

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnO Nanopartikül Katkılı Yeni Kalamitik Sıvı
Kristallerin Sentezi ve Mesomorfik İncelemeleri

Yağmur BİNGÖL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Hale OCAK

Eş Danışman

Doç. Dr. Hatice Hande MERT

Temmuz, 2021

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnO NANOPARTİKÜL KATKILI YENİ KALAMİTİK SIVI
KRİSTALLERİN SENTEZİ VE MESOMORFİK İNCELEMELERİ**

Yağmur BİNGÖL tarafından hazırlanan tez çalışması 01.07.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hale OCAK
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Doç. Dr. Hatice Hande MERT
Yalova Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hale OCAK, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

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

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

Danışmanım Prof. Dr. Hale OCAK sorumluluğunda tarafımca hazırlanan ZnO Nanopartikül Katkılı Yeni Kalamitik Sıvı Kristallerin Sentezi ve Mesomorfik İncelemeleri başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Yağmur BİNGÖL

İmza



Aileme
ve
dostlarıma

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans süresince bana yol gösteren, tüm laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan, sentezlenen maddelerin mesomorfik özelliklerinin aydınlatılmasında destek olan, anlayışlı yaklaşımı ve güler yüzü ile her zaman yanımda olduğunu hissettiren çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Hale OCAK'a; nanopartikül alanındaki bilgi birikimi ile bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli eş danışman hocam Doç. Dr. Hatice Hande MERT'e; bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, vermiş olduğu dersler sayesinde bakış açımı değiştiren, desteğini hep hissettiren çok kıymetli hocam Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN'a sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım boyunca aynı laboratuvarında çalıştığım, her daim desteğini hissettirdiğim değerli arkadaşlarım Yüksek Kimyager Deniz VARDAR, Yüksek Kimyager Aykun ÖZKONSTANYAN, Yüksek Kimyager Büşra YILDIZ, Yüksek Kimyager Merve GÜNDOĞDU ve Kimyager Umut BORA'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Hayatım boyunca her konuda yanımda olan, kararlarımda beni destekleyen kardeşim Damla BİNGÖL'e, desteklerini hep üstümde hissettiren aileme ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yağmur BİNGÖL

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
2 SIVI KRİSTALLER	4
2.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi	4
2.2 Genel Bilgi	5
2.3 Sıvı Kristal Maddelerin Sınıflandırılması	6
2.3.1 Liyotropik Sıvı Kristaller	7
2.3.2 Termotropik Sıvı Kristaller.....	8
3 NANOPARTİKÜL KATKILI SIVI KRİSTALLER	16
3.1 Nanopartiküller Hakkında Genel Bilgi.....	16
3.2 Sıvı Kristallerin Nanopartikül ile Katkılandırılması.....	17
3.2.1 Sıvı Kristallerin Karbon Nanopartikül ile Katkılandırılması	18
3.2.2 Sıvı Kristallerin Manyetik Nanopartikül ile Katkılandırılması	21
3.2.3 Sıvı Kristallerin Metal-oksit Nanopartikül ile Katkılandırılması	22
4 MATERYAL	27
4.1 Deneysel Çalışmalar Esnasında Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	27
4.2 Deneysel Çalışmalar Esnasında Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler	29

4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	29
4.2.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR)	29
4.2.3 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC)	29
4.2.4 Polarizasyon Mikroskobu (PM)	30
4.2.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	30
4.2.6 Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi (TGA-DTA)	30
5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
5.1 Sentez ve Karakterizasyon.....	31
5.1.1 Saf LC Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu	31
5.1.2 Modifiye ZnO Katkılı Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu....	85
5.2 Mesomorfik Özellikler	90
5.2.1 Saf Sıvı Kristal Bileşiklerin (9-13) Mesomorfik Özellikleri.....	90
5.2.2 Modifiye ZnO (M-ZnO) Katkılı Sıvı Kristal Kompozitlerin Mesomorfik Özellikleri	98
6 SONUÇ VE ÖNERİLER	105
6.1 Sentez ve Karakterizasyon.....	105
6.1.1 Saf LC Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu	105
6.1.2 Modifiye ZnO Nanopartikül Katkılı Sıvı Kristallerin (%1 w/w) Sentezi ve Karakterizasyonu	110
6.2 Mesomorfik Özellikler	110
KAYNAKÇA	114
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	117

SİMGE LİSTESİ

α	Bağlanma açısı
d	Dublet
σ	Eğim açısı
ΔH	Entalpi
Iso	İsotropik
J	Jiromanyetik sayı
N*	Kiral nematik faz
Sm*	Kiral smektik faz
K	Kristal
q	Kuartet
g	Molekül genişliği
l	Molekül uzunluğu
m	Multiplet
N	Nematik faz
s	Singlet
SmA	Smektik A fazı
SmB	Smektik B fazı
SmC	Smektik C fazı
Sm	Smektik faz
t	Triplet
n	Yönlendirici vektör

KISALTMA LİSTESİ

Ar	Aromatik
^{13}C -NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
CDCl_3	Dötero Kloroform
CH_2Cl_2	Diklorometan
CHCl_3	Kloroform
CNT	Karbon nano tüp
CTAB	Setil trimetil bromür
DCC	N,N'-Disikloheksilkarbodiimid
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
EtOH	Etanol
GKNP	Gözenekli karbon nanopartikül
^1H -NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
IR	Infrared
LCD	Liquid Crystal Display
THF	Tetrahidrofur
TLC	Thin Layer Chromatography
TMS	Tetrametilsilan

