

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ "BENT-CORE" MESOGENLERİN SENTEZİ VE
SIVI KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Filiz VURAL

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN (YTÜ)

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1 GİRİŞ	1
2 SIVI KRİSTALLER	3
2.1 Tarihçesi ve Gelişimi	3
2.2 Genel Bilgi	3
2.3 Sıvı Kristal Fazları	5
2.3.1 Kalamitik Sıvı Kristal Fazları	6
2.3.2 Diskotik Sıvı Kristal Fazları	8
2.3.3 Kiral Sıvı Kristal Fazları	10
2.4 Sıvı Kristallerde Ferroelektriklik	12
3 "BENT-CORE" BİLEŞİKLER	14
3.1 Genel Bilgi	14
3.2 "Bent-core" Bileşiklerde Kiralite	15
3.3 Tarihçesi ve Gelişimi	16
3.4 "Bent-core" Bileşiklerin Özel Sıvı Kristal Fazları	18
3.5 "Bent-core" Mesogenlerin Yapısı	22
3.5.1 Merkezi Birimler	23
3.5.2 Uç Zincirler	24
3.5.3 Bağlayıcı Gruplar	25
3.5.4 Yan Substituentler	26
3.6 Siloksan Türevleri	28
4 MATERYAL	31
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
4.2 Kullanılan Cihaz ve Gereçler	33
5 DENEYSEL ÇALIŞMA	34
5.1 Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu	34
5.1.1 4-(5-Hekzeniloksi)etilbenzoat Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	34
5.1.2 4-(5-Hekzeniloksi)benzoik asit Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	37

5.1.3	4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	41
5.1.4	4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid Bileşğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	45
5.1.5	"Bent-Core" Bileşiklerinin Sentezi	49
5.1.5.1	1,3-Bis[4-(5-Hekzeniloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen (5a) Bileşğinin Spektroskopik Analizleri	50
5.1.5.2	4-Kloro-1,3-Bis[4-(5-Hekzeniloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen (5b) Bileşğinin Spektroskopik Analizleri	54
5.1.5.3	4-Bromo-1,3-Bis[4-(5-Hekzeniloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen (5c) Bileşğinin Spektroskopik Analizleri	58
5.1.6	Siloksan Substitüe "Bent-Core" Bileşiklerinin Sentezi	62
5.1.6.1	Pentametildisiloksan Substitüe "Bent-core" Bileşikleri	63
5.1.6.1.1	1,3-Bis{4-[6-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan)hekziloksibenzoiloksi]benzoiloksi}benzen (6a) Bileşğinin Spektroskopik Analizleri	63
5.1.6.1.2	4-Kloro-1,3-Bis{4-[6-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan)hekziloksibenzoiloksi]benzoiloksi}benzen (6b) Bileşğinin Spektroskopik Analizleri	67
5.1.6.1.3	4-Bromo-1,3-Bis{4-[6-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan)hekzeniloksibenzoiloksi]benzoiloksi}benzen (6c) Bileşğinin Spektroskopik Analizleri	71
5.1.6.2	1,1,3,3,5,5-Heptametiltrisiloksan Substitüe "Bent-core" Bileşikleri	75
5.1.6.2.1	1,3-Bis{4-[6-(1,1,3,3,5,5-heptametiltrisiloksan)hekzeniloksibenzoiloksi]benzoiloksi}benzen (7a) Bileşğinin Spektroskopik Analizleri	75
5.1.6.2.2	4-Kloro-1,3-Bis{4-[6-(1,1,3,3,5,5-heptametiltrisiloksan)hekzeniloksibenzoiloksi]benzoiloksi}benzen (7b) Spektroskopik Analizleri	79
5.1.6.2.3	4-Bromo-1,3-Bis{4-[6-(1,1,3,3,5,5-heptametiltrisiloksan)hekzeniloksibenzoiloksi]benzoiloksi}benzen (7c) Spektroskopik Analizleri	83
5.2	Sentezlenen Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi	87
6	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	102
6.1	Sentez ve Karakterizasyon	102
6.2	Mesomorfik Özellikler	108
	KAYNAKLAR	111
	ÖZGEÇMİŞ	113

SİMGE LİSTESİ

<i>I</i>	Isotropik
<i>K</i>	Kristal
<i>N</i>	Nematik faz
<i>N*</i>	Kiral nematik faz
<i>M⁺</i>	Moleküler iyon piki
<i>Sm</i>	Smektik faz
<i>Sm*</i>	Kiral smektik faz
<i>SmC*</i>	Kiral smektik C fazı

KISALTMA LİSTESİ

¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
CDCl ₃	Dötero Kloroform
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
DCC	N,N'-Disikloheksilkarbodiimid
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
LCD	Liquid Crystal Display
MS	Kütle Spekturumu
TMS	Tetrametilsilan

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Katı, sıvı kristal ve sıvı yapıların gösterimi..... 4
Şekil 2.2	Liyotropik sıvı kristaller (Sırasıyla sabun ve fosfolipitler) 5
Şekil 2.3	Misel ve visel yapılar..... 6
Şekil 2.4	Kalamitik mesomorfizm gösteren bir bileşik 6
Şekil 2.5	Kalamatik mesogenler için genel formüller 7
Şekil 2.6	Kalamitik sıvı kristal fazlarının gösterimi 7
Şekil 2.7	Diskotik mesomorfizm gösteren bir bileşik..... 9
Şekil 2.8	Kolumnar diskotik faz gösterimi 9
Şekil 2.9	Nematik diskotik faz gösterimi..... 10
Şekil 2.10	Kiral nematik fazda moleküllerin düzenlenmesi 11
Şekil 2.11	Kiral smektik fazda moleküllerin düzeni..... 11
Şekil 2.12	(a) Kiral smektik C fazı (SmC^*); (b) Ferroelektrik faz..... 12
Şekil 2.13	(a) Antiferroelektrik faz; (b) Ferrielektrik faz 12
Şekil 3.1	"Bent-core" bileşiklerin molekül yapılarının gösterilmesi 14
Şekil 3.2	Moleküllerin smektik tabakalarda olası düzenlenmeleri 15
Şekil 3.3	"Bent-core" moleküllerde moleküler kiralitenin gösterilmesi 16
Şekil 3.4	Bis-[4-(4-alkoksifenilazo)fenil]izofitalat bileşiği..... 17
Şekil 3.5	1,3-Fenilenbis{4-[4-alkoksifeniliminometil]benzoat} bileşiği 17
Şekil 3.6	1,3-Fenilenbis{4-[4-alkilfeniliminometil]benzoat} bileşiği..... 18
Şekil 3.7	"Synclinic" ve "anticyclinic" yapıların gösterilmesi 19
Şekil 3.8	B fazları için örnek tekstürler 21
Şekil 3.9	"Bent-core" bileşiklerin genel gösterimi 22
Şekil 3.10	m-P-n serisi bileşiklerinin yapısı 24
Şekil 3.11	m-P-n serisi bileşiklerinin faz geçiş sıcaklıkları..... 25
Şekil 3.12	Bileşik VI..... 27
Şekil 3.13	Moleküllerin üçlü tabaka düzenlenmesinin gösterilmesi 28
Şekil 5.1	Bileşik 1'in 1H -NMR spektrumu 35
Şekil 5.2	Bileşik 1'in ^{13}C -NMR spektrumu 36
Şekil 5.3	Bileşik 2'in 1H -NMR spektrumu 38
Şekil 5.4	Bileşik 2'in ^{13}C -NMR spektrumu 39
Şekil 5.5	Bileşik 2'nin MS spektrumu 40
Şekil 5.6	Bileşik 3'in 1H -NMR spektrumu 42
Şekil 5.7	Bileşik 3'in ^{13}C -NMR spektrumu 43
Şekil 5.8	Bileşik 3'nin MS spektrumu 44
Şekil 5.9	Bileşik 4'in 1H -NMR spektrumu 46
Şekil 5.10	Bileşik 4'in ^{13}C -NMR spektrumu 47
Şekil 5.11	Bileşik 4'nin MS spektrumu 48
Şekil 5.12	Bileşik 5a'in 1H -NMR spektrumu 51
Şekil 5.13	Bileşik 5a'in ^{13}C -NMR spektrumu 52
Şekil 5.14	Bileşik 5a'nın MS spektrumu 53
Şekil 5.15	Bileşik 5b'in 1H -NMR spektrumu 55
Şekil 5.16	Bileşik 5b'in ^{13}C -NMR spektrumu 56
Şekil 5.17	Bileşik 5b'nin MS spektrumu 57
Şekil 5.18	Bileşik 5c'in 1H -NMR spektrumu 59
Şekil 5.19	Bileşik 5c'in ^{13}C -NMR spektrumu 60
Şekil 5.20	Bileşik 5c'nin MS spektrumu 61

Şekil 5.21	Bileşik 6a 'in ¹ H-NMR spektrumu	64
Şekil 5.22	Bileşik 6a 'in ¹³ C-NMR spektrumu	65
Şekil 5.23	Bileşik 6a 'in ²⁹ Si-NMR spektrumu	66
Şekil 5.24	Bileşik 6b 'in ¹ H-NMR spektrumu	68
Şekil 5.25	Bileşik 6b 'in ¹³ C-NMR spektrumu	69
Şekil 5.26	Bileşik 6b 'in ²⁹ Si-NMR spektrumu	70
Şekil 5.27	Bileşik 6c 'in ¹ H-NMR spektrumu	72
Şekil 5.28	Bileşik 6c 'in ¹³ C-NMR spektrumu	73
Şekil 5.29	Bileşik 6c 'in ²⁹ Si-NMR spektrumu	74
Şekil 5.30	Bileşik 7a 'in ¹ H-NMR spektrumu	76
Şekil 5.31	Bileşik 7a 'in ¹³ C-NMR spektrumu	77
Şekil 5.32	Bileşik 7a 'in ²⁹ Si-NMR spektrumu	78
Şekil 5.33	Bileşik 7b 'in ¹ H-NMR spektrumu	80
Şekil 5.34	Bileşik 7b 'in ¹³ C-NMR spektrumu	81
Şekil 5.35	Bileşik 7b 'in ²⁹ Si-NMR spektrumu	82
Şekil 5.36	Bileşik 7c 'in ¹ H-NMR spektrumu	84
Şekil 5.37	Bileşik 7c 'in ¹³ C-NMR spektrumu	85
Şekil 5.38	Bileşik 7c 'in ²⁹ Si-NMR spektrumu	86
Şekil 5.39	Isıtma sırasında bileşik 2 'nin 127 °C'de mesofaz tekstürü (N-Iso)	88
Şekil 5.40	Soğutma sırasında bileşik 2 'nin 122 °C'de mesofaz tekstürü (Iso-N)	88
Şekil 5.41	Soğutma sırasında bileşik 2 'nin 115 °C'de mesofaz tekstürü (N)	88
Şekil 5.42	Soğutma sırasında bileşik 3 'ün 36 °C'de mesofaz tekstürü (N)	89
Şekil 5.43	Soğutma sırasında bileşik 4 'ün 209 °C'de mesofaz tekstürü (N)	89
Şekil 5.44	Bileşik 2 'ün DSC termogramı (1. ve 2. ısıtma ve 2. soğutma; 10.0 °C min ⁻¹)	90
Şekil 5.45	Bileşik 3 'ün DSC termogramı (2. ısıtma; 10.0 °C min ⁻¹)	90
Şekil 5.46	Bileşik 4 'ün DSC termogramı (1. ısıtma; 10.0 °C min ⁻¹)	91
Şekil 5.47	Bileşik 5a 'nın DSC termogramları (a) ısıtma (2. ısıtma; 10.0 °C min ⁻¹); (b) soğutma (2. soğutma; 10.0 °C min ⁻¹)	93
Şekil 5.48	Bileşik 5b 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10.0 °C min ⁻¹)	94
Şekil 5.49	Bileşik 5c 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10.0 °C min ⁻¹)	94
Şekil 5.50	Isıtma sırasında bileşik 6a 'nin 29 °C'de mesofaz tekstürü	96
Şekil 5.51	Isıtma sırasında bileşik 6c 'nin 40 °C'de mesofaz tekstürü	96
Şekil 5.52	Bileşik 6a 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (1. ısıtma; 10.0 °C min ⁻¹)	97
Şekil 5.53	Bileşik 6b 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (1. ısıtma; 10.0 °C min ⁻¹)	97
Şekil 5.54	Bileşik 6c 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (1. ısıtma; 10.0 °C min ⁻¹)	98
Şekil 5.55	Isıtma sırasında bileşik 7a 'nin 28 °C'de mesofaz tekstürü	99
Şekil 5.56	Isıtma sırasında bileşik 7b 'nin 27 °C'de mesofaz tekstürü	99
Şekil 5.57	Bileşik 7a 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10.0 °C min ⁻¹)	100
Şekil 5.58	Bileşik 7b 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (1. ısıtma; 10.0 °C min ⁻¹)	100
Şekil 5.59	Bileşik 7c 'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (1. ısıtma; 10.0 °C min ⁻¹)	101
Şekil 6.1	Bileşik 6-7 'in sentez şeması	103
Şekil 6.2	Başlangıç maddeleri 2-4 'ün mesofaz aralıkları	108
Şekil 6.3	"Bent-core" bileşikleri 5a-c 'nin mesofaz aralıkları	109
Şekil 6.4	Disiloksan "bent-core" bileşikleri 6a-c 'nin mesofaz aralıkları	109
Şekil 6.5	Disiloksan "bent-core" bileşikleri 7a-c 'nin mesofaz aralıkları	110

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	B fazlarının yapısı ve karakteristik özellikleri 20
Çizelge 3.2	Merkezi birimin sıvı kristal özelliklere etkileri 23
Çizelge 3.3	Bağlayıcı grupların sıvı kristal özelliklere etkileri..... 26
Çizelge 3.4	Siloksan birimlerinin sıvı kristal özelliklere etkileri..... 29
Çizelge 3.5	Siloksan birimlerinin faz geçiş sıcaklıklarına etkileri..... 30
Çizelge 4.1	Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları 31
Çizelge 5.1	Bileşik 2-4 faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$) ^a ve entalpi (kJ mol^{-1}) ^a değerleri: (K: kristal, N: nematik faz, Iso: isotropik mesofaz)..... 87
Çizelge 5.2	Bileşik 5a-c 'nin faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$) ^a ve entalpi (kJ mol^{-1}) ^a değerleri: (K: kristal, Sm: smektik faz, Iso: isotropik mesofaz). 92
Çizelge 5.3	Disiloksan bileşiklerinin 6a-c faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$) ^a ve entalpi (kJ mol^{-1}) ^a .. değerleri: (K: kristal, Sm: smektik faz, M: mesofaz, Iso: isotropik mesofaz).. 95
Çizelge 5.4	Trisiloksan bileşiklerinin 7a-c faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$) ^a ve entalpi (kJ mol^{-1}) ^a .. değerleri: (K: kristal, Sm: smektik faz, M: mesofaz, Iso: isotropik mesofaz).. 98
Çizelge 6.1	"Bent-core" bileşiklerinin (5a-c), CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında ... aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri..... 104
Çizelge 6.2	Disiloksan "bent-core" bileşiklerinin (6a-c), CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri..... 104
Çizelge 6.3	Trisiloksan "bent-core" bileşiklerinin (7a-c), CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri..... 105
Çizelge 6.4	Siloksan bileşiklerinin (6 ve 7) $^{29}\text{Si-NMR}$ sonuçları 106

ÖNSÖZ

Tüm çalışmam boyunca bana her türlü desteği gösteren, bilimsel bir çalışma yapmanın heyecanını ve gururunu yaşatan, fikirleri ve önerileri ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında emeği geçen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatma ve mesomorfik özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili gerekli analizlerin Martin-Luther Üniversitesi/Halle-Almanya'da yapılmasına olanak sağlayan Sayın Prof. Dr. Carsten Tschierske ve grubuna teşekkür ederim.

Sentezlenen başlangıç maddelerinin DSC ölçümlerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ayfer SARAÇ'a ve Araştırma Görevlisi Cenk DENKTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm laboratuvar çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, varlığıyla güven veren Araştırma Görevlisi Sayın Çiğdem YÖRÜR'e ve Araştırma Görevlisi Sayın Hale OCAK'a ve laboratuvar zamanlarımı paylaştığım tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca ve hayatımın her aşamasında benden her türlü maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Sıvı kristal araştırmalarında geniş bir alana sahip olan bükülmüş Şekildeki mesogenlerin, sentezi ve fiziksel özelliklerinin aydınlatılması için son yıllarda oldukça fazla çaba sarfedilmiştir.

Bükülmüş moleküler Őekillerinden dolayı, "muz Şekilli sıvı kristaller" olarak adlandırılan bu bileşikler, akiral konformasyona sahip olmalarına rağmen, mesofazlarında moleküler kiralite göstermektedirler. Bu moleküller B fazları olarak adlandırılan birçok farklı mesofaz ile tanımlanırlar. B fazları arasında, elektro optiksel değişimler smektik B2, B5 ve B7 fazlarında gözlenmiştir.

Çalışmanın amacı, yeni muz Şekilli mesogenlerin ve siloksan türevlerinin dizaynı, sentezi ve yapılarının aydınlatılmasıdır.

Bu amaçla, sentezlenen "bent-core" bileşiklerinin ve hacimli farklı siloksan türevlerinin alkenik uç yardımıyla "bent-core" bileşiklere eklenmesi ile oluşan siloksan türevlerinin sıvı kristal davranışları incelenmiştir.

Sentezlenen "bent-core" bileşiklerinin ve siloksan türevlerinin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak tayin edilmiştir (¹H-NMR, ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR, MS). Sentezlenen yeni bileşiklerin mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sıvı Kristaller, "Bent-core" Mesogenler, Muz Şekilli Bileşikler.

ABSTRACT

Bent mesogens, represent a topical field in current liquid crystal research and in the past few years much effort has been devoted to the synthesis and physical characterization of bent-core mesogens.

Liquid crystalline molecules with a bent molecular shape, so called banana-shaped LC, have chiral superstructure, despite of the fact that the molecules themselves have an achiral configuration. These molecules can give rise to a number of different mesophases provisionally labeled as B phases. Among the B phases, electro-optical switching has been observed in the smectic B₂, B₅ and B₇ phases.

The aim of this work is the design, synthesis and characterization of new banana-shaped mesogens and their siloxane derivatives.

For his purpose, bent-core compounds and their siloxane derivatives were synthesized and liquid crystalline behavior was investigated.

The structures of the synthesized bent-core compounds and their siloxane derivatives were characterized by using spectroscopic methods (¹H-NMR, ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR, MS). The mesomorphic properties of the obtained new compounds were investigated using polarised light optical microscopy (PM) and differential scanning calorimetry (DSC).

Keywords: Liquid Crystals, "Bent-core" Mesogens, Banana Shaped Compounds.

1. GİRİŞ

İleri materyaller olarak teknolojiye geniş yer bulan sıvı kristallere, ilgi her geçen gün artmakta ve farklı yapıdaki sıvı kristal maddelerin dizaynı konusundaki araştırmalara hızla yenileri eklenmektedir. Bir maddenin sıvı kristal özellik gösterebilmesi için gerekli olan uygun moleküler yapı, moleküllerin farklı şekillerde düzenlenmesi ile oluşturulur ve böylece sıvı kristallerin genişçe bir aileye sahip olmasına olanak sağlar.

Bilinen sıvı kristal özellik gösteren molekül yapılarına ilave olarak, yeni molekül yapıları denenmiş ve bükülmüş yapıda sert çekirdek içeren sıvı kristal sistemleri bu alanda oldukça büyük ilgi uyandırmıştır. Düz yapı yerine bükülmüş yapıda sert çekirdek içeren bu moleküller "bent-core" mesogenler ya da "muz şekilli sıvı kristaller" olarak adlandırılmış, farklı fiziksel özelliklerinin ortaya çıkması ile önemli araştırma alanlarından biri haline gelmiştir. Sıvı kristallerde sadece kiral sistemlerde ortaya çıktığına inanılan ferroelektriklik, akiral moleküllerden oluşan ancak kiral özellikler gösterebilen "bent-core" moleküllerde de görülmüştür. Bükülmüş yapıları, kiral mesogenlerin davranışlarına sahip olmaları ve muz şekilli mesogenler için tanımlanmış birçok yeni mesofaz türlerinin ortaya çıkması oldukça ilgi çekici belirgin özellikleridir, bunun yanı sıra, yapıları tam olarak aydınlatılamamış fazları ile de "bent-core" bileşikler keşfedilmeyi bekleyen yeni özelliklere sahiptir.

Yeni muz şekilli mesogenlerin ve siloksan türevlerinin dizaynı ve sentezini amaçlayan bu çalışmada, merkezi çekirdek ve hareketli uç zincirin farkedilmesi ile üç seri bileşik elde edilmiştir. Hacimli ve farklı siloksan türevlerinin alkenik uç yardımıyla "bent-core" bileşiklere eklenmesi ile mesomorfik yapıda meydana gelen değişimler incelenmiştir. Ayrıca muz şekilli mesogenin, merkezi çekirdeğine 4-pozisyonundan bağlanan değişik substituentlerin sağlayacağı yeni özelliklerin veya var olan özelliklerdeki değişimlerinin incelenmesi de amaçlanmıştır.

Altı aşama halinde gerçekleştirilen sentez çalışmasında; 6-Bromo-1-hekzen ve 4-Hidroksietilbenzoat'ın eterleşme reaksiyonu sonucu 4-(5-Hekzeniloksi)etilbenzoat (**1**) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik **1**'in hidrolizi ile elde edilen 4-(5-Hekzeniloksi)benzoik asit'in (**2**) 4-Hidroksibenzaldehid ile verdiği esterleşme reaksiyonu ile 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzaldehyt (**3**) bileşiği elde edilmiş ve bileşik **3**'ün yükseltgenmesi ile 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4**) bileşiği oluşmuştur.

Bileşik 4'ün resorsinol ile esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan "bent-core" bileşikleri (5a-c) altıncı aşamada ilgili siloksan bileşikleri ile verdiği hidrosilasyon reaksiyonu sonucu siloksan türevlerini (6-7) oluşturmuştur.

Yeni sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{29}\text{Si-NMR}$, MS) ile aydınlatılmış olup, mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile aydınlatılmış ve gösterdikleri mesofazlar karşılaştırılmıştır.

2. SIVI KRİSTALLER

2.1 Tarihçesi ve Gelişimi

Sıvı kristallerin varlığı, ilk olarak 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer' in, kolesterilbenzoat adlı organik maddenin, atmosferik basınçta ve 145°C sıcaklıkta aniden katı fazdan bulanık bir sıvıya dönüştüğünü ve sıcaklığın artması ile bu bulanık sıvının 178°C sıcaklıkta aniden berrak bir sıvıya dönüştüğünü gözlemlemesi ile ortaya çıkmıştır. İki yıl sonra Gatterman, yeni azobenzen bileşiklerini sentezlemiş ve bu bileşiklerinde iki erime noktası sergilediğini bulmuştur [1].

Bir süre sonra Alman fizikçi O. Lehmann, bulanık görünümlü ara fazın, kristale benzer molekül yapıya sahip alanlar içerdiğini göstermiştir. Bu bulanık sıvılarda dikkati çeken bazı özelliklerin olduğu görülmüştür. Bunlar diğer sıvılar gibi akıcı olup buldukları kabın şeklini almalarına karşılık, katı kristaller gibi polarize ışıktaki çift kırılma özelliğine sahiptir ve girişim renkleri verebilmektedir [1].

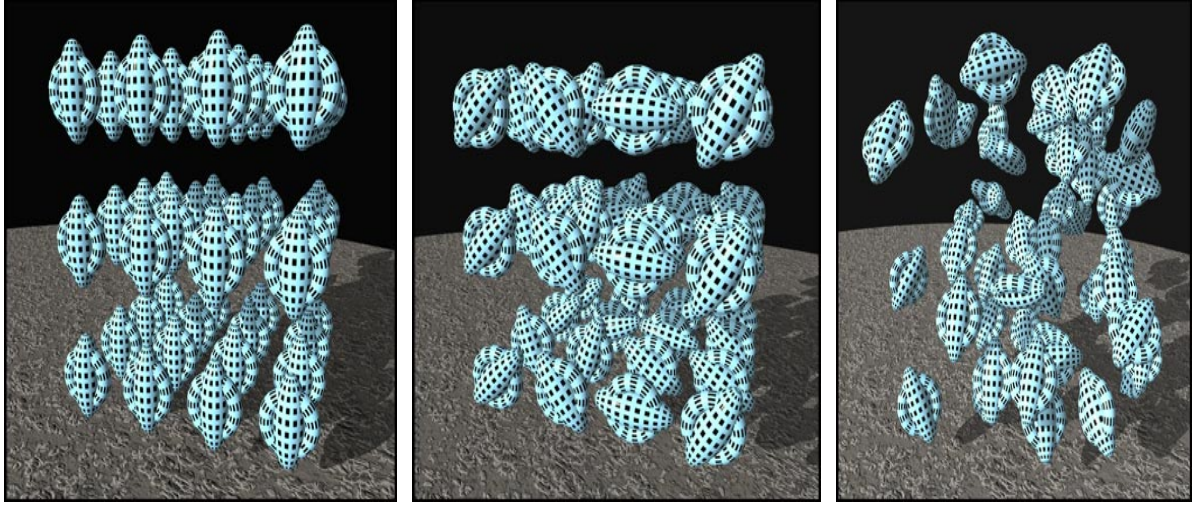
Yirminci yüzyılın başlangıcında sıvı kristaller üzerinde birçok deneysel çalışmalar yapan George Friedel, sıvı kristallerin elektrik alan içindeki yönelimini açıklayan ilk kişi olmuştur. 1922'de sıvı kristallerin, sıvı kristali oluşturan moleküllerin yönelimsel düzenine göre sınıflandırılmasını önermiştir. Friedel tarafından yapılan sıvı kristal fazları sınıflandırma çalışması, bu alandaki temel araştırmaları hızlandırmıştır [2].

1970'lerden itibaren sıvı kristallerin LCD (Liquid Crystal Display) olarak bilinen, yüksek içerikli, düşük güçle çalışan, dayanıklı, düz panel göstergelerde bulunan yüksek teknolojiye sahip materyaller olarak kullanımına başlanmış, minimum enerjiyle dışardan gelen uyarıcılara (magnetik, elektrik, kimyasal ya da mekaniksel) karşılık veren, nispeten güçlü polar özelliklere sahip çubuksu moleküllerin düzenlenmesiyle oluşan sıvı kristal fazları gözlemek için güçlü bir eğilim ortaya çıkmıştır. Bunun bir sonucu olarak sıvı kristaller, son zamanlardaki elektronik materyallerin özünü oluşturmuş ve günümüzde büyük ilgi uyandıran bir araştırma konusu haline almıştır (Goodby vd., 2001).

2.2 Genel Bilgi

Maddenin katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç farklı hali vardır. Eğer bir katı ısıtılırsa, genellikle belli bir sıcaklıkta erir ve sıvı hale geçer. Fakat katı ve sıvı hal arasında direk geçiş sıcaklığı olmayan bazı maddeler vardır. İşte bu maddeler *sıvı kristal* maddeler olarak tanımlanırken, katı ve sıvı hal arasındaki bu ara faz da *mesofaz* olarak tanımlanır. Katı fazda moleküller uzun

pozisyonel ve yönelimsel düzenlemelere sahipken, sıvı fazda moleküller sadece kısa düzenlenmelere ve hareketliliğe sahiptir. Sıvı kristal fazda, moleküller katı fazdaki bazı düzenlenme derecelerini ve sıvı fazdaki bazı hareketlilik derecelerini kaybederler. Böylece katı fazın ve sıvı fazın bazı karakteristik özelliklerini gösterirler (Shen, 2000).



Katı

Sıvı Kristal

Sıvı

Şekil 2.1 Katı, sıvı kristal ve sıvı yapıların gösterimi [3].

Düşük sıcaklıkta, termal hareket azalır ve bütün kuvvetler molekülü katı örgü düzenlenmesinde tutarlar. Kristaller moleküldeki birçok tabakanın birleşmesinden oluşur ve moleküller burada belirli bir pozisyonda ve belirli bir yönlenmededir. Pozisyonel düzenlenmenin yanında, yönelimsel düzeninde bulunduğu bu faz ***katı*** faz olarak adlandırılır (bkz. Şekil 2.1).

Madde ısıtıldığında, termal hareketler artar. Yeterli enerji sağlandığında zayıf kuvvetler yenilir fakat güçlü kuvvetler hala vardır. Bu güçlü kuvvetler toplam yapıyı korurken, yok olan zayıf kuvvetler nedeniyle tabakalar içinde gelişigüzel yönlenmeler oluşur. Burada molekül pozisyonel düzenini büyük ölçüde sürdürür fakat yönelimsel düzenini büyük ölçüde kaybeder. Bu durumda, tabakalar içindeki moleküller birbiri etrafında hareket edebilir ve tabakalarda kendi içlerinde bir hareket meydana getirebilir. İşte bu hareketler ***sıvı kristal*** faz olarak adlandırılan bu faza, sıvı fazdaki gibi hareket özelliği katar (bkz. Şekil 2.1).

Madde biraz daha ısıtıldığında, termal hareketin artması sonucu moleküller arasında kalan bütün kuvvetli bağlar kırılır ve moleküller rastgele düzenlenirler. Ne pozisyonel ne de yönelimsel düzenin olmadığı bu faz ***sıvı*** fazdır (bkz. Şekil 2.1) [3].

Maddenin katı fazdan mesofaza geçiş sıcaklığı '*erime noktası*', mesofazdan isotropik sıvıya dönüştüğü sıcaklık '*berraklaşma (clear noktası)*' olarak adlandırılmaktadır (Donino vd., 2003; Espinet vd., 1992).

Sıvı kristallerle ilgili çeşitli terimler kullanılmaktadır. Sıvı kristal özellik gösteren maddelere *mesogen* denilmektedir ve bu maddeler *mesomorfizm* göstermektedir (Collings ve Hird, 2001; Donino vd., 2003).

2.3 Sıvı Kristal Fazları

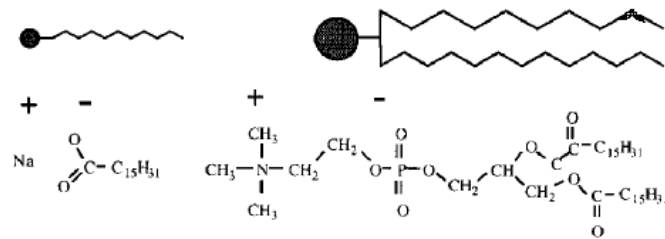
Bir maddenin sıvı kristal olması için uygun bir moleküler yapı gereklidir. Sıvı kristal maddeler, geniş bir aileden ve oldukça farklı yapılardan meydana gelmiştir. Genellikle iki gruba ayrılabilir (Shen, 2000).

Termotropik sıvı kristaller

Liyotropik sıvı kristaller

Katı fazdan sıvı faza geçiş, sıcaklığın etkisi ile oluşuyor ise sıvı kristal davranışı '*termotropik*', çözücü etkisi ile gerçekleşiyor ise sıvı kristal davranışı '*liyotropik*' olarak adlandırılmaktadır (Donino vd., 2003; O'Ohare, 1992).

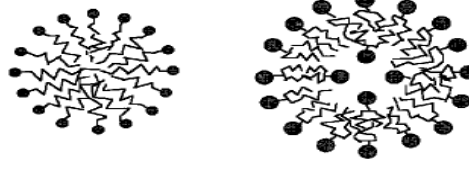
Liyotropik sıvı kristallerde mesofazın düzenlenmesi çözücü tarafından sağlanır. Bunların kararlılığı; hem sıcaklığa hem de konsantrasyona bağlıdır. Liyotropik mesogenler tipik olarak amfifiliktir. Yani hem liyofilik (solvente saldıran) ve hem de liyofobik (solventi iten) kısımlardan oluşur. Bu tür moleküller için verilebilecek en güzel örnek; Şekil 2.2'de gösterilen, sabun ve çeşitli fosfolipitlerdir



Şekil 2.2 Liyotropik sıvı kristaller (Sırasıyla sabun ve fosfolipitler) [4].

Bu tür bileşikler polar bir baş grup ve ona takılı hidrokarbon kuyruk grubundan oluşur. Su gibi polar bir çözücü ile çözüldüğünde, hidrofob kuyruk bir araya toplanır ve hidrofil kısmı çözücüye sunar. Ortaya çıkan yapı; sabun için '*misel*', fosfolipitler için '*visel*' olarak adlandırılır (bkz. Şekil 2.3). Bu amfifilik moleküller hekzan gibi apolar bir çözücü ile

kariştirilirse benzer bir durum oluşur fakat burada polar baş kısım, apolar kuyruk kısmı ile bir araya toplanarak çözücü ile temas eder. Bunlar, polar çözücülerde oluşan fazlardan ayırt etmek için '*ters faz*' olarak adlandırılır (Guittard vd., 1999; Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.3 Misel ve visel yapılar [4].

Liyotropik sıvı kristal yapılar, canlı sistemlerde, DNA'da, polipeptit yapısında ve hücre membranında bolca bulunur. Bundan dolayı liyotropik sıvı kristaller biyokimyada özel ilgi çeker [5].

Termotropik sıvı kristaller isotropik sıvıların berraklaşma noktasının altına soğutulmasıyla ya da katı kristallerin erime noktasının yukarısına ısıtılmasıyla oluşurlar (Guittard vd., 1999).

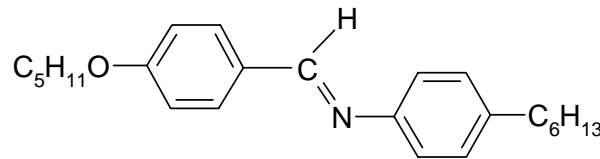
Termotropik sıvı kristaller termal olarak kararlı olup olmadıklarına göre ikiye ayrılırlar. Sadece isotropik sıvının soğutulması ile oluşan termodinamik olarak kararsız mesofazlara '*monotropik faz*' denir. Hem katı kristalin sıcaklığının artması ile, hem de isotropik sıvının sıcaklığının düşmesi ile oluşan termodinamik olarak kararlı mesofazlara ise '*enansiyotropik faz*' denir (Donino vd., 2003; Espinet vd., 1992).

Termotropik sıvı kristaller, molekül geometrilerine göre iki gruba ayrılırlar:

- 1) Kalamitik (çubuksu) sıvı kristaller
- 2) Diskotik (disk benzeri) sıvı kristaller

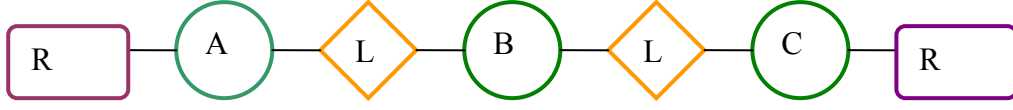
2.3.1 Kalamitik Sıvı Kristal Fazları

Kalamitik sıvı kristaller, çubuksu bir yapıya sahip olan moleküllerden oluşur (bkz. Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Kalamitik mesomorfizm gösteren bir bileşik.

Kalamitik mesogenler genellikle Şekil 2.5’de gösterilen yapısal formülleri taşırlar.



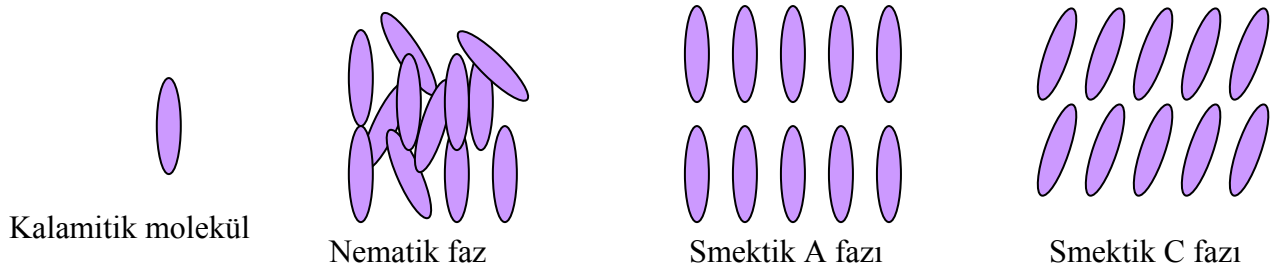
Şekil 2.5 Kalamitik mesogenler için genel formüller.

A, B ve C çekirdek birimlerini gösterir. Bu birimler, genellikle halkalı yapılardır (fenil, heteroaromatikler, heteroçiklikler... vb.) [5]. Daha uzun çekirdek yapısı daha yüksek erime sıcaklığına neden olur. Bu halkalar direk bağlanabilecekleri gibi, araya bir bağlantı grubu da girebilir (Whang ve Zhou, 2004).

L grubu ise bağlantı gruplarını temsil eder. Bağlantı grupları faz geçişlerine ve fiziksel özelliklere olan etkileri nedeniyle çok önemlidirler. Bu gruplar $-CH=N-$, $-COO-$, $-N=N-CH_2CH_2-$, $-C=C-$ yapıları olabilir. Bu gruplar, çekirdeğin doğrusallığını ve polarlanabilirliğini sürdürürler (Collings ve Hird, 2001).

Genellikle sert çekirdek tek başına sıvı kristal fazları meydana getirmek için yeterli değildir. Düşük erime noktasını elde etmek ve mesofaz yapıları arasında moleküler hizalanmaların dengesini sağlamak için esneklik gerekmektedir. Esneklik yan zincirler (R) ile sağlanır (Collings ve Hird, 2001). Yan zincirler genellikle alkil grupları (C_nH_{2n+1}), alkiloksi grupları (OC_nH_{2n+1}), alkenil grupları (C_nH_{2n-1}) ve alkeniloksi gruplarından (OC_nH_{2n-1}) biri olabilir. Sıvı kristallerin mesofaz oluşumlarında ve faz geçişlerinde, yan grupların esneklik ve uzunluğunun etkisi vardır. Bileşikte yan zincirdeki ‘n’ sayısının artması yani zincire eklenen karbon sayısının artması ile daha yüksek geçiş sıcaklıkları gözlenir (Whang ve Zhou, 2004).

Kalamitik sıvı kristaller başlıca iki çeşit mesofaz gösterirler, bunlar nematik ve smektik mesofazlardır [5].



Şekil 2.6 Kalamitik sıvı kristal fazlarının gösterimi.

Nematik Faz

Nematik adı, bu tür yapıların polarize bir mikroskop altında gösterdikleri ipliksi görünümünden dolayı, ilk kez Friedel tarafından iplik anlamına gelen Yunanca bir sözcükten türetilmiştir [5,6].

Kalamitik sıvı kristallerin en basit sıvı kristal fazıdır ve bu fazdaki moleküller yalnızca tercihli yönelimsel düzene sahiptir (bkz. Şekil 2.6). Bu fazda pozisyonel düzen yoktur (Gennes vd., 1974). Belirli bir düzenlenme olmuş olsa da sürekli akıcılık ve hareketlilik vardır. En akışkan mesofazdır ve bu özelliği ile isotropik faza en çok benzeyen mesofazdır (Collings ve Hird, 2001).

Smektik Faz

Smektik adı, Yunanca smetos (sabun) kelimesinden türetilmiştir. Smektik fazda da moleküller nematiklerdeki gibi yönelimsel düzen gösterirler. Bu faz düşey tabakalarla ayrılır. Smektikler bu tabakaların içinde yönelimsel düzeni sürdürürken, genellikle konumsal düzende gösterirler.

Smektik mesofaz, nematik mesofazdan daha düzenli bir mesofaz yapısıdır. Düzenin artması smektik durumun nematik'e göre daha fazla katıya benzediği anlamına gelir (Collings ve Hird, 2001), [5, 6].

Smektik fazlar, bileşiği oluşturan moleküllerin, tabaka normaline göre eğimli olup olmamasına göre de sınıflandırılabilirler.

Smektik A mesofazında moleküller smektik düzlem içinde dikey olarak yönelmişlerdir ve tabakaların içinde belirli bir konumsal düzen yoktur (bkz. Şekil 2.6).

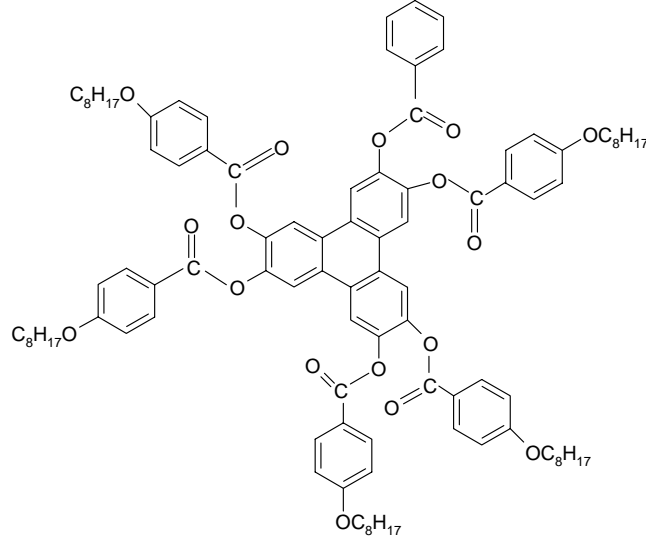
Smektik B fazında moleküller smektik düzlem içinde dikey olarak yönelmişlerdir. Ayrıca moleküller tabakalar içinde hegzagonal ağlar şeklinde yerleşmişlerdir. Hekzagonal düzen edinmelerinden dolayı, smektik A fazından daha düzenlidir.

