T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LAKTAT TÜREVİ YENİ MUZ ŞEKİLLİ SIVI KRİSTALLER VE KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ, MESOMORFİK VE ELEKRO-OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Aykun ÖZKONSTANYAN

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Hale OCAK

Şubat, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LAKTAT TÜREVİ YENİ MUZ ŞEKİLLİ SIVI KRİSTALLER VE KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ, MESOMORFİK VE ELEKTRO-OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Aykun ÖZKONSTANYAN tarafından hazırlanan tez çalışması 29.02.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hale OCAK
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hale OCAK, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Metin TÜLÜ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Binnur TEMEL, Üye
Bezmiâlem Vakıf Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Hale OCAK sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Laktat Türevi Yeni Muz Şekilli Sıvı Kristaller ve Kompozitlerinin Sentezi, Mesomorfik ve Elektro-Optik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Aykun ÖZKONSTANYAN

İmza

Bu çalışma, TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) 118Z292 proje numaralı "Yeni Ferroelektrik Sıvı Kristal / Modifiye Demir Oksit Nanopartikül Kompozitleri: Sentez, Karakterizasyon ve Elektro-optik Özelliklerin İncelenmesi" ve TÜBİTAK-Alman Akademik Değişim Servisi (DAAD) 221N431 proje numaralı “New 4-Cyanoresorcinol Based Bent-Core Molecules with a Chiral Terminal Group” başlıklı projeler ile desteklenmiştir.

Aileme

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam başta olmak üzere tüm lisansüstü eğitimim boyunca emeğini esirgemeden bana yol gösterip, laboratuvar imkanlarını sunan çok değerli danışmanım Prof. Dr. Hale OCAK'a;

Danışmanım yürütücülüğündeki 118Z292 ve 221N431 numaralı projeler kapsamında tez çalışmalarımı doktora bursu ile destekleyen TÜBİTAK ve araştırma ekibinde yer alan, eğitimim ve çalışmalarım süresince destek olan Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN başta olmak üzere, Doç. Dr. Hatice Hande MERT, Doç. Dr. Mehmet Selçuk MERT, Prof. Dr. Mohamed ALAASAR'a;

Yütücüsü olduğu 121N800 numaralı TÜBİTAK projesinde bursiyer olma imkânı sağlayan Prof. Dr. Huriye AKDAŞ KILIÇ'a;

Deneysel çalışmalarım sırasında aynı ortamda çalışmaktan keyif aldığım, desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Büşra YILDIZ, Duygu ÖZTÜRK ÇİÇEKCİ, Deniz VARDAR ve Umut BORA'ya;

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Aykun ÖZKONSTANYAN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR **v**
SİMGE LİSTESİ **viii**
KISALTMA LİSTESİ **ix**
ŞEKİL LİSTESİ **x**
TABLO LİSTESİ **xvii**
ÖZET **xix**
ABSTRACT **xxi**
1 GİRİŞ **1**
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4
2 MUZ ŞEKİLLİ SIVI KRİSTALLER **5**
2.1 Genel Bilgiler 5
2.1.1 Sıvı Kristaller 7
2.1.2 Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu 10
2.1.3 Farklı Molekül Geometrili Sıvı Kristaller 12
2.2 Muz Şekilli Sıvı Kristaller 17
2.2.1 Yapı-Mesogenite İlişkisi 19
2.2.2 Elektro-optik etkiler 22
3 METAL OKSİT KATKILI SIVI KRİSTALLER **25**
3.1 Giriş 25
3.2 Metal ve Metaloksit Nanopartiküller 26
3.3 Demir Oksit Nanopartiküller 27
4 MATERYAL **29**
4.1 Deneysel Çalışma Sürecinde Kullanılan Kimyasal Maddeler 29
4.2 Deneysel Çalışma Sürecinde Kullanılan Cihazlar 31
4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) 31
4.2.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) 32
4.2.3 Kütle Spektrometresi (LC-MS) 32
4.2.4 Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA-DTA) 32
4.2.5 Polarizasyon Mikroskobu (PM) 32
4.2.6 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 33

4.2.7 Elektro-Optik İncelemeler 33
4.2.8 X-ışını difraksiyonu (XRD) ve Enerji Dağılım Spektrometrisi (EDS) 33
4.2.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 33
4.2.10 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) 33
4.2.11 Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM) 34
5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 35
5.1 Sentez ve Karakterizasyon 35
5.1.1 Benzoat ve Terftalat Esaslı Çubuksu Ünitelerin Sentezi ve Karakterizasyonu 35
5.1.2 4-Siyano Resorsinol Merkezi Ünitenin Sentezi ve Karakterizasyonu 113
5.1.3 Laktat Türevi Yeni Muz Şekilli Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu 118
5.1.4 Fe_3O_4 Nanopartiküllerin Sentezi, Modifikasyonu ve Karakterizasyonu 140
5.1.5 Terftalat Esaslı Muz Şekilli Bileşiklerin Modifiye Fe_3O_4 Nanopartiküllerle Katkılandırılması ve Karakterizasyonu 144
5.2 Mesomorfik ve Elektro-optik İncelemeler 150
5.2.1 Benzoat ve Terftalat Esaslı Çubuksu Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri 150
5.2.2 Laktat Türevi Yeni Muz Şekilli Bileşiklerin Mesomorfik ve Elektro-optik Özellikleri 156
5.2.3 Modifiye Fe_3O_4 Nanopartikül Katkılı Kompozitlerin Mesomorfik ve Elektro-optik Özellikleri 169
6 SONUÇ ve ÖNERİLER 183
6.1 Sentez ve Karakterizasyon 183
6.1.1 Çubuksu Ünitelerin Sentezi ve Karakterizasyonu 183
6.1.2 Merkezi Ünitenin Sentezi ve Karakterizasyonu 188
6.1.3 Muz Şekilli Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu 188
6.1.4 Kompozit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu 191
6.2 Mesomorfik ve Elektro-optik İncelemeler 193
6.2.1 Çubuksu Üniteler 193
6.2.2 Muz Şekilli Moleküller ve İlgili Kompozit Malzemeleri 194
6.3 Öneriler 197
KAYNAKÇA 198
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 207

SİMGE LİSTESİ

°C	Celsius
n	Direktör
d	Dublet
dd	Dubletin dubleti
ΔH	Entalpi
g	Gram
J	Jiromanyetik sayı
δ	Kimyasal kayma değeri
K	Kristal
m	Multiplet
N	Nematik
Ω	Ohm
M_s	Saturation Magnetization
s	Singlet
SmA	Smektik A
SmC	Smektik C
t	Triplet

KISALTMA LİSTESİ

^{13}C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
^{1}H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
AC	Alternatif Akım
APT	Attached Proton Test
Ar	Aromatik
DCC	N,N'-Disiklohekzilkarbodiimid
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
DMF	Dimetilformamid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EA	Etil asetat
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
EO	Elektro-optik
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
H	Hekzan
Iso	İsotropik
ITO	Indium Tin Oxide
LCD	Liquid Crystal Display
PI	Polimit
PM	Polarize Optik Mikroskop
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
TGA	Thermogravimetric analysis
THF	Tetrahidrofuran
TLC	Thin Layer Chromatography
Vpp	Peak-to-peak voltage
VSM	Vibrating-Sample Magnetometer
XRD	X-Ray Diffraction

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Kolesteril benzoat'ın a) kimyasal yapısı b) belli sıcaklıklarda yağ banyosu içerisindeki görüntüsü 5

Şekil 2.2 İlk sıvı kristal göstergelerde kullanılan bileşikler 7

Şekil 2.3 a) anisotropik yapı, b) isotropik yapı 8

Şekil 2.4 Liyotropik sıvı kristal sistemlerin temel mesofaz yapıları 9

Şekil 2.5 Termotropik sıvı kristallerin sistemlerinin gösterdiği temel mesofaz yapıları 9

Şekil 2.6 a) Optik mikroskopta polarize ışığın farklı konfigürasyonları b) Polarize ışık mikroskobunun temel optik ve mekanik bileşenleri 10

Şekil 2.7 Tekstür örnekleri a-c) nematik faz (N), d) kiral smektik A (SmA*), e,f) smektik A (SmA) g,h) kiral nematik (N*), ı) banana faz 11

Şekil 2.8 a) DSC cihazının şematik gösterimi b) bir sıvı krsital bileşiğe ait DSC termogramı 12

Şekil 2.9 Kalamitik, diskotik ve muz şekilli moleküllerin şematik gösterimi ... 13

Şekil 2.10 Kalamitik moleküllerin genel gösterimi 13

Şekil 2.11 Sert çekirdek ünitelerin mesomorfik özelliklere etkisi 14

Şekil 2.12 Bağlayıcı grupların mesomorfik özelliklere etkisi 14

Şekil 2.13 Sıvı kristalin alkil zincir uzunluğu arttıkça hesaplanan geçiş sıcakları 15

Şekil 2.14 Nematik faz a) şematik gösterimi b) elektrik alan içerisinde düzenlenme 16

Şekil 2.15 Smektik A ve C fazlarının şematik gösterimi 16

Şekil 2.16 Kiral nematik ve smektik C fazların şematik gösterimi 17

Şekil 2.17 Muz şekilli mesogenlerin nematik, smektik ve kolumnar düzenlenmeleri 18

Şekil 2.18 Muz şekilli mesogenlerin elektrik alan altındaki mesofaz yapıları 18

Şekil 2.19 Muz şekilli moleküllerin genel gösterimi 19

Şekil 2.20 Polar dielektriklerin elektrik alan (E) altındaki polarizasyon (P) düzenlenmeleri ve polarizasyon-elektrik alan döngüleri 23

Şekil 2.21 AF ve FE "switching davranışı gösteren muz şekilli sıvı kristaller a) Antiferroelektrik organizasyonun şematik gösterimi b) üçgen dalga gerilimi altındaki antiferroelektrik akım cevabı eğrisi (X: akım cevabı eğrisi, Y: uygulanan üçgen dalga voltajı eğrisi) c) ferroelektrik organizasyonun şematik gösterimi d) üçgen dalga gerilimi altındaki ferroelektrik akım cevabı eğrisi 24

Şekil 3.1 Fe_3O_4 nanopartikülün modifikasyon öncesi ve sonrası a) FTIR spektrumu b) TGA termogramı 28

Şekil 3.1 a) Fe_3O_4 nanopartiküllerin yüzey modifikasyon şeması; modifiye Fe_3O_4 partiküllerin SEM görüntüsü b) HTS c) OA 28
Şekil 5.1 Benzoat (7a-c) ve terftalat (11b,c ve 16b,c) temelli çubuksu ünitelerin sentez şeması 36
Şekil 5.2 Bileşik 1a'nın ^{1}H-NMR spektrumu 39
Şekil 5.3 Bileşik 1a'nın FT-IR spektrumu 39
Şekil 5.4 Bileşik 1b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 40
Şekil 5.5 Bileşik 1b'nin ^{13}C-NMR spektrumu 40
Şekil 5.6 Bileşik 1b'nin FT-IR spektrumu 41
Şekil 5.7 Bileşik 1c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 41
Şekil 5.8 Bileşik 1c'nin FT-IR spektrumu 42
Şekil 5.9 Bileşik 2a'nın ^{1}H-NMR spektrumu 44
Şekil 5.10 Bileşik 2a'nın FT-IR spektrumu 44
Şekil 5.11 Bileşik 2b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 45
Şekil 5.12 Bileşik 2b'nin FT-IR spektrumu 45
Şekil 5.13 Bileşik 2c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 46
Şekil 5.14 Bileşik 2c'nin FT-IR spektrumu 46
Şekil 5.15 Bileşik 3a'nın ^{1}H-NMR spektrumu 49
Şekil 5.16 Bileşik 3a'nın FT-IR spektrumu 49
Şekil 5.17 Bileşik 3b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 50
Şekil 5.18 Bileşik 3b'nin FT-IR spektrumu 50
Şekil 5.19 Bileşik 3c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 51
Şekil 5.20 Bileşik 3c'nin FTIR spektrumu 51
Şekil 5.21 Bileşik 4a'nın ^{1}H-NMR spektrumu 54
Şekil 5.22 Bileşik 4a'nın FT-IR spektrumu 54
Şekil 5.23 Bileşik 4b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 55
Şekil 5.24 Bileşik 4b'nin FT-IR spektrumu 55
Şekil 5.25 Bileşik 4c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 56
Şekil 5.26 Bileşik 4c'nin FT-IR spektrumu 56
Şekil 5.27 Bileşik 5a'nın ^{1}H-NMR spektrumu 59
Şekil 5.28 Bileşik 5a'nın FT-IR spektrumu 59
Şekil 5.29 Bileşik 5b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 60
Şekil 5.30 Bileşik 5b'nin FT-IR spektrumu 60
Şekil 5.31 Bileşik 5c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 61
Şekil 5.32 Bileşik 5c'nin FT-IR spektrumu 61
Şekil 5.33 Bileşik 6a'nın ^{1}H-NMR spektrumu 64

Şekil 5.34 Bileşik 6a'nın ^{13}C-NMR (APT) spektrumu 65
Şekil 5.35 Bileşik 6a'nın FT-IR spektrumu 65
Şekil 5.36 Bileşik 6b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 66
Şekil 5.37 Bileşik 6b'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu 66
Şekil 5.38 Bileşik 6b'nin FT-IR spektrumu 67
Şekil 5.39 Bileşik 6c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 67
Şekil 5.40 Bileşik 6c'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu 68
Şekil 5.41 Bileşik 6c'nin FT-IR spektrumu 68
Şekil 5.42 Bileşik 7a'nın ^{1}H-NMR spektrumu 71
Şekil 5.43 Bileşik 7a'nın ^{13}C-NMR (APT) spektrumu 72
Şekil 5.44 Bileşik 7a'nın FT-IR spektrumu 72
Şekil 5.45 Bileşik 7b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 73
Şekil 5.46 Bileşik 7b'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu 73
Şekil 5.47 Bileşik 7b'nin FT-IR spektrumu 74
Şekil 5.48 Bileşik 7c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 74
Şekil 5.49 Bileşik 7c'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu 75
Şekil 5.50 Bileşik 7c'nin FT-IR spektrumu 75
Şekil 5.51 Bileşik 8b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 78
Şekil 5.52 Bileşik 8b'nin FT-IR spektrumu 78
Şekil 5.53 Bileşik 8c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 79
Şekil 5.54 Bileşik 8c'nin FT-IR spektrumu 79
Şekil 5.55 Bileşik 9b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 81
Şekil 5.56 Bileşik 9b'nin FT-IR spektrumu 82
Şekil 5.57 Bileşik 9c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 82
Şekil 5.58 Bileşik 9c'nin FT-IR spektrumu 83
Şekil 5.59 Bileşik 10b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 85
Şekil 5.60 Bileşik 10b'nin ^{13}C-NMR spektrumu 86
Şekil 5.61 Bileşik 10b'nin FT-IR spektrumu 86
Şekil 5.62 Bileşik 10c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 87
Şekil 5.63 Bileşik 10c'nin ^{13}C-NMR spektrumu 87
Şekil 5.64 Bileşik 10c'nin FT-IR spektrumu 88
Şekil 5.65 Bileşik 11b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 90
Şekil 5.66 Bileşik 11b'nin ^{13}C-NMR spektrumu 91
Şekil 5.67 Bileşik 11b'nin FT-IR spektrumu 91
Şekil 5.68 Bileşik 11c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 92

Şekil 5.69 Bileşik 11c'nin ^{13}C-NMR spektrumu 92
Şekil 5.70 Bileşik 11c'nin FT-IR spektrumu 93
Şekil 5.71 Bileşik 12b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 95
Şekil 5.72 Bileşik 12b'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu 95
Şekil 5.73 Bileşik 12b'nin FT-IR spektrumu 96
Şekil 5.74 Bileşik 12c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 96
Şekil 5.75 Bileşik 12c'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu 97
Şekil 5.76 Bileşik 12c'nin FT-IR spektrumu 97
Şekil 5.77 Bileşik 13b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 100
Şekil 5.78 Bileşik 13b'nin FT-IR spektrumu 100
Şekil 5.79 Bileşik 13c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 101
Şekil 5.80 Bileşik 13c'nin FT-IR spektrumu 101
Şekil 5.81 Bileşik 14b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 103
Şekil 5.82 Bileşik 14b'nin FT-IR spektrumu 104
Şekil 5.83 Bileşik 14c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 104
Şekil 5.84 Bileşik 14c'nin FT-IR spektrumu 105
Şekil 5.85 Bileşik 15b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 107
Şekil 5.86 Bileşik 15b'nin FT-IR spektrumu 107
Şekil 5.87 Bileşik 15c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 108
Şekil 5.88 Bileşik 15c'nin FT-IR spektrumu 108
Şekil 5.89 Bileşik 16b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 111
Şekil 5.90 Bileşik 16b'nin ^{13}C-NMR spektrumu 111
Şekil 5.91 Bileşik 16b'nin FT-IR spektrumu 112
Şekil 5.92 Bileşik 16c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 112
Şekil 5.93 Bileşik 16c'nin ^{13}C-NMR spektrumu 113
Şekil 5.94 Bileşik 16c'nin FT-IR spektrumu 113
Şekil 5.95 Merkezi ünitenin (19) sentez şeması 114
Şekil 5.96 Bileşik 19'un ^{1}H-NMR spektrumu 116
Şekil 5.97 Bileşik 19'un ^{13}C-NMR spektrumu 117
Şekil 5.98 Bileşik 19'un FT-IR spektrumu 117
Şekil 5.99 Muz şekilli moleküllerin genel sentez şeması 118
Şekil 5.100 Bileşik 20a'nın ^{1}H-NMR spektrumu 122
Şekil 5.101 Bileşik 20a'nın ^{13}C-NMR (APT) spektrumu 122
Şekil 5.102 Bileşik 20a'nın FT-IR spektrumu 123
Şekil 5.103 Bileşik 20a'nın MS spektrumu 123

Şekil 5.104 Bileşik 20b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 124
Şekil 5.105 Bileşik 20b'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu 124
Şekil 5.106 Bileşik 20b'nin FT-IR spektrumu 125
Şekil 5.107 Bileşik 20b'nin MS spektrumu 125
Şekil 5.108 Bileşik 20c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 126
Şekil 5.109 Bileşik 20c'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu 126
Şekil 5.110 Bileşik 20c'nin FT-IR spektrumu 127
Şekil 5.111 Bileşik 20c'nin MS spektrumu 127
Şekil 5.112 Bileşik 21b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 130
Şekil 5.113 Bileşik 21b'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu 131
Şekil 5.114 Bileşik 21b'nin FT-IR spektrumu 131
Şekil 5.115 Bileşik 21b'nin MS spektrumu 131
Şekil 5.116 Bileşik 21c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 132
Şekil 5.117 Bileşik 21c'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu 132
Şekil 5.118 Bileşik 21c'nin FT-IR spektrumu 133
Şekil 5.119 Bileşik 21c'nin MS spektrumu 133
Şekil 5.120 Bileşik 22b'nin ^{1}H-NMR spektrumu 136
Şekil 5.121 Bileşik 22b'nin ^{13}C-NMR spektrumu 137
Şekil 5.122 Bileşik 22b'nin FT-IR spektrumu 137
Şekil 5.123 Bileşik 22b'nin MS spektrumu 138
Şekil 5.124 Bileşik 22c'nin ^{1}H-NMR spektrumu 138
Şekil 5.125 Bileşik 22c'nin ^{13}C-NMR spektrumu 139
Şekil 5.126 Bileşik 22c'nin FT-IR spektrumu 139
Şekil 5.127 Bileşik 22c'nin MS spektrumu 140
Şekil 5.128 Fe_3O_4 partiküllerin XRD grafiği 141
Şekil 5.129 Fe_3O_4 partiküllerin EDX (Energy Dispersive X-ray) spektrumu 141
Şekil 5.130 Fe_3O_4 partiküllerinin SEM görüntüleri 142
Şekil 5.131 Fe_3O_4 partiküllerinin TEM görüntüleri 142
Şekil 5.132 Fe_3O_4 ve M-Fe_3O_4 partiküllerinin FT-IR spektrumu 143
Şekil 5.133 Fe_3O_4 ve M-Fe_3O_4 partiküllerinin TGA termogramı 143
Şekil 5.134 M-Fe_3O_4 partiküllerin SEM görüntüleri 143
Şekil 5.135 Fe_3O_4 ve M-Fe_3O_4 partiküllerinin M-H eğrisi 144
Şekil 5.136 Bileşik 21b'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin TGA termogramı 145
Şekil 5.137 Bileşik 21b'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri 146

Şekil 5.138 Bileşik 21b'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin M-H eğrisi 146

Şekil 5.139 Bileşik 21c'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin TGA termogramı 147

Şekil 5.140 Bileşik 21c'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri 148

Şekil 5.141 Bileşik 21c'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin M-H eğrisi 148

Şekil 5.142 Bileşik 22b ve 22c'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitinin TGA termogramı 149

Şekil 5.143 Bileşik 22b ve 22c'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitinin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri 149

Şekil 5.144 Bileşik 22b ve 22c'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitinin M-H eğrisi ... 150

Şekil 5.145 Bileşik 7a'nın DSC termogramı ve tekstür görüntüleri 152

Şekil 5.146 Bileşik 7b'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri 152

Şekil 5.147 Bileşik 7c'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri 153

Şekil 5.148 Bileşik 11b'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri 154

Şekil 5.149 Bileşik 11c'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri 154

Şekil 5.150 Bileşik 16b'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri 155

Şekil 5.151 Bileşik 16c'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri 156

Şekil 5.152 Bileşik 20a'nın DSC termogramı ve tekstür görüntüleri 157

Şekil 5.153 Bileşik 20b'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri 158

Şekil 5.154 Bileşik 20c'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri 158

Şekil 5.155 Bileşik 20a-c'nin uygulanan voltaj altında alınan akım cevabı 159

Şekil 5.156 Bileşik 21b'nin DSC termogramı ve soğuma esnasındaki tekstür görüntüleri 160

Şekil 5.157 Bileşik 21b'nin SmA mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tekstür görüntüleri ve akım cevabı eğrisi 161

Şekil 5.158 Bileşik 21b'nin SmC* mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tekstür görüntüsü ve akım cevabı eğrisi 161

Şekil 5.159 Bileşik 21b'nin kristal faz aralığında çevrilme davranışına ait tekstür görüntüleri ve akım cevabı eğrileri 162

Şekil 5.160 Bileşik 21c'nin DSC termogramı ve soğuma esnasındaki tekstür görüntüleri 163

Şekil 5.161 Bileşik 21c'nin SmA mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tekstür görüntüleri ve akım cevabı eğrisi 164

Şekil 5.162 Bileşik 21c'nin SmC* mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tekstür görüntüleri ve akım cevabı eğrisi 164

Şekil 5.163 Bileşik 22b'nin DSC termogramı ve soğuma esnasındaki tekstür görüntüleri 166

Şekil 5.164 Bileşik 22b'nin SmA mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tesktür görüntüleri ve akım cevabı eğrisi 167

Şekil 5.165 Bileşik 22c'nin DSC termogramı ve soğuma esnasındaki tekstür görüntüleri 168

Şekil 5.166 Bileşik 22c'nin SmA mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tesktür görüntüleri ve akım cevabı eğrisi 169

Şekil 5.167 Bileşik 21b'nin kompozitlerine ait DSC termogramı ve soğuma esnasındaki tekstür görüntüleri 171

Şekil 5.168 Bileşik 21b'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin SmA mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tesktür görüntüleri ve akım cevabı eğrisi 168

Şekil 5.169 Bileşik 21b'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin SmC* mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tesktür görüntüsü ve akım cevabı eğrisi 169

Şekil 5.170 Bileşik 21b'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin kristal faz aralığında çevrilme davranışına ait tesktür görüntüleri ve akım cevabı eğrileri 175

Şekil 5.171 Bileşik 21c'nin kompozitlerine ait DSC termogramı ve soğuma esnasındaki tekstür görüntüleri 177

Şekil 5.172 Bileşik 21c'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin SmA mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tekstür görüntüleri ve akım cevabı eğrileri 179

Şekil 5.173 Bileşikler 22b,c'nin kompozitlerine ait DSC termogramı ve soğuma esnasındaki tekstür görüntüleri 181

Şekil 5.174 Bileşik 22b,c'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin SmA mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tesktür görüntüleri ve akım cevabı eğrileri 182

Şekil 6.1 Benzoat esaslı çubuksu ünitelerin (7a-c) sentez şeması 184

Şekil 6.2 Terftalat esaslı çubuksu ünitelerin (11b,c) sentez şeması 185

Şekil 6.3 Terftalat esaslı çubuksu ünitelerin (16b,c) sentez şeması 186

Şekil 6.4 Yeni muz şekikilli moleküllerin sentez şeması 188

Şekil 6.5 Karşılaştırmalı TGA termogramarı 192

Şekil 6.6 Karşılaştırmalı VSM eğrileri 193

Şekil 6.7 Çubuksu ünitelerin soğutma esnasındaki mesomorfik bar diyagramı 194

Şekil 6.8 Muz şekilli moleküllerin soğutma esnasındaki mesomorfik bar diyagramı (20a-c bileşikleri için ısıtma verileri kullanılmıştır) 195

Şekil 6.9 Kompozit malzemelerin (%1, %3, %5 M-Fe_3O_4 katkılı yeni LC moleküller) soğutma esnasındaki mesomorfik bar diyagramı 195

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Merkezi ünite sübsitüentin mesomorfik özelliklere etkisi 20

Tablo 2.2 Bağlayıcı grupların mesomorfik özelliklere etkisi 21

Tablo 2.3 Uç zincirlerin mesomorfik özelliklere etkisi 22

Tablo 4.1 Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler 29

Tablo 5.1 Bileşiklerin (7a-c) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri 151

Tablo 5.2 Bileşiklerin (11b,c) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri 153

Tablo 5.3 Bileşiklerin (16b,c) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri 155

Tablo 5.4 Bileşiklerin (20a-c) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri 157

Tablo 5.5 Bileşiklerin (21b,c) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri 159

Tablo 5.6 Bileşiklerin (22b,c) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri 165

Tablo 5.7 Kompozit malzemelerin (21b + %1.0, 3.0, 5.0 M-Fe_3O_4) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri 170

Tablo 5.8 Kompozit malzemelerin (21c + %1.0, 3.0, 5.0 M-Fe_3O_4) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri 176

Tablo 5.9 Kompozit malzemelerin (22b,c + %1.0 M-Fe_3O_4) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri 180

Tablo 6.1 Çubuksu ünitelerin $CDCl_3$'de alınan ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumlarında önemli kimyasal kayma (ppm) değerleri 187

Tablo 6.2 Muz şekilli moleküllerin $CDCl_3$'de alınan ^{1}H-NMR spektrumlarında önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri 189

Tablo 6.3 Muz şekilli moleküllerin $CDCl_3$'de alınan ^{13}C-NMR spektrumlarında önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri 190

Tablo 6.4 Muz şekilli moleküllerin FTIR spektrumlarında önemli fonksiyonel grupların gerilmeleri 191

Tablo 6.5 Saf ve M-Fe_3O_4 katkılı mesogenlerin elektro-optik özellikleri 196

ÖZET

Laktat Türevi Yeni Muz Şekilli Sıvı Kristaller ve Kompozitlerinin Sentezi, Mesomorfik ve Elektro-Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Aykun ÖZKONSTANYAN

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Hale OCAK

Moleküler düzen ve akışkanlığın aynı molekülde buluştuğu sıvı kristal sistemler, gösterge teknolojisi başta olmak üzere, sensör, termal görüntüleme, ilaç taşıyıcı sistemler, yarı iletken ve lazer gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Moleküler düzen gerektiren teknolojik uygulamalar için yeni sıvı kristal moleküllerin sentezi ve mesomorfik özelliklerinin incelenmesi önem teşkil etmektedir.

Bükülmüş çekirdekli (muz şekilli) moleküller, çeşitli geometriye sahip termotropik sıvı kristal bileşiklerle karşılaştırıldığında, sergiledikleri mesofaz zenginliği, polar düzen ve ferroelektrik/antiferroelektrik çevrilme davranışları nedeniyle klasik sıvı kristal molekül tasarımlarından farklıdır. Muz şekilli moleküllerin tasarımında, merkezi ve çubuksu ünitelerin yapısı, uç zincirlerin çeşidi ve uzunluğu ile bağlayıcı grupların etkisi, mesofaz türlerinde ve geçiş sıcaklıklarında önemli değişikliklere neden olmaktadır. Günümüzde sıvı kristal moleküllerin multi-fonksiyonel özellikler sergilemesi için kompozit malzemeler olarak kullanımı artmaktadır. Sıvı kristal esaslı aygıtlar, yüksek kendiliğinden polarizasyon (*Ps*), voltaja hızlı yanıt ve

düşük güç tüketimi gibi daha iyi elektro-optik özellikler elde etmek için çeşitli metal oksit nanopartiküller ile katkılandırılmaktadır. Fe_3O_4 nanopartikülleri fiziksel, kimyasal ve manyetik özellikleri ile biyoilaç, kataliz, ilaç taşınımı, bilgi saklama teknolojisi gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanım için dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada, öncelikle farklı alifatik zincir uzunlukları içeren (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi veya (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propanoat uç zincir taşıyan, benzoat veya terftalat esaslı çubuksu ünitelere sahip üç yeni seri muz şekilli sıvı kristal moleküllerin sentezi, karakterizasyonu, mesomorfik ve elektro-optik özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Uygun sıvı kristal bileşikler oktadesiltrimetoksisilan (*ODMS*) ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 nanopartikülleri ile kütlece farklı oranlarda katkılandırılarak kompozit malzemeler elde edilmiştir. Sentezlenen saf sıvı kristal bileşiklerinin yapıları klasik spektroskopik yöntemler (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR ve MS), kompozit malzemelerin morfolojik, termal ve manyetik özellikleri sırasıyla; taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve titreşimli numune manyetometresi (VSM) ile karakterize edilmiştir. Yeni sıvı kristal bileşikleri ve ilgili kompozit malzemelerin mesomorfik özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), polarize optik mikroskop (POM) ve elektro-optik (EO) incelemeler ile araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristal, muz şekilli moleküller, demir oksit, nanopartikül, elektro-optik özellikler.

ABSTRACT

Lactate Derived New Banana-Shaped Liquid Crystals and Their Composites: Synthesis, Characterization and Investigation of Electro-Optical Properties

Aykun ÖZKONSTANYAN

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Hale OCAK

Liquid crystal systems, where molecular order and fluidity meet in the same molecule, are used in applications such as sensor, thermal imaging, drug delivery systems, semiconductor and laser, especially in display technology. For technological applications that require molecular order, the synthesis of new liquid crystal molecules and the investigation of their mesomorphic properties are important.

Bent-core (banana-shaped) molecules differ from classical liquid crystal molecule designs due to the mesophase richness, polar order, and ferroelectric/antiferroelectric switching behavior which they exhibit, compared to thermotropic liquid crystal compounds with various geometries. In the design of banana-shaped molecules, the structure of central and rod-like units, the type and length of end chains, and the effect of linker groups give rise to significant changes in mesophase types and transition temperatures. Nowadays, the use of liquid crystal molecules as composite materials is increasing to exhibit multi-functional properties. The liquid crystal-based devices are doped with various metal oxide nanoparticles to obtain better electro-optical properties, such as high spontaneous

polarization (Ps), fast response to voltage, and low power consumption. Fe_3O_4 nanoparticles, with their physical, chemical, and magnetic properties, draw attention for use in various application areas such as biomedicine, catalysis, drug delivery, and information storage technology.

In this study, firstly the synthesis, characterization and investigation of mesomorphic and electro-optical properties of three new series of banana-shaped liquid crystal molecules with benzoate or terephthalate-based rod-like units bearing (*S*)-2-(*n*-alkyloxy)propoxy or (*S*)-2-(*n*-alkyloxy)propanoate end chains containing different aliphatic chain lengths were carried out. Composite materials were obtained by doping the appropriate liquid crystal compounds with Fe_3O_4 nanoparticles modified with octadecyltrimethoxysilane (*ODMS*) at different mass ratios. The structures of the synthesized pure liquid crystal compounds were characterized using classical spectroscopic methods (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR, and MS), while the morphological, thermal, and magnetic properties of the composite materials were characterized by using scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), and vibrating sample magnetometer (VSM), respectively. The mesomorphic properties of the new liquid crystal compounds and related composite materials were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), polarized optical microscopy (POM) and electro-optical (EO) investigations.

Keywords: Liquid crystals, banana-shaped molecules, iron-oxide, nanoparticle, electro-optical properties.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Sıvı kristal sistemleri, maddenin katı kristal fazında olduğu gibi yönelimsel ve/veya konumsal düzenlerini korurken aynı zamanda maddenin sıvı fazında sahip olduğu akışkanlık özelliğini gösterir. Başta ısı, elektrik ve manyetik alan gibi dış uyarıcılar etkisi ile kristallerin anisotropi ve sıvıların akışkanlığını kombine ederek cevap vermesi sayesinde, moleküler düzenin arandığı teknolojik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [1], [2]. Termotropik sıvı kristal fazların ortaya çıkabilmesi için belirli bir geometride tasarlanan moleküller; genellikle çubuksu (kalamitik), disk benzeri (diskotik) ve bükülmüş çekirdekli (muz şekilli) olmak üzere sınıflandırılmaktadır [3]. Merkezi aromatik üniteye uygun bir bağlanma açısında iki çubuksu ünitenin eklenmesi ile oluşan muz şekilli moleküller, son yirmi yılda önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Kalamitik ve diskotik gibi klasik yapılardan gösterdikleri makroskobik polar düzen, supramoleküler kiralite gibi mesomorfik özellikleri ve güçlü elektro-optiksel çevrilme davranışları sayesinde farklılaşmaktadır. Özellikle moleküllerin çok yakın düzenlendiği eğimli smektik mesofazlar sayesinde güçlü ferroelektrik/antiferroelektrik elektro-optik çevrilme davranışları sergilerler [4], [5].

Sıvı kristal alanındaki araştırmalar yapı-mesogenite ilişkisi üzerinden başlanarak günümüze kadar gelmiştir. Klasik geometriye sahip sıvı kristallerde olduğu gibi muz şekilli mesogenlerde de molekülün kimyasal ve fiziksel yapısı mesomorfik özelliklerini büyük oranda değiştirmektedir. Aromatik halka sayısı başta olmak üzere bükülmüş ünitenin çeşidi, kimyasal bağlayıcı grupların türü ve yönü ile uç zincirlerin uzunluğu gibi birçok parametre değiştirilip elde edilen molekül serileri doğrultusunda mesomorfik özellikler araştırılmaktadır [4]. Uç zincir kullanımında alkil ve alkiloksi gruplar yaygın olarak tercih edilirken, bu ünitelerin bir kiral merkeze sahip olması ile moleküler ve yapısal kiralitenin entegrasyonu sonucunda güçlü ferroelektrik çevrilme davranışı gösteren polar smektik C mesofazları başta olmak üzere kolumnar mesofazların da ortaya çıktığı görülmüştür [6] [7]. Kiral merkeze sahip sıvı kristallerin sentezlenmesinde genellikle ticari olarak temin

edilen optikçe aktif bileşikler kullanılmaktadır [8]. (*S*)-2-oktanol [9], (*S*)-(-)-β-sitronelol [10], (*S*)-(+)-2-metil-1-butanol [11], (*S*)-isolösin [12], mentol [13], kolesterol [14] geçmişten günümüze kullanılan kiral ünitelerdir. Moleküllerde kiral laktat türevlerinin kullanımı 1987 yılından itibaren daha çok kalamitik mesogenlerde görülmüş, kimyasal ve termal olarak kararlılık göstermesi, sentez yolunda kullanım çeşitliliği nedeniyle ferroelektrik smektik fazların oluşumu için kullanılmıştır [15], [16].

Merkezi üniteye bağlı iki çubuksu ünite arasındaki açıya bükülme açısı denir. Muz şekilli mesogenlerin karakteristik özellikleri arasında yer alan bu açı, molekülün kimyasal karakterine göre olarak 105° ile 140° arasında değişiklik gösterir. Bu nedenle bükülme açısı, 6 veya 5 üyeli heterosikliklerin kullanılması veya merkezi çekirdek birimine sübstitüentler eklenmesi gibi yöntemlerle değiştirilebilir [4]. Bu limitlerin dışında olan moleküller genellikle polar olmayan mesofaz özellikleri sergiler. Merkezi ünite olarak 1,3-disübstitüe benzen en sık kıllanılan aromatik halka olup 2,7-disübstitüe naftalen, 2,6-disübstitüe piridin, 3,4'-disübstitüe bifenil ve çeşitli 5-üyeli heteroaromatik halkalar vardır. 4-siyanoresorsinol ise siyano (-CN) grubunun etkisi ile moleküler açı ve polarite ile geniş termal aralığında ferroelektrik smektik fazların ortaya çıktığı görülmüştür [17].

Sıvı kristal içeren uygulamalarda; geniş mesomorfik aralık, yüksek optiksel ve dielektrik anisotropi ile hızlı çevrilme süreleri aranan özellikler olup, bunların performansını artırmak için çeşitli özelliklere sahip nanopartiküller ile katkılandırma yoluna gidilmektedir. Literatürde metalik, ferromanyetik, yarıiletken, ferroelektrik gibi özelliklere sahip nanomateryaller kullanılmaktadır. Manyetik nanopartiküllerin morfolojisi ve boyutları, faz geçişlerinde kritik bir rol oynar [18]. Özellikle demir oksit nanopartiküller (Fe_3O_4 ve γ-Fe_2O_3) ilaç taşıma sistemleri, manyetik rezonans görüntüleme ve kanser tedavisi gibi uygulamalarda kullanılmıştır [19], [20]. Uygulama türüne bağlı olarak, partikül boyutu, dağılımı, kararlılık, toksik olmayış, biyouyumluluk, enjekte edilebilirlik gibi faktörler dikkate alınmalıdır. Özellikle, partikül boyutunun titiz kontrolü ve homojen dağılımı, partikül sentezi sürecinde son derece kritiktir [21]. Fe_3O_4 ve γ-Fe_2O_3 nanopartiküllerini çeşitli boyutlarda hassas bir şekilde hazırlamak için mekanik öğütme, birlikte çöktürme, mikro-emülsiyon, sol-jel, gibi çeşitli yöntemler mevcuttur [22]. Demir oksit nanopartikülleri, oda sıcaklığında sergilediği yüksek

manyetik etki ve dış manyetik alana hızlı tepki verme gibi özelliklerinden dolayı yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu özellikler, biyoilaçlar, kataliz, ilaç taşıma sistemleri, bilgi depolama teknolojisi gibi çeşitli uygulama alanlarında bu partikülleri ideal adaylar haline getirmektedir. Ferroelektrik özellik gösteren sıvı kristallerin nanopartikül katkılarıyla değişikliğe uğrayabileceği rapor edilmiştir [23]. Bu değişiklikler, sıvı kristal molekülleri ile nanopartiküller arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklanmaktadır [24]. Yapılan elektro-optik incelemeler, özellikle saf ferroelektrik sıvı kristale göre katkılandırma sonrasında molekülün tabakaya eğim açısında ve polarizasyonunda belirgin farklılıklar olduğunu ortaya koymuştur. Lineer (çubuksu) ferroelektrik sıvı kristallerin, ferroelektrik nanopartiküllerle katkılandığı çalışmalarda [25], [26], yapılan elektro-optik incelemelerde düşük konsantrasyonlarda katkılandırma ile ferroelektrik sıvı kristalin polarizasyonunun (*Ps*) saf ferroelektrik sıvı kristale göre arttığı, voltaja verilen cevabın kısaldığı ve dielektrik özelliklerin iyileştiği rapor edilmiştir. Bu bulgular, ferroelektrik sıvı kristallerin nanopartikül katkıları ile modifiye edilmesinin elektro-optik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olabileceğini göstermektedir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, kiral laktat türevi yeni muz şekilli sıvı kristal bileşiklerin ve ilgili sıvı kristal / modifiye Fe_3O_4 nanopartikül katkılı kompozit malzemelerin sentezi, karakterizasyonu ve elektro-optik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Öncelikle muz şekilli moleküllerin tasarımında yapısal segmentlerin (uç zincir uzunluğu ve türü, bağlantı grup yönünün etkisi) mesomorfik ve elektro-optik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu doğrultuda; 4-siyanoresorsinol esaslı üç seri muz şekilli moleküller tasarlanıp, sentezlenmiştir;

1) (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi uçlu, benzoat temelli moleküller (**20a-c**),
2) (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi uçlu, terftalat temelli moleküller (**21b,c**),
3) (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propanoat uçlu terftalat temelli moleküller (**22b,c**).

Sentezlenen yeni sıvı kristal bileşiklerin sergiledikleri mesomorfik ve elektro-optik özellikleri dikkate alınarak oktadesiltrimetoksisilan (*ODMS*) ajanıyla modifiye edilmiş Fe_3O_4 nanopartikülleri (**M-Fe_3O_4**) ile kütlece (% w/w) farklı oranlarda (%1, %3 ve %5) katkılandırılarak, manyetik alana duyarlı kompozit malzemelerin eldesi

amaçlanmıştır. Elde edilen sıvı kristal kompozit malzemelerin mesomorfik, elektro-optik ve manyetik özellikleri incelenerek, ısı, elektrik ve manyetik alana duyarlı sıvı kristal malzemelerin eldesi hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

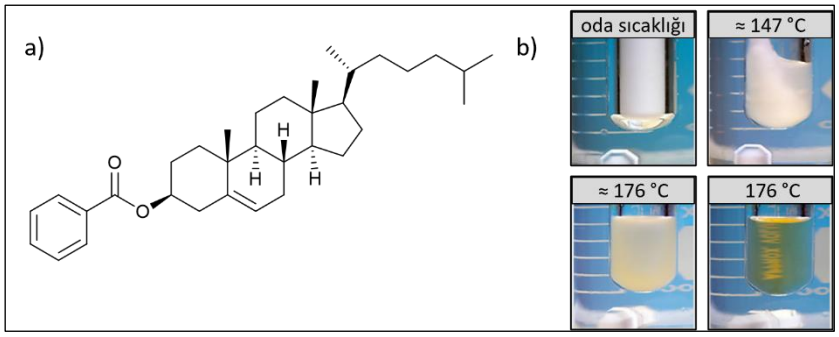
Sıvı kristal bileşiklerin moleküler tasarımında bükülmüş çekirdekli (muz şekilli) moleküller gösterdikleri makroskobik polar düzen, supramoleküler kiralite gibi mesomorfik özellikleri ve güçlü elektro-optiksel çevrilme davranışları sayesinde klasik sıvı kristal molekül tasarımlarından farklılaşmaktadır. Muz şekilli sıvı kristal moleküllerinin tasarımında, merkezi ünitenin bükülme açısı, fenil halka sayısı, bağlayıcı grupların çeşidi gibi yapısal segmentlerin mesomorfik özellikler üzerindeki etkisi büyük olup, sistematik şekilde tasarlanıp incelenen sıvı kristal sistemlerinin literatüre katkısı önemlidir. Bu doğrultuda tasarlanıp sentezlenen yeni muz şekilli sıvı kristal bileşiklerde;

1) Merkezi ünitede 4-siyanoresorsinol kullanımı ile kararlı mesofaz oluşumların ortaya çıkması,
2) Benzoat/terftalat esaslı yan lineer üniteler ile başta mesofaz çeşidine, geçiş sıcaklıklarına ve ferroelektrik/antiferroelektrik elektro-optik çevrilme davranışlarındaki etkisinin incelenmesi,
3) Uç zincirlerde laktat türevi eter ((*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi) ve ester ((*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propanoat) kiral ünitelerin kullanımı ile mesofaz çeşidi ve geçiş sıcaklıklarındaki değişimlere katkıda bulunması,
4) Uç poziyonlarda farklı zincir uzunlukları (*n*-oksiloksi, *n*-desiloksi ve *n*-dodesiloksi) kullanılarak homolog seriler içerisinde termal geçiş sıcaklık değişimlerinin incelenmesi,
5) Mesomorfik ve elektro-optik özellikleri incelenen ilgili sıvı kristal bileşiklerin kütlece (% w/w) farklı oranlarda (%1, %3 ve %5) modifiye Fe_3O_4 ile katkılandırılması sonucunda mesofaz ve elekto-optik özelliklerinde iyileşme sağlanması ile manyetik alana duyarlı sıvı kristal malzemelerin eldesi hedeflenmektedir.

2
MUZ ŞEKİLLİ SIVI KRİSTALLER

2.1 Genel Bilgiler

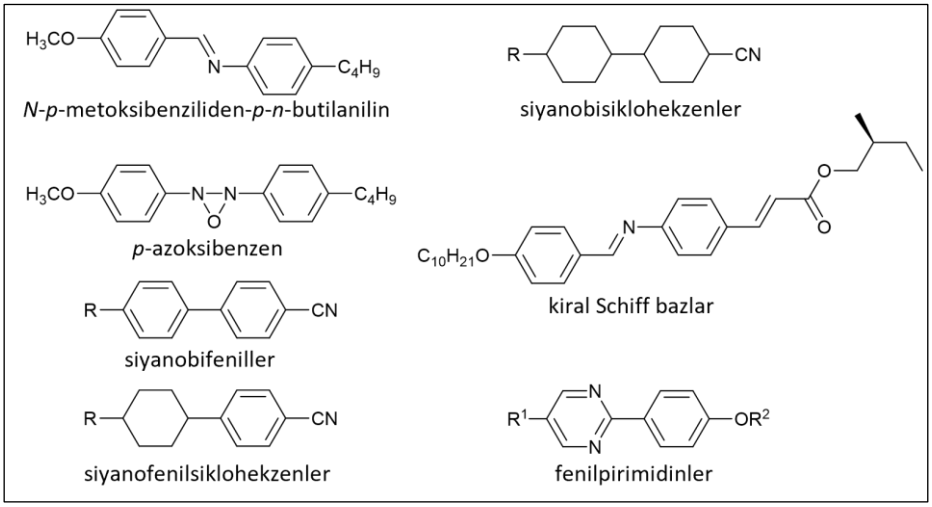
Kristal katılar gibi düzene sahip olup aynı zamanda sıvılar gibi akışkanlık özelliği gösteren sıvı kristallerin keşfi 1888'de kimyager Friedrich Reinitzer tarafından havuçtan ekstrakte ettiği kolesteril benzoatın karakterize edilmesi ile ortaya çıkmıştır. Bu bileşiğin fiziksel özellikleri incelendiği sırada, saf bileşiklerde olduğu gibi tek bir erime noktası beklenirken, iki farklı erime noktası gösterdiği (145.5 °C ve 178.5 °C) ve bu aralıkta bulanık, eriyik bir sıvı halinde iken kristaller gibi canlı renk değişiklikleri gösterdiği (Şekil 2.1), 178.5 °C'de ise maddenin tamamen berrak bir sıvıya dönüştüğü rapor edilmiştir [27]. Bu bileşik aynı yıllarda fizikçi Otto Lehman tarafından ısıtma tablalı polarizasyon mikroskobu altında incelendiğinde iki farklı erime noktasını doğrulanmıştır. Ayrıca maddenin termodinamik olarak kararlı olduğu bu ara fazda katı kristaller gibi anisotropik davranış göstererek çift kırınım özelliğini gösterdiğini rapor edilmiş, "flüssige kristalle" veya "akıcı kristaller" olarak adlandırılmıştır [28].



Şekil 2.1 Kolesteril benzoat'ın a) kimyasal yapısı [29] b) belli sıcaklıklarda yağ banyosu içerisindeki görüntüsü [30]

20. Yüzyıl başında kimyager Daniel Vorländer sistematik olarak tasarlayıp sentezlediği molekülleri inceleyerek, molekülün kimyasal yapısı ile sergilediği sıvı kristal davranışı arasındaki ilişkiyi kurmaya çalışmıştır. Bir molekülün sıvı kristal davranış sergilemesi için belli bir geometride olması gerektiğini söyleyerek, yüzlerce yeni molekülün tasarlanıp sentezlenmesinde oldukça etkili olmuştur. 1922'de Fransız kristalografçı Georges Friedel sıvı kristallerin gösterdiği smektik, nematik ve kolesterik fazların yapılarını X-ışınları ile karakterize ederek

sınıflandırmış ve şematik olarak açıklamıştır [31]. 1927 yılında Rus fizikçi Vsevolod Freedericksz, belirli bir eşik değeri üzerindeki elektrik veya manyetik alan ile sıvı kristal bileşenlerinin hizalanarak yönlendirilebileceğini ve faz geçişleri meydana getirdiğini rapor etmiştir. 1958 yılında Jamses Fergason tarafından kolesterik sıvı kristalleri sıcaklık göstergesi olarak kullanması ile ilk pratik uygulaması yapılmıştır [29]. İskoçya'lı kimyager George Grey, farklı koşullar altındaki çeşitli örneklerin fazlarını karakterize ederek sıvı kristal sistemlerinin gelişmesinde ve 1962 yılında yayınladığı "Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals" adlı kitabı ile sıvı kristallerin ekran endüstrisinde kullanılmasında önemli rol oynamıştır [32]. 1960'ların sonlarında George Heilmeier sıvı kristallerde yeni elektro-optik etkiler keşfederek "dynamic scattering mode" diye adlandırdığı ilk sıvı kristal ekranı negatif dielektrik anisotropiye sahip Schiff bazları kullanarak geliştirmiş ve görüntü teknolojisinde devrim yaratmıştır [29]. Sıvı kristal bileşiklerinin teknolojide kullanımı için kimyagerler kimyasal olarak daha kararlı, dielektrik anisotropi sergileyen nematik bileşikler sentezlemeye önem vermiştir. Bu bileşikler küçük bir voltaj uygulanması ile 90 derecelik bir dönüşle homeotropik düzenin homojen bir düzenlenmeye dönüşmesi sağlanır, yani elektrik alan boyunca hizalanıp, elektro-optik etkiye yol açar [33]. Bu çerçevede, 1970'lerde özellikle hesap makinelerinin ve dijital saatlerin sıvı kristal ekranlarında *p*-azoksibenzen bileşikleri kullanılmış olup, daha sonra ise George Grey tarafından geliştirilen, kimyasal olarak hidrolize ve ışığa dayanıklı siyanobifeniller yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [34]. Daha sonra ise bunları siyanofenilsiklohekzanlar, siyanobisiklohekzanlar bileşikleri izleyerek, 1975 yılında Robert Meyer tarafından smektik C fazında ferroelektrik davranış sergileyen kiral Schiff bazları kullanılarak, mikrosaniyelik anahtarlanma sürelerine yol açan elektro-optik etkiler geliştirmiştir. 1980'ler boyunca LCD teknolojisi gelişerek birçok bileşik farklı amaçlar doğrultusunda kullanılmıştır (Şekil 2.2) [29].



Şekil 2.2 İlk sıvı kristal göstergelerde kullanılan bileşikler [29]

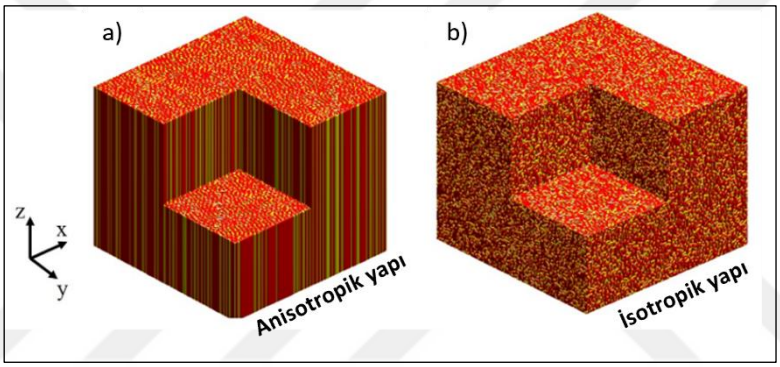
1990'lara gelindiğinde sıvı kristaller ile ilgili araştırmalar gelişmiş ve temel bilimlerin ilerlemesi ile yenilikçi uygulamalar için potansiyeli artmıştır. İlk olarak monokrom olarak başlanan gösterge teknolojisi, renkli ekranlara yerini bırakarak, polar siyano uçlu sıvı kristallerin yanı sıra flor uçlu bileşikler de kullanılmıştır. LCD dizüstü bilgisayarların ardından katot ışın teknolojisi dönemi sona ermiştir. Reinitzer'in keşfi ile başlayan bu süre içerisine sıvı kristallerin fizik ve kimya alanlarında ne kadar ilerlediğinin bir kanıtı olarak Fransız fizikçi Pierre-Gilles de Gennes 1991 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü, George W. Gray ise 1995 Kyoto Malzeme Bilimi ve Mühendislik Ödülü'nü almıştır. Yakın tarihte ise yeni geometriye sahip sıvı kristal bileşikleri incelenmiş olup, gösterdikleri tabaka kiralitesi ferroelektrik çevrilme davranışı gösterebilen smektik fazlarlar nedeni ile bükülmüş çekirdekli sıvı kristaller ön plana çıkmaktadır [29].

2.1.1 Sıvı Kristaller

Gözlemlenebilir evrende, göreceli büyük veya küçük boyutlu sistemlerin içinde düzenlenme gösterebilen yapıların özelliklerinin incelenmesi ve teknolojik uygulamalarda kullanılabilir olması, kimya ve fizik başta olmak üzere temel bilimlerin en önemli konusu olmuştur. Kristal katılar gibi moleküler düzenlenmeye sahip, olup beraberinde sıvılar gibi akışkanlık özelliği gösterebilen sıvı kristaller, iki fazın özelliklerini bir arada bulundurarak moleküler düzen ve hareketliliğin ihtiyaç duyulduğu sistemler için başvurulan ilk yapılardır [35].

Maddenin temel fazlarından olan katı kristal halde moleküller, yönelimsel ve konumsal düzenlerini koruyup, kristal örgü içerisindedir. Bu yapılar anisotropik

özellik göstererek maddenin elektriksel, manyetik veya optik gibi özellikleri farklı yönlere veya eksenlere bağlı olarak değişir (Şekil 2.3). Kristal ekseni boyunca farklılık göstererek, anisotropik özelliğe sahip olan bu maddeler elektronik, manyetik, optik ve malzeme bilimi alanların işlevselliğinde kullanılır. Maddenin sıvı fazında ise moleküller serbestçe hareket halinde olup gelişigüzel dağıldıklarından düzenli bir yapıları yoktur ve maddenin özellikleri farklı yön veya eksenlerden bağımsız olup isotropik özelliğe sahiptir. Sıvı kristaller oluşturdukları fazlarda katılar gibi anisotropik özelliklere sahip olurken, akışkanlıkları sayesinde, dış etkenler ile kolay yönlenebilir ve düzenlenebilir yapıları oluşturur. Sıvı kristallerin gösterdiği fazlara "mesofaz" denirken, moleküller ise "mesogen" olarak adlandırılmıştır [5].

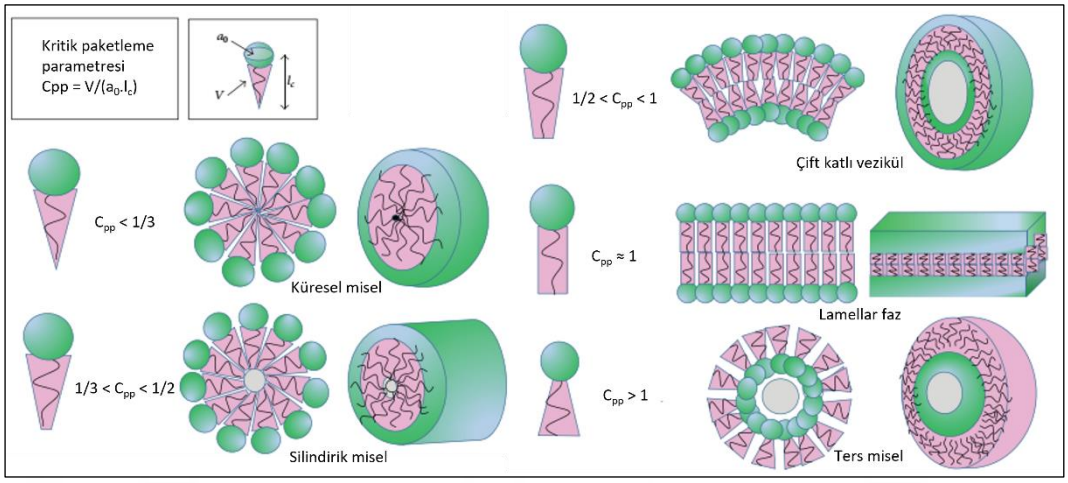


Şekil 2.3 a) anisotropik yapı, b) isotropik yapı [36]

Sıvı kristaller, mesofaz oluşturma koşullarına bağlı olarak, liyotropik ve termotropik olmak üzere iki ana sınıfa ayrılmaktadır. Liyotropik sıvı kristaller, bir çözücü içerisinde sıcaklık ve konsantrasyona göre mesofaz oluştururken, termotropik sıvı kristallerin mesofaz oluşturması sadece sıcaklığa bağlı olarak moleküllerin kendi aralarında düzenlenmesi ile ortaya çıkar [37].

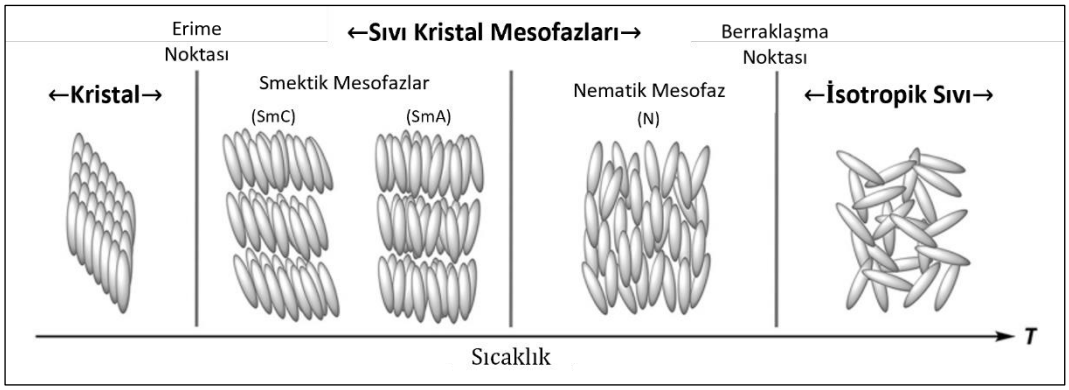
Liyotropik sıvı kristallerin moleküler yapıları amfifil olup genellikle suda çözünmeyen hidrofobik esnek zincir ile suyla güçlü etkileşim gösteren hidrofilik polar baş kısımdan oluşmaktadır. Bu tür moleküller polar veya polar olmayan çözücülerle düzenli yapılar oluşturmakta olup, mesofaz çeşitliliği sıcaklık, konsantrasyon ve amfifil molekül yapısının kritik paketleme faktör (C_{ppv}) "critical packing factor" oranına bağlı olarak değişiklik gösterir. Kritik paketleme faktörü; $Cpp= V/(A_0.l_c)$ olup, V zincirler tarafından işgal edilen etkili hacim, l_c maksimim etkili uzunluk, A_0 polar baş grubun yüzey alanını temsil eder. C_{pp} değeri arttıkça, yapılar küresel, silindirik, lamellar mesofazlar meydana gelir (Şekil 2.4). Bu

yapıları oluşturan başlıca örnekler; sabun-su sistemleri, hücre zarlarında bulunan fosfolipidler ve ilaç taşıma sistemleridir [38, 39].



Şekil 2.4 Liyotropik sıvı kristal sistemlerin temel mesofaz yapıları [38]

Yanlızca sıcaklık değişimi etkisi dolayısıyla mesofaz oluşturan termotropik sıvı kristaller, katı kristal halinde ısıtıldıkları zaman erime noktasında moleküler düzen parametreleri değişerek sıvı kristal mesofaz aralığına geçerler. Sıvı kristal halden isotropik sıvıya ise berraklaşma noktasında geçerler [3]. Moleküllerin geometrisine, kimyasal ve fiziksel yapılarına göre bu termal geçişler farklılık gösterir. Mesofaz oluşumu katı kristalin ısıtılması ve isotropik sıvı halin soğutulması sırasında oluşuyorsa enansiyotropik, yalnızca isotropik sıvının soğutma esnasında ortaya çıkıyorsa monotropik mesofaz denir. Polimorfizim gösteren bazı termotropik sıvı kristallerde ısıtma esnasında tek tür mesofaz sergilerken (Şekil 2.5), soğutma esnasında birden çok mesofaz gösterdiği bilinmektedir [40].

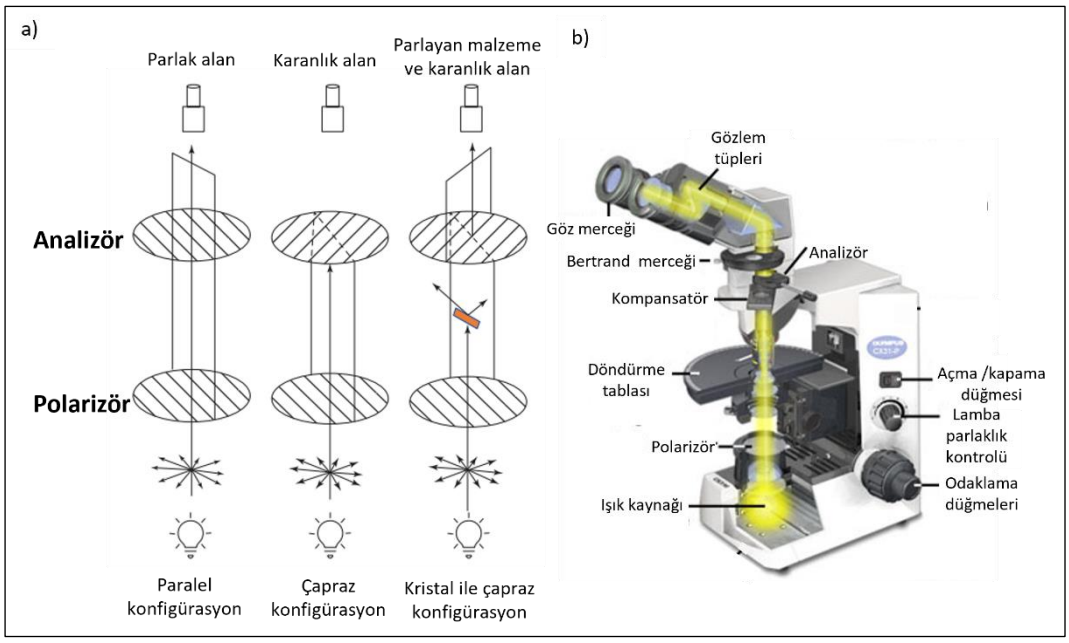


Şekil 2.5 Termotropik sıvı kristallerin sistemlerinin gösterdiği temel mesofaz yapıları [41]

2.1.2 Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu

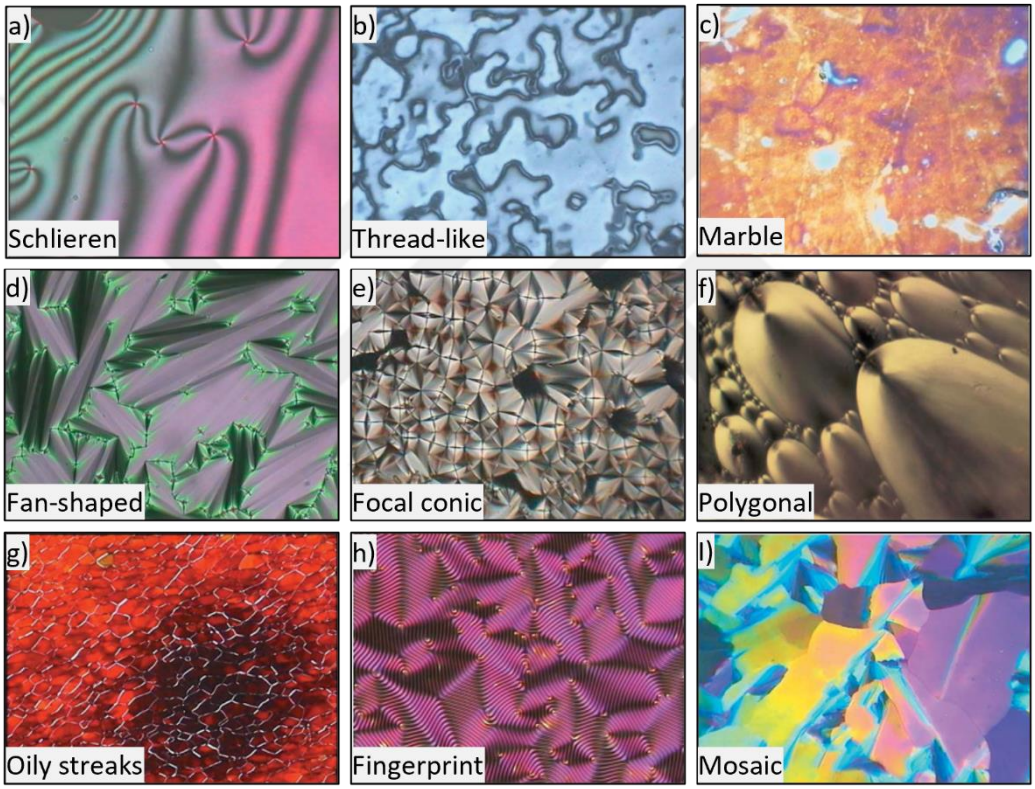
Sıvı kristallerin doğru karakterizasyonu için pek çok yöntem bir arada kullanılması gerekli olup, mesomorfik karakterizasyon için temel olarak polarizasyon mikroskobu (POM) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılmaktadır.

Polarizasyon Mikroskobu (POM): Sıvı kristallerin karakterizasyonu için kullanılan ilk yöntemdir. Doğal veya polarize olmayan bir ışık kaynağı, rastgele yönlere doğru titreşen ışık dalgaları içerir. Işık kaynağından yayılan ışınlar polarizör olarak adlandırılan özel bir optik bileşenden geçerek, tek bir yönde titreşen ışık dalgalarına dönüşür. Mikroskopta örnek olmadığı veya çift kırılma göstermeyen örnek olduğu zaman (isotropik sıvı) polarize ışık etkilenmez ve 2. polarizör (analizör) tarafından söndürülür. Polarize ışık çift kırılımlı malzemeden geçtiğinde (kristal, sıvı kristal gibi) doğrultusunu değiştirerek, tekstür denilen karakteristik doku örnekleri sergiler (Şekil 2.6a). Tekniğin temeli, cam tabakalar arasında olan örneğin çapraz polarizörler arasına konularak yapılan gözleme dayanmaktadır. Polarize ışık kristal veya sıvı kristal gibi çift kırınımlı örneğin içinden geçerken, örnek kalınlığı, özelliği, faz modülasyonu, direktör yönlenmesi gibi birçok faktörden etkilenir [42]. Polarizasyon mikroskobunun temel optik ve mekanik bileşenleri Şekil 2.6b'de gösterilmiştir.



Şekil 2.6 a) Optik mikroskopta polarize ışığın farklı konfigürasyonları [42] b) Polarize ışık mikroskobunun temel optik ve mekanik bileşenleri [43]

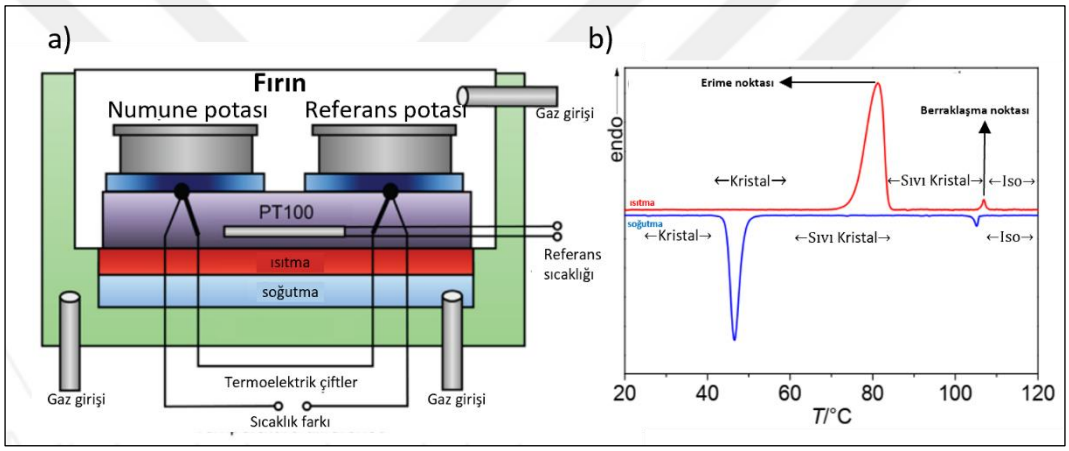
Birçok sıvı kristal faz çeşidi mevcut olup bunların sergilediği karakteristik tekstürlerinin gözlemlenmesi ile mesofaz çeşidinin belirlenmesi için en önemli adım atılmış olur. Isıtma-soğutma ünitesi ile kombine edilen polarizasyon mikroskoplarında numune katı halden isotropik sıvıya doğru sabit hızda ısıtılarak ve isotropik sıvıdan katı kristale kadar sabit hızda soğutularak, sergilediği mesofaz çeşitleri ve geçiş sıcaklıkları tespit edilir. Şekil 2.7'de gösterilen tekstürlerde farklı mesofazlara ait karakteristik doku örnekleri verilmiş olup nematik mesofazlarda "Schlieren" tekstürü karakteristiktir. Nematikler gibi smektrik fazlar için de karakteristik tekstür dokuları mevcuttur [44].



Şekil 2.7 Tekstür örnekleri a-c) nematik faz (N), d) kiral smektik A (SmA*), e,f) smektik A (SmA) g,h) kiral nematik (N*), ı) banana faz [44]

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC): Isıtma tablalı polarizasyon mikroskobu ile belirlenen faz geçiş sıcaklık değerlerinin hassas bir şekilde tespit edilebilmesi ve bu sıcaklıklarda entalpi değişimlerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır [45]. DSC cihazına uygun alüminyum pan içerisinde belli miktarda tartılan numune ve referans olacak boş alüminyum pan Şekil 2.8a'da şematik olarak gösterilen DSC cihazının uygun bölmesine konularak bilgisayar programı ile ısıtma-soğutma hızları ayarlanır. Genellikle 10 °C/dk hızında yapılan ısıtma ve soğutma sırasında, referans ile numune arasındaki sıcaklık farkı

kaydedilerek numunenin içindeki kimyasal veya fiziksel değişiklikler (erime, faz değişimi, bozulma gibi) sonucunda meydana gelen enerji değişimleri ölçülür [46]. Elde edilen endotermik ve ekzotermik değişimler bilgisayar programı ile termogram adı verilen bir grafiğe dönüştürülür (Şekil 2.8b). Termotropik sıvı kristaller, ısıtıldıklarında önce erime noktasında büyük daha sonra ise berraklaşma noktasında daha küçük endotermik bir entalpi değişimi göstererek bu aralıkta sıvı kristal mesofazı gösterir. DSC termogramında belirlenen entalpi değişimleri polarizasyon mikroskobu ile gözlenmesi gerekirken, buna karşılık polarizasyon mikroskobu ile belirlenen mesofaz geçişleri DSC ile saptanmayabilir. Bu yüzden bu iki yöntem faz geçiş sıcaklıklarının ve türlerinin belirlenmesinde koordineli bir şekilde kullanılması gerekmektedir.

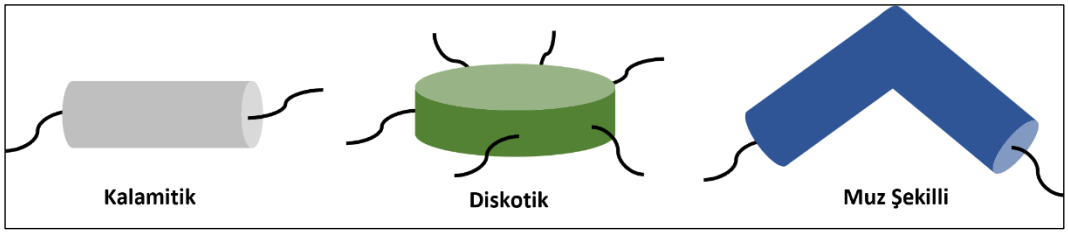


Şekil 2.8 a) DSC cihazının şematik gösterimi [46], b) bir sıvı krsital bileşiğe ait DSC termogramı [47]

2.1.3 Farklı Molekül Geometrili Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristallerin yapıları oldukça farklılık göstermekle beraber, mesofaz oluşturmaları için moleküler yapılarının kimyasal ve fiziksel olarak belli bir düzende olması gerekmektedir. En önemli özellik bir moleküler eksenin diğer iki eksenden farklı olması durumudur. Böylece anisotropik moleküller arasındaki etkileşimler sayesinde genellikle akıcı bir fazda yönelimsel ve/veya konumsal düzenlenme gösterirler [3]. Moleküller kendi aralarında düzenlenmelerini sağlayacak olan sert üniteleri (aromatik halkalar) ile akışkan olabilmesini sağlayacak olan esnek üniteleri (alifatik zincirler) yapısında bulundurması gerekmektedir [48]. Geçmişten günümüze çok farklı yapıda termotropik sıvı kristaller sentezlenerek yapı-mesogenite ilişkisi incelenmiş olup, başlıcaları

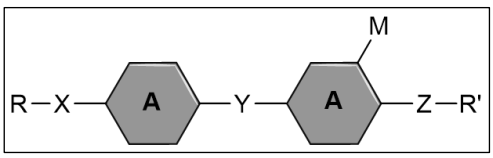
kalamitik, diskotik ve bükülmüş çekirdekli geometriye sahip olan muz şekilli moleküllerdir [4].



Şekil 2.9 Kalamitik, diskotik ve muz şekilli moleküllerin şematik gösterimi

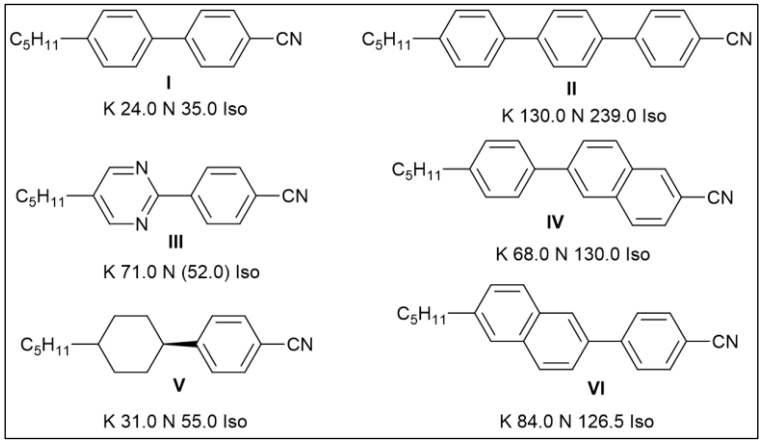
2.1.3.1 Kalamitik Geometrili Sıvı Kristaller ve Mesofazları

Bu bileşiklerin moleküler uzunluğu, genişliklerinden önemli ölçüde daha büyük olduğundan çubuksu geometriye sahiptir. Sıvı kristal molekülleri arasında sıkça karşılaşılan kalamitik moleküller, aromatik halkaların doğrudan veya kimyasal bağlar ile bağlanması ile meydana getirdikleri sert ünite ve buna bağlı esnek alifatik zincirlerin kombinasyonu sonucunda ortaya çıkar. Sert çekirdek üniteler (A) genellikle aromatik halkalardan meydana gelerek yapıya doğrusallık kazandırır. İki veya daha fazla sayıda olabilen aromatik bileşikler birbirlerine direkt veya aralarında bağlayıcı fonksiyonel gruplar (Y) ile bağlanabilirler. Aynı şekilde yapıya esneklik kazandıran düz veya dallanmış alifatik zincirler (R veya R') sert yapıya direkt veya bağlayıcı fonksiyonel gruplar (X, Z) ile bağlanabilmektedir. Ayrıca yapılarda aromatik çekirdekler üzerinde genellikle polar olan yan sübstitüentler (M) bağlı olabilir (Şekil 2.10). Kalamitik geometrili sıvı kristal moleküller bu özelliklerin tümünü veya sadece birkaçını içerebilir. Aromatik halka miktarı, bağlayıcı fonksiyonel grupların çeşidi, yönü ile alifatik zincir uzunluğu, sıvı kristalin fiziksel özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir [35].



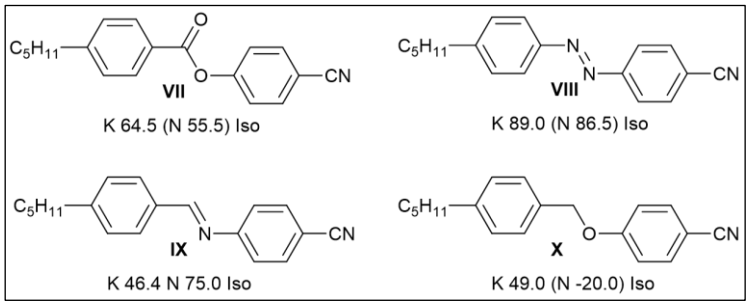
Şekil 2.10 Kalamitik moleküllerin genel gösterimi

Çoğu sıvı kristal moleküllerin sert çekirdekleri, 1,4-fenil, 2,5-pirimidinil ve 2,6-naftil gibi aromatik halka yapılarından meydana gelmekle birlikte alisiklik halkalar da içerebilir (Şekil 2.11) [35].



Şekil 2.11 Sert çekirdek ünitelerin mesomorfik özelliklere etkisi [3]

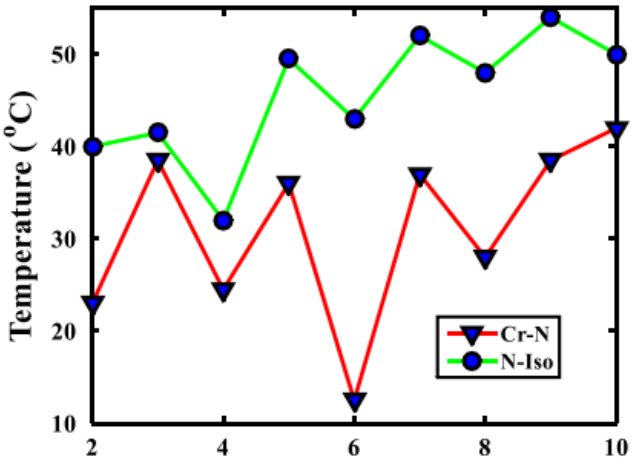
Aromatik halkaları birbirlerine veya uç grupları yapıya bağlayan bağlayıcı gruplar genellikle ester, azo, imin, eter gibi fonksiyonel gruplardır. Bağlayıcı gruplar, sert ünitenin doğrusallığını korumakla beraber yapının geri kalanı ile uyumlu olmalıdır. Erime noktası artışı veya azalışından ziyade genellikle mesofazların kararlılığını artırmak amacıyla kullanılan bağlayıcı gruplar, moleküler sert çekirdeğin uzunluğunu ve polarizebilirliğini artırır. Bir diğer konu ise; bağlayıcı grup içeren malzemelerin daha kolay sentezlenebilir olmasıdır. İmin, azo gibi bağlayıcı gruplar uzun vadede ışık veya nem etkisi ile kolay bozulabildiği için daha kararlı ve sentezi kolay olan ester bağları sağladığı esneklik sayesinde kalamitik sıvı kristallerde en çok kullanılan bağlayıcı gruplardır (Şekil 2.12) [35].



Şekil 2.12 Bağlayıcı grupların mesomorfik özelliklere etkisi [3]

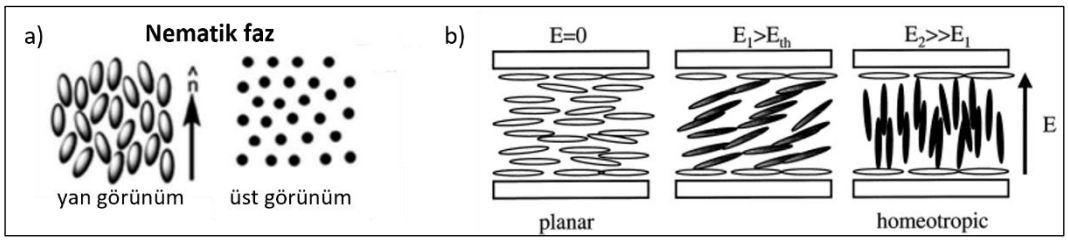
Sıvı kristal moleküllerin tasarımında her zaman kullanılan uç uzun alkil/alkiloksi zincirleri, sert çekirdek yapısına esneklik ekleyerek erime noktasının düşmesine ve sıvı kristal fazların sergilenmesinde büyük rol oynar. Uç zincirler yerine kullanılan polar grupları ise; molekül yönelimini stabilize etmeye yönelik polarite katar. Başta siyano grubu olmak üzere kloro, bromo, floro halojen grupları yapılarda oldukça sık kullanılır. Erime noktaları zincir uzunluğunun artmasıyla sağladığı esneklik

nedeni ile önemli ölçüde azalmakla beraber, aşırı uzun uç zincirler Van der Waals moleküler arası çekim kuvvetleri nedeni ile erime noktalarını artırmaya başlar [35]. Zincir uzunluğu arttıkça, çift sayıda karbon içeren zincirler geçiş sıcaklığını azaltırken, tek sayıdaki karbon içerenler bu sıcaklığı artırır ve geçiş sıcaklıklarında düzensizlik meydana gelir (Şekil 2.13). Bu sebeple özellikle seri şekilde sentezlenip, mesomorfik özellikleri incelenen sıvı kristal sistemleri için genellikle çift sayıdaki karbonlara sahip zincirler daha yaygın olarak görülür [49].



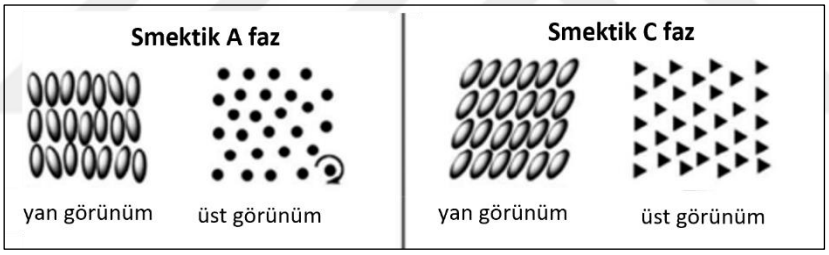
Şekil 2.13 Sıvı kristalin alkil zincir uzunluğu arttıkça hesaplanan geçiş sıcakları [49]

Nematik faz (N): Şekil 2.14a'da gösterilen en düşük düzenli ve akışkan sıvı kristal mesofazlardan biridir; yalnızca yönelimsel düzenine sahip olup konumsal düzen içermez. Moleküller birbirine paralele yakın bir şekilde düzenlenir, böylece uzun eksendeki tüm moleküller ortalama aynı yönde bulunur. Bu, direktör olarak bilinen birim vektördür ($\hat{n}$). Çubuk şeklindeki moleküller, uzun moleküler ekseni etrafında serbestçe dönebilir ve belirli bir dereceye kadar kısa ekseni etrafında da dönebilir. Kısa eksende dönmek, uzun eksende dönmekten çok daha yavaştır. Nematik faz, diğer fazların üzerindeki sıcaklıklarda ortaya çıkar ve altındakilere göre daha az viskozdur [35]. Nematik sıvı kristaller, molekül ve mesomorfik özelliklere bağlı olarak bir elektrik alanının uygulanmasıyla yeniden yönlendirilebilir, bu da elektro-optik anahtarlama olarak bilinir (Şekil 2.14b) [44].



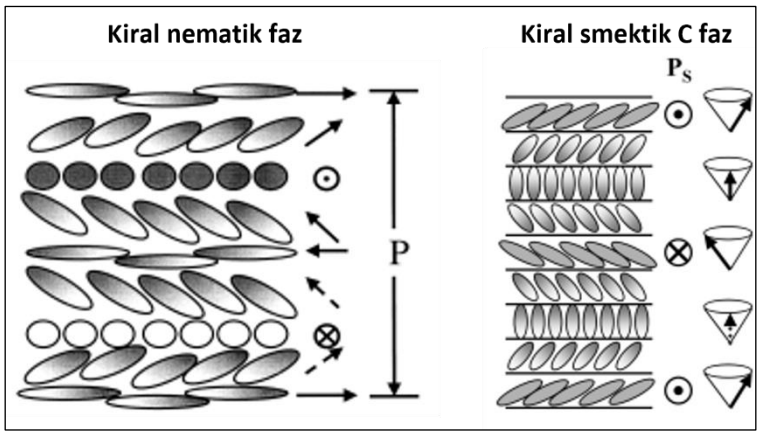
Şekil 2.14 Nematik faz a) şematik gösterimi [50] b) elektrik alan içerisinde düzenlenme [44]

Smektik fazlar (Sm): Hem yönelimsel hem de konumsal düzene sahiptir. Moleküller katmanlar oluşturarak düzenlenir, Smektik A fazı için uzun ekseni katman düzlemine yaklaşık olarak dik konumda bulunur. Smektik sıvı kristallerde tabakalaşma sonucunda genellikle daha yüksek viskoziteye sahiptirler ve nematik sıvı kristallerden daha düşük sıcaklık aralıklarında ortaya çıkarlar. Birçok türde smektik faz vardır, farklı tipler, değişen ambalaj oluşumları ve eğim açıları ile karakterize edilir. Örneğin, SmA sıvı kristallerde direktör katmanlara dik konumda bulunur, ancak SmC sıvı kristallerde moleküllerle ilişkilendirilmiş bir eğim açısı vardır, direktör katman düzlemine 90° değildir [51].



Şekil 2.15 Smektik A ve C fazlarının şematik gösterimi [50]

Kiral fazlar: Nematik faz ile ilişkili olan kiral nematik faz (N*), bir heliksel yapı sergiler, bu nedenle "katmanlar" meydana getirir. Sıvı kristal içindeki kiral moleküller, direktörün sıvı kristal ortamında ilerledikçe kıvrılmasına neden olur. Heliksel yapıyı oluşturan şey, direktörün tek bir eksen etrafında (heliks ekseni) dönmesidir. Nematik faz gibi, burada da pozisyonsal bir düzen yoktur; sadece yerel yönlendirme düzeni bulunur. Direktörün kütlesi boyunca 360°'lik bir açıyla dönmesi için gereken mesafe, "pitch" (P)yani adım olarak bilinir. Daha yüksek sıcaklıklarda, heliks sıkışır ve adım azalır; düşük sıcaklıklarda ise heliks açılır ve daha uzun bir adım oluşur (Şekil 2.16). Nematik sıvı kristale kiral nematik sıvı kristal moleküllerinin küçük bir konsantrasyonu, kiral özellikleri nematik fazına kazandırmak için bir katkı madde olarak eklenebilir. [52]



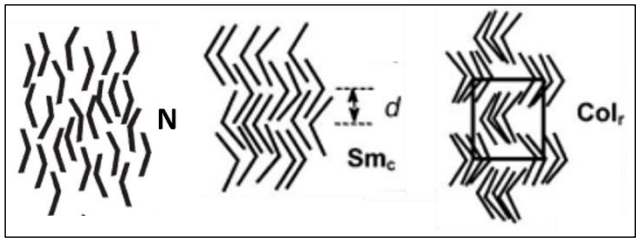
Şekil 2.16 Kiral nematik ve smektik C fazların şematik gösterimi [44]

Kiral smektik sıvı kristaller, örneğin SmC* gibi varlığını sürdürür. Kiral smektikler, kiral nematik faz ile benzer özelliklere sahiptir; SmC* fazı, sıvı kristal ortamında ilerledikçe dönen bir direktöre sahiptir. Ancak, smektik yapının varlığı, aynı zamanda bir eğim açısı olduğu anlamına gelir. Kiral smektiklerde görülen heliksel yapı, eğim açısından kaynaklanır (Şekil 2.16). Kiral smektik C mesofazı, ferroelektrik özellikleri sergileyebilir ve bu özellikler, çeşitli uygulamalar bakımından büyük bir öneme sahiptir. Bu özellik, malzemenin elektrik alanına tepki verme kabiliyetini temsil eder. Kiral smektik C fazının sahip olduğu bu özellikler, özellikle elektro-optik uygulamalar, sıvı kristal ekranlar ve nanoteknoloji alanındaki potansiyel uygulamalar açısından önemlidir [53].

2.2 Muz Şekilli Sıvı Kristaller

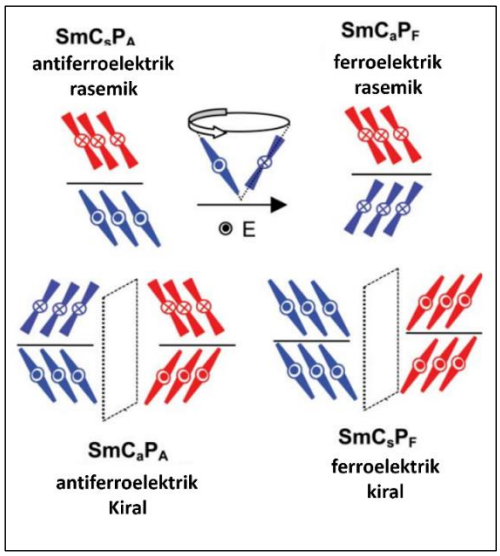
Bükülmüş çekirdekli/muz şekilli sıvı kristal moleküller benzersiz ve dikkat çekici özellikleri nedeniyle sıvı kristal araştırmalarında önemli bir yere sahip olmuştur. Vorländer tarafından sentezlenip rapor edildikten yaklaşık 60 sene sonra mesofazlarında keşfedilen ferroelektrik özelliklerinden sonra teorik ve teknolojik ilgiyi üzerine çekmiştir. 1990'ların başlarına kadar ferroelektrik özellik yalnızca kiral kalamitik ve diskotik moleküllerin eğik smektik fazlarında keşfedilmiş olup, bunların sentezinin oldukça maliyetli olması nedeniyle birçok teorik ve deneysel çaba akiral moleküller kullanılarak ferroelektrik mesofazların bulunmasına yöneltilmiştir. Muz şekilli sıvı kristallerin mesofaz yapılarında moleküller, kalamitik moleküllerin düzenlenmesinden daha karmaşıktır. Bu nedenle mesofazları keşif sırasına B1'den B7'ye kadar adlandırılmıştır [4]. Günümüzde ise

özellikler polar smektik fazlar, smektik fazların alt indisleri ile kolumlar ve nematik fazlar ise kendi kısaltmaları ile ifade edilmektedir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 Muz şekilli mesogenlerin nematik, smektik ve kolumnar düzenlenmeleri [54]

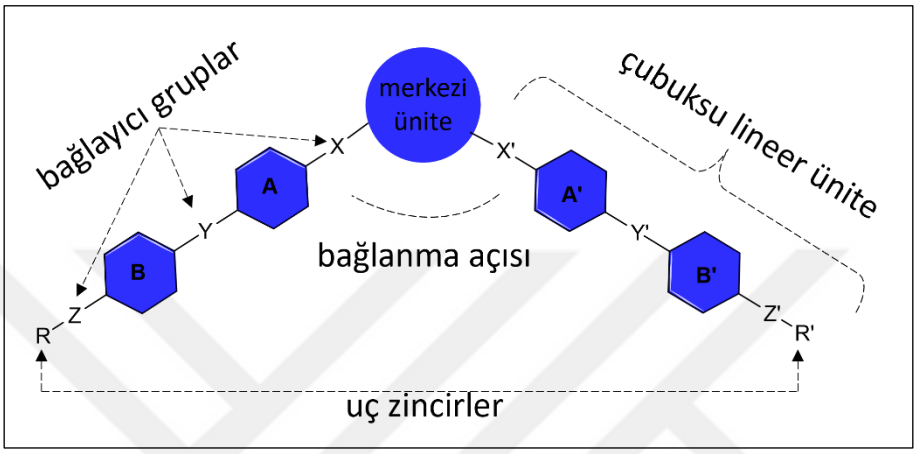
Özellikle çeşitli elektro-optik ve polar çevrilme davranışlarına sahip olan polar smektik fazlar moleküllerin polar ekseni ve eğimlerine göre farklı moleküler düzenlenme gösterdikleri için polar smektiktik yapılar (SmCP veya SmAP) içerisinde farklı kategorilerde adlandırılır. Örneğin Smektik C mesofazında eğim ve polaritenin iç tabaka korelasyonuna bağlı olarak, "S-syn" yapıları SmC_SP (mesogenlerin eğim yönü her tabakada aynıdır) ve "A-Anti" yapıları SmC_AP (mesogenlerin eğim yönü her tabakada farklıdır) alt sınıflarına ayrılır. Aynı şekilde, ferroelektrik yapılar "$SmCP_F$" (mesogenlerin polar eksen yönü her tabakada aynıdır) ve antiferroelektrik yapılar "$SmCP_A$ (mesogenlerin polar eksen yönü her tabakada farklıdır) alt sınıfları olarak tanımlanır. Kiral faz, "synclinic" ferroelektrik SmC_SP_F ve "anticlinic" antiferroelektrik SmC_AP_A konfigürasyonlarını sergilerken, SmC_SP_A ve SmC_AP_F yapıları rasemik özellik gösterir (Şekil 2.18) [55], [56].



Şekil 2.18 Muz şekilli mesogenlerin elektrik alan altındaki mesofaz yapıları [4]

2.2.1 Yapı-Mesogenite İlişkisi

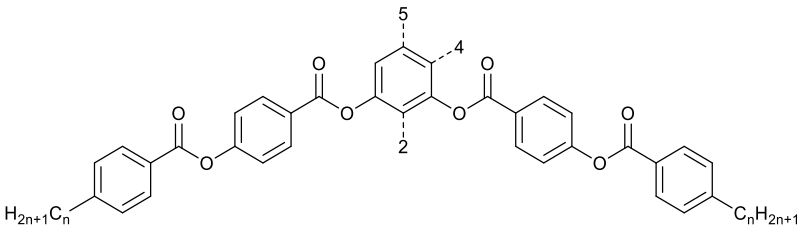
Muz şekilli moleküllerin temel molekül geometrileri merkezi sert çekirdek ünitesine belli bir açıda bağlı iki çubuksu yan lineer üniteden meydana gelmektedir (Şekil 2.19). Aromatik halka sayısı, merkezi ünitede var olan sübstitüent, çubuksu ünitenin uzunluğu, bağlayıcı grup türü ve terminal zincirlerin uzunluk-kısalığı yapı-mesogenite üzerinde büyük rol oynar [57].



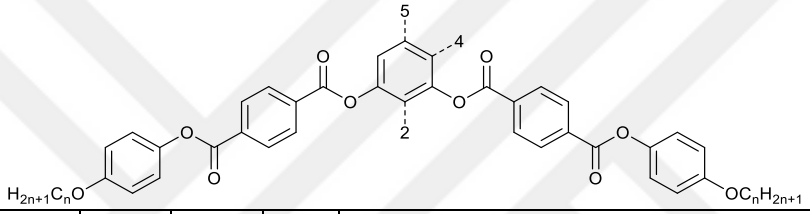
Şekil 2.19 Muz şekilli moleküllerin genel gösterimi

Polar düzene sahip mesofazların ortaya çıkması için çubuksu lineer ünite uzunluğu ve merkezi birime olan bağlanma açısı oldukça önemlidir. Muz şekilli mesogenlerin belirgin özelliklerini meydana getiren bükülme açısı, molekülün kimyasal yapısına göre 105° ile 140° arasında değişebilir. Bükülme açısı bu sınırların dışında olan moleküller genellikle polar olmayan mesofazlar sergiler. Bükülme açısı merkezi sert çekirdek birimine sübstitüentler eklenerek değiştirilebilir. 1,3-disübstitüe benzen, en çok kullanılan aromatik halka olup, 2,6-disübstitüe piridin, 2,7-disübstitüe naftalen, 3,4'-disübstitüe bifenil ve bazı 5-üyeli heteroaromatik halkalar gibi farklı merkezi üniteler muz şekilli bileşiklerin sentezinde kullanılmıştır. 4-siyanoresorsinol merkezi ünitenin ester bağlantı grupları ile yapıda olması muz şekilli bileşiklerin mesomorfik özelliklerinde kararlılık ve polar düzen katarken ferroelektrik smektik fazların ortaya çıkmasında önemli rol oynar (Tablo 2.1) [58].

