobu ışığı altındaki tekstürleri transparan koyu mavi şekiller halindedir. Bu mavi rengin önce kiral sistemlerde görülen nadir TGB fazındaki gibi heliksel yapıdan kaynaklanan selektif refleksiyon sonucu oluştuğu düşünülmüştür. Daha sonra ise, Rayleigh ışık dağılım kanununa göre, moleküllerin yakın-UV bölgesinde absorpsiyon yapmasından dolayı ortaya çıktığı açıklanmıştır [24], [33]. Şekil 2.22’de B4 mesofazına sahip bent-core mesogen ve tekstürü görülmektedir.



Şekil 2. 22 B4 fazı gösteren bent core molekül ve tekstür örneği [34].

- **B5 fazı**

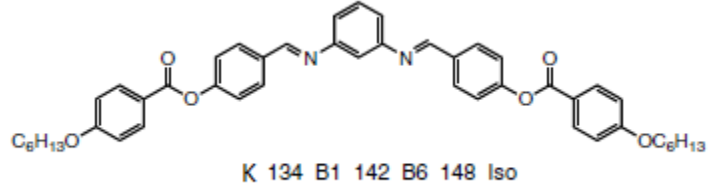
B5 fazı ilk olarak 1998 yılında görülmesine rağmen, bu faz genellikle merkezi fenil grubunda ve kanatlardaki fenil gruplarında F, CH₃ gibi sübstitüentler içeren bent-core mesogenlerde görülür (bkz. Şekil 2.23). Bu faz B2 fazından daha düşük sıcaklıklarda görülür ve bu iki faz arasındaki geçiş entalpileri oldukça küçüktür. Her ne kadar B5 fazındaki tekstür ve elektrooptik cevaplar B2 fazına benzese de, bu iki fazın X-Ray profilleri oldukça farklıdır [24].



Şekil 2. 23 B5 fazı gösteren molekül ve 125°C'deki tekstür örneği [35].

- **B6 fazı**

B6 fazı ilk defa Şekil 2.24'te molekül formülü verilen bileşikte gözlenmiş olmasına rağmen, bu fazı sergileyen çok az sayıda bileşik vardır [30]. B6 fazında kalamitik sıvı kristallerdeki smektik fazda görülen uzun yelpaze şekilli tekstürler oldukça sık görülür. Bu fazın görüldüğü bent-core mesogenlerde moleküller katmanlar içinde istiflenmiş durumdadır ve bu katmanlar arasındaki açı yaklaşık olarak 25°dir. Her ne kadar tek bir bileşikte B1-B2 sıralaması görülmesi oldukça çok zor olsa da, bent-core molekül sistemlerinde mesofazlar terminal zincir uzunlukları arttıkça B6'dan B1 ve B2'ye doğru değişme göstermeye meyillidir [24].



Şekil 2. 24 B6 fazının gözlendiği ilk bileşik [30].

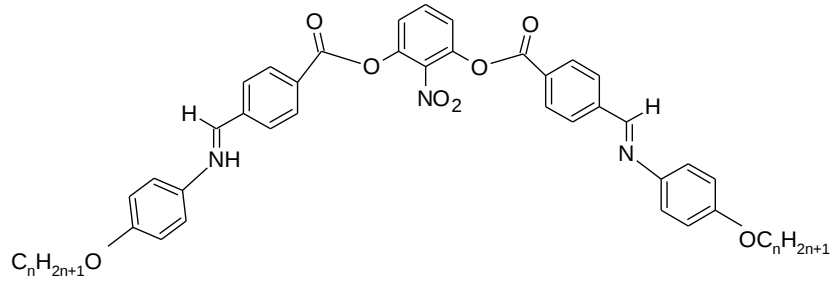
B6 fazının polarizasyon mikroskobu altında gösterdiği karakteristik tekstürlere örnek Şekil 2.25'te verilmiştir.



Şekil 2. 25 B6 fazının 194°C'deki tekstür örneği [36].

- **B7 fazı**

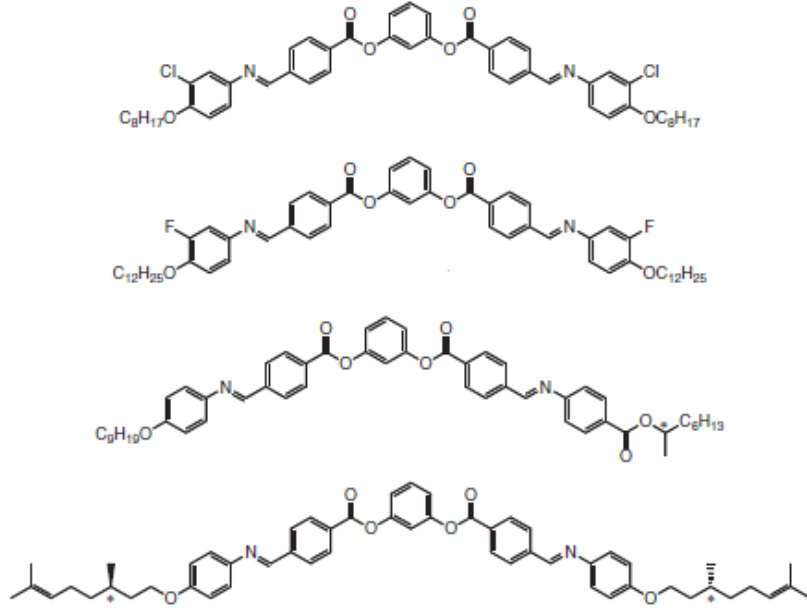
Bent-core sıvı kristallerde en çok dikkat çeken mesofaz B7 fazıdır; bunun en büyük sebebi ise B7 fazının karakteristik tekstürüdür. B7 fazı ilk olarak merkezi fenil ünitesinde nitro süstitüent grubu içeren bir bent-core bileşiğinde (bkz. Şekil 2.26) gözlenmiştir [37].



n	K	B7	Iso
6	• 107 [17.65]	• 177 [29.28]	•
7	• 85 [17.66]	• 176 [29.85]	•
8	• 116 [6.59]	• 177 [30.17]	•
9	• -	• 174 [30.20]	•
12	• 85 [13.92]	• 176 [28.41]	•

Şekil 2. 26 B7 fazının gözleendiği ilk bent-core mesogen [37].

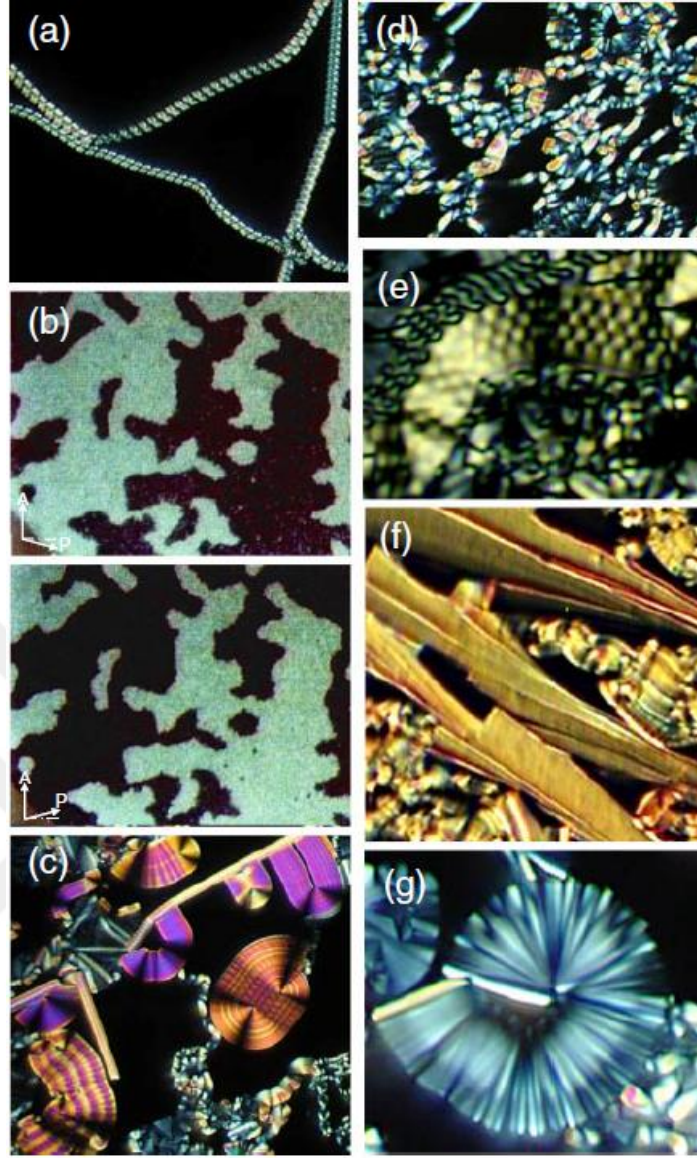
Bu keşiften sonra, B7 fazı gösteren pek çok bileşik sentezlenmiştir. B7 fazı gösteren bent-core mesogenlere örnek verilebilecek bileşikler Şekil 2.27’de görölmektedir.



Şekil 2. 27 B7 fazı gösteren bent-core bileşiklere örnekler [24].

B7 fazında polarize ışık altında görülen mesofaz tekstürü oldukça karakteristiktir; bu faza ait pek çok tekstür kaydedilmiş olup, en yaygın olanı Şekil 2.28’de de görülen spiral filament tekstürüdür. B7 fazına ait bazı tekstürler B4 fazı sıcaklık aralığında gözlemlenirken, çok yaygın ortaya çıkan yelpaze şeklindeki tekstür gibi pek çok tekstür genellikle simultane olarak aynı koşullar altında görülmektedir [38].

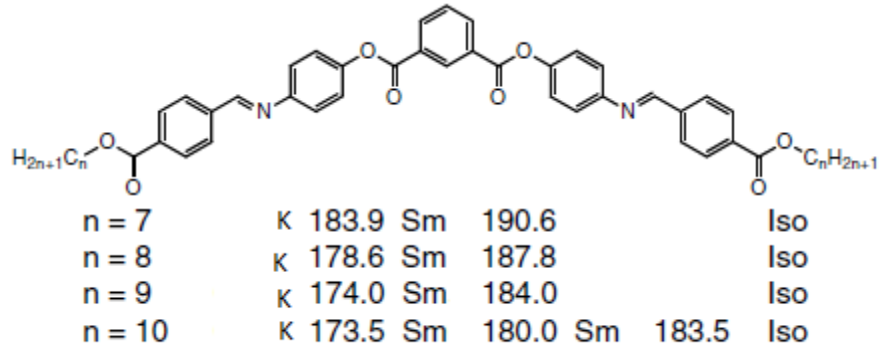
B7 fazına bir elektrik alan uygulandığında B7 fazının faz sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda ferroelektrik benzeri bir elektrooptiksel çevrilme gözlenir. Sıcaklık arttıkça bu çevrilme özelliğinin davranışları da değişmektedir [24].



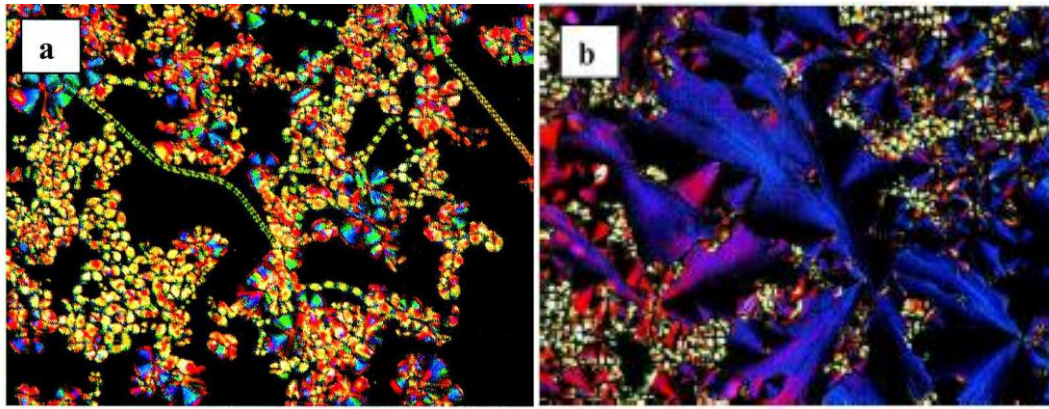
Şekil 2. 28 (a) B7 fazının karakteristik tekstürü; filament tekstür, (b), (c), (d), (e), (f), (g) B7 fazında görülen diğer yaygın tekstürler [24].

- **B8 fazı**

B8 fazı diğer B_n fazlarına kıyasla biraz daha geç keşfedilmiştir. Şekil 2.29'da gösterilen bent-core mesogen desil terminal zincirleri içeren simetrik bir bent-core mesogendir. Bu bileşiğin daha kısa terminal zincirli olan homoglarında ise ilginç olarak B8 fazı gözlenmemektedir. İzotropik fazdan dereceli olarak soğutma yapıldığında, B7 fazının ortaya çıktığı, ileri soğutmalarda ise yelpaze şeklindeki tekstürün oluştuğu da görülmüştür (bkz. Şekil 2.30) [39].



Şekil 2. 29 B8 fazın görüldüğü ilk mesogen [39].



Şekil 2. 30 B8 fazına ait tekstürler; (a) isotropik sıvıdan soğutmada 181°C'de görülen smektik faz, (b) 175°C'de görülen smektik faz tekstürü [39].

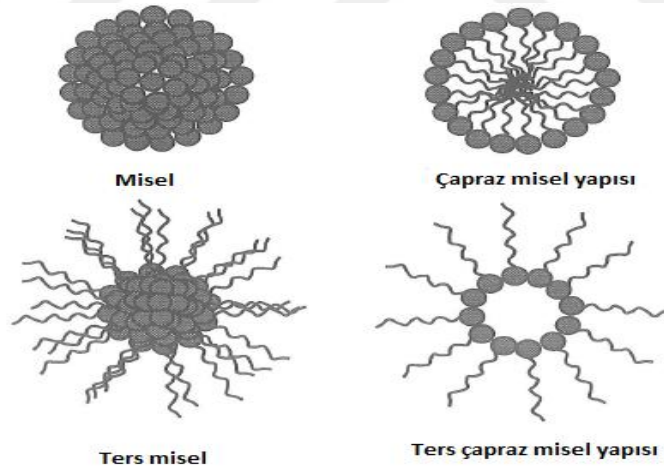
Bent-core sıvı kristallerin gösterdiği Bn mesofazlarının sahip olduğu genel özellikler Çizelge 2.1'de görülmektedir.

Çizelge 2.1 Bent-core mesogenlerin gösterdiği Bn fazlarının genel özellikleri [40].

B _n	Diğer sembolleri	Faz türü	Karakteristik özellikleri	Çevrilme davranışı
B1	Col _r	Columnar fazları, farklı mesofazlar mümkün	Mosaik tekstür	Çevrilme yok
B2	SmCP _A	Katmanlı smektik faz, monokatmanlı ve polar yapı	Schlieren tekstür, spesifik olmayan kırık fan tekstürü	AF
B3	SmCP _A , SmCP _F	Katmanlı smektik faz, monokatmanlı ve polar yapı	Koyu tekstür, bazen mavimsi görünüş, çoğunlukla yüksek viskozite	AF FE
	SmAP _A	Ortogonal smektik faz, monokatmanlı polar yapı, polar eksen katman yüzeyine paraleldir.	Schlieren tekstür, fan yapıda tekstür	AF
		Kristal lamelar mesofaz, katmanlı	X-Ray'de sayısız keskin refleksiyon	Çevrilme yok
B4	SmBlue	Yumuşak kristal, katmansız, TGB benzeri yapı?	Transparan mavi renk	Çevrilme yok
B5		Katmanlı smektik faz, tek katmanlı bağdaşmayan polar yapı,	Schlieren tekstür, spesifik olmayan kırık fan tekstürü	AF FE
B6	Sm _{INT} Sm _C	İnterkalate smektik mesofaz	Yelpaze ve Schlieren tekstür	Çevrilme yok
B7		Modüle katmanlı yapı?	Heliksel yapı	Çevrilme yok FE (AF)

2.3.2 Liyotropik Sıvı Kristaller

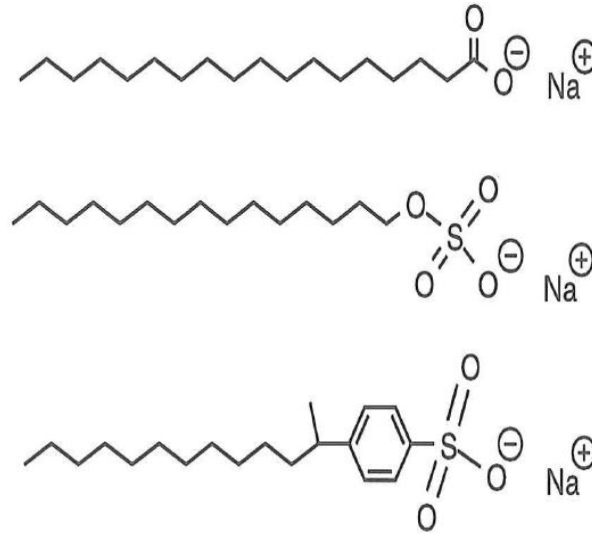
Daha önceki bölümlerde de anlatıldığı gibi, sıvı kristal halde yönelimsel düzen varken, pozisyonel düzen yok denecek kadar azdır. Bu yapı, iki mekanizma ile elde edilir: sıcaklık değişimi ya da katı ya da sıvı bir maddenin bulunduğu ortama çözücü ilavesi. Çözücü eklenmesiyle elde edilen sıvı kristal mesogen türlerine **liyotropik sıvı kristal** denir [41]. Liyotropik mesofazlar, çözücü tetikli çökme sonucu misel yapıları şeklinde görülürler. 1850 yılında sinir hücreleri etrafında bir koruma kalkanı görevi gören miyelin molekülü incelenmek üzere polarizasyon mikroskobuna suyla karıştırılıp konulup gözlendiğinde, liyotropik sıvı kristal mesogenler termotropik homologlarından çok daha önce keşfedilmiştir; fakat hak ettikleri önem o dönemde verilmemiştir. Termotropik sıvı kristaller için olduğu gibi, liyotropik sıvı kristal mesogenler için de pek çok farklı tipte faz yapısı bulunmaktadır. Bu yapılardan her biri, solvent matrisiyle farklı moleküler düzenlenme gösterir. Çözücü ortamındaki materyal konsantrasyonu liyotropik sıvı kristalin göstereceği faz üzerinde en büyük rolü oynar; buna rağmen, liyotropik sıvı kristal mesofaz tipi ortam sıcaklığı artırılıp azaltılarak değiştirilebilir [1].



Şekil 2. 31 Amfifilik misel yapıları [1].

Termotropik homologları kadar ilgi görmemiş olmalarına rağmen, liyotropik sıvı kristal fazları da günlük hayatta oldukça sık karşımıza çıkmaktadır. Örneğin; sulu çözeltileri halindeki yüzey aktif ajanlar, deterjanlar ve sabunlar günlük hayatta liyotropik sıvı kristal mesofazlar gösteren bileşiklere sadece birkaç örnektir [1]. Genel olarak amfifilik yapıda olup, liyofilik (çözünü seven) ve liyofobik (çözücü sevmeyen) bölümlerinden oluşurlar. Bu, onların ortamda çözücü varlığında misel oluşturmalarını sağlayan temel

etkendir; liyofobik kısım miselin iç kısmının oluştururken, liyofilik kısımlar ise çözücüye doğru dönerler [2]. Şekil 2.32’de liyotropik mesogenlere örnekler verilmiştir.



Şekil 2. 32 Liyotropik mesogenlerden yüzey aktif maddelere örnekler [1].

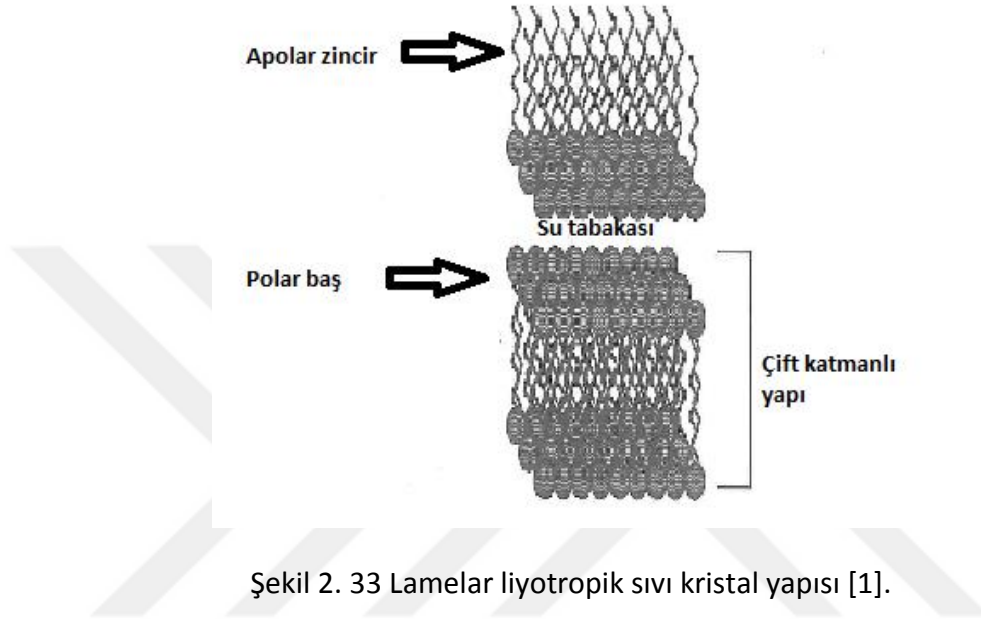
Amfifilik materyaller ya çözünmezler ya da moleküller çözücüyle misellar bir çözelti oluştururlar. Ortamdaki çözücü konsantrasyonu arttıkça ve çözelti soğutuldukça, misellerin boyutları giderek büyür ve sonunda bir araya gelirler. Böylece yeni oluşan sıvı kristal yapı, çözücünden ayrılmış olur [2]. Bu esnada apolar zincirler biraraya toplanırlar ve polar su molekülleri tarafından etrafı sarılmış polar baş gruplarınca itilerek çözeltiden ayrılmış olurlar. Böyle miseller çözelti oldukça seyreltik iken ve çözelti isotropik sıvı gibi davranırken oluşur. Miseller suda kritik misel konsantrasyonu değerinin üzerindeyken, oldukça stabil durumdadırlar [1].

2.3.2.1 Liyotropik Sıvı Kristal Fazları

Tıpkı termotropik sıvı kristallerde olduğu gibi, liyotropik sıvı kristaller de bazı mesofazlar göstermektedirler. Liyotropik sıvı kristal mesogenlerde oldukça yaygın görülen üç adet farklı faz bulunmaktadır. Bunlar; lamelar, hekzagonal ve kübik fazlardır ve X-Ray ile birbirinden ayrılmaktadırlar [1].

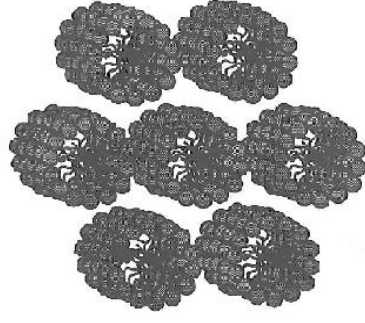
- **Lamellar Liyotropik Sıvı Kristal Faz**

L_α olarak da gösterilen lamellar fazda amfifilik moleküller katmanlı olarak düzenlenirler. Moleküllerin yapısı gereği, moleküller arası toplanma sonucunda iki katmanlı bir yapı apolar zincirlerin birbirine dönmesiyle oluşmaktadır (bkz. Şekil 2.33) [1].



- **Hekzagonal Liyotropik Sıvı Kristal Faz**

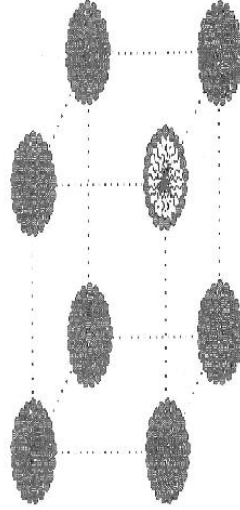
Adından da anlaşıldığı gibi, hekzagonal liyotropik sıvı kristal fazında moleküller hekzagonal yapı oluşturacak şekilde düzenlenirler (bkz. Şekil 2.34). Bu faz, polarizasyon mikroskopunda incelendiğinde termotropik homologarında görülen hekzagonal faza ait tekstürlere benzer tekstürler sergilediği görülmüştür [1].



Şekil 2. 34 Hekzagonal liyotropik sıvı kristal faz yapısı [1].

- **Kübik Liyotropik Sıvı Kristal Fazı**

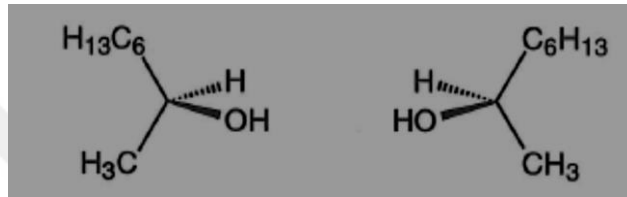
Kübik liyotropik mesogenler lamelar veya hekzagonal liyotropik sıvı kristaller kadar yaygın görülmezler. Buna rağmen, kübik fazlar faz diyagramlarında farklı bölgelerde ortaya çıkarlar. Yapı olarak da bu faz diğerlerine göre daha az karakteristik bir yapıya sahiptir. Kübik liyotropik mesogenler oldukça viskoz yapıdadır ve polarizasyon mikroskopunda incelendiğinde diğerlerinden farklı olarak optikçe isotropik olduğundan, tekstür vermezler; bu yüzden oldukça zor tespit edilirler [1]. Şekil 2.35’de kübik liyotropik sıvı kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 2. 35 Kübik liyotropik sıvı kristal yapısı [1].

2.4 Sıvı Kristallerde Kiralite ve Fazları

Kendi ayna görüntüsüyle üst üste çakıştırılamayan nesne ya da moleküllere **kiral** denir. Kimyada moleküler düzeyde ise kiralite molekülün asimetrliliğine bağlıdır. Çoğu durumda moleküler kiralite dört farklı sübstitüent bağlı, tetrahedral, sp^3 karbon atomu varlığıyla tetiklenir. Bu asimetrik karbon atomuna molekülün **kiral merkezi** denir. Dört farklı sübstitüent molekülde iki farklı düzenlenmeyle elde edilir. Bu düzenlenmeler, enantiyomerler birbirlerinin ayna görüntüleridir. Bir stereokimyasal konfigürasyon **S**, diğeri ise **R** enantiyomeri olarak belirtilir [1]. Şekil 2.36'da 2-oktanolün *S* ve *R* konfigürasyonu görülmektedir.



Şekil 2. 36 Birbirinin enantiyomeri olan (*S*)-2-oktanol (solda) ve (*R*)-2-oktanol (sağda) [1].

Her iki enantiyomer de uzaydaki düzenlenmelerinin farklı olması dışında birbirleriyle aynı özelliklere sahiptir. Fonksiyonel grupların uzaydaki bu farklı düzenlenmesi optikçe aktifliğin temel sebebidir, bu da demektir ki; bir enantiyomer polarize ışık düzleminde döner. Ayna görüntüsü olan bir diğeri enantiyomer ise, aynı şekilde fakat ters yöne doğru dönecektir. Bu enantiyomerlerin 1:1 karışımları birbirlerinin dönmelerini sönmeyeceğinden optikçe aktif değildir ve **rasemik karışım** olarak adlandırılır [1].

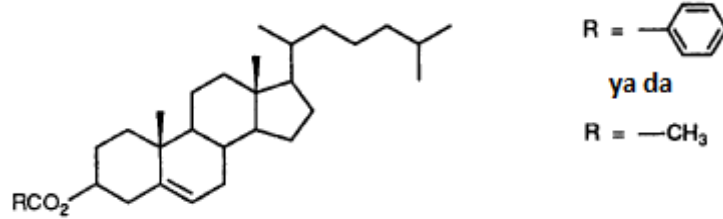
Sıvı kristal mesogenler keşfinin üzerinden uzun süre geçtikten sonra, 1960'ların sonlarına doğru sıvı kristaller bazı eşsiz özelliklerinden, özellikle değişen şartlar altında renk değiştirmelerinden dolayı büyük ilgi toplamışlardır. Bu özelliklerinin sonucu olarak sıvı kristaller endüstride farklı alanlarda; elektriksel olarak kontrol edilen ekranlar, kol saatleri, hesap makinaları, termometreler vb; kendilerine geniş uygulama alanı bulmuşlardır [42].

Yapılarında asimetrik karbon atomu içeren sıvı kristaller de farklı mesogenik yapılarda bulunurlar ve bunun sonucu olarak da Bölüm 2.4.1'de anlatılacak mesofazları gösterirler.

2.4.1 Kiral Sıvı Kristal Fazları

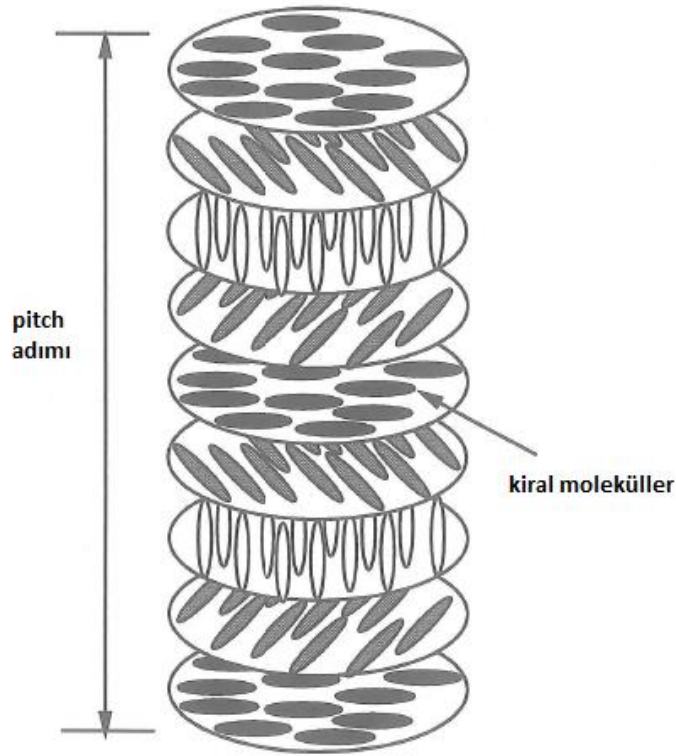
2.4.1.1 Kiral nematik (kolesterik) faz

Daha önceki bölümlerde de anlatıldığı gibi, yaklaşık 100 yıl önce ilk termotropik sıvı kristal Reinitzer tarafından kolesterolün iki türevlerinde (kolesteril benzoat ve kolesteril asetat) keşfedilmiştir [43] .



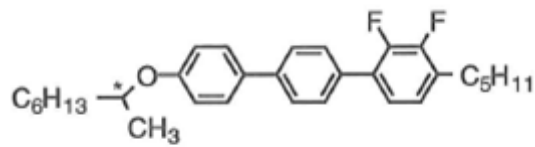
Şekil 2. 37 Kolesteril benzoat ve kolesteril asetatın molekül yapısı [43].

Bu iki mesogen asimetric karbon atomuna sahip olup kirale mesofaz gösterirler. Bu kirale moleküller, optikçe aktiftirler ve belirli koşullar altında ışığı yansıtırlar. Kolesteril benzoat ve kolesteril asetat ısıtıldığında belirli bir sıcaklıkta sıvı kristal faz gösterirler. Bu ara fazın, her iki bileşik için de bire bir aynı olduğu görülmüştür ve bu faza ilk kez bir kolesterol türevinde görüldüğü için **kolesterik faz** adı verilmiştir [43]. Günümüzde ise kolesterik, yani kirale nematik fazı gösteren; fakat yapısı kolesterole hiç benzemeyen pek çok bileşik vardır. Akirale bir nematik faza ufak bir miktarda kirale materyal katılarak bile, kirale nematik faz kolaylıkla elde edilebilmektedir. Kirale nematik fazda da tıpkı nematik fazda olduğu gibi, moleküller direktöre (n) statik olarak paralel yönelerek düzenlenmişlerdir. Fakat moleküllerdeki ufak da olsa asimetri, direktörden küçük sapmalara sebep olmaktadır. Bu kademeli direktör değişimi, sıcaklığa bağımlı spesifik bir heliks yapısı oluştururken, kirale nematik fazda bir eksen bükülmüş bir hal almaktadır (tek bükülme) (bkz. Şekil 2.38). Yüksek sıcaklıklarda moleküller daha yüksek termal enerjiye sahip olduğundan, direktördeki değişim de daha büyük, pitch adımı daha sıkı olur. Sıcaklık düştükçe pitch adımı uzunluğu yükselir [1].



Şekil 2. 38 Kiral nematik fazda molekül yapısı [1].

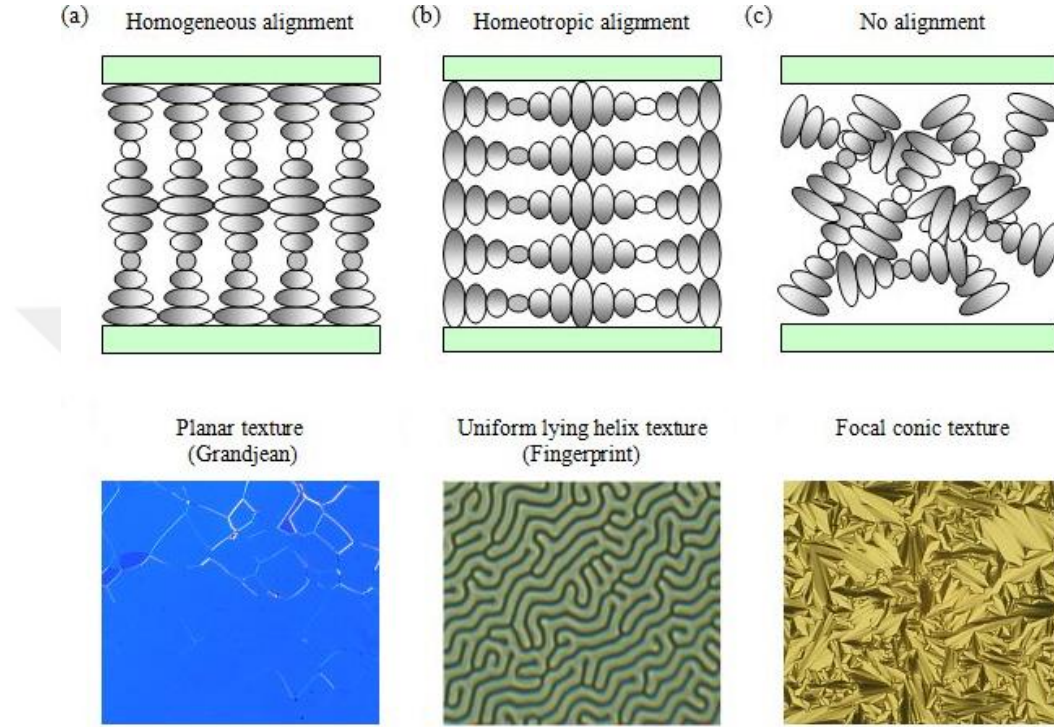
Heliksel yapı, heliksel pitch adım uzunluğuna denk dalga boyunu selektif olarak yansıtma kabiliyetine sahiptir. Eğer bu adım uzunluğuna eşit dalga boyu, görünür bölgede yer alan bir dalga boyuna denk geliyorsa, renkler de değişkenlik gösterir. Pitch adımı sıcaklığa bağlı olduğundan, ortaya çıkacak renk de sıcaklığa bağımlı duruma gelir. Bu durum oldukça geniş bir kullanım alanına sahip termokromik termometrelerin çalışma prensibini oluşturmaktadır [1]. Şekil 2.39'da kirale nematik faz gösteren bir kalamitik sıvı kristal örneği görülmektedir.



K 38.5 Sc* 51.5 N* 59.5 BPII 61.5 Iso

Şekil 2. 39 59.5°C'de kirale nematik (kolesterik faz) gösteren kalamitik molekül [1].

Kiral nematik ya da kolesterik fazın polarize ışık altında farklı düzenlenmelerde sergilediği tekstürlere örnekler Şekil 2.40'da görülmektedir. Eğer kolesterik faz gösteren moleküller homojen olarak düzenlendiyse (a); Grandjean denilen planar bir tekstür, homeotropik bir heliksel düzenlenme varsa (b); fingerprint tekstürü, eğer moleküllerde hiç düzenlenme yoksa (c); fokal konik tekstür görülmektedir.



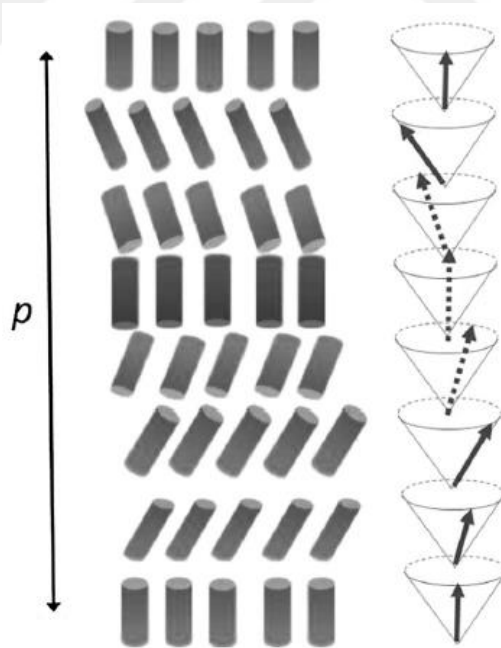
Şekil 2. 40 Kolesterik fazın farklı düzenlenmelerdeki farklı tekstürleri [16].

2.4.1.2 Kiral smektik faz

Kiral nematik faza ek olarak, moleküler kiralite sonucu direkt oluşan smektik sıvı kristal fazları (S_C^* , S_I^* ve S_F^*) ve kristal smektik fazları (J^* , G^* , K^* ve H^*) bulunmaktadır. Tüm bu kiralite sonucunda, moleküler heliksel düzenlenme oluşmaktadır; fakat buradaki heliksel yapı nematik fazdakinden biraz daha farklıdır. En yaygın olarak görülen katmanlı kiral smektik faz olmakla birlikte kiral smektik C fazı bu kategori içinde en önemli (en az düzenli ve en az viskoz) fazdır. Kiral smektik C fazı, ferroelektrik ekranlarda kullanılmaktadır [1].

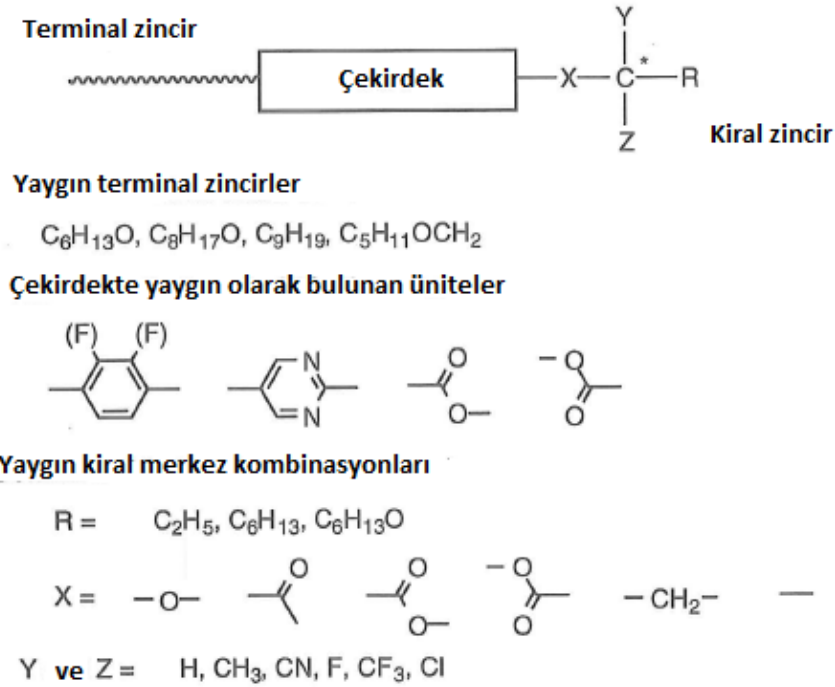
- **Kiral Smektik C fazı**

Kiral smektik C fazı (Sm_C^*) smektik C fazının kiral homologudur. Smektik C fazı daha önceki bölümlerde de anlatıldığı gibi, lamelar molekül düzenlenmesinin görüldüğü ve moleküllerin katmanlar içinde sıcaklığa bağlı bir açıyla (genelde 25°) durduğu bir smektik fazdır. Moleküler düzeyde kiralite yapıya katıldığında, faz yapısı moleküler katmanın yönünde meydana gelen ufak ve kademeli bir değişme dışında aynı kalmaktadır ve katman açısında bir değişme meydana gelmemektedir(bkz. Şekil 2.41). Katman yönündeki bu ufak değişim heliksel yapının ortaya çıkmasına neden olurken, burada oluşan heliksin pitch adımı da nematik fazda olduğu gibi sıcaklığa bağımlı bir hal alır. Yüksek sıcaklıklarda katman açısı küçük ve pitch adımı uzunken, sıcaklık düştükçe katman açısı giderek büyür ve pitch adımı da kısaltmaya başlamaktadır. Burada sıcaklığın pitch adımına etkisi kiral nematik fazdakinin tam tersi durumdadır. S_I^* ve S_F^* fazlarında da katmanlı heliksel yapı görülür; fakat buradaki yapıda moleküller S_C^* 'dekine nazaran çok daha düzenlidir ve bunların pitch adım uzunluğu çok daha yüksektir [1].



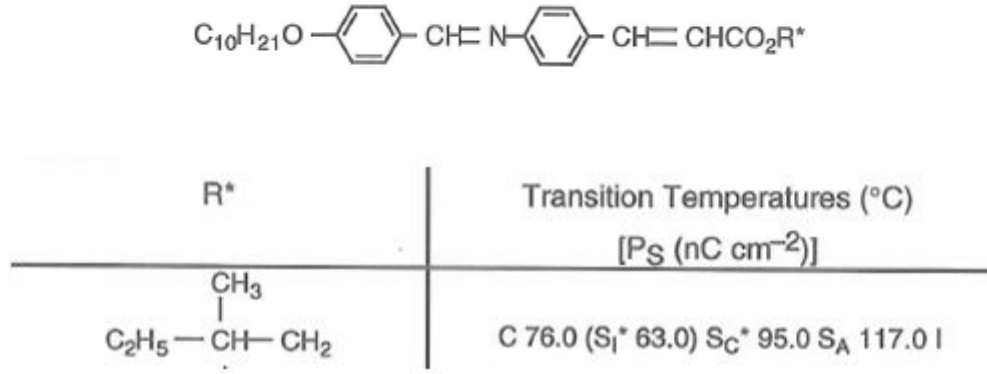
Şekil 2. 41 Kiral smektik C fazında molekül düzenlenmesi [44].

İlginç olarak, bu yapı spontane bir polarizasyon oluşumunu tetikler: her katman bir dipol momente sahiptir ve bu dipol moment, moleküllerin oluşturduğu her bir katman düzlemi normaline ve lokal direktöre dik olarak konumlanmıştır [44]. Kiral smektik C fazı, akiral bileşiklere kiral bir parça eklenerek de elde edilebilir. Birçok kiral materyal, birden fazla kiral mesofazı aynı anda gösterebilmektedir. Bazı mesogenler, kiral smektik C fazının üstünde kiral nematik fazı da sergileyebilir, bunların arasında smektik A fazı da bulunabilir. Bunların haricinde, kiral smektik C sıvı kristal karışımları arasında mesogenik özellik göstermemelerine rağmen, yapı kiralitesine sahip olup ferroelektrik karışım özelliklerini gösteren yapılar da oldukça önemli bir yere sahiptir [1]. Sıvı kristal olsa da olmasa da ferroelektrik karışımlar içinde uygun materyallerin genel yapısı Şekil 2.42'deki gibi olabilir:



Şekil 2. 42 Ferroelektrik karışımlarda görülen genel molekül yapısı [1].

Kiral smektik C fazı gösteren mesogenlere örnek olarak Şekil 2.43'deki Schiff bazı verilebilir.



Şekil 2. 43 Kiral smektik faz gösteren Schiff bazı örneği [1].

- **Ferrielektrik ve Antiferroelektrik Kiral Smektik C fazı**

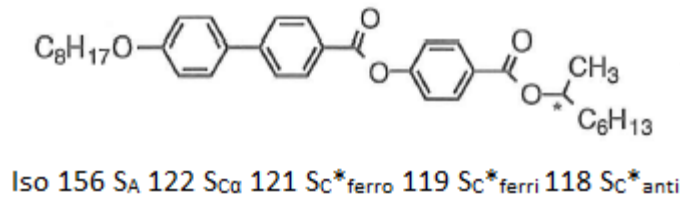
Antiferroelektrik kiral smektik C fazın (S_C^{*anti}) molekülleri ferroelektrik S_C^* fazın katmanlı lamelar yapısına sahiptir; fakat burada katman yönü her bir katman için değişerek zikzaklı bir yapı oluşturur. Ferrielektrik kiral smektik C fazında (S_C^{*ferri}) ise yine alternatif bir katmanlı yapı vardır ama burada katmanlardaki değişiklik simetrik değildir, bazı katmanlar diğerlerine nazaran daha eğiktir (bkz. Şekil 2.44) [1].



Şekil 2. 44 Ferro-, Ferri- ve Antiferroelektrik kiral smektik C fazları yapısı [16].

1989 yılında keşfedilen antiferroelektrik faz, ekran cihazları içinde kendine geniş uygulama alanı bulduğundan hakkında oldukça geniş araştırmalar yapılmıştır. Antiferroelektrik materyale uygulanan bir elektriksel alanla ters verilen bir akımla değiştirilebilen ferroelektriksel bir etki yapmaktadır.

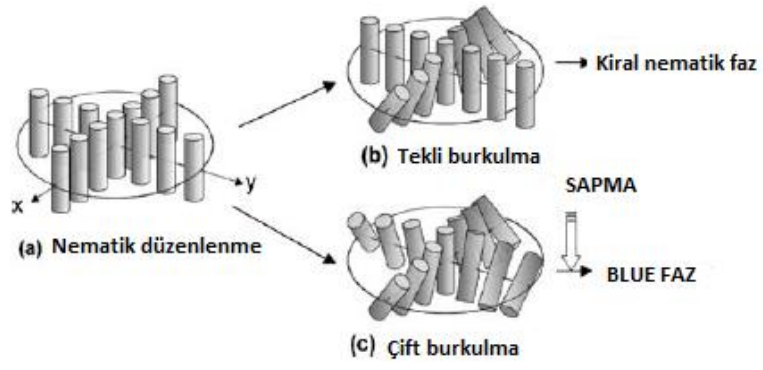
Antiferroelektrik faz gösteren materyaller yapıları açısından daha özeldirler. Yapıları hangi eğim düzenlenmesinin görüleceğini belirlemektedir. Değişen eğim yönlerini belirleyerek moleküllerin düzenlenmesini sağlamak için materyaller dallanmış yapı gösteren terminal zincirlere sahip olmalıdır. Molekülde genellikle üç adet halkalı yapı ve iki adet ester bağı bulunabilir. Bağlayıcı grupların terminal zincir ile aynı yönde olması tercih edilir. Bu yapıya örnek olarak Şekil 2.45'deki mesogen verilebilir, bu mesogen 121°C'de ferro-, 119°C'de ferrielektrik ve 118°C'de antiferroelektrik kiral smektik C fazı göstermektedir [1].



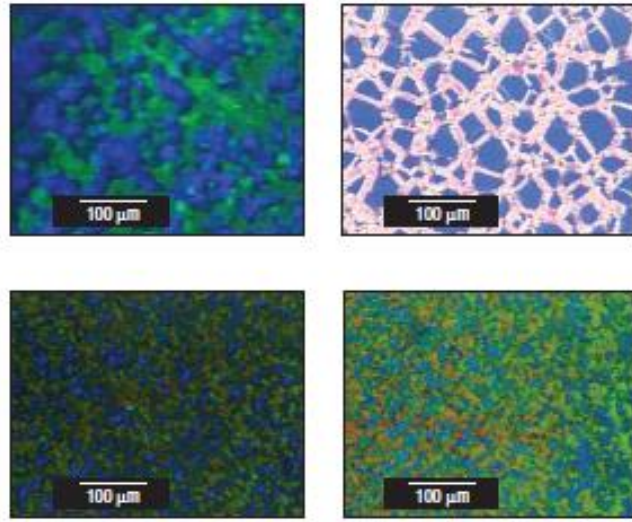
Şekil 2. 45 Ferro-, ferri- ve antiferroelektrik kiral smektik C fazı gösteren mesogen örneği [1].

2.4.1.3 “Frustrated” Kiral Fazları

Bazı durumlarda kiral yapının özel simetrisinde ortaya çıkacak bozulmalardan dolayı molekülde farklı yapılar ve davranışlar gözlenebilir. Moleküller biraraya toplanarak düzenlenmek isterken, simetride bozukluk buna izin vermemektedir. Bu durum kiral mesogenler de “**frustrated**” denilen bozulmuş kiral mesofazların görülmesine neden olur. En yaygın olanları ise **blue fazlardır (BP1, BP2 ve BP3)**. Bu fazlar çok yüksek kiraliteye sahip mesogenlerde, kiral nematik faz sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda çok dar faz sıcaklık aralıklarında, materyal isotropik faza geçmeden birkaç derece önce görülmektedirler. Daha önce de anlatıldığı gibi, kiral nematik faz heliksel burkulmuş bir yapıya sahiptir; blue fazda ise çift burkulma söz konusudur. İki heliksin eksenleri birbirine dik şekilde konumlanmıştır ve bunun sonucu olarak da bu dik yapı düzlemde sürekli değiştiğinden sonuç olarak kübik bir yapı oluşmaktadır (bkz. Şekil 2.46) [1]. Şekil 2.47’de Blue faza ait karakteristik tekstürler görülmektedir.

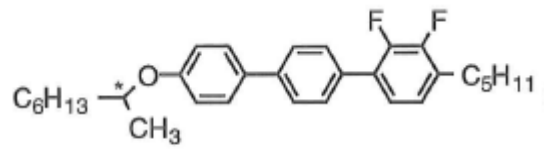


Şekil 2. 46 Blue fazdaki sapma, oluşumu ve yapısı [45].



Şekil 2. 47 Blue faza ait karakteristik tekstür örnekleri [46].