Smektik C mesofazında ise moleküller smektik A mesofazındaki gibi yerleşmişlerdir fakat moleküller tabakalar arasında eğimli yönlenirler (bkz. Şekil 2.6). Bu faz, smektik A mesofazının eğimli analogudur (Collings ve Hird, 2001), [6, 8].

2.3.2 Diskotik Sıvı Kristal Fazları

Disk şeklindeki moleküllerin istiflenmesi ile oluşan mesofazdır. Diskotik sıvı kristallerde moleküller genellikle sert, düz çekirdek ünitesi ve çekirdeği çevrelemiş esnek yan zincirlerden oluşur (bkz. Şekil 2.7). Diskotik sıvı kristallerde genellikle çekirdek ünitesi aromatikdir.

Molekülün diskotik geometrisini sağlamakta çoğunlukla simetrik çekirdek ve uygun sayıda yan zincir kullanılır. Kalamitik mesogenlerde olduğu gibi, yan zincir ve çekirdeklerdeki farklılaşma molekülün fiziksel özelliklerine büyük ölçüde etki eder. Diskotik moleküller aralarındaki uzunluk, diskin yüksekliği ve genişliği, çapları bakımından büyük farklılıklar gösterebilir. Bu durum diskotik moleküllerde anisotropiye neden olur. Diskotik mesofazların yaygın olarak bilinen iki temel tipi; kolumnar ve nematik fazlardır (Collings ve Hird, 2001), [4, 7].



Şekil 2.7 Diskotik mesomorfizm gösteren bir bileşik.

Kolumnar Faz

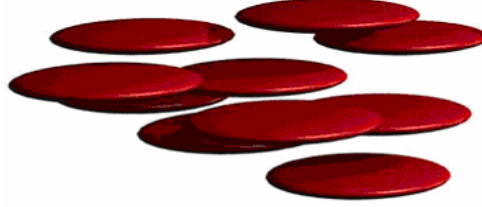
Disk şeklindeki moleküllerin, birbiri üzerine dizilip kolon şeklini aldığı mesofazdır (bkz. Şekil 2.8). Bu kolonların farklı şekilde düzenlenmesi, farklı geometrilerin meydana gelmesine neden olur. Kolumnar mesofaz, düzenlenme yapılarına ve istiflenme biçimlerine göre gruplandırılır. Nematik kolumnar sıvı kristallerde, uzun dizi şeklinde sıralanma yoktur ve diğer kolumnar fazlardan daha az düzenlidirler. Uzun sıra şeklinde dizilmiş diğer kolumnar mesofazlar ise, iki boyutlu kafes yapılarına göre sınıflandırılırlar, bunlar; altıgen, dörtgen, kare ve eğik yapılardır [4, 7].



Şekil 2.8 Kolumnar diskotik faz gösterimi [7].

Nematik Diskotik Faz

Yönelme düzeni bakımından diskotik sıvı kristallerin nematik fazları, kalamitik mesogenlerle benzerlik gösterir. Şekil 2.9'da gösterildiği gibi, moleküller aynı yöne doğru yönelmişlerdir fakat konumsal düzen yoktur. Nematik diskotik faz en az düzenli mesofazdır. Nematik diskotik faza, kolumnar fazdan daha az rastlanır [4, 7, 9].



Şekil 2.9 Nematik diskotik faz gösterimi [9].

2.3.3 Kiral Sıvı Kristal Fazları

Sıvı kristallerde kiralite; geniş, karmaşık ve büyüleyici araştırma alanlarından biridir. Son yıllarda sıvı kristallerin; büyüklük, ağırlık, incelik ve güç tüketimi açısından televizyon ve bilgisayarlarda yer alan bir CRT'den (Catod Ray Tube) daha avantajlı olan sıvı kristal göstergelerde (Liquid Crystal Display, LCD) kullanımının yaygınlaşması, sıvı kristallerde kiraliteyi önemli teknolojik uygulamalardan sorumlu konuma getirmiştir (Aoki vd., 2003).

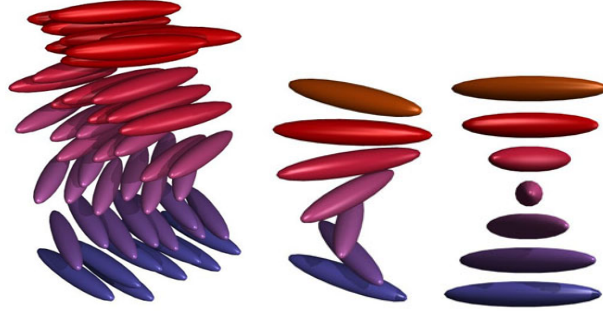
Değişik özellikler elde edebilmek için, klasik moleküler yapılar değiştirilebilir. Örneğin; eğer kiral moleküller kullanılırsa, kiral olmayan fazların yerini kiral fazlar alır. Sıvı kristal dizaynında kiral moleküller kullanılması durumunda; kalamitik sıvı kristallerin nematik (N) ve smektik C (SmC) mesofazlarının yerini sırasıyla, kiral nematik (kolesterik) ve kiral smektik C (SmC*) fazları alır. SmC* fazı ferroelektrik özellikleri nedeniyle teknik uygulamalarda kullanılabilirdiği için büyük bir ilgi uyandırır (Shen, 2000).

Kiral Nematik (Kolesterik) Faz

Bu mesofaza ilk önce kolesterol bileşiklerinde rastlandığı için kolesterik faz olarak da adlandırılır. Kolesterik sıvı kristaller, bir kiral merkez içeren nematik mesogenik moleküllerden oluşur. Nematik faza benzer, fakat kolesterik fazda moleküller küçük açılarla farklı tabakalara yönlenmişlerdir (bkz. Şekil 2.10).

Bu fazı nematik düzenlenmelerin sergilendiği tabakalardan oluşmuş bir yapı olarak hayalinizde canlandırabilirsiniz. Her bir tabaka içindeki moleküller, bir yöne doğru yönlenmişlerdir. Bununla birlikte moleküller, bir tabakadan diğer bir tabakaya sabit bir açı ile

yönlenirler. Bu da makroskopik heliksel yapıyı meydana getirir. Nematiklerdeki sabit yönelim yerine, kolesterik modelde direktör heliksel olarak döner [7, 9].

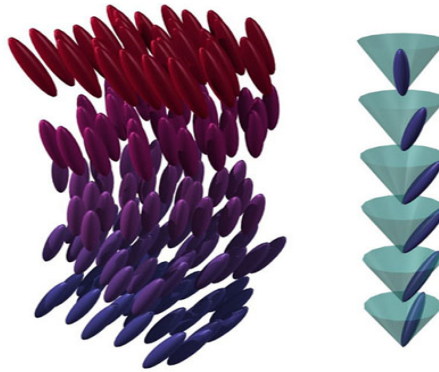


Şekil 2.10 Kiral nematik fazda moleküllerin düzenlenmesi [9].

Kolesterik sıvı kristallerin önemli bir özelliği de belirli bir dalga boyundaki ışığı seçici yansıtma özellikleridir. Bu nedenle renklidirler fakat yansıtma özellikleri bu renk sıcaklığa bağlıdır. Bu maddeler termokromik maddeler olarak bilinirler (termo; sıcaklık, kromik; renk). Kolesterik sıvı kristallerin heliksel yapısı ısı değişikliğine bağlı olarak genişler veya daralır. Bu yüzden yapıdaki tekrar eden uzaklıklar ve seçilmiş dalga boyundaki ışığı yansıtma özellikleri sıcaklığa bağlıdır. Termokromik termometre aygıtları ve sıcaklıkla rengi değişen diğer gereçlerdeki (mürekkep, giysi, boya) kirial nematik maddelerin başarılı ticari kullanımının arkasında, bu temel prensip vardır [9].

Kiral Smektik Faz

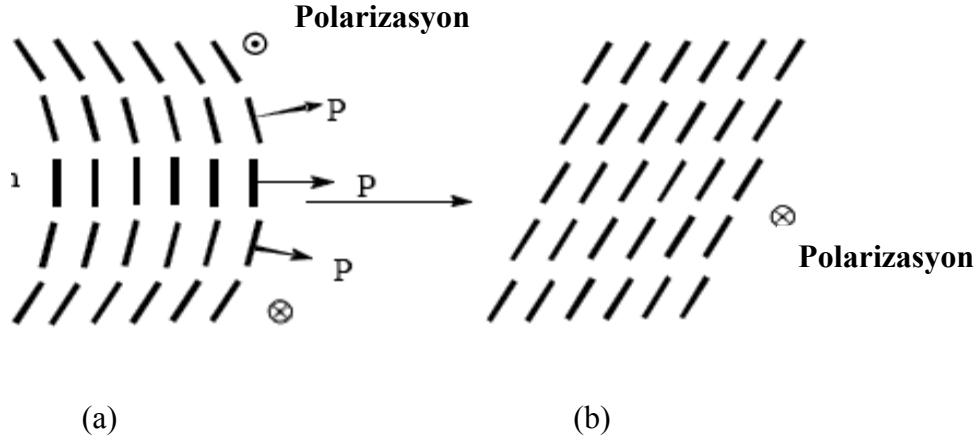
Smektik C fazının, kirial benzeri olan bu faz, yıldız (SmC^*) ile gösterilir. Smektik C fazında direktör smektik tabakalara gelince ufak bir eğim yapar. Bu açı tabakadan tabakaya bir heliks şeklinde döner (bkz. Şekil 2.11). Başka bir deyişle smektik C^* mesofazında direktör tabakalara paralel ya da dikey değildir ve bir tabakadan diğerine doğru döner [7, 9].



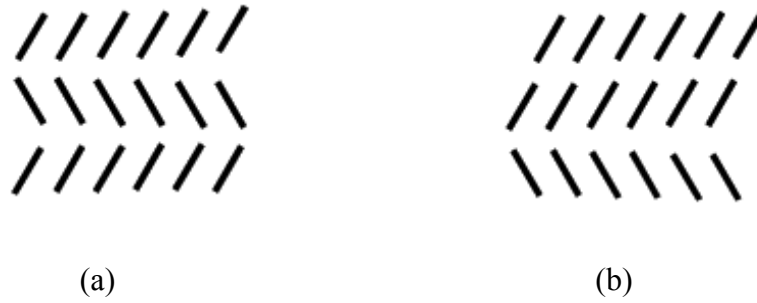
Şekil 2.11 Kiral smektik fazda moleküllerin düzeni [9].

2.4 Sıvı Kristallerde Ferroelektriklik

Bazı kristaller dış elektrik alan olmadan kendiliğinden polarizasyona sahiptirler. Eğer bu kendiliğinden polarizasyonun yönü, dış alan yönünün değişimi ile değişebiliyorsa madde *ferroelektriktir* (bkz Şekil 2.12). Sıvı kristallerde ferroelektriklik ilk kez Meyer tarafından bulunmuştur (Shen, 2000). 1975 yılında Meyer, SmC^* fazında moleküllerin eğimli istiflenmesinin bir sonucu olarak; smektik tabaka düzlemine paralel ve eğim yönüne dikey kendi kendine polarizasyon meydana geldiğini ispat etmiştir (Sadashiva, 1999; Tschierske, 2001 b).



Şekil 2.12 (a) Kiral smektik C fazı (SmC^*); (b) Ferroelektrik faz (Shen, 2000).



Şekil 2.13 (a) Antiferroelektrik faz; (b) Ferrielektrik faz (Shen, 2000).

Daha sonra sıvı kristallerde antiferroelektrik faz ve ferrielektrik faz keşfedilmiştir. Şekil 2.13'de görüldüğü gibi, antiferroelektrik fazda, polarizasyon bir tabakadan diğerine geçerken ortadan kalkarken, ferrielektrik fazda polarizasyon bir sonraki tabakada kısmi olarak dengelenebilir (Shen, 2000).

Endüstriyel uygulamalarından dolayı, sıvı kristallerde ferroelektriklik keşfedildiğinden beri önemli bir araştırma konusu olmuştur. İlk ferroelektrik sıvı kristaller kiral moleküllerde (SmC^*) bulunmuştur. Son yıllarda birçok yeni kiral ferroelektrik sıvı kristal sentezlenmiştir. Tüm bu deneyler dikkate alındığında, sıvı kristal moleküllerin ferroelektrik özellikler göstermesinin temelinde kiralitenin olduğuna inanılmıştır. Fakat bu doğru değildir, çünkü sıvı kristal moleküllerin ferroelektrik özellikler göstermesi kiralitenin değil, polar düzenlenmelerin bir sonucudur (Shen, 2000).

3. "BENT-CORE" BİLEŞİKLER

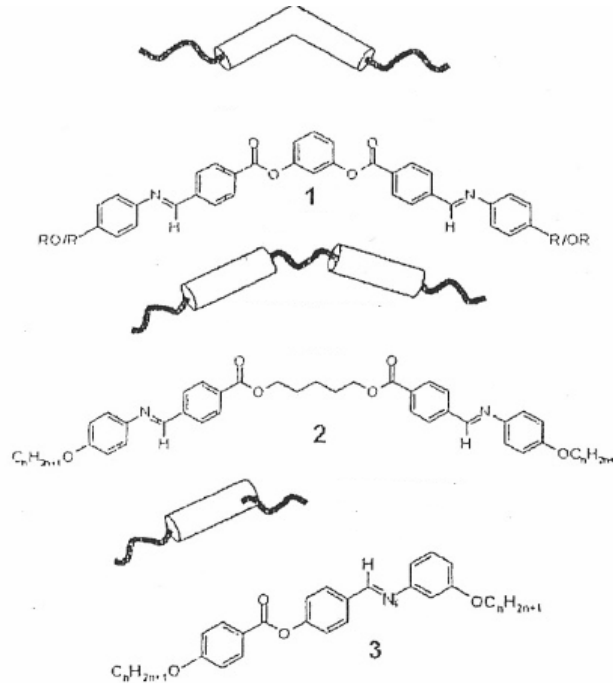
3.1 Genel Bilgi

Mesomorfik özellikleri ilk kez 1996 yılında Niori tarafından açıklanan "bent-core" bileşikler, kalamitik bileşiklerden farklı olarak, düz yapı yerine bükülmüş yapıda sert çekirdek içermektedirler. Bükülmüş yapılarından dolayı, bu bileşikler "muz şekilli sıvı kristaller" olarak adlandırılmışlardır. Muz şekilli bileşikler, kiral molekül kısmına sahip olmamalarına rağmen, polar düzenlenmeler sonucu mesofazlarında kiral yapı gösterirler.

Makroskopik polar düzenlenmenin ve kiralitenin bu yeni yolu büyük bir ilgi yaratmış ve bu alandaki sıvı kristal çalışmalarını hızlandırmıştır.

Bu tür bileşiklerin oluşumunda üç temel yapı vardır:

- 1) Molekülü oluşturan bükülmüş yapıda sert aromatik çekirdeğin kullanılması (Bileşik 1) (bkz. Şekil 3.1).
- 2) Mesogenik dimerler (aynı iki molekülün birleşmesi) ile tek sayılı siklik olmayan esnek birimlerin birleşmesi (Bileşik 2) (bkz. Şekil 3.1).
- 3) Bir aromatik çekirdeğin meta pozisyonundan bağlı alkil zincirinin kullanılması (Bileşik 3) (bkz. Şekil 3.1) (Reddy ve Tschierske, 2006).

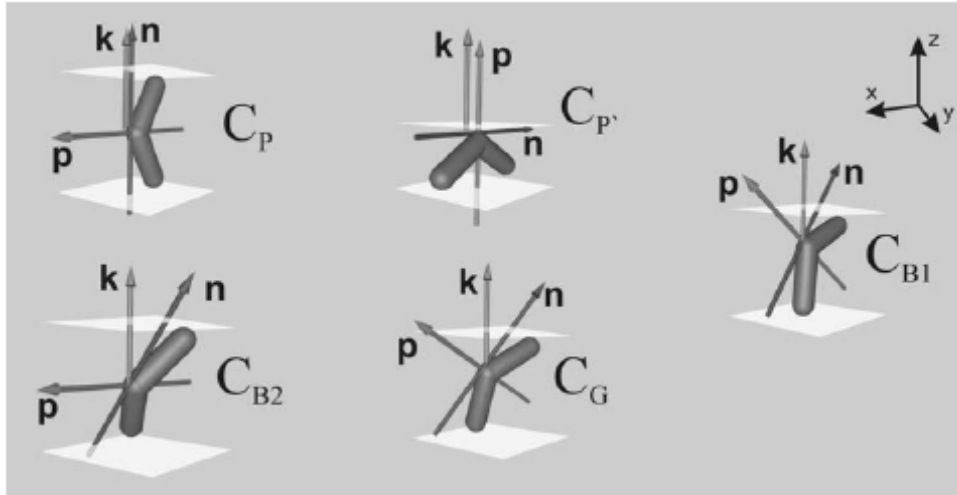


Şekil 3.1 "Bent-core" bileşiklerin molekül yapılarının gösterilmesi (Reddy ve Tschierske, 2006).

3.2 "Bent-core" Bileşiklerde Kiralite

“Akiral bir mesogen nasıl kiral bir faz oluşturabilir?” sorusu muz şekilli sıvı kristaller için çözümlenmesi gereken önemli bir sorun olmuştur. Fazların yapısının tamamen açıklanması biraz zaman almış ve ancak polar muz şekilli moleküllerden, nasıl kiral bir koordinat sistemi tanımlanabildiği anlaşılmıştır [9].

"Bent-core" moleküllerin yönelimi iki direktör ile tanımlanır; biri molekülün uzun eksenini boyunca tanımlanan “**n**” direktörü ve diğeri molekülün başlangıç yönündeki “**p**” direktörüdür. Moleküler paketlenmenin engellenmiş olması nedeniyle, bent-core moleküller düzlemlere ayrılma eğilimindedirler. Tabaka normalini “**k**”, **n** ve **p** vektörlerinden bağımsız olarak tanımlanır ve bu üç vektörün farklı simetrisi sonucu Şekil 3.2’de gösterildiği gibi, çok çeşitli mesofaz yapıları oluşur (Eremin, 2003).

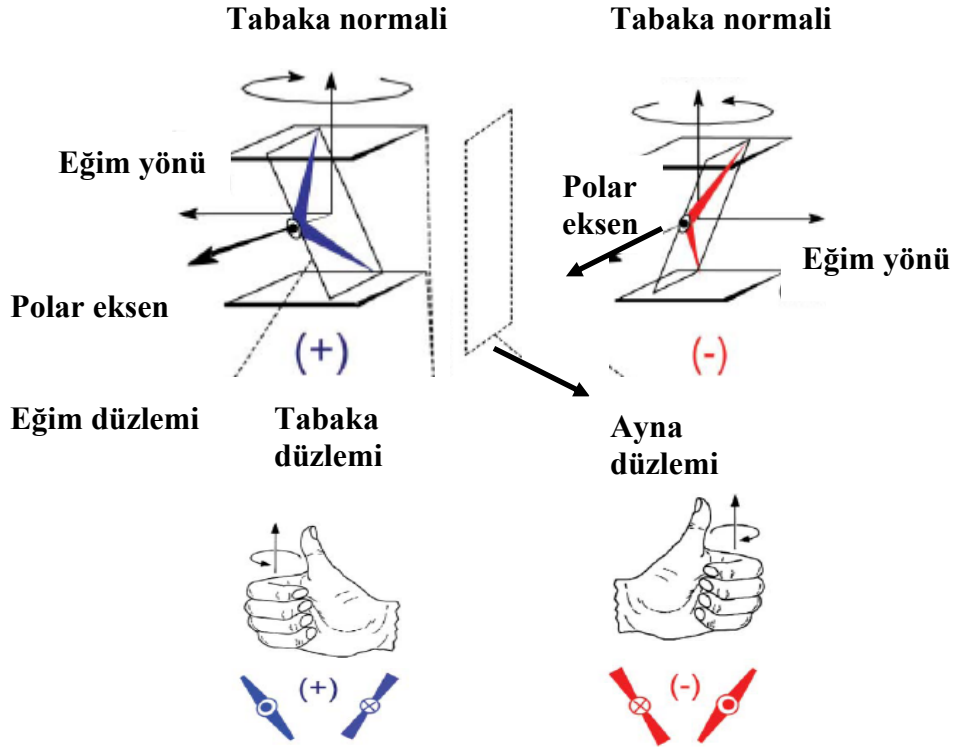


Şekil 3.2 Moleküllerin smektik tabakalarda olası düzenlenmeleri (Eremin, 2003).

Akiral bükülmüş şekildeki moleküllerin mesofazlarında göze çarpan bir özellik, akiral simetriyi kendiliğinden kırmalarıdır. Bu polar yapılar arasında C_{B2} ve C_G ile gösterilen iki faz kiraldir. C_{B2} fazı, bazı yazarlar tarafından B2 fazı olarak adlandırılırken bazı yayınlarda da SmCP olarak gösterilmiştir. B2 mesofazında moleküller akiraldir ve mesofaz yapısı sonucu kiralite ortaya çıkar. Yapı üç vektör ile tanımlanmıştır; **p**, **n** ve **k**. Bu vektörler eş düzlemlidir.

“ $[n \times k] \cdot p = q \neq 0$ ”, ifadesinin geçerli olduğu sürece mesofaz kiral yapı göstermektedir. $q = 0$ olduğunda mesofaz akiral, $q > 0$ ya da $q < 0$ olduğunda ise mesofaz kiraldir ve sağ el ya da sol el koordinat sistemleri tanımlanır (Eremin, 2003).

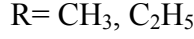
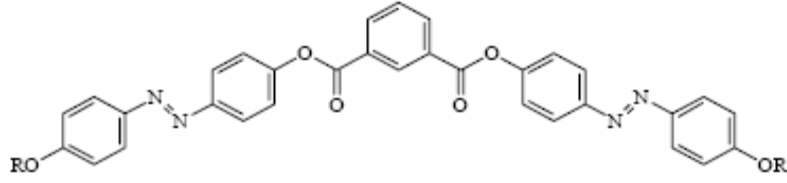
Bükülmüş şeklinden dolayı, her bir molekül moleküler düzlem içinde ve molekülün uzun eksenine dik bir dipol momente sahiptir. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi; tabaka normal, eğim yönü ve polar eksen sağ el koordinat sistemi (mavi ile gösterilen) ve bu vektörün ayna görüntüsü sol el sistemi (kırmızı ile gösterilen) tanımlar. Polarizasyon yönünün ya da eğim yönünün değişmesi kiraliteyi değiştirir (Reddy ve Tschierske, 2006).



Şekil 3.3 "Bent-core" moleküllerde moleküler kiralitenin gösterilmesi (Reddy ve Tschierske, 2006).

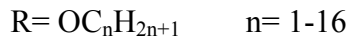
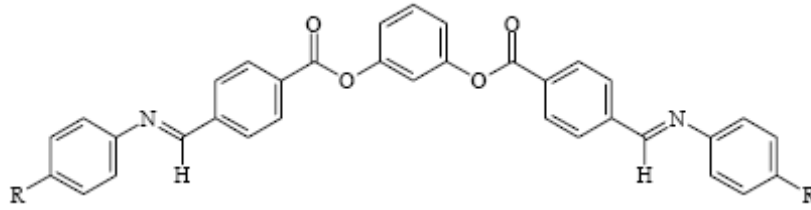
3.3 Tarihçesi ve Gelişimi

"Bent-core" moleküller hakkındaki ilk araştırmalar, 1925 yılında Schröter ve Vorländer tarafından yapılmıştır. Molekül yapısı Şekil 3.4'de gösterilen, *İzofitalik asidin* beş halkalı biesterlerinin 250 °C'nin üzerinde mesofazlara sahip olduğu yayınlanmış, fakat mesofazların tipleri tanımlanamamıştır. Bu örnek, mesogenik birimin merkezinde, doğrusal olmayan bir birim olması durumunda da mesogenitenin ortaya çıkabileceği konusundaki Vorländer'in hipotezini doğrulamıştır (Shen, 2000).



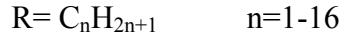
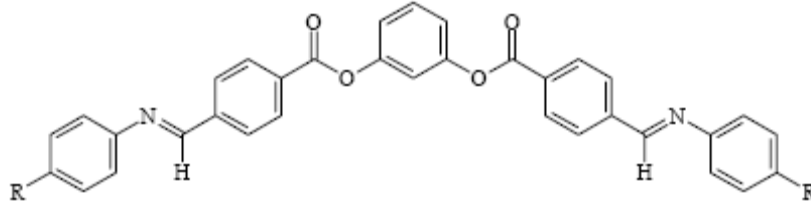
Şekil 3.4 Bis-[4-(4-alkoksifenilazo)fenil]izofitalat bileşiği (Schröter, 1925).

1994 yılında Matsunaga ve arkadaşları tarafından başka bir homolog seri "bent-core" molekülleri yayınlanmıştır. Bu çalışmada, molekül yapısı Şekil 3.5'de gösterilen, 1,3-fenilenbis[4-(4-alkoksifenil-iminometil)benzoat] ve homologları sentezlenmiş, bu bileşiklerin mesomorfik özellikleri incelenmiştir. Alkil grubu olarak metoksiden hekzadesiloksiye kadar bütün homologlar, termodinamik olarak kararlı smektik fazları ve "fan-shaped" tekstürü göstermektedirler. Butoksi ve oktiloksi homologlarında smektik A fazına ek olarak, daha düzenli mesofazlar ortaya çıkmıştır. Yüksek sıcaklıktaki bu fazları, smektik C fazı (SmC) olarak tanımlamıştır (Shen, 2000).



Şekil 3.5 1,3-Fenilenbis{4-[4-alkoksifeniliminometil]benzoat} bileşiği (Matsunaga vd., 1994).

"Bent-core" moleküllere ilgi, 1996 yılında Niori'nin muz şeklindeki moleküllerin mesofazlarının ferroelektrik özellikler gösterdiğini ortaya çıkarması ile artmıştır. 1,3-fenilenbis[4-(4-alkilfeniliminometil)benzoat] ve homologları yayınlanmış ve ferroelektrik özellikleri incelenmiştir. İki farklı smektik faz saptanmış, fakat sadece yüksek sıcaklıktaki smektik fazın ferroelektrik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir (Shen, 2000).



Şekil 3.6 1,3-Fenilenbis{4-[4-alkilfeniliminometil]benzoat} bileşiği
(Matsunaga vd., 1994).

Şekil 3.6'daki ve benzeri yapıdaki moleküller üzerindeki detaylı araştırmalar, bu moleküllerin oldukça karmaşık mesomorfik ve elektrooptik özellikler sergilediğini göstermiştir. Bükülmüş moleküllerdeki faz yapıları, kalamitik moleküllerdeki smektik fazlar kadar basit değildir. Bu nedenle, muz şekilli sıvı kristaller için yeni mesofazlar tanımlanmıştır (Shen, 2000).

3.4 "Bent-core" Bileşiklerin Özel Sıvı Kristal Fazları

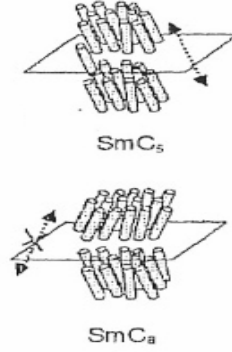
Polar smektik faz oluşturduklarının ve polarizasyonlarının elektrik alanda değişebildiğinin açıklanmasından sonra, "bent-core" mesogenlerin sentezi ve fiziksel karakterizasyonları için yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu moleküller, B fazları olarak adlandırılan bir dizi farklı mesofazlar ile tanımlanırlar (Fodor-Csorba vd., 2002).

B1'den B7'ye kadar 7 mesofaz tanımlanmıştır. B fazları arasında, elektro optiksel değişimler smektik B2, B5 ve B7 fazlarında gözlenmiştir (Fodor-Csorba vd., 2004). Bükülmüş yapıdaki bu bileşikler molekül şekilleri nedeniyle, smektik tabakalar içinde polar bir düzenlenme yaratabilirler. Molekülün uzun eksenlerinin eğimi ile beraber simetrisinin kırılması kiral ayrımlara götürür. Bundan dolayı, B2, B5 ve B7 fazları molekülleri kiral olmamasına rağmen ferroelektrik-antiferroelektrik davranışlar sergilerler (Dehne vd., 2001).

B1 fazı çiçeğe benzer mozaik tekstüre sahiptir. B2 fazı ile kıyaslandığında, daha yüksek viskoziteye sahiptir. X-ray incelemeleri, bu fazın kolumnar faz benzeri iki boyutlu yapıda olduğunu göstermiştir (Shen, 2000).

B2 fazı spesifik olmayan tekstüre sahiptir. Viskozitesi kalamitik SmA ya da SmC fazlarıyla karşılaştırılabilir (Shen, 2000). En yoğun çalışılan faz olan B2 fazı, eğilmiş antiferroelektrik polar smektik (SmCP_A) faz, "synclinc" (SmC_sP_A) ve "anticlinc" (SmC_aP_A) fazları ile tanımlanmıştır (Fodor-Csorba, vd., 2004). Şekil 3.7'de görüldüğü gibi, ya eğim yönü aynıdır

("synclinic", s alt simgesi ile gösterilir) ya da eğim yönü farklıdır ("anticlinic", a alt simgesi ile gösterilir) (Reddy ve Tschierske, 2006).



Şekil 3.7 “Synclinic” ve “anticlinic” yapıların gösterilmesi (Reddy ve Tschierske, 2006).

B3 fazı kristal fazıdır düşük sıcaklıkta B2 fazının altında bulunmuştur (Shen, 2000).

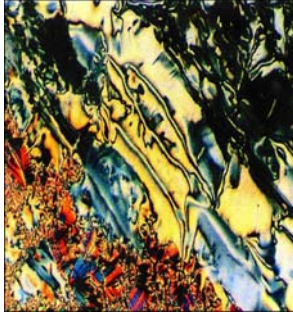
B4 fazı bu kristal faz yoğun, şiddetli mavi renktedir. Farklı bir derecedeki etki alanı ve optiksel aktivitelerdeki farklı bir belirti bu fazın karakteristik özellikleridir (Shen, 2000).

B7 fazı güzel ve sıra dışı olduğu için tek ve ilginçtir ve bazılarının iki eğim yönü olduğu düşünülür (Fodor-Csorba vd., 2004).

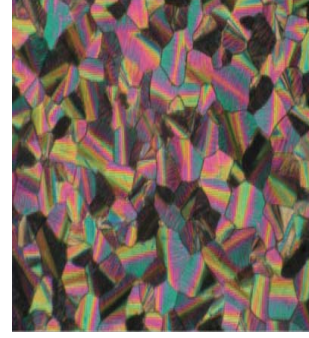
B fazlarının yapısının ve karakteristik özelliklerinin özetlendiği bir tablo Çizelge 3.1’de verilmiştir. Şekil 3.8’de de B fazlarına ait çeşitli tekstürler gösterilmiştir.

B_n	Diğer Semboller	Faz Tipi	Karakteristik özellikler	Elektrik Alanda Davranışı
B1	CoI _r	Kolumnar mesofaz, farklı faz yapıları mümkündür.	X-ray: 2 boyutlu örgü, mozaik tekstürü (spherulitic tekstür).	Değişim yok.
B2	SmCP _A C _{B2}	Eğilmiş smektik faz, tek moleküllü tabaka yapısı, polar düzenlenmeler.	X-ray: Tabaka yansımaları, $L < d > L/2$, geniş açılı saçılma, Schlieren tekstürü, spesifik olmayan kırık yelpaze tekstürü.	AF
	SmCP _A / SmCP _F	Eğilmiş smektik faz, tek moleküllü tabaka yapısı, polar düzenlenmeler.	X-ray: Tabaka yansımaları, $L < d > L/2$, geniş açılı saçılma, koyu tekstürler, bazen mavilik görülebilir, genellikle yüksek viskozite.	AF FE
	SmAP _A C _{PA}	Dik smektik faz, tek moleküllü tabaka yapısı, polar düzenlenmeler, polar eksen tabaka düzlemine paralel.	X-ray: Tabaka yansımaları, $L < d > L/2$, geniş açılı saçılma, Schlieren tekstürü, yelpaze tekstürü.	AF
B3		Kristal katmanlı mesofaz, eğilmiş.	X-ray: Tabaka yansımaları, geniş açılı bölgede yansımalar.	Değişim yok.
B4	SmBlue ^a	Yumuşak kristaller, eğimli değil.	X-ray: Tabaka yansımaları, geniş açılı bölgede yansımalar fakat B3 ile kıyaslandığında daha az yansıma yapar, mavi renk.	Değişim yok.
B5		Eğilmiş smektik faz, tek moleküllü tabaka yapısı, polar düzenlenmeler, tabakalar arasında 2 boyutlu örgü yapısı.	X-ray: Tabaka yansımaları, $L < d > L/2$, geniş açılı bölgede 3 maksimum, Schlieren tekstürü, spesifik olmayan kırık yelpaze tekstürü.	AF FE
B6	Sm _{int} Sm _c	Smektik mesofaz.	X-ray: Tabaka yansımaları, $d < L/2$, geniş açılı bölgede saçılma, Schlieren tekstürü ve yelpaze tekstürü.	Değişim yok.
B7		Modüle edilmiş tabaka yapısı.	X-ray: Karmaşık kırınım, geniş açılı saçılma, tipik tekstürler.	Değişim yok FE (AF)

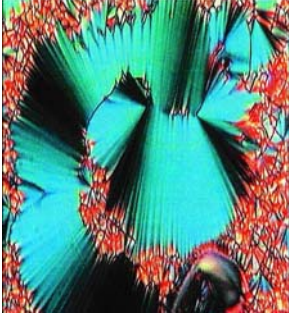
Çizelge 3.1 B fazlarının yapısı ve karakteristik özellikleri (Tschierske ve Dantlgraber, 2003).



B2 fazı için,
Schlieren tekstürü
(Dehne vd., 2001).

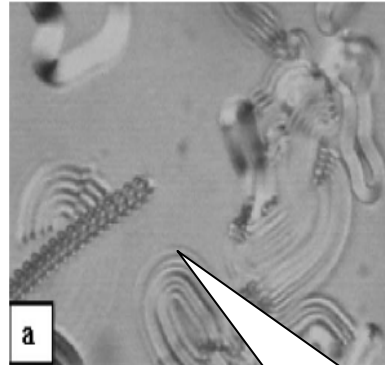


B1 fazı için, yelpaze
(fan-shaped) tekstürü
(Achten vd., 2005).



B2 fazı için, yelpaze
(fan-shaped) tekstürü
(Dehne vd., 2001).

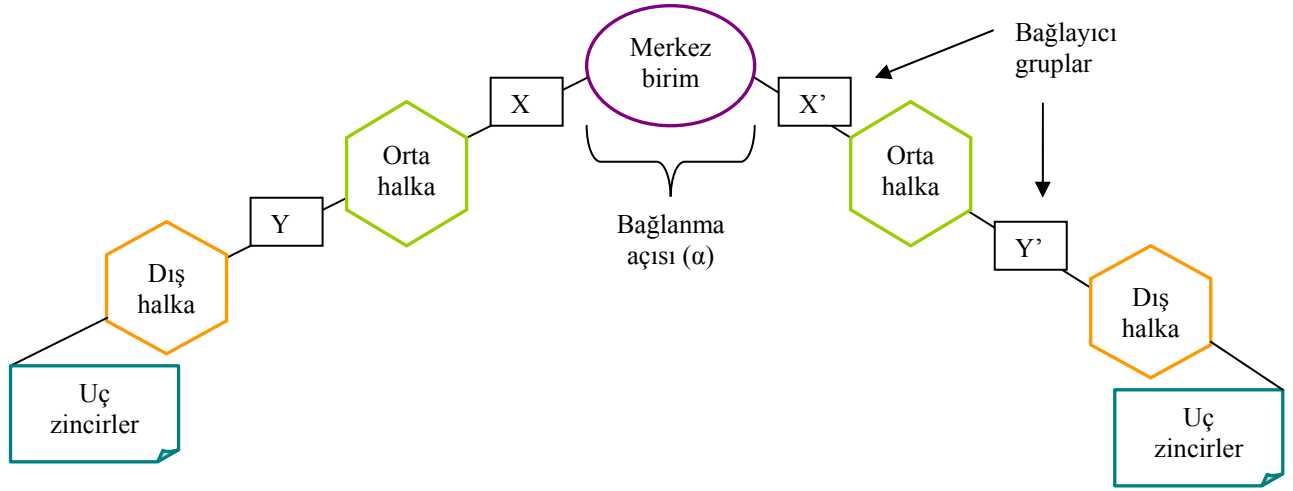
B6 fazı için, yelpaze
(fan-shaped) tekstürü
(Weissflog vd.,2004).



B7 fazı için, tekstür
(Fodor-Csorba vd., 2004).

Şekil 3.8 B fazları için örnek tekstürler.

3.5 "Bent-core" Mesogenlerin Yapısı



Şekil 3.9 "Bent-core" bileşiklerin genel gösterimi.

Muz şekilli mesogenler, sert bir çekirdeğe iki mesogenik grubun doğrusal olmayan şekilde bağlanması ile oluşur (bkz. Şekil 3.9). Mesogenik gruplar çoğunlukla, aralarında çeşitli bağlantı grupları (Y, Y') bulunan ve aromatik halkaların birinde para pozisyonunda uç zincirler içeren iki aromatik halkadan meydana gelen kalamitik moleküllerden oluşur. Bu kalamitikler, 6 üyeli aromatik halkaya bağlanırlar ise kalamitik kanatlar arasındaki bağlanma açısı 120° olur. Mesogenler benzen halkasının 1 ve 3 pozisyonuna bağlanırlar ise doğrusal olmayan şekil, meta substitue benzen halkası ile sağlanmış olur (Nádasi, 2004).

"Bent-core" bileşiklerin mesofazlarında polaritenin ve kiralitenin oluşumu, moleküler yapıya ve moleküller arası etkileşimlere bağlıdır (Reddy ve Tschierske, 2006).

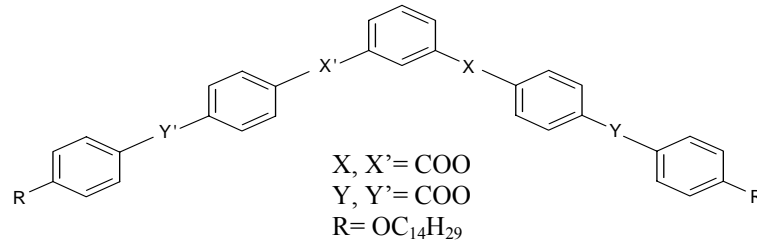
Katı birimlerin uzunluğu (halkaların sayısı) ve merkez birime bağlanma açısı, polar düzenlenen mesofazların oluşumu için çok önemlidir. Muz şekilli mesogenlerin tipik özelliklerini oluşturan bağlanma açısı, molekülün kimyasal yapısına bağlı olarak, 105° ve 140° arasında değişebilir. Bağlanma açıları bu limitlerin dışında olan moleküller çoğunlukla polar olmayan mesofazlar gösterirler. Bağlanma açısının değiştirilmesi 6 üyeli yerine 5 üyeli heterosiklikler kullanılarak ya da merkez sert çekirdek birimine substituentler eklenerek başarılır (Reddy ve Tschierske, 2006).

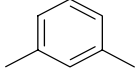
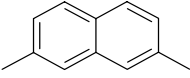
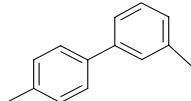
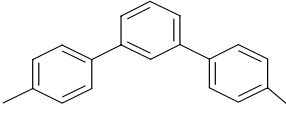
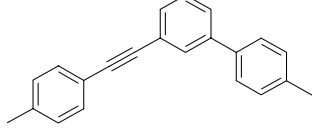
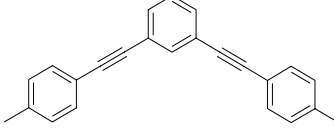
Polar düzenlenmeleri elde etmek için gerekli olan minimum halka sayısı 4 (iki kalamitik mesogenin sert çekirdek etrafında dimerleşmesi) ya da 5 (sert çekirdekli mesogen)'dir (Reddy ve Tschierske, 2006). Artan halka sayısı ile geçiş sıcaklıklarının da arttığı görülmüştür (Weissflog vd., 2001).

3.5.1 Merkezi Birimler

1,3-disubstitue benzen halkası, 2,6-disubstitue piridin halkası, 2,7-disubstitue naftalen birimi ya da 1,3'-disubstitue bifenil birimi merkez sert çekirdek olarak en çok kullanılan yapılardır. 6 üyeli aromatik (benzen) ya da heteroaromatik (piridin) halkalar birçok durumda merkezi sert çekirdek birimi olarak kullanılmıştır (Reddy ve Tschierske, 2006).

Çizelge 3.2 Merkezi birimin sıvı kristal özelliklere etkileri.



Merkez Birim	Faz Geçişleri Sıcaklıkları (°C)
 Fenil	K 105 SmCP _A 119 Iso
 Naftalen	K 122 SmCP _A ^(*) 173 Iso
 Bifenil	K 85 SmCP _A 162 Iso
 Terfenil	K 158 SmCP _A 202 Iso
 Tol ₁	K 137 Col 208 Iso
 Tol ₂	K 136 Col 204 Iso

K: kristal, Sm: smektik, Col: kolumnar, Iso: isotropik sıvı.