Tablo 2.1 Merkezi ünite sübsitüentin mesomorfik özelliklere etkisi



Bileşik	n	2	4	5	Geçiş Sıcaklıkları T/°C
XI[a]	12	H	**CN**	H	K 86 K_2 93 (SmC 70 CybC 103) Ncybc 111 Iso
XII[a]	12	H	**Cl**	H	K 95 Iso
XIII[b]	14	H	**CH_3**	H	K85 (SmC 82) Iso
XIV[a]	12	H	H	**CN**	K 123 Iso

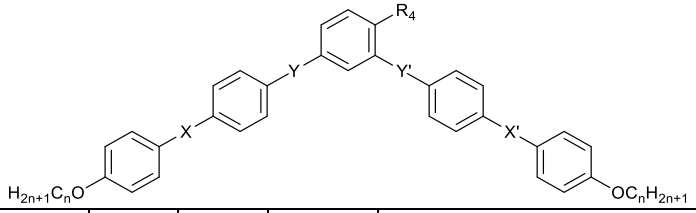


XV[c]	12	H	H	H	K 152 SmCP 162 Iso
XVI[d]	12	H	H	**CN**	K_1 116 K_2 143 K_3 173 Iso
XVII[d]	12	H	H	**Cl**	K_1 90 K_2 108 K_3 138 Iso
XVIII[c]	12	H	H	**F**	K 144 $SmCP_A$ 156 Iso
XIX[c]	12	H	**CN**	H	K 106 $SmAP_A$ 112 SmA 185 Iso
XX[c]	12	H	**Cl**	H	K 110 SmC_SP_A 147 Iso
XXI[b]	14	H	**CH_3**	H	K 76 SmC_SP_A 109 Iso

a [59], b [60], c [17], d [61]

Lineer ünitelerde bağlayıcı grupların çeşidi ve yönü mesomorfik özellikleri etkiler. Literatürde birçok kimyasal bağa sahip moleküller araştırılmış olup, en çok kullanılan ester bağı olmuştur. Kimyasal olarak kararlı olan ester bağları, başta termal kararlılık olmak üzere moleküller arasında belirli bir polarite yaratarak mesogenlerin çeşitli fazlarda düzenlenmesini kolaylaştırır (Tablo 2.2) [62].

Tablo 2.2 Bağlayıcı grupların mesomorfik özelliklere etkisi

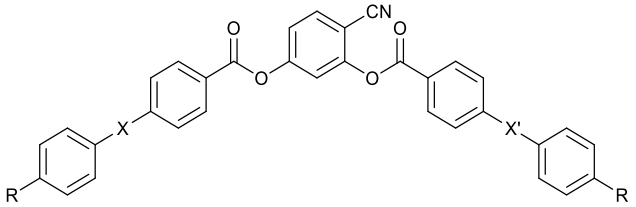


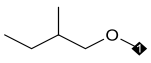
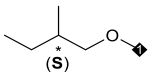
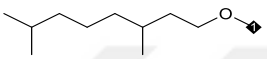
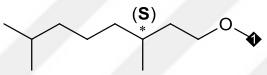
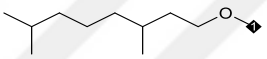
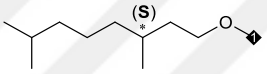
Bileşik	R4	X	Y	Y'	X'	Geçiş Sıcaklıkları T/°C
XXII[a]	H	COO	COO	OOC	OOC	K 109 SmCP 119 Iso
XXIII[b]	CN	COO	COO	OOC	OOC	K 103 ($SmCP_A$ 94) SmC 109 N 129
XXIV[a]	H	COO	**OOC**	**COO**	OOC	K 157 Iso
XXV[a]	H	**OOC**	COO	OOC	**COO**	K 152 Col 162 Iso
XXVI[b]	CN	**OOC**	COO	OOC	**COO**	K 106 $SmAP_A$ 112 SmA 185 Iso
XXVII[a]	H	**OOC**	**OOC**	**COO**	**COO**	K 191 (Col 189) Iso

a [62], b [63]

Sıvı kristal moleküllere esneklik kazandıran uç zincirlerin uzunluğu, türü (dallanmış olması, kiral merkez içermesi, florlanmış zincir olması, vb.) ve sert molekül yapısına bağlanma biçimi (eter bağı, ester bağı vb.) mesofaz türü ve geçiş sıcaklıkları başta olmak üzere büyük değişimlere yol açmaktadır (Tablo 2.3). Mesogenlerde kiral bir merkezin bulunması ile mesofaz yapıları ve elektro-optik özellikleri değişmektedir [63]. Daha çok uç zincirlerde kullanılması tercih edilen kiral merkez sayesinde kiral dönüş kuvveti ve mesogenler için istenen tabaka yapısını oluşturma arasındaki yarış, kiral fazların (TGB, blue faz) ve "dark conglomerate" fazları ortaya çıkarmakta etkilidir [64], [65].

Tablo 2.3 Uç zincirlerin mesomorfik özelliklere etkisi

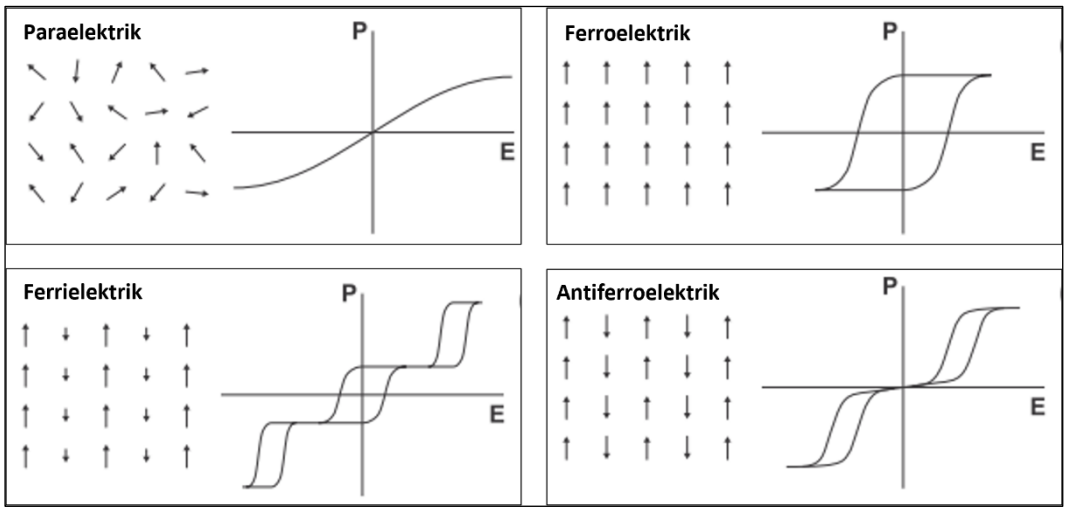


Bileşik	X	X'	R	Geçiş Sıcaklıkları T/°C
XXVIII[a]	COO	OOC		K 84 (N_{cybC} 55) Iso
XXIX[a]	COO	OOC		K 87 (M 45 $BPIII_{cybC}$* 63) Iso
XXX[a]	COO	OOC		K 84 (N_{cybC} 60) Iso
XXXI[a]	COO	OOC		K_1 54 K_2 80 (M_1 42 $BPIII_{cybC}$* 58) Iso
XXXII[b]	OOC	COO		Cr 98 (SmC_aP_A 73 SmC_sP_A 81 $SmCP_{AR}$ 87 SmC 93) SmA 159 Iso
XXXIII[b]	OOC	COO		Cr 106 (SmC_aP_A* 73 SmC_sP_F* 81 $SmCP_R$* 87 SmC* 93) SmA* 159 Iso

a [66], b [6]

2.2.2 Elektro-optik etkiler

Harici bir elektrik alanın yokluğunda elektrik dipol momentine sahip olan bir moleküle polar denir. Polar moleküller elektrik alan (E) altında kendisini yönlendirme eğiliminde olur. Polar moleküllerden oluşan bir malzemede, yeniden yönlendirmenin sonucu olarak oluşan polarizasyon (P), genellikle tüm malzemelerde bulunan elektronik polarizasyon katkısından 10 ila 100 kat daha büyüktür. Tüm dielektrik malzemeler, bir elektrik alan içerisinde polarize olur. Polarizasyon, elektrik alan ile doğrusal bir ilişki göstermekle birlikte elektrik alan sıfıra indiğinde kaybolur. Polar dielektrik malzemelerde ise belirli bir elektriksel polarizasyon davranışı gözlemlenir. Polar dielektrik malzemeler, uygulanan elektrik alan içerisinde kalıcı dipol momentlere sahip olarak, başlıca paraelektrik, ferroelektrik, ferrielektrik ve antiferroelektrik davranışlar göstermektedir (Şekil 2.20) [67].



Şekil 2.20 Polar dielektriklerin elektrik alan (E) altındaki polarizasyon (P) düzenlenmeleri ve polarizasyon-elektrik alan döngüleri [67]

Paraelektrik malzemeler elektrik alan altında polarizasyon göstermelerine karşın elektrik alan kaldırıldığında herhangi bir kutuplanma göstermezler. Bu tür malzemeler, elektromekanik uygulamalar ve bazı kapasitör sistemlerinde kullanılır.

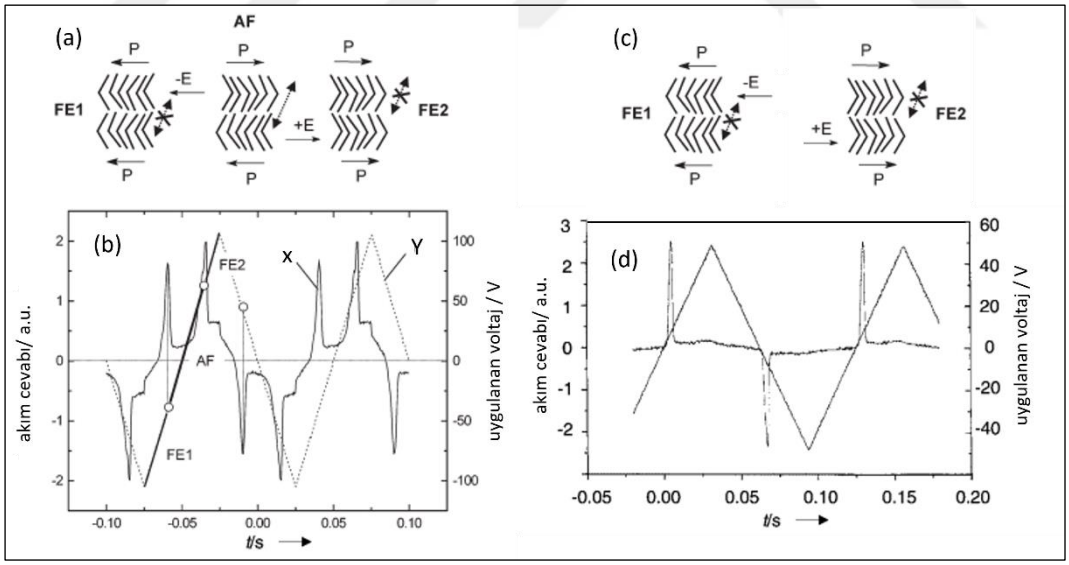
Ferroelektrik malzemelerin çok belirgin ve son derece doğrusal olmayan yanıtı mevcut olup, elektrik alan etkisiyle kalıcı bir kutuplanma sergilerler ve elektrik alan olmadığında iki kararlı durum (+P, -P) söz konusudur. Bu malzemeler içsel bir elektrik polarizasyona sahip olup, bir dış elektrik alan ile hızlıca tersine çevrilebilir [68]. Ferroelektrik malzemeler bu özellikleri nedeniyle veri depolama sistemleri gibi elektriksel uygulama içeren cihazların yapımında önemli rol oynar [69]. Ferrielektrik davranış ise ferroelektriğin bir alt sınıfı olup daha karmaşık bir yapıya sahiptir.

Antiferroelektrik bir malzemenin yanıtında ise belirli bir eşikte polarizasyonun diğer yönde dönmesine neden olur. Ferroelektrik malzemelerde olduğu gibi elektrik dipol momentlere sahip olmakla beraber zıt yönlerde hizalanma söz konusudur. Bu yüzden bu malzemelerin elektriksel davranışı ferroelektrik malzemelerden farklı olup, bir dış elektrik alan etkisiyle bir ferroelektrik fazdan diğerine geçiş yapar. Bu hızlı geçişler sayesinde bu malzemeler de veri depolama teknolojisinde oldukça kullanılmaktadır [70].

Sıvı Kristallerde Ferroelektrik ve Antiferroelektrik

Moleküler yapıları nedeniyle belli bir polarizasyona sahip olan polar sıvı kristaller uygulanan elektrik alan altında moleküler düzenlenmelerini değiştirerek elektro-

optik uygulamalarda kullanılabilirler. İlk ferroelektrik sıvı kristaller, daha yüksek düzen derecesine sahip olan kiral smektik faz gösteren kalamitik geometrideki moleküllerde gözlemlenmiştir [71]. 1996 yılında muz şekilli moleküllerin de ferroelektrik çevrilme davranışı göstermesi ile birlikte araştırmalar bu yöne kaymıştır. Özellikle klasik kalamitik geometrideki moleküllerden farklı olarak çevrilme davranışı sonucunda hesaplanan "spontaneous polarizasyon (*Ps*)" değeri büyüktür [72]. Polarizasyon değeri (*Ps*) ve moleküldeki asimetrinin yakın bir ilişkisi bulunmaktadır. Çubuksu sıvı kristallerin çoğunda simetri düzeyi yüksek olup, uzun moleküler eksen etrafındaki serbest rotasyon, ferroelektrik davranışını kısıtlar. Kiralite ile azalan simetri sayesinde ferroelektrik özelliklerin ortaya çıkması kolaylaşır. Muz şekilli moleküllerde ise elektrik alanın etkisi altında gerçekleşen çevrilme süreci, aromatik çekirdeklerin yoğunluğu nedeniyle uzun eksen boyunca sınırlı bir moleküler rotasyona yol açar. Ayrıca, bükülmüş geometri, süper yapısal kiralitenin ortaya çıkmasını sağlar ve bu da genellikle 500-800 nC/cm^2 civarında bir polarizasyon değeri (*Ps*) ile sonuçlanır. Kiral çubuksu moleküllerin ferroelektrik davranış sergilediği mesofazlarda ise polarizasyon genellikle *Ps*= 500-200 nC/cm^2 civarında gözlenir (Şekil 2.21) [4].



Şekil 2.21 AF ve FE "switching davranışı gösteren muz şekilli sıvı kristaller a) Antiferroelektrik organizasyonun şematik gösterimi b) üçgen dalga gerilimi altındaki antiferroelektrik akım cevabı eğrisi (X: akım cevabı eğrisi, Y: uygulanan üçgen dalga voltajı eğrisi) [4] c) ferroelektrik organizasyonun şematik gösterimi d) üçgen dalga gerilimi altındaki ferroelektrik akım cevabı eğrisi [73]

3
METAL OKSİT KATKILI SIVI KRİSTALLER

3.1 Giriş

Nanometre ölçeğinde boyutları sayesinde benzersiz morfolojik özelliklere sahip olan nanomalzemeler; fizik, kimya, mühendislik ve tıp gibi birçok araştırma alanında öncü konuma gelmiştir. Çeşitli nanomalzemeler ilaç taşıma, biyomedikal görüntüleme, kataliz, fonksiyonel kaplamalar, optoelektronik, fotovoltaik cihazlar ve birçok diğer fonksiyonel kompozit karışımlar ile pratik uygulamalarda kullanılmaktadır. Boyut, şekil, çekirdek malzemesi ve kaplama açısından farklılık gösteren birçok nanomalzeme, sıvı kristal alanına girmiştir. Nanomalzemelerin "dopant" olarak kullanılmasının, optik cihaz ve ekran uygulamalarında kullanılan sıvı kristallerin belirgin optik ve elektro-optik özelliklerinin manipülasyonu ve iyileştirilmesiyle ilgi çekici bir araştırma alanına sahiptir. Sıvı kristal nanomalzemeler, dış uyarıcılar tarafından (sıcaklık, ışık, elektrik veya manyetik alanlar gibi) hizalanabilen, manipüle edilebilen ve yeniden yönlendirilebilen fonksiyonel nanomalzemeleri tasarlama açısından çok çekicidir. Nanoboyuttaki malzemelerin benzersiz özelliklerinin, sıvı kristal durumunun hareketliliği ve düzeniyle birleştirilmesi, sıvı kristallerin kendiliğinden düzenlenme ve elektro-optik özellikleri ile elektrik, manyetik, mekanik ve diğer dış alanlar aracılığıyla kolayca şekillendirilebilme, yeniden yönlendirilebilmeleri nedeniyle yeni teknolojik uygulamalar için öncü pozisyonunu korumaktadır. Sıvı kristaller, sürekli artan ve giderek daha önemli hale gelen yumuşak malzeme ailesinin bir parçasıdır. Geniş mesomorfik sıcaklık aralığı, yüksek optiksel ve dielektrik anisotropi ile yüksek polarizasyon değeri ve hızlı elektro-optiksel cevap sıvı kristal malzemelerin performansını arttırmak için aranılan özelliklerdir. Bu özellikleri daha verimli elde edilmesi için sıvı kristaller çeşitli nanopartiküller ile katkılandırılarak kompozit malzemeler elde edilir. Sıvı kristal ile birlikte kullanılan nanomalzemeler değişik şekillerde olabilmektedir. En popüler üç şekilsel sınıf şu şekilde sıralanabilir: Sıfır boyutlu (küresel) nanoparçacıklar, nanotüpler, nanoteller gibi bir boyutlu (çubuk veya tel) nanomalzemeler, nanolevha, nanodisk gibi iki boyutlu (disk)

nanomalzemeler. Bu nanomalzeme şekillerinin kullanım sıklığı, nanoparçacık şekillerinin sentezinin kolaylığı veya ticari kaynaklardan temin edilebilirliğine göre farklılaşır. Sıfır boyutlu nanoparçacıklar genellikle metalik (çoğunlukla altın), yarı iletken kuantum noktaları, manyetik (farklı demir oksitler) ve ferroelektrik nanoparçacıklarıdır [21].

3.2 Metal ve Metaloksit Nanopartiküller

Sıvı kristallerde altın başta olmak üzere, gümüş, demir, bakır, palladyum veya platin gibi diğer metal nanopartikülleri katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Farklı laboratuvarlarda veya farklı zamanlarda hazırlanan nanoparçacıklar, yayınlanmış prosedürler ile hazırlansa bile, saflık, boyut veya boyut dağılımı aynı olmayabilir. Her yeni hazırlanan nanopartiküller için tüm kimyasal ve fiziksel özellikleri karakterize etmek ve saflığı ve boyut/boyut dağılımını açıkça kanıtlamak için gerekli tüm verileri elde etmek önemlidir [21].

Metal nanoparçacıklarının boyutu ve boyut dağılımının karakterizasyonu için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gerektirir. İlkesel olarak parçacık boyutu ve boyut dağılımı hakkında önemli bilgiler sağlayan bu yöntemlerin yanında toz X-ışını difraksiyonu dinamik ışık saçılma (DLS), UV/vis küçük açılı X-ışını saçılma (SAXS) gibi yöntemler de kullanılmalı ve TEM görüntü analizi sonuçları ile karşılaştırılmalıdır. Metal bazlı nanoparçacıklarının termal kararlılığı (çoğunlukla yüksek faz geçiş sıcaklıklarına sahip sıvı kristal fazlarda kullanılan nanoparçacıklar veya fonksiyonel moleküllerle modifiye edilmiş) özellikle bu kompozitlerin teknolojik uygulamalarda kullanımı göz önüne alındığında önemli olup, termogravimetrik analiz (TGA) verileri ile belirlenir [21].

Sıvı kristallerin metal oksit nanopartiküller ile katkılandırılarak kompozit malzemelerin eldesi yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu doğrultuda birçok metal oksit kullanılmış olup, magnezyum oksit (MgO) [74], çinko oksit (ZnO) [75], demir oksit (Fe_3O_4) [76], alüminyum oksit (Al_2O_3) [77], bakır oksit (CuO) [78], nikel oksit (NiO) [79], silisyum dioksit (SiO_2) [80], zirkonyum dioksit (ZrO_2) [81], titanyum dioksit (TiO_2) [82] başlıcalarıdır. Metalokstilerin oksidasyon durumları farklı tipte iletkenlik gösterirler. Örneğin CuO ve NiO gibi metaloksitler merkezi metal iyonu en düşük oksidasyon durumunda olduğu için p-tipi iletkenlik gösterir, oysa ZnO ve

TiO_2, merkezi metal iyonu en yüksek oksidasyon durumunda olduğu için n-tipi iletkenlik gösterir. Son yıllarda, uygun sıvı kristal örneklerine metal oksit nanopartiküllerin dağıtılmasının; dielektrik anizotropi artışı, bellek etkisi, frekans modülasyonu ve sıvı krisal örneklerinin düşük sürücü voltajı gibi birçok istenen özelliği optimize etme kapasitesine sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Elektro-optik, morfolojik, periyodik ve dielektrik özellikleri üzerinde önemli etkiler yapmıştır [18].

Günümüzde ekran uygulamaları için yeni malzemelere artan talep nedeniyle, sıvı kristal içeren malzemelerinin mevcut özelliklerinin iyileştirilmesi oldukça arzu edilmektedir. Birçok teknolojik ürün ve ekran cihazında, daha iyi kalite elde etme ihtiyacı artmaktadır, bu nedenle LCD'lerin geliştirilme kriterleri giderek daha sıkı hale gelmiştir. LC'lerin fiziksel ve elektro-optik özelliklerindeki gelişme, metal oksit nanopartiküllerin çeşitli faktörlerine bağlıdır. Bu faktörler, malzeme seçimi, boyut, tip, konsantrasyon, içsel özellik ve nanopartikül ile sıvı kristaller arasındaki karşılıklı etkileşimleri içerir. Nanopartiküllerin sıvı kristallere katkılandırılmasından önce çeşitli özellikleri incelenir, böylece istenen sonuçlar elde edilir.

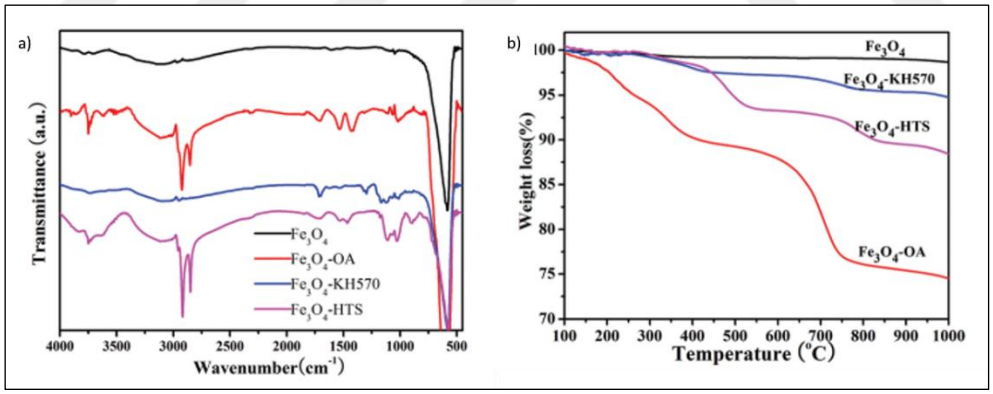
3.3 Demir Oksit Nanopartiküller

Verimli sıvı kristal kompozitlerin eldesi için birçok özellik arasında, manyetik anisotropi önemli yer tutar. Bu özellik, Fe_3O_4 formülü ile gösterilen başta demir oksit (manyetit, mineral formundaki adıyla hematit olarak da bilinir) nanopartiküllerin eklenmesi ile artırılabilir. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin manyetik özellikleri, manyetik contalar ve mürekkepler, manyetik kayıt ortamları, veri depolama uygulamaları, katalizörler, biyomedikal uygulamalar, manyetik rezonans görüntüleme (MRG), hedefe yönlendirilmiş ilaç taşıma araçları ve kanser tedavisi için terapötik ajanlar gibi geniş bir uygulama alanında kullanılmıştır [18]. Fe_3O_4 manyetit nanopartiküllerin sıvı kristal kompozitlerinde rapor edilen sınırlı sayıdaki çalışmalarda, saf sıvı kristallere kıyasla iyi sıcaklık stabilitesi, düşük eşik voltaj, yüksek çift kırılma, daha hızlı yükselme ve düşme süreleri ve yanıt hızında artış göstermiştir [83].

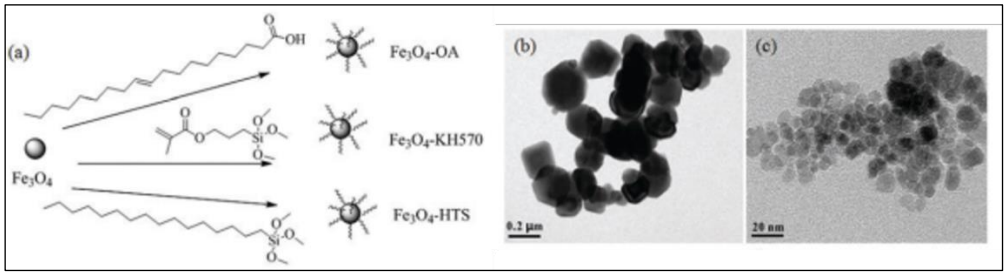
Pardhasaradhi ve çalışma grubunun yaptığı araştırmada ticari olarak temin edilen p-*n*-alkoksi benzoik asitler, Fe_3O_4 nanopartikülleri ile kütlece (w/w) %1, 2 ve 3

nanopartikül oranıyla elde ettikleri kompozit malzemelerin mesomorfik özelliklerinin incelenmesi sonucunda, mesofaz tipi ve faz geçiş sıcaklıklarında önemli bir değişiklik olmamakla birlikte nanopartikül konsantrasyonlarının artmasıyla çift kırılım değerlerinin arttığı bulunmuştur. Düzen parametresi, nanopartikül dispersiyonuyla birlikte artan çift kırılım değerleri, geniş açılı bir görüş sağlar ve bu nedenle nanokompozitler, çeşitli ekran uygulamaları için birçok optik görüntüleme cihazında oldukça kullanışlı olabilir [84].

Bir diğer örnekte Wan-Li He ve çalışma arkadaşları, ticari olarak elde edilen Fe_3O_4 nanopartikülleri oleik asit (OA), 3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat (KH570) ve hekzadesiltrimetoksi silan (HTS) gibi uzun alkil zincirlerle modifiye ederek kütlece % 0.7, 1 ve 3 oranında sıvı kristal kompozitlerinde daha iyi bir dispersiyon eldesini gerçekleştirdiler (Şekil 3.1-2). Özellikle OA ve HTS ile modifiye manyetik Fe_3O_4 nanopartikül ile katkılandırılmış mavi faz (blue phase, BP) gösteren sıvı kristalin, BP sıcaklık aralığını genişletme ve elektro-optik performansın doymuş voltajını azaltma konusunda nispeten zayıf bir etkiye sahip olduğu ancak manyetik olarak hareket ettirilen ekran performansında nispeten güçlü bir kontrast oranına elde ettiklerini raporlamışlardır [85].



Şekil 3.1 Fe_3O_4 nanopartikülün modifikasyon öncesi ve sonrası a) FTIR spektrumu b) TGA termogramı [85]



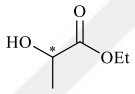
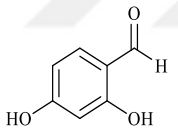
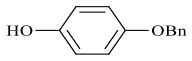
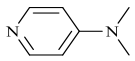
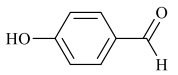
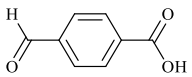
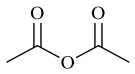
Şekil 3.2 a) Fe_3O_4 nanopartiküllerin yüzey modifikasyon şeması; modifiye Fe_3O_4 partiküllerin SEM görüntüsü b) HTS c) OA [85]

4
MATERYAL

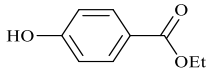
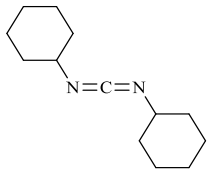
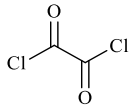
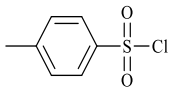
4.1 Deneysel Çalışma Sürecinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmanın deneysel sürecinde çeşitli kimyasal malzemeler kullanılmış olup, firma ile katalog numaraları ile birlikte Tablo 4.1'de verilmiştir.

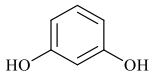
Tablo 4.1 Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasalın Adı	**Formülü**	**Firması**	**Katalog Numarası**
%5 Paladyum karbon	Pd/C	Sigma-Aldrich	205680
(−)-Etil L-laktat		Sigma-Aldrich	77367
1-İyododekan	$CH_3(CH_2)_8CH_2I$	Sigma-Aldrich	238252
1-İyodododekan	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2I$	Sigma-Aldrich	238260
1-İyodooktan	$CH_3(CH_2)_6CH_2I$	Sigma-Aldrich	238295
2,4-Dihidroksibenzaldehit		Sigma-Aldrich	168637
4-(Benziloksi) fenol		Sigma-Aldrich	158348
4-(Dimetilamino)piridin (DMAP)		Sigma-Aldrich	8.20499
4-Hidroksibenzaldehit		Sigma-Aldrich	144088
4-Formilbenzoik asit		Sigma-Aldrich	124915
Argon gazı	Ar	-	-
Asetik anhidrit		Sigma-Aldrich	5399960
Aseton	CH_3COCH_3	Teknik	TK.911013
Dietileter	$(CH_3CH_2)_2O$	Teknik	TK.050130

Tablo 4.2 Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler (devamı)

Diklorometan	CH_2Cl_2	Teknik	TK.120330
Dimetilformamid (DMF)		Merck	1.03053
Etanol	CH_3CH_2OH	Merck	1.00983
Etil 4-hidroksibenzoat		Sigma-Aldrich	111988
Etil asetat	$CH_3COOC_2H_5$	Teknik	TK.050140
Gümüş nitrat	$AgNO_3$	ZAG	10041
Hidrojen gazı	H_2	-	-
Hidroklorik asit (%31)	HCl	Teknik	TK.080230.01000
Hidroksilamin hidroklorür	$NH_2OH.HCl$	Sigma-Aldrich	255580
Kloroform	$CHCl_3$	Teknik	TK.090260
Kloroform-d1	$CDCl_3$	Merck	1.03420
Lityum alüminyum hidrür	$LiAlH_4$	Sigma-Aldrich	199877
Lityum hidroksit	LiOH	Merck	442410
N,N'-Disiklohekzilkarbodiimid (DCC)		Merck	8.02954
n-Hekzan	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	Teknik	TK.080210
Okzalil klorür		Sigma-Aldrich	221015
Piridin		Acros	364420025
Potasyum hidroksit	KOH	Merck	06103
Potasyum karbonat	K_2CO_3	Merck	1.04928
p-Toluensülfonil klorür		Merck	8.08326

Tablo 4.3 Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler (devamı)

Resorsinol		Merck	107593
Silikajel 60	SiO_2	Merck	1.09385
Silikajel F_{254} TLC	SiO_2	Merck	1.05554
Sodyum dihidrojen fosfat monohidrat	$NaH_2PO_4.H_2O$	Merck	1.06346
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck	221465
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	Merck	1.06398
Sodyum klorit	$NaClO_2$	Fluka	71390
Sodyum klorür	NaCl	Teknik	TK.170540
Sodyum sülfat	Na_2SO_4	Merck	1.06649
Su	H_2O		
tert-Butanol	$(CH_3)_3COH$	Merck	8.22264
Tetrahidrofuran (THF)		Sigma-Aldrich	33709
Trietilamin		Merck	8.08352

4.2 Deneysel Çalışma Sürecinde Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışma sürecinde sentezlenen tüm bileşiklerin kimyasal yapıları, hedef bileşiklerin ve ilgili sıvı krsital/modifiye Fe_3O_4 malzemelerin yapısal, ısısal, morfolojik karakterizasyonu ile birlikte, mesomorfik, elektro-optik ve manyetik özellikleri aşağıda verilen cihazlar kullanılarak karakterize edilmiştir.

4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Sentezi yapılan tüm bileşiklerin kimyasal yapıları ^{1}H-NMR spektrumu ile karakterize edilmiş olup, gerekli bileşiklerin kimyasal iskeletleri ^{13}C-NMR spektrumu ile desteklenmiştir. Ölçümler, kloroform-d1 ($CDCl_3$) çözücüsü içerisinde, Yıldız Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Bruker Avance III 500 MHz ve Bezmialem Vakıf Üniversitesi bünyesindeki Bruker Avance Neo 500 MHz spektrometresi ile hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiştir.

4.2.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Ara ve hedef bileşiklerin yapılarında bulunan kimyasal fonksiyonel grupların, saf Fe_3O_4 ve modifiye Fe_3O_4 partiküllerin karakterizasyonu Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü bünyesinde bulunan Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.3 Kütle Spektrometresi (LC-MS)

Sentezlenen yeni hedef bileşiklerin moleküler ağırlıklarının tespiti, Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan MS-QTOF (Agilent 6530, elektrosprey iyonizasyon, iyon kaynağı: ikili ESI, MS mutlak eşik: 200, gaz akış hızı: 10 l/dak, gaz sıcaklığı 300 °C) Spektrometresi ve Martin Luther Üniversitesi'nde bulunan Bruker micrOTOF-Q II APPI kütle spektrometresi (HRMS-High Resolution Mass Spectrometer) ile hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiştir.

4.2.4 Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA-DTA)

Sentezlenen Fe_3O_4 nanopartiküllerin, silanlama ile modifikasyonu yapılan Fe_3O_4 nanopartiküllerin ve ilgili sıvı kristal/modifiye Fe_3O_4 kompozitlerin ısıl karakterizasyonu; hizmet alımıyla Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan HITACHI STA7300 model termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz sistemi (TGA-DTA) ile 0-600°C sıcaklık aralığında, 10°C dk-1 ısıtma hızında ve inert azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

4.2.5 Polarizasyon Mikroskobu (PM)

Sentezlenen yeni hedef bileşiklerin ve ilgili sıvı krsital/modifiye Fe_3O_4 kompozit malzemelerin gösterdiği sıvı kristal davranışlarının, termal geçiş sıcaklıkları ile sergilediği mesofaz türleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Sıvı Kristal Laboratuvarı bünyesinde yer alan Leica DM2700-P polarizasyon mikroskobuna bağlı Leica DMC2900 dijital kamera, Mettler Toledo FP90 sıcaklık kontrol ünitesi ve Mettler Toledo FP82HT ısıtma tablası ve Martin Luther Üniversitesi'nde bulunan Olympus BX51-P polarizasyon mikroskobu Linkam LTS420E ısıtma tablası ve T95-HS sıcaklık kontrol ünitesi ile birlikte araştırılmıştır.

4.2.6 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Sentezlenen yeni sıvı kristal ve ilgili sıvı krsital/modifiye Fe_3O_4 kompozit malzemelerin faz geçiş sıcaklıkları ile entalpi değişimleri, Yıldız Teknik Üniversitesi bünyesinde yer alan Perkin-Elmer DSC-4000 ve Martin Luther Üniversitesi'nde bulunan Perkin-Elmer DSC-8000 kalorimetreleri kullanılarak 10 °C dk^{-1} ısıtma ve soğuma hızı ile termogramları oluşmuştur.

4.2.7 Elektro-Optik İncelemeler

Elde edilen sıvı kristal bileşiklerin ve ilgili sıvı kristal/modifiye Fe_3O_4 kompozit malzemelerin elektrik alan altında çevrilme davranışları Yıldız Teknik Üniversitesi ve Martin Luther Üniversitesi sıvı kristal laboratuvarı bünyesinde bulunan ısıtma tablası ve dijital kamera ile bağlantılı polarizasyon mikroskobu; Agilent 33220A20 MHz Function/Arbitrary Waveform jeneratör, Agilent DSO3202A 2 Channel 200 MHz 1GSa/s ossiloskop, amplifikatör ve direnç kutusunu içeren sistemde araştırılmıştır.

4.2.8 X-ışını difraksiyonu (XRD) ve Enerji Dağılım Spektrometrisi (EDS)

Sentezlenen Fe_3O_4 nanopartiküllerin X-ışını difraksiyon (XRD) ve Enerji Dağılım Spektrometri (EDS) analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezinde bulunan 45 kV ve 40 mA'da çalışan CuKα radyasyonlu (λ = 1.54 Å) bir Panalytical X'PERT PRO difraktometre ile hizmet alımı yolu ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Sentezlenen Fe_3O_4, modifiye Fe_3O_4 nanopartiküllerin ve ilgili sıvı krsital/modifiye Fe_3O_4 kompozit malzemelerin morfolojik özellikleri hizmet alımıyla; Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi/Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki sırasıyla; Zeiss EVO® LS 10 ve FEI, Ouanta FEG 250 model SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazları ile aydınlatılmıştır

4.2.10 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Sentezlenen Fe_3O_4, modifiye Fe_3O_4 nanopartiküllerin ve ilgili sıvı kristal/modifiye Fe_3O_4 kompozit malzemelerin morfolojisi hizmet alımıyla; Selçuk Üniversitesi İleri

Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ndeki Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) (JEOL JEM-2100, 200 kV**)** ile aydınlatılmıştır.

4.2.11 Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM)

Sentezlenen Fe_3O_4, modifiye Fe_3O_4 nanopartiküllerin ve ilgili sıvı krsital/modifiye Fe_3O_4 kompozit malzemelerin manyetik özellikleri, ODTÜ merkez laboratuvarı/Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki oda sıcaklığında titreşimli numune manyetometresi (VSM, Lake Shore 7407) ile belirlenmiştir.

5
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

Kiral laktat türevi yeni muz şekilli sıvı kristal bileşiklerin ve ilgili sıvı kristal / modifiye Fe_3O_4 nanopartikül katkılı kompozit malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu başlıca dört ana aşama ile gerçekleştirilmiştir.

5.1.1 Benzoat ve Terftalat Esaslı Çubuksu Ünitelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

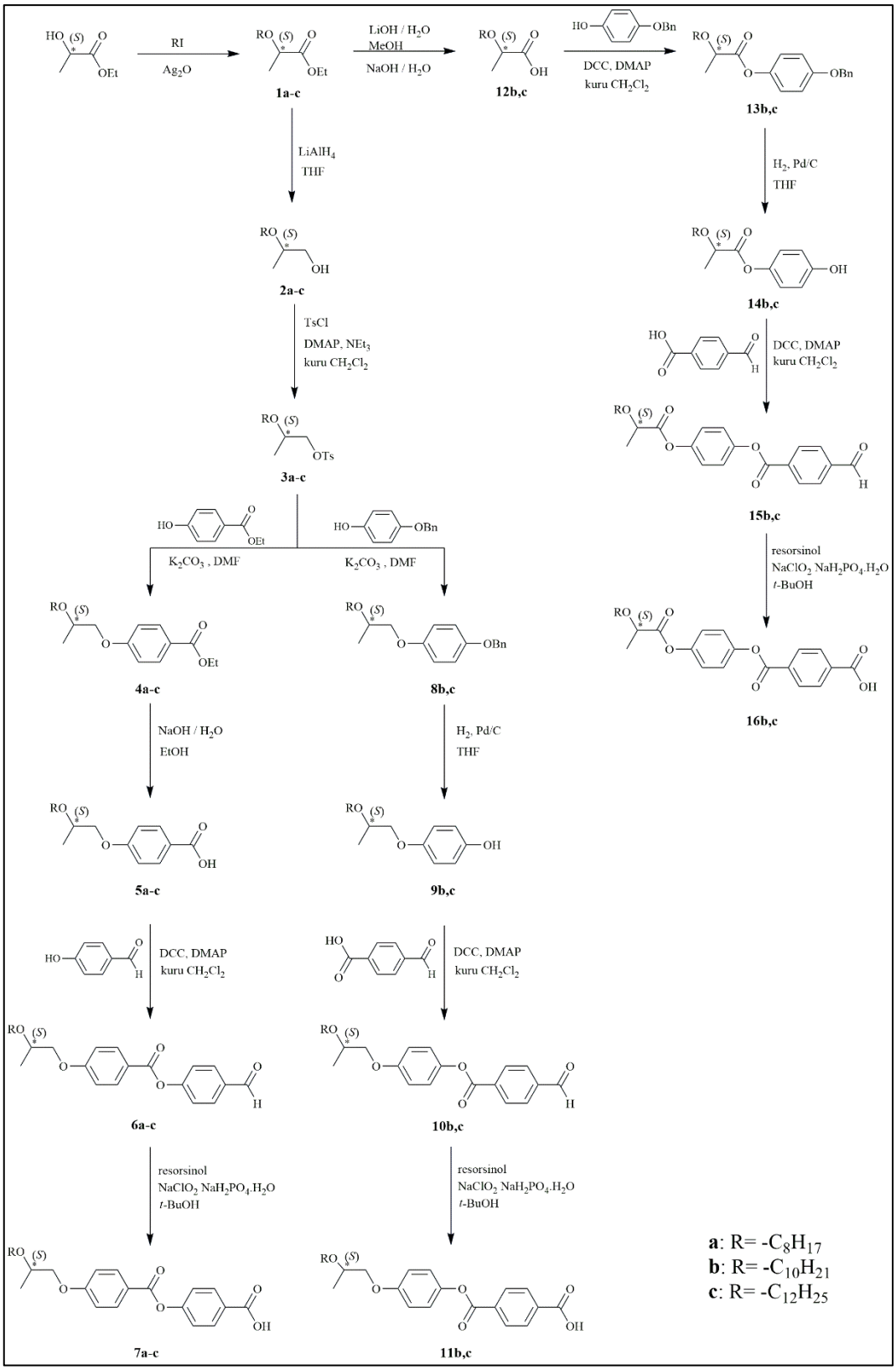
Laktat türevi yeni muz şekilli moleküllerin yan çubuksu ünitelerini oluşturacak olan farklı zincir uzunluğuna sahip benzoat (**7a-c**) ve terftalat (**11b,c** ve **16b,c**) esaslı çubuksu bileşiklerin eldesine ilişkin veriler Şekil 5.1'de verilen çeşitli sentez yolları ile yapılmıştır. Elde edilen tüm bileşiklerin kimyasal yapıları klasik spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.

Farklı zincir uzunluğuna sahip benzoat (**7a-c**) ve terftalat (**11b,c** ve **16b,c**) esaslı çubuksu bileşiklerin sentezi için ticari olarak temin edilen (-)-Etil (L)-laktat molekülü başlangıç bileşiği olarak kullanılmış olup, sentezin ilk basamağı olan Etil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat bileşiklerinin (**1a-c**) eldesi için gümüş(I) oksit (Ag_2O) reaktifinin sentezi aşağıda verilmiştir.

Ag_2O Reaktifinin Eldesi

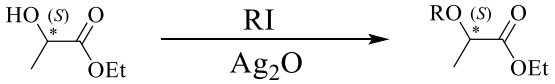
$$AgNO_3(suda) + NaOH(suda) \longrightarrow Ag_2O(k) + 2NaNO_3(suda) + H_2O$$

Ag_2O katısının eldesi için; 150 mL %10 $AgNO_3$ ve 150 mL %10 NaOH çözeltileri hazırlanarak, karıştırılır. Çöken kahverengi-siyah katı iyice çöküp, süzüntü berraklaşana kadar bekletilir. Süzüntü dekante edilerek katı çökelti bol miktarda su ve ardından aseton birkaç kez yıkanıp süzüldükten sonra vakum etüvünde iyice kurutulup, toz haline getirilir [86].



Şekil 5.1 Benzoat (**7a-c**) ve terftalat (**11b**,**c** ve **16b**,**c**) temelli çubuksu ünitelerin sentez şeması

5.1.1.1 Etil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat Bileşiklerinin (1a-c) Sentezi



1a-c

a: R= -C_8H_{17} **b**: R= -$C_{10}H_{21}$

c: R= -$C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

30 mmol (-)-Etil (L)-laktat

69 mmol *n*-Alkil iyodür

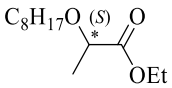
40 mmol Ag_2O

Yöntem:

Etil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat bileşiklerinin (**1a-c**) sentezi için, 250 mL'lik reaksiyon balonuna taze elde edilen ve iyice kurutularak toz haline getirilen Ag_2O katısı eklenerek bir miktar uygun *n*-alkil iyodür ile karıştırılır. Homojen karışıma sırasıyla (-)-Etil (L)-laktat ve geriye kalan uygun *n*-alkil iyodür eklenerek, karışım Ar gazı altında 20 saat boyunca 160 °C'de kaynatıldıktan sonra elde edilen reaksiyon karışımı süzülerek dietileter ile iyice yıkanır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur, ham ürünler kolon kromatografisi (silikajel 60, hekzan → hekzan:etil asetat, 10:1 ve silikajel 60, $CHCl_3$) ile saflaştırılır.

Sentezlenen bileşiklerin (**1a-c**) yapıları ^{1}H-NMR ve/veya ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.

Etil (*S*)-2-(*n*-oktiloksi)propanoat (1a): ($C_{13}H_{26}O_3$; 230.35g/mol) [87]



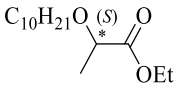
1a

Verim: 3.25 g (%47), şeffaf sıvı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 4.25-4.13 (m; 2H, OC<u>H</u>$_2$CH$_3$), 3.92 (q, *J*≈ 6.8 Hz; 1H, CH), 3.53 (dd, *J*≈ 15.7, 6.7 Hz; 1H, OCH_{2a}), 3.34 (dd, *J*≈ 15.7, 6.8 Hz; 1H, OCH_{2b}), 1.62-1.54 (m; 2H, OCH_2C<u>H</u>$_2$), 1.38 (d, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CHC<u>H</u>$_3$), 1.35-

1.23 (m; 10H, 5CH_2), 1.27 (t, 3H, $OCH_2C\underline{H}_3$), 0.86 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2926.18-2856.04 (C-H), 1750.29 (C=O), 1126.89 (C-O).

Etil (*S*)-2-(*n*-desiloksi)propanoat (1b): ($C_{15}H_{30}O_3$; 258.40g/mol) [88]

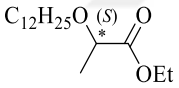


1b

Verim: 3.41g (%44), şeffaf sıvı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 4.25-4.13 (m; 2H, $OC\underline{H}_2CH_3$), 3.92 (q, *J*≈ 6.8 Hz; 1H, CH), 3.54 (dd, *J*≈ 15.7, 6.7 Hz; 1H, OCH_{2a}), 3.34 (dd, *J*≈ 15.7, 6.8 Hz; 1H, OCH_{2b}), 1.62-1.55 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.38 (d, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 1.35-1.24 (m; 14H, 7CH_2), 1.28 (t, 3H, $OCH_2C\underline{H}_3$), 0.87 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 173.71 ($\underline{C}OOEt$), 75.14 ($\underline{C}H$), 70.56, 60.84 ($O\underline{C}H_2$), 32.03, 29.87 ($\underline{C}H_2$), 29.70 (2$\underline{C}H_2$), 29.57, 29.45, 26.17, 22.81 ($\underline{C}H_2$), 18.82, 14.36, 14.23 (3$\underline{C}H_3$). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2923.59-2854.15 (C-H), 1750.51 (C=O), 1127.62 (C-O).

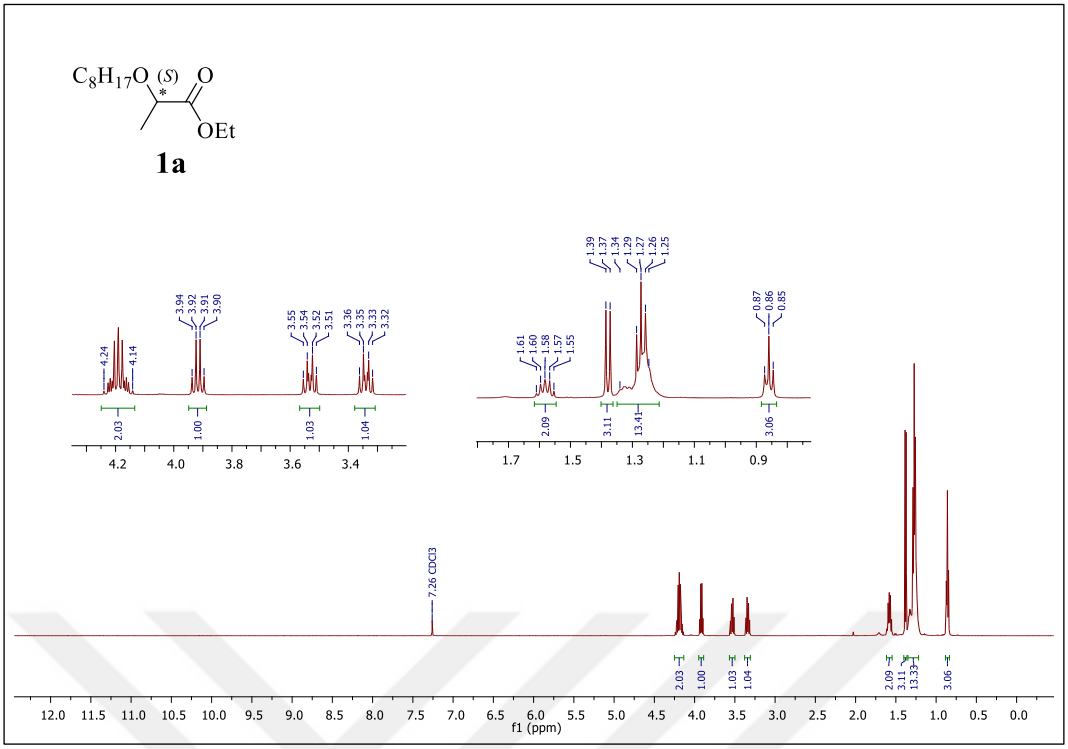
Etil (*S*)-2-(*n*-dodesiloksi)propanoat (1c): ($C_{17}H_{34}O_3$; 286.46g/mol) [86]



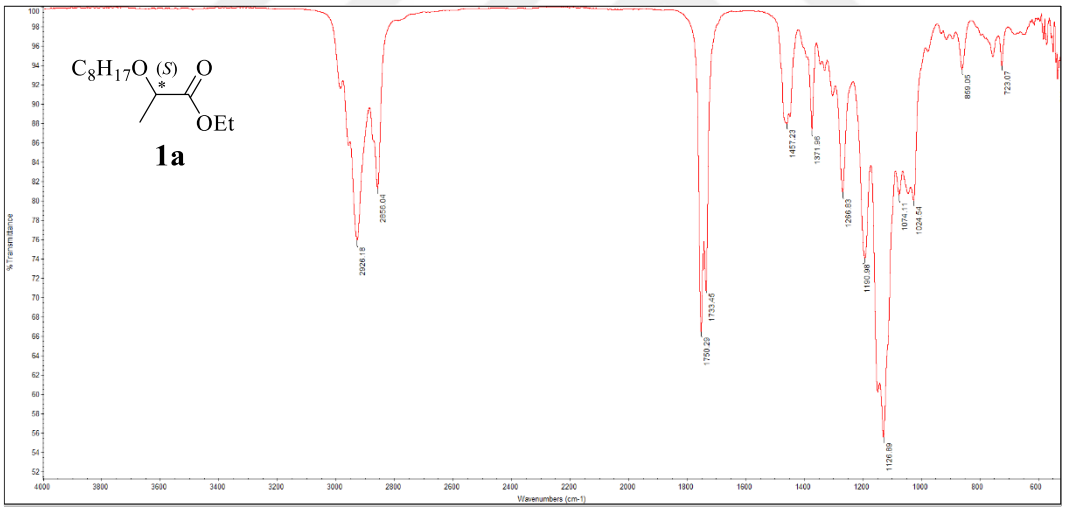
1c

Verim: 3.95 g (%46), şeffaf sıvı.

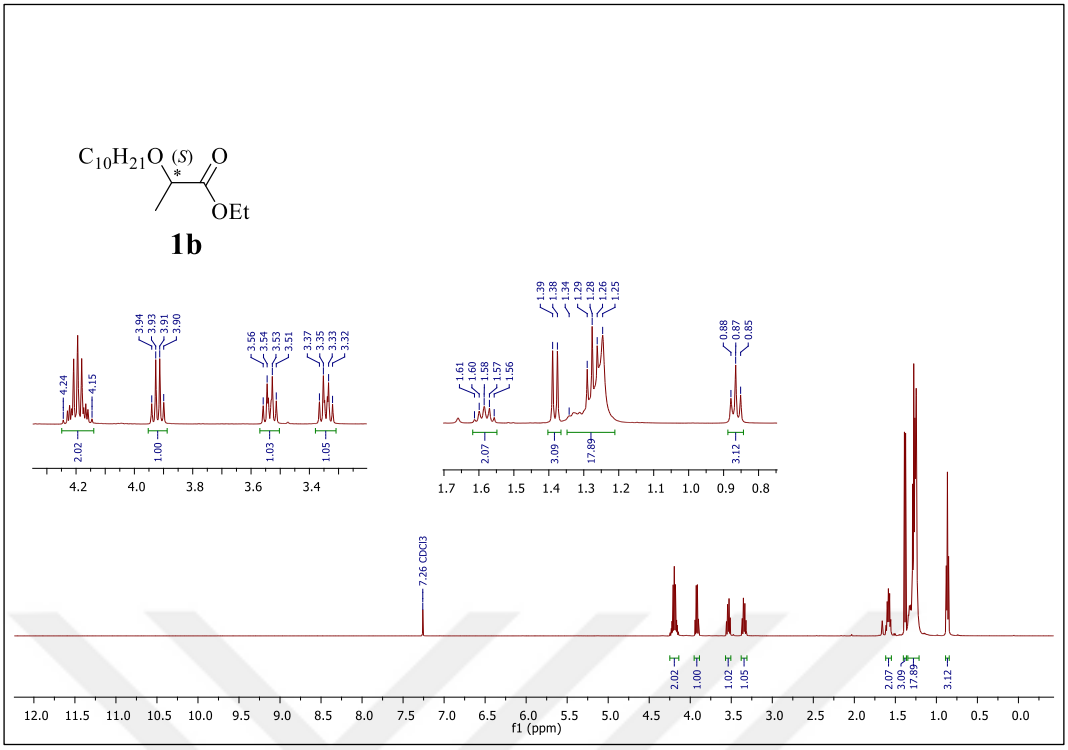
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 4.26-4.13 (m; 2H, $OC\underline{H}_2CH_3$), 3.92 (q, *J*≈ 6.8 Hz; 1H, CH), 3.54 (dd, *J*≈ 15.7, 6.7 Hz; 1H, OCH_{2a}), 3.35 (dd, *J*≈ 15.7, 6.8 Hz; 1H, OCH_{2b}), 1.63-1.55 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.39 (d, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 1.35-1.23 (m; 18H, 9CH_2), 1.28 (t, 3H, $OCH_2C\underline{H}_3$), 0.87 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2922.75-2853.28 (CH), 1750.90 (C=O), 1128.27 (CO).



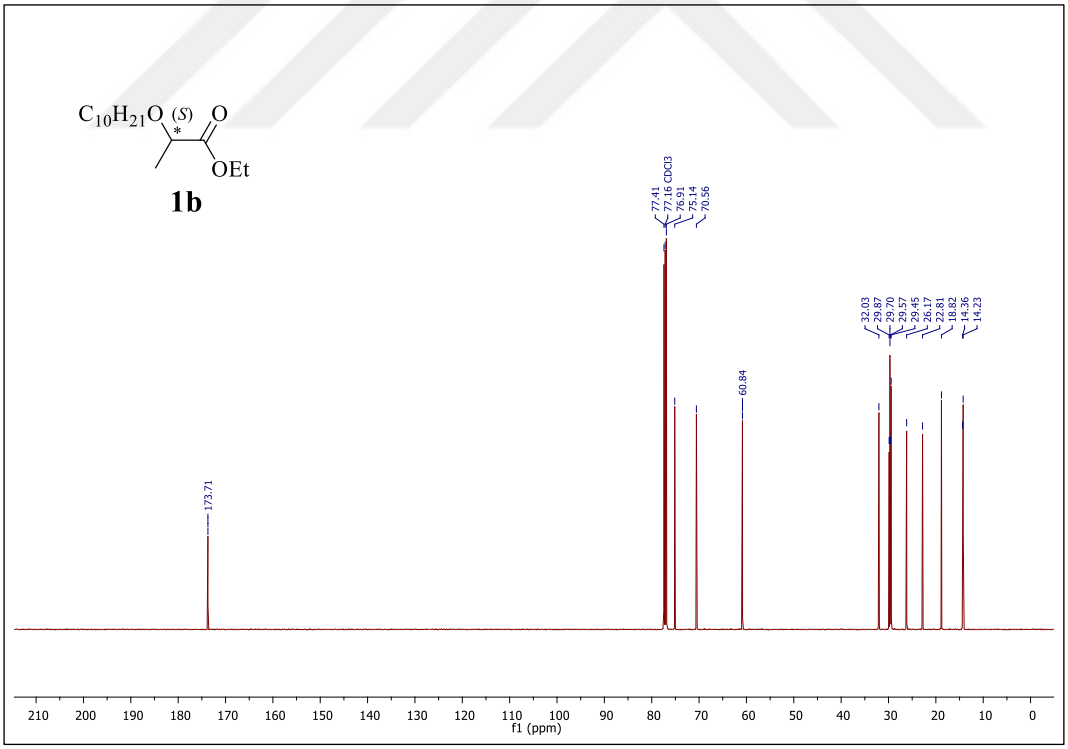
Şekil 5.2 Bileşik **1a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu



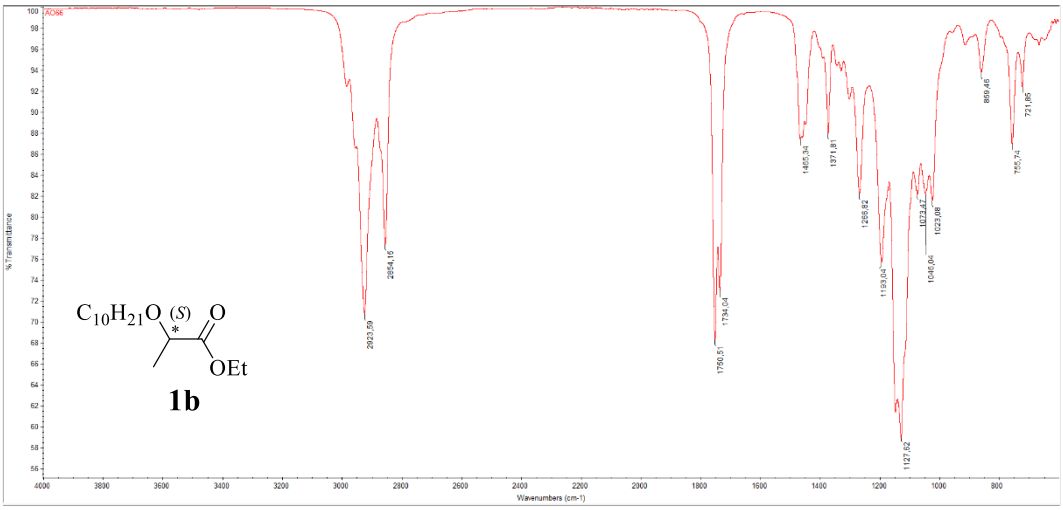
Şekil 5.3 Bileşik **1a**'nın FT-IR spektrumu



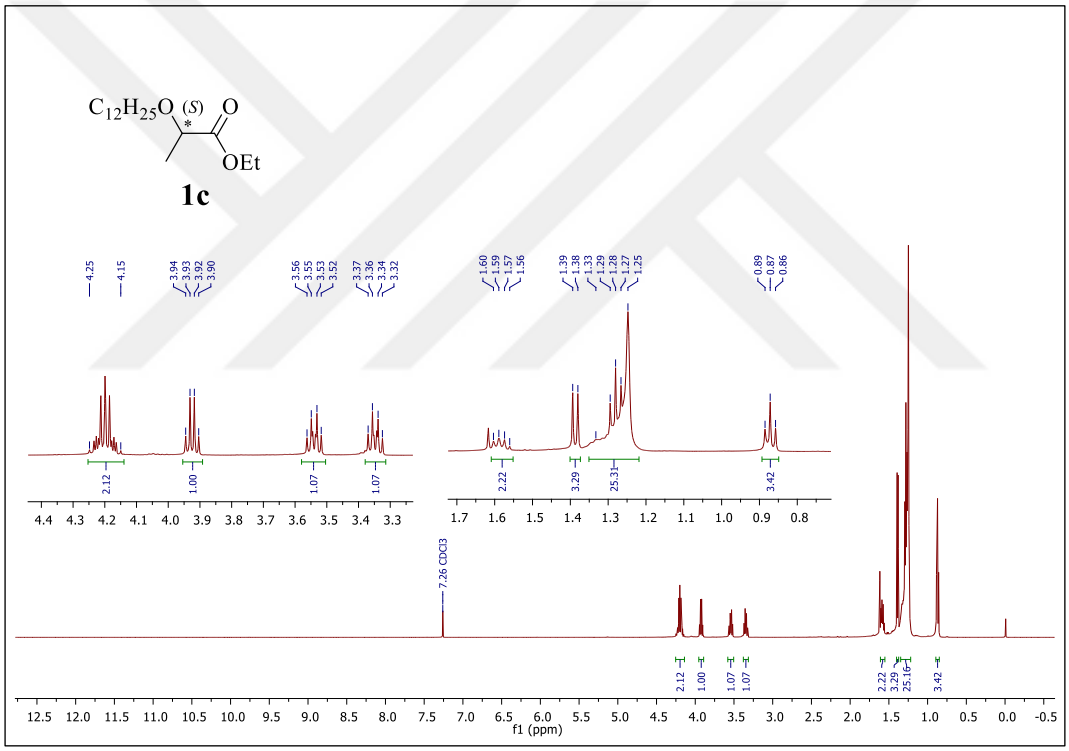
Şekil 5.4 Bileşik **1b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



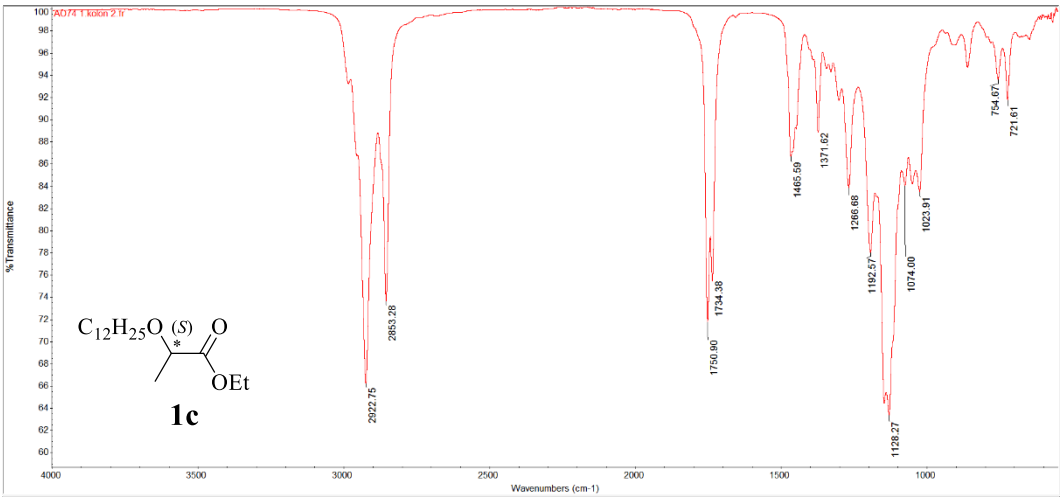
Şekil 5.5 Bileşik **1b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 5.6 Bileşik **1b**'nin FT-IR spektrumu

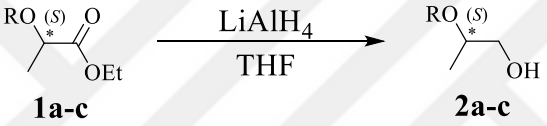


Şekil 5.7 Bileşik **1c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.8 Bileşik **1c**'nin FT-IR spektrumu

5.1.1.2 (*S*)-(*n*-Alkiloksi)propan-1-ol Bileşiklerinin (2a-c) Sentezi



1a-c **2a-c**

a: R= $-C_8H_{17}$ **b**: R= $-C_{10}H_{21}$

c: R= $-C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

10 mmol Etil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat (**1a-c**)

15 mmol $LiAlH_4$

40 mL THF

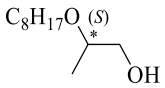
Yöntem:

(*S*)-(*n*-Alkiloksi)propan-1-ol bileşiklerinin (**2a-c**) sentezi için, buz-tuz banyosunda 0 °C'nin altına soğutulmuş ve iyice kurutulmuş 100 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna bir miktar THF konur ve $LiALH_4$ reaktifi eklenir, Ar gazı altında bir süre karıştırılır. Uygun Etil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat (**1a-c**) bileşiği kalan THF ile seyreltilerek şırınga ile septumdan yavaşça verilirken sıcaklık kontrol edilir. Iki saat sonra buz-tuz banyosu çekilir, oda sıcaklığı altında bir gece boyunca karıştırılır. Reaksiyonun sonucu TLC (H/EA; 3:1, $KMnO_4$ belirteci) ile izlenir. Sistem buz-tuz banyosu ile 0 °C'nin altına getirilerek yaklaşık 4ml H_2O yavaşca eklenir, yarım saat soğukta karıştırılır. Karışım krozeden süzülerek eter ile yıkanır. Süzüntü döner buharlaştırıcıda uçurulur, eter ile üç kez ekstrakte edilerek doymuş tuzlu su çözeltisi

ile yıkanır. Krozede kalan kalıntı ise %20'lik HCl çözeltisi ile çözünüp, eter ile üç kez ekstrakte edilerek doymuş tuzlu su çözeltisi ile yıkanır. Toplanan tüm organik fazlar Na_2SO_4 üzerinden kurutulur, çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uçurularak ham ürünler kolon kromatografisi (silikajel 60; H/EA, 3:1) ile saflaştırılır.

Bileşiklerin (**2a-c**) yapıları ^{1}H-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile ile karakterize edilmiştir.

(*S*)-(*n*-Oktiloksi)propan-1-ol (2a): ($C_{11}H_{24}O_2$; 188.31g/mol) [89]

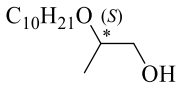


2a

Verim: 1.77 g (%94), şeffaf sıvı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 3.58-3.47 (m; 3H, C<u>H</u>(CH_3)C<u>H</u>$_2$OH), 3.42 (dd, *J*≈ 10.9, 7.0 Hz; 1H, OCH_{2a}), 3.36 (dd, *J*≈ 15.9, 6.7 Hz; 1H, OCH_{2b}), 2.11 (s; 1H, OH), 1.61-1.52 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.38-1.21 (m; 10H, $5CH_2$), 1.09 (d, *J*≈ 6.1 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 0.87 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 3424.20 (OH), 2924.21-2855.03 (CH), 1092.82-1045.59 (CO).

(*S*)-(*n*-Desiloksi)propan-1-ol (2b): ($C_{13}H_{28}O_2$; 216.37g/mol) [90]

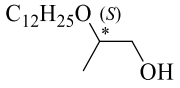


2b

Verim: 1.95 g (90%), şeffaf sıvı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 3.59-3.48 (m; 3H, C<u>H</u>(CH_3)C<u>H</u>$_2$OH), 3.45-3.40 (m; 1H, OCH_{2a}), 3.36 (dd, *J*≈ 15.9, 6.7 Hz; 1H, OCH_{2b}), 2.14 (m; 1H, OH), 1.61-1.53 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.38-1.22 (m; 14H, $7CH_2$), 1.10 (d, *J*≈ 6.1 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 0.87 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 3423.04 (OH), 2922.41-2853.33 (CH), 1094.53-1046.27 (CO).

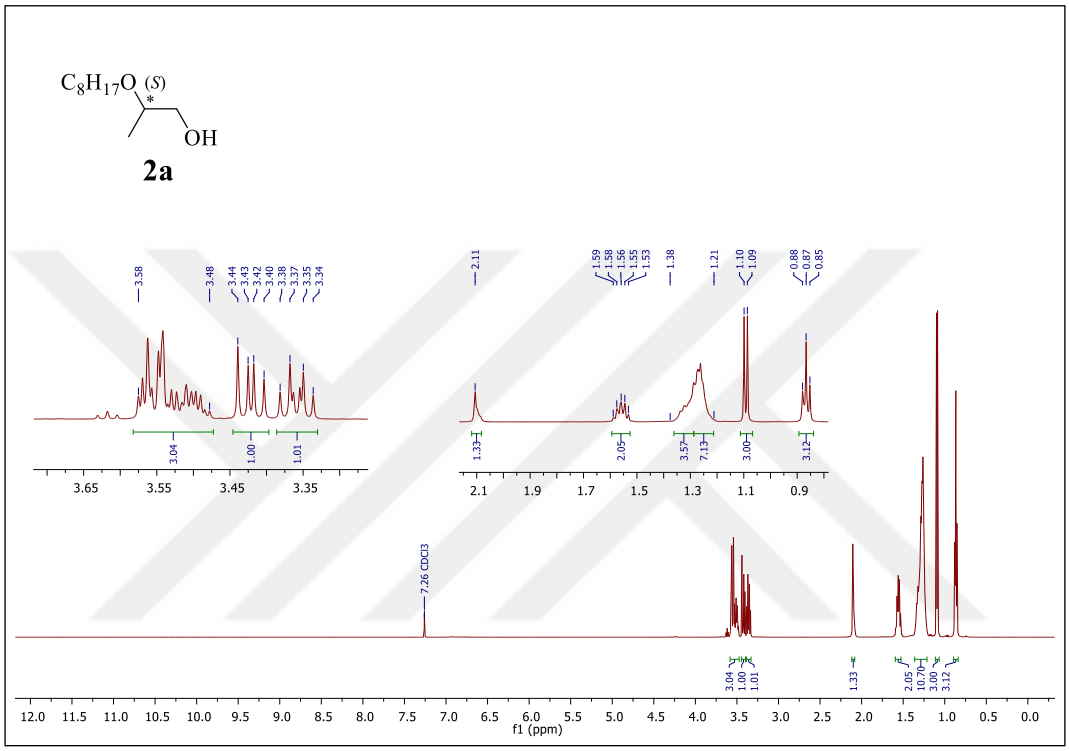
(*S*)-(*n*-Dodesiloksi)propan-1-ol (2c): ($C_{15}H_{32}O_2$; 244.42g/mol) [91]



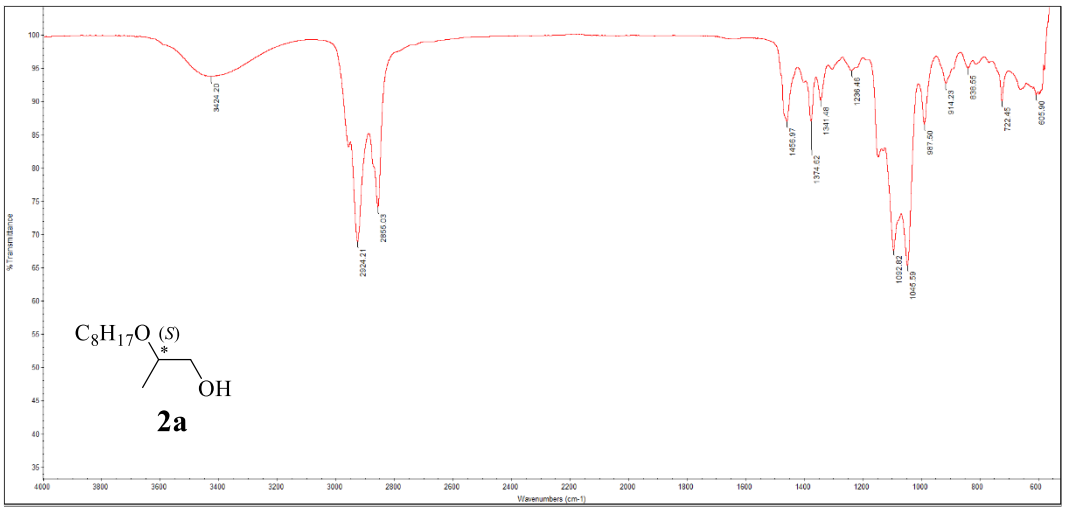
2c

Verim: 2.10 g (86%), şeffaf sıvı.

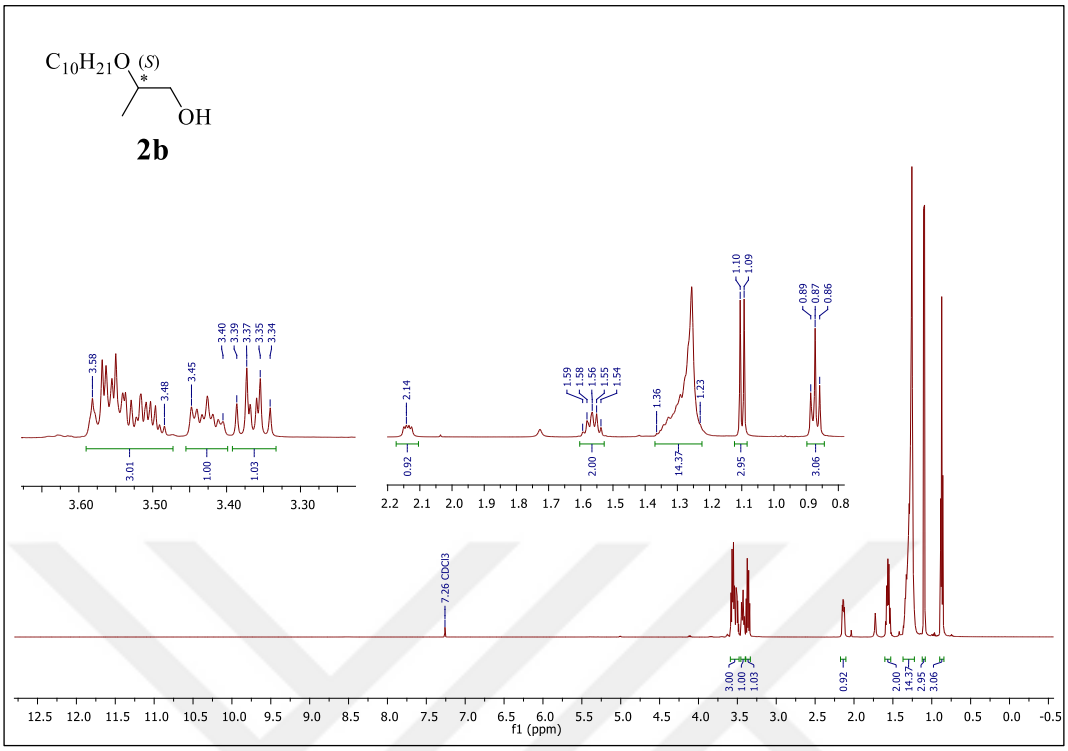
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 3.60-3.49 (m; 3H, C<u>H</u>(CH_3)C<u>H_2</u>OH), 3.46-3.40 (m; 1H, OCH_{2a}), 3.37 (dd, *J*≈ 15.9, 6.7 Hz; 1H, OCH_{2b}), 2.07 (m; 1H, OH), 1.60-1.53 (m; 2H, OCH_2C<u>H_2</u>), 1.37-1.22 (m; 18H, $9CH_2$), 1.10 (d, *J*≈ 6.1 Hz; 3H, CHC<u>H_3</u>), 0.88 (t, *J*≈ 7.0 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 3385.59 (OH), 2921.73-2852.59 (CH), 1088.66-1046.93 (CO).



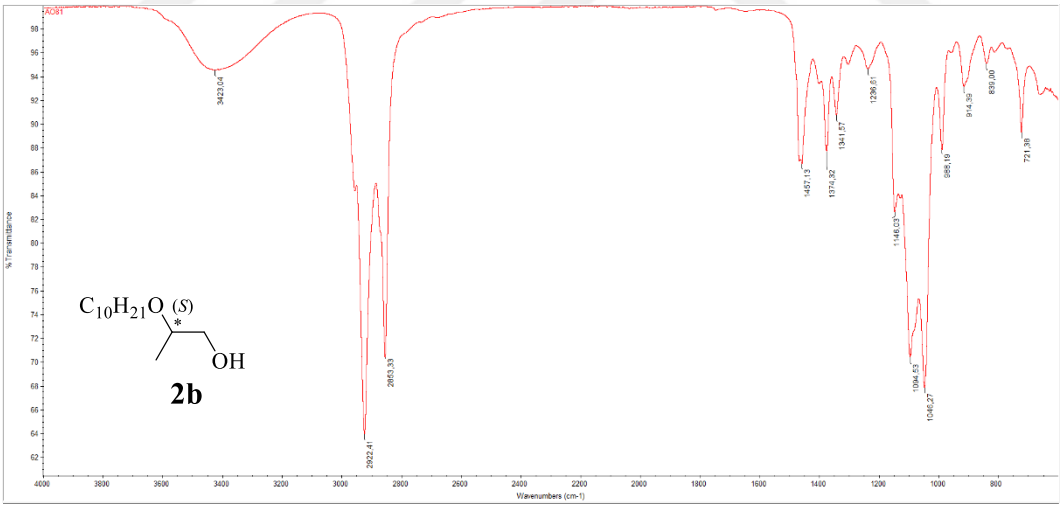
Şekil 5.9 Bileşik **2a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu



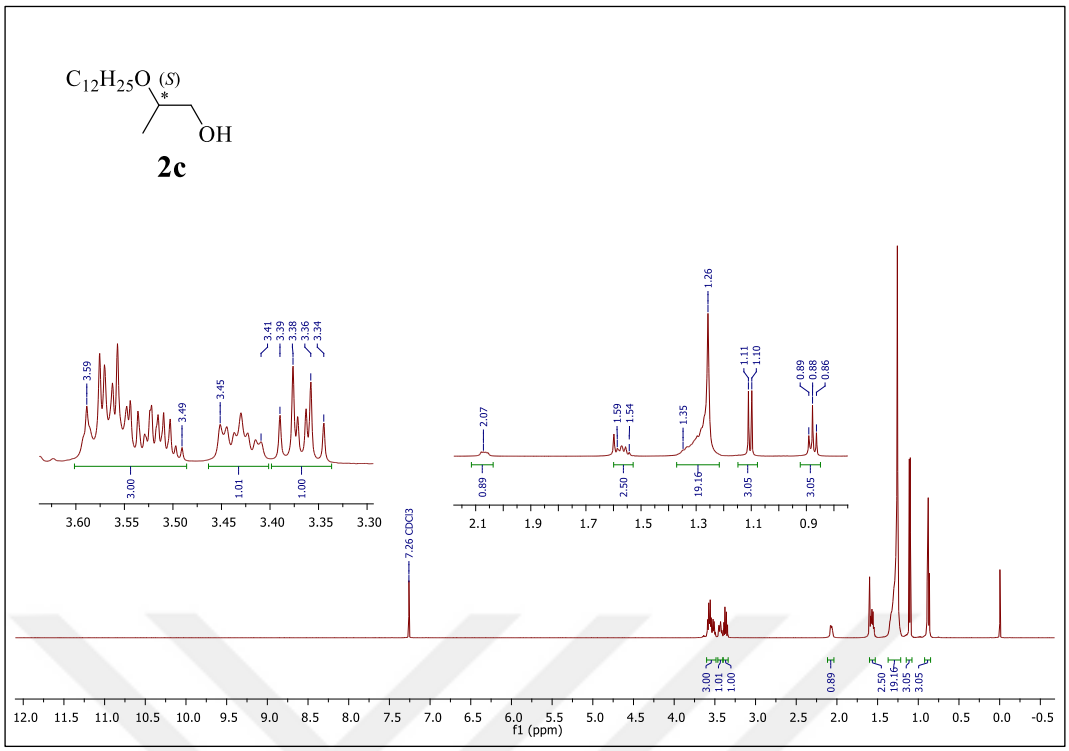
Şekil 5.10 Bileşik **2a**'nın FT-IR spektrumu



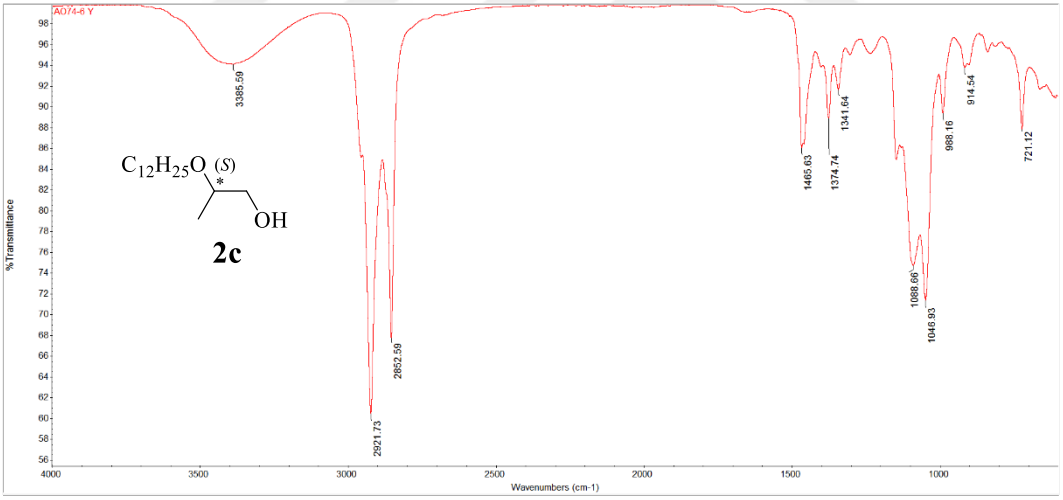
Şekil 5.11 Bileşik **2b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.12 Bileşik **2b**'nin FT-IR spektrumu

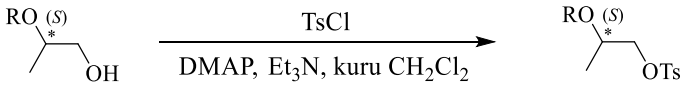


Şekil 5.13 Bileşik **2c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.14 Bileşik **2c**'nin FT-IR spektrumu

5.1.1.3 (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propil 4-metilbenzensülfonat Bileşiklerinin (3a-c) Sentezi



2a-c **3a-c**

a: R= $-C_8H_{17}$ **b**: R= $-C_{10}H_{21}$

c: R= $-C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

15 mmol (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propan-1-ol (**2a-c**)

22.5 mmol *p*-Toluen sülfonil klorür

4.5 mmol DMAP

30 mmol Et_3N

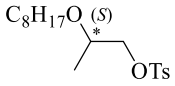
50 mL kuru CH_2Cl_2

Yöntem:

(*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propil 4-metilbenzensülfonat bileşiklerinin (**3a-c**) sentezi için, Ar gazı altında uygun (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propan-1-ol bileşiğinin (**2a-c**) buz-tuz banyosunda 0 °C'nin altına soğutulmuş kuru CH_2Cl_2'daki çözeltisine, sırası ile Et_3N ve DMAP eklenerek bir süre karıştırılır. Sıcaklık 0 °C'nin altında iken yavaş yavaş *p*-toluen sülfonil klorür eklenir, bir gece boyunca karıştırılır. Elde edilen reaksiyonun sonucu TLC ($CHCl_3$, $KMnO_4$ belirteci) ile izlenir. Reaksiyon karışımı buza dökülür, 1N HCl ile pH 5-6 civarına getirilir. Karışım dietileter ile ekstrakte edilerek doymuş tuzlu su çözeltisi ile yıkanır. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutulur ve çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uçurulur. Elde edilen ham ürünler, kolon kromatografisi kullanılarak (silikajel 60; $CHCl_3$) saflaştırılır.

Bileşiklerin (**3a-c**) yapıları ^{1}H-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

(*S*)-2-(*n*-Oktiloksi)propil 4-metilbenzensülfonat (3a): ($C_{18}H_{30}O_4S$,.342.49 g/mol) [92]

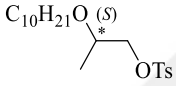


3a

Verim: 4.21 g (%82), şeffaf sıvı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 7.79 (d, *J*≈ 8.3 Hz; 2Ar-H), 7.33 (d, *J*≈ 8.0 Hz; 2Ar-H), 3.97-3.88 (m; 2H, C$\underline{H}_2$OTs), 3.64-3.57 (m; 1H, CH), 3.44-3.38 (m; 2H, OCH_{2a}), 3.37-3.31 (m; 2H, OCH_{2b}) 2.44 (s; 3H, CH_3), 1.49-1.42 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.32-1.21 (m; 10H, $5CH_2$), 1.10 (d, *J*≈ 6.4 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 0.87(t, *J*≈ 7.0 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2926.12-2855.44 (CH), 1188.84-1176.10 (SO_2).

(*S*)-2-(*n*-Desiloksi)propil 4-metilbenzensülfonat (3b): ($C_{20}H_{34}O_4S$, 370.55 g/mol)

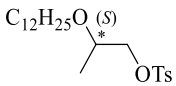


3b

Verim: 4.61 g (%83), şeffaf sıvı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 7.79 (d, *J*≈ 8.3 Hz; 2Ar-H), 7.33 (d, *J*≈ 8.0 Hz; 2Ar-H), 3.98-3.88 (m; 2H, C$\underline{H}_2$OTs), 3.65-3.56 (m; 1H, CH), 3.45-3.37 (m; 2H, OCH_{2a}), 3.37-3.32 (m; 2H, OCH_{2b}) 2.44 (s; 3H, CH_3), 1.53-1.39 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.32-1.22 (m; 14H, $7CH_2$), 1.10 (d, *J*≈ 6.4 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 0.87(t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2925.10-2854.23 (CH), 1189.05-1177.04 (SO_2).

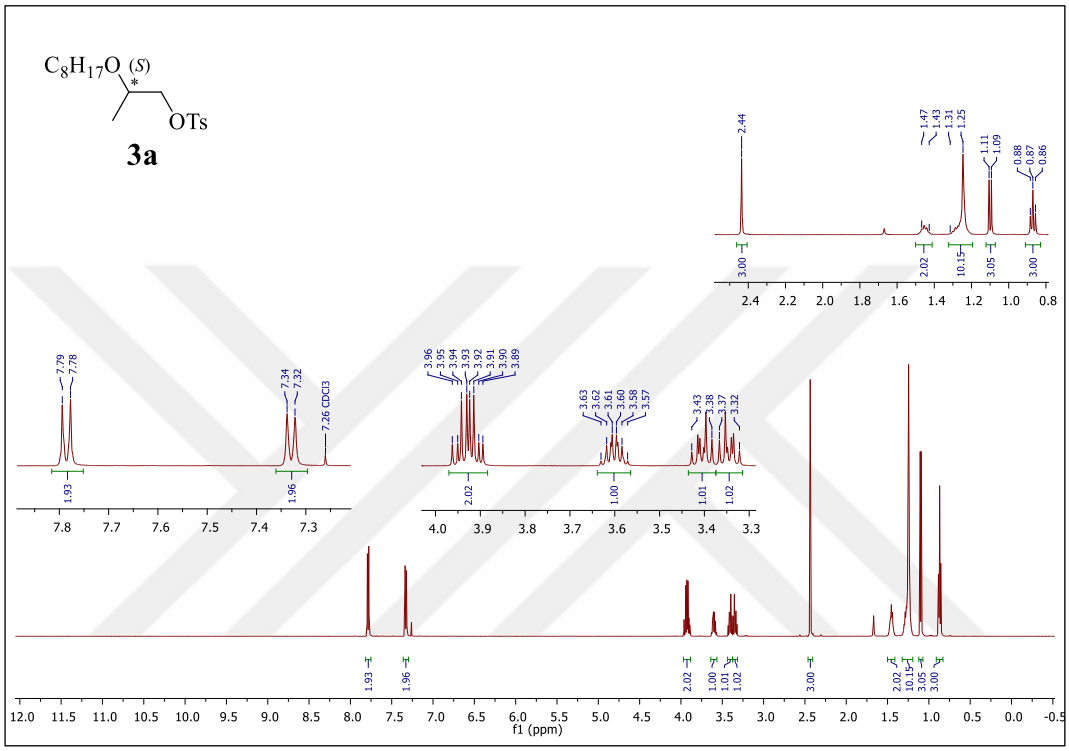
(*S*)-2-(*n*-Dodesiloksi)propil 4-metilbenzensülfonat (3c): ($C_{22}H_{38}O_4S$, 398.60 g/mol) [91]



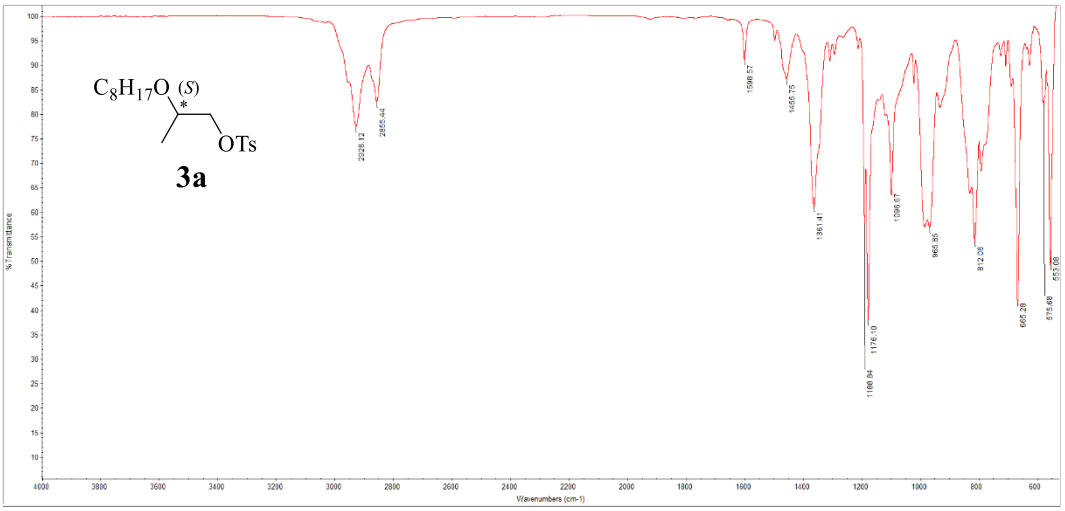
3c

Verim: 4.98 g (%81), şeffaf sıvı.

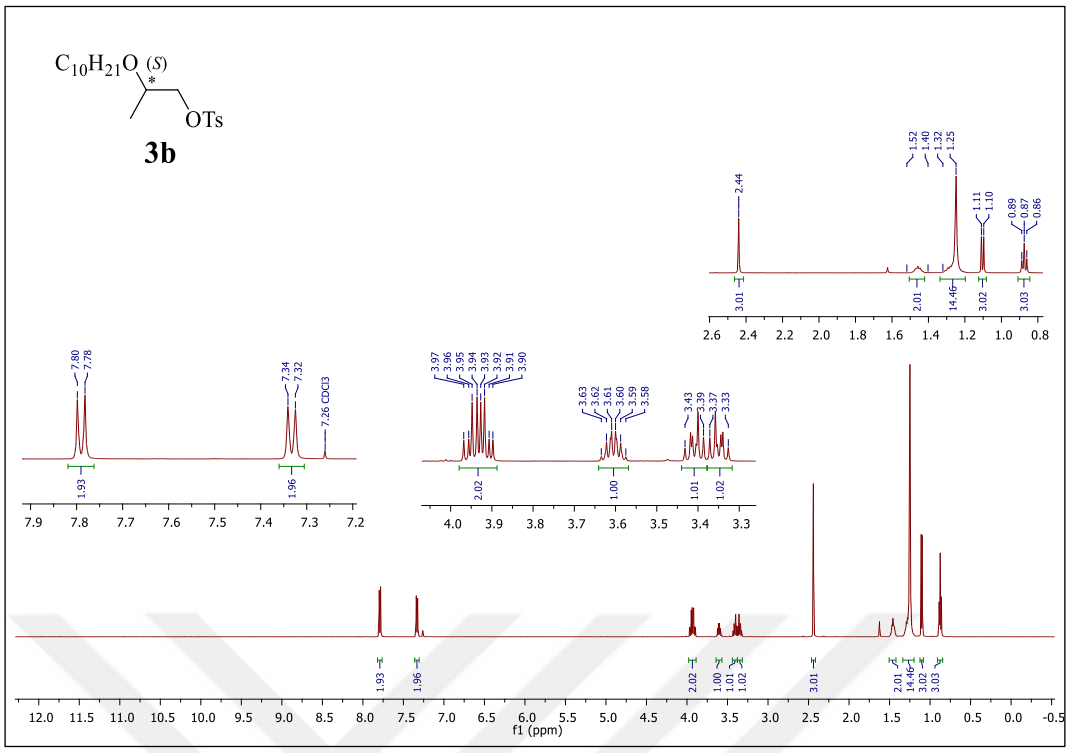
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 7.79 (d, *J*≈ 8.3 Hz; 2Ar-H), 7.33 (d, *J*≈ 8.1 Hz; 2Ar-H), 3.98-3.89 (m; 2H, $C\underline{H}_2OTs$), 3.64-3.56 (m; 1H, CH), 3.43-3.38 (m; 2H, OCH_{2a}), 3.38-3.32 (m; 2H, OCH_{2b}) 2.44 (s; 3H, CH_3), 1.49-1.42 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.33-1.22 (m; 18H, $9CH_2$), 1.10 (d, *J*≈ 6.4 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 0.87(t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2922.70-2852.88 (CH), 1188.91-1176.61 (SO_2).