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Friederich Reinitzer ve Otto Lehmann	4
Şekil 2.2	Maddenin katı, sıvı ve sıvı kristal fazdaki molekül düzenlenmeleri ..	5
Şekil 2.3	Sıvı kristal maddelerin sınıfları	7
Şekil 2.4	Sabunların misel oluşum şeması	8
Şekil 2.5	Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı.....	9
Şekil 2.6	Kalamitik sıvı kristallerin molekül yapısı.....	9
Şekil 2.7	Nematik mesofazda molekül yönelimi	10
Şekil 2.8	Nematik mesofazda tekstür görüntüsü.....	10
Şekil 2.9	Kiral Nematik mesofazda molekül yönelimi.....	11
Şekil 2.10	SmA, SmB ve SmC mesofazlarında molekül düzenleri.....	12
Şekil 2.11	Kiral Smektik mesofazlarında molekül düzenleri.....	12
Şekil 2.12	Nematik ve kolumnar diskotik mesofaz molekül düzenleri.....	13
Şekil 2.13	Muz şekilli sıvı kristallerin genel molekül düzenleri	14
Şekil 3.1	GKNP konsantrasyonun kompozitin çift kırılmasına etkisi	19
Şekil 3.2	GKNP konsantrasyonun kompozitin kontrast oranına etkisi.....	19
Şekil 3.3	GKNP konsantrasyonun kompozitin bağıl geçirgenliğine etkisi	20
Şekil 3.4	GKNP konsantrasyonun dielektrik anizotropiye etkisi.....	20
Şekil 3.5	GKNP konsantrasyonun eşik voltajına etkisi.....	21
Şekil 3.6	Manyetik nanopartikül konsantrasyonunun geçirgenliğe etkisi.....	22
Şekil 3.7	Saf sıvı kristalin (a&b) ve ZnO nanopartilül katkılı sıvı kristalin (c&d) optik mikroskop görüntüleri.....	26
Şekil 5.1	Sıvı kristal bileşiklerin (9-13) sentez şeması	32
Şekil 5.2	Bileşik 1'in ¹ H-NMR spektrumu.....	35

Şekil 5.3	Bileşik 1'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	36
Şekil 5.4	Bileşik 2'nin ^1H -NMR spektrumu.....	39
Şekil 5.5	Bileşik 2'nin ^{13}C -NMR spektrumu	40
Şekil 5.6	Bileşik 3'ün ^1H -NMR spektrumu.....	43
Şekil 5.7	Bileşik 4'ün ^1H -NMR spektrumu.....	46
Şekil 5.8	Bileşik 5'in ^1H -NMR spektrumu.....	49
Şekil 5.9	Bileşik 6'nın ^1H -NMR spektrumu.....	52
Şekil 5.10	Bileşik 6'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	53
Şekil 5.11	Bileşik 7'nin ^1H -NMR spektrumu	56
Şekil 5.12	Bileşik 8'in ^1H -NMR spektrumu	59
Şekil 5.13	Bileşik 9'un ^1H -NMR spektrumu	62
Şekil 5.14	Bileşik 9'un ^{13}C -NMR spektrumu.....	63
Şekil 5.15	Bileşik 9'un FT-IR (ATR) spektrumu	64
Şekil 5.16	Bileşik 10'un ^1H -NMR spektrumu	67
Şekil 5.17	Bileşik 10'un ^{13}C -NMR spektrumu.....	68
Şekil 5.18	Bileşik 10'un FT-IR (ATR) spektrumu	69
Şekil 5.19	Bileşik 11'in ^1H -NMR spektrumu	72
Şekil 5.20	Bileşik 11'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	73
Şekil 5.21	Bileşik 11'in FT-IR (ATR) spektrumu	74
Şekil 5.22	Bileşik 12'nin ^1H -NMR spektrumu	77
Şekil 5.23	Bileşik 12'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	78
Şekil 5.24	Bileşik 12'nin FT-IR (ATR) spektrumu	79
Şekil 5.25	Bileşik 13'ün ^1H -NMR spektrumu	82
Şekil 5.26	Bileşik 13'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	83
Şekil 5.27	Bileşik 13'ün FT-IR (ATR) spektrumu	84

Şekil 5.28	Modifikasyon öncesi ve sonrası ZnO partiküllerin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri: ZnO partiküller (a ve b); M-ZnO partiküller (c ve d)	86
Şekil 5.29	Modifikasyon öncesi ve sonrası ZnO partiküllerin FT-IR spektrumları.....	87
Şekil 5.30	Modifikasyon öncesi ve sonrası ZnO partiküllerin TGA termogramları	88
Şekil 5.31	Bileşik 9-13'ün M-ZnO ile katkılандırılmasıyla elde edilen kompozitlerin SEM görüntüleri: (a) Bileşik 9+1.0% M-ZnO, (b) Bileşik 10+1.0% M-ZnO, (c) Bileşik 11+1.0% M-ZnO, (d) Bileşik 12+1.0% M-ZnO, (e) Bileşik 13+1.0% M-ZnO, (büyütme 50 μm).....	89
Şekil 5.32	Bileşik 8'in ısıtma-soğutma DSC termogramı ve N* mesofaza ait "oily-streak" tekstürleri	91
Şekil 5.33	Bileşik 9'un ısıtma-soğutma DSC termogramı, SmA mesofazına ait "homotropic" tekstür ve N* mesofaza ait "focal-conic domains" ...	93
Şekil 5.34	Bileşik 10'un ısıtma-soğutma DSC termogramı, N* mesofaz tekstürleri ve kristal hale ait görüntü	94
Şekil 5.35	Bileşik 11'in ısıtma-soğutma DSC termogramı ve N* mesofaza ait "oily-streak" ve "focal-conic" tekstürleri	95
Şekil 5.36	Bileşik 12'nin ısıtma-soğutma DSC termogramı, SmA mesofaz tekstürü ve 213 °C üzerinde bozunmaya ait görüntüsü	96
Şekil 5.37	Bileşik 13'ün ısıtma-soğutma DSC termogramı ve SmA mesofazına ait "homotropic" tekstürler ve N* mesofaza ait "oily-streak" tekstürleri.....	97
Şekil 5.38	Bileşik 9+1.0% M-ZnO kompozitin ısıtma-soğutma DSC termogramı ve SmA mesofazına ait "homotropic" ve "focal-conic" tekstürleri, N* mesofaz tekstürü ve kristal hale ait görüntü.....	100