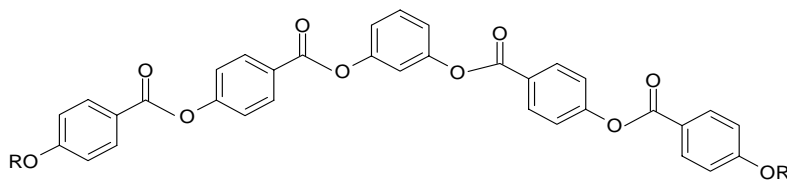
Çizelge 3.2’de gösterildiği gibi, yüksek termal kararlılığa sahip mesofazlar, 3’lü aromatik halkalar ve 2,7-disubstitue naftalen türevleri ve daha az simetrik olan bifenil türevlerinin merkez sert çekirdek birimi olarak kullanıldığı yapılar ile gerçekleştirilebilir.

Genellikle, sert çekirdek biriminin büyüklüğünün artması (fenil < bifenil < naftalen < m-terfenil < Tol₁ < Tol₂) kararlı kolumnar fazları oluşturur (Reddy ve Tschierske, 2006).

3.5.2 Uç Zincirler

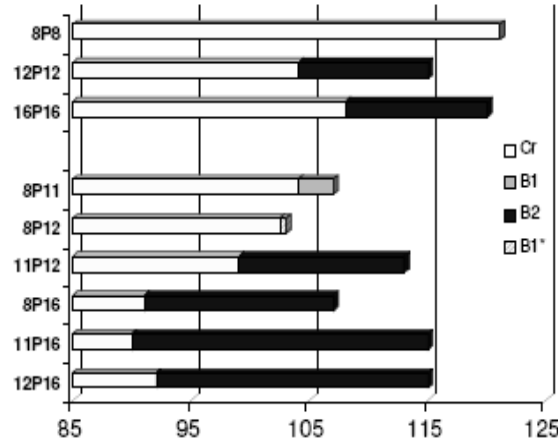
Genellikle muz şekilli sıvı kristallerde uç zincir olarak, alkil ve alkoksi zincirleri kullanılmıştır. Sentezlenen homolog serilerde, berraklaşma noktalarının çok farklılık gösterdiği gözlenmiştir. Sistemik incelemeler sonucunda genellikle, kısa zincir homologların nematik, smektik ya da B6 fazı sergilediği, orta uzunluktaki uç zincirlerin türevlerinin B1 ya da B2 fazlarını gösterdiği ve uç grubun uzunluğunun artması ile B2 fazının oluşmasının daha kolay mümkün olduğu saptanmıştır (Weissflog vd., 2001).

Achten ve arkadaşları tarafından, Şekil 3.10’de gösterilen, merkezinde 1,3-fenilen grubu içeren (m-P-n) bir seri bileşik hazırlanmış ve incelenmiştir. Bazıları monotropik faz gösteren m-P-n serisinin bütün bileşikleri sıvı kristal özelliğe sahiptir ve kısa zincirli olanlar B1 fazı sergilerken, beklenildiği gibi, uzun zincirli olanlar B2 fazı göstermektedirler (bkz. Şekil 3.11). Bu bileşiklerde gözlenen B2 fazı antiferroelektrik davranış sergilemektedir (Achten vd., 2005).



$$\begin{aligned} R &= C_m H_{2m+1} & m &= 8, 11, 12, 16 \\ R' &= C_n H_{2n+1} & n &= 8, 11, 12, 16 \end{aligned}$$

Şekil 3.10 m-P-n serisi bileşiklerinin yapısı.



Şekil 3.11 m-P-n serisi bileşiklerinin faz geçiş sıcaklıkları (Achten vd., 2005).

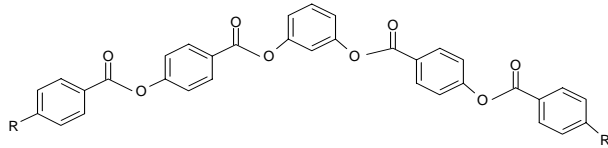
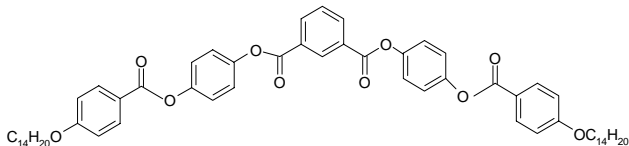
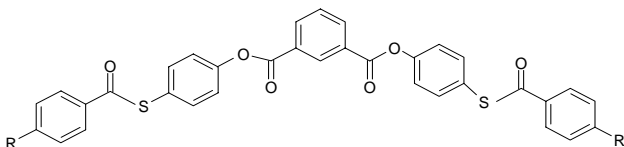
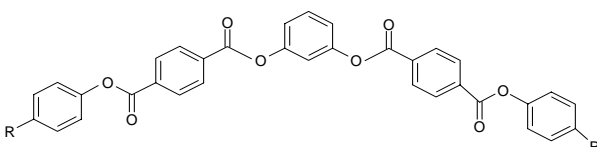
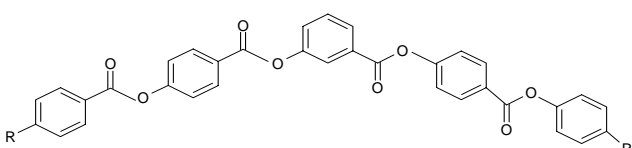
3.5.3 Bağlayıcı gruplar

Bağlayıcı gruplar genellikle ester gruplarıdır, fakat Schiff bazı grupları, ikili bağlar, üçlü bağlar ve eterik bağlayıcılar da kullanılabilir (Reddy ve Tschierske, 2006).

Muz şekilli bileşiklerde, bağlayıcı grupların (X,Y) sıvı kristal davranışlara etkileri, kalamitik mesogenlerle kıyaslandığında oldukça güçlüdür. X ya da Y'nin çevrilmesi izomerik bileşiklerin oluşması ile sonuçlanır. Bu durum çok farklı bir mesofaz kararlılığına ve hatta sıvı kristal özellikleri kaybetmeye yol açabilir (Weissflog vd., 2001).

Bağlanma birimlerinin yönlerinin sıvı kristal özelliklere çarpıcı etkileri ester tipi bileşiklerin izomerik serilerinde gösterilmiştir (bkz. Çizelge 3.3). Bileşik I'in benzer serileri iki farklı tipte smektik faz ve bir kolumnar faz sergiler. Artan zincir sayısına göre sırasıyla Sm_C , CoI_r , $SmCP_A$ fazları görülür. Benzer tiyoesterler ($Y = COS$, $Y' = SCO$) aynı faz sırasını gösterirler. Merkez ve orta fenil halkalarındaki (X, X') ester bağlanma gruplarının yönlerinin ters dönmesi sonucu sıvı kristal özelliklerin tamamen kaybolduğu görülmüştür (Bileşik II). Benzer yapıdaki tiyoesterler ise (Bileşik III) polar olmayan SmC fazı ve nematik faz sergilerler. Fakat orta ve dış fenil halkaları arasındaki ester bağlanma gruplarının (Y, Y') yönlerinin ters dönmesi sonucu ferroelektrik ($USmCP_{FE}$) ve antiferroelektrik ($USmCP_A$) polar smektik fazlar oluşur. Eğer bütün COO grupları aynı yönde ise (Bileşik V) farklı kolumnar fazlar ve ferroelektrik polar smektik fazlar bulunur (Reddy ve Tschierske, 2006).

Çizelge 3.3 Bağlayıcı grupların sıvı kristal özelliklere etkileri.

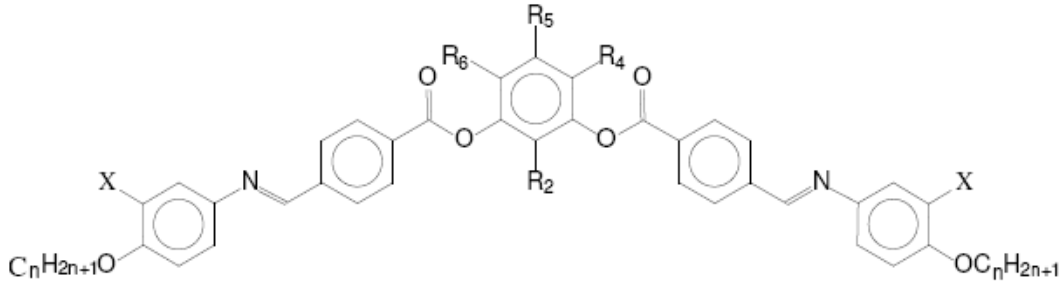
Bileşik	Molekül Formülü	Mesofaz
I		Sm _c , CoI _r , SmCP _A
II		Mesofaz görülüyor
III		SmC, N
IV		USmCP _A , USmCP _{FE}
V		Col _r , CoI _{ob} , SmCP _{FE}

(R= OC_nH_{2n+1})

3.5.4 Yan Substituentler

"Bent-core" mesogenlerdeki yan substituentlerin mesofaz davranışlarına etkileri, kalamitik mesogenlerdeki gibidir. Merkez çekirdekdeki substituentlerin tanımlanması, molekülün smektik fazda ya da "banana" fazında olduğuna karar vermemizi sağlayan konformasyonda değişikliğe neden olabilir. Diğer yandan merkez çekirdekdeki ya da uç halkalardaki yan substituentler moleküldeki paketlenmeyi değiştirebilir ya da molekülün polar özelliklerini etkileyebilir. Yan substituentlerin tanımlanması yeni veya bilinen "banana" fazlarına götürebilir (Dunemann vd., 2005).

Uç substituentlerin, mesofaz davranışları ve elektronik özelliklere etkileri detaylı olarak incelenememiştir ve aromatik halkalar arasındaki bağlanma gruplarının tipi ve yönü ile ilgili olduğu düşünülmüştür (Weissflog vd., 2001).



Şekil 3.12 Bileşik VI (Dunemann vd., 2005).

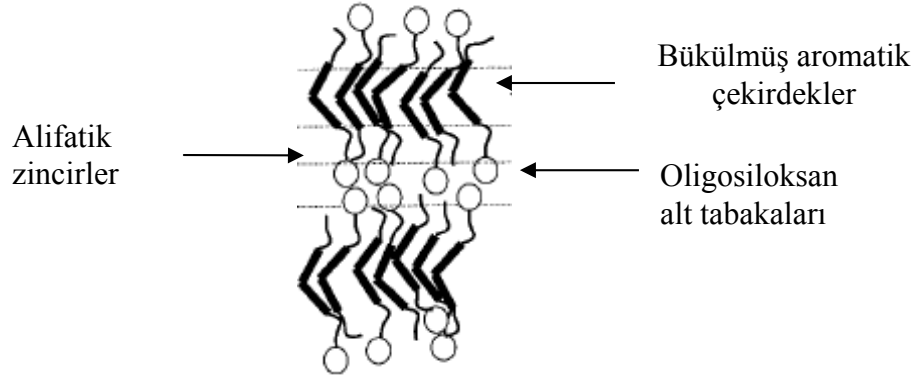
Şekil 3.12'de gösterilen, bileşik VI'nın merkez biriminde bulunan resorsinole (Cl, CN, NO₂, CH₃) ve uç halkanın X pozisyonuna (Cl, Br, CH₃) farklı substituentler eklenerek meydana gelen mesofaz yapıları incelenmiştir. Birçok bileşikte tipik "banana" fazları bulunmasına (SmCP, SmAP, B7) karşın, aynı bileşikte "banana" fazlarının yanında kalamitik smektik (SmA, SmC) ya da nematik fazların da ortaya çıktığı görülmüştür. Birçok durumda yan substituentlerin, merkezi birimin özellikle R₄ ve/veya R₆ pozisyonuna bağlanması ile sıra dışı polimorfizm meydana gelmiştir (Dunemann vd., 2005).

4,6-diklororesorsinol türevleri, örneğin (X=H), sadece nematik ya da smektik fazlar gösterirken, X pozisyonuna halojen atomları eklenmesi ile polar SmCP fazı, polar olmayan smektik fazlarla birlikte ortaya çıkmıştır (Dunemann vd., 2005).

5-Floro-resorsinol türevlerinin X pozisyonunda farklı substituentler varlığında gösterdikleri mesofazlar incelenmiştir. X pozisyonunda F substitue oktiloksi homologları SmCP fazı ve B5 fazı gösterirler. Klor substitue homologlarda faz sırası isotropik- SmCP- B7 olur. Oysa benzer brom substitue bileşikler sadece SmCP fazı sergiler. Buradan, halojen substituentlerinin dış halkaya bağlanması ile tamamen farklı faz sıralarının ortaya çıkabileceği sonucuna varılabilir (Dunemann vd., 2005).

3.6 Siloksan Türevleri

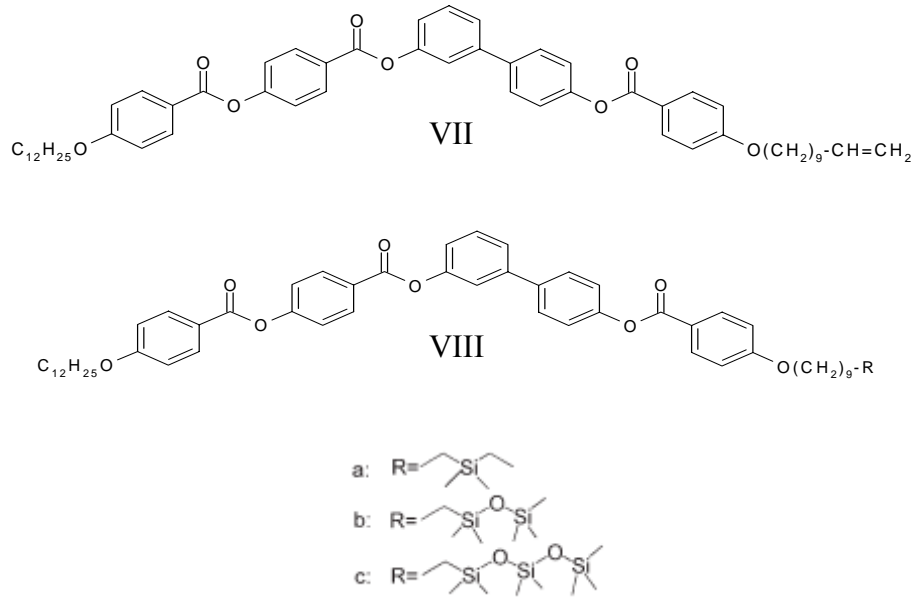
Birbirine zıt birimler eklenerek "bent-core" moleküllerdeki karmaşıklık arttırılmıştır. Bükülmüş sert bir aromatik çekirdek, iki esnek alkil zinciri ve bitiş noktalarından birine yüksek esnekliğe ve hacime sahip olan oligosiloksan uç grubu eklenerek üç farklı birimden oluşan yeni bir sıvı kristal sistemi tanımlanmıştır (bkz. Şekil 3.13). Bu polifilik "bent-core" moleküller, sıvı kristal dizaynında polifilik kavramı ve "bent-core" kavramı gibi iki temel kavramı birleştirir (Keith vd., 2006).



Şekil 3.13 Moleküllerin üçlü tabaka düzenlenmesinin gösterilmesi (Dantlgraber, 2002).

Dantlgraber ve arkadaşları, oligosiloksan kısımlarının "bent-core" molekülün alkil zincirlerinin birinin sonuna eklenmesi ile özelliklerinin değişeceğini yayınlamıştır. Çizelge 3.4'de görüldüğü gibi, siloksan birimlerinin sayısının artması ile antiferroelektrik fazdan (Bileşik VII, VIIa, VIIb) ferroelektrik faza (Bileşik VIIc) geçiş sağlanmıştır (Reddy ve Tschierske, 2006).

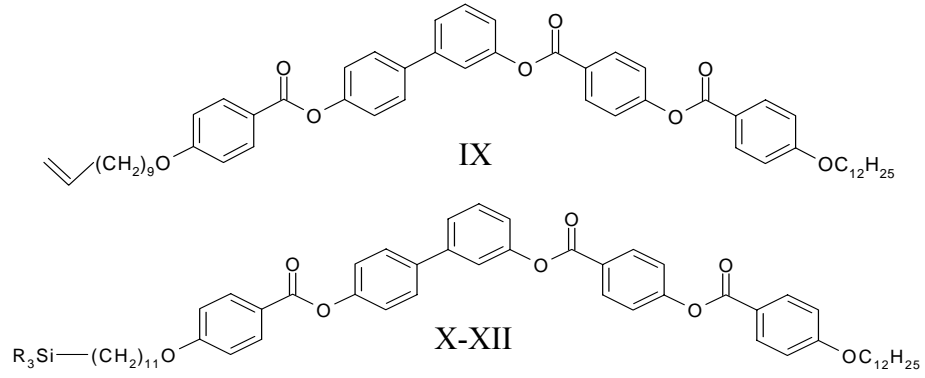
Çizelge 3.4 Siloksan birimlerinin sıvı kristal özelliklere etkileri.



Bileşik	Elektriksel Değişim	Geçiş Sıcaklıkları (°C)
VII	AF	Cr 108 SmCP _A 98 I
VIIIa	AF	Cr 100 SmCP _A * 144 I
VIIIb	AF	Cr 77 SmCP _A * 118 I
VIIIc	FE	Cr 63 SmCP _{FE} * 110 I

Çizelge 3.5’de gösterilen, bileşik IX antiferroelektrik davranış gösteren monotropik SmCP_A fazı sergilerken, hidrosilasyon reaksiyonu ile oluşan bileşikler (X-XII) bilinen sıvı kristal mesofazlarından çok farklı fazlar göstermişlerdir. Bu bileşiklerin mesofazlarında B4 fazına özgü olan mavi renk görülmüştür ve bu mesofazlar, kalamitik SmA ve SmC mesofazlarında olduğu gibi yüksek akışkanlığa sahiptirler. Oligosiloksan birimleri eklendiğinde büyük hacimlerinden dolayı mesofaz kararlılığını azaltmalarının beklenmesine rağmen, mesofazların kararlılığını arttırdıkları gözlemlenmiştir. Mesofaz kararlılığının, neredeyse siloksan birimlerinin büyüklüğünden bağımsız olduğu, örneğin dallanmış trisiloksan birimine sahip bileşik XII için yaklaşık aynı geçiş sıcaklığı bulunduğu gösterilmiştir (Dantlgraber, 2002).

Çizelge 3.5 Siloksan birimlerinin faz geçiş sıcaklıklarına etkileri.



Bileşik	R ₃ Si-	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
X	Me ₃ SiOSiMe ₂ -	Cr 77 SmCP _A 118 Iso
XI	Me ₃ Si(OSiMe ₂) ₂ -	Cr 70 SmCP _F 115 Iso
XII	(Me ₃ SiO) ₂ SiMe-	Cr 63 SmCP _F 116 Iso

4. MATERYAL

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyleer sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Deneyleer sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları.

Kullanılan Madde	Firma Adı	Katalog Numarası
Aseton	Teknik	
6-Bromo-1-hekzen (%90)	Fluka	17341
4-Bromoresorsinol	Aldrich	B80607
Dietileter	Teknik	
Diklorometan	Merck	106049
4-Dimetilaminopiridin (DMAP)	Merck	820499
Dimetilformamid (DMF)	Merck	103034
N,N'-Disikloheksilkarbodiimid (DCC)	Merck	802954
Etil alkol	Teknik	
Etil asetat	Teknik	
Etanol (%96)	Merck	100971
n-Hekzan	Teknik	
1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan (Si ₃)	ABCR	
4-Hidroksibenzaldehit	Merck	804536
4-Hidroksi etilbenzoat	α -Aesar	A13172
Karstedt katalizörü	ABCR	SIP6831.2
Kloroform	Teknik	
Kloroform	Merck	822265
4-Klororesorsinol	Merck	818706
Pentametildisiloksan (Si ₂)	Fluka	76840
Potasyum karbonat	Merck	104928
Resorsinol	Merck	107590

Çizelge 4.1'in Devamı

Kullanılan Madde	Firma Adı	Katalog Numarası
Seasand extra pure	Merck	107711
Silica gel 60	Merck	109385
Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat	Merck	106349
Sodyum hidroksit	Teknik	
Sodyum klorit	Fluka	71390
Tert-Butil alkol	Merck	822264
Toluen	Merck	108323

4.2 Kullanılan Cihaz ve Gereçler

Sentezlenen ürünler ve başlangıç maddelerinin NMR (Nükleer Magnetik Rezonans) ve MS (Kütle) spektrumları Martin-Luther Üniversitesi'nde (Halle-Wittenberg/Almanya); polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemeler Yıldız Teknik Üniversitesi Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda; sentezlenen ürünlerin DSC (Diferansiyel Termal Analiz) ölçümleri Martin-Luther Üniversitesi'nde, başlangıç maddelerinin DSC ölçümleri ise Yıldız Teknik Üniversitesi'nde alınmıştır.

NMR (^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve ^{29}Si -NMR) spektrumları kloroform-D (CDCl_3) içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak AC-200L veya Bruker 360 MHz, Bruker 90 MHz spektrometrisi veya Varian VXR-400, AM-270 spektrometrisi ile ölçülmüştür.

MS spektrumları Varian MAT 711 veya Inctectra GmbH, AMD 402 spektrometrelerinde alınmıştır.

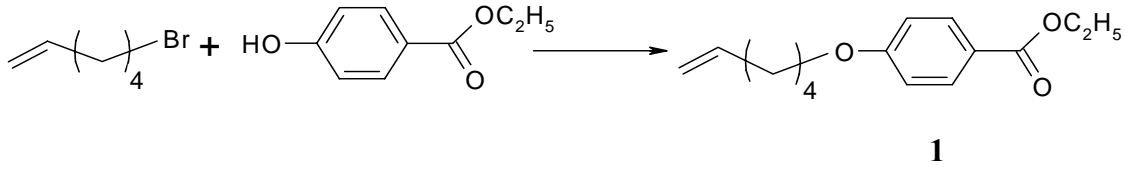
Sıvı kristal incelemeleri için Leitz Laborlux 12 Polarizasyon Mikroskobu ve Linkam TMS93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcılı tabla; DSC termogramları için Perkin-Elmer DSC cihazları kullanılmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

5.1.1 4-(5-Hekzeniloksi)etilbenzoat Bileşiğinin Sentezi

4-(5-Hekzeniloksi)etilbenzoat (1) (Arehart ve Pugh, 1997) ($C_{15}H_{20}O_3$; 248.3 g/mol):



Reaktifler: 12 mmol 6-Bromo-1-hekzen
10 mmol 4-Hidroksietilbenzoat
10 mmol Potasyum karbonat
50 ml DMF

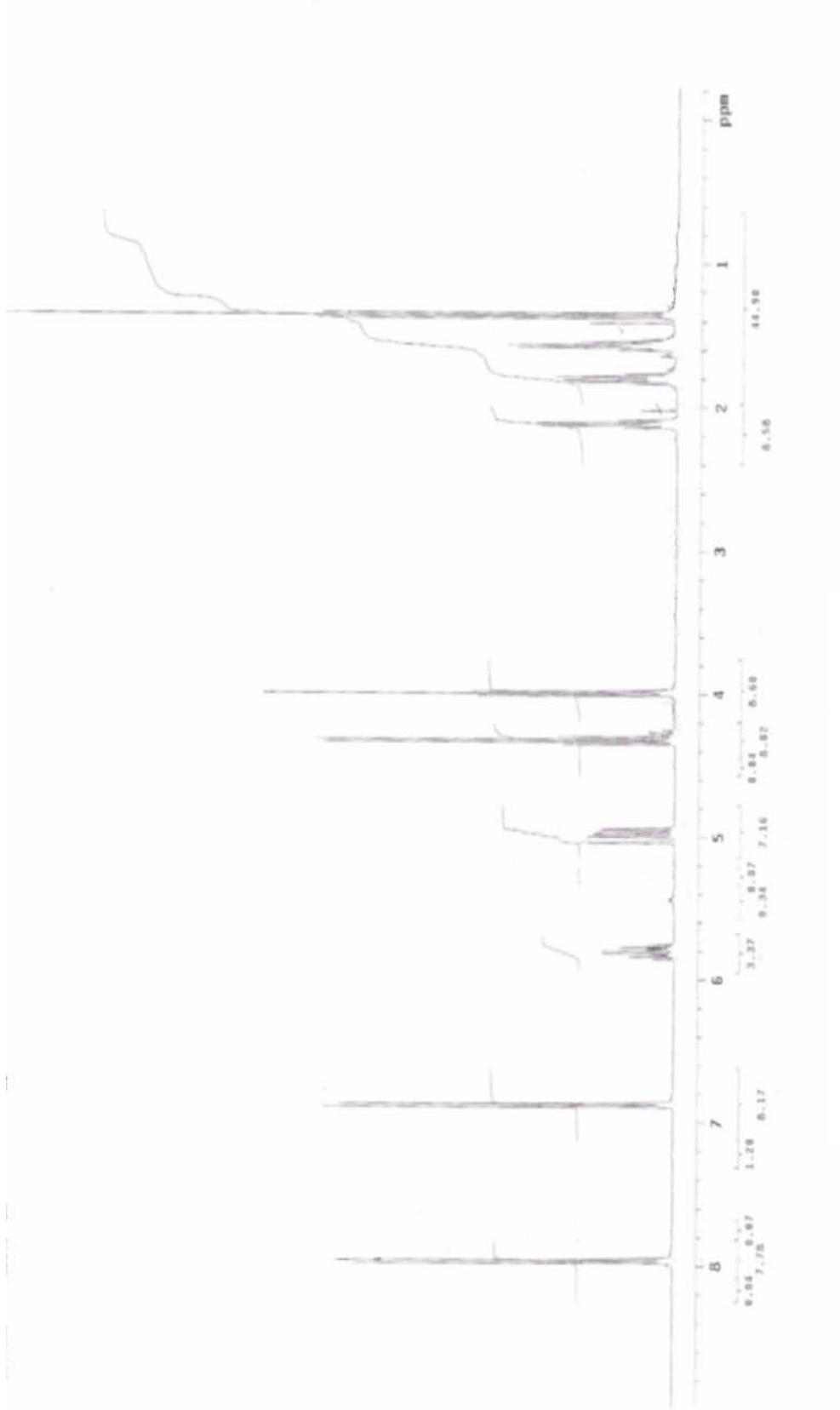
4-(5-Hekzeniloksi)etilbenzoat (**1**) bileşiğinin sentezi için, 6-Bromo-1-hekzen (12 mmol), 4-hidroksietilbenzoat (10 mmol) ve potasyum karbonat (10 mmol) karıştırılarak 50 ml DMF’de çözülür. Karışım 6 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Silikajel üzerinden süzülüp, kloroform ile yıkanır. Çözücü karışımı döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1)).

Sentezlenen 4-(5-Hekzeniloksi)etilbenzoat (**1**) bileşiğinin yapısı 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (bkz. Şekil 5.1-Şekil 5.2).

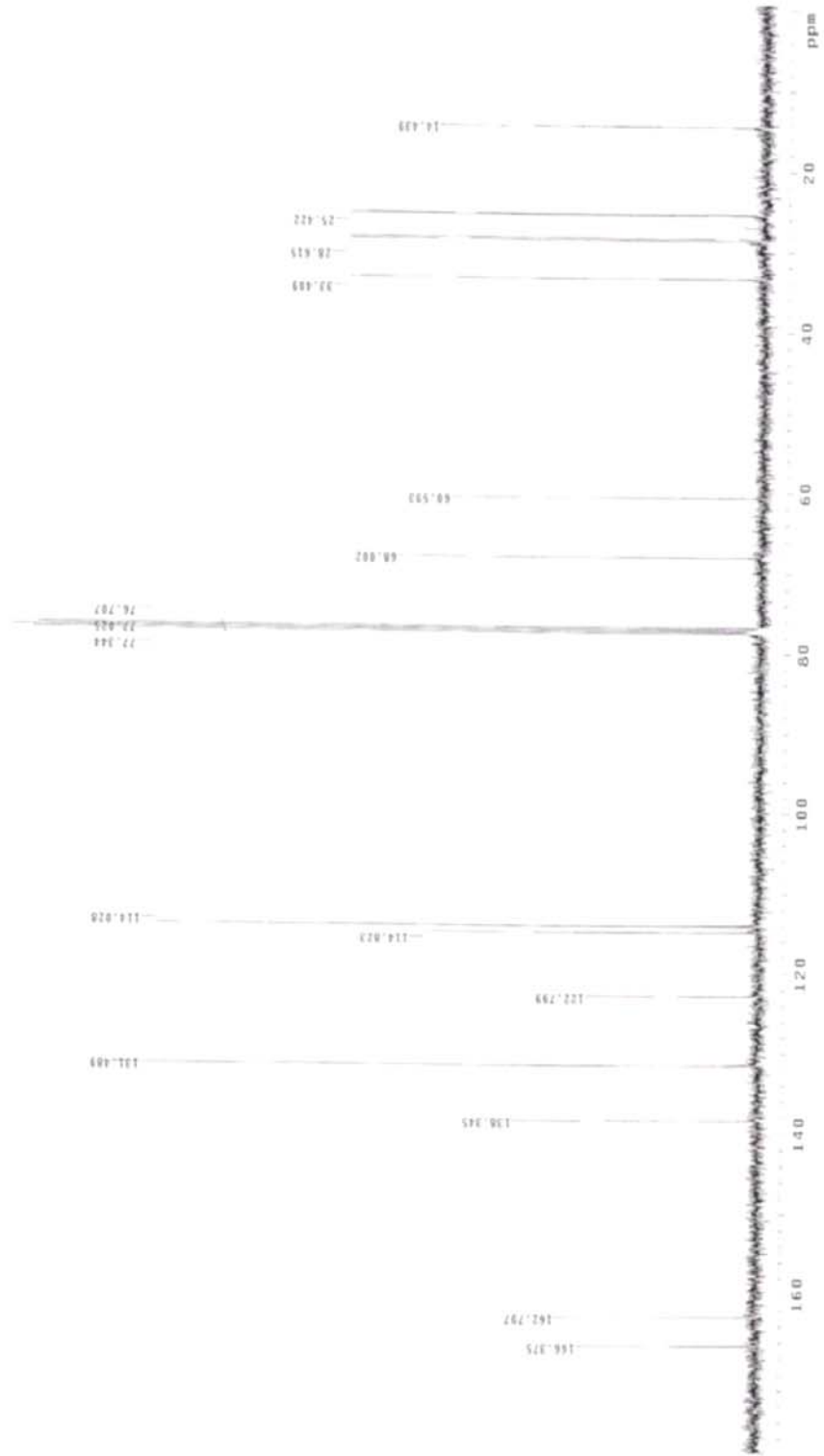
Verim: 2.28 g (%92) sarı yağmsı.

1H -NMR (400 MHz): δ (ppm) = 7.95 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 aromatik H), 6.87 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 aromatik H), 5.85-5.75 (m; 1 alkenik H), 5.04-4.94 (m; 2 alkenik H), 4.31 (q, $J \approx 7.2$ Hz; $COOCH_2$), 3.99 (t, $J \approx 6.4$ Hz; OCH_2), 2.13-2.01 (m; $-CH_2$), 1.84-1.71 (m; $-CH_2$), 1.63-1.53 (m; $-CH_2$), 1.35 (t, $J \approx 7.2$ Hz; $-CH_3$).

^{13}C -NMR (400 MHz): δ (ppm) = 166.37 (s; $-COO$), 162.80, 122.80 (2s; 2 aromatik C), 138.34 (d; alkenik $-CH$), 131.49, 114.03 (2d; 4 aromatik CH), 114.82 (t; alkenik $-CH_2$), 68.00, 60.59 (2t; 2 OCH_2), 33.41, 28.61, 25.42 (3t; 3 $-CH_2$), 14.44 (q; $-CH_3$).



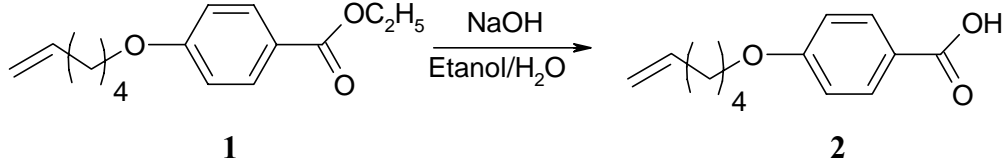
Şekil 5.1 Bileşik 1'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 5.2 Bileşik 1'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.

5.1.2 4-(5-Hekzeniloksi)benzoik asit Bileşiğinin Sentezi

4-(5-Hekzeniloksi)benzoik asit (2) (Reina vd., 1997) ($C_{13}H_{16}O_3$; 220.3 g/mol):



Reaktifler: 25 mmol 4-(5-Hekzeniloksi)etilbenzoat (**1**)
 8.3 ml 5N NaOH
 17 ml Etanol

4-(5-Hekzeniloksi)benzoik asit (**2**) bileşiğinin sentezi için, 25 mmol 4-(5-hekzeniloksi)etilbenzoat (**1**), 5N NaOH (8.3 ml) ve 17 ml etanolde çözülür. Azot atmosferinde geri soğutucu altında 1 saat kaynatılır. Sıcak çözelti 100 ml suya dökülerek 1N HCl ilavesi ile pH'ı 1 olarak ayarlanır. Krozeden süzildükten sonra ham ürün etanolden kristallendirilir.

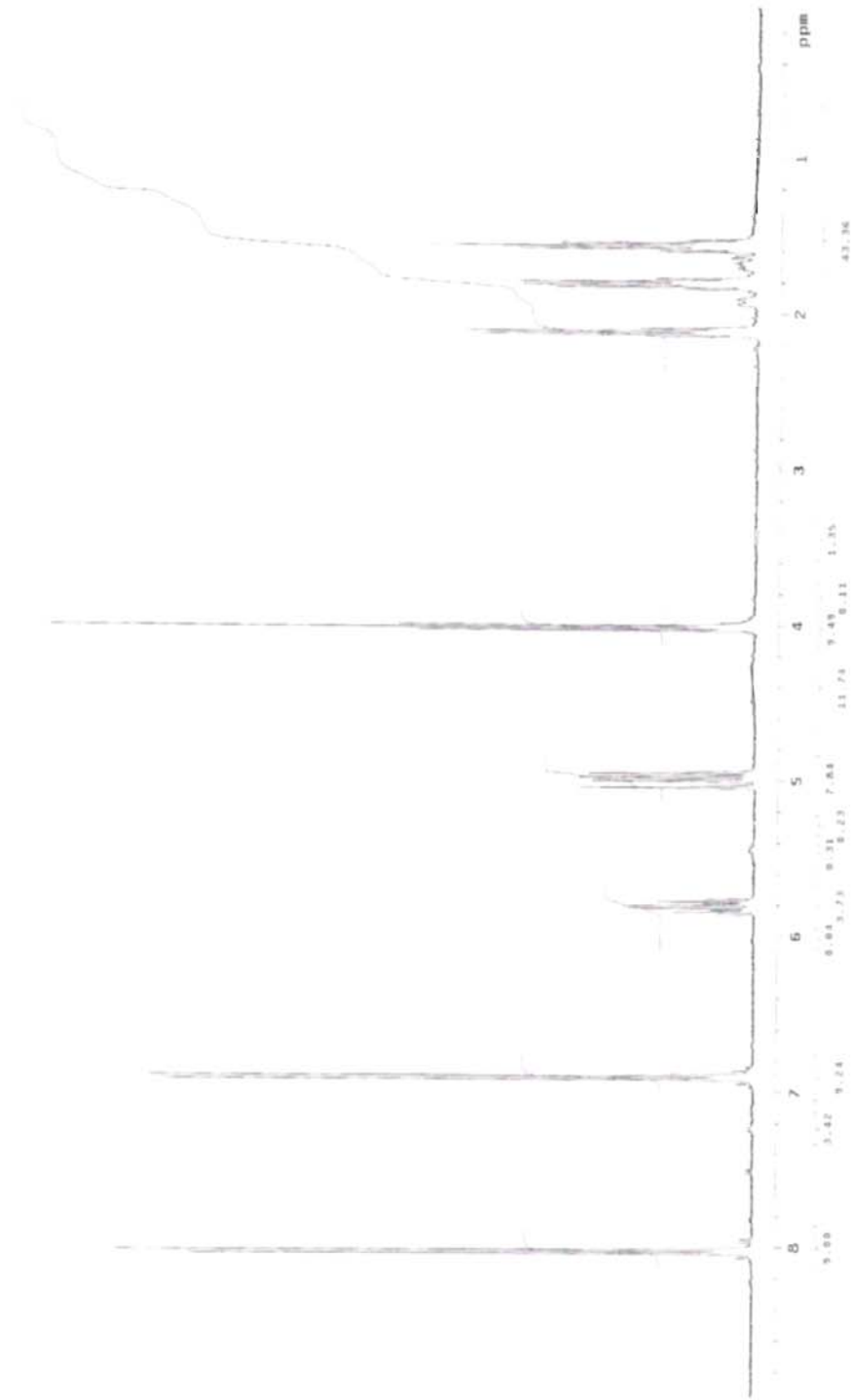
Sentezlenen 4-(5-Hekzeniloksi)benzoik asit (**2**) bileşiğinin yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve MS spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (bkz. Şekil 5.3-Şekil 5.5).

Verim: 4.84 g (%88.2) krem kristaller.

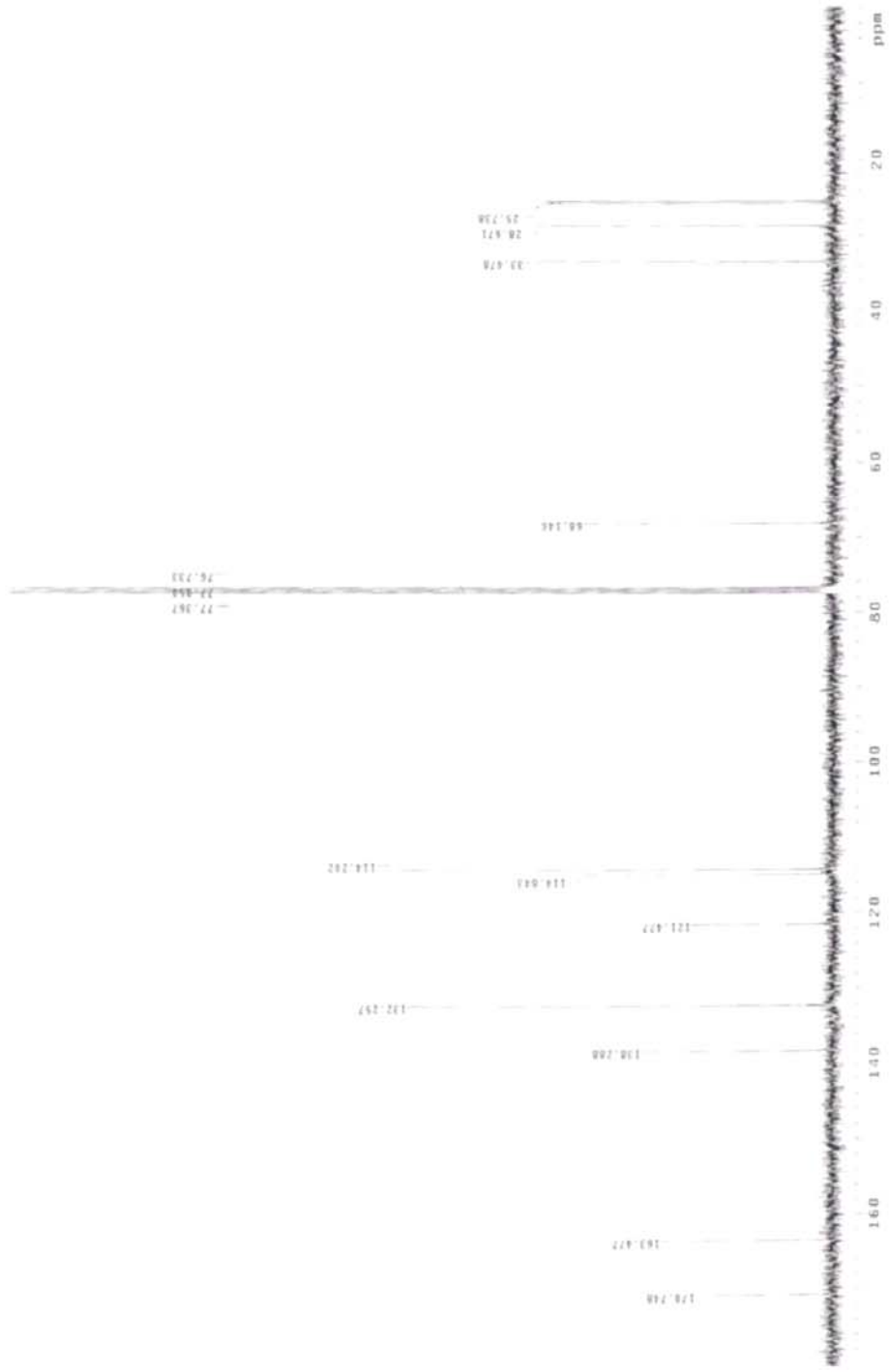
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ (ppm) = 8.02 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 aromatik H), 6.90 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 aromatik H), 5.85-5.75 (m; 1 alkenik H), 5.04-4.94 (m; 2 alkenik H), 4.01 (t, $J \approx 6.4$ Hz; OCH_2), 2.14-2.09 (m; $-\text{CH}_2$), 1.85-1.70 (m; $-\text{CH}_2$), 1.60-1.52 (m; $-\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz): δ (ppm) = 170.75 (s; CO), 163.48, 121.48 (2s; 2 aromatik C), 138.29 (d; alkenik $-\text{CH}$), 132.26, 114.20 (2d; 4 aromatik CH), 114.84 (t; alkenik $-\text{CH}_2$), 68.15 (t; OCH_2), 33.48, 28.67, 25.74 (3t; 3 $-\text{CH}_2$).