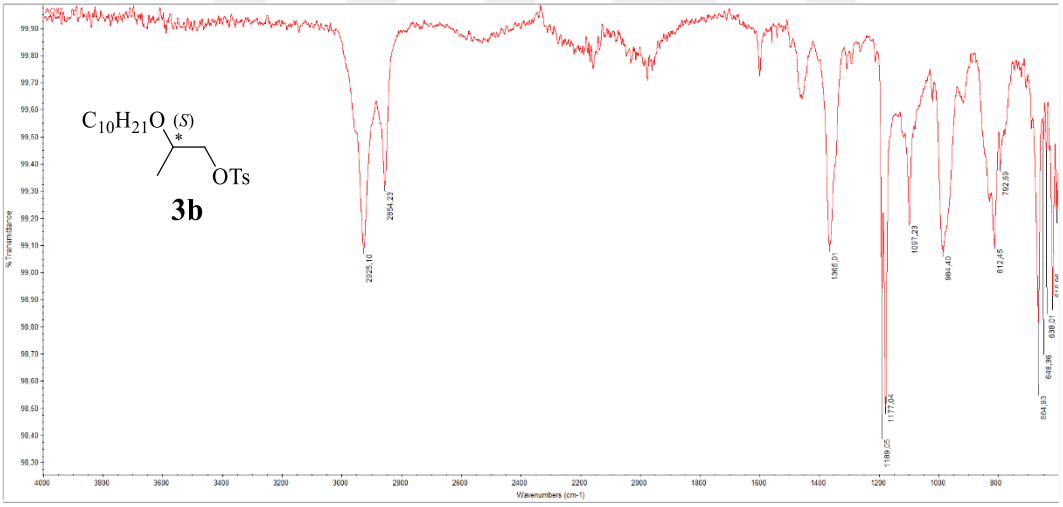
Şekil 5.15 Bileşik **3a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu



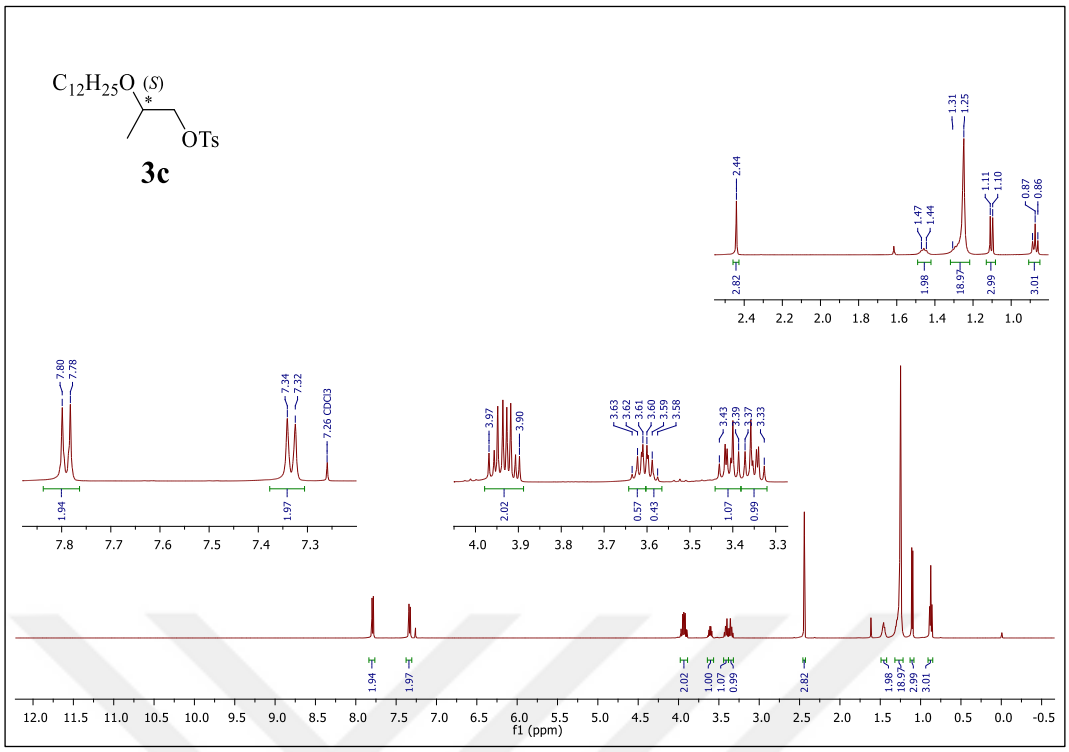
Şekil 5.16 Bileşik **3a**'nın FT-IR spektrumu



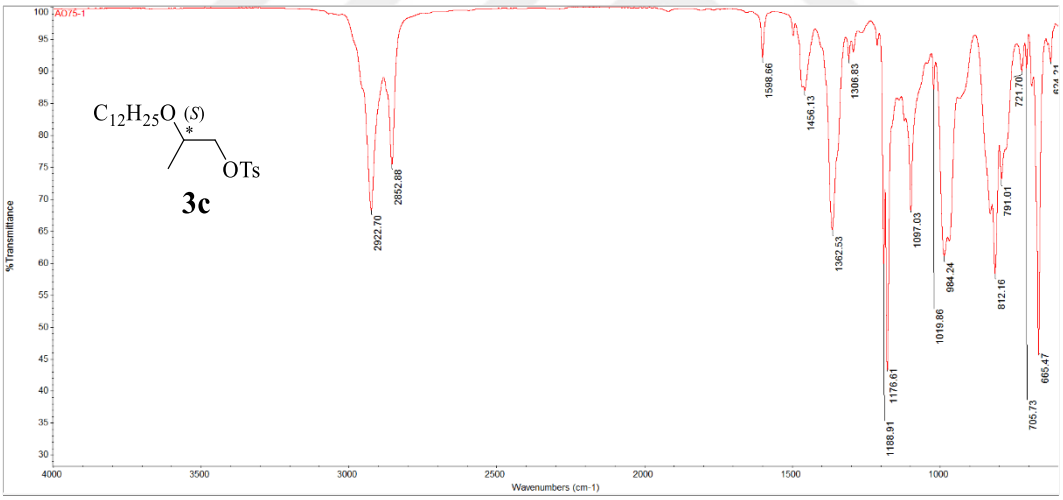
Şekil 5.17 Bileşik **3b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.18 Bileşik **3b**'nin FT-IR spektrumu

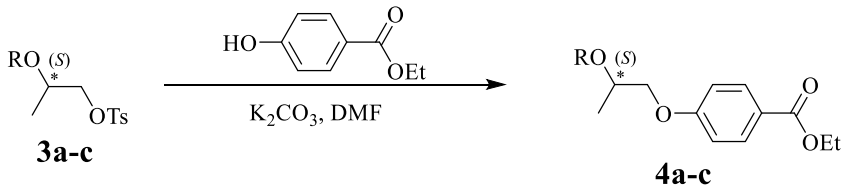


Şekil 5.19 Bileşik **3c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.20 Bileşik **3c**'nin FTIR spektrumu

5.1.1.4 Etil 4-(*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksibenzoat Bileşiklerinin (4a-c) Sentezi



3a-c **4a-c**

a: R= -C_8H_{17} **b**: R= -$C_{10}H_{21}$

c: R= -$C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

15 mmol (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propil 4-metilbenzensülfonat (**3a-c**)

19.5 mmol Etil 4-hidroksibenzoat

33.75 mmol K_2CO_3

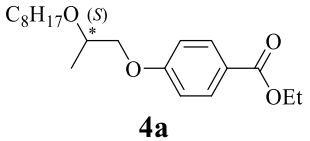
25 mL DMF

Yöntem:

Etil 4-(*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propoksibenzoat bileşiklerinin (**4a-c**) sentezi için, 250 mL'lik reaksiyon balonuna Etil 4-hidroksibenzoat ve K_2CO_3 bir miktar DMF ile birlikte bir süre karıştırılır. Karışıma uygun (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propil 4-metilbenzensülfonat bileşiği (**3a-c**) eklenerek Ar atmosferinde 150 °C'de geri soğutucu sisteminde üç saat boyunca kaynatılır. Reaksiyon sonucu TLC ($CHCl_3$) ile izlenir. Oluşan reaksiyon karışımı kloroform ile silikajel üzerinden süzülür, çözücüler döner buharlaştırıcısı yardımıyla iyice uçurulur. Ham ürünler, kolon kromatografisi yöntemi (silikajel 60, $CHCl_3$) ile saflaştırılır.

Bileşiklerin (**4a-c**) yapıları ^{1}H-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Etil 4-(*S*)-2-(*n*-oktiloksi)propoksibenzoat (4a): ($C_{20}H_{32}O_4$; 336.47 g/mol)



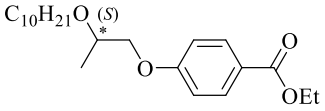
4a

Verim: 4.09 g (%81), şeffaf sıvı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 7.98 (d, *J*≈ 8.8 Hz; 2Ar-H), 6.91 (d, *J*≈ 8.8 Hz; 2Ar-H), 4.37 (q, *J*≈ 7.1 Hz; O$\underline{CH_2}CH_3$) 4.02 (dd, *J*≈ 9.6, 5.9 Hz; 1H, OCH_{2a}),

3.90 (dd, *J*≈ 9.6, 4.8 Hz; 1H, OCH_{2b}), 3.83-3.76 (m; 1H, CH), 3.59-3.48 (m; 2H, $CHC\underline{H}_2O$) 1.60-1.53 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.37 (t, *J*≈ 7.1 Hz; 3H, $OCH_2C\underline{H}_3$), 1.34-1.25 (m; 13H, $CHC\underline{H}_3$, $5CH_2$,), 0.87(t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2926.60-2855.32 (C-H), 1712.90 (C=O), 1272.96-1251.05 (CO).

Etil 4-(*S*)-2-(*n*-desiloksi)propoksibenzoat (4b): ($C_{22}H_{36}O_4$; 364.53 g/mol)

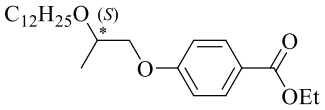


4b

Verim: 3.28 g (%60), şeffaf sıvı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 7.98 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 6.92 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 4.34 (q, *J*≈ 7.1 Hz; $OC\underline{H}_2CH_3$), 4.02 (dd, *J*≈ 9.6, 5.9 Hz; 1H, OCH_{2a}), 3.91 (dd, *J*≈ 9.6, 4.8 Hz; 1H, OCH_{2b}), 3.84-3.76 (m; 1H, CH), 3.60-3.49 (m; 2H, $CHC\underline{H}_2O$) 1.60-1.53 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.37 (t, *J*≈ 7.1 Hz; 3H, $OCH_2C\underline{H}_3$), 1.35-1.23 (m; 14H, $7CH_2$,), 1.27 (d, *J*≈ 6.4 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 0.87 (t, *J*≈ 7.0 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2923.87-2853.72 (CH), 1713.41 (C=O), 1273.00-1251.31 (CO).

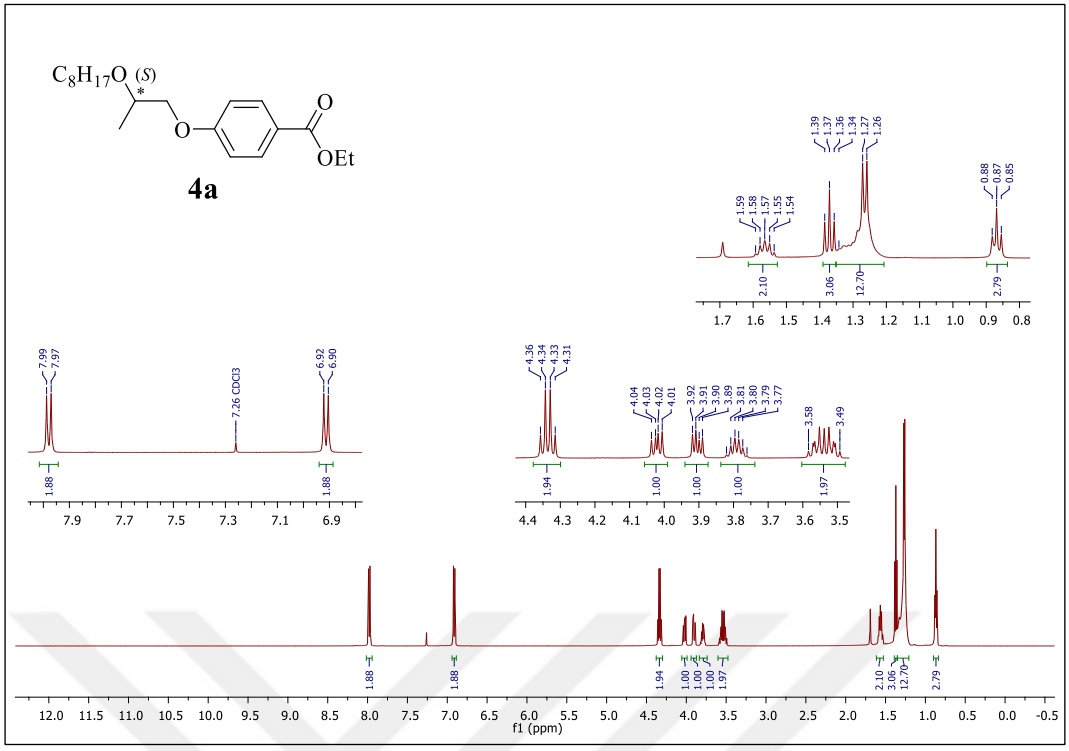
Etil 4-(*S*)-2-(*n*-dodesiloksi)propoksibenzoat (4c): ($C_{24}H_{40}O_4$; 392.58 g/mol)



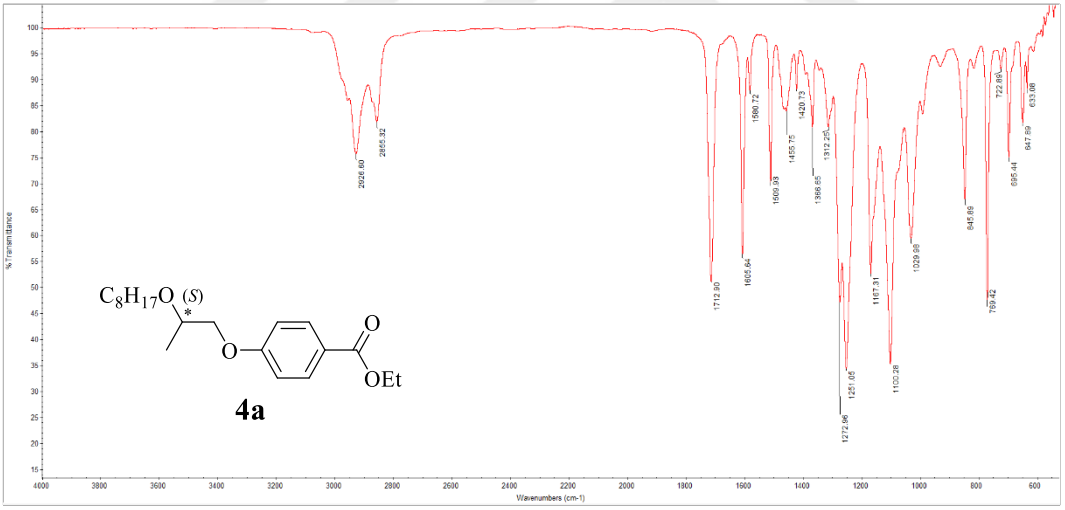
4c

Verim: 3.83 g (%65), şeffaf sıvı.

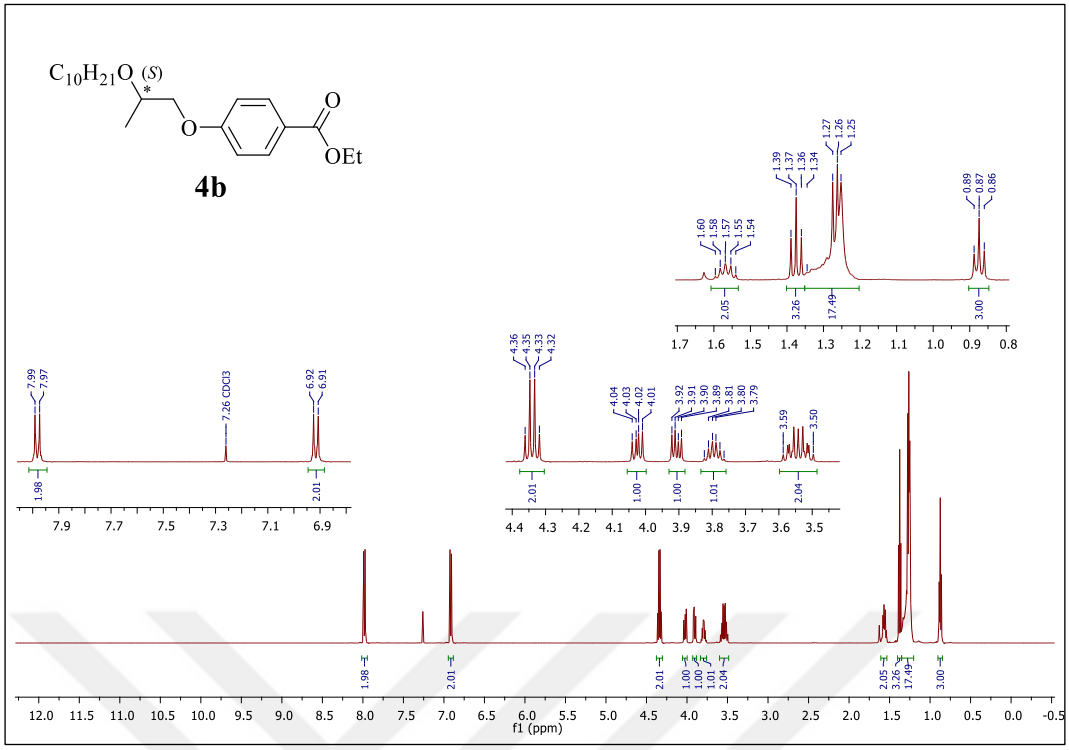
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 7.98 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 6.92 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 4.34 (q, *J*≈ 7.1 Hz; $OC\underline{H}_2CH_3$), 4.02 (dd, *J*≈ 9.6, 5.9 Hz; 1H, OCH_{2a}), 3.91 (dd, *J*≈ 9.6, 4.8 Hz; 1H, OCH_{2b}), 3.83-3.76 (m; 1H, CH), 3.59-3.49 (m; 2H, $CHC\underline{H}_2O$) 1.60-1.53 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.38 (t, *J*≈ 7.1 Hz; 3H, $OCH_2C\underline{H}_3$), 1.35-1.23 (m; 18H, $9CH_2$,), 1.27 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2922.99-2853.01 (CH), 1714.10 (C=O), 1273.01-1251.49 (CO).



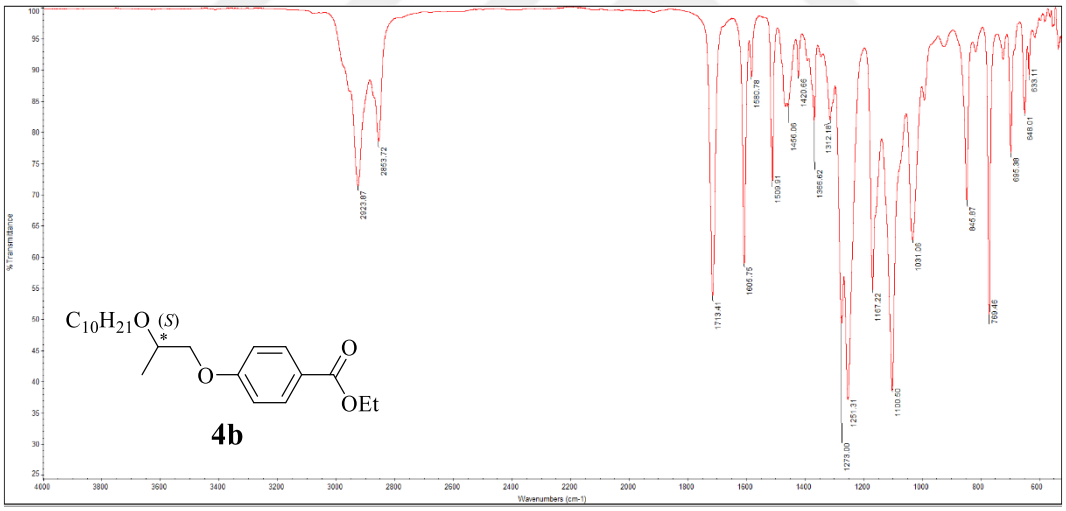
Şekil 5.21 Bileşik **4a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu



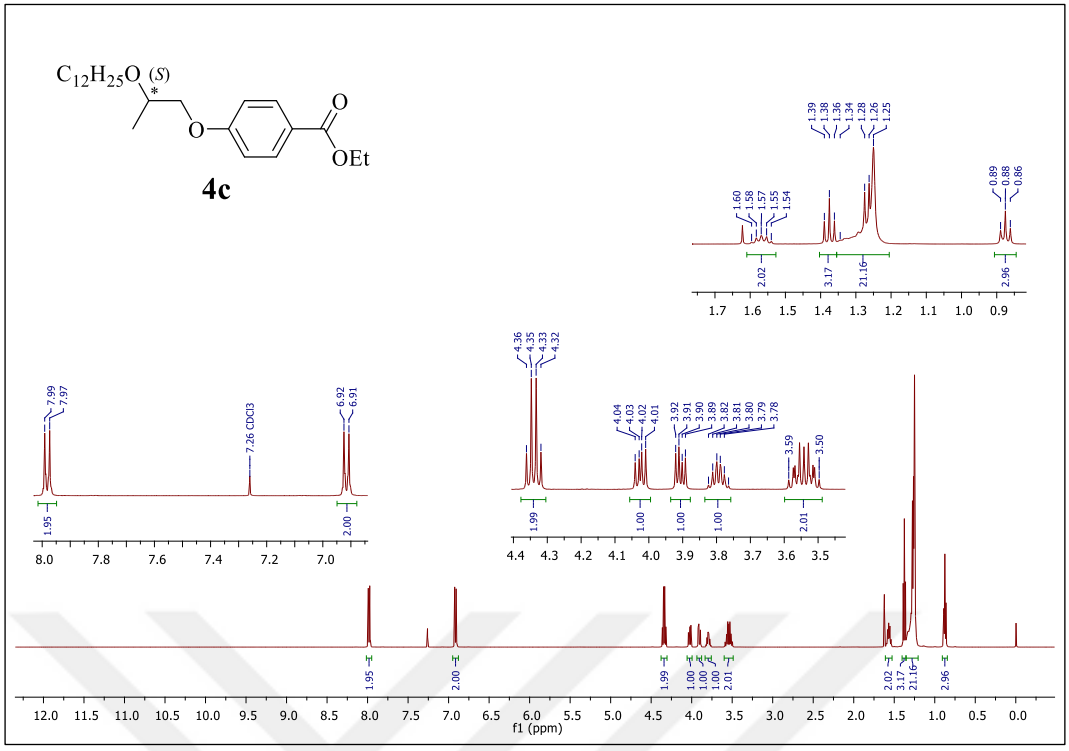
Şekil 5.22 Bileşik **4a**'nın FT-IR spektrumu



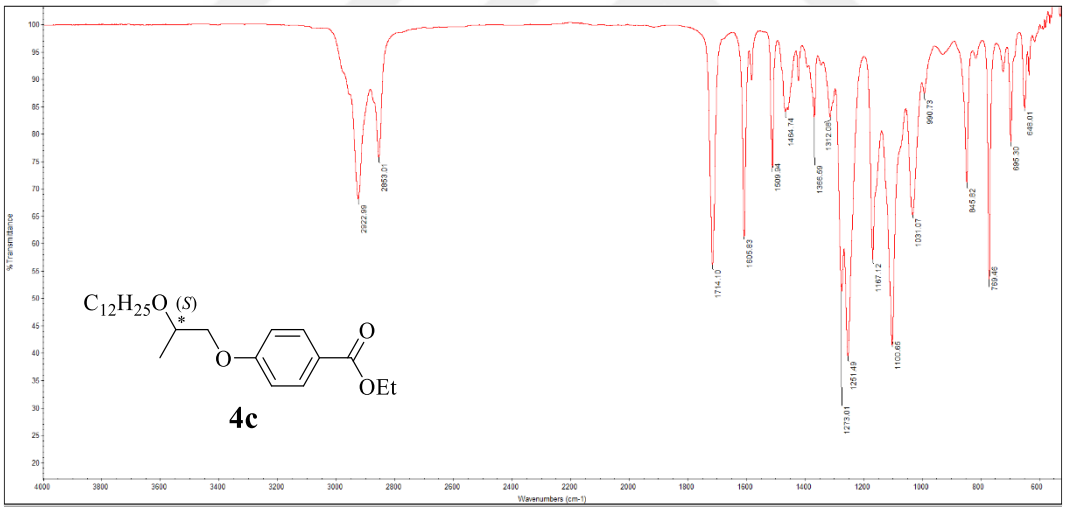
Şekil 5.23 Bileşik **4b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.24 Bileşik **4b**'nin FT-IR spektrumu

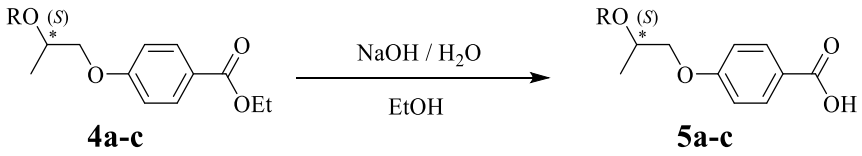


Şekil 5.25 Bileşik **4c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.26 Bileşik **4c**'nin FT-IR spektrumu

5.1.1.5 (*S*)-4-(2-(*n*-Alkiloksi)propoksi)benzoik Asit Bileşiklerinin (5a-c) Sentezi



4a-c **5a-c**

a: R= -C_8H_{17} **b**: R= -$C_{10}H_{21}$

c: R= -$C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

8 mmol Etil 4-(*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propoksibenzoat (**4a-c**)

20 mmol NaOH

10 mL H_2O

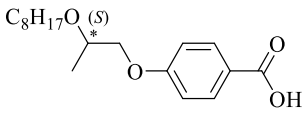
25 mL EtOH

Yöntem:

(*S*)-4-(2-(*n*-Alkiloksi)propoksi)benzoik asit bileşiklerinin (**5a-c**) eldesi için, etanol içerisindeki uygun Etil 4-(*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propoksibenzoat (**4a-c**) bileşiği üzerine sulu NaOH çözeltisi eklenir, geri soğutucu sisteminde bir gece kaynatılır. Reaksiyon karışımı TLC ($CHCl_3$) ile izlenir. Elde edilen reaksiyon karışımı suya dökülür, 1 N HCl yardımıyla pH 1-2 arasına çekilir. Çökelti krozeden süzülerek kurutulur, ham ürünler etanol yardımıyla kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşiklerin (**5a-c**) kimyasal yapıları ^{1}H-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

(*S*)-4-(2-(*n*-Oktiloksi)propoksi)benzoik asit (5a): ($C_{18}H_{28}O_4$; 308.42 g/mol) [89]



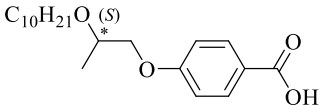
5a

Verim: 2.25 g (%91), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.05 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 6.95 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 4.05 (dd, *J*≈ 9.6, 5.9 Hz; 1H, OCH_{2a}), 3.93 (dd, *J*≈ 9.6, 4.7 Hz; 1H, OCH_{2b}), 3.85-3.77 (m; 1H, CH), 3.60-3.49 (m; 2H, CHC$\underline{H}_2$O) 1.61-1.54 (m; 2H,

$OCH_2C\underline{H}_2$), 1.39-1.19 (m; 10H, $5CH_2$,), 1.28 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$) 0.87(t, *J*≈ 7.0 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2916.97-2850.22 (CH), 2560.64 (OH), 1672.72 (C=O), 1253.33 (CO).

(*S*)-4-(2-(*n*-Desiloksi)propoksi)benzoik asit (5b): ($C_{20}H_{32}O_4$; 336.47 g/mol)

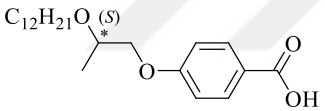


5b

Verim: 2.50 g (%93), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.05 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 6.95 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 4.05 (dd, *J*≈ 9.6, 5.9 Hz; 1H, OCH_{2a}), 3.93 (dd, *J*≈ 9.6, 4.8 Hz; 1H, OCH_{2b}), 3.85-3.77 (m; 1H, CH), 3.61-3.50 (m; 2H, $CHC\underline{H}_2O$) 1.61-1.54 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.40-1.18 (m; 14H, $7CH_2$,), 1.28 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$) 0.87(t, *J*≈ 7.0 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2915.10-2849.44 (CH), 2562.88 (OH), 1671.73 (C=O), 1254.34 (CO).

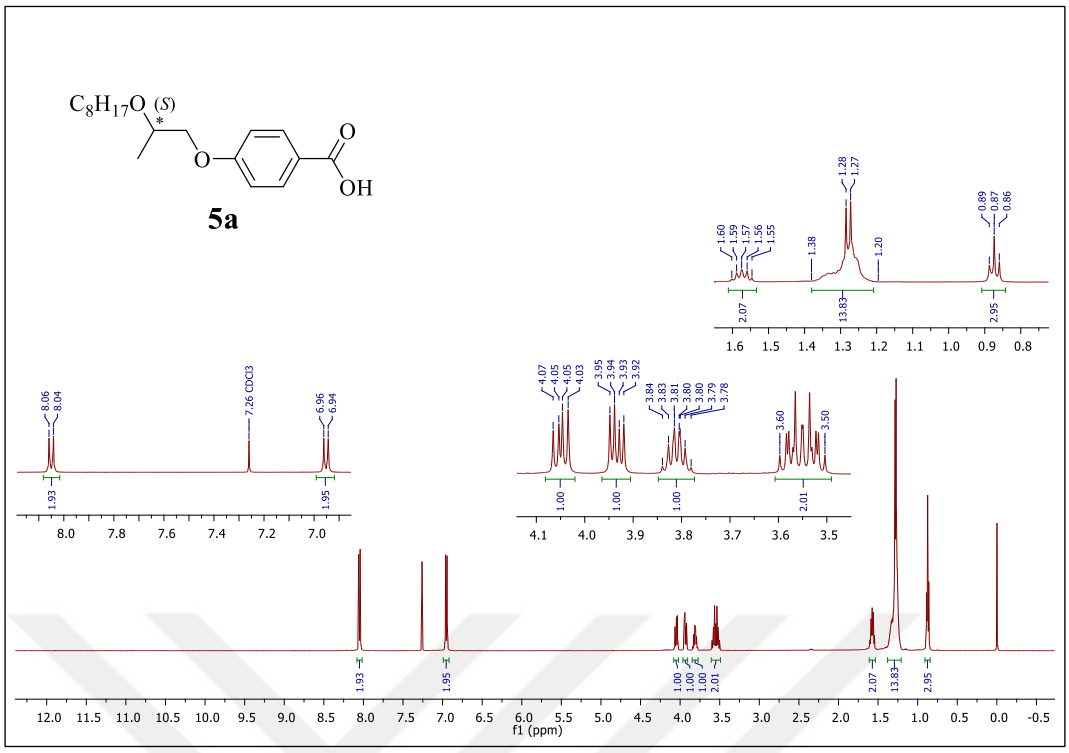
(*S*)-4-(2-(*n*-Dodesiloksi)propoksi)benzoik asit (5c): ($C_{22}H_{36}O_4$; 364.53 g/mol)



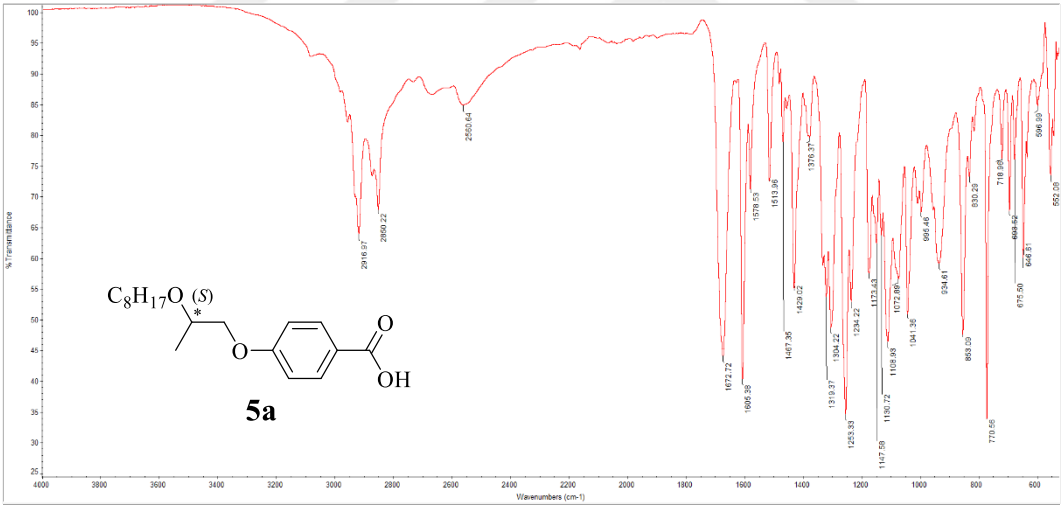
5c

Verim: 2.68 g (%92), beyaz katı.

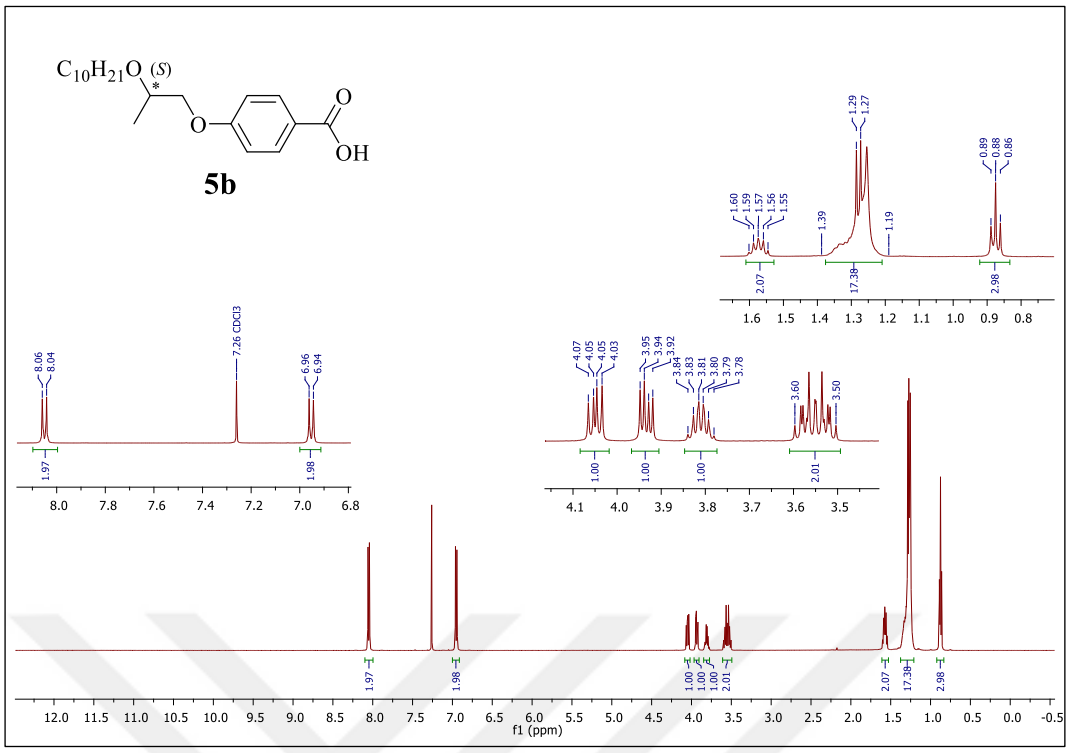
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.05 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 6.95 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 4.05 (dd, *J*≈ 9.6, 5.9 Hz; 1H, OCH_{2a}), 3.93 (dd, *J*≈ 9.6, 4.7 Hz; 1H, OCH_{2b}), 3.86-3.76 (m; 1H, CH), 3.62-3.49 (m; 2H, $CHC\underline{H}_2O$) 1.61-1.53 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.41-1.17 (m; 18H, $9CH_2$,), 1.28 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$) 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2914.69-2849.22 (CH), 2562.93 (OH), 1672.95 (C=O), 1254.79 (CO).



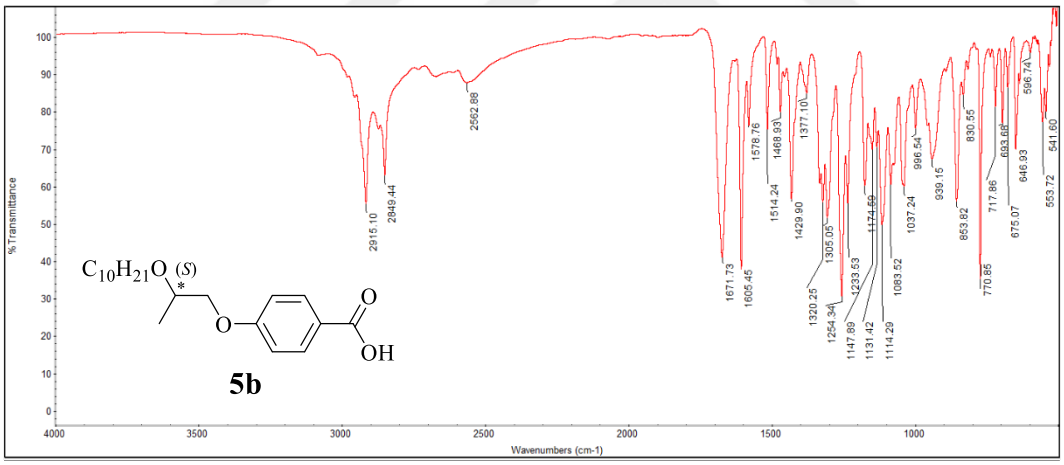
Şekil 5.27 Bileşik **5a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu



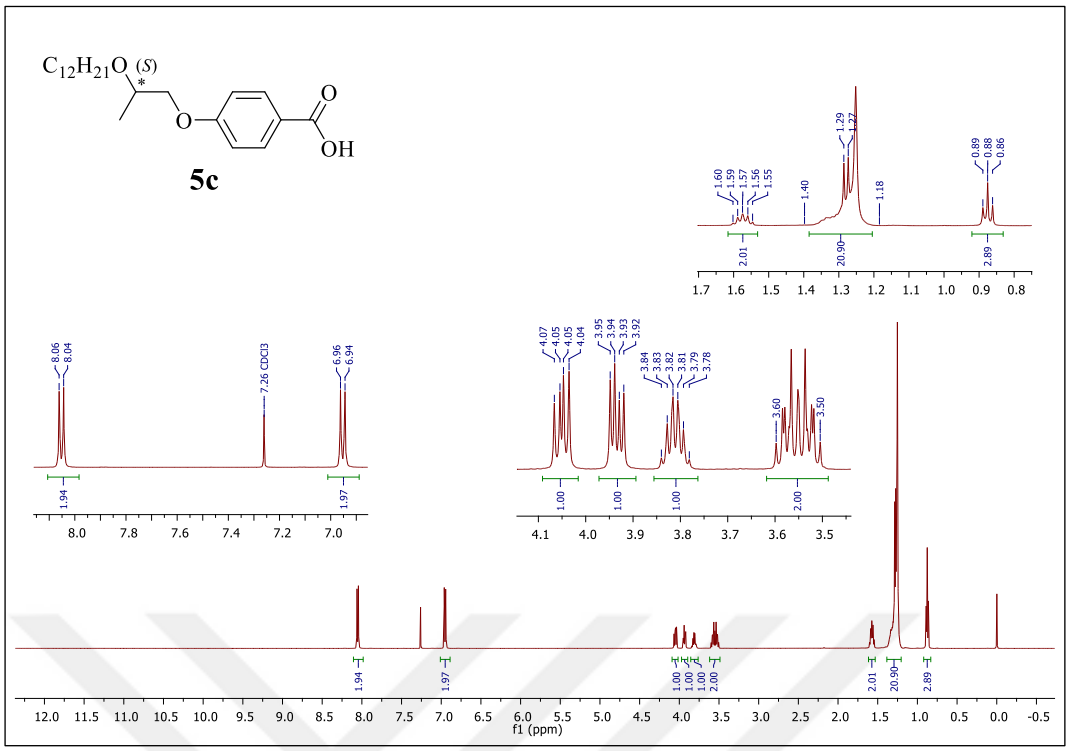
Şekil 5.28 Bileşik **5a**'nın FT-IR spektrumu



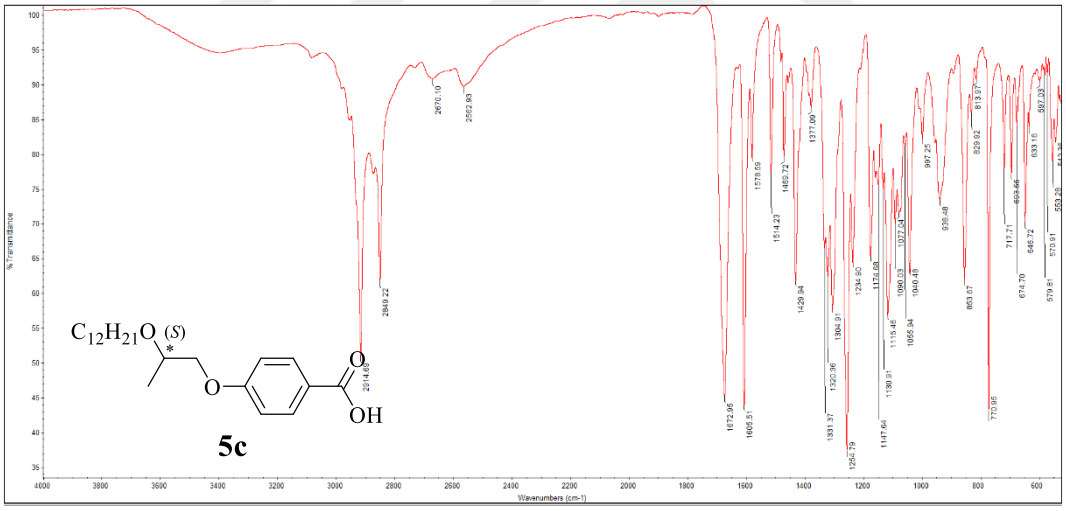
Şekil 5.29 Bileşik **5b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.30 Bileşik **5b**'nin FT-IR spektrumu

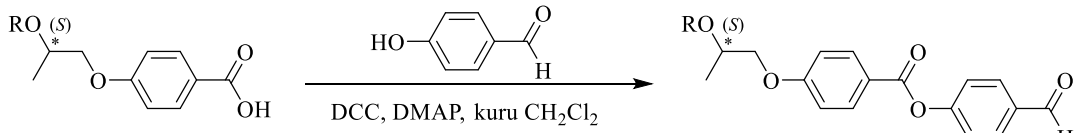


Şekil 5.31 Bileşik **5c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.32 Bileşik **5c**'nin FT-IR spektrumu

5.1.1.6 4-Formilfenil (*S*)-4-(2-(*n*-Alkiloksi)propoksi)benzoat Bileşiklerinin (6a-c) Sentezi



5a-c **6a-c**

a: R= $-C_8H_{17}$ **b**: R= $-C_{10}H_{21}$

c: R= $-C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

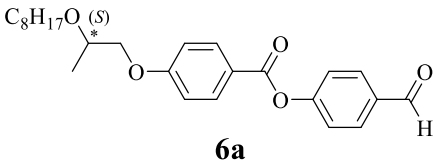
3 mmol	(*S*)-4-(2-(*n*-Alkiloksi)propoksi)benzoik Asit (**5a-c**)
3 mmol	4-Hidroksibenzaldehit
4.48 mmol	DCC
0.24 mmol	DMAP
25 mL	kuru CH_2Cl_2

Yöntem:

4-Formilfenil (*S*)-4-(2-(*n*-alkiloksi)propoksi)benzoat bileşiklerinin (**6a-c**) sentezi için uygun (*S*)-4-(2-(*n*-alkiloksi)propoksi)benzoik asit bileşiği (**5a-c**) kuru CH_2Cl_2 eklenerek çözülür, sırasıyla 4-hidroksibenzaldehit, DCC ve DMAP eklenerek Ar atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılır. Oluşan Reaksiyon sonucu TLC (H/EA; 3:1) ile izlenir. Reaksiyon karışımı CH_2Cl_2 ile silikajel üzerinden süzülür, çözücüsü döner buharlaştırıcı ile uçurulur. Elde edilen ham ürünler kolon kromatografisi yöntemi (silikajel 60; H/EA, 3:1) ile saflaştırılır.

Bileşiklerin (**6a-c**) yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

4-Formilfenil (*S*)-4-(2-(*n*-oktiloksi)propoksi)benzoat (6a): ($C_{25}H_{32}O_5$; 412.53 g/mol)

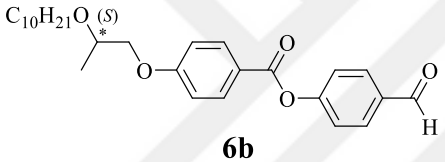


6a

Verim: 0.7 g (%57), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 10.01 (s; 1H, CHO), 8.14 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 7.96 (d, *J*≈ 8.6 Hz; 2Ar-H), 7.39 (d, *J*≈ 8.5 Hz; 2Ar-H), 7.00 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 4.07 (dd, *J*≈ 9.7, 6.0 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.96 (dd, *J*≈ 9.7, 4.7 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.86-3.78 (m; 1H, C$\underline{H}$), 3.61-3.49 (m; 2H, OCH_2), 1.61-1.54 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.43-1.18 (m; 10H, $5CH_2$), 1.29 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, CHC$\underline{H}_3$), 0.87 (t, *J*≈ 7.0 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 191.13 (C$\underline{H}$O), 164.31 (CO), 163.74, 156.00, 134.01, 121.23 (Ar-$\underline{C}$), 132.53, 131.35, 122.72, 114.69 (Ar-$\underline{C}$H), 73.66 (O$\underline{C}$H), 71.98, 69.81 (O$\underline{C}H_2$), 31.94, 30.17, 29.54, 29.39, 26.24, 22.77 (CH_2), 17.32, 14.22 (CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2926.71-2854.08 (CH), 1735.27-1700.90 2(C=O).

4-Formilfenil (*S*)-4-(2-(*n*-desiloksi)propoksi)benzoat (6b): ($C_{27}H_{36}O_5$; 440.58 g/mol)

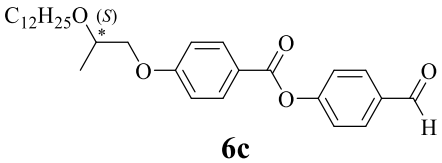


6b

Verim: 0.7 g (%53), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 10.02 (s; 1H, CHO), 8.14 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 7.97 (d, *J*≈ 8.6 Hz; 2Ar-H), 7.40 (d, *J*≈ 8.5 Hz; 2Ar-H), 7.01 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 4.07 (dd, *J*≈ 9.7, 6.0 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.96 (dd, *J*≈ 9.7, 4.7 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.86-3.79 (m; 1H, C$\underline{H}$), 3.61-3.50 (m; 2H, OCH_2), 1.62-1.55 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.37-1.22 (m; 14H, $7CH_2$), 1.29 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, CHC$\underline{H}_3$), 0.87 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 191.17 (C$\underline{H}$O), 164.35 (CO), 163.77, 156.04, 134.05, 121.27 (Ar-$\underline{C}$), 132.56, 131.40, 122.75, 114.72 (Ar-$\underline{C}$H), 73.69 (O$\underline{C}$H), 72.01, 69.86 (O$\underline{C}H_2$), 32.05, 30.21, 29.77, 29.72, 29.61, 29.47, 26.27, 22.83 (CH_2), 17.37, 14.27 (CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2917.21-2850.34 (CH), 1725.06-1698.69 2(C=O).

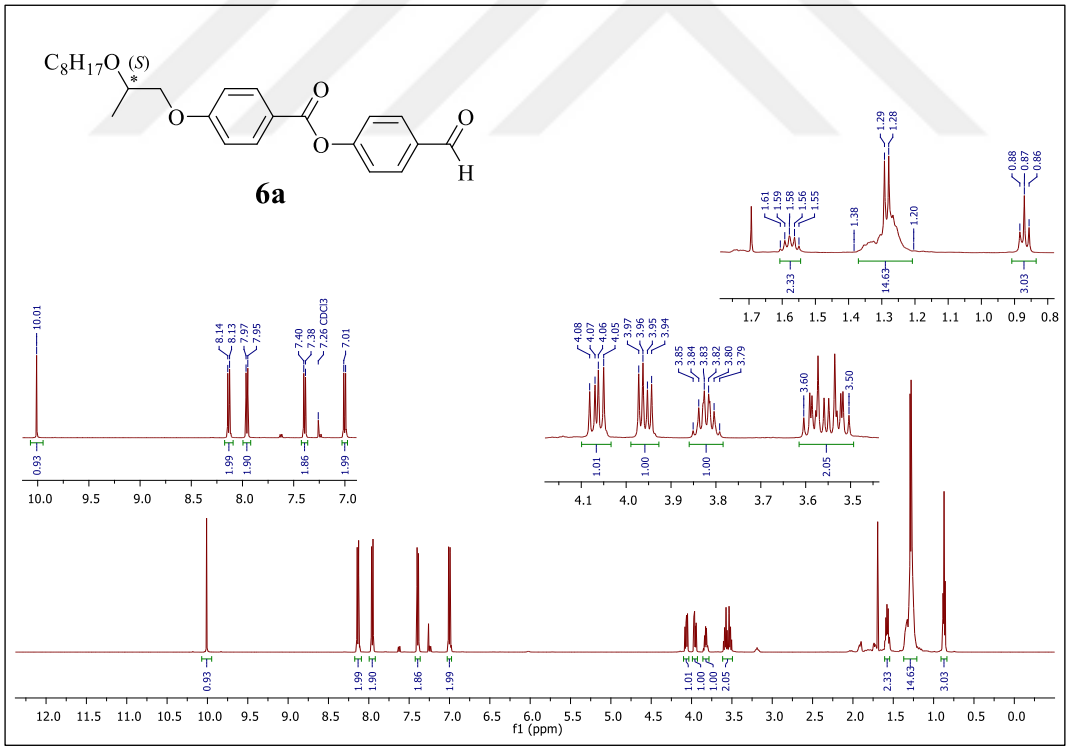
4-Formilfenil (*S*)-4-(2-(*n*-dodesiloksi)propoksi)benzoat (6c): ($C_{29}H_{40}O_5$; 468.63 g/mol)



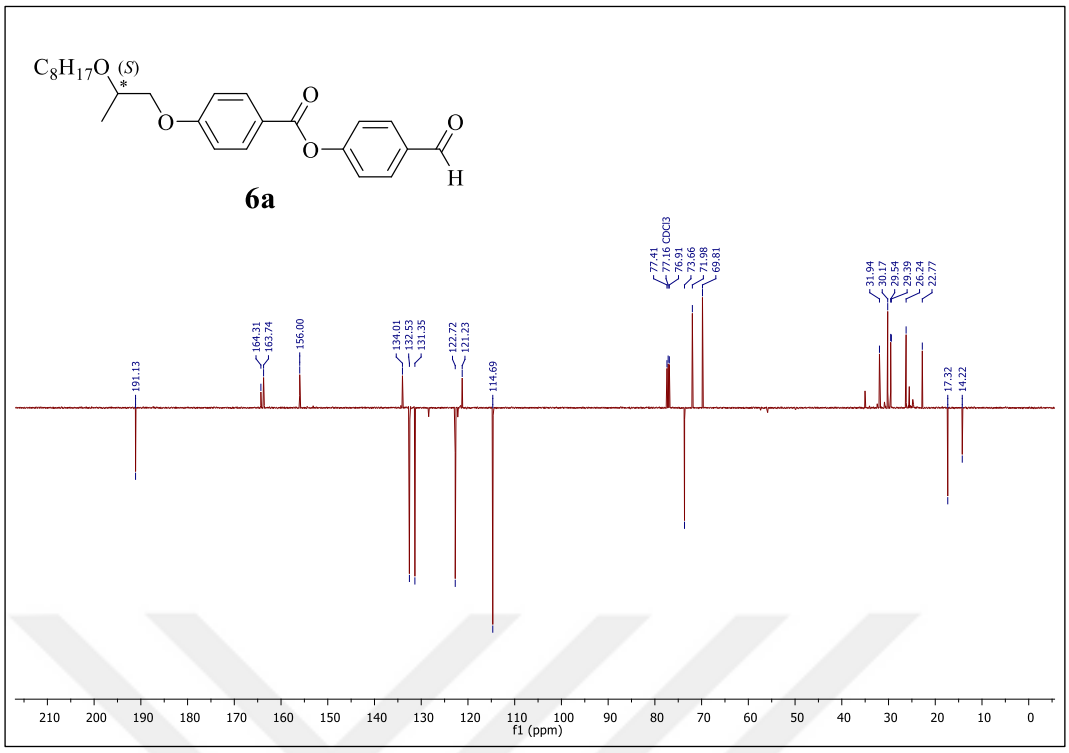
6c

Verim: 0.97 g (%69), beyaz katı.

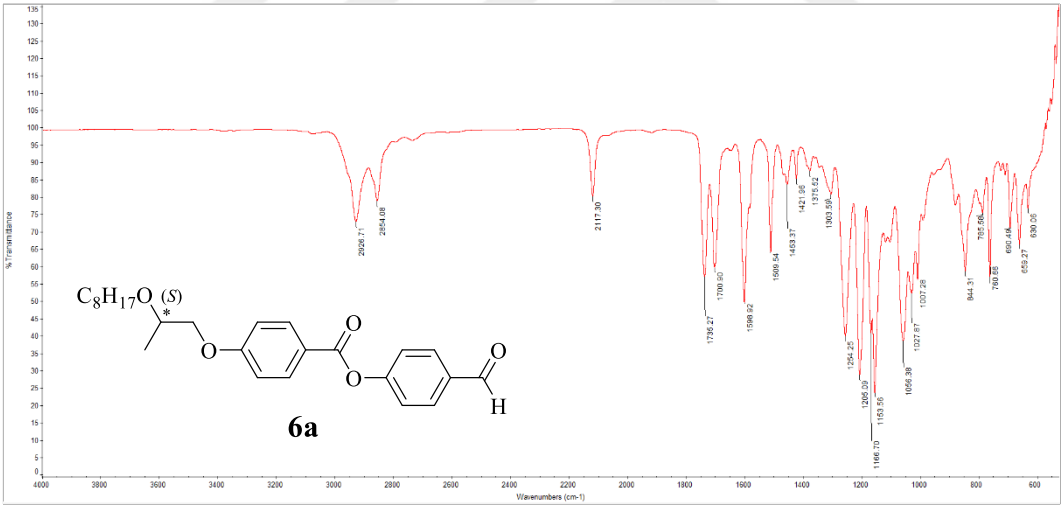
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 10.02 (s; 1H, CHO), 8.14 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 7.97 (d, *J*≈ 8.6 Hz; 2Ar-H), 7.40 (d, *J*≈ 8.5 Hz; 2Ar-H), 7.01 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 4.07 (dd, *J*≈ 9.7, 6.0 Hz; 1H, CHCH_{2a}O), 3.96 (dd, *J*≈ 9.7, 4.7 Hz; 1H, CHCH_{2b}O), 3.87-3.79 (m; 1H, CH), 3.63-3.50 (m; 2H, OCH_2), 1.63-1.55 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.42-1.18 (m; 18H, $9CH_2$), 1.29 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, CHCH_3), 0.87 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 191.17 (CHO), 164.34 (CO), 163.77, 156.04, 134.05, 121.27 (Ar-C), 132.56, 131.39, 122.75, 114.72 (Ar-CH), 73.69 (OCH), 72.01, 69.86 (OCH_2), 32.06, 30.21, 29.82, 29.79, 29.77, 29.61, 29.50, 26.27, 22.83 (CH_2), 17.37, 14.27 (CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2916.59-2849.75 (CH), 1725.37-1698.93 2(C=O).



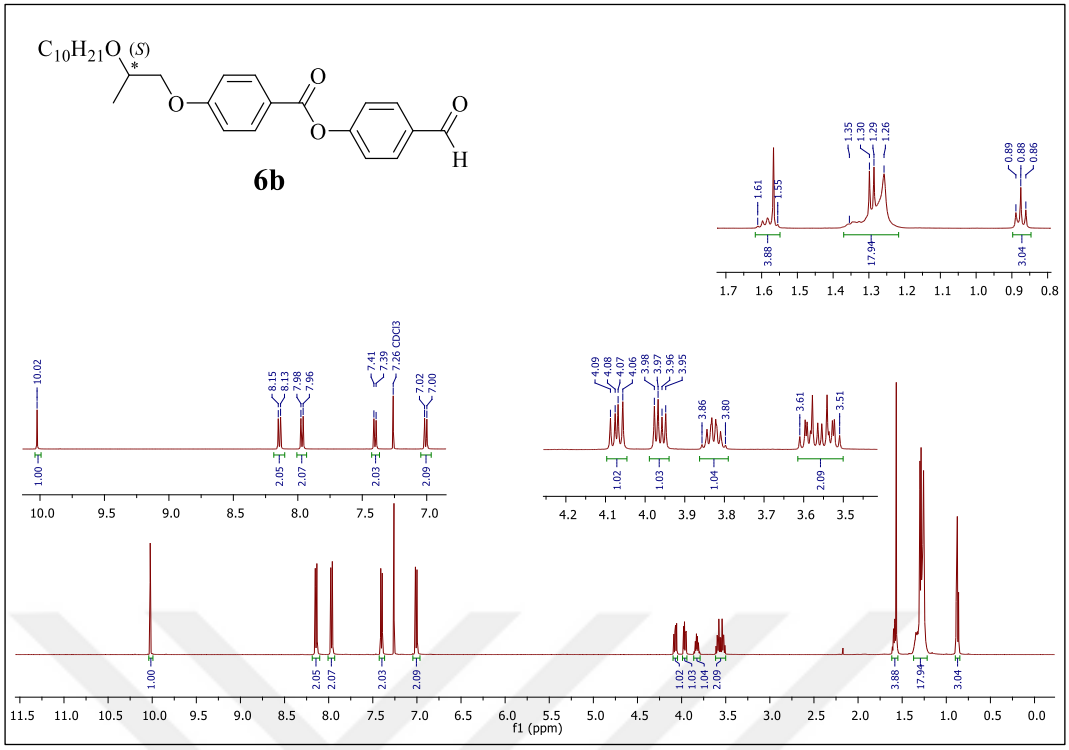
Şekil 5.33 Bileşik **6a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu



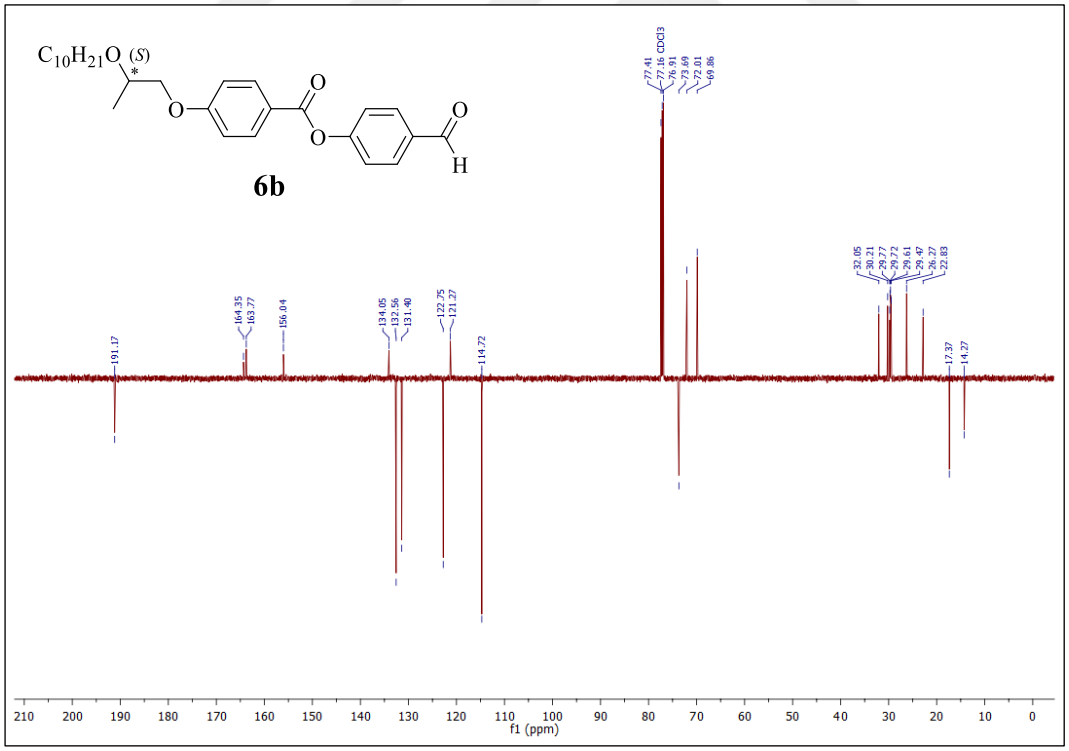
Şekil 5.34 Bileşik **6a**'nın ^{13}C-NMR (APT) spektrumu



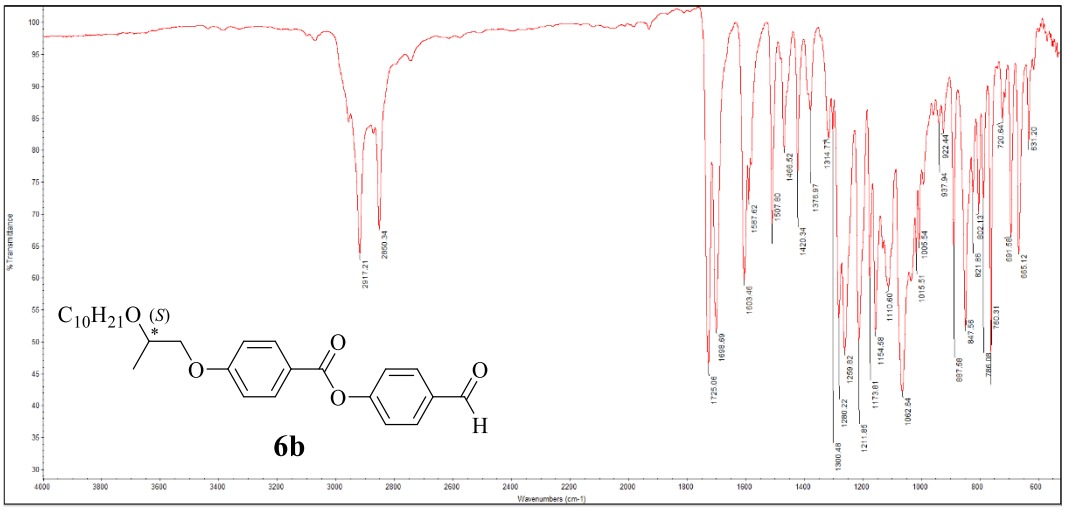
Şekil 5.35 Bileşik **6a**'nın FT-IR spektrumu



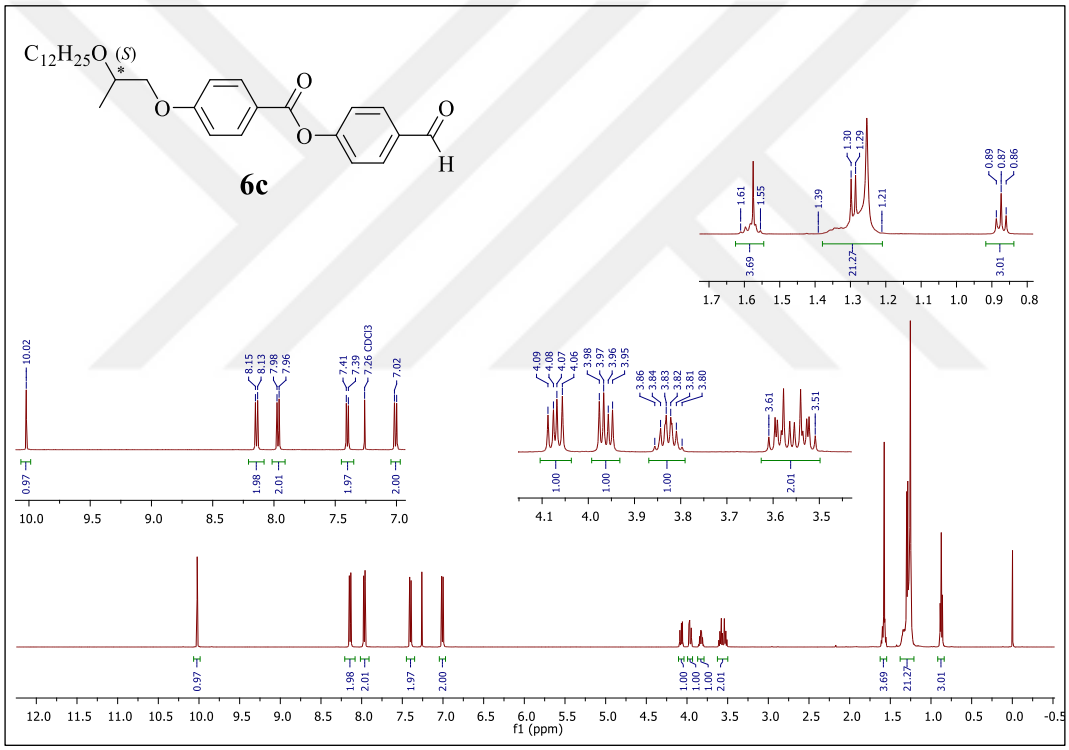
Şekil 5.36 Bileşik **6b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



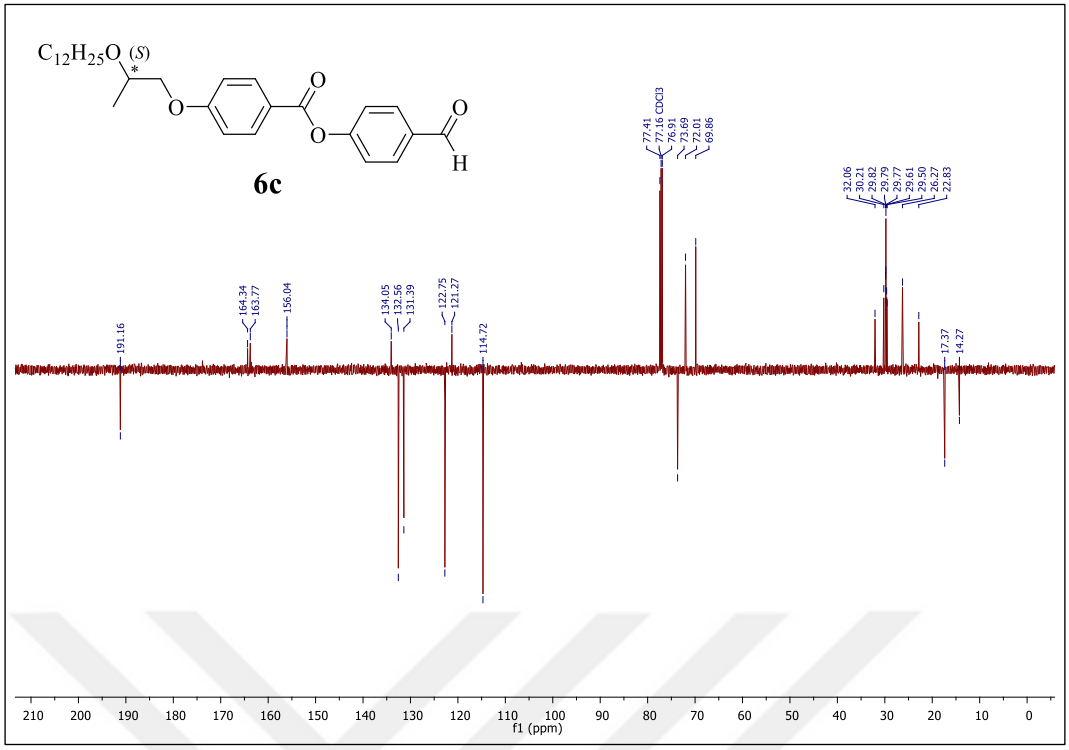
Şekil 5.37 Bileşik **6b**'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu



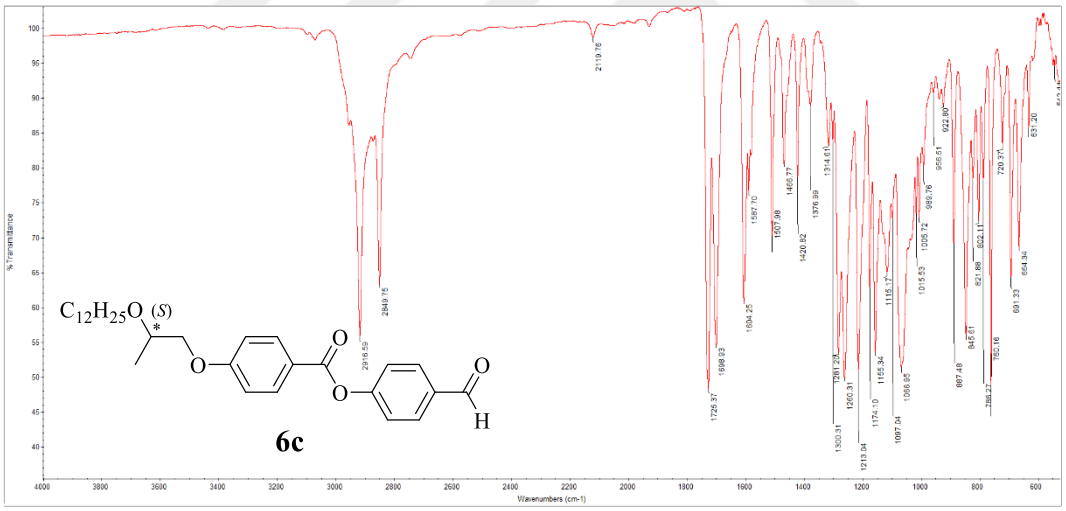
Şekil 5.38 Bileşik **6b**'nin FT-IR spektrumu



Şekil 5.39 Bileşik **6c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu

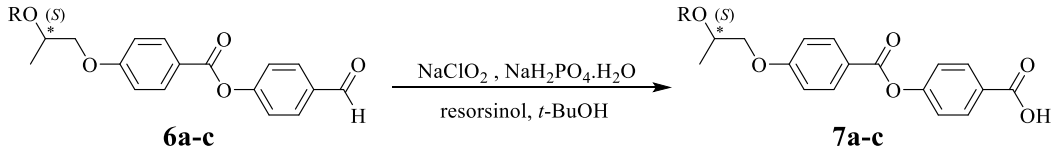


Şekil 5.40 Bileşik **6c**'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu



Şekil 5.41 Bileşik **6c**'nin FT-IR spektrumu

5.1.1.7 (*S*)-4-((4-(2-(*n*-Alkiloksi)propoksi)benzoil)oksi)benzoik Asit Bileşiklerinin (7a-c) Sentezi



6a-c **7a-c**

a: R= $-C_8H_{17}$ **b**: R= $-C_{10}H_{21}$

c: R= $-C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

3.2 mmol 4-Formilfenil (*S*)-4-(2-(*n*-alkiloksi)propoksi)benzoat (**6a-c**)

4.11 mmol Resorsinol

23.10 mmol $NaClO_2$

11.99 mmol $NaH_2PO_4.H_2O$

35 mL *t*-BuOH

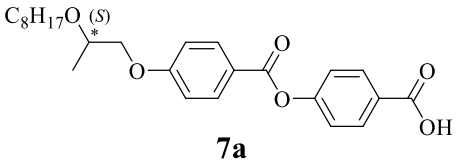
35 mL H_2O

Yöntem:

(*S*)-4-((4-(2-(*n*-Alkiloksi)propoksi)benzoil)oksi)benzoik asit bileşiklerinin (**7a-c**) sentezi için, uygun 4-formilfenil (*S*)-4-(2-(*n*-alkiloksi)propoksi)benzoat bileşiği (**6a-c**) *t*-BuOH içerisinde çözünür, resorsinol eklenir. $NaClO_2$ ile $NaH_2PO_4.H_2O$ sulu çözeltisi 15 dk. boyunca reaksiyon ortamına damlatma hunisi ile eklendikten sonra 50 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Oluşan reaksiyon TLC (H/EA, 5:1) ile takip edilir. Reaksiyon karışımındaki *t*-BuOH döner buharlaştırıcıda uçurulur, kalıntı suya dökülür, 1 N HCl ile pH 1-2 arasına çekilir. Oluşan beyaz kalıntılar süzülür, iyice kurutulur. Ham ürün etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşiklerin (**7a-c**) yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

(*S*)-4-((4-(2-(*n*-Oktiloksi)propoksi)benzoil)oksi)benzoik asit (7a): ($C_{25}H_{32}O_6$; 428.53 g/mol)

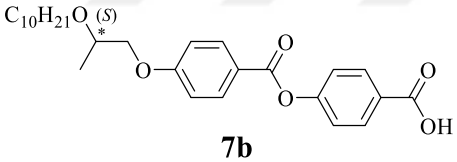


7a

Verim: 1.09 g (%80), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.19 (d, *J*≈ 8.7 Hz; 2Ar-H), 8.15 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 7.33 (d, *J*≈ 8.7 Hz; 2Ar-H), 7.01 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 4.08 (dd, *J*≈ 9.7, 6.0 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.97 (dd, *J*≈ 9.7, 4.7 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.89-3.79 (m; 1H, C$\underline{H}$), 3.63-3.51 (m; 2H, OCH_2), 1.62-1.55 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.41-1.24 (m; 10H, $5CH_2$), 1.29 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, CHC$\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 170.71 ($\underline{C}$OOH), 164.44 (CO), 163.69, 155.58, 126.87, 121.42 (Ar-$\underline{C}$), 132.54, 132.00, 122.13, 114.69 (Ar-$\underline{C}$H), 73.72 (O$\underline{C}$H), 71.98, 69.87 (O$\underline{C}H_2$), 31.97, 30.19, 29.57, 29.43, 26.26, 22.80 (CH_2), 17.37, 14.25 (CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2924.96-2850.35 (CH), 1727.70-1682.44 2(C=O).

(*S*)-4-((4-(2-(*n*-Desiloksi)propoksi)benzoil)oksi)benzoik asit (7b): ($C_{27}H_{36}O_6$; 456.58 g/mol)

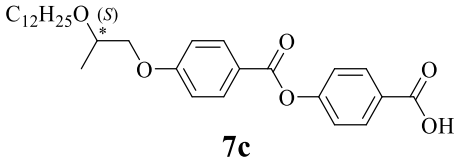


7b

Verim: 1.24 g (%85), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.19 (d, *J*≈ 8.7 Hz; 2Ar-H), 8.15 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 7.34 (d, *J*≈ 8.7 Hz; 2Ar-H), 7.01 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 4.08 (dd, *J*≈ 9.7, 6.0 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.96 (dd, *J*≈ 9.7, 4.7 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.87-3.80 (m; 1H, C$\underline{H}$), 3.63-3.51 (m; 2H, OCH_2), 1.63-1.55 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.38-1.21 (m; 14H, $7CH_2$), 1.30 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, CHC$\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 170.35 ($\underline{C}$OOH), 164.43 (CO), 163.70, 155.61, 126.73, 121.42 (Ar-$\underline{C}$), 132.55, 132.02, 122.15, 114.69 (Ar-$\underline{C}$H), 73.71 (O$\underline{C}$H), 71.99, 69.87 (O$\underline{C}H_2$), 32.05, 30.21, 29.78, 29.73, 29.62, 29.48, 26.27, 22.83 (CH_2), 17.38, 14.27 (CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2914.91-2848.84 (CH), 1735.45-1687.16 2(C=O).

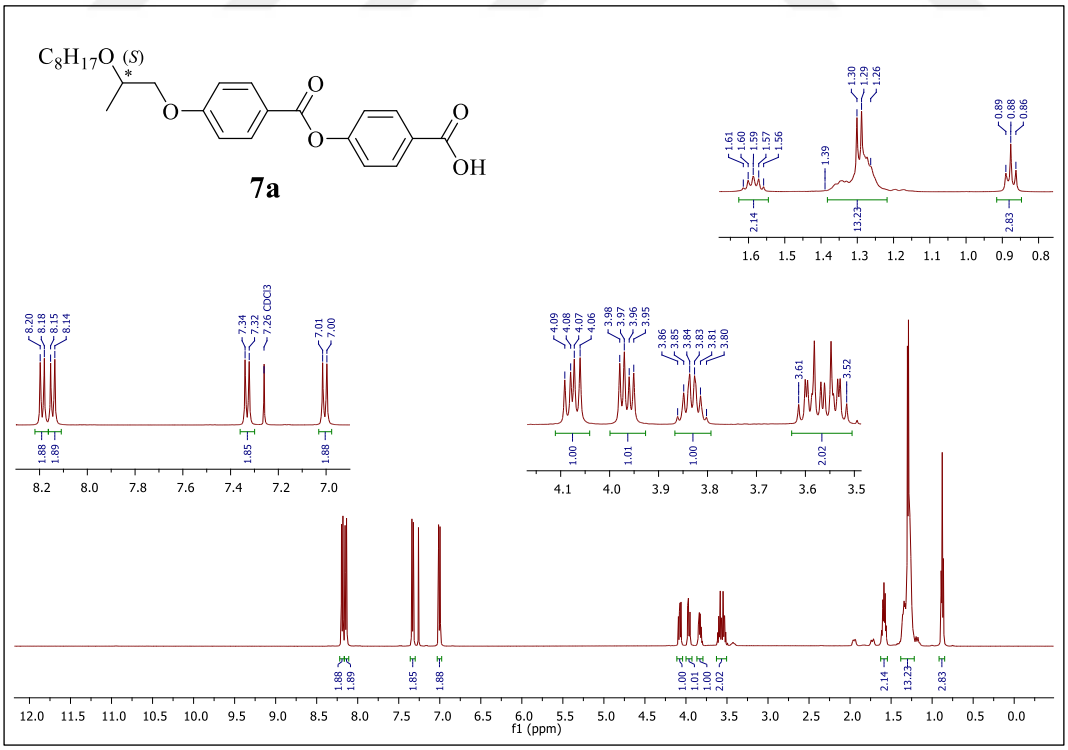
(*S*)-4-((4-(2-(*n*-Dodesiloksi)propoksi)benzoil)oksi)benzoik asit (7c): ($C_{29}H_{40}O_6$; 484.63 g/mol)



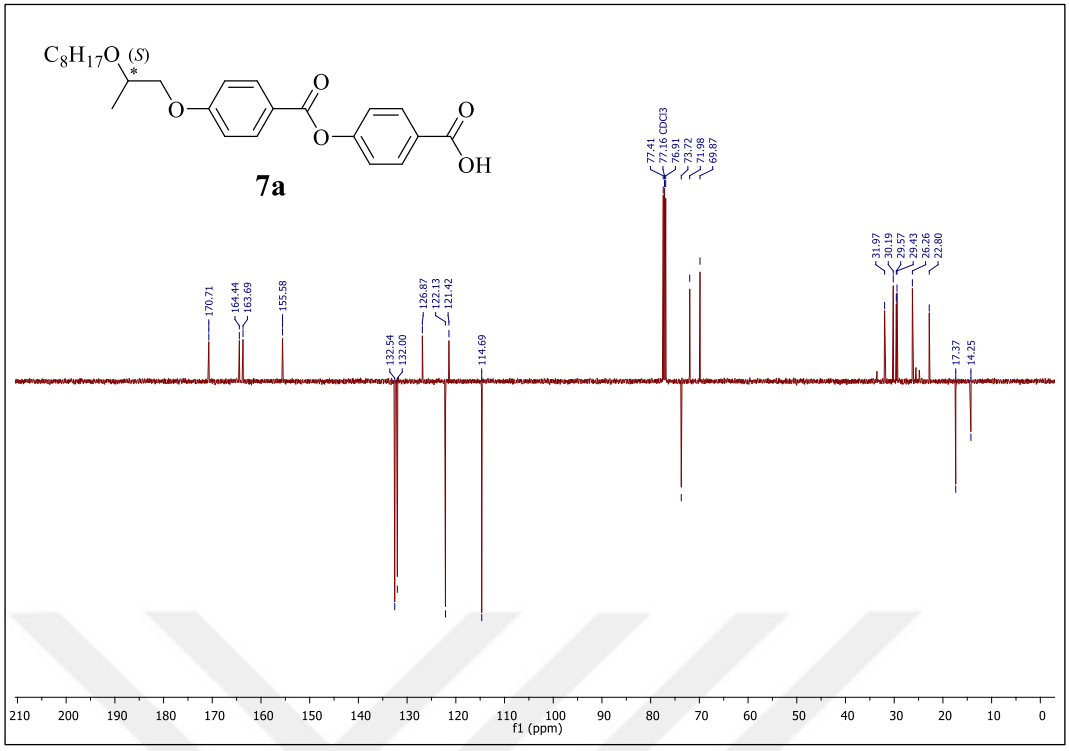
7c

Verim: 1.27 g (%82), beyaz katı.

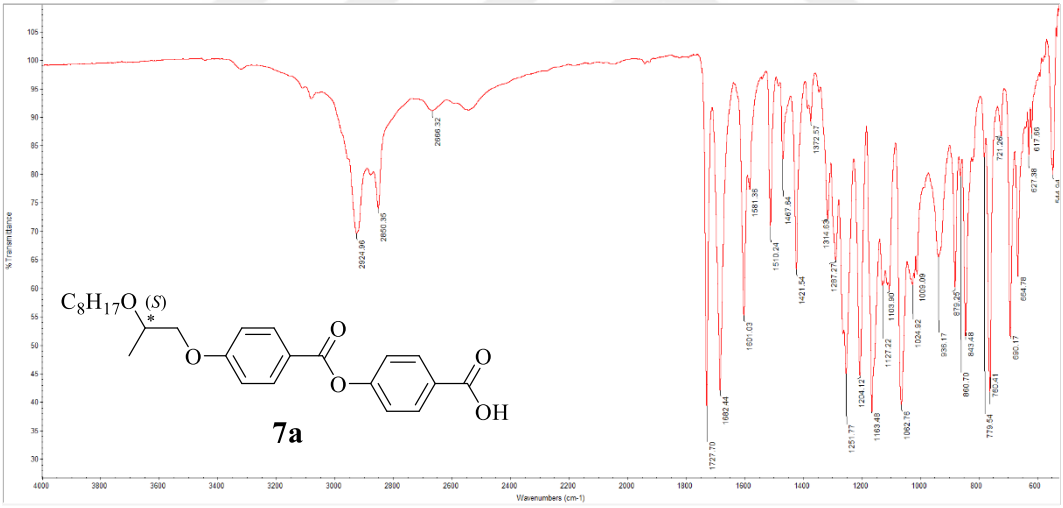
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.19 (d, *J*≈ 8.5 Hz; 2Ar-H), 8.15 (d, *J*≈ 8.7 Hz; 2Ar-H), 7.34 (d, *J*≈ 8.5 Hz; 2Ar-H), 7.01 (d, *J*≈ 8.7 Hz; 2Ar-H), 4.08 (dd, *J*≈ 9.5, 6.0 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.97 (dd, *J*≈ 9.6, 4.6 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.88-3.78 (m; 1H, C$\underline{H}$), 3.63-3.49 (m; 2H, OCH_2), 1.63-1.55 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.41-1.17 (m; 18H, $9CH_2$), 1.30 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, CHC$\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 6.8 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 170.84 (C$\underline{O}$OH), 164.43 (CO), 163.69, 155.62, 126.79, 121.41 (Ar-$\underline{C}$), 132.55, 132.02, 122.14, 114.69 (Ar-$\underline{C}$H), 73.72 (O$\underline{C}$H), 71.98, 69.87 (O$\underline{C}H_2$), 32.07, 30.20, 29.82, 29.79, 29.77, 29.62, 29.50, 26.26, 22.84 (CH_2), 17.37, 14.27 (CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2914.89-2848.91 (CH), 1736.73-1686.40 2(C=O).



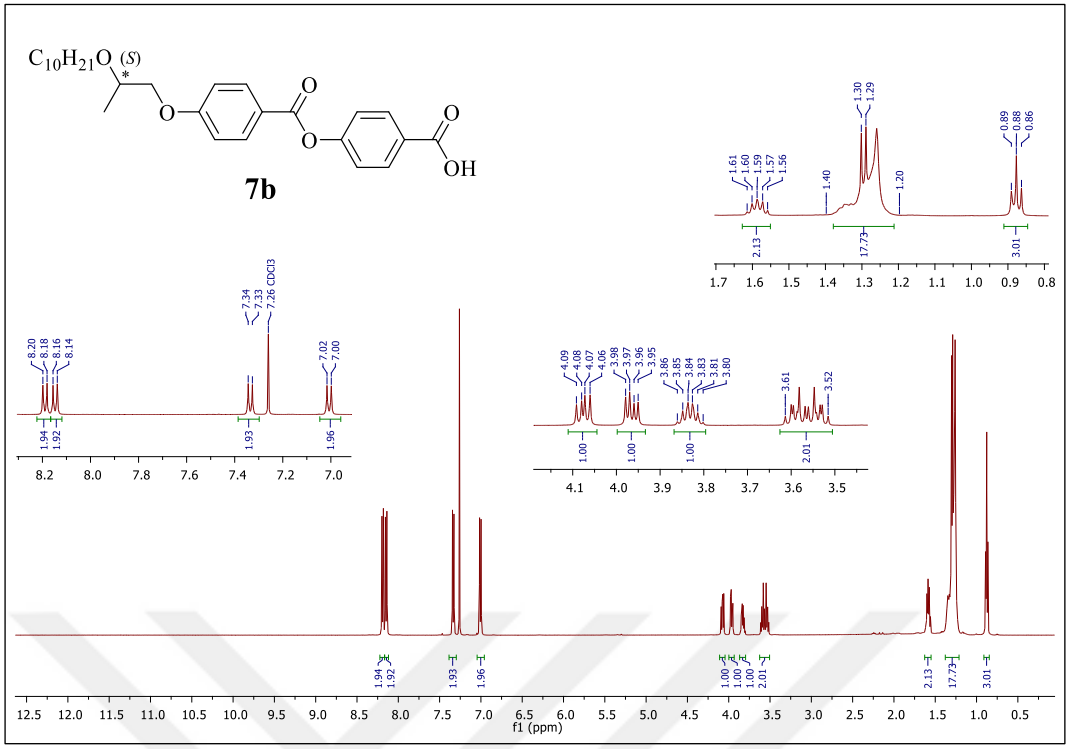
Şekil 5.42 Bileşik **7a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu



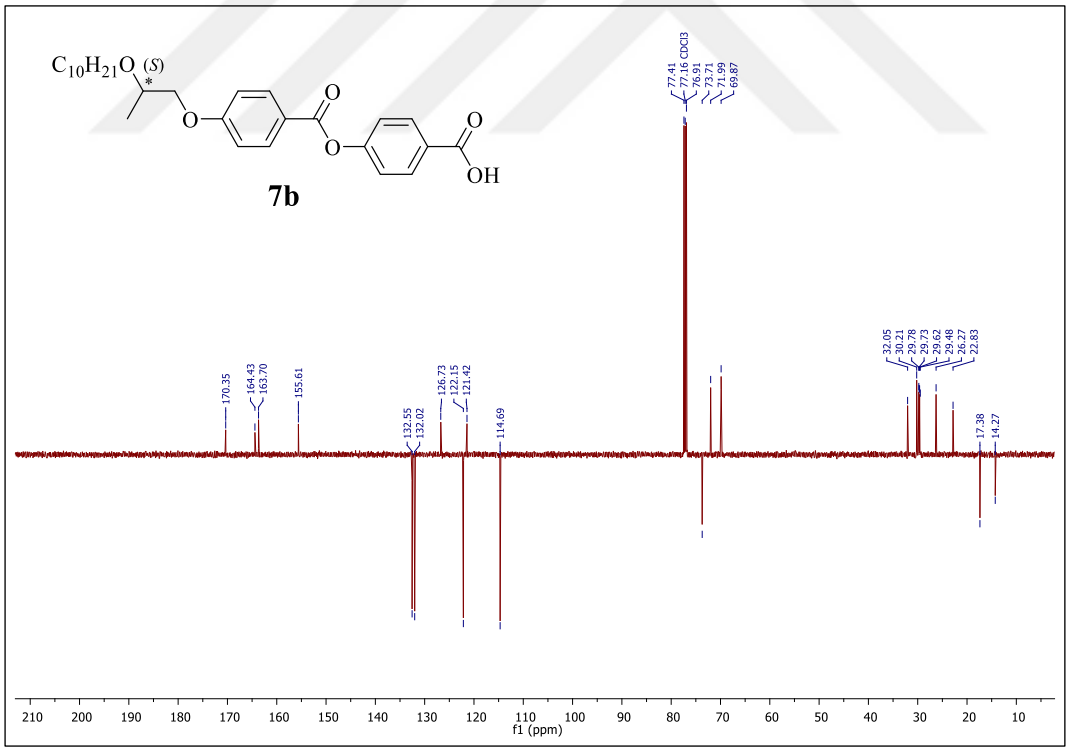
Şekil 5.43 Bileşik **7a**'nın ^{13}C-NMR (APT) spektrumu



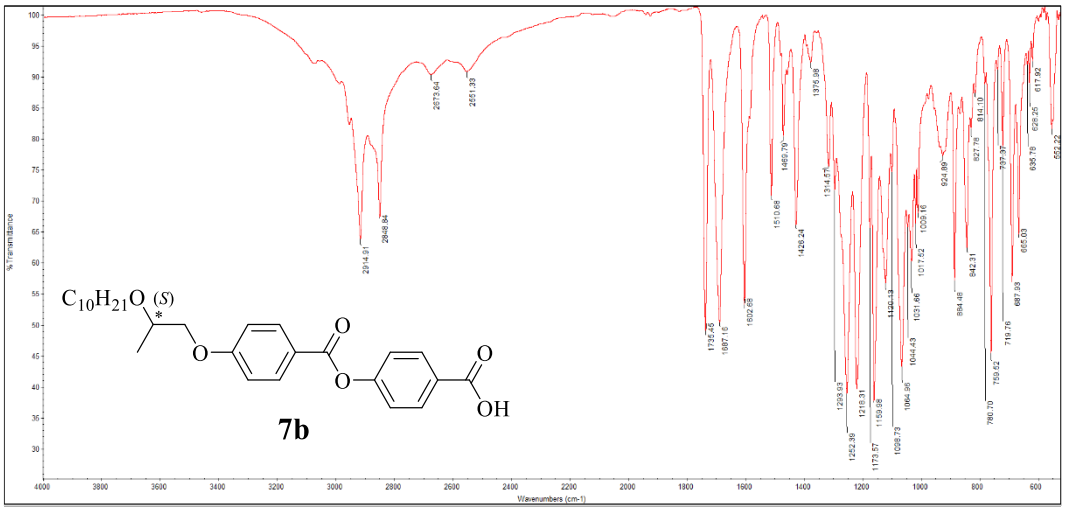
Şekil 5 44 Bileşik **7a**'nın FT-IR spektrumu



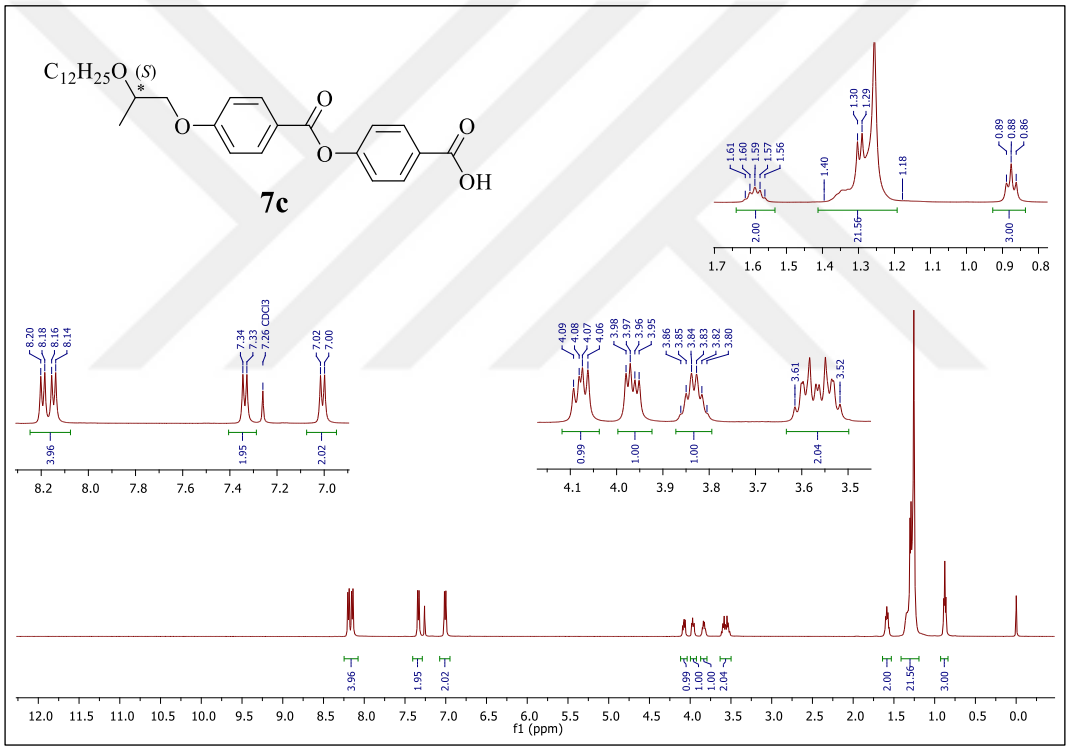
Şekil 5.45 Bileşik **7b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



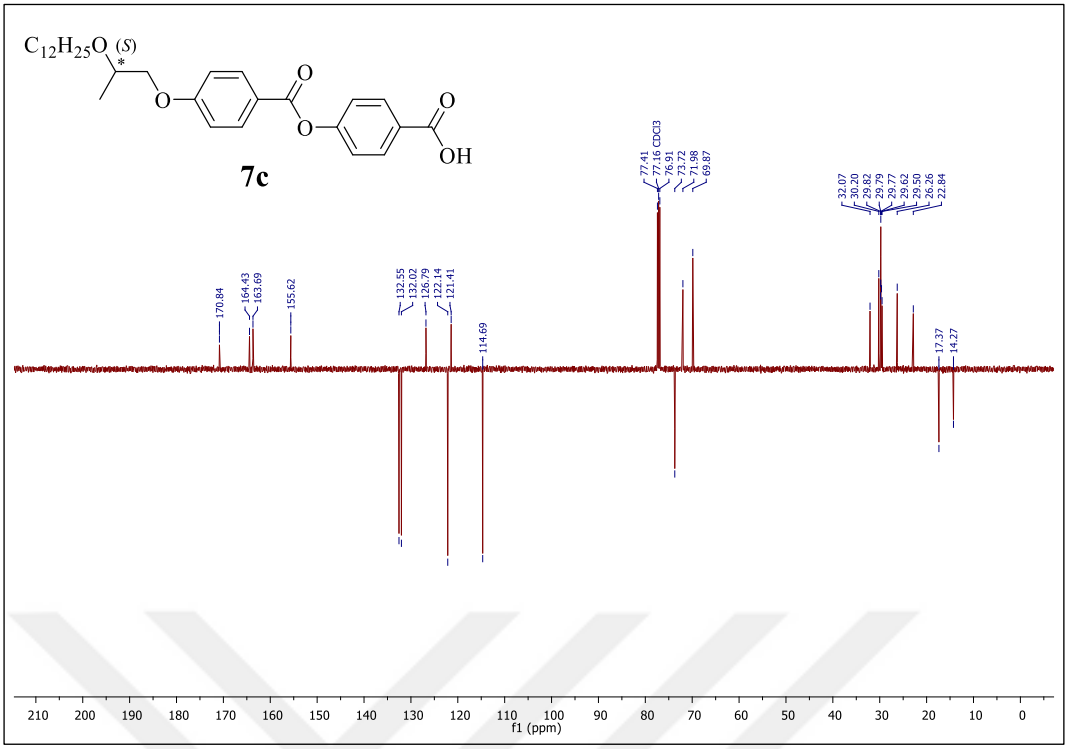
Şekil 5.46 Bileşik **7b**'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu



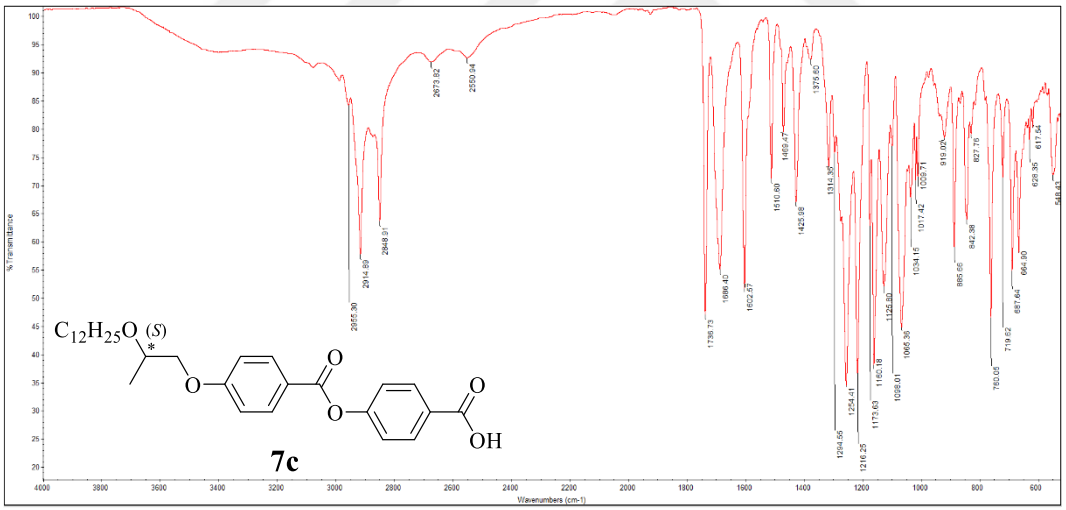
Şekil 5.47 Bileşik **7b**'nin FT-IR spektrumu



Şekil 5.48 Bileşik **7c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu

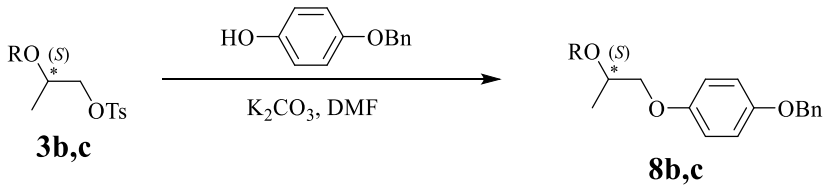


Şekil 5.49 Bileşik **7c**'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu



Şekil 5.50 Bileşik **7c**'nin FT-IR spektrumu

5.1.1.8 (*S*)-1-(Benziloksi)-4-(2-(*n*-desiloksi)propoksi)benzen Bileşiklerinin (8b,c)



3b,c **8b,c**

b: R= $-C_{10}H_{21}$

c: R= $-C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

12.5 mmol (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propil 4-metilbenzensülfonat (**3a-c**)

18.75 mmol 4-(Benziloksi)fenol

28.13 mmol K_2CO_3

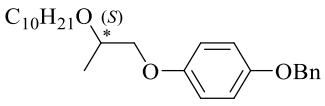
25 mL DMF

Yöntem:

(*S*)-1-(Benziloksi)-4-(2-(*n*-desiloksi)propoksi)benzen bileşiklerinin (**8b,c**) sentezi için, 250mL'lik reaksiyon balonuna 4-(benziloksi)fenol ve K_2CO_3 bir miktar DMF ile birlikte bir süre karıştırılır. Karışıma uygun (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propil 4-metilbenzensülfonat bileşiği (**3b,c**) eklenerek Ar atmosferinde 150 °C'de geri soğutucu sisteminde üç saat boyunca kaynatılır. Oluşan reaksiyon, TLC ($CHCl_3$) ile izlenir. Karışım, kloroform ile silikajel üzerinden süzülür, döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücüler iyice uçurulur. Elde edilen ham ürünler, kolon kromatografisi yöntemi (silikajel 60, $CHCl_3$) ile saflaştırılır.