Şekil 5.39	Bileşik 10+1.0% M-ZnO kompozitin ısıtma-soğutma DSC termogramı ve SmA mesofazına ait "homotropic" tekstür, N* mesofaza ait "oily-streak" tekstür ve kristal hale ait görüntü	101
Şekil 5.40	Bileşik 11+1.0% M-ZnO kompozitin ısıtma-soğutma DSC termogramı ve N* mesofaza ait "oily-streak" ve "focal-conic" tekstürleri.....	102
Şekil 5.41	Bileşik 12+1.0% M-ZnO kompozitin ısıtma-soğutma DSC termogramı ve SmA mesofaz tekstürü ve 211 °C üzerinde bozunmaya ait görüntüsü.....	103
Şekil 5.42	Bileşik 13+1.0% M-ZnO kompozitin ısıtma-soğutma DSC termogramı SmA mesofazına ait "homotropic" ve "focal-conic" tekstür, N* mesofaza ait "oily-streak" ve "focal-conic" tekstür	104
Şekil 6.1	Sıvı kristal bileşiklerin (9-13) sentez şeması	106
Şekil 6.2	Bileşik 9-13'ün mesomorfik aralıklarını ve geçişlerini gösteren bar grafiği	111
Şekil 6.3	Bileşik 9+1.0%M-ZnO, 10+1.0%M-ZnO, 11+1.0%M-ZnO, 12+1.0%M-ZnO ve 13+1.0%M-ZnO'nun mesomorfik aralıklarını ve geçişlerini gösteren bar grafiği.....	112

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	Sıvı kristali ZnO Nanopartikül ile katkılandırmanın sıvı kristal faz geçiş sıcaklığına etkisi	26
Tablo 4.1	Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan kimyasal maddeler, firma ve katalog numaraları	27
Tablo 5.1	Bileşik 8'in ısıtma ve soğutma sırasında gösterdikleri mesofaz türleri ve sıcaklık geçişleri ve karşılık gelen entalpi değerleri	90
Tablo 5.2	Bileşik 9-13'ün ısıtma ve soğutma sırasında gösterdikleri mesofaz türleri ve sıcaklık geçişleri ve karşılık gelen entalpi değerleri	92
Tablo 5.3	Sıvı kristal bileşik+ 1.0% M-ZnO kompozitin ısıtma ve soğutma sırasında gösterdikleri mesofaz türleri ve sıcaklık geçişleri ve karşılık gelen entalpi değerleri	99
Tablo 6.1	Bileşik 9-13'ün ¹ H-NMR spektrumlarında gözlemlenen yapı tayininde önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	108
Tablo 6.2	Bileşik 9-13'ün ¹³ C-NMR spektrumlarında gözlemlenen yapı tayininde önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	109

ZnO Nanopartikül Katkılı Yeni Kalamitik Sıvı Kristallerin Sentezi ve Mesomorfik İncelemeleri

Yağmur BİNGÖL

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Hale OCAK

Eş-Danışman: Doç. Dr. Hatice Hande MERT

Sıvı kristaller, katı ve sıvılar arasındaki maddenin halini temsil eder. Günümüzde sıvı kristaller LCD ekranlar, sensörler, optik sistemler ve dijital göstergeler başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Kalamitik sıvı kristaller düz çubuksu bir çekirdek ve çekirdeğin iki ucunda bulunan hareketli süstitüentlerden oluşur. Ayrıca aromatik halkalar arasında yer alan bağlantı birimleri, molekülün esnekliğini ve uzunluğunu artırır ve mesofazın ortaya çıkması için uygun bir geometri sağlar.

Nanopartiküller ilginç elektro-optik, elektrik ve dielektrik özelliklere sahip yeni hibrid malzemelerin eldesi ve mevcut özelliklerin iyileştirilmesi için sıvı kristallere eklenmektedirler. ZnO nanopartiküller, eşsiz lüminesans özellikleri, mekanik ve termal kararlılıkları, toksik olmamaları, biyoyumlulukları ve düşük maliyetleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Gaz sensörleri, güneş pilleri, lüminesans malzemeler, şeffaf iletken kaplamalar gibi çeşitli cihazlarda optik ve elektrik özellikleri nedeniyle yer almaktadırlar. ZnO nanopartikül katkıli ferroelektrik sıvı

kristal sistemlerde, elektro-optik aygıtlar için önemli olan düşük voltaj tüketimi ve iyileşmiş optik kontrast ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmada, ester bağlantı gruplarıyla birbirine bağlanmış dört aromatik halkadan oluşan bir tarafı polar grubun süstitüe olduğu, diğter tarafta (S)-3,7-dimetiloktiloksi kiral uç zincirin yer aldığı kalamitik sıvı kristallerin dizaynı, sentezi, yapısal ve mesomorfik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile aydınlatılmış olup sıvı kristal özellikleri optik polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir. Elde edilen sıvı kristal moleküle, yüzeyi setiltrimetilamonyum bromür ile çözeltide fiziksel adsorpsiyon tekniği yoluyla modifiye edilmiş ZnO nanopartiküllerin katkılandırılmasıyla yeni kompozit malzemeler elde edilmiştir. Modifiye edilen ZnO nanopartiküllerin karakterizasyonu FT-IR ve SEM ile, hazırlanan LC/nanokompozit malzemenin özellikleri SEM, DSC ve polarizasyon mikroskobu ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristal, kalamitik sıvı kristal, ZnO nanopartikül katkılı sıvı kristal.