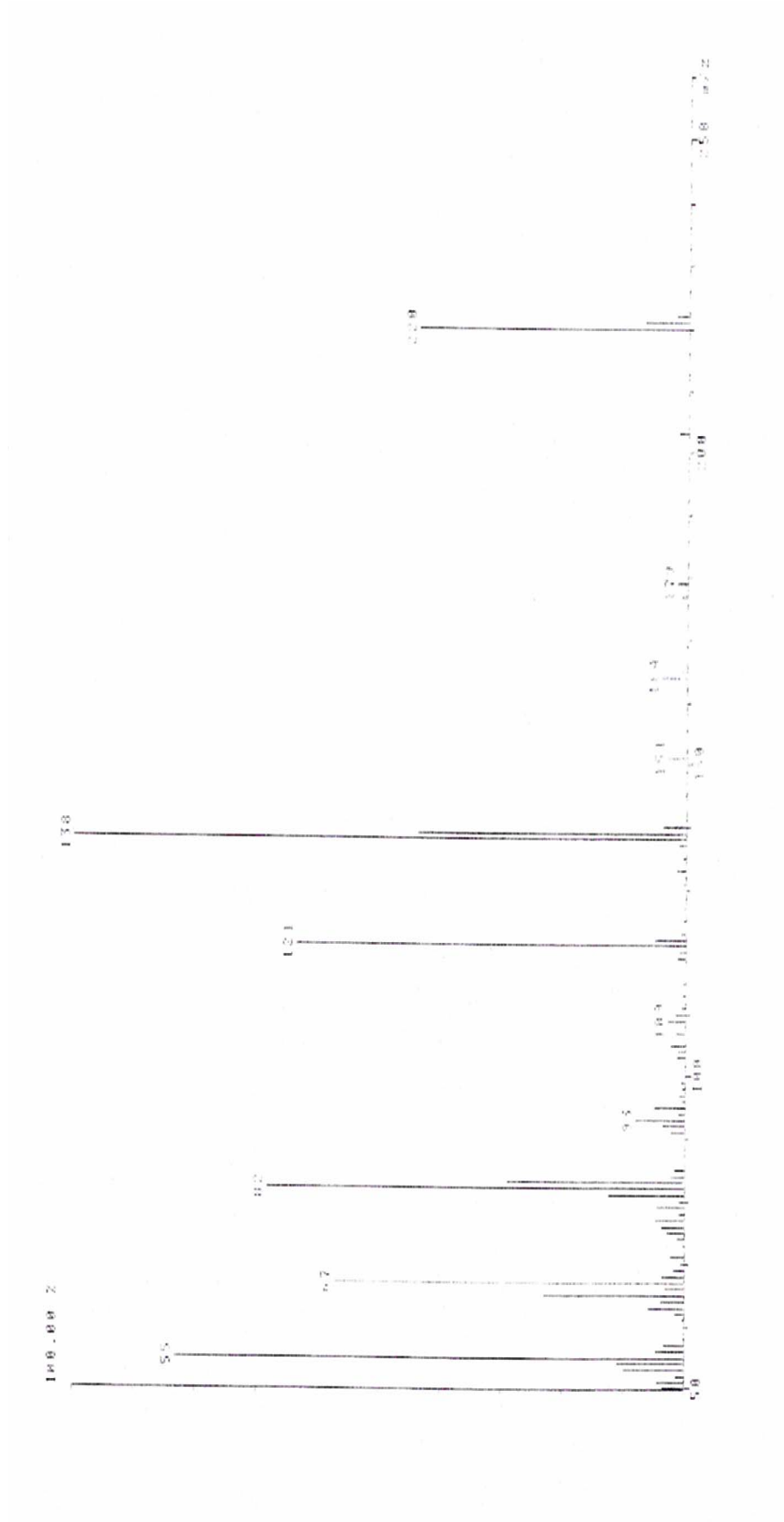
MS (EI): m/z (%) = 220 (42) [M^+], 138 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$], 121 (64) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$], 82 (67) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$].



Sekil 5.3 Bileşik 2'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



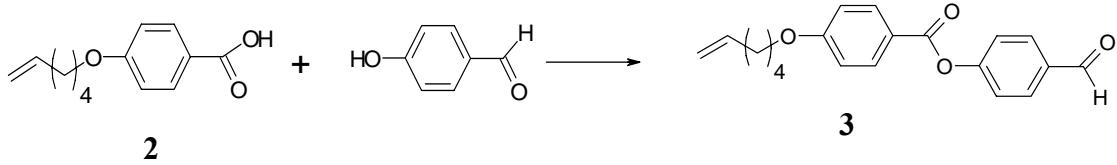
Sekil 5.4 Bileşik 2'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



Şekil 5.5 Bileşik 2'nin MS spektrumu.

5.1.3 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşığının Sentezi

4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3**) (Kim ve Jackson, 1994) (C₂₀H₂₀O₄; 324.4 g/mol):



Reaktifler: 7.2 mmol 4-(5-Hekzeniloksi)benzoik asit (**2**)
 7.9 mmol 4-Hidroksibenzaldehid
 9 mmol DCC
 0.67 mmol DMAP
 60 ml CH₂Cl₂

4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3**) bileşığının sentezi için, 7.2 mmol 4-(5-hekzeniloksi)benzoik asit (**2**), 60 ml CH₂Cl₂'de çözülerek üzerine 4-hidroksibenzaldehid (7.9 mmol), DCC (9 mmol) ve DMAP (0.67mmol) ilave edilir, azot atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı Silikajel üzerinden süzülerek çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün etanolden kristallendirilir.

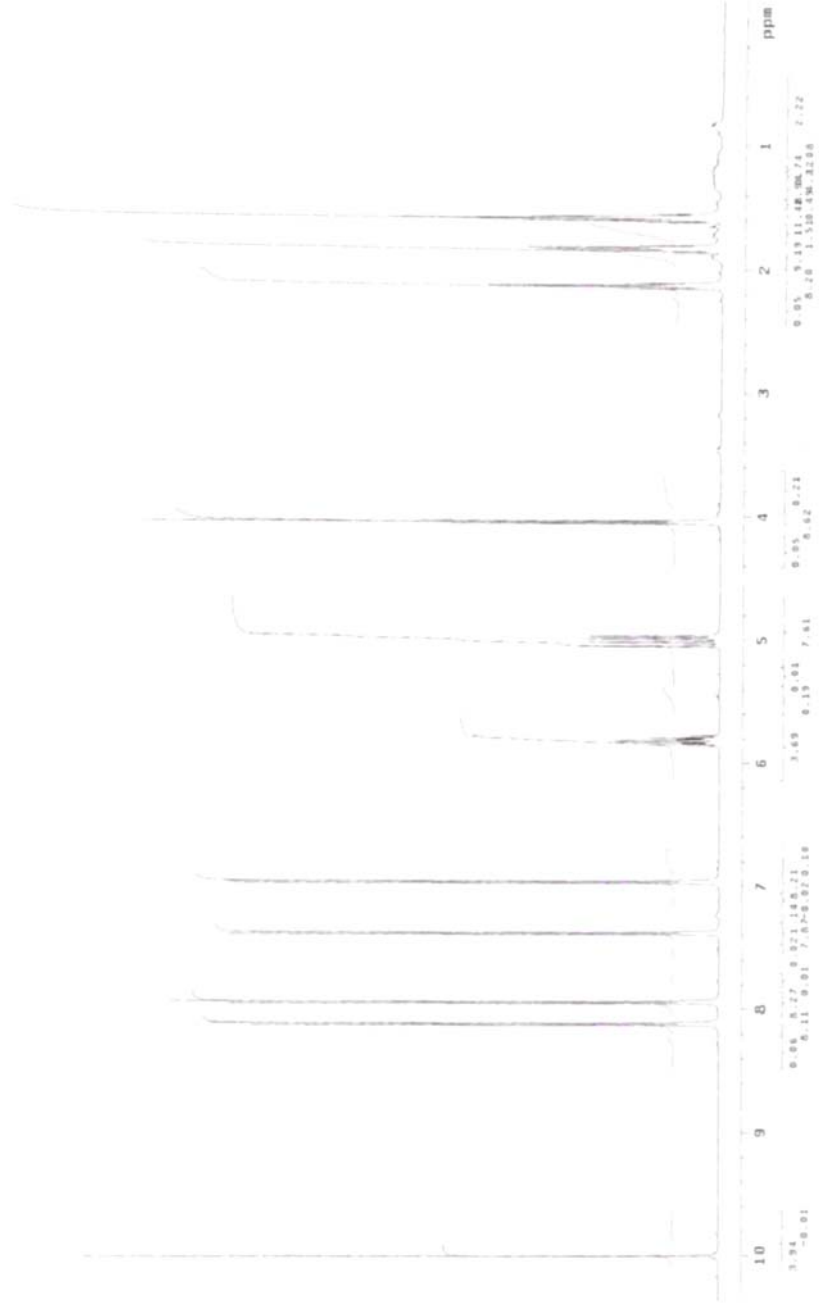
Sentezlenen 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**3**) bileşığının yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (bkz. Şekil 5.6-Şekil 5.8).

Verim: 1.11 g (%48) beyaz kristaller.

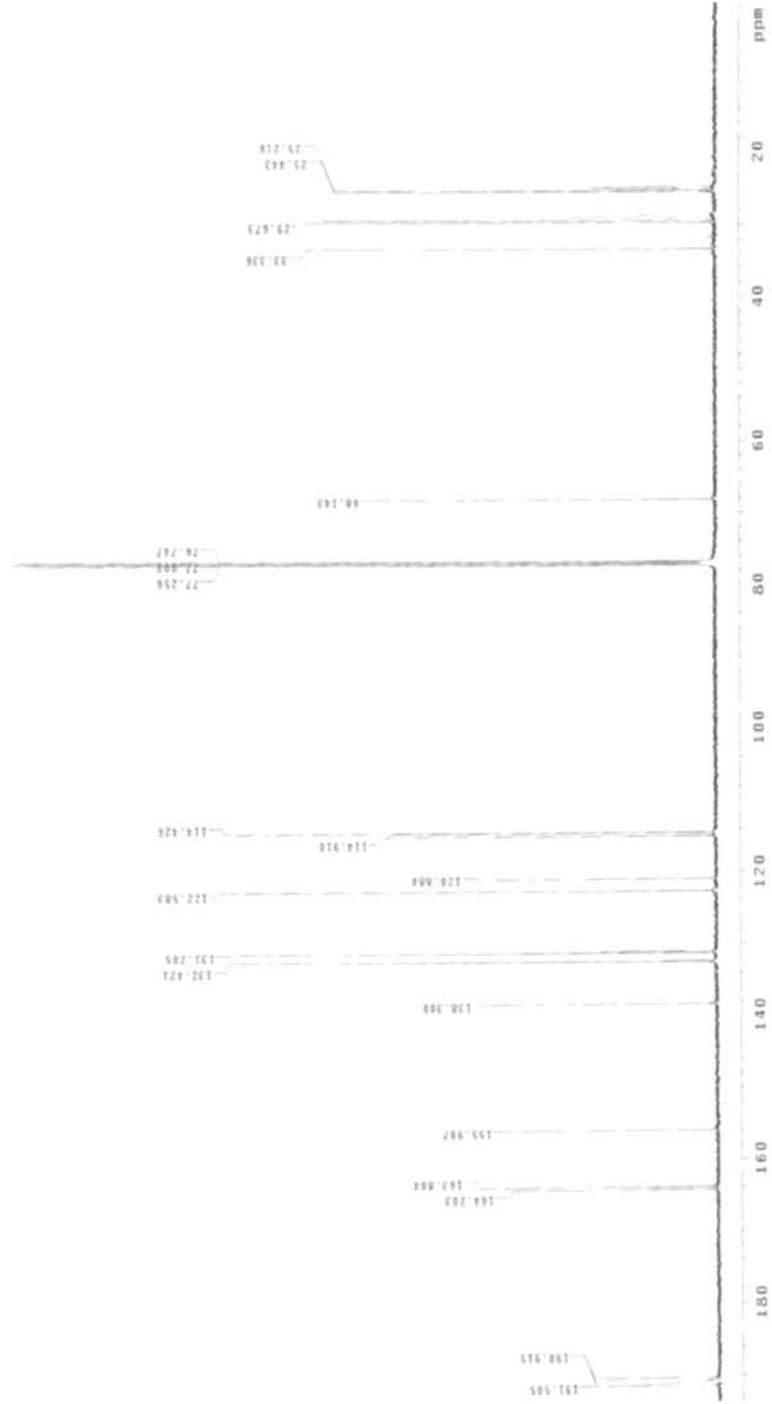
¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 9.99 (s; CHO), 8.11 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 aromatik H), 7.94 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2 aromatik H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2 aromatik H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 aromatik H), 5.85-5.77 (m; 1 alkenik H), 5.05-4.96 (m; 2 alkenik H), 4.04 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; OCH₂), 2.15-2.10 (m; -CH₂), 1.85-1.80 (m; -CH₂), 1.61-1.55 (m; -CH₂).

¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 191.51 (s; CHO), 190.92 (s; CO), 164.20, 163.80, 155.91, 120.88 (4s; 4 aromatik C), 138.30 (d; alkenik -CH), 132.42, 131.21, 122.58, 114.43 (4d; 8 aromatik CH), 114.91 (t; alkenik -CH₂), 68.14 (t; OCH₂), 33.34, 29.67, 25.44 (3t; 3 -CH₂).

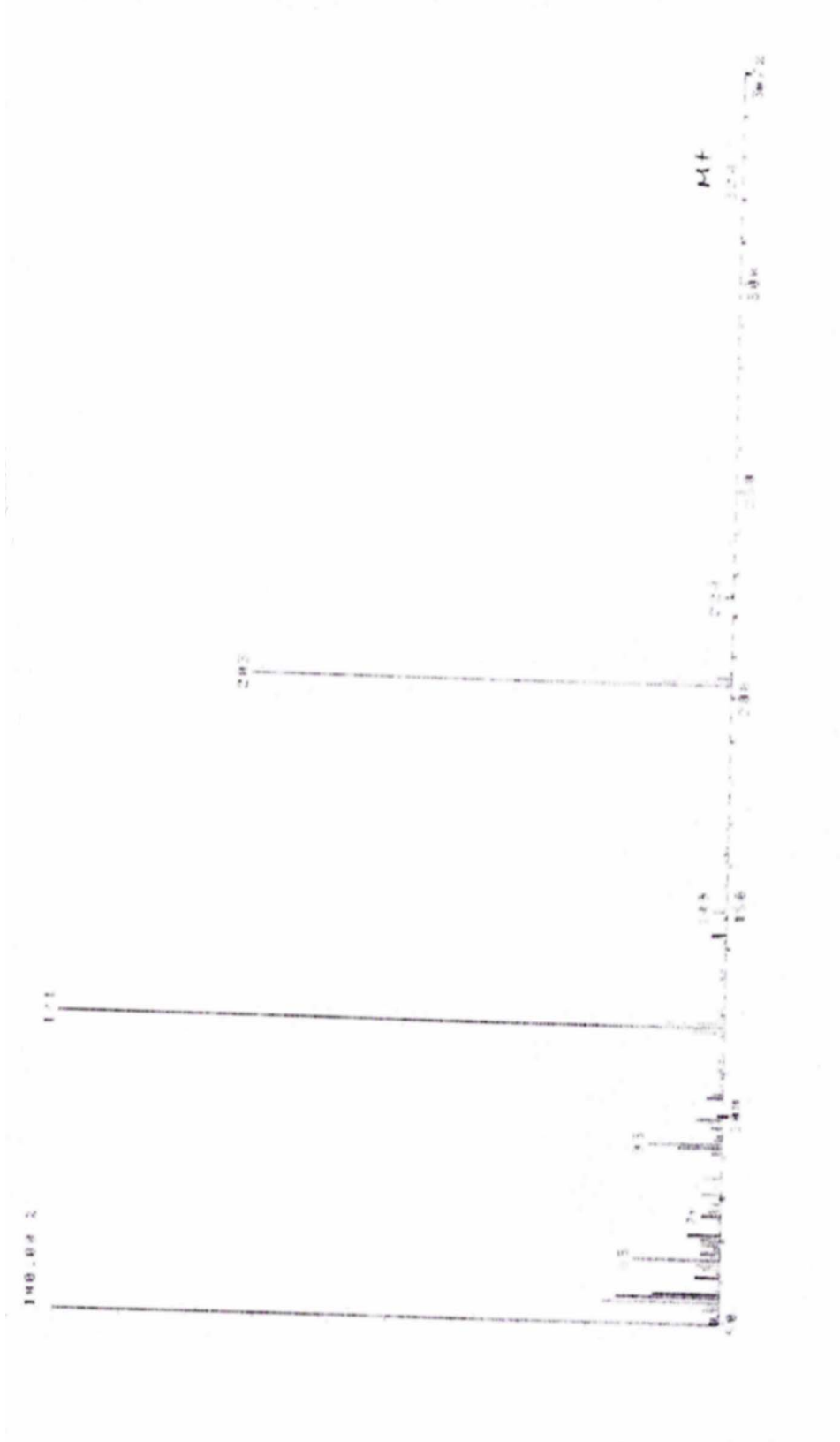
MS (EI): m/z (%) = 324 (3) [M⁺], 203 (71) [M⁺-C₇H₅O₂], 121 (100) [M⁺-C₁₃H₁₅O₂].



Şekil 5.6 Bileşik **3**'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



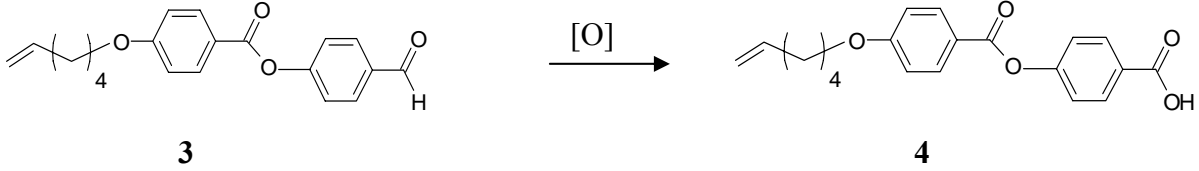
Şekil 5.7 Bileşik **3**'ün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



Şekil 5.8 Bileşik 3'ün MS spektrumu.

5.1.4 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid Bileşığının Sentezi

4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (4) (Schiewe vd., 1996) (C₂₀H₂₀O₅; 340.4 g/mol):



Reaktifler: 15.5 mmol 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3)
 20 mmol Resorsinol
 300 ml Tert-butil alkol
 89.6 mmol Sodyum klorit
 46.5 mmol Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat

4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzaldehit (3) (15.5 mmol) ve resorsinol (20 mmol), t-BuOH'de (300ml) çözülür. 85 mL suda çözülerek hazırlanan NaClO₂ (89.6 mmol) ve NaH₂PO₄ (46.5 mmol) çözeltisi 10 dakikadan daha uzun bir zamanda t-BuOH çözeltisine damla damla ilave edilir. Açık sarı reaksiyon karışımı, azot atmosferinde oda sıcaklığında bir gece karıştırılır. Uçucu komponentler vakum altında alınır ve kalıntı 250 ml suda çözülür. Sulu çözeltiye 1M HCl eklenerek pH 3'e getirilir. Beyaz kısım izole edilir, su ve hekzan ile yıkanır. Daha sonra açık havada kurutulur.

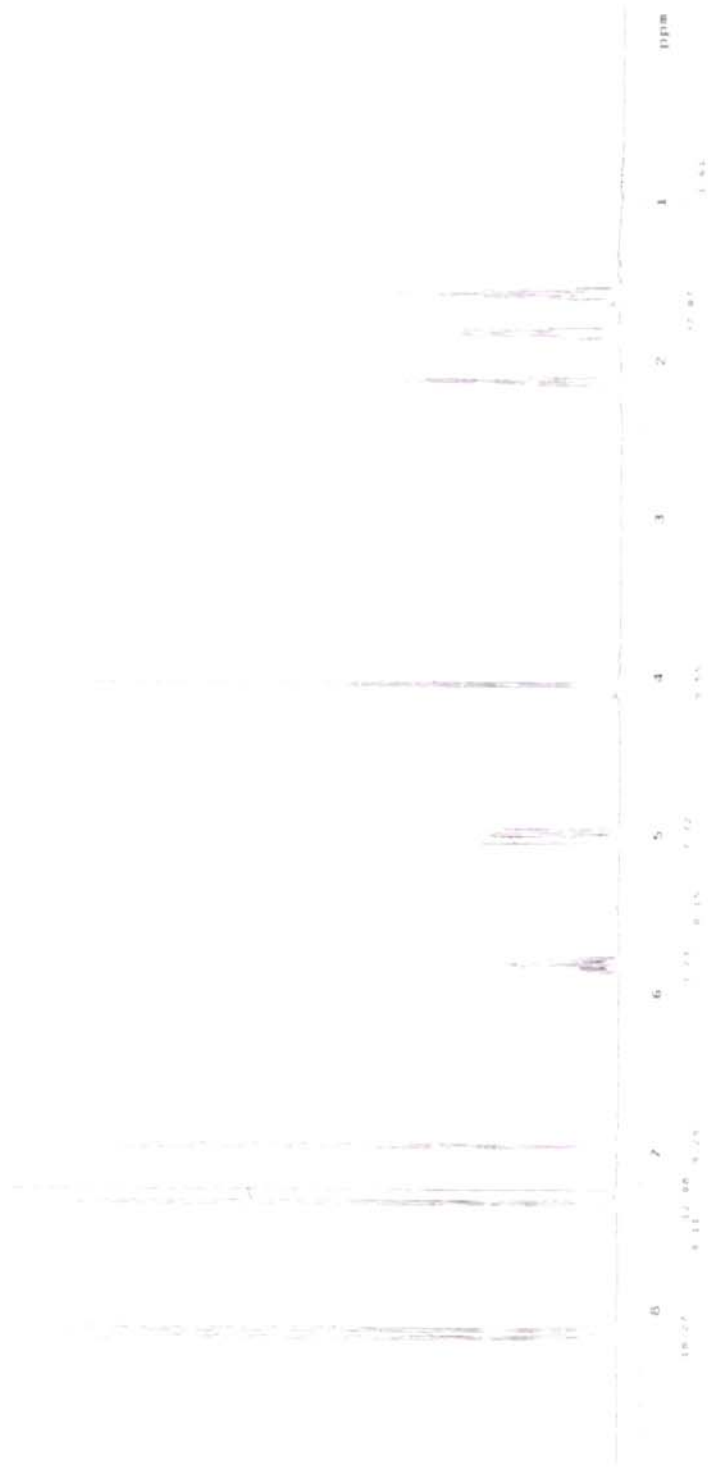
Sentezlenen 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (4) bileşığının yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (bkz. Şekil 5.9-Şekil 5.11).

Verim: 2.84 g (%54) beyaz kristal.

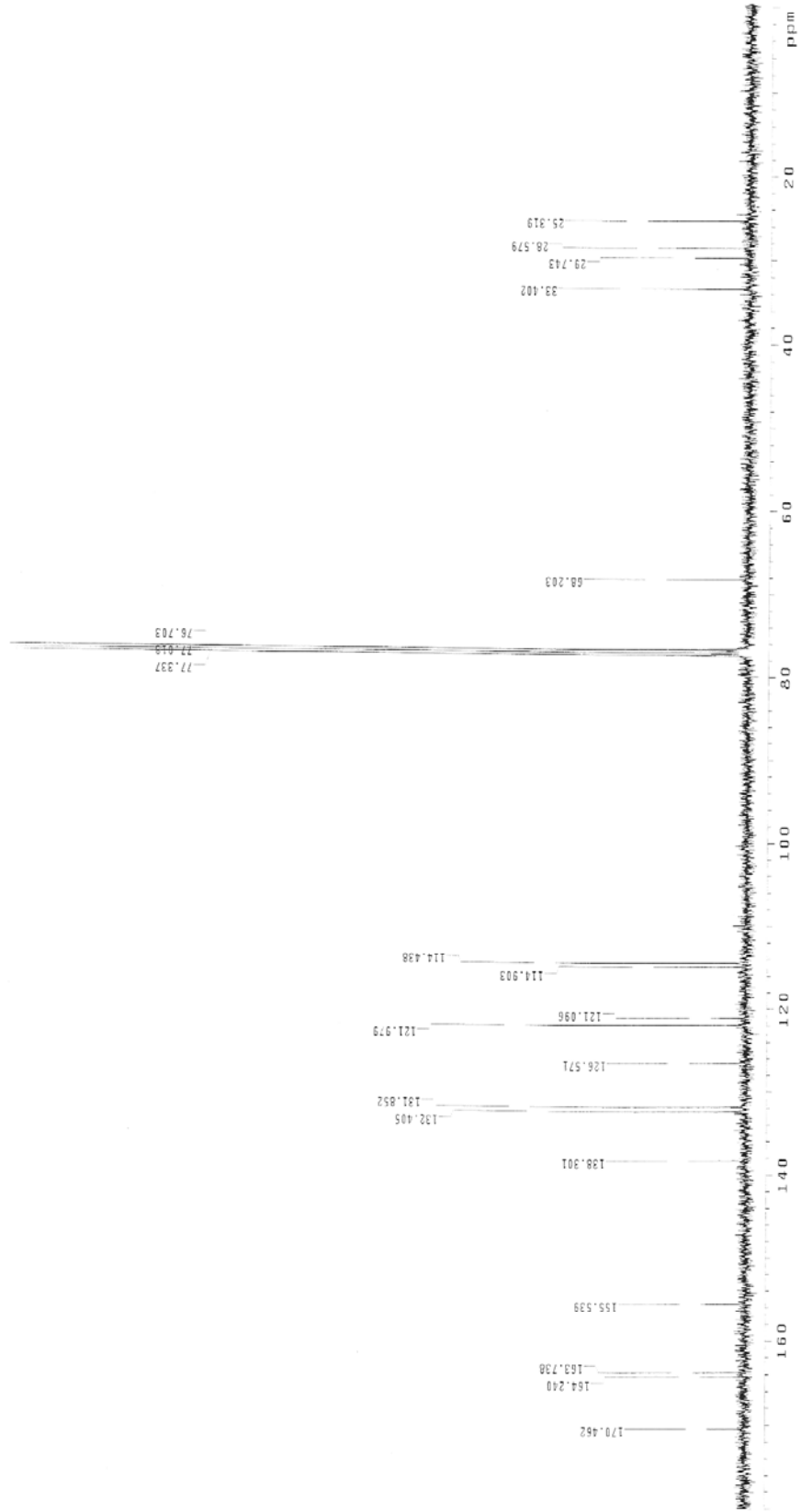
¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 aromatik H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 aromatik H), 7.31 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 aromatik H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 aromatik H), 5.87-5.76 (m; 1 alkenik H), 5.06-4.96 (m; 2 alkenik H), 4.04 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; OCH₂), 2.16-2.10 (m; -CH₂), 1.86-1.79 (m; -CH₂), 1.65-1.54 (m; -CH₂).

¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 170.46 (s; COOH), 164.24 (s; CO), 163.73, 155.53, 126.57, 121.09 (4s; 4 aromatik C), 138.30 (d; alkenik -CH), 132.40, 131.85, 121.97, 114.43 (4d; 8 aromatik CH), 114.90 (t; alkenik -CH₂), 68.20 (t; OCH₂), 33.40, 28.57, 25.31 (3t; 3 -CH₂).

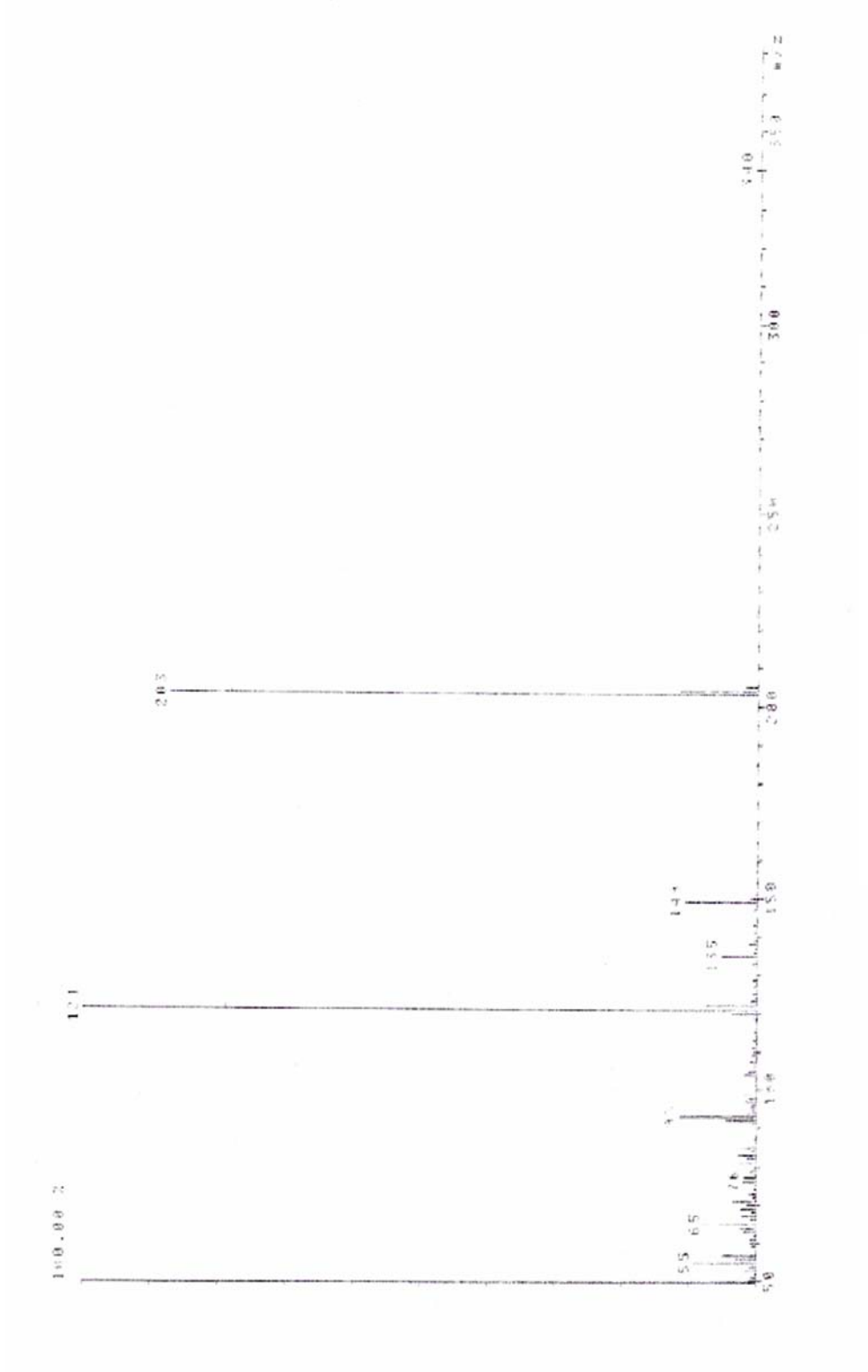
MS (EI): m/z (%) = 340 (3) [M⁺], 203 (85) [M⁺-C₇H₅O₃], 121 (100) [M⁺-C₁₃H₁₅O₃].



Şekil 5.9 Bileşik 4'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

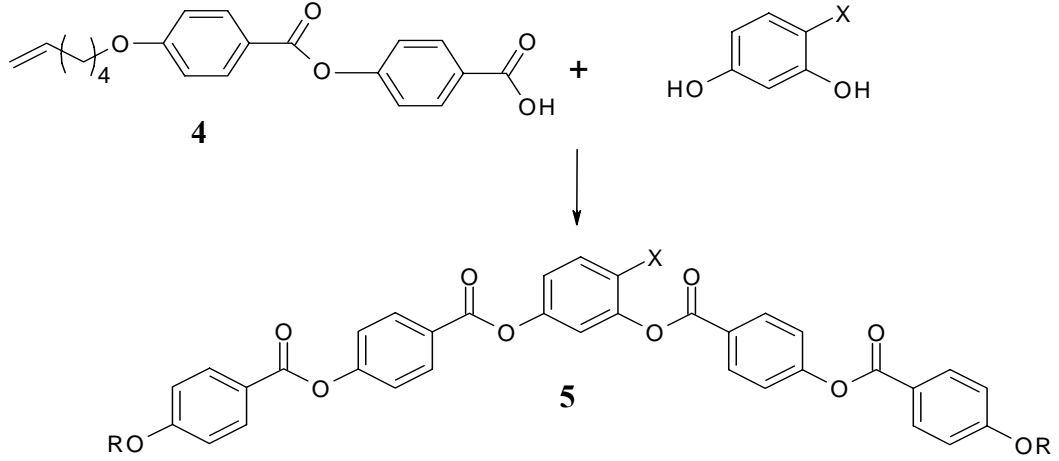


Sekil 5.10 Bileşik 4'ün ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.11 Bileşik 4'ün MS spektrumu.

5.1.5 "Bent-core" Bileşiklerinin Sentezi

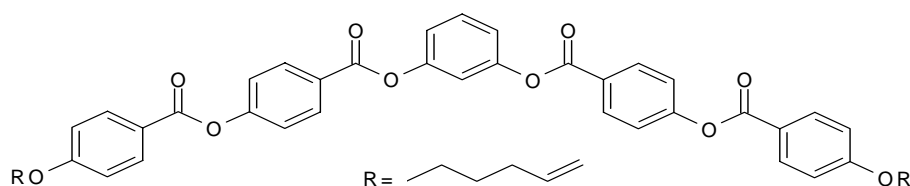


Bileşik **5a-c**'nin eldesi için, 2 mmol 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4**) ve 1 mmol ilgili resorsinol bileşiğinin karışımına 25 ml CH_2Cl_2 'de DMAP (0.186 mmol) 'in katalitik miktarı eklenir. Oluşan karışıma 10 ml CH_2Cl_2 içinde DCC (1.5 mmol) çözülerek eklenir. Toplam karışım 24 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilerek tayin edilir. CH_2Cl_2 ile yıkayarak çöken kısım süzülür. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır. {Petrol eteri: CH_2Cl_2 (4/6)}

Sentezlenen **5a-c** bileşiklerinin yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve MS spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (bkz. Şekil 5.12-Şekil 5.20).

5.1.5.1 1,3-Bis[4-(5-Hekzeniloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen (5a)

(C₄₆H₄₂O₁₀; 754.6 g/mol):



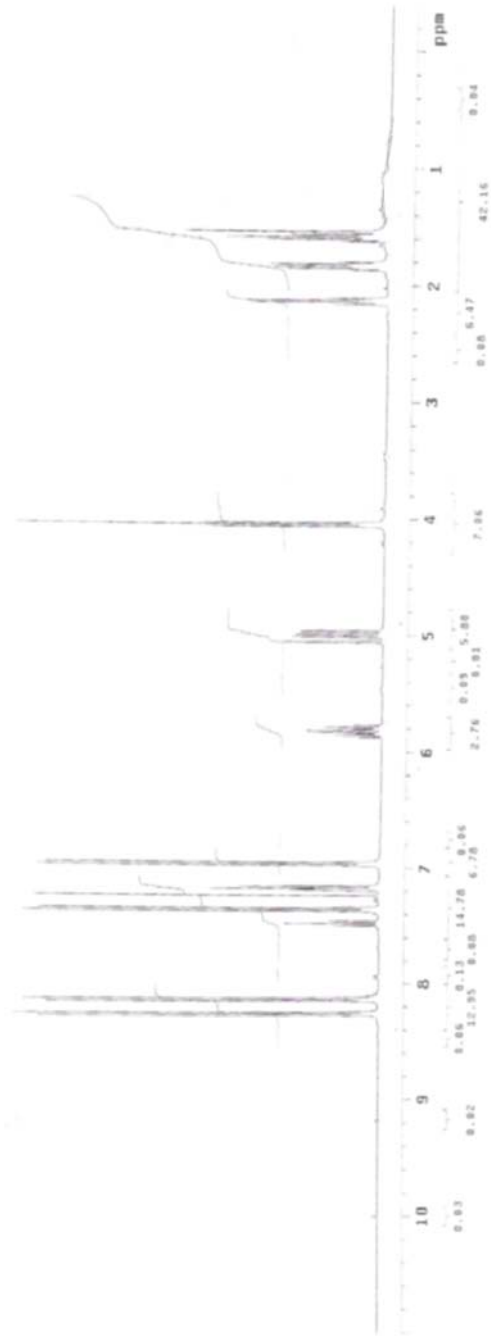
Reaktifler: 2 mmol 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (4)
 1 mmol Resorsinol
 1.5 mmol DCC
 0.19 mmol DMAP
 25 ml CH₂Cl₂

Verim: 0.3 g (%21) beyaz kristal.

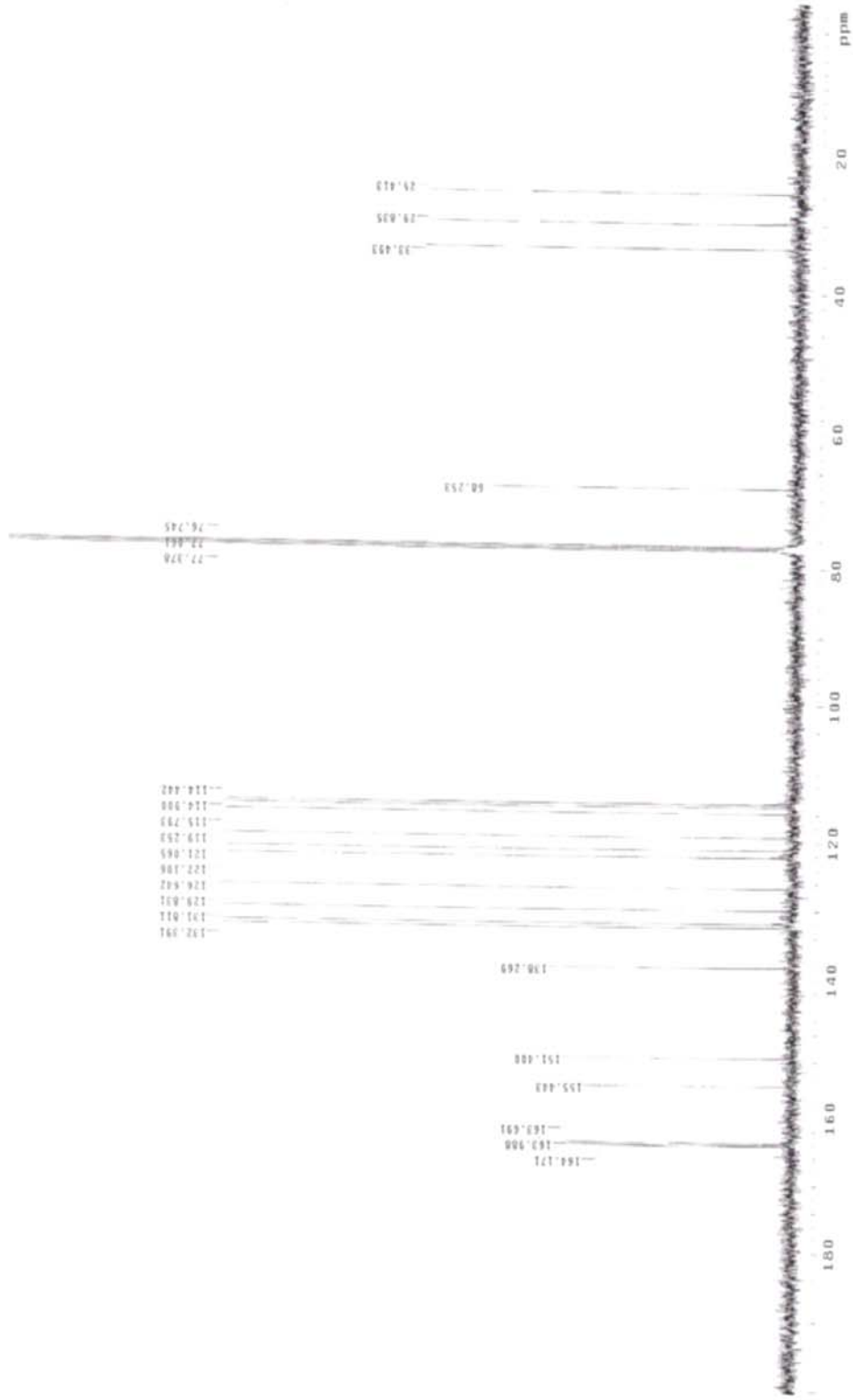
¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 8.25 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 aromatik H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 aromatik H), 7.47 (dd, *J* ≈ 8.3 Hz, *J* ≈ 7.8 Hz; 1 aromatik H), 7.35 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 aromatik H), 7.19-7.15 (m; 3 aromatik H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 aromatik H), 5.87-5.77 (m; 2 alkenik H), 5.06-4.95 (m; 4 alkenik H), 4.05 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; 2 OCH₂), 2.16-2.10 (m; 2 CH₂), 1.89-1.80 (m; 2 CH₂), 1.62-1.47 (m; 2 CH₂).

¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 164.17, 163.99, 163.69 (3s; 4CO), 155.44, 151.40, 126.64, 121.06 (4s; 10 aromatik C), 138.27 (d; 2 alkenik CH), 132.39, 131.81, 129.83, 122.11, 119.25, 115.79, 114.44 (7d; 20 aromatik CH), 114.90 (t; 2 alkenik -CH₂), 68.25 (t; 2 OCH₂), 33.49, 29.83, 25.41 (3t; 6 -CH₂).

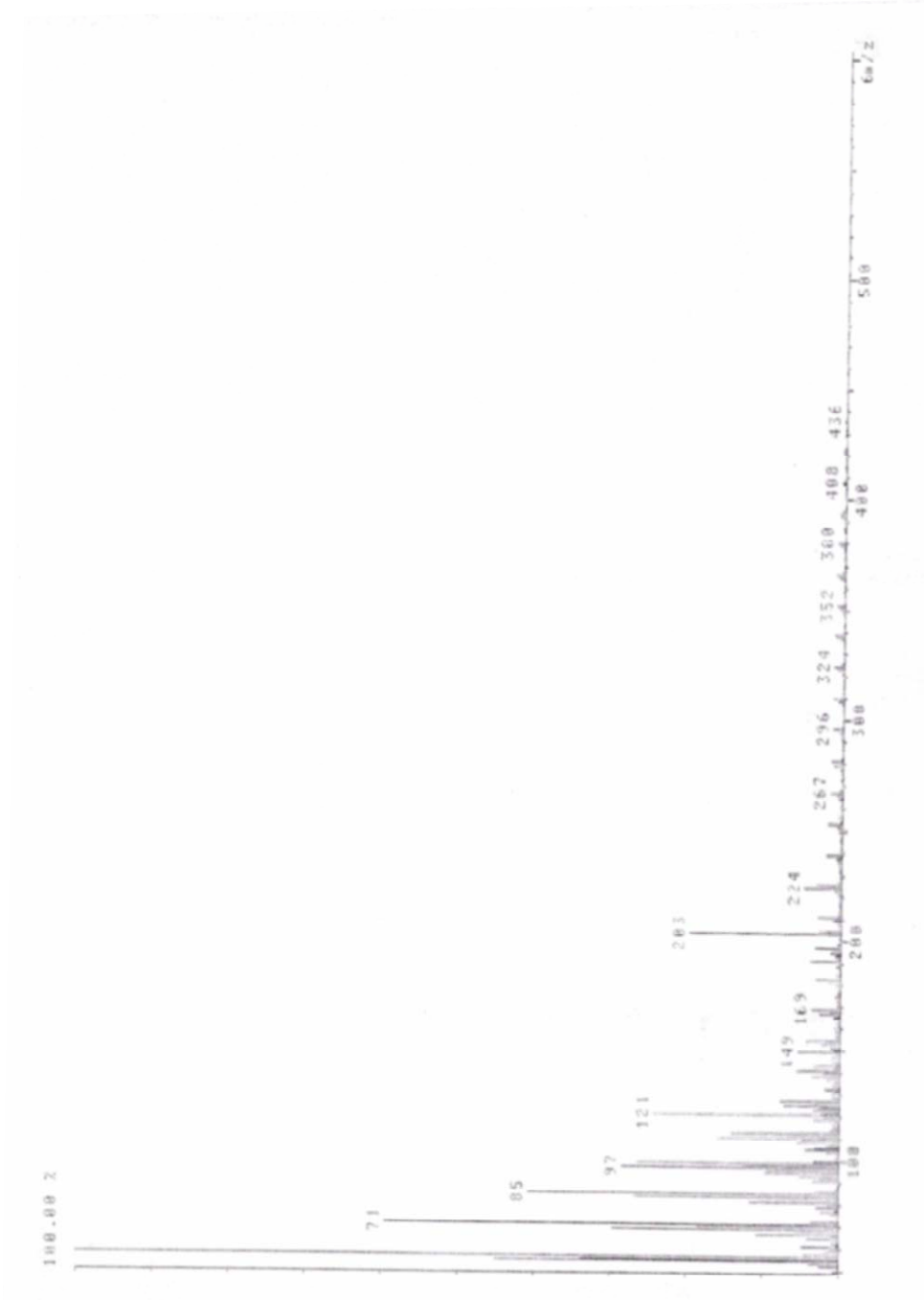
MS (EI): m/z (%) = 436 (0.7) [M⁺-C₁₉H₂₆O₄], 224 (7) [M⁺-C₃₂H₃₄O₇], 203 (18) [M⁺-C₃₃H₂₇O₈], 121 (25) [M⁺-C₃₉H₃₈O₈], 85 (43) [M⁺-C₄₀H₃₁O₁₀].



Sekil 5.12 Bileşik **5a**'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



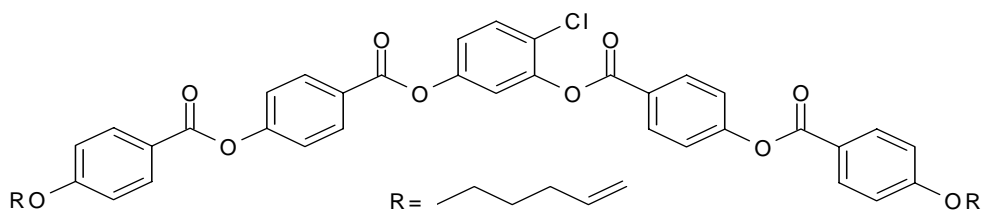
Şekil 5.13 Bileşik **5a**'nın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



Şekil 5.14 Bileşik 5a'nın MS spektrumu.

5.1.5.2 4-Kloro-1,3-Bis[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (5b)

(C₄₆H₄₁ClO₁₀; 789.3 g/mol):



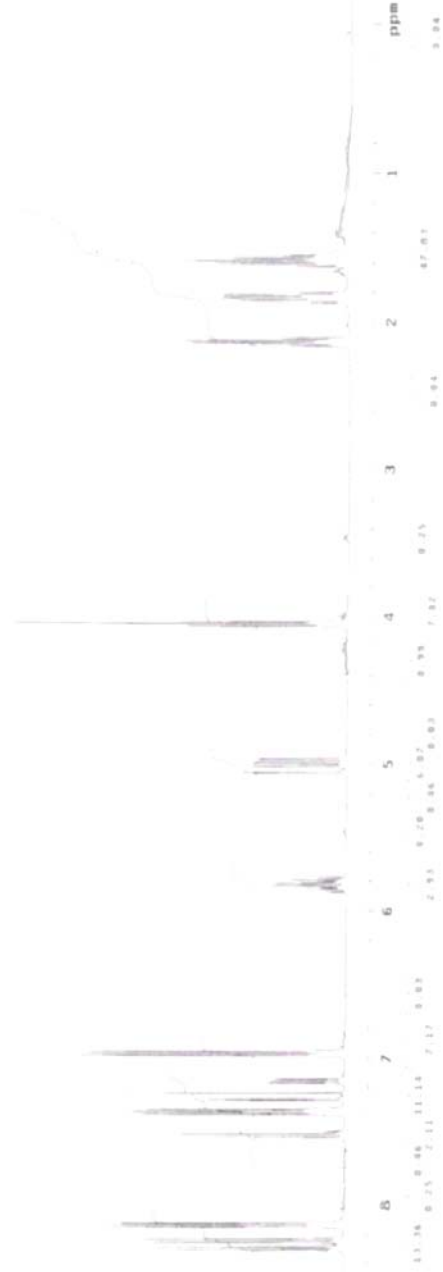
Reaktifler: 2 mmol 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (4)
 1 mmol 4-Klororesorsinol
 1.5 mmol DCC
 0.19 mmol DMAP
 25 ml CH₂Cl₂

Verim: 0.46 g (%29) beyaz kristal.

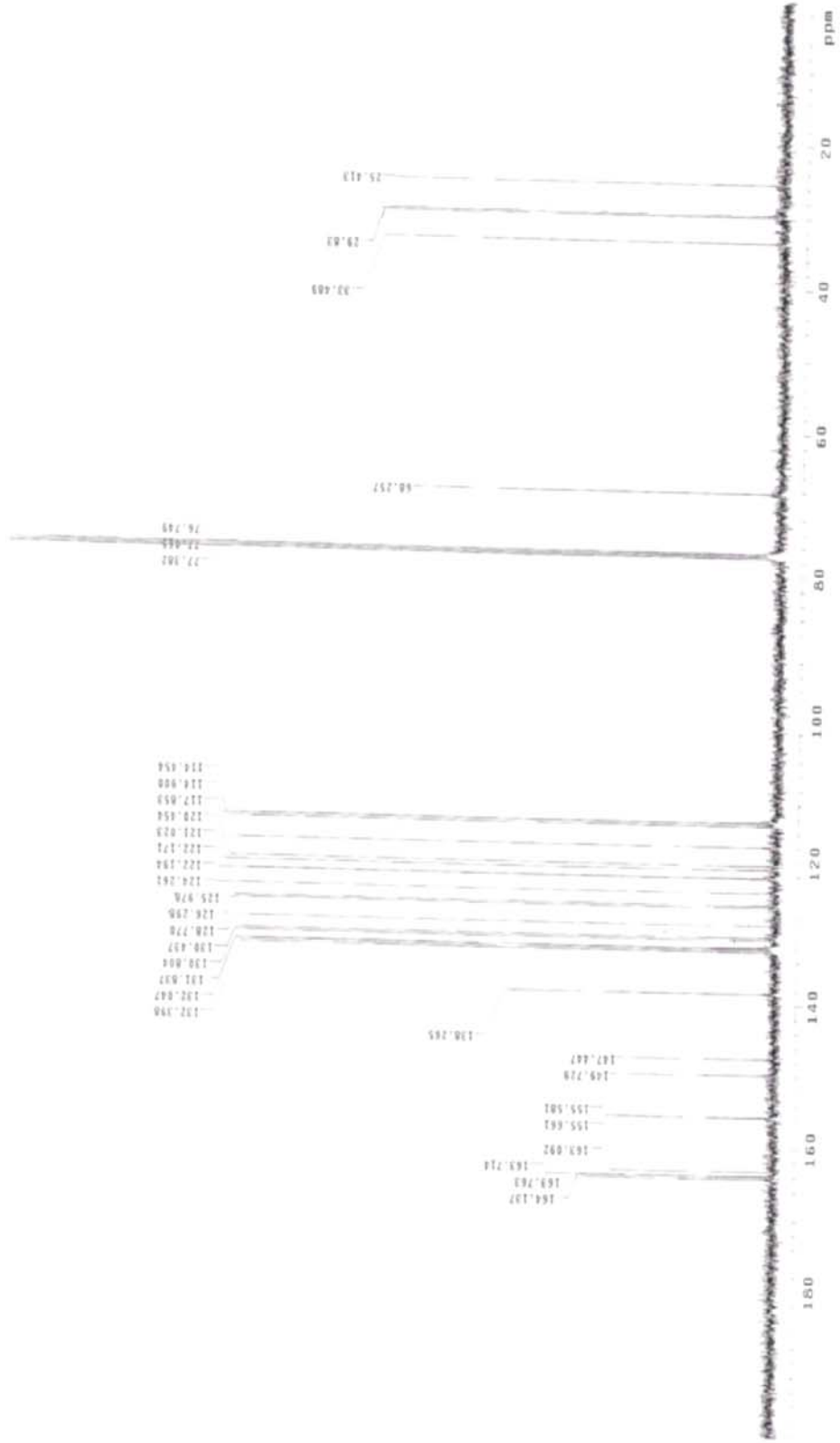
¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 8.29 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 aromatik H), 8.24 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 aromatik H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 aromatik H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 aromatik H), 7.53 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 1 aromatik H), 7.37 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 aromatik H), 7.36 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 aromatik H), 7.28 (d, *J* ≈ 2.5 Hz; 1 aromatik H), 7.16 (dd, *J* ≈ 8.7 Hz, *J* ≈ 2.5 Hz; 1 aromatik H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 aromatik H), 5.87-5.77 (m; 2 alkenik H), 5.06-4.96 (m; 4 alkenik H), 4.05 (t; *J* ≈ 6.4 Hz; 2 OCH₂), 2.16-2.10 (m; 2 CH₂), 1.87-1.80 (m; 2 CH₂), 1.68-1.40 (m; 2 CH₂).

¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 164.14, 163.76, 163.71, 163.09 (3s; 4 CO), 155.66, 155.58, 149.73, 147.45, 130.80, 128.77, 126.30, 125.98, 124.26 (9s; 11 aromatik C), 138.27 (d; 2 alkenik CH), 132.40, 132.05, 131.84, 130.44, 122.19, 121.02, 117.85, 114.45 (8d; 19 aromatik CH), 114.90 (t; 2 alkenik CH₂), 68.26 (t; 2 OCH₂), 33.49, 29.83, 25.41 (3t; 6 CH₂).

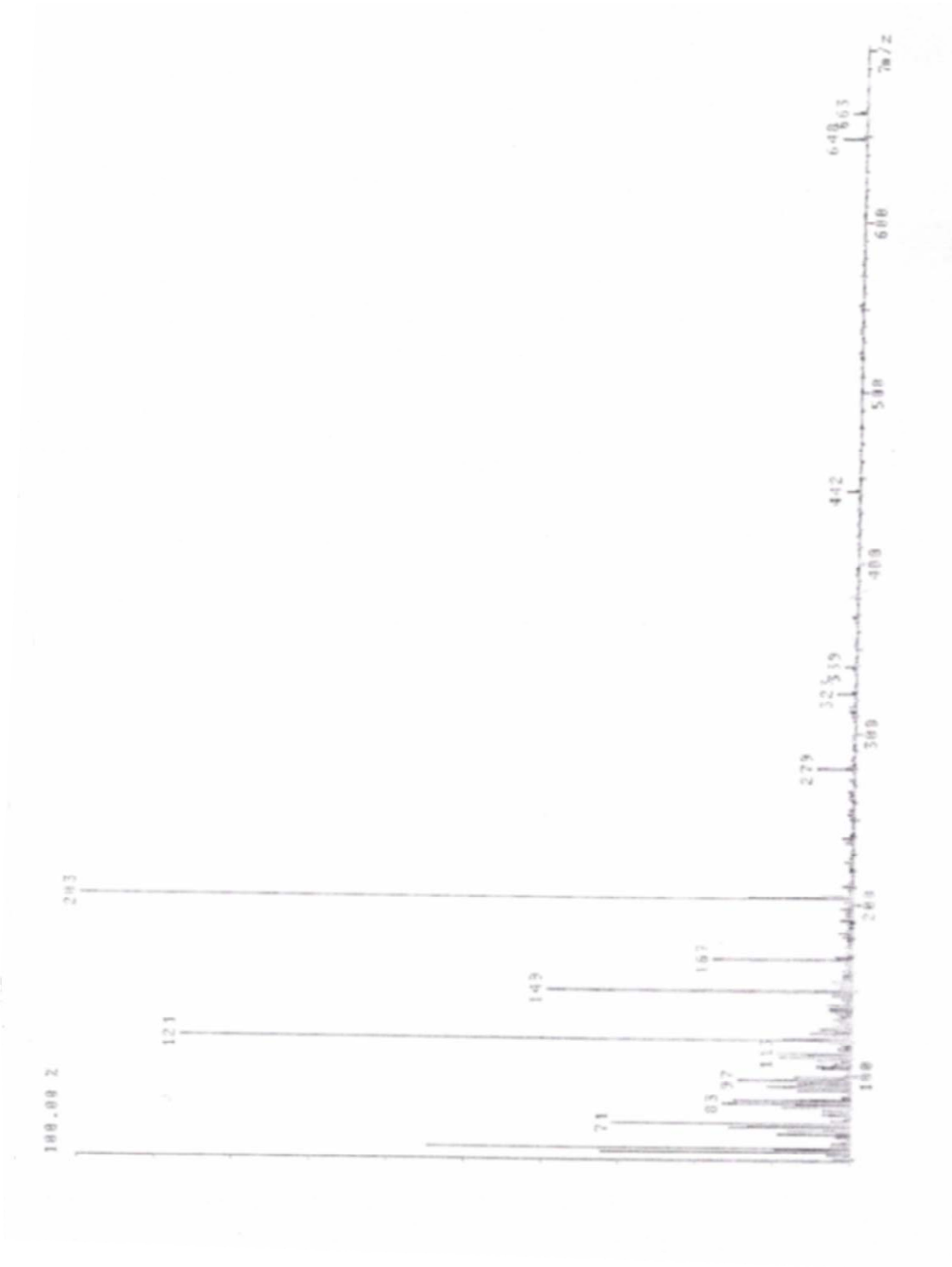
MS (EI): m/z (%) = 203 (100) [M⁺-C₃₃H₂₆ClO₈], 167 (18) [M⁺-C₃₈H₃₇ClO₆], 121 (86) [M⁺-C₃₉H₃₇ClO₈], 83 (14) [M⁺-C₄₀H₃₀ClO₁₀].



Şekil 5.15 Bileşik **5b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



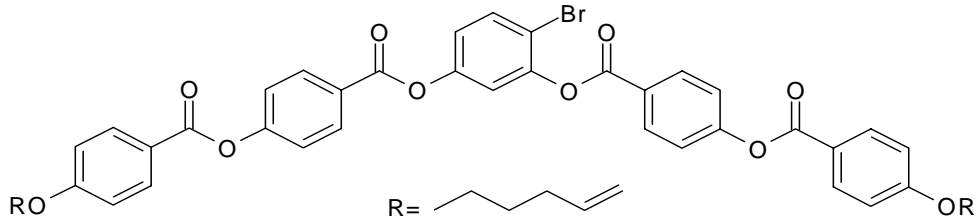
Şekil 5.16 Bileşik **5b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.17 Bileşik **5b**'nin MS spektrumu.

5.1.5.3 4-Bromo-1,3-Bis[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzen (5c)

(C₄₆H₄₁BrO₁₀; 833.7 g/mol):



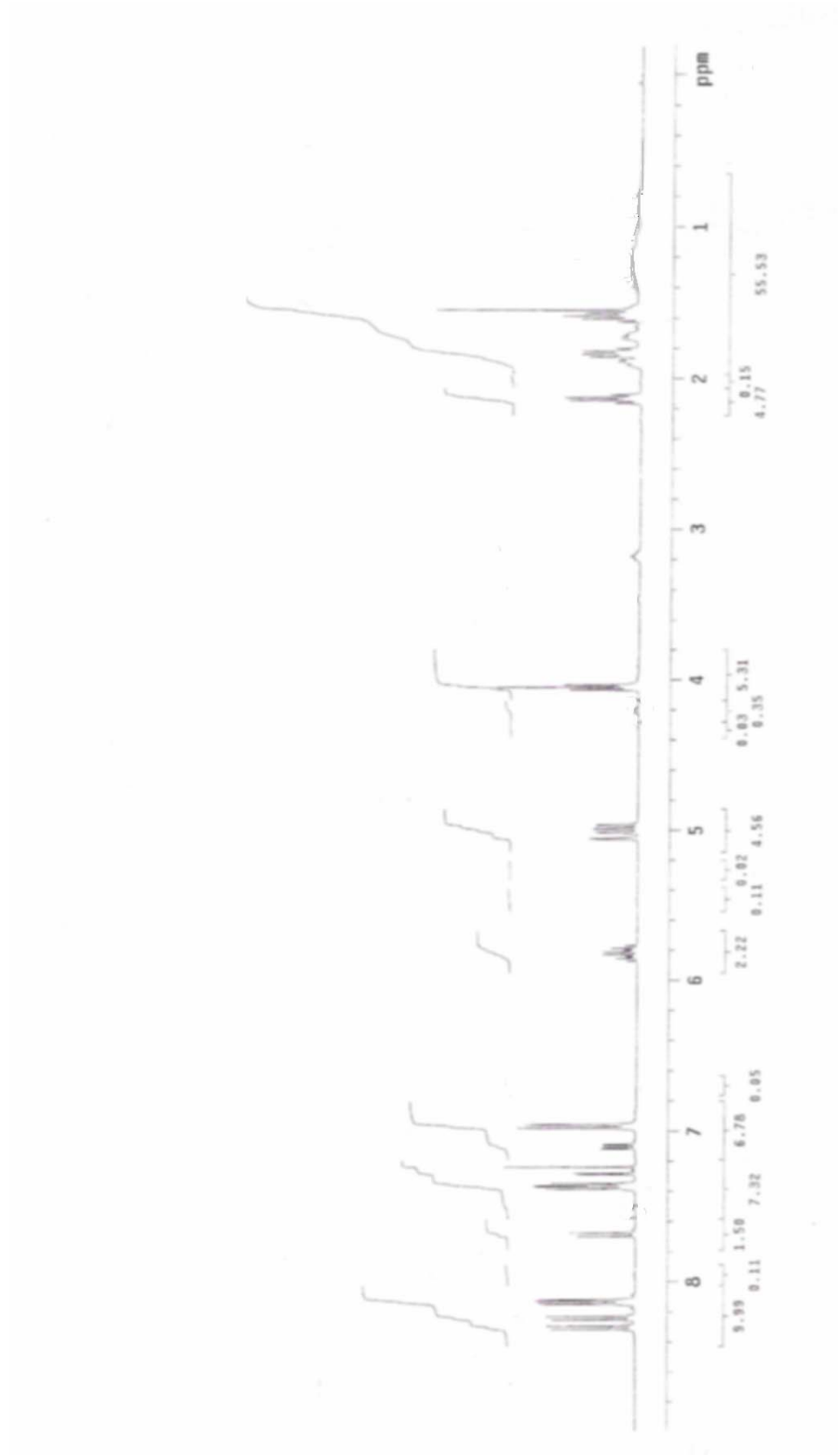
Reaktifler: 2 mmol 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asid (**4**)
 1 mmol 4-Bromoresorsinol
 1.5 mmol DCC
 0.19 mmol DMAP
 25 ml CH₂Cl₂

Verim: 0.3 g (%18) beyaz kristal.

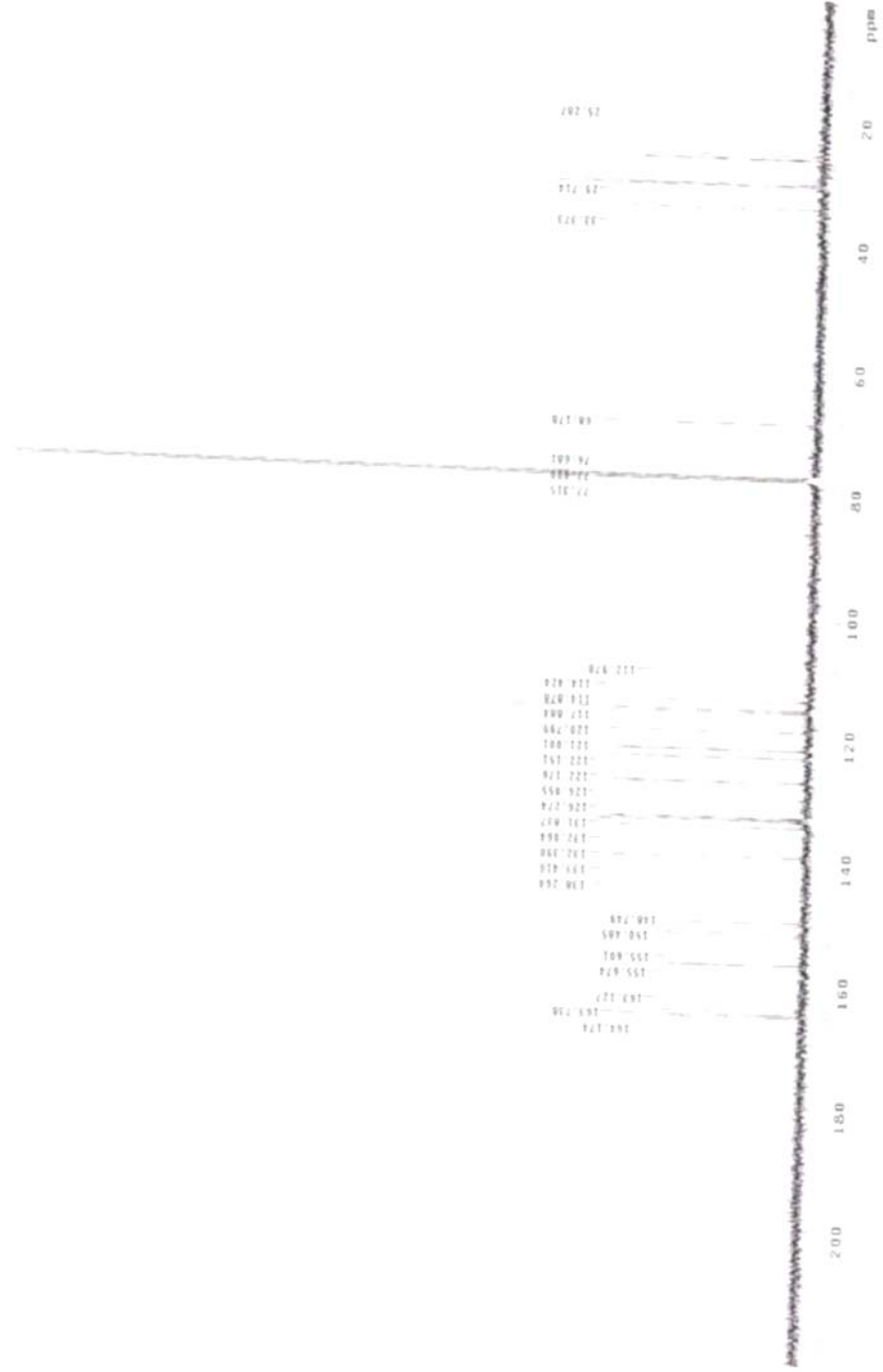
¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 8.30 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 aromatik H), 8.24 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 aromatik H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 aromatik H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 aromatik H), 7.69 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 1 aromatik H), 7.37 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 aromatik H), 7.36 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 aromatik H), 7.28 (d, *J* ≈ 2.5 Hz; 1 aromatik H), 7.10 (dd, *J* ≈ 8.7 Hz, *J* ≈ 2.5 Hz; 1 aromatik H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 aromatik H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 aromatik H), 5.87-5.77 (m; 2 alkenik H), 5.06-4.96 (m; 4 alkenik H), 4.05 (t; *J* ≈ 6.4 Hz; 2 OCH₂), 2.16-2.10 (m; 2 CH₂), 1.91-1.80 (m; 2 CH₂), 1.66-1.42 (m; 2 CH₂).

¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 164.17, 163.74, 163.13 (3s; 4 CO), 155.67, 155.60, 150.48, 148.75, 126.27, 126.05, 121.00, 120.80, 112.97 (9s; 11 aromatik C), 138.26 (d; 2 alkenik CH), 133.42, 132.39, 132.06, 131.84, 122.18, 122.15, 117.88, 114.42 (8d; 19 aromatik CH), 114.88 (t; 2 alkenik CH₂), 68.18 (t; 2 OCH₂), 33.37, 29.71, 25.28 (3t; 6 CH₂).

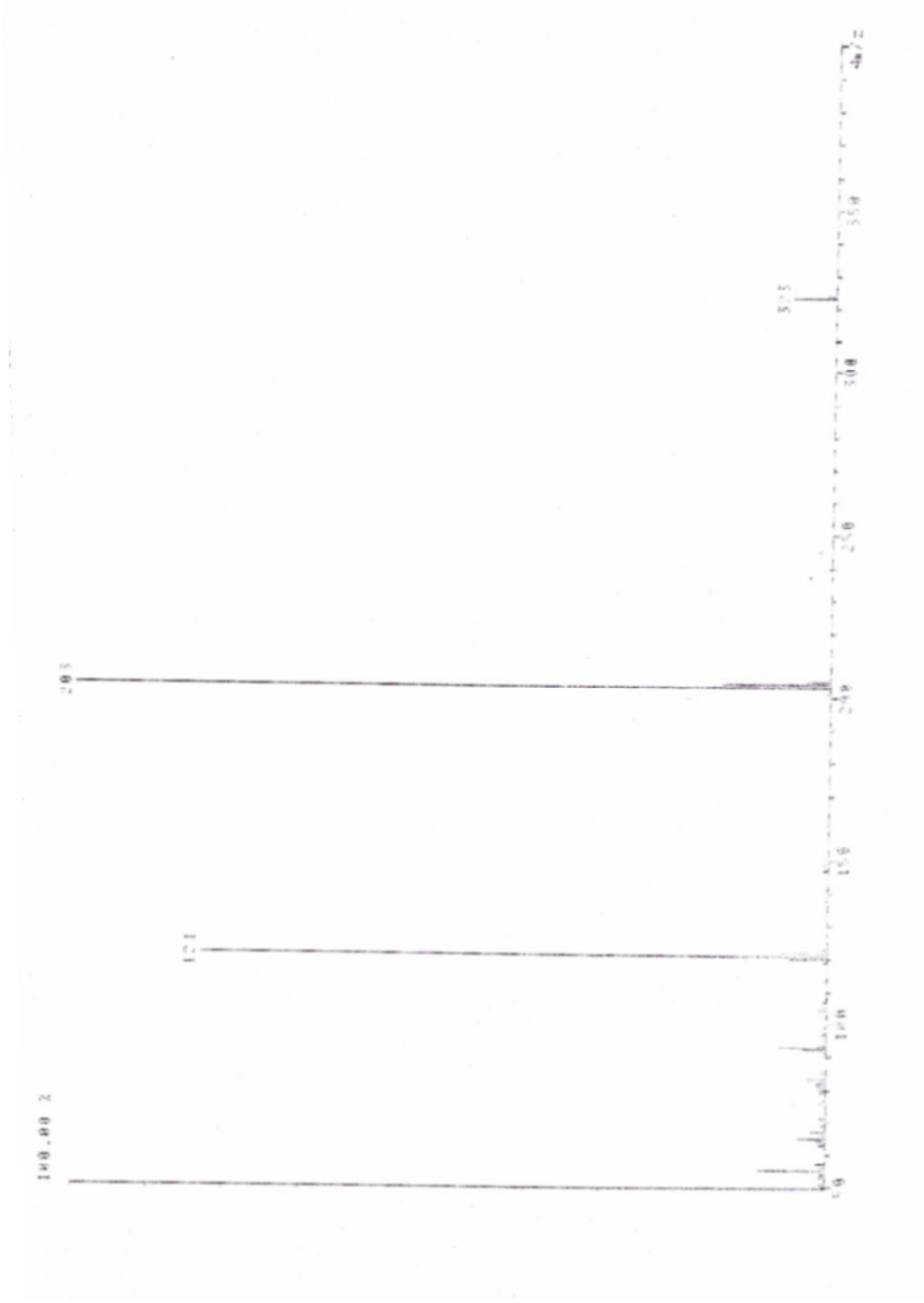
MS (EI): m/z (%) = 203 (100) [M⁺-C₃₃H₂₆BrO₈], 121 (82) [M⁺-C₃₉H₃₇BrO₈].



Şekil 5.18 Bileşik 5c'nin ¹H-NMR spektrumu.

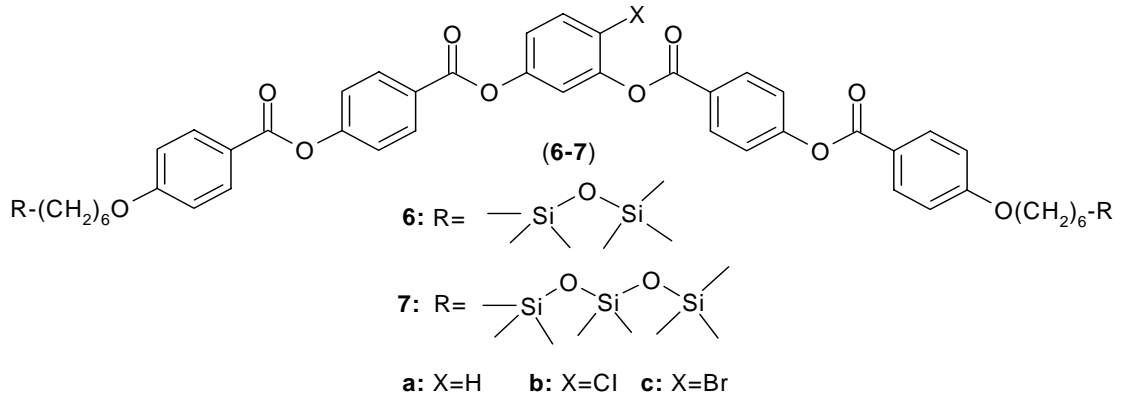


Şekil 5.19 Bileşik **5c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.20 Bileşik 5c'nin MS spektrumu.

5.1.6 Siloksan Sübstitüe "Bent-core" Bileşiklerinin Sentezi

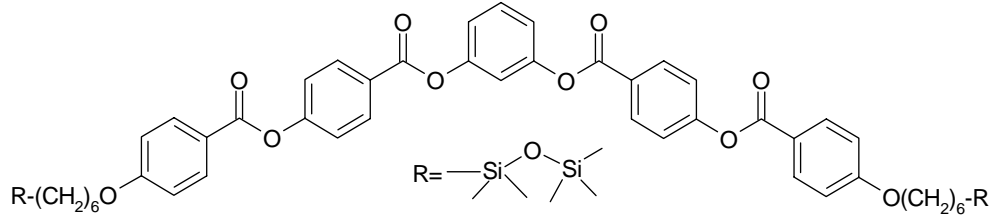


Bileşik (6-7) eldesi için; 0.24 mmol ilgili "bent-core" bileşiği (**5a-c**) 3 ml toluende çözülür, üzerine 0.72 mmol ilgili Si bileşiği ve 1 damla Karstedt katalizörü ilave edilir. Reaksiyon karışımı azot atmosferinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Karışım Silikajel üzerinden süzülür ve kloroform ile yıkanır. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur, ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, CHCl_3) ile saflaştırılır.

Sentezlenen **6-7** bileşiklerinin yapıları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve $^{29}\text{Si-NMR}$ spektrofotometrik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 5.21-Şekil 5.38).

5.1.6.1 Pentametildisiloksan Substitüe "Bent-core" Bileşikleri

5.1.6.1.1 1,3-Bis{4-[6-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan)hekziloksibenzoiloksi]benzoiloksi}benzen (6a) (C₅₆H₇₄O₁₂Si₄; 1051.5 g/mol):



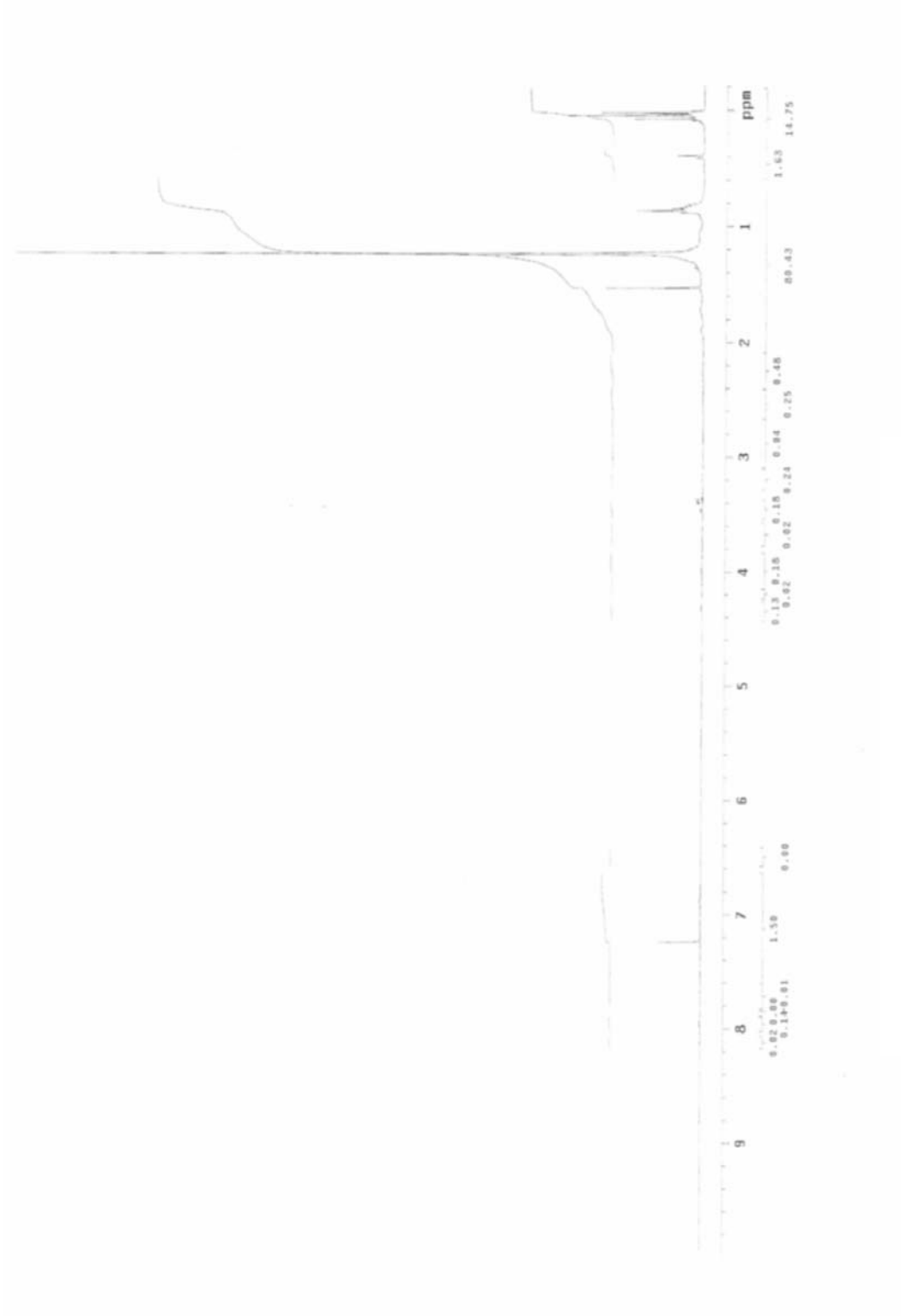
Reaktifler: 0.24 mmol "Bent-core" bileşiği (**5a**)
 0.72 mmol Pentametildisiloksan
 3 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Verim: 0.01 g (%38) yağimsı.

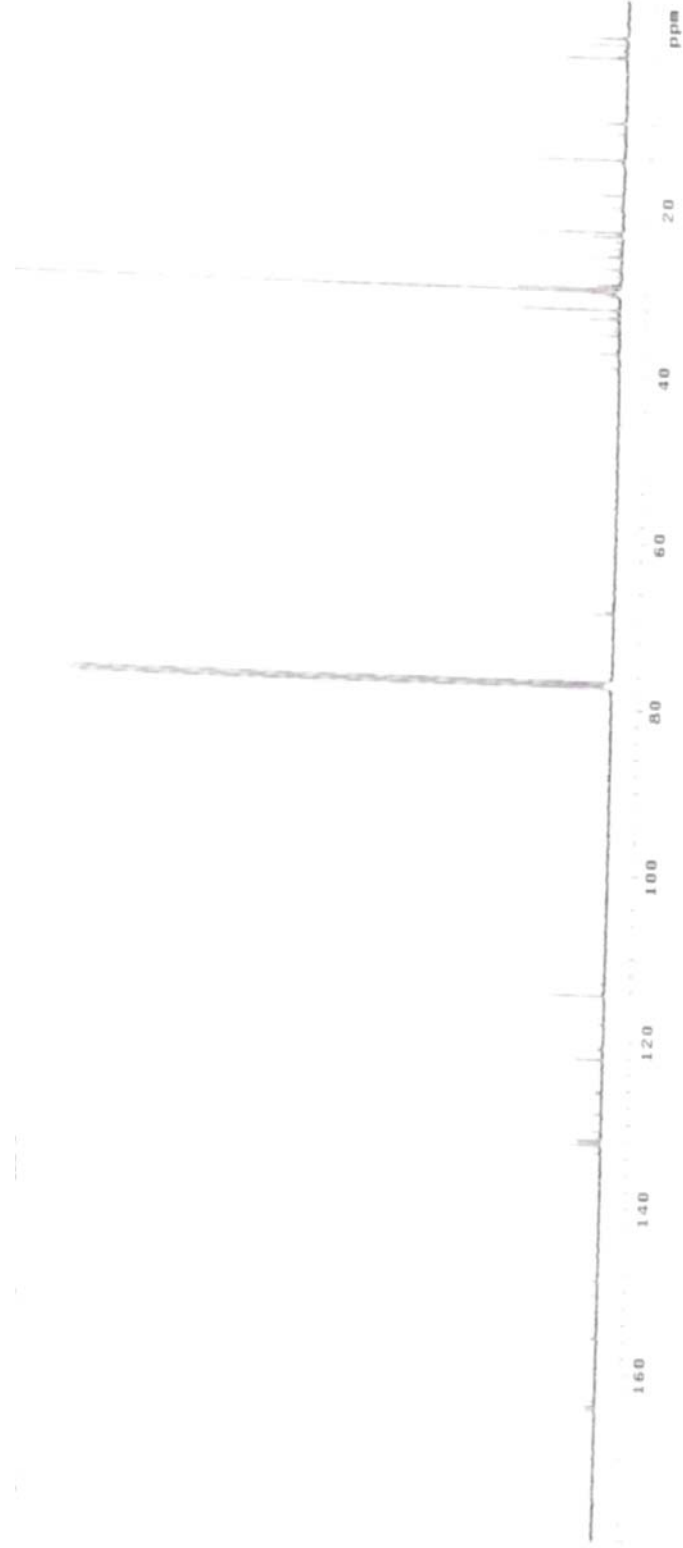
¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 8.25 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 aromatik H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 aromatik H), 7.47 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 7.8$ Hz; 1 aromatik H), 7.35 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 aromatik H), 7.19-7.15 (m; 3 aromatik H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 aromatik H), 4.04 (t, $J \approx 6.4$ Hz; 2 OCH₂), 1.69-1.44 (m; 8 CH₂), 0.53 (t, $J \approx 7.86$ Hz; 2 Si-CH₂), 0.09-0.02 (m; 10 Si-CH₃).

¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 164.22, 163.97, 163.72 (3s; 4 CO), 155.38, 151.45, 121.12, 119.26 (4s; 10 aromatik C), 132.33, 131.83, 129.76, 126.58, 122.00, 115.72, 114.40 (7d; 20 aromatik CH), 68.48 (t; 2 OCH₂), 33.25, 32.05, 29.71, 23.35, 14.29 (5t; 10 CH₂), 2.13, 1.94, 0.53, -0.16, -0.35 (5q; 10 CH₃).

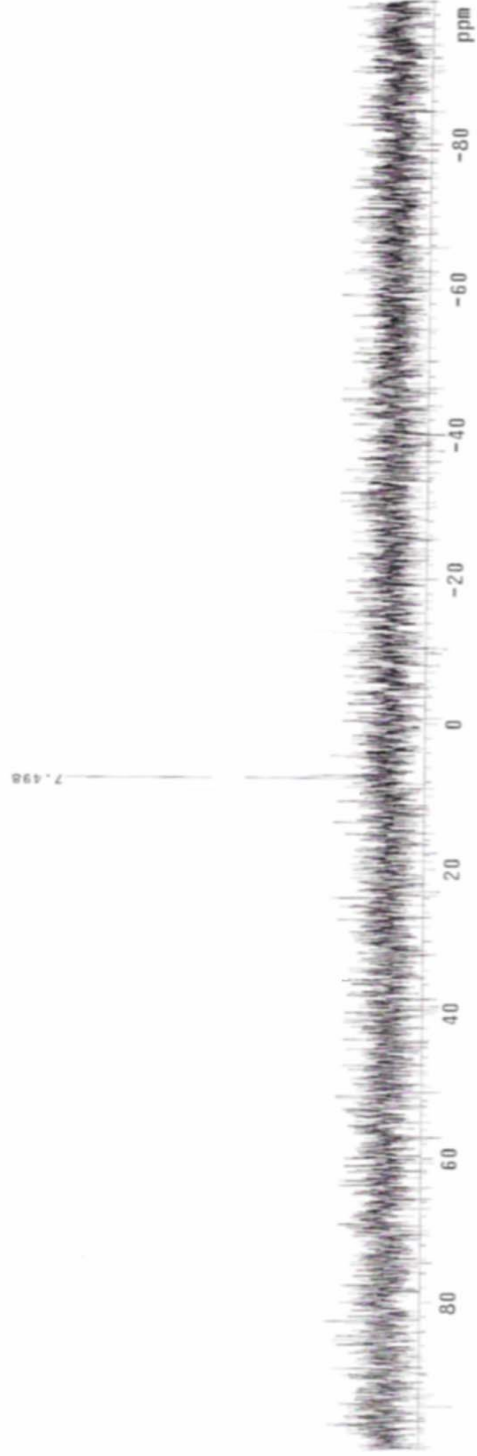
²⁹Si-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 7.50, 7.16.



Şekil 5.21 Bileşik **6a**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

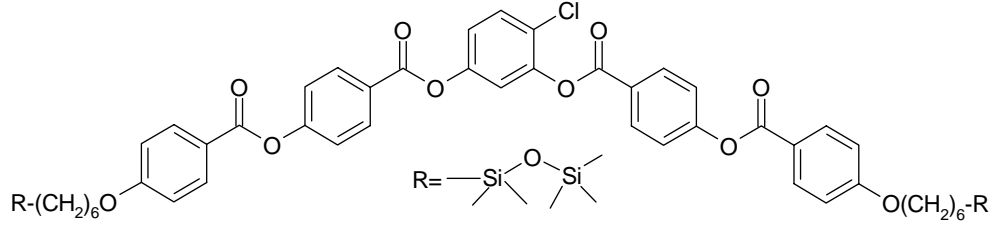


Şekil 5.22 Bileşik **6a**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



Şekil 5.23 Bileşik **6a**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

5.1.6.1.2 4-Kloro-1,3-Bis{4-[6-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan)heksiloksibenzoiloksi]benzoiloksi}benzen (6b) (C₅₆H₇₃ClO₁₂Si₄; 1085.9 g/mol):



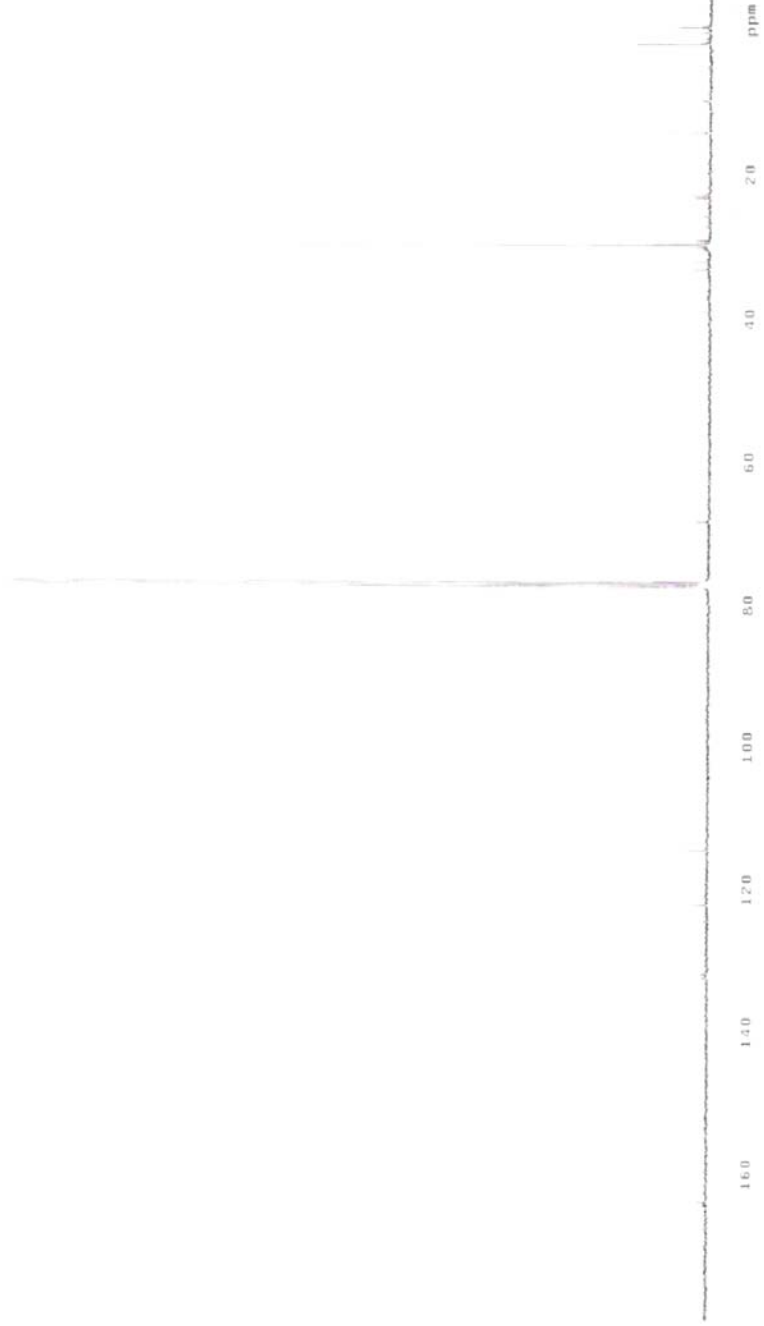
Reaktifler: 0.24 mmol "Bent-core" bileşiği (**5b**)
 0.72 mmol Pentametildisiloksan
 3 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Verim: 0.15 g (%58) yağmsı.

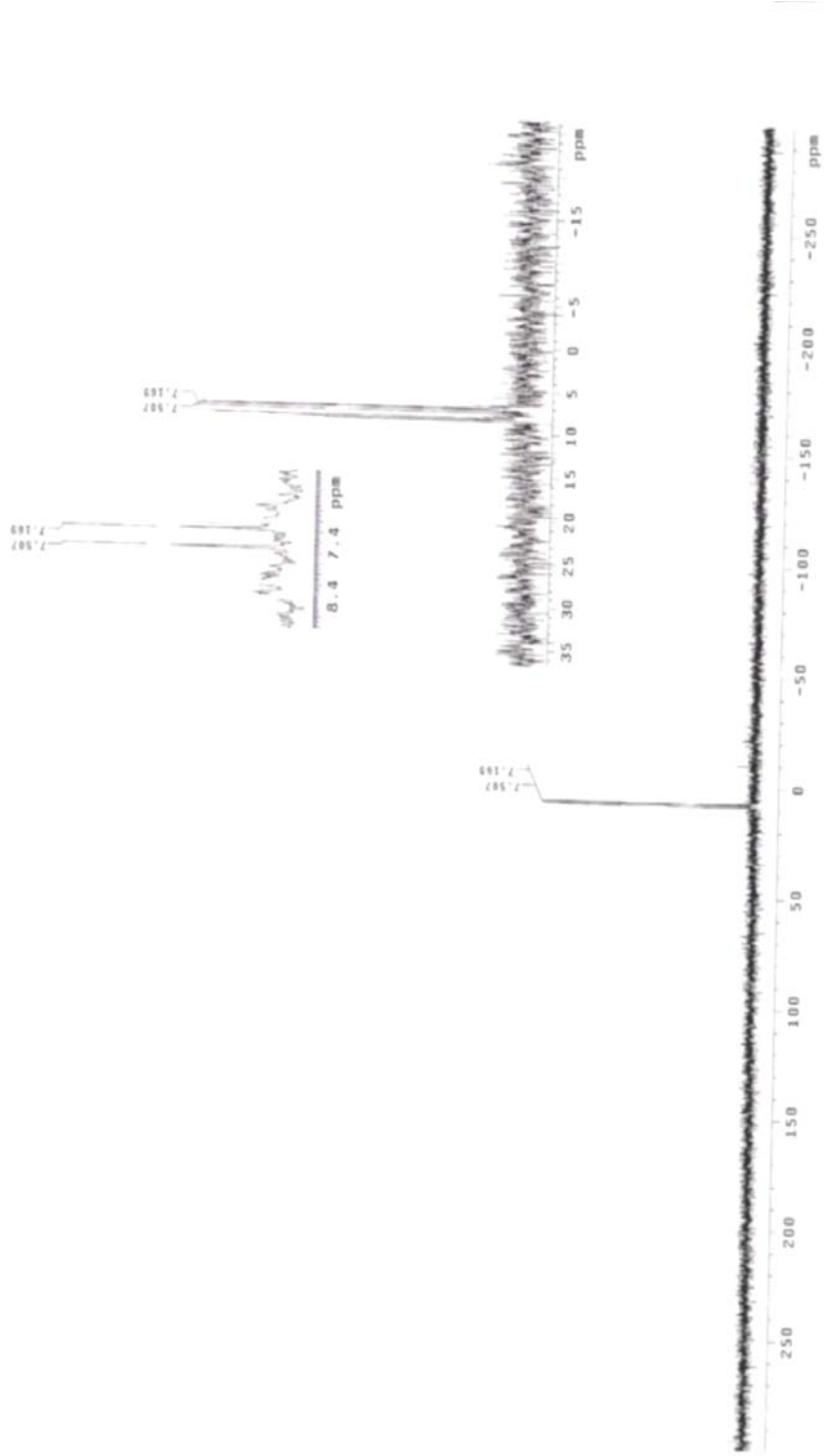
¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 8.29 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 8.24 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 aromatik H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 aromatik H), 7.53 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 1 aromatik H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 7.28 (d, $J \approx 2.5$ Hz; 1 aromatik H), 7.16 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.5$ Hz; 1 aromatik H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 aromatik H), 4.04 (t; $J \approx 6.4$ Hz; 2 OCH₂), 1.82-1.54 (m; 8 CH₂), 0.51 (t, $J \approx 7.75$ Hz; 2 Si-CH₂), 0.09-0.02 (m; 10 Si-CH₃).

¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 164.22, 163.74, 163.00 (3s; 4 CO), 155.59, 155.51, 149.76, 147.38, 130.72, 128.63, 126.33, 125.89, 124.21 (9s; 11 aromatik C), 132.32, 132.09, 131.80, 130.45, 122.11, 120.91, 117.73, 114.40 (8d; 19 aromatik CH), 68.52 (t; 2 OCH₂), 33.17, 32.06, 29.83, 22.83, 14.25 (5t; 10 CH₂), 2.16, 1.96, 0.53, -0.16, -0.32 (5q; 10 CH₃).

²⁹Si-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 7.50, 7.16.

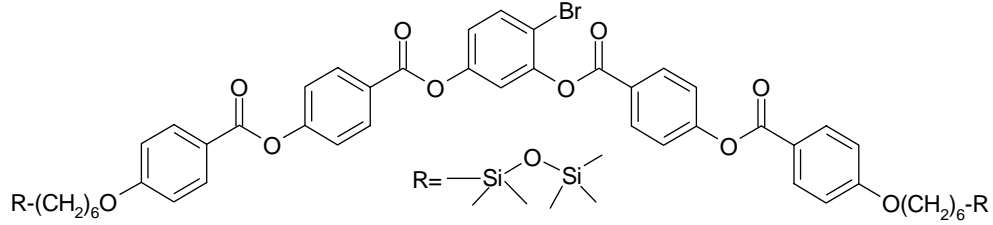


Şekil 5.25 Bileşik **6b**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



Şekil 5.26 Bileşik **6b**'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

5.1.6.1.3 4-Bromo-1,3-Bis{4-[6-(1,1,3,3,3-pentametildisiloksan)hekziloksibenzoiloksi]benzoiloksi}benzen (6c) (C₅₆H₇₃BrO₁₂Si₄; 1130.4 g/mol):



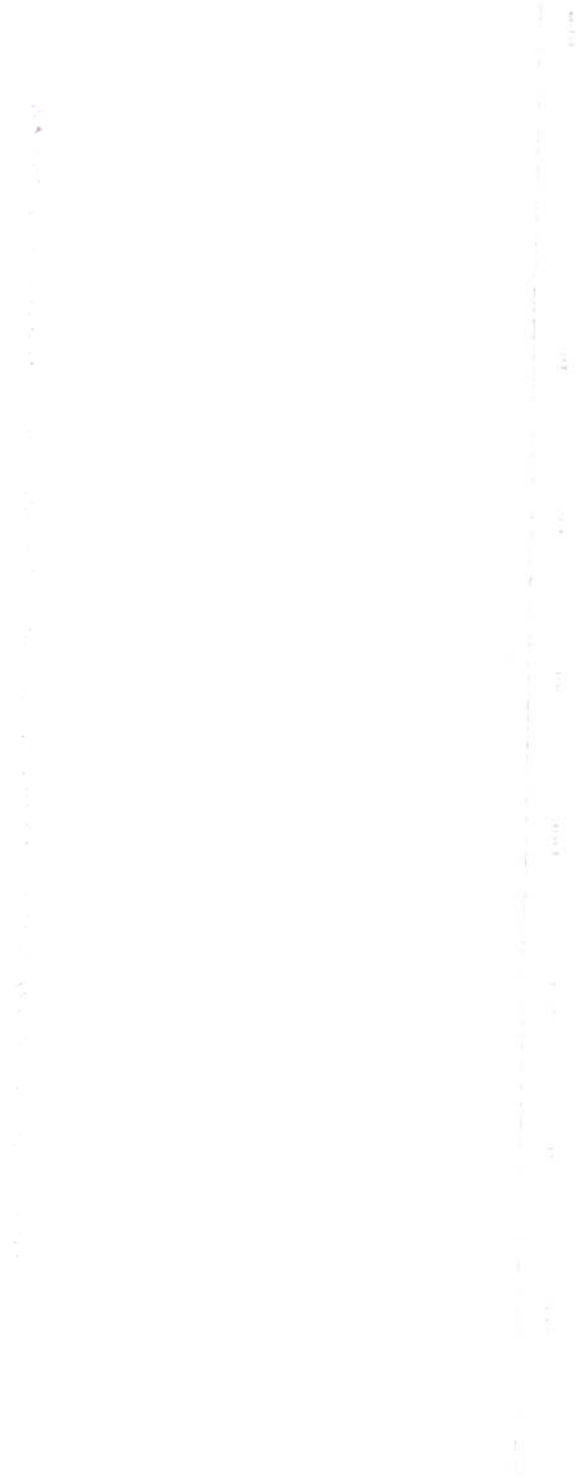
Reaktifler: 0.24 mmol "Bent-core" bileşiği (5c)
 0.72 mmol Pentametildisiloksan
 3 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Verim: 0.17 g (%63) yağmsı.

¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 8.30 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 8.24 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 aromatik H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 aromatik H), 7.69 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 1 aromatik H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 7.28 (d, $J \approx 2.5$ Hz; 1 aromatik H), 7.10 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.5$ Hz; 1 aromatik H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 aromatik H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 aromatik H), 4.04 (t, $J \approx 6.4$ Hz; 2 OCH₂), 2.02-1.56 (m; 8 CH₂), 0.51 (t, $J \approx 7.85$ Hz; 2 Si-CH₂), 0.08-0.02 (m; 10 Si-CH₃).

¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 164.19, 163.83, 163.68, 163.15 (4s; 4 CO), 155.60, 150.47, 148.67, 126.30, 126.10, 120.91, 120.78, 112.99 (8s; 11 aromatik C), 133.48, 132.32, 132.12, 131.79, 122.22, 122.19, 117.81, 114.37 (8d; 19 aromatik CH), 68.49 (t; 2 OCH₂), 33.16, 32.01, 29.83, 25.83, 14.20 (5t; 10 CH₂), 2.15, 1.92, 0.53, -0.14, -0.33 (5q; 10 CH₃).

²⁹Si-NMR (400MHz): δ (ppm) = 7.50, 7.16.



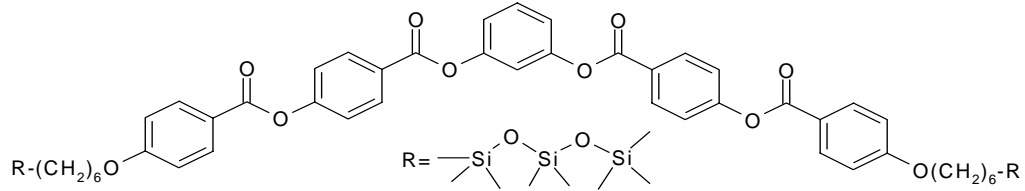
Şekil 5.28 Bileşik **6c**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



Şekil 5.29 Bileşik 6c'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

5.1.6.2 1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan Substitüe "Bent-core" Bileşikleri

5.1.6.2.1 1,3-Bis{4-[6-(1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan)hekziloksibenzoiloksi]benzoiloksi}benzen (7a) (C₆₀H₈₆O₁₄Si₆; 1199.8 g/mol):



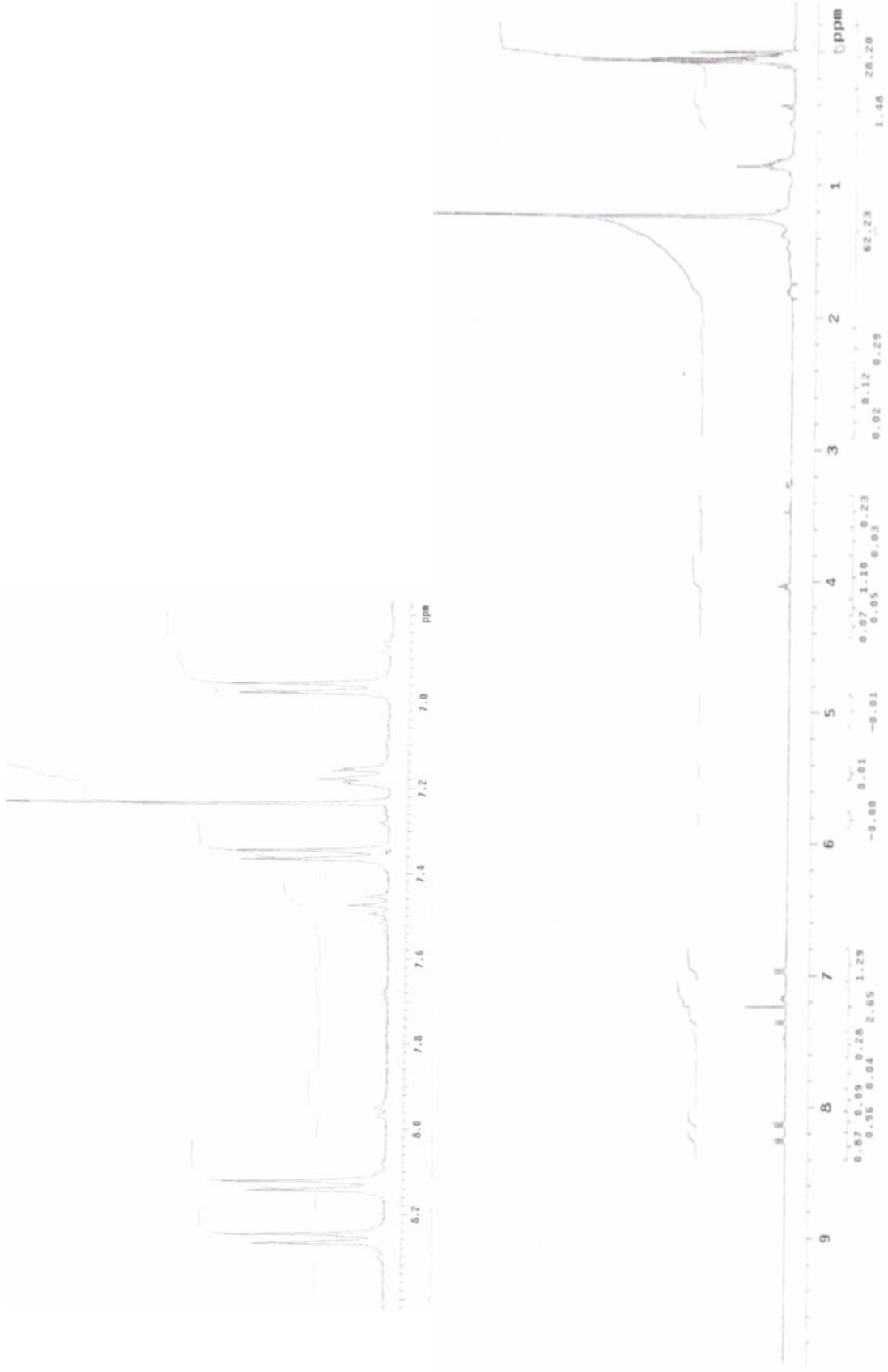
Reaktifler: 0.24 mmol "Bent-core" bileşiği (**5a**)
 0.72 mmol 1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan
 3 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Verim: 0.05 g (%18) yağimsı.

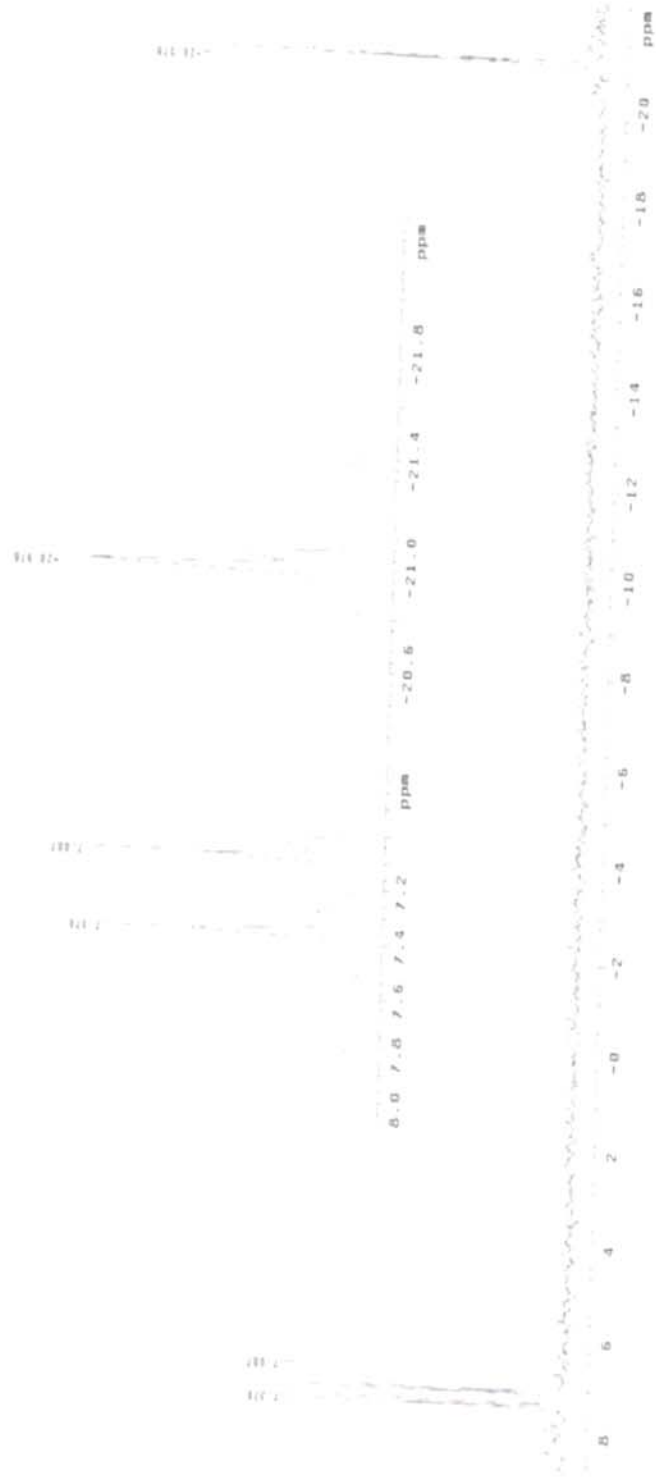
¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 8.25 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 aromatik H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 aromatik H), 7.47 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 7.8$ Hz; 1 aromatik H), 7.35 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 aromatik H), 7.19-7.15 (m; 3 aromatik H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 aromatik H), 4.05 (t, $J \approx 6.4$ Hz; 2 OCH₂), 1.84-1.51 (m; 8 CH₂), 0.54 (t, $J \approx 7.86$ Hz; 2 Si-CH₂), 0.08-0.01 (m; 14 Si-CH₃).

¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 164.18, 163.98, 163.77 (3s; 4 CO), 155.45, 151.41, 121.00, 119.25 (4s; 10 aromatik C), 132.37, 131.80, 129.82, 126.64, 122.10, 115.79, 114.45 (7d; 20 aromatik CH), 68.50 (t; 2 OCH₂), 33.20, 32.06, 29.79, 23.32, 14.25 (5t; 10 CH₂), 1.99, 1.46, 1.32, 1.23, 1.18, 1.07, -0.36 (7q; 14 CH₃).

²⁹Si-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 7.37, 7.08, -20.97.

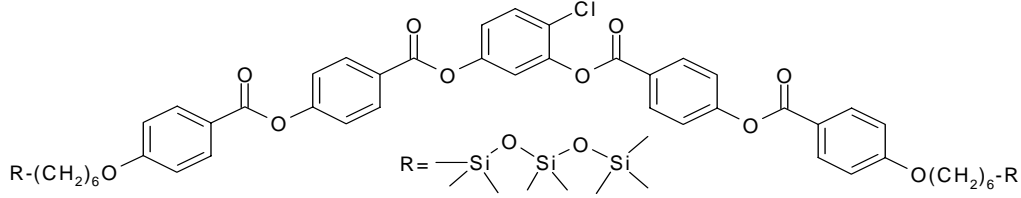


Şekil 5.30 Bileşik **7a**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 5.32 Bileşik **7a**'nin $^{29}\text{Si-NMR}$ spektrumu.

5.1.6.2.2 4-Kloro-1,3-Bis{4-[6-(1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan)heksiloksibenzoiloksi]benzoiloksi}benzen (7b) (C₆₀H₈₅ClO₁₄Si₆; 1234.3 g/mol):



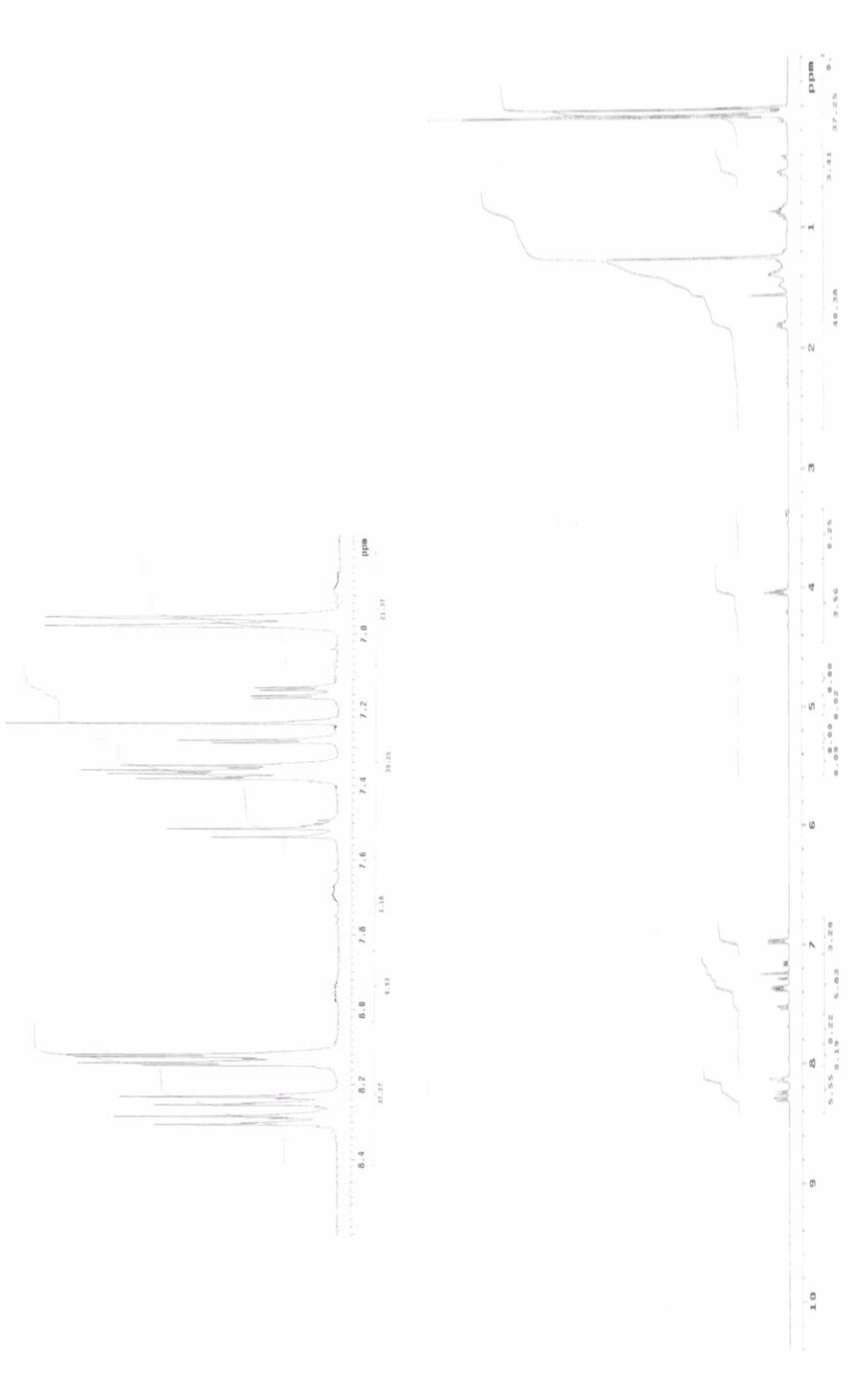
Reaktifler: 0.24 mmol "Bent-core" bileşiği (**5b**)
 0.72 mmol 1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan
 3 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Verim: 0.11 g (%37) yağimsı.

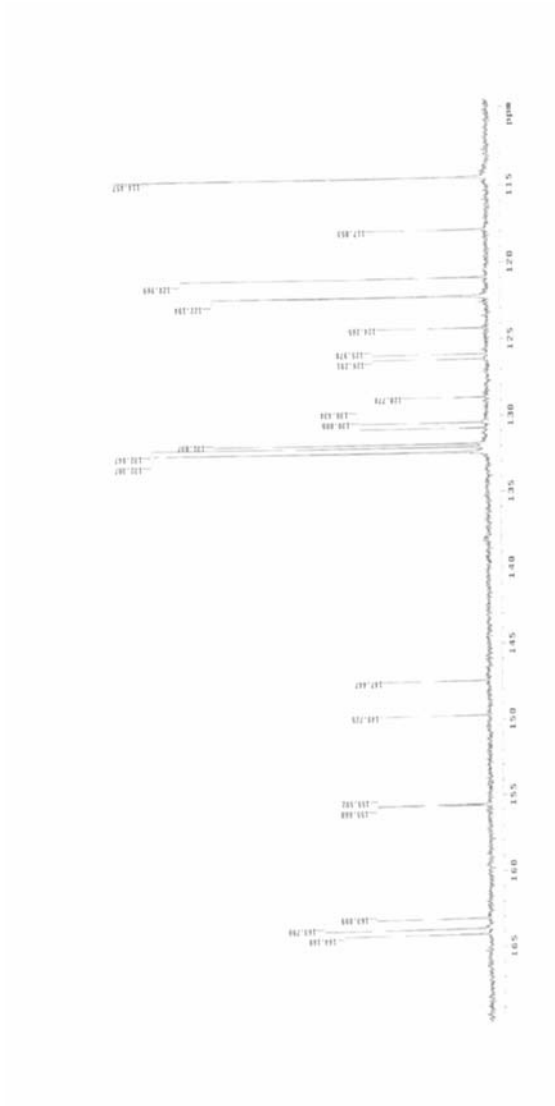
¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 8.29 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 8.24 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 aromatik H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 aromatik H), 7.53 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 1 aromatik H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 aromatik H), 7.28 (d, $J \approx 2.5$ Hz; 1 aromatik H), 7.16 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.5$ Hz; 1 aromatik H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 aromatik H), 4.05 (t, $J \approx 6.4$ Hz; 2 OCH₂), 1.84-1.64 (m; 8 CH₂), 0.54 (t, $J \approx 7.75$ Hz; 2 Si-CH₂), 0.09-0.01 (m; 14 Si-CH₃).

¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 164.16, 163.79, 163.09 (3s; 4 CO), 155.66, 155.59, 149.72, 147.44, 130.80, 128.77, 126.29, 125.97, 124.26 (9s; 11 aromatik C), 132.38, 132.04, 131.83, 130.43, 122.19, 120.96, 117.85, 114.45 (8d; 19 aromatik CH), 68.46 (t; 2 OCH₂), 33.20, 32.06, 29.18, 25.85, 14.25 (5t; 10 CH₂), 2.00, 1.70, 1.46, 1.32, 1.23, 0.40, -0.35 (7q; 14 CH₃).

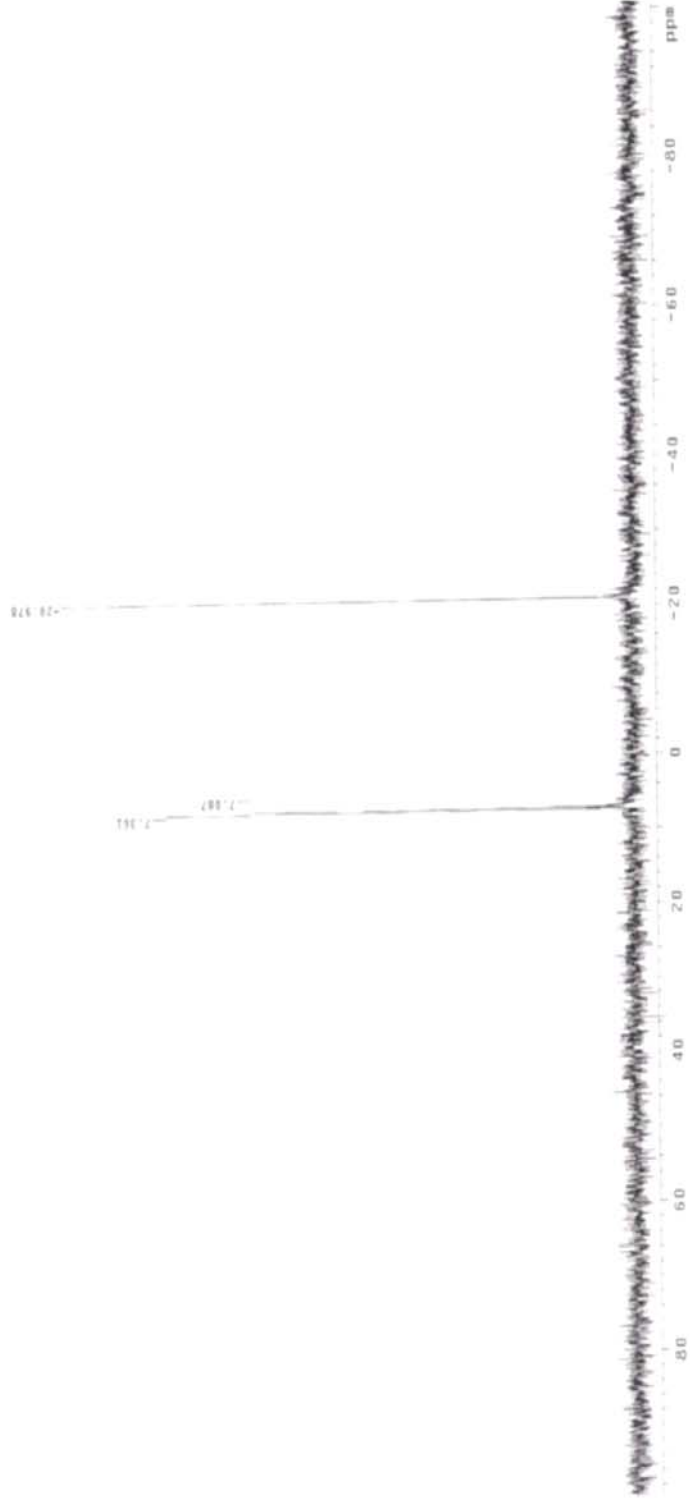
²⁹Si-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 7.36, 7.08, -20.97.



Şekil 5.33 Bileşik **7b**'nin ¹H-NMR spektrumu.

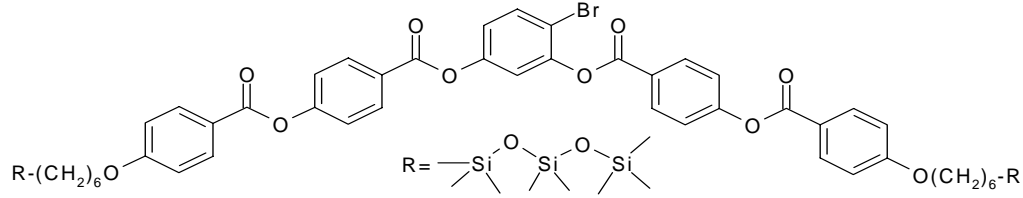


Şekil 5.34 Bileşik **7b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.35 Bileşik **7b**'nin $^{29}\text{Si-NMR}$ spektrumu.

5.1.6.2.3 4-Bromo-1,3-Bis{4-[6-(1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloksan)hekziloksibenzoiloksi]benzoiloksi}benzen (7c) (C₆₀H₈₅BrO₁₄Si₆; 1278.7 g/mol):



Reaktifler: 0.24 mmol "Bent-core" bileşiği (**5c**)
 0.72 mmol 1,1,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloksan
 3 ml Toluen
 1 damla Karstedt katalizörü

Verim: 0.07 g (%23) yağimsı.