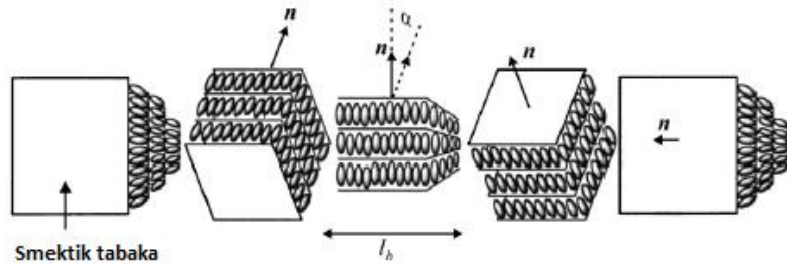
Blue faz gösteren mesogenlere örnek olarak Şekil 2.48'deki bileşik verilebilir.



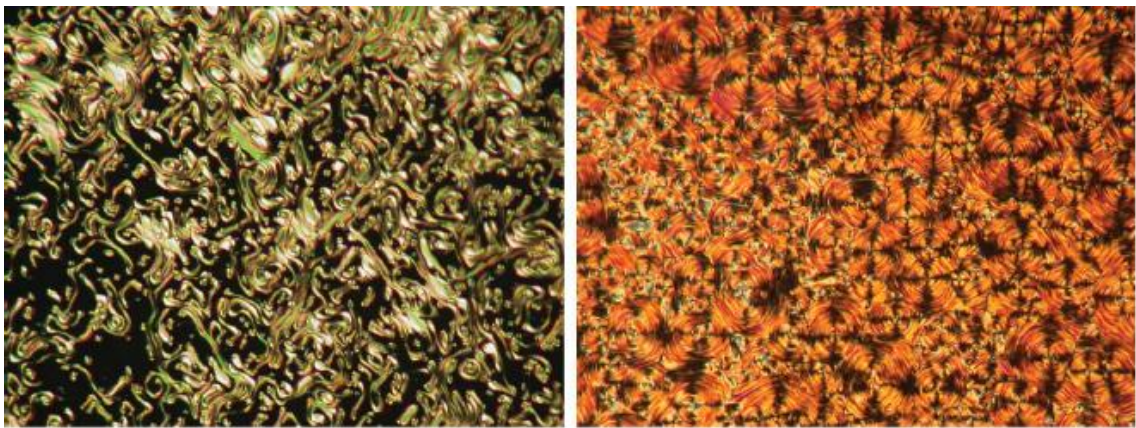
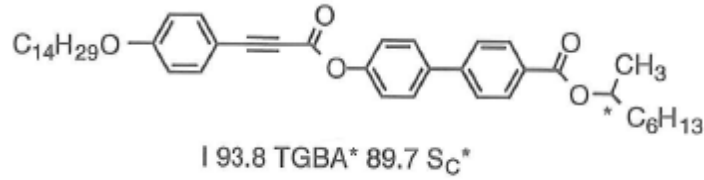
K 38.5 Sc* 51.5 N* 59.5 BPII 61.5 Iso

Şekil 2. 48 Blue faz gösteren mesogen örneği [1].

Son yıllarda normal smektik fazın üzerindeki bir sıcaklıkta ortaya çıkan kiral mesogenlere özel yeni bir mesofaz keşfeilmiştir. Bu faza, sahip olduğu farklı özelliklerden dolayı **TGBA* (twist-grain boundary phase)** denilmiştir. TGBA* fazının yapısı heliksel olmayan smektik A fazına benzemektedir; fakat güçlü kiraliteden dolayı heliksel bir yapının oluşumu zorlaşmakta ve TGBA* fazi oluşmaktadır. TGBA* fazi, smektik A fazi tabakalarından oluşmaktadır [1]. Şekil 2.49’da TGBA* yapısını gösteren bir model görölmektedir. Şekil 2.50’de ise TGBA* mesofazına sahip bileşiğin molekül yapısı ve TGBA* mesofazı tekstür fotoğrafları verilmiştir.



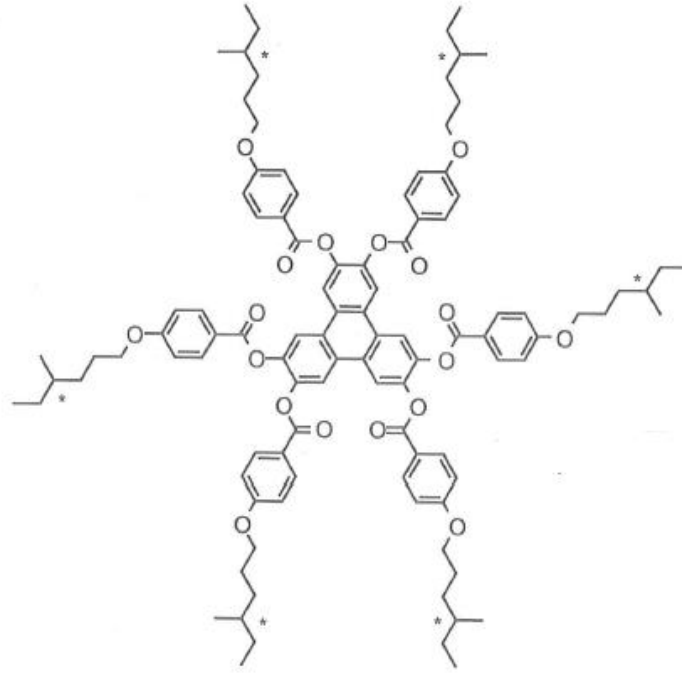
Şekil 2. 49 TGBA* fazi yapısı [47].



Şekil 2. 50 TGBA* mesofazına sahip bileşiğin molekül yapısı [1] ve TGBA* mesofazı tekstür fotoğrafı [48].

2.4.1.4 Kiral Diskotik Sıvı Kristal Fazları

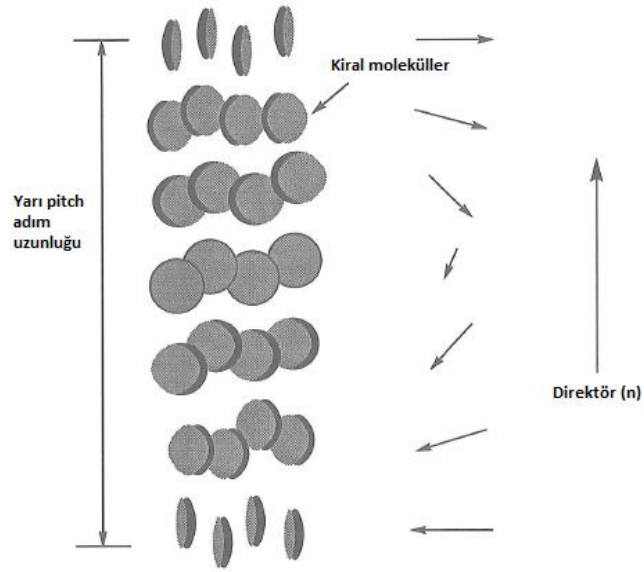
Diskotik sistemler diskotik çekirdeğin bir ya da daha fazla periferik ünitesine kiral kısımlar takılarak kiral yapılabilmektedir [1]. Şekil 2.51’de kiral diskotik sıvı kristallere örnek bir molekül yapısı ve faz geçişleri verilmiştir.



K 192.5 ND* 246.5 Iso

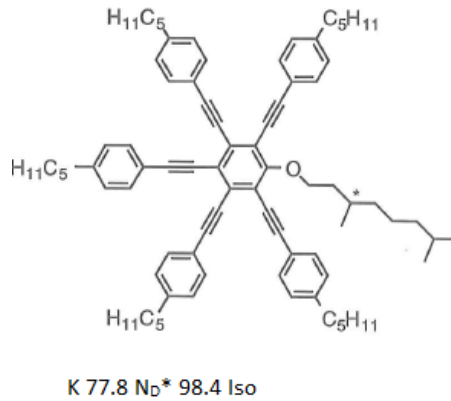
Şekil 2. 51 Kiral diskotik sıvı kristal faz gösteren molekül yapısı ve geçiş sıcaklıkları [1].

Kiral diskotik nematik mesofaz gösteren bileşiklere örnekler literatürde daha az rastlanmaktadır, bunun sebebi diskotik mesogenler üzerinde nispeten daha az çalışma yapılmış olması ve kiral ünitelerin oldukça yüksek maliyete sahip olmasıdır. Kiral diskotik nematik faz (N_D^*) kalamitik kiral nematik fazın bir analogudur; fakat burada moleküler direktör faz boyunca kademeli olarak dönerek heliksel bir yapı oluşturmaktadır (bkz. Şekil 2.52) [1].



Şekil 2. 52 Kiral diskotik nematik faz yapısı [1].

Şekil 2.53'te görülen diskotik mesogende, dallanmış zincirlerin kiral merkez üzerindeki bozucu etkisinin sonucu olarak, moleküllerin kolonlar halinde düzenlenememesinden dolayı kiral nematik diskotik faz (N_D^*) oluşmuştur. Aromatik çekirdeğin düzleminin oldukça büyük olması, yüksek bir berraklaşma noktası sağlarken, sıvı kristal olma yatkınlığı tamamen kiral merkezlere bağlıdır. Üstelik kiral diskotik nematik fazın görülebilmesi için, merkezi çekirdek ünitesi etrafındaki bütün periferik zincirlerin de kiral yapıda olmasına gerek yoktur. Şekil 2.53'teki mesogen yine buna güzel bir örnektir [1].



Şekil 2. 53 Kiral diskotik nematik faz gösteren mesogen örneği [1].

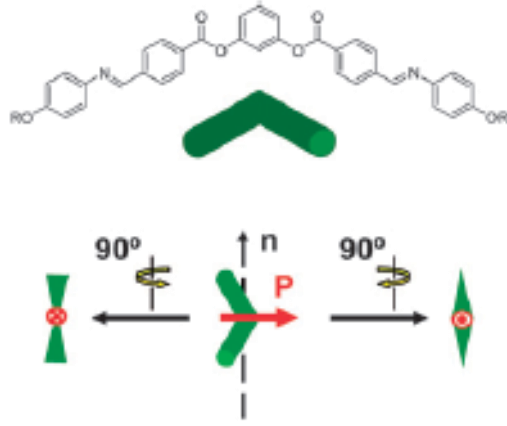
BÖLÜM 3

BENT-CORE MESOGENLER

Kalamitik ya da diskotik sıvı kristaller sahip oldukları farklı molekül yapıları sayesinde bizi çeşitli moleküler düzenlenmeleri düşünmeye itmekte ve bu da onları endüstriyel uygulamalarda oldukça önemli bir pozisyona getirmektedir. Bu mesogenler sıvı kristal dünyasında, hala keşfedilmemiş moleküler düzenlenmeleri mümkün olsa da vazgeçilmez bir yer edinmişlerdir.

1990'lı yılların ortalarına doğru ise yepyeni bir mesogenik materyal türü sıvı kristal dünyasına yeni bir soluk getirmiş ve yepyeni uygulamaların kapısını aralamıştır. Bu mesogenler **bent-core sıvı kristaller**dir. Bugün bu tür materyaller hem mesogenik materyaller içinde hem de suprmoleküler kimyada kendine ait bir araştırma alanı oluşturmuştur.

Bent-core mesogenler için ilk hatırı sayılır keşiflerin Niori ve ekibi tarafından yapıldığı söylenebilir ve bu çalışmalardan alınan sonuçlarla bent-core materyaller üzerinde daha ileri görüşler elde edilmiştir [49]. Sıvı kristallerin bu yeni sınıfının en dikkat çekici özelliği, polariteleri ve kiraliteleridir. Bu mesogenler kiral olmamalarına rağmen kiral mesogenlerin sergilediği davranışları ve mesofazları gösterebilmektedir [24]. Bent-core mesogenler, smektik mesofazlarda bent ya da bükülmüş moleküller bükülme yönüne doğru yığılıp düzenlenirler. Böylece smektik katmanlarda makroskopik bir polarizasyon oluşur ki; bu da ferro- ve antiferroelektrik özelliklerin ortaya çıkmasını tetiklemektedir. Katmanlı ve simetrik smektik fazlarda ise, akiral yapıya rağmen kiral katmanlı yapılar oluşmaktadır [50].

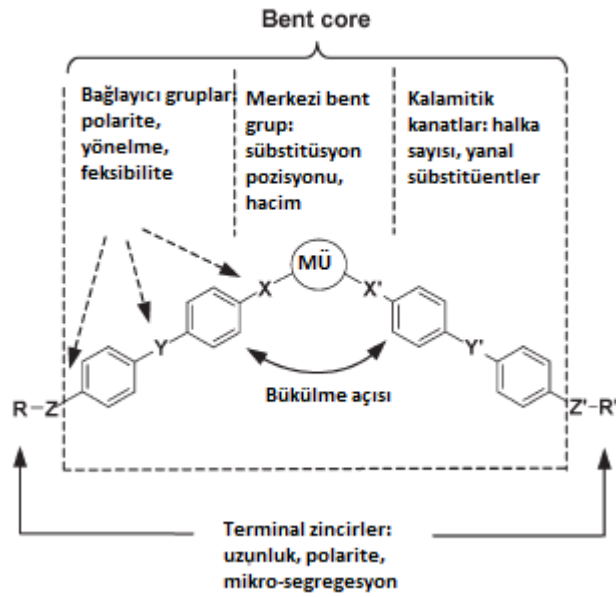


Şekil 3. 1 Niori ve ekibi tarafından keşfedilen ilk bent-core ailesi ve genel bent-core molekül yapısı [49].

Bent-core mesogenler bükülmüş molekül yapılarından dolayı, serbest dönmelerini engelleyen bir şekilde düzenlenir ve yığılırlar. Bunun sonucu olarak ortaya çıkan yeni mesofazlar ya kolumnar şekilde ya da lamelar şekilde düzenlenirler. Bu fazlarda ise moleküller ya eğimli ya da eğimsiz şekilde bulunurlar, bu düzenlenme sonucunda katmanlar ya da kolonlar arasında güçlü polarite farkları oluşur ve moleküllere dışardan uyarı ya da akım uygulandığında bu kiralite supramoleküler boyuta geçebilmektedir [49].

Kalamitik ve diskotik mesogenlerden biraz farklı olarak bent-core mesogenlerde mesofaz davranışları moleküler yapıya oldukça bağlıdır. Genellikle bent-core mesogenlerde mesofaz davranışı moleküllerdeki halkalı yapıların sayısı ve şekline, bağlayıcı grupların yapısı, pozisyonu ve yönüne, yanıl sübstitüentlerin varlığına veya yokluğuna ve son olarak da terminal zincirlerin uzunluğuna bağlıdır [50].

3.1 Bent-Core Mesogenlerde Yapı-Mesogenite İlişkisi



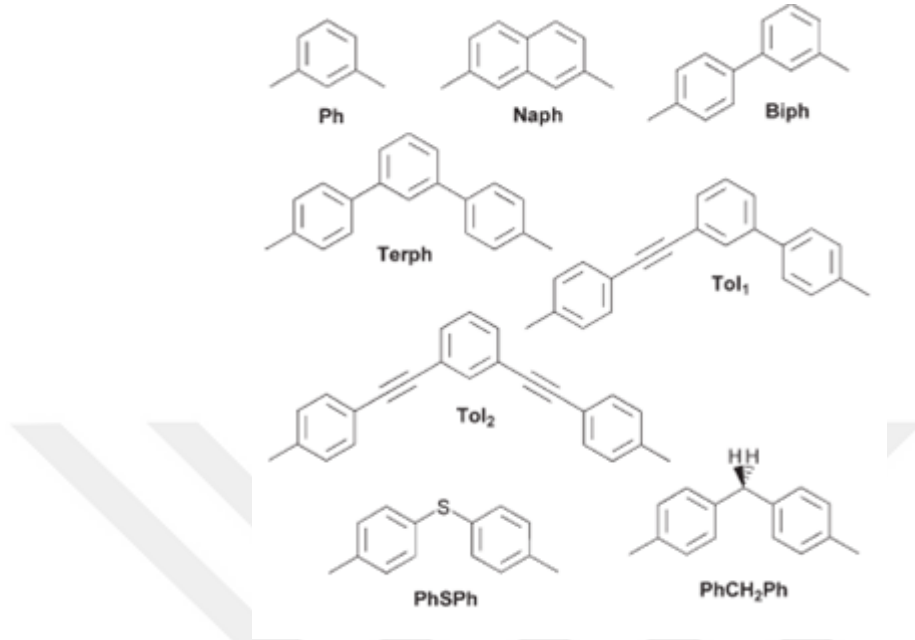
Şekil 3. 2 Bent-core mesogenlerin genel molekül yapısı [51].

Bent-core mesogenlerin genel molekül yapısı Şekil 2.55'teki gibidir. Bent-core sıvı kristallerde mesofazlarda görölün polarite ve kiralite neredeyse tamamıyla molekül yapıya ve intermoleküler etkileşimlere bağılıdır. Bent-core mesogenlerde temel üç yapı bulunmaktadır: Tipik olarak sert halka yapısında olan, 1,3-disübstitüe benzen halkası, 2,6-disübstitüe piridin halkası, 2,7-disübstitüe naftalen ünitesi ya da 1,3'-disübstitüe bifenil ünitesi olarak karşımıza çıkan merkezi ünite (MÜ), genellikle kalamitik sıvı kristal yapısında olan kanatlar ve bunları merkezi üniteye bağılayan bağılayıcı gruplar (X, X'). Bu bent-core mesogenlerde bükölme açısı genellikle 120°'dir. Bağılayıcı gruplar moleküle fleksibilite katarken, bu bağılayıcı gruplar çoğunukla ester, imin, çiftte veya üçlü bağılar ya da eter grupları olabilir [51].

3.1.1 Merkezi Çekirdek Yapısı

Bent-core'un uzunluğu ve bükölme açısı oluşacak polar düzenli mesofazları belirleyen en önemli faktörlerdir. Polar düzen elde etmek için bulunması gereken halka sayısı genellikle iki kalamitik kanada ait dört halka ve bir adet merkezi çekirdekle beraber beş halkadır. Hokey çubuğu bent-core mesogen elde etmek içinse üç adet fenil halkası yan

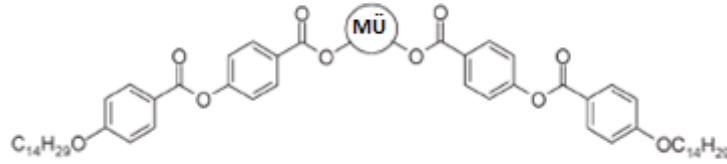
yana bulunmak durumundadır [52]. Genellikle merkezi çekirdek ünitesi olarak benzen ya da heteroaromatik (piridin) halkalar kullanılmaktadır. Bent-core mesogenlerde sert merkezi çekirdek ünite olarak kullanılan halkalı sistemler Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3. 3 Bent-core mesogenlerde kullanılan merkezi ünite çeşitleri [49].

Çizelge 3.1'de de görüldüğü gibi en yüksek termal stabiliteye sahip mesofazlar üç adet aromatik halkadan ve 2,7-disüstitüe naftalen türevlerinden oluşan merkezi ünite içeren bent-core mesogenlerde (MÜ: Terph, Tol1, Tol2, Naph) görülmekteyken, daha geniş mesofaz sıcaklık aralıkları ise daha az simetrik bifenil türevlerinden oluşan merkezi ünite içeren bent-core mesogenlerde (MÜ: Biph) görülmektedir [51].

Çizelge 3. 1 Bent-core moleküllerde farklı merkezi çekirdekler ve faz geçiş sıcaklıkları. Bu sıcaklıklar DSC’de yapılan analizlerde soğutma esnasında elde edilmiştir [51].

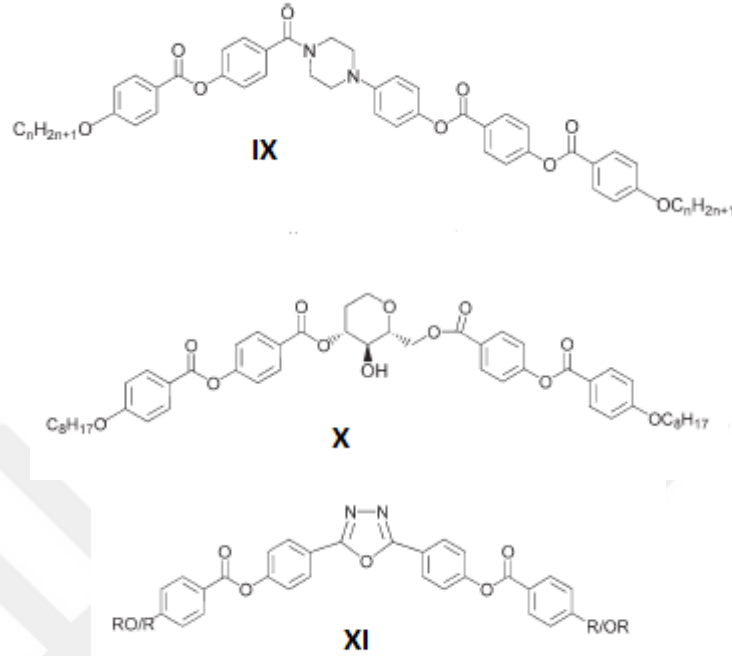


BİLEŞİK	MERKEZİ ÜNİTE	FAZ GEÇİŞLERİ/°C
I	Ph	K 105 SmCP _A 119 I
II	Naph	K 122 SmCP _A 173 I
III	Biph	K 85 SmCP _A 162 I
IV	Terph	K 158 SmCP _A 202 I
V	Tol ₁	K 137 Col _r 208 I
VI	Tol ₂	K 136 Col _r 204 I
VII	PhSPH	K 150 Col _r 156 I
VIII	PhCH ₂ Ph	K 110 SmCP _A 162 I

Genel olarak bakıldığında, sert merkezi ünitenin boyutu arttığında ki bu sıralama fenil<bifenil<naftalen<m-terfenil<Tol₁<Tol₂ şeklindedir; geçiş sıcaklıklarını arttırır ve kolumnar fazların stabilizasyonuna neden olur. Böyle bileşikler için terminal zincirler uzatılırsa, kolumnar fazların kaybolup polar smektik fazların oluşmasını sağlamaktadır [49].

Aromatik olmayan (alisiklik ya da heteroalisiklik) merkezi ünite; piperazin (Bileşik IX), tetrahidropiran (Bileşik X), 1,3,4-okzadiazol türevleri (Bileşik XI); içeren bileşikler

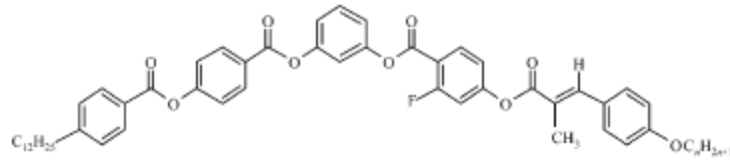
sınırdaki oldukça geniş bükülme açılarından dolayı bent-core ile kalamitik mesogenler arasında gidip gelmektedir [4], [53], [54].



Şekil 3. 4 Aromatik olmayan merkezi ünite içeren bent-core mesogenler [4], [53], [54].

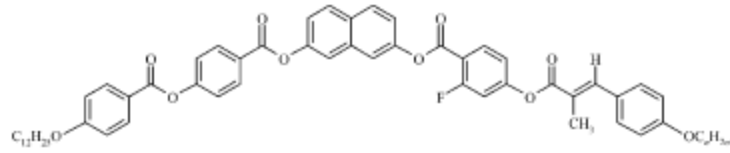
2004 yılında yapılan bir çalışmada Murthy ve Sadashiva tarafından, merkezi ünite olarak 1,3-fenilen ve 2,7-naftalen kullanılmış ve bunların polimorfizme ve geçiş sıcaklıkları stabilitesine olan etkileri incelenmiştir. Bu karşılaştırma sonucunda polimorfizme neden olma konusunda 2,7-naftalen merkezi ünitesinin 1,3-fenilene göre daha iyi olduğu görülmüştür. Üstelik 2,7-naftalen sadece enansiyotropik olmayan ve geniş sıcaklık aralıklarında stabil olan mesofazlar oluşturmuştur. 1,3-fenilen sisteminde terminal zincir olarak kullanılan n-alkil zincirleri B2 fazı gösteren düşük erime noktalı bileşikler oluşturmuştur. Çok nadir görülen, nematik fazdan iki boyutlu rectangular columnar B1 fazına geçişi ise 2,7-naftalen sistemi sağlamıştır (bkz. Çizelge 3.2 ve 3.3) [55].

Çizelge 3. 2 1,3-fenilen sistemine ait faz ve faz geçiş sıcaklıkları [55].



<i>BİLEŞİK</i>	<i>n</i>	<i>FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI</i>
XII	8	K 80.5 B2 80 B1 ? I

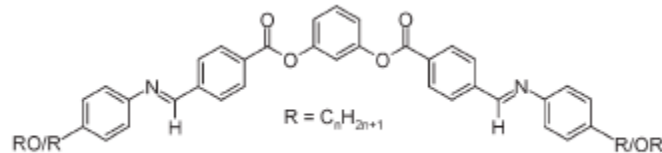
Çizelge 3. 3 2,7-naftalen sistemine ait faz ve faz geçiş sıcaklıkları [55].



<i>BİLEŞİK</i>	<i>n</i>	<i>FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI</i>
XIII	8	K 101.0 B1 135.0 N 143.5 I

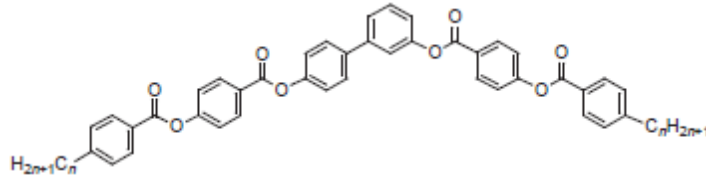
3.1.2 Bağlayıcı Grupların Mesogeniteye Etkisi

Kalamitik sıvı kristal olan kanatlardaki bağlayıcı gruplar Y, Y' (bkz. Şekil 3.2) genellikle Schiff bazı üniteleri olan azometin bağlarıdır; fakat son yıllarda bunların yerine ilk defa bifenil türevlerinde kullanılan ester bağları da kullanılmaya başlamıştır (bkz. Çizelge 3.4). Bunların kullanımının artmasının sebebi ise, kimyasal stabiliteyi imin bağlarından daha çok arttırmasıdır [51].



Şekil 3. 5 Azometin bağlayıcı grubu içeren bent-core mesogen örneği [51].

Çizelge 3. 4 Bağlayıcı grup olarak ilk defa ester bağı kullanılan bifenil türevi bent-core mesogen faz geçiş sıcaklıkları [56].

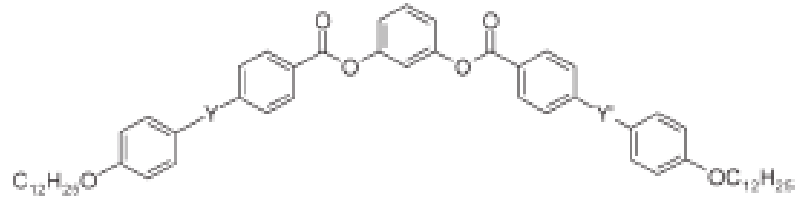


<i>BİLEŞİK</i>	<i>n</i>	<i>FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI</i>
XIV	8	K 85 S _G 86 B2 152 B1 152 I

1998 yılında yapılan bu çalışmayla ilk kez bağlayıcı grup olarak azometin grup içermeyen ve buna rağmen düşük erime sıcaklıklı, geniş sıcaklık aralıklarında ferroelektriksel olarak çevrilebilen sıvı kristal mesofazları bulunmuş olmuştur.

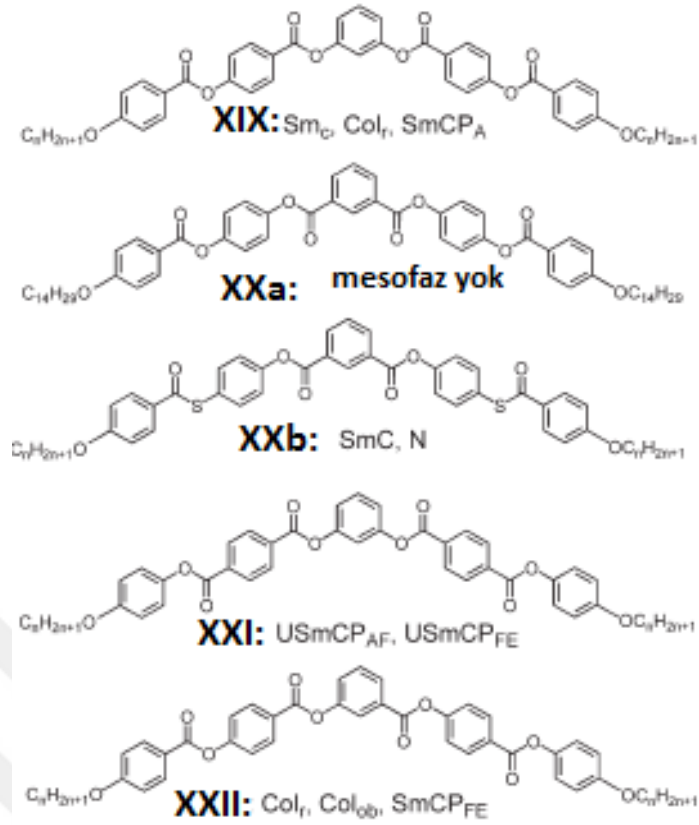
Çok daha yakın zamanlarda ise, Schiff bazı ünitesi yerine C=C çifte bağı (stilbenler) ve C≡C üçlü bağı (tolanlar) kullanılmaktadır. Sıklıkla, Schiff bazı türevleri ester bileşilerinden çok daha geniş polimorfik mesofazlar gösterirler. Ek olarak yanıl sübstitüent içermeyen stilben türevleri çom yüksek faz geçiş sıcaklıkları sergiler ve bu yüzden de mesoazları incelemek oldukça güçleşir. Bu dezavantaj, moleküler yapıya yanıl sübstitüentler eklenerek erime sıcaklıklarının düşürülmesiyle aşılabilmektedir. Tüm bunlara bakılarak söylenebilir ki; tamamen rijit yapıda bir sıvı kristal mesogen gerek mesofaz araştırmalarının yapılabilmesi gerekse endüstrideki uygulamaları açısından çok da pratik değildir. Bunun için moleküle mutlaka hareketlilik kazandıracak ester, eter, imin gibi bağlarla yan kanatlar merkezi üniteye bağlanmalıdır [51]. Çizelge 3.5'te Schiff bazı türevlerinin ester, tiyoester ve stilben türevleriyle faz geçiş sıcaklıkları açısından karşılaştırması görülmektedir.

Çizelge 3. 5 Bağlayıcı grup farkının faz geçiş sıcaklıkları ve mesofazlar üzerindeki etkisi,
*: belirlenememiş mesofaz [51].



<i>BİLEŞİK</i>	<i>BAĞLAYICI GRUP (Y, Y')</i>	<i>FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI</i>
XV	N=CH, CH=N	K ? B4 139 B3 152 SmCP _A 174 I
XVI	COO, OOC	K 106 SmCP _A 117 I
XVII	COS, SOC	K 109 SmCP _A 114 I
XVIII	CH=CH, CH=CH	K 183 LC 200 dec.*

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, Bileşik **XXa** ve **XXb**'de ester bağının (X,X'; bkz Şekil 3.2) yönü değişmiş, bu da XXb'de görülen mesofazın tamamen kaybolmasına sebep olmuştur; yan bileşik sıvı kristal özellikten çıkmıştır. Ayrıca XXb bileşiğinde bulunan tiyoester bağı ile materyal sadece apolar SmC ve nematik fazı göstermiştir. Fakat pozisyon Y,Y' de bulunan ester bağlarının (bkz. Şekil 3.2) yönünün değişmesiyle çok daha farklı bir şey olmuştur. Ferro- ve antiferroelektrik polar smektik fazların "undule" denilen bir şekilde değişmiştir. Bileşik XXIII'de olduğu gibi, bütün COO grupları aynı yöne doğru yönlenirse, farklı kolumnar fazlar ve ferroelektrik çevrilen polar smektik fazlar ortaya çıkmaktadır [51].

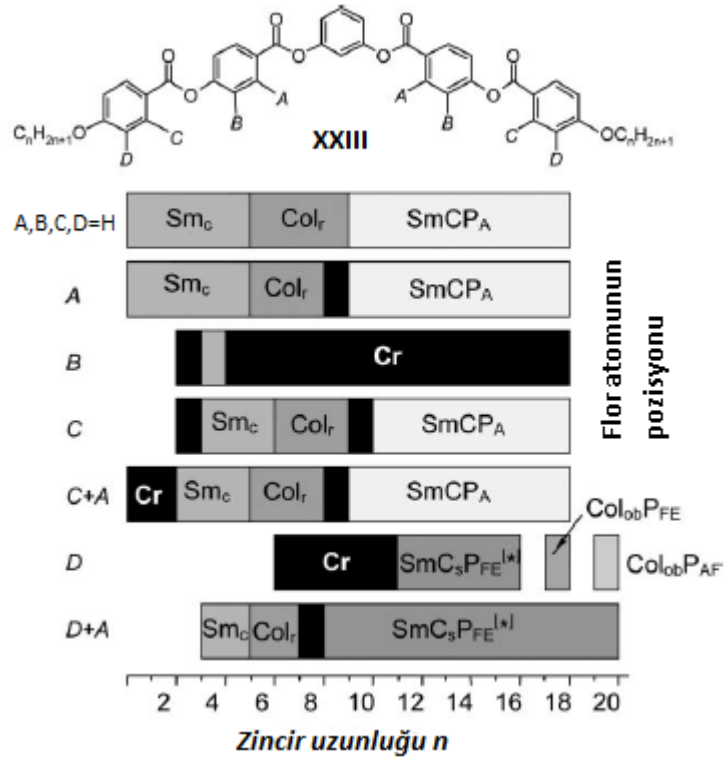


Şekil 3. 6 Bağlayıcı grup yönlerinin değişmesiyle ortaya çıkan mesofazlar arasındaki farklar [51], [57], [58], [59].

3.1.3 Yanal Sübstitüentlerin Mesogeniteye Etkisi

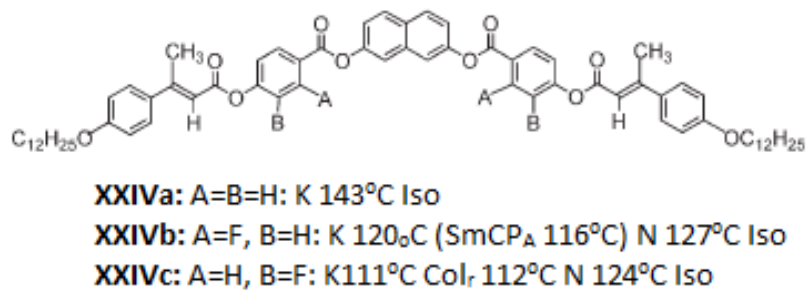
- **Flor'un bent-core mesogenitesi üzerindeki etkisi**

Bent-core mesogenlerde en sık kullanılan yanar sübstitüent flor atomudur ve flor atomunun bent-core mesogenitesi üzerinde önemli etkileri vardır. Örneğin; flor, hidrojenen daha büyük bir molekül hacmine ve sahip olduğu yüksek elektronegativiteden ötürü lokal dipol momentler göz önüne alındığında moleküller arası sterik etkileşimler üzerinde oldukça önemli etkilere sahiptir. Aromatik halkalardaki elektron yoğunluğunu, dolayısıyla π - π yük yığılmasını ve aromatik halkalar arasındaki π ...H-C elektrostatik etkileşimleri ve molekülün polaritesini değiştirmektedir [49]. Fakat; florun mesogenite üzerinde sahip olduğu en önemli faktör, varlığında veya yokluğunda mesofazların destabilize olabilmesi ya da yok olmasıdır (bkz. Şekil 3.7) [60].



Şekil 3. 7 Flor atomunun varlığının mesogenite üzerindeki etkisi [60].

Aynı zamanda mesogenik olmayan moleküllerde de LC mesofazları indükleyebilmektedir [61]. Bu duruma örnek olarak Şekil 3.8'deki bileşik verilebilir.



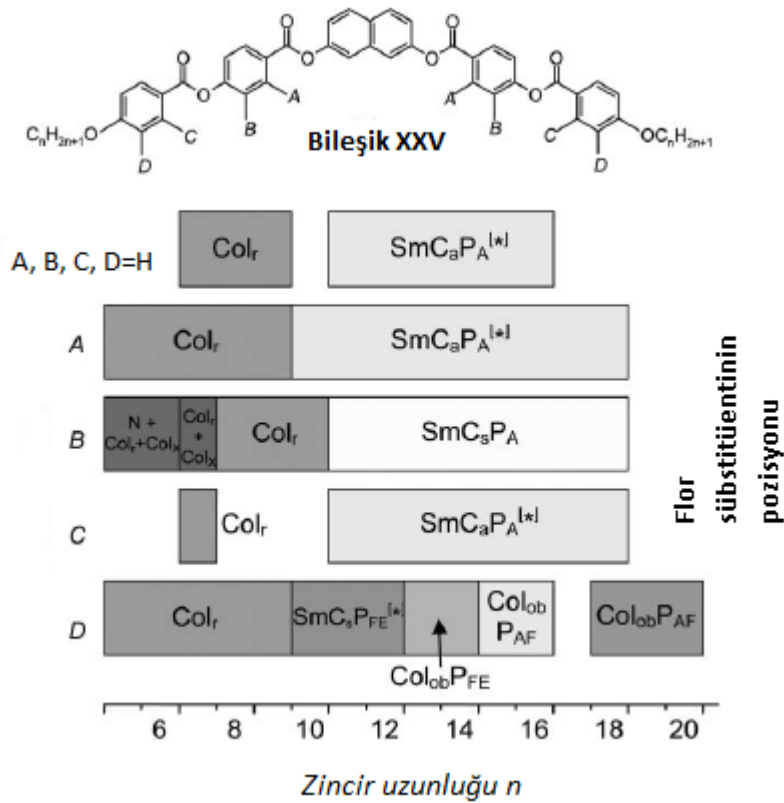
Şekil 3. 8 Mesogenik olmayan moleküllerde flor etkisiyle mesofaz oluşumunun gözlenmesi [61].

Flor dışındaki diğer süstitüentlerin bent-core mesogenitesi üzerindeki etkileri flor atomuna göre daha az çalışmaya konu olmuştur. Cl atomunun etkisi neredeyse F atomu ile aynıdır. Bent-core mesogenitesi üzerinde etkisi olan diğer önemli

sübstitüentlere ise, Br, I, NO₂ ve CN fonksiyonel grupları sayılabilir. Bu gruplar genellikle azometin ünitesi içeren bent-core mesogenlerde geniş bir çalışma alanı bulmuştur [51]. Bu konuyla ilgili çeşitli çalışmalar Bölüm 3.2 ve Bölüm 3.3'te farklı örneklerle sunulacaktır.

3.1.4 Terminal Zincirlerin Mesogeniteye Etkisi

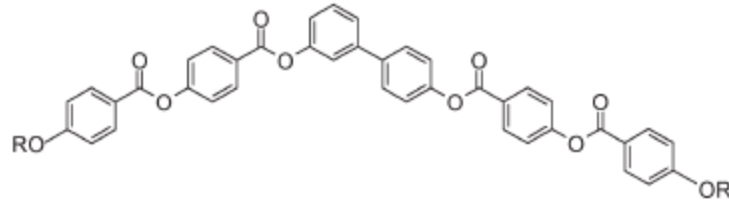
Bent-core terminal pozisyonlarında bulunan hidrokarbon zincirlerinin uzunluklarının da mesogenin sergileyeceği mesofaz çeşitliliğine oldukça ciddi etkileri vardır. Özellikle Sm_C-Col_r-SmC_{PA} faz sıralaması zincir uzunluğu arttıkça, sıklıkla görülmeye başlamaktadır. Terminal zincir uzunluğunun mesogeniteye etkisi Şekil 3.9'daki **Bileşik XXV**'in homolog serilerinde görülebilmektedir. Burada görülmektedir ki; terminal zincir uzunluğu arttıkça sergilenen mesofaz çeşitliliği yani polimorfizm de artmaktadır [62], [63].



Şekil 3. 9 Terminal zincir uzunluğunun mesogeniteye etkisi [62], [63].

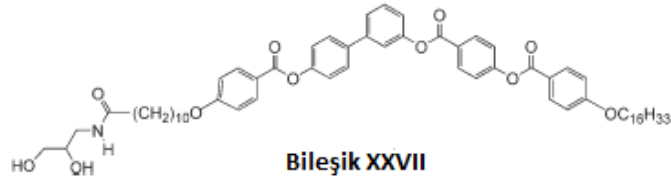
Terminal zincirlerde bulunan ve zincirlerin hareketliliğini arttıran *cis*-bağları, her ne kadar berraklaşma noktalarını düşürmese de, erime noktalarını dikkat çekici şekilde düşürmektedir. Bu da, bent-core mesogenlerde daha camsı polar smektik fazların görüşmesine neden olmaktadır (bkz. Çizelge 3.6) [51].

Çizelge 3. 6 Terminal zincirlerin düz ve *cis*- pozisyonda olmasının mesogeniteye etkisi [51].



<i>BİLEŞİK</i>	<i>TERMİNAL ZİNCİR (R)</i>	<i>FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI</i>
XXVIa	-C ₁₀ H ₂₁	K 119 Col _r 166 Iso
XXVIb	-C ₁₂ H ₂₅	K 106 Sm _C PA 159 Iso
XXVIc	-(CH ₂) ₉ CH=CH ₂	K 99 Col _r 146 Iso
XXVId	-(CH ₂) ₁₀ CH=CHCH ₃ (<i>cis</i>)	K ? 28 Sm _C PA 125 Iso
XXVle	-(CH ₂) ₈ -CH=CHC ₈ H ₁₇ (<i>cis</i>)	K ? 28 Sm _C PA 122 Iso
XXVIf	-(CH ₂) ₁₁ OOCCH=CH ₂	K ? 50 Sm _C PA 102 Iso
XXVIg	-(CH ₂) ₁₁ OOCC(CH ₃)=CH ₂	K ? 50 Sm _C PA 107 Iso
XXVIh	-(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₃	K 87 USm _C PA 142 Col _{ob} PA 155 Iso

Düz ya da *cis*-pozisyona sahip terminal zincirlerin aksine dallanmış yapıda terminal zincirler de bent-core mesogenlerde mesogeniteye önemli katkılarda bulunmaktadır. Şekil 3.10'da görülen **Bileşik XVII**'in bir kanadı düz zincirken, diğer kanadı dallanmış zincir içermektedir. Bunun sonucunda ise, mesogende erime noktası düz zincirli olan mesogenlere göre yükselirken, aynı zamanda mesogenin soğutma esnasında mesofaz sergilemesine neden olmuştur [51].

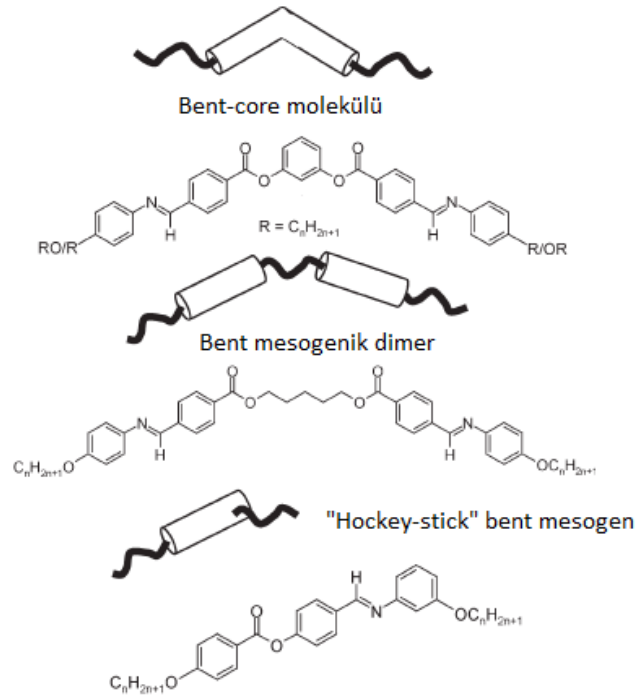


K 156°C (SmX3 155°C) Iso

Şekil 3. 10 Terminal zincirde dallanmanın mesogeniteye etkisi [51].

3.2 Azometin Ünitesi İçeren Bent-Core Mesogenler

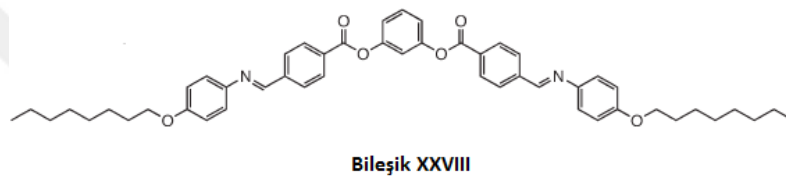
Azometin üniteleri ya da diğer adıyla Schiff bazları, sıvı kristal materyalleri olarak oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir ve bu konuda geniş literatür ve deneysel çalışmalar bulunmaktadır. Polimer zincirlerine temel oluşturmaları sebebiyle özellikle azometin ünitesi içeren oligomer bileşikler büyük dikkat çekmektedirler. Azometin ünitesi içeren sıvı kristallerin mesogenik özellikleri genelde içerdikleri azometin ünitesi ($\text{HC}=\text{N}$) sayısına göre değerlendirilebilir; yapısında tek bir azometin ünitesi içeren Schiff bazları ve simetrik ya da asimetrik özellikte iki adet azometin ünitesi içeren mesogenler [64].



Şekil 3. 11 Azometin ünitesi içeren farklı yapıdaki bent-core mesogenler [51].

Azometin ünitesi içeren bent-core mesogenler ünite sayısından ve simetriklikten farklı olarak molekül geometrileri açısından da gruplandırılabilir (bkz. Şekil 3.11). Her iki kanadında da (simetrik ya da asimetrik) azometin ünitesi içeren geleneksel bent-core geometrisi, sert merkezi çekirdek yerine genellikle “spacer” görevi gören alkil zinciri içeren bent mesogenik dimer ve kanatlarından sadece birinde azometin grubu, diğerinde ise düz alkil zinciri içeren “Hockey-stick” modeli bent mesogen bunlardır [65], [66], [52].

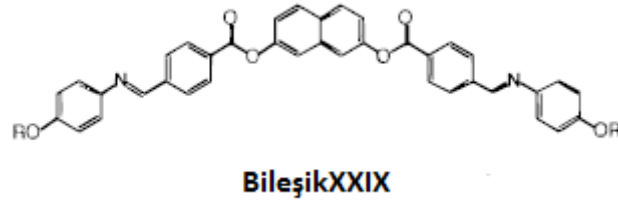
2005 yılında Takanishi ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, kanatlarında sekiz karbonlu alkil terminal zincirli, azometin ünitesi içeren rezorsinol merkezi üniteli bir bent-core (bkz. Şekil 3.12) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bent-core mesogenin polarizasyon mikroskobu altında B4 fazi gösterdiği gözlemlenmiştir [34].



Şekil 3. 12 Takanishi ve ekibi tarafından sentezlenen bent-core mesogen [34].

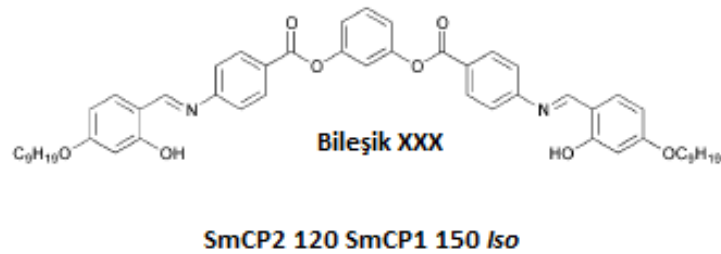
Thisayukta ve arkadaşları 2000 yılında yaptıkları bir çalışmada, merkezi çekirdek ünitesi olarak 2,7-dihidroksinaftalen ünitesi içermektedir. Sentezlenen bu yeni bent-core mesogen yanal kanatlarında azometin ünitesi içermekte ve hareketli terminal zincir olarak farklı karbon sayılarında alkil zincirleri içermektedir (bkz. Çizelge 3.7). Bu çalışmayla değişen alkil zincirlerinin mesomorfik özellikler üzerindeki etkisi gözlemlenmek istenmiştir [65]. Çizelge 3.7’de de görüldüğü gibi, terminal alkil zincirin uzunluğu arttıkça, polarizasyon mikroskobunda yeni smektik fazlar gözlenmeye başlamakta ve faz geçiş sıcaklıkları da değişmektedir.

Çizelge 3. 7 Azometin ünitesi içeren farklı zincir uzunluğuna sahip bent-core mesogenler [67].



<i>BİLEŞİK</i>	<i>ALKİL ZİNCİR UZUNLUĞU</i>	<i>FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI</i>
XXIXa	-OC ₆ H ₁₃	K 219 Sm1 _f 232 <i>Iso</i>
XXIXb	-OC ₈ H ₁₇	Sm3+ K 222 Sm1 237 <i>Iso</i>
XXIXc	-OC ₁₀ H ₂₁	Sm3 197 Sm2 209 Sm1 234 <i>Iso</i>
XXIXd	-OC ₁₂ H ₂₅	Sm3 187 Sm2 207 Sm1 229 <i>Iso</i>

Bent-core mesogenler içinde Schiff bazlarının hidrolitik instabilitesi, molekül içi hidrojen bağlanmasının sağladığı stabilizasyon katkısıyla çözümlenebilmektedir. Şekil 3.13'te görülen ve Walba ve ekibi tarafından 2001 yılında sentezlenen **Bileşik XXX**'da buna bir örnek olarak verilebilir. Burada sentezlenen materyal akiral olmasına rağmen, iki kiral ve elektrooptikçe aktif olan smektik faz sergilemiştir. Sergilenen smektik fazın, geçiş sıcaklıkları geniş bir sıcaklık aralığında görülmektedir. Bu önemli özelliklerin, molekül içi hidrojen köprü bağları sayesinde (salisilaldimin yapısı) ortaya çıktığı düşünülmektedir [68].



Şekil 3. 13 Salisilaldimin ünitesi içeren bent-core mesogenin faz geçiş sıcaklıkları [68].

Azometin ünitesi içeren bent-core mesogenlerin ne olduğu kadar, bunlara hangi sübstituentlerin de bağlı olduğu da mesomorfik özellikler üzerinde öneme sahiptir. Ayrıca yanal kanatlardaki çekirdek yapılarına bağlanan sübstituentler de en az merkezi çekirdeğe bağlanan sübstituentler kadar önemli sonuçlar ortaya çıkarmaktadır. Bununla ilgili olarak aşağıdaki iki molekülün karşılaştırılması verilebilir.