Synthesis and Mesomorphic Investigation of New Calamitic Liquid Crystals Doped with ZnO Nanoparticles

Yağmur BİNGÖL

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Advisor: Prof. Dr. Hale OCAK

Co-advisor: Assoc. Prof. Dr. Hatice Hande MERT

Liquid crystals represents state of matter between the solid and liquids. Today, liquid crystals are used in many fields, especially in LCD displays, sensors, optical systems and digital displays. Calamitic liquid crystals consist of a flat rod-like core and mobile substituents located at both ends of the core. In addition, the link units located between the aromatic rings increase the flexibility and length of the molecule and provide a suitable geometry for the emergence of mesophase.

Nanoparticles are added to liquid crystals to obtain new hybrid materials with interesting electro-optical, electrical and dielectric properties and to improve existing properties. ZnO nanoparticles are preferred because of their unique luminescence properties, mechanical and thermal stability, non-toxicity, biocompatibility and low cost. They are involved in various devices such as gas sensors, solar cells, luminescent materials, transparent conductive coatings due to their optical and electrical properties. Ferroelectric liquid crystal systems doped

with ZnO nanoparticles result in lower voltage consumption and improved optical contrast, which is important for electro-optical devices.

In this study, the design, synthesis, structural and mesomorphic characterization of calamitic liquid crystals, consisting of four aromatic rings linked by ester linking groups, with a polar group on one side and a (*S*)-3,7-dimethyloctyloxy chiral end chain on the other side, were carried out. The structures of the synthesized compounds were elucidated with ^1H -NMR and ^{13}C -NMR, and their liquid crystal properties were determined by optical polarization microscopy and differential scanning calorimetry (DSC). New composite materials were obtained by doping ZnO nanoparticles, the surface of which was modified with cetyl trimethyl ammonium bromide through physical adsorption technique in solution, to the obtained liquid crystal molecule. The characterization of the modified ZnO nanoparticles was investigated by FT-IR and SEM, and the properties of the prepared LC/nanocomposite material were investigated by SEM, DSC and polarization microscope.

Keywords: Liquid crystal, calamitic liquid crystal, ZnO nanoparticle doped liquid crystal.

1.1 Literatür Özeti

Bazı maddeler katı ve sıvı hali arasında bir geçiş fazına sahiptir. Bu geçiş fazı **sıvı kristal** olarak adlandırılır. Sıvı kristal fazda bulunan maddelerin molekül dizilimleri ve hareketleri katı faza benzer özellikler gösterirken aynı zamanda sıvı faz gibi akışkanlık özellik göstermektedirler. Sıvı kristaller mühendislik ve cihaz teknolojsinin pek çok alanında kullanılmaktadırlar. Sıcaklık değişimine bağlı olarak renk değiştirebilmeleri sayesinde termometre gibi sıcaklık ölçüm cihazlarında, manyetik ve elektrik alanlarında gösterdikleri farklı kırılımlar sayesinde ise ekran, hesap makinesi, kol saati, televizyon gibi cihazlarda kullanılmaktadırlar [1], [2].

Sıvı kristallerin en yaygın gözlemlenen ve en geniş sınıfını oluşturan çeşidi kalamitik (çubuk şekilli) sıvı kristallerdir. Kalamitik sıvı kristallerde molekül uzunluğu, molekül genişliğine göre çok daha büyük olduğundan bu sıvı kristaller çubuksu bir görünüme sahiptir. Kalamitik sıvı kristallerde merkezi çekirdek mesofazın kararlılığını, yanal süstitüentler molekülün uzunluğunu, uç zincirler molekülün esnekliğini belirlemektedir. Kalamitik sıvı kristalleri nematik ve smektik olmak üzere iki farklı mesofaz türünde sınıflandırabiliriz [3], [4].

Son zamanlarda sıvı kristallerin performansını geliştirmeye yönelik çalışmalarda nanopartikül kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Ferroelektrik nanopartiküller, sıvı kristal karışımında dielektrik anizotropiyi arttırmak için nano-katkı maddeleri olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca nanopartikül ile katkılanırılan sıvı kristaller hafıza etkisi ve frekans modülasyonu gibi yeni özellikler göstermektedir. Çinko oksit (ZnO) nanopartiküller yarı iletken özellik göstermeleri, güçlü oksitleyici ajan olmaları ve toksik olmamaları nedeniyle bir çok alanda tercih edilirler. En yaygın kullanım alanları fotoelektronik, elektronik, gaz sensörleri, kimyasal sensörler, ilaçtaşıma sistemleri, biyomedikal görüntüleme, yüksek verimli güneş pilleri, ultraviyole foto dedektörleri, biyomedikal kanser tespit eden biyosensörler ve ultra