Bileşiklerin (**8b,c**) yapıları ^{1}H-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

(*S*)-1-(Benziloksi)-4-(2-(*n*-desiloksi)propoksi)benzen (8b): ($C_{26}H_{38}O_3$; 398.59 g/mol)

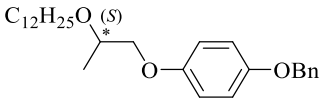


8b

Verim: 3.59 g (%72), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 7.45-7.35 (m; 4Ar-H), 7.34-7.29 (m; 1Ar-H), 6.90 (d, *J*≈ 9.2 Hz; 2Ar-H), 6.84 (d, *J*≈ 9.2 Hz; 2Ar-H), 5.01 (s; 2H, PhOC$\underline{H}_2$Ph), 3.94 (dd, *J*≈ 9.5, 5.6 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.81 (dd, *J*≈ 9.5, 5.0 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.79-3.72 (m; 1H, CH), 3.58-3.50 (m; 2H, OCH_2), 1.61-1.54 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.39-1.22 (m; 14H, $7CH_2$), 1.25 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, CHC$\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2919.62-2851.98 (CH), 1234.15 (CO).

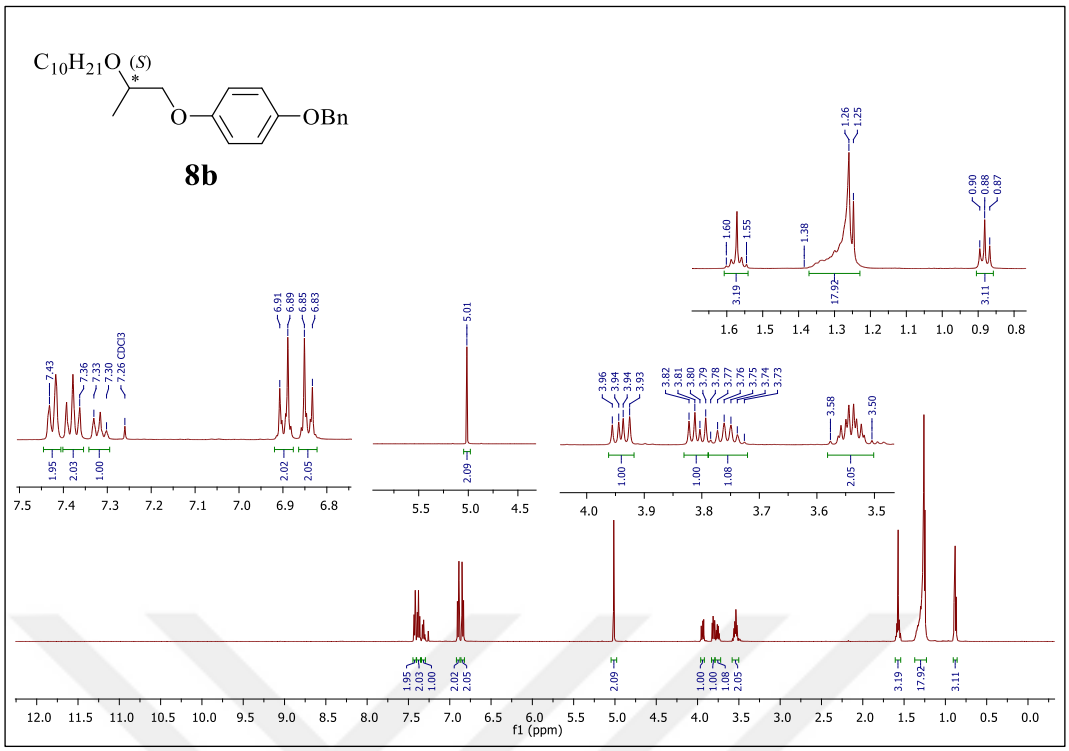
(*S*)-1-(Benziloksi)-4-(2-(*n*-dodesiloksi)propoksi)benzen (8c): ($C_{28}H_{42}O_3$; 426.64 g/mol)



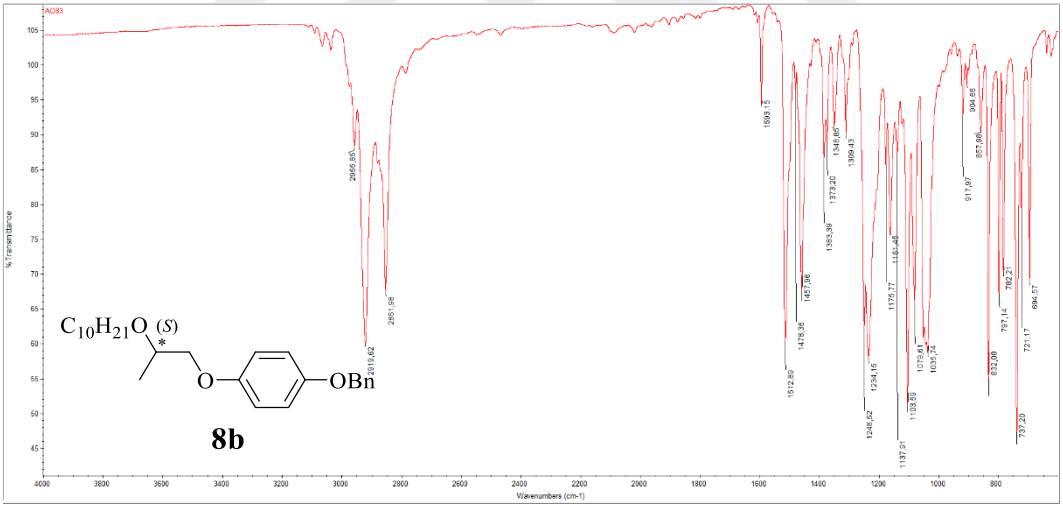
8c

Verim: 3.73 g (%70), beyaz katı.

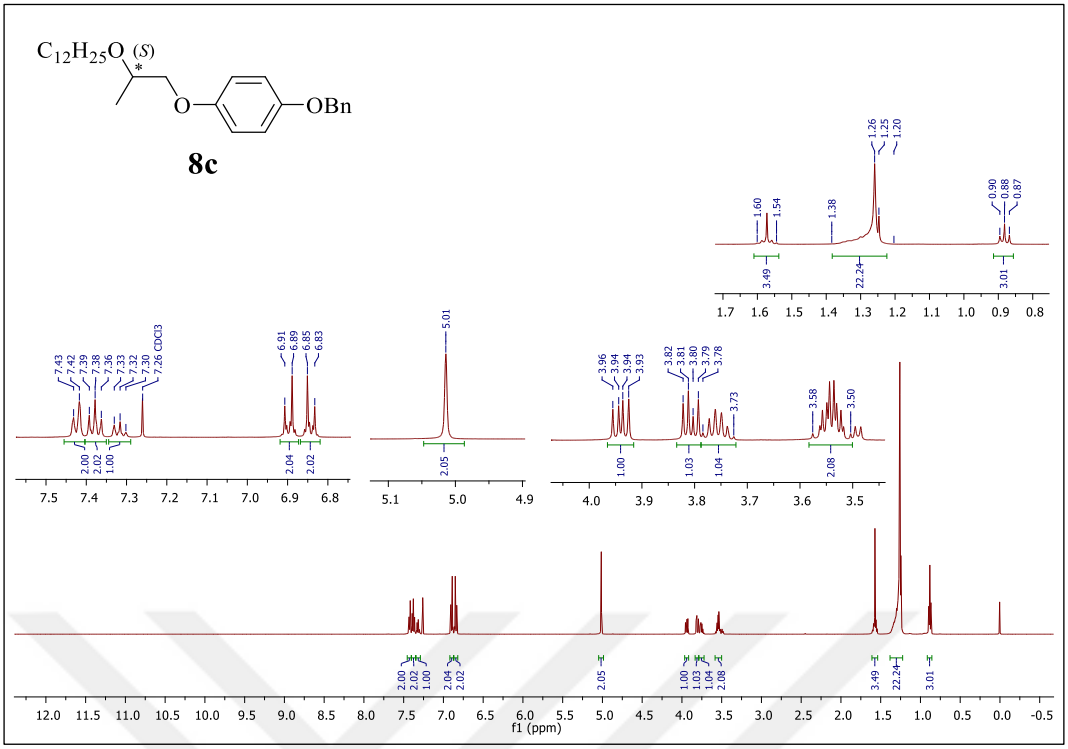
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 7.45-7.35 (m; 4Ar-H), 7.35-7.29 (m; 1Ar-H), 6.90 (d, *J*≈ 9.2 Hz; 2Ar-H), 6.84 (d, *J*≈ 9.2 Hz; 2Ar-H), 4.01 (s; 2H, PhOC$\underline{H}_2$Ph), 3.94 (dd, *J*≈ 9.5, 5.6 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.81 (dd, *J*≈ 9.5, 5.0 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.79-3.72 (m; 1H, CH), 3.58-3.50 (m; 2H, OCH_2), 1.62-1.54 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.41-1.19 (m; 18H, $9CH_2$), 1.25 (d, *J*≈ 6.2 Hz; 3H, CHC$\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 7.0 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2914.48-2846.84 (CH), 1227.20 (CO)



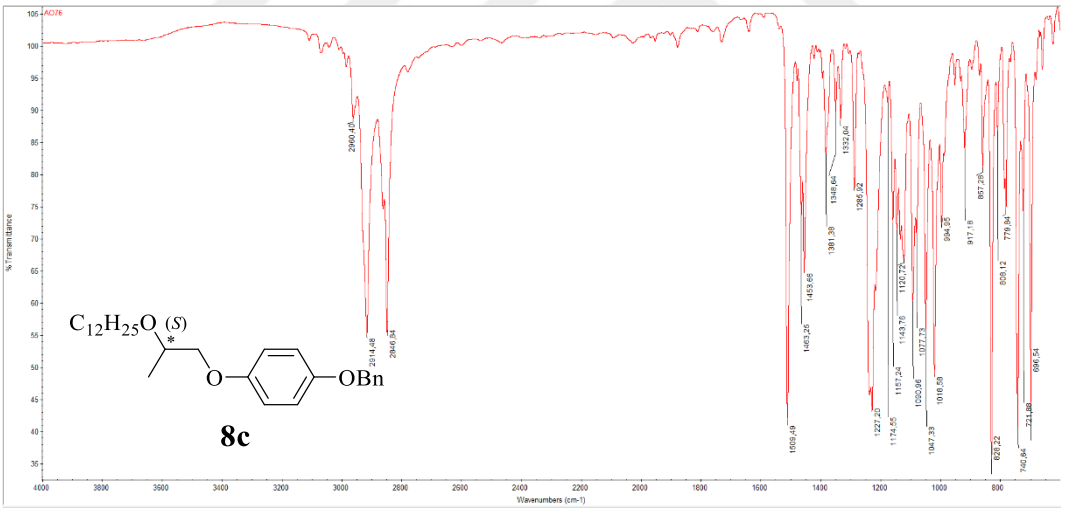
Şekil 5.51 Bileşik **8b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.52 Bileşik **8b**'nin FT-IR spektrumu

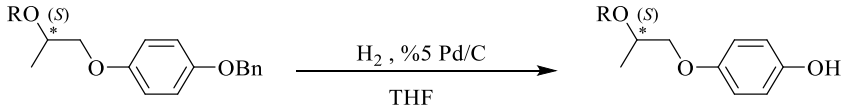


Şekil 5.53 Bileşik **8c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.54 Bileşik **8c**'nin FT-IR spektrumu

5.1.1.9 (*S*)-4-(2-(*n*-alkiloksi)propoksi)fenol Bileşiklerinin (9b,c) Sentezi



8b,c **9b,c**

b: R= $-C_{10}H_{21}$

c: R= $-C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

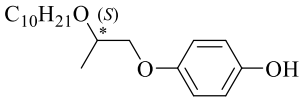
2 mmol	(*S*)-1-(Benziloksi)-4-(2-(*n*-desiloksi)propoksi)benzen (**8b,c)**
Katalitik miktar	%5 Pd/C
1 mL	Siklohekzen
25 mL	THF

Yöntem:

(*S*)-4-(2-(*n*-alkiloksi)propoksi)fenol bileşiklerinin (**9b, c**) sentezi için, uygun (*S*)-1-(Benziloksi)-4-(2-(*n*-desiloksi)propoksi)benzen bileşiği (**8a, b**) Ar gazı altında THF içerisinde çözünerek, karışıma 1 ml siklohekzen eklenir. Katalitik miktar %5 Pd/C katalizörünün eklenmesinden sonra, geri soğutucu altında H_2 atmosferi altında 55 °C'de 2 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyonun takibi TLC (H/EA, 2:1) yardımıyla yapılır. Karışım süzgeç kağıdından süzülür, çözücüsü döner buharlaştırıcı ile uçurulur. Elde edilen ham ürünler, kolon kromatografisi yöntemi (silikajel 60; H/EA, 3:1) ile saflaştırılır.

Bileşiklerin (**9b,c**) yapıları ^{1}H-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

(*S*)-4-(2-(*n*-desiloksi)propoksi)fenol (9b): ($C_{19}H_{32}O_3$;.308.46 g/mol) [93]



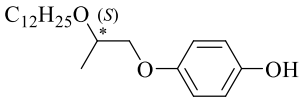
9b

Verim: 0.52 g (%85), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 6.79 (d, *J*≈ 9.1 Hz; 2Ar-H), 6.74 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 2Ar-H), 4.69 (s; 1H, OH), 3.92 (dd, *J*≈ 9.4, 5.6 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.82-3.72 (m; 2H, CHC$\underline{H}_{2b}$O, C$\underline{H}$),3.59-3.50 (m; 2H, OCH_2), 1.62-1.53 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$),

1.39-1.22 (m; 14H, 7CH_2), 1.25 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, CHC$\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 3318.94 (OH), 2917.92-2851.38 (CH), 1247.97-1221.17 (CO).

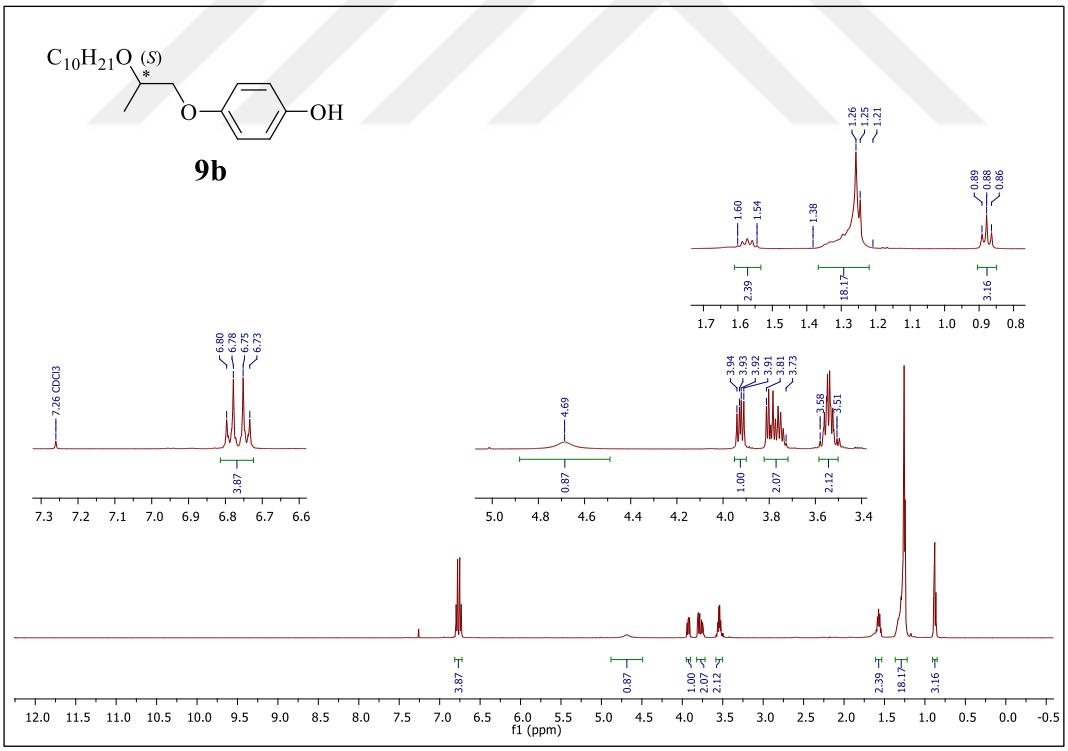
(*S*)-4-(2-(*n*-Dodesiloksi)propoksi)fenol (9c): ($C_{21}H_{36}O_3$; 336.52 g/mol) [93]



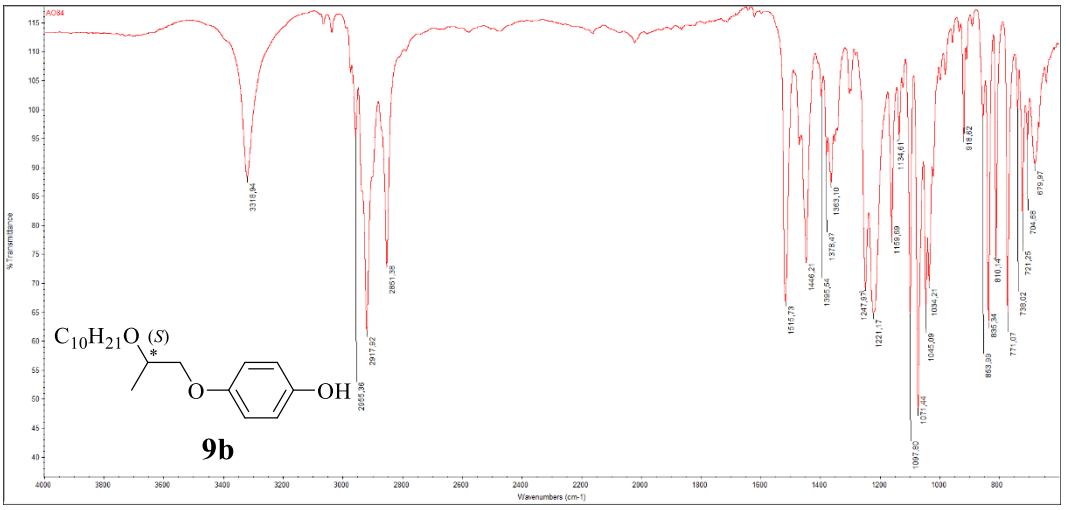
9c

Verim: 0.56 g (%83), beyaz katı.

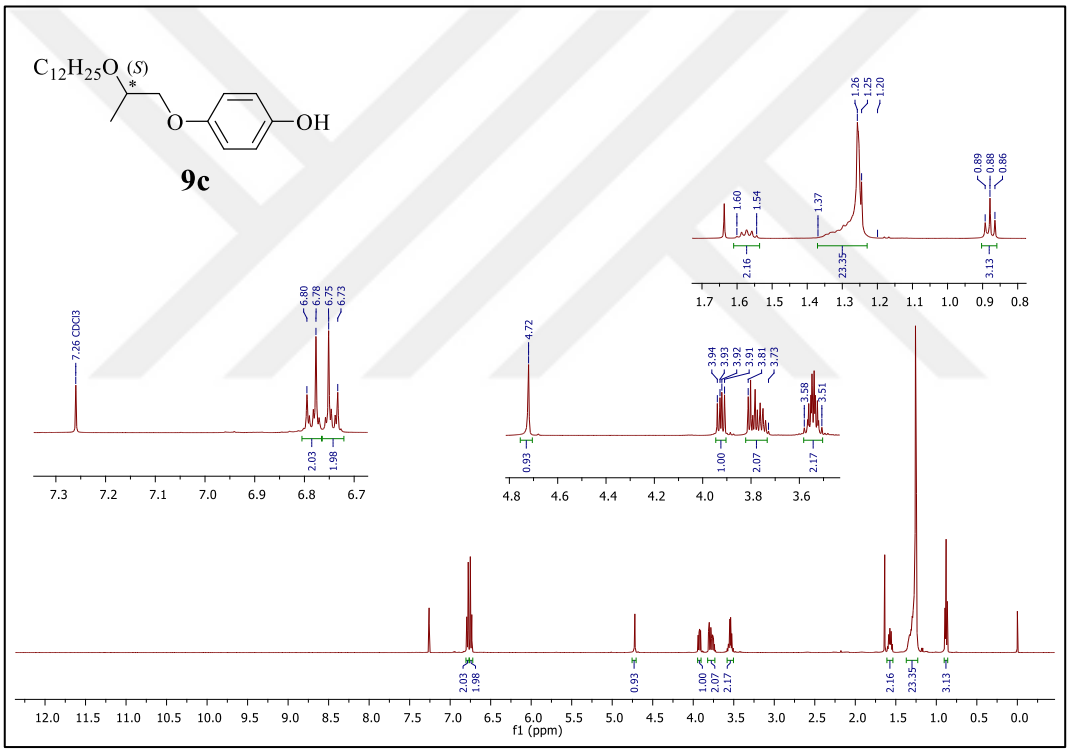
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 6.79 (d, *J*≈ 9.1 Hz; 2Ar-H), 6.74 (d, *J*≈ 9.1 Hz; 2Ar-H), 4.72 (s; 1H, OH), 3.92 (dd, *J*≈ 9.4, 5.6 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.82-3.72 (m; 2H, CHC$\underline{H}_{2b}$O, C$\underline{H}$), 3.59-3.50 (m; 2H, OCH_2), 1.61-1.54 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.38-1.19 (m; 18H, 9CH_2), 1.25 (d, *J*≈ 6.1 Hz; 3H, CHC$\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 7.0 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 3319.17 (OH), 2918.11-2850.04 (CH), 1248.37-1222.17 (CO).



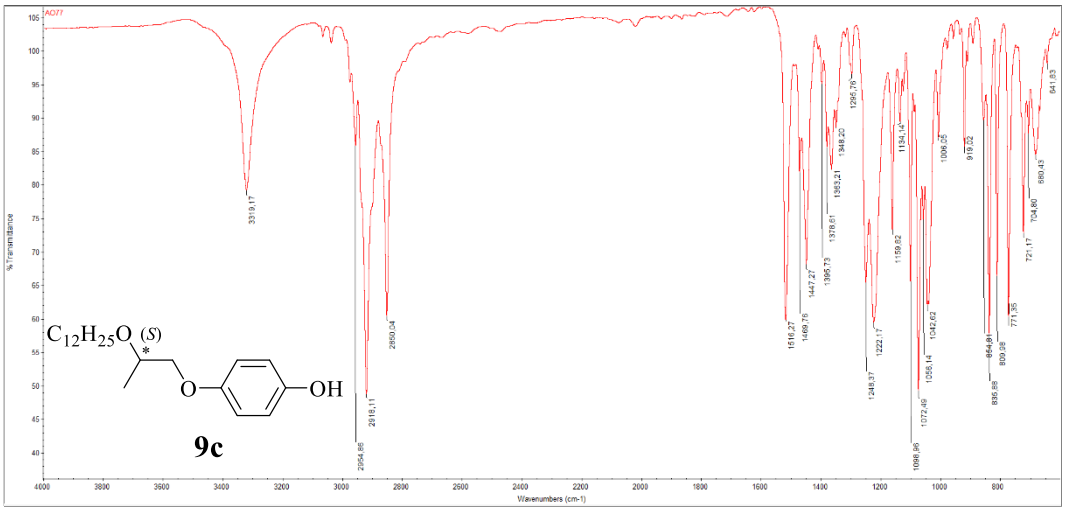
Şekil 5.55 Bileşik **9b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.56 Bileşik **9b**'nin FT-IR spektrumu

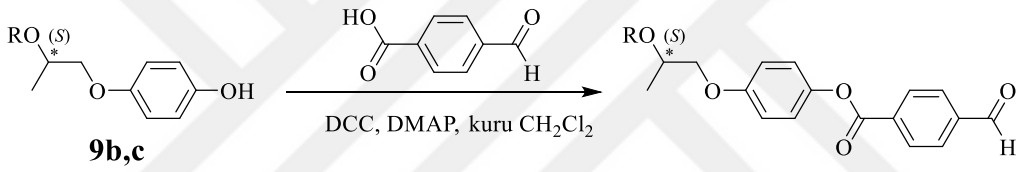


Şekil 5.57 Bileşik **9c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.58 Bileşik **9c**'nin FT-IR spektrumu

5.1.1.10 (*S*)-4-(2-(*n*-Alkiloksi)propoksi)fenil 4-formilbenzoat Bileşiklerinin (10b,c) Sentezi



b: R= -$C_{10}H_{21}$

c: R= -$C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

3 mmol	(*S*)-4-(2-(*n*-alkiloksi)propoksi)fenol (**9b,c**)
3.3 mmol	4-Formilbenzoik asit
4.99 mmol	DCC
0.26 mmol	DMAP
25 mL	kuru CH_2Cl_2

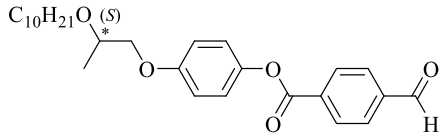
Yöntem:

(*S*)-4-(2-(*n*-Alkiloksi)propoksi)fenil 4-formilbenzoat bileşiklerinin (**10b,c**) sentezi için uygun (*S*)-4-(2-(*n*-alkiloksi)propoksi)fenol bileşiği (**9b,c**) kuru CH_2Cl_2 ile çözülerek, sırayla 4-formilbenzoik asit, DCC ve DMAP eklenerek Ar atmosferi altında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (H/EA; 3:1) ile izlenir. Elde edilen karışım CH_2Cl_2 ile silikajel üzerinden süzülerek çözücüsü döner

buharlaştırıcı ile uçurulur. Elde edilen ham ürünler, kolon kromatografisi yöntemi (silikajel 60; H/EA, 3:1) ile saflaştırılır.

Bileşiklerin (**10b,c**) yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

(*S*)-4-(2-(*n*-Desiloksi)propoksi)fenil 4-formilbenzoat (10b): ($C_{27}H_{36}O_5$;.440.58 g/mol)

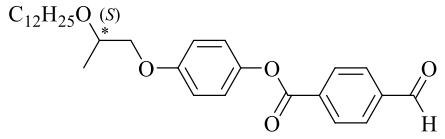


10b

Verim: 1.12 g (%85), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 10.14 (s; 1H, CHO), 8.35 (d, *J*≈ 8.2 Hz; 2Ar-H), 8.02 (d, *J*≈ 8.2 Hz; 2Ar-H), 7.13 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 2Ar-H), 6.96 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 2Ar-H), 4.00 (dd, *J*≈ 9.5, 5.7 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.88 (dd, *J*≈ 9.5, 4.9 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.83-3.76 (m; 1H, C$\underline{H}$), 3.60-3.51 (m; 2H, OCH_2), 1.62-1.54 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.40-1.22 (m; 14H, $7CH_2$), 1.28 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, CHC$\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 191.17 (C$\underline{H}$O), 164.66 (CO), 157.08, 144.33, 139.66, 134.79 (Ar-$\underline{C}$), 130.88, 129.77, 122.37, 115.49 (Ar-$\underline{C}$H), 73.84 (O$\underline{C}$H), 72.23, 69.79 (O$\underline{C}H_2$), 32.05, 30.25, 29.77, 29.73, 29.64, 29.48, 26.29, 22.83 (CH_2), 17.53, 14.27 (CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2918.50-2850.53 (CH), 1728.76-1708.13 2(C=O).

(*S*)-4-(2-(*n*-Dodesiloksi)propoksi)fenil 4-formilbenzoat (10c): ($C_{29}H_{40}O_5$; 468.63 g/mol)

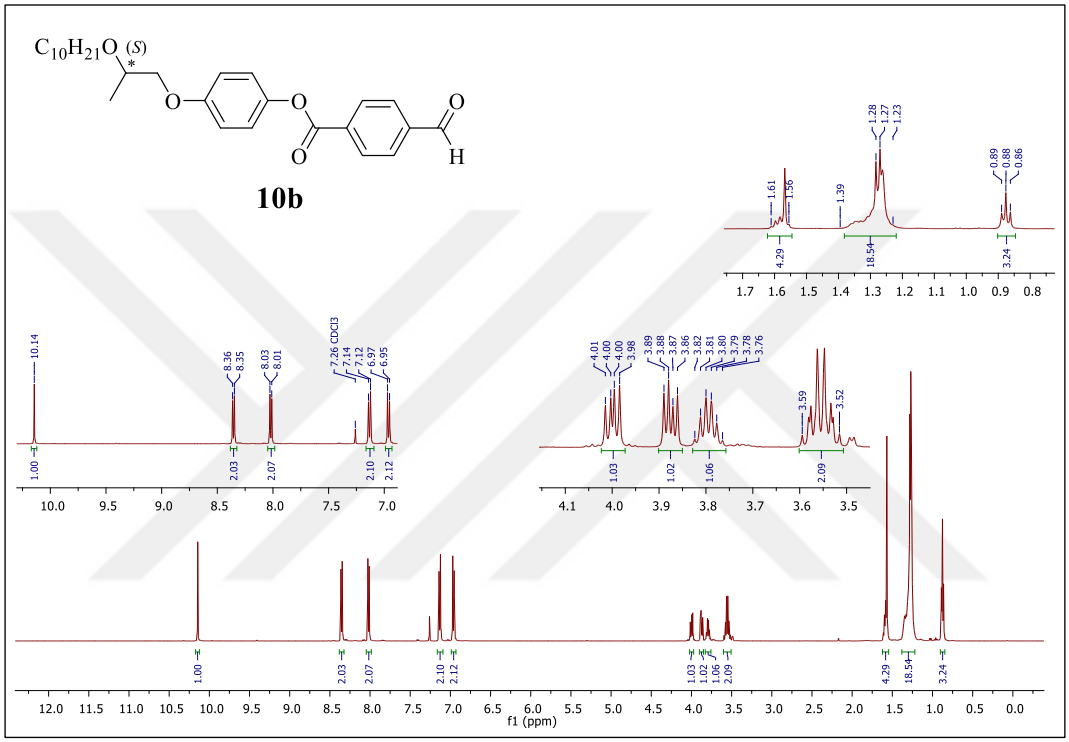


10c

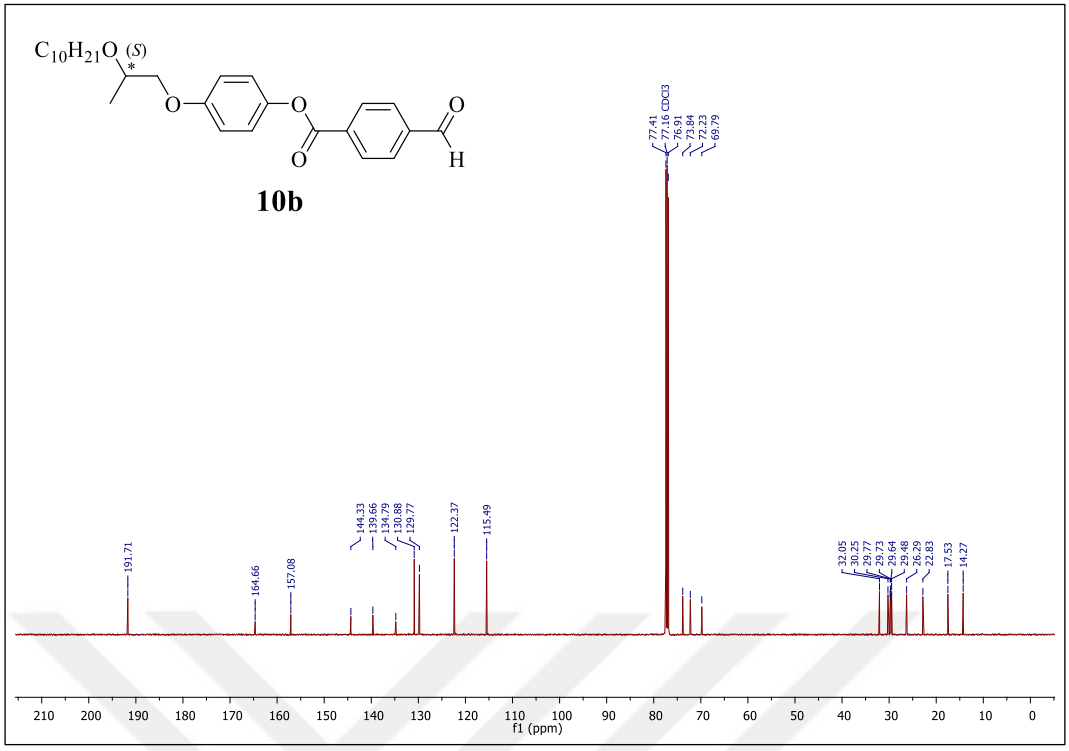
Verim: 1.24 g (%88), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 10.14 (s; 1H, CHO), 8.35 (d, *J*≈ 8.2 Hz; 2Ar-H), 8.02 (d, *J*≈ 8.4 Hz; 2Ar-H), 7.13 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 2Ar-H), 6.96 (d, *J*≈ 9.1 Hz; 2Ar-H), 4.00 (dd, *J*≈ 9.5, 5.7 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.88 (dd, *J*≈ 9.5, 4.9 Hz; 1H,

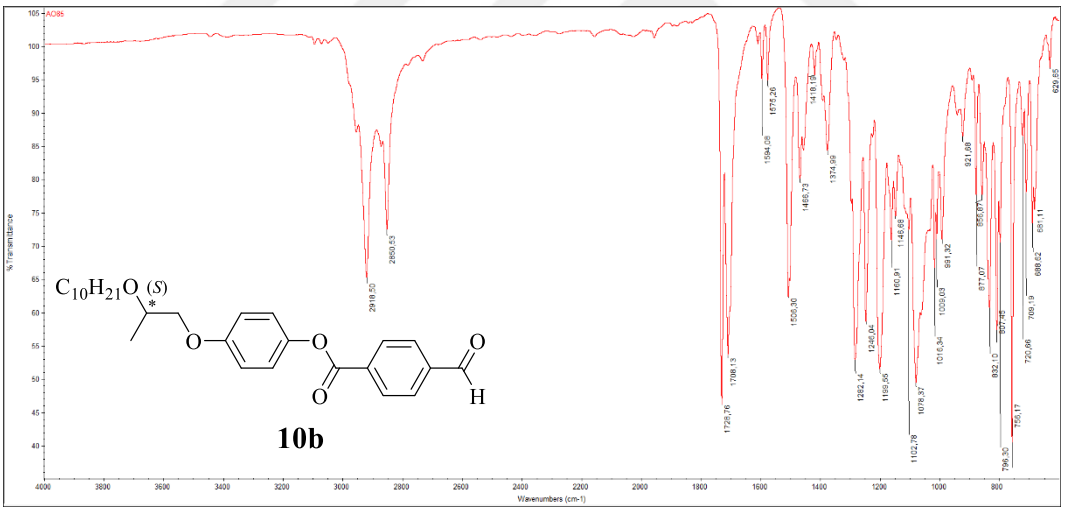
CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.83-3.76 (m; 1H, C$\underline{H}$), 3.60-3.50 (m; 2H, OCH_2), 1.63-1.54 (m; 2H, OCH_2C$\underline{H}_2$), 1.39-1.22 (m; 18H, 9CH_2), 1.28 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, CHC$\underline{H}_3$), 0.87 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm)= 191.70 (C$\underline{H}$O), 164.65 (CO), 157.08, 144.33, 139.66, 134.78 (Ar-C), 130.87, 129.77, 122.37, 115.49 (Ar-C$\underline{H}$), 73.84 (O$\underline{C}$H), 72.22, 69.79 (O$\underline{C}H_2$), 32.07, 30.25, 29.82, 29.79, 29.77, 29.64, 29.50, 26.29, 22.83 (CH_2), 17.52, 14.26 (CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2915.15-2848.55 (CH), 1731.39-1693.31 2(C=O).



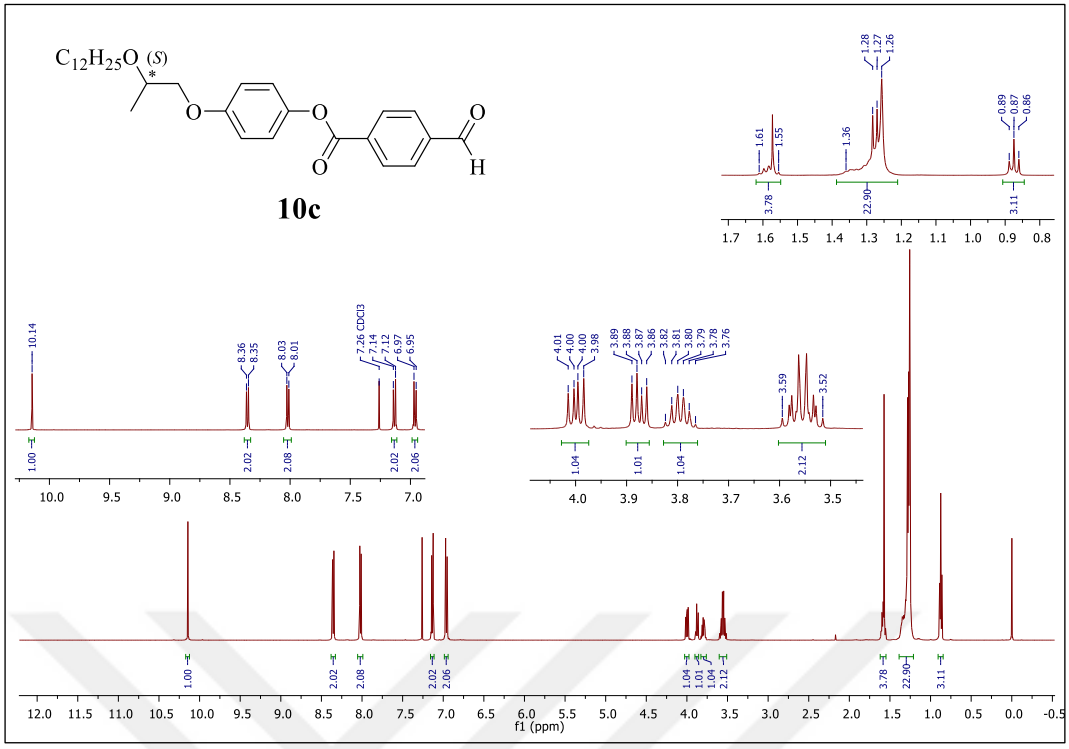
Şekil 5.59 Bileşik **10b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



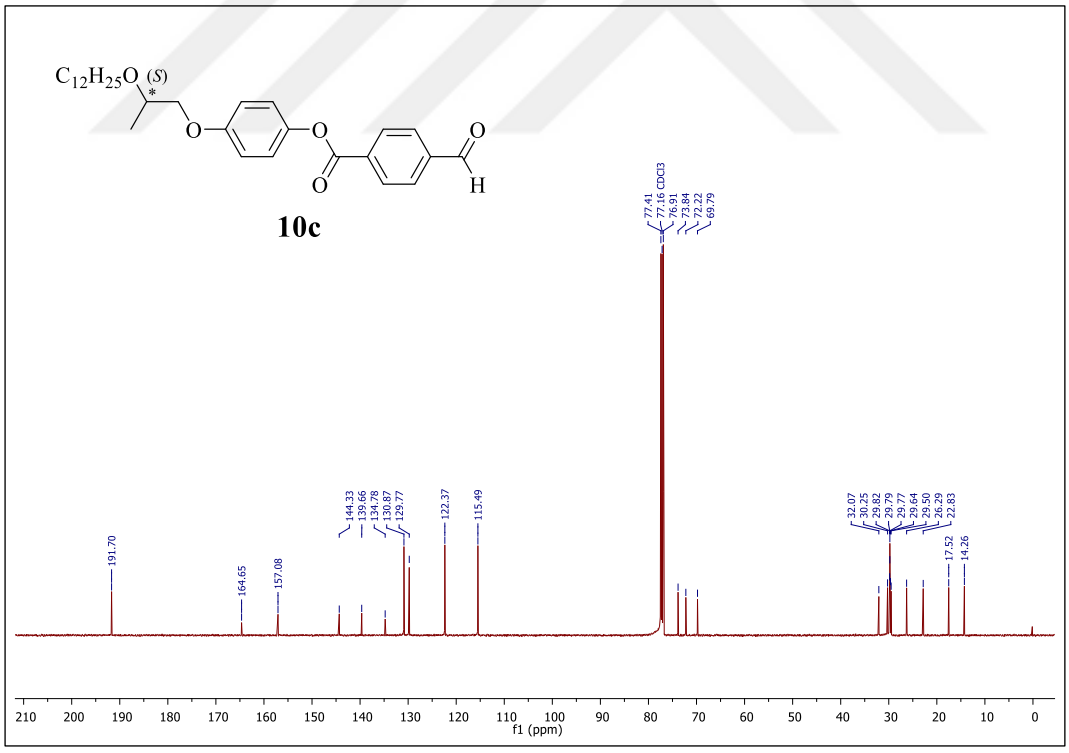
Şekil 5.60 Bileşik **10b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu



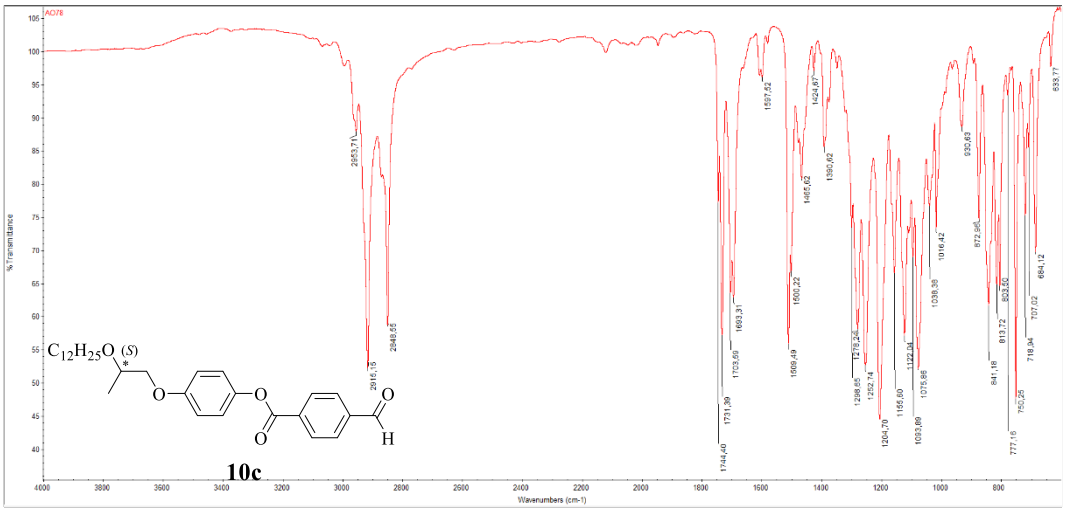
Şekil 5.61 Bileşik **10b**'nin FT-IR spektrumu



Şekil 5.62 Bileşik **10c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu

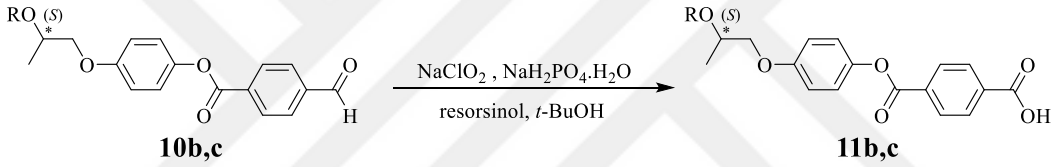


Şekil 5.63 Bileşik **10c**'nin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 5.64 Bileşik **10c**'nin FT-IR spektrumu

5.1.1.11 (*S*)-4-((4-(2-(*n*-Alkiloksi)propoksi)fenoksi)karbonil)benzoik asit Bileşiklerinin (11b,c) Sentezi



b: R= -$C_{10}H_{21}$

c: R= -$C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

3.47 mmol (*S*)-4-(2-(*n*-Alkiloksi)propoksi)fenil 4-formilbenzoat (**10b,c**)

4.46 mmol Resorsinol

24.98 mmol $NaClO_2$

13.01 mmol $NaH_2PO_4.H_2O$

35 mL *t*-BuOH

35 mL H_2O

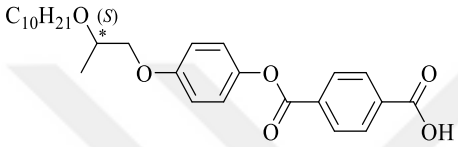
Yöntem:

(*S*)-4-((4-(2-(*n*-Alkiloksi)propoksi)fenoksi)karbonil)benzoik asit bileşiklerinin (**11b,c**) sentezi için, uygun (*S*)-4-(2-(*n*-Alkiloksi)propoksi)fenil 4-formilbenzoat bileşiği (**10b,c**) *t*-BuOH içerisinde çözünür, resorsinol eklenir. $NaClO_2$ ile $NaH_2PO_4.H_2O$ sulu çözeltileri 15 dk. boyunca reaksiyon ortamına damlatma hunisi

ile eklendikten sonra 50 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Oluşan reaksiyon TLC (H/EA, 5:1) ile takip edilir. Reaksiyon karışımındaki *t*-BuOH döner buharlaştırıcıda uçurulur, kalıntı suya dökülür, 1 N HCl ile pH 1-2 arasına çekilir. Oluşan beyaz kalıntılar süzülür, iyice kurutulur. Ham ürün etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşiklerin (**11b,c**) yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir

(*S*)-4-((4-(2-(*n*-Desiloksi)propoksi)fenoksi)karbonil)benzoik asit (11b): ($C_{27}H_{36}O_6$; 456.58 g/mol)

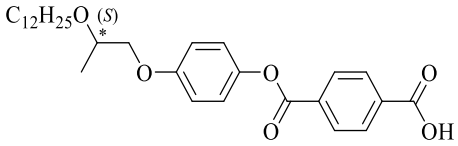


11b

Verim: 1.36 g (%86), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.30 (d, *J*≈ 8.4 Hz; 2Ar-H), 8.24 (d, *J*≈ 8.4 Hz; 2Ar-H), 7.14 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 2Ar-H), 6.96 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 2Ar-H), 4.01 (dd, *J*≈ 9.5, 5.7 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.88 (dd, *J*≈ 9.5, 4.9 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.84-3.77 (m; 1H, C$\underline{H}$), 3.61-3.52 (m; 2H, OCH_2), 1.63-1.55 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.40-1.20 (m; 14H, $7CH_2$), 1.28 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, CHC$\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 170.35 (C$\underline{O}$OH), 164.77 (CO), 157.04, 144.38, 134.37, 133.60 (Ar-$\underline{C}$), 130.45, 130.34, 122.41, 115.48 (Ar-$\underline{C}$H), 73.89 (O$\underline{C}$H), 72.21, 69.81 (O$\underline{C}H_2$), 32.05, 30.23, 29.78, 29.73, 29.64, 29,48, 26.29, 22.84 (CH_2), 17.52, 14.27 (CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2918.61-2850.13 (CH), 1727.96-1686.71 2(C=O).

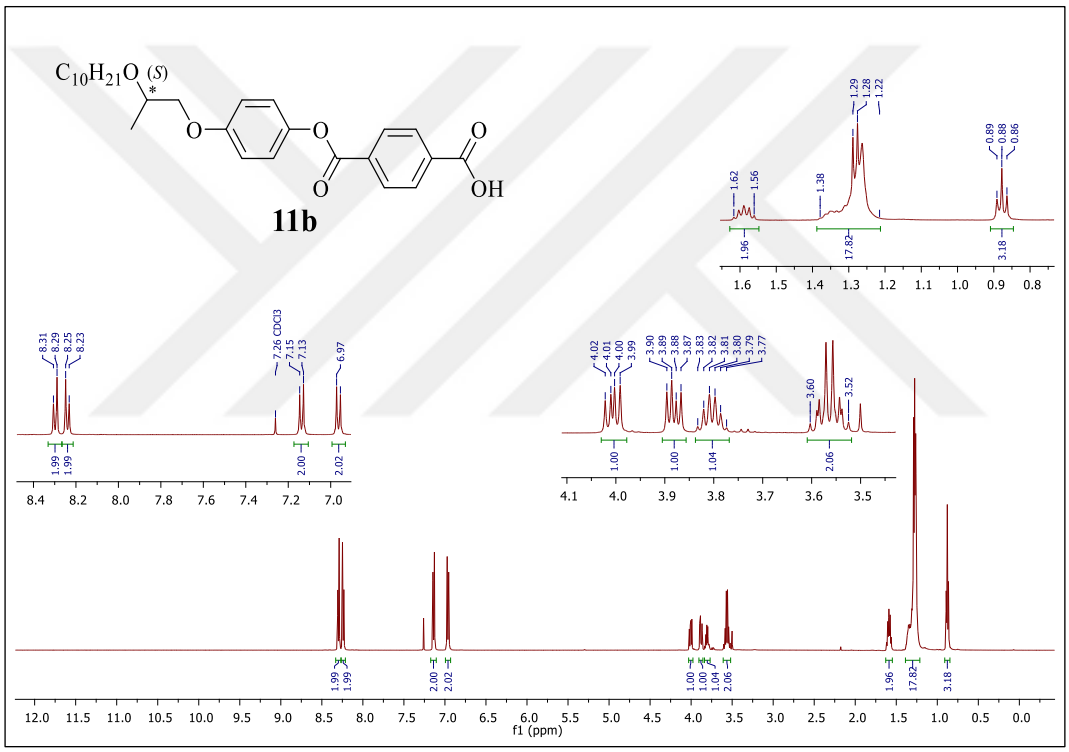
(*S*)-4-((4-(2-(*n*-Dodesiloksi)propoksi)fenoksi)karbonil)benzoik asit (11c): ($C_{29}H_{40}O_6$; 484.63 g/mol)



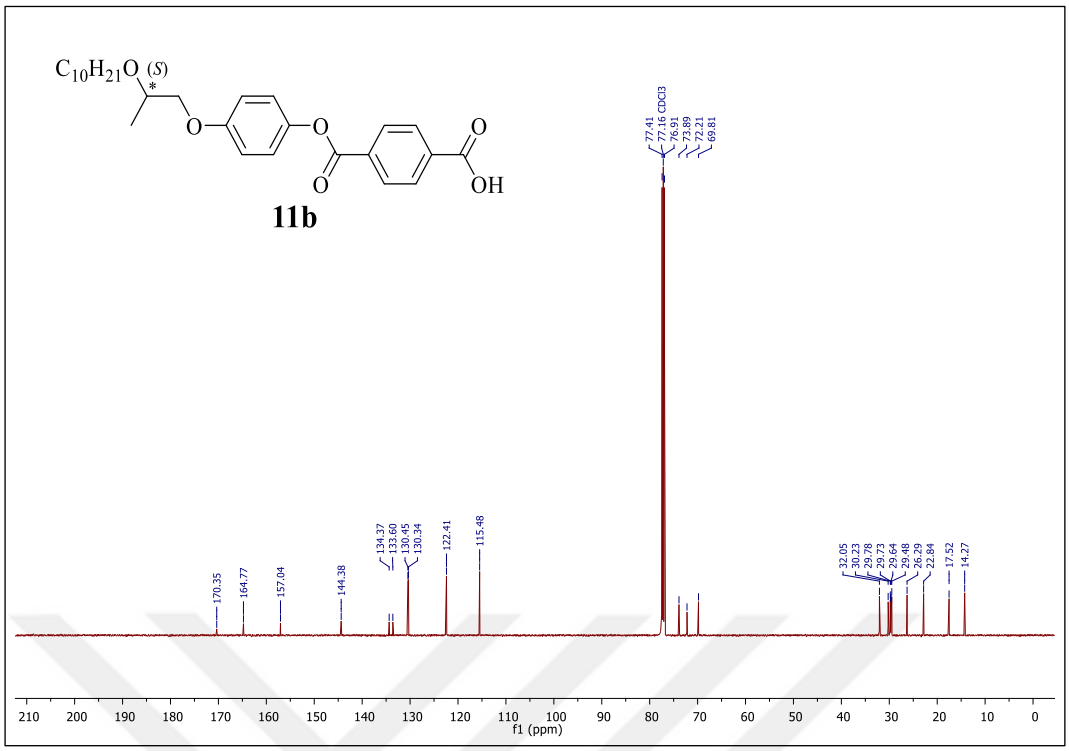
11c

Verim: 1.43 g (%85), beyaz katı.

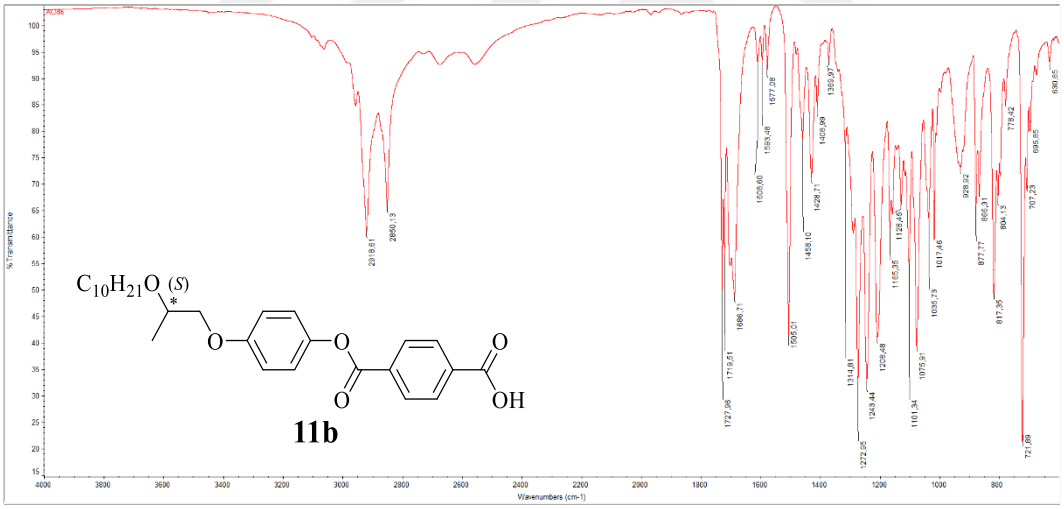
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.30 (d, *J*≈ 8.5 Hz; 2Ar-H), 8.24 (d, *J*≈ 8.5 Hz; 2Ar-H), 7.14 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 2Ar-H), 6.96 (d, *J*≈ 9.1 Hz; 2Ar-H), 4.00 (dd, *J*≈ 9.6, 5.7 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.88 (dd, *J*≈ 9.6, 4.9 Hz; 1H, CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.84-3.76 (m; 1H, C$\underline{H}$), 3.61-3.51 (m; 2H, OCH_2), 1.62-1.55 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.41-1.22 (m; 18H, $9CH_2$), 1.28 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 3H, CHC$\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 170.05 (C$\underline{O}$OH), 164.77 (CO), 157.04, 144.38, 134.34, 133.60 (Ar-$\underline{C}$), 130.45, 130.34, 122.41, 115.49 (Ar-$\underline{C}$H), 73.88 (O$\underline{C}$H), 72.21, 69.81 (O$\underline{C}H_2$), 32.07, 30.24, 29.83, 29.79, 29.78, 29,64, 29,51, 26.29, 22.84 (CH_2), 17.52, 14.27 (CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2917.91-284.50 (CH), 1727.96-1686.75 2(C=O).



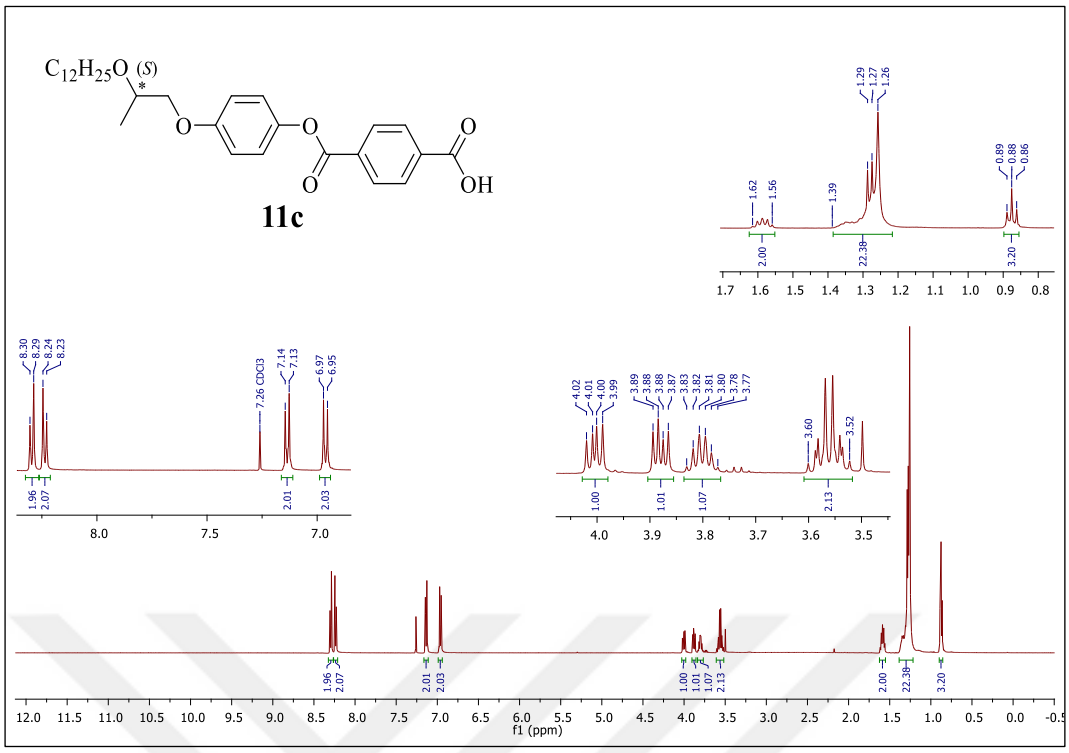
Şekil 5.65 Bileşik **11b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



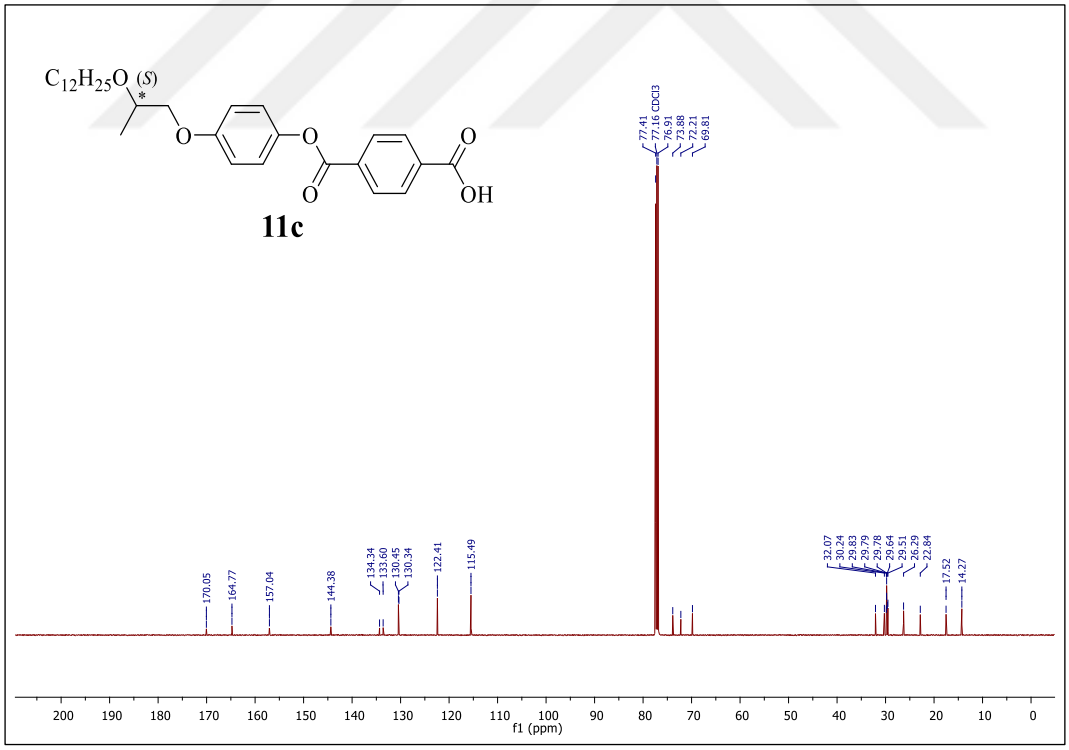
Şekil 5.66 Bileşik **11b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu



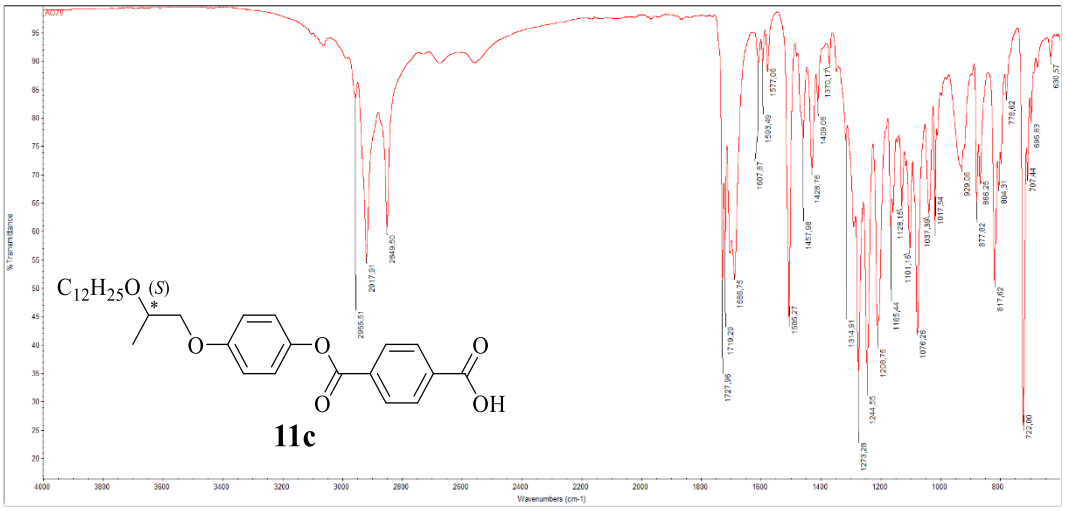
Şekil 5.67 Bileşik **11b**'nin FT-IR spektrumu



Şekil 5.68 Bileşik **11c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu

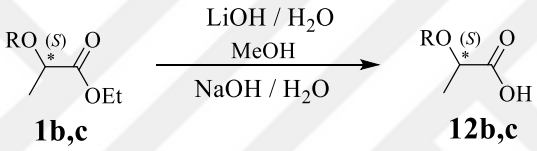


Şekil 5.69 Bileşik **11c**'nin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 5.70 Bileşik **11c**'nin FT-IR spektrumu

5.1.1.12 (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoik asit Bileşiklerinin (12b,c) Sentezi



1b,c **12b,c**

b: R= -$C_{10}H_{21}$

c: R= -$C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

13.75 mmol	Etil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat (**1b,c**)
44 mmol	LiOH
29 mmol	NaOH
54 mL	H_2O
54 mL	MeOH

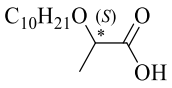
Yöntem:

(*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoik asit bileşiklerinin (**12b,c**) sentezi için sentezlenen uygun Etil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat bileşiği (**1b,c**) MeOH'de çözünerek üzerine LiOH çözeltisi (22 mL H_2O'da) eklenir, 72 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımından MeOH çözeltisi döner buharlaştırıcıda uçurulur, elde edilen sıvıya NaOH (32 mL H_2O'da) çözeltisi eklenerek 48 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı 1 N HCl yardımıyla pH 1-2 civarına ayarlandıktan sonra, dietil eter ile ekstrakte edilerek tuzlu su le yıkanır. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden iyice

kurutulur. Elde edilen ham ürünler, kolon kromatografisi yöntemi (silikajel 60; H/EA 10:1) ile saflaştırılır, TLC (H/EA, 5:1, $KMnO_4$) ile izlenir.

Bileşiklerin (**2b,c**) yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile ile karakterize edilmiştir.

(*S*)-2-(*n*-desiloksi)propanoik asit (12b): ($C_{13}H_{26}O_3$; 230.35g/mol) [90]

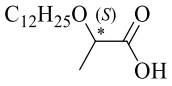


12b

Verim: 1.90 g (%60), sarımtırak viskoz sıvı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 3.99 (q, *J*≈ 6.9 Hz; 1H, CH), 3.59-3.53 (m; 1H, OC$\underline{H}_{2a}$), 3.52-3.44 (m; 1H, OC$\underline{H}_{2b}$), 1.65-1.58 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.45 (d, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 1.39-1.24 (m; 14H, $7CH_2$), 0.87 (t, *J*≈ 7.0 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (APT, 125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 74.69, 74.64 (d, $\underline{C}H$), 70.76 ($O\underline{C}H_2$), 32.03, 29.79, 29.68, 29.52, 29.45, 26.11, 22.82 ($\underline{C}H_2$), 18.17, 14.26 ($\underline{C}H_3$). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2922.32-2853.57 (C-H), 1718.83 (C=O), 1126.45 (C-O).

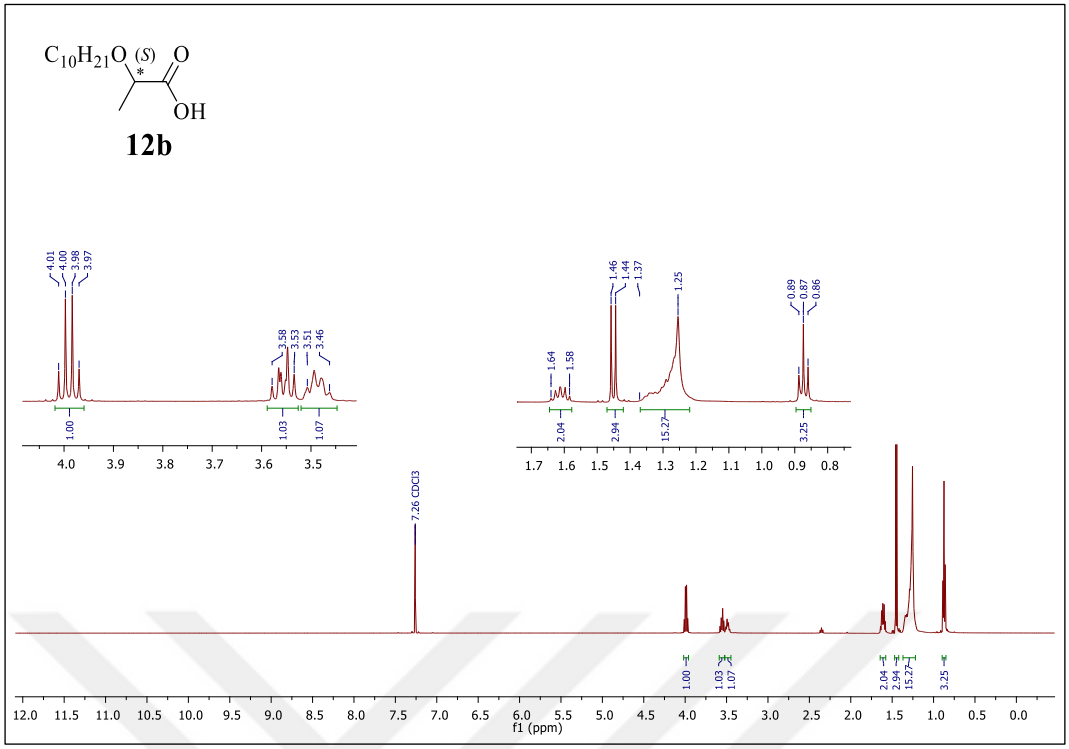
(*S*)-2-(*n*-dodesiloksi)propanoik asit (12c): ($C_{15}H_{30}O_3$; 258.40g/mol) [86]



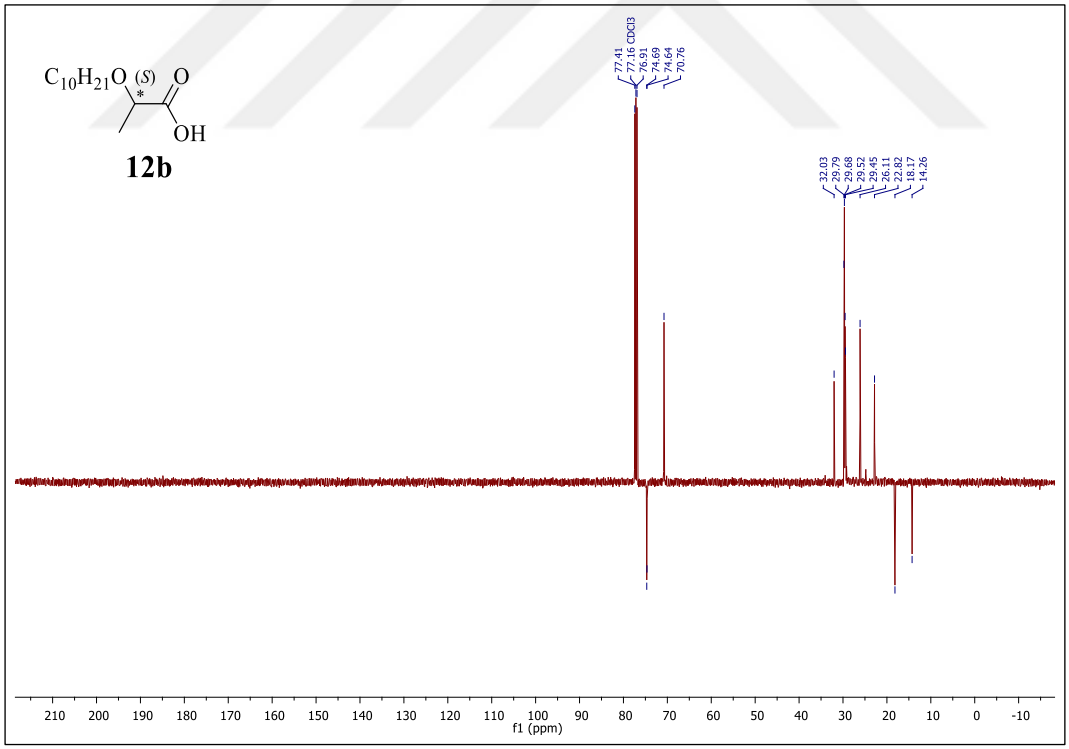
12c

Verim: 2.31 g (%65), sarımtırak viskoz sıvı.

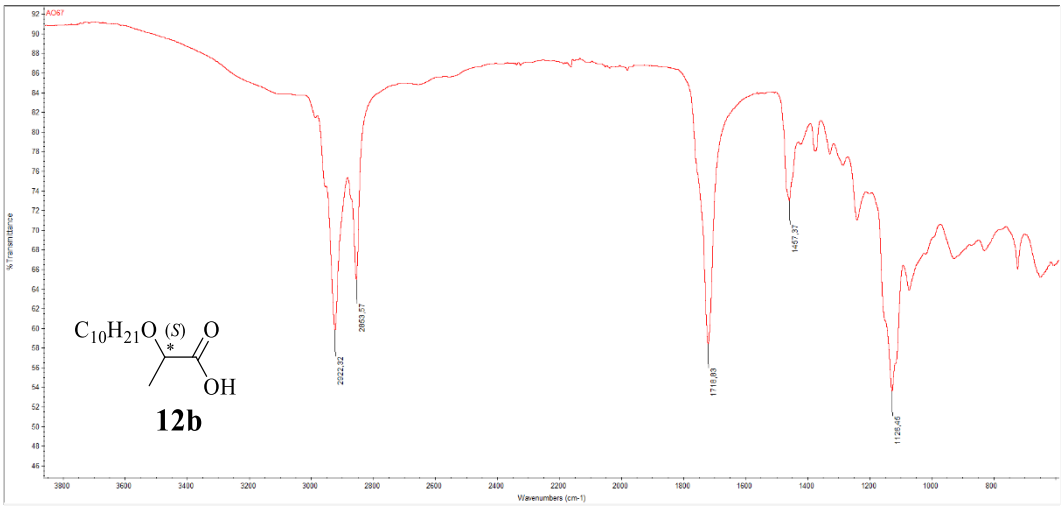
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 3.99 (q, *J*≈ 6.9 Hz; 1H, CH), 3.59-3.53 (m; 1H, OC$\underline{H}_{2a}$), 3.52-3.45 (m; 1H, OC$\underline{H}_{2b}$), 1.65-1.58 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.45 (d, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 1.39-1.24 (m; 18H, $9CH_2$), 0.88 (t, *J*≈ 7.0 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (APT, 125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 176.66 ($\underline{C}OOH$), 74.70, 74.66 (d, $\underline{C}H$), 70.77 ($O\underline{C}H_2$), 32.06, 29.80, 29.79, 29.77, 29.73, 29.69, 29.53, 29.49, 26.12, 22.83 ($\underline{C}H_2$), 18.19, 14.26 ($\underline{C}H_3$). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2922.06-2853.01 (C-H), 1720.94 (C=O), 1127.33 (C-O)



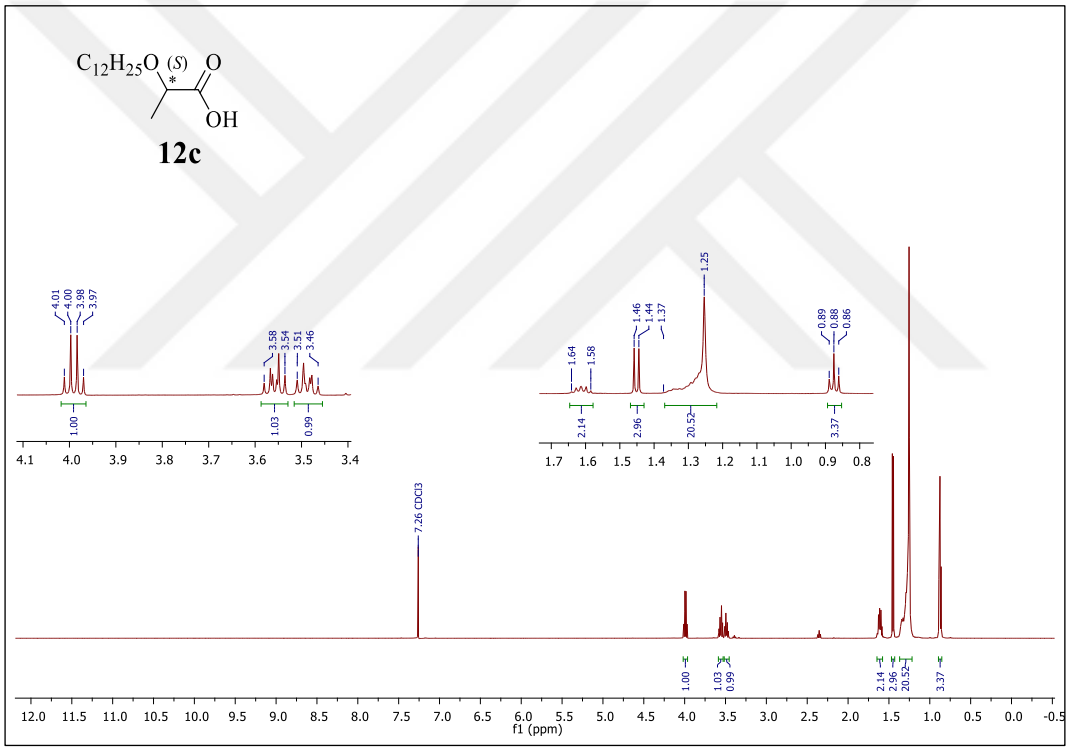
Şekil 5.71 Bileşik **12b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



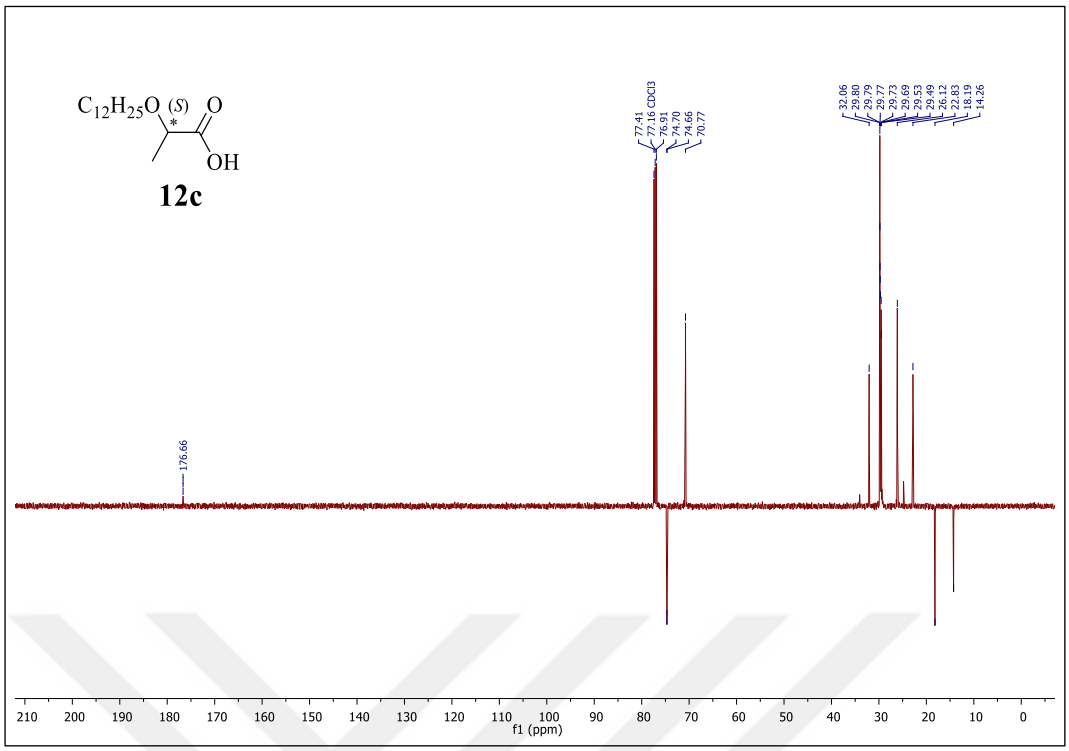
Şekil 5.72 Bileşik **12b**'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu



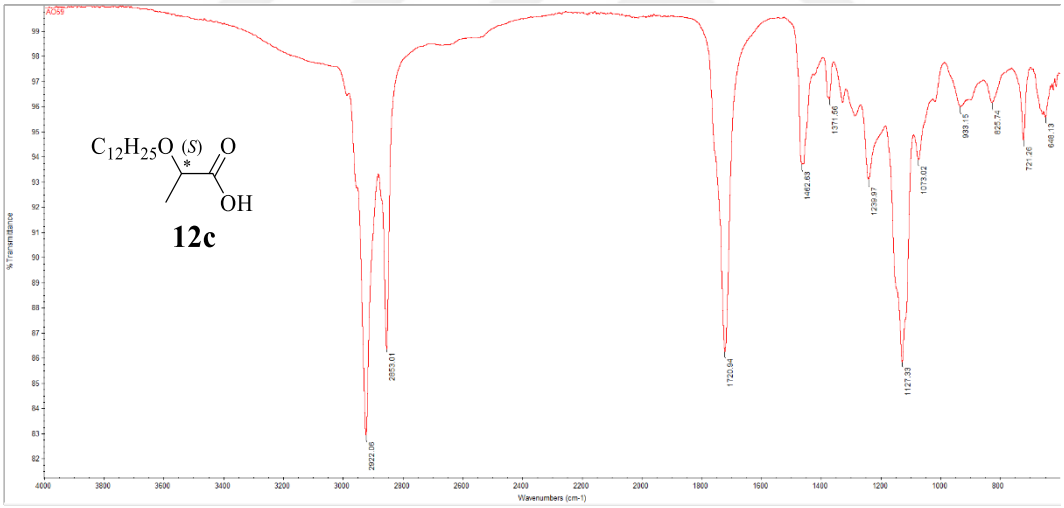
Şekil 5.73 Bileşik **12b**'nin FT-IR spektrumu



Şekil 5.74 Bileşik **12c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu

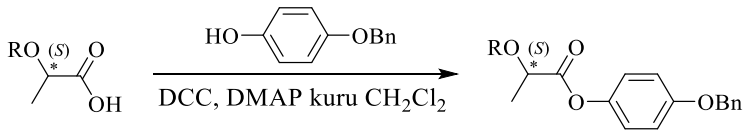


Şekil 5.75 Bileşik **12c**'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu



Şekil 5.76 Bileşik **12c**'nin FT-IR spektrumu

5.1.1.13 4-(Benziloksi)fenil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat Bileşiklerinin (13b,c) Sentezi



12a,b **13a,b**

b: R= $-C_{10}H_{21}$

c: R= $-C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

3 mmol (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoik asit (**12a-c**)

3.33 mmol 4-(Benziloksi)fenol

5 mmol DCC

0.26 mmol DMAP

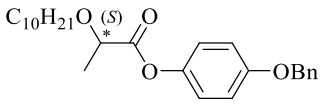
25 mL kuru CH_2Cl_2

Yöntem:

4-(Benziloksi)fenil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat bileşiklerinin (**13b,c**) sentezi için uygun (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoik asit bileşiği (**12b,c**) kuru CH_2Cl_2 ile çözülerek, sırasıyla 4-(Benziloksi)fenol, DCC ve DMAP eklenerek Ar atmosferi altında 24 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (H/EA; 5:1) ile izlenir. Oluşan karışım CH_2Cl_2 ile silikajel üzerinden süzülür, çözücüsü döner buharlaştırıcı ile uçurulur. Elde edilen ham ürünler, kolon kromatografisi yöntemi (silikajel 60; H/EA, 10:1) ile saflaştırılır.

Bileşiklerin (**13b,c**) yapıları ^{1}H-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

4-(Benziloksi)fenil (*S*)-2-(*n*-desiloksi)propanoat (13b): ($C_{26}H_{36}O_4$; 412.57 g/mol)

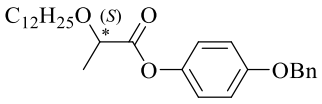


13b

Verim: 1.05 g (%85), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 7.44-7.36 (m; 4Ar-H), 7.35-7.31 (m; 1Ar-H), 7.02 (d, *J*≈ 9.2 Hz; 2Ar-H), 6.97 (d, *J*≈ 9.2 Hz; 2Ar-H), 5.05 (s; 2H, OCH_2), 4.16 (q, *J*≈ 6.9 Hz; 1H, CH), 3.67 (dt, *J*≈ 8.9, 6.7 Hz 1H, OCH_{2a}), 3.47 (dt, *J*≈ 8.9, 6.7 Hz 1H, OCH_{2b}), 1.69-1.60 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.55 (d, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 1.42-1.22 (m; 14H, $7CH_2$), 0.88 (t, *J*≈ 7.0 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2917.35-2850.14 (C-H), 1755.69 (C=O), 1128.47 (C-O).

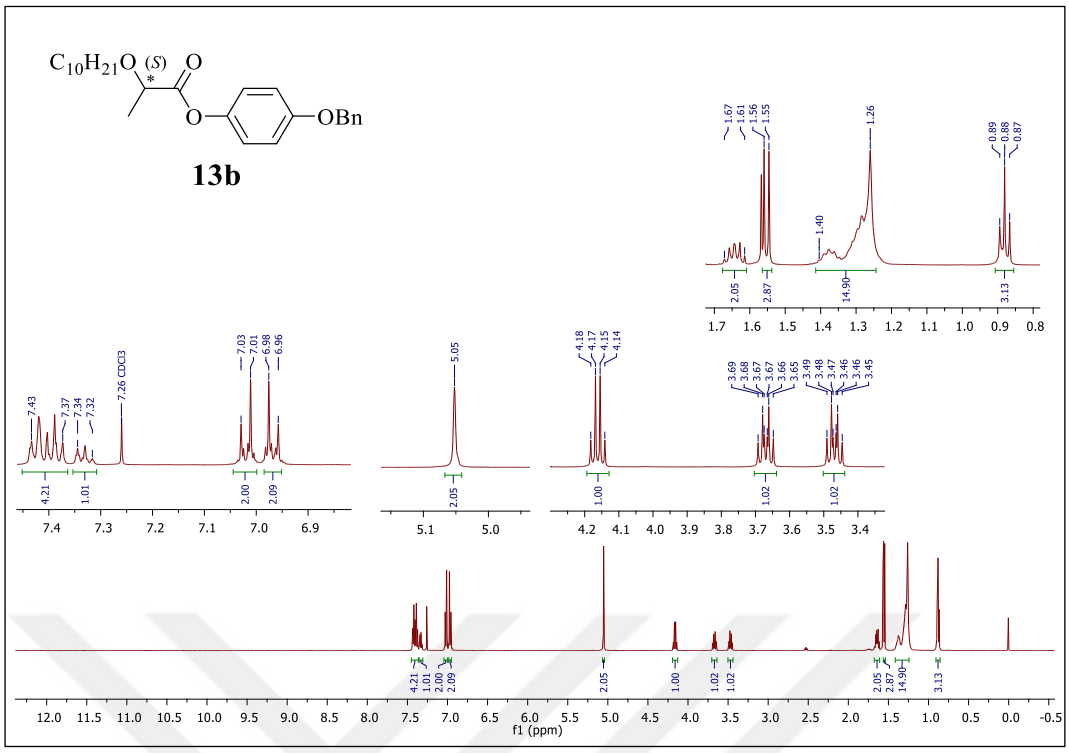
4-(Benziloksi)fenil (*S*)-2-(*n*-dodesiloksi)propanoat (13c): ($C_{28}H_{40}O_4$; 440.62 g/mol) [86]



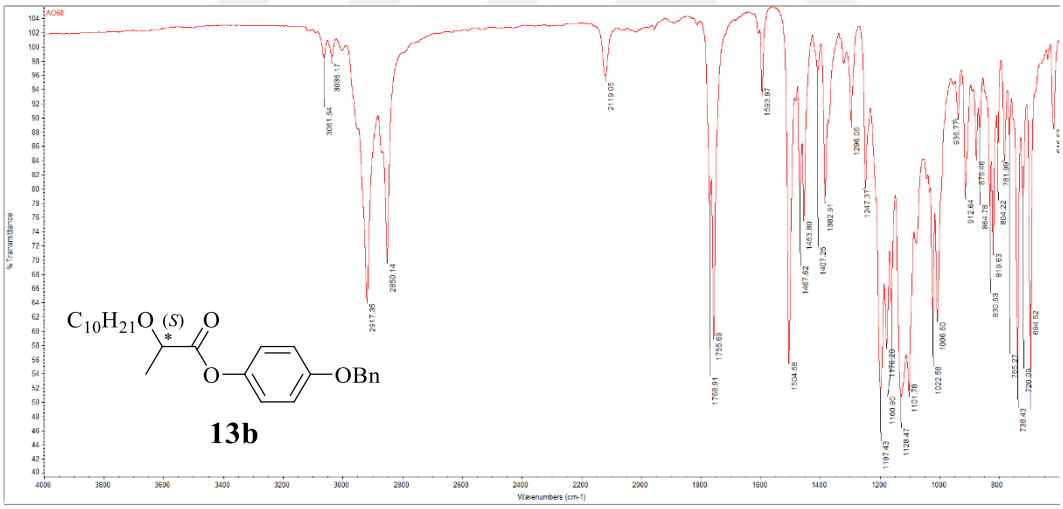
13c

Verim: 1.15 g (%87), beyaz katı.

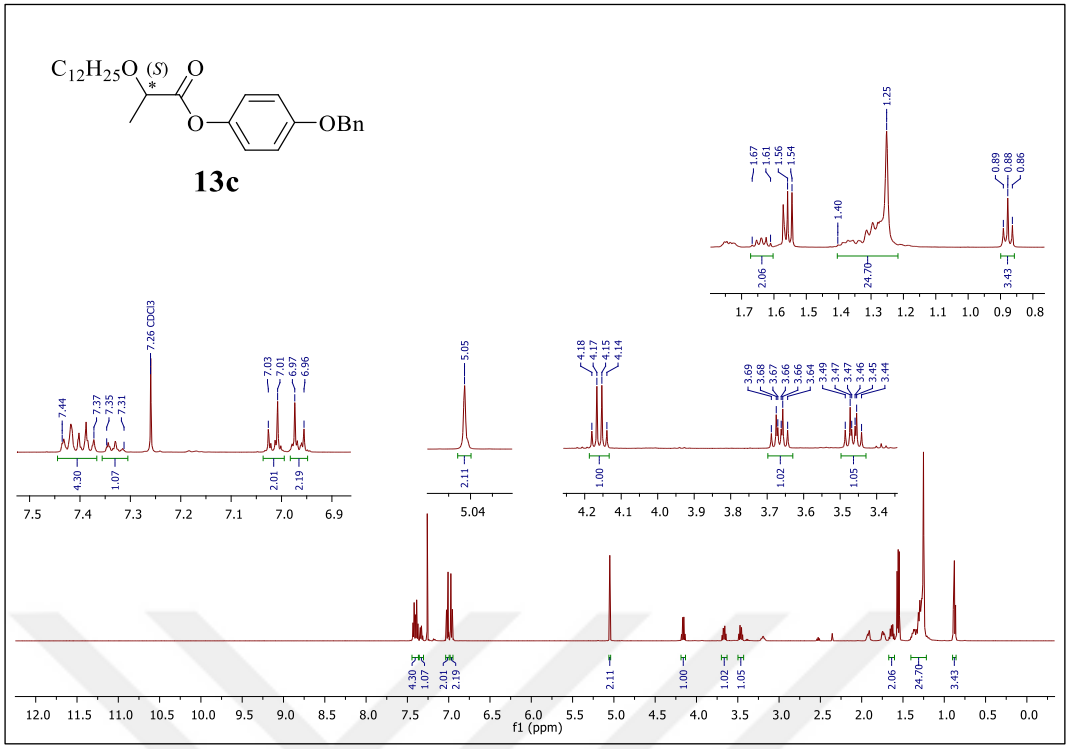
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 7.45-7.36 (m; 4Ar-H), 7.35-7.31 (m; 1Ar-H), 7.02 (d, *J*≈ 9.2 Hz; 2Ar-H), 6.96 (d, *J*≈ 9.2 Hz; 2Ar-H), 5.05 (s; 2H, OCH_2), 4.16 (q, *J*≈ 6.9 Hz; 1H, CH), 3.67 (dt, *J*≈ 8.9, 6.7 Hz 1H, $OC\underline{H}_{2a}$), 3.46 (dt, *J*≈ 8.9, 6.7 Hz 1H, $OC\underline{H}_{2b}$), 1.67-1.60 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.55 (d, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 1.41-1.23 (m; 18H, $9CH_2$), 0.88 (t, *J*≈ 7.0 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2916.71-2849.64 (C-H), 1755.75 (C=O), 1129.06 (C-O).



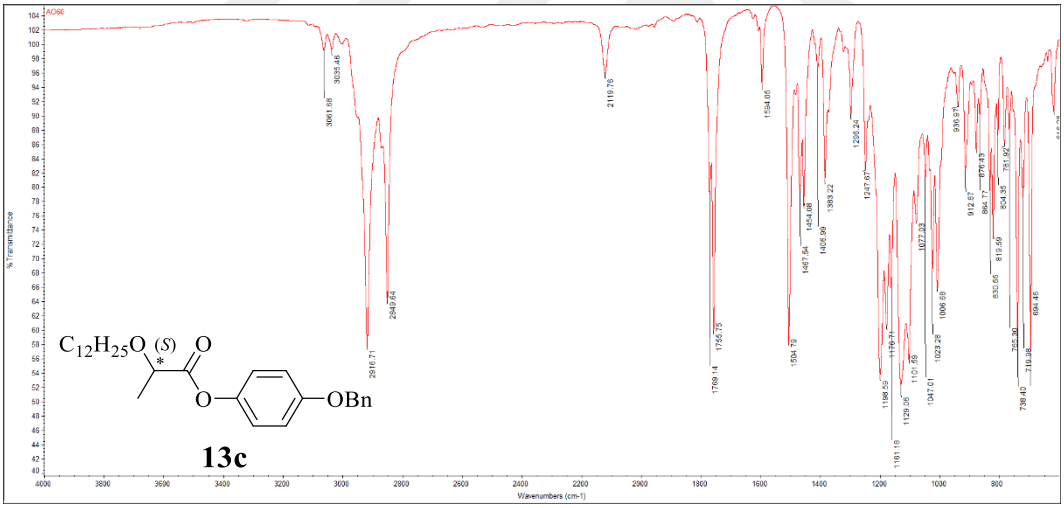
Şekil 5.77 Bileşik **13b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.78 Bileşik **13b**'nin FT-IR spektrumu

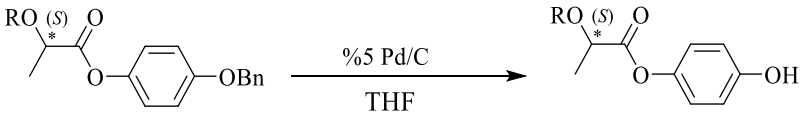


Şekil 5.79 Bileşik **13c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.80 Bileşik **13c**'nin FT-IR spektrumu

5.1.1.14 4-Hidroksifenil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat Bileşiklerinin (14b,c) Sentezi



13b,c **14b,c**

b: R= $-C_{10}H_{21}$

c: R= $-C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

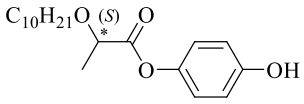
2 mmol	4-(Benziloksi)fenil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat (**13b,c**)
Katalitik miktar	%5 Pd/C
1 mL	Siklohekzen
25 mL	THF

Yöntem:

4-Hidroksifenil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat bileşiklerinin (**14b,c**) sentezi için uygun 4-(Benziloksi)fenil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat bileşiği (**13b,c**) Ar gazı altında THF içerisinde çözünerek, karışıma 1 ml siklohekzen eklenir. Katalitik miktar %5 Pd/C katalizörünün eklenmesinden sonra, geri soğutucu altında H_2 atmosferi altında 55 °C'de 2 saat boyunca karıştırılır. Oluşan reaksiyon, TLC (H/EA, 2:1) ile izlenir. Karışım filitre kağıdından süzülür, çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uçurulur. Elde edilen ham ürünler, kolon kromatografisi yöntemi (silikajel 60; H/EA, 3:1) ile saflaştırılır.