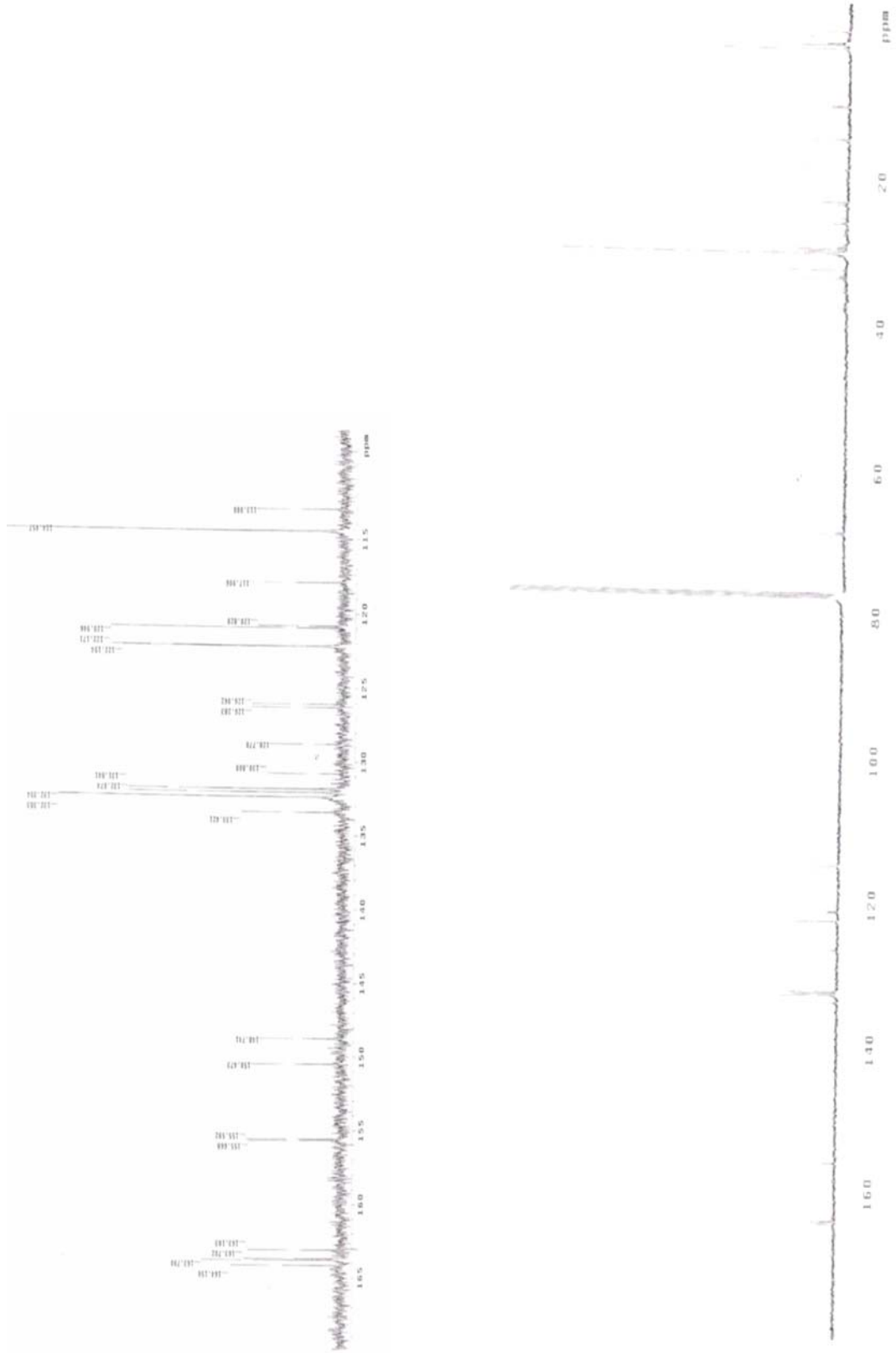
¹H-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 8.30 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 aromatik H), 8.24 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 aromatik H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 aromatik H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 aromatik H), 7.69 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 1 aromatik H), 7.37 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 aromatik H), 7.36 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 aromatik H), 7.28 (d, *J* ≈ 2.5 Hz; 1 aromatik H), 7.10 (dd, *J* ≈ 8.7 Hz, *J* ≈ 2.5 Hz; 1 aromatik H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 aromatik H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 aromatik H), 4.04 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; 2 OCH₂), 1.88-1.68 (m; 8 CH₂), 0.54 (t, *J* ≈ 7.75 Hz; 2 Si-CH₂), 0.08-0.01 (m; 14 Si-CH₂).

¹³C-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 164.15, 163.79, 163.70, 163.10 (4s; 4 CO), 155.66, 155.59, 150.47, 148.74, 126.28, 126.06, 120.94, 120.82, 113.00 (9s; 11 aromatik C), 133.42, 132.38, 132.07, 131.84, 122.19, 122.17, 117.90, 114.45 (8d; 19 aromatik CH), 68.49 (t; 2 OCH₂), 33.20, 32.06, 29.49, 25.85, 14.24 (5t; 10 CH₂), 2.00, 1.96, 1.46, 1.32, 1.23, 0.39, -0.35 (7q; 14 CH₃).

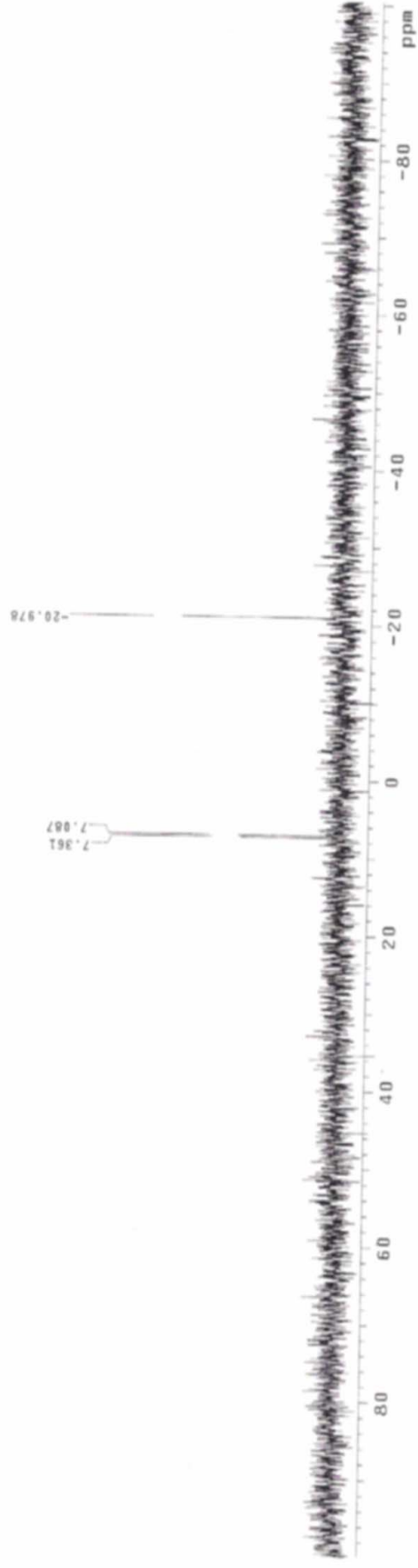
²⁹Si-NMR (400 MHz): δ (ppm) = 7.36, 7.08, -20.97.



Şekil 5.36 Bileşik **7c**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 5.37 Bileşik **7c**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

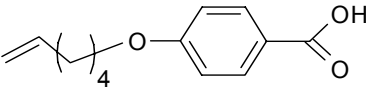
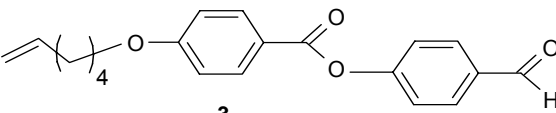
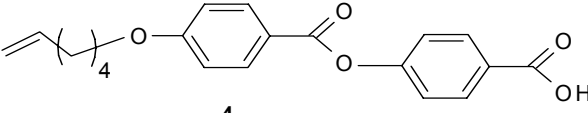


Şekil 5.38 Bileşik 7c'nin ^{29}Si -NMR spektrumu.

5.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN SIVI KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

"Bent-core" bileşikleri **5a-c**'nin sentezinde kullanılan başlangıç maddelerinin (**2-4**) optik polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Bileşik **2-4** faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$)^a ve entalpi (kJ mol^{-1})^a değerleri: (K: kristal, N: nematik faz, Iso: isotropik mesofaz).

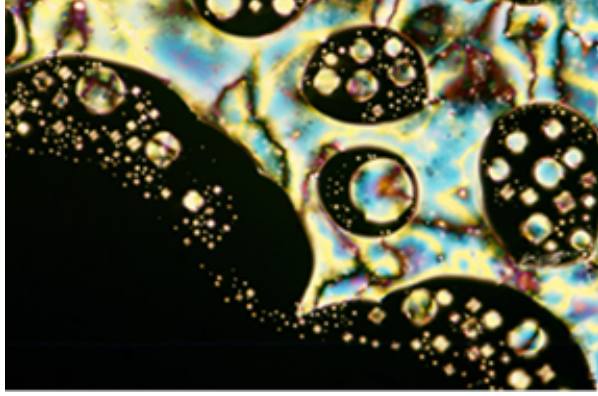
Bileşik	T $^{\circ}\text{C}$ (ΔH kJ/mol)
 <p style="text-align: center;">2</p>	K 99 (10.9) N 130 (0.1) Iso ^b
 <p style="text-align: center;">3</p>	K {44 N} 50 (28.4) Iso ^c
 <p style="text-align: center;">4</p>	K 150 (17.3) N 231 (5.3) Iso ^c

^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için $10.0\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde. Monotropik faz geçişleri {} içerisinde.

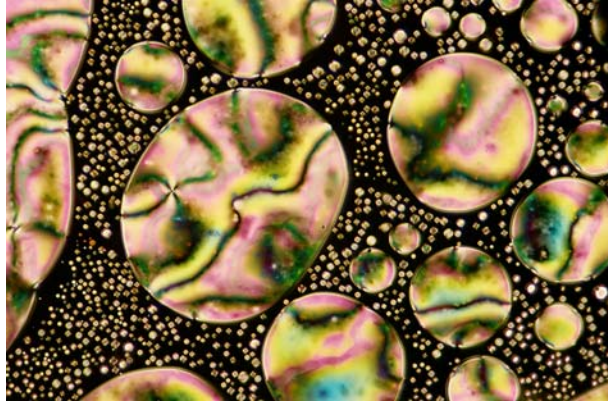
^bLiteratür (Mann ve Lacey, 2000): K 101 N 140 Iso.

^cLiteratür (Schiewe vd., 1996): Bileşik **3** için K 42 N 45 Iso; Bileşik **4** için K 136 N 230 Iso.

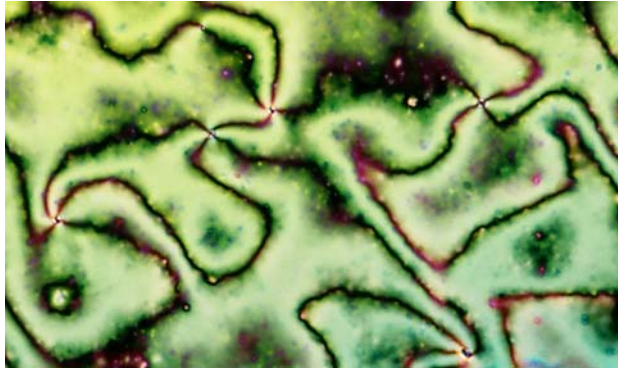
Mesomorfik özelliğe sahip başlangıç maddesi **2** nematik mesofaz göstermektedir ve bileşik **2**'nin ısıtma sırasında $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $N \rightarrow \text{Iso}$ faz geçişine ait mesofaz tekstürü Şekil 5.39'da ve isotropik fazın soğutulması sırasında $122\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki mesofaz tekstürleri, sırasıyla Şekil 5.40 ve Şekil 5.41'de verilmiştir.



Şekil 5.39 Isıtma sırasında bileşik 2'nin 127 °C'de mesofaz tekstürü (N-Iso).

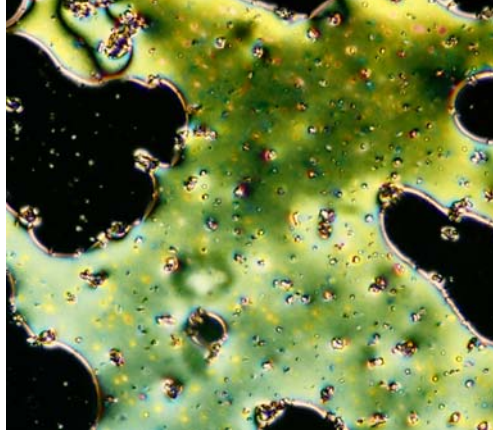


Şekil 5.40 Soğutma sırasında bileşik 2'nin 122 °C'de mesofaz tekstürü (Iso-N).



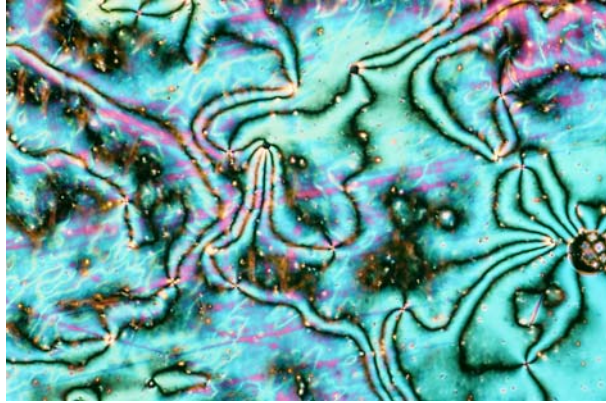
Şekil 5.41 Soğutma sırasında bileşik 2'nin 115 °C'de mesofaz tekstürü (N).

Nematik mesofaz gösteren bileşik 3'ün tekstürü Şekil 5.42'de görülmektedir.



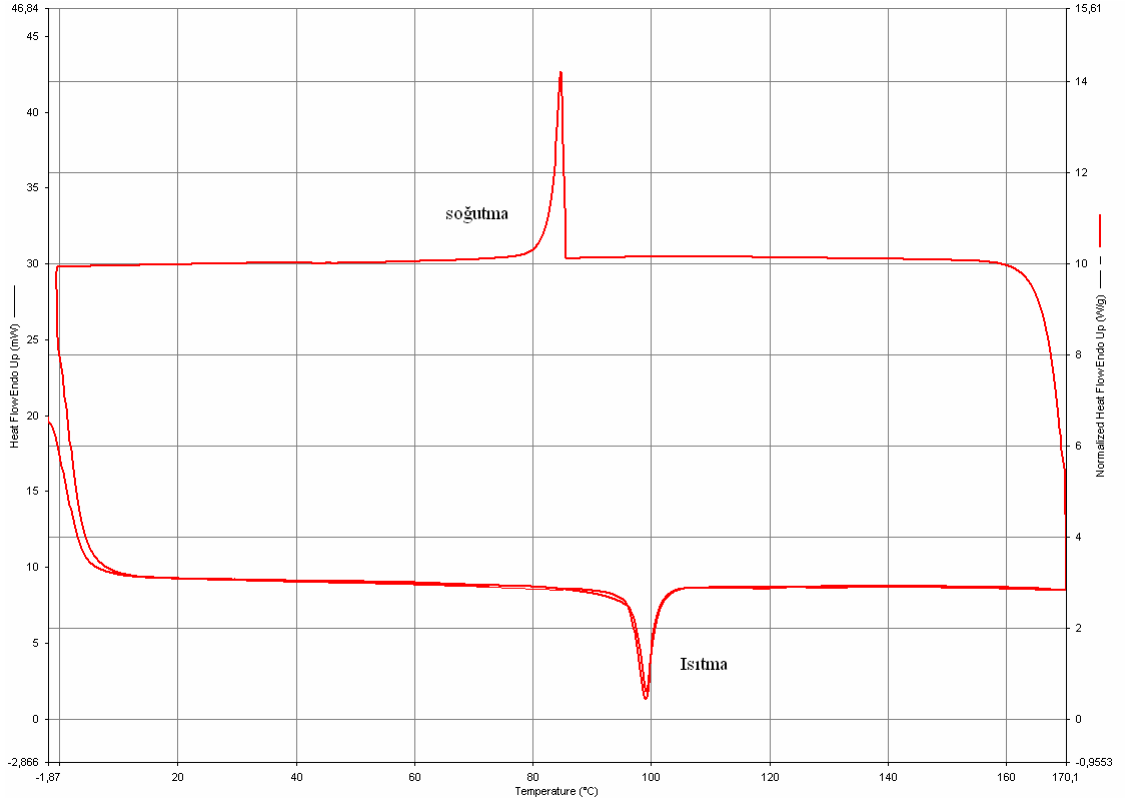
Şekil 5.42 Soğutma sırasında bileşik 3'ün 36 °C'de mesofaz tekstürü (N).

Bileşik 3'deki aldehit grubunun yerini bileşik 4'de asit grubunun alması sonucu mesofaz kararlılığı artmıştır. Şekil 5.43'de isotropik fazın soğutulması sırasında nematik fazın tekstürü görülmektedir.

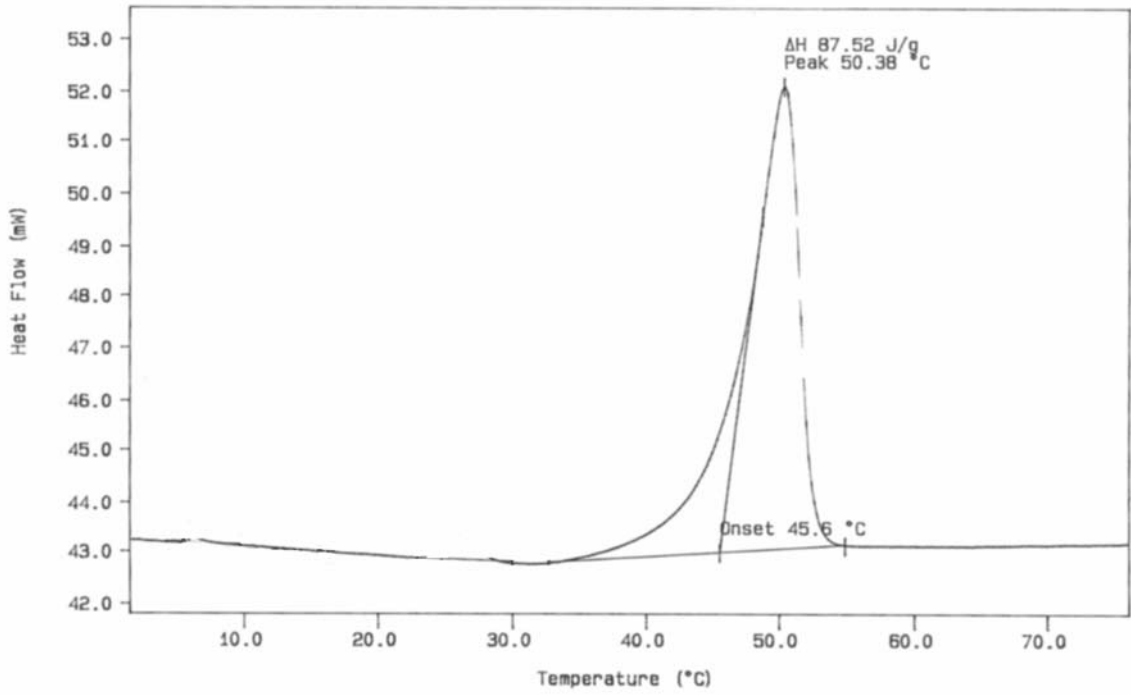


Şekil 5.43 Soğutma sırasında bileşik 4'ün 209 °C'de mesofaz tekstürü (N).

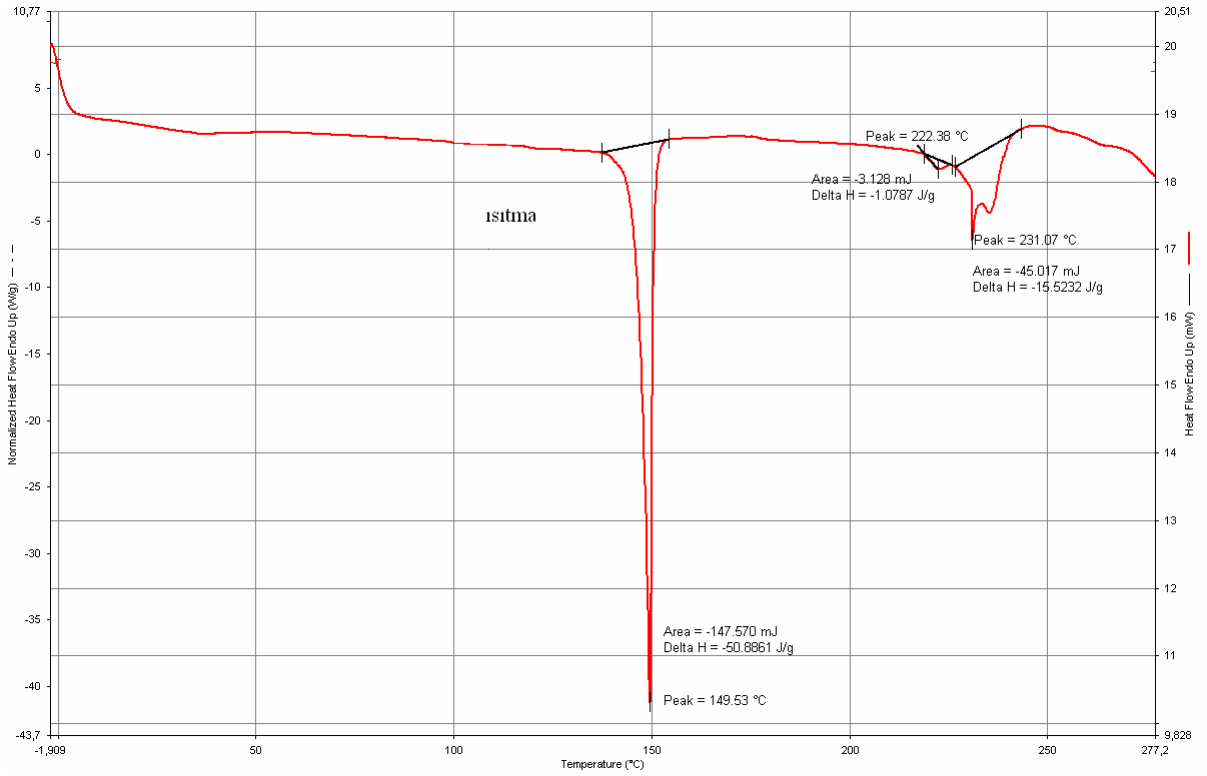
Mesogenik başlangıç maddeleri 2-4'e ait DSC termogramları, sırasıyla Şekil 5.44-Şekil 5.46'da verilmiştir.



Şekil 5.44 Bileşik 2'nin DSC termogramı (1. ve 2. ısıtma ve 2. soğutma; $10.0\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).



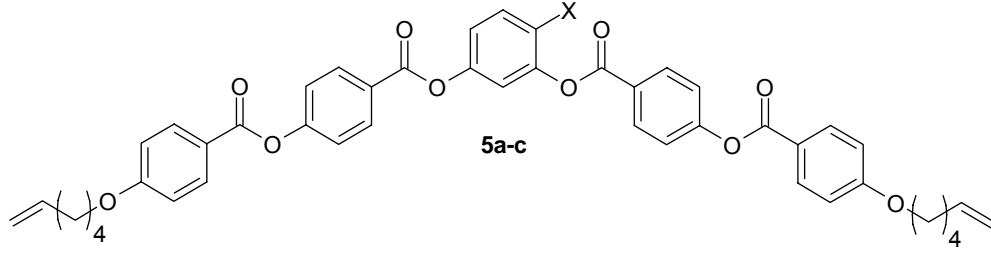
Şekil 5.45 Bileşik 3'nün DSC termogramı (2. ısıtma; $10.0\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).



Şekil 5.46 Bileşik 4'ün DSC termogramı (1. ısıtma; 10.0 °C min⁻¹).

Merkezi çekirdeğin farklılandırılması ile elde edilen üç farklı "bent-core" bileşiğinin (**5a-c**) optik polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Merkezi çekirdeğin 4 pozisyonuna klor ve brom substitüentinin girmesi ile erime noktasında düşüş gözlenmiştir. Bileşik **5a** ve **5b**'de monotropik olarak gözlenen SmX fazı, bu bileşiklerin brom analogu bileşik **5c**'de kaybolmuştur.

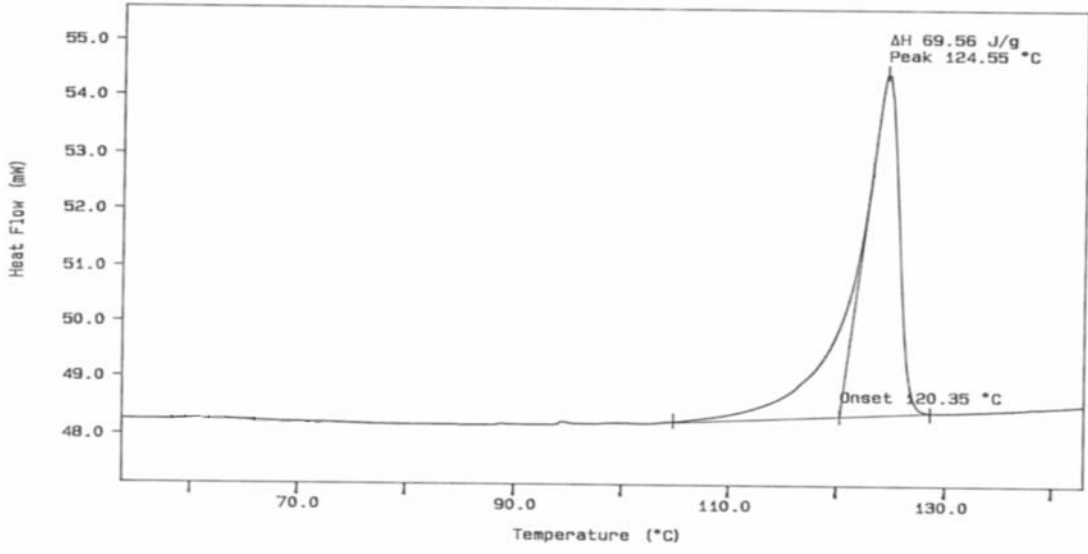
Çizelge 5.2 Bileşik **5a-c**'nin faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$)^a ve entalpi (kJ mol^{-1})^a değerleri: (K: kristal, Sm: smektik faz, Iso: isotropik mesofaz).



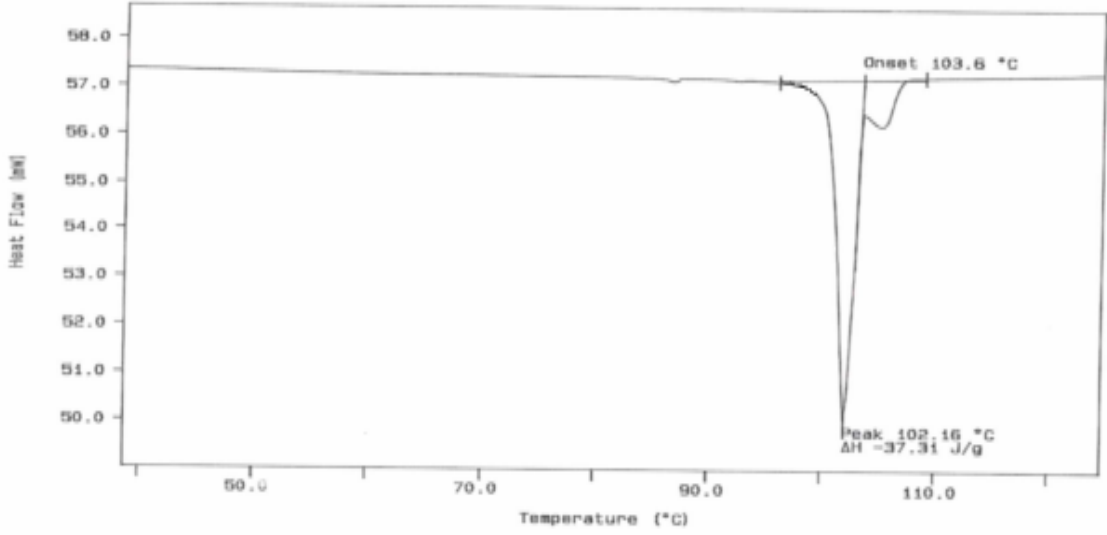
Bileşik	X	T $^{\circ}\text{C}$ (ΔH kJ/mol)
5a	H	K {107 SmX} 124 (52.5) Iso
5b	Cl	K {68 SmX} 94.6 (34.4) Iso
5c	Br	K 79.6 (19.0) Iso

^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için $10.0\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde. Monotropik faz geçişleri {} içerisinde.

Bükülmüş molekül geometrili bileşikler **5a-c**'nin DSC termogramları sırasıyla Şekil 5.47- Şekil 5.49'de verilmiştir.

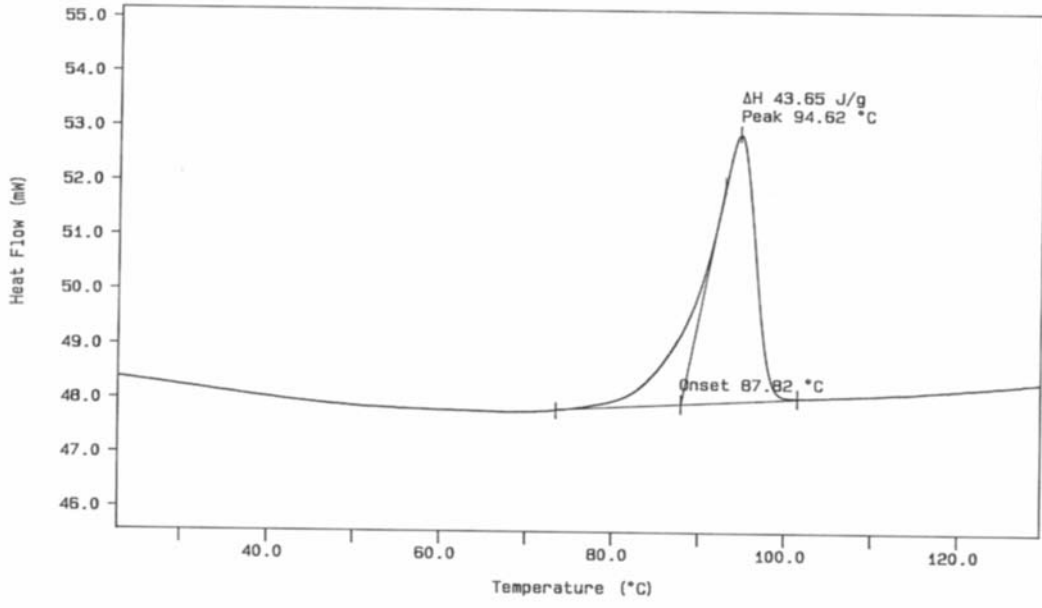


(a)

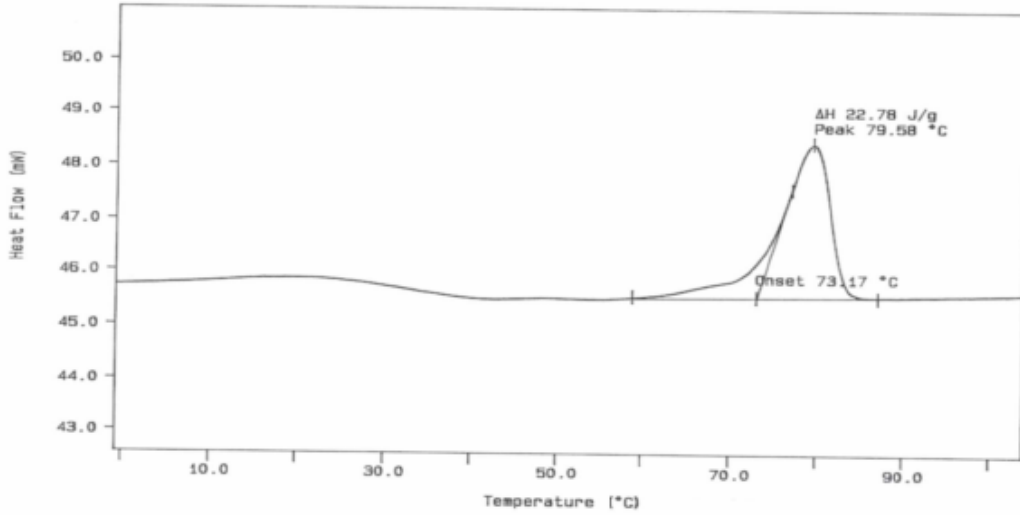


(b)

Şekil 5.47 Bileşik **5a**'nın DSC termogramları (a) ısıtma (2. ısıtma; 10.0 °C min⁻¹);
(b) soğutma (2. soğutma; 10.0 °C min⁻¹).



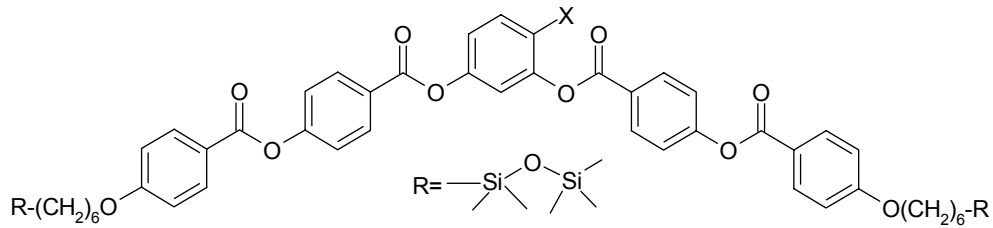
Şekil 5.48 Bileşik **5b**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10.0 °C min⁻¹).



Şekil 5.49 Bileşik **5c**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10.0 °C min⁻¹).

Hacimli farklı siloksan türevlerinin alkenik uç yardımıyla "bent-core" bileşiklere eklenmesi ve merkezi çekirdeğin farklılandırılması sonucu elde edilen bileşiklerin (6-7), optik polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri sırasıyla Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'de verilmiştir.

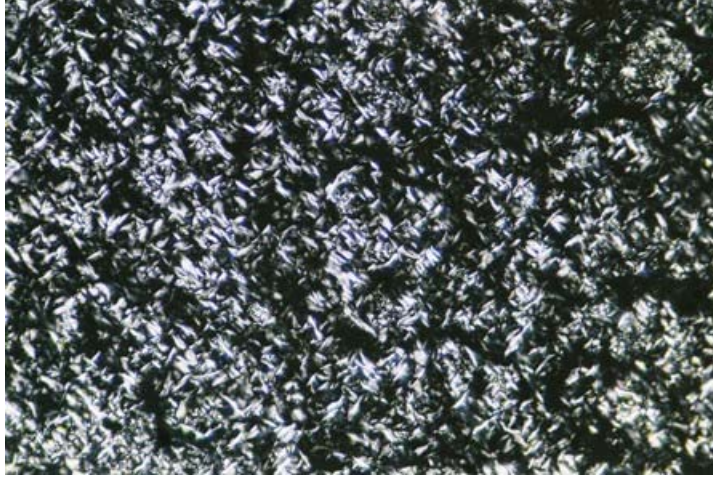
Çizelge 5.3 Disiloksan bileşiklerinin **6a-c** faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$)^a ve entalpi (kJ mol^{-1})^a değerleri: (K: kristal, Sm: smektik faz, M: mesofaz, Iso: isotropik mesofaz).



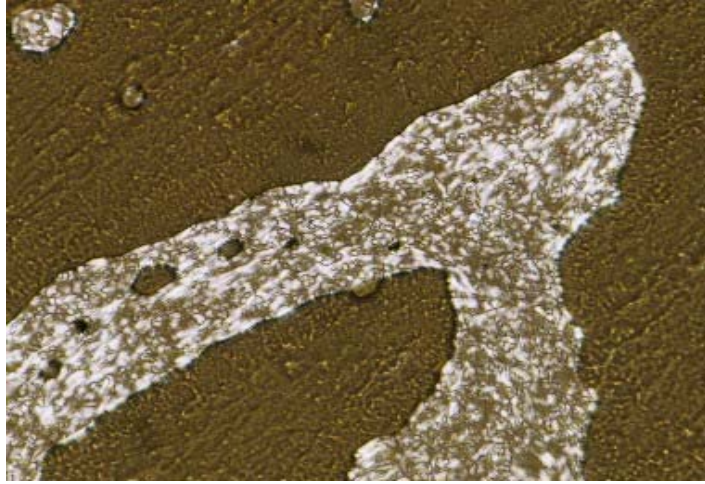
Bileşik	X	T $^{\circ}\text{C}$ (ΔH kJ/mol)
6a	H	K 20 (8.2) SmX 60 (0.6) Iso
6b	Cl	K < 20 SmX 55 (0.8) Iso
6c	Br	K 22 (12.7) M 37 (0.4) SmX 54 (1.8) Iso

^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için $10.0\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.

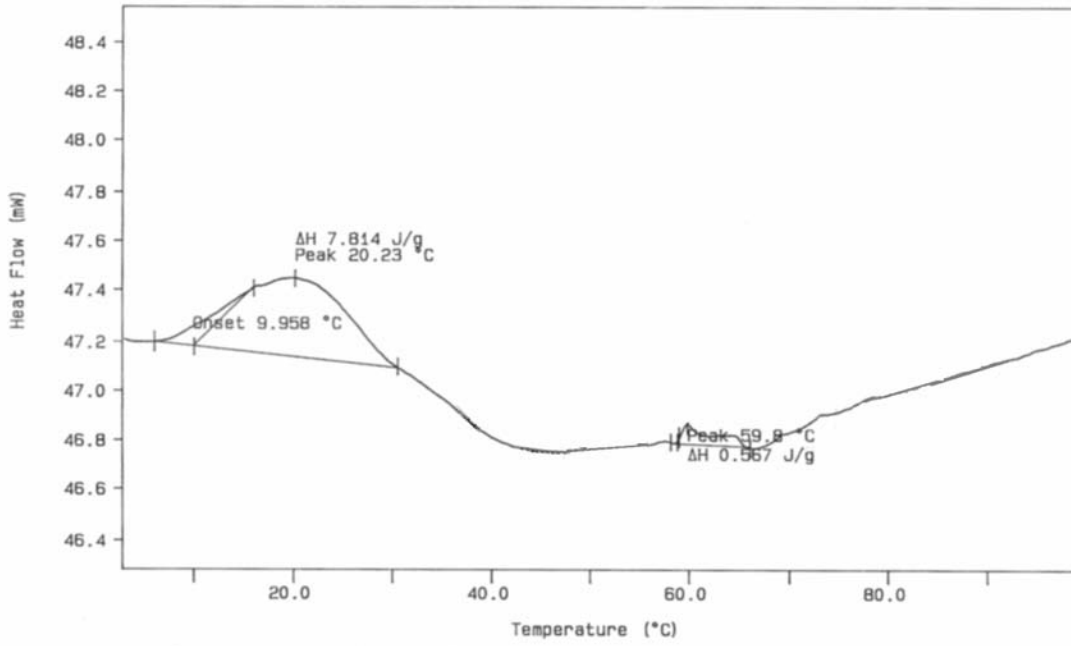
"Bent-core" disiloksan bileşikleri **6a** ve **6c**'nin $29\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki mesofaz tekstürleri, sırasıyla Şekil 5.50-Şekil 5.51'de ve bileşik **6a-c**'nin DSC termogramları sırasıyla Şekil 5.52-Şekil 5.54'de verilmiştir.



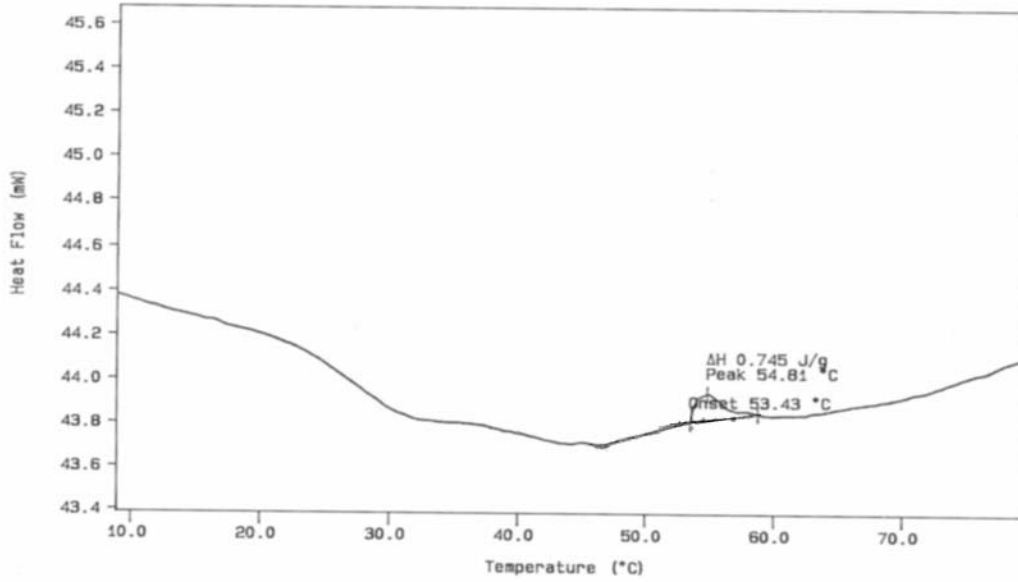
Şekil 5.50 Isıtma sırasında bileşik **6a**'nın 29 °C'de mesofaz tekstürü.



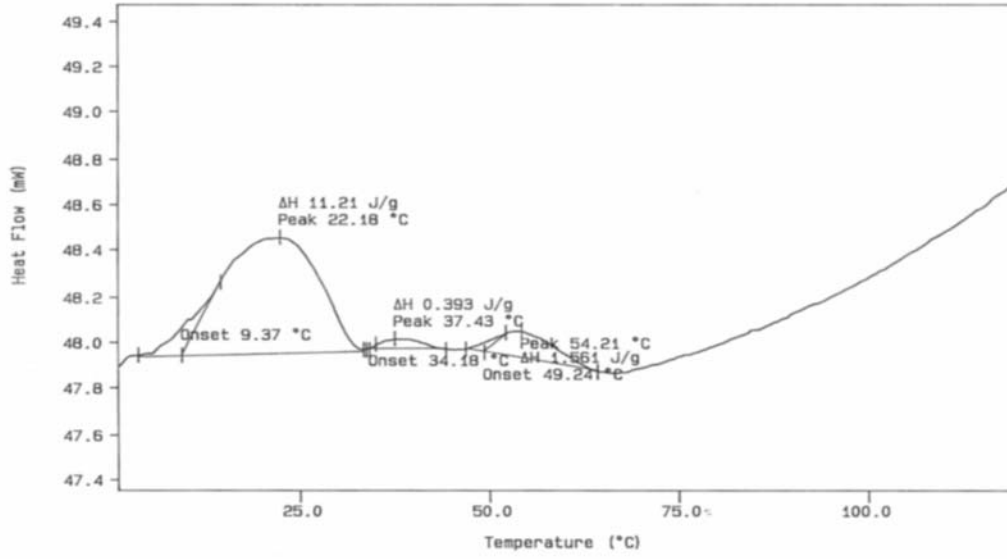
Şekil 5.51 Isıtma sırasında bileşik **6c**'nin 40 °C'de mesofaz tekstürü.