hassas DNA detektörleri gibi sistemlerdir. Sıvı kristaller ZnO nanopartikül ile katkılandırıldığında optik kontrastın geliştiği ve sıvı kristalin stabilliğinin arttığı gözlemlenmektedir [5], [6].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, sıvı kristallerin ZnO nanopartikül ile katkılandırılmasının mesomorfik özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiş, bu amaçla ilk aşamada ester bağlantı gruplarıyla birbirine bağlanmış dört aromatik halkadan oluşan bir tarafı polar grubun süstitüe olduğu, diğer tarafta (S)-3,7-dimetiloktiloksi kiral uç zincirin yer aldığı yeni kalamitik sıvı kristallerin sentezi, yapısal ve mesomorfik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonrasında setiltrimetilamonyum bromür ile çözeltide fiziksel adsorpsiyon tekniği yoluyla yüzeyi modifiye edilmiş ZnO nanopartikülleri hazırlanmıştır. Yeni sıvı kristal moleküllerin elde edilen modifiye edilmiş %1 w/w oranında ZnO nanopartikülleri ile katkılandırılmasıyla sıvı kristal kompozitler elde edilmiştir. Sentezlenen sıvı kristallerin yapıları ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile aydınlatılmış olup sıvı kristal özellikleri optik polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir. Elde edilen kompozitlerin özellikleri SEM, DSC ve optik polarizasyon mikroskobu ile incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Farklı polar uç gruba sahip yeni kiral kalamitik sıvı kristallerin ve sıvı kristal/modifiye ZnO nanopartikül esaslı kompozitlerin eldesi, yapısal ve mesomorfik karakterizasyonunun gerçekleştirildiği bu çalışmada, yeni LC moleküllerin ve modifiye ZnO nanopartiküllerin eşsiz özelliklerinin kompozitlerdeki kombinasyonunun; moleküler yapı-mesomorfik özellik ilişkisindeki temel prensiplerin anlaşılması, teknolojik uygulamalarda aranan yeni fiziksel özelliklerin keşfi ve uygulamadaki problemlerin çözümüne yönelik katkı sağlaması hedeflenmiştir. Bu bağlamda çalışmada;

- Hedef molekül yapısında farklı polar grupların kullanımıyla moleküler istiflenmenin sağlanması ve farklı mesomorfik özelliklerin ortaya çıkışı,
- Bağlantı ünitesi ester grubun varlığıyla, yeni moleküllerde kimyasal kararlılık,
- (S)-3,7-dimetiloktiloksi uç zincirin kullanımıyla, moleküler kiralitenin yapıya girişi ve teknolojik uygulamalarda yer alma potansiyeline sahip kiral mesofazların eldesi,
- Yeni sıvı kristallerin özelliklerinin, ZnO nanopartiküllerin eşsiz özellikleriyle kombine edilmesi ve mesomorfik davranışta iyileşme, örneğin ZnO nanopartikül katkısı sayesinde sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıklarında düşüş gözlemlenmesi, LC davranışın korunması ve ortaya çıkan mesofazda stabilite amaçlanmıştır.

2.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi

Sıvı kristaller ilk olarak 1888 yılında Avusturya'lı botanikçi Friederich Reinitzer tarafından keşfedilmiştir. Deneysel çalışmaları sırasında kolestrol benzoatın iki farklı kaynama noktası olduğunu görmüştür. Bu maddeyi ısıttığında 145.5°C 'de erimiş tamamen akışkan hale gelmiş fakat bulanık bir görünüme sahip olduğunu gözlemlemiştir. Yine bu maddeyi 178.5°C 'ye ısıtıldığında ise tamamen berrak bir görünüme sahip olduğunu gözlemlemiştir. Ayrıca maddenin soğutulması esnasında bir takım renk değişiklikleri de gözlemlenmiştir. İlk olarak madde berrak görünümünden bulanık görünüme geçtiğinde soluk mavi rengini alırken, tamamen bulanık görünüme geçtiğinde parlak mavi-mor rengini almıştır. Reinitzer bu çalışmalarını o dönem kristal yapılar üzerinde çalışan Almanya fizik profesörü Otto Lehmann'a iletmiştir. Lehmann bu çalışmaları kendi geliştirmiş olduğu sıcaklık kontrollü polarizasyon mikroskobu ile gözlemlediğinde bu maddelerin de kristal yapılara benzer özellikler gösterdiğini gözlemlemiştir. Başlarda bu maddenin zayıf mekanik özellikleri olan bir kristal olduğu düşünülmüş ve 'kristal sıvı' olarak adlandırılmıştır. Daha sonra ise bu halin katı kristal ve sıvı arasında yeni bir faz olduğu ortaya çıkmıştır ve 'sıvı kristal' olarak adlandırılmıştır [7].

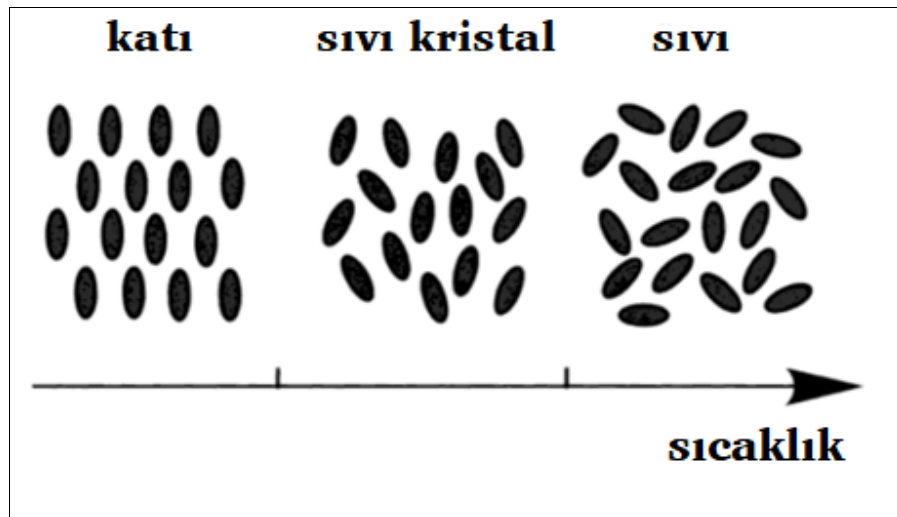


Şekil 2.1 Friederich Reinitzer ve Otto Lehmann [8]