Bileşiklerin (**14b,c**) yapıları ^{1}H-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

4-Hidroksifenil (*S*)-2-(*n*-desiloksi)propanoat (14b): ($C_{19}H_{30}O_4$; 322.45 g/mol)



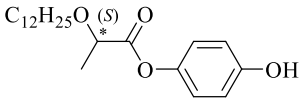
14b

Verim: 0.31 g (%48), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 6.94 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 6.79 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 4.17 (q, *J*≈ 6.9 Hz; 1H, CH), 3.67 (dt, *J*≈ 8.9, 6.7 Hz 1H, OC$\underline{H_{2a}}$), 3.47

(dt, *J*≈ 8.9, 6.7 Hz 1H, OC$\underline{H}_{2b}$), 1.68-1.60 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.55 (d, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 1.40-1.20 (m; 14H, $7CH_2$), 0.87 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 3348.41 (O-H), 2916.90-2849.28 (C-H), 1769.10 (C=O), 1122.91 (C-O).

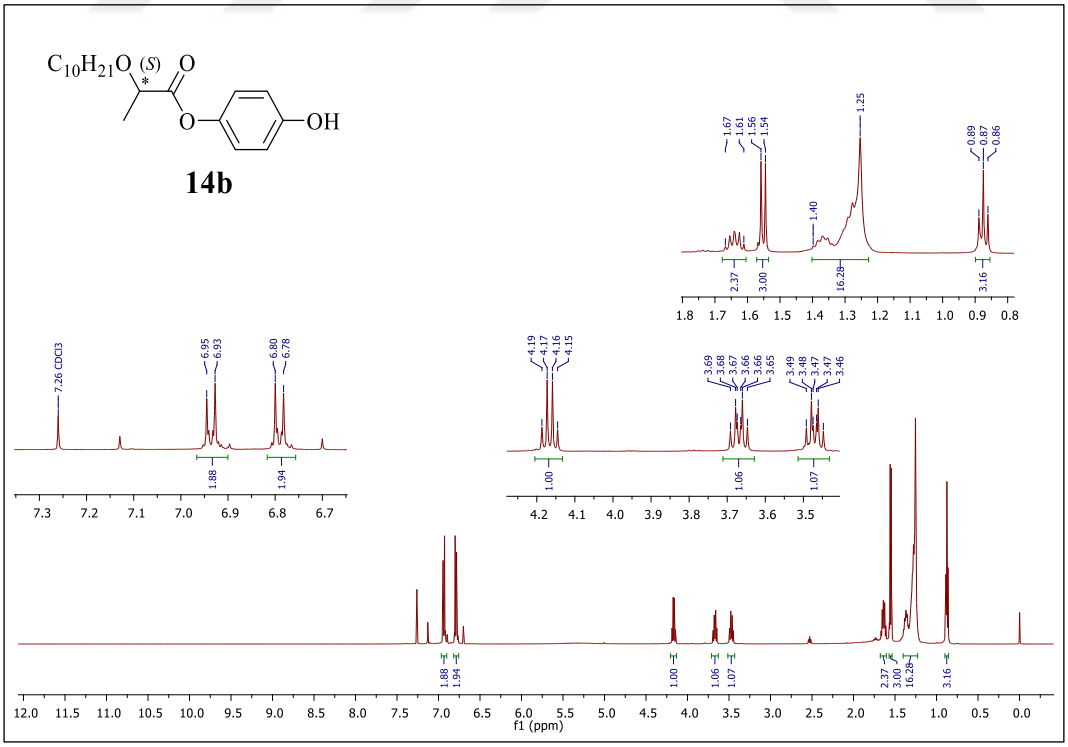
4-Hidroksifenil (*S*)-2-(*n*-dodesiloksi)propanoat (14c): ($C_{21}H_{34}O_4$; 350.50 g/mol) [86]



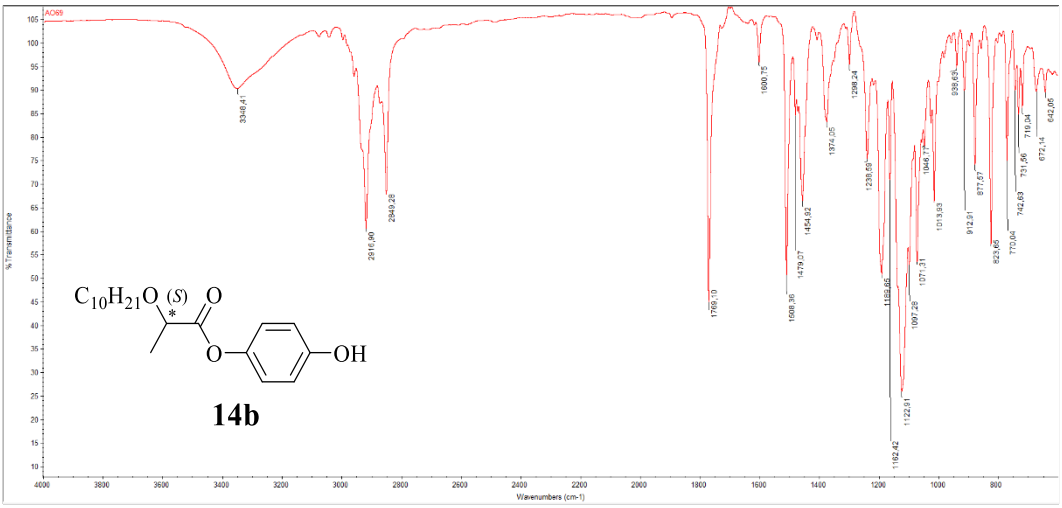
14c

Verim: 0.35 g (%50), beyaz katı.

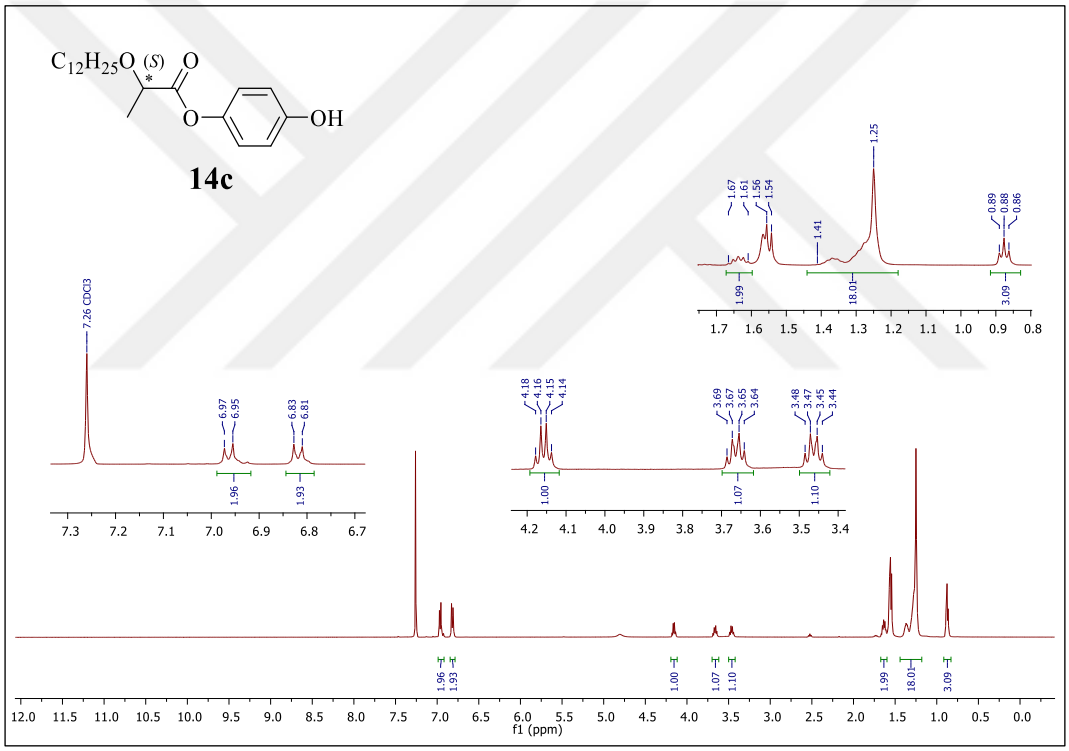
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 6.96 (d, *J*≈ 8.8 Hz; 2Ar-H), 6.82 (d, *J*≈ 8.8 Hz; 2Ar-H), 4.16 (q, *J*≈ 6.8 Hz; 1H, CH), 3.66 (dd, *J*≈ 15.5, 6.8 Hz 1H, OC$\underline{H}_{2a}$), 3.46 (dd, *J*≈ 15.5, 6.8 Hz 1H, OC$\underline{H}_{2b}$), 1.67-1.60 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.55 (d, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 1.42-1.22 (m; 18H, $9CH_2$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 3344.49 (O-H), 2916.79-2848.74 (C-H), 1769.08 (C=O), 1122.07 (C-O).



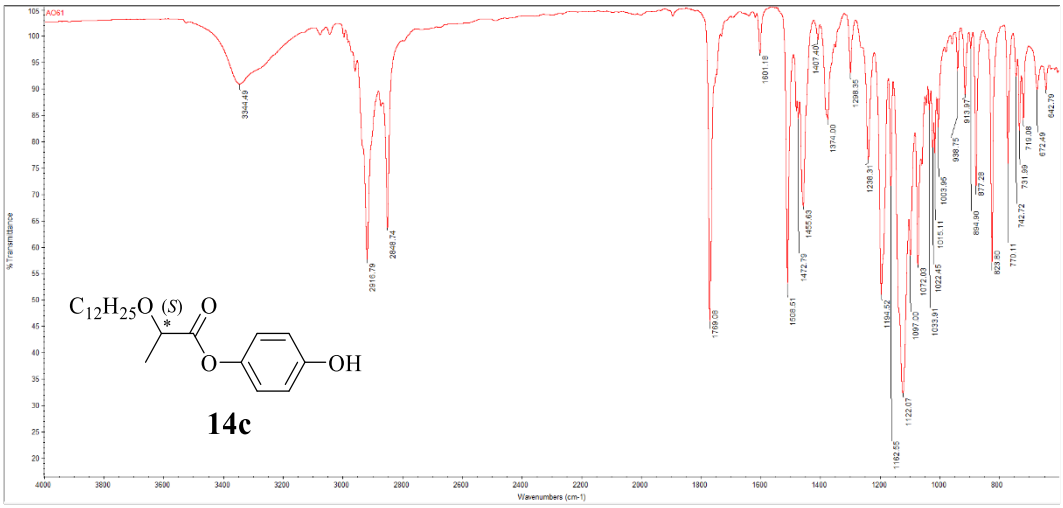
Şekil 5.81 Bileşik **14b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.82 Bileşik **14b**'nin FT-IR spektrumu

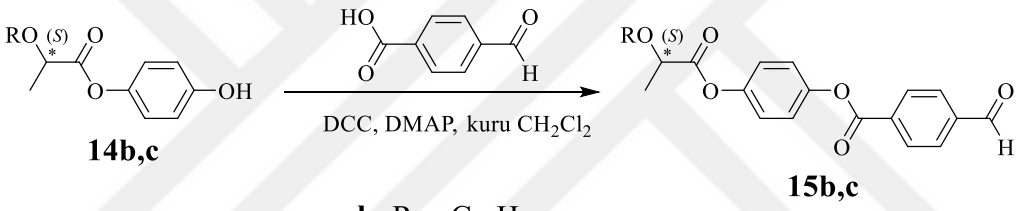


Şekil 5.83 Bileşik **14c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.84 Bileşik **14c**'nin FT-IR spektrumu

5.1.1.15 (*S*)-4-(2-(*n*-Desiloksi)propanoiloksi)fenil 4-formilbenzoat Bileşiklerinin (15b,c) Sentezi



b: R= -$C_{10}H_{21}$

c: R= -$C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

2.16 mmol 4-Hidroksifenil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat (**14b,c**)

2.40 mmol 4-Formilbenzoik asit

3.59 mmol DCC

0.19 mmol DMAP

25 mL kuru CH_2Cl_2

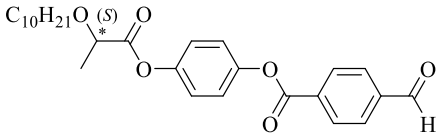
Yöntem:

(*S*)-4-(2-(*n*-Desiloksi)propanoiloksi)fenil 4-formilbenzoat bileşiklerinin (**15b,c**) sentezi için uygun 4-Hidroksifenil (*S*)-2-(*n*-alkiloksi)propanoat bileşiği (**14b,c**) kuru CH_2Cl_2 ile çözünür, 4-formilbenzoik asit, DCC ve DMAP eklenerek Ar atmosferi altında 24 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (H/EA; 5:1) ile izlenir. Oluşan karışım CH_2Cl_2 ile silikajel üzerinden süzülerek çözücüsü döner

buharlaştırıcı ile uçurulur. Elde edilen ham ürünler, kolon kromatografisi yöntemi (silikajel 60; H/EA, 3:1) ile saflaştırılır.

Bileşiklerin (**15b,c**) yapıları ^{1}H-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

(*S*)-4-(2-(*n*-Desiloksi)propanoiloksi)fenil 4-formilbenzoat (15b): ($C_{27}H_{34}O_6$; 454.56 g/mol)

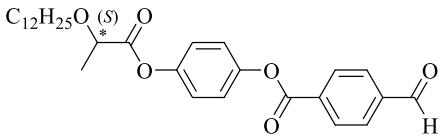


15b

Verim: 0.73 g (%75), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 10.15 (s; Ar-CHO), 8.36 (d, *J*≈ 8.2 Hz; 2Ar-H), 8.03 (d, *J*≈ 8.3 Hz; 2Ar-H), 7.26 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 2Ar-H), 7.20 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 2Ar-H), 4.20 (q, *J*≈ 6.9 Hz; 1H, CH), 3.68 (dt, *J*≈ 8.8, 6.7 Hz 1H, OC$\underline{H}_{2a}$), 3.53-3.49 (dt, *J*≈ 8.8, 6.7 Hz 1H, OC$\underline{H}_{2b}$), 1.69-1.62 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.58 (d, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 1.44-1.22 (m; 14H, $7CH_2$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2917.16-2849.87 (C-H), 1764.47, 1732.06, 1703.81 3(C=O).

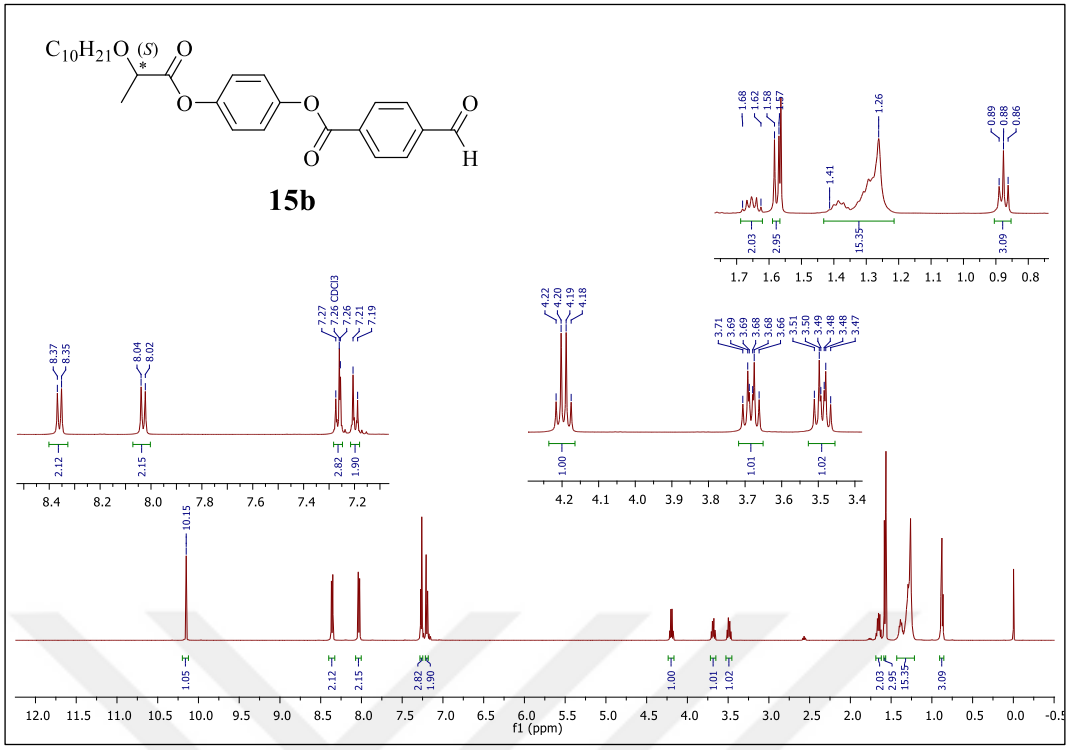
(*S*)-4-(2-(*n*-Dodesiloksi)propanoiloksi)fenil 4-formilbenzoat (15c): ($C_{29}H_{38}O_6$; 482.62 g/mol) [86]



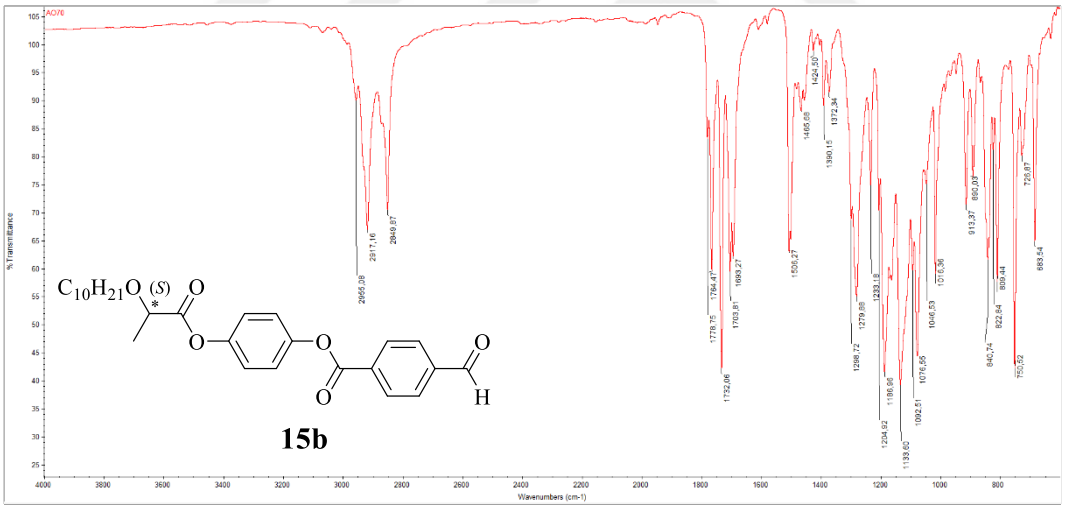
15c

Verim: 0.80 g (%77), beyaz katı.

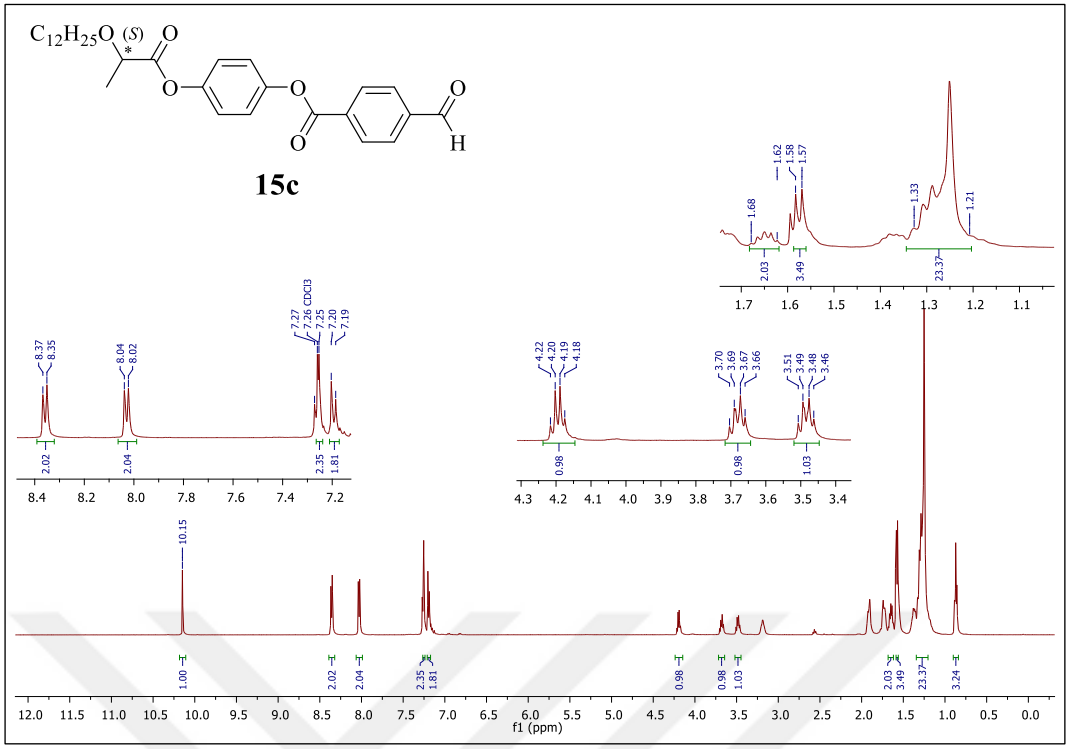
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 10.15 (s; Ar-CHO), 8.36 (d, *J*≈ 8.1 Hz; 2Ar-H), 8.03 (d, *J*≈ 8.2 Hz; 2Ar-H), 7.26 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 2Ar-H), 7.19 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 2Ar-H), 4.20 (q, *J*≈ 6.8 Hz; 1H, CH), 3.68 (dd, *J*≈ 15.5, 6.7 Hz; 1H, OC$\underline{H}_{2a}$), 3.49 (dd, *J*≈ 15.5, 6.7 Hz 1H, OC$\underline{H}_{2b}$), 1.69-1.61 (m; 2H, $OCH_2C\underline{H}_2$), 1.58 (d, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, $CHC\underline{H}_3$), 1.38-1.19 (m; 18H, $9CH_2$), 0.87 (t, *J*≈ 6.8 Hz; 3H, CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2918.27-2850.40 (C-H), 1765.34, 1732.03, 1704.18 3(C=O).



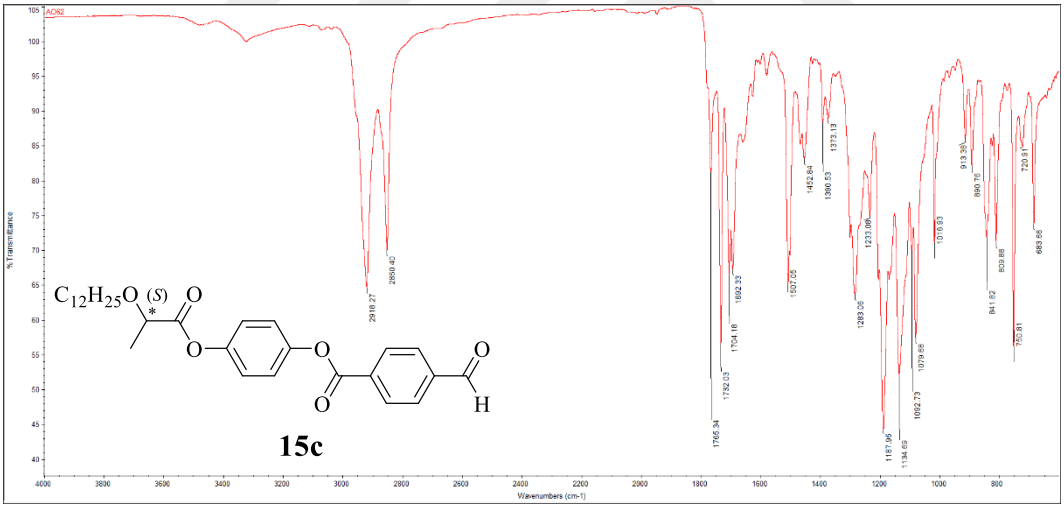
Şekil 5.85 Bileşik **15b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.86 Bileşik **15b**'nin FT-IR spektrumu

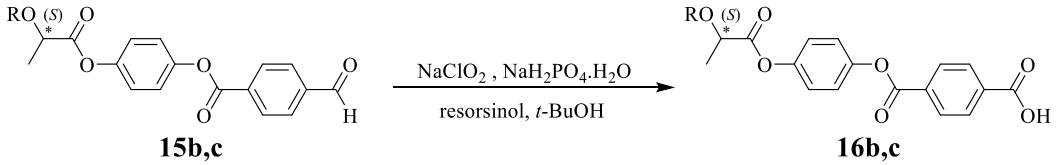


Şekil 5.87 Bileşik **15c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.88 Bileşik **15c**'nin FT-IR spektrumu

5.1.1.16 (*S*)-4-((4-(2-(*n*-Alkiloksi)propanoiloksi)fenoksi)karbonil)benzoik asit Bileşiklerinin (16b,c) Sentezi



b: R= -$C_{10}H_{21}$

c: R= -$C_{12}H_{25}$

Reaktifler:

3.47 mmol (*S*)-4-(2-(*n*-Desiloksi)propanoiloksi)fenil 4-formilbenzoat (**15b,c**)

4.46 mmol Resorsinol

24.98 mmol $NaClO_2$

13.01 mmol $NaH_2PO_4.H_2O$

35 mL *t*-BuOH

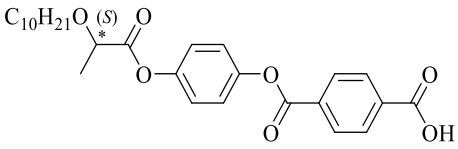
35 mL H_2O

Yöntem:

(*S*)-4-((4-(2-(*n*-Alkiloksi)propanoiloksi)fenoksi)karbonil)benzoik asit bileşiklerinin (**16b,c**) sentezi için, uygun (*S*)-4-(2-(*n*-alkiloksi)propanoiloksi)fenil 4-formilbenzoat bileşiği (**15b,c**) *t*-BuOH içerisinde çözünür, resorsinol eklenir. $NaClO_2$ ile $NaH_2PO_4.H_2O$ sulu çözeltisi 15 dk. boyunca reaksiyon ortamına damlatma hunisi ile eklendikten sonra 50 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Oluşan reaksiyon TLC (H/EA, 5:1) ile takip edilir. Reaksiyon karışımındaki *t*-BuOH döner buharlaştırıcıda uçurulur, kalıntı suya dökülür, 1 N HCl ile pH 1-2 arasına çekilir. Oluşan beyaz kalıntılar süzülür, iyice kurutulur. Ham ürün etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşiklerin (**16b,c**) yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

(*S*)-4-((4-(2-(*n*-Desiloksi)propanoiloksi)fenoksi)karbonil)benzoik asit (16b): ($C_{27}H_{34}O_7$; 470.56 g/mol)

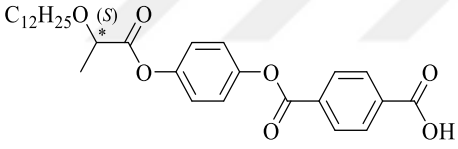


16b

Verim: 1.30 g (%80), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.30 (d, *J*≈ 8.4 Hz; 2Ar-H), 8.26 (d, *J*≈ 8.4 Hz; 2Ar-H), 7.27 (d, 2Ar-H), 7.20 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 2Ar-H), 4.20 (q, *J*≈ 6.8 Hz; 1H, CH), 3.69 (dd, *J*≈ 15.5, 6.8 Hz; 1H, OCH_{2a}), 3.49 (dd, *J*≈ 15.5, 6.7 Hz; 1H, OCH_{2b}), 1.70-1.62 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.58 (d, *J*≈ 6.8 Hz; 3H, $CHCH_3$), 1.45-1.25 (m; 14H, $7CH_2$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 172.08, 170.31, 164.26 (CO), 148.31, 148.29, 134.02, 133.76 (Ar-C), 130.52, 130.41, 122.66, 122.57 (Ar-CH), 75.11 (CH), 70.95 (OCH_2), 32.04, 29.92, 29.73, 29.72, 29.59, 29.47, 26.21, 22.83 (CH_2), 18.85, 14.26 (CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2918.25-2850.44 (CH), 1765.52, 1732.02, 1686.35 3(C=O).

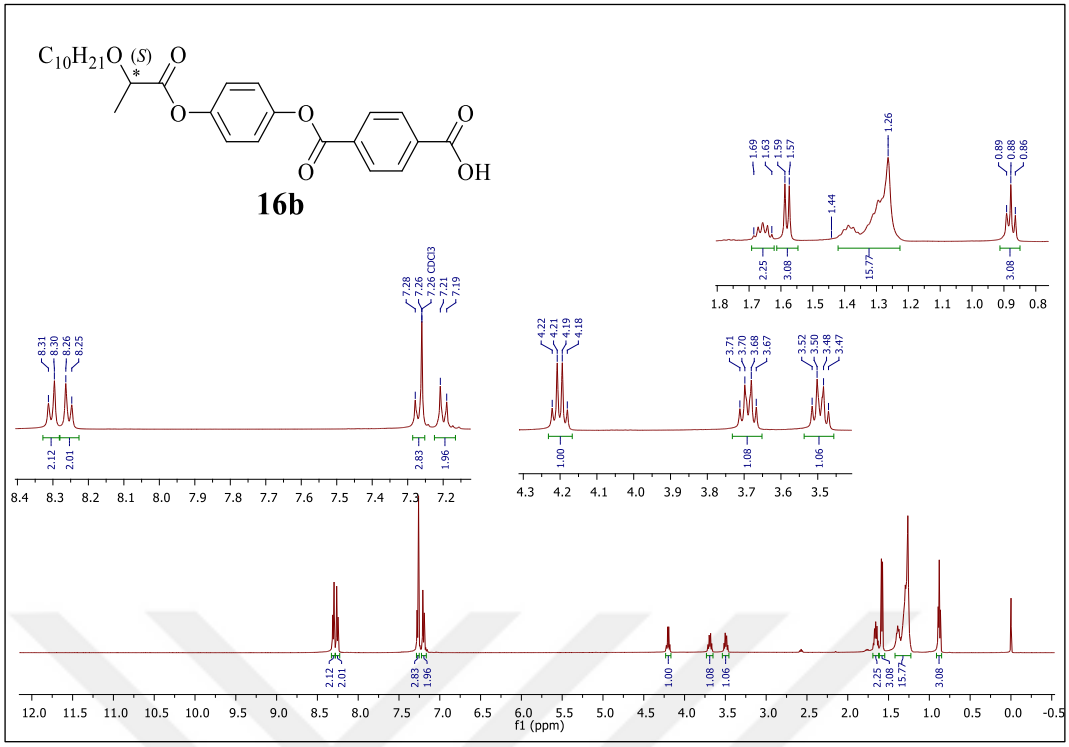
(*S*)-4-((4-(2-(*n*-Dodesiloksi)propanoiloksi)fenoksi)karbonil)benzoik asit (16c): ($C_{29}H_{38}O_7$; 498.62 g/mol) [86]



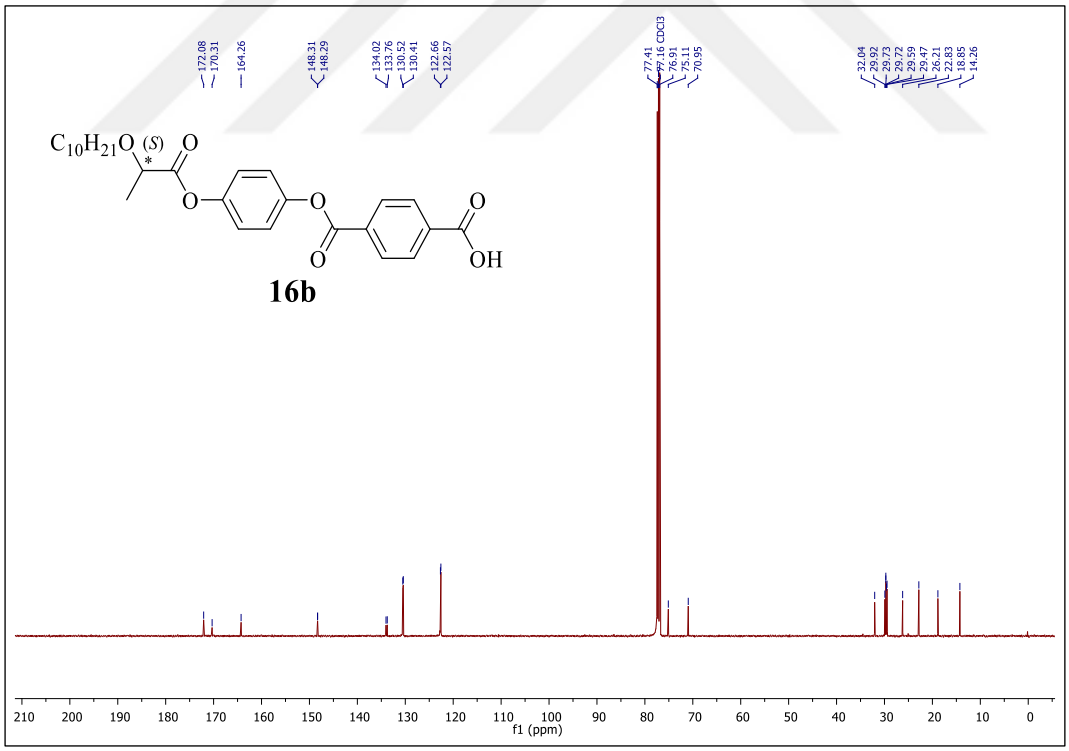
16c

Verim: 1.42 g (%82), beyaz katı.

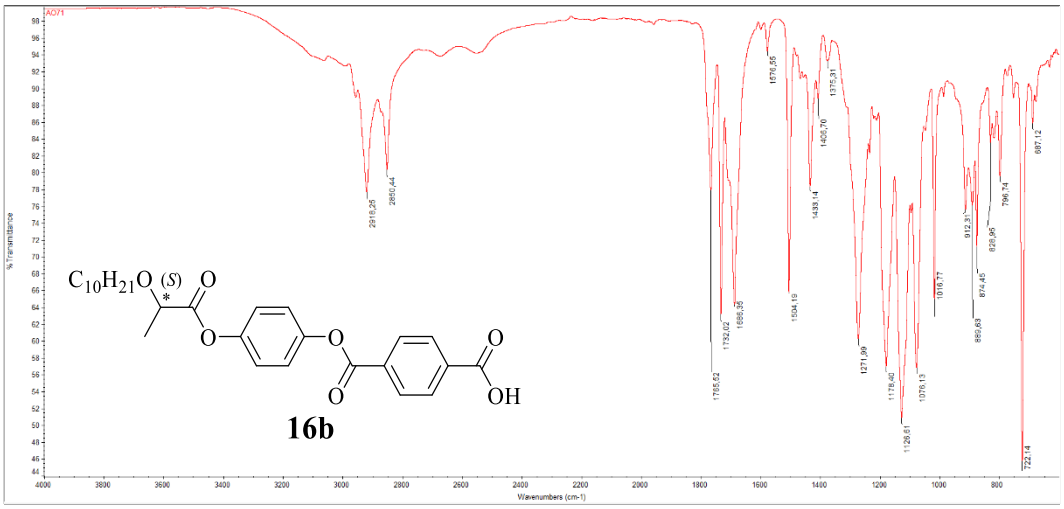
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.30 (d, *J*≈ 8.4 Hz; 2Ar-H), 8.26 (d, *J*≈ 8.4 Hz; 2Ar-H), 7.27 (d, 2Ar-H), 7.20 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 2Ar-H), 4.20 (q, *J*≈ 6.9 Hz; 1H, CH), 3.69 (dd, *J*≈ 15.6, 6.7 Hz 1H, OCH_{2a}), 3.49 (dd, *J*≈ 15.6, 6.7 Hz 1H, OCH_{2b}), 1.69-1.62 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.58 (d, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, $CHCH_3$), 1.39-1.21 (m; 18H, $9CH_2$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 3H, CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 172.07, 170.07, 164.27 (CO), 148.32, 148.29, 133.97, 133.81 (Ar-C), 130.50, 130.40, 122.67, 122.57 (Ar-CH), 75.13 (CH), 70.95 (OCH_2), 32.07, 29.93, 29.82, 29.79, 29.76, 29.73, 29.60, 29.50, 26.22, 22.84 (CH_2), 18.86, 14.27 (CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2917.112-2849.98 (C-H), 1766.49, 1732.16, 1687.07 3(C=O).



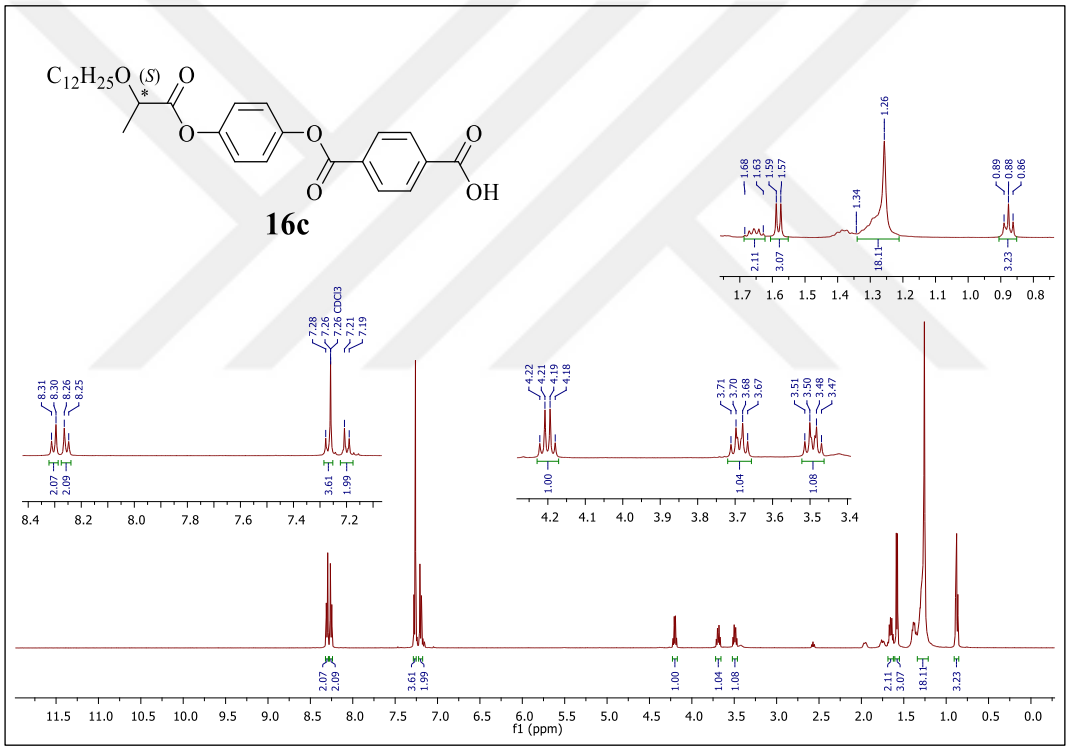
Şekil 5.89 Bileşik **16b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



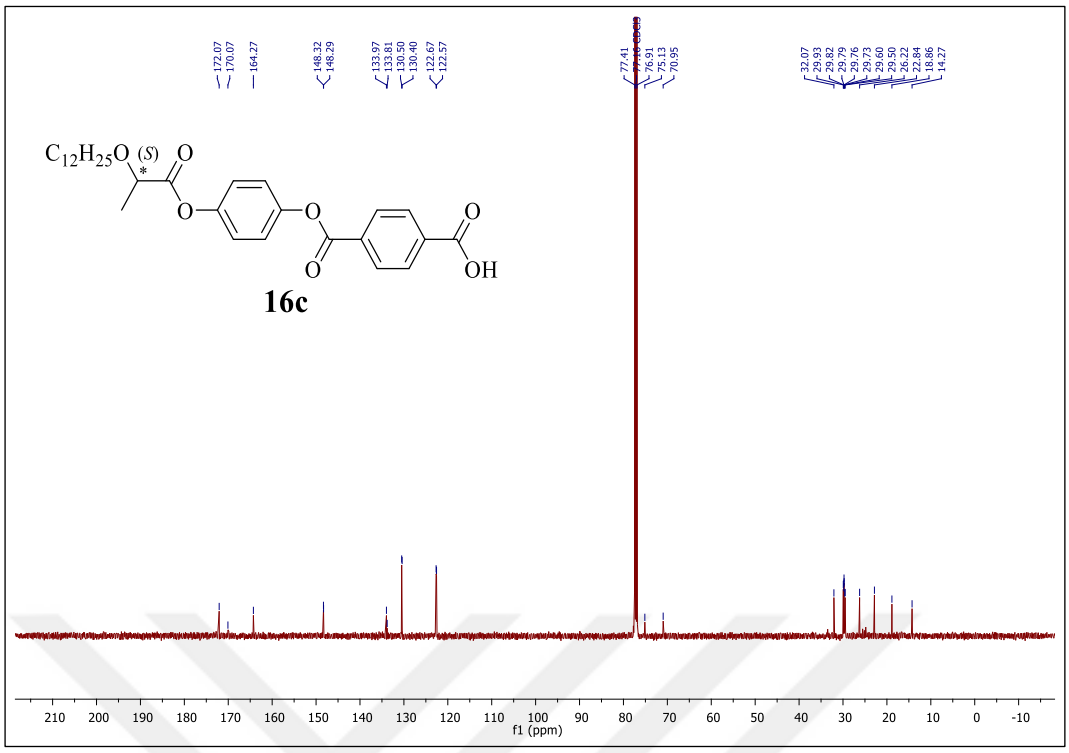
Şekil 5.90 Bileşik **16b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu



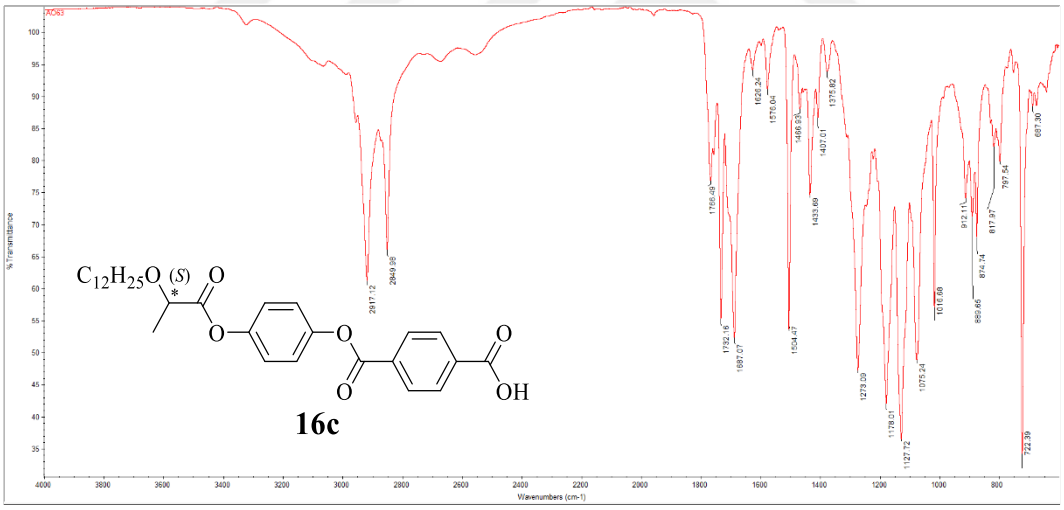
Şekil 5.91 Bileşik **16b**'nin FT-IR spektrumu



Şekil 5.92 Bileşik **16c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



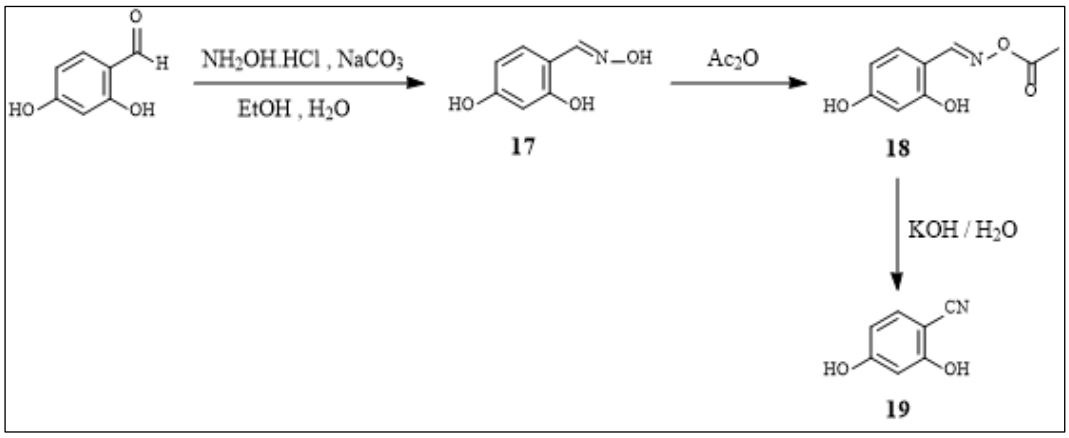
Şekil 5.93 Bileşik **16c**'nin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 5.94 Bileşik **16c**'nin FT-IR spektrumu

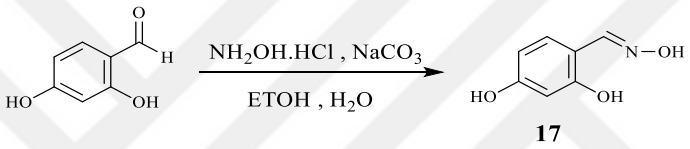
5.1.2 4-Siyano Resorsinol Merkezi Ünitenin Sentezi ve Karakterizasyonu

Laktat türevli yeni muz şekilli moleküllerin bükülmüş merkezi ünitesini oluşturan 2,4-dihidroksibenzonitril bileşiğinin (**17**) sentezi için ticari olarak temin edilen 2,4-dihidroksibenzaldehit molekülü başlangıç bileşiği olarak kullanılmış olup, Şekil 5.95'te verilen üç basamaklı sentez yolu ile elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiğin (**19**) yapısı klasik spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 5.95 Merkezi ünitenin (**19**) sentez şeması

5.1.2.1 2,4-Dihidroksibenzaldoksim Bileşiğinin (17) Sentezi ($C_7H_7NO_3$; 153.14 g/mol) [94]



Reaktifler:

25 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldehit

37.5 mmol $NH_2OH.HCl$

12.5 mmol $NaCO_3$

20 mmol H_2O

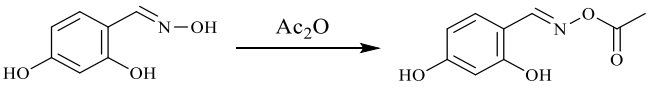
40 mL EtOH

Yöntem:

2,4-Dihidroksibenzaldoksim bileşiğinin (**17**) sentezi için 2,4-dihidroksibenzaldehit'in etanol içerisindeki çözeltisine, $NH_2OH.HCl$ ve $NaCO_3$ doygun sulu çözeltileri yavaşça eklenerek bir süre karıştırılır, bir gece soğukta bekletilir. Oluşan ham ürün su üzerinden kristallendirilir, kristaller süzülerek soğuk etanol yardımıyla yıkanarak kurutulur. Elde edilen ürün TLC (H/EA, 2:1) ile kontrol edilir.

Verim: 3.06 g (%80), krem renkli katı.

5.1.2.2 2,4-Dihidroksibenzaldehit *O*-asetil oksim Bileşiğinin (18) Sentezi ($C_9H_9NO_4$; 195.17 g/mol) [94]



17 **18**

Reaktifler:

20 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldoksim (**17**)

12.4 mL Ac_2O

Yöntem:

2,4-Dihidroksibenzaldehit *O*-asetil oksim bileşiğinin (**18**) sentezi için. 2,4-dihidroksibenzaldoksim (**17**) asetik anhidrit ile çözünerek 8 saat boyunca 155 °C'de geri soğutucu altında karıştırılır. Oluşan reaksiyon sonucu TLC (H/EA, 2:1) ile izlenir. Çözücüsü döner buharlaştırıcı ile uçurulur, kalıntı CH_2Cl_2 ile doygun $NaHCO_3$ çözeltisi üzerinden ekstrakte edilir. Organik fazlar Na_2SO_4 üzerinden iyice kurutulur. Çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uçurulur.

Verim: 2.93 g (%75), kahverengi katı.

5.1.2.3 2,4-Dihidroksibenzonitril Bileşiğinin (19) Sentezi ($C_7H_5NO_2$; 135.12 g/mol) [94]

18 **19**

Reaktifler:

15 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldehit *O*-asetil oksim (**18**)

45 mmol KOH

12 mL H_2O

Yöntem:

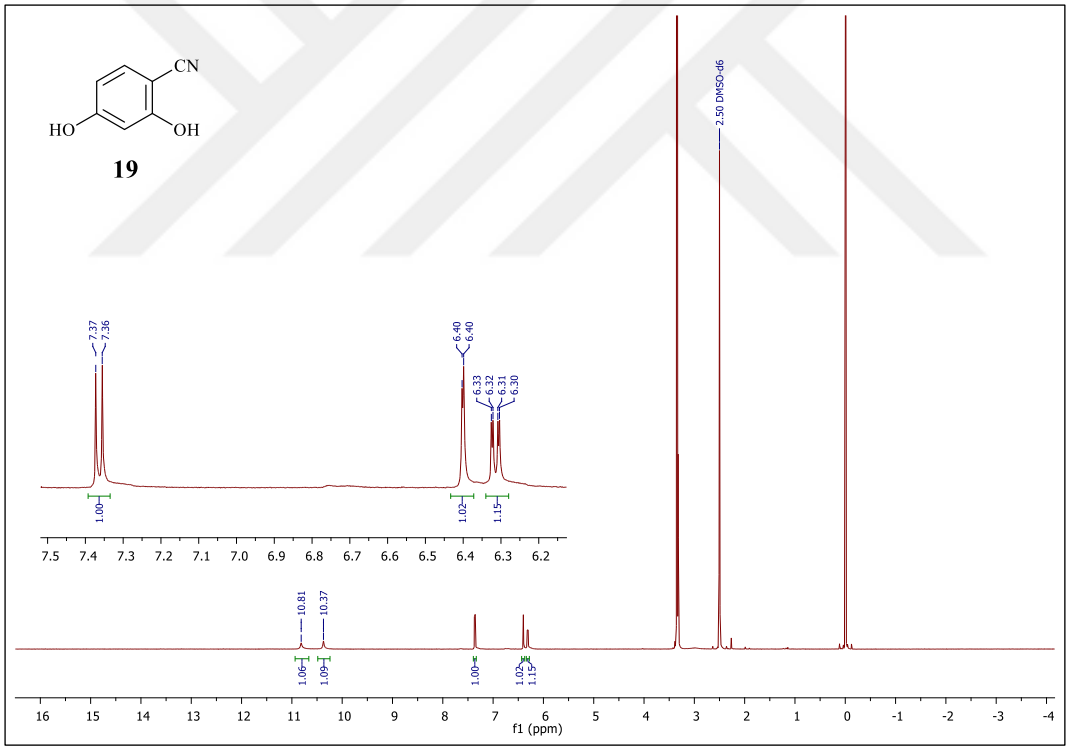
2,4-Dihidroksibenzonitril (**19**) eldesi için. 2,4-Dihidroksibenzaldehit *O*-asetil oksim bileşiğine (**18**) KOH çözeltisi ilave edilir, 4 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Oluşan reaksiyon sonucu TLC (H/EA, 2:1) ile izlenir. %20'lik H_2SO_4

çözeltisi ile pH 2 civarına çekilir. Etil asetat ile üç kez ekstrakte edilerek doygun tuzlu su çözeltisi ile yıkanır. Organik faz $MgSO_4$ üzerinden kurutulur, etil asetat ile silikajel üzerinden süzülür, çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uçurulur. Elde edilen ham ürün $CHCl_3$ ile birkaç kez yıkanarak saflaştırılır.

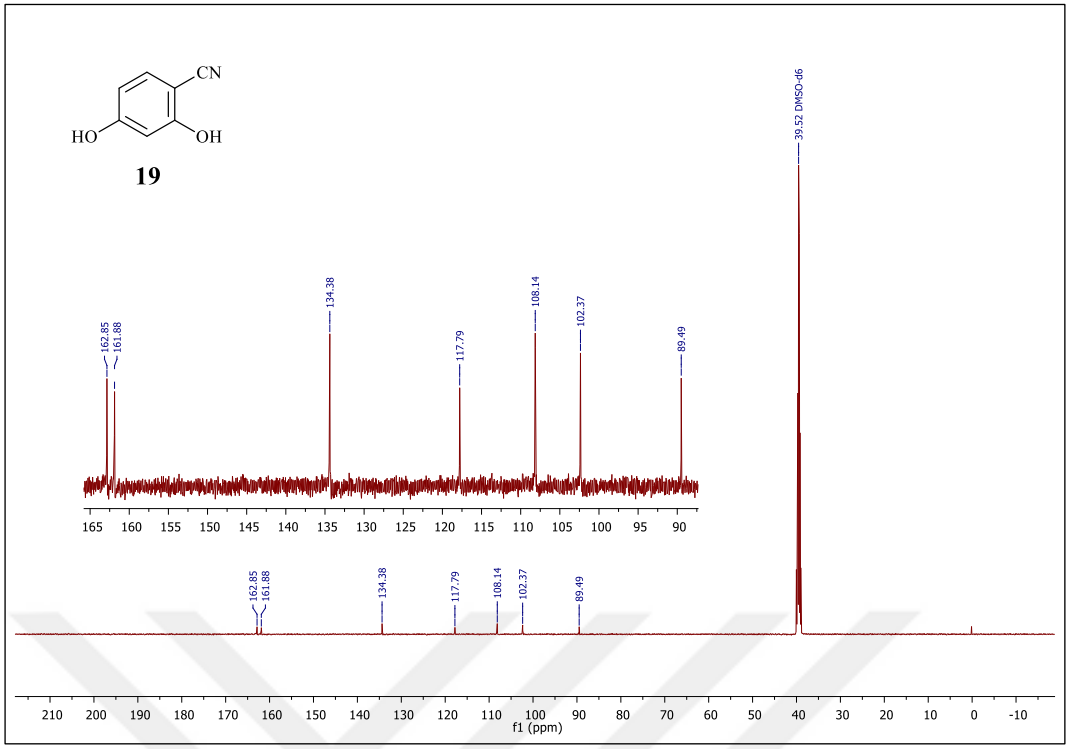
Bileşiğin (**19**) yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir

Verim: 1.46 g (%72), krem renkli katı

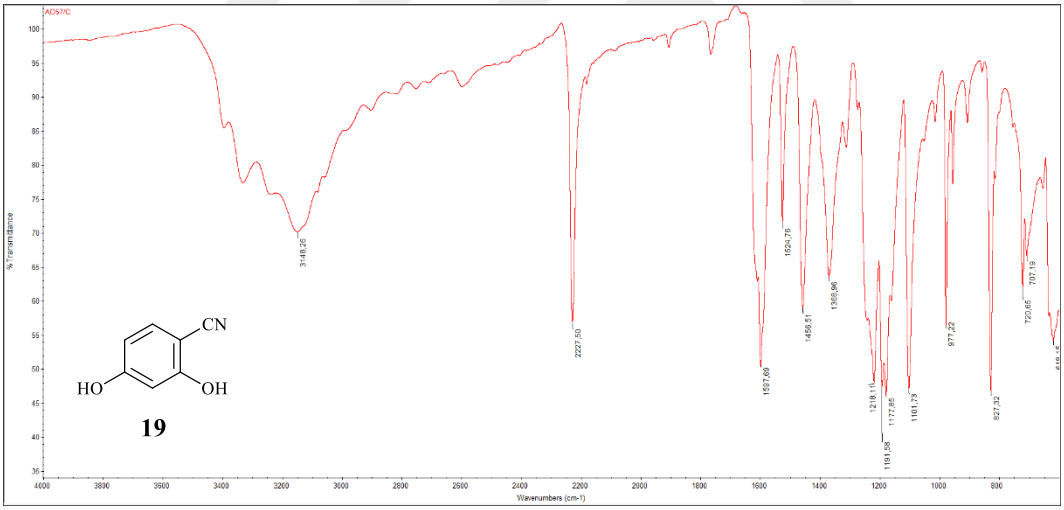
^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm)= 10.81 (s; 1Ar-OH), 10.37 (s; 1Ar-OH), 7.36 (d, *J*≈ 8.6 Hz; 1Ar-H), 6.40 (d, *J*≈ 2.1 Hz; 1Ar-H), 6.31 (dd, *J*≈ 8.6, 2.2 Hz; 1Ar-H). **^{13}C-NMR** (125 MHz, DMSO): δ (ppm)= 162.85, 161.88, 89.49 (Ar-C), 134.48, 108.14, 102.37 (Ar-CH), 117.79 (CN). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 3148.26 (O-H), 2227.50 (C≡N).



Şekil 5.96 Bileşik **19**'un ^{1}H-NMR spektrumu



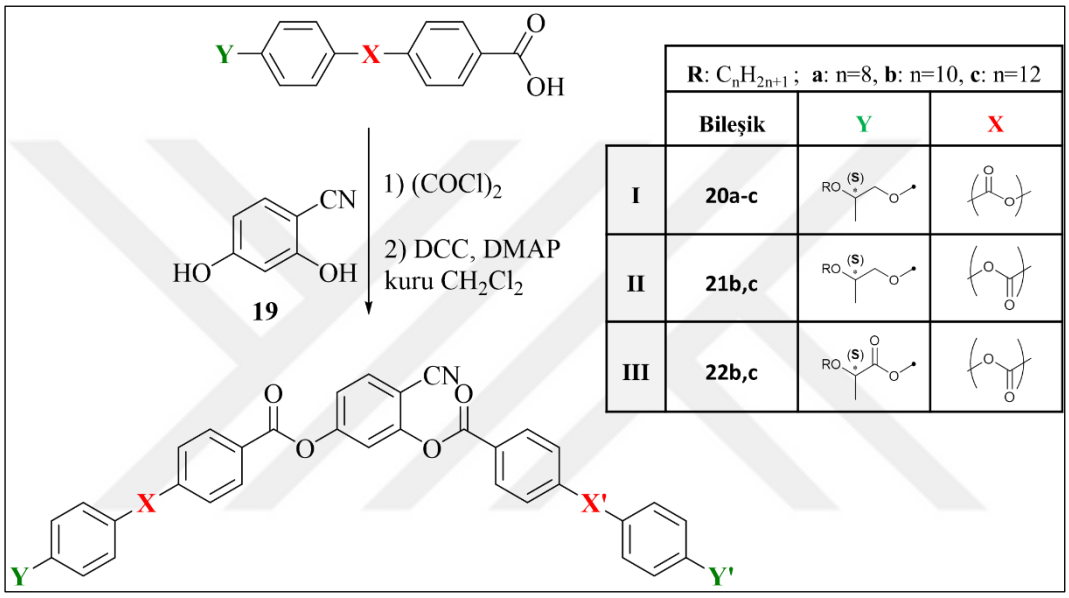
Şekil 5.97 Bileşik **19**'un ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 5.98 Bileşik **19**'un FT-IR spektrumu

5.1.3 Laktat Türevi Yeni Muz Şekilli Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Laktat türevli yeni muz şekilli moleküllerin sentezi için elde edilen uygun benzoat (**7a-c**) ve terftalat (**11b,c** ve **16b,c**) esaslı çubuksu üniteler, okzalil klorür ile muamele edilmiş ve açil türevi haline dönüştürüldükten sonra, sentezlenen merkezi ünite (**19**) ile DCC ve DMAP katalizörlüğünde Şekil 5.99'da verilen sentez şemasındaki yol izlenerek esterleşme reaksiyonuna sokulmuştur. Elde edilen yeni muz şekilli moleküller üç ana başlık altında gruplandırılabilir.



	R: C_nH_{2n+1} ; a: n=8, b: n=10, c: n=12		
	Bileşik	**Y**	**X**
I	**20a-c**		
II	**21b,c**		
III	**22b,c**		

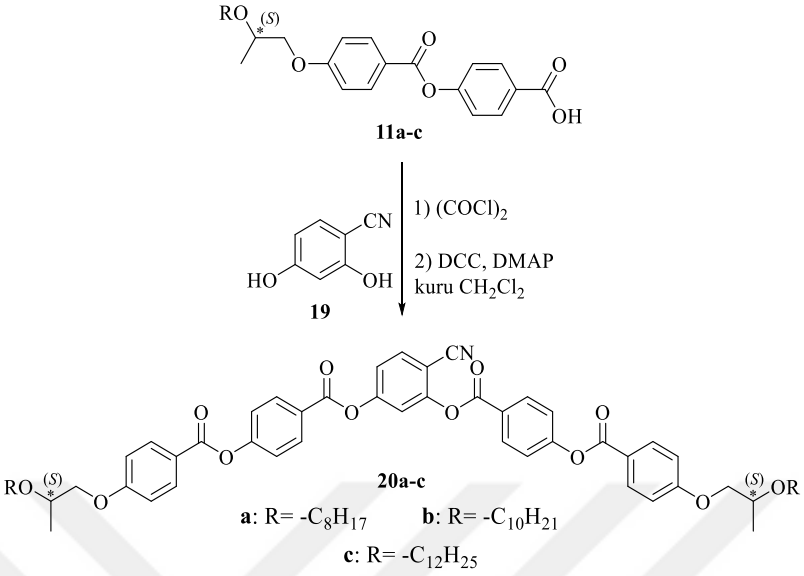
Şekil 5.99 Muz şekilli moleküllerin genel sentez şeması

1) (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi uçlu, benzoat esaslı (**X**: -COO-) muz şekilli moleküller (**20a-c**),

2) (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi uçlu, terftalat esaslı (**X**: -OOC-) muz şekilli moleküller (**21b,c**),

3) (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propanoat uçlu terftalat esaslı (**X**: -OOC-). muz şekilli moleküller (**22b,c**).

5.1.3.1 4-Siyano-1,3-fenilen bis(4-((4-((*S*)-2-*n*-alkiloksipropoksi)benzoil)oksi)benzoat) Bileşiklerinin (20a-c) Sentezi



Reaktifler:

1.2 mmol (*S*)-4-((4-(2-(*n*-alkiloksi)propoksi)benzoil)oksi)benzoik asit (**11a-c**)

7 mL Okzalil klorür

0.55 mmol 2,4-Dihidroksibenzonitril (**19**)

3.59 mmol DCC

0.19 mmol DMAP

4 mL kuru piridin

25 mL kuru CH_2Cl_2

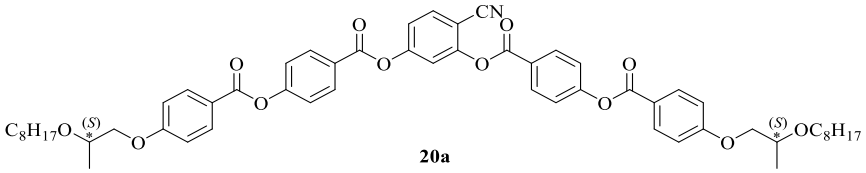
Yöntem:

Elde edilen uygun (*S*)-4-((4-(2-(*n*-alkiloksi)propoksi)benzoil)oksi)benzoik asit bileşiği (**11a-c**), okzalil klorür ile 7 saat geri soğurucu altında kaynatılır. Elde edilen açillenmiş ara ürün vakum destilasyonu altında çözücüsünden uzaklaştırılır, kurutulur. Muz şekilli bileşiğin (**20a-c**) sentezi için, Ar atmosferi altında 2,4-Dihidroksibenzonitril bileşiği kuru piridin içerisinde çözünür. Sırası ile açillenmiş ara ürün, DCC ve DMAP reaktifleri kuru CH_2Cl_2 yardımıyla eklenerek oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılır. Oluşan reaksiyon sonucu TLC (H/EA, 3:1) ile izlenir. 1 N HCl ile pH 7 civarına çekilir. Çözelti silikajel üzerinden CH_2Cl_2 ile süzülür, CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilerek tuzlu su üzerinden yıkanır, Na_2SO_4 ile

kurutulur. Ham ürünler, kolon kromatografisi yöntemi (silikajel 60; H/EA, :1) ile saflaştırılır.

Bileşiklerin (**20a-c**) yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR ve MS spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

4-Siyano-1,3-fenilen bis(4-((4-((*S*)-2-*n*-oktiloksipropoksi)benzoil)oksi)benzoat) (20a): ($C_{57}H_{65}NO_{12}$; 956.14 g/mol)

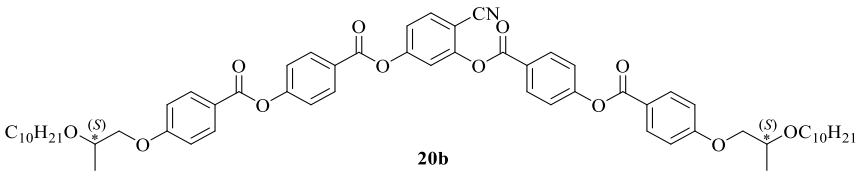


20a

Verim: 0.28 g (%54), şeffaf katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.33 (d, *J*≈ 8.7 Hz; 2Ar-H), 8.27 (d, *J*≈ 8.7 Hz; 2Ar-H), 8.17 (d, *J*≈ 2.7 Hz; 2Ar-H), 8.15 (d, *J*≈ 2.7 Hz; 2Ar-H), 7.80 (d, *J*≈ 8.5 Hz; 1Ar-H), 7.54 (d, *J*≈ 2.0 Hz; 1Ar-H), 7.40 (2d, *J*≈ 8.6, 5.1 Hz; 4Ar-H), 7.33 (dd, *J*≈ 8.5, 2.1 Hz; 1Ar-H), 7.02 (d, *J*≈ 8.8 Hz; 4Ar-H) 4.08 (dd, *J*≈ 9.6, 6.0 Hz; 2H, 2CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.97 (dd, *J*≈ 9.6, 4.7 Hz; 2H, 2CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.87-3.79 (m; 2H, 2CH), 3.62-3.50 (m; 4H, 2OCH_2), 1.63-1.55 (m; 4H, 2O$CH_2C\underline{H}_2$), 1.41-1.19 (m; 20H, 10CH_2), 1.30 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 6H, 2CHC$\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 6.8 Hz; 6H, 2CH_3).**^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.33, 164.29, 163.78, 163.74 ($\underline{C}$O), 163.44, 163.06, 156.16, 156.02, 154.92, 153.60, 125.86, 125.48, 121.30, 121.24, 104.40 (Ar-$\underline{C}$), 134.13, 132.59, 132.57, 132.42, 132.17, 122.55, 122.50, 120.20, 117.57, 114.73, 114.71 (Ar-$\underline{C}$H), 114.94 ($\underline{C}$N), 73.69 (O$\underline{C}$H), 72.01, 69.85 (O$\underline{C}H_2$), 31.97, 30.20, 29.57, 29.42, 26.27, 22.80 ($\underline{C}H_2$), 17.38, 17.36 (CH$\underline{C}H_3$), 14.25 ($\underline{C}H_3$). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2925.30-2854.26 (C-H), 2232.40 (C≡N), 1734.63 (C=O), 1247.27 (C-O). **MS** (**EI**): m/z= 956.73, ($[M+H]^+$).

4-Siyano-1,3-fenilen bis(4-((4-((*S*)-2-*n*-desiloksipropoksi)benzoil)oksi)benzoat) (20b): ($C_{61}H_{73}NO_{12}$; 1012.25 g/mol)

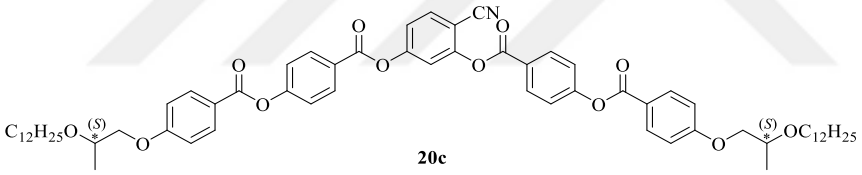


20b

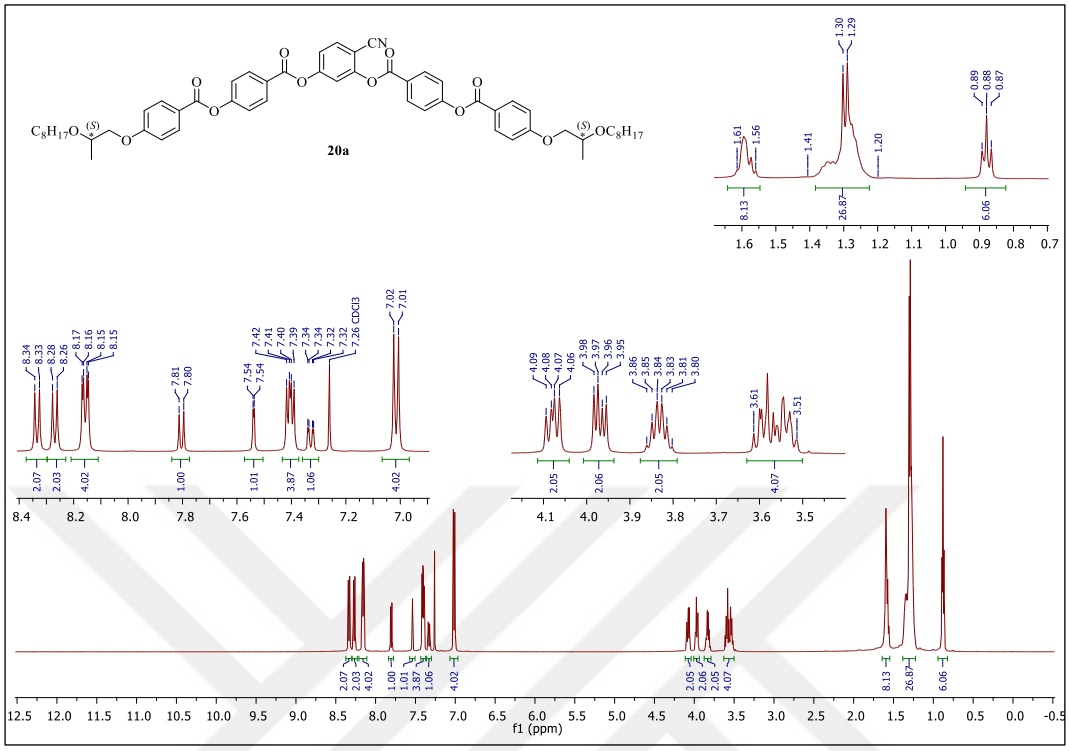
Verim: 0.29 g (%52), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.33 (d, *J*≈ 8.7 Hz; 2Ar-H), 8.27 (d, *J*≈ 8.7 Hz; 2Ar-H), 8.17 (d, *J*≈ 2.7 Hz; 2Ar-H), 8.15 (d, *J*≈ 2.8 Hz; 2Ar-H), 7.80 (d, *J*≈ 8.5 Hz; 1Ar-H), 7.54 (d, *J*≈ 2.2 Hz; 1Ar-H), 7.40 (2d, *J*≈ 8.7, 5.0 Hz; 4Ar-H), 7.33 (dd, *J*≈ 8.5, 2.2 Hz; 1Ar-H), 7.01 (d, *J*≈ 8.9 Hz; 4Ar-H) 4.08 (dd, *J*≈ 9.5, 5.9 Hz; 2H, 2CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.97 (dd, *J*≈ 9.7, 4.7 Hz; 2H, 2CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.87-3.79 (m; 2H, 2CH), 3.62-3.50 (m; 4H, 2OCH_2), 1.63-1.54 (m; 4H, 2O$CH_2C\underline{H}_2$), 1.39-1.20 (m; 28H, 14CH_2), 1.30 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 6H, 2CHC$\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 6H, 2CH_3).**^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.34, 164.29, 163.79, 163.75 (C=O), 163.45, 163.06, 156.17, 156.03, 154.93, 153.61, 125.87, 125.48, 121.31, 121.25, 104.41 (Ar-$\underline{C}$), 134.14, 132.60, 132.58, 132.43, 132.18, 122.55, 122.50, 120.21, 117.58, 114.73, 114.71 (Ar-$\underline{C}$H), 114.94 ($\underline{C}$N), 73.69 (O$\underline{C}$H), 72.01, 69.87 (O$\underline{C}H_2$), 32.05, 30.21, 29.77, 29.72, 29.62, 29.48, 26.27, 22.83 ($\underline{C}H_2$), 17.39, 17.37 (CH$\underline{C}H_3$), 14.27 ($\underline{C}H_3$). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2920.43-2851.52 (C-H), 2232.52 (C≡N), 1731.89 (C=O), 1248.96 (C-O). **MS** (**EI**): m/z= 1011.0, ($[M+H]^+$).

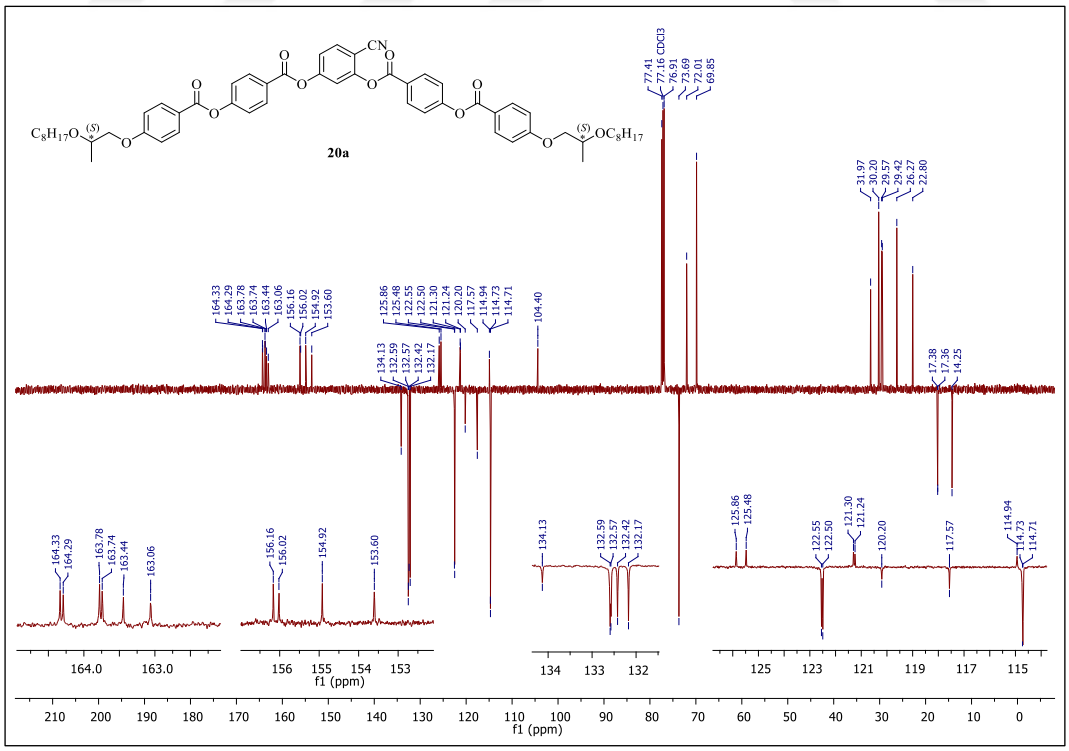
4-Siyano-1,3-fenilen bis(4-((4-((*S*)-2-*n*-dodesiloksipropoksi)benzoil)oksi)benzoat) (20c): ($C_{65}H_{81}NO_{12}$; 1068.36 g/mol)


CN
O
O
O

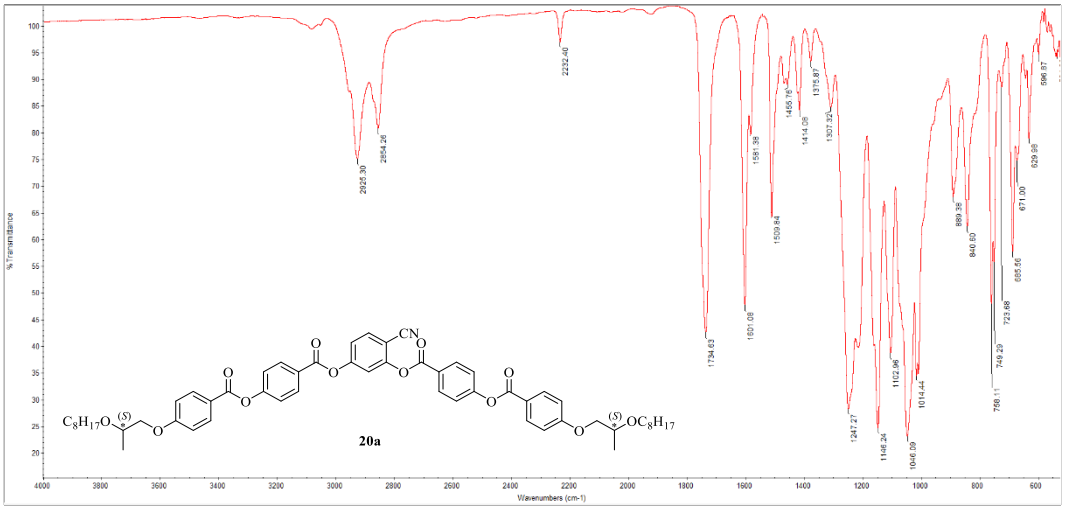
(CH<u>C</u>H$_3$), 14.27 (<u>C</u>H$_3$). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2916.09-2850.22 (C-H), 2232.43 (C≡N), 1731.83 (C=O), 1249.15 (C-O). **MS** (**EI**): m/z = 1067.57, ([M+H]$^+$).



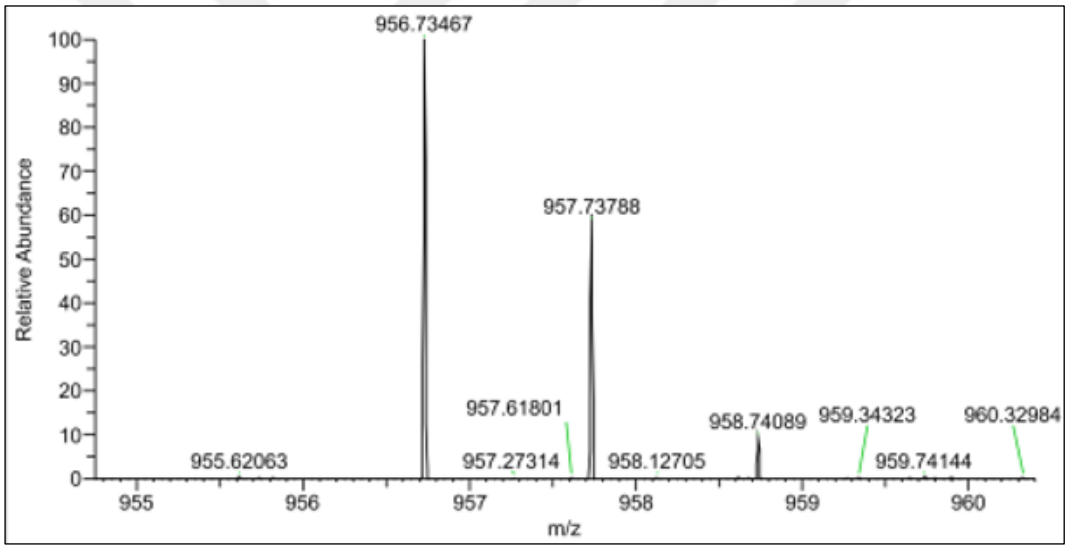
Şekil 5.100 Bileşik **20a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu



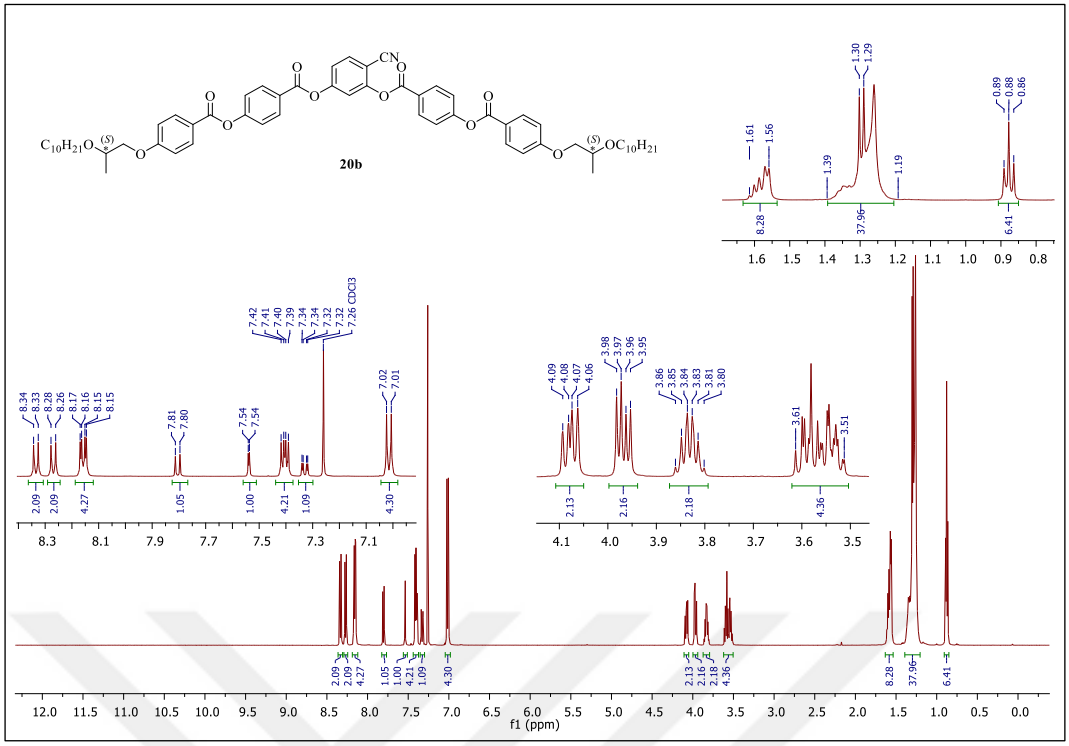
Şekil 5.101 Bileşik **20a**'nın ^{13}C-NMR (APT) spektrumu



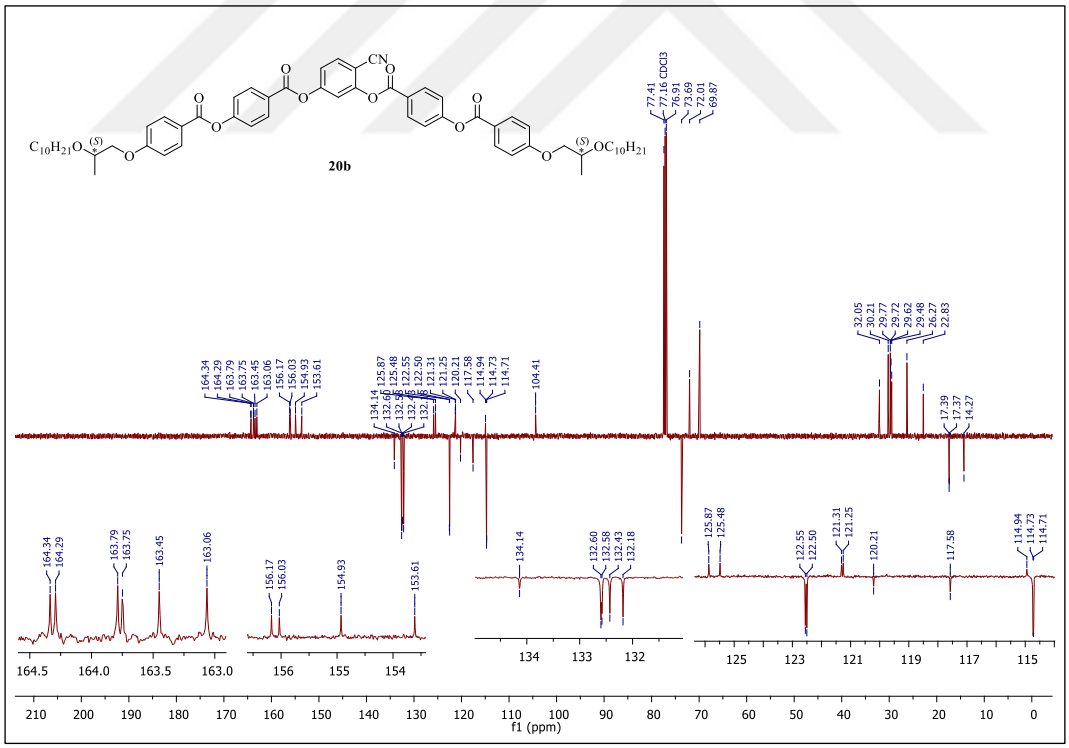
Şekil 5.102 Bileşik **20a**'nın FT-IR spektrumu



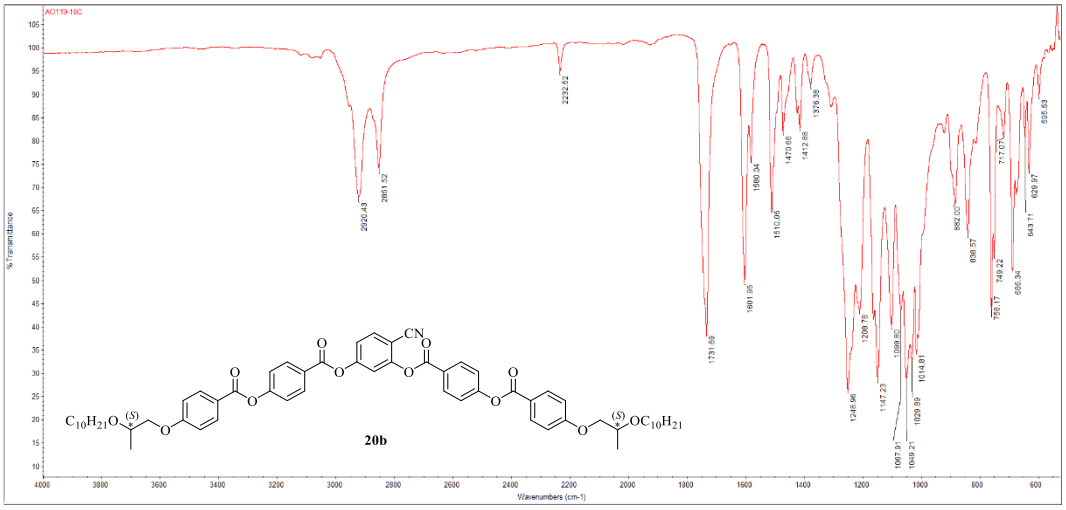
Şekil 5.103 Bileşik **20a**'nın MS spektrumu



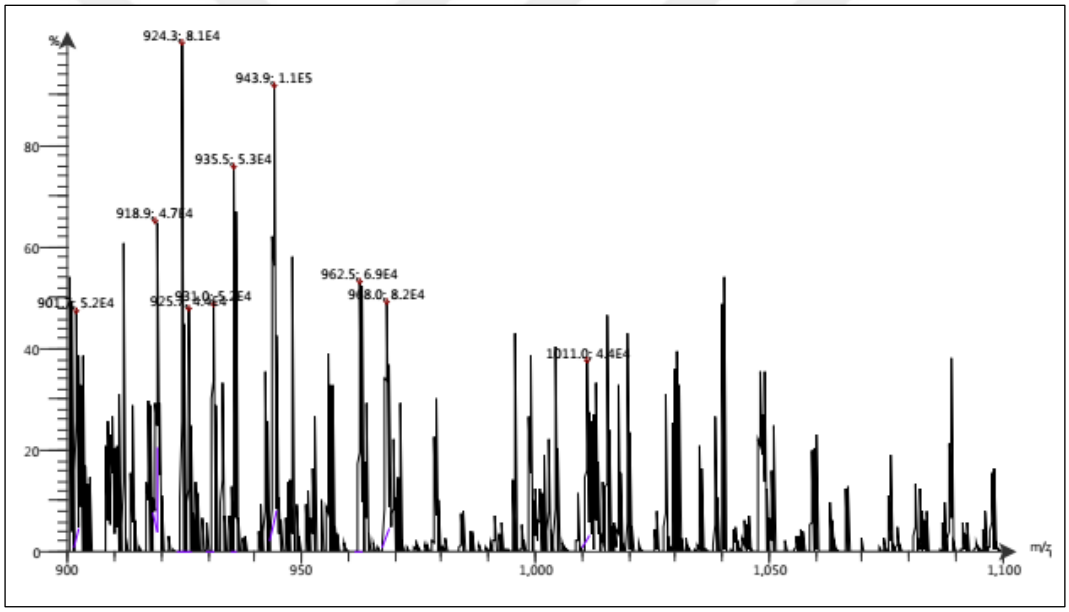
Şekil 5.104 Bileşik **20b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



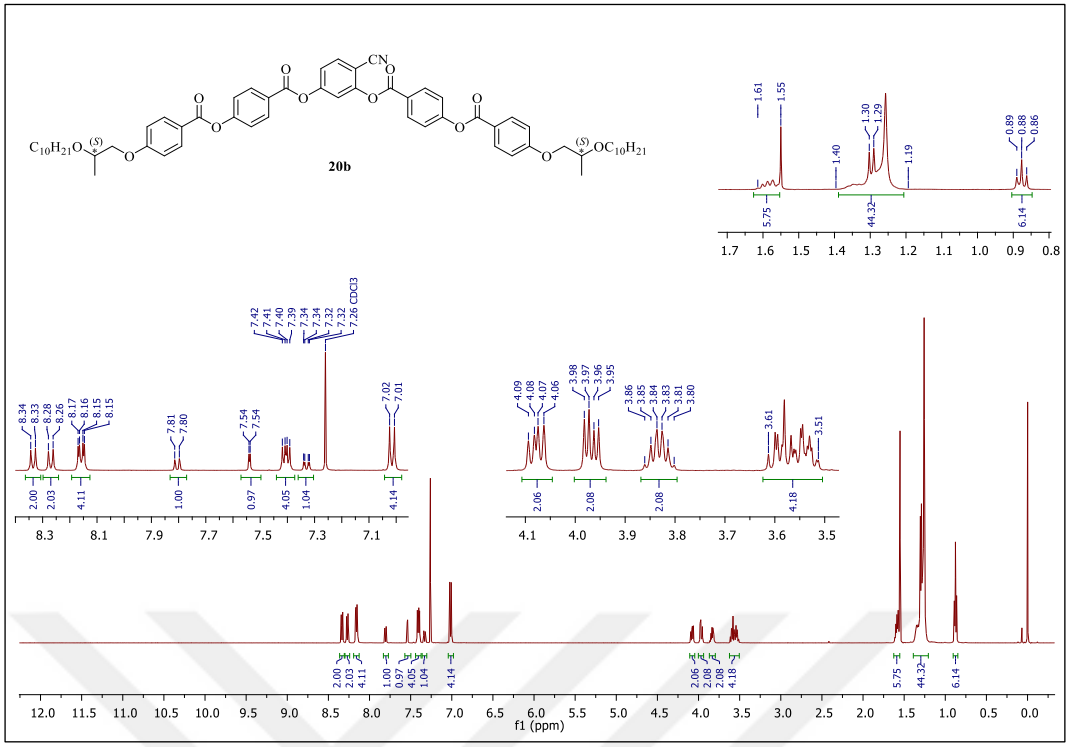
Şekil 5.105 Bileşik **20b**'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu



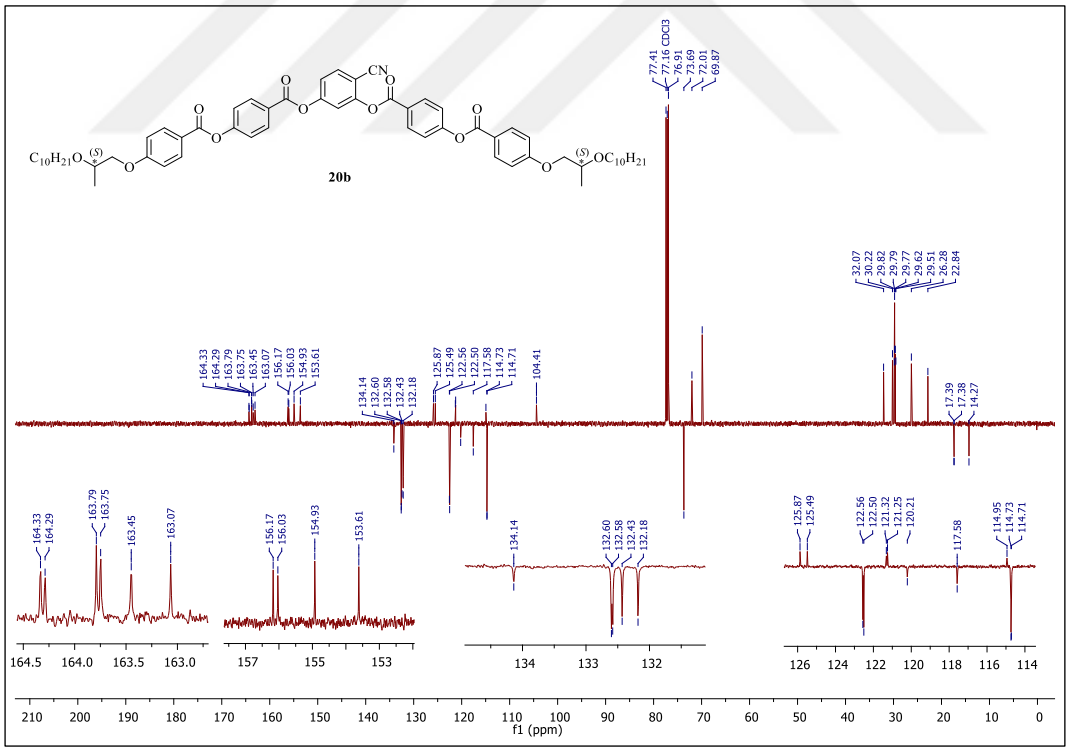
Şekil 5.106 Bileşik **20b**'nin FT-IR spektrumu



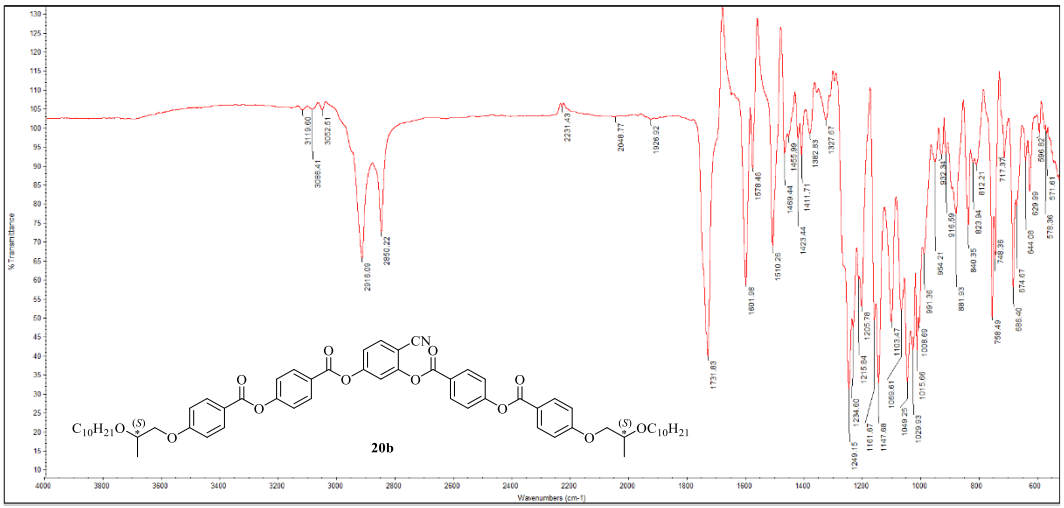
Şekil 5.107 Bileşik **20b**'nin MS spektrumu



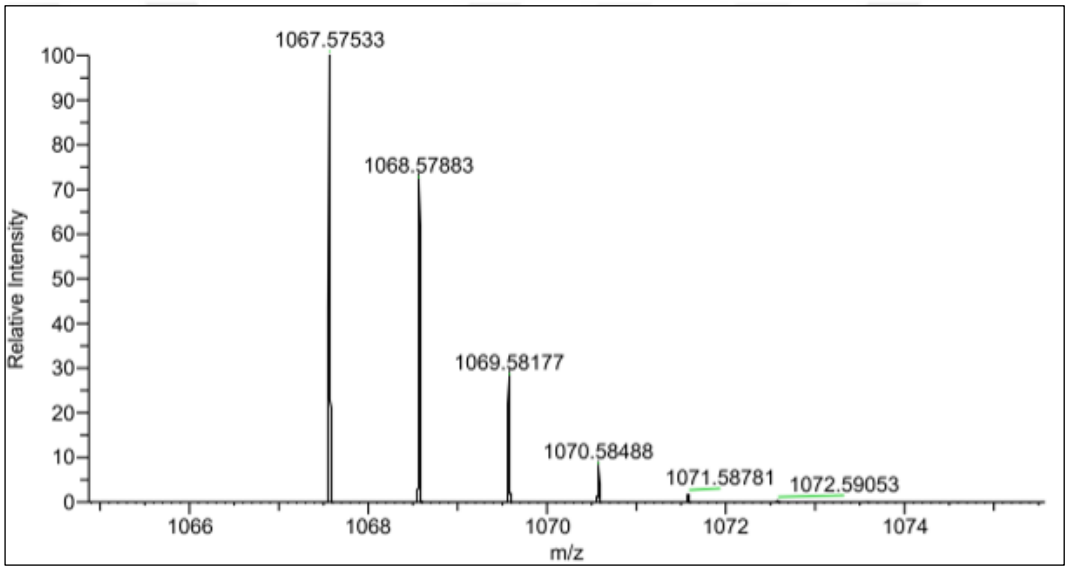
Şekil 5.108 Bileşik **20c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.109 Bileşik **20c**'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu

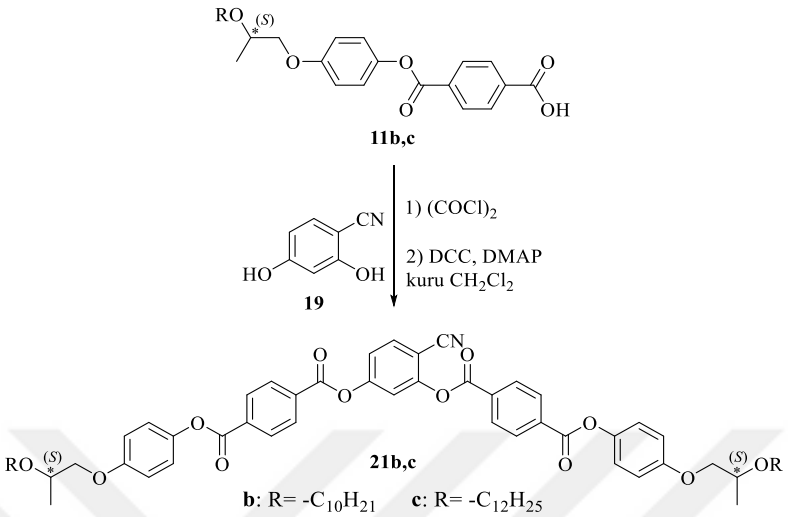


Şekil 5.110 Bileşik **20c**'nin FT-IR spektrumu



Şekil 5.111 Bileşik **20c**'nin MS spektrumu

5.1.3.2 4-Siyano-1,3-fenilen bis(4-((4-((*S*)-2-*n*-alkiloksipropoksi)fenoksi)karbonil)benzoat) Bileşiklerinin (21b,c) Sentezi



Reaktifler:

1.2 mmol (*S*)-4-((4-(2-(*n*-Alkiloksi)propoksi)fenoksi)karbonil)benzoik asit (**11b,c**)

2.40 mL Okzalil klorür

0.55 mmol 2,4-Dihidroksibenzonitril (**19**)

3.59 mmol DCC

0.19 mmol DMAP

4 mL kuru piridin

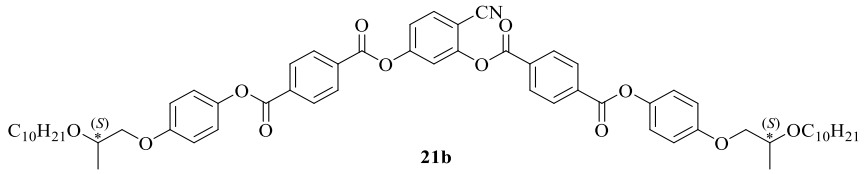
25 mL kuru CH_2Cl_2

Yöntem:

Muz şekilli bileşikler **21b,c**, muz şekilli bileşikler **20a-c'nin** sentezinde uygulanan yöntemle elde edilmiştir. Uygun (*S*)-4-((4-(2-(*n*-alkiloksi)propoksi)fenoksi)karbonil)benzoik asit bileşiği (**11b,c**), okzalil klorür ile muamele edilerek açillenmiş ara ürün elde edilir, Ar atmosferi altında 2,4-Dihidroksibenzonitril (**19**) bileşiği ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilir. Ham ürüne, kolon kromatografisi yöntemi (silikajel 60; $CHCl_3$/EA, 10:0.25) yapılır ve ardından EtOH üzerinden kristallendirilir.