İlk olarak yapısındaki rezorsinol çekirdeğe herhangi bir sübstituent bağlı olmayan **Bileşik XXXI** verilebilir. Bu mesogende yanal çekirdeklere sübstituent olarak hidrojen, flor, klor ve metil bağlanmıştır. Bu çalışma kapsamında sentezlenen tüm bileşikler Çizelge 3.8’de sunulmuştur. Sentezlenen tüm bileşikler B2 fazı göstermektedir. Mesogene A pozisyonundan flor ve klor bağlandığında, berraklaşma noktası sıcaklıkları düşmüştür. Genellikle, sübstituent A pozisyonundan ziyade B pozisyonuna bağlandığında, mesofaz stabilite düşüşü çok daha fazladır (bkz. **Bileşik XXXIc-d ve XXXIe-f**) [69].

Çizelge 3. 8 Azometin ünitesi içeren bent-core mesogenlerde yanal sübstituentin mesogeniteye etkisi [69].



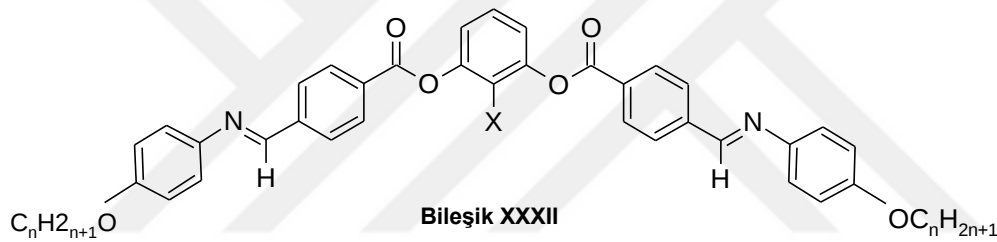
<i>Bileşik</i>	<i>n</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>Faz geçiş sıcaklıkları/°C</i>
XXXIa	8	H	H	B4 139 B3 152 B2 174 Iso
XXXIb	12	H	H	B4 141 B2 17 Iso
XXXIc	8	F	H	K 128 B2 166 Iso
XXXId	12	F	H	K 119 B2 161 Iso
XXXIe	8	H	F	K 128 B2 142 Iso
XXXIf	12	H	F	K 118 B2 144 Iso

Çizelge 3. 8 Azometin ünitesi içeren bent-core mesogenlerde yanıl süstitüentin mesogeniteye etkisi (devamı) [69].

XXXIg	8	Cl	H	K 74 B2 140 Iso
XXXIh	8	H	CH ₃	K 110 (B2 80) Iso
XXXIi	8	H	CF ₃	K 110 (B2 36) Iso

İkinci olarak ise, merkezi çekirdek ünitesine bağlanan farklı süstitüentlerin mesogeniteye etkisi görülebilmektedir. Burada yanıl süstitüent olarak sadece hidrojen kullanılmıştır. Merkezi çekirdeğe bağlanan süstitüentler olarak CH₃, NO₂, Cl ve F kullanılmıştır.

Çizelge 3. 9 Azometin ünitesi içeren bent-core mesogenlerde çekirdekteki süstitüentin mesogeniteye etkisi [70], [37], [71], [69].



Bileşik	n	A	B	X	Faz geçiş sıcaklıkları/°C
XXXIIa	8	H	H	CH ₃	K 161 B5 165 B2 172 Iso
XXXIIb	8	H	H	NO ₂	K 87 Bx 129 B7 177 Iso
XXXIIc	8	H	H	Cl	K 120 B2 133 Iso
XXXIId	8	H	H	F	K 150 B2 180 Iso

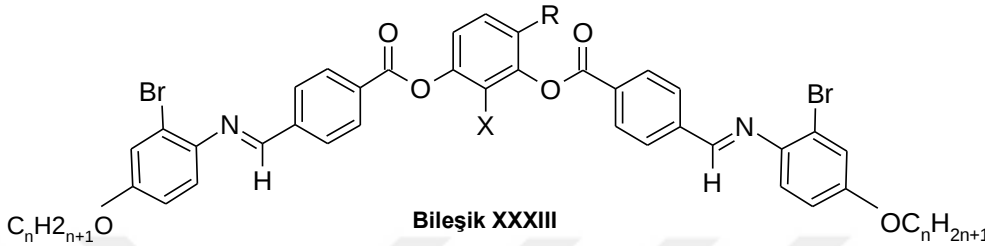
3.3 Siyano Süstitüe Bent-Core Mesogenler

Daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi, bent-core mesogenlerde, merkezi sert çekirdek ünitesine bağlanan süstitüentlerin bent-core mesogenitesi üzerinde önemli etkileri vardır. Tez çalışmasının da temelini oluşturan ve bent-core mesogenitesi

üzerinde önemli etkileri olduğu düşünülen siyano sübstitüenti içeren bent-core mesogenlere örnekler bu bölümde sunulacaktır.

2005 yılında Dunemann ve arkadaşları tarafından sentezlenen azometin ünitesi içeren yeni bent-core mesogenin molekül şekli Çizelge 3.10'da görülmektedir.

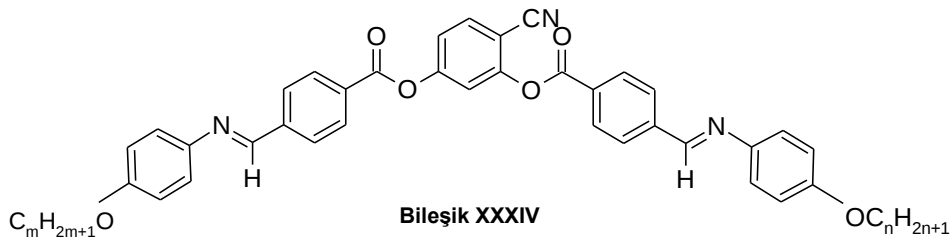
Çizelge 3. 10 Azometin ünitesi içeren bent-core mesogenlerde siyano sübstitüentle diğer sübstitüentlerin mesogeniteye etkisi [72].



Bileşik XXXIII

<i>Bileşik</i>	<i>n</i>	<i>R</i>	<i>X</i>	<i>Faz geçiş sıcaklıkları/°C</i>
XXXIIIa	8	H	H	K 54 SmCP _A 129 Iso
XXXIIIb	8	CH ₃	H	K 85 SmCP _A 78 Iso
XXXIIIc	8	Cl	Cl	K 114 SmCP _A 65 SmC 85 SmA 93 N 102 Iso
XXXIIId	8	CN	H	K 89 SmcP _A 90 SmAP _A 96 SmA 146 ? Iso

Çizelge 3.10 incelendiğinde çekirdeğe sübstitüent bağlı değilken (**Bileşik XXXIIIa**), mesogenin erime noktası en düşüktür, merkeze sübstitüent bağlandığında ise, erime noktası yükselmeye başlamakta, en yüksek erime noktası merkeze Cl bağlandığında (**Bileşik XXXIIIc**) görülmüştür. Merkezi çekirdek ünitesine CN bağlandığında, erime noktası ana bileşiğe göre yine yüksek, faz geçiş sıcaklıkları en yüksek değerde ve mesofaz aralıkları en dar şekildedir [72].



Şekil 3. 14 Keith ve ekibi tarafından sentezlenen yeni bent-core mesogen [73].

Keith ve ekibi tarafından 2010 yılında sentezlenen siyano sübstitüe yeni bent-core mesogenin molekül şekli Şekil 3.14'te görülmektedir. Burada bent-core mesogenin iki kanadında hem aynı uzunlukta hem de farklı uzunlukta alkil zincirler kullanılmıştır. Bu farkın mesogeniteye etkisi gözlemlenmek istemiştir [73].

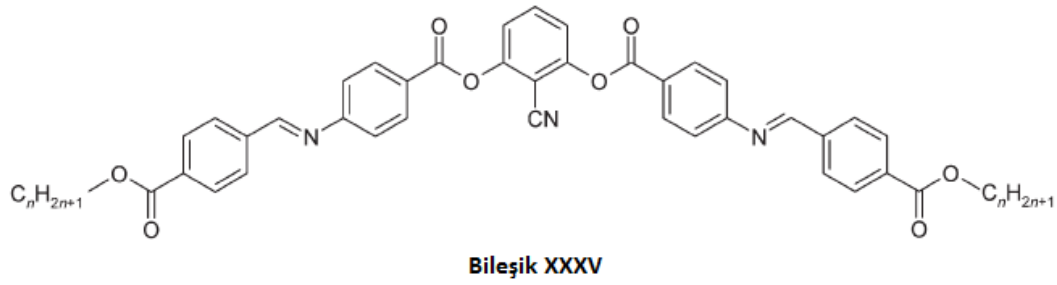
Çizelge 3. 11 Farklı ve simetrik zincir uzunluklarının siyano sübstitüe bent-core mesogenitesine etkisi [73].

<i>Bileşik</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>Faz geçiş sıcaklıkları/°C</i>
XXXIVa	4	4	K 117 N 107 Iso
XXXIVb	12	6	K 86 (SmC 43) N 103 Iso

Yukarıdaki çizelgede de görüldüğü gibi, alkil zincirleri simetrikken, bent-core tek bir mesofaz sergiliyorken, alkil zincirleri değiştiğinde nematik fazın yanında smektik faz da görülmüş, ayrıca erime noktası da dikkat çekici şekilde düşmüştür. Ayrıca smektik mesofaz da monotropik olup, soğutma esnasında gözlenmiştir [73].

Umadevi ve Sadashiva tarafından 2005 yılında sentezlenen siyano sübstitüe bent-core mesogen Çizelge 3.12'de görülmektedir. Burada şimdiye kadarki örneklerden farklı olarak yanal kanatlardaki terminal zincirler eter bağı yerine ester bağıyla (-COO-) bağlanmıştır ve bunun sonucunda bent-core mesogenitesindeki değişimler gözlemlenmiştir.

Çizelge 3. 12 Terminal zincirlerin ester bağıyla bağlanmasının siyano sübstitüe bent-core mesogenitesine etkisi [74].

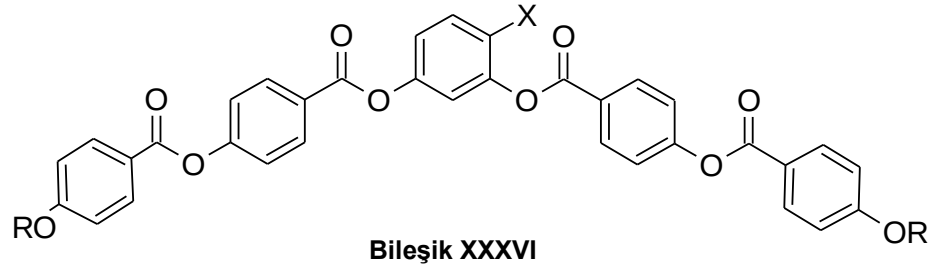


<i>Bileşik</i>	<i>n</i>	<i>Faz geçiş sıcaklıkları/°C</i>
XXXVa	10	K 123.7 B7 144 Iso
XXXVb	12	K 114 B7 144.5 Iso
XXXVc	14	K 96.7 B7 147 Iso
XXXVd	16	K 103 B7 147 Iso

Yapılan çalışma sonucunda terminal zincirlerin kanatlara ester bağı ile bağlanması sonucunda erime sıcaklıkları artsa da, banana mesogenler için önemini ve gizemini hala koruyan B7 fazı ortaya çıkmıştır. Zincir uzunluğu arttıkça, faz sıcaklık aralıkları da genişlemeye başlamıştır. Bu durum banana mesogenlerin kullanılacağı uygulamalar açısından önemlidir [74].

Son olarak ise, 2011 yılında grubumuzda sentezlenen yeni bir siyano sübstitüe bent-core incelenecektir. Yapılan bu çalışmada şu ana kadarki örneklerimizden farklı olarak bent-core mesogenin kanatları azometin ünitesi yerine ester bağı ile birbirine bağlanmıştır. Terminal zincir olarak ise, farklı dallanmalara sahip kısa veya uzun kiral zincirler kullanılmıştır. Kullanılan terminal zincirler ya rasemik karışım halindedir ya da (S)-konfigürasyonuna sahiptir. Burada kiralitenin ve ester bağlayıcı grubunun mesogenite üzerindeki etkileri görülebilmektedir [75].

Çizelge 3. 13 Azometin ünitesi içermeyen siyano sübstitüe bent-core mesogenlerde kiralitenin mesogeniteye etkisi (M*: Bilinmeyen mesofaz) [75].



<i>Bileşik</i>	<i>X</i>	<i>R</i>	<i>Faz geçiş sıcaklıkları/°C</i>
XXXVIa	CN		K 87 (M* 45 BPIII*63) Iso
XXXVIb	H		K1 54 K2 80 (M* 42 BPIII*58) Iso
XXXVIc	CN		K 84 (N 55) Iso
XXXVI d	H		K 84 (N 60) Iso

Çizelge 3.13'te de görüldüğü gibi, yapıdan azometin ünitesi çıkarıldığında, genel olarak görülen smektik faz yerine nematik faz görülmeye başlanmıştır. Kullanılan terminal zincirler kiral olduğunda, sıvı kristal dünyasında yeni ama oldukça ilgi çekici olan kiral Blue fazlar soğutma esnasında gözlenmiştir. Kiral zincirlerde zincir uzunluğunun ve dallanmanın artmasıyla bilinmeyen yeni kiral fazlar ortaya çıkmıştır. Kiralite uygulamalarda çalışılacak sıcaklık değerlerini düşürdüğünden, sentezlenen bu yeni mesogenleri daha da önemli hale getirmektedir [75].

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.

Kullanılan Madde	Firma Adı	Katalog Numarası
Aluminyumoksit 90 aktif bazık	MERCK	1.01076.1000
4-Aminobenzoikasit	MERCK	1.00102.0250
Asetik anhidrit	MERCK	8.22278.1000
Aseton	Teknik	
1-Bromodekan	MERCK	8.71676.0250
1-Bromododekan	MERCK	8.03268.0250
1-Bromohekzan	MERCK	8.01603.0250
1-Bromooktan	MERCK	8.01969.0250
1-Bromotetradekan	MERCK	8.18896.0250
Butanon	Teknik	

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

n-Butil-4-aminobenzoat	ALFA AESAR	94-25-7
Dietileter	Teknik	
4-Dimetilaminopiridin (DMAP)	MERCK	8.20499.0025
Diklorometan	Teknik	
N,N'-Disikloheksilkarbodiimid (DCC)	MERCK	8.02954.0250
2,4-Dihidroksibenzaldehit	MERCK	8.41551.0025
Etanol	Teknik	
Etil asetat	Teknik	
Glacial asetik asit	MERCK	1.00056.2500
Hekzan	Teknik	
%48'lik hidrobromik asit	SIGMA ALDRICH	10035-10-6
Hidroksilaminklorür	ALFA AESAR	5470-11-1
Kieselgur	MERCK	1.08117.1000
Kloroform	Teknik	
Magnezyum sülfat	MERCK	1.06067.1000
Metanol	MERCK	1.06008.2500
Pd/C katalizörü (%10 Pd)	MERCK	8.07104.0010

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

Potasyum hidrojen karbonat	Merck	1.04854.0500
Potasyum hidroksit	Merck	105032
Rezorsinol	MERCK	8.22303.0250
(S)-(-)- β -sitronellol	MERCK	8.18378.0025
Seasand extra pure	Merck	107711
Silica gel 60	Merck	109385
Sodyum bikarbonat	Teknik	
Sodyum karbonat	MERCK	497-19-8
Sülfürik asit	MERCK	1.00713.2500
Tetra-N-butilamonyum hidrojen sülfat	MERCK	8.18858.0100
TLC Silica Gel 60 F254	MERCK	1.05554.0001

4.2 Kullanılan Cihaz ve Gereçler

Sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmak amacıyla, Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (^1H - ve ^{13}C -NMR) ve Fourier Transform Infrared Spektroskopisi'nden (FT-IR) yararlanılmıştır. Sıvı kristal özelliğe sahip ürünlerin mesomorfik özellikleri, Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC) yardımıyla karakterize edilmiştir.

4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR):

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kloroform-D (CDCl_3) ve dimetilsülfoksit-D (d-DMSO) içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile, Varian Unity 500 ve Varian Unity 400 (Yıldız Teknik Üniversitesi) spektrometresi kullanılarak alınmıştır.

4.2.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Sentezlenen yeni mesogenlerin Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları, Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvarı'nda "Perkin Elmer Spektrum One" spektrometresi kullanılarak alınmıştır.

4.2.3 Polarizasyon Mikroskobu (PM):

Sentezlenen yeni mesogenlerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda "Leica 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.

4.2.4 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC):

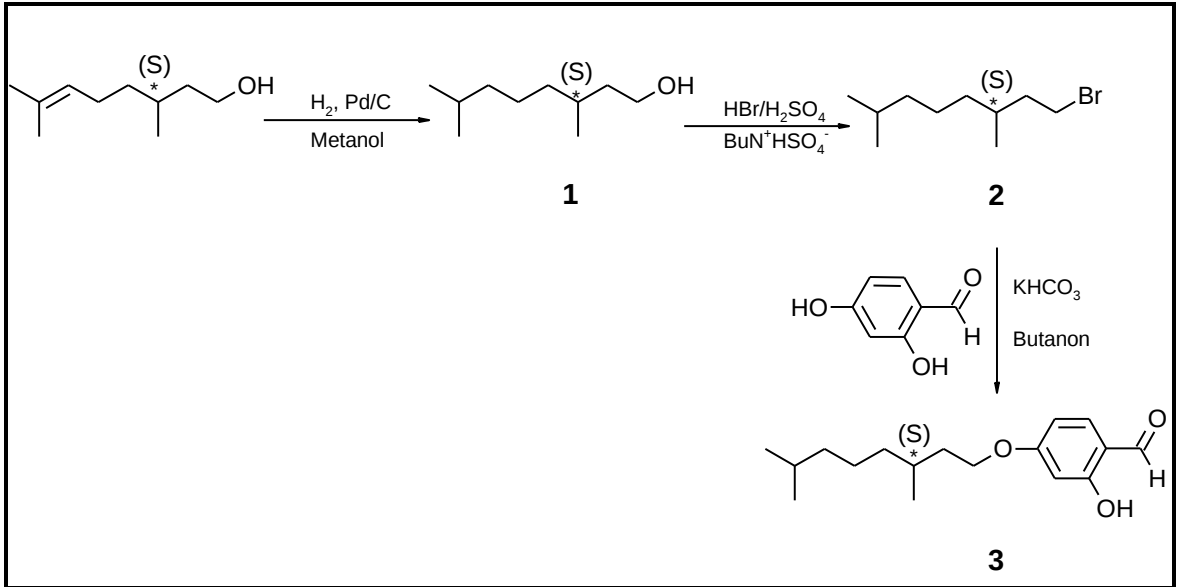
Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri "Perkin-Elmer DSC-7" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin⁻¹) elde edilmiştir.

DENEYSEL ÇALIŞMA ve SONUÇLARI

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

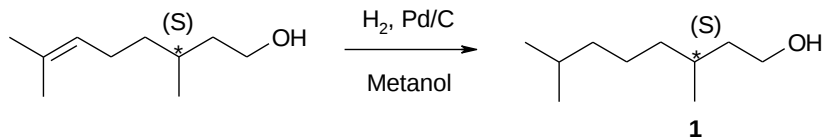
5.1.1 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenzaldehid (3) Bileşiğinin Sentezi:

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenzaldehid (3) aşağıdaki sentez şemasında görüldüğü gibi üç basamaklı reaksiyon dizisi ile elde edilmiştir.



(S)-3,7-Dimetiloktanol (1) [76]

(C₁₀H₂₂O; 158.29 g/mol)



Reaktifler

100 mmol (S)-(-)-β-sitronellol

Pd/C katalizörü (%10 Pd)

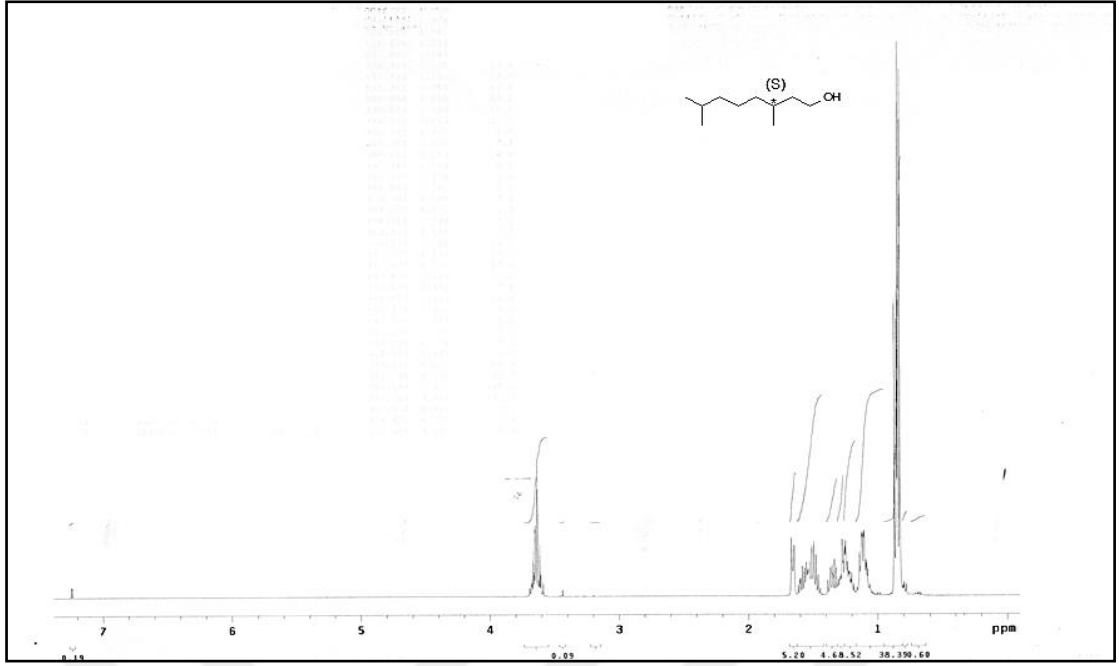
100 ml Metanol

(S)-3,7-Dimetiloktanol'ün (**1**) sentezi için, 100 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 (hidrojen basıncı) 20 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 ve ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan).

Verim: 15.51 g (% 98) açık sarı yağimsı sıvı.

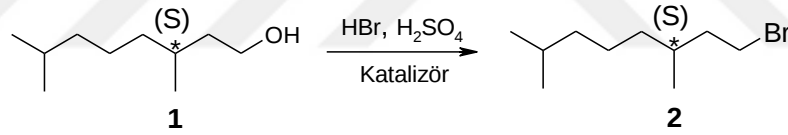
Sentezlenen Bileşik **1**'in yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.1).

¹**H-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* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃), 0.84 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).



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

(S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (2) [76] (C₁₀H₂₁Br; 221.18 g/mol):



Reaktifler:

98 mmol (S)-3,7-Dimetiloktanol (1)

10 ml H₂SO₄

65 ml % 48'lik HBr

0.98 g Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat (katalizör)

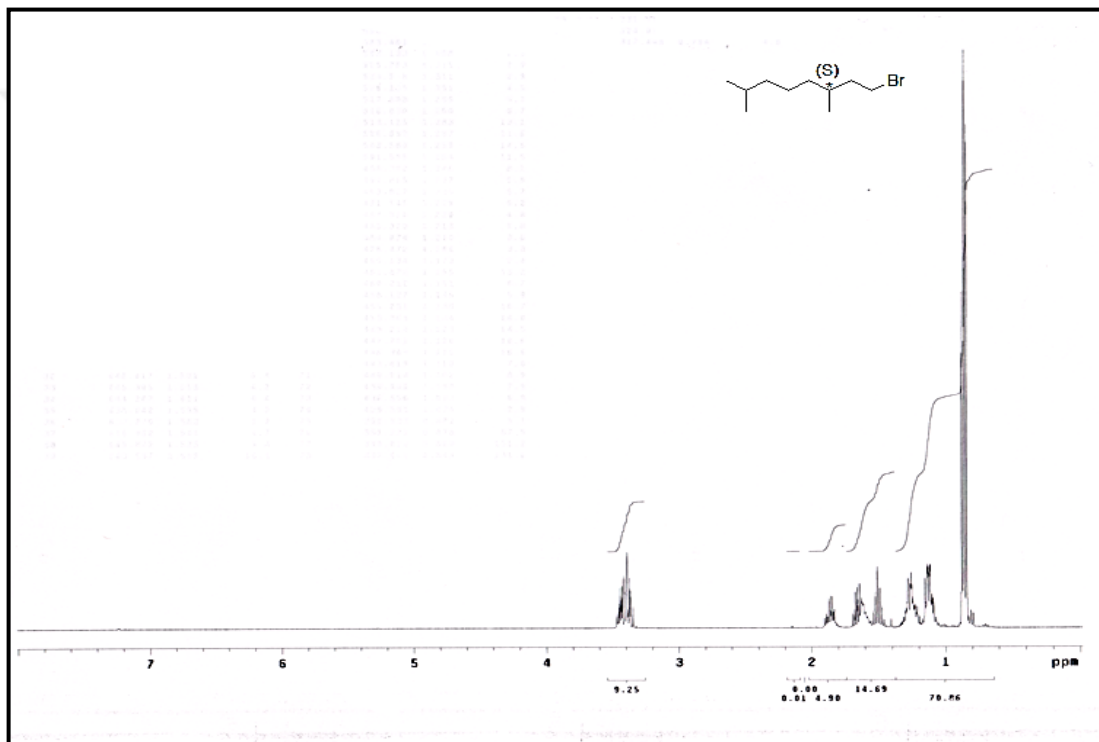
(S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (2) bileşiğinin sentezi için (S)-3,7-Dimetiloktanol üzerine (% 48'lik) HBr ve H₂SO₄ eklendikten sonra, 0.98 g Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat ilave edilerek geri soğutucu altında 20 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Ham ürün hekzan ile alınarak silikajel üzerinden süzülür. Hekzan döner buharlaştırıcıda uçurulur. Çözücüsü uçurulan kısım kloroform-tuzlu su ile ekstraksiyon yapılır, MgSO₄ ile kurutulur ve çözücü döner buharlaştırıcıda vakum

altında uçurulur ve saflaştırma işlemi kolon kromatografisi ile gerçekleştirilir (Silikajel 60, Hekzan).

Verim: 17.5 g (% 81), açık sarı sıvı.

Sentezlenen Bileşik **2**'nin yapısı $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.2).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.47-3.35 (m, 2H, CH_2Br), 1.90-1.83 (m, 1H, CH), 1.69-1.45, 1.31-1.09 (2m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.88-0.84 (m; 9H, 3 CH_3).



Şekil 5. 2 Bileşik **2**'in $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu.

4-((S)-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenzaldehid (3) [77] (C₁₇H₂₆O₃; 278.39 g/mol):



Reaktifler:

10 mmol 2,4-dihidroksibenzaldehit

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

16.5 mmol KHCO₃

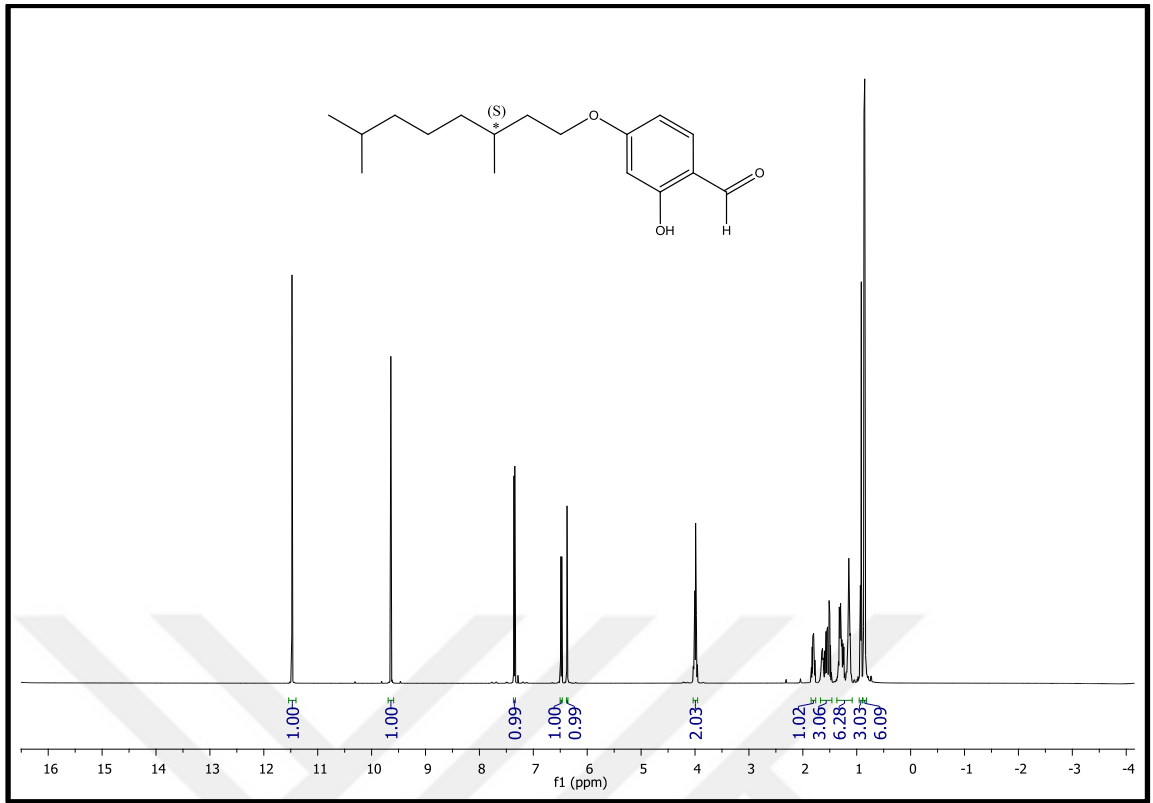
60 ml Butanon

4-((S)-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenzaldehid (3) bileşığının sentezi için butanonda çözülmüş olan 2,4-dihidroksibenzaldehid üzerine KHCO₃ eklendikten sonra, (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktanın (2) butanondaki çözeltisi damlatılarak karıştırılır. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 160 °C'de argon atmosferinde 20 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (10:1)) ile kontrol edilir. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve ürün kloroform yardımıyla silikajel üzerinden süzülür. Kloroform döner buharlaştırıcıda vakum altında uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)) ile saflaştırılır.

Verim: 2.37 g (% 85) açık sarı yağimsı sıvı.

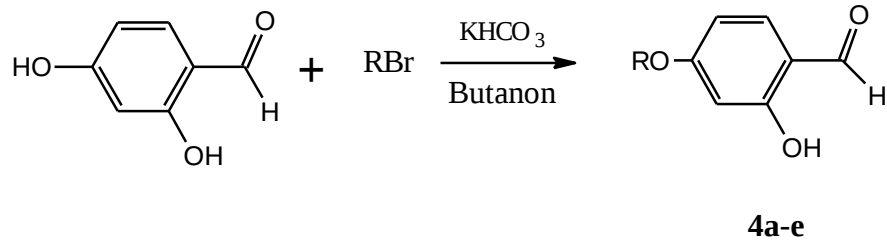
Bileşik (3)'ün yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.3).

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm) = 11.44 (s; OH), 9.67 (s; CHO), 7.38 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; Ar-H), 6.50 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz ve *J* ≈ 2.3 Hz, Ar-H), 6.40 (d, *J* ≈ 2.3 Hz; Ar-H), 4.04-4.0 (m; OCH₂), 1.88-1.80, 1.79-1.46, 1.35-1.07 (3m; 2CH, 4 CH₂), 0.92 (d, *J* ≈ 6.4 Hz, CH₃), 0.90-0.84 (m; 2 CH₃).



Şekil 5. 3 Bileşik **3'**ün H-NMR (CDCl₃) spektrumu.

5.1.2 4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehid Bileşiklerinin (4a-e) Sentezi:

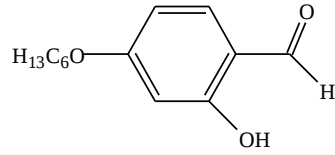


- a:** R= C₆H₁₃
b: R= C₈H₁₇
c: R= C₁₀H₂₁
d: R= C₁₂H₂₅
e: R= C₁₄H₂₉

4-Alkoksi-2-hidroksibenzaldehid bileşiklerinin (**4a-e**) sentezi için butanonda çözünmüş olan 2,4-dihidroksibenzaldehid üzerine KHCO₃ eklendikten sonra, uygun alkil bromürün butanondaki çözeltisi damlatılarak karıştırılır. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 160 °C'de argon atmosferinde 20 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC(H:EA (10:1)) ile kontrol edilir. Soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve ham ürün kloroform yardımıyla silikajel üzerinden süzülür. Elde edilen çözeltiden kloroform vakum altında döner buharlaştırıcıdan uçurulur. Ham ürünün saflaştırılması kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan/Etilasetat) yardımıyla gerçekleştirilir.

Sentezlenen 4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehid bileşiklerinin (**4a-e**) yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5. 4-Şekil 5. 8).

4-Hekziloksi-2-hidroksibenzaldehid (4a) [78] ($C_{13}H_{18}O_3$; 222.28 g/mol)



4a

Reaktifler:

10 mmol 2,4-dihidroksibenzaldehid

20 mmol 1-Bromoheksan

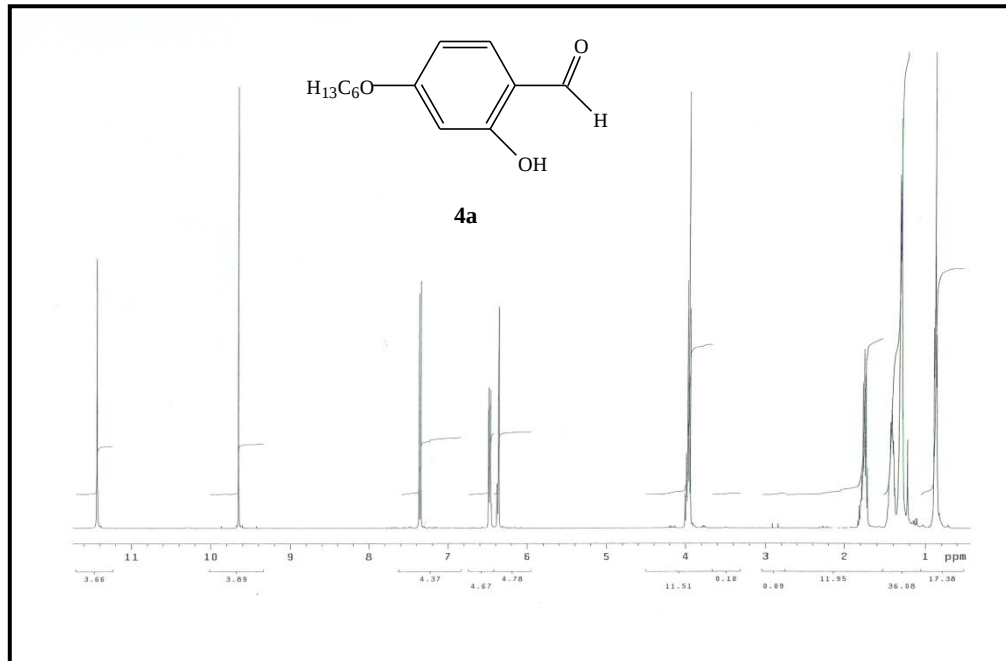
15 mmol $KHCO_3$

60 ml Butanon

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

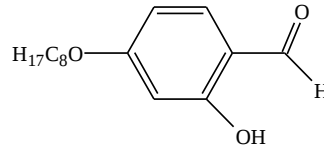
Verim: 1.81 g (% 81), sarı yağımsı.

1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)= 11.44 (s; OH), 9.65 (s; CHO), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; Ar-H), 6.49 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.3$ Hz; Ar-H), 6.36 (d, $J \approx 2.3$ Hz; Ar-H), 3.96 (t, $J \approx 6.5$ Hz; OCH_2), 1.83-1.72, 1.50-1.27 (2m; 4 CH_2), 0.88 (t; CH_3).



Şekil 5. 4 Bileşik **4a**'nın 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

4-Oktiloksi-2-hidroksibenzaldehid (4b) [79] ($C_{15}H_{22}O_3$; 250.34 g/mol):



4b

Reaktifler:

10 mmol 2,4-dihidroksibenzaldehid

20 mmol 1-Bromooktan

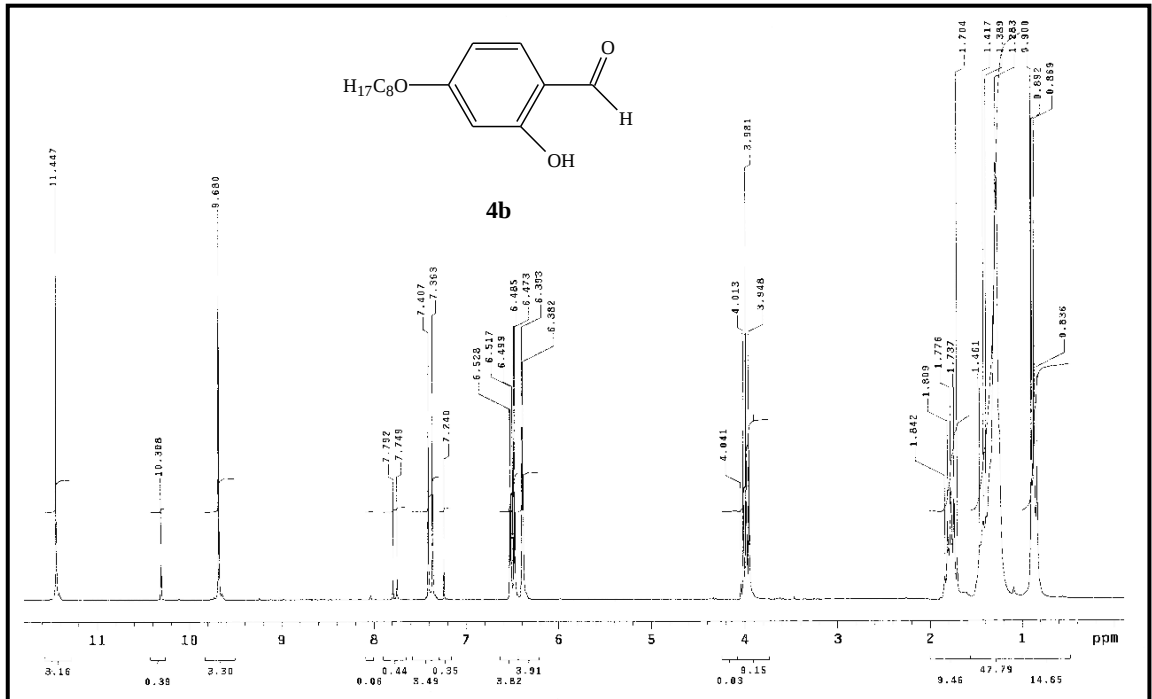
16.5 mmol $KHCO_3$

60 ml Butanon

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

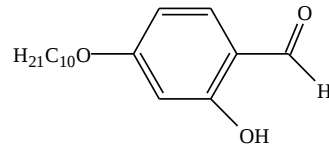
Verim: 2.13 g (% 85), sarı yağimsı.

1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)= 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.38 (d, $J \approx 8.7$ Hz; Ar-H), 6.50 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.3$ Hz; Ar-H), 6.38 (d, $J \approx 2.3$ Hz; Ar-H), 3.99 (t, $J \approx 7$ Hz; OCH_2), 1.8-1.6, 1.6-1.0 (2m; 6 CH_2), 0.90 (t; CH_3).



Şekil 5. 5 Bileşik **4b**'nin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

4-Desiloksi-2-hidroksibenzaldehid (4c) [80] ($C_{17}H_{26}O_3$; 278.39 g/mol):



4c

Reaktifler:

20 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldehid

40 mmol 1-Bromodekan

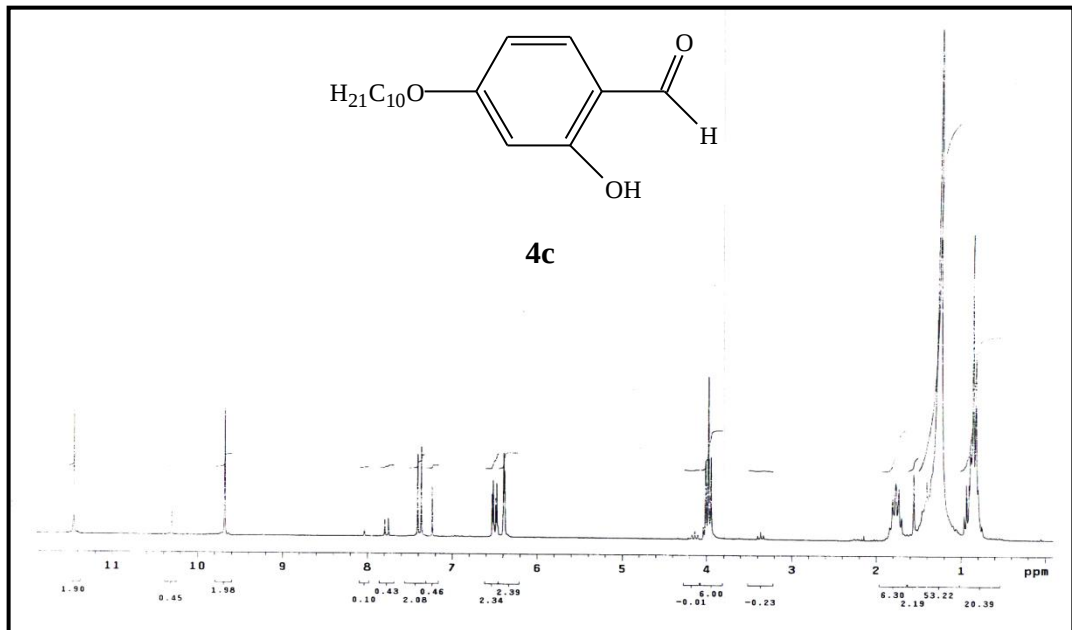
33 mmol $KHCO_3$

100 ml Butanon

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

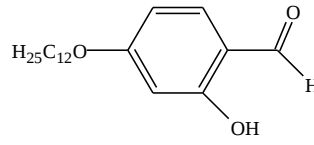
Verim: 4.21 g (% 75), beyaz kristal.

1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.38 (d, $J \approx 8.7$ Hz; Ar-H), 6.51 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.3$ Hz; Ar-H), 6.37 (d, $J \approx 2.3$ Hz; Ar-H), 3.99 (t, $J \approx 7$ Hz; OCH_2), 1.81-1.6, 1.6-1.0 (2m; 8 CH_2), 0.89 (t; CH_3).



Şekil 5. 6 Bileşik **4c**'nin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

4-Dodesiloksi-2-hidroksibenzaldehit (4d) [79] ($C_{19}H_{30}O_3$; 306.44 g/mol):



4d

Reaktifler:

15 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldehid

30 mmol 1-Bromododekan

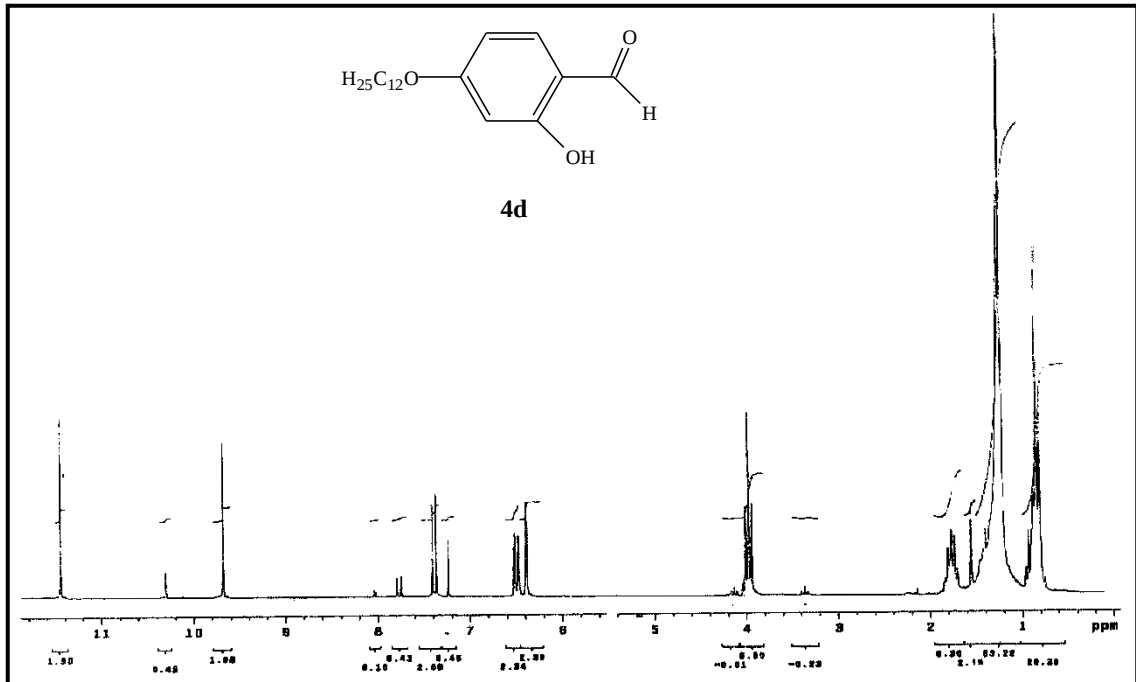
25 mmol $KHCO_3$

100 ml Butanon

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

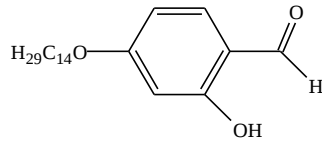
Verim: 4.13g (%90), beyaz kristal.

1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.39 (d, $J \approx 8.7$ Hz; Ar-H), 6.51 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.3$ Hz; Ar-H), 6.7 (d, $J \approx 2.3$ Hz; Ar-H), 3.99 (t, $J \approx 6.5$ Hz; OCH_2), 1.81-1.6, 1.6-1.0 (2m; 10 CH_2), 0.89 (t; CH_3).



Şekil 5. 7 Bileşik **4d**'nin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

4-Tetradesiloksi-2-hidroksibenzaldehid (4e) [79] ($C_{21}H_{34}O_3$; 334.5 g/mol):



4e

Reaktifler:

20 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldehid

40 mmol 1-Bromotetradekan

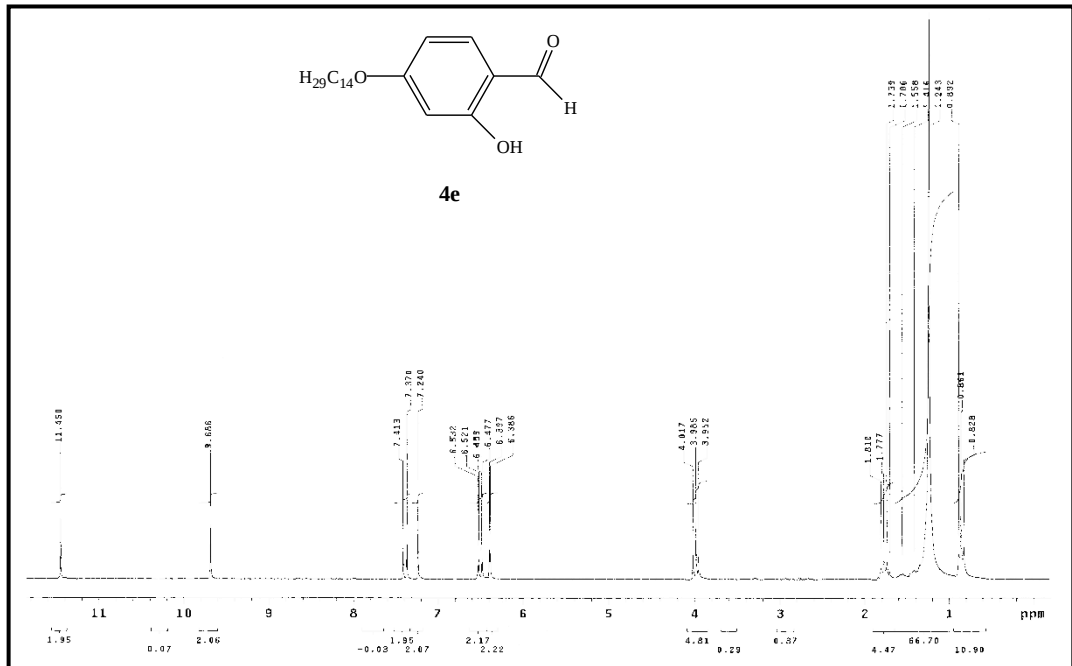
33 mmol $KHCO_3$

80 ml Butanon

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

Verim: 4.01 g (%60), beyaz kristal.

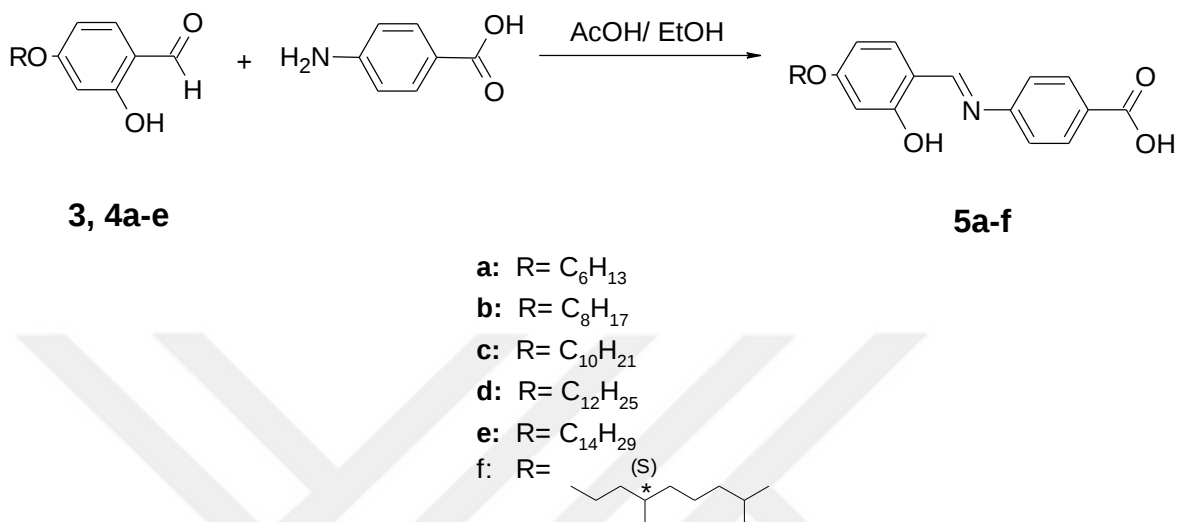
1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)= 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.35 (d, $J \approx 8.7$ Hz; Ar-H), 6.51 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.3$ Hz; Ar-H), 6.39 (d, $J \approx 2.3$ Hz; Ar-H), 3.99 (t, $J \approx 7$ Hz; OCH_2), 1.81-1.6, 1.55-1.0 (2m; 12 CH_2), 0.89 (t; CH_3).