Lehmann'ın çalışmaları 'sıvı kristal' ile ilgili diğerk çalışmalara ilham olmuştur. 1930-1940 yıllarında sıvı kristallerin elastic özellikleri, elektrik ve manyetik alana etkileri incelenmiştir. 1960 yılından sonra ABD, İngiltere ve Sovyetler Birliğı'nde sıvı kristal ile ilgili çalışmalar artmıştır. Bu yıllarda ilk oda sıcaklığında orta derecede stabillik gösteren sıvı kristal keşfedilmiştir. 1970-1980 yıllarında ise sıvı kristaller üzerinde yapılan çalışmalar artmış ve çeşitlenmiştir. Sıvı kristaller teknoloji alanında hesap makinelerinde, televizyonlarda, cep telefonları ve tabletlerde kullanılmaya başlanarak günlük hayatımıza giriş yapmıştır [9].

2.2 Genel Bilgi

Doğada maddeler, molekül veya atomlarının dizilim ve hareketlerine bağlı olarak katı, sıvı ve gaz olarak sınıflandırılmıştır. Fakat bazı maddeler bu fazlar arası geçişte farklı özellikler gösterebilmektedir. Sıvı kristal, bazı maddelerde görülebilen maddenin katı ve sıvı hali arasında bir geçiş fazıdır. Sıvı kristal fazda maddeler sıvı faz gibi akışkanlık özellik gösterirken molekül dizilim ve hareketleri katı faza benzer özellikler göstermektedir [1].



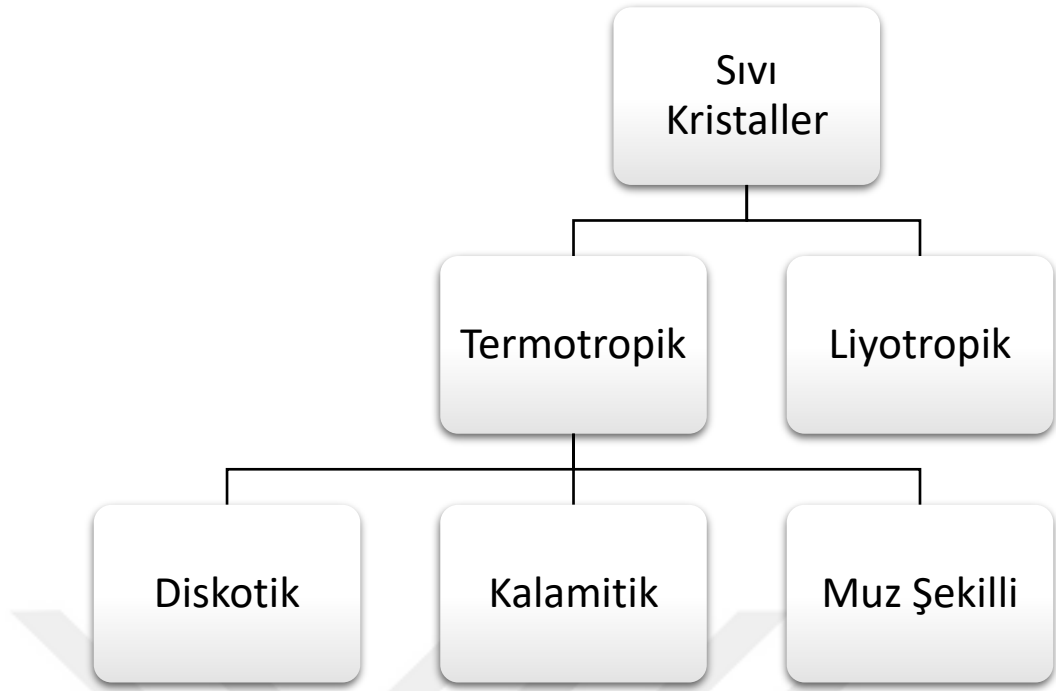
şekil 2.2 Maddenin katı, sıvı ve sıvı kristal fazdaki molekül düzenlenmeleri [10]

Sıvı kristal maddelerin karakterizasyonları diferansiyel tarama kalorimetri (DSC), polarizasyon mikroskobu (PM) ve X-ışını kristalografisi (XRD) ile aydınlatılır. Sıvı kristal maddelerin faz değişimlerinin sıcaklık aralıkları ve bu noktalardaki entalpilerinin değişimleri DSC cihazı yardımı ile saptanır. Sıvı kristal maddeler polarize ışığı kırarlar ve bu özellikleri sayesinde sıvı kristal maddelerin mesofaz türleri PM ile aydınlatılabilir. XRD ile ise sıvı kristal mesofazların üç boyutlu yapıları aydınlatılabilir.