Bileşiklerin (**21b,c**) yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR ve MS spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

4-Siyano-1,3-fenilen bis(4-((4-((*S*)-2-*n*-desiloksipropoksi)fenoksi)karbonil)benzoat) (21b): ($C_{61}H_{73}NO_{12}$; 1012.25 g/mol)

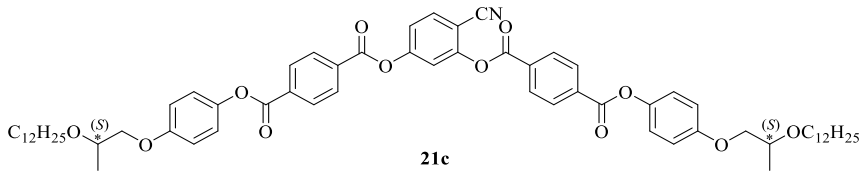


21b

Verim: 0.32 g (%58), beyaz katı.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.41-8.29 (m; 8Ar-H), 7.84 (d, *J*≈ 8.6 Hz; 1Ar-H), 7.60 (d, *J*≈ 2.1 Hz; 1Ar-H), 7.38 (dd, *J*≈ 8.5, 2.1 Hz; 1Ar-H), 7.16 (d, *J*≈ 2.5 Hz; 2Ar-H), 7.14 (d, *J*≈ 2.6 Hz; 2Ar-H), 6.97 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 4Ar-H), 4.01 (dd, *J*≈ 8.9, 5.8 Hz; 2H, 2CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.88 (dd, *J*≈ 9.5, 4.9 Hz; 2H, 2CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.84-3.77 (m; 2H, 2CH), 3.61-3.51 (m; 4H, 2OCH_2), 1.63-1.55 (m; 4H, 2O$CH_2C\underline{H}_2$), 1.43-1.24 (m; 28H, 14CH_2), 1.28 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 6H, 2CHC$\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 6H, 2CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.55, 163.31, 162.98 ($\underline{C}$O), 157.12, 157.09, 154.72, 153.40, 144.35, 144.31, 134.99, 134.87, 132.71, 132.31, 104.67 (Ar-$\underline{C}$), 134.30, 130.81, 130.64, 130.59, 122.39, 122.36, 120.32, 117.43, 115.50 (Ar-$\underline{C}$H), 114.72 ($\underline{C}$N), 73.85 (O$\underline{C}$H), 72.23, 69.80 (O$\underline{C}H_2$), 32.05, 30.26, 29.78, 29.73, 29.64, 29.48, 26.29, 22.84 ($\underline{C}H_2$), 17.54, 17.53 (CH$\underline{C}H_3$), 14.27 ($\underline{C}H_3$). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2921.86-2851.41 (C-H), 2233.76 (C≡N), 1735.29 (C=O), 1237.04 (C-O). **MS** (**EI**): m/z= 1012.5195, ($[M+H]^+$), 1034.5014, ($[M+Na]^+$).

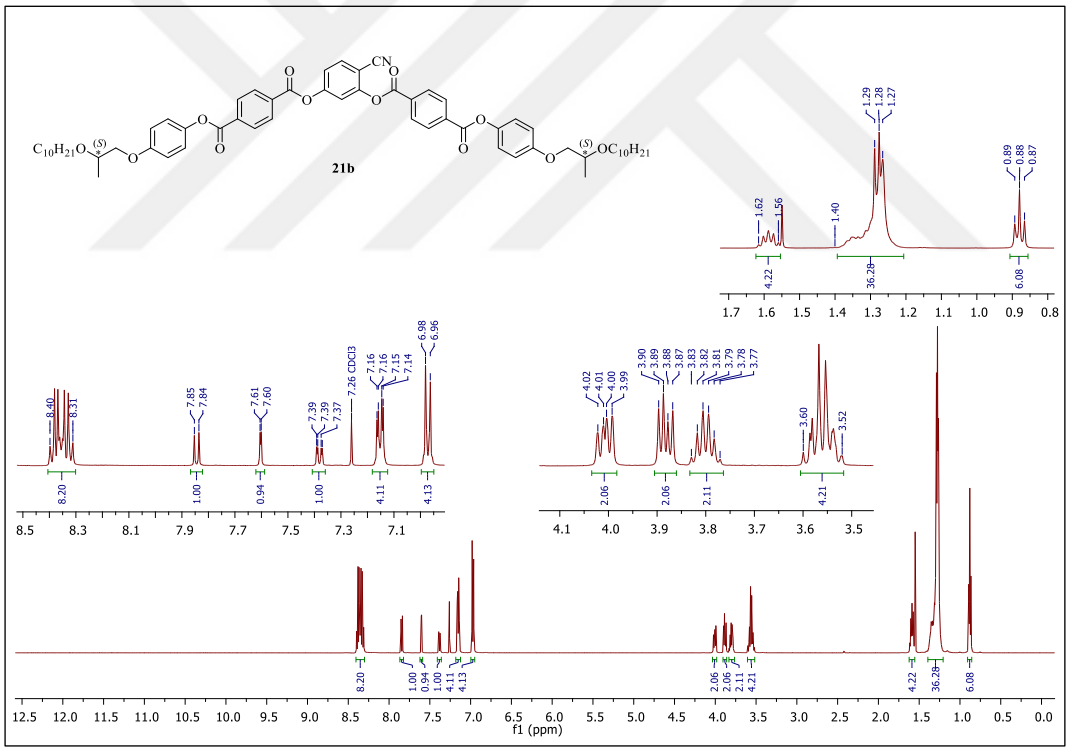
4-Siyano-1,3-fenilen bis(4-((4-((*S*)-2-*n*-dodesiloksipropoksi)fenoksi)karbonil)benzoat) (21c): ($C_{65}H_{81}NO_{12}$; 1068.36 g/mol)



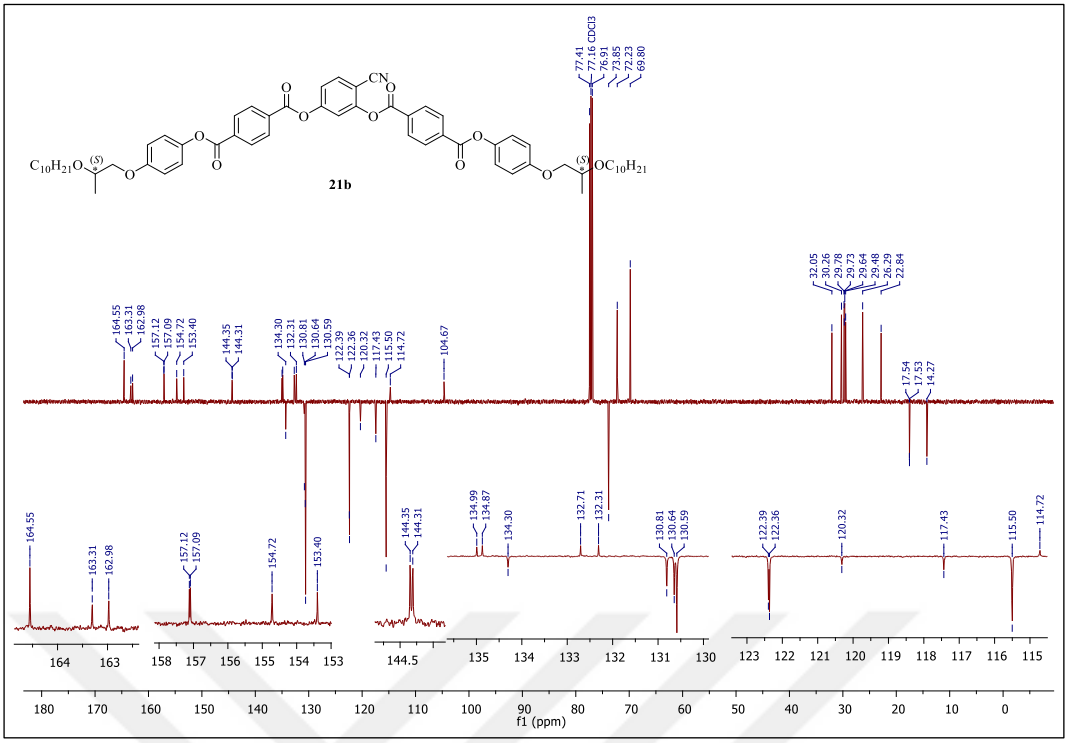
21c

Verim: 0.23 g (%40), şeffaf katı.

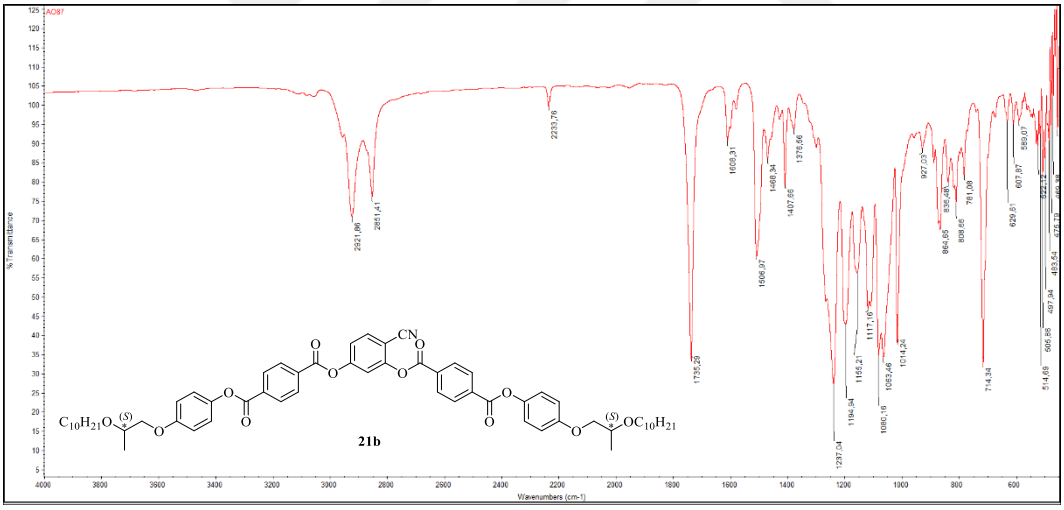
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.42-8.30 (m; 8Ar-H), 7.84 (d, *J*≈ 8.6 Hz; 1Ar-H), 7.60 (d, *J*≈ 2.1 Hz; 1Ar-H), 7.38 (dd, *J*≈ 8.5, 2.2 Hz; 1Ar-H), 7.16 (d, *J*≈ 2.6 Hz; 2Ar-H), 7.14 (d, *J*≈ 2.6 Hz; 2Ar-H), 6.97 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 4Ar-H), 4.01 (dd, *J*≈ 9.1, 6.1 Hz; 2H, 2CHC$\underline{H}_{2a}$O), 3.88 (dd, *J*≈ 9.5, 4.9 Hz; 2H, 2CHC$\underline{H}_{2b}$O), 3.83-3.77 (m; 2H, 2CH), 3.61-3.51 (m; 4H, 2OCH_2), 1.63-1.53 (m; 4H, 2O$CH_2C\underline{H}_2$), 1.40-1.21 (m; 36H, 18CH_2), 1.28 (d, *J*≈ 6.3 Hz; 6H, 2CHC$\underline{H}_3$), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 6H, 2CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 164.56, 163.31, 162.98 (C=O), 157.12, 157.08, 154.72, 153.40, 144.35, 144.31, 134.99, 134.87, 132.70, 132.31, 104.67 (Ar-C), 134.30, 130.81, 130.64, 130.59, 122.40, 122.36, 120.32, 117.43, 115.50 (Ar-CH), 114.72 (CN), 73.85 (OCH), 72.23, 69.80 (OCH_2), 32.07, 30.25, 29.83, 29.79, 29.78, 29.64, 26.51, 26.29, 22.84 (CH_2), 17.54, 17.52 (CHCH_3), 14.27 (CH_3). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2919.46-2850.67 (C-H), 2233.85 (C≡N), 1735.55 (C=O), 1237.65 (C-O). **MS** (**EI**): m/z= 1068.5816, ($[M+H]^+$).



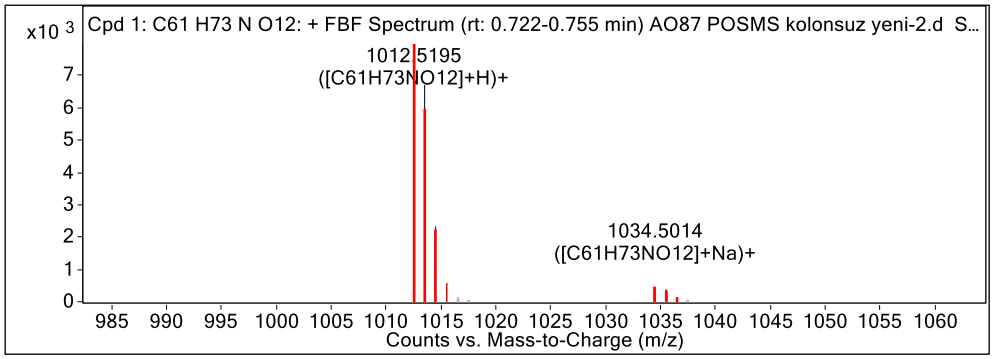
Şekil 5.112 Bileşik **21b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



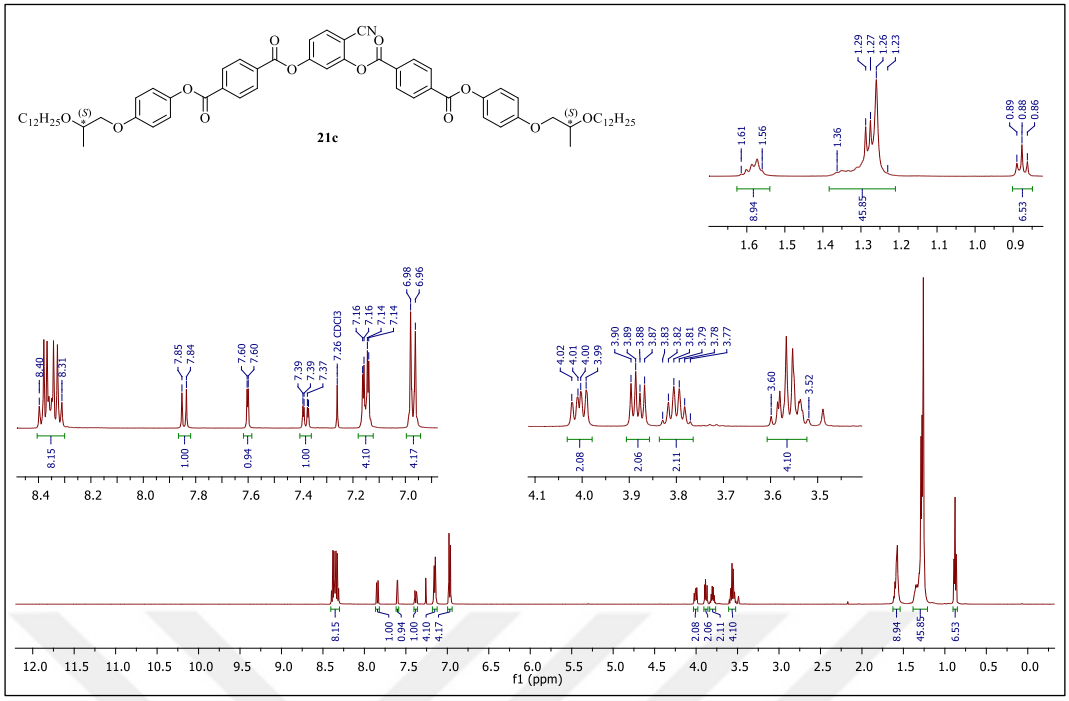
Şekil 5.113 Bileşik **21b**'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu



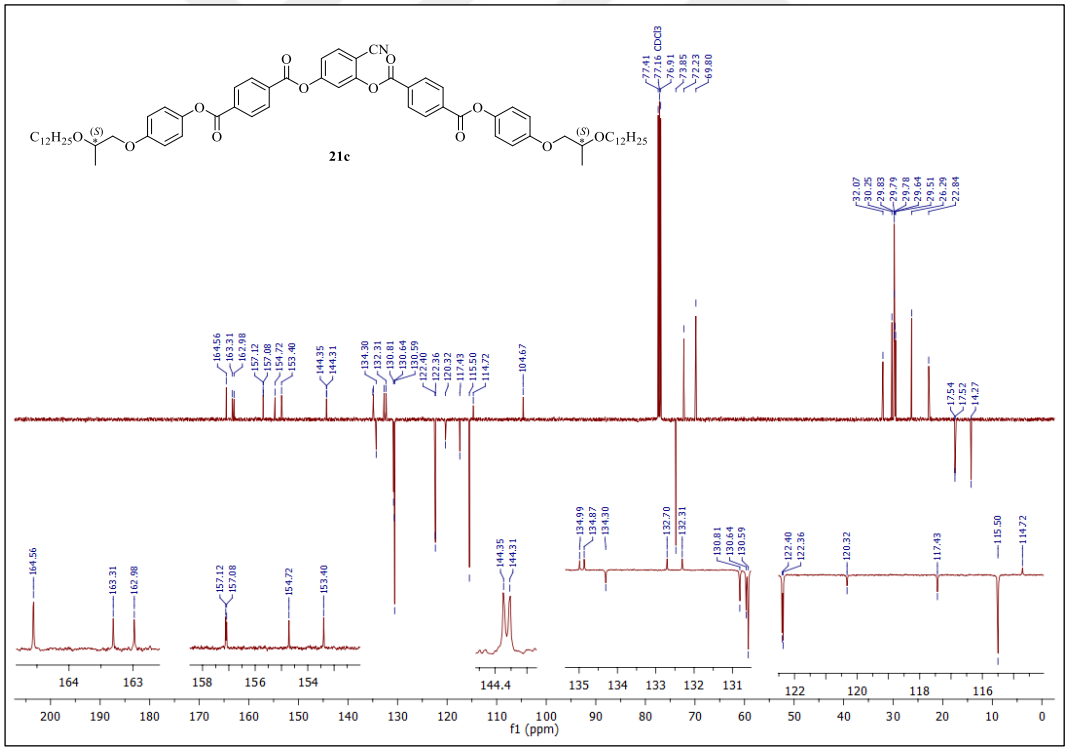
Şekil 5.114 Bileşik **21b**'nin FT-IR spektrumu



Şekil 5.115 Bileşik **21b**'nin MS spektrumu

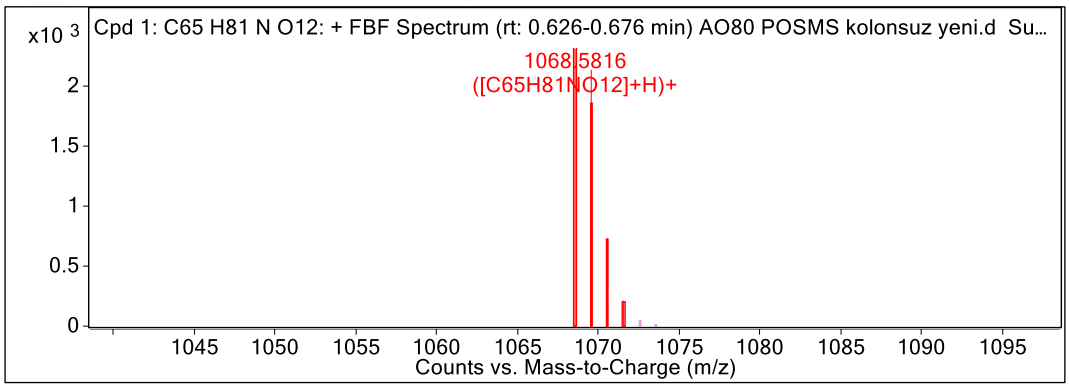


Şekil 5.116 Bileşik **21c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



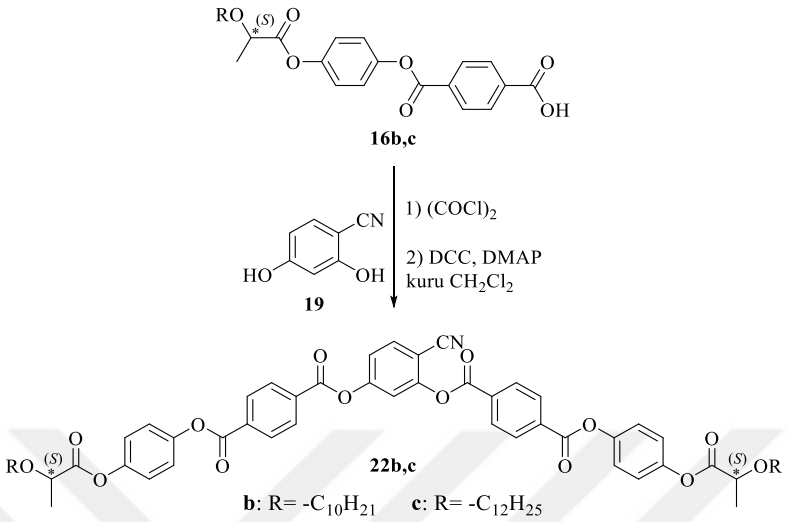
Şekil 5.117 Bileşik **21c**'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu

Şekil 5.118 Bileşik **21c**'nin FT-IR spektrumu



Şekil 5.119 Bileşik **21c**'nin MS spektrumu

5.1.3.3 4-Siyano-1,3-fenilen bis(4-((4-((*S*)-2-*n*-alkiloksipropanoiloksi)fenoksi)karbonil)benzoat) Bileşiklerinin (22b,c) Sentezi



Reaktifler:

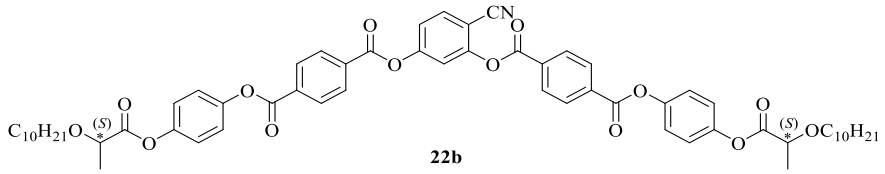
1.2 mmol	(*S*)-4-((4-(2-(*n*-Alkiloksi)propanoiloksi)fenoksi)karbonil)benzoik asit (**16b,c**)
2.40 mL	Okzalil klorür
0.55 mmol	2,4-Dihidroksibenzonitril (**19**)
3.59 mmol	DCC
0.19 mmol	DMAP
4 mL	kuru piridin
25 mL	kuru CH_2Cl_2

Yöntem:

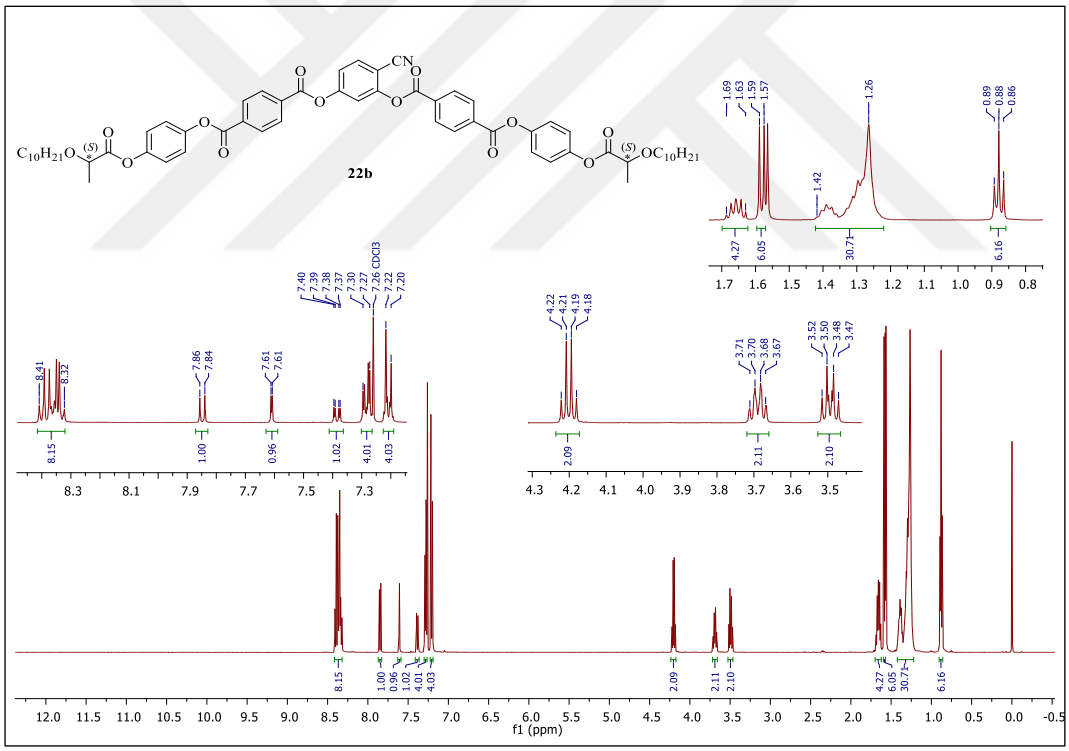
Muz şekilli bileşikler **22b,c**, muz şekilli bileşikler **20a-c'nin** sentezinde uygulanan yöntemle elde edilmiştir. Uygun (*S*)-4-((4-(2-(*n*-Alkiloksi)propanoiloksi)fenoksi)karbonil)benzoik asit (**16b,c**), okzalil klorür ile muamele edilerek açillenmiş ara ürün elde edilir, Ar atmosferi altında 2,4-Dihidroksibenzonitril (**19**) bileşiği ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilir. Ham ürüne, kolon kromatografisi yöntemi (silikajel 60; $CHCl_3$/EA, 10:0.25) yapılır ve ardından EtOH üzerinden kristallendirilir.

Bileşiklerin (**22b,c**) yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR ve MS spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

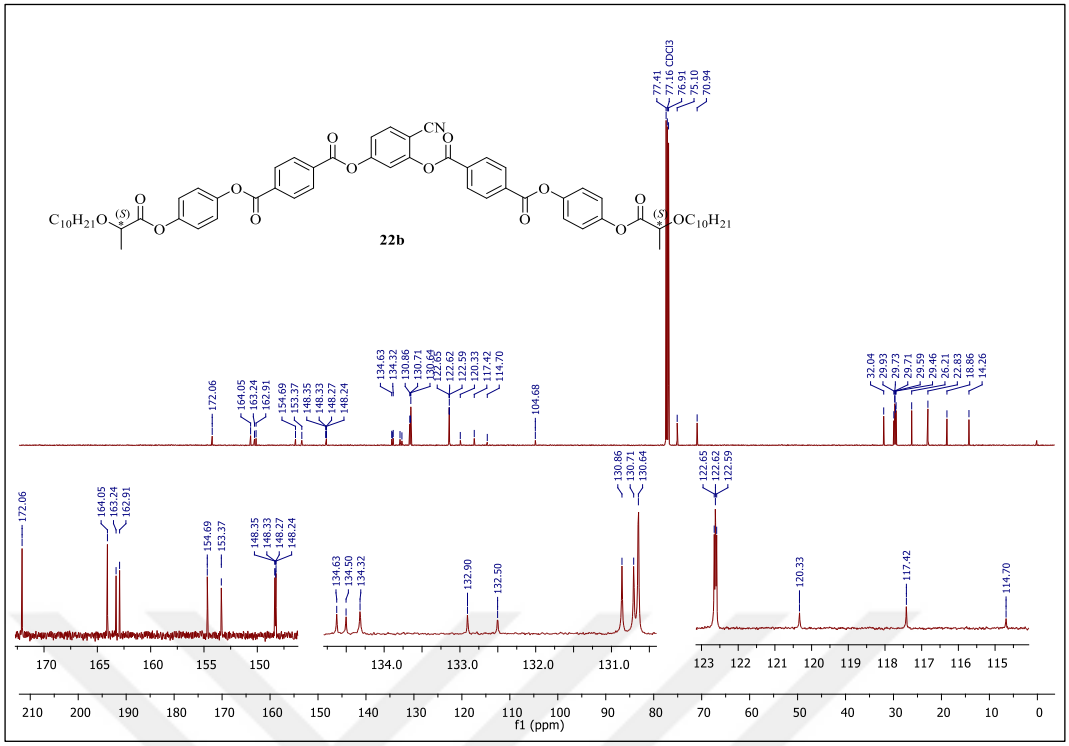
4-Siyano-1,3-fenilen bis(4-((4-((*S*)-2-*n*-desiloksipropanoiloksi)fenoksi)karbonil)benzoat) (22b): ($C_{61}H_{69}NO_{14}$; 1040.22 g/mol)


CN
O
O
O

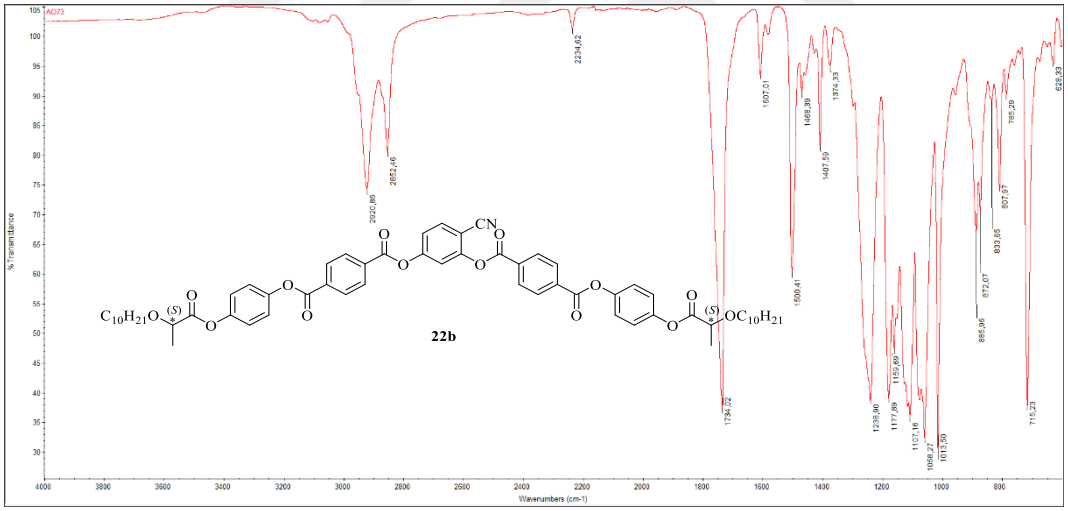
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.42-8.31 (m; 8Ar-H), 7.85 (d, *J*≈ 8.6 Hz; 1Ar-H), 7.61 (d, *J*≈ 2.2 Hz; 1Ar-H), 7.39 (dd, *J*≈ 8.5, 2.2 Hz; 1Ar-H), 7.30-7.27 (m; 4Ar-H), 7.21 (d, *J*≈ 9.0 Hz; 4Ar-H), 4.20 (q, *J*≈ 6.9 Hz; 2H, 2CH), 3.69 (dd, *J*≈ 15.5, 7.9 Hz; 2H, 2OC$\underline{H}_{2a}$), 3.49 (dd, *J*≈ 15.6, 6.7 Hz; 2H, 2OC$\underline{H}_{2b}$), 1.69-1.61 (m; 4H, 2OCH$_2$C$\underline{H}_2$), 1.58 (d, *J*≈ 6.9 Hz; 6H, 2CHC$\underline{H}_3$), 1.43-1.21 (m; 36H, 18CH_2), 0.88 (t, *J*≈ 6.9 Hz; 6H, 2CH_3). **^{13}C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 172.07, 164.05, 163.24, 162.91 ($\underline{C}$O), 154.67, 153.35, 148.33, 148.31, 148.25, 148.23, 134.60, 134.48, 132.88, 132.48, 104.67 (Ar-$\underline{C}$), 134.32, 130.86, 130.70, 130.64, 122.66, 122.62, 122.59, 120.34, 117.42 (Ar-$\underline{C}$H), 114.71 ($\underline{C}$N), 75.08 (O$\underline{C}$H), 70.95, (O$\underline{C}H_2$), 32.06, 29.92, 29.81, 29.78, 29.76, 29.73, 29.59, 29.50, 26.21, 22.84 ($\underline{C}H_2$), 18.87 (CH$\underline{C}H_3$), 14.27 ($\underline{C}H_3$). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 2918.92-2851.50 (C-H), 2234.81 (C≡N), 1734.21 (C=O), 1239.22 (C-O). **MS** (**EI**): m/z= 1113.5706, ([M+NH_4]$^+$).



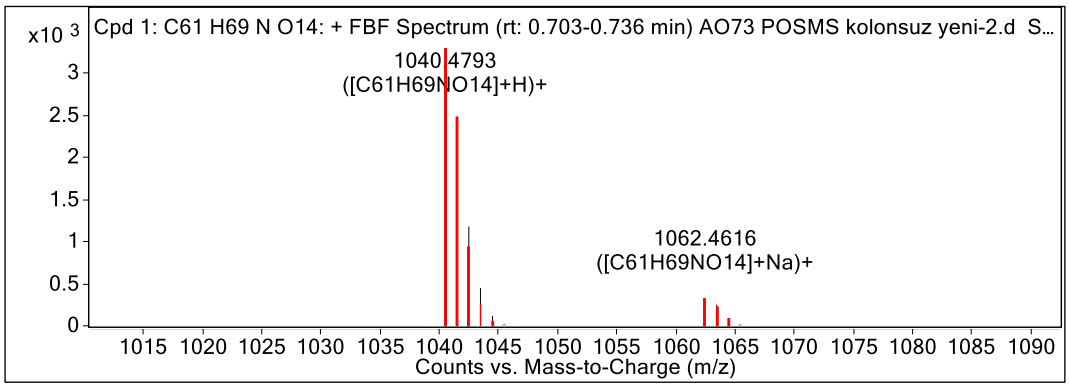
Şekil 5.120 Bileşik **22b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



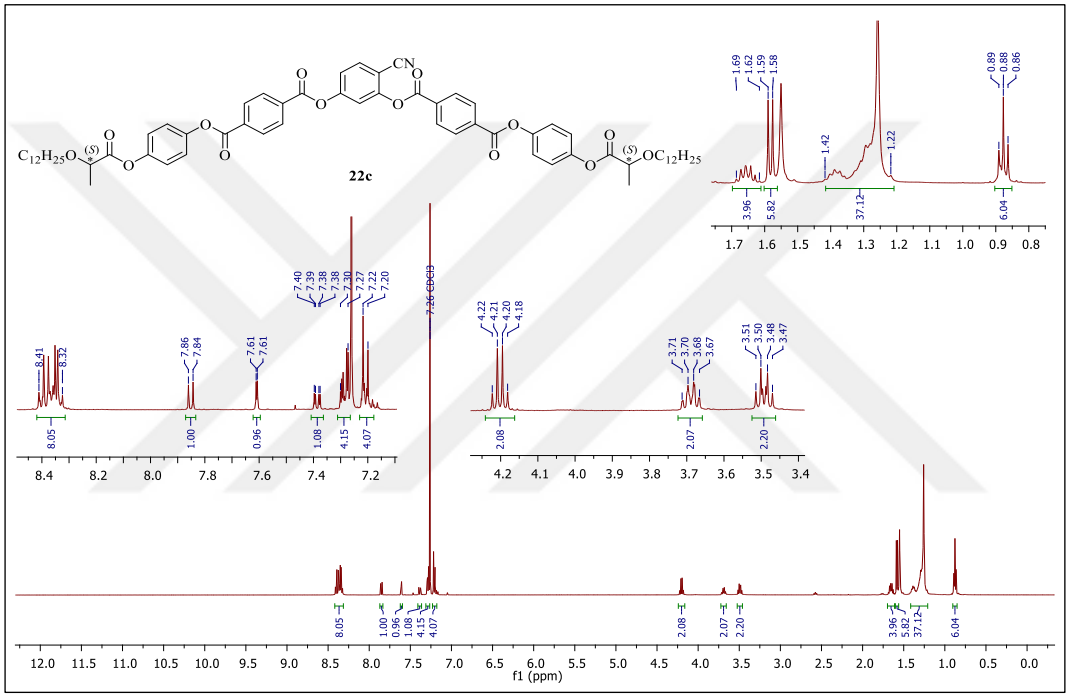
Şekil 5.121 Bileşik **22b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu



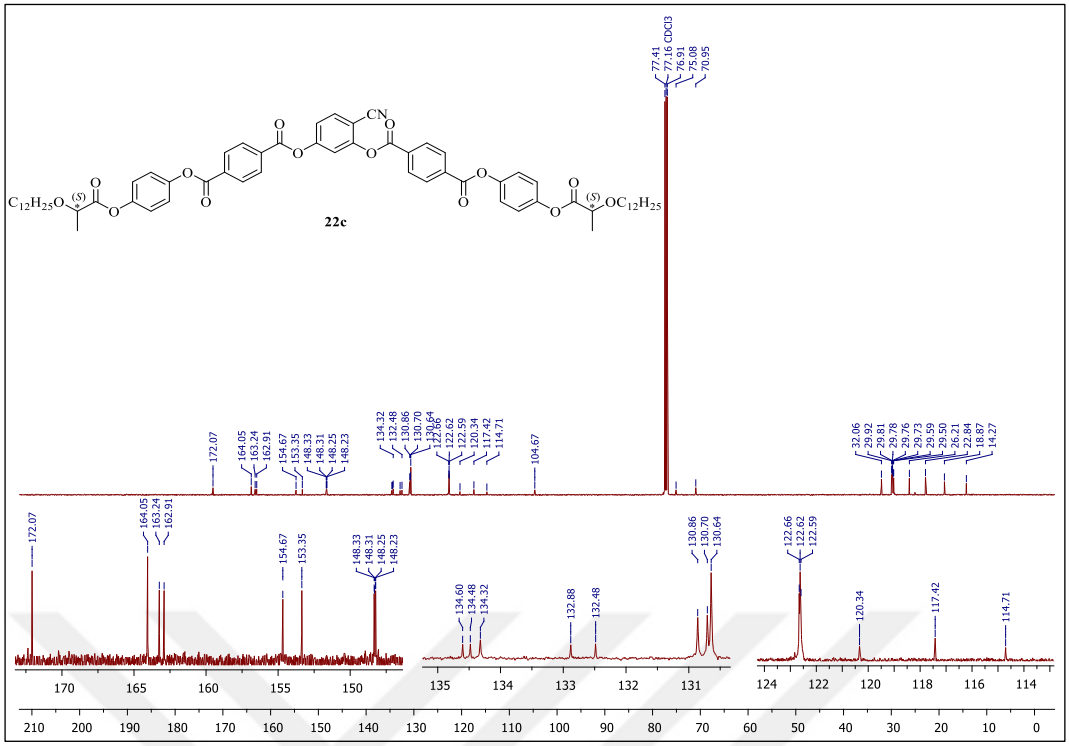
Şekil 5.122 Bileşik **22b**'nin FT-IR spektrumu



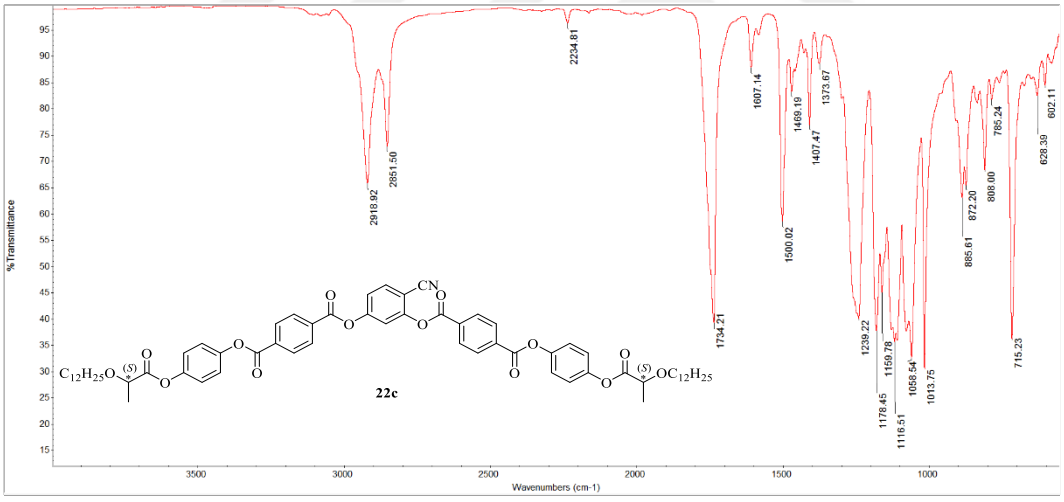
Şekil 5.123 Bileşik **22b**'nin MS spektrumu



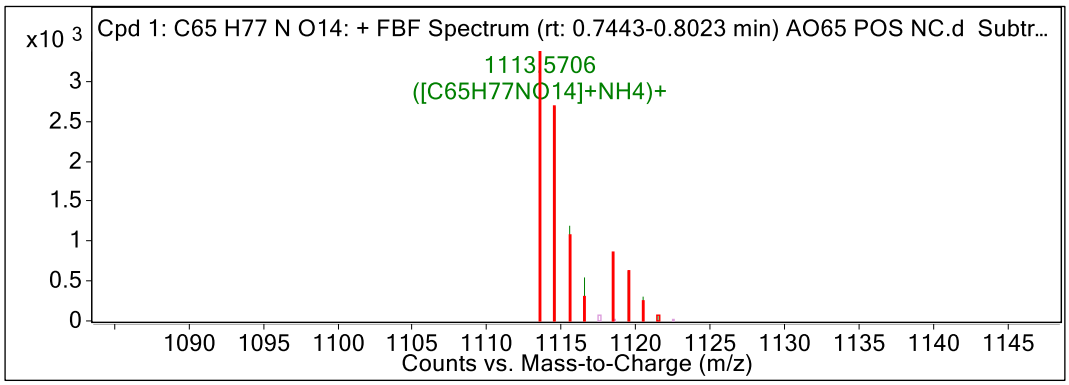
Şekil 5.124 Bileşik **22c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 5.125 Bileşik **22c**'nin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 5.126 Bileşik **22c**'nin FT-IR spektrumu



Şekil 5.127 Bileşik **22c**'nin MS spektrumu

5.1.4 Fe_3O_4 Nanopartiküllerin Sentezi, Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

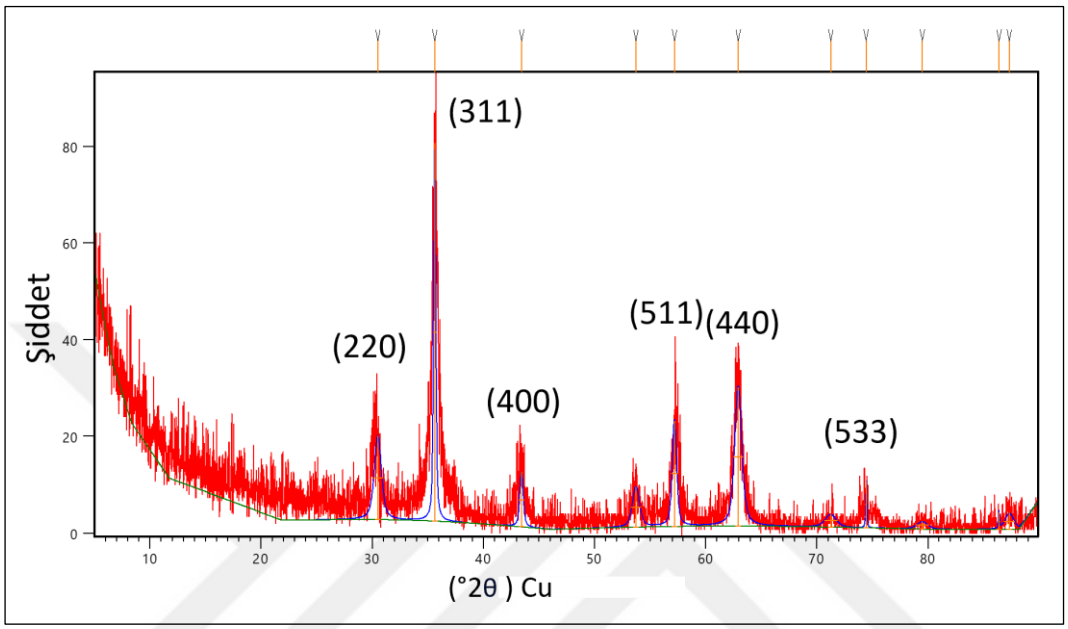
İlgili sıvı kristal / modifiye Fe_3O_4 nanopartikül katkılı kompozit malzemelerin eldesi için ilk olarak 150 nm'den küçük ortalama boyut dağılımına sahip Fe_3O_4 (magnetit) nanopartiküllerin sentezi ve oktadesiltrimetoksisilan (ODMS) ile yüzey modifikasyonunun ardından, sentezlenen uygun yeni muz şekilli sıvı kristal moleküller ile birlikte kütlece çeşitli oranlarda katkılandırılarak, kompozit malzemeler elde edilerek karakterize edilmiştir.

$$FeCl_2(suda) + 2\,FeCl_3(suda) + 8\,NH_3(suda) + 4\,H_2O \longrightarrow Fe_3O_4(k) + 8\,NH_4Cl(suda)$$

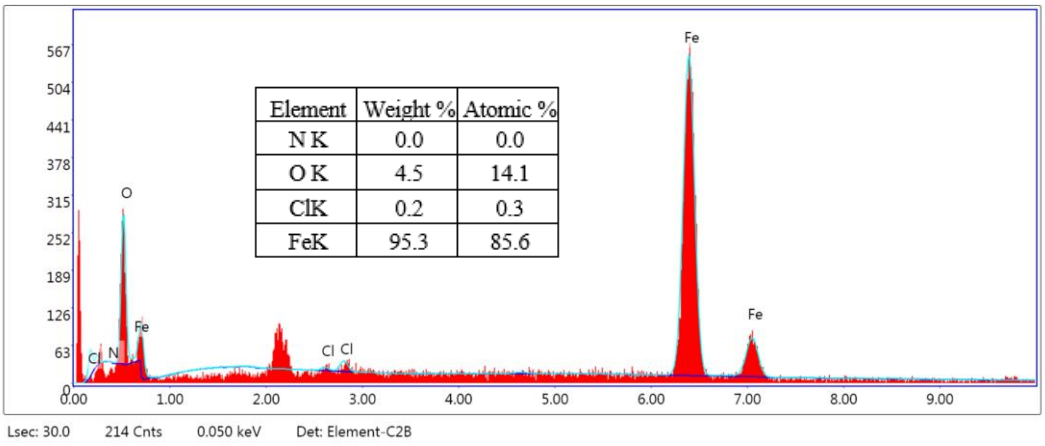
Fe_3O_4 partiküllerinin eldesi için; 10 mL 2M HCl'de çözünen 0.02 mol $FeCl_2.4H_2O$ katısı ile 40 mL ultra saf suda çözünen 0.04 mol $FeCl_3.6H_2O$ katısı içeren çözeltiler birleştirilerek, 30 dk boyunca 400 rpm hızda mekanik karıştırıcıyla karıştırılır. Süre sonunda karışım bir buz banyosuna alınarak 500 mL 0.7 M NH_3 (%29'luk) çözeltisi damla damla eklenir. TT-13 kodlu uç monte edilerek %60 güç ayarındaki ultrasonikatörle homojenizasyon işlemi gerçekleştirilir. NH_3 çözeltisi eklendikten sonra 5 dk daha homojenizasyon işlemine devam edilir. Fe_3O_4 partiküllerinden oluşan siyah çökelti oluşumu gözlenir. Karışım ayırma hunisine alınarak üstteki şeffaf sıvı faz dekante edilir, partikül içeren faza ise 600 mL ultra saf su eklenerek 24 saat boyunca oda sıcaklığında mekanik olarak karıştırılır. Süre sonunda karışım 3500 rpm de 5 dk süreyle santrifüj edilir ve ardışık olarak saf suyla yıkama ve santrifüj işlemi pH 7 olana dek sürdürülür. Elde edilen partiküller vakum etüvünde 60 °C sıcaklıkta 72 saat süre kurutulur [86].

Elde edilen Fe_3O_4 partiküllerin yapısal karakterizasyonu X-ışını difraksiyonu (XRD), enerji dağılım spektrometrisi (EDS) ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

XRD (miller indisi, (2θ)): 220 (30,51 Aº), 311 (35,61 Aº), 400 (43,44 Aº), 511 (57,19 Aº), 440 (62,94 Aº), 533 (74,46 Aº). **FT-IR** (ATR, cm^{-1}): 3500-300 (Fe-OH), 1634.64 (karakteristik Fe_3O_4 piki). EDS: Sentez aşamasında kullanılan Fe (II) ve Fe (III) nedeniyle eser miktarda klor bulunmasına rağmen, nanopartiküller yalnızca yüksek saflıkta Fe ve O elementlerini içermektedir.

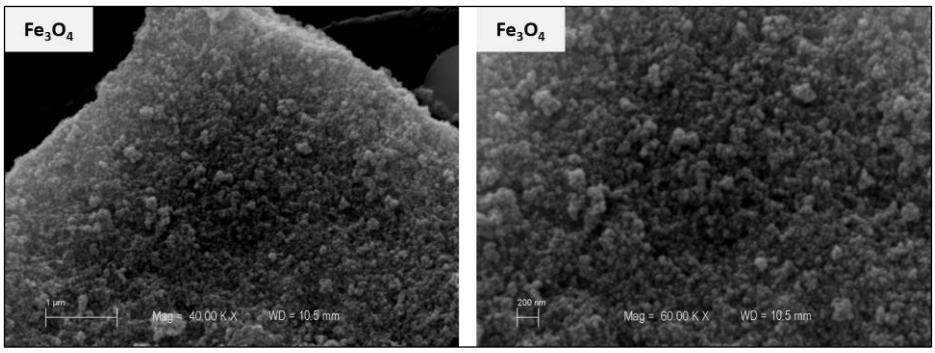


Şekil 5.128 Fe_3O_4 partiküllerin XRD grafiği

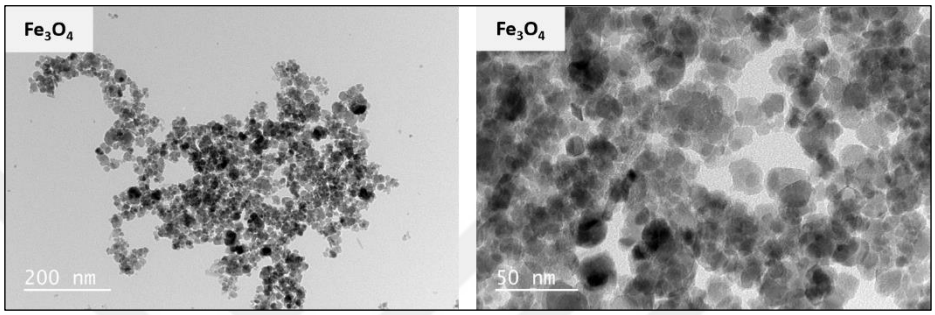


Şekil 5.129 Fe_3O_4 partiküllerin EDX (Energy Dispersive X-ray) spektrumu

Elde edilen Fe_3O_4 partiküllerin morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Elde edilen görüntülere göre (Şekil 2.130 ve 2.131) Fe_3O_4 partiküllerinin morfolojisi oldukça küresel, dağılımı ise homojendir. Partikül boyutlarının 150 nm'nin oldukça altında olduğu görülmüştür.

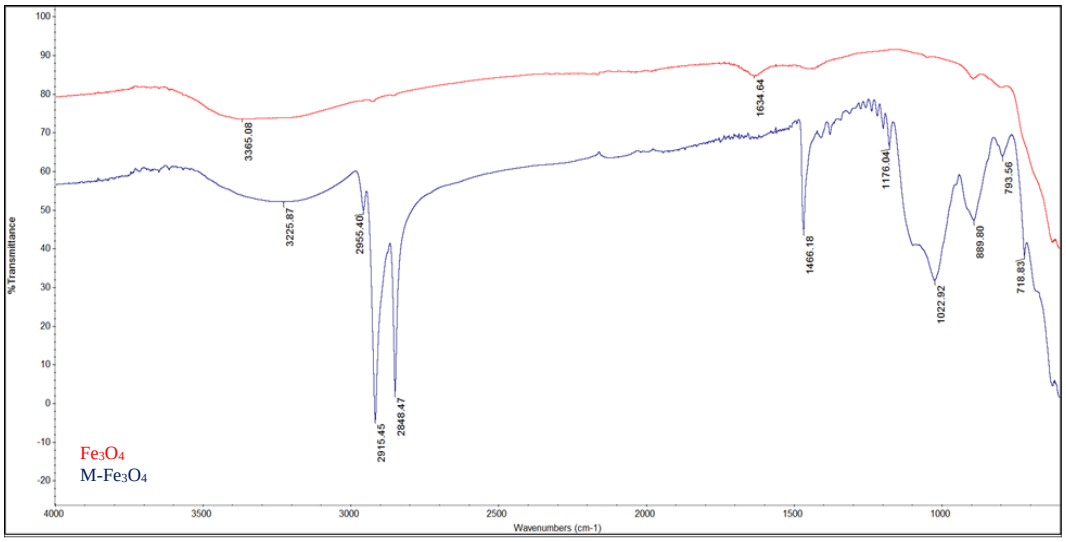


Şekil 5.130 Fe_3O_4 partiküllerinin SEM görüntüleri

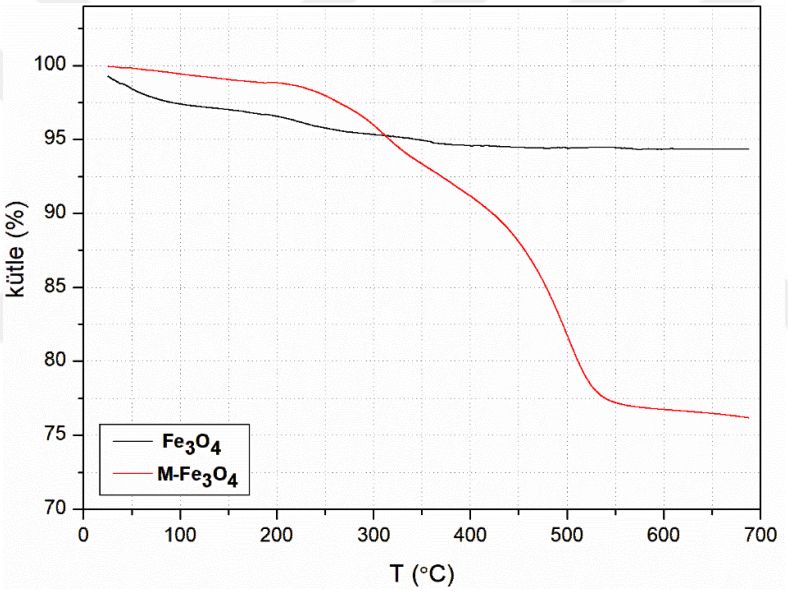


Şekil 5.131 Fe_3O_4 partiküllerinin TEM görüntüleri

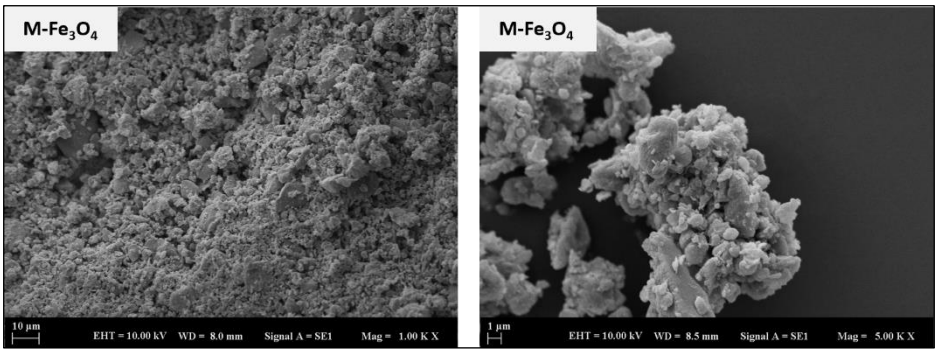
Elde edilen Fe_3O_4 partiküllerinin yüzey modifikasyonu için, geri soğutucu altında üç boyunlu reaksiyon balonuna pH'ı asetik asit çözeltisi ile 5 olarak ayarlanan 100 ml sulu metanol çözeltisi (hacimce %90 metanol ve %10 ultra saf su) ve 1 g elde edilen Fe_3O_4 partikülleri koyulur. Karışım 1 saat boyunca 750 rpm hızında oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra sıcaklık 70 °C'ye ayarlanır. Damlatma hunisi yardımı ile çözeltiye 1 mL oktadesiltrimetoksisilan (ODMS) damla damla eklenir, çözelti transparan hale gelir, 4 saat boyunca karıştırılır. Süre sonunda elde edilen modifiye partiküller ardışık olarak methanol ve ultra saf su le yıkama ve santrifüj işlemlerine tabii tutularak 60 °C sıcaklıkta vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutulur [86]. Elde edilen modifiye Fe_3O_4 partiküller "***M-Fe₃O₄***" olarak adlandırılmıştır. Modifiye Fe_3O_4 partiküllerin (M-Fe_3O_4) yapıları FT-IR spektroskopisi (Şekil 5.132) ve termal gravimetrik analiz (TGA) (Şekil 5.133) ile, morfolojideki değişim ise SEM analizi (Şekil 5.134) ile aydınlatılmıştır.



Şekil 5.132 Fe_3O_4 ve M-Fe_3O_4 partiküllerinin FT-IR spektrumu

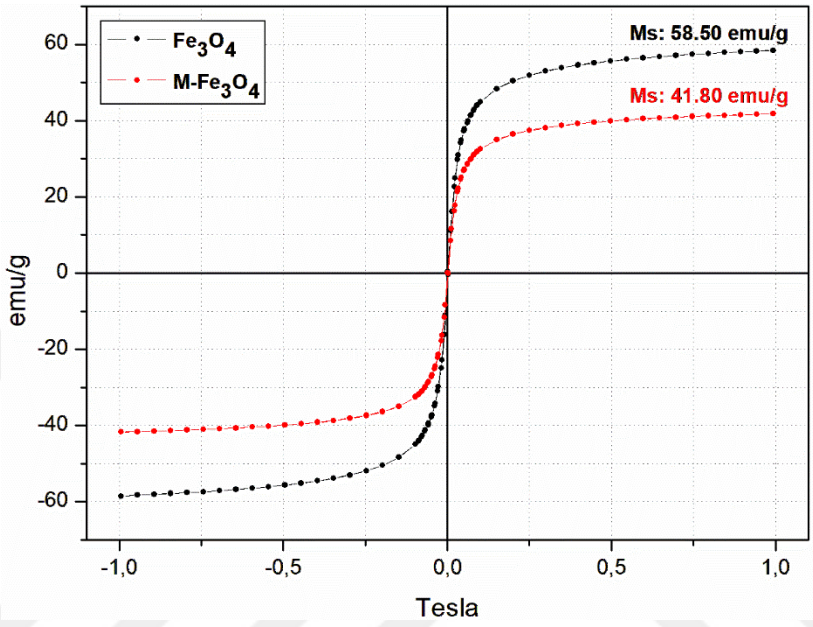


Şekil 5.133 Fe_3O_4 ve M-Fe_3O_4 partiküllerinin TGA termogramı



Şekil 5.134 M-Fe_3O_4 partiküllerin SEM görüntüleri

Saf ve M-Fe_3O_4 partiküllerinin manyetik özellikleri oda sıcaklığında ±1Tesla (10000 Oe) manyetik alan altında titreşimli numune manyetometresi (VSM) ile belirlenmiştir. Elde edilen Manyetizasyon-Manyetik alan (M(Emu/g)-H(Tesla)) eğrilerine göre saf ve M-Fe_3O_4 nanopartiküllerinin doyum manyetizasyon (saturation magnetization, M_S) değerleri sırasıyla 58.50 emu/g ve 41.80 emu/g olarak bulunmuştur (Şekil 5.135).



Şekil 5.135 Fe_3O_4 ve M-Fe_3O_4 partiküllerinin M-H eğrisi

5.1.5 Terftalat Esaslı Muz Şekilli Bileşiklerin Modifiye Fe_3O_4 Nanopartiküllerle Katkılandırılması ve Karakterizasyonu

Sentezlenen uygun yeni muz şekilli sıvı kristal bileşikler ağırlıkça çeşitli oranlarda M-Fe_3O_4 partikülleri ile katkılandırılarak, kompozit malzemeler elde edilmiştir. Uygun sıvı kristal/modifiye Fe_3O_4 kompozit malzemelerin hazırlanması aşağıdaki prosedüre göre yapılmıştır.

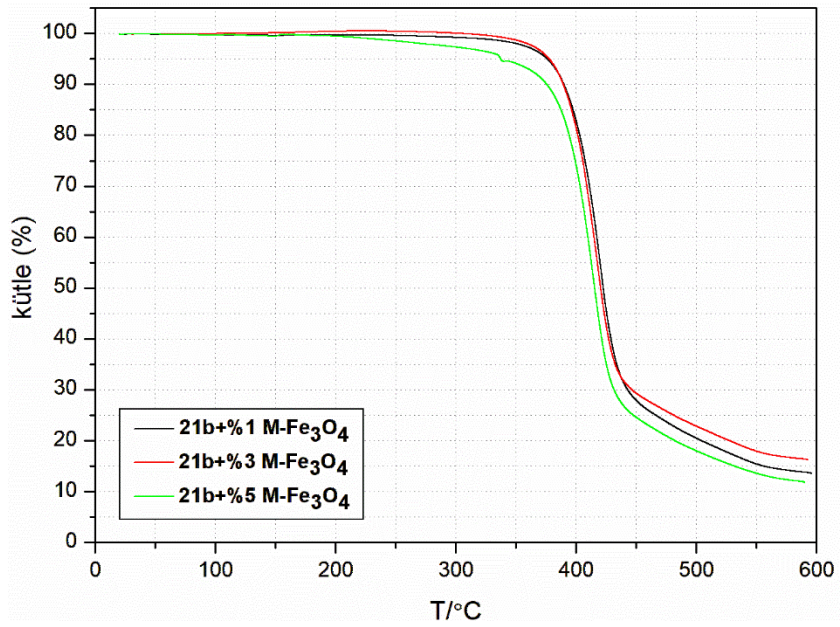
Uygun sıvı kristal bileşiği ve sıvı kristal miktarının ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranındaki modifiye Fe_3O_4 (M-Fe_3O_4) nanopartikülleri; ayrı ayrı 10 mL kloroform içerisinde oda sıcaklığında ultrasonik banyoda 1 saat homojenize edilir. Modifiye Fe_3O_4 nanopartikülleri içeren çözelti yavaş yavaş, sıvı kristal çözeltisine dökülür. Elde edilen karışım 65 °C'ye ısıtılmış bir ultrasonik banyoda 15 dk süreyle homojenize edilir, ardından 1 saat süre oda sıcaklığında devam edilir. Süre sonunda kloroform döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır, malzeme vakum etüvünde oda

sıcaklığında kurutulur. Elde edilen kompozit malzemeler "***Bileşik kodu* + *%x.x M-Fe_3O_4***" olarak adlandırılmıştır.

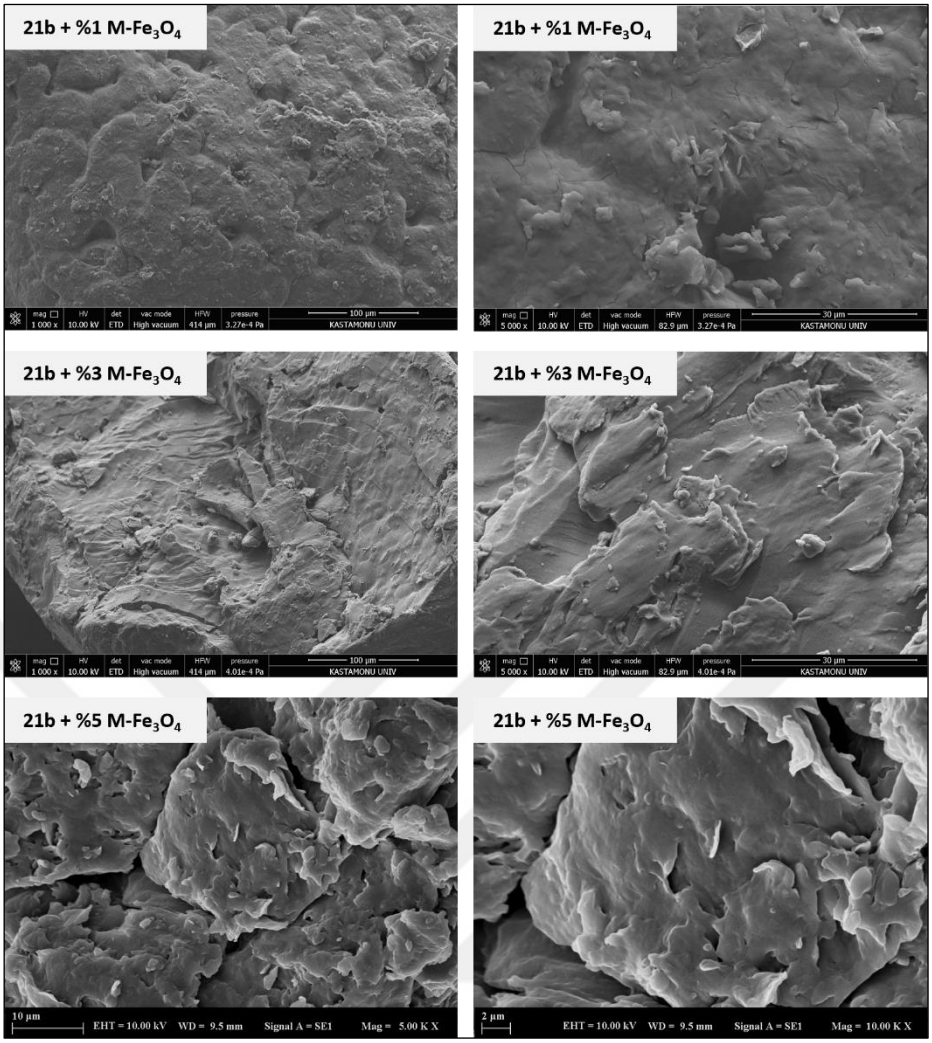
Sentezlenen yeni muz şekilli bileşiklerin mesomorfik ve elektro-optik incelemeleri sonrasında elde edilen verilere göre (bkz. Bölüm 5.2) terftalat esaslı yeni muz şekilli moleküller (**21b,c** ve **22b,c**) modifiye Fe_3O_4 ile katkılandırılmıştır. **22b,c** bileşikleri sıvı kristal miktarının ağırlıkça %1 modifiye Fe_3O_4 ile katkılandırılmış olup, daha geniş ve düşük termal geçişlere sahip olan **21b,c** bileşikleri ise; ağırlıkça %3 ve %5 modifiye Fe_3O_4 ile de katkılandırılmıştır. Elde edilen kompozit malzemelerin yapısal ve kimyasal karakterizasyonu; Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), manyetik özellikleri titreşimli numune manyetometresi (VSM) ile belirlenmiştir.

5.1.5.1 (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi Uçlu Bileşiklerin Katkılandırılması

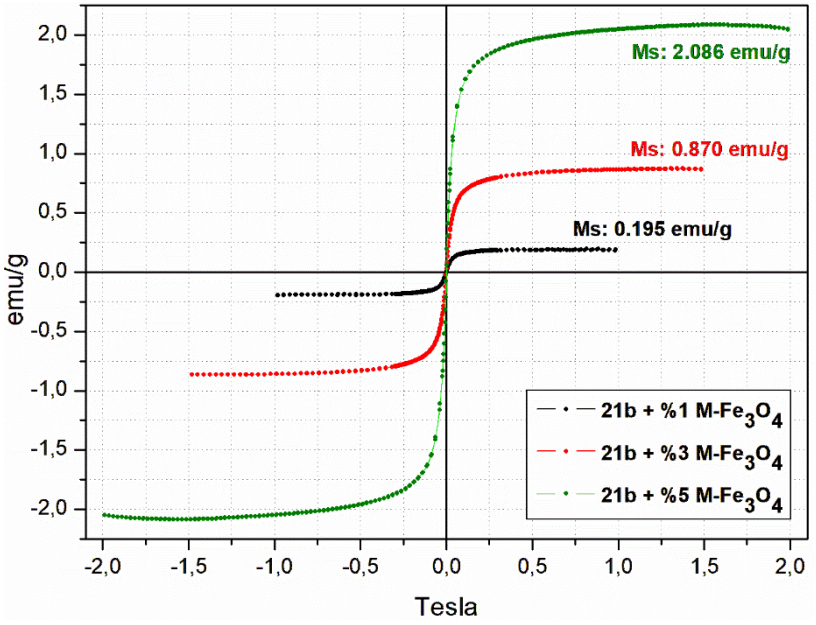
Terftalat temelli (*S*)-2-(*n*-desiloksi)propoksi uçlu yeni muz şekilli sıvı kristal bileşiği (**21b**) sırasıyla ağırlıkça %1, %3 ve %5 modifiye Fe_3O_4 ile katkılandırılarak kompozit malzemeleri elde edilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilen morfolojik karakterizasyonu ile modifiye Fe_3O_4 partiküllerinin sıvı kristal konakçısında dağıldığı görülmektedir.



Şekil 5.136 Bileşik **21b**'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin TGA termogramı

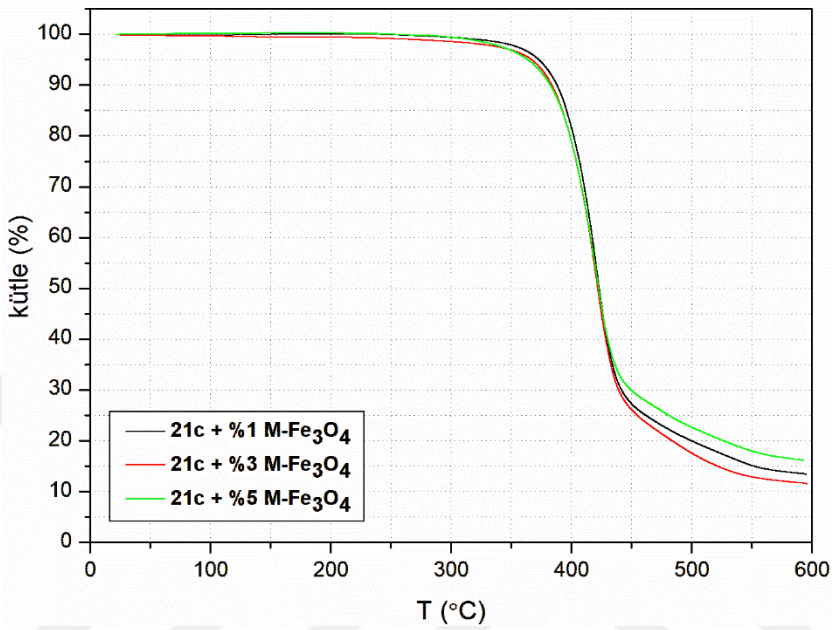


Şekil 5.137 Bileşik **21b'nin** M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri

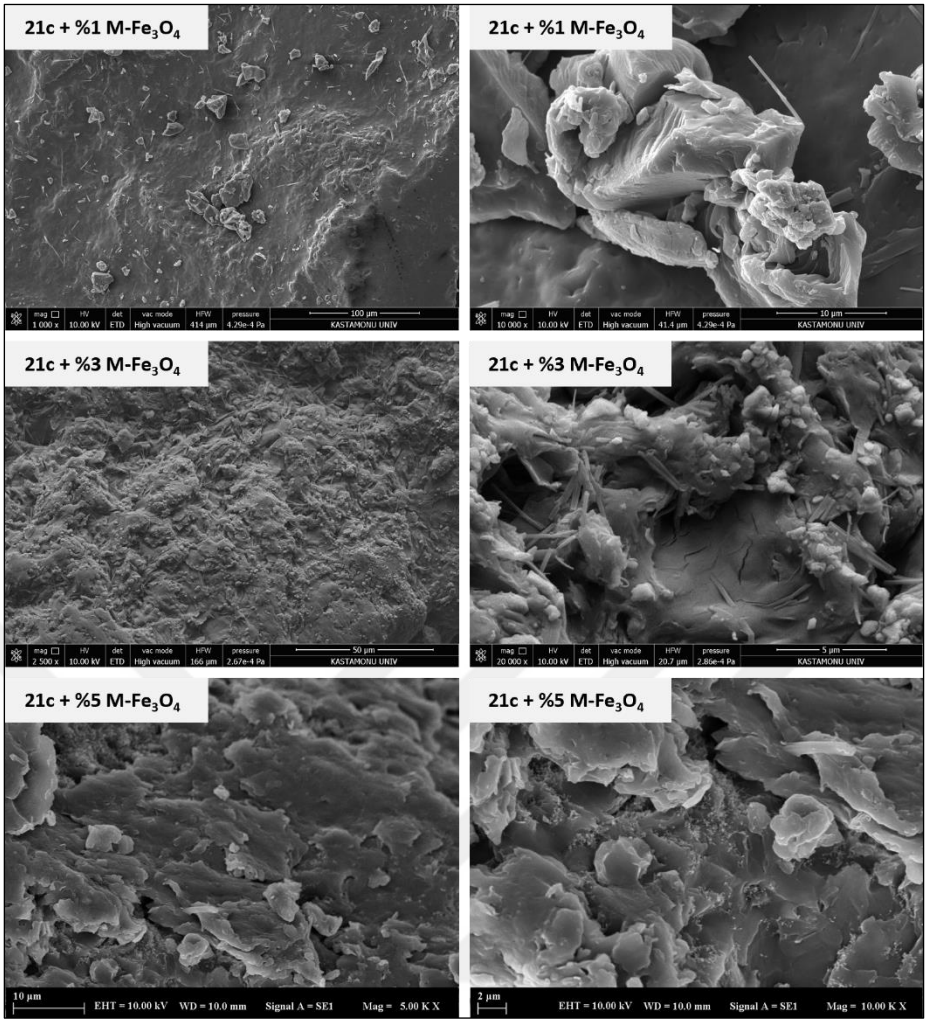


Şekil 5.138 Bileşik **21b**'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin M-H eğrisi

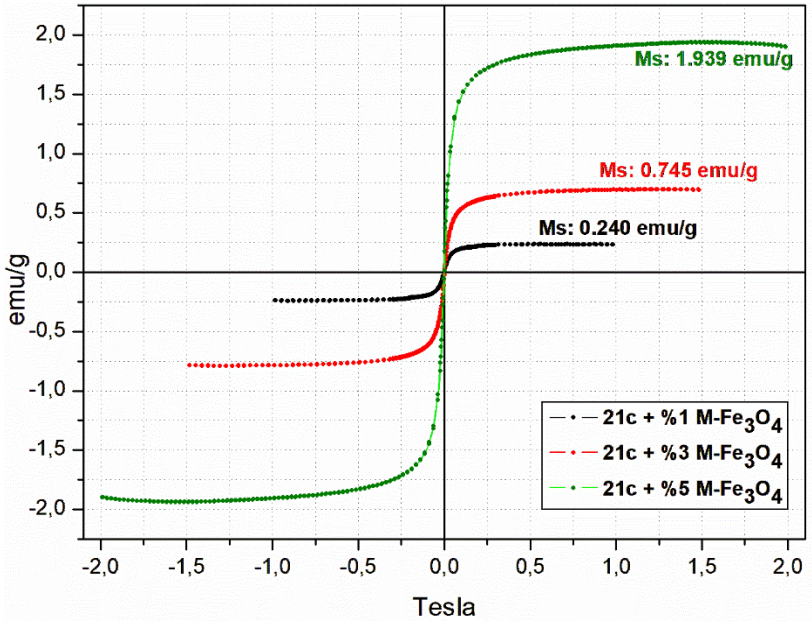
Terftalat temelli (*S*)-2-(*n*-dodesiloksi)propoksi uçlu yeni muz şekilli sıvı kristal bileşiği (**21c**) sırasıyla ağırlıkça %1, %3 ve %5 modifiye Fe_3O_4 ile katkılandırılarak kompozit malzemeleri elde edilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilen morfolojik karakterizasyonu ile modifiye Fe_3O_4 partiküllerinin sıvı kristal konakçısında dağıldığı görülmektedir.



Şekil 5.139 Bileşik **21c**'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin TGA termogramı



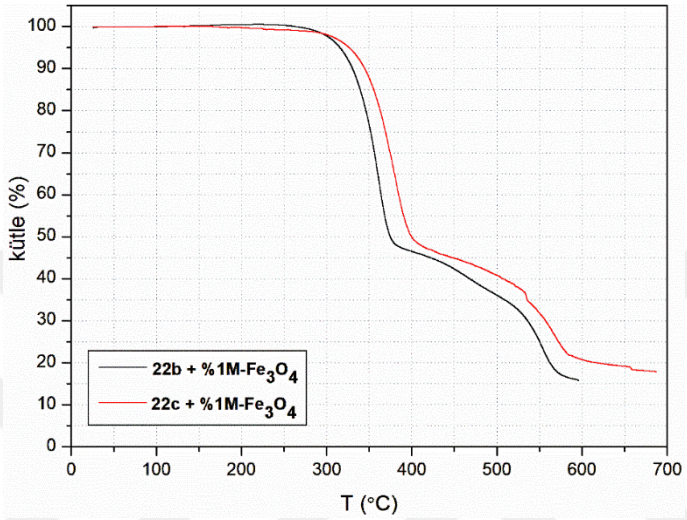
Şekil 5.140 Bileşik **21c**'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri



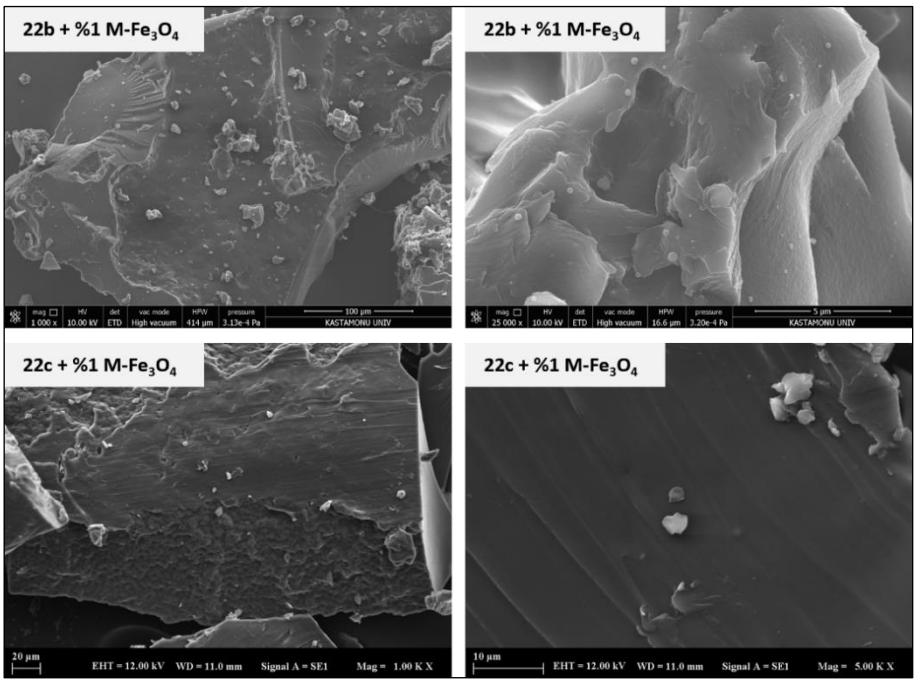
Şekil 5.141 Bileşik **21c**'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin M-H eğrisi

5.1.5.2 (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)proponoat Uçlu Bileşiklerin Katkılandırılması

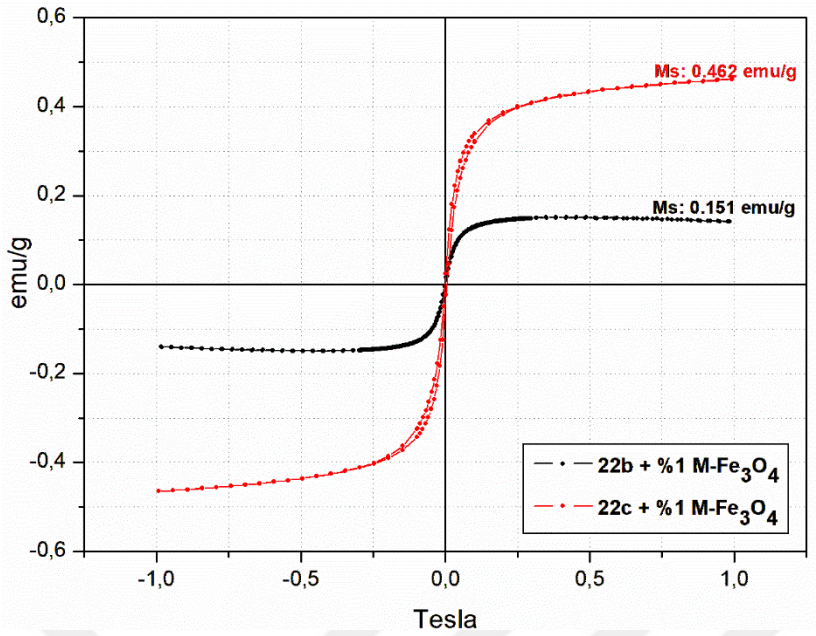
Terftalat temelli, (*S*)-2-(*n*-desiloksi)propanoat uçlu (**22b**) ve (*S*)-2-(*n*-dodesiloksi)propanoat uçlu (**22c**) yeni muz şekilli bileşikler, ağırlıkça %1 modifiye Fe_3O_4 ile katkılandırılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilen morfolojik karakterizasyonu ile modifiye Fe_3O_4 partiküllerinin sıvı kristal konakçısında dağıldığı görülmektedir.



Şekil 5.142 Bileşik **22b** ve **22c**'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitinin TGA termogramı



Şekil 5.143 Bileşik **22b** ve **22c**'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitinin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri



Şekil 5.144 Bileşik **22b** ve **22c**'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitinin M-H eğrisi

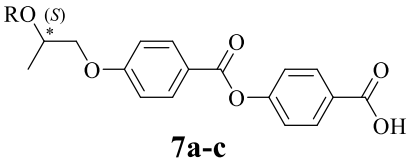
5.2 Mesomorfik ve Elektro-optik İncelemeler

Sentezi ve yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilen kiral laktat türevli yeni muz şekilli sıvı kristal bileşikler (**20a-c**, **21b,c** ve **22b,c**) ve ilgili sıvı kristal / modifiye Fe_3O_4 nanopartikül katkılı kompozit malzemeler ile muz şekilli moleküllerin yan çubuksu ünitelerini oluşturan farklı zincir uzunluğuna sahip benzoat (**7a-c**) ve terftalat (**11b,c** ve **16b,c**) esaslı çubuksu bileşiklerin mesomorfik özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve polarize optik mikroskop (POM) ile incelenmiştir. Elde edilen mesomofrik sonuçlara göre, uygun muz şekilli sıvı kristal bileşiklerin ve kompozit malzemelerin 10 μm PI (Polyimid) kaplı olmayan ITO hücreler içerisinde elektro-optik özellikleri incelenmiştir.

5.2.1 Benzoat ve Terftalat Esaslı Çubuksu Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri

Sentezlenen asit uçlu çubuksu ünitelerin (**7a-c**, **11b,c** ve **16b,c**), mesomorfik özelliklerini içeren termal geçiş sıcaklıkları, mesofaz türü ve entalpi değişimleri tablolar halinde verilmiştir (Tablo 5.1-3).

Tablo 5.1 Bileşiklerin (**7a-c**) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri[a]



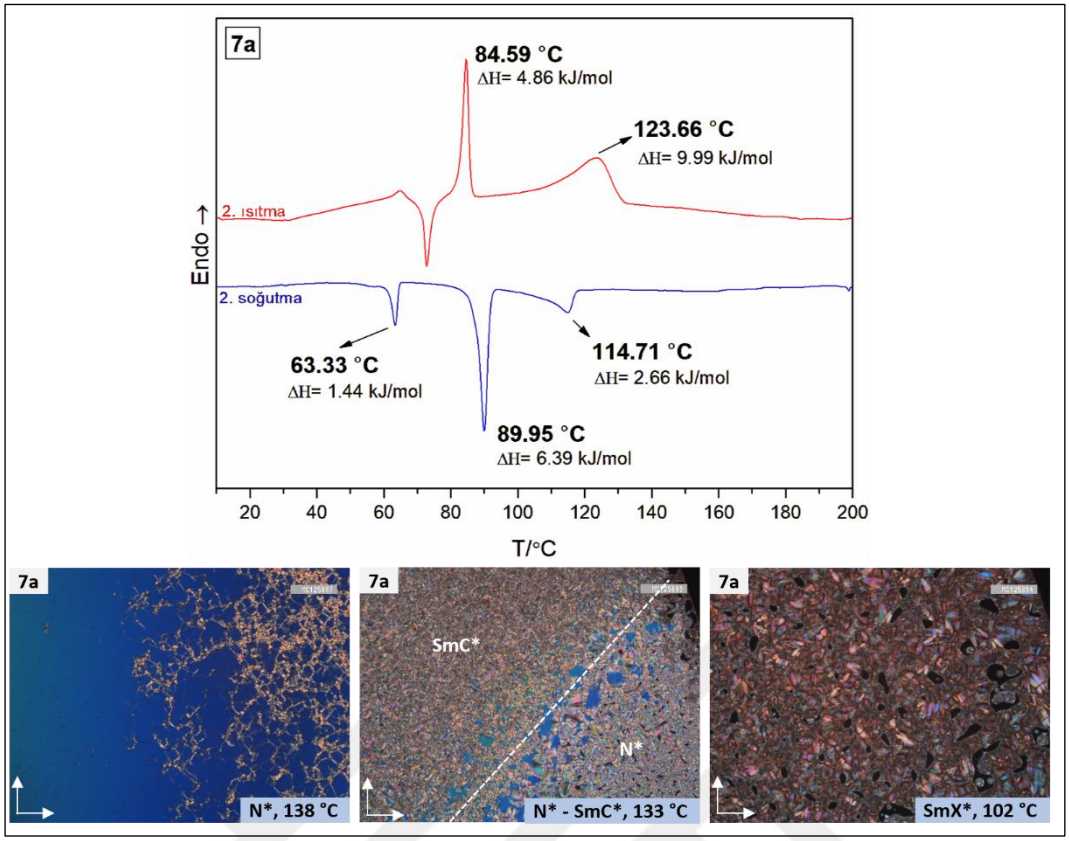
7a-c

Bileşik	R	Geçiş Sıcaklıkları T/°C [*ΔH kJ/mol*][a]
7a	$-C_8H_{17}$	**I:** K 84.59 [*4.86*] SmX* 118[b] SmC* 136[b] N* 150[b] Iso **S:** Iso 145[b] N* 133[b] SmC* 114.71 [*2.66*] SmX* 89.95 [*6.39*] K_2 63.33 [*1.44*] K_1
7b	$-C_{10}H_{21}$	**I:** K 71.93 [*6.42*] SmC* 137.34 N* 144 [*3.92*] Iso **S:** Iso 139.05 [*0.46*] N* 130.40 [*1.78*] SmC* 58.39 [*6.09*] K
7c	$-C_{12}H_{25}$	**I:** K 86.76 [*17.10*] SmC* 143.17 [*3.62*] N* 146[b] Iso **S:** Iso 141[b] N* 139.35 [*3.02*] SmC* 69.01 [*17.38*] K

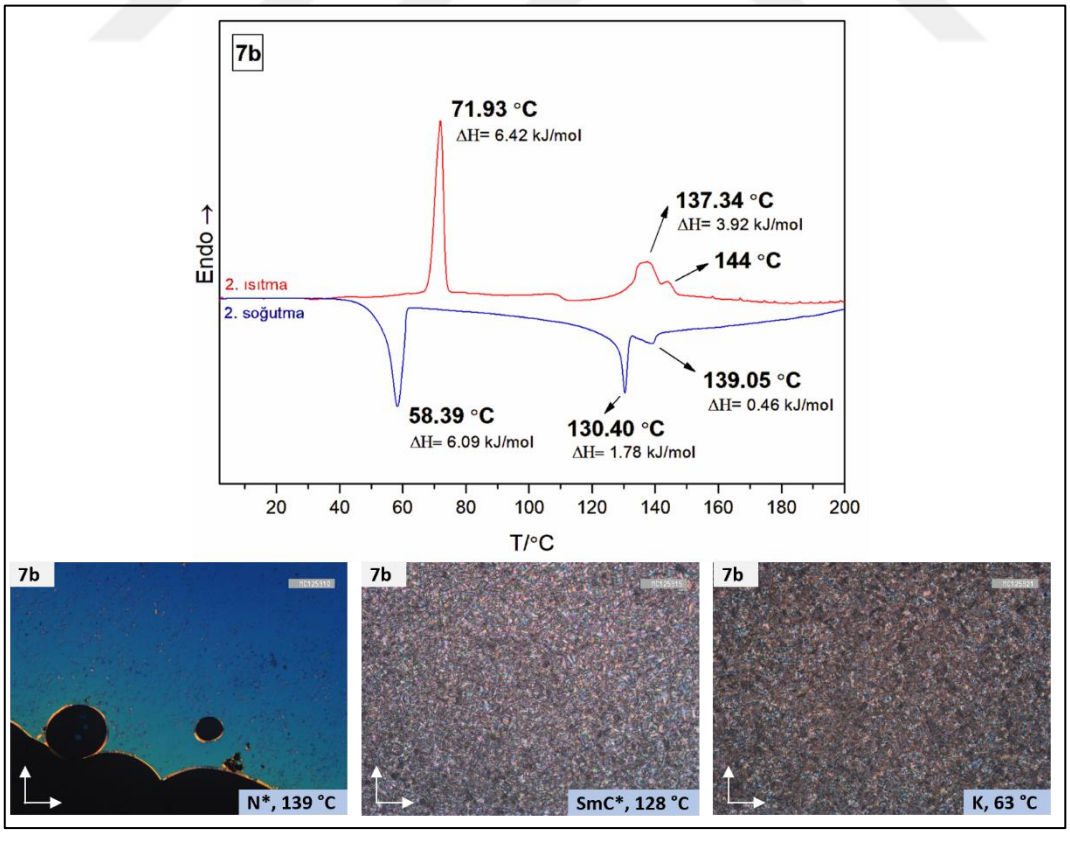
[a]Perkin-Elmer DSC-8000; 2. ısıtma ve soğutma işlemleri 10 °C/dk oranında gerçekleştirilmiş, entalpi değerleri köşeli parantezde verilmiştir. Kısaltmalar: K= kristal, SmC*= kiral smektik C mesofaz, SmX* = kiral smektik C alt fazı, N*= kiral nematik mesofaz, Iso= isotropik faz.