Şekil 5. 8 Bileşik **4e**'nin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

5.1.3 4-((4-alkiloksi-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit Bileşiklerinin Sentezi

Tez çalışmasında kalamitik sıvı kristal kanat olarak kullanılacak azometin ünitesi içeren alkiloksi benzoik asitlerin sentez şeması aşağıdaki gibidir:



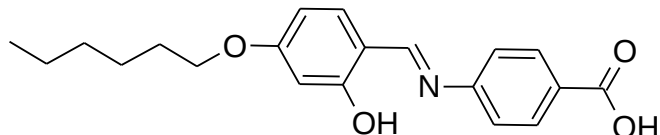
4-((4-alkiloksi-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit bileşikleri (**5a-f**), uygun 4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehit bileşiği (**3, 4a-e**) ile 4-aminobenzoik asidin kuru etanol içerisinde ve glacial asetik asit katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Reaksiyon karışımı, 100 °C'de geri soğutucu altında ve argon atmosferi altında 10 saat süre ile kaynatılır. Reaksiyon takibi TLC (DCM:MeOH(10:1)) ile yapılır. Soğutulan reaksiyon karışımı bir gece boyunca buzdolabında bekletilerek oluşan imin bileşiklerinin çökmesi sağlanır. Çöken imin bileşikleri krozeden süzülür ve birkaç kez etanolle yıkanır. Kurutulan ham ürün uygun çözücünden kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen imin bileşiklerinin (**5a-f**) yapıları ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.9 –Şekil 5.20).

İmin bileşiklerinin mesomerfik özellikleri Bölüm 5.2 Mesomorfik özelliklerin incelenmesi bölümünde Çizelge 5.1'de sunulmuştur.

4-((4-hekziloksi-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit (5a) [25]

(C₂₀H₂₃NO₄; 341.41 g/mol)



5a

Reaktifler:

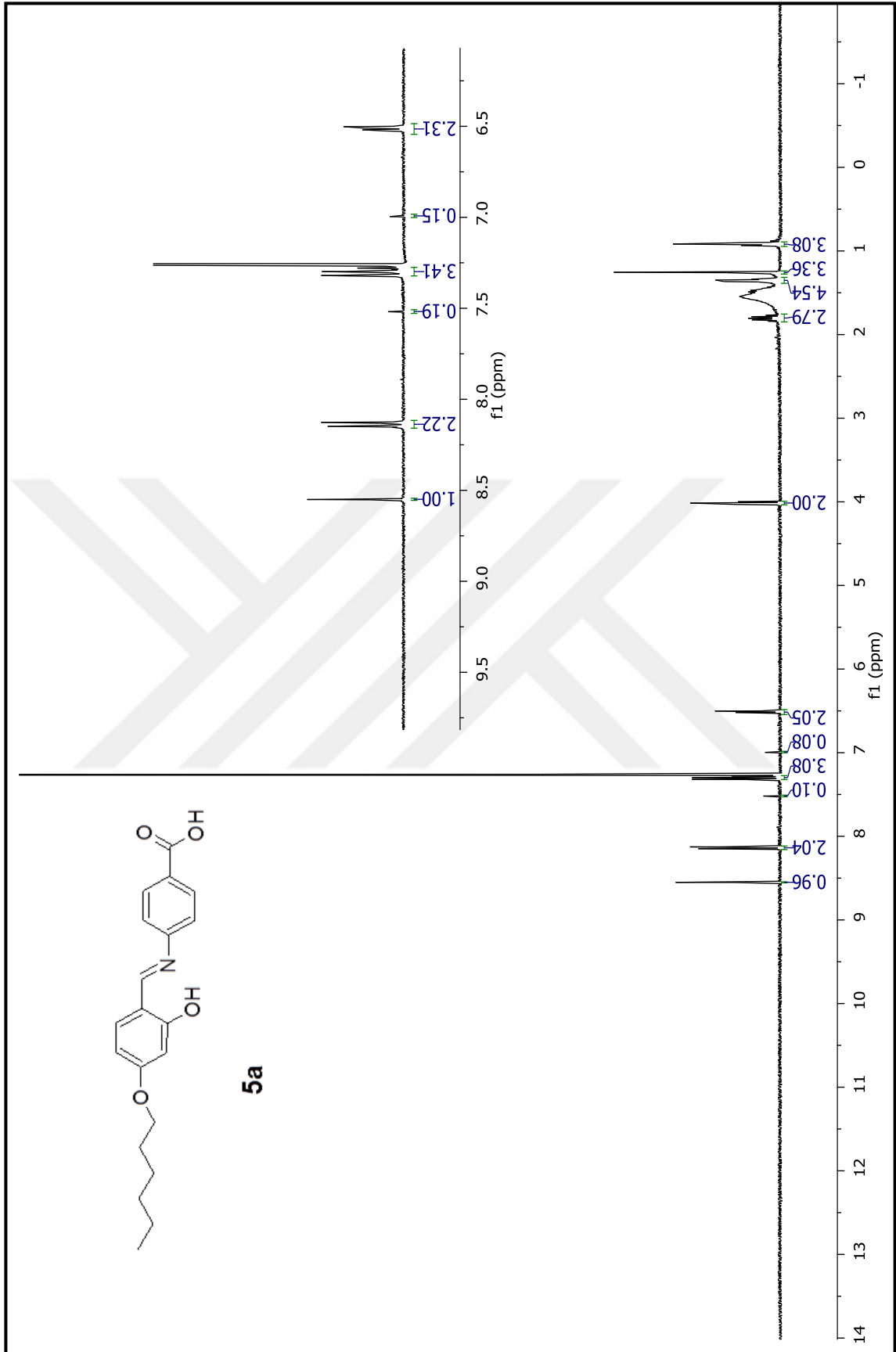
2 mmol	4-Hekziloksi-2-hidroksibenzaldehid (4a)
2.4 mmol	4-Aminobenzoik asit
20 mg	asetik asit (glacial)
80 mL	etanol (kuru)

Saflaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (etanol).

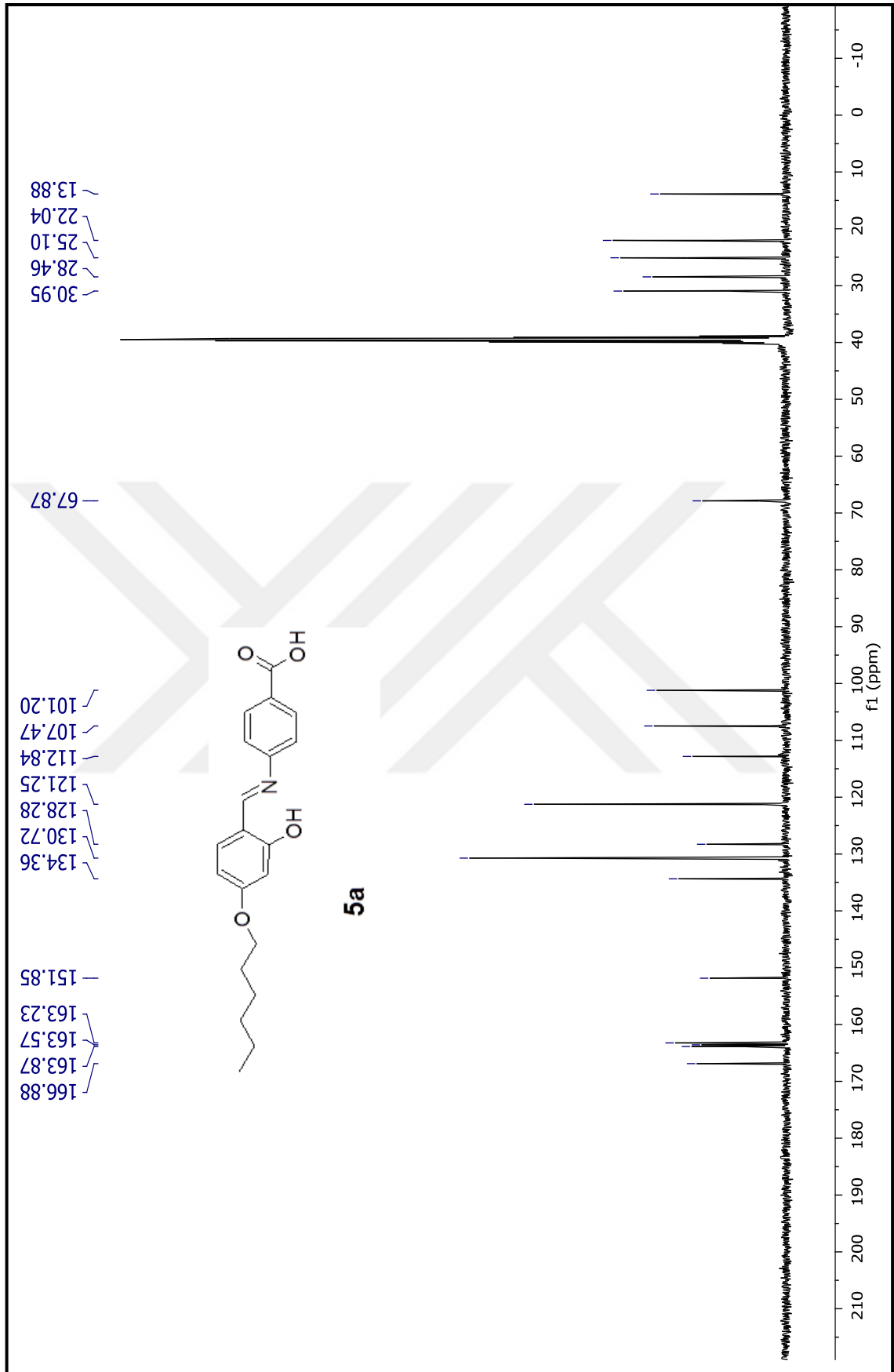
Verim: 0.56 g (% 82), sarı kristaller.

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃); δ(ppm) = 8.55 (s, HC=N), 8.14 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.32 – 7.28 (m, 3 Ar-H), 6.51 – 6.35 (m; 2 Ar-H), 4.02 (t, *J* ≈ 6.6 Hz, OCH₂), 1.26-1.81 (m, 4 CH₂), 0.92 (t, *J* ≈ 7.1 Hz, CH₃).

¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃); δ(ppm)= 166.88 (s; COOH), 163.87, 163.57, 151.85, 128.28, 112.84 (5s; Ar-C), 163.23 (d; HC=N), 134.36, 130.72, 121.25, 107.47, 101.20 (5d; 7 Ar-CH), 67.87 (t; OCH₂), 30.95, 28.46, 25.10, 22.04 (4t; 4 CH₂), 13.88 (q; CH₃).



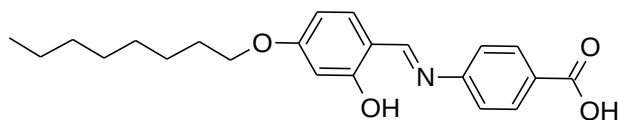
Şekil 5. 9 Bileşik **5a**'nın ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.



Şekil 5. 10 Bileşik **5a**'nın ^{13}C -NMR (CDCl₃) spektrumu.

4-((4-oktiloksi-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit (5b) [25]

(C₂₂H₂₇NO₄; 369.46 g/mol)



5b

Reaktifler:

1.5 mmol 4-Oktiloksi-2-hidroksibenzaldehid (**4b**)

1.8 mmol 4-Aminobenzoik asit

15 mg asetik asit (glacial)

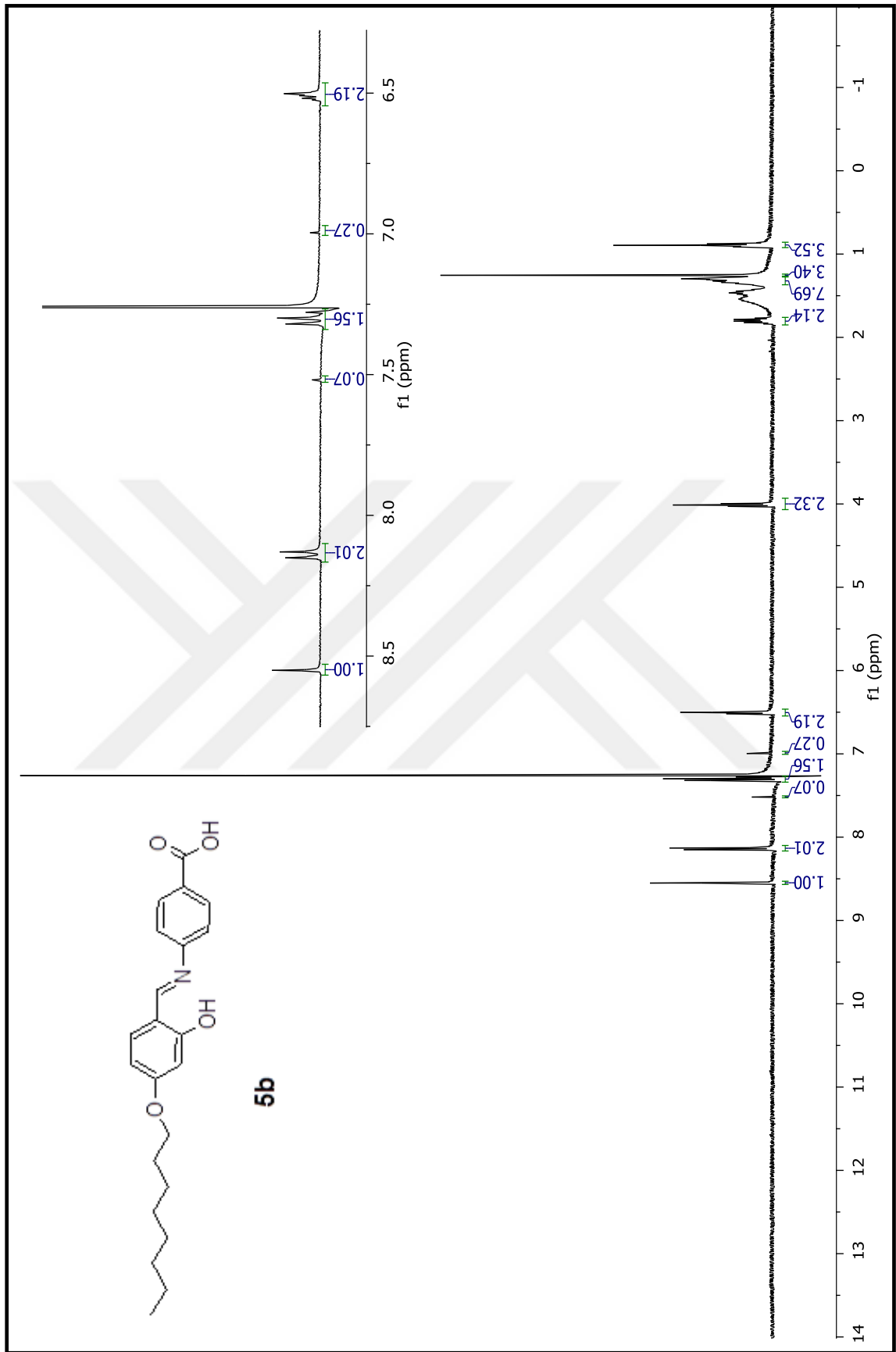
60 mL etanol (kuru)

Safılaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (etanol).

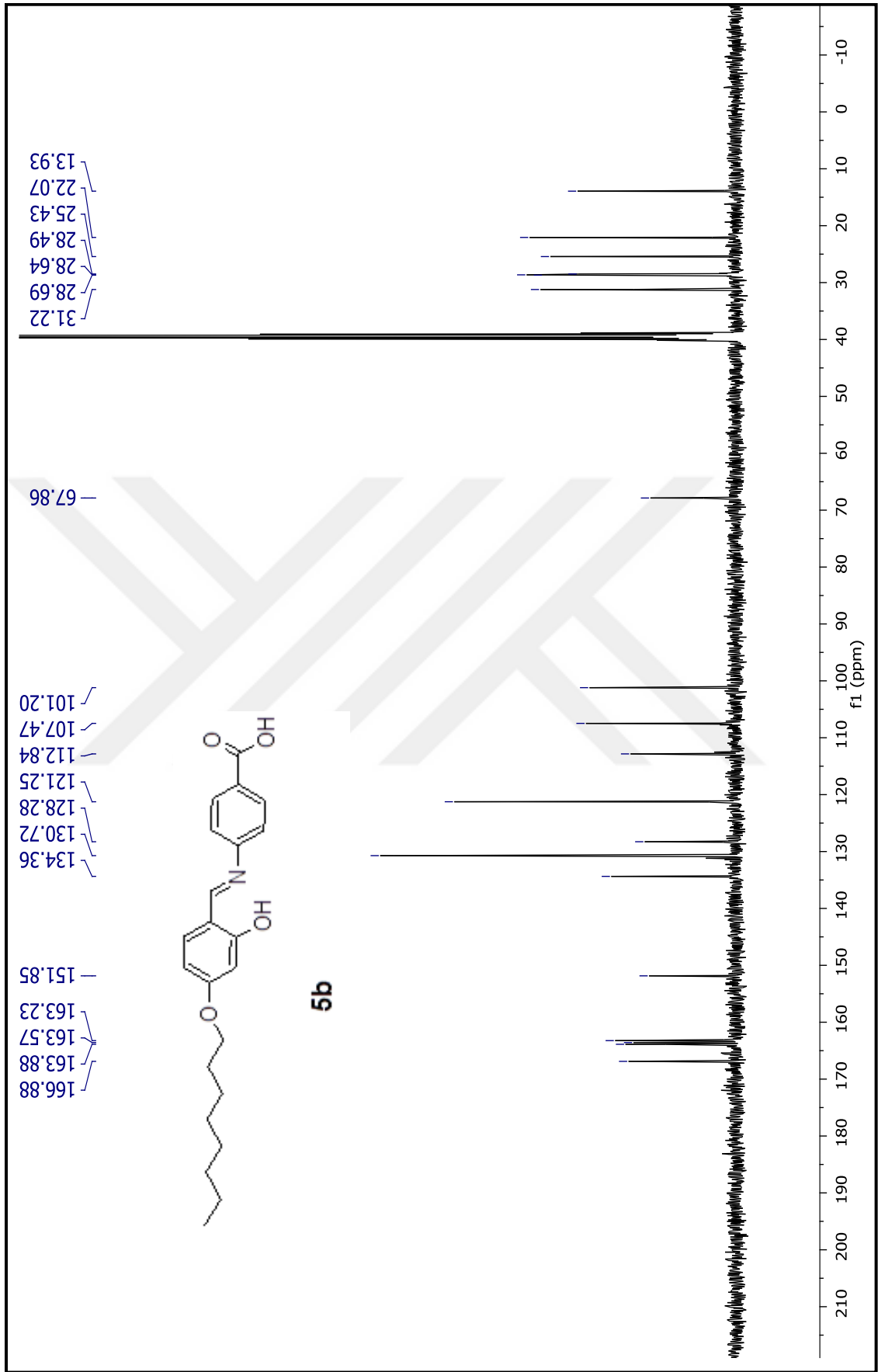
Verim: 0.33 g (% 60) , sarı kristaller.

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃); δ (ppm)= 8.55 (s, HC=N), 8.14 (d, *J* ≈ 8.4 Hz, 2 Ar-H), 7.52-7.30 (m, 3 Ar-H), 6.51-6.30 (m; 2 Ar-H), 4.01 (t, *J* ≈ 6.6 Hz, OCH₂), 1.31-1.80 (m, 6CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 6.9 Hz, CH₃).

¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃); δ(ppm)= 166.88 (s; COOH), 163.88, 163.57, 151.85, 128.28, 112.84 (5s; 5 Ar-C), 163.23 (d; HC=N), 134.36, 130.72, 121.25, 107.47, 101.20 (5d; 7 Ar-CH), 67.86 (t; OCH₂), 31.22, 28.69, 28.64, 28.49, 25.43, 22.07, (6t; 6 CH₂), 13.93 (q; CH₃).



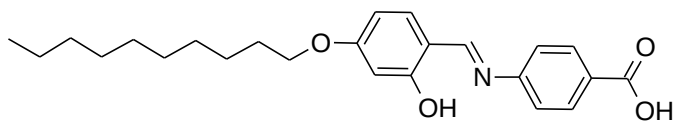
Şekil 5. 11 Bileşik **5b**'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu.



Şekil 5. 12 Bileşik **5b**'nin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu.

4-((4-desiloksi-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit (**5c**) [25]

(C₂₄H₃₁NO₄; 398.54 g/mol)



5c

Reaktifler:

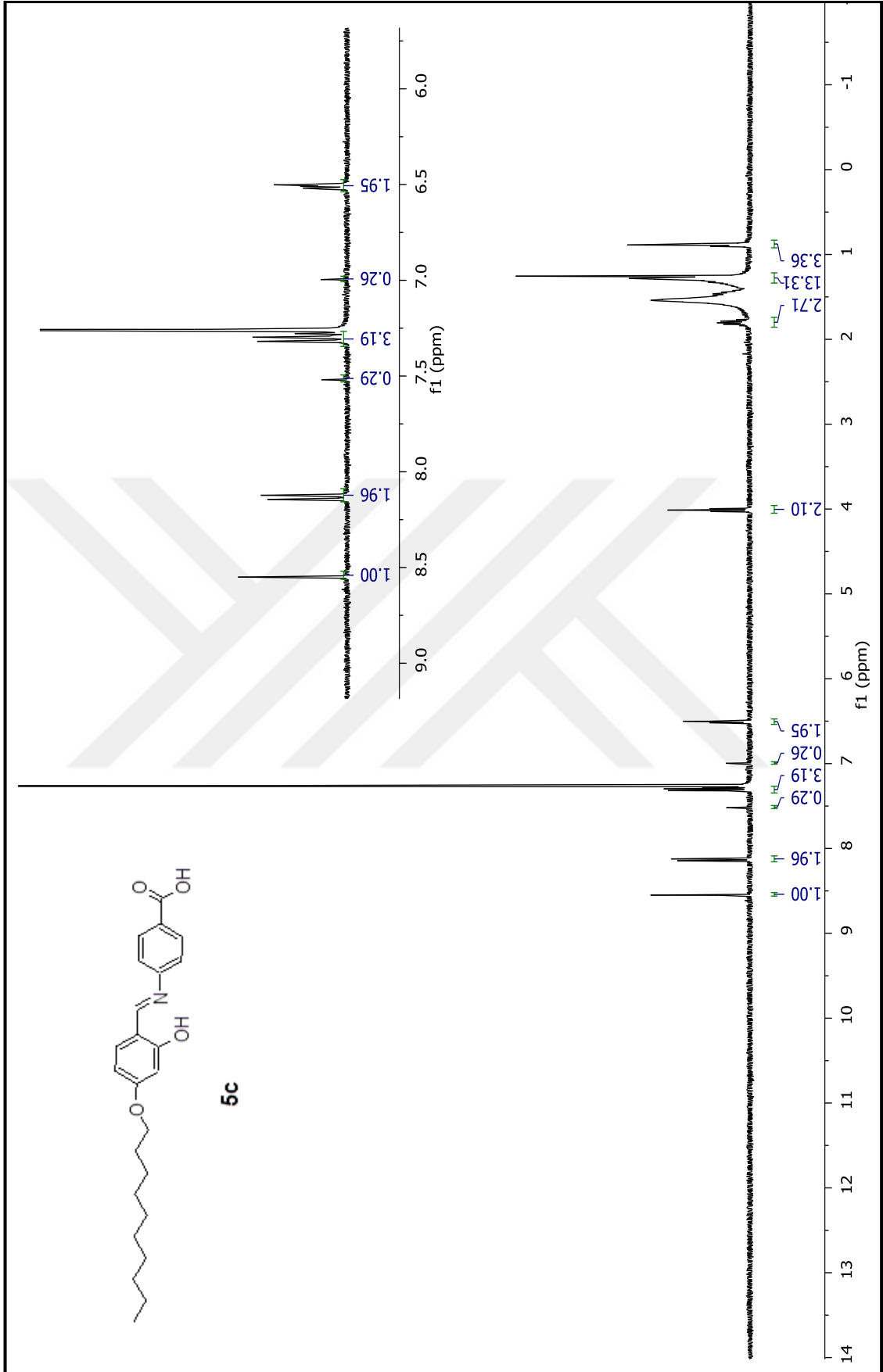
2 mmol	4-Desiloksi-2-hidroksibenzaldehid (4c)
2.4 mmol	4-Aminobenzoik asit
20 mg	asetik asit (glacial)
80 mL	etanol (kuru)

Saflaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (etanol).

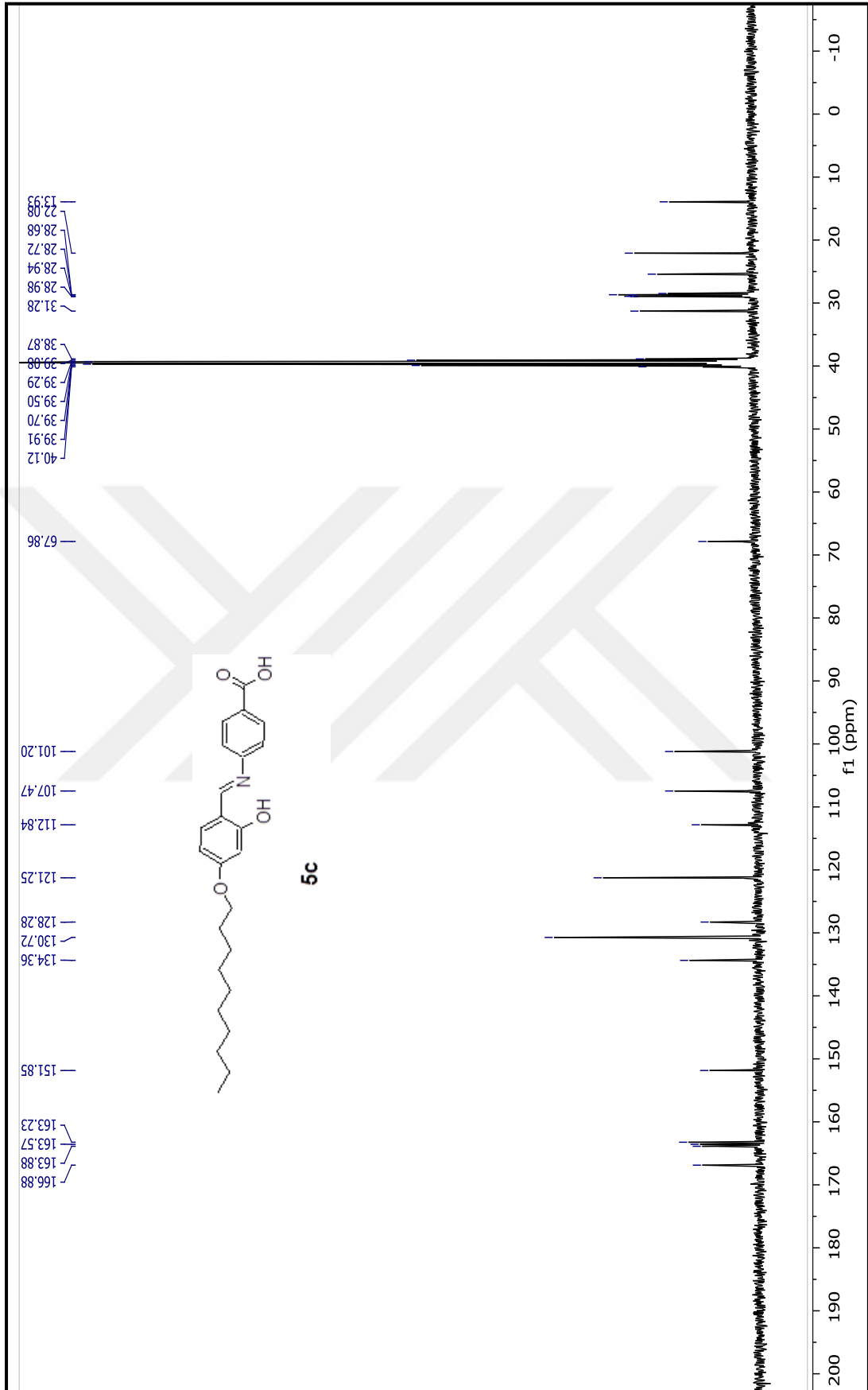
Verim: 0.87 g (% 60) , sarı kristaller.

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃); δ (ppm) = 8.55 (s, HC=N), 8.13 (d, *J* ≈ 8.7 Hz, 2 Ar-H), 7.45-7.30 (m, 3 Ar-H), 6.51-6.28 (m; 2 Ar-H), 4.01 (t, *J* ≈ 6.6 Hz, OCH₂), 1.27-1.86 (m, 8 CH₂), 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, CH₃).

¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃); δ(ppm) = 166.88 (s; COOH), 163.88, 163.57, 151.85, 128.28, 112.84 (5s; Ar C), 163.23 (d; HC=N), 134.36, 130.72, 121.25, 107.47, 101.20 (5d; 7 Ar CH), 67.86 (t; OCH₂), 31.28, 28.98, 28.94, 28.72, 28.68, 28.48, 25.41, 22.08 (8t; 8 CH₂), 13.93 (q; CH₃).



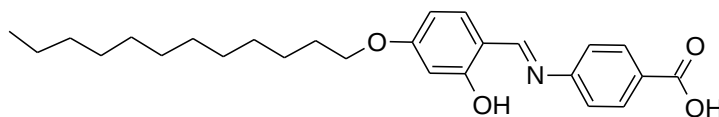
Şekil 5. 13 Bileşik **5c**'nin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.



Şekil 5. 14 Bileşik **5c**'nin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu.

4-((4-dodesiloksi-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit (5d) [81]

(C₂₆H₃₅NO₄; 425.64 g/mol)



5d

Reaktifler:

2 mmol 4-Dodesiloksi-2-hidroksibenzaldehid (**4d**)

2.4 mmol 4-aminobenzoik asit

20 mg asetik asit (glacial)

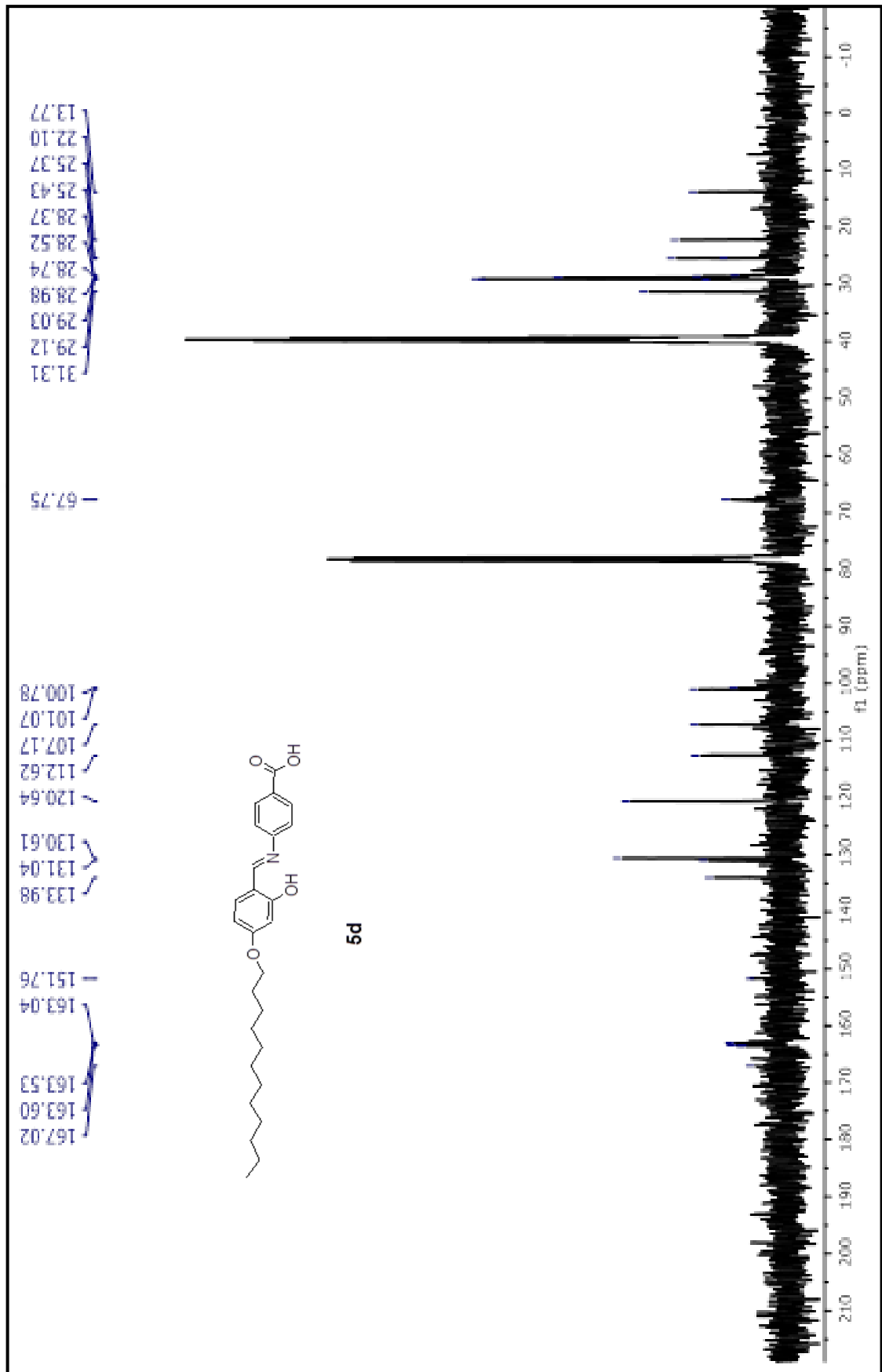
80 mL etanol (kuru)

Saflaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (etanol).

Verim: 0.66 (% 78) , sarı kristaller.

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.55 (s, HC=N), 8.13 (d, *J* ≈ 8.7 Hz, 2 Ar-H), 7.43-7.30 (m, 3 Ar-H), 6.53 – 6.35 (m, 2 Ar-H), 4.01 (t, *J* ≈ 6.6 Hz, OCH₂), 1.64 – 1.46 (m, 10 CH₂), 0.88 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; CH₃).

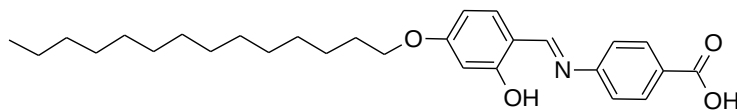
¹³C NMR: (100 MHz, DMSO); δ(ppm)= 167.02 (s; COOH), 163.60, 163.53, 151.76, 131.04, 112.62 (5s; 5 Ar-C), 163.04 (d; HC=N), 133.98, 130.61, 120.64, 107.17, 101.07, 100.78 (5d; 7 Ar-CH), 67.75 (t; OCH₂), 31.31, 29.12, 29.03, 28.98, 28.74, 28.52, 28.37, 25.43, 25.37, 22.10 (10t; 10 CH₂), 13.77 (q; CH₃).



Şekil 5. 16 Bileşik **5d**'nin ^{13}C -NMR (d-DMSO) spektrumu.

4-((4-tetradesiloksi-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit (5e) [82]

(C₂₈H₃₉NO₄; 453.62 g/mol)



5e

Reaktifler:

2 mmol 4-Tetradesiloksi-2-hidroksibenzaldehid (**4e**)

2.4 mmol 4-Aminobenzoik asit

20 mg asetik asit (glacial)

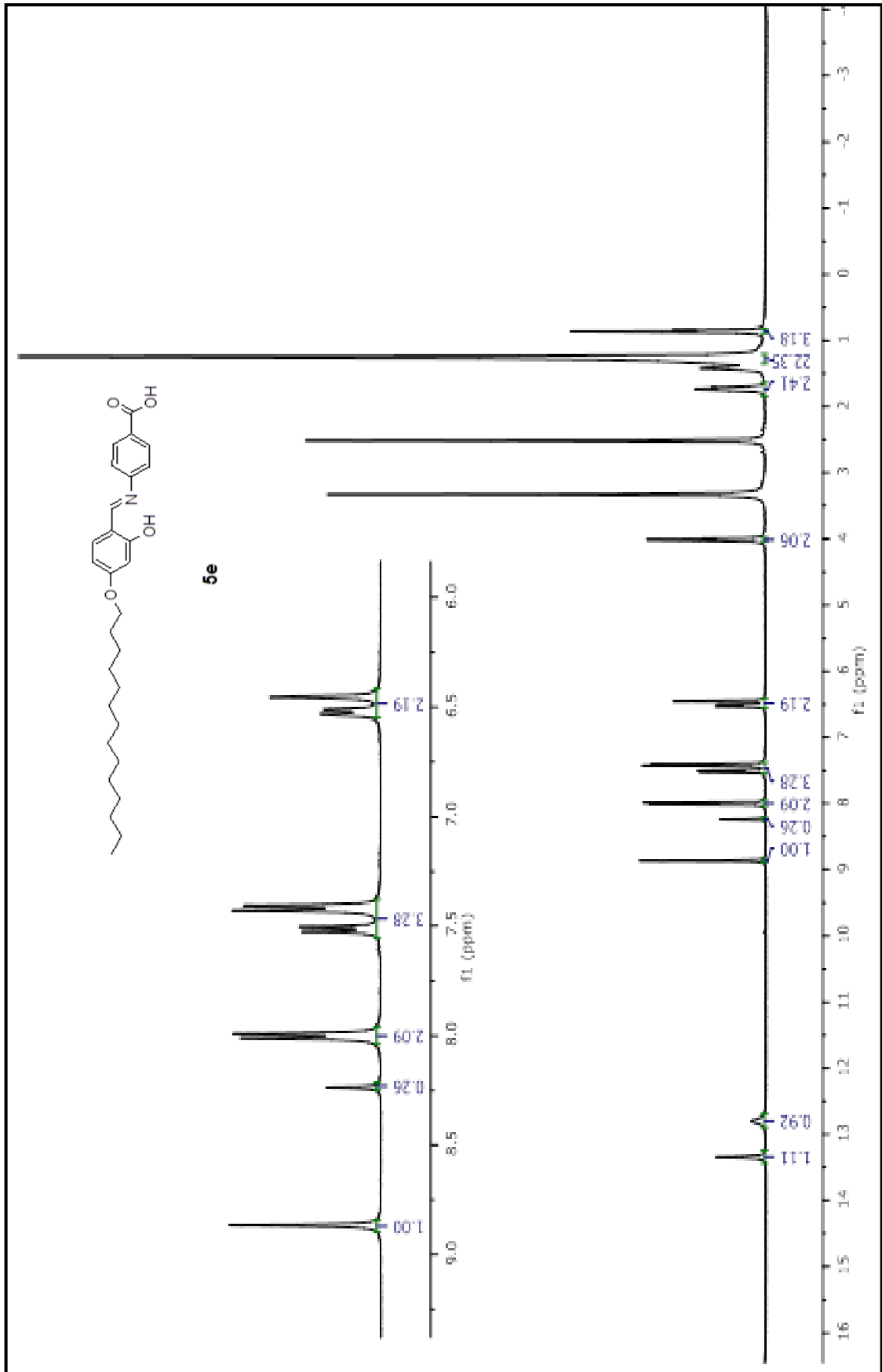
80 mL etanol (kuru)

Saflaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (etanol).

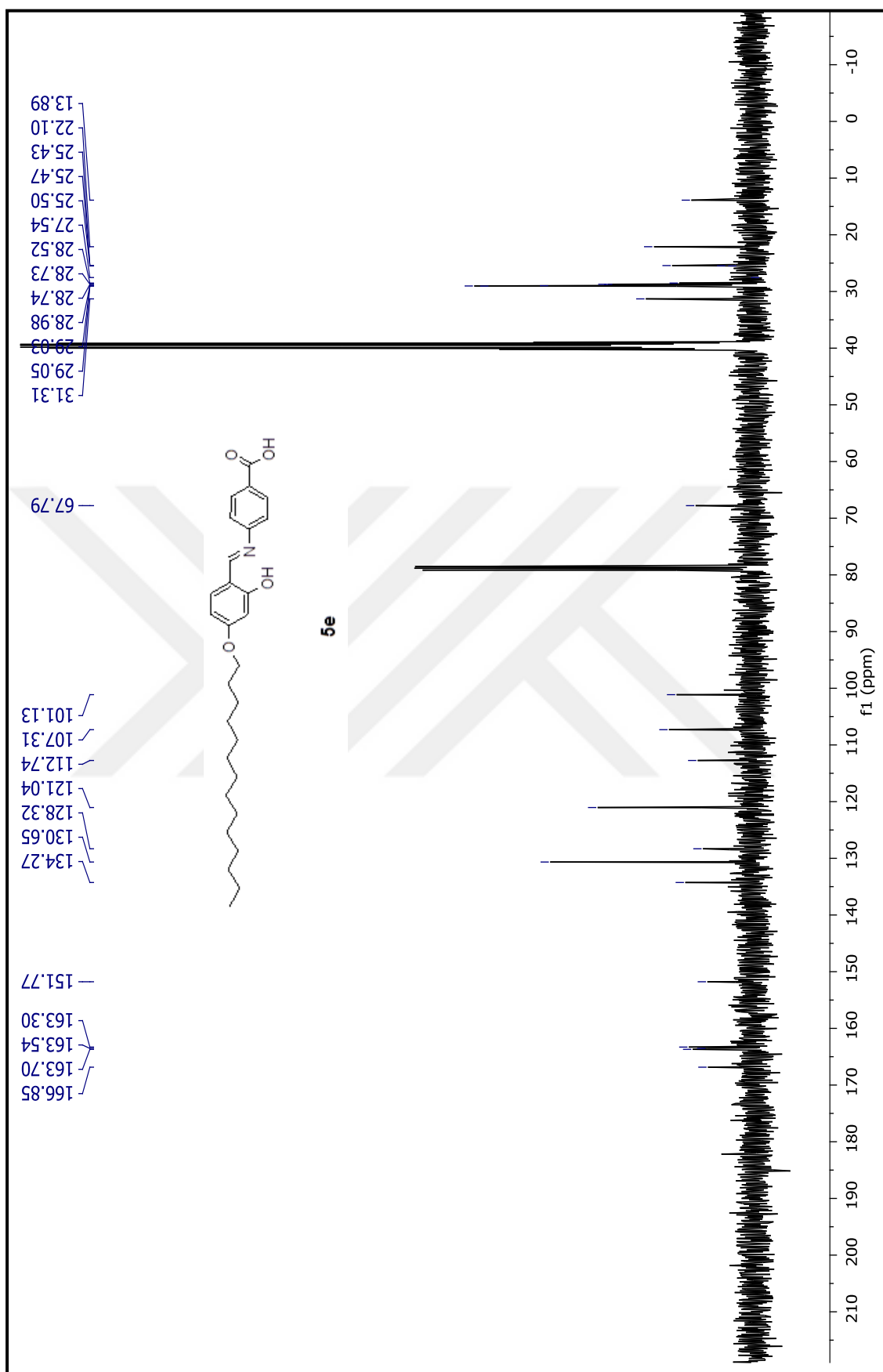
Verim: 0.79 g (% 88) , sarı kristaller.

¹H NMR: (400 MHz, DMSO) δ (ppm)= 13.34 (s, OH), 12.80 (s, COOH), 8.87 (s, HC=N), 8.00 (d, $J \approx 8.4$ Hz, 2 Ar-H), 7.60-7.30 (m, 3 Ar-H), 6.55-6.30 (m; 2Ar-H), 4.01 (t, $J \approx 6.3$ Hz, OCH₂), 1.84 – 1.24 (m, 12 CH₂), 0.86 (t, $J \approx 6.5$ Hz, CH₃).

¹³C NMR: (100 MHz, DMSO) δ (ppm)= 166.85 (s; COOH), 163.70, 163.54, 151.77, 128.32, 112.74 (5s; 5 Ar-C), 163.30 (d; HC=N), 134.27, 130.65, 121.04, 107.31, 101.13 (5d; 7 Ar-CH), 67.79 (t; OCH₂), 31.31, 29.05, 29.03, 28.98, 28.74, 28.73, 28.52, 27.54, 25.50, 25.47, 25.43, 22.14, 22.10 (12t; 12 CH₂), 13.89 (q; CH₃).



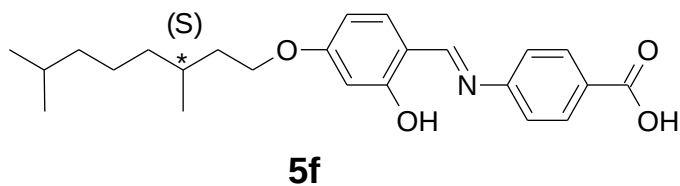
Şekil 5. 17 Bileşik **5e**'nin ^1H -NMR (d -DMSO) spektrumu.



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

4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit (5f)

(C₂₄H₃₁NO₄; 397.51g/mol)



Reaktifler:

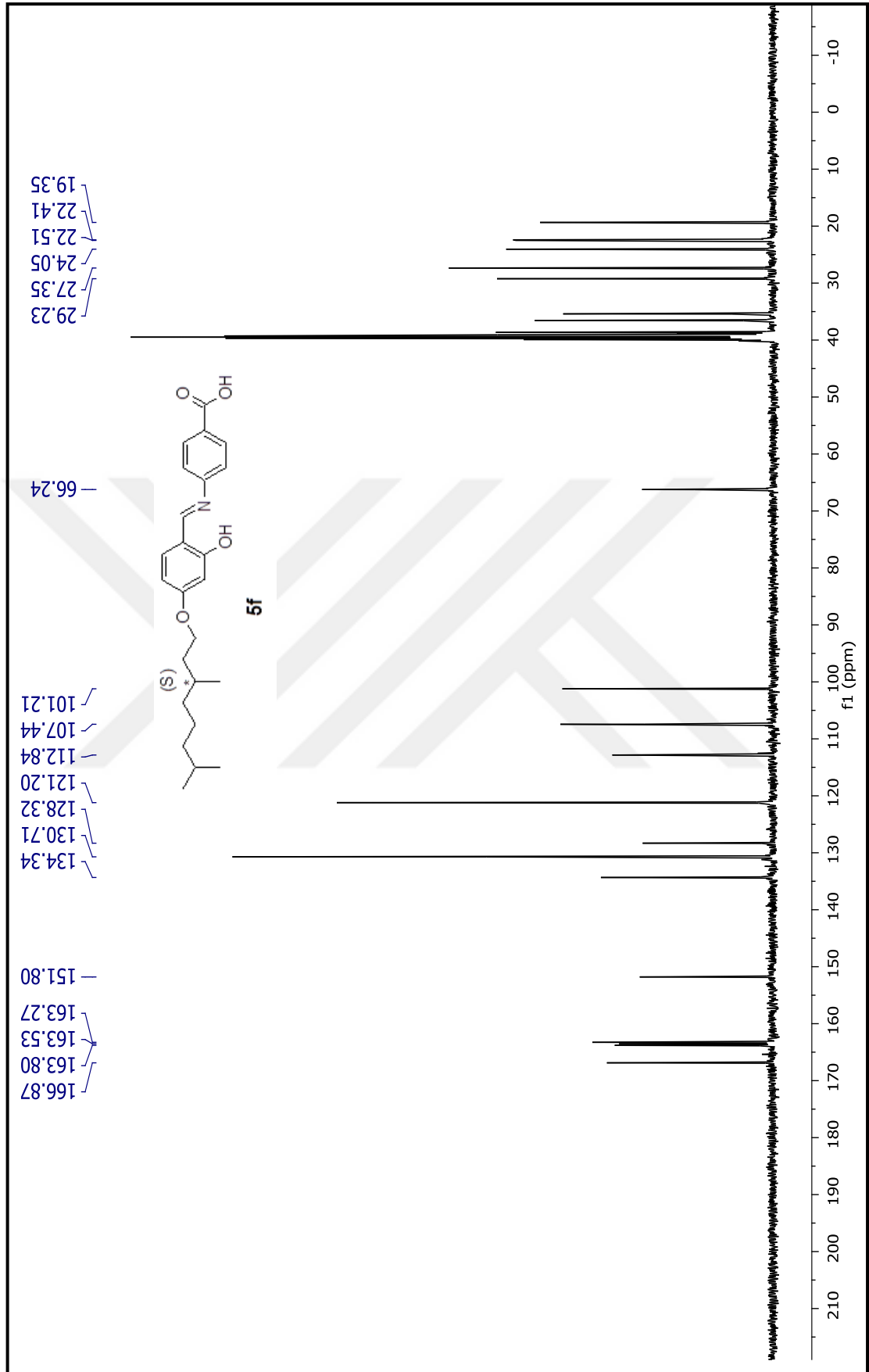
2 mmol	4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenzaldehid (3)
2.4 mmol	4-Aminobenzoik asit
20 mg	asetik asit (glacial)
80 mL	etanol (kuru)

Safılaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (etanol).

Verim: 0.65 g (% 82) , sarı kristaller.

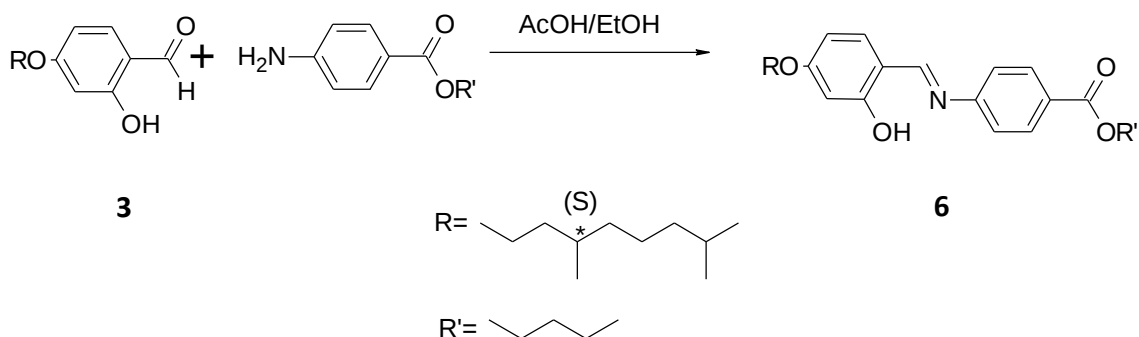
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃); δ(ppm)= 8.55 (s, HC=N), 8.15 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.35 – 7.26 (m, 3 Ar-H), 6.53-6.48 (m; 2 Ar-H), 4.1-4.0 (m; OCH₂), 1.89-1.81 (m; H, CH), 1.70-1.47, 1.37-1.12 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.93 (d; *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.85 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C NMR: (100 MHz, DMSO) δ(ppm)= 166.87 (s; COOH), 163.80, 163.53, 151.80, 128.32, 112.84 (5s; 5 Ar-C), 163.27 (d; HC=N), 134.34, 130.71, 121.20, 107.44, 101.21 (5d; 7 Ar-CH), 66.24 (t; OCH₂), 36.57, 35.40, (d; 2 CH), 29.23, 27.35, 24.05, 22.51 (4t; 4CH₂), 22.41 (q; CH₃), 19.35 (q; CH₃).