Günümüzde sıvı kristaller mühendislik ve cihaz teknolojsinin pek çok alanına önemli katkılar sağlar. Sıvı kristal maddeler sıcaklık değişimine bağlı olarak renk değiştirebilmektedirler. Bu özellikleri onları termometre gibi sıcaklık ölçüm cihazlarında kullanılabilir kılmaktadır. Ayrıca sıvı kristallerin manyetik ve elektrik alanlarda farklı kırılım göstermeleri bu maddeleri hesap makineleri, fotoğraf makinesi, televizyon, ekran, kol saati gibi cihazlarda kullanılmasını sağlamıştır [2].

2.3 Sıvı Kristal Maddelerin Sınıflandırılması

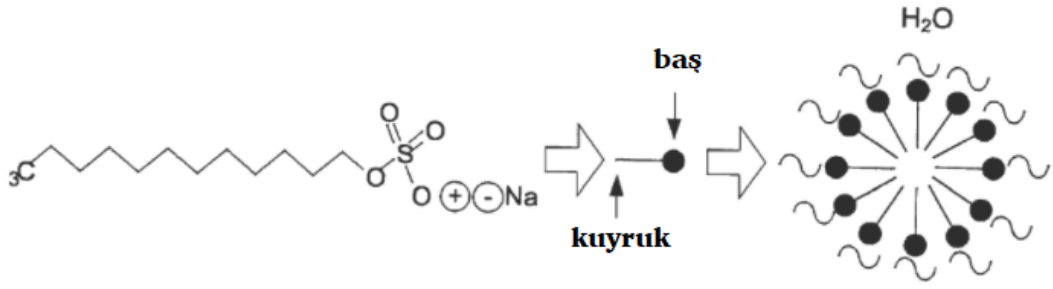
Sıvı kristal maddeler mesofazların oluşum şekillerine göre ve molekül geometrilerine göre sınıflara ayrılırlar. Mesofaz oluşum şekillerine göre sınıflandırıldığında termotropik ve liyotropik olarak iki sınıfta incelenirler. Mesofaz oluşumu sıcaklık değişimi ile gözlemleniyorsa termotropik, çözücü ve sıcaklığa bağlı olarak gözlemleniyorsa liyotropik olarak sınıflandırılırlar. Termotropik sıvı kristaller ise oluşan mesofazların molekül geometrilerine göre sınıflandırıldığında diskotik, muz şekilli ve kalamitik olarak üç sınıfta incelenirler.



Şekil 2.3 Sıvı kristal maddelerin sınıfları

2.3.1 Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller belirli bir konsantrasyondaki sıvı kristal özellik gösteren maddenin bir çözücü içinde çözülmesi ile elde edilir. En yaygın olarak kullanılan sistemler su ve amfifilik moleküller (hem su ile güçlü bir şekilde etkileşimi olan hidrofilik kısım hem de suda çözünmeyen hidrofobik kısım içeren moleküller) ile oluşturulan sistemlerdir. Bu sisteme örnek olarak sabun, deterjan ve lipidler verilebilir. Bu yöntemde sıvı kristal fazların oluşumunda en etkili faktör kullanılan çözeltinin miktarıdır (konsantrasyon). Sıcaklık ve çözücü miktarının değişimi ile birlikte oluşan mesofazlar çeşitlenmektedir. Hücre zarlarındaki fosfolipitler gibi biyolojik sistemlerde görülebilen liyotropik sıvı kristaller biyolojik çalışmalarda sıkça incelenmektedir [11].



Şekil 2.4 Sabunların misel oluşum şeması [11]

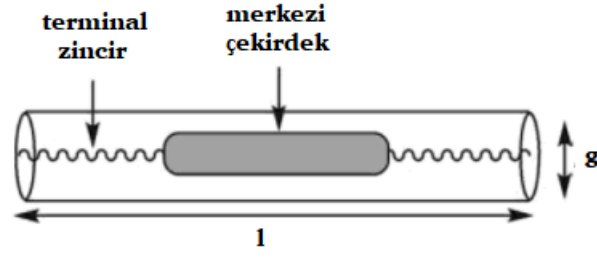
2.3.2 Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller sıcaklık değişimi ile oluşan sıvı kristallerdir. Erime noktasının üstündeki sıcaklıklarda sabit olan sıvı kristaller enantiotropik, erime noktasının altındaki sıcaklıklarda sabit kalan ve yalnızca sıcaklık düşürülerek elde edilen sıvı kristallere monotropik olarak adlandırılır [12].

Termotropik sıvı kristaller molekül yapılarına göre sınıflandırıldığında kalamitik, diskotik ve muz şekilli olmak üzere üçe ana başlık altında incelenirler.

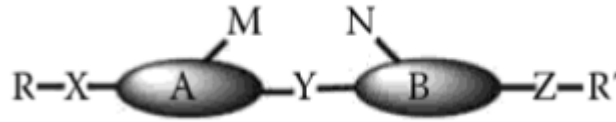
2.3.2.1 Kalamitik Sıvı Kristaller ve Mesofaz Çeşitleri

Sıvı kristallerin en geniş sınıfını oluşturan ve en yaygın gözlemlenen sıvı kristal çeşidi kalamitik (çubuk şekilli) sıvı kristallerdir. Bu tarz sıvı kristallerde Şekil 2.5’de görüldüğü gibi molekül uzunluğu (l), molekül genişliğine (g) göre çok daha büyük olduğundan çubuksu bir görünüme sahip olurlar.