[b]Polarizasyon mikroskobu ile tespit edilmiştir.

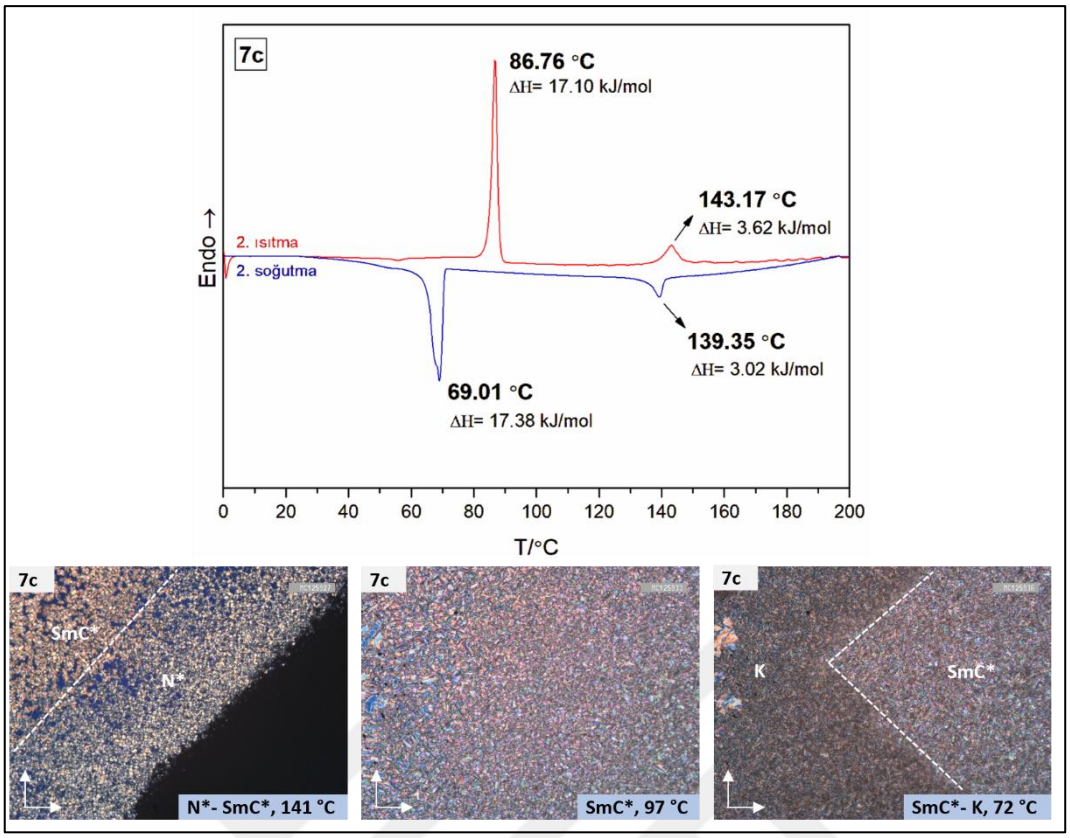
10 °C min^{-1} oranında 2. ısıtma ve 2.soğutma ile elde edilen DSC termogramları ve polarizasyon mikroskobu altında ısıtma veya soğutma esnasında oluşan mesofaz tekstürleri aşağıda verilmiştir (Şekil 5.145-147).



Şekil 5.145 Bileşik **7a**'nın DSC termogramı ve tekstür görüntüleri

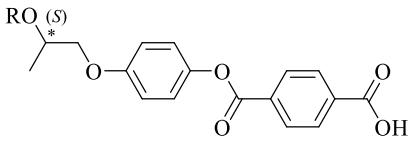


Şekil 5.146 Bileşik **7b**'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri



Şekil 5.147 Bileşik **7c**'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri

Tablo 5.2 Bileşiklerin (**11b,c**) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri[a]

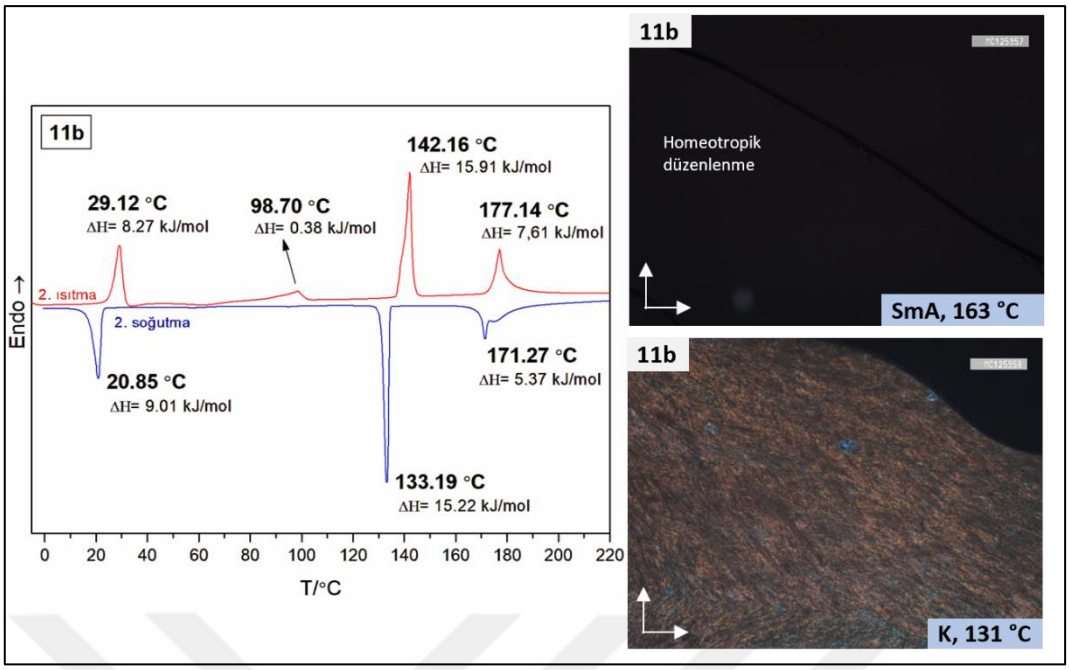


11b,c

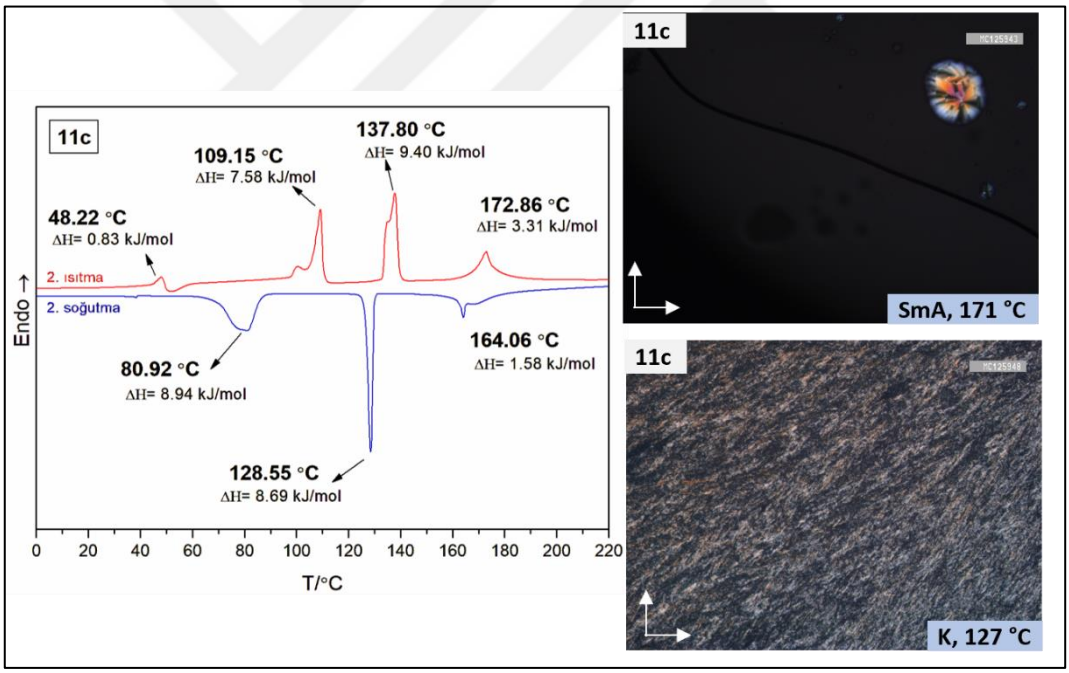
Bileşik	R	Geçiş Sıcaklıkları T/°C [*ΔH kJ/mol*][a]
11b	$-C_{10}H_{21}$	**I:** K_1 29.12 [*8.27*] K_2 98.70 [*0.38*] K_3 142.16 [*15.91*] SmA 177.14 [*7.61*] Iso **S:** Iso 171.27 [*5.37*] SmA 133.19 [*15.22*] K_2 20.85 [*9.01*] K_1
11c	$-C_{12}H_{25}$	**I:** K_1 48.22 [*0.83*] K_2 109.15 [*7.58*] K_3 137.80 [*9.40*] SmA 172.86 [*3.31*] Iso **S:** Iso 164.06 [*1.58*] SmA 128.55 [*8.69*] K_2 80.92 [*8.94*] K_1

[a]Perkin-Elmer DSC-4000; 2. ısıtma ve soğutma işlemleri 10 °C/dk oranında gerçekleştirilmiş, entalpi değerleri köşeli parantezde verilmiştir. Kısaltmalar: K= kristal, SmA= smektik A mesofaz Iso= isotropik faz.

10 °C min^{-1} oranında ısıtma ve soğutma ile elde edilen DSC termogramları ve polarizasyon mikroskobu altında ısıtma veya soğutma esnasında oluşan mesofaz tekstürleri aşağıda verilmiştir (Şekil 5.148-149).

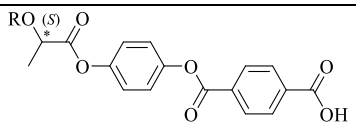


Şekil 5.148 Bileşik **11b**'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri



Şekil 5.149 Bileşik **11c**'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri

Tablo 5.3 Bileşiklerin (**16b**,**c**) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri[a]

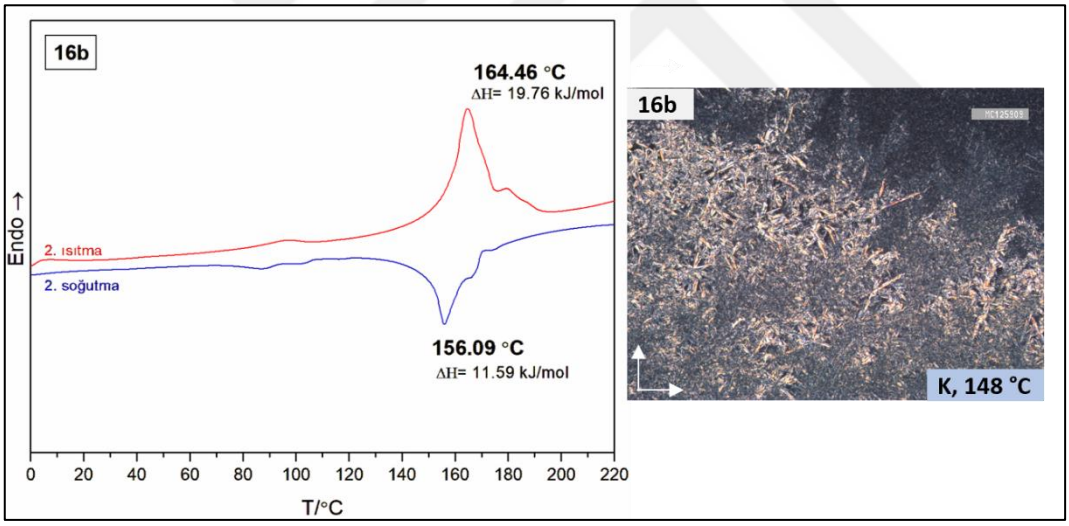


16b,c

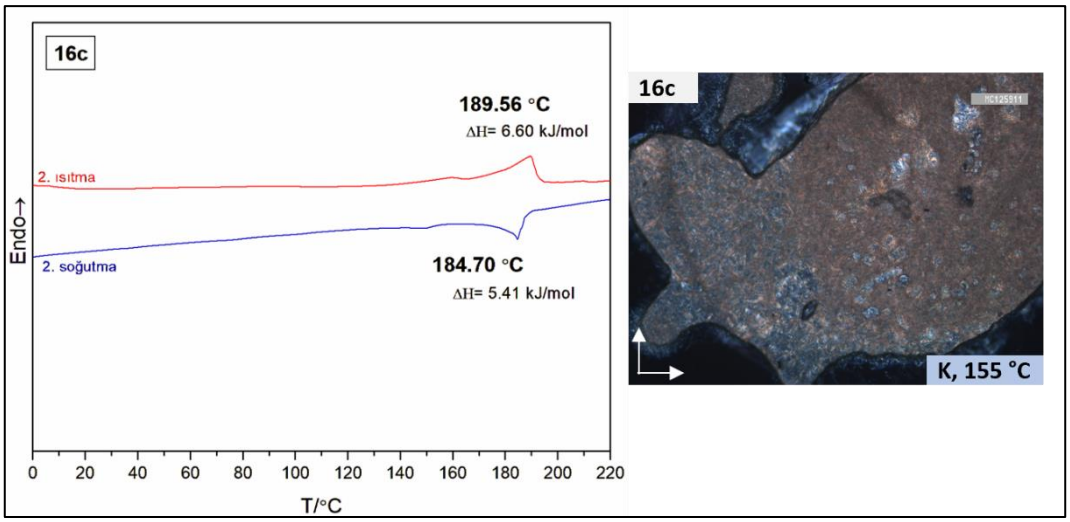
Bileşik	**R**	**Geçiş Sıcaklıkları T/°C [*ΔH kJ/mol*][a]**
16b	$-C_{10}H_{21}$	**I:** K 164.46 [*19.76*] Iso **S:** Iso 156.09 [*11.59*] K
16c	$-C_{12}H_{25}$	**I:** K 189.56 [6.*60*] Iso **S:** Iso 184.70 [5.*41*] K

[a]Perkin-Elmer DSC-4000; 2. ısıtma ve soğutma işlemleri 10 °C/dk oranında gerçekleştirilmiş, entalpi değerleri köşeli parantezde verilmiştir. Kısaltmalar: K= kristal, Iso= isotropik faz.

10 °C min^{-1} oranında ısıtma ve soğutma ile elde edilen DSC termogramları ve polarizasyon mikroskobu altında ısıtma veya soğutma esnasında oluşan mesofaz tekstürleri aşağıda verilmiştir (Şekil 5.150-151).



Şekil 5.150 Bileşik **16b**'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri



Şekil 5.151 Bileşik **16c**'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri

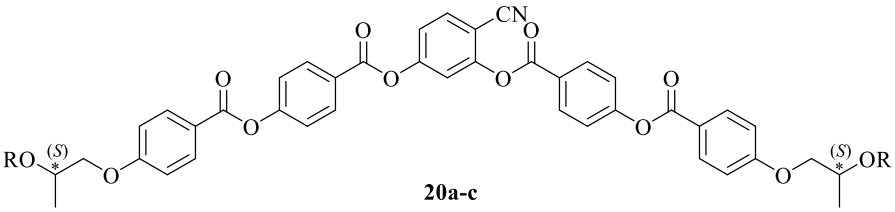
5.2.2 Laktat Türevi Yeni Muz Şekilli Bileşiklerin Mesomorfik ve Elektro-optik Özellikleri

Sentezlenen laktat türevi yeni muz şekilli bileşiklerin (**20a-c**, **21b,c** ve **22b,c**), mesomorfik özelliklerini içeren termal geçiş sıcaklıkları, mesofaz türü ve entalpi değişimleri ile ilgili fazlarda imcelenen elektro-optik özellikleri aşağıdaki başlıklar altında verilmiştir.

5.2.2.1 Benzoat Esaslı (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi Uçlu Muz Şekilli Moleküller

Sentezlenen benzoat temelli (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi uçlu muz şekilli moleküllerin (**20a-c**), mesomorfik özelliklerini içeren termal geçiş sıcaklıkları, mesofaz türü ve entalpi değişimleri Tablo 5.4'te verilmiştir

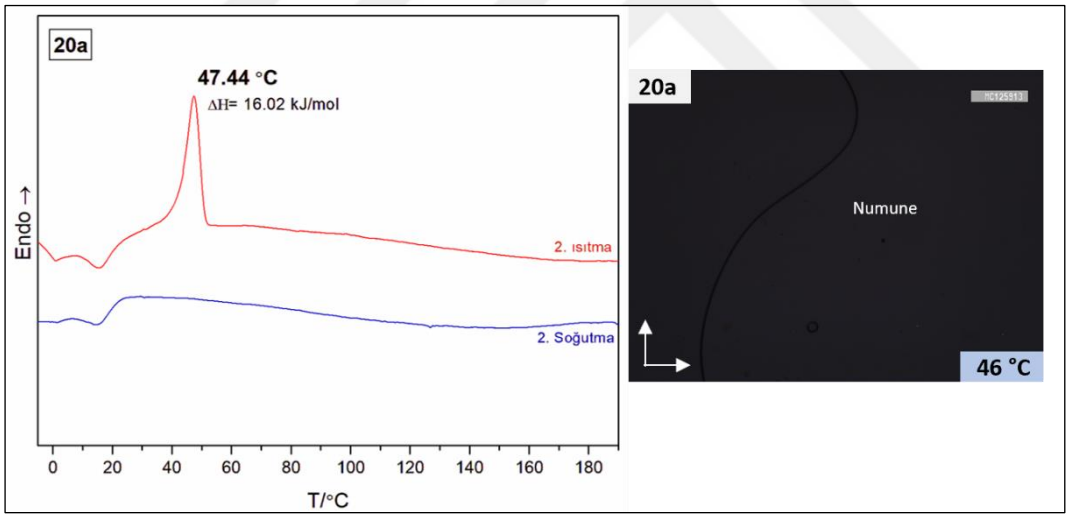
Tablo 5.4 Bileşiklerin (**20a-c**) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri[a]



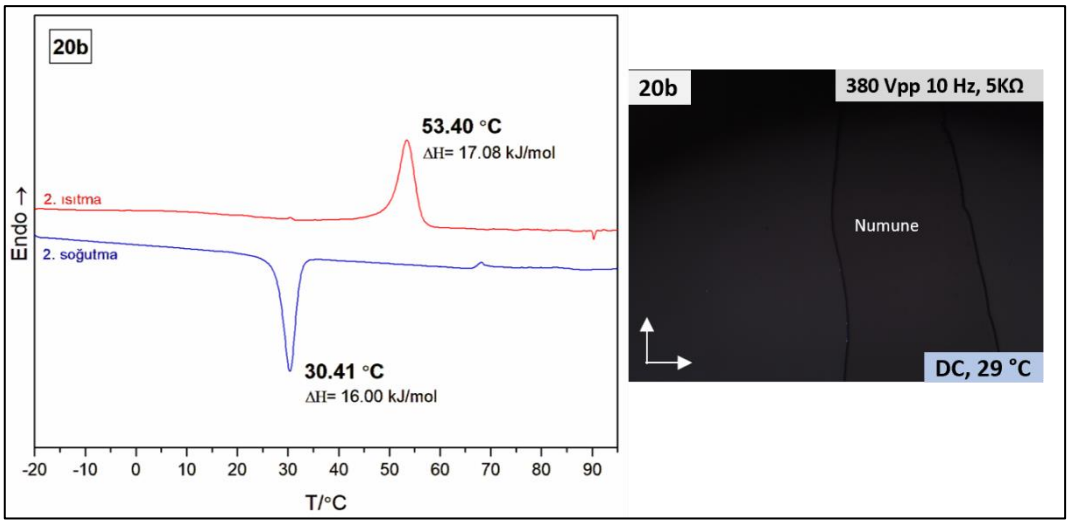
20a-c

Bileşik	R	Geçiş Sıcaklıkları T/°C [*ΔH kJ/mol*][a]
20a	$-C_8H_{17}$	**I:** K 47.44 [*16.02*] Iso **S:** Iso – [-] K
20b	$-C_{10}H_{21}$	**I:** DC 53.40 [*17.08*] Iso **S:** Iso 30.41 [*16.00*] DC
20c	$-C_{12}H_{25}$	**I:** DC 53.27 [*12.26*] Iso **S:** Iso 33.06 [*11.59*] DC

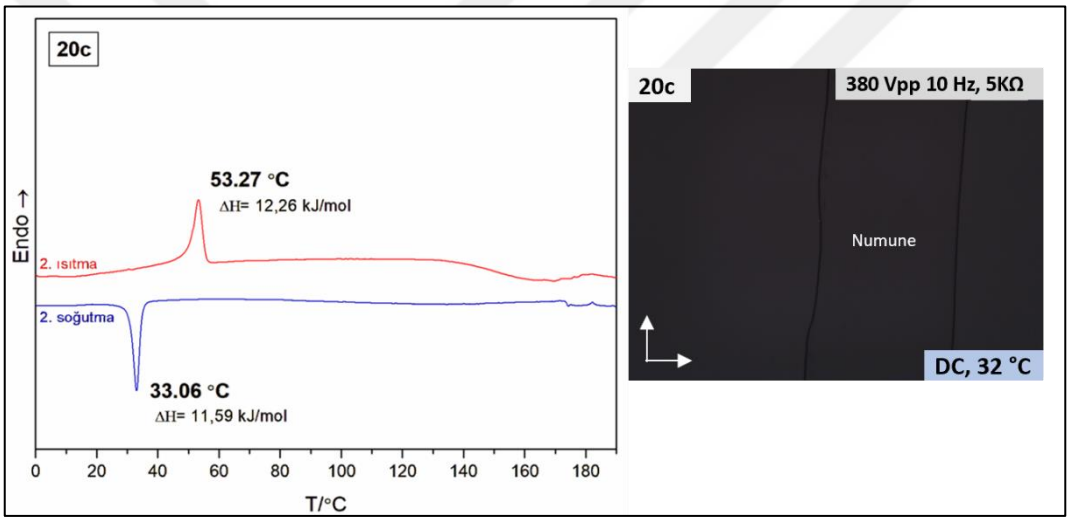
[a]Perkin-Elmer DSC-8000; 2. ısıtma ve soğutma işlemleri 10 °C/dk oranında gerçekleştirilmiş, entalpi değerleri köşeli parantezde verilmiştir. Kısaltmalar: K= kristal, DC= "dark" faz, Iso= isotropik faz.



Şekil 5.152 Bileşik **20a**'nın DSC termogramı ve tekstür görüntüleri

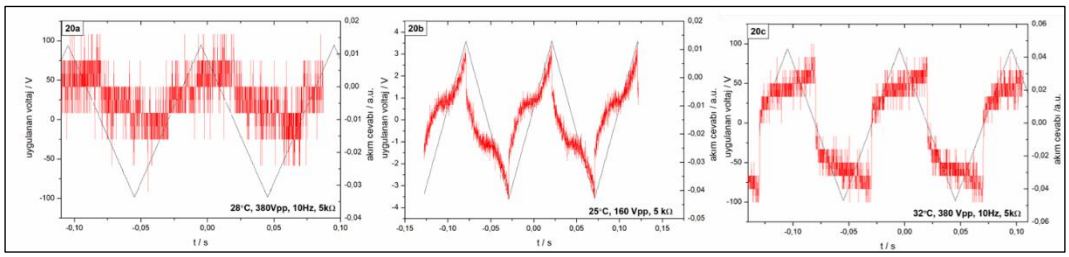


Şekil 5.153 Bileşik **20b**'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri



Şekil 5.154 Bileşik **20c**'nin DSC termogramı ve tekstür görüntüleri

20a-c bileşiklerinin sıvı kristal mesofaz aralığında sergilediği fazının polar özelliklerinin belirlenebilmesi için faz geçiş sıcaklık aralığında, alternatif akım üçgen dalga voltajı altında elektro-optiksel davranışı incelenmiştir. Elektro-optik inceleme 10 µm PI (Polyimid) kaplı olmayan ITO hücre arasında gerçekleştirilmiştir. Örnekler isotropik haldeyken kapiler etkiyle hücrelere doldurulmuş, ölçüm için mesofazı sıcaklığına soğutulmuştur. Alternatif akım üçgen dalga voltajı 380 Vpp'ye kadar uygulanmıştır. Soğuma esnasında mesofaz sıcaklık aralığında uygulanan voltaja karşılık çevrilme davranışı gözlemlenmemiştir (Şekil 5.155).

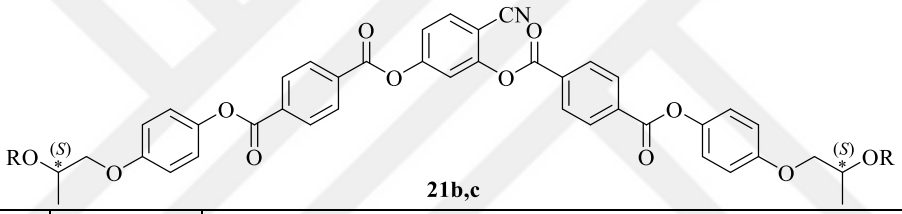


Şekil 5.155 Bileşik **20a-c**'nin uygulanan voltaj altında alınan akım cevabı

5.2.2.2 Terftalat Esaslı (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi Uçlu Muz Şekilli Moleküller

Sentezlenen terftalat esaslı (*S*)-2-(*n*-Ailoksi)propoksi uçlu muz şekilli moleküllerin (**21b,c**), mesomorfik özelliklerini içeren termal geçiş sıcaklıkları, mesofaz türü ve entalpi değişimleri Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5 Bileşiklerin (21b,c) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri[a]



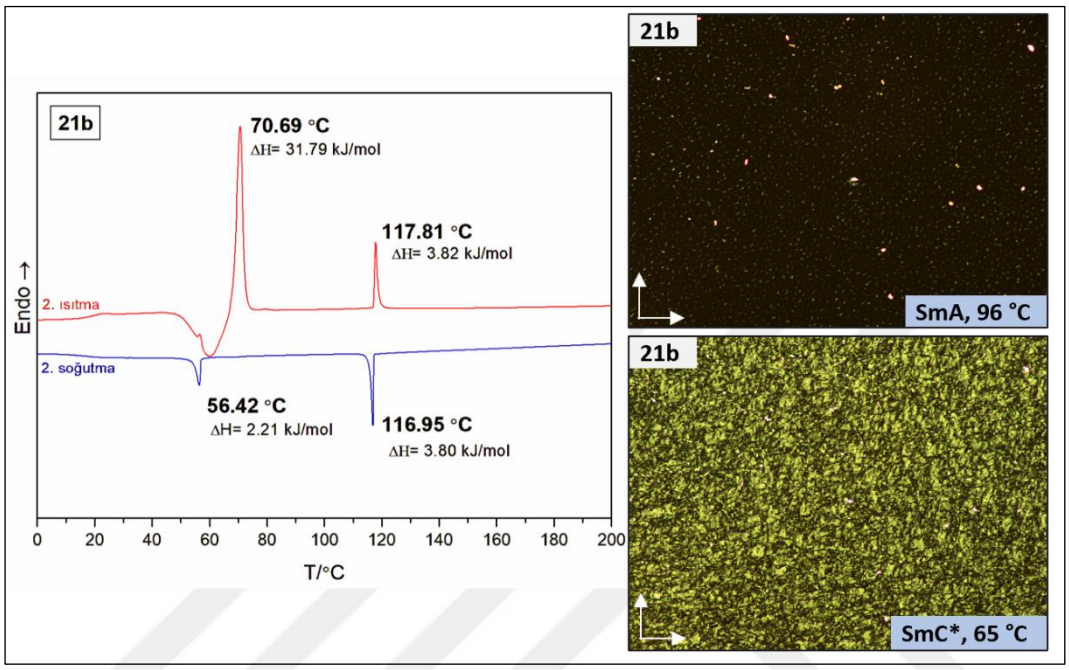
Bileşik	R	Geçiş Sıcaklıkları T/°C [*ΔH kJ/mol*][a]
21b	$-C_{10}H_{21}$	**I:** K 70.69 [*31.79*] SmC* 79.0[b] SmA 117.81 [*3.82*] Iso **S:** Iso 116.95 [*3.80*] SmA 65.0[b] SmC* 56.42 [*2.21*] K
21c	$-C_{12}H_{25}$	**I:** K_1 70.12 [*13.96*] K_2 81.80 SmA 118.00 [*3.22*] Iso **S:** Iso 117.12 [*3.29*] SmA 64.0[b] SmC* 54.52 [*2.21*] K

[a]Perkin-Elmer DSC-4000; 2. ısıtma ve soğutma işlemleri 10 °C/dk oranında gerçekleştirilmiş, entalpi değerleri köşeli parantezde verilmiştir. Kısaltmalar: K= kristal, SmC*= kiral smektik C mesofaz, SmA= smektik A mesofaz, Iso= isotropik faz.

[b]Polarizasyon mikroskobu ile tespit edilmiştir.

Mesomorfik incelemeler sonucunda Bileşik **21b**'nin enantiyotropik SmA ve SmC* mesofazı sergilediği belirlenmiştir. SmA mesofazı optik polarizasyon mikroskobu altında ortaya çıkan "homeotropic" düzenlenme ile oluşan tekstürle karakterize edilmiştir. SmC* fazına ait termal geçişler ise DSC'de pik olarak saptanmamış olup, polarizasyon mikroskobu ile belirlenmiştir. 2. Isıtma esnasında 70.69 °C'de DSC termogramında ortaya çıkan erime piki K→SmC* geçişine ait olup, mesofaz 79.0 °C'de SmA fazına dönüşmüştür 117.81°C'de ortaya çıkan pik (berraklaşma noktası) ise SmA→Iso geçişine ait olup, bileşik tamamen isotropik sıvıya

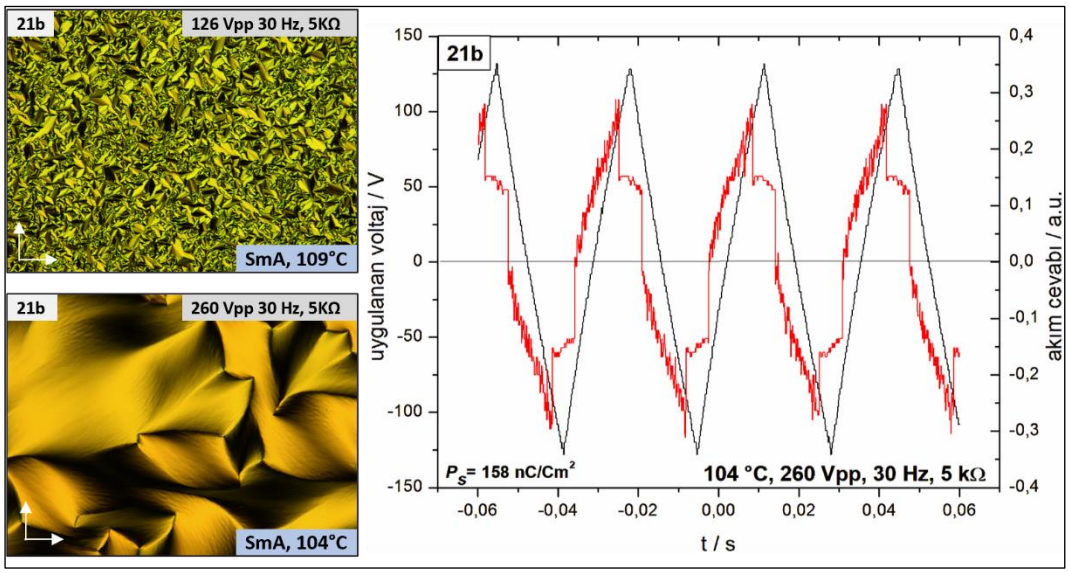
dönüşmüştür. 2. Soğutma esnasında ise 116.95 °C'de ortaya çıkan SmA fazı 65.0 °C'de SmC* fazına dönüşmüş olup, 70.69 °C'de ortaya çıkan pik ile kristal faza geçmiştir. Bileşiğe ait 2. ısıtma-soğutma termogramı ve çapraz polarizatörler arasında 2. soğutma esnasında 10 µm PI (Polyimid) kaplı olmayan ITO hücre arasında elde edilen tekstür görüntüleri Şekil 5.156'da verilmiştir.



Şekil 5.156 Bileşik **21b**'nin DSC termogramı ve soğuma esnasındaki tekstür görüntüleri

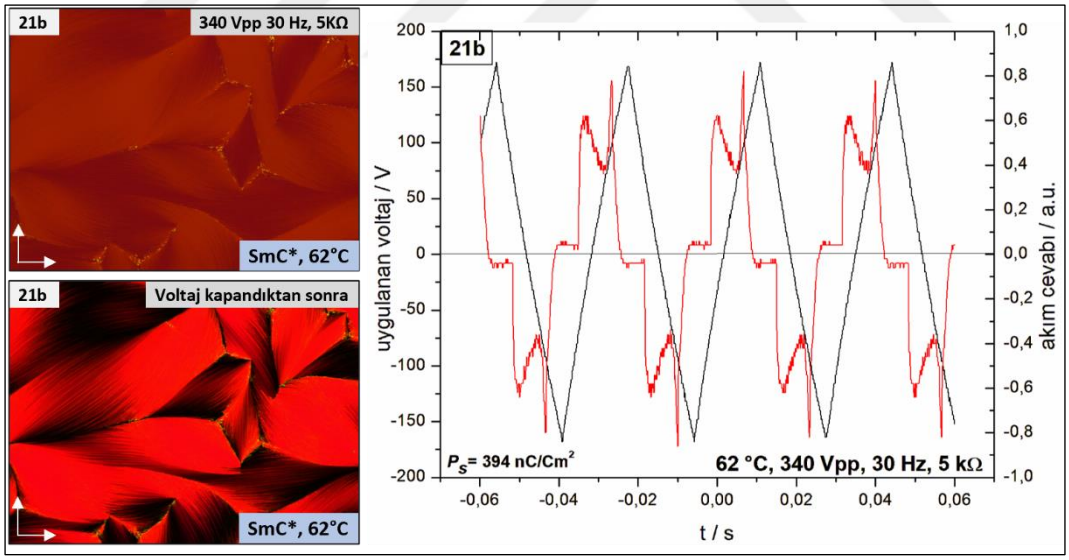
21b bileşiğinin sıvı kristal mesofaz aralığında sergilediği SmA ve SmC* fazlarının polar özelliklerinin belirlenebilmesi için faz geçiş sıcaklık aralığında, alternatif akım üçgen dalga voltajı altında elektro-optiksel davranışı incelenmiştir. Elektro-optik inceleme 10 µm PI (Polyimid) kaplı olmayan ITO hücre arasında gerçekleştirilmiştir. Örnekler isotropik haldeyken kapiler etkiyle hücrelere doldurulmuş olup, ölçüm için yavaşça SmA mesofazı sıcaklığına soğutulmuştur. Alternatif akım üçgen dalga voltajı Bileşik **21b** için 350 Vpp'ye kadar uygulanmıştır.

Soğuma esnasında SmA mesofazına ait "homeotropic" tekstür, 126 Vpp'den itibaren "fan-shaped" tekstür halini almaya başlamış ve SmA mesofaz sıcaklık aralığında (117-65 °C) **ferroelektrik çevrilme piki** (tek akım piki) ortaya çıkmıştır. Bu pikin integrasyonundan hesaplanan "spontaneous polarizasyon" değeri P_S= 158 nC/cm^2 olarak bulunmuştur (Şekil 5.157).



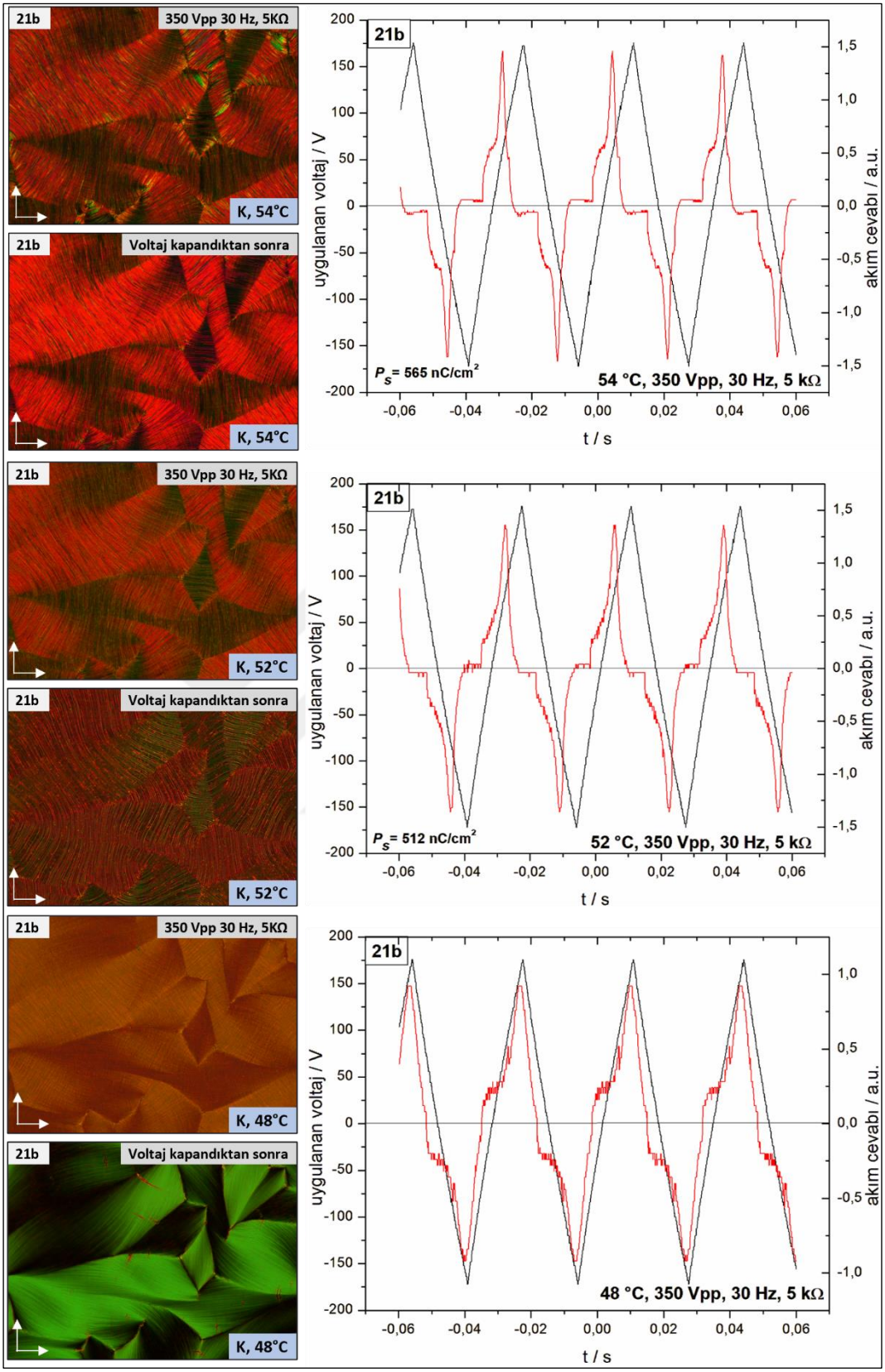
Şekil 5.157 Bileşik **21b**'nin SmA mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tekstür görüntüleri ve akım cevabı eğrisi

Soğuma esnasında SmC* mesofaz aralığında (65-56 °C) ise; akım cevabı **anti-ferroelektrik** çevrilmeye karşılık gelen iki pik olarak ortaya çıkmıştır. Bu pikin integrasyonundan hesaplanan "spontaneous polarizasyon" değeri P_S= 394 nC/cm^2 olarak bulunmuştur (Şekil 5.158).



Şekil 5.258 Bileşik **21b**'nin SmC* mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tekstür görüntüsü ve akım cevabı eğrisi

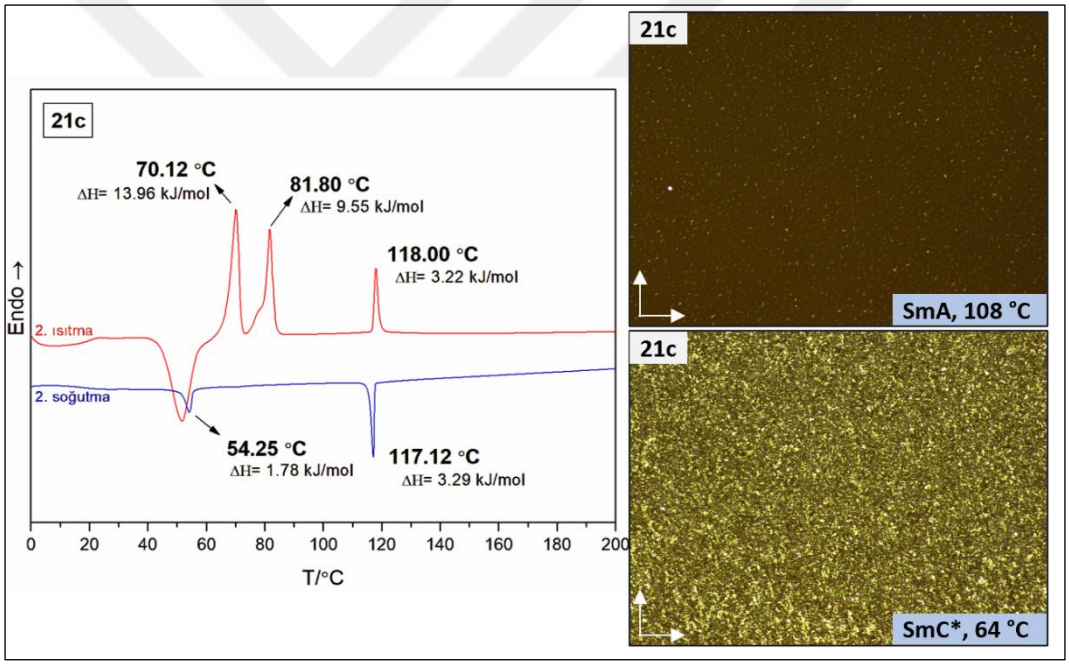
Soğuma esnasında kristallenmenin başladığı sıcaklık olan 56 °C'den itibaren yapılan elektro-optik incelemelerde 48 °C'ye kadar tekrardan **ferroelektrik çevrilme piki** ortaya çıkmıştır. Hesaplanan "spontaneous polarizasyon" değeri (P_S) 54 °C'de 565 nC/cm^2 ve 52 °C'de 512 nC/cm^2 olarak bulunmuştur (Şekil 5.159).



Şekil 5.359 Bileşik **21b**'nin kristal faz aralığında çevrilme davranışına ait tekstür görüntüleri ve akım cevabı eğrileri

Bileşik **21c** için yapılan mesomorfik incelemeler sonucunda ise, enantiyotropik SmA mesofazı ve monotropik SmC* fazı sergilediği belirlenmiştir. SmA mesofazı

optik polarizasyon mikroskobu altında ortaya çıkan "homeotropic" düzenlenme ile oluşan tekstürle karakterize edilmiştir. Soğuma esnasında SmC* fazına ait termal geçiş ise DSC'de pik olarak saptanmamış olup, polarizasyon mikroskobu ile belirlenmiştir. 2. Isıtma esnasında 70.12 °C'de DSC termogramında ortaya çıkan pik $K_1 \rightarrow K_2$ kristal-kristal geçişi olup, 81.80 C'de ortaya çıkan erime piki ile SmA mesofazına geçmiştir. 118.00 °C'de ortaya çıkan pik (berraklaşma noktası) ise SmA→Iso geçişine ait olup, bileşik bu noktada tamamen isotropik sıvıya dönüşmüştür. 2. Soğutma esnasında ise 117.12 °C'de ortaya çıkan SmA fazı 64.0 °C'de SmC* fazına dönüşmüş olup, 54.25 °C'de ortaya çıkan pik ile kristal faza geçmiştir. Bileşiğe ait 2. ısıtma-soğutma termogramı ve çapraz polarizatörler arasında 2. soğutma esnasında 10 µm PI (Polyimid) kaplı olmayan ITO hücre arasında elde edilen tekstür görüntüleri Şekil 5.160'da verilmiştir.

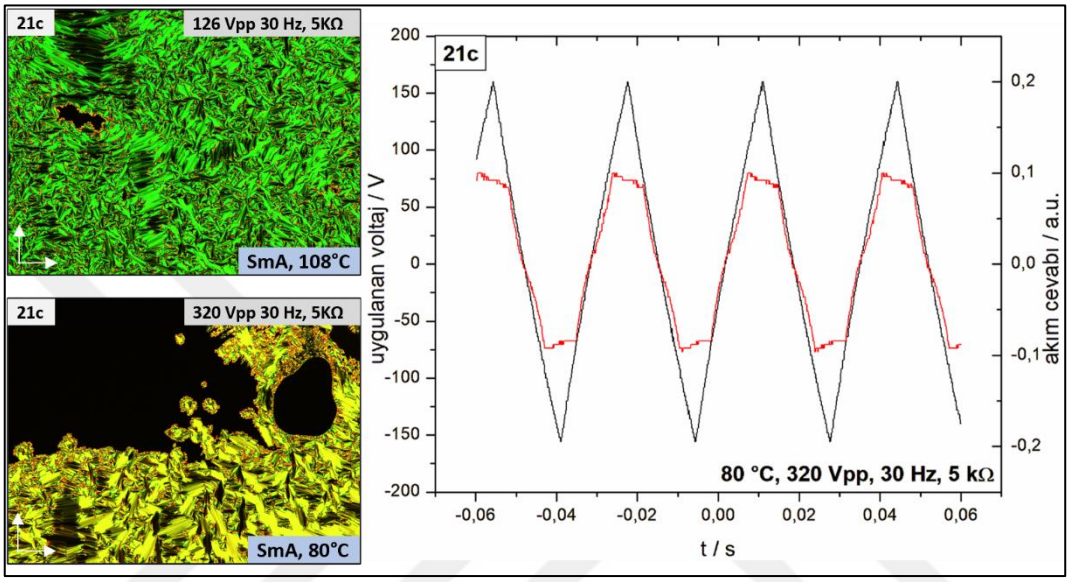


Şekil 5.460 Bileşik **21c**'nin DSC termogramı ve soğuma esnasındaki tekstür görüntüleri

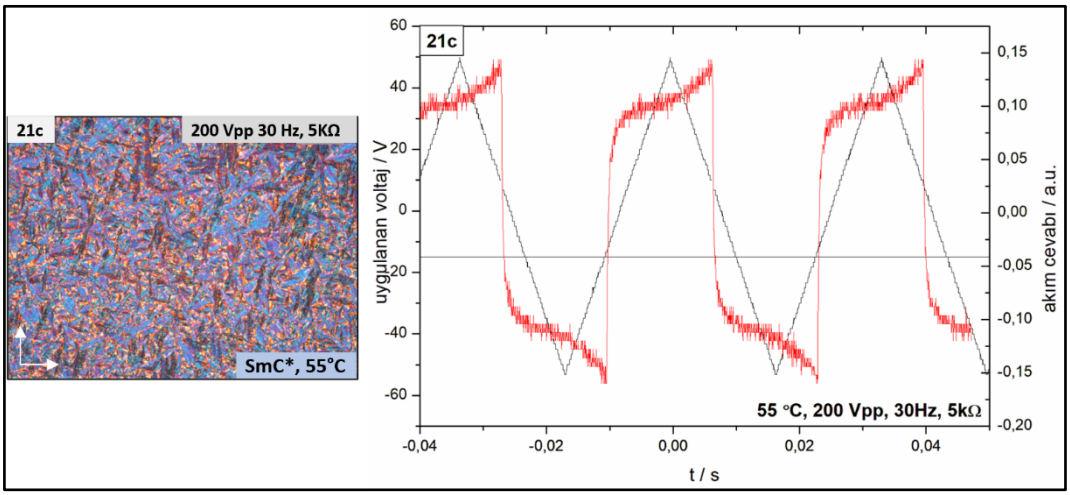
21c bileşiğinin sıvı kristal mesofaz aralığında sergilediği SmA ve SmC* fazlarının polar özelliklerinin belirlenebilmesi için faz geçiş sıcaklık aralığında, alternatif akım üçgen dalga voltajı altında elektro-optiksel davranışı incelenmiştir. Elektro-optik inceleme 10 µm PI (Polyimid) kaplı olmayan ITO hücre arasında gerçekleştirilmiştir. Örnekler isotropik haldeyken kapiler etkiyle hücrelere doldurulmuş olup, ölçüm için yavaşça SmA mesofazı sıcaklığına soğutulmuştur.

Alternatif akım üçgen dalga voltajı Bileşik **21c** için 320 Vpp'ye kadar uygulanmıştır.

Soğuma esnasında SmA mesofazına ait "homeotropic" tekstür, 126 Vpp'den itibaren "fan-shaped" tekstür halini almaya başlamış fakat her iki mesofaz sıcaklık aralığında da uygulanan voltaja karşılık optiksel çevrilme davranışı için yeterli cevap alınamamıştır (Şekil 5.161 ve 5.162).



Şekil 5.561 Bileşik **21c**'nin SmA mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tekstür görüntüleri ve akım cevabı eğrisi

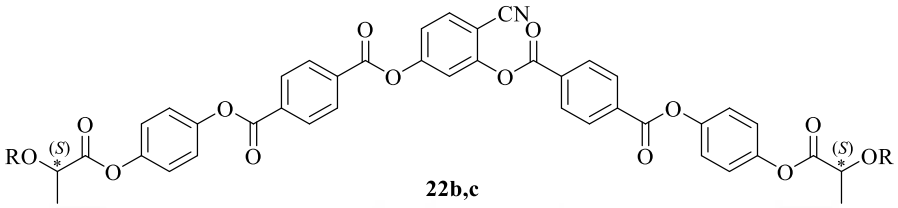


Şekil 5.662 Bileşik **21c**'nin SmC* mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tekstür görüntüleri ve akım cevabı eğrisi

5.2.2.3 Terftalat Esaslı (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)proponoat Uçlu Muz Şekilli Moleküller

Sentezlenen terftalat temelli (*S*)-2-(*n*-Ailoksi)proponoat uçlu muz şekilli moleküllerin (**22b,c**), mesomorfik özelliklerini içeren termal geçiş sıcaklıkları, mesofaz türü ve entalpi değişimleri Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6 Bileşiklerin (**22b**,**c**) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri[a]

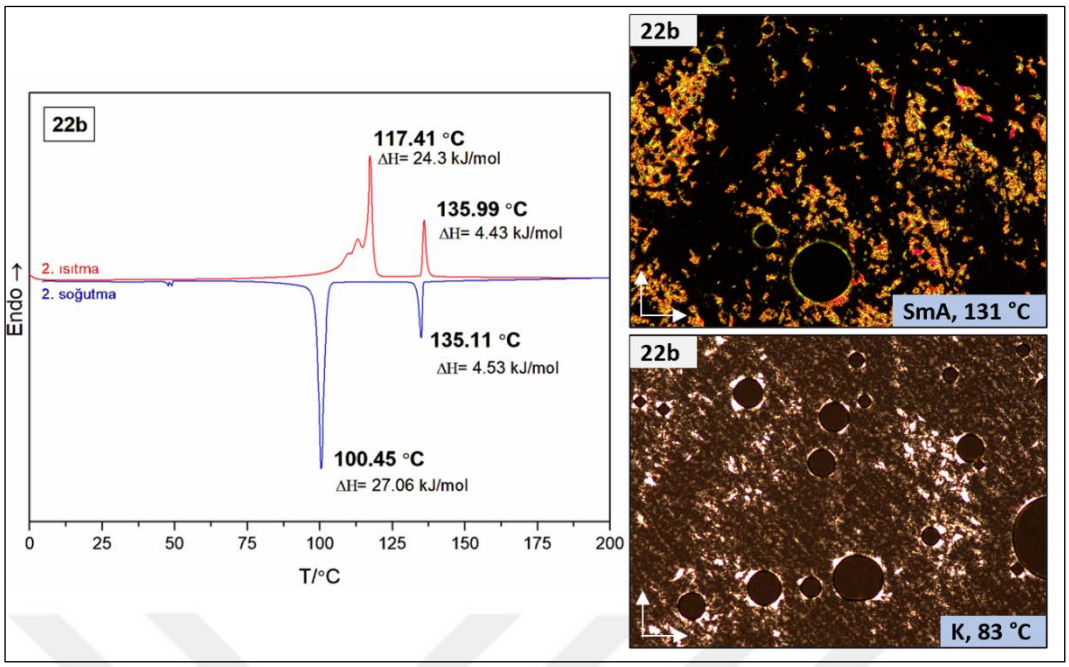


22b,c

Bileşik	**R**	**Geçiş Sıcaklıkları T/°C [*ΔH kJ/mol*][a]**
22b	$-C_{10}H_{21}$	**I:** K 117.41 [*24.3*] SmA 135.99 [*4.43*] Iso **S:** Iso 135.11 [*4.53*] SmA 100.45 [*27.06*] K
22c	$-C_{12}H_{25}$	**I:** K 112.97 [*23.44*] SmA 138.20 [*3.74*] Iso **S:** Iso 137.24 [*3.55*] SmA 101.20 [*22.98*] K

[a]Perkin-Elmer DSC-4000; 2. ısıtma ve soğutma işlemleri 10 °C/dk oranında gerçekleştirilmiş, entalpi değerleri köşeli parantezde verilmiştir. Kısaltmalar: K= kristal, SmA= smektik A mesofaz, Iso= isotropik faz.

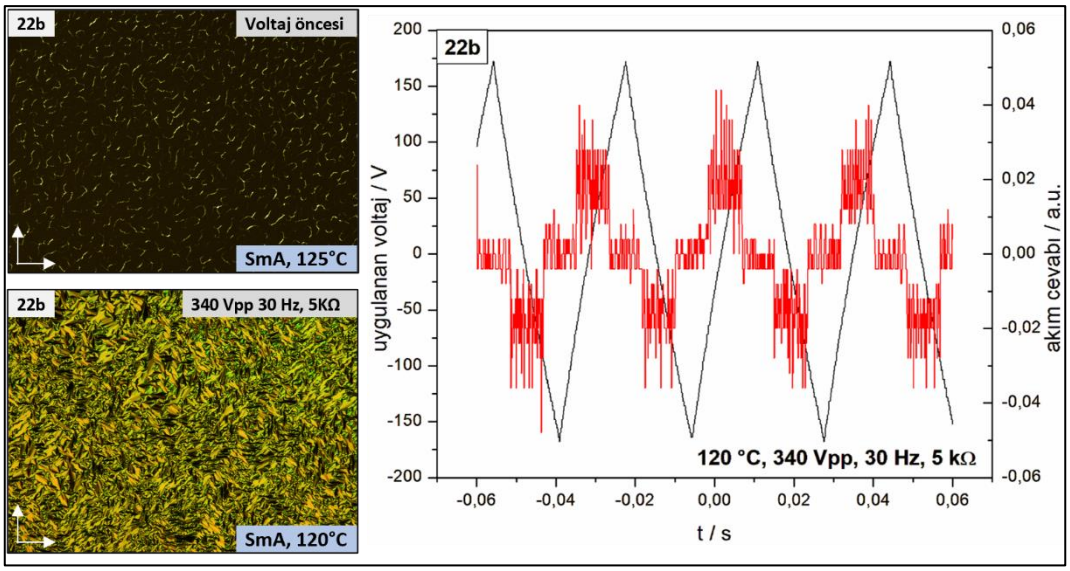
Mesomorfik incelemeler sonucunda Bileşik **22b**'nin enantiyotropik SmA mesofazı sergilediği belirlenmiştir. SmA mesofazı optik polarizasyon mikroskobu altında ortaya çıkan "homeotropic" düzenlenme ile oluşan tekstürle karakterize edilmiştir. DSC termogramında 2. ısıtma esnasında 117.41 °C'de ortaya çıkan erime piki K→SmA geçişine ait olup, 135.99°C'de ortaya çıkan pik (berraklaşma noktası) ile SmA→Iso geçişi gerçekleşerek bileşik tamamen isotropik sıvıya dönüşmüştür. 2. soğutma esnasında ise, 135.11 °C'de ortaya çıkan SmA fazı, 100.45 °C'de ortaya çıkan pik ile kristal faza geçmiştir. Bileşiğe ait 2. ısıtma-soğutma termogramı ve çapraz polarizatörler arasında cam plakalar içinde elde edilen tekstür görüntüleri Şekil 5.163'te verilmiştir.



Şekil 5.763 Bileşik **22b**'nin DSC termogramı ve soğuma esnasındaki tekstür görüntüleri

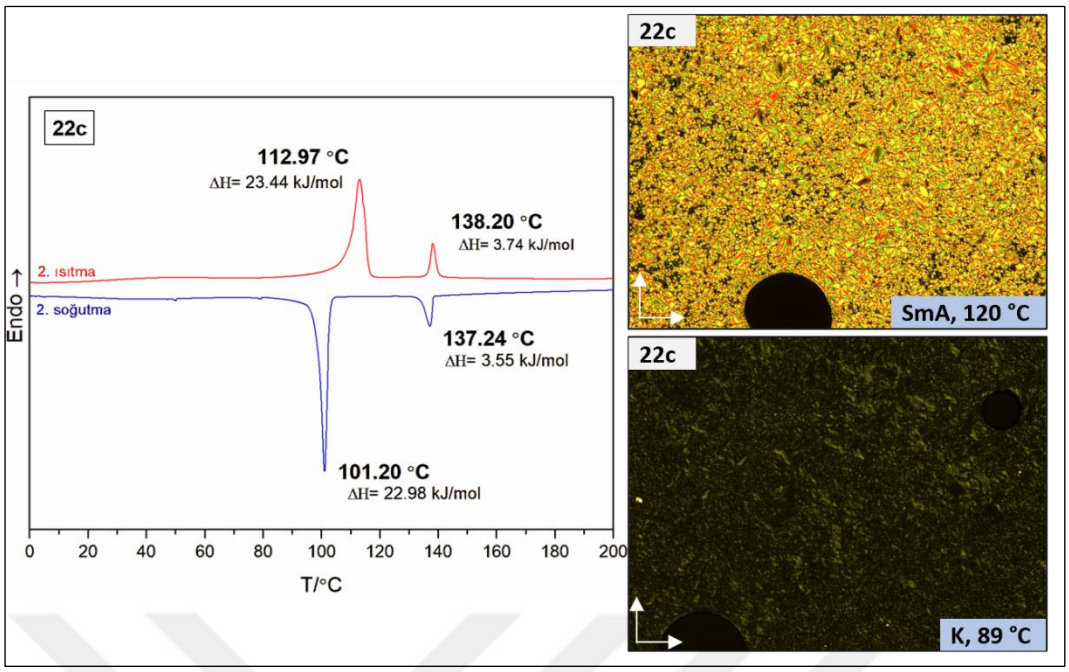
22b bileşiğinin sıvı kristal mesofaz aralığında sergilediği SmA fazının polar özelliklerinin belirlenebilmesi için faz geçiş sıcaklık aralığında, alternatif akım üçgen dalga voltajı altında elektro-optiksel davranışı incelenmiştir. Elektro-optik inceleme 10 µm PI (Polyimid) kaplı olmayan ITO hücre arasında gerçekleştirilmiştir. Örnekler isotropik haldeyken kapiler etkiyle hücrelere doldurulmuş, ölçüm için SmA mesofazı sıcaklığına soğutulmuştur. Alternatif akım üçgen dalga voltajı Bileşik **22b** için 380 Vpp'ye kadar uygulanmıştır.

Soğuma esnasında SmA mesofazına ait "homeotropic" tekstür, 40 Vpp'den itibaren "fan-shaped" tekstür halini almaya başlamış fakat mesofaz sıcaklık aralığında uygulanan voltaja karşılık optiksel çevrilme davranışı için yeterli cevap alınamamıştır (Şekil 5.164).



Şekil 5.864 Bileşik **22b**'nin SmA mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tesktür görüntüleri ve akım cevabı eğrisi

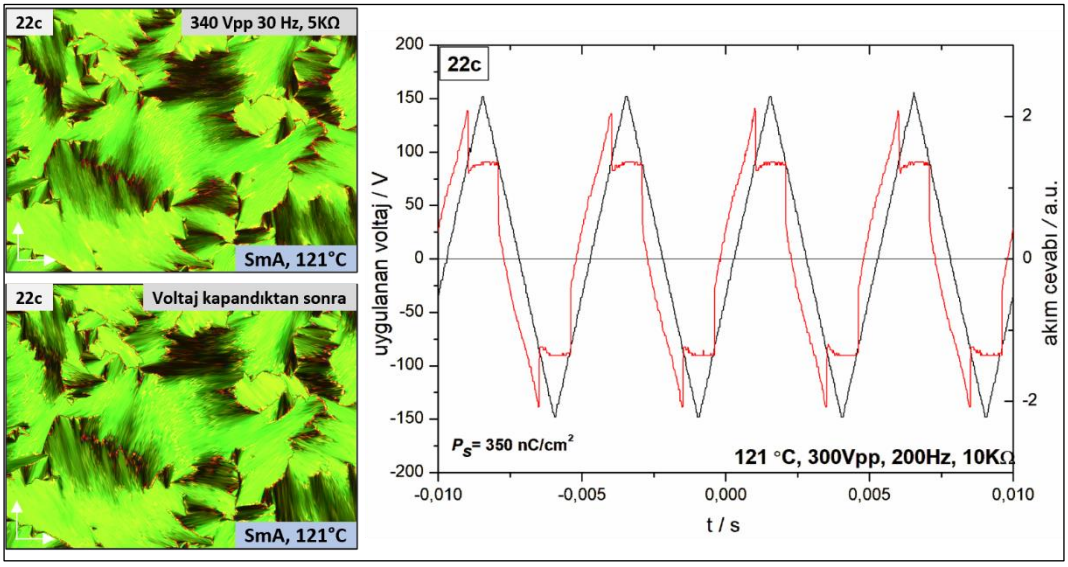
Bileşik **22c** için yapılan mesomorfik incelemeler sonucunda ise, enantiyotropik SmA mesofazı sergilediği belirlenmiştir. SmA mesofazı optik polarizasyon mikroskobu altında ortaya çıkan "homeotropic" düzenlenme ile oluşan tekstürle karakterize edilmiştir. DSC termogramında 2. ısıtma esnasında 112.97 °C'de ortaya çıkan erime piki K→SmA geçişine ait olup, 138.20 °C'de ortaya çıkan pik (berraklaşma noktası) ile SmA→Iso geçişi gerçekleşerek bileşik tamamen isotropik sıvıya dönüşmüştür. 2. soğutma esnasında ise 137.24 °C'de ortaya çıkan SmA fazı, 101.20 °C'de ortaya çıkan pik ile kristal faza geçmiştir. Bileşiğe ait 2. ısıtma-soğutma termogramı ve çapraz polarizatörler arasında cam plakalar içinde elde edilen tekstür görüntüleri Şekil 5.165'te verilmiştir.



Şekil 5.965 Bileşik **22c**'nin DSC termogramı ve soğuma esnasındaki tekstür görüntüleri

22c bileşiğinin sıvı kristal mesofaz aralığında sergilediği SmA fazının polar özelliklerinin belirlenebilmesi için, faz geçiş sıcaklık aralığında Bileşik **22c**'nin elekro-optiksel davranışı araştırılmıştır. Elektro-optik inceleme 10 µm PI (Polyimid) kaplı olmayan ITO hücre arasında gerçekleştirilmiştir. Örnekler isotropik haldeyken kapiler etkiyle hücrelere doldurulmuş, ölçüm için SmA mesofazı sıcaklığına soğutulmuştur. Alternatif akım üçgen dalga voltajı Bileşik **22c** için 360 Vpp'ye kadar uygulanmıştır.

Soğuma esnasında SmA mesofaz sıcaklık aralığında (137 °C - 101 °C) **ferroelektrik çevrilme piki** (tek akım piki) ortaya çıkmıştır. Bu pikin integrasyonundan hesaplanan "spontaneous polarizasyon" değeri P_S= 350 nC/cm^2 olarak bulunmuştur (Şekil 5.166).



Şekil 5.1066 Bileşik **22c**'nin SmA mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tesktür görüntüleri ve akım cevabı eğrisi

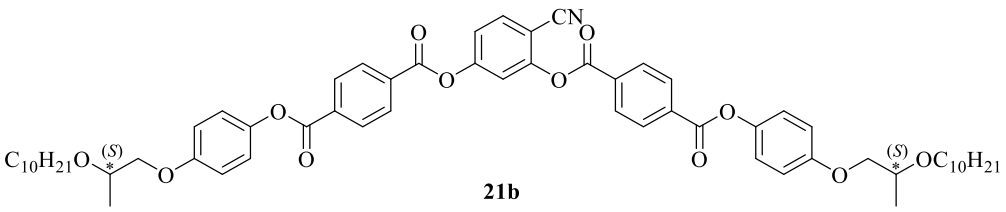
5.2.3 Modifiye Fe_3O_4 Nanopartikül Katkılı Kompozitlerin Mesomorfik ve Elektro-optik Özellikleri

İlgili sıvı kristal / modifiye Fe_3O_4 nanopartikül katkılı kompozit malzemelerin (**21b,c + %1/3/5 M-Fe_3O_4** ve **22b,c + %1 M-Fe_3O_4**) mesomorfik özelliklerini içeren termal geçiş sıcaklıkları, mesofaz türü ve entalpi değişimleri ile ilgili fazlarda imcelenen elektro-optik özellikleri aşağıdaki başlıklar altında verilmiştir.

5.2.3.1 Terftalat Esaslı (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi Uçlu Bileşikler

Sentezlenen terftalat esaslı (*S*)-2-(*n*-desloksi)propoksi uçlu muz şekilli moleküllerin kütlece %1, %3 ve %3 oranında M-Fe_3O_4 ile katkılandırılması ile elde edilen kompozit malzemelerin mesomorfik özelliklerini içeren termal geçiş sıcaklıkları, mesofaz türü ve entalpi değişimleri Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7 Kompozit malzemelerin (**21b + %1.0, 3.0, 5.0 M-Fe_3O_4**) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri[a]



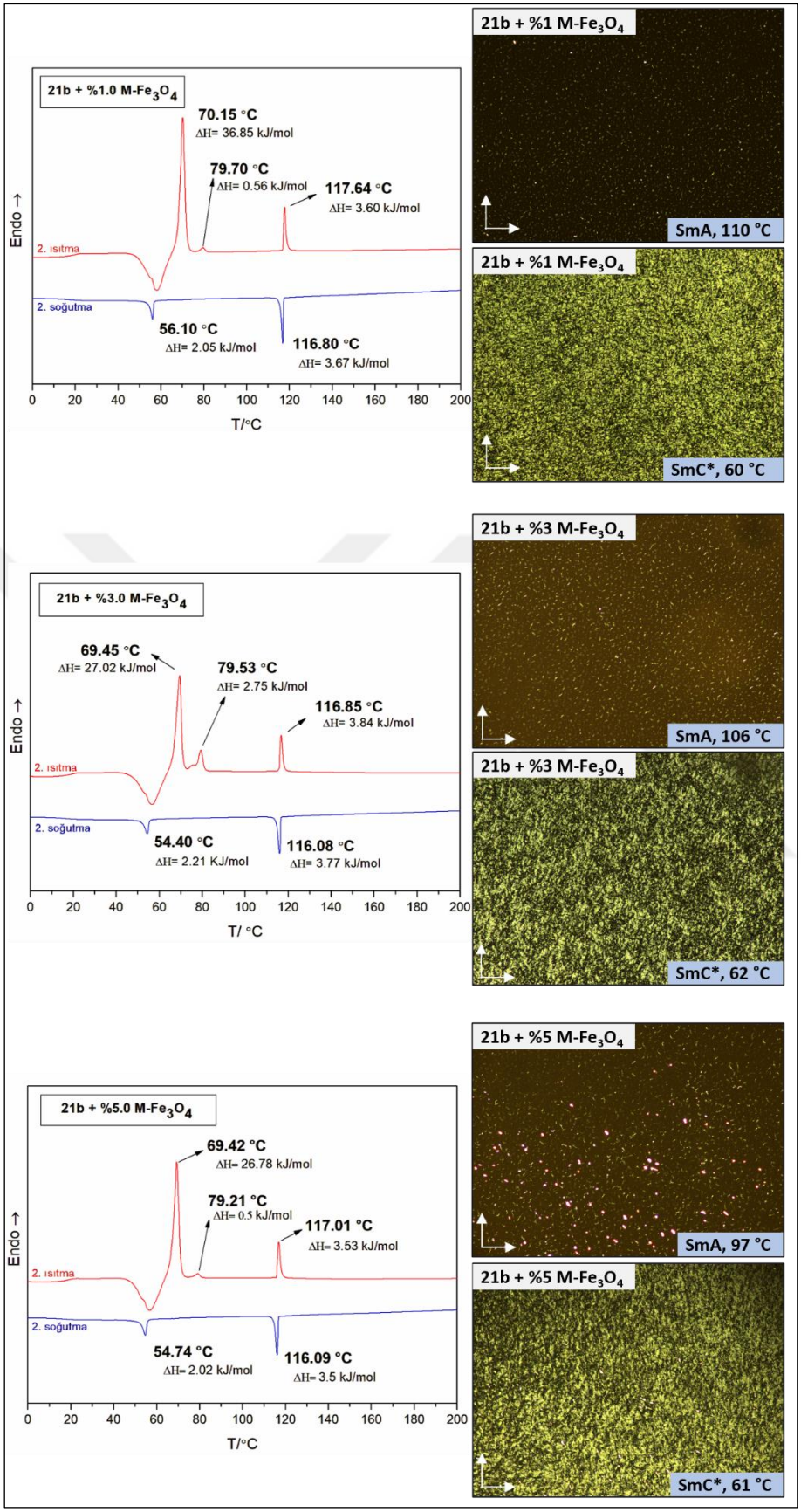
21b

Kompozit Malzeme	**Geçiş Sıcaklıkları T/°C [*ΔH kJ/mol*][a]**
21b + %1.0 M-Fe_3O_4	**I:** K 70.15 [*36.86*] SmC* 79.70 [*0.56*] SmA 117.64 [*3.60*] Iso **S:** Iso 116.80 [*3.67*] SmA 64.0[b] SmC* 56.10 [*2.05*] K
21b + %3.0 M-Fe_3O_4	**I:** K 69.45 [*27.03*] SmC* 79.53 [*2.75*] SmA 116.85 [*3.85*] Iso **S:** Iso 116.08 [*3.77*] SmA 62.0[b] SmC* 54.40 [*2.21*] K
21b + %5.0 M-Fe_3O_4	**I:** K 69.42 [*26.78*] SmC* [*0.50*] 79.21 SmA 117.01 [*3.55*] Iso **S:** Iso 116.09 [*3.55*] SmA 61.0[b] SmC* 54.74 [*2.02*] K

[a]Perkin-Elmer DSC-4000; 2. ısıtma ve soğutma işlemleri 10 °C/dk oranında gerçekleştirilmiş, entalpi değerleri köşeli parantezde verilmiştir. Kısaltmalar: K= kristal, SmC*= kiral smektik C mesofaz, SmA= smektik A mesofaz, Iso= isotropik faz.

[b]Polarizasyon mikroskobu ile tespit edilmiştir.

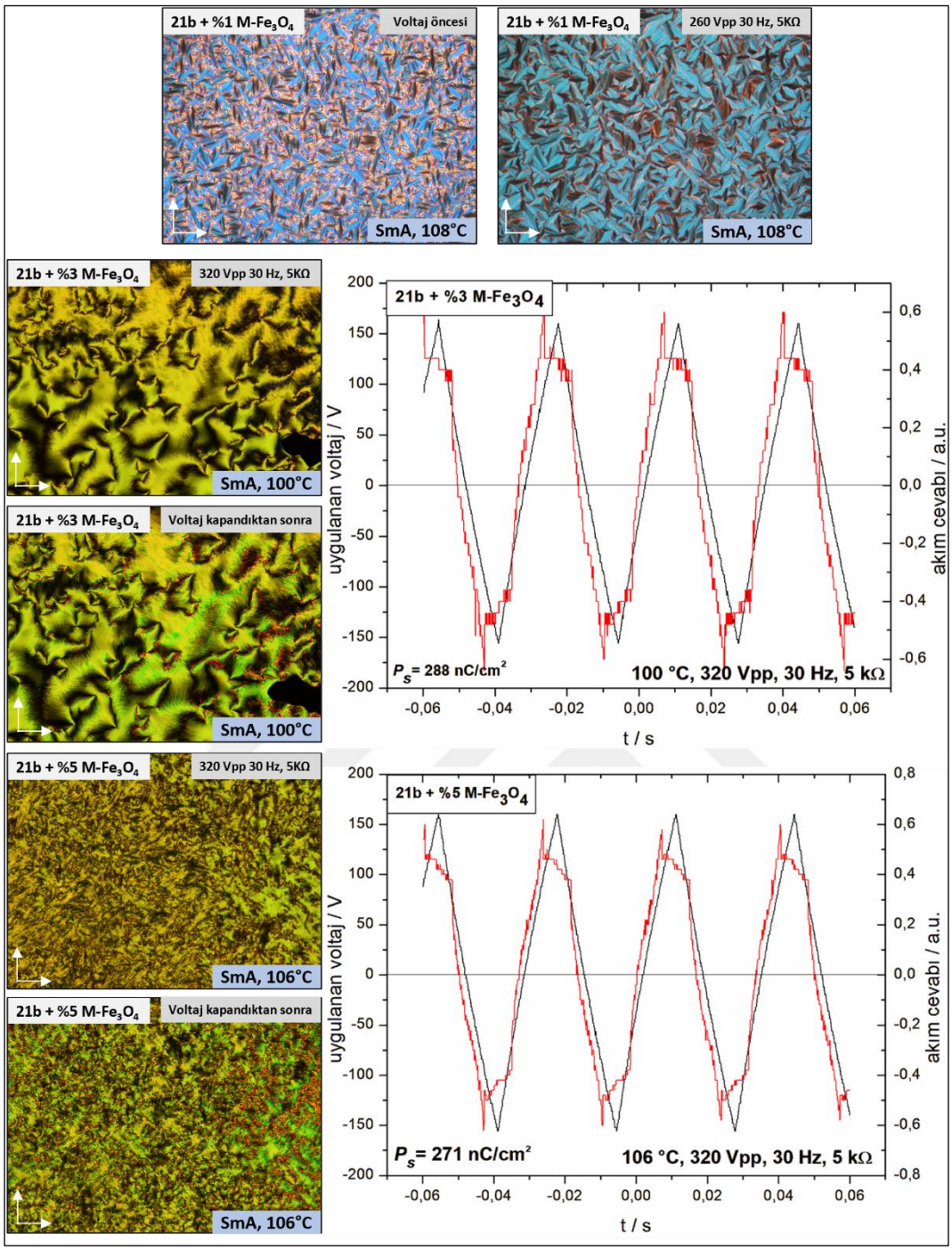
Mesomorfik incelemeler sonucunda Bileşik **21b**'in M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin tümünde, saf bileşik **21b**'de görülen enantiyotropik SmA ve SmC* mesofazlarının korunduğu görülmüştür. SmA mesofazı optik polarizasyon mikroskobu altında ortaya çıkan "homeotropic" düzenlenme ile oluşan tekstürle karakterize edilmiştir. DSC termogramında 2. ısıtma sırasında K→SmC*→SmA→Iso faz geçişleri üç endotermik pik olarak karşımıza çıkmış olup, 2. soğutma sırasında SmA→SmC* termal geçişi DSC'de pik olarak saptanmamıştır. Polarizasyon mikroskobu ile belirlenen soğuma sırasındaki SmA→SmC* faz geçiş sıcaklıları **1.0%, 3.0%** ve **5.0%** M-Fe_3O_4 katkılı kompozitler için sırasıyla; 64.0, 62.0 ve 61.0 °C'dir. Kompozitlere ait 2. ısıtma-soğutma termogramı ve çapraz polarizatörler arasında 2. soğutma esnasında 10 μm PI (Polyimid) kaplı olmayan ITO hücre arasında elde edilen tekstür görüntüleri Şekil 5.167'de verilmiştir.



Şekil 5.1167 Bileşik **21b**'nin kompozitlerine ait DSC termogramı ve soğuma esnasındaki tekstür görüntüleri

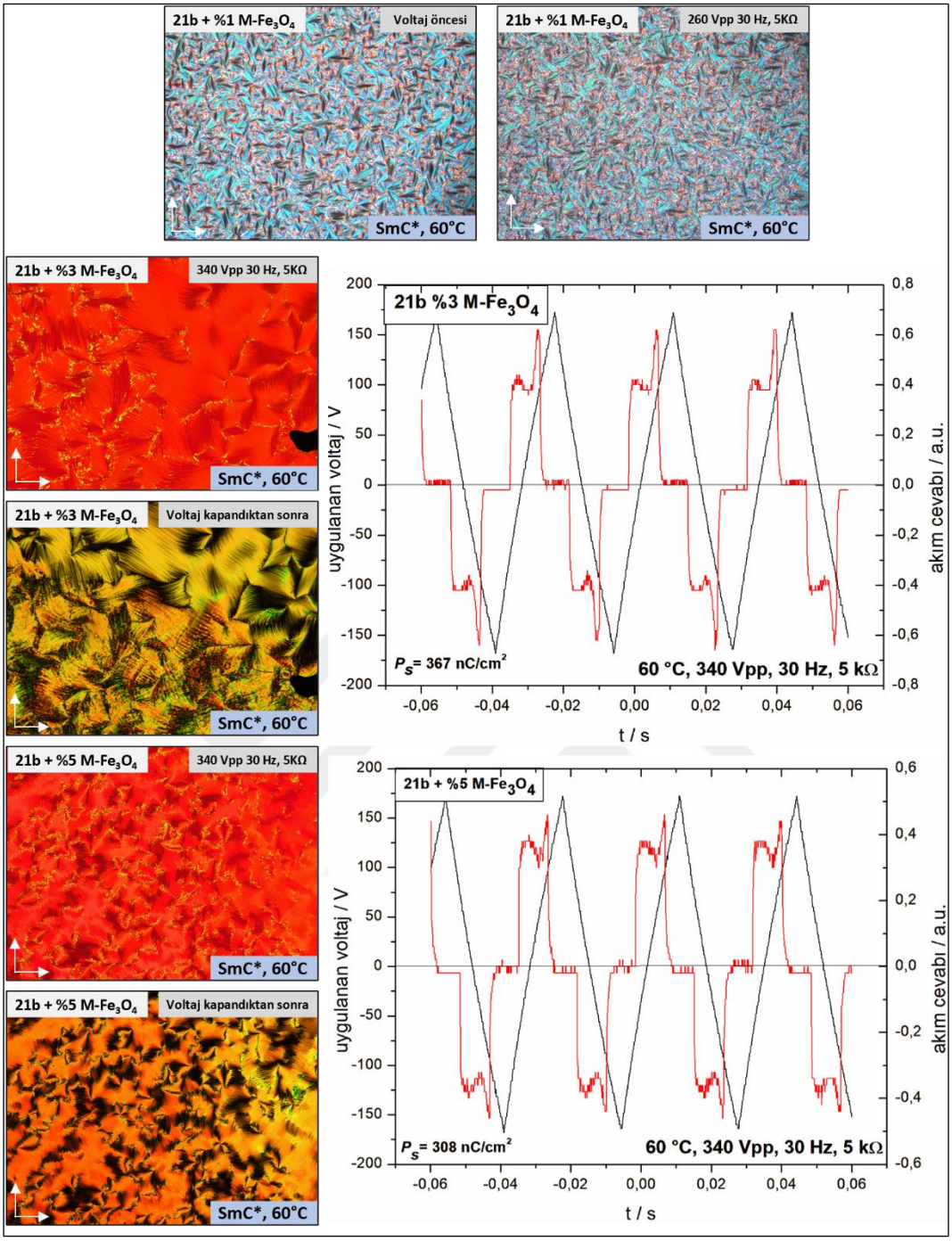
Bileşik **21b**'nin %1, %3 ve %5 katkılı M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin sıvı kristal mesofaz aralığında sergilediği SmA ve SmC* fazlarının polar özelliklerinin belirlenebilmesi için faz geçiş sıcaklık aralığında, alternatif akım üçgen dalga voltajı altında elektro-optiksel davranışı incelenmiştir. Elektro-optik inceleme 10 μm PI (Polyimid) kaplı olmayan ITO hücre arasında gerçekleştirilmiştir. Örnekler isotropik haldeyken kapiler etkiyle hücrelere doldurulmuş olup, ölçüm için yavaşça SmA mesofazı sıcaklığına soğutulmuştur. Alternatif akım üçgen dalga voltajı tüm kompozit malzemeler için 350 Vpp'ye kadar uygulanmıştır.

Soğuma esnasında kompozit malzemelerin tümünde SmA mesofazına ait "homeotropic" tekstür, 126 Vpp'den itibaren "fan-shaped" tekstür halini almaya başlamış ve SmA mesofaz sıcaklık aralığında **ferroelektrik çevrilme piki** (tek akım piki) ortaya çıkmıştır. Bu pikin integrasyonundan hesaplanan "spontaneous polarizasyon" değeri saf bileşik **21b** için hesaplanan değerden daha yüksek olup, %3 ve %5 katkılı M-Fe_3O_4 katkılı kompozitler için P_s değeri sırasıyla 288 nC/cm^2 ve 271 nC/cm^2 olarak bulunmuştur (Şekil 5.168).



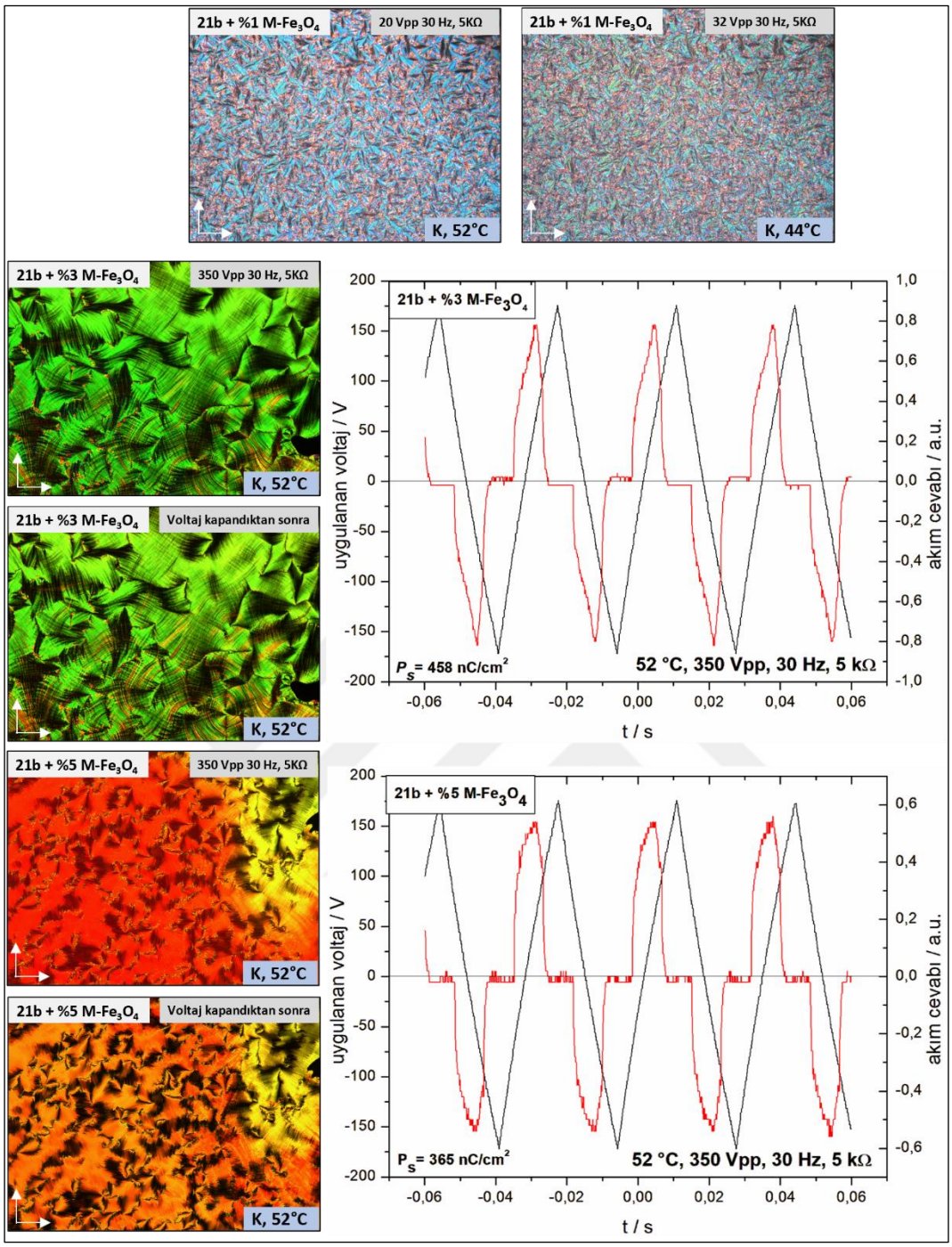
Şekil 5.1268 Bileşik **21b**'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin SmA mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tesktür görüntüleri ve akım cevabı eğrisi

Soğuma esnasında SmC* mesofaz sıcaklık aralığında ise; saf bileşik **21b**'de olduğu gibi akım cevabı **anti-ferroelektrik** çevrilmeye karşılık gelen iki pik olarak ortaya çıkmıştır. Bu pikin integrasyonundan hesaplanan "spontaneous polarizasyon" değeri, saf bileşik **21b**'den daha düşük olup %3 ve %5 katkılı M-Fe_3O_4 katkılı kompozitler için P_s değeri sırasıyla 367 nC/cm^2 ve 308 nC/cm^2 olarak bulunmuştur (Şekil 5.169).



Şekil 5.1369 Bileşik **21b**'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin SmC* mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tesktür görüntüsü ve akım cevabı eğrisi

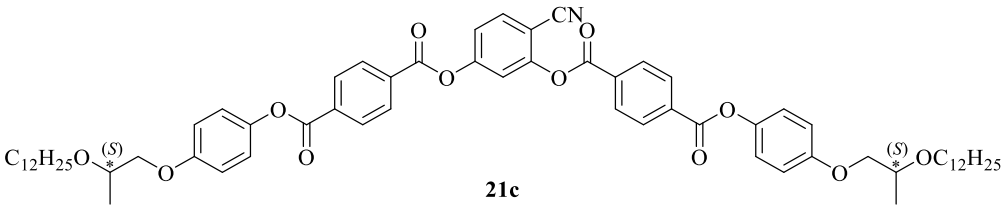
Soğuma esnasında saf bileşik **21b**'de olduğu gibi kristallenmenin başladığı sıcaklıkta yapılan elektro-optik incelemelerde **ferroelektrik çevrilme piki** (tek akım piki) ortaya çıktığı görülmüştür. Bu pikin integrasyonundan hesaplanan "spontaneous polarizasyon" değeri saf bileşik **21b**'den daha düşük olup kütlece %3 ve %5 katkılı M-Fe_3O_4 katkılı kompozitler için P_s değeri sırasıyla 458 nC/cm^2 ve 365 nC/cm^2 olarak bulunmuştur (Şekil 5.170).



Şekil 5.1470 Bileşik **21b**'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin kristal faz aralığında çevrilme davranışına ait tesktür görüntüleri ve akım cevabı eğrileri

Sentezlenen terftalat esaslı (*S*)-2-(*n*-dodesloksi)propoksi uçlu muz şekilli moleküllerin kütlece %1, %3 ve %3 oranında M-Fe_3O_4 ile katkılandırılması ile elde edilen kompozit malzemelerin mesomorfik özelliklerini içeren termal geçiş sıcaklıkları, mesofaz türü ve entalpi değişimleri Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.8 Kompozit malzemelerin (**21c + %1.0, 3.0, 5.0 M-Fe_3O_4**) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri[a]



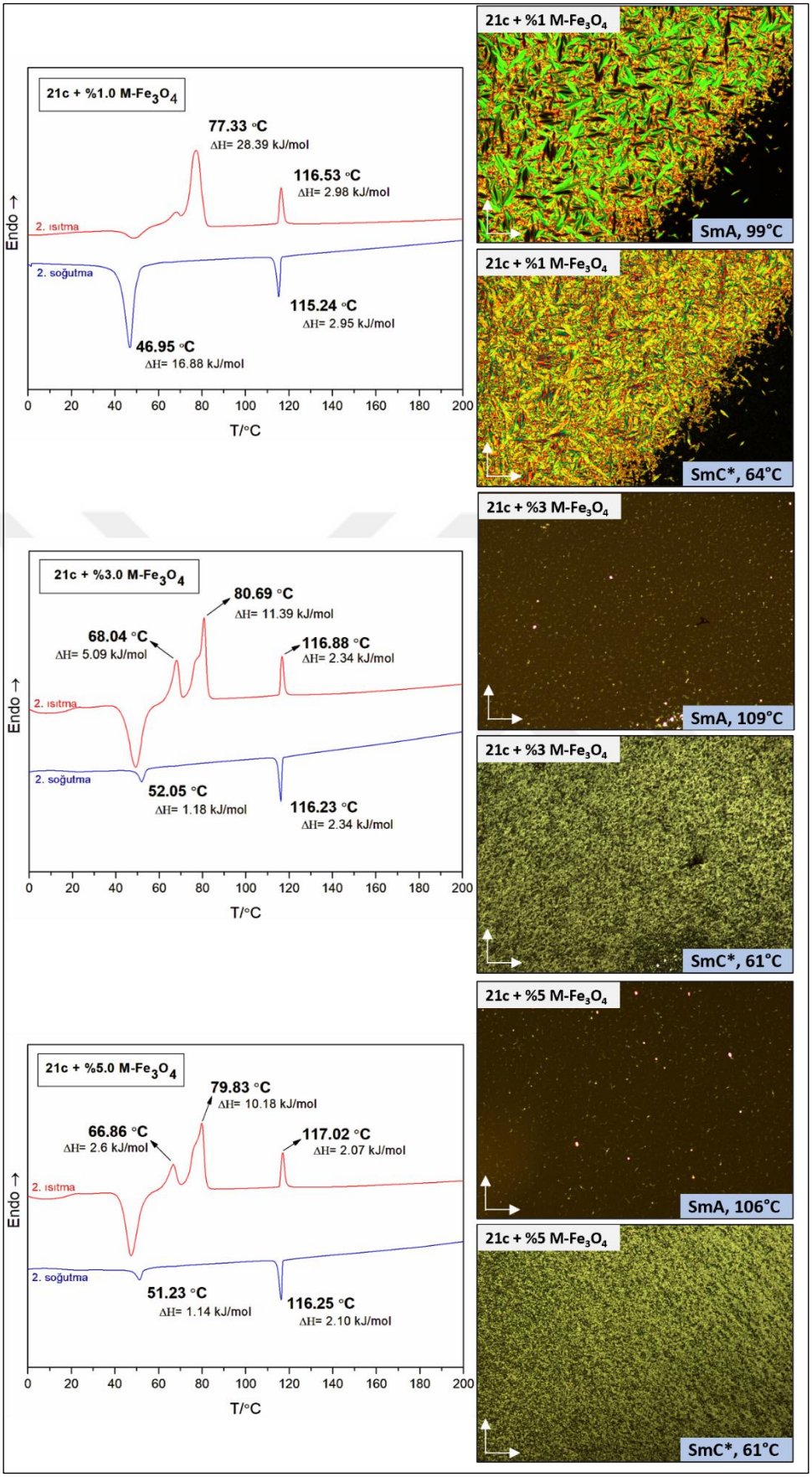
21c

Kompozit Malzeme	**Geçiş Sıcaklıkları T/°C [*ΔH kJ/mol*][a]**
21c + %1.0 M-Fe_3O_4	**I:** K 77.33 [*28.39*] SmA 116.53 [*2.98*] Iso **S:** Iso 115.24 [*2.95*] SmA 64.0[b] SmC* 46.95 [*16.88*] K
21c + %3.0 M-Fe_3O_4	**I:** K_1 68.04 [*5.09*] K_2 80.69 [*11.39*] SmA 116.88 [*2.34*] Iso **S:** Iso 116.23 [*2.34*] SmA 61.0[b] SmC* 52.05 [*1.18*] K
21c + %5.0 M-Fe_3O_4	**I:** K_1 66.86 [*2.63*] K_2 79.83 [*10.18*] SmA 117.02 [*2.07*] Iso **S:** Iso 116.25 [*2.10*] SmA 61.0[b] SmC* 51.23 [*1.14*] K

[a]Perkin-Elmer DSC-4000; 2. ısıtma ve soğutma işlemleri 10 °C/dk oranında gerçekleştirilmiş, entalpi değerleri köşeli parantezde verilmiştir. Kısaltmalar: K= kristal, SmC*= kiral smektik C mesofaz, SmA= smektik A mesofaz, Iso= isotropik faz.

[b]Polarizasyon mikroskobu ile tespit edilmiştir.

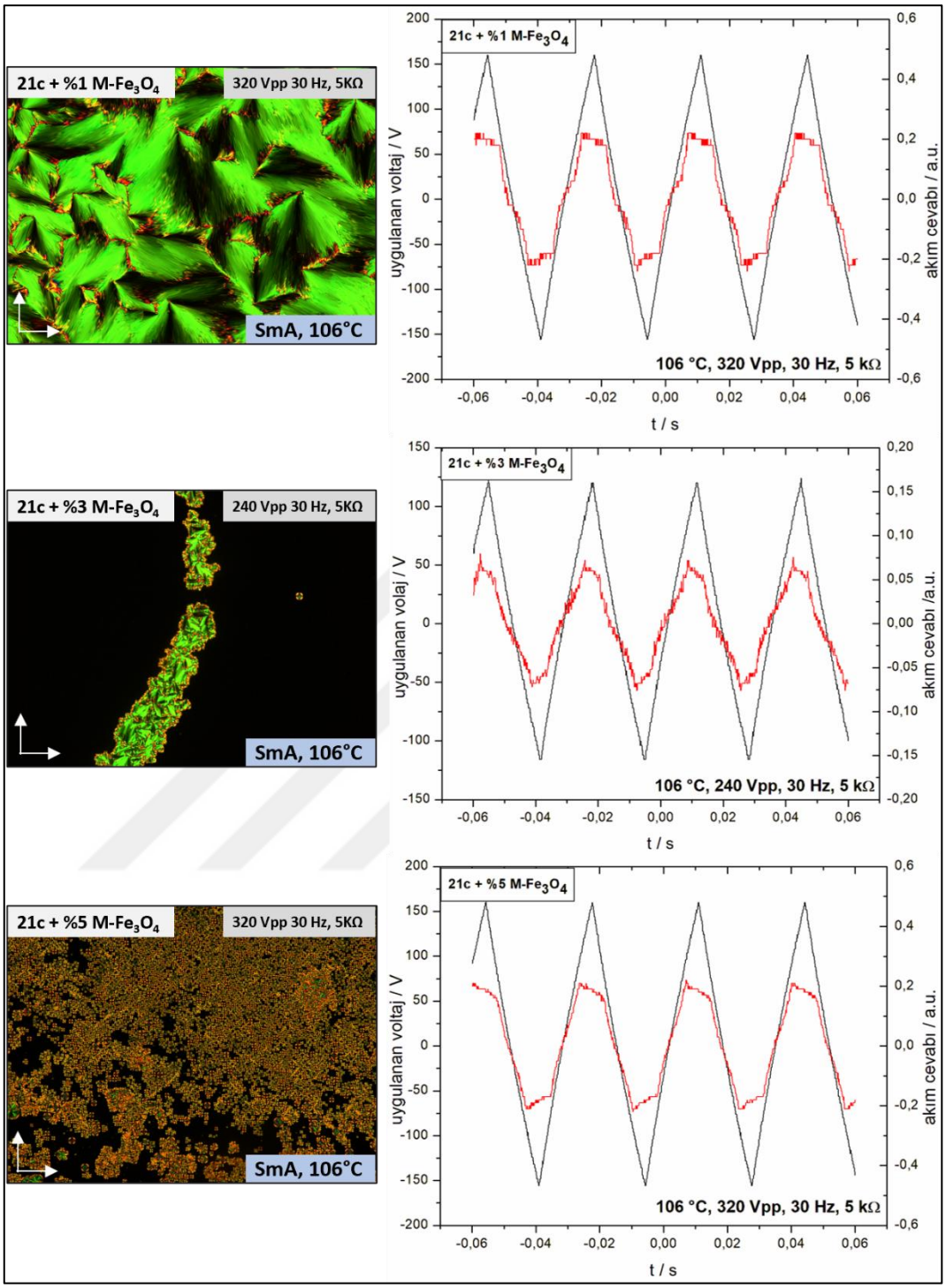
Mesomorfik incelemeler sonucunda bileşik **21c**'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin tümünde, saf bileşik **21c**'de görülen enantiyotropik SmA ve monotropik SmC* mesofazlarının korunduğu görülmüştür. SmA mesofazı optik polarizasyon mikroskobu altında ortaya çıkan "homeotropic/fan-shaped" düzenlenme ile oluşan tekstürle karakterize edilmiştir. DSC termogramında 2. ısıtma sırasında $K_1 \rightarrow K_2 \rightarrow$SmA→Iso faz geçişleri üç endotermik pik olarak karşımıza çıkmış olup, 2. soğutma sırasında SmA→SmC* mesofazlarının termal geçişi DSC'de pik olarak saptanmamıştır. Polarizasyon mikroskobu ile belirlen soğuma sırasındaki SmA→SmC* faz geçiş sıcaklıkları, **1.0%, 3.0%** ve **5.0%** M-Fe_3O_4 katkılı kompozitler için sırasıyla; 64.0, 61.0 ve 61.0 °C'dir. Kompozitlere ait 2. ısıtma-soğutma termogramı ve çapraz polarizatörler arasında 2. soğutma esnasında 10 μm PI (Polyimid) kaplı olmayan ITO hücre arasında elde edilen tekstür görüntüleri Şekil 5.171'de verilmiştir.