Şekil 5. 20 Bileşik **5f**'nin ^{13}C -NMR (d-DMSO) spektrumu.

5.1.4 Butil-4-((4-(S)-(3,7-dimetiloktil)oksi)-2-hidroksibenziliden)amino)benzoat (6)
bileşğinin sentezi (C₂₈H₃₉NO₄; 453.62 g/mol)



Reaktifler:

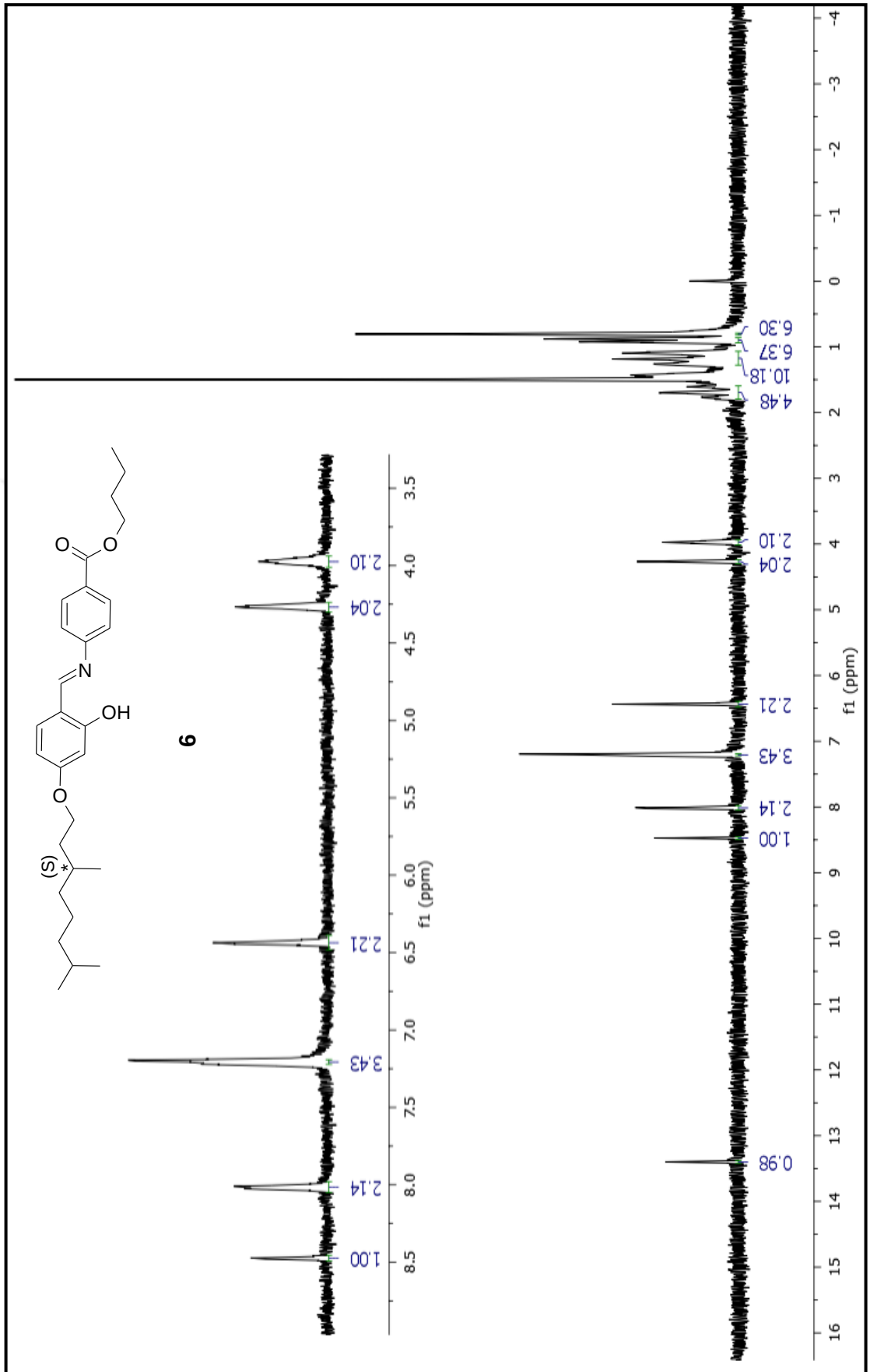
1 mmol	4-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenzaldehid (3)
1.2 mmol	n-Bütil-4-amino benzoat
10 mg	asetik asit (glacial)
60 mL	etanol (kuru)

Safılaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (etanol).

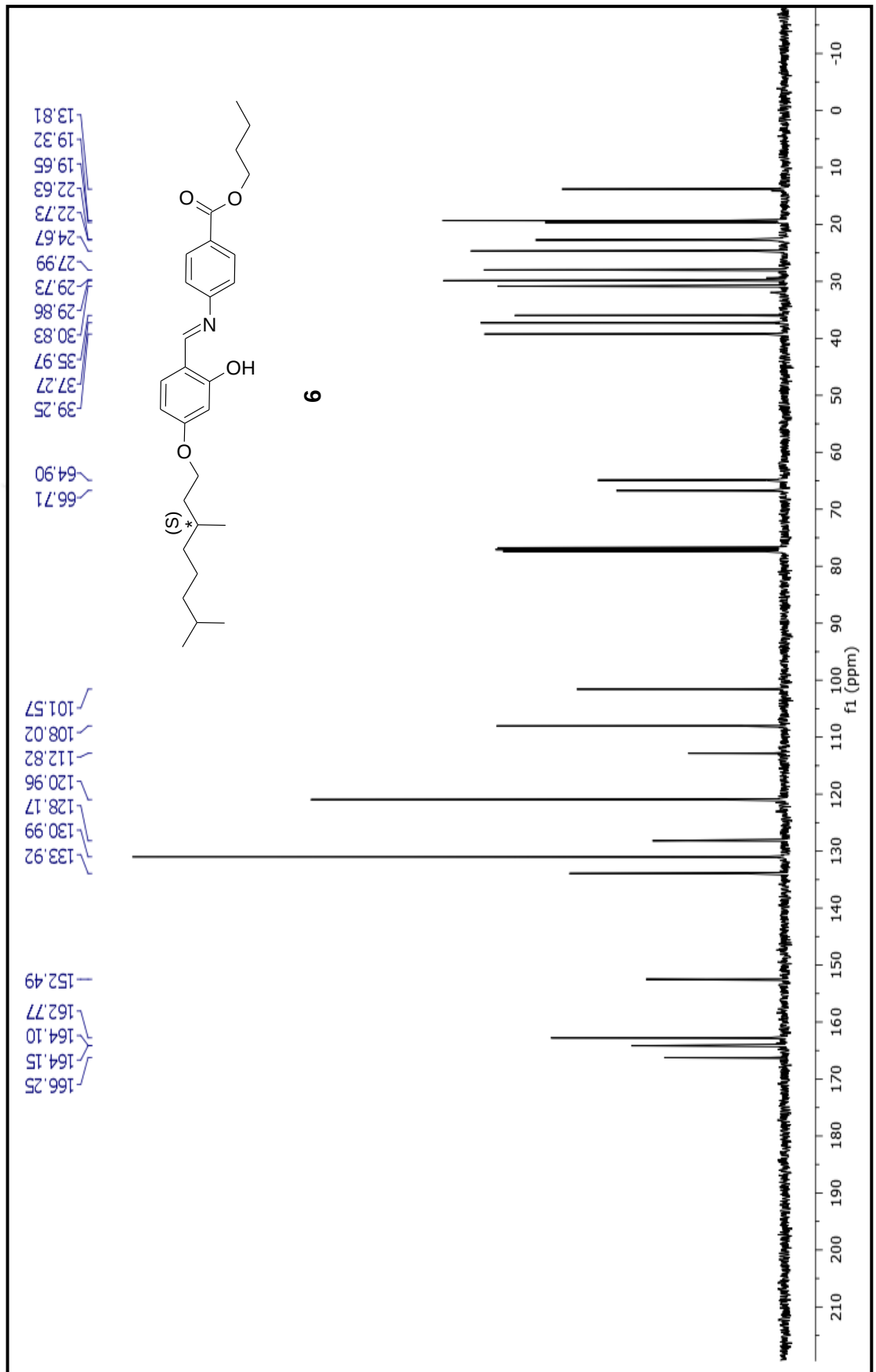
Verim: 0.26 g (% 60) , sarı kristaller.

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm)= 13.40 (s, OH), 8.47 (s, HC=N), 8.02 (d, *J* = 8.17 Hz, 2 Ar-H), 7.25-7.20 (m, 3 Ar-H), 6.44-6.40 (m, 2 Ar-H), 4.35-3.80 (2m, 2 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).

¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 166.25 (s; C=OOH), 164.15, 164.10, 152.49, 128.17, 112.82 (5s; 5 Ar-C), 162.77 (d; HC=N), 133.92, 130.99, 120.96, 108.02, 101.57 (5d; 7 Ar-CH), 66.71 (t; OCH₂), 64.90 (t; OCH₂), 39.25, 37.27, 35.97, 30.83, 29.56, 29.70, 27.99 (7t, 7 CH₂), 22.73, 22.63 (2d; 2 CH), 24.64, 19.65, 19.32, 13.81 (4q; 4 CH₃).

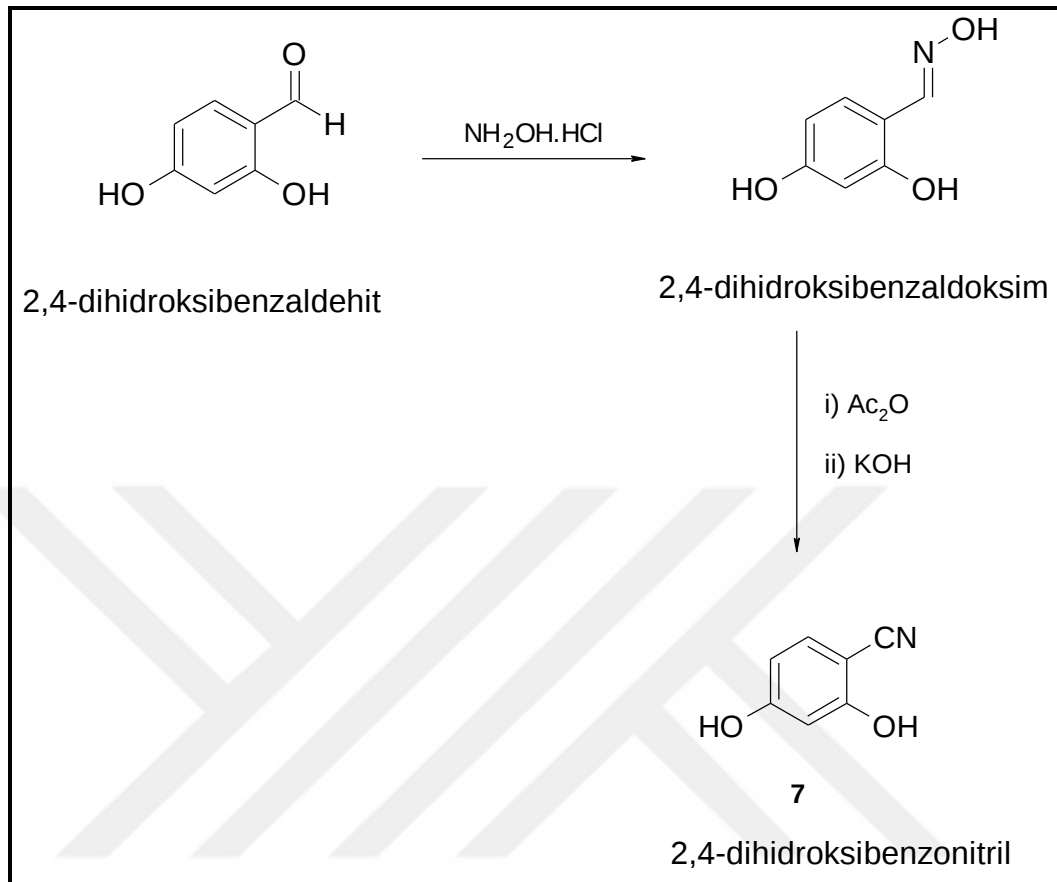


Şekil 5. 21 Bileşik **6'**'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu.



Şekil 5. 22 Bileşik **6**'nın ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumu.

5.1.5 2,4-Dihidroksibenzonitril (7) bileşiğinin sentezi [30] ($C_7H_5NO_2$; 135.1 g/mol)



5.1.5.1 2,4-Dihidroksibenzaloksim sentezi: (C₇H₇NO₃; 153.13 g/mol)

2,4-Dihidroksibenzaldehit'in etanoldeki çözeltisine, hidroksilaminklorürün sulu konsantre çözeltisi yavaşça eklenip, üzerine Na₂CO₃·10H₂O'nun konsantre çözeltisi damla damla katılır. 30 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırılır, çözücü uçurulur. Reaksiyon sonucu TLC ile kontrol edilir (H:EA(2:1)). Dietileter ile ekstraksiyon yapılır (4x50 ml). Organik fazlar NaHCO₃ ile yıkanır (3x50 ml). Toplanan organik fazlar MgSO₄ ile kurutulduktan sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Reaktifler:

0.02 mol (2.76 g) 2,4-Dihidroksibenzaldehit

0.03 mol (2.08 g) NH₂OH.HCl

75 ml etanol

1.06 gr Na₂CO₃ (1.8 ml sudaki çözeltisi)

Saflaştırma: Kristallendirme.

Erime Noktası: 190-192 °C

Verim: 2.98 g (% 98) krem renkli kristal.

5.1.5.2 Asetilenmiş ara ürün oluşumu:

2,4-Dihidroksibenzaloksim, asetik anhidritte çözülür ve 3 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Çözelti ısındıkça, turuncu bir renk meydana gelir (TLC H:EA(2:1)). Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve diklorometanla ekstraksiyon yapılır, toplanan organik fazlar doymuş NaHCO₃ çözeltisiyle yıkanır, MgSO₄ kurutulur ve çözümü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Reaktifler:

11.5 mmol (1.76 g) 2,4-Dihidroksibenzaldoksim

7.15 ml Asetik anhidrit

Saflaştırma: Kristallendirme (etanol veya metanol) işlemi ile saflaştırma yapılır. Elde edilenler hekzan ile yıkanarak süzülür.

Erime Noktası: 85 °C

Verim: 1.25 g (% 60) krem renkli camsı iğne kristaller.

5.1.5.3 2,4-Dihidroksibenzonitril (7) bileşiğinin sentezi:

Bir önceki basamakta oluşmuş asetilenmiş ara ürüne KOH'in doymuş sulu çözeltisi eklenir. 3 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. H₂SO₄ ile pH değeri 2 olacak şekilde asitlendirildikten sonra (H₂SO₄ = 20 vol%), dietileter ile ekstraksiyon yapılır. Toplanan organik fazlar NaHCO₃'ün doymuş çözeltisiyle yıkanır, MgSO₄ kurutulur ve çözünü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Oluşan ürün diklorometan-metanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Reaktifler:

6.43 mmol (1.25 g) asetilenmiş ara ürün

1.20 gr KOH (6.28 ml suda çözöldü)

Saflaştırma: Kristallendirme (diklorometan).

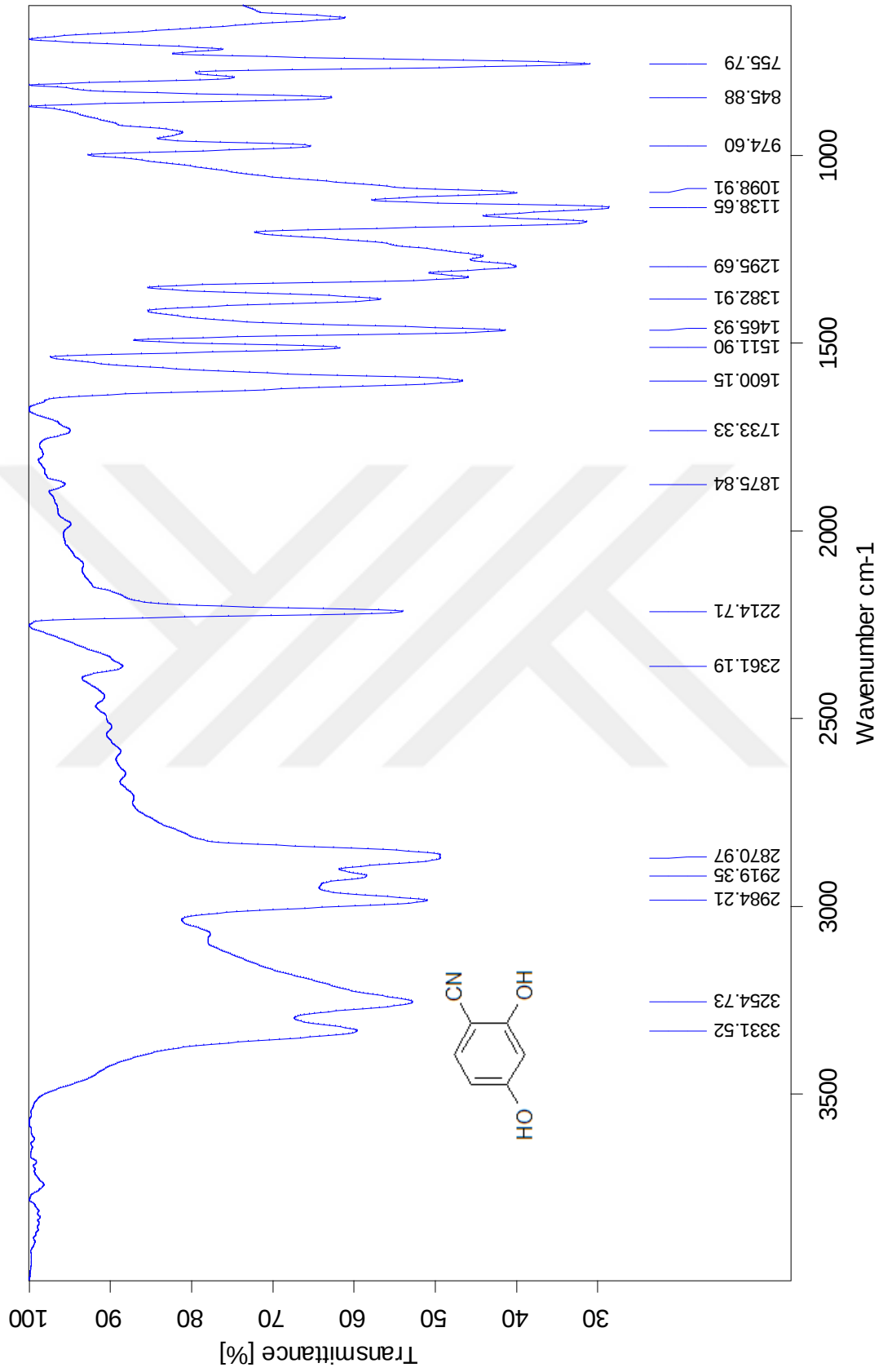
Erime Noktası: 174-175.5 °C

Verim: 0,62 g (% 71) krem renkli kristaller.

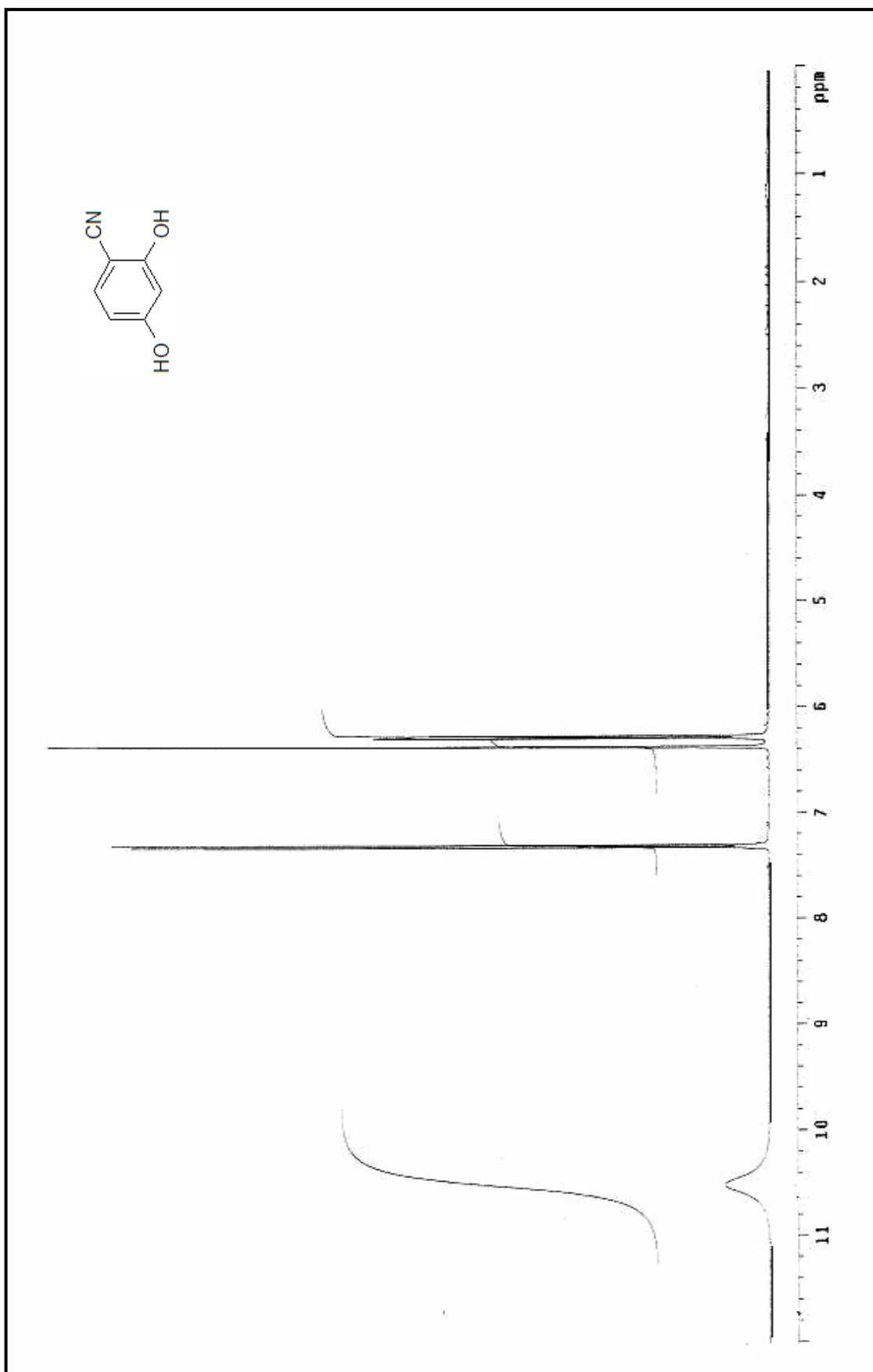
FT-IR: $\nu = 2214.71 \text{ cm}^{-1}$ (-CN bağı)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.51 (s, OH), 7.31 (d, $J \approx 8.5 \text{ Hz}$; 1 Ar-H), 6.37 (d, $J \approx 2.2 \text{ Hz}$; 1 Ar-H), 6.28 (dd, $J \approx 8.5 \text{ Hz}$, $J \approx 2.2 \text{ Hz}$; 1 Ar-H).

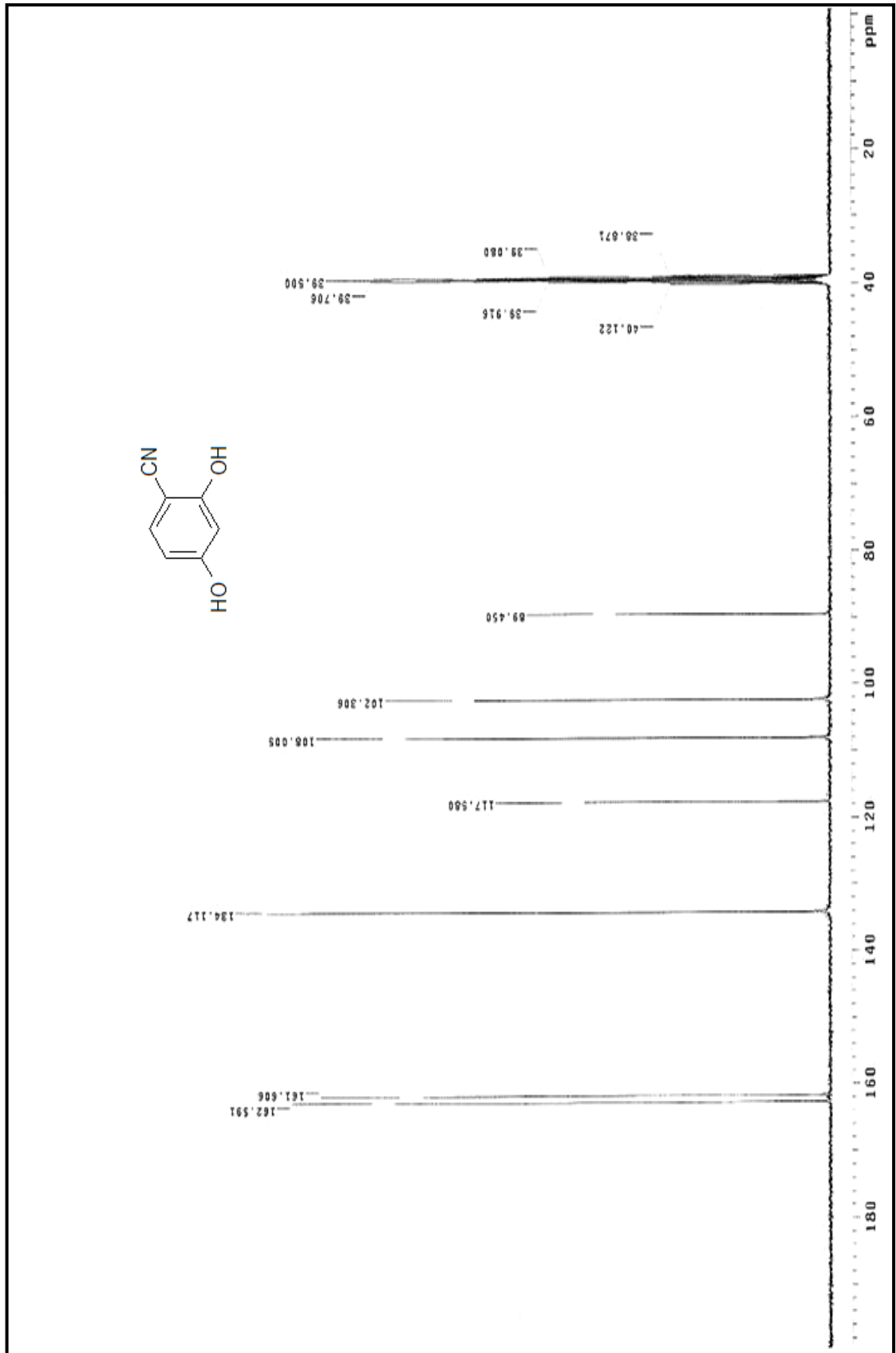
¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 162.59, 161.61, 89.45 (3s; 3 Ar-C), 134.12, 108.00, 102.31 (3d; 3Ar-CH), 117.58 (s, CN).



Şekil 5. 23 Bileşik 7'nin FT-IR spektrumu.

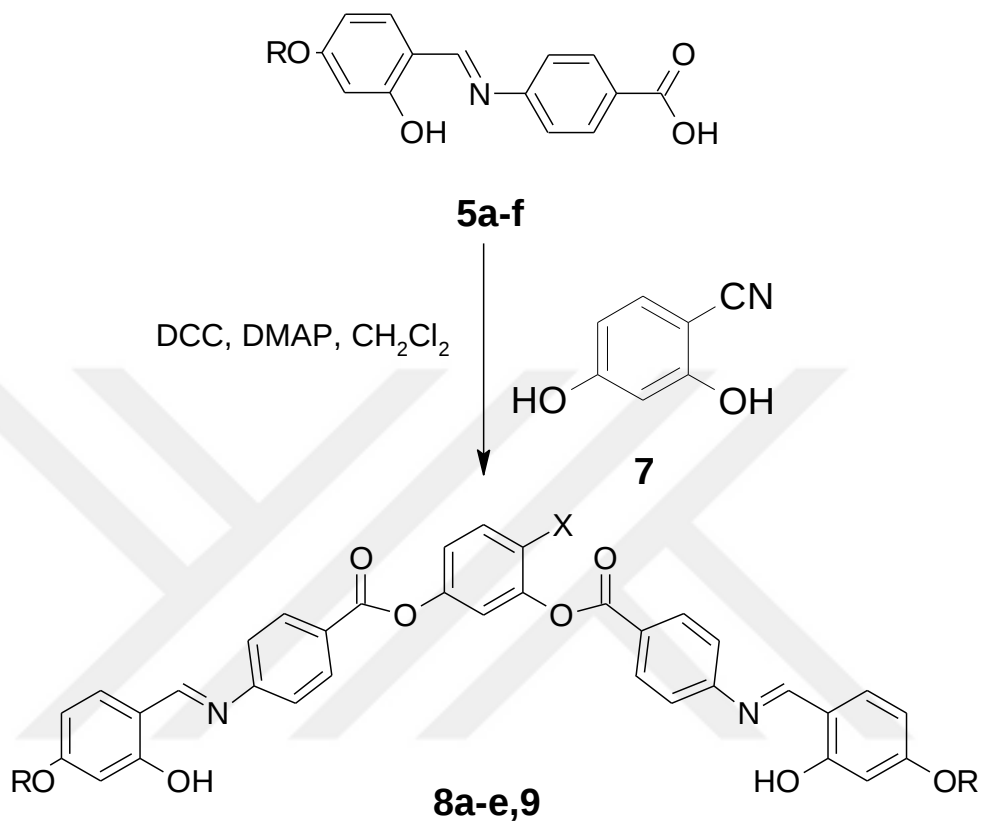


Şekil 5. 24 Bileşik **7**'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu.

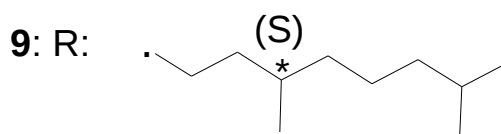


Şekil 5. 25 Bileşik **7**'nin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu.

**5.1.6 4-Siyano-1,3-fenilenbis[4-[(4-*n*-alkiloksi-2-hidroksibenziliden)amino]benzoat]
(8a-e, 9) bileşiklerinin sentezi:**



8: X= CN, **9:** X= H



a: C₆H₁₃

b: C₈H₁₇

c: C₁₀H₂₁

d: C₁₂H₂₅

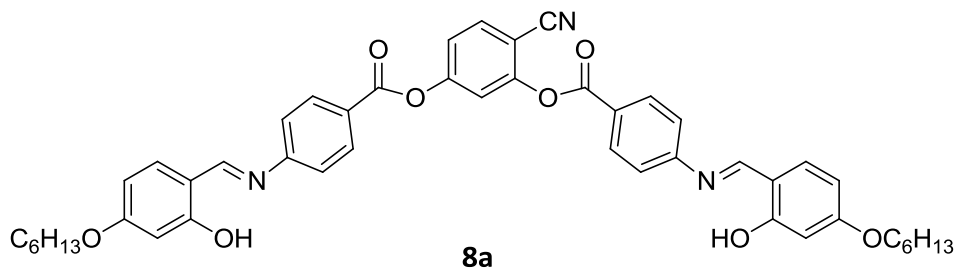
e: C₁₄H₂₉

Bükülmüş molekül geometrisine sahip Bileşik **8a-e**'nin ve **9**'un sentezi için, uygun 4-((4-(alkiloksi)-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit (**5a-f**), 2,4-Dihidroksibenzonitril'in (**7**) kuru diklorometan içerisinde, uygun miktrlarda DCC ve DMAP varlığında gerçekleşen reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında 4 saat süre ile karıştırılır. Reaksiyon, TLC (H:EA(2:1)) ile takip edilir, başlangıç maddeleri bittikten sonra karışım bazik alüminyum oksitten süzülür ve diklorometan ile yıkanır. Elde edilen ürünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum altında uçurulur ve uygun çözücülerle kristallendirilerek saflaştırılır. Sentezlenen Bileşik **8a-e** ve **9**'un yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.26 –Şekil 5.43).

Bileşik **8a-e** ve **9**'un geçiş sıcaklıkları Bölüm 5.2 Sıvı Kristal Özelliklerin İncelenmesi'de Çizelge 5.2'te verilmiştir.

4-Siyano-1,3-fenilenbis[4-[(4-*n*-hekziloksi-2-hidroksibenziliden)amino]benzoat] (8a)

(C₄₆H₄₇O₈N₃; 769.89g/mol):



Reaktifler:

0.87 mmol 4-((4-hekziloksi-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit (**5a**)

0.44 mmol 2,4-Dihidroksibenzonitril (**7**)

0.87 mmol DCC

0.17 mmol DMAP

80 ml kuru CH₂Cl₂

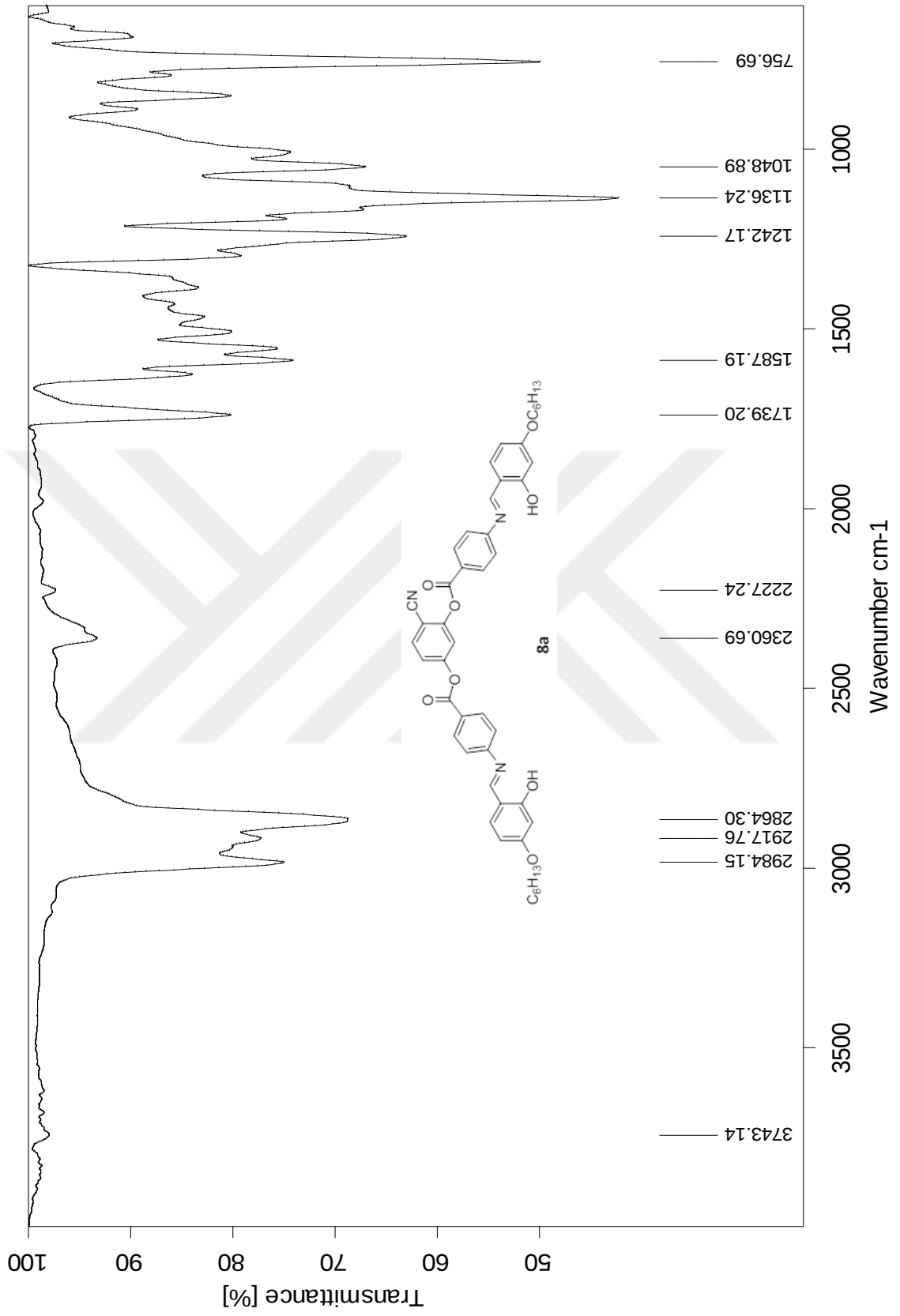
Safılaştırma: Diklorometan ve etanolden kristallendirme.

Verim: 0.091 g (% 27), sarı kristal.

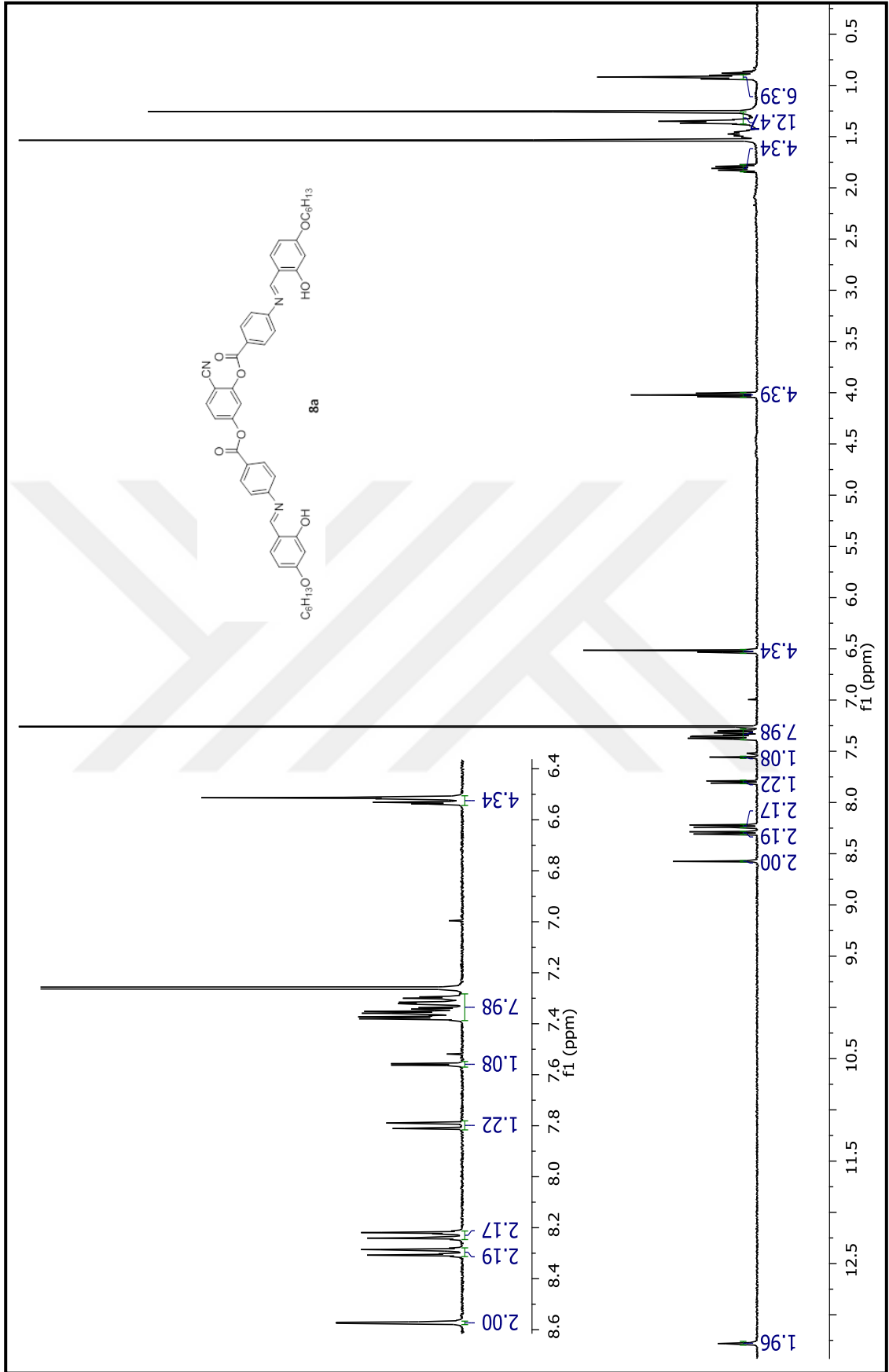
FT-IR: $\gamma = 2227.24 \text{ cm}^{-1}$ (CN), 1739.20 cm^{-1} (C=O), 1587.19 cm^{-1} (C=N).

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 13.28 (s, geniş, 2 OH), 8.58, 8.56 (2s; 2 HC=N), 8.30 (d, $J \approx 8.7$ Hz, 2 Ar-H), 8.23 (d, $J \approx 8.7$ Hz, 2 Ar-H), 7.80 (d, $J \approx 8.6$ Hz, 1 Ar-H), 7.56 (d, $J \approx 2.2$ Hz, 1 Ar-H), 7.39–7.28 (m, 7 Ar-H), 6.55–6.50 (m, 4 Ar-H), 4.02 (t, $J \approx 6.6$ Hz, 2 OCH₂), 1.84–1.78, 1.40–1.25, (2m, 8CH₂), 0.92 (t, $J \approx 7.1$ Hz, 2 CH₃).

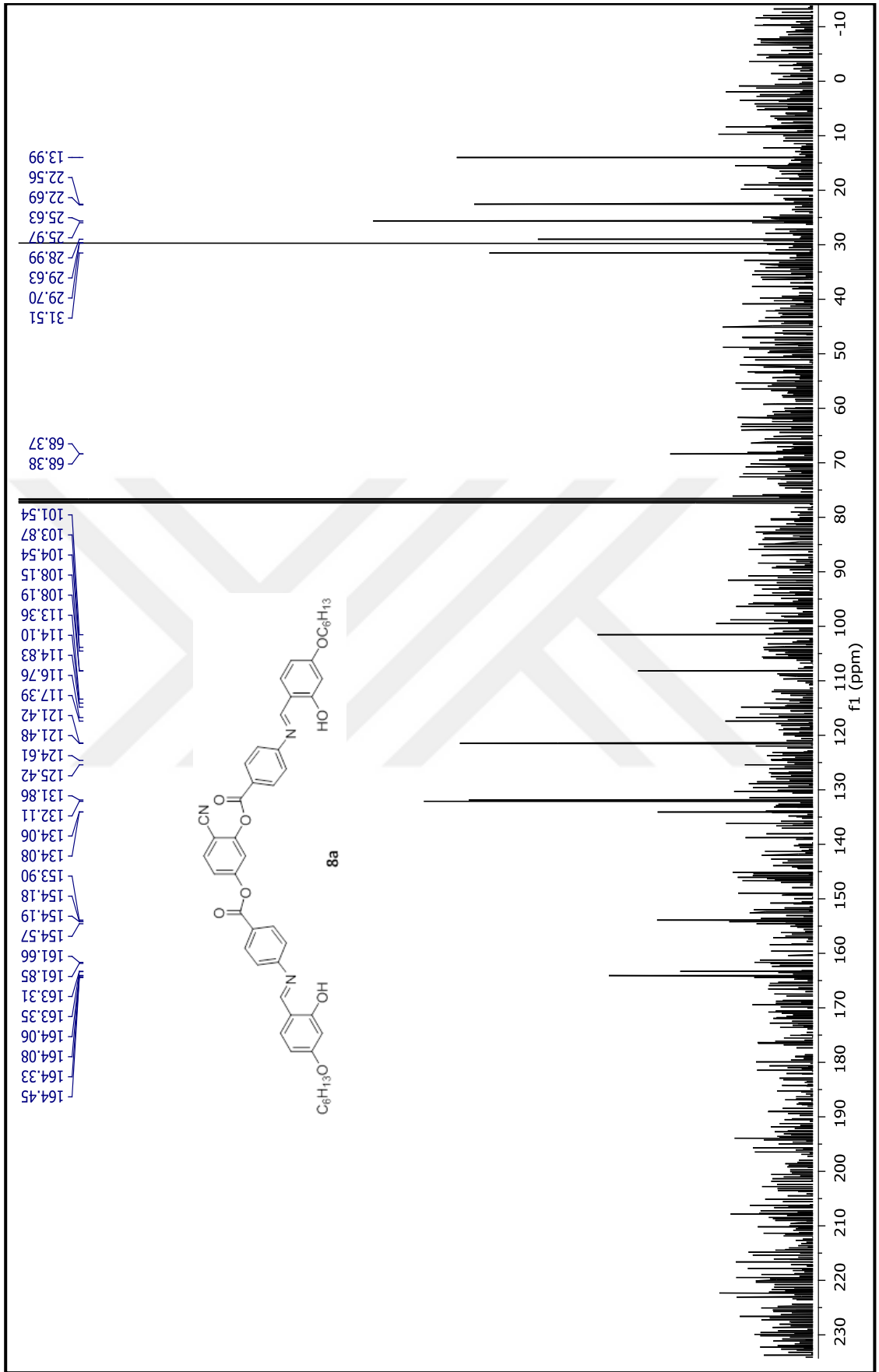
¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 164.45, 164.08 (s; 2 C=O), 163.35, 163.31 (d; 2 HC=N), 164.33, 164.06, 161.85, 161.66, 154.57, 154.19, 154.18, 153.90, 125.42, 124.61, 114.10, 113.36, 103.87 (13s; 13 Ar-C), 114.83 (CN), 134.08, 134.06, 132.11, 131.86, 121.48, 121.42, 117.39, 116.76, 108.19, 108.15, 101.54 (11d; 17 Ar-CH), 68.38, 68.37 (2t; 2 OCH₂), 31.51, 29.70, 29.63, 28.99, 25.97, 25.63, 22.69, 22.56, (8t; 8 CH₂), 13.99 (q; 2 CH₃).



Şekil 5. 26 Bileşik **8a**'nın FT-IR spektrumu.



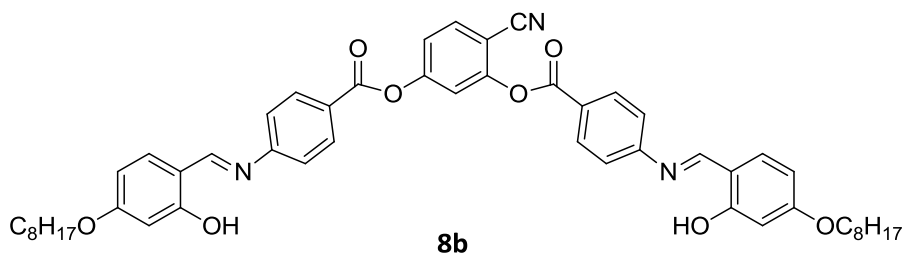
Şekil 5. 27 Bileşik **8a**'nın ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu.



Şekil 5. 28 Bileşik **8a**'nın ^{13}C -NMR (CDCl₃) spektrumu.

4-Siyano-1,3-fenilenbis[4-[(4-*n*-oktiloksi-2-hidroksibenziliden)amino]benzoat] (8b)

(C₅₁H₅₅N₃O₈; 838.19 g/mol):



Reaktifler:

0.81 mmol 4-((4-oktiloksi-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit (**5b**)

0.40 mmol 2,4-Dihidroksibenzonitril (**7**)

0.81 mmol DCC

0.16 mmol DMAP

100 ml kuru CH₂Cl₂

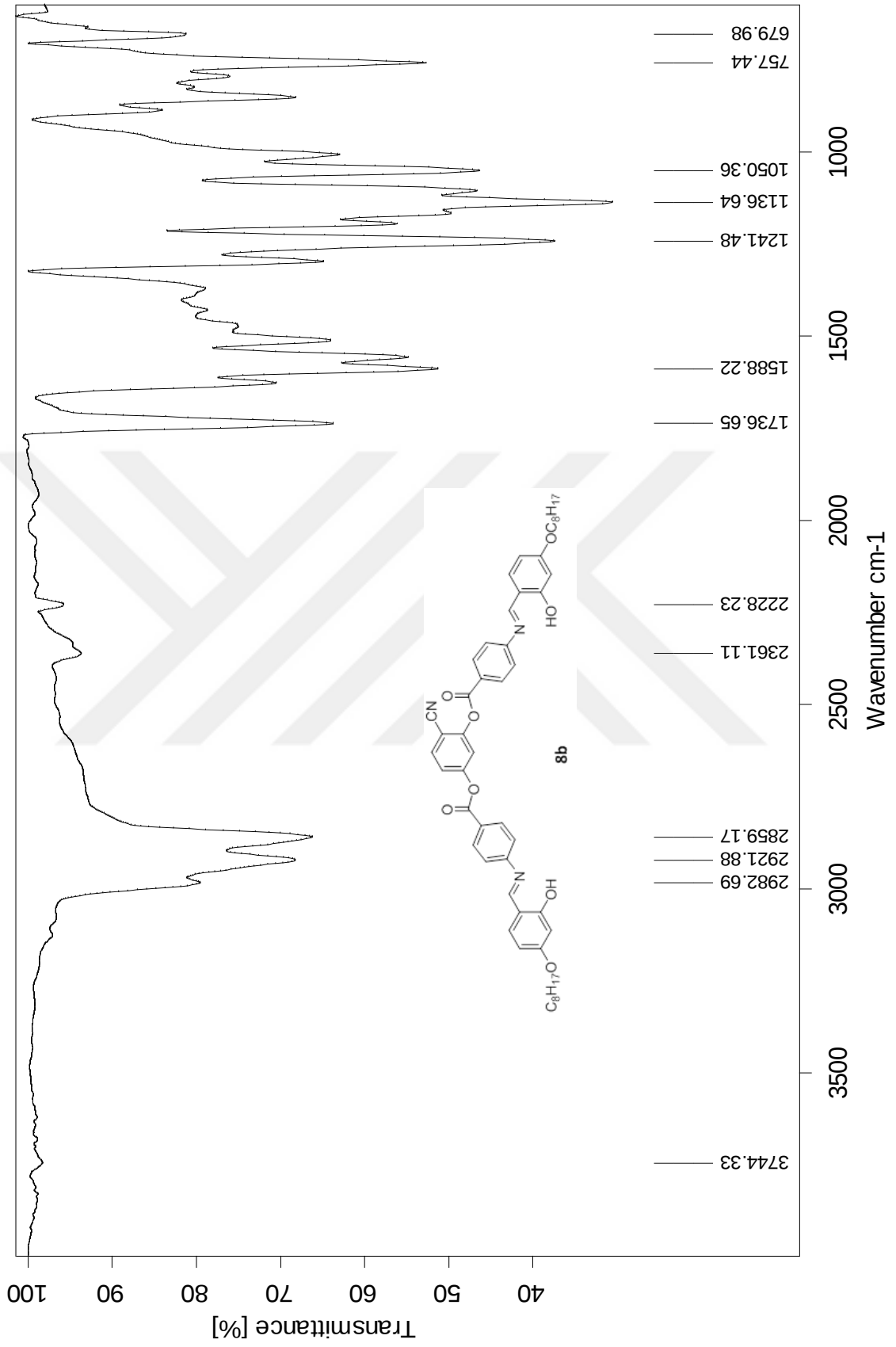
Safılaştırma: Diklorometan ve etanolden kristallendirme.