Şekil 5.52 Bileşik **6a**'nın ısıtma sırasındaki DSC termogramı (1. ısıtma; 10.0 °C min⁻¹).

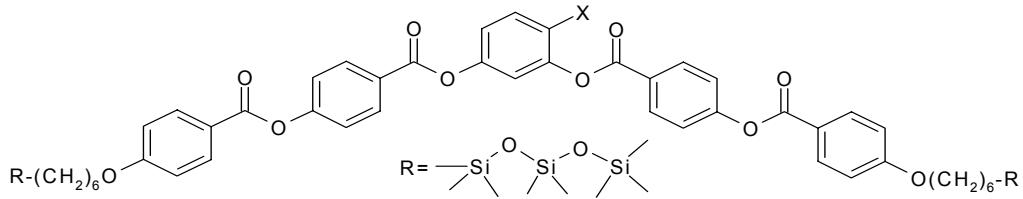


Şekil 5.53 Bileşik **6b**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (1. ısıtma; 10.0 °C min⁻¹).



Şekil 5.54 Bileşik **6c**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (1. ısıtma; 10.0 °C min⁻¹).

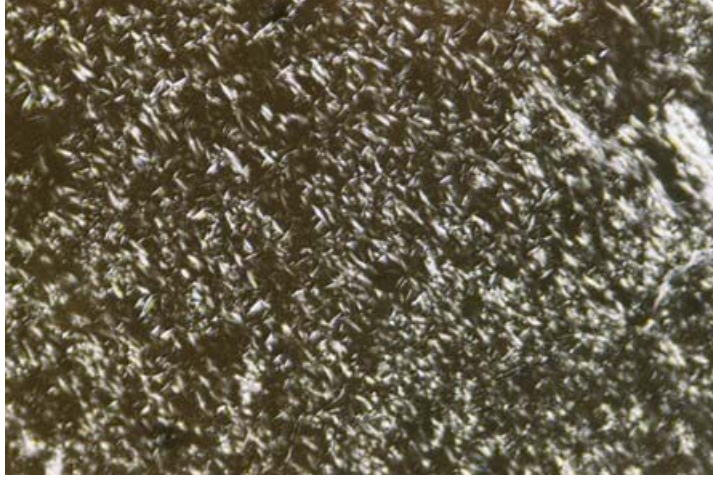
Çizelge 5.4 Trisiloksan bileşiklerinin **7a-c** faz geçiş sıcaklıkları (°C)^a ve entalpi (kJ mol⁻¹)^a değerleri: (K: kristal, Sm: smektik faz, M: mesofaz, Iso: isotropik mesofaz).



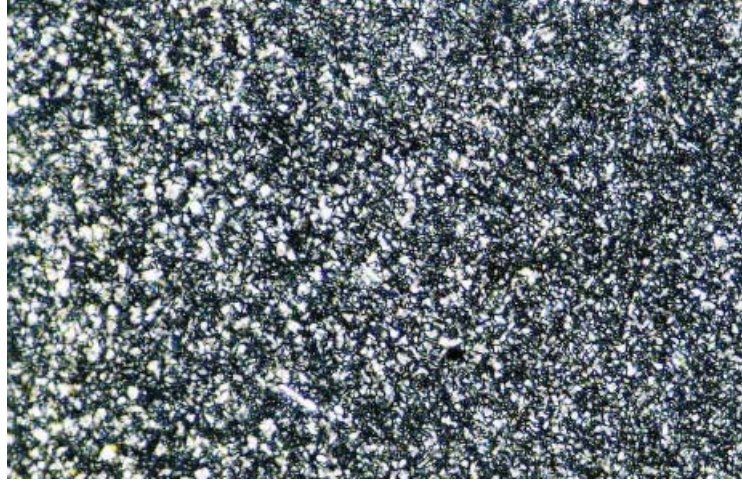
Bileşik	X	T °C (ΔH kJ/mol)
7a	H	K 23 (21.8) SmX 53 (2.1) Iso
7b	Cl	K < 20 SmX 48 (7.5) Iso
7c	Br	K 20 (7.8) M 40 (1.2) SmX 55 (0.4) Iso

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

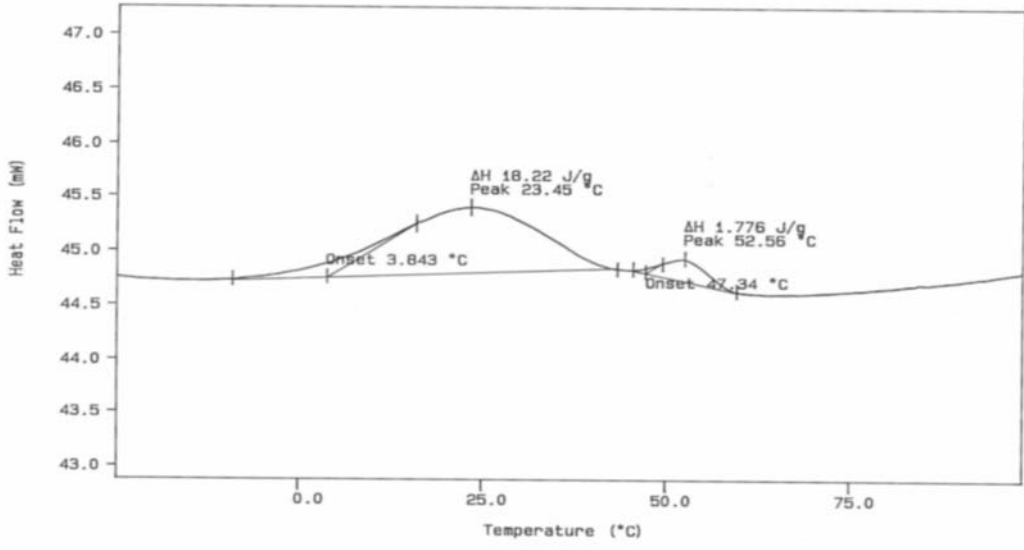
Trisiloksan bileşikleri **7a** ve **7b**'nin 28 °C ve 27 °C'deki mesofaz tekstürleri, sırasıyla Şekil 5.55-Şekil 5.56'da ve bileşik **7a-c**'nin DSC termogramları sırasıyla Şekil 5.57-Şekil 5.59'da verilmiştir.



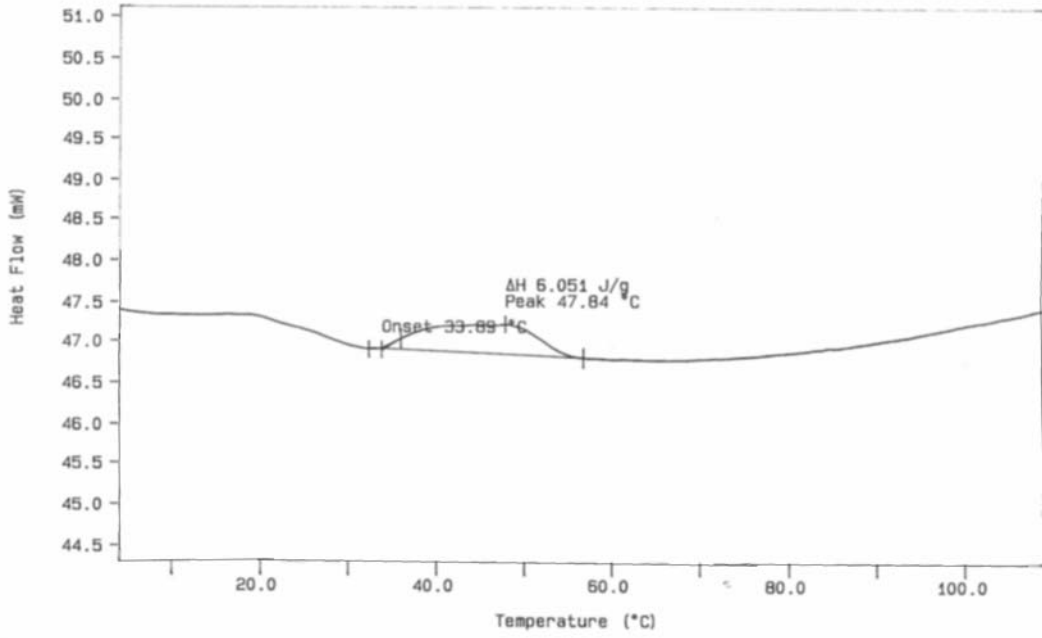
Şekil 5.55 Isıtma sırasında bileşik **7a**'nın 28 °C'de mesofaz tekstürü.



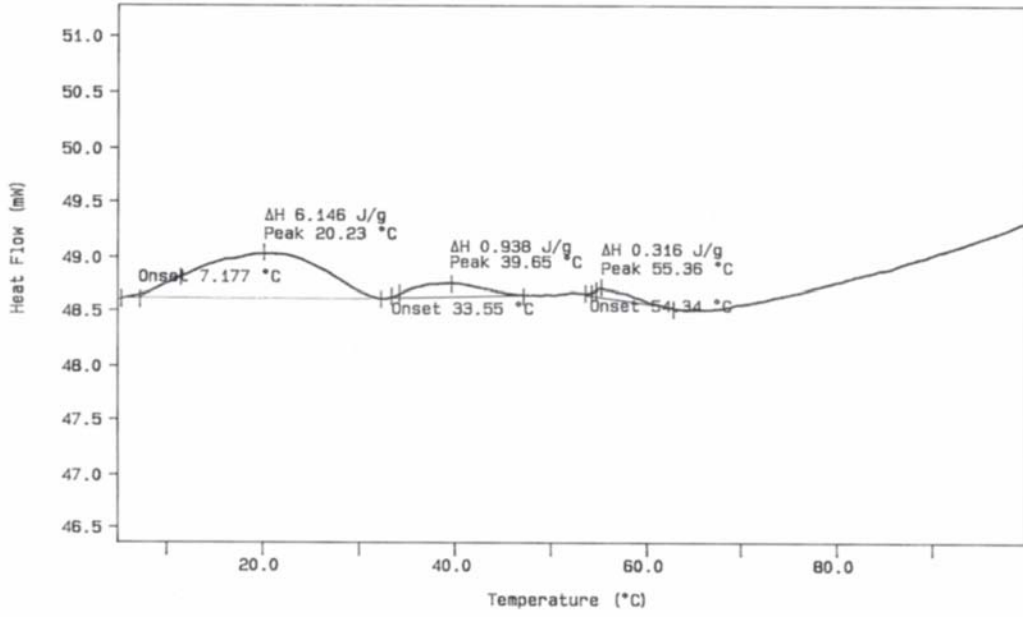
Şekil 5.56 Isıtma sırasında bileşik **7b**'nin 27 °C'de mesofaz tekstürü.



Şekil 5.57 Bileşik **7a**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10.0 °C min⁻¹).



Şekil 5.58 Bileşik **7b**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (1. ısıtma; 10.0 °C min⁻¹).



Şekil 5.59 Bileşik **7c**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (1. ısıtma; 10.0 °C min⁻¹).

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

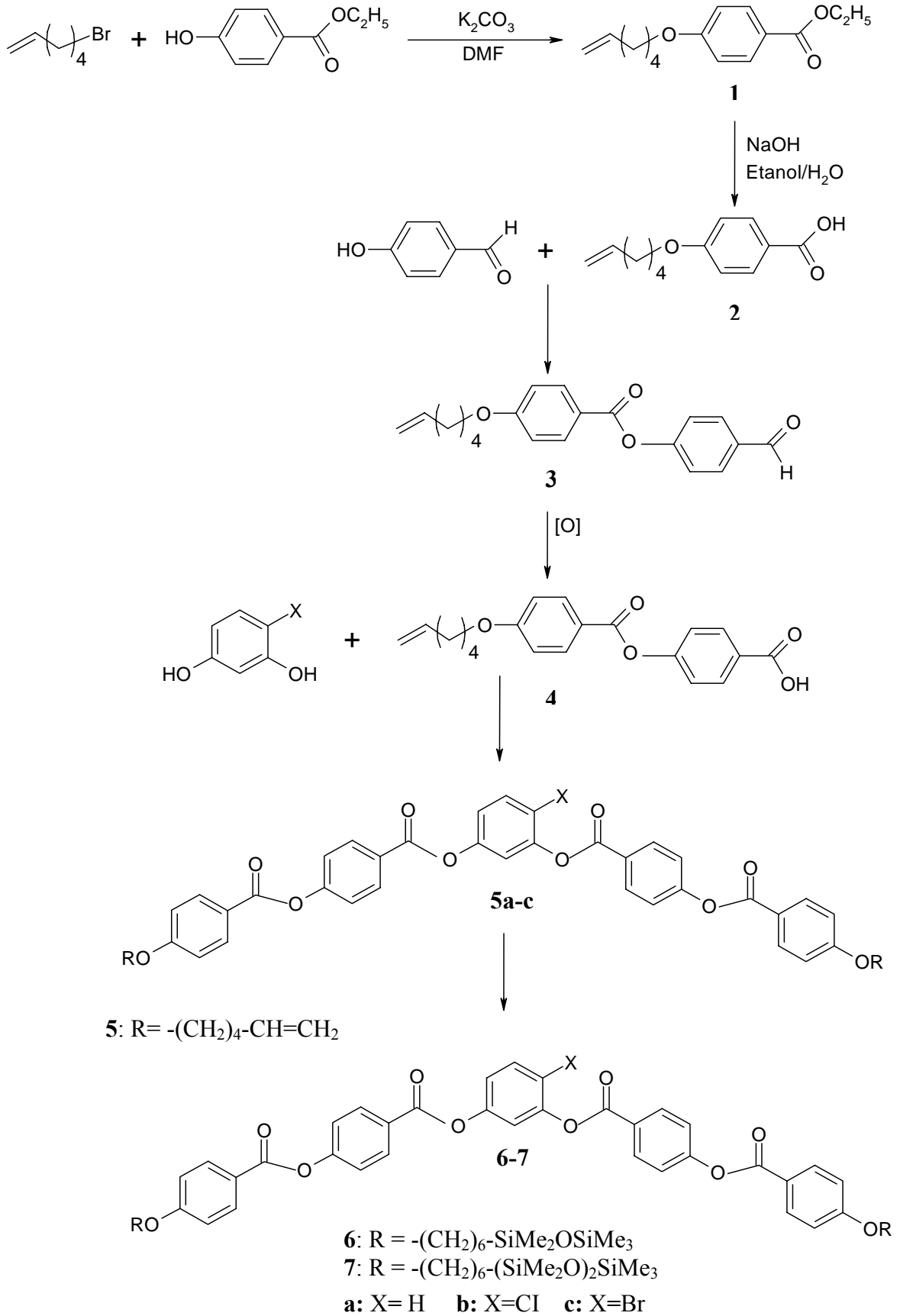
6.1 SENTEZ VE KARAKTERİZASYON

Yeni muz şekilli mesogenlerin ve siloksan türevlerinin dizaynı ve sentezini amaçlayan bu çalışmada, merkezi çekirdek ve hareketli uç zincirin farklılandırılması ile üç seri bileşik elde edilmiştir. Hacimli farklı siloksan türevlerinin alkenik uç yardımıyla "bent-core" bileşiklere eklenmesi ile mesomorfik yapıda meydana gelen değişimler incelenmiştir. Ayrıca muz şekilli mesogenin merkez çekirdeğine 4-pozisyonundan bağlanan değişik substituentlerin sağlayacağı yeni özelliklerin veya var olan özelliklerdeki değişimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

"Bent-core" bileşikleri **5a-c** ve bu bileşiklerin siloksan türevleri **6a-c** ve **7a-c**'nin sentezi, Şekil 6.1'de verilen aşamalardan oluşmaktadır. Birinci aşamada; 6-Bromo-1-hekzen ve 4-Hidroksietilbenzoat'ın eterleşme reaksiyonu sonucu 4-(5-Hekzeniloksi)etilbenzoat (**1**) bileşiği elde edilmiştir. 4-(5-Hekzeniloksi)etilbenzoat'ın (**1**) NaOH ve Etanol varlığında geri soğutucu altındaki hidroliz reaksiyonu sonucunda 4-(5-Hekzeniloksi)benzoik asit (**2**) bileşiği oluşmuştur. Bu bileşiğin 4-Hidroksibenzaldehid ile verdiği esterleşme reaksiyonu ile 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzaldehyt (**3**) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik **3**'ün yükseltgenmesi ile 4-[4-(5-Hekzeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**4**) bileşiği oluşmuştur. Bileşik **4**'ün resorsinol ile esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan "bent-core" bileşikleri (**5a-c**) altıncı aşamada ilgili siloksan bileşikleri ile verdiği hidrosilasyon reaksiyonu sonucu siloksan türevlerini (**6-7**) oluşturmuştur.

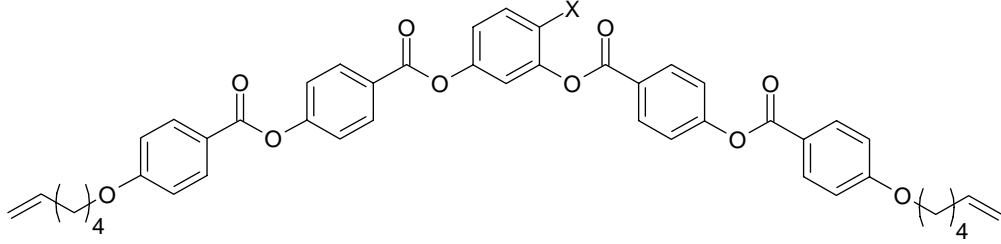
Bu çalışmada sentezlenen başlangıç maddelerinin, "bent-core" bileşiklerinin ve siloksan türevlerinin yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak, ilgili veriler deneysel bölümde sunulmuştur.

Yeni sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{29}\text{Si-NMR}$, MS) ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir.



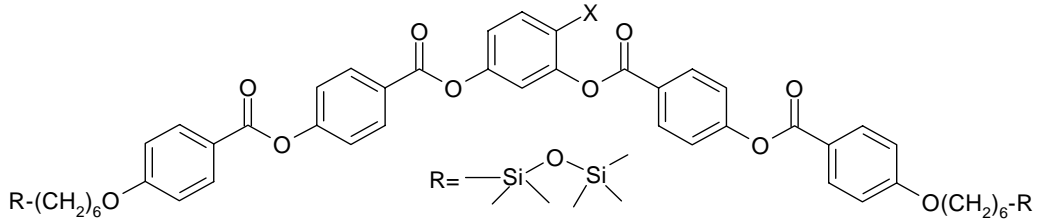
Şekil 6.1 Bileşik 6-7'in sentez şeması.

Çizelge 6.1 "Bent-core" bileşiklerinin (**5a-c**), CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



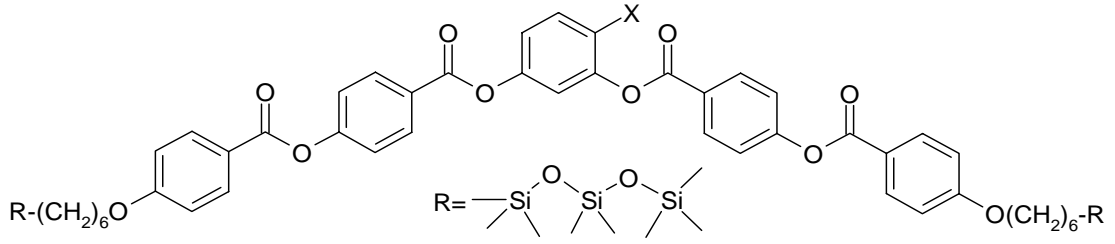
Bileşik	X	Aromatik Pikler
5a	H	8.25 (d), 8.13 (d), 7.47(dd), 7.35 (d), 7.19-7.15 (m), 6.96 (d)
5b	Cl	8.29 (d), 8.24 (d), 8.14(d), 8.13(d), 7.53 (d), 7.37 (d), 7.36 (d), 7.28 (d), 7.16 (dd), 6.97 (d)
5c	Br	8.30 (d), 8.24 (d), 8.14 (d), 8.13 (d), 7.69 (d), 7.37 (d), 7.36 (d), 7.28 (d), 7.10 (dd), 6.97 (d), 6.96 (d)

Çizelge 6.2 Disiloksan "bent-core" bileşiklerinin (**6a-c**), CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



Bileşik	X	Aromatik Pikler
6a	H	8.25 (d), 8.13 (d), 7.47(dd), 7.35 (d), 7.19-7.15 (m), 6.96 (d)
6b	Cl	8.29 (d), 8.24 (d), 8.14(d), 8.13(d), 7.53 (d), 7.37 (d), 7.36 (d), 7.28 (d), 7.16 (dd), 6.97 (d)
6c	Br	8.30 (d), 8.24 (d), 8.14 (d), 8.13 (d), 7.69 (d), 7.37 (d), 7.36 (d), 7.28 (d), 7.10 (dd), 6.97 (d), 6.96 (d)

Çizelge 6.3 Trisiloksan "bent-core" bileşiklerinin (**7a-c**), CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



Bileşik	X	Aromatik Pikler
7a	H	8.25 (d), 8.13 (d), 7.47 (dd), 7.35 (d), 7.19-7.15 (m), 6.96 (d)
7b	Cl	8.29 (d), 8.24 (d), 8.14 (d), 8.13 (d), 7.53 (d), 7.37(d), 7.36 (d), 7.28 (d), 7.16 (dd), 6.97 (d)
7c	Br	8.30 (d), 8.24 (d), 8.14 (d), 8.13 (d), 7.69 (d), 7.37 (d), 7.36 (d), 7.28 (d), 7.10 (dd), 6.97 (d), 6.96 (d)

Çizelge 6.1-Çizelge 6.3'de görülen, bükülmüş molekül geometrilerine sahip simetrik **a** bileşiklerinde, kimyasal çevresi aynı olan protonların varlığından dolayı, daha az sayıda pik ortaya çıkmıştır. Cl ve Br substituentlerini içeren **b** ve **c** bileşiklerinde ise simetrik yapı bozulmakta ve beklenildiği gibi aromatik bölgede daha fazla sayıda pik görülmektedir.

Beklenildiği gibi, farklı substituentlerin etkisinden dolayı aromatik protonların kimyasal kayma değerleri de değişmiştir. Merkez çekirdeğinde substituent içermeyen bileşiklerde (**5a**, **6a** ve **7a**) 8.25 ppm'de dublet olarak görülen aromatik pik, merkez çekirdeğin 4-pozisyonunda Cl bulunan bileşiklerde (**5b**, **6b** ve **7b**) 8.29 ppm'de görülmektedir. Cl atomunun yapıya dahil olmasıyla ≈ 0.04 ppm aşağı alana kayma meydana gelmektedir. Br substituenti içeren bileşiklerde (**5c**, **6c** ve **7c**) ise bu pik 8.30 ppm'de görülmekte ve substituent içermeyen bileşiklere (**a**) göre ≈ 0.05 ppm aşağı alana kaymaya neden olmaktadır.

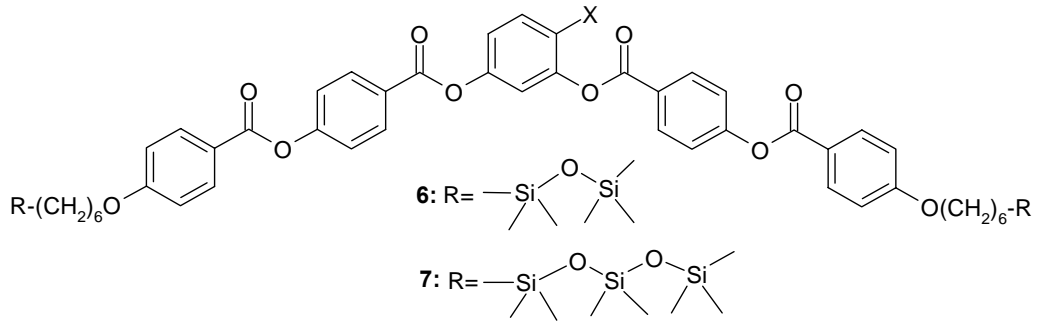
Merkez çekirdeğinin 4-pozisyonunda Cl içeren bileşikler (**6b**, **7b**) ve Br atomu bulunduran bileşiklerde (**6c**, **7c**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında, aromatik bölgede görülen pikler kimyasal kayma değerleri açısından benzerlik göstermektedirler. Ancak özellikle bu substituentlerin

orto-pozisyonunda ve meta-pozisyonunda bulunan protonlar, Cl ve Br atomlarının elektronegativitelerinin farklı olmasından dolayı farklı kimyasal kayma değerleri sergilemektedirler. Örneğin; Cl substitue **6b**, **7b** bileşiklerinde 7.53 ppm'de dublet olarak görülen pik Br substitue **6c**, **7c** bileşiklerinde 7.69 ppm'de görülmektedir. Br varlığı ≈ 0.16 ppm aşağı alana kaymaya neden olmaktadır. Benzer şekilde Cl substitue **6b**, **7b** bileşiklerinde 7.16 ppm'de dubletin dubleti şeklinde görülen pik, Br substitue **6c**, **7c** bileşiklerinde 7.10 ppm'de görülerek ≈ 0.06 ppm yukarı alana kaymıştır.

Uç zincirin uzunluğunun değişmesi, beklenildiği gibi aromatik pikleri etkilememiştir (bkz. Çizelge 6.1-Çizelge 6.3).

Deneysel kısımda bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına ait veriler ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 6.4 Siloksan bileşiklerinin (**6** ve **7**) $^{29}\text{Si-NMR}$ sonuçları.



Bileşik	X	$^{29}\text{Si-NMR}$
6a	H	7.50, 7.16
6b	Cl	7.50, 7.16
6c	Br	7.50, 7.16
7a	H	7.37, 7.08, -20.97
7b	Cl	7.36, 7.08, -20.97
7c	Br	7.36, 7.08, -20.97

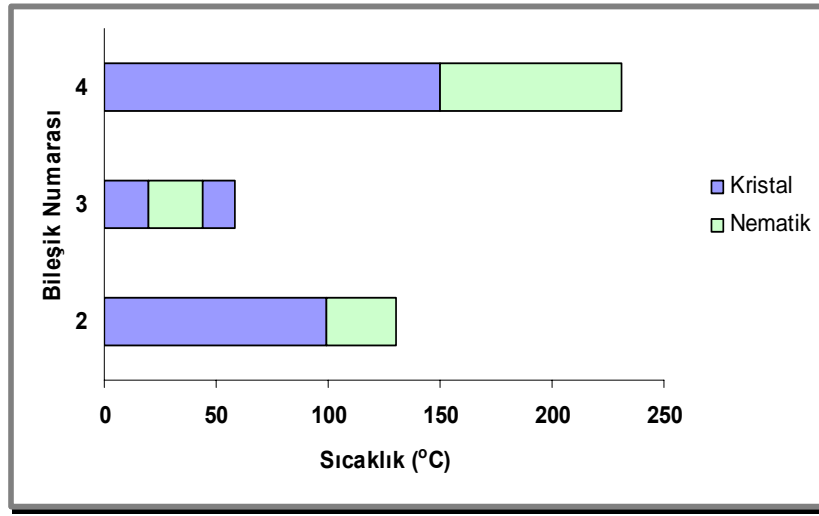
Disiloksan ve trisiloksan içeren bileşiklerin ^{29}Si -NMR sonuçları Çizelge 6.4’de verilmektedir. Disiloksan bileşiklerinde beklenildiği gibi iki farklı pik görülürken, trisiloksan bileşiklerinde üç farklı pik gözlenmiştir. Disiloksanın yapısında bulunan silisyum atomlarından birinin çevresinde üç tane metil grubu bulunurken, diğer silisyum atomu iki metil ve bir $-\text{CH}_2$ grubuna bağlanmıştır. Bu nedenle kimyasal çevreleri birbirine yakındır ve birbirine yakın değerde iki pik görülür (bkz. Çizelge 6.4). Trisiloksan bileşiklerinde ise uçlarda bulunan silisyum atomları kimyasal çevreleri açısından benzerlik gösterirken, iki oksijen atomuna komşu silisyum atomu, yukarı alanda rezonans olmaktadır (bkz. Çizelge 6.4).

Beklenildiği gibi substituentlerin değişmesi, uç zincirdeki Si atomlarının rezonansını etkilememektedir.

6.2 MESOMORFİK ÖZELLİKLER

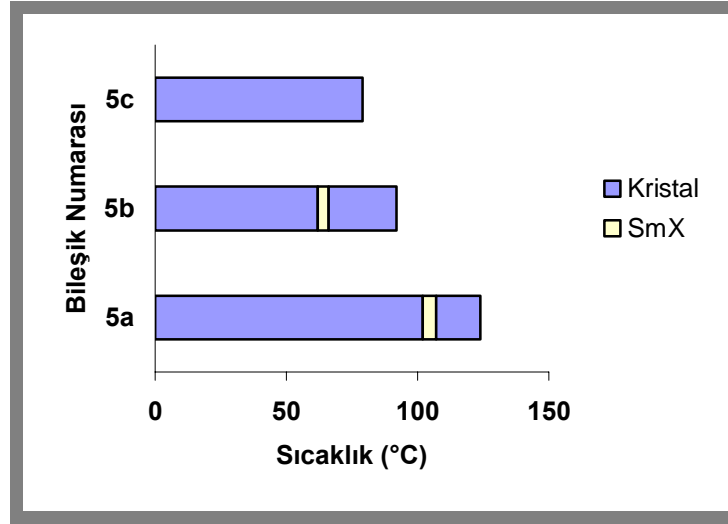
Yeni sentezlenen bileşikler üzerine polarizasyon mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ile yapılan incelemeler sonucu, "bent-core" bileşiklerinin sentezlenmesinde kullanılan başlangıç maddeleri 2-4'ün literatürde (Mann ve Lacey, 2000; Schiewe vd., 1996) de belirtildiği gibi, mesomorfik özelliklere sahip oldukları gözlenmiştir.

Bileşik 2-4 *Nematik* mesofaz göstermektedir. Bu bileşiklerin faz aralığını gösteren bar diyagramı Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2 Başlangıç maddeleri 2-4'ün mesofaz aralıkları.

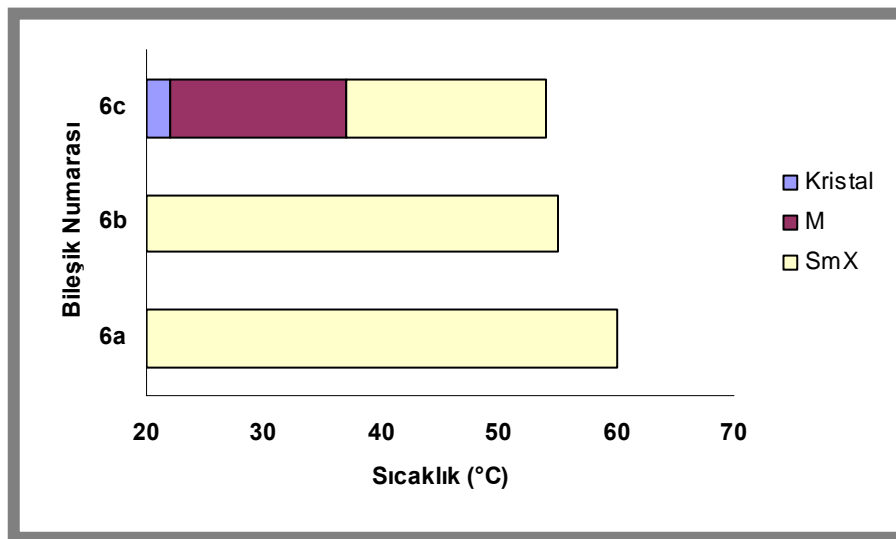
Merkezi çekirdeğin farklılandırılması ile oluşan üç farklı seri "bent-core" bileşiklerinden, uç kısımlarda alkenik zincir içeren **5a-c**'nin bileşiklerinin mesomorfik özelliklerinin incelenmesi sonucu, **5a** ve **5b** bileşiklerinde monotropik mesomorfizm gözlenmiştir. Bu bileşiklerin isotropik sıvıdan kademeli soğutulması sırasında, smektik faz çok dar bir sıcaklık aralığında ortaya çıkmaktadır. Merkezi çekirdeğin 4-pozisyonunda halojen substituentinin yer alması erime noktasında düşüşe sebep olmuştur. Hacimli brom atomu bükülmüş molekül geometrisini etkilemiş ve moleküllerin sıvı kristal fazlarında düzenlenmesini engellemiştir. Bu bileşiklerin faz aralığını gösteren bar diyagramı Şekil 6.3'de verilmiştir.



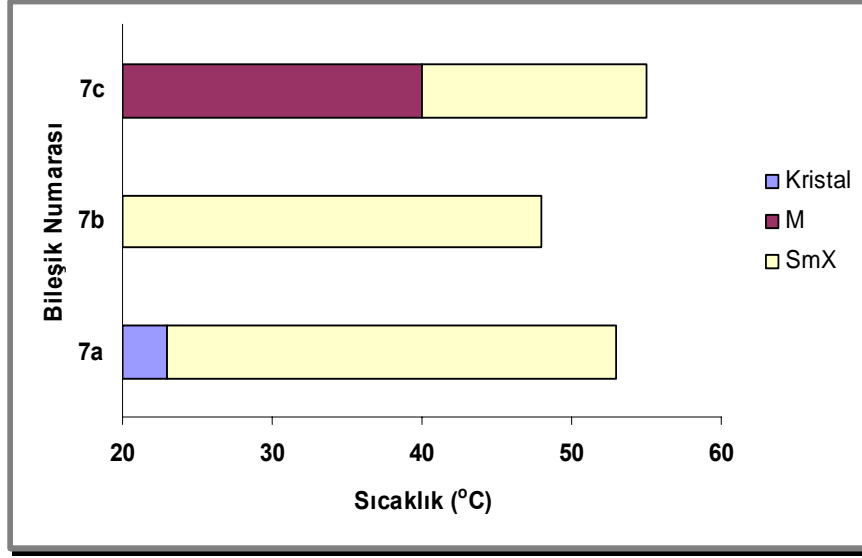
Şekil 6.3 "Bent-core" bileşikleri **5a-c**'nin mesofaz aralıkları.

Disiloksan "bent-core" bileşikleri **6a-c** enansiyotropik mesomorfizm göstermektedir. Bu bileşiklerin isotropik sıvıdan kademeli soğutulması sırasında, çapraz polarizatör altında tamamen siyah optik isotropik faz ortaya çıkmakta ve sadece bazı bölgelerde smektik fazın homeotropik tekstürü gözlenebilmektedir. Bükülmüş moleküle siloksan zincirinin eklenmesi ile berraklaşma noktalarında düşüş meydana gelmiştir. Bileşik **6a-c**'nin faz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.4'de verilmiştir.

Şekil 6.5'de faz aralıkları görülen, trisiloksan "bent-core" bileşikleri **7a-c**'de, disiloksan analoglarına benzer özellikler gözlenmekte ve bu bileşikler de enansiyotropik mesomorfizm göstermektedir. Her iki serinin brom analoglarında smektik fazın altında tanımlanamayan bir faz gözlenmiştir.



Şekil 6.4 Disiloksan "bent-core" bileşikleri **6a-c**'nin mesofaz aralıkları.



Şekil 6.5 Trisiloksan "bent-core" bileşikleri 7a-c'nin mesofaz aralıkları.

KAYNAKLAR

Achten, R., Koudijs, A., Giesbers, M., Marcelis, A.T.M., Sudhölter, E.J.R., (2005), *Liquid Crystals*, 32: 277-285.

Achten, R., Koudijs, A., Giesbers, M., Marcelis, A.T.M., Sudhölter, E.J.R., (2005), "Liquid Crystalline Siloxane Oligomers with Banana-shaped Mesogens", 33.Arbeitstagung Flüssigkristalle, 2005, Paderborn.

Aoki, Y., Matsushima, K., Taroura, T., Hirose, T., Nohira, H., (2003), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 398: 189-183.

Arehart, S.V. ve Pugh, C., (1997), *J. Am. Chem. Soc.*, 119(13): 3027-3037.

Collings, P.J., ve Hird, M., (2001), *Introductions to Liquid Crystals*, Taylor&Francis Ltd., London.

Dantlgraber, G., Eremin, A., Diele, S., Hauser, A., Kresse, H., Pelzl, G., Tschierske, C., (2002), *Angew. Chem.*, 114: 2514-2518.

Dehne, H., Pötter, M., Sokolowski, S., Weissflog, W., Diele, S., Pelzl, G., Wirth, I., Kresse, H., Schmalfluss, H., (2001), *Liquid Crystals*, 28: 1269-1277.

Donino, B., Guillion, D., Deschenaux, Bruce, D.W., (2003), *Comprehensive Coordination Chemistry II* Eds. McCleverty, J.A., Meyer, T.J., Pergamon, Oxford.

Dunemann, U., Reddy, R.A., Schröder, M.W., Pelzl, G., Diele, S., Weissflog, W., (2005), "Influence of Lateral Substituents on the Mesophase Behaviour of Bent-core Resorcinol Derivatives", 33.Arbeitstagung Flüssigkristalle, 2005, Paderborn.

Eremin, A.B., PhD-Thesis, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 2003.

Espiret, P. vd., (1992), *Coord. Chem. Rev.* 117: 215.

Fodor-Csorba, K., Vajda, A., Galli, G., Jakli, A., Demus, D., Holly, S., Baitz, E.G., (2002), *Macromol. Chem. Phys.*, 203: 1556-1563.

Fodor-Csorba, K., Vajda, A., Jakli, A., Slugove, C., Trimmel, G., Demus, D., Baitz, E.G., Holly, S., Galli, G., (2004), *J. Mater. Chem.*, 14: 2499-2506.

Gennes, P.G., (1974), *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, Oxford.

Goodby, J.W., Bruce, D.W., Hird, M., Imrie, C., Neal, M., (2001), *J. Mater. Chem.*, 11: 2631-2636.

Guittard, F., Givenchy, E.T., Geribaldi, S., Cambon, A., (1999), *J. Fluorine Chem.*, 100: 85-96.

Keith, C., Reddy, R.A., Hauser, A., Baumeister, U., Tschierske, C., (2006), *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 3051-3066.

- Kim, H.J. ve Jackson, W.R., (1994), Tetrahedron: Asymmetry, 5(8): 1541-1548.
- Mann, T.E. ve Lacey D., (2000), Liquid Crystals, 27(2): 299-311.
- Nádasi, H., PhD-Thesis, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 2004.
- O'Ohare, D., Bruce, D.W., (1992), Inorganic Materials, Wiley.
- Reddy, R.A. ve Tschierske, C., (2006), J. Mater. Chem., 16:907-961.
- Reina, J.A., Cádiz, V., Serra, A., (1997), Macromolecular Chemistry and Physics, 198(2): 581-595.
- Sadashiva, B.K., (1999), J. Physics, 53: 213-222.
- Schiewe B., Hohmuth, A., Weissflog, W., Kresse, H., (1996), MCLC Science and Technology Section A, 287: 115-127.
- Shen, D., PhD-Thesis, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 2000.
- Tschierske, C., (2001b), Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C., 97: 191-267.
- Tschierske, C., Dantlgraber, G., (2003), Pramana-J. Phys., 61: 455-481.
- Weissflog, W., Nádasi, H., Dunemann, U., Pelzl, G., Diele, S., Eremin, A., Kresse, H., (2001), J. Mater Chem, 11: 2748-2758.
- Weissflog, W., Sokolowski, S., Dehne, H., Das, B., Grande, S., Schröder, M.W., Eremin, A., Diele, S., Pelzl, G., Kresse, H., (2004), Liquid Crystals, 31: 923-933.
- Whang, X., Zhou, Q., (2004), Liquid Crystalline Polymers, World Scientific Publishing, Singapore.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2002/eylul/makale_sivi_kristal.htm
- [2] www.ox.ac.uk
- [3] <http://www.microscopy-uk.org.uk/mag/indexmag.html?http://www.microscopy-uk.org.uk/mag/artsep03/bjpolar3.html>
- [4] <http://www.tfe.gatech.edu/faculty/mohan/lcweb/index.html>
- [5] http://www.nanochem.bham.ac.uk/liquid_crystals/thermotrophic.htm
- [6] http://www.tu-berlin.de/~insi/ag_heppke/clark/lcintro.htm
- [7] <http://www.sfu.ca/chemistry/faculty/Williams/phasetypes.html>
- [8] <http://www.lci.kent.edu/lc.html#Description>
- [9] http://barrett-group.mcgill.ca/teaching/liquid_crystal/LC01.htm

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	29.01.1981	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1995-1999	Ümraniye Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi
Lisans	2000-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2005-2007	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programı