Şekil 5.1571 Bileşik **21c**'nin kompozitlerine ait DSC termogramı ve soğuma esnasındaki tekstür görüntüleri

Bileşik **21c**'nin %1, %3 ve %5 katkılı M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin sıvı kristal mesofaz aralığında sergilediği SmA ve SmC* fazlarının polar özelliklerinin belirlenebilmesi için faz geçiş sıcaklık aralığında, alternatif akım üçgen dalga voltajı altında elektro-optiksel davranışı incelenmiştir. Elektro-optik inceleme 10 μm PI (Polyimid) kaplı olmayan ITO hücre arasında gerçekleştirilmiştir. Örnekler isotropik haldeyken kapiler etkiyle hücrelere doldurulmuş olup, ölçüm için yavaşça SmA mesofazı sıcaklığına soğutulmuştur. Alternatif akım üçgen dalga voltajı tüm kompozit malzemeler için 340 Vpp'ye kadar uygulanmıştır.

Soğuma esnasında kompozit malzemelerin tümünde SmA mesofazına ait "homeotropic" tekstür, 126 Vpp'den itibaren "fan-shaped" tekstür halini almaya başlamış fakat saf bileşik **21c**'de olduğu gibi her iki mesofaz sıcaklık aralığında da uygulanan voltaja karşılık optiksel çevrilme davranışına karşılık gelen bir cevap alınamamıştır (Şekil 5.172).



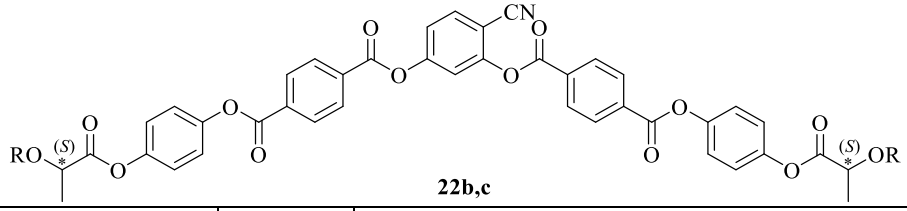
Şekil 5.1672 Bileşik **21c**'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin SmA mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tekstür görüntüleri ve akım cevabı eğrileri

5.2.3.2 Terftalat Esaslı (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)proponoat Uçlu Bileşikler

Sentezlenen terftalat esaslı (*S*)-2-(*n*-desiloksi)proponoat ve (*S*)-2-(*n*-dodesiloksi)proponoat uçlu muz şekilli moleküllerin kütlece %1 oranında M-Fe_3O_4 ile katkılandırılması ile elde edilen kompozit malzemelerin mesomorfik

özelliklerini içeren termal geçiş sıcaklıkları, mesofaz türü ve entalpi değişimleri Tablo 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.9 Kompozit malzemelerin (**22b,c + %1.0 M-Fe_3O_4**) ısıtma (I) ve soğutma (S) sırasında gösterdikleri mesofaz türleri, faz geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen entalpi değerleri[a]

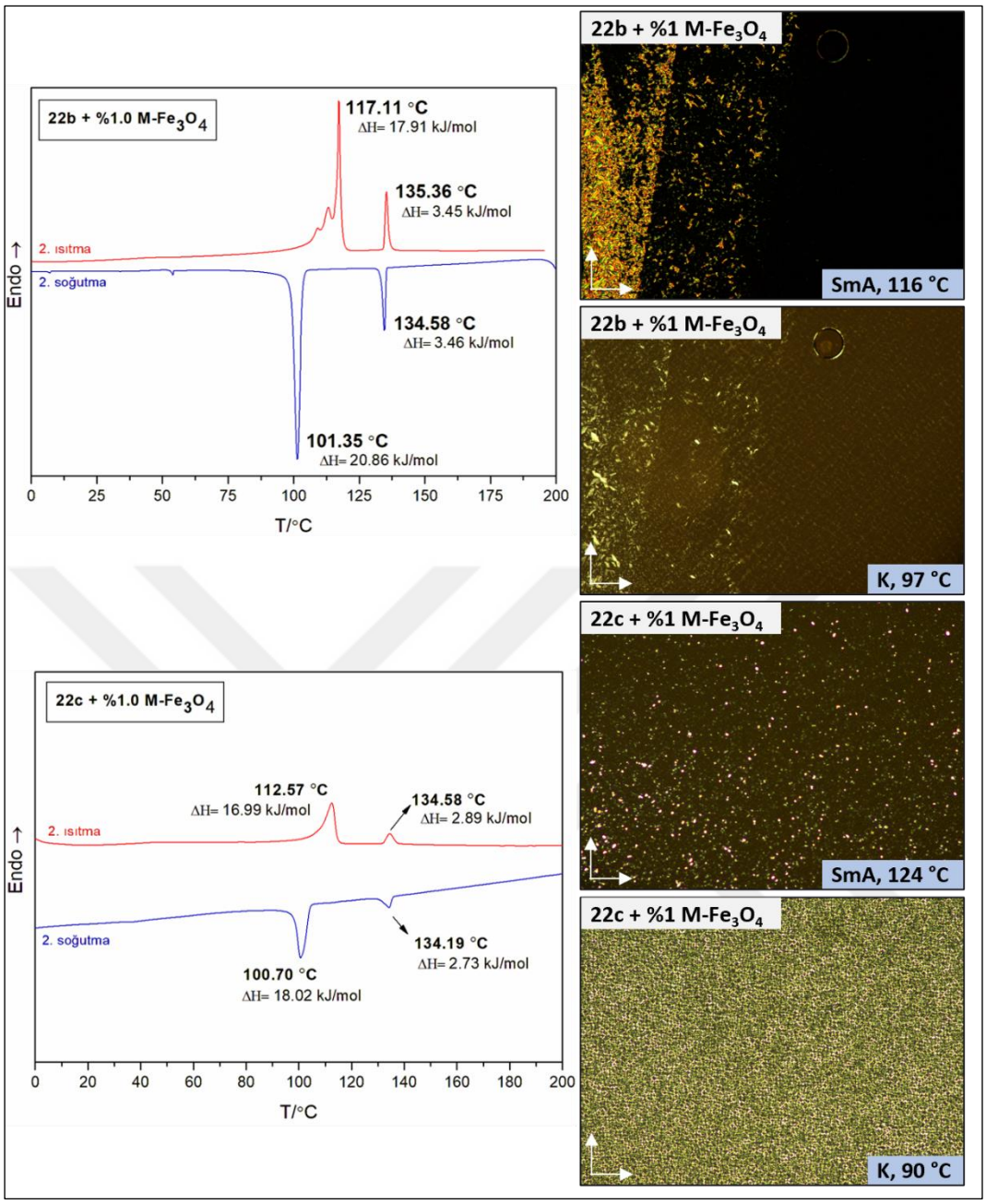


22b,c

Kompozit Malzeme	**R**	**Geçiş Sıcaklıkları T/°C [*ΔH kJ/mol*][a]**
22b + %1.0 M-Fe_3O_4	**-$C_{10}H_{21}$**	**I:** K 117.11 [*17.91*] SmA 135.36 [*3.45*] Iso **S:** Iso 134.58 [*3.46*] SmA 101.35 [*20.86*] K
22c + %1.0 M-Fe_3O_4	**-$C_{12}H_{25}$**	**I:** K 112.57 [*16.99*] SmA 134.58 [*2.89*] Iso **S:** Iso 134.19 [*2.73*] SmA 100.70 [*18.02*] K

[a]Perkin-Elmer DSC-4000; 2. ısıtma ve soğutma işlemleri 10 °C/dk oranında gerçekleştirilmiş, entalpi değerleri köşeli parantezde verilmiştir. Kısaltmalar: K= kristal, SmA= smektik A mesofaz, Iso= isotropik faz.

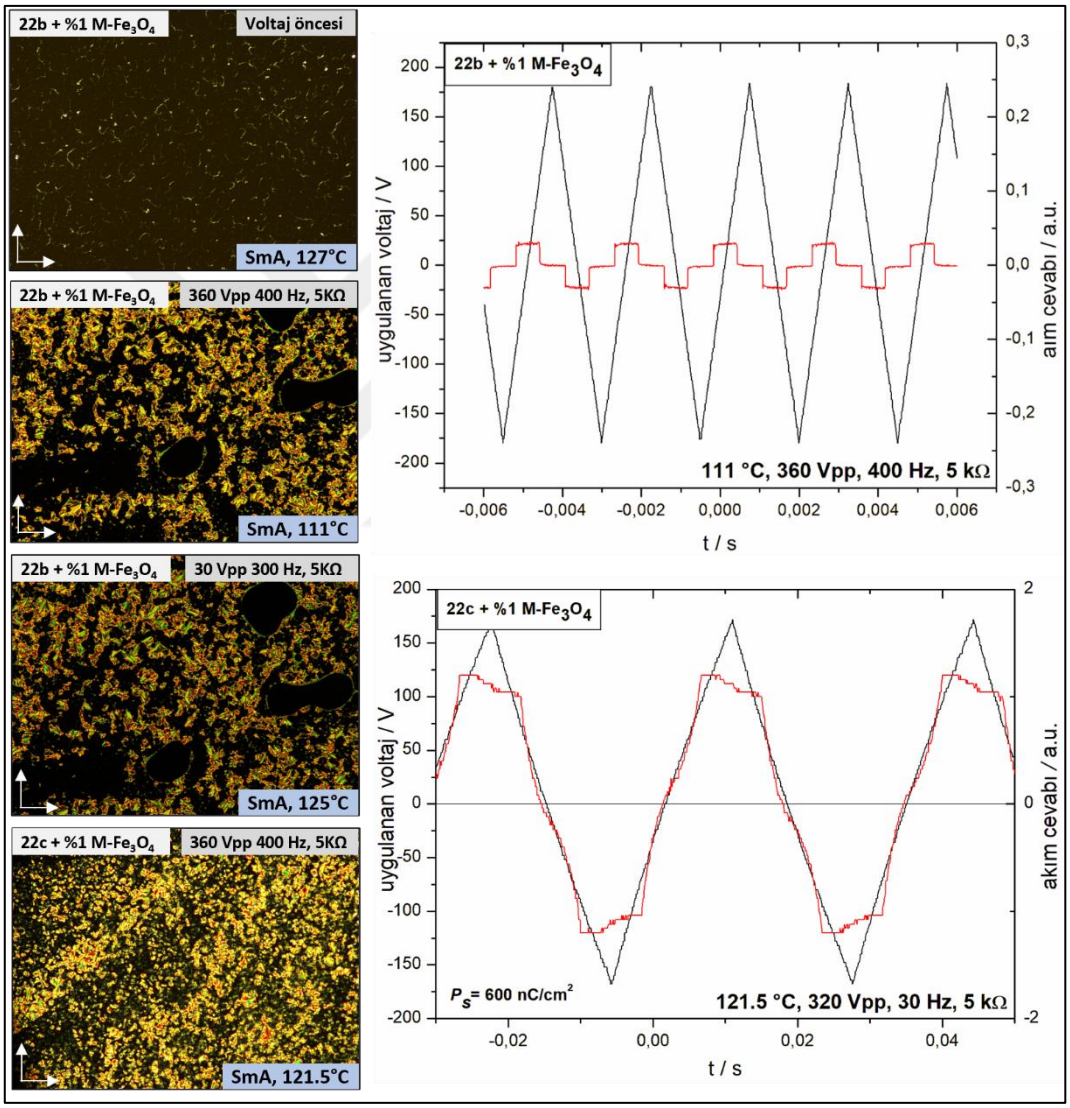
Mesomorfik incelemeler sonucunda Bileşik **22b** ve **22c**'nin kütlece %1 M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin tümünde, saf bileşiklerinde görülen enantiyotropik SmA mesofazının korunduğu görülmüştür. SmA mesofazı optik polarizasyon mikroskobu altında ortaya çıkan "homeotropic/fan-shaped" düzenlenme ile oluşan tekstürle karakterize edilmiştir. DSC termogramında 2. ısıtma sırasında K→SmA→Iso faz geçişleri iki endotermik pik olarak karşımıza çıkmış olup, 2. soğutma sırasında faz termal geçişi DSC'de pik olarak saptanmıştır. Kompozitlere ait 2. ısıtma-soğutma termogramı ve çapraz polarizatörler arasında 2. soğutma esnasında 10 μm PI (Polyimid) kaplı olmayan ITO hücre arasında elde edilen tekstür görüntüleri Şekil 5.173'de verilmiştir.



Şekil 5.1773 Bileşikler **22b,c**'nin kompozitlerine ait DSC termogramı ve soğuma esnasındaki tekstür görüntüleri

Bileşik **22b** ve **22c**'nin kütlece %1, katkılı M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin sıvı kristal mesofaz aralığında sergilediği SmA fazının polar özelliklerinin belirlenebilmesi için faz geçiş sıcaklık aralığında, alternatif akım üçgen dalga voltajı altında elektro-optiksel davranışı incelenmiştir. Elektro-optik inceleme 10 µm PI (Polyimid) kaplı olmayan ITO hücre arasında gerçekleştirilmiştir. Örnekler isotropik haldeyken kapiler etkiyle hücrelere doldurulmuş olup, ölçüm için yavaşça SmA mesofazı sıcaklığına soğutulmuştur. Alternatif akım üçgen dalga voltajı tüm kompozit malzemeler için sırasıyla 360 ve 380 Vpp'ye kadar uygulanmıştır.

Soğuma esnasında kompozit **22b + %1 M-Fe_3O_4** için SmA mesofazına ait "homeotropic" tekstür, 30 Vpp'den itibaren "fan-shaped" tekstür halini almaya başlamış fakat saf bileşik **22b**'de olduğu gibi mesofaz sıcaklık aralığında uygulanan voltaja karşılık optiksel çevrilme davranışı için yeterli cevap alınamamıştır. Kompozit **22c + %1 M-Fe_3O_4** için ise; uygulanan üçgen dalga voltajı altında geniş tek polarizasyon akım piki gözlemlenmiştir. Bu pikin integrasyonundan hesaplanan "spontaneous polarizasyon" değeri saf Bileşik **22c** için hesaplanan değerden daha büyük olup P_s değeri 600 nC/cm^2 olarak bulunmuştur (Şekil 5.174).



Şekil 5.1874 Bileşik **22b,c**'nin M-Fe_3O_4 katkılı kompozitlerinin SmA mesofaz aralığında çevrilme davranışına ait tesktür görüntüleri ve akım cevabı eğrileri

6
SONUÇ ve ÖNERİLER

6.1 Sentez ve Karakterizasyon

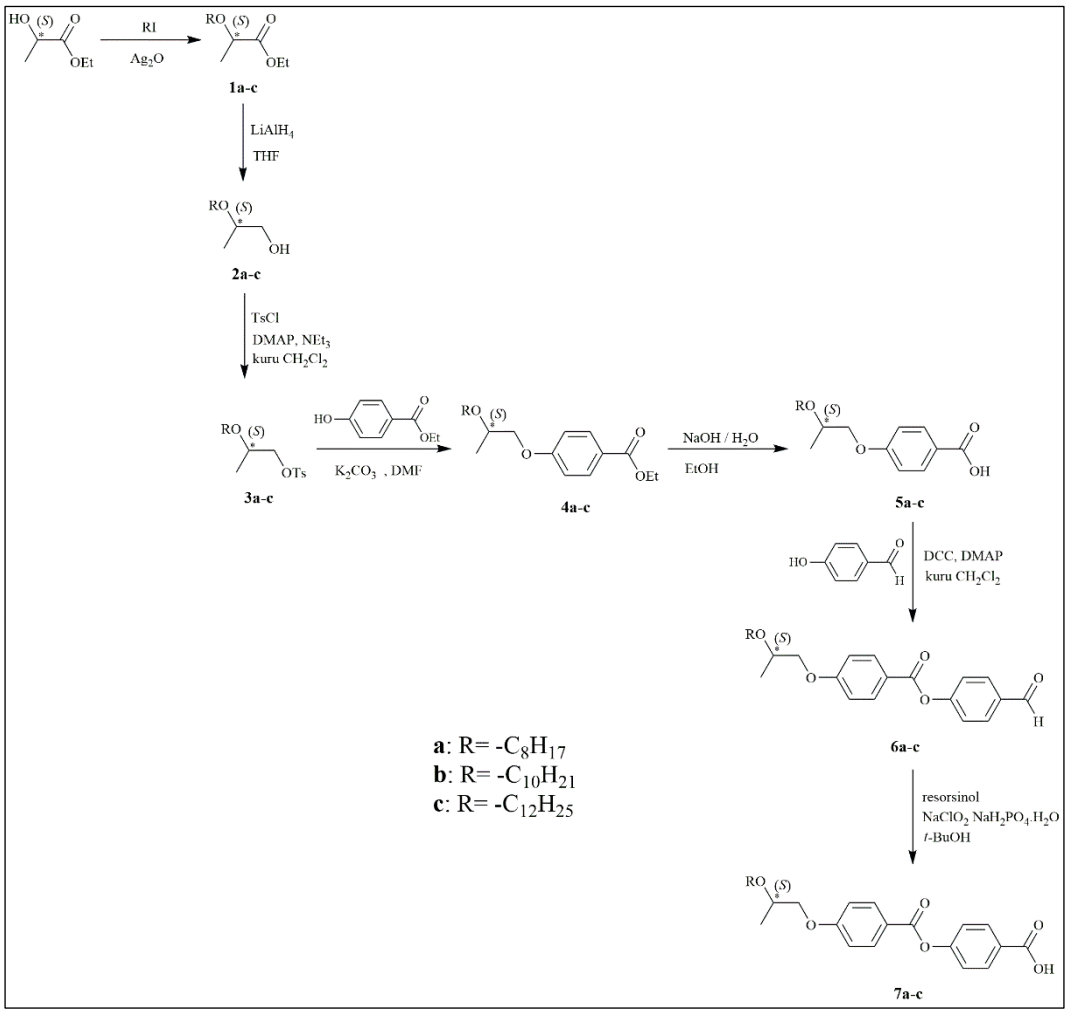
Bu tez çalışmasında, kiral laktat türevli yeni muz şekilli sıvı kristal bileşiklerin sentezi ve ilgili sıvı kristal / modifiye Fe_3O_4 nanopartikül katkılı kompozit malzemelerin eldesi gerçekleştirilmiştir. Sentez ve karakterizasyon aşamaları aşağıdaki başlıklar altında incelenebilir.

6.1.1 Çubuksu Ünitelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Muz şekilli sıvı kristallerin eldesi için öncelikle moleküllerin yan çubuksu ünitelerini oluşturacak olan farklı zincir uzunluğuna sahip benzoat (**7a-c**) ve terftalat (**11b,c** ve **16b,c**) esaslı asit uçlu çubuksu bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin sentezi için ticari olarak temin edilen (-)-Etil (L)-laktat molekülü başlangıç bileşiği olarak kullanılmıştır.

6.1.1.1 Benzoat Esaslı Çubuksu Ünitelerin (7a-c) Sentezi

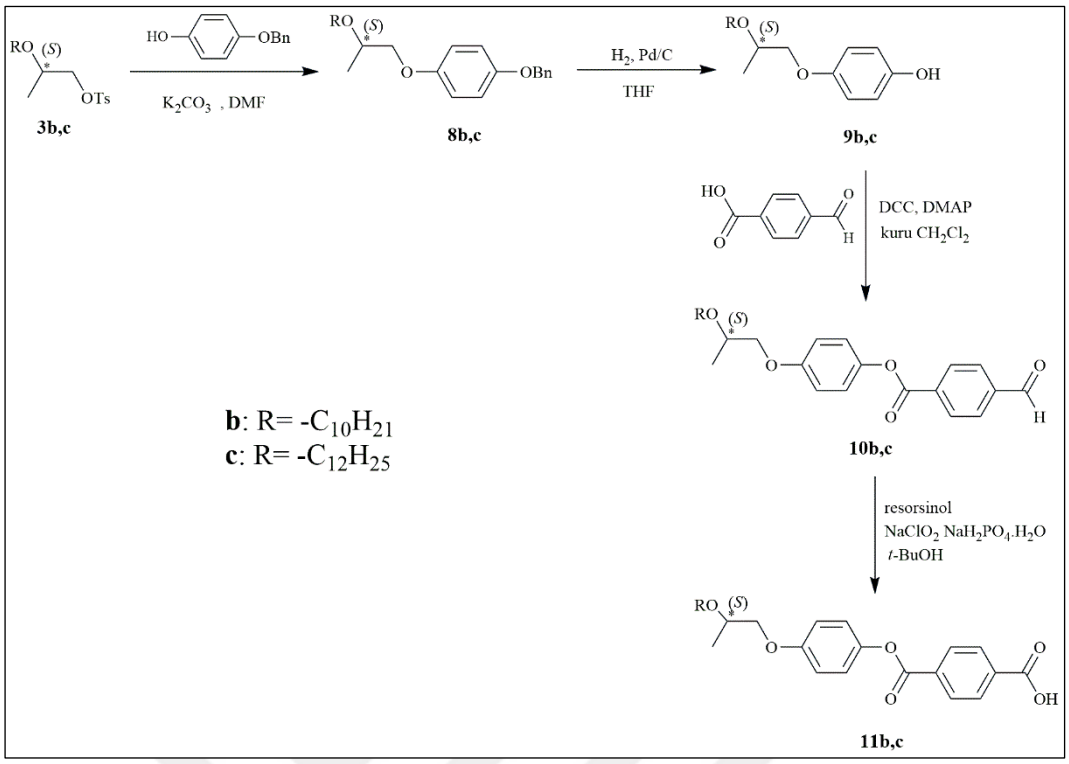
Farklı zincir uzunluğuna sahip (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi uçlu benzoat esaslı asit uçlu çubuksu üniteler (**7a-c**) Şekil 6.1'de verilen bir dizi reaksiyon basamağı ile sentezlenmiştir. Öncelikle, ticari olarak temin edilen (-)-Etil (L)-laktat bileşiği ile uygun alkil iyodür ve Ag_2O varlığında eterleşme reaksiyonuyla [86] O-alkil sübstitüe etil laktat bileşikleri (**1a-c**) elde edilmiştir. Bu bileşikler $LiAlH_4$ varlığında ester grubunun indirgenmesi ile alkol uçlu bileşiklere (**2a-c**) ve ardından *p*-TsCl ile DMAP ve Et_3N varlığında verdiği reaksiyonla tosilat bileşiklerine (**3a-c**) dönüştürülür. Uygun tosliat bileşikleri DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında ticari olarak temin edilen Etil 4-hidroksibenzoat ile eterleştirildikten sonra elde edilen bileşikler (**4a-c**) sulu NaOH varlığında ester hidrolizi reaksiyonu ile asit uçlu bileşiklere (**5a-c**) dönüştürülür. Elde edilen asit uçlu bileşikler ticari olarak temin edilen 4-Hidroksibenzaldehit ile DCC ve DMAP katalizörlüğünde esterleşmesiyle sentezlenen aldehit uçlu bileşikler (**6a-c**), $NaClO_2$ ve NaH_2PO_4 varlığında oksidasyon reaksiyonuyla hedeflenen asit uçlu çubuksu üniteler (**7a-c**) elde edilmiştir.



Şekil 6.1 Benzoat esaslı çubuksu ünitelerin (**7a-c**) sentez şeması

6.1.1.2 Terftalat Esaslı Çubuksu Ünitelerin (11b,c) Sentezi

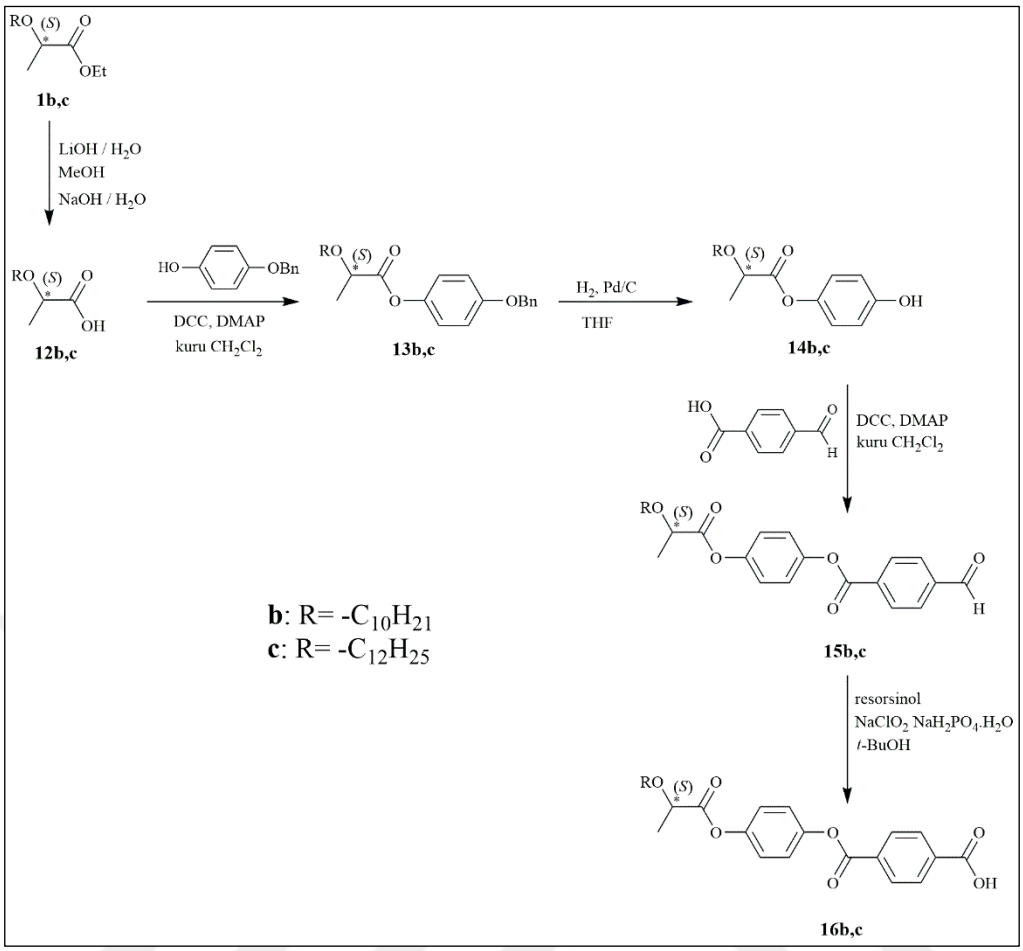
Farklı zincir uzunluğuna sahip (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi uçlu terftalat temelli asit uçlu çubuksu üniteler (**11b**,**c**) Şekil 6.2'de verilen bir dizi reaksiyon basamağı ile sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin sentezinde bir önceki sentez şemasında elde edilen uygun tosliat bileşikleri (**3b**,**c**) DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında ticari olarak temin edilen 4-(benziloksi) fenol ile eterleştirildikten sonra elde edilen bileşikler (**8b**,**c**) THF içerisinde %5 Pd/C katalizörlüğü ile H_2 atmosferi altında reaksiyona sokularak benzil koruma grubu uzaklaştırılır ve alkol uçlu bileşikler (**9b**,**c**) elde edilir. Elde edilen alkol uçlu bileşiklerin ticari olarak temin edilen 4-formilbenzoik asit ile (DCC ve DMAP katalizörlüğünde) esterleşmesiyle elde edilen aldehit uçlu bileşikler (**10b**,**c**), $NaClO_2$ ve NaH_2PO_4 varlığında oksidasyon reaksiyonuyla hedeflenen asit uçlu çubuksu üniteler (**11b**,**c**) elde edilmiştir.



Şekil 6.2 Terftalat esaslı çubuksu ünitelerin (**11b**,**c**) sentez şeması

6.1.1.3 Terftalat Esaslı Çubuksu Ünitelerin (16b,c) Sentezi

Farklı zincir uzunluğuna sahip (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propanoat uçlu terftalat esaslı asit uçlu çubuksu üniteler (**16b**,**c**) Şekil 6.3'de verilen bir dizi reaksiyon basamağı ile sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin sentezinde bir önceki sentez şemasında elde edilen uygun O-alkil sübstitüe etil laktat bileşikleri (**1b**,**c**) LiOH/MeOH ve sulu NaOH çözeltisi ile ester grubunun hidrolizi sonucunca elde edilen asit uçlu bileşikler (**12b**,**c**), ticari olarak temin edilen 4-(benziloksi)fenol ile DCC ve DMAP katalizörlüğünde esterleştirlimiştir Elde edilen bileşikler (**13b**,**c**) THF içerisinde %5 Pd/C katalizörlüğü ile H_2 atmosferi altında reaksiyona sokularak benzil koruma grupları uzaklaştırılır ve alkol uçlu bileşikler (**14b**,**c**) elde edilir. Elde edilen alkol uçlu bileşiklerin ticari olarak temin edilen 4-formilbenzoik asit ile (DCC ve DMAP katalizörlüğünde) esterleşmesiyle elde edilen aldehit uçlu bileşikler (**15b**,**c**), $NaClO_2$ ve NaH_2PO_4 varlığında oksidasyon reaksiyonuyla hedeflenen asit uçlu çubuksu üniteler (**16b**,**c**) elde edilmiştir.

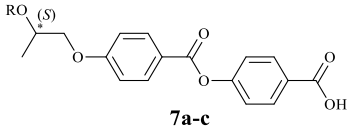


Şekil 6.3 Terftalat esaslı çubuksu ünitelerin (**16b**,**c**) sentez şeması

6.1.1.4 Çubuksu Ünitelerin Karakterizasyonu

Sentezlenen farklı zincir uzunluğuna sahip benzoat (**7a-c**) ve terftalat (**11b,c** ve **16b,c**) esaslı asit uçlu çubuksu ünitelerin yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen spektroskopik sonuçlara göre veriler ve yapılar uyum içerisinde olup, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumlarında gözlemlenen önemli karbon ve protonlara ait kimyasal değerleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

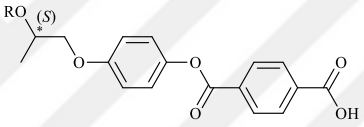
Tablo 6.1 Çubuksu ünitelerin $CDCl_3$'de alınan ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumlarında önemli kimyasal kayma (ppm) değerleri.



7a-c

a: R= -C_8H_{17}
b: R= -$C_{10}H_{21}$
c: R= -$C_{12}H_{25}$

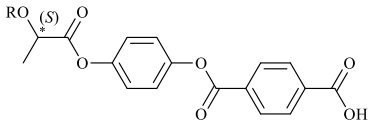
Bileşik	^{1}H-NMR			^{13}C-NMR			
	δ_{Ar-H}	$\delta_{CHCH2abO}$, δ_{CH}, δ_{OCH2}	δ_{CHCH3}, δ_{CH3}	δ_{COO}	δ_{Ar-C}	δ_{Ar-CH}	δ_{OCH}, δ_{OCH2}
7a	**d**; 8.19, **d**; 8.15, **d**; 7.33, **d**; 7.01	**2dd**; 4.08 ve 3.97, **m**; 3.89-3.79, **m**; 3.63-3.51	**d**; 1.29, **t**; 0.88	170.71, 164.44	163.69, 155.58, 126.87, 121.42	132.54, 132.00, 122.13, 114.69	73.72 71.98, 69.87
7b	**d**; 8.19, **d**; 8.15, **d**; 7.34, **d**; 7.01	**2dd**; 4.08 ve 3.96, **m**; 3.87-3.80, **m**; 3.63-3.51	**d**; 1.30, **t**; 0.88	170.35 164.43	163.70, 155.61, 126.73, 121.42	132.55, 132.02, 122.15, 114.69	73.71 71.99, 69.87
7c	**d**; 8.19, **d**; 8.15, **d**; 7.34, **d**; 7.01	**2dd**; 4.08 ve 3.97, **m**; 3.88-3.78, **m**; 63-3.49	**d**; 1.30, **t**; 0.88	170.84, 164.43	163.69, 155.62, 126.79, 121.41	132.55, 132.02, 122.14, 114.69	73.72 71.98, 69.87



11b,c

b: R= -$C_{10}H_{21}$
c: R= -$C_{12}H_{25}$

Bileşik	δ_{Ar-H}	$\delta_{CHCH2abO}$, δ_{CH}, δ_{OCH2}	δ_{CHCH3}, δ_{CH3}	δ_{COO}	δ_{Ar-C}	δ_{Ar-CH}	δ_{OCH}, δ_{OCH2}
11b	**d**; 8.30, **d**; 8.24, **d**; 7.14, **d**; 6.96	**2dd**; 4.01 ve 3.88, **m**; 3.84-3.77, **m**; 3.61-3.52	**d**; 1.28, **t**; 0.88	170.35, 164.77	157.04, 144.38, 134.37, 133.60	130.45, 130.34, 122.41, 115.48	73.89 72.21, 69.81
11c	**d**; 8.30, **d**; 8.24, **d**; 7.14, **d**; 6.96	**2dd**; 4.00 ve 3.88, **m**; 3.84-3.76, **m**; 3.61-3.51	**d**; 1.28, **t**; 0.88	170.05, 164.77	157.04, 144.38, 134.34, 133.60	130.45, 130.34, 122.41, 115.49	73.88 72.21, 69.81



16b,c

b: R= -$C_{10}H_{21}$
c: R= -$C_{12}H_{25}$

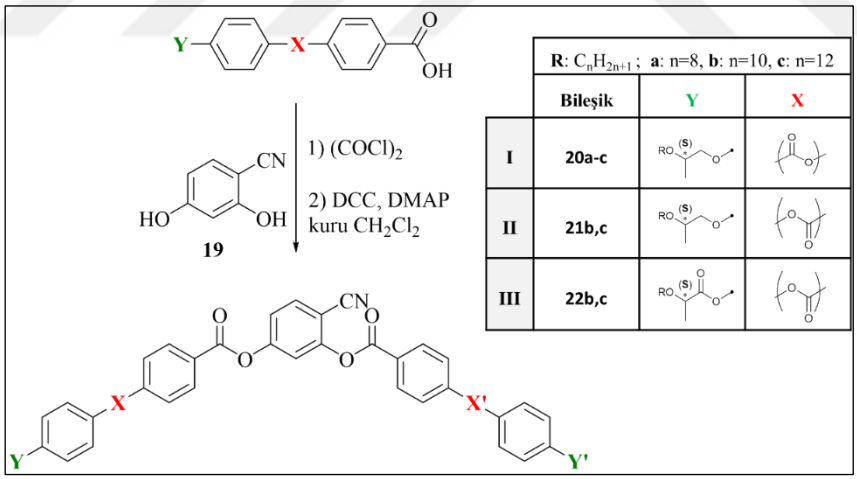
Bileşik	δ_{Ar-H}	δ_{CH}, $\delta_{CHCH2abO}$	δ_{CHCH3}, δ_{CH3}	δ_{COO}	δ_{Ar-C}	δ_{Ar-CH}	δ_{OCH}, δ_{OCH2}
16b	**d**; 8.30, **d**; 8.26, **d**; 7.27, **d**; 7.20	**q**; 4.20, **2dd**; 3.69 ve 3.49	**d**; 1.58, **t**; 0.88	172.08, 170.31, 164.26	148.31, 148.29, 134.02, 133.76	130.52, 130.41, 122.66, 122.57	75.11, 70.95
16c	**d**; 8.30, **d**; 8.26, **d**; 7.27, **d**; 7.20	**q**; 4.20, **2dd**; 3.69 ve 3.49	**d**; 1.58, **t**; 0.88	172.07, 170.07, 164.27	148.32, 148.29, 133.97, 133.81	130.50, 130.40, 122.67, 122.57	75.13, 70.95

6.1.2 Merkezi Ünitenin Sentezi ve Karakterizasyonu

Laktat türevli yeni muz şekilli moleküllerin bükülmüş merkezi ünitesini oluşturan 2,4-dihidroksibenzonitril bileşiğinin (**19**) sentezi Şekil 6.4'te verilen üç basamaklı sentez yolu ile elde edilmiştir. Ticari olarak temin edilen 2,4-dihidroksibenzaldehit molekülü $NH_2OH.HCl$ ve Na_2CO_3 ile verdiği reaksiyon sonucunda oluşan oksim bileşiği (**17**) asetik anhidrit ile asetillenerek ara bileşik **18** elde edilir. Elde edilen asetillenmiş ara ürünün sulu KOH ile hidrolizi sonucunda hedeflenen merkezi ünite (**19**) sentezlenmiştir. Bileşiğin (**19**) yapısı klasik spektroskopik yöntemler (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR) kullanılarak karakterize edilmiş olup elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur [94].

6.1.3 Muz Şekilli Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu

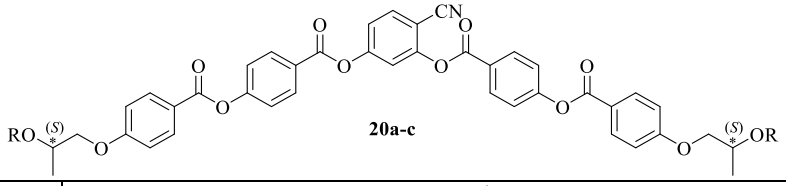
Kiral laktat türevi yeni muz şekilli moleküllerin sentezi için elde edilen uygun benzoat (**7a-c**) ve terftalat (**11b,c** ve **16b,c**) esaslı çubuksu üniteler, okzalil klorür ile muamele edilerek açil türevi haline dönüştürülmüştür. Sentezlenen merkezi ünite (**19**) ile açil türevi haline dönüştürülmüş uygun çubuksu üniteler DCC ve DMAP katalizörlüğünde Şekil 6.4'de sunulan sentez yolu ile elde edilmiştir.



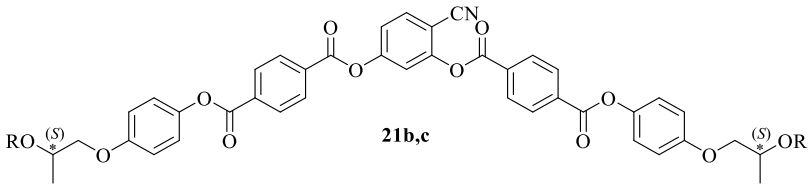
Şekil 6.4 Yeni muz şekikilli moleküllerin sentez şeması

Sentezlenen yeni muz şekilli moleküllerin (**20a-c**, **21b,c** ve **22b,c**) yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR ve MS spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen spektroskopik sonuçlara göre veriler ve yapılar uyum içerisinde olup, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumlarında gözlemlenen önemli karbon ve protonlara ait kimyasal değerleri Tablo 6.2 ve 6.3'te, FTIR spektrumlarında elde edilen önemli fonksiyonel grupların gerilme değerleri ise Tablo 6.4'de verilmiştir.

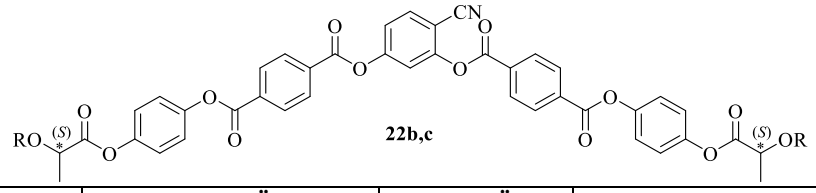
Tablo 6.2 Muz şekilli moleküllerin $CDCl_3$'de alınan ^{1}H-NMR spektrumlarında önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



Bileşik	^{1}H-NMR			
	Çubuksu Ünite δ_{Ar-H}	Merkezi Ünite δ_{Ar-H}	Uç Zincir	
			$\delta_{CHCH_{2a}O}$, $\delta_{CHCH_{2b}O}$, δ_{CH}, δ_{OCH2}	δ_{CHCH_3}, δ_{CH3}
20a	**d**; 8.33, **d**; 8.27, **d**; 8.17, **d**; 8.15, **2d**; 7.40, **d**; 7.02	**d**; 7.80, **d**; 7.54, **dd**; 7.33	**dd**; 4.08, **dd**; 3.97, **m**; 3.87-3.79, **m**; 3.62-3.50	**d**; 1.30, **t**; 0.88
20b	**d**; 8.33, **d**; 8.27, **d**; 8.17, **d**; 8.15, **2d**; 7.40, **d**; 7.01	**d**; 7.80, **d**; 7.54, **dd**; 7.33	**dd**; 4.08, **dd**; 3.97, **m**; 3.87-3.79, **m**; 3.62-3.50	**d**; 1.30, **t**; 0.88
20c	**d**; 8.34, **d**; 8.27, **d**; 8.17, **d**; 8.15, **2d**; 7.40, **d**; 7.02	**d**; 7.81, **d**; 7.54, **dd**; 7.33	**dd**; 4.08, **dd**; 3.97, **m**; 3.87-3.79, **m**; 3.62-3.50	**d**; 1.30, **t**; 0.88

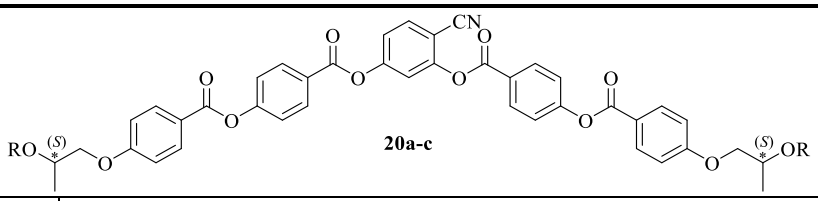


Bileşik	Çubuksu Ünite δ_{Ar-H}	Merkezi Ünite δ_{Ar-H}	Uç Zincir	
			$\delta_{CHCH_{2a}O}$, $\delta_{CHCH_{2b}O}$, δ_{CH}, δ_{OCH2}	δ_{CHCH_3}, δ_{CH3}
21b	**m**; 8.41-8.29, **d**; 7.16, **d**; 7.14, **d**; 6.97	**d**; 7.84, **d**; 7.60, **dd**; 7.38	**dd**; 4.01, **dd**; 3.88, **m**; 3.84-3.77, **m**; 3.61-3.51	**d**; 1.28, **t**; 0.88
21c	**m**; 8.42-8.30, **d**; 7.16, **d**; 7.14, **d**; 6.97	**d**; 7.84, **d**; 7.60, **dd**; 7.38	**dd**; 4.01, **dd**; 3.88, **m**; 3.83-3.77, **m**; 3.61-3.51	**d**; 1.28, **t**; 0.88



Bileşik	Çubuksu Ünite δ_{Ar-H}	Merkezi Ünite δ_{Ar-H}	Uç Zincir	
			δ_{CH}, $\delta_{CHCH_{2a}O}$, $\delta_{CHCH_{2a}O}$,	δ_{CHCH_3}, δ_{CH3}
22b	**m**; 8.42-8.30, **2d**; 7.28, **d**; 7.21	**d**; 7.85, **d**; 7.61, **dd**; 7.38	**q**; 4.20, **dd**; 3.69, **dd**; 3.49	**d**; 1.58, **t**; 0.88
22c	**m**; 8.42-8.31, **m**; 7.30-7.27, **d**; 7.21	**d**; 7.85, **d**; 7.61, **dd**; 7.39	**q**; 4.20, **dd**; 3.69, **dd**; 3.49	**d**; 1.58, **t**; 0.88

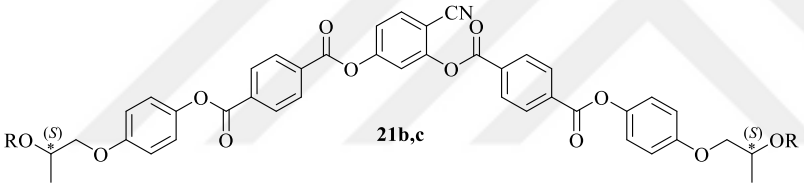
Tablo 6.3 Muz şekilli moleküllerin $CDCl_3$'de alınan ^{13}C-NMR spektrumlarında önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



20a-c

a: R= -C_8H_{17}
b: R= -$C_{10}H_{21}$
c: R= -$C_{12}H_{25}$

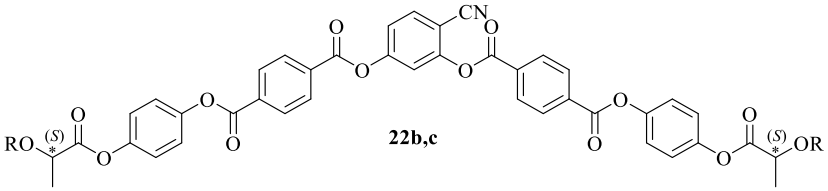
Bileşik	^{13}C-NMR							
	$\delta_{\underline{C}OO}$	Çubuksu Ünite		Merkezi Ünite			Uç Zincir	
		δ_{Ar-C}	δ_{Ar-CH}	δ_{Ar-C}	δ_{Ar-CH}	δ_{Ar-CN}	$\delta_{O\underline{C}H}$,	$\delta_{O\underline{C}H2}$
20a	164.33, 164.29, 163.78, 163.74	163.44, 163.06, 156.16, 156.02, 125.86, 125.48, 121.30, 121.24,	132.59, 132.57, 132.42, 132.17, 122.55, 122.50, 114.73, 114.71	154.92, 153.60, 104.40	134.13, 120.20, 117.57	114.94	73.69	72.01, 69.85
20b	164.34, 164.29, 163.79, 163.75	163.45, 163.06, 156.17, 156.03, 125.87, 125.48, 121.31, 121.25	132.60, 132.58, 132.43, 132.18, 122.55, 122.50, 114.73, 114.71	154.93, 153.61, 104.41	134.14, 120.21, 117.58	114.94	73.69	72.01, 69.87
20c	164.33, 164.29, 163.79, 163.75	163.45, 163.07, 156.17, 156.03, 125.87, 125.49, 121.32, 121.25	132.60, 132.58, 132.43, 132.18, 122.56, 122.50, 114.73, 114.71	154.93, 153.61, 104.41	134.14, 120.21, 117.58	114.95	73.69	72.01, 69.87



21b,c

b: R= -$C_{10}H_{21}$
c: R= -$C_{12}H_{25}$

21b	164.55, 163.31, 162.98	157.12, 157.09, 144.35, 144.31, 134.99, 134.87, 132.71, 132.31	130.81, 130.64, 130.59, 122.39, 122.36, 115.50	154.72, 153.40, 104.67	134.30, 120.32, 117.43,	114.72	73.85	72.23, 69.80
21c	164.56, 163.31, 162.98	157.12, 157.08, 144.35, 144.31, 134.99, 134.87, 132.70, 132.31	130.81, 130.64, 130.59, 122.40, 122.36, 115.50	154.72, 153.40, 104.67	134.30, 120.32, 117.43	114.72	73.85	72.23, 69.80



22b,c

b: R= -$C_{10}H_{21}$
c: R= -$C_{12}H_{25}$

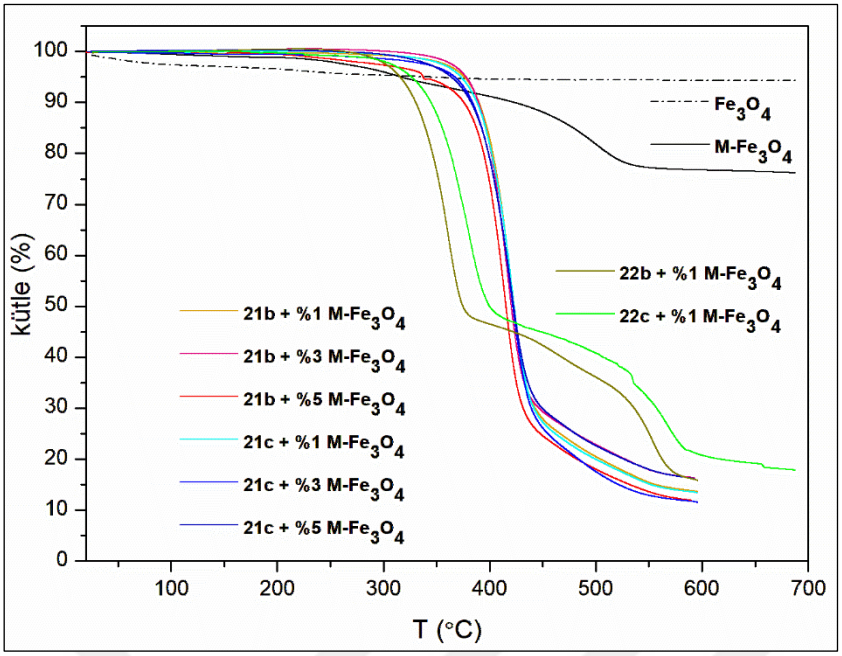
22b	172.06, 164.05, 163.24, 162.91	148.35, 148.33, 148.27, 148.24, 134.63, 134.50, 132.90, 132.50	130.86, 130.71, 130.64, 122.65, 122.62, 122.59	154.69, 153.37, 104.68	134.32, 120.33, 117.42	114.70	75.10	70.94
22c	172.07, 164.05, 163.24, 162.91	148.33, 148.31, 148.25, 148.23, 134.60, 134.48, 132.88, 132.48	130.86, 130.70, 130.64, 122.66, 122.62, 122.59	154.67, 153.35, 104.67	134.32, 120.34, 117.42	114.71	75.08	70.95

Tablo 6.4 Muz şekilli moleküllerin FTIR spektrumlarında önemli fonksiyonel grupların gerilmeleri.

FT-IR (cm-1)				
Bileşik	**C-H**	**C≡N**	**C=O**	**C-O**
20a	2925.30-2854.26	2232.40	1734.63	1247.27
20b	2920.43-2851.52	2232.52	1731.89	1248.96
20c	2916.09-2850.22	2232.43	1731.83	1249.15
21b	2921.86-2851.41	2233.76	1735.29	1237.04
21c	2919.46-2850.67	2233.85	1735.55	1237.65
22b	2920.85-2852.46	2234.62	1734.02	1238.90
22c	2918.92-2851.50	2234.81	1734.21	1239.22

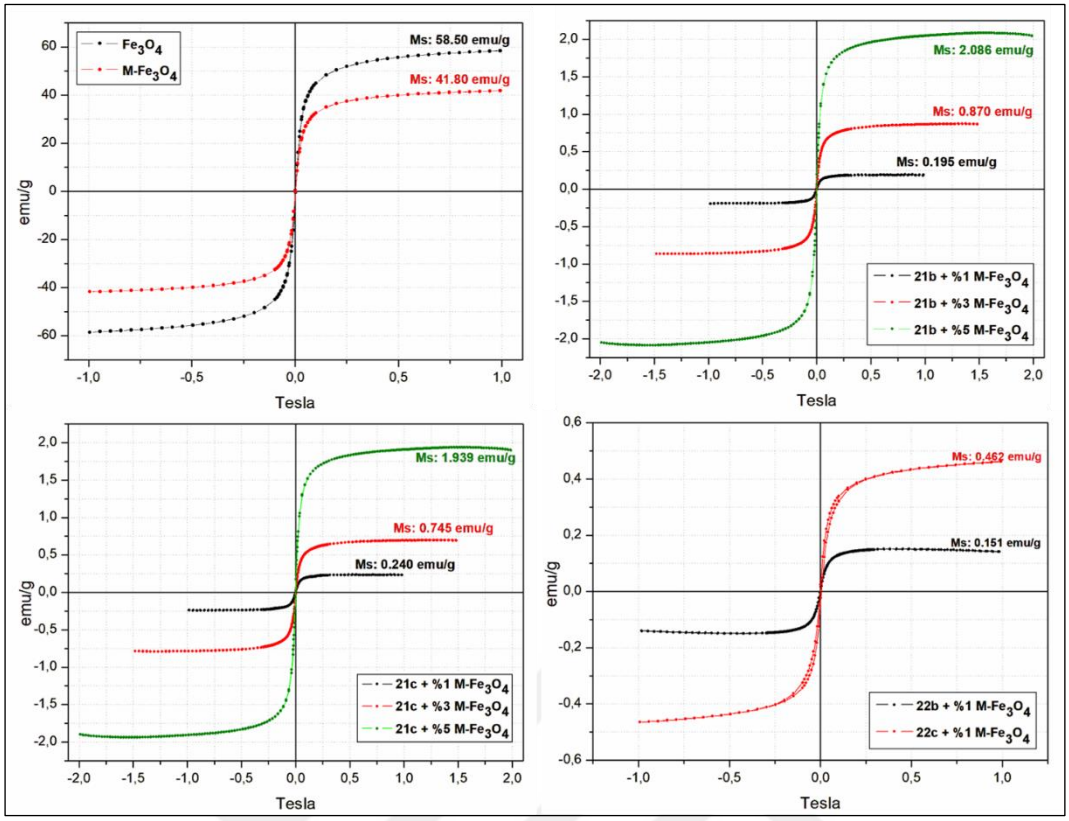
6.1.4 Kompozit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

150 nm'den küçük ortalama boyut dağılımına sahip Fe_3O_4 (magnetit) nanopartiküllerin sentezi ve oktadesiltrimetoksisilan (ODMS) ile yüzey modifikasyonunun ardından, sentezlenen uygun yeni muz şekilli sıvı kristal moleküller ile kütlece çeşitli oranlarda katkılandırılarak, kompozit malzemeler elde edilerek karakterize edilmiştir. Fe_3O_4, M-Fe_3O_4 ve kompozit malzemelerin karşılaştırmalı TGA termogramlarına göre Fe_3O_4 partiküllerinin 200 °C'e kadar devam eden termal bozunması partiküllerin sahip olduğu nemin uzaklaşması ve yüzeydeki O-H gruplarının dehidroksilasyonundan, M-Fe_3O_4 partiküllerinin 200-600 °C arasında gözlenen ağırlık kaybı yapısındaki alkil gruplarının bozulmasından ileri gelmektedir. Kompozit malzemelerden (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi uçlu sıvı kristal içerenlerin (**21b** ve **21c**) termal kararlılığının, (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)proponoat uçlu sıvı kristal içerenlere (**22b** ve **22c**) göre daha fazla olduğu görülmüş olup, eter ve ester bağlarının termal kararlılık üzerindeki etkisini göstermektedir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5 Karşılaştırmalı TGA termogramarı

Elde edilen Fe_3O_4, M-Fe_3O_4 ve kompozit malzemelerin manyetik alana duyarlılıkları oda sıcaklığında ±1Tesla (10 000 Oe) manyetik alan altında titreşimli numune manyetometresi (vibrating sample magnetometer, VSM) ile belirlenmiştir karşılaştırmalı VSM eğrilerine göre nanopartiküllerin Ms değerlerinin silanlama sonrası düşmesi, yapılarında mevcut olan silan kaplama ajanının manyetik momenti baskılamasından ileri gelmekte olup, kompozit malzemelerde doyum manyetizasyon (Ms) değerleri sıvı kristal konakçıdaki M-Fe_3O_4 nanopartikül miktarı ile doğru orantılı olduğunu göstermiştir (Şekil 6.6).

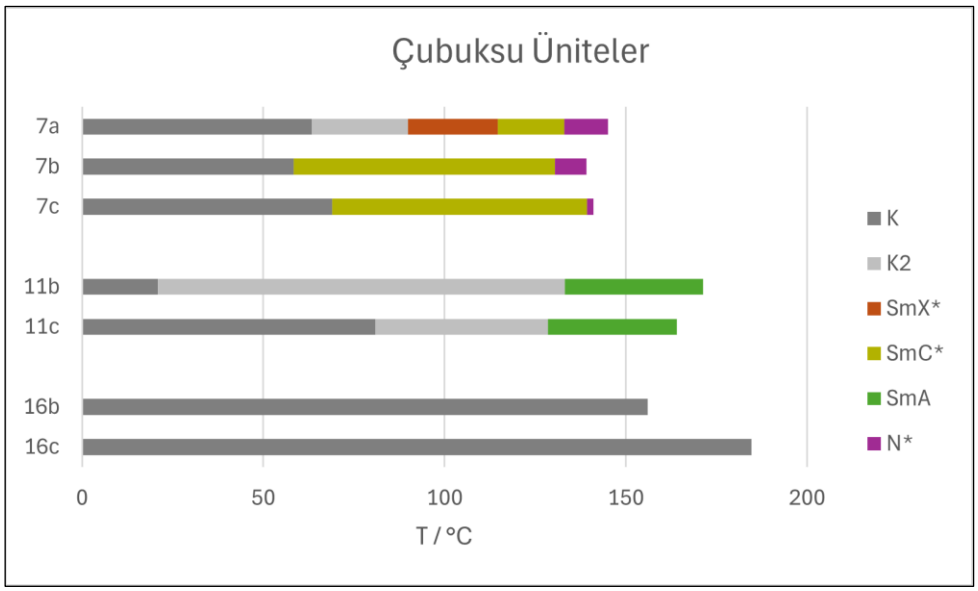


Şekil 6.6 Karşılaştırmalı VSM eğrileri

6.2 Mesomorfik ve Elektro-optik İncelemeler

6.2.1 Çubuksu Üniteler

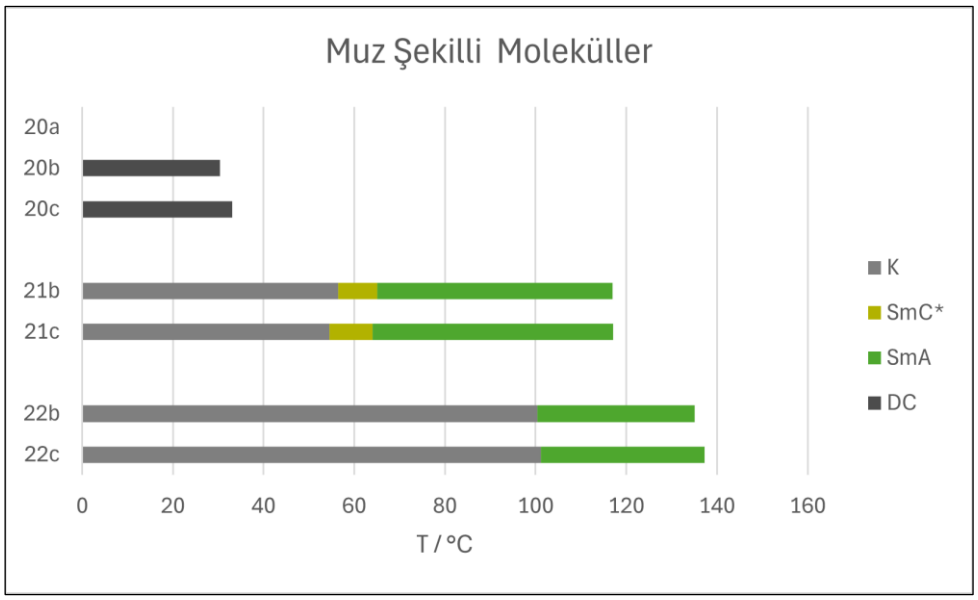
Yeni muz şekilli moleküllerin yan çubuksu ünitelerini oluşturacak olan farklı zincir uzunluğuna sahip benzoat (**7a-c**) ve terftalat (**11b,c** ve **16b,c**) esaslı çubuksu bileşiklerin karşılaştırmalı 2. soğutma sırasındaki mesomorfik bar diyagramı Şekil 6.7'de verilmiştir. (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi uçlu bileşiklerde; benzoat esaslı çubuksu ünitelerin (**7a-c**) mesofazlarında daha düşük termal aralıkta kiral nematik (N*) ve kiral smektik C (SmC*) mesofazları ortaya çıkarken, terftalat esaslı çubuksu ünitelerde (**11b,c**) sadece smektik A (SmA) mesofazı gözlemlenmiştir. (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propanoat uçlu bileşikler (**16b,c**) ise; hem ısıtma hem de soğutma sırasında mesomorfik davranış göstermemiştir.



Şekil 6.7 Çubuksu ünitelerin soğutma esnasındaki mesomorfik bar diyagramı

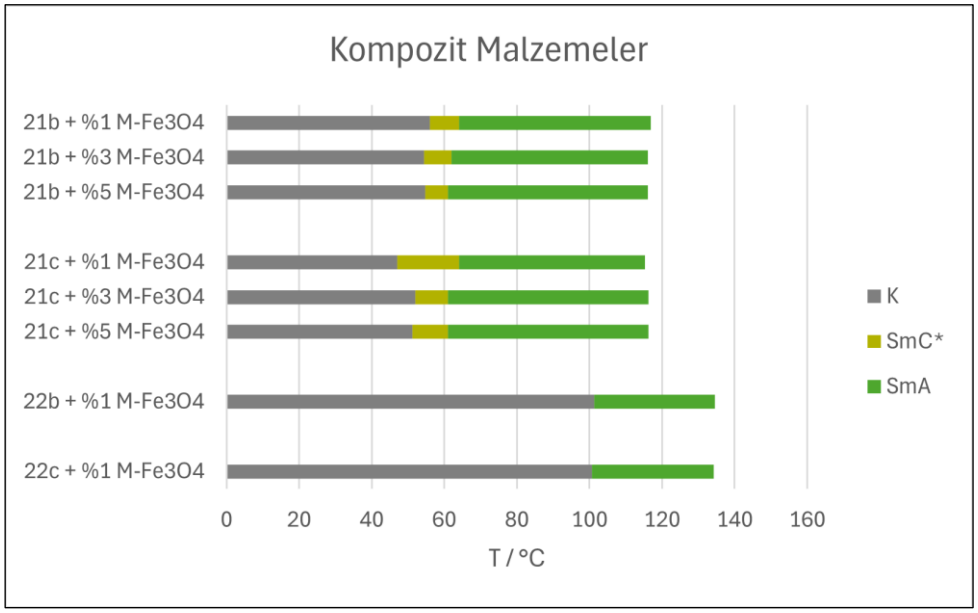
6.2.2 Muz Şekilli Moleküller ve İlgili Kompozit Malzemeleri

Yeni muz şekilli moleküllerin karşılaştırmalı 2. soğutma sırasındaki mesomorfik bar diyagramı Şekil 6.8'de verilmiştir. (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi uçlu bileşiklerden benzoat esaslı (**20a-c**) moleküllerde, (*n*-oktiloksi uçlu bileşik 20a hariç) "dark conglomerate" (DC) faz ortaya çıkmıştır. Güçlü moleküler ve yapısal kiraliteden kaynaklı katmanların özel düzenlenmesi nedeniyle, bu sıvı kristal fazları optik olarak isotropik görünmekte olup, üç boyutlu deforme olan katmanlar meydana getirerek süngerimsi benzeri bir üst yapıda düzenlenir [95]. Terftalat esaslı (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi uçlu 21b,c bileşikleri ve (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propanoat uçlu 22b,c bileşiklerinde ise, literatürle uyumlu olarak tabakalı polar çevrilebilir (kiral smektik A ve smektik C) mesofazlar ortaya çıkmıştır [6].



Şekil 6.8 Muz şekilli moleküllerin soğutma esnasındaki mesomorfik bar diyagramı (20a-c bileşikleri için ısıtma verileri kullanılmıştır)

Sentezlenen yeni muz şekilli bileşikler, gösterdiği mesofazlar ve kararlı oldukları termal aralık dikkate alınarak, kütlece çeşitli oranlarda modifiye Fe_3O_4 nanopartiküller ile katkılandırılmıştır. Kompozit malzemelerin karşılaştırmalı 2. soğutma sırasındaki mesomorfik bar diyagramı Şekil 6.9'da verilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda tüm kompozit bileşiklerde saf hale göre; termal kararlılığın korunduğu, mesomorfik aralık ve geçiş sıcaklıklarında dikkate değer bir değişme olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.9 Kompozit malzemelerin (%1, %3, %5 M-Fe_3O_4 katkılı yeni LC moleküller) soğutma esnasındaki mesomorfik bar diyagramı

Sentezlenen yeni muz şekilli bileşiklerin ve ilgili kompozit malzemelerin gösterdiği mesofazların polar özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan elekto-optik incelemeleri sonucunda; smektik mesofazlarda uygulanan voltaja karşılık olarak optik çevrilmenin görüldüğü buna ek olarak **21b** bileşiği ve bu bileşiğin kompozitlerinde uygulanan AC ("alternative current") voltaja, ilgili mesofazlarında ferroelektrik ve anti-ferrelektrik çevrilme, **22c** ve kompozit malzemesinde uygulanan AC voltaja karşılık ilgili mesofazında (SmA) ferroelektrik çevrilme akım piki elde edilmiştir. Bileşik **21b** ve **22c** kompozitlerinin SmA mesofaz aralığında, saf bileşiğe göre daha yüksek *Ps* değerlerine sahip oldığu belirlenmiştir (Tablo 6.5). Bileşik 21b ve kompozitlerinde polar çevrilme karakterinin kristal sıcaklığında var olması ise dikkat çekicidir.

Tablo 6.5 Saf ve M-Fe_3O_4 katkılı mesogenlerin elektro-optik özellikleri

		Fazlar		
Bileşik	M-Fe_3O_4 Katkılandırma	**K**	**SmC***	**SmA**
21b	-	**FE**[a] *Ps*= 512 nC/cm^2	**AF** *Ps*= 394 nC/cm^2	**FE** *Ps*= 158 nC/cm^2
	+ %1	Optiksel çevrilme[a]	Optiksel çevrilme	Optiksel çevrilme
	+ %3	**FE**[a] *Ps*= 458 nC/cm^2	**AF** *Ps*= 367 nC/cm^2	**FE** *Ps*= 288 nC/cm^2
	+ %5	**FE**[a] *Ps*= 365 nC/cm^2	**AF** *Ps*= 308 nC/cm^2	**FE** *Ps*= 271 nC/cm^2
21c	-	-	Optiksel çevrilme	Optiksel çevrilme
	+ %1	-	-	Optiksel çevrilme
	+ %3	-	-	Optiksel çevrilme
	+ %5	-	-	Optiksel çevrilme
22b	-	-		Optiksel çevrilme
	+ %1	-		Optiksel çevrilme
22c	-	-		**FE** *Ps*= 350 nC/cm^2
	+ %1	-		**FE** *Ps*= 600 nC/cm^2

[a]52°C. Kısaltmalar: K= kristal, SmC*= kiral smektik C mesofaz, SmA= smektik A mesofaz, Iso= isotropik faz, FE= ferroelektrik çevrilme, AF= anti-ferroelektrik çevrilme.

6.3 Öneriler

Tez kapsamında sentezlenen laktat türevi çubuksu geometrili ve muz şekilli sıvı kristallerde hem farklı alifatik zincir uzunluklarına sahip (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi ve (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propanoat uç grupların, hem de benzoat ve terftalat yapısal segmentlerin mesomorfik özellikler üzerinde büyük değişimlere sebep olduğu görülmüştür. Çubuksu bileşiklerde (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propanoat uç ünitelerin girişiyle sıvı kristal davranış kaybolurken, (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi kiral uç ünitenin, benzoat ve terftalat yapısal segmentler ile kombinasyonu sonucunda, SmC* ve SmA mesofazları ortaya çıkmıştır. (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propoksi uçlu ve terftalat esaslı muz şekilli bileşiklerde , geniş termal aralıkta polar çevrilebilir SmA ve SmC* mesofazları ortaya çıkarken, (*S*)-2-(*n*-Alkiloksi)propanoat uçlu terftalat esaslı bileşiklerde ise daha dar termal aralıkta sadece SmA mesofazının oluştuğu gözlemlenmiştir. M-Fe_3O_4 nanopartikülleri ile kütlece farklı oranlarda katkılandırılan sıvı kristal malzemelerin mesofaz aralığını ve mesofaz tipini koruduğu, elektro-optik ölçümlerde benzer çevrilme davranışını sergilediği fakat katkılandırma oranının P_S değerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada, yapısal kiralitenin var olduğu ve moleküler kiralitenin de uç pozisyonlarda kullanımıyla yapıya dahil edildiği yeni muz şekillli sıvı kristallerin, modifiye demir oksit nanopartiküller ile ilk kez katkılandırılması gerçekleştirilmiş, bunun sonucunda yeni kompozitler; sıcaklık, elektrik alana ve manyetik alana duyarlı multi-fonksiyonel malzemeler olarak elde edilmiştir. Çeşitli farklı metal oksit nanopartiküllerin de yeni sıvı kristal sistemlere katkılanması, başta gösterge teknolojisi, nanoteknoloji, polimer, fotonik, enerji gibi düzen parametresinin arandığı yeni uygulamalarda ihtiyaca yönelik yumuşak multi-fonksiyonel malzemelerin eldesini ve LC'lerin optik özelliklerinin, morfolojik ve elektro-optik davranışlarının iyileştirilmesini sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

[1] D.-K. Yang ve S.-T. Wu, Fundumentals of Liquid Crystal Devices, John Wiley & Sons, Ltd, 2015.

[2] Y.-H. Lin, W. Hu, T.-H. Lin ve A. Alessandro, "Liquid crystal beyond displays: feature introduction" *Optic Express,* cilt 27, pp. 20785-20786, 2019.

[3] P. J. Collings ve M. Hird, Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics, Taylor & Francis Ltd, 1997.

[4] R. A. Reddy ve C. Tschierske, "Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrization in soft matter systems," *Journal of Materials Chemistry,* cilt 16, no. 10, pp. 907-961, 2006.

[5] D. Andrienko, "Introduction to liquid crystals," *Journal of Molecular Liquids,* cilt 267, pp. 5520-541, 2018.

[6] H. Ocak, M. Poppe, B. Bilgin-Eran, G. Karanlık, M. Prehm ve C. Tschierske, "Effects of molecular chirality on self-assembly and switching in liquid crystals at the cross-over between rod-like and bent shapes," *Soft Matter,* cilt 12, pp. 7405-7422, 2016.

[7] L. Pallová, V. Kozmík, M. Kohout, J. Svoboda, V. Novotná ve D. Pociecha, "Bent-core liquid crystals with a 2-substituted 3-hydroxybenzoic acid central core," *Liquid Crystals,* cilt 44, no. 8, pp. 1306-1315, 2017.

[8] I. Dierking, "Chiral Liquid Crystals: Structures, Phases, Effects," *Symmetry* , cilt 6, no. 2, pp. 444-472, 2014.

[9] M. C. Artal, M. B. Ros, J. L. Serrano, M. R. de la Fuente ve M. A. Perez-Jubindo, "Antiferroelectric Liquid-Crystal Gels," *Chemistry of Materials,* cilt 13, no. 6, pp. 2056-2067, 2001.

[10] G. Karanlık, H. Ocak ve B. Bilgin Eran, "Imine based chiral liquid crystals: Effect of varying the terminal substituent and orientation of ester linking unit," *Journal of Molecular Liquids,* cilt 275, pp. 567-577, 2019.

[11] M. J. P. Kaszynski, "A Comprehensive Approach to (S)-(—)-2-Methyl-1-Butanol as a Convenient Precursor for Synthesis of Chiral Liquid Crystals," *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics,* cilt 174, no. 1, pp. 21-37, 1989.

[12] T. J. Dingemans, C. D. Poon, E. T. Samulski, H. Uehara ve J. Hatano, "Ferroelectric liquid crystals derived from isoleucine I. Synthesis and characterization," *Liquid Crystals,* cilt 24, no. 2, pp. 247-253, 1998.

[13] Z. Y. Han, S. Q. Kun, J. T. Kang ve Y. G. Jia, "New (-)-menthol-based blue phase liquid crystals with different polar substituents in the terminal group: Synthesis, mesophase behaviors, and DFT calculations," *Journal of Molecular Structure,* cilt 1263, p. 1333147, 2022.

[14] H. Huang, Y. Cong, A. Du, B. Hu, J. Li ve B. Zhang, "Liquid crystalline dimers containing a cholesteryl group: Chiral smectic phases, and re-entrant TGBA* phase," *Journal of Molecular Liquids,* cilt 346, p. 117920, 2022.

[15] M. Kaspar, V. Hamplova, S. A. Pakhomov, I. Stibor, H. Sverenyak, A. M. Bubnov, M. Glogarova ve P. Vanek, "The effect of a lateral substituent on the mesomorphic properties in a series of ferroelectric liquid crystals with a 2-alkoxypropionate unit," *Liq. Cryst.,* cilt 22, no. 5, pp. 557-561, 1997.

[16] V. Hamplov, V. Novotna ve M. Kaspar, "Lactic acid derivatives with three-phenyl ring molecular core: design and mesomorphic properties," *Ferroelectrics,* cilt 468, pp. 18-27, 2014.

[17] W. Weissflog, H. N. Shreenıvasa Murthy, S. Diele ve G. Pelzl, "Relationships between molecular structure and physical properties in bent-core mesogens," *Phil. Trans. R. Soc. A,* cilt 364, pp. 2657-2679, 2006.

[18] J. Prakash, S. Khan, S. Chauhan ve A. M. Biradar, "Metal oxide-nanoparticles and liquid crystal composites: A review of recent progress," *Journal of Molecular Liquids,* cilt 297, p. 112052, 2020.

[19] N. Asadi, N. Annabi, E. Mostafavi, M. Anzabi, R. Khalilov, S. Saghfi, M. Mehrizadeh ve A. Akbarzadeh, "Synthesis, characterization and in vitro evaluation of magnetic nanoparticles modified with PCL-PEG-PCL for controlled delivery of 5FU," *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology,* cilt 46, pp. 938-945, 2018.

[20] P.-Y. K. Amyn S. Teja, "Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles," *Prog. Cryst. Growth Char. ,* cilt 55, pp. 22-45, 2009.

[21] J. M. X. F. T. H. Oana Stamatoiu, "Nanoparticles in Liquid Crystals and Liquid Crystalline Nanoparticles," %1 içinde *Liquid Crystals Materials Design and Self-Assembly,* Springer-Verlag , 2011, pp. 331-394.

[22] M. Aliahmad ve N. Nasiri Moghaddam , "Synthesis of maghemite (γ-Fe2O3) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe3O4) nanoparticles," *Mater Sci-Pol,* cilt 31, pp. 264-268, 2013.

[23] B. X. L. A. Moya C, "The effect of oleic acid on the synthesis of Fe(3-x)O4 nanoparticles over a wide size range," *Phys Chem Chem Phys.,* cilt 17, no. 41, pp. 27373-9, 2015.

[24] T. Lahiri ve T. Pal Majumder, "Statistical theory of flexoelectric effect in ferroelectric liquid crystals," *Journal of Non-Crystalline Solids*, cilt 370, pp. 44-51, 2013.

[25] A. Mikułko, P. Arora, A. Glushchenko, A. Lapanik ve W. Haase, "Complementary studies of BaTiO3 nanoparticles suspended in a ferroelectric liquid-crystalline mixture," *Europhysics Letters*, cilt 87, no. 2, p. 27009, 2009.

[26] H.-H. Liang, Y.-Z. Xiao, F.-J. Hsh, C.-C. Wu ve J.-Y. Lee, "Enhancing the electro-optical properties of ferroelectric liquid crystals by doping ferroelectric nanoparticles," *Liquid Crystals*, cilt 37, no. 3, pp. 255-261, 2010.

[27] F. Reinitzer, "Zur Kenntnis des Cholesterins," *Monatsh. Chem.*, cilt 9, pp. 421-441, 1888.

[28] O. Lehmann, "Über fliessende Krystalle," *Z. Phys. Chem.*, cilt 4, pp. 462-472.

[29] T. Geelhaar, K. Griesar ve B. Reckmann, "125 Years of Liquid Crystals—A Scientific Revolution in the Home," *Angew. Chem. Int. Ed.*, cilt 52, pp. 8798-8809, 2013.

[30] R. Megna, Artist, *LIQUID CRYSTAL BEHAVIOR -CHOLESTERYL BENZOATE*. [Art]. Fundamental Photographs, 1990.

[31] G. Friedel, " Les États Mésomorphes de la Matiere," *Ann. Phys.* , cilt 9, pp. 273-474, 1922.

[32] G. W. Gray , "Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals," *(Cambridge: Academic)*, 1962.

[33] M. F. Schiekel ve K. Fahrenschon, "Deformation of Nematic Liquid Crystals with Vertical Orientation in Electrical Fields," *Appl. Phys. Lett.*, cilt 19, pp. 391-393, 1971.

[34] G. W. Gray, K. J. Harrison ve J. A. Nash, "New family of nematic liquid crystals for displays," *Electronics Letters*, cilt 9, no. 9, pp. 130-131, 1973.

[35] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray ve H.-W. Spiess, Handbook of Liquid Crystals, WILEY-VCH, 1998.

[36] A. Iyer, R. Dulal, Y. Zhang, U. F. Ghumman, T. Chien, G. Balasubramanian ve W. Chen, "Designing anisotropic microstructures with spectral density function," *Computational Materials Science*, cilt 179, p. 109559, 2020.

[37] J. R. Bruckner, "Thermotropic and Lyotropic Liquid Crystals," %1 içinde *A First Example of a Lyotropic Smectic C* Analog Phase*, Springer, 2015, pp. 13-28.

[38] D. Lombardo, M. A. Kiselev, S. Magazù ve P. Calandra, "Amphiphiles Self-Assembly: Basic Concepts and Future Perspectives of Supramolecular Approaches," *Advances in Condensed Matter Physics,* cilt vol. 2015, 2015.

[39] I. Dierking ve A. M. F. Neto, "Novel Trends in Lyotropic Liquid Crystals," *Crystals,* cilt 10, no. 7, 2020.

[40] L. Pohl ve U. Finkenzeller, Physical Properties of Liquid Crystals, World Scientific, 1990.

[41] M. Hähsler, I. Appel ve S. Behrens, "Magnetic hybrid materials in liquid crystals," *Physical Sciences Reviews,* cilt 7, no. 9, pp. 1009-1032, 2022.

[42] B. F. Mandell, Synovial Fluid Analysis and The Evaluation of Patients With Arthritis, Springer, 2022.

[43] P. Dimitruk ve M. W. Davidson, "Olympus," [Çevrimiçi]. Available: https://www.olympus-lifescience.com/en/microscope-resource/primer/techniques/polarized/polmicroalignment/. [Erişildi: 11 2023].

[44] I. Dierking, Textures of Liquid Crystals, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

[45] P. Rohini, M. L. N. Madhu Mohan ve N. Pongali Sathya Prabu, "Detection of phase transitions in liquid crystals through optical, thermal and electrical techniques," *Optik,* cilt 258, p. 168951, 2022.

[46] W. Steinmann, S. Walter, M. Beckers, G. Seide ve T. Gries, "Thermal Analysis of Phase Transitions and Crystallization in Polymeric Fibers', Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry.," *InTech,* 2013.

[47] H. Ocak, B. B. Eran, S. Nuray, A. Özkonstanyan, S. Poppe ve C. Tschierske, "Extraordinary magnetic field effects on the LC phases of homochiral and racemic 4-cyanoresorcinol-based diamagnetic bent-core mesogens," *Journal of Materials Chemistry C,* cilt 9, no. 6, pp. 1895-1910, 2021.

[48] Z. Jamain, N. F. Omar ve M. Khairuddean, "Synthesis and Determination of Thermotropic Liquid Crystalline Behavior of Cinnamaldehyde-Based Molecules with Two Schiff Base Linking Units," *Molecules,* cilt 25, no. 17, p. 3780, 2020.

[49] N. Kumar, S. Chaudhary, P. Upadhyay, A. K. Dwivedi ve D. Kumar, "Even–odd effect of the homologous series of nCHBT liquid crystal molecules under the influence of an electric field: A theoretical approach," *Pramana – J. Phys.*, cilt 94, no. 106, 2020.

[50] T. Zhong, R. Mandle, I. Saez, S. Cowling ve J. Goodby, "Rods to discs in the study of mesomorphism in discotic liquid crystals," *Liquid Crystals,* cilt 45, pp. 2274-2293, 2018.

[51] C. T. Imrie, R. Walker, J. M. D. Storey, E. Gorecka ve D. Pociecha, "Liquid Crystal Dimers and Smectic Phases from the Intercalated to the Twist-Bend," *Crystals,* cilt 12, no. 9, p. 1245, 2022.

[52] J. W. Goodby, "Materials and Phase Structures of Calamitic and Discotic Liquid Crystals," %1 içinde *Handbook of Visual Display Technology*, Springer, 2012, pp. 1243-1287.

[53] P. J. Collings, Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter, Princeton University Press, 2002.

[54] M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, U. Dunemann ve H. Kresse, "Different nematic phases and a switchable SmCP phase formed by homologues of a new class of asymmetric bent-core mesogens," *J. Mater. Chem.*, cilt 13, pp. 1877-1882, 2003.

[55] H. Takezoe ve Y. Takanishi, "Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World," *Japanese Journal of Applied Physics,* cilt 45, pp. 597-625, 2006.

[56] M. Hird, "Banana-shaped and other bent-core liquid crystals," *Liquid Crystals Today,* cilt 14, no. 2, pp. 9-21, 2005.

[57] T. X. Ting,, M. S. Sarjadi ve M. L. Rahman, "Influences of Central Units and Terminal Chains on the Banana-Shaped Liquid Crystals," *Crystals,* cilt 10, p. 857, 2020.

[58] N. Sebastián, S. Belau, A. Eremin, M. Alaasar, M. Prehm ve C. Tschierske, "Emergence of polar order and tilt in terephthalate based bent-core liquid crystals," *Physical Chemistry Chemical Physics,* cilt 19, pp. 5895-5905, 2017.

[59] C. Keith, A. Lehmann, U. Baumeister, M. Prehm ve C. Tschierske, "Nematic phases of bent-core mesogens," *Soft Matter,* cilt 6, pp. 1704-1721, 2010.

[60] M. Alaasar, M. Prehm, M. Brautzsch ve C. Tschierske, "4-Methylresorcinol based bent-core liquid crystals with azobenzene wings – a new class of compounds with dark conglomerate phases," *J. Mater. Chem. C,* cilt 2, pp. 5487-5501, 2014.

[61] W. Weissflog, G. Pelzl, H. Kresse, U. Baumeister, K. Brand, M. W. Schröder, M. G. Tamba, S. Findeisen-Tandel, U. Kornek, S. Stren, A. Eremin, R. Stannarius ve J. Svoboda, "In search of a new design strategy for solid single-component organic ferroelectrics: Polar crystalline phases formed by bent-

core molecules," *Journal of Materials Chemistry,* cilt 20, pp. 6057-6079, 2010.

[62] W. Weissflog, G. Naumann, B. Kosata, M. W. Schröder, A. Eremin, S. Diele, Z. Vakhovskaya, H. Kresse, R. Friedemann, S. Ananda Rama Krishnan ve G. Pelzl, "Ten isomeric five-ring bent-core mesogens: The influence of the direction of the carboxyl connecting groups on the mesophase behaviour," *Journal of Materials Chemistry,* cilt 15, pp. 4328-4337, 2005.

[63] L. Kovalenko, M. W. Schröder, R. A. Reddy, S. Diele, G. Pelzl ve W. Weissflog, "Unusual mesomorphic behaviour of new bent-core mesogens derivedfrom 4-cyanoresorcinol," *Liquid Crystals,* cilt 32, no. 7, pp. 857-865, 2005.

[64] A. Yoshizawa, "Molecular design of flexible liquid crystal oligomers stabilising the chiral frustrated phases," *Liquid Crystals,* cilt 44, pp. 1877-1893, 2017.

[65] H. Ocak, B. Bilgin-Eran, D. Güzeller, M. Prehm ve C. Tschierske, "Twist grain boundary (TGB) states of chiral liquid crystalline bent-core mesogens," *Chem. Commun.,* cilt 51, pp. 7512-7515, 2015.

[66] H. Ocak, B. Bilgin-Eran, M. Prehm, S. Schymura, J. P. F. Lagerwall ve C. Tschierske, "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,* cilt 7, pp. 8266-8280, 2011.

[67] S. T. Lagerwall, Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals, Wiley-VCH, 1999.

[68] V. Patil N, R. Sahoo, B. N. Veerabhadraswamy, S. Chakraborty, R. Dhar, R. D. Mathad ve V. Yelamaggad, "Polarization of three-ring Schiff base ferroelectric liquid crystals," *Liquid Crystals,* cilt 48, no. 8, pp. 1194-1205, 2021.

[69] S. K. Gupta, D. Budaszewski ve D. P. Singh, "Ferroelectric liquid crystals: futuristic mesogens for photonic applications," *Europen Physical Journal,* cilt 231, pp. 673-394, 2022.

[70] J. Kumar ve V. Prasad, "Ferroelectric Nematic and Ferrielectric Smectic Mesophases in an Achiral Bent-Core Azo Compound," *Journal of Physical Chemistry B,* cilt 122, pp. 2998-3007, 2018.

[71] E. P. Pozhidaev, S. I. Torgova ve V. A. Barbashov, "Electro-optics of ferroelectric and antiferroelectric liquid crystal helical," *Journal of Molecular Liquids,* cilt 367, p. 120493, 2022.

[72] G. Dantlgraber, U. Baumeister, S. Diele, H. Kresse, B. Lühmann, H. Lang ve C. Tschierske, "Evidence for a New Ferroelectric Switching Liquid

Crystalline Phase Formed by a Carbosilane Based Dendrimer with Banana-Shaped Mesogenic Units," *American Chemical Society,* cilt 124, pp. 14852-14853, 2002.

[73] C. Tschierske ve G. Dantlgraber, "From antiferroelectricity to ferroelectricity in smectic mesophases formed by bent-core molecules," *Pramana,* cilt 61, no. 2, pp. 455-481, 2003.

[74] A. Chandran, J. Prakash, K. K. Naik, A. K. Srivastava, R. Dąbrowski, M. Czerwiński ve A. M. Biradar, "Preparation and characterization of MgO nanoparticles/ferroelectric liquid crystal composites for faster display devices with improved contrast," *Journal of Materials Chemistry C,* cilt 2, pp. 1844-1853, 2014.

[75] R. S. Pathinti, A. K. Tatipamula ve J. Vallamkondu, "ZnO nanoparticles dispersed cholesteric liquid crystal based smart window for energy saving application," *Journal of Alloys and Compounds,* cilt 963, p. 171198, 2023.

[76] A. Alomari, M. Pour ve R. G. Lindquist, "Magnetic and Optical Study of Nematic Liquid Crystal E7 Mixed Fe3O4 Ferrofluid," *IEEE Transactions On Magnetics,* cilt 55, p. 4601007, 2019.

[77] M. Jia, Y. Zhao, H. Gao, D. Wang, Z. Miao, H. Cao, Z. Yang ve W. He, "The Electro-optical study of Al2O3 nanoparticles doped polymer dispersed liquid crystal films," *Liquid Crystals,* cilt 49, no. 1, pp. 39-49, 2022.

[78] M. Jaiswal, G. Srivastava , S. Mishra, P. K. Singh, R. Dhar ve R. Dabrowski, "Synthesis and characterization of semiconducting copper oxide nanoparticles and their impact on the physical properties of a nematic liquid crystalline material 4-pentyl-4′-cyanobiphenyl," *Journal of Molecular Liquids,* cilt 383, p. 122032, 2023.

[79] H. M. Lee, H. K. Chung, H. G. Park, H. C. Jeong, J. H. Kim, T. K. Park ve D. S. Seo, "Nickel Oxide Nanoparticles Doped Liquid Crystal System for Superior Electro-Optical Properties," *J Nanosci Nanotechnol,* cilt 10, pp. 8139-43, 2015.

[80] G. Yadav, M. Kumar, A. Srivastava ve R. Manohar, "SiO2 nanoparticles doped nematic liquid crystal system: An experimental investigation on optical and dielectric properties," *Chinese Journal of Physics,* cilt 57, pp. 82-89, 2019.

[81] H. J. Kim, Y. G. Kang, H. G. Park, K. M. Lee, S. Yang, H. Y. Jung ve D. S. Seo, "Effects of the dispersion of zirconium dioxide nanoparticles on high performance electro-optic properties in liquid crystal devices," *Liquid Crystals,* cilt 38, no. 7, pp. 871-875, 2011.

[82] A. Różycka, K. A. Bogdanowicz, N. Górska, J. Rysz, M. Marzec, A. Iwan, R. Pich ve A. Januszko, "Influence of TiO2 Nanoparticles on Liquid

Crystalline, Structural and Electrochemical Properties of (8Z)-N-(4-((Z)-(4-pentylphenylimino)methyl)benzylidene)-4-pentylbenzenamine," *Materials,* cilt 12, no. 7, p. 1097, 2019.

[83] P. Kopčanský , A. Koval'chuk, O. Gornitska, V. Vovk, T. Koval'chuk, N. Tomašovičov , M. Koneracká , M. Timko, V. Závišová, J. Jadzyn, N. Éber ve I. Studenyak, "Dielectric spectroscopy of liquid crystal doped with Fe3O4 doped with Fe3O," *Physics Procedia,* cilt 9, pp. 36-40, 2010.

[84] J. Sivasri, P. Pardhasaradhi, B. T. P. Madhav, M. Tejaswi ve R. K. N. R. Manepalli, "Birefringence studies on alkoxy benzoic acids with dispersed Fe3O4 nanoparticles," *Liquid Crystals,* cilt 47, no. 3, pp. 330-344, 2020.

[85] W.-L. He, W.-K. Zhang, H. Xu, L.-H. Li, Z. Yang, H. Cao, D. Wang, Z.-G. Zheng ve H. Yang, "Preparation and optical properties of Fe3O4 nanoparticles-doped blue phase liquid crystal," *Phys. Chem. Chem. Phys.,* cilt 18, pp. 29028-29032, 2016.

[86] A. Özkonstanyan, H. H. Mert, M. S. Mert, B. B. Eran ve H. Ocak, "Synthesis and characterization of new bent-core liquid crystal with a ferroelectric-like switching / modified magnetite nanocomposite," *Journal of Molecular Structure,* cilt 1222, 2020.

[87] M. Osawa, S. Takehara, H. Ogawa, T. Shoji ve N. Fujisawa, "Preparation of pyrimidine derivatives as liquid crystals". Japonya Patent: JP01290664, 22 11 1989.

[88] K. Yoshinaga ve K. Katagiri, "Preparation of optically-active lactic acid derivatives as liquid-crystalline compounds". Japan Patent: JP04234837, 24 08 1992.

[89] M. L. Parra, P. I. Hidalgo ve E. Y. Elgueta, "synthesis and mesomorphic properties of oxadiazole esters derived from (R)-2-octanol, (S)-2-n-octyloxypropanol and (2S,3S)-2-chloro-3-methylpentanol," *Liquid Crystals,* cilt 35, no. 7, pp. 823-832, 2008.

[90] A. Schreivogel, U. Dawin, A. Baro, F. Giesselmann ve S. Laschat, "Chiral tetraphenylethenes as novel dopants for calamitic and discotic liquid crystals," *Journal of Physical Organic Chemistry,* cilt 22, no. 5, pp. 484-494, 2009.

[91] E. Gomar-Nadal, C. Rovira ve D. B. Amabilino, "Synthesis of optically active amphiphilic tetrathiafulvalene derivatives," *Tetrahedron,* cilt 62, no. 14, pp. 3370-3379, 2006.

[92] I. Kuriki, T. Higashii, S. Toda ve M. Minamii, "Optically active 4-(alkoxymethyl)benzoic acids and their preparation". Japan Patent: JP02191237, 31 08 1989.

[93] K. Yoshinaga, K. Katagiri, A. Tsuboyama, H. Kitayama, K. Shinjo ve C. Hioki, "Aromatic carboxylic acid esters and aromatic ether derivatives for liquid-crystal mixtures and display devices". Federal Republic of Germany Patent: DE3627443, 02 04 1987.

[94] M. Alaasar, M. Prehm, M. Poppe, M. Nagaraj, . J. K. Vij ve C. Tschierske, "Development of polar order and tilt in lamellar liquid crystalline phases of a bent-core mesogen," *Soft Matter,* cilt 10, no. 27, pp. 5003-5016, 2014.

[95] H. Ocak, B. Bilgin Eran, M. Prehm ve C. Tschierske, "Effects of molecular chirality on superstructural chirality in liquid crystalline dark conglomerate phases," *Soft Matter,* cilt 8, pp. 7773-7783, 2012.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Özkonstanyan A., Alaasar M., Ocak H., "4-Cyanoresorcinol Based Symmetric Bent-Core Liquid Crystal Terminated with a ({S})-2-Decyloxypropyl Chiral Chains", 19th Asian Chemical Congress, 09-14 Temmuz 2023, İstanbul, Türkiye. ss.286: PT-093

2. Özkonstanyan A., Ocak H., Mert H. H., Bilgin Eran B., Mert M. S., "Kiral Laktat Segmentli Bükülmüş Çekirdekli Sıvı Kristal ve Modifiye Fe_3O_4 Katkılı Kompozitleri: Sentez, Karakterizasyon, Mesomorfik ve Elektro-Optik Özelliklerinin İncelenmesi", 34. Ulusal Kimya Kongresi, Yalova Üniversitesi, SS-081, 1-06 Eylül 2022, Yalova, Türkiye. ss.134: SS-081

3. Özkonstanyan A., Ocak H., Mert H. H., Bilgin Eran B., Mert M. S., "Bükülmüş Çekirdekli Yeni Kiral Sıvı Kristal ve Modifiye Fe_3O_4 Nanopartikül Katkılı Kompozitlerinin Eldesi ve Karakterizasyonu", 33. Ulusal Kimya Kongresi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, 7-09 Ekim 2021, Tekirdağ, Türkiye. ss.287: PS-083 [online]

4. Özkonstanyan A., Ocak H., Mert H. H., Bilgin Eran B., Mert M. S., "Yeni Bükülmüş Çekirdekli Sıvı Kristal / Modifiye Fe_3O_4 Nanokompozitler: Sentez, Karakterizasyon ve Elektro-optik Özellikler", 14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 10-12 Haziran 2021, Konya, Türkiye, ss.95: SS-083 [online]

Makaleler

1. A. Özkonstanyan, H. H. Mert, M. S. Mert, B. B. Eran ve H. Ocak, "Synthesis and characterization of new bent-core liquid crystal with a ferroelectric-like switching / modified magnetite nanocomposite," *Journal of Molecular Structure,* cilt 1222, 2020.