Verim: 0.072 g (% 20), sarı kristal.

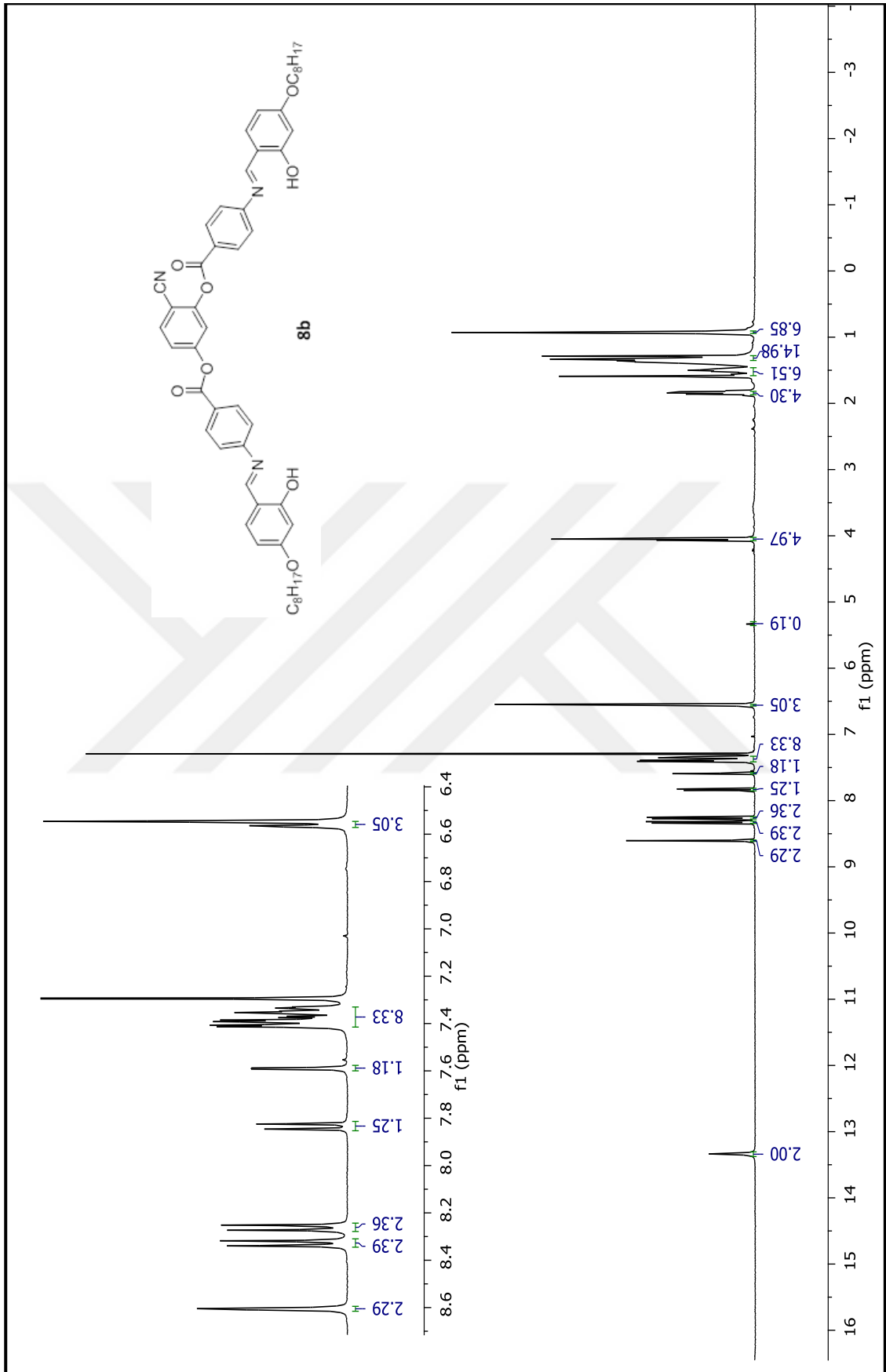
FT-IR: $\gamma = 2228.23 \text{ cm}^{-1}$ (CN), 1736.65 cm^{-1} (C=O), 1588.22 cm^{-1} (C=N).

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 13.34 (s, geniş, 2 OH), 8.62, 8.60 (2s, 2 HC=N), 8.33 (d, $J \approx 8.6$; 2 Ar-H), 8.26 (d, $J \approx 8.6$ Hz, 2 Ar-H), 7.84 (d, $J \approx 8.6$ Hz, 1 Ar-H), 7.59 (d, $J \approx 2.1$ Hz, 1 Ar-H), 7.41–7.33 (m, 7 Ar-H), 6.57–6.40 (m, 4 Ar-H), 4.05 (t, $J \approx 6.6$ Hz, 2 OCH₂), 1.87–1.82, 1.45–1.27 (2m; 12 CH₂), 0.92 (t, $J \approx 6.9$ Hz, 2 CH₃).

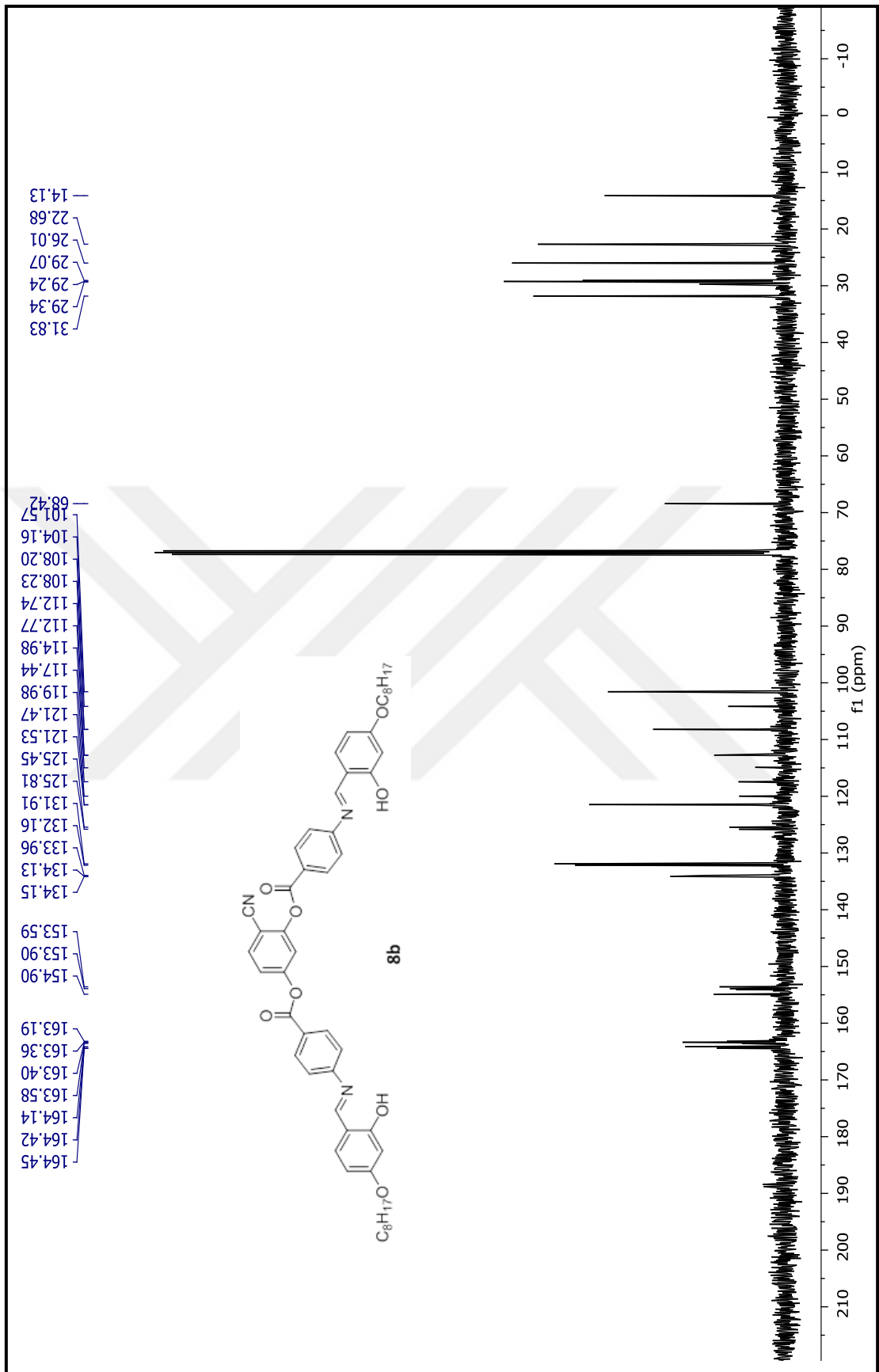
¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 164.45, 164.42 (s; 2 C=O), 163.40, 163.36 (2d; 2 HC=N), 164.14, 164.06, 163.58, 163.19, 154.90, 154.07, 153.90, 153.59, 125.81, 125.45, 112.77, 112.74, 104.16 (13; 13 Ar-C), 114.98 (CN), 134.15, 134.13, 133.96, 132.16, 131.91, 121.53, 121.47, 119.98, 117.44, 115.13, 108.23, 108.20, 101.57 (13d; 17 Ar-CH), 68.42 (t; 2 OCH₂), 31.88, 29.34, 29.24, 29.07, 26.01, 22.68 (6t; 12 CH₂), 14.13 (q; 2 CH₃).



Şekil 5. 29 Bileşik **8b**'nın FT-IR spektrumu.



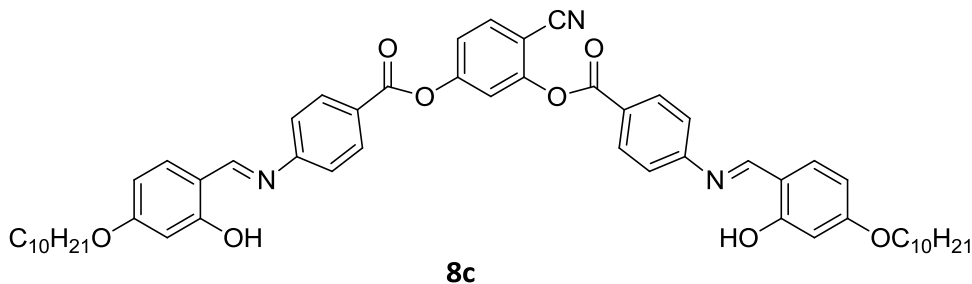
Şekil 5. 30 Bileşik **8b**'nin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) spektrumu.



Şekil 5. 31 Bileşik **8b**'nin ^{13}C -NMR (CDCl₃) spektrumu.

4-Siyano-1,3-fenilenbis[4-[(4-*n*-desiloksi-2-hidroksibenziliden)amino]benzoat] (8c)

(C₅₅H₆₃O₈N₃; 894.12 g/mol):



Reaktifler:

0.55 mmol 4-((4-desiloksi-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit (**5c**)

0.27 mmol 2,4-Dihidroksibenzonitril (**7**)

0.55 mmol DCC

0.11 mmol DMAP

100 ml kuru CH₂Cl₂

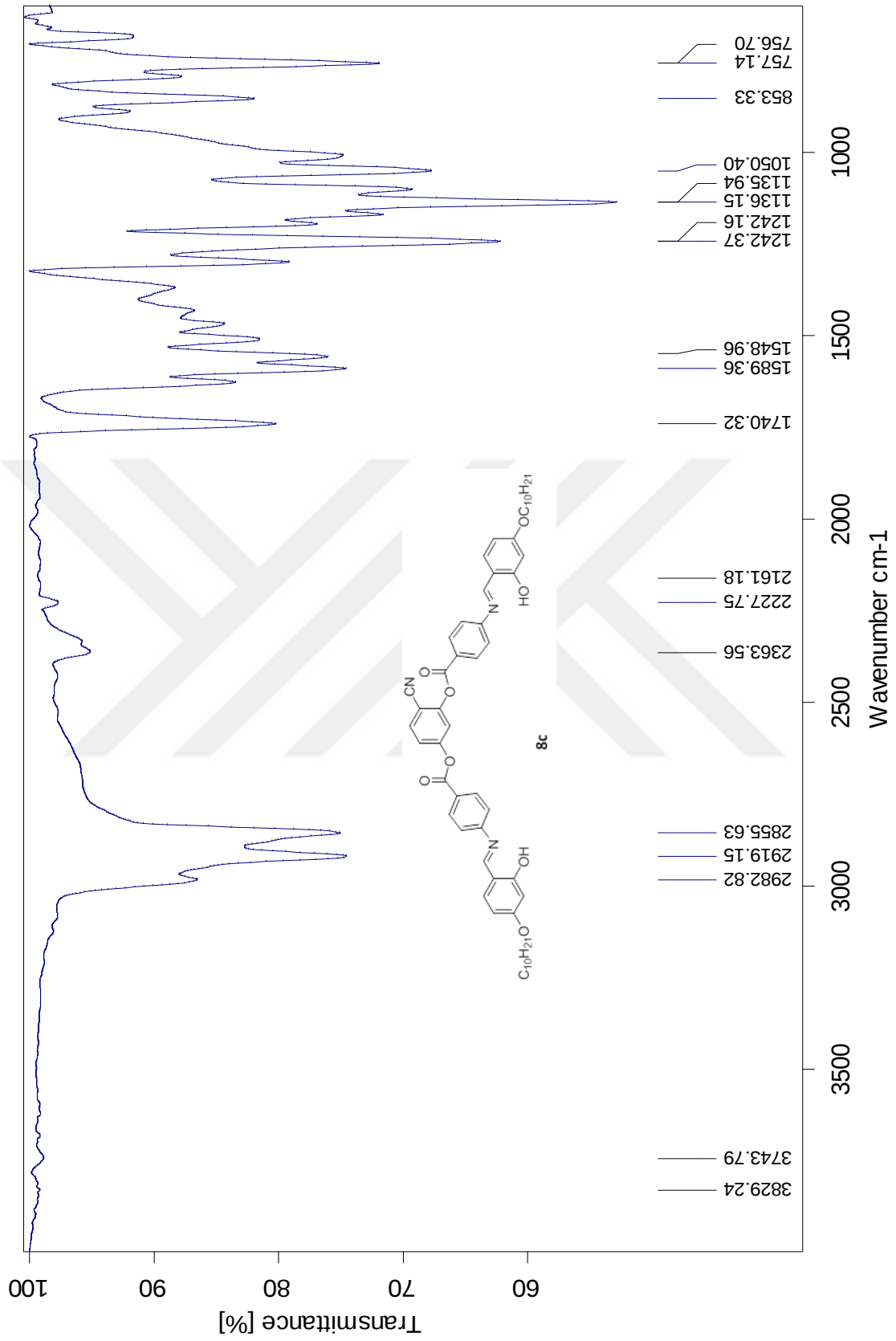
Safılaştırma: Diklorometan ve etanolden kristallendirme.

Verim: 0.12 g (% 30), sarı kristal.

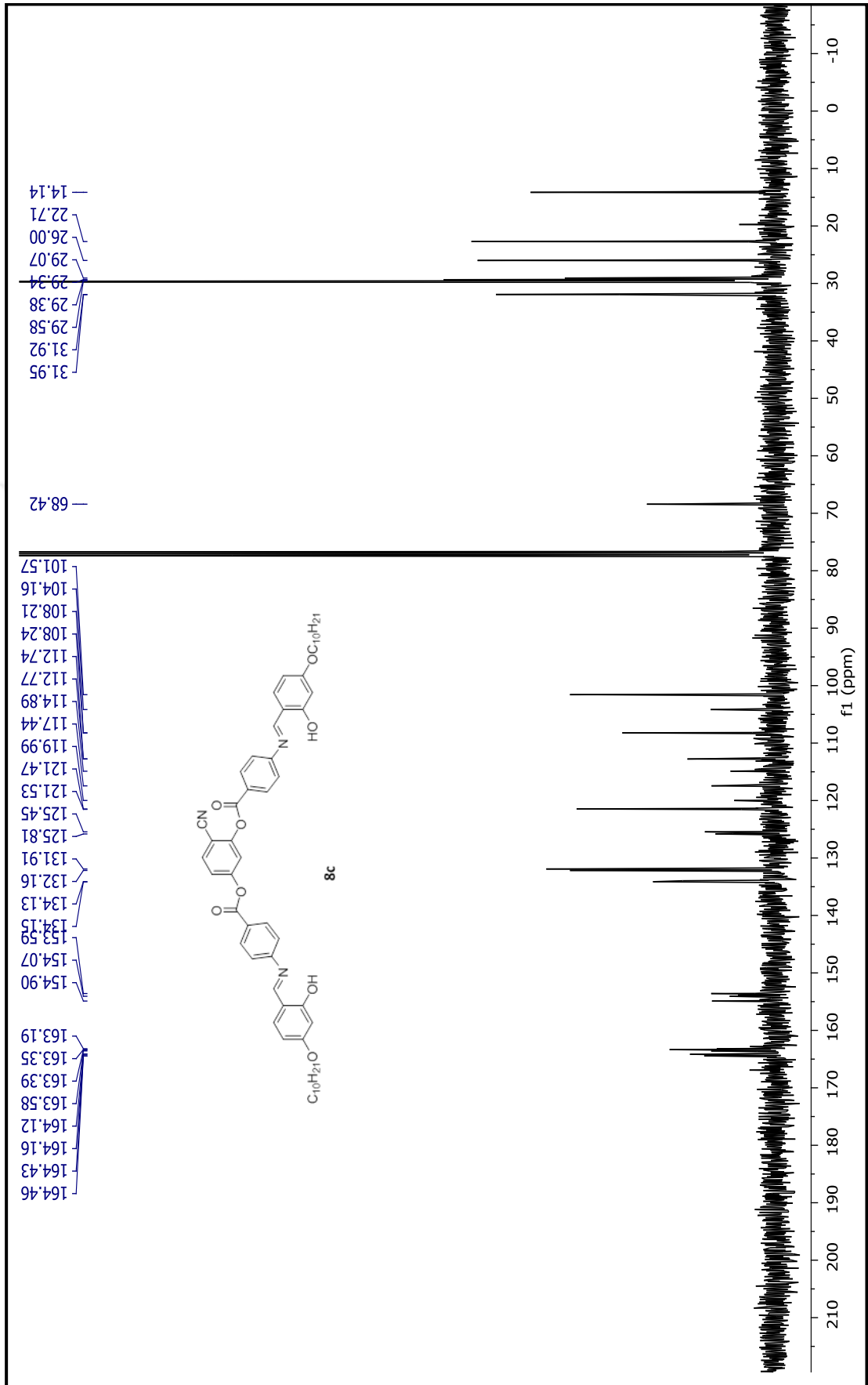
FT-IR: $\gamma = 2227.75 \text{ cm}^{-1}$ (CN), 1740.32 cm^{-1} (C=O), 1589.36 cm^{-1} (C=N).

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 13.33 (s, geniş, 2 OH), 8.60 ((8.61, 8.59), 2 HC=N), 8.33 (d, $J \approx 8.6$ Hz, 2 Ar-H), 8.26 (d, $J \approx 8.6$ Hz, 2 Ar-H), 7.83 (d, $J \approx 8.5$ Hz, 1 Ar-H), 7.59 (d, $J \approx 2.1$ Hz, 1 Ar-H), 7.42–7.32 (m, 7 Ar-H), 6.75–6.55 (m, 4 Ar-H), 4.05 (t, $J \approx 6.5$ Hz, 2 OCH₂), 1.87–1.81, 1.52–1.32 (2m, 16 CH₂), 0.92 (t, $J \approx 6.9$ Hz, 2 CH₃).

¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 164.46, 164.43 (s; 2 C=O), 163.39, 163.35 (d; 2 HC=N), 164.16, 164.12, 163.58, 163.19, 154.89, 154.06, 153.90, 153.59, 125.81, 125.44, 112.77, 112.74, 104.16 (13s; 13 Ar-C), 114.89 (s; CN), 134.15, 134.13, 133.96, 132.16, 131.91, 121.53, 121.47, 119.98, 117.44, 108.24, 108.21, 101.57 (11d; 17 Ar-CH), 68.42 (t; 2 OCH₂), 31.95, 31.92, 29.58, 29.38, 29.34, 29.07, 26.00, 22.71 (8t; 16 CH₂), 14.14 (q; 2 CH₃).



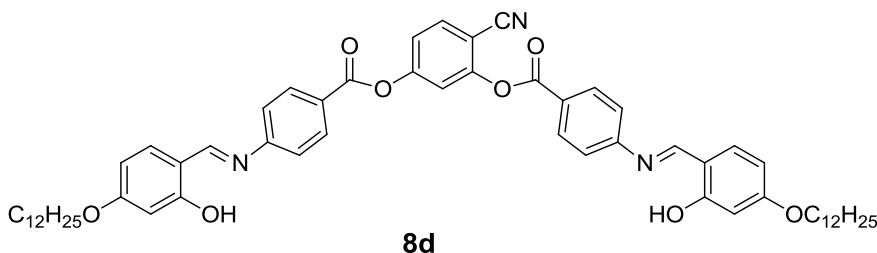
Şekil 5. 32 Bileşik **8c**'nin FT-IR spektrumu.



Şekil 5. 34 Bileşik **8c**'nin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumu.

4-Siyano-1,3-fenilenbis[4-[(4-*n*-dodesiloksi-2-hidroksibenziliden)amino]benzoat] (8d)

(C₅₉H₇₀O₈N₃; 949.22 g/mol):



Reaktifler:

0.7 mmol 4-((4-dodesiloksi-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit (**5d**)

0.35 mmol 2,4-Dihidroksibenzonitril (**7**)

0.7 mmol DCC

0.14 mmol DMAP

100 ml kuru CH₂Cl₂

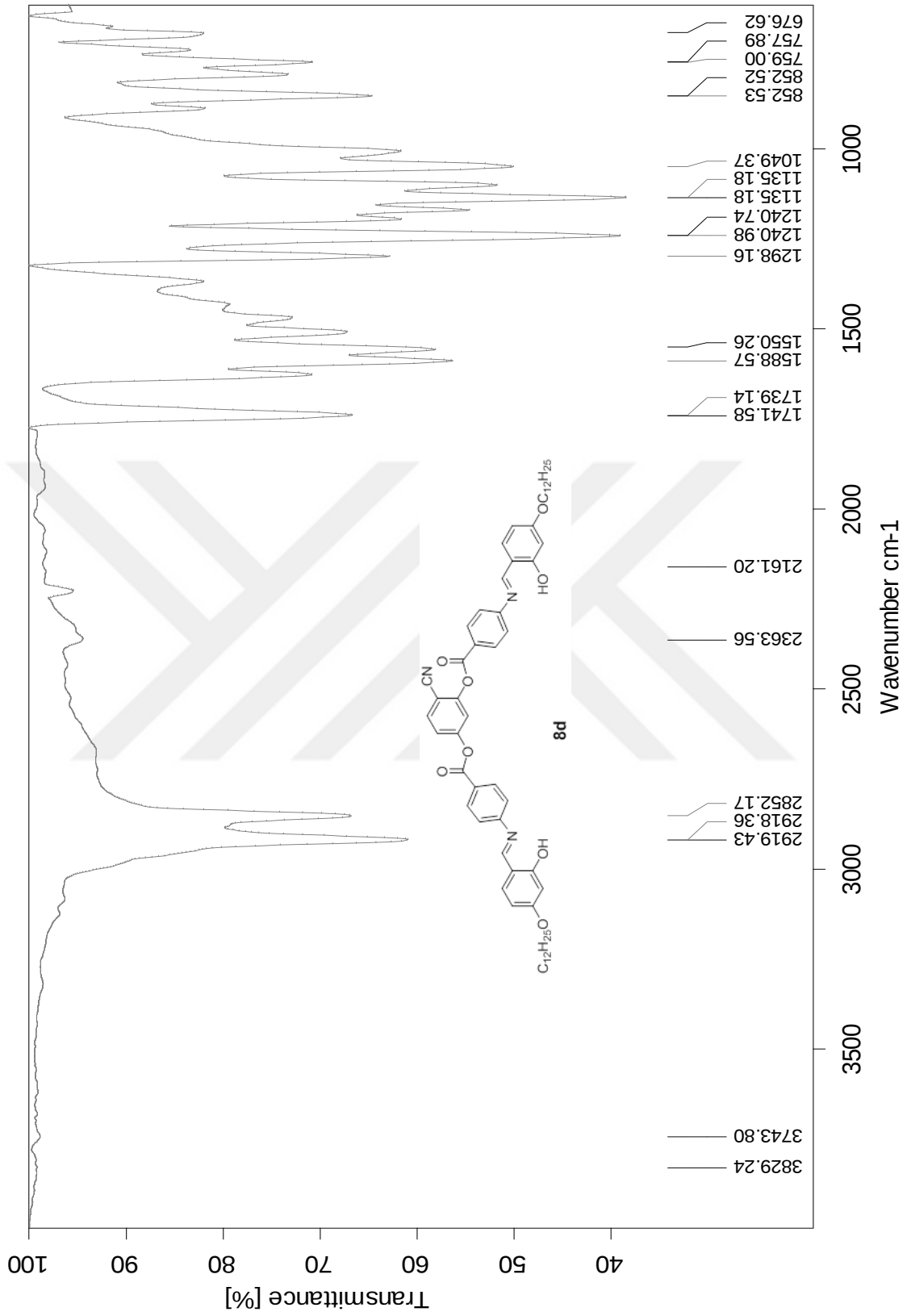
Safılaştırma: Diklorometan ve etanolden kristallendirme.

Verim: 0.085 g (% 35), sarı kristal.

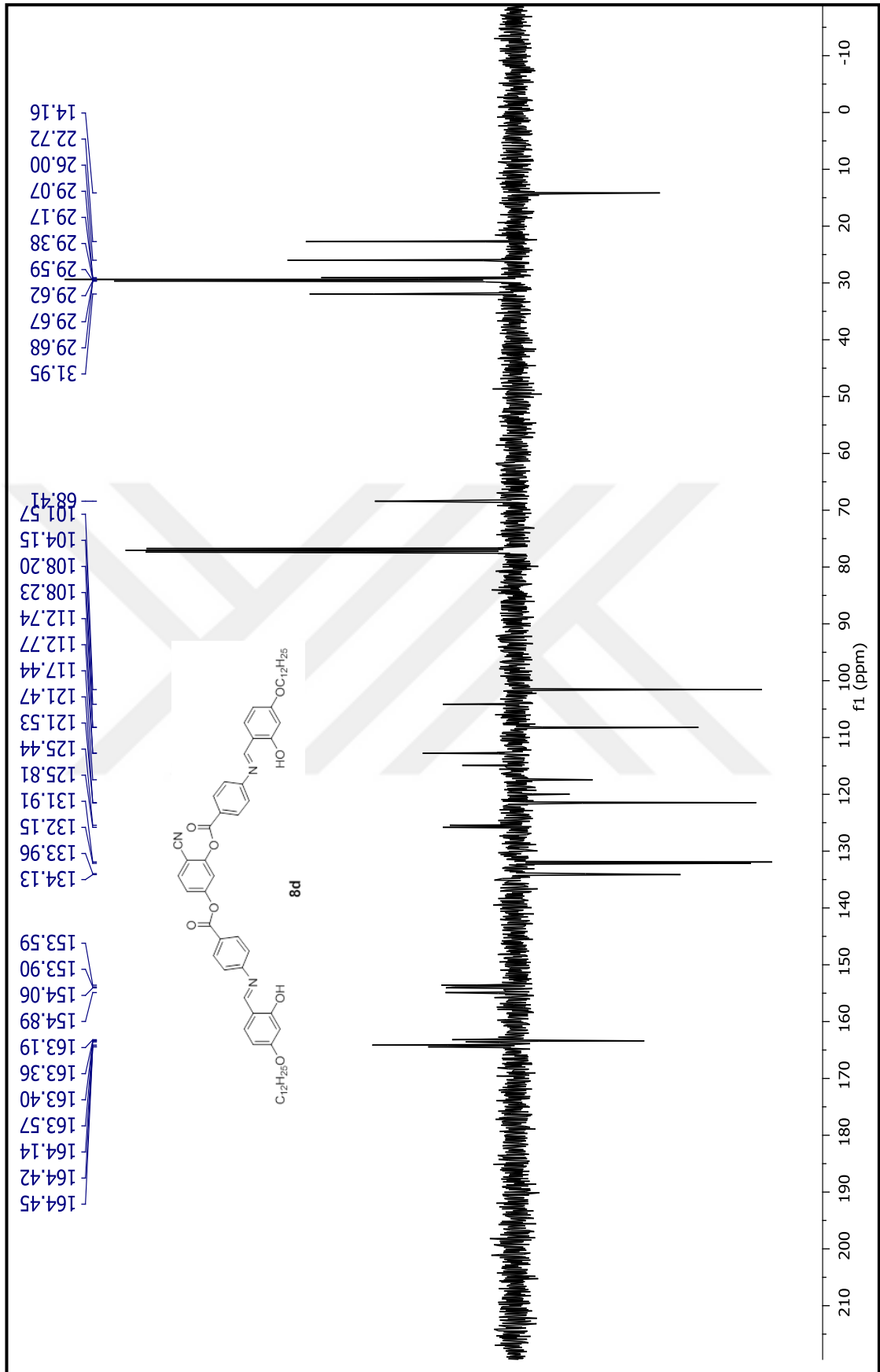
FT-IR: $\gamma = 2161.20 \text{ cm}^{-1}$ (CN), 1741.58 cm^{-1} (C=O), 1588.57 cm^{-1} (C=N).

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 13.28 (s; OH), 13.27 (s;OH), 8.57 ((8.58, 8.56); 2s, 2 HC=N), 8.30 (d, $J \approx 8.7$; 2 Ar-H), 8.23 (d, $J \approx 8.7$; 2 Ar-H), 7.80 (d, $J \approx 8.5$ Hz, 1 Ar-H), 7.56 (d, $J \approx 2.2$ Hz, 1 Ar-H), 7.39–7.28 (m, 7 Ar-H), 6.55–6.49 (m, 4 Ar-H), 4.02 (t, $J \approx 6.5$ Hz, 2 OCH₂), 1.86–1.76, 1.55–1.29 (2m, 20 CH₂), 0.89 (t, $J \approx 6.9$ Hz, 2 CH₃).

¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 164.45, 164.42 (s; 2 C=O), 163.40, 163.36 (d; 2 HC=N), 164.14, 163.57, 163.19, 154.89, 154.06, 153.90, 153.59, 125.81, 125.44, 112.77, 112.74, 104.15 (13s; 13 Ar-C), 114.91 (s; CN), 134.23, 134.13, 133.96, 132.15, 131.91, 121.53, 121.47, 119.98, 117.44, 108.23, 108.20, 101.57 (11d; 17 Ar-CH), 68.41 (t; 2 OCH₂), 31.95, 29.68, 29.67, 29.62, 29.59, 29.38, 29.17, 29.07, 26.00, 22.72 (10t; 20 CH₂), 14.16 (q; 2 CH₃).



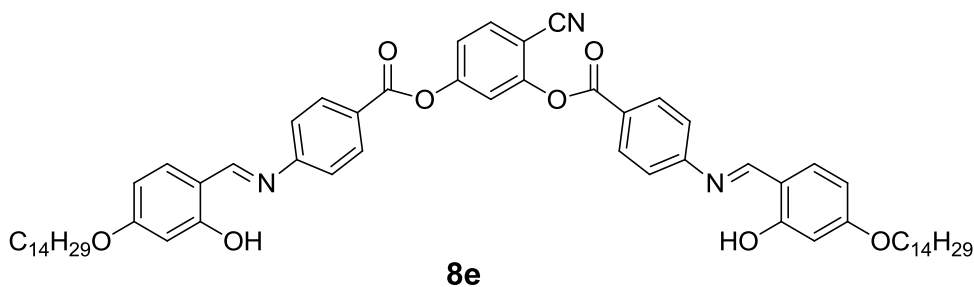
Şekil 5. 35 Bileşik **8d**'nin FT-IR spektrumu.



Şekil 5. 37 Bileşik **8d**'nin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumu.

4-Siyano-1,3-fenilenbis[4-[(4-*n*-tetradesiloksi-2-hidroksibenziliden)amino]benzoat]

(8e) (C₆₃H₇₉N₃O₈; 1005.59 g/mol):



Reaktifler:

0.88 mmol 4-((4-tetradesiloksi-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit (**5e**)

0.44 mmol 2,4-Dihidroksibenzonitril (**7**)

0.88 mmol DCC

0.17 mmol DMAP

120 ml kuru CH₂Cl₂

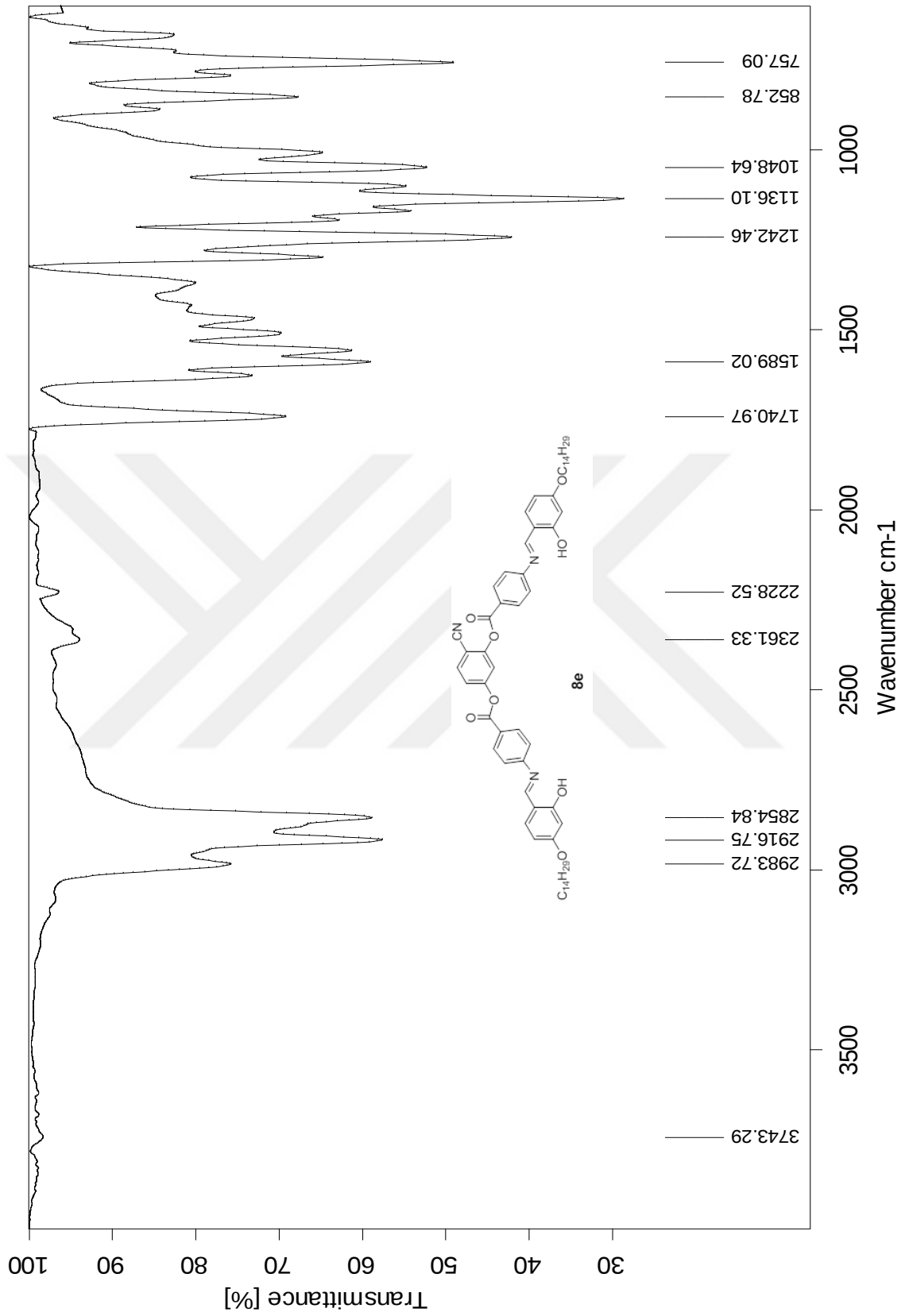
Safılaştırma: Diklorometan ve etanolden kristallendirme.

Verim: 0.157 g (% 35), sarı kristal.

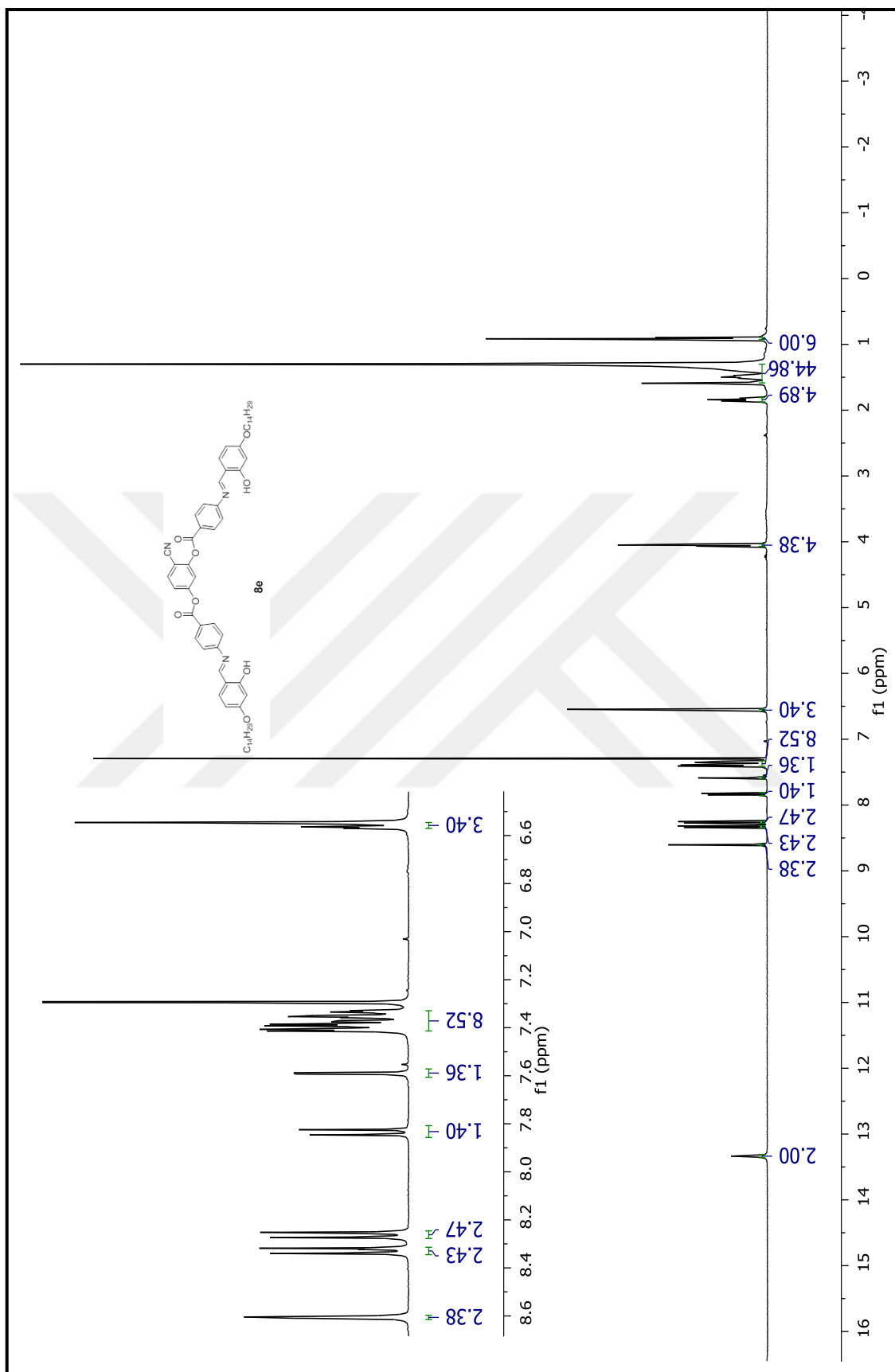
FTIR: $\nu = 2228.52 \text{ cm}^{-1}$ (CN), 1740.97 cm^{-1} (C=O), 1589.02 cm^{-1} (C=N).

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 13.34 (s, geniş, 2 OH), 8.62, 8.60 (2s; 2 HC=N), 8.33 (d, $J \approx 8.6$; 2 Ar-H), 8.26 (d, $J \approx 8.7$; 2 Ar-H), 7.84 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 1 Ar-H), 7.59 (d, $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H), 7.41–7.33 (m, 7 Ar-H), 6.57–6.52 (m, 4 Ar-H), 4.06 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2 OCH₂), 1.87–1.81, 1.59–1.30 (2m, 24 CH₂), 0.91 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 2 CH₃).

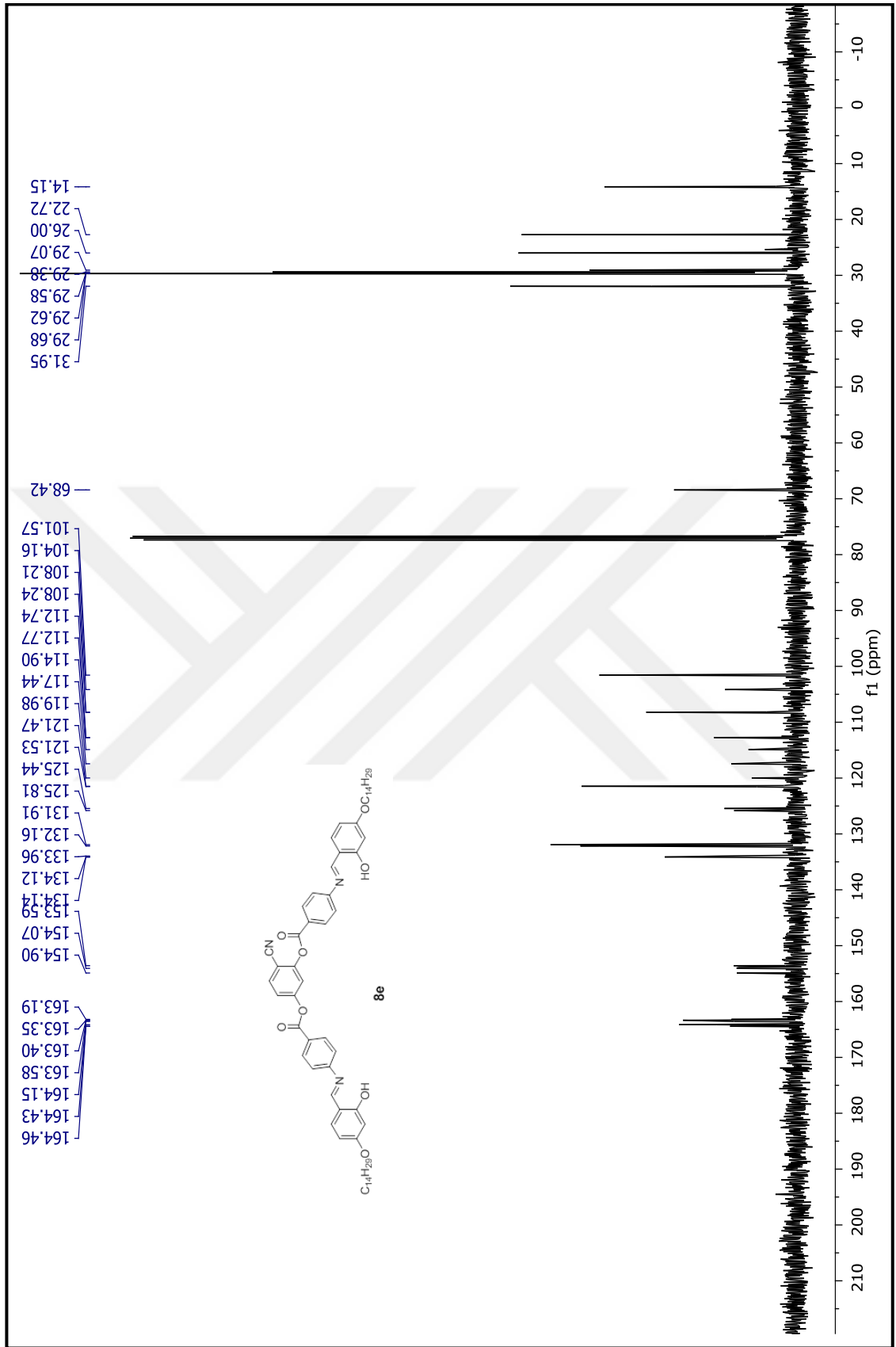
¹³C NMR: (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 164.46, 164.43 (s; 2 C=O), 163.40, 163.35 (d; 2 HC=N), 164.15, 163.58, 163.19, 154.90, 154.07, 153.90, 153.59, 125.8, 125.44, 112.77, 112.74, 104.16 (13s; 13 Ar-C), 114.90 (s; CN), 134.14, 134.12, 133.96, 132.16, 131.91, 121.53, 121.47, 119.98, 117.44, 108.24, 108.21, 101.57 (13d; 17 Ar-CH), 68.42 (t; 2 OCH₂), 31.95, 29.68, 29.62, 29.58, 29.38, 29.07, 26.00, 22.72 (12t; 24 OCH₂), 14.15 (q; 2 CH₃).



Şekil 5. 38 Bileşik **8e**'nin FT-IR spektrumu.



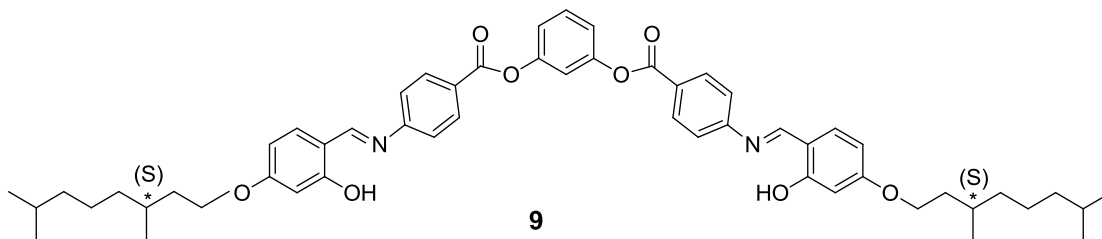
Şekil 5. 39 Bileşik **8e**'nin ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu.



Şekil 5. 40 Bileşik **8e**'nin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu.

1,3-Fenilen-bis(4-(4-(3,7-dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenziliden)amino)benzoat) (9)

(C₅₄H₆₄O₈N₃; 86911 g/mol):



Reaktifler:

0.85 mmol 4-((4-(3,7-dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenziliden)amino)benzoik asit (**5f**)

0.425 mmol Rezorsinol

0.85 mmol DCC

0.17 mmol DMAP

120 ml kuru CH₂Cl₂

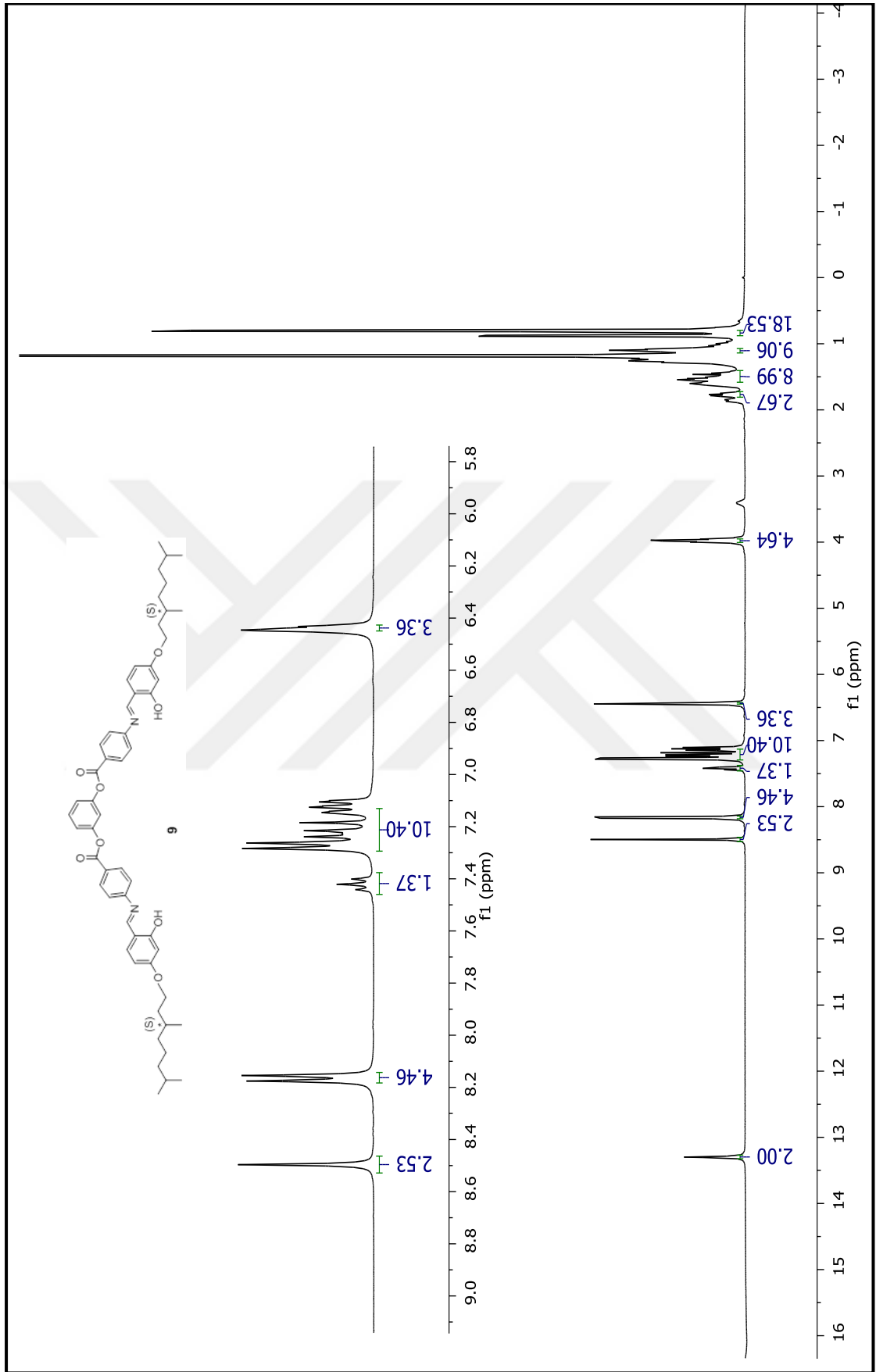
Safılaştırma: Diklorometan ve etanolden kristallendirme.

Verim: 0.0738 g (% 20), sarı kristal.

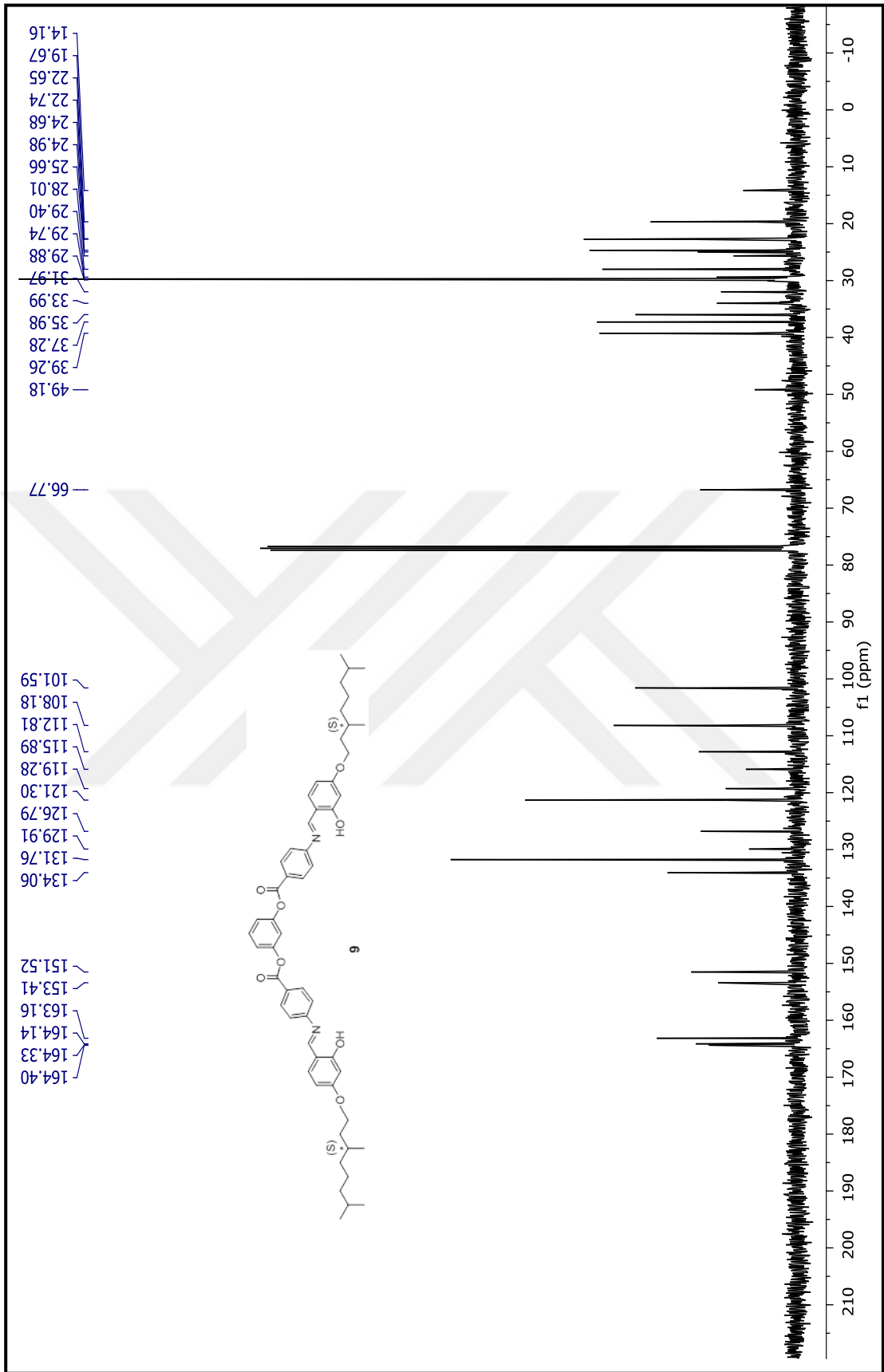
FT-IR: $\gamma = 1723.96 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1595.30 cm^{-1} (C=N).

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 13.30 (s, geniş, 2 OH), 8.51, (s, HC=N), 8.17 (d, $J \approx 8.5$ Hz, 4 Ar-H), 7.42 (t, $J \approx 8.1$ Hz, 1 Ar-H), 7.30-7.10 (m, 10 Ar-H), 6.47-6.42 (m, 3 Ar-H), 4.02-3.8 (m; 2 OCH₂), 1.77 (dt, $J \approx 12.5, 6.3$ Hz, 2H), 1.58–1.41 (m, 9H), 1.14–1.07 (m, 9H), 0.90 (d, $J \approx 6.42$ Hz, 2 CH₃), 0.84 (d, $J \approx 6.57$ Hz, 4 CH₃).

¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 164.40 (s; 2 C=O), 164.33 (d; 2 HC=N), 164.14, 163.16, 153.41, 151.52, 126.79, 115.89, 112.81 (s; 7 Ar-C), 134.06, 131.76, 129.91, 121.30, 119.28, 108.18, 101.59 (d; 7 Ar-CH), 66.77 (t; OCH₂), 49.18, 39.26, 37.29, 35.98, 33.99, 31.97, 29.88, 29.74, 29.40, 28.01, 25.66, 24.98, 24.68, 22.74, 22.65, 19.67, 14.16.



Şekil 5. 42 Bileşik **9**'un ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumu.



Şekil 5. 43 Bileşik 9'un ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu.

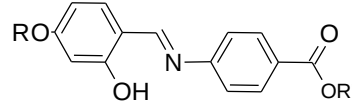
5.2 Sıvı Kristal Özelliklerin İncelenmesi

Bent-core yapısında azometin grubu içeren yeni mesogenler Bileşik **8a-e** ve **9** ile başlangıç üniteleri Bileşik **5a-f**'in sıvı kristal 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 tablaları kullanılarak incelenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri "Perkin-Elmer DSC-6" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 K min⁻¹) elde edilmiştir.

5.2.1 Salisilaldimin Türevi Kalamitik Ünitelerin Sıvı Kristal Özellikleri

Bükülmüş moleküler geometriyi oluşturmak üzere sentezlenmiş kalamitik yan üniteler Salisilaldimin türevi karboksilik asitler Bileşik **5a-f** ve ester analogu Bileşik **6**'nın mesomorfik davranışları optik ve termal olarak incelenmiştir. Bileşik **5a-e**'de enansiyotropik smektik C fazı ve Bileşik **5f**'de kiral Smektik C* fazı gözlemlenmiştir. Bileşik **6**'da ester yapısı sıvı kristal davranışın ortadan kaybolmasına sebep olmuştur. Bileşik **5a-f** ve **6**'nın belirlenen geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Bileşik **5a-f** ve **6**'nın faz geçiş sıcaklıkları^a (°C); K: Kristal, SmC: smektik "tilted" faz, SmC*: kiral smektik "tilted" faz ve Iso: Isotropik mesofaz.

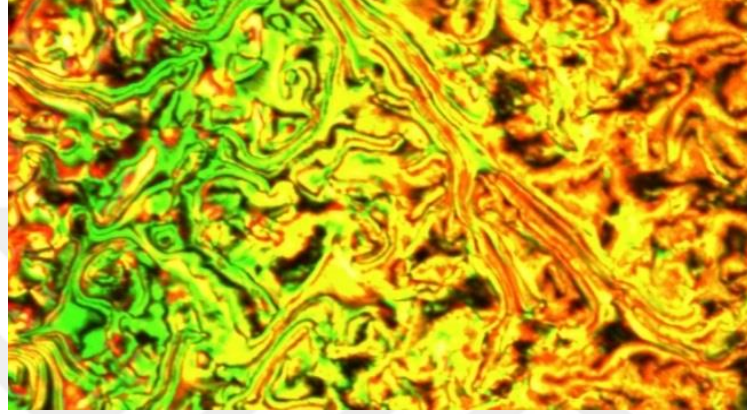
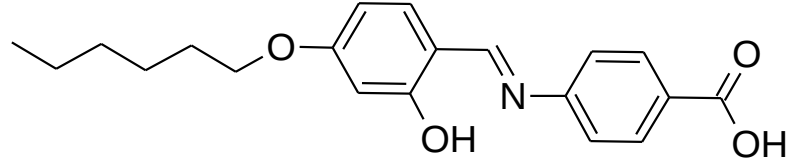


5a-f, 6

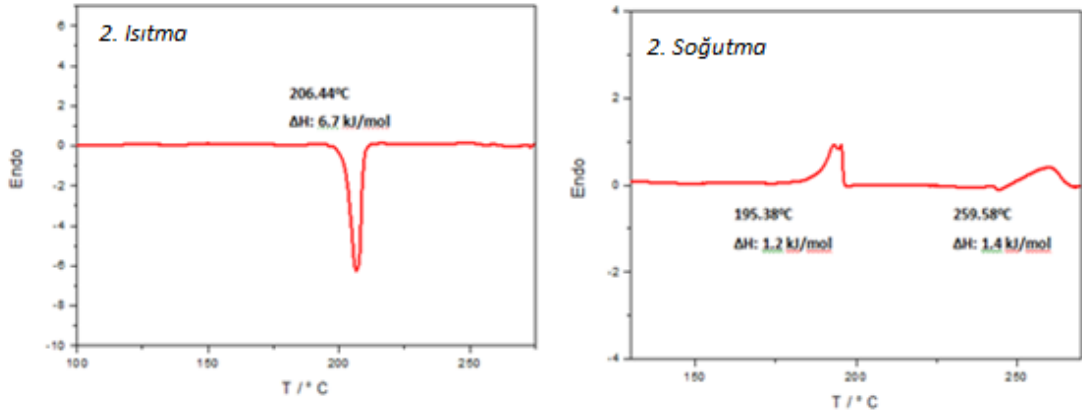
BİLEŞİK	R	R'	T °C (ΔH kJ/mol)
5a	C ₆ H ₁₃	H	K 206 [6.7] SmC 275 ^b Iso
5b	C ₈ H ₁₇	H	K 202 [3.4] SmC 275 ^b Iso
5c	C ₁₀ H ₂₁	H	K 197 [5.3] SmC 272 ^b Iso
5d	C ₁₂ H ₂₅	H	K 205 [13.3] SmC 267 [21.3] Iso
5e	C ₁₄ H ₂₉	H	K 189 [9.8] SmC 255 [6.8] Iso
5f	(S)-3,7-Dimetiloktiloksi	H	K ₁ 173 [1.2] K ₂ 191 [1.6] SmC* 227 [0.5] Iso
6	(S)-3,7-Dimetiloktiloksi	C ₄ H ₉	K 91 [6.7] Iso

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

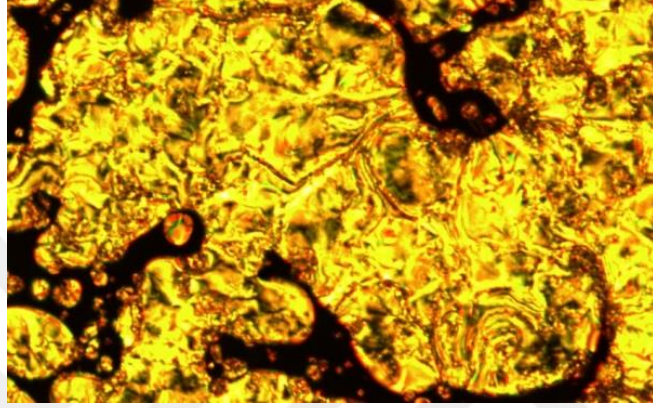
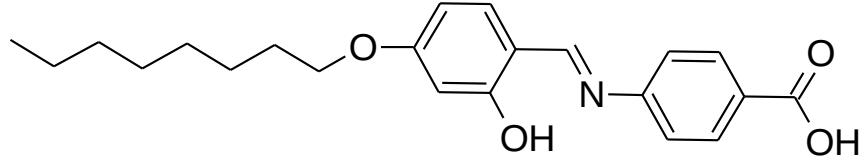
Bileşik **5a-f** ve **6**'nın ısıtma ve soğutma sırasında polarizasyon mikroskopundaki mesofaz tekstürleri Şekil 5.44-5.50'de verilmiştir.



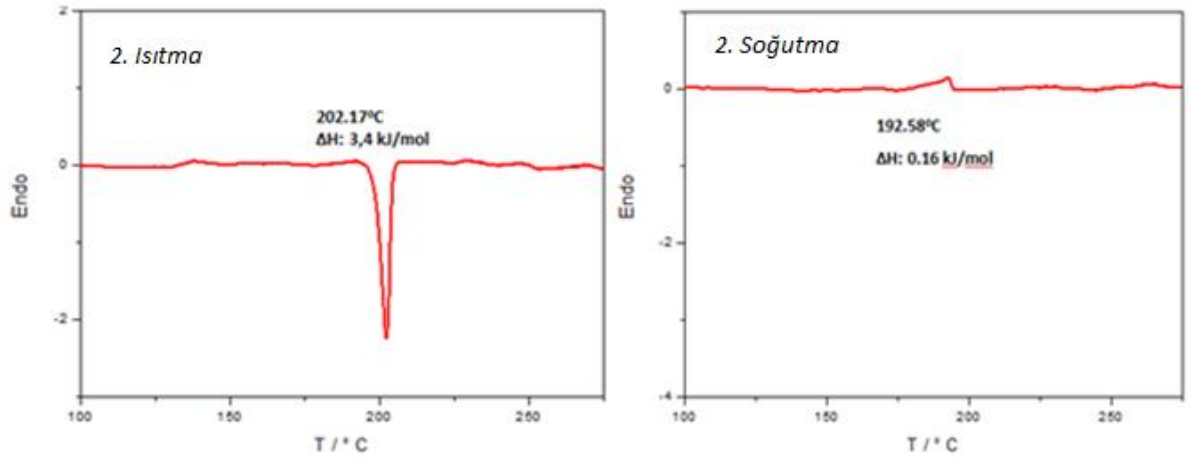
5a: K 206 [6.7] SmC 275 Iso



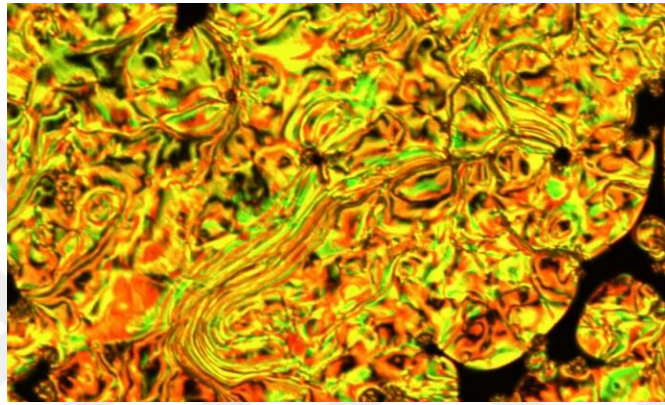
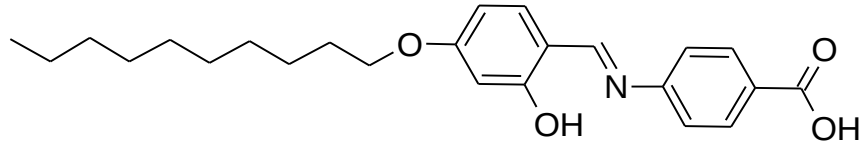
Şekil 5.44 Bileşik **5a**'nın 234 °C'de mesofaz tekstürü ve DSC termogramları.



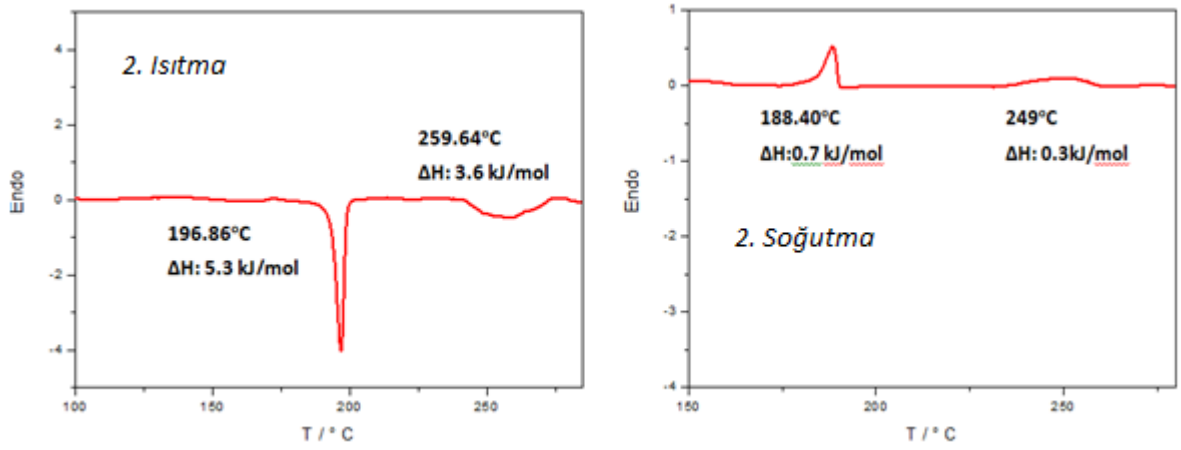
5b: K 202 [3.4] SmC 275 Iso



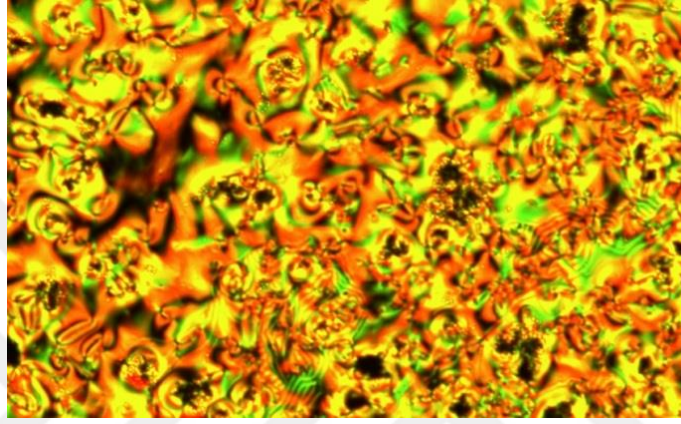
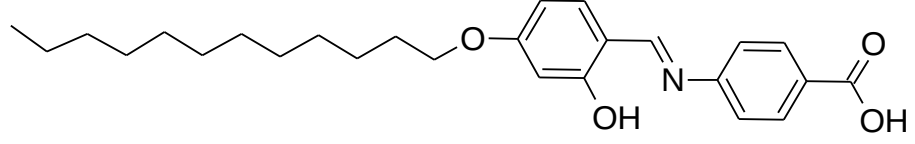
Şekil 5. 45 Bileşik **5b**'nin 248 °C'de mesofaz tekstürü ve DSC termogramları.



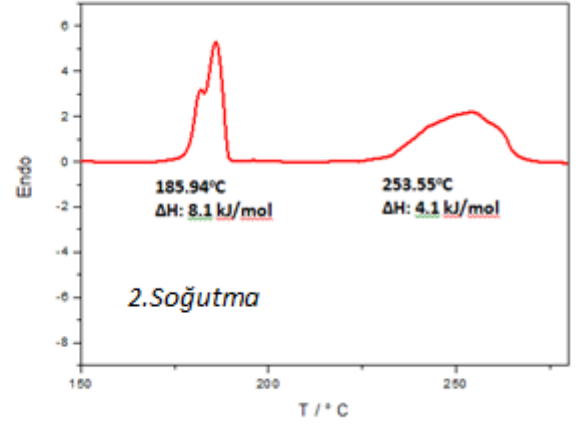
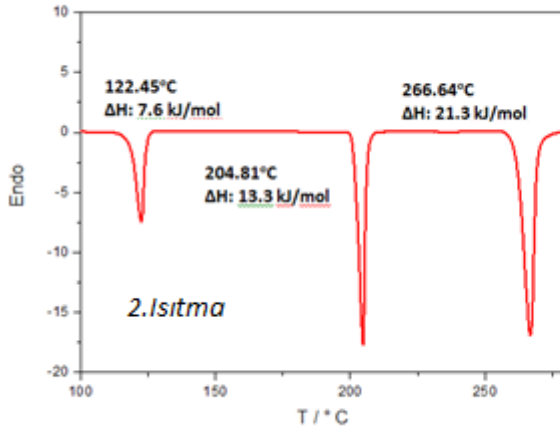
5c: K 197 [5.3] SmC 272 Iso



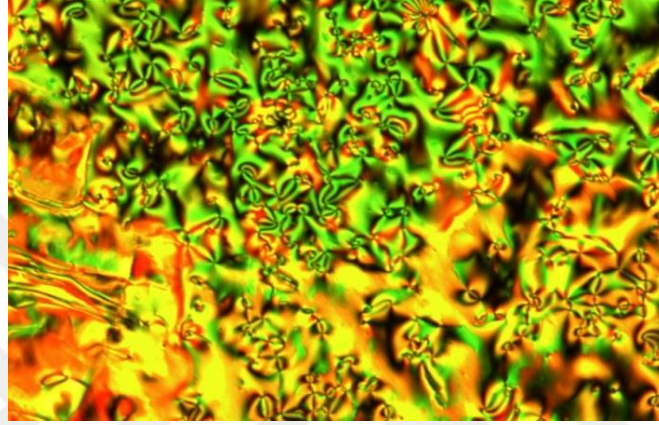
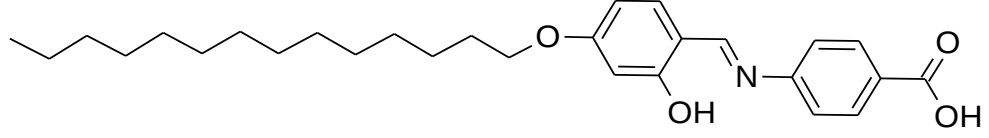
Şekil 5. 46 Bileşik **5c**'nin 217 °C'de mesofaz tekstürü ve DSC termogramları.



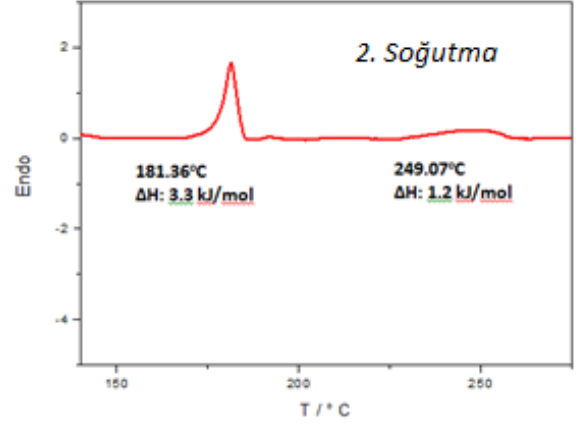
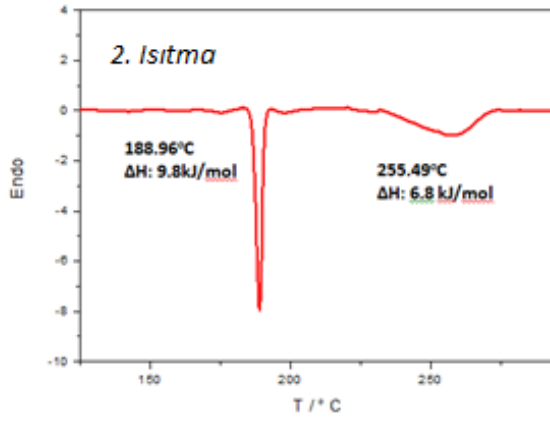
5d: K 205 [13.3] SmC 267 [21.3] Iso



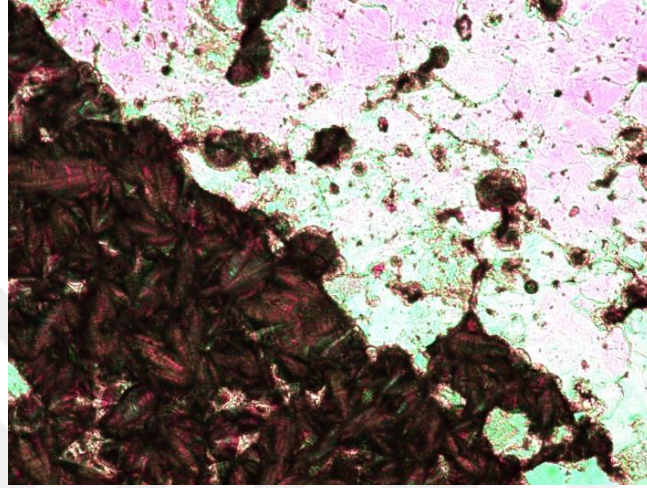
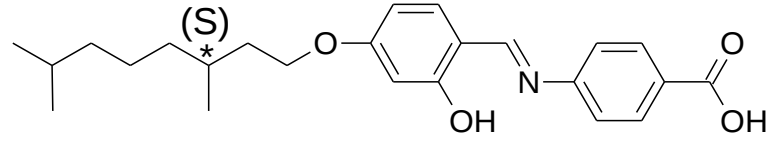
Şekil 5. 47 Bileşik **5d**'nin 248 °C'de mesofaz tekstürü ve DSC termogramları.



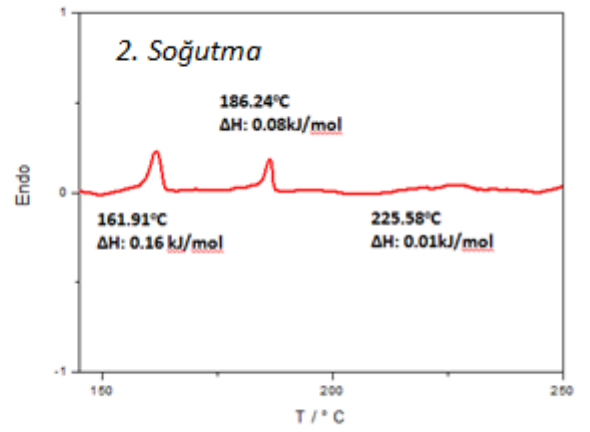
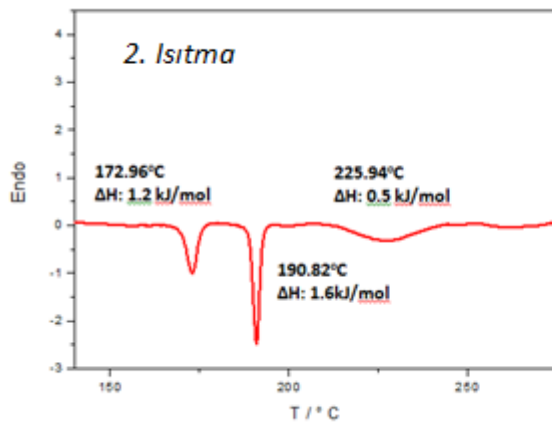
5e: K 189 [9.8] SmC 255 [6.8] Iso



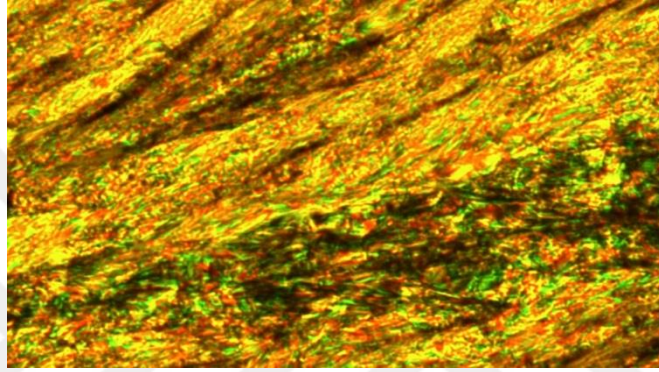
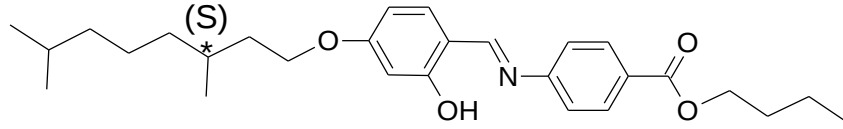
Şekil 5. 48 Bileşik **5e**'nin 243 °C'de mesofaz tekstürü ve DSC termogramları.



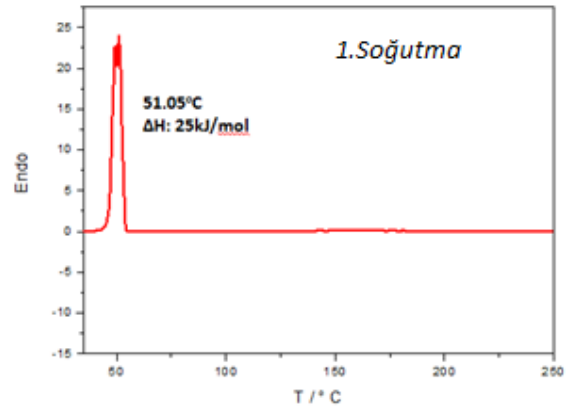
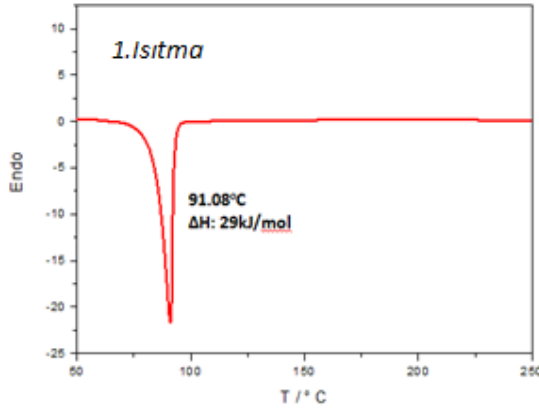
5f: K₁ 173 [1.2] K₂ 191 [1.6] SmC* 227 [0.5] Iso



Şekil 5. 49 Bileşik **5f**'nin soğutma sırasında 217 °C'de mesofaz tekstürü ve DSC termogramları.



6: K 91 [6.7] Iso

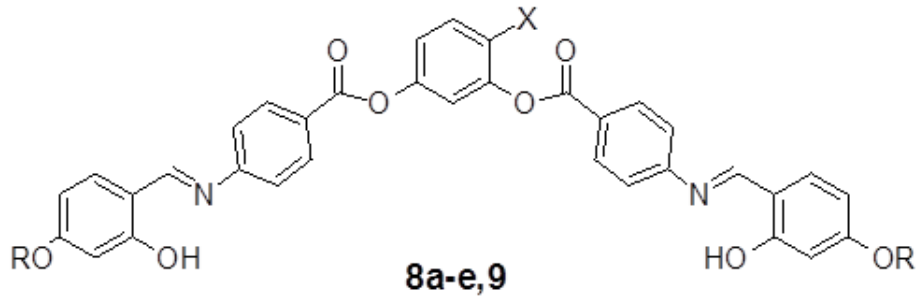


Şekil 5. 50 Bileşik 6'nın 65 °C'de mesofaz tekstürü ve DSC termogramları.

5.2.2 Azometin İçeren Bent Core Bileşiklerin Mesogenik Özellikleri

4-Siyano rezorsinol merkezi çekirdeğine ve yan ünitelerde salisilaldimin yapısına sahip bent-core bileşikleri **8a-e** ve rezorsinol çekirdekli yapısal analogu Bileşik **9**'un optik ve termal incelemeleri sonucu enansiyotropik mesomorfizm gösterdikleri belirlenmiştir. Grubumuzda sentezlenen Bileşik **8**'in dallanmış terminal zincir içeren yapısal analogu **Bileşik A** [83] mesogenite açısından karşılaştırma amacıyla Çizelge 5.2'ye alınmıştır.

Çizelge 5. 2 Bileşik **8a-e** ve **9**'un faz geçiş sıcaklıkları^a (°C); K: Kristal, M: Bilinmeyen, SmC: smektik "tilted" faz, SmA: smektik "non-tilted" faz ve Iso: Isotropik mesofaz.

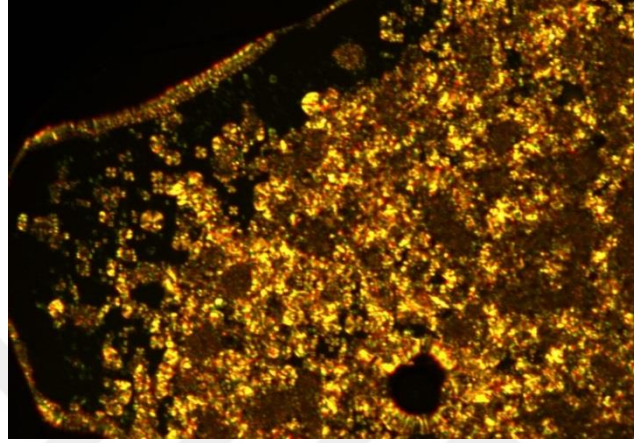
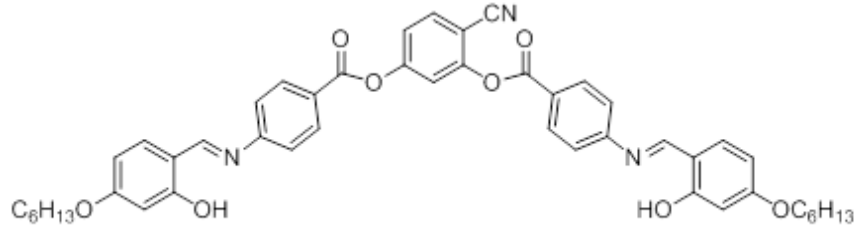


BİLEŞİK	R	X	T °C (ΔH kJ/mol)
8a	C ₆ H ₁₃	CN	K 159 [29.0] M 179 [2.0] Iso
8b	C ₈ H ₁₇	CN	K ₁ 99 [37.0] K ₂ 146 [40.4] SmA 184 [4.2] Iso
8c	C ₁₀ H ₂₁	CN	K ₁ 97 [16.7] K ₂ 135 [28.5] SmA 175 [3.4] Iso
8d	C ₁₂ H ₂₅	CN	K 135 [63.6] SmC 162 [1.5] SmA 204 [7.0] Iso
8e	C ₁₄ H ₂₉	CN	K 134 [62.5] SmC 164 ^b SmA 203 [5.7] Iso
A[83]	(S)-3,7-Dimetiloktiloksi	CN	K 125 [25.87] SmA 165 Iso
9	(S)-3,7-Dimetiloktiloksi	H	K 135 LC* 142 Iso

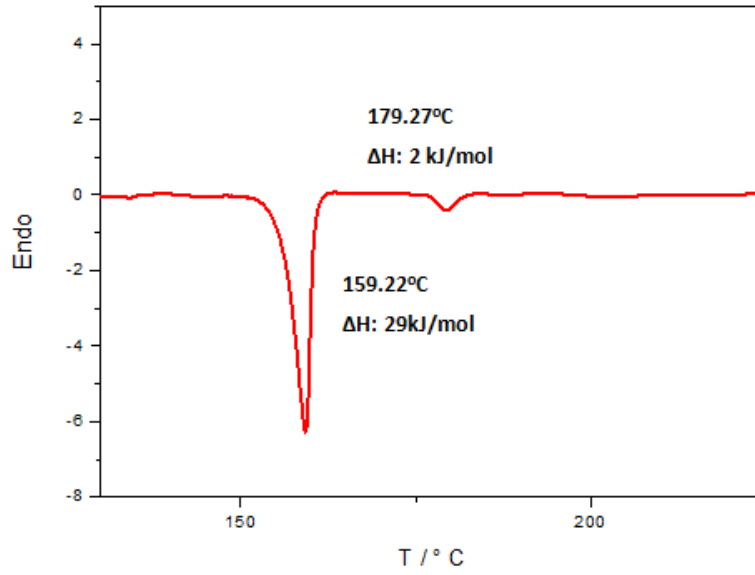
^aDSC, Perkin Elmer-6, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez (...) içerisinde. ^bBu değer, polarizasyon mikroskopunda gözlenmiştir.

Bent-core Bileşikleri **8a-e** ve **9**'un ısıtma sırasında polarizasyon mikroskopundaki mesofaz tekstürleri Şekil 5.51-5.56'de verilmiştir.

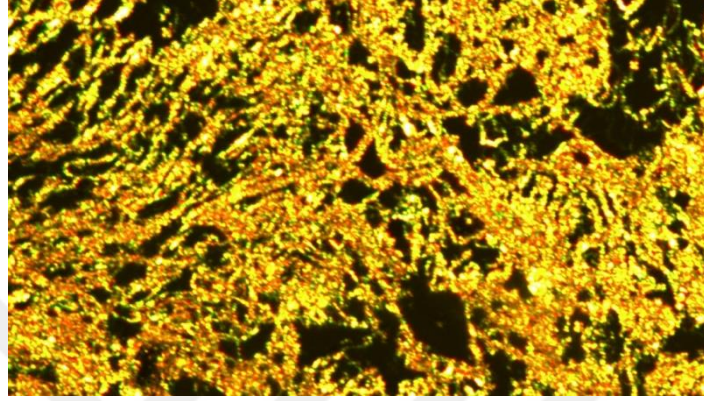
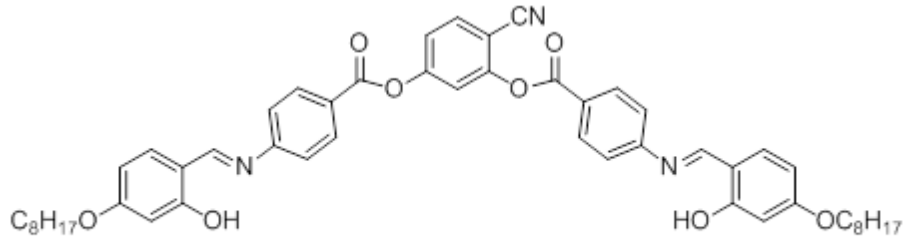




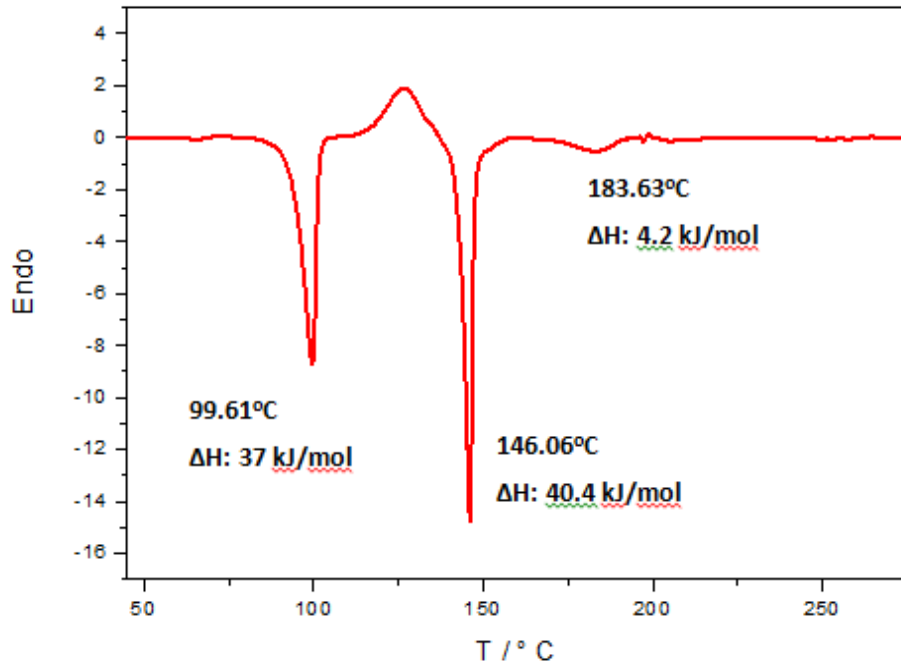
8a: K 159 [29.0] M 179 [2.0] Iso



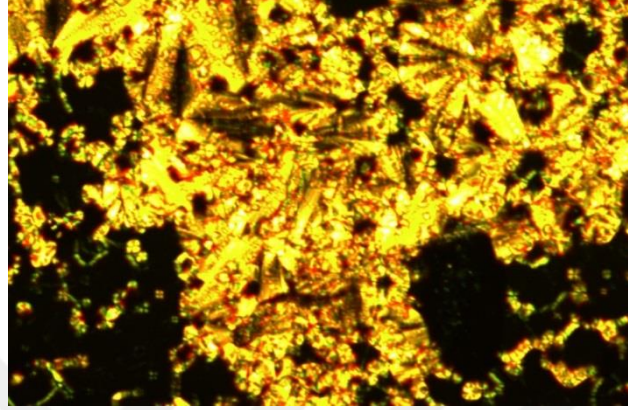
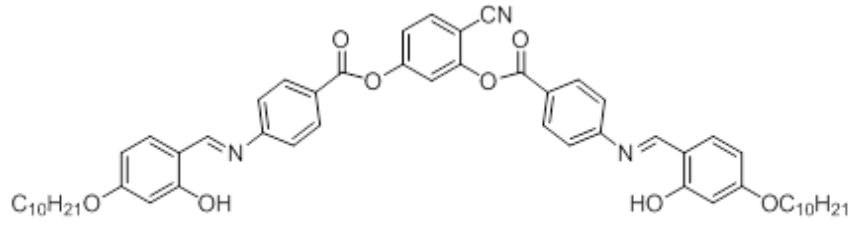
Şekil 5. 51 Bileşik **8a**'nın 165 °C'de ısıtma sırasında mesofaz tekstürü ve DSC termogramı (1.ısıtma).



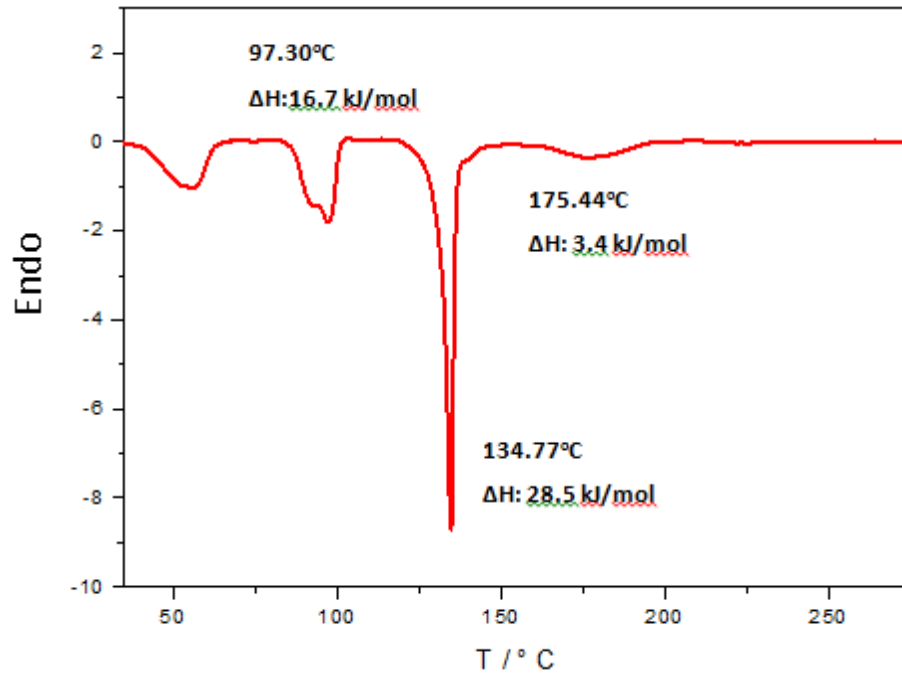
8b: K_1 99 [37.0] K_2 146 [40.4] SmA 184 [4.2] Iso



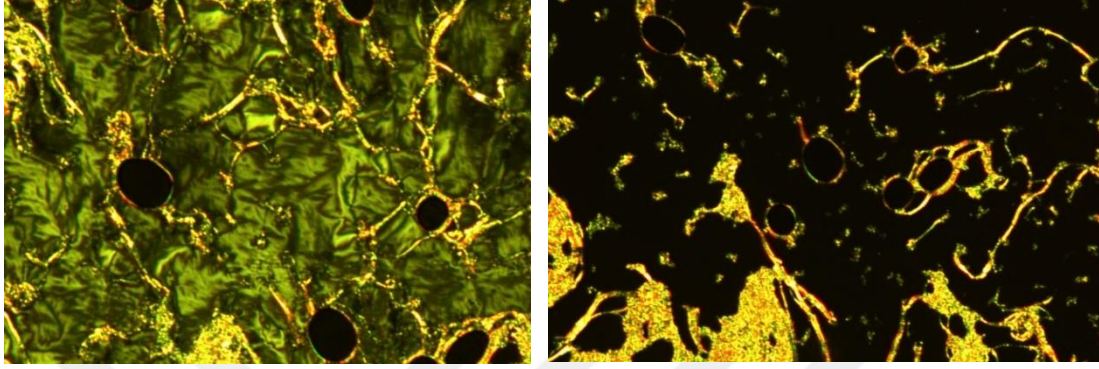
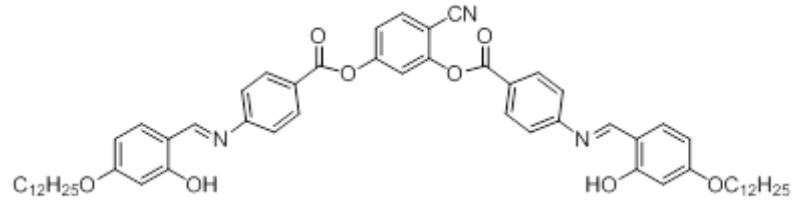
Şekil 5. 52 Bileşik **8b**'nin 164 °C'de ısıtma sırasında mesofaz tekstürü ve DSC termogramı (1.ısıtma).



8c: K_1 97 [16.7] K_2 135 [28.5] SmA 175 [3.4] Iso



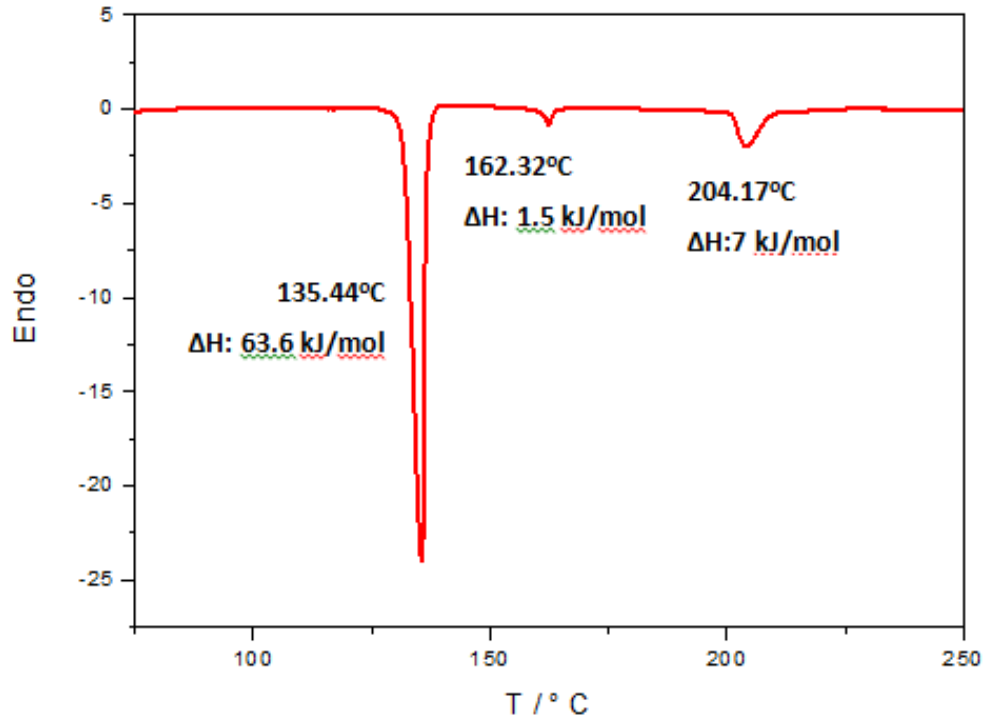
Şekil 5. 53 Bileşik **8c**'nin 144 °C'de ısıtma sırasında mesofaz tekstürü ve DSC termogramı (1.ısıtma).



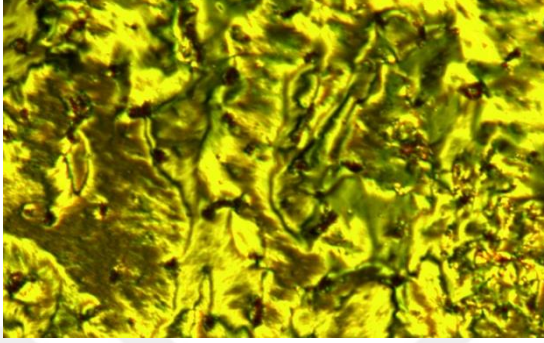
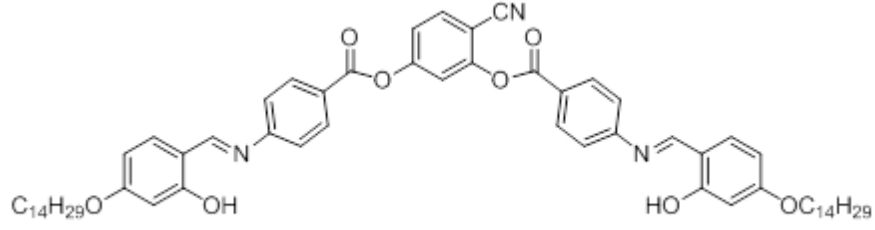
(a)

(b)

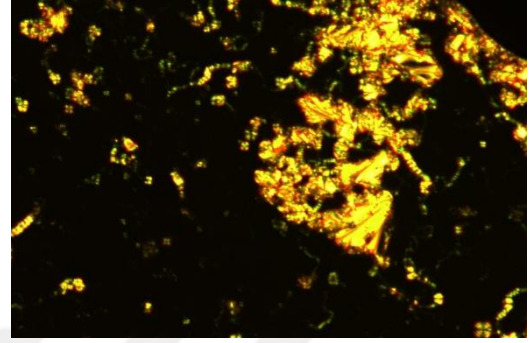
8d: *K* 135 [63.6] *SmC* 162 [1.5] *SmA* 204 [7.0] *Iso*



Şekil 5.54 Bileşik **8d**'nin 144 °C'de ısıtma sırasında mesofaz tekstürü ((a) 160 °C'de *SmC*, (b) 176 °C'de *SmA*) ve DSC termogramı (1. Isıtma) .

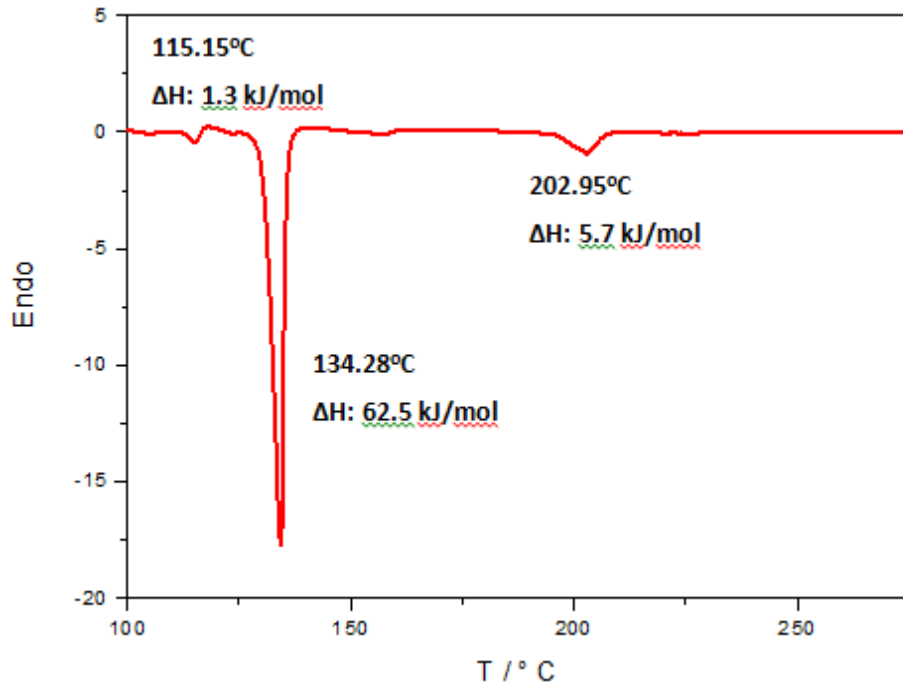


(a)

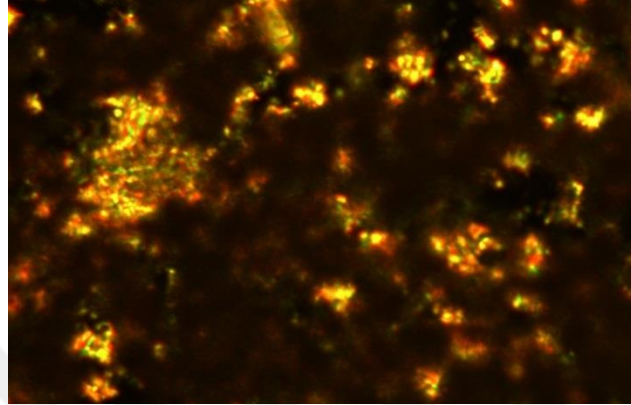
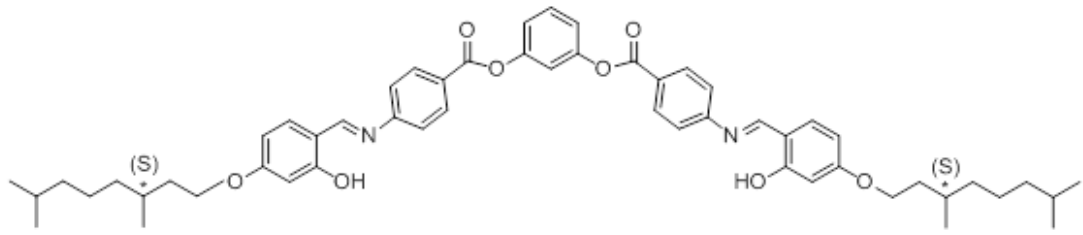


(b)

8e: K 134 [62.5] SmC 164 SmA 203 [5.7] Iso



Şekil 5.55 Bileşik **8e**'nin soğutma sırasında mesofaz tekstürü ((a) 114 °C'de SmC, (b) 164 °C'de SmA) ve DSC termogramı (1. Isıtma).



9: K 135 LC* 142 Iso

Şekil 5.56 Bileşik **9**'un 128°C'de ısıtma sırasında mesofaz tekstürü.

Bileşik **9**'un mesofaz özellikleri sadece polarizasyon mikroskobu (PM) ile incelenmiştir.

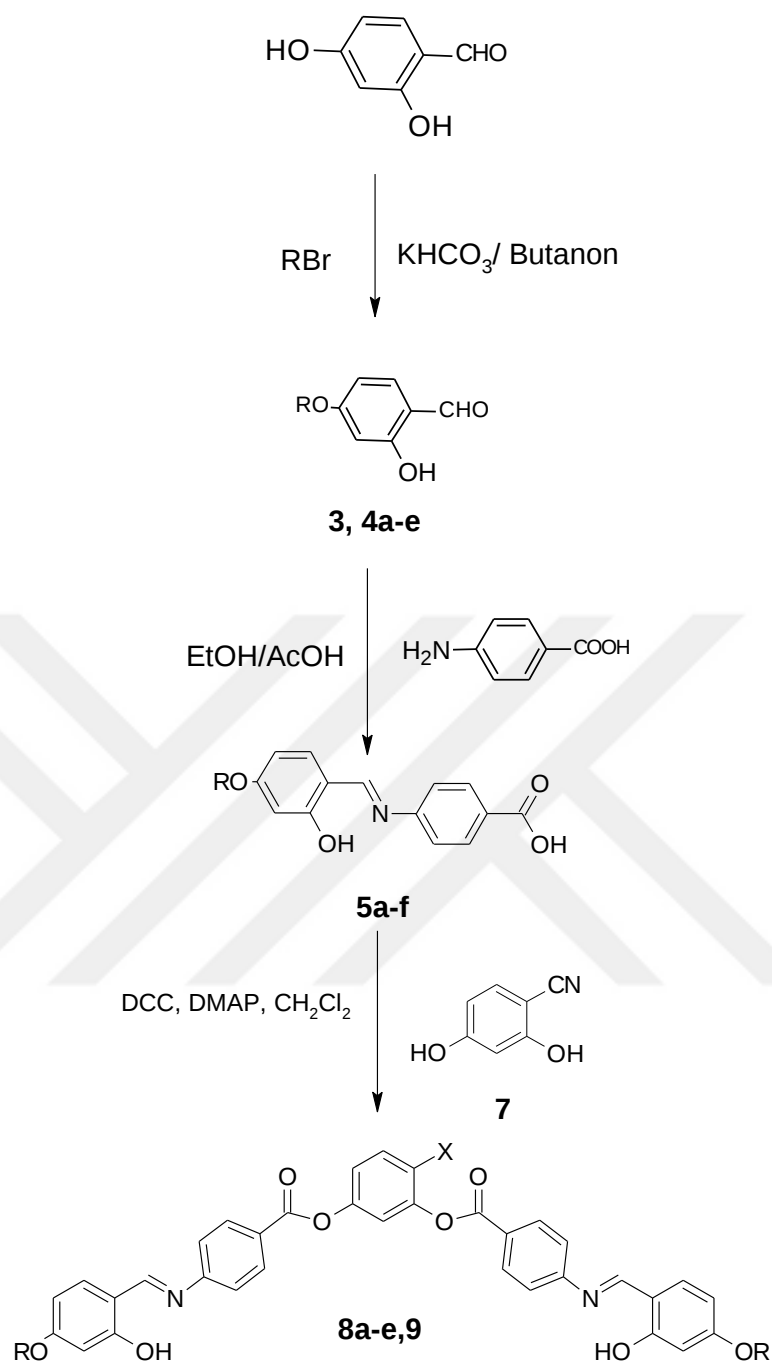
SONUÇLAR ve ÖNERİLER

6.1 Sentez ve Karakterizasyon

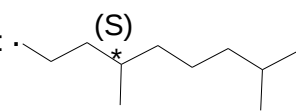
Bent-core geometrisine sahip azometin grubu içeren yeni sıvı kristal bileşiklerin dizaynı, sentezi, yapı ve mesomorfik karakterizasyonu, yapı-mesogenite ilişkisinin incelenmesinin amaçlandığı tez çalışmasında, Bileşik **8a-e** ve Bileşik **9** sentezlenmiştir. Dallanmış grupların, düz alkil gruplarının ve çekirdeğe bağlı süstitüentlerin mesogenite üzerine etkileri incelenmiştir.

Merkezi bent-core ünitesi olarak siyano rezorsinol ve rezorsinol halka sistemlerinin ve bağlayıcı ünite olarak ester ve azometin gruplarının kullanıldığı, alkoksi terminal zincirlere sahip simetrik bükülmüş ya da muz şekilli bileşikler tasarlanmış ve sentezlenmiştir (**8a-e, 9**). Elde edilen bu mesogenlerin moleküler yapıları spektroskopik metodlar ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FT-IR) kullanılarak aydınlatılmış, mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) kullanılarak incelenmiştir. Bent-core mesogenlerin gösterdiği faz geçiş sıcaklıkları belirlenerek, bileşiklerin sergilediği mesofazlar ve bunlara ait tekstürler belirlenmiştir.

Siyano rezorsinol ve rezorsinol çekirdeğini içeren simetrik bent-core mesogenlerin sentez şeması Şekil 6.1’de verilmiştir.



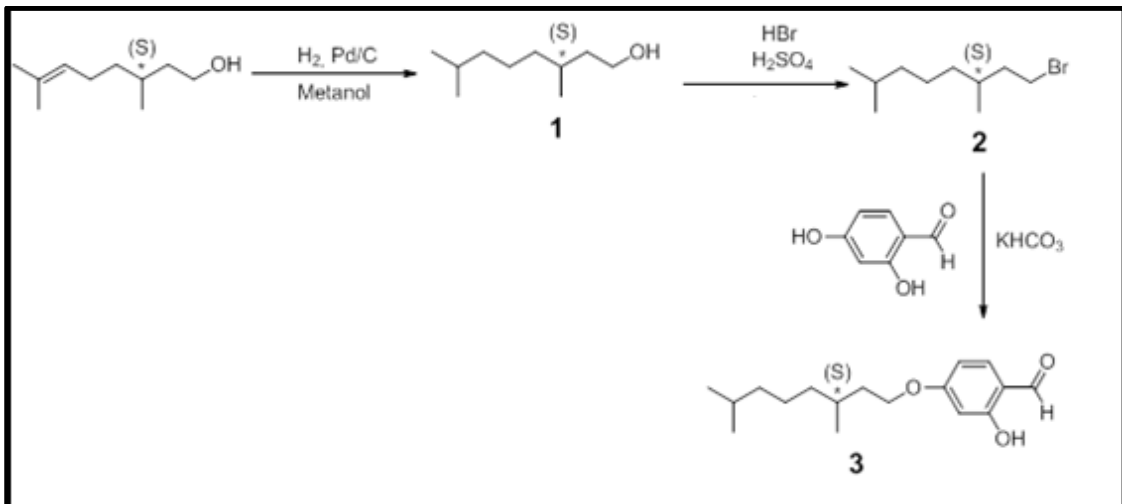
8: X= CN, **9:** X= H

R: **a:** C_6H_{13} **g:** R: $\cdot$  (S)
b: C_8H_{17}
c: $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$
d: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
e: $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$

Şekil 6. 1 Bent-core mesogenlerin sentez şeması.

Azometin içeren bent-core bileşikleri elde edebilmek amacıyla, sentezi literatürde rapor edilmiş olan alkiloksi terminal zinciri taşıyan kalamitik salisilaldimin bileşikleri **5a-e** iki aşamalı bir reaksiyon dizisi ile reaksiyon şartları optimize edilerek sentezlenmiştir (bkz. Şekil 6.1). 2,4-Dihidroksibenzaldehit ile alkibromürün ($C_nH_{2n+1}Br$, $n= 6,8,10,12,14$) Williamson eter reaksiyonu sonucunda Bileşik **4a-e** elde edilmiştir. Farklı terminal zincirli Bileşik **4a-e**'nin argon atmosferi altında, EtOH çözücü ortamında glacial asetik asit katalizörlüğünde 4-aminobenzoik asit ile kondenzasyonu sonucu salisilaldimin bileşikleri **5a-e** sentezlenmiştir.

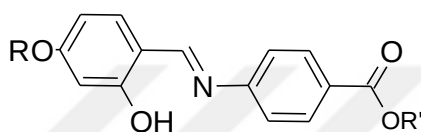
Lineer çekirdek ünitesinde dallanma ve kiralite, (S)-(-)- β -sitronellol zinciri kullanılarak sağlanmıştır. Bunun için, (S)-(-)- β -sitronellol, Pd/C katalizörlüğünde H_2 gazı atmosferinde ve 4 bar basınçta indirgenerek Bileşik **1** elde edilmiştir. Bileşik **1**'in HBr/ H_2SO_4 varlığında bromlanması sonucu Bileşik **2** sentezlenmiştir. (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan'ın (**2**), butanon çözücüsü ve $KHCO_3$ 'lü ortamda 2,4-dihidroksibenzaldehit ile Williamson reaksiyonu ile Bileşik **3**'ü elde edilmiştir (bkz. Şekil 6.2). Literatürde bulunmayan kiral Bileşik **5f**, Bileşik **3**'ün EtOH çözücü ortamında glacial asetik asit katalizörlüğünde 4-aminobenzoik asit ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Aynı reaksiyon şartlarında Bileşik **3**'ün n-Bütil-4-amino benzoat ile kondenzasyonu Bileşik **6**'yı vermiştir.



Şekil 6. 2 4-(S)-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenzaldehid'in (**3**) sentez şeması.

Sentezi gerçekleştirilen başlangıç maddeleri ve kalamitik salisilaldimin bileşikleri **5a-f** ve **6**'nın yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve ilgili veriler deneysel kısımda sunulmuştur. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir. Farklı periferel çevreye salisilaldimin bileşikleri **5a-f** ve **6**'nın yapılarının ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların ve karbonlarının kimyasal kayma değerleri sırasıyla, Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6. 1 Bileşik **5a-f** ve **6**'nın CDCl_3 ve d-DMSO'de alınan ^1H -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

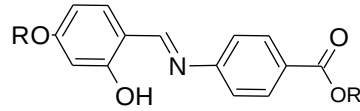


5a-f, 6

Bileşik	R	R'	$\delta_{\text{HC=N}}$	$\delta_{\text{arom.H}}$	δ_{OCH_2}
5a	C_6H_{13}	H	s, 8.55	d, 8.14 ; m, 7.32 – 7.28; m, 6.51 – 6.35	t, 4.02
5b	C_8H_{17}	H	s, 8.55	d, 8.14; m, 7.52-7.30; m, 6.51-6.30	t, 4.01
5c	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	H	s, 8.55	d, 8.13; m, 7.45-7.30; m, 6.51-6.28	t, 4.01
5d	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	H	s, 8.55	d, 8.13; m, 7.43-7.30; m, 6.53-6.35	t, 4.01
5e	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	H	s, 8.87	d, 8.00; m, 7.60-7.30; m, 6.55-6.30	t, 4.01
5f		H	s, 8.55	d, 8.15; m, 7.35-7.26; m, 6.53-6.48	m, 4.1-4.0
6		C_4H_9	s, 8.47	d, 8.02; m, 7.25-7.20; m, 6.44-6.39	2m, 4.35-3.80

Salisilaldimin bileşikleri **5a-f** ve **6**'ya ait ^{13}C -NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 6.2'de görülmektedir.

Çizelge 6. 2 Bileşik **5a-f** ve **6**'nın CDCl_3 ve d-DMSO'de alınan ^{13}C -NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



5a-f, 6

Bileşik	R	R'	δ_{COOH}	$\delta_{\text{HC=N}}$	$\delta_{\text{arom. C ve arom. CH}}$
5a	C_6H_{13}	H	166.88	163.23	s, 163.87, 163.57, 151.85, 128.28, 112.84 d, 134.36, 130.72, 121.25, 107.47, 101.20
5b	C_8H_{17}	H	166.88	163.23	s, 163.88, 163.57, 151.85, 128.28, 112.84 d, 134.36, 130.72, 121.25, 107.47, 101.20
5c	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	H	166.88	163.23	s, 163.88, 163.57, 151.85, 128.28, 112.84 d, 134.36, 130.72, 121.25, 107.47, 101.20
5d	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	H	167.02	163.04	s, 163.60, 163.50, 151.76, 131.04, 112.62 d, 133.98, 130.61, 120.64, 107.17, 101.07
5e	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	H	166.85	163.30	s, 163.70, 163.54, 151.77, 128.32, 112.74 d, 134.27, 130.65, 121.04, 107.31, 101.13
5f		H	166.87	163.27	s, 163.80, 163.50, 151.80, 128.32, 112.84 d, 134.34, 130.71, 121.20, 107.44, 101.21
6		C_4H_9	166.25	162.77	s, 164.15, 164.10, 152.49, 128.17, 112.82 d, 133.92, 130.99, 120.96, 108.02, 101.57

Azometin içeren bükülmüş molekül geometrili mesogenik seri Bileşik **8a-e** ve **9**'un sentezi Şekil 6.1'de görülen reaksiyon dizileri sonucu gerçekleştirilmiştir.

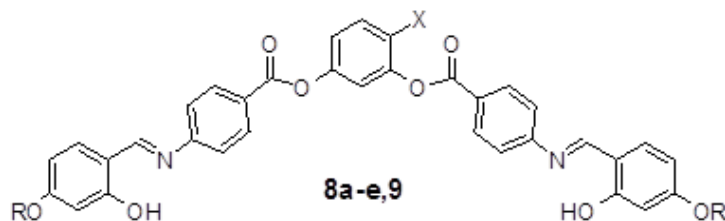
Mesogenik kalamitik salisilaldimin bileşikler **5a-e**'nin siyano rezorsinol (**7**) ile argon atmosferi altında DCC ve DMAP varlığında esterleştirilmesiyle Bileşik **8a-e** elde

edilmiştir. Kiral terminal zincirli azometin ünitesi içeren yeni bent-core bileşiği **9**'un sentezi, Bileşik **5f** ve Rezorsinol'un aynı reaksiyon şartları kullanılarak esterleşmesi sonucu gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen yeni bent-core mesogenlerin **8a-e** ve **9**'un yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve ilgili veriler deneysel kısımda sunulmuştur. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir. Farklı periferel çevreye bükülmüş molekül geometrili bileşikler **8a-e** ve **9**'un yapılarının ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların ve karbonlarının kimyasal kayma değerleri ve ve FT-IR spektrumlarındaki önemli bantlar sırasıyla, Çizelge 6.3, Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5'de verilmiştir.



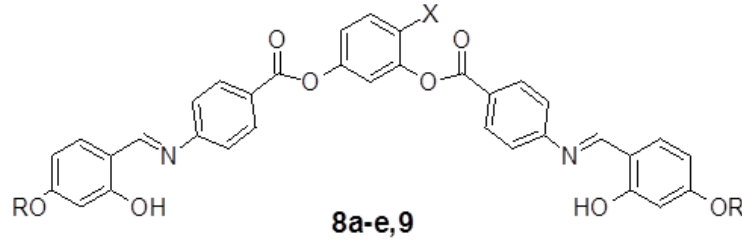
Çizelge 6. 3 Bileşik **8a-e** ve **9**'un CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

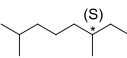


Bileşik	X	R	δ_{OH}	$\delta_{HC=N}$	$\delta_{arom.H}$	δ_{OCH_2}
8a	CN	C ₆ H ₁₃	s, 13.28	s, 8.57	d, 8.30; d, 8.23 d, 7.80; d, 7.56 m, 7.39-7.28 m, 6.55-6.50	t, 4.02
8b	CN	C ₈ H ₁₇	s, 13.34	s, 8.61	d, 8.33; d, 8.26 d, 7.84; d, 7.59 m, 7.41-7.33 m, 6.57-6.40	t, 4.05
8c	CN	C ₁₀ H ₂₁	s, 13.33	s, 8.60	d, 8.33; d, 8.26 d, 7.83; d, 7.59 m, 7.42-7.32 m, 6.75-6.55	t, 4.05
8d	CN	C ₁₂ H ₂₅	s, 13.28 s, 13.27	s, 8.57	d, 8.30; d, 8.23 d, 7.80; d, 7.56 m, 7.39-7.28 m, 6.55-6.49	t, 4.02
8e	CN	C ₁₄ H ₂₉	s, 13.34	s, 8.61	d, 8.33; d, 8.26 d, 7.84; d, 7.59 m, 7.41-7.33 m, 6.57-6.52	t, 4.06
9	H		s, 13.30	s, 8.50	d, 8.17; t, 7.42 m, 7.30-7.10 m, 6.47-6.42	m, 4.02-3.8

Bent-core bileşikleri **8a-e** ve **9**'a ait ¹³C-NMR spektrumlarında gözlemlenen yapı için önemli kimyasal kayma değerleri Çizelge 6.4'de görülmektedir.

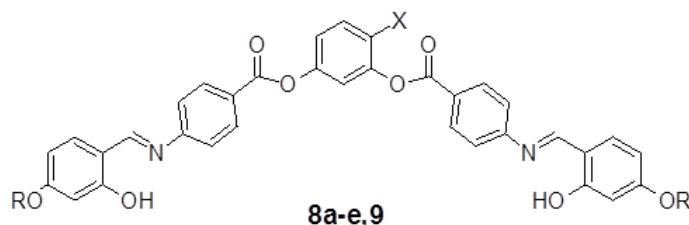
Çizelge 6. 4 Bileşik **8a-e** ve **9**'un CDCl₃'de alınan ¹³C-NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

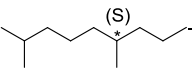


Bileşik	X	R	δ_{CO}	$\delta_{HC=N}$	δ_{CN}	$\delta_{Ar, C}$	$\delta_{Ar, CH}$	δ_{OCH_2}
8a	CN	C ₆ H ₁₃	164.45, 164.08	163.35, 163.31	114.83	164.33, 164.06, 161.85, 161.66, 154.57, 154.19, 154.18, 153.90, 125.42, 124.61, 114.10, 113.36, 103.87	134.08, 134.06, 132.11, 131.86, 121.48, 121.42, 117.39, 116.76, 108.19, 108.15, 101.54	68.38, 68.37
8b	CN	C ₈ H ₁₇	164.45, 164.42	163.40, 163.36	114.98	164.14, 164.06, 163.58, 163.19, 154.90, 154.07, 153.90, 153.59, 125.81, 125.45, 112.77, 112.74, 104.16	134.15, 134.13, 133.96, 132.16, 131.91, 121.53, 121.47, 119.98, 117.44, 115.13, 108.23, 108.20, 101.57	68.42
8c	CN	C ₁₀ H ₂₁	164.46, 164.43	163.39, 163.35	114.89	164.16, 164.12, 163.58, 163.19, 154.89, 154.06, 153.90, 153.59, 125.81, 125.44, 112.77, 112.74, 104.16	134.15, 134.13, 133.96, 132.16, 131.91, 121.53, 121.47, 119.98, 117.44, 108.24, 108.21, 101.57	68.42
8d	CN	C ₁₂ H ₂₅	164.45, 164.42	163.40, 163.36	114.91	164.14, 163.57, 163.19, 154.89, 154.06, 153.90, 153.59, 125.81, 125.44, 112.77, 112.74, 104.15	134.23, 134.13, 133.96, 132.15, 131.91, 121.53, 121.47, 119.98, 117.44, 108.23, 108.20, 101.57	68.41
8e	CN	C ₁₄ H ₂₉	164.46, 164.43	163.40, 163.35	114.90	164.15, 163.58, 163.19, 154.90, 154.07, 153.90, 153.59, 125.8, 125.44, 112.77, 112.74, 104.16	134.14, 134.12, 133.96, 132.16, 131.91, 121.53, 121.47, 119.98, 117.44, 108.24, 108.21, 101.57	68.42
9	H		164.40	164.30	-	164.14, 163.16, 153.41, 151.52, 126.79, 115.89, 112.81	134.06, 131.76, 129.91, 121.30, 119.28, 108.18, 101.59	66.77

Bent-core bileşikleri **8a-e** ve **9**'a ait FT-IR spektrumlarında gözlemlenen yapı için önemli bantlar Çizelge 6.5'de sunulmuştur.

Çizelge 6. 5 Bileşik **8a-e** ve **9**'un FT-IR spektrumunda yapı için önemli bantlar.



Bileşik	X	R	CN (cm ⁻¹)	C=O (cm ⁻¹)	C=N (cm ⁻¹)
8a	CN	C ₆ H ₁₃	2227.24	1739.20	1587.19
8b	CN	C ₈ H ₁₇	2228.23	1736.65	1588.22
8c	CN	C ₁₀ H ₂₁	2227.75	1740.32	1589.36
8d	CN	C ₁₂ H ₂₅	2161.20	1741.58	1588.57
8e	CN	C ₁₄ H ₂₉	2228.52	1740.97	1589.02
9	H		-	1720.96	1595.30

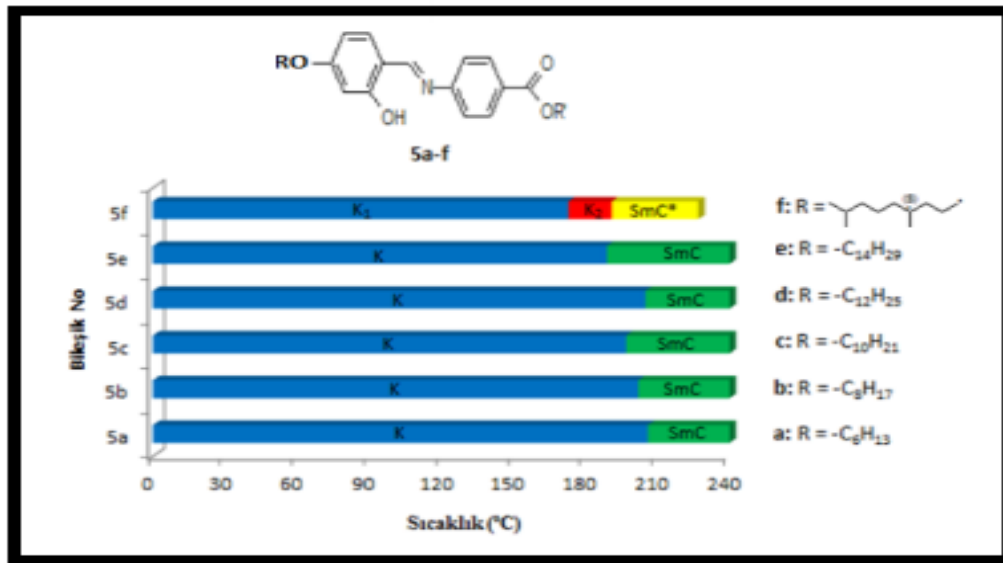
6.2 Mesomorfik Özellikler

Azometin içeren bent-core mesogenler ve kalamitik salisilaldimin ünitelerinin mesomorfik özellikleri, optik ve termal yöntemler (DSC, Polarizasyon Mikroskobu ve buna kombine sıcaklık kontrollü ısıtıcı tabla) yardımıyla incelenmiştir. Yeni bileşikler enansiyotropik mesomorfizm göstermektedir. Bileşik **5a-5e**'de terminal zincirlerin mesomorfik özelliklere etkisi Şekil 6.3'de bar diyagramı şeklinde sunulmuştur.

Bent-core yapısını oluşturmak amacıyla sentezlenen kalamitik molekül geometrili salisilaldimin türevi karboksilik asitler **5a-5e**'de isotropik fazın soğutulmasıyla **smektik C** fazının tipik tekstürleri ortaya çıkmıştır. Yapıya kiral zincirin girişi ile (Bileşik **5f**) moleküler kiral smektik C* fazı oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Kalamitik yan

ünitelerde karboksil grubunun esterleştirilmesi (Bileşik 6) mesomorfik davranışların kaybolmasına sebep olmuştur.

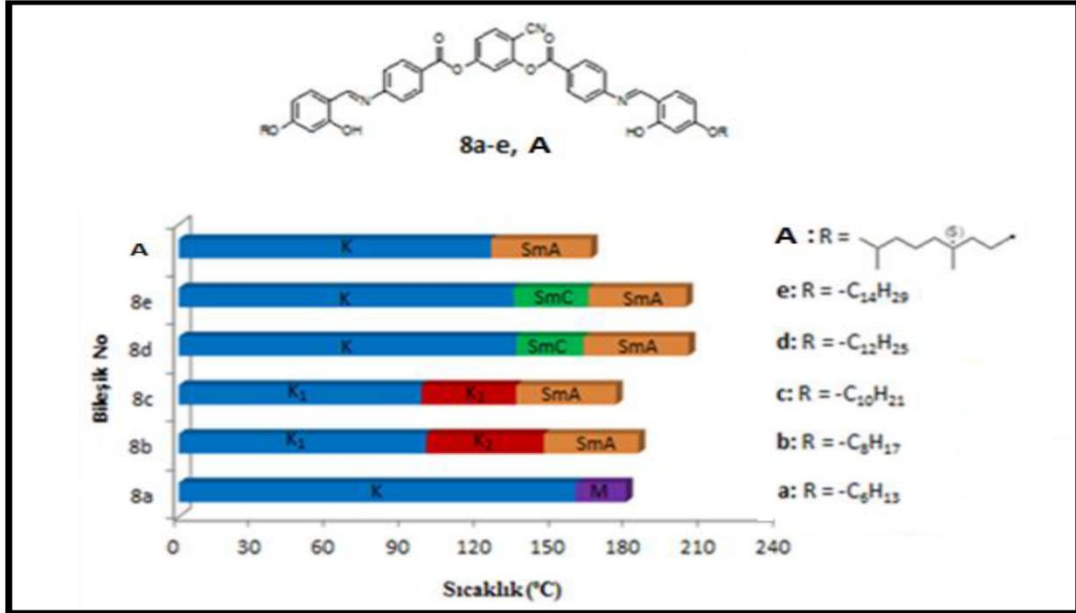
Grubumuzda sentezi ve mesomorfik karakterizasyonu gerçekleştirilen yapısal benzerlik gösteren mesogenik salisilaldimin bileşikleri ve karboksilik asit türevi Bileşik 5a-5f karşılaştırıldığında, salisilaldimin yapısındaki karboksil grubu hidrojen köprü bağlarından dolayı geçiş sıcaklıklarında yükselmeye ve berraklaşma noktası ardından bozunmaya sebep olmuştur.



Şekil 6. 3 Bileşik 5a-f'deki terminal zincir uzunluğunu ve türünün geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.

4-Siyano resorsinol merkezi çekirdekli ve salisilaldimin türevi bent-core bileşikleri 8a-8e'in optik ve termal incelemeleri sonucunda, enansiyotropik mesofaz gösterdiği gözlemlenmiştir. Kalamitik ünitelerin bükülmüş molekül geometrisinde yer almasıyla daha düzenli smektik A mesofazı ortaya çıkmıştır. Bent-core Bileşik 8a-8e'de terminal zincirlerin mesomorfik özelliklere etkisi Şekil 6.4'da bar diyagramı şeklinde sunulmuştur. Bükülmüş yapıda terminal zincirlerdeki karbon sayısının artışı genellikle geçiş sıcaklıklarında artışa sebep olmuştur. Zincir uzunluğu polimorfizm ile sonuçlanmış olup, Bileşik 8d ve 8e'de smektik A mesofazının altında smektik C fazı gözlemlenmiştir. Muz şekilli mesogenik Bileşik 8a-8e'de imin yapısından dolayı isotropik faza geçişte, tekrar eden ısıtmalarda bozunmalar meydana gelmiştir. İmin bağlı bent-core yapısının çevresi uzun kiral zincirleri ile hareketlendirildiğinde (grubumuzda sentezlenen Bileşik A [83]) geçiş sıcaklıklarında düşüş gözlenmiş ve smektik A fazı ortaya çıkmıştır. Bileşik

A'nın resorsinol analogunda (Bileşik **9**) ise dar bir aralıkta mesofaz gözlenmiştir. Bu sonuç, siyano grubunun moleküler paketlenmedeki önemi konusunda bilgi vermektedir.



Şekil 6. 4 Bileşik **8a-e** ve Bileşik **A** [83]'daki terminal zincir uzunluğunun ve türünün geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.

KAYNAKLAR

- [1] Colling, P.J. ve Hird, M., (2001). Introduction to Liquid Crystals, Chemistry and Physics, Taylor & Francis Ltd., London.
- [2] Kirill, V., A. ve Laschat, S., (2011). "Thermotropic Ionic Liquid Crystals", Materials, 4:206-259.
- [3] Weissflog, W., (2012). "Laterally substituted symmetric and nonsymmetric salicylideneimine-based ben-core mesogens", Beilstein J. Org. Chem., 8:129–154.
- [4] Schröder, M.W., (2003). "Different nematic phases and a switchable SmCP phase formed by homologues of a new class of asymmetric bent-core mesogens", J. Mater. Chem., 13:1877–1882.
- [5] Stephen, M. J. ve Straley J.P., (1974). "Physics of Liquid Crystals", Reviews of Modern Physics, 46(4).
- [6] Adrienko, D., (2006). "Introduction to Liquid Crystals".
- [7] Shakhshiri, B., (2007). "Liquid Crystals", Chemical of the Week, Chemistry, 103, 1.
- [8] ChemicalBook,
http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4280873.html, 10 Aralık 2015.
- [9] Goodby, W., (1998). "Liquid Crystals and life", Liquid Crystals, 24(1):25-38.
- [10] Castellano, J. A. (2005). "Liquid Gold: The Story of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry", World Scientific Publishing, ISBN 978-981-238-956-5.
- [11] Chistyakov, I. G., (1967). "Liquid Crystals", Soviet Physics Uspekji, 9(4):551-573.
- [12] ChemicalBook,
http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB6751799.html, 10 Aralık 2015
- [13] Kirill, V., A. ve Laschat, S., (2011). "Thermotropic Ionic Liquid Crystals", Materials, 4:206-259.

- [14] Jones, W., (1997). "Organic Molecular Solids: Properties and Applications", CRC Press, ISBN: 0-8493-9428-7.
- [15] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess ve V. Vill, (1998). Handbook of Liquid Crystals, Chapter 1: Phase Structures of Calamitic Liquid Crystals., Wiley-VCH, ISBN 3-527-29270-5.
- [16] Centre of Molecular Materials for Photonics and Electronics, <http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/lcintro2.html>., 15 Aralık 2015.
- [17] Pereira, F.V., Borsali, R., Ritter, O.M.S., Gonçalves, P.F., Merlo, A.A. ve da Silveira, N.P., (2006). "Structure-Property Relationships of Smectic Liquid Crystalline Polyacrylates as Revealed by SAXS", J. Braz. Chem. Soc., 17(2):333-341.
- [18] Chanrasekhar, S. Ve Ranganath, G.S., (1990). "Discotic Liquid Crystals", Rep. Prog. Phys. 53:57-84.
- [19] Bushby, R.J. ve Kawata, K., (2011). "Liquid Crystals that affected the World: Discotic Liquid Crystals", Liquid Crystals, 38(11-12):1415–1426.
- [20] Chandrasekhar, S., (1993). "Discotic Liquid Crystals: A brief Review", Liquid Crystals, 14(1):3-14.
- [21] http://www.metafysica.nl/ontology/general_ontolgy_29m1.html., 15 Aralık 2015.
- [22] Kumar, S., (2006). "Self-organization of disc-like molecules: Chemical aspects", Chem. Soc. Rev., 35:83–109.
- [23] Weissflog, W., (2012). "Laterally substituted symmetric and nonsymmetric salicylideneimine-based ben-core mesogens", Beilstein J. Org. Chem., 8:129–154.
- [24] Takezoe, H. ve Takanishi, Y., (2006). "Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World", Japanese Journal of Applied Physics, 45(2A):597–625.
- [25] Yelamaggad, C.V., Mathews, M., Nagamani, S.A., Shankar Rao, D.S., Prasad, S.K., Findeisen, S. Ve Weissflog, W., (2007). "A novel family of salicylaldimine-based five-ring symmetric and nonsymmetric banana-shaped mesogens derived from laterally substituted resorcinol: synthesis and characterization", J. Mater. Chem., 17:284–298.
- [26] Kuboshita, M., Matsunaga, Y. ve Matsuzaki, H., (1991). "Mesomorphic Behavior of 1,2-Phenylene Bis[4-(4-alkoxybenzylideneamino)benzoates", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 199:319-326.
- [27] Reddy, R.A., Raghunathan, V.A. ve Sadashiva, B.K., (2005). "Novel Ferroelectric and Antiferroelectric Smectic and Columnar Mesophases in Fluorinated Symmetrical Bent-Core Compounds", Chem. Mater., 17, 274-283.
- [28] Chan, H. ve Dierking, I., (2004). "Growth laws for the phase ordering dynamics of the B1 phase of a bent-core liquid crystal", Physical Review E 70, 021703.

- [29] Weissflog, W., Lischka, Ch., Benné, L., Scharf, T., Pelzl, G., Diele, S. ve Kruth, H. "Liquid Crystals: Chemistry and Structure", SPIE, 3319.
- [30] Pelzl, G., Diele, S. ve Weissflog, W., (1999). "Banana-Shaped Compounds: A New Field of Liquid Crystals", *Adv. Mater.* 11:707-724.
- [31] Mieczkowski, J., Szydłowska, J., Matraszek, J., Pocięcha, D., Gorecka, E., Donnio, B. ve Guillon, D., (2002). "Bent-shaped mesogens without an azomethine joint", *J. Mater. Chem.*, 12:3392–3399.
- [32] Weissflog, W., Kovalenko, L. ve Wirth, I., (2000). "SmA–SmC–B2 polymorphism in an achiral cyano substituted banana-shaped mesogen", *Liquid Crystals*, 27(5):677- 681.
- [33] Sekine, T., Niori, T. ve Watanabe, J., (1997). "Spontaneous helix formation in smectic liquid crystals comprising achiral molecules", *J. Mater. Chem.* 7:1307.
- [34] Takanishi, Y., Shin, G.J., Jung, J.C., Choi, S.K., Ishikawa, K., Watanabe, J., Takezoe, H. ve Toledano, P., (2005). "Observation of very large chiral domains in a liquid crystal phase formed by mixtures of achiral bent-core and rod molecules", *J. Mater. Chem.*, 15:4020–4024.
- [35] Na'dasi, H., Weissflog, W., Eremin, A ve Pelzl, G., (2002). "Ferroelectric and antiferroelectric "banana phases" of new fluorinated five-ring bent-core mesogens", *J. Mater. Chem.*, 12:1316–1324.
- [36] Shen, D., Diele, S., Pelzl, G., Wirth, I. ve Tschierske, C., (1999). "Designing banana-shaped liquid crystals without Schiff's base units: m-terphenyls, 2,6-diphenylpyridines and V-shaped tolane derivatives", *J. Mater. Chem.*, 9:661–672.
- [37] Pelzl, G., Diele, S., Jakli, A., Lischka, Ch., Wirth, I. ve Weissflog, W., (1999). "Preliminary communication helical superstructures in a novel smectic mesophase formed by achiral banana-shaped molecules", *Liquid Crystals*, 26(1):135- 139.
- [38] Nastishin, Y.A., Achard, M.F., Nguyen, H.T. ve Kleman, M., (2003). "Textural analysis of a mesophase with banana shaped molecules", *Eur. Phys. J. E* 12:581–591.
- [39] Bedel, J.P., Rouillon, J.C., Marcerou, J.P., Laguerre, M., Nguyen, H.T. ve Achard, M.F., (2001). "New switchable smectic phases in banana-shaped compounds", *Liquid Crystals*, 28(9):1285-1292.
- [40] Tschierske, C. ve Dantlgraber, G., (2003). "From antiferroelectricity to ferroelectricity in smectic mesophases formed by bent-core molecules", *J. Phys.*, 2003, 61(2):455-481.
- [41] Friberg, S., (1977). "Lyotropic Liquid Crystals", *Naturwissenschaften* 64:612-618.
- [42] Solladi, G. ve Zimmermann, R.G., (1984). "Liquid Crystals: A Tool for Studies on Chirality", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23:348-36.

- [43] Goodby, J.W.,(1991). "Chirality in Liquid Crystals", J. MATER. CHEM., 1(3):307-318.
- [44] Pieraccini, S., Masiero, S., Ferrarini, A. ve Spada, G.P., (2011). "Chirality transfer across length-scales in nematic liquid crystals: fundamentals and applications", Chem. Soc. Rev., 40:258–271.
- [45] Kikuchi,H., (2008). "Liquid Crystalline Blue Phases", Struct Bond, 128:99–117.
- [46] Kikuchi, H., Yokota, M., Hisakado, Y., Yang, H. ve Kajiyama, T., (2002). "Polymer-stabilized liquid crystal blue phases", Nature Materials, 1.
- [47] Ungar, G. ve Zeng, X., (2005). "Frank–Kasper, quasicrystalline and related phases in liquid crystals", Soft Matter, 2005(1):95–106.
- [48] Thompson, M.P. ve Lemieux, R.P., (2007). "Chiral induction in nematic and smectic C liquid crystal phases by dopants with axially chiral 1,11-dimethyl-5,7 dihydrodibenz[c,e]thiepin cores", J. Mater. Chem., 17:5068–5076.
- [49] Etxebarria, J. ve Blanca Ros, M., (2008). "Bent-core liquid crystals in the route to functional materials", J. Mater. Chem., 18:2919–2926.
- [50] Weissflog, W., Naumann, G., Kosata, B., Schröder, M.W., Eremin, A., Diele, S., Vakhovskaya, Z., Kresse, H., Friedemann, R., Rama Krishnan, S.A. ve Pelzl, G., (2005). "Ten isomeric five-ring bent-core mesogens: The influence of the direction of the carboxyl connecting groups on the mesophase behaviour", J. Mater. Chem., 15:4328–4337.
- [51] Reddy, R.A. ve Tschierske, C., (2006). "Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems", J. Mater. Chem., 16:907–961.
- [52] Weissflog, W., Eremin, A., Schröder, M.W., Pelzl, G., Diele, S. ve Kresse, H., (2003). "Structural and conformational investigations in SmA and different SmC phases of new hockey stick-shaped compounds", LIQUID CRYSTALS, 30(5):529-539.
- [53] Gesekus, G., Dierking, I., Gerber, S., Wulf, M. ve Vill, V., (2004). "Chiral banana liquid crystals derived from sugars", LIQUID CRYSTALS, 31(2):145–152.
- [54] Dingemans, T.J. ve Samulski, E.T., (2000). "Non-linear boomerang-shaped liquid crystals derived from 2,5-bis(p-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole", Liquid Crystals, 27(1):131-136.
- [55] Shreenivasa Murthy, H.N. ve Sadashiva, B.K., (2004). "Synthesis and mesomorphic properties of unsymmetrical bentcore compounds containing 1,3-phenylene or 2,7 naphthylene as the central unit", Liquid Crystals, 31(10):1347–1356.
- [56] Shen, D., Diele, S., Wirt, I. ve Tschierske, C., (1998). "A novel class of non-chiral banana-shaped liquid crystals with ferroelectric properties", Chem. Commun., 2573–2574.

- [57] Nguyen, H.T., Rouillon, J.C., Marcerou, J.P., Bedel, J.P., Barois, P. ve Sarmiento, S., (1999). "Mesomorphic and Electro-Optical Properties of New Achiral Banana-Shaped Molecules", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 128:177-184.
- [58] Reddy, R.A., Schröder, M.W., Bodyagin, M., Kresse, H., Diele, S., Pelzl, G. ve Weissflog, W., (2005). "Field-Induced Switching of Chirality in Undulated Ferroelectric and Antiferroelectric SmCP Phases Formed by Bent-Core Mesogens", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44:774 –778.
- [59] Shreenivasa Murthy, H.N., Sadashiva, B.K., (2005). "Ferroelectric and antiferroelectric switching behaviour in new unsymmetrical bent-core compounds derived from 3-hydroxybenzoic acid", *J. Mater. Chem.*, 15:2056–2064.
- [60] Reddy, R.A., Sadashiva, B.K., (2003). "Influence of fluorine substituent on the mesomorphic properties of five-ring ester banana-shaped molecules", *Liq. Cryst.*, 30:1031.
- [61] Reddy, R.A., Sadashiva, B.K. ve Raghunathan, V.A., (2004). "Banana-Shaped Mesogens Derived from 2,7-Dihydroxynaphthalene and 1,3-Dihydroxybenzene: Novel Columnar Mesophases", *Chem. Mater.*, 16:4050.
- [62] Reddy, R.A., Sadashiva, B.K. ve Raghunathan, V.A., (2005). "Novel Ferroelectric and Antiferroelectric Smectic and Columnar Mesophases in Fluorinated Symmetrical Bent-Core Compounds", *Chem. Mater.*, 17:274.
- [63] Reddy, R.A., Sadashiva, B.K., (2004). "New phase sequences in banana-shaped mesogens: influence of fluorine substituent in compounds derived from 2,7-dihydroxynaphthalene", *J. Mater. Chem.*, 14:1936.
- [64] Iwan, A., Janeczke, H., Jarzabek, B. ve Rannou, P., (2009). "Mesomorphic Behavior of Symmetrical and Unsymmetrical Azomethines with Two Imine Groups", *Materials*, 2:38-61.
- [65] Niori, T., Sekine, T., Watanabe, J., Furukawa, T. ve Takezoe, H., (1996). "Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules", *J. Mater. Chem.*, 6(7):1231-1233.
- [66] Takanishi, Y., Izumi, T., Watanabe, J., Ishikawa, K., Takezoe, H. ve Iida, A., (1999). "Field-induced molecular reorientation keeping a frustrated structure in an achiral bent-shaped liquid crystal", *J. Mater. Chem.*, 9:2771-2774.
- [67] Thisayukta, J., Nakayama, Y., Kawauchi, S., Takezoe, H. ve Watanabe, J., (2000). "Distinct Formation of a Chiral Smectic Phase in Achiral Banana-Shaped Molecules with a Central Core Based on a 2,7-Dihydroxynaphthalene Unit", *J. Am. Chem. Soc.*, 122(31).
- [68] Walba, D.M., Körblova, E., Shao ve R., Clark, N.A., (2001). "A bow-phase mesogen showing strong, robust analog electro-optics", *J. Mater. Chem.*, 11:2743–2747.

- [69] Weissflog, W., Na'dasi, H., Dunemann, U., Pelzl, G., Diele, S., Eremin, A. ve Kresse, H., (2001). "Influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped mesogens", *J. Mater. Chem.*, 11:2748–2758.
- [70] Diele, S., Gran, S., Kruth, H., Lischka, Ch., Pelzl, G., Weissflog, W. ve Wirth, I., (1998). "Structure and properties of liquid crystalline phases formed by achiral banana-shaped molecules", *Ferroelectrics*, 212:169-177.
- [71] Pelzl, G., Diele, S., Grande, S., Jakli, A., Lischka, Ch., Kresse, H., Schmalfuss, H., Wirth, I. ve Weissflog, W., (1999). "Structural and electro-optical investigations of the smectic phase of chlorine-substituted banana-shaped compounds", ; *Liquid Crystals*, 26(3):401- 413.
- [72] Dunemann, U., Schröder, M.W., Reddy, R.A., Pelzl, G., Diele, S. ve Weissflog, W., (2005). "The influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped mesogens. Part II", *J. Mater. Chem.*, 15:4051-4061.
- [73] Keith, C., Lehmann, A., Baumeister, U., Prehm, M. ve Tschierske, C., (2010). "Nematic phases of bent-core mesogens", *Soft Matter*, 6:1704–1721.
- [74] Umadevi, S. ve Sadashiva, B.K., (2005). "New five-ring symmetrical bent-core mesogens exhibiting the fascinating B7 phase", *Liquid Crystals*, 32(10):1233-1241.
- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] Kahveci, Ç., (2011). Termotropik Sıvı Kristal Sistemlerin Dizaynı Sentezi ve Mesofaz Geçişlerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [78] Aiello, I., Gehedini, M., Le Deda, M., Pucci, D. ve Francescangeli, O., (1999), "Synthesis, Mesomorphism and Spectroscopic Characterization of Bis[4-(N-alkoxy)-5-(P-N-Tetradecylphenylazo)] Substituted(N,N'Salicylidenediaminato)Nickel(II)Complexes", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 8:1367-1372.
- [79] Binnemans, K., Galyametdinov, Y. G., Rik Van, D., Bruce, D. W., Collinson, S. R., Polishchuk, P., Bickhantaev, I., Haase, W., Prosvirin, V., Tinchurina, L., Litvinow, I., Goubajdullin, A., Rackmatullin, A., Uytterhoeven, R. ve Meervelt, L. V., (2000), "Rare-earth-containing Magnetic Liquid Crystals", *J. Am. Chem. Soc.*, 122:4335-4344.
- [80] Claramunt, R. M., Forfar, I., Cabildo, P., Lafuente, J., Barbera, J., Gimenez, R. ve Elguero, J., (1999), "Synthesis and Mesogenic Properties of Schiff Bases Derived From Aminopyrazoles", *Heterocycles*, 51:751-763.

- [81] Mitra, S. ve Tamai, N., (1999). "A combined experimental and theoretical study on the photochromism of aromatic anils", *Chemical Physics*, 246(1-3):463-475.
- [82] Deb, R.; Laskar, A. R.; Sarkar, D. D.; Mohiuddin, G.; Chakraborty, N.; Ghosh, S.; Shankar R. D. S. ve Rao, N. V. S., (2013). "Fluorescent unsymmetrical four-ring bent-core mesogens in 2D modulated phases", *CrystEngComm*, 15(48):10510-10521.
- [83] Karanlık, G.; Bilgin-Eran, B; Ocak, H.; henüz yayımlanmamış çalışma.



KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ece TOSUN
Doğum Tarihi ve Yeri : 02/02/1990 Fatih
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca
E-posta : ece90_tosun@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Organik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lise	Sayısal	Sankt Georg Avusturya Lisesi ve Ticaret Okulu	2009