Şekil 2.5 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı [13]

Çoğu kalamitik sıvı kristal molekülü iki veya daha fazla halkalı yapının doğrudan ve ya bağlayıcı bir grup yardımı ile bir araya gelmesiyle oluşur. Genellikle terminal hidrokarbon zincirleri ve bazen yanal sübstitüentler içerirler. Genel olarak molekül şekilleri Şekil 2.6'da belirtildiği gibi A ve B merkezi çekirdek, R ve R' terminal zincirler, M ve N yanal sübstitüentler, Y merkezi çekirdekler için bağlayıcı grup, X ve Z terminal zincir ve merkezi çekirdekler için bağlayıcı gruplar olmak üzere gösterilebilir [3].



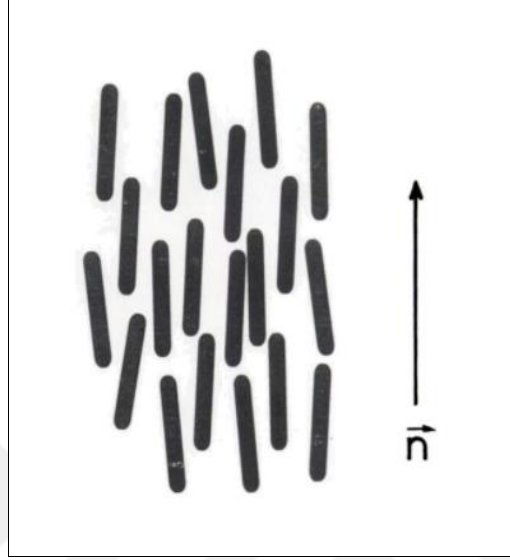
Şekil 2.6 Kalamitik sıvı kristallerin molekül yapısı [3]

Kalamitik sıvı kristallerde oluşan mesofazın kararlılığını merkezi çekirdek belirlerken, yanal sübstitüentler molekül uzunluğunu, terminal zincirler ise molekül esnekliğini belirlemektedir.

Kalamitik sıvı kristaller genellikle nematik ve smektik olmak üzere iki tür mesofaz oluşturmaktadır.

Nematik mesofaz (N) sıvıya en yakın olan ve en düzensiz olan sıvı kristal mesofazıdır. Bu fazda moleküllerin belirli bir konumsal dizilimi yoktur, yalnızca yönelimsel bir dizilim gösterirler. Nematik mesofazdaki sıvı kristaller mikroskop

altında incelendiğinde ipliksi bir görüntü ile karşılaşmaktadır. Şekil 2.7’de nematik mesofazda molekül yönelimleri, Şekil 2.8’de ise nematik mesofaza ait mikroskop görüntüsü verilmiştir.

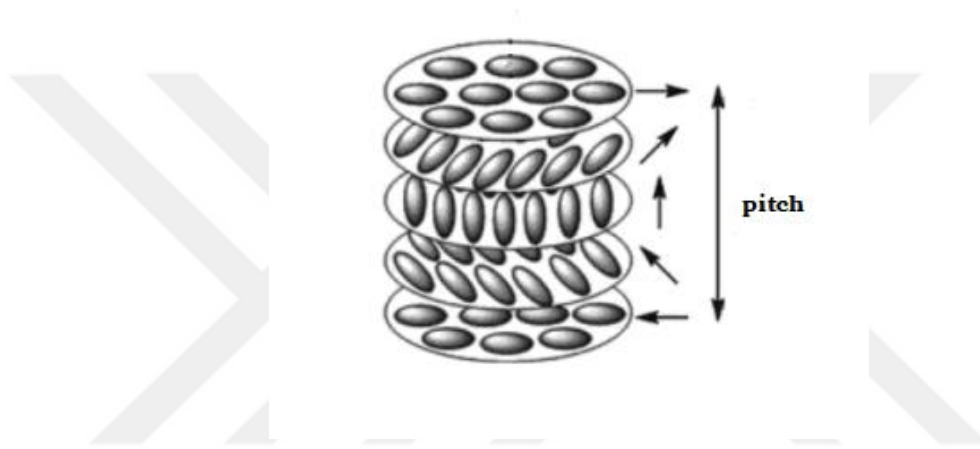


Şekil 2.7 Nematik mesofazda molekül yönelimi [4]



Şekil 2.8 Nematik mesofazda tekstür görüntüsü [4]

Kiral nematik (kolesterik) mesofaz (N^*), nematik mesofaza sahip moleküller yapılarında kiralite barındırdığında görülen mesofaz türüdür. Bu kirallik sebebi ile birlikte ortaya çıkan asimetri, moleküllerin yönelme direktöründe dönmeye sebebiyet verir. Bu dönüş sonucu yönelme direktörünün tam bir tur dönmesi sonucu oluşan sıcaklığa bağlı olarak değişen mesafe 'pitch' (adım) olarak isimlendirilir. Sıcaklık değiştikçe polarize ışığın kırıldığı dalga boyları da değişiklik gösterir ve sonucunda sıcaklık değiştikçe çeşitli renkler gözlemlenir [14].

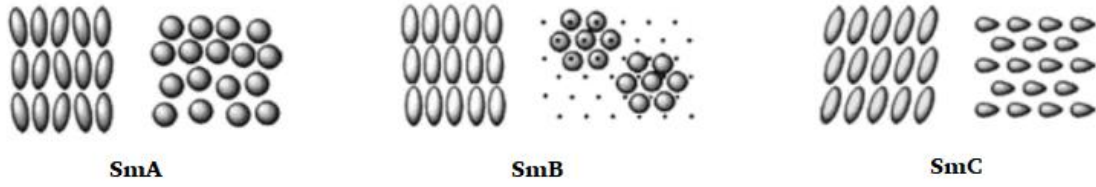


Şekil 2.9 Kiral nematik mesofazda molekül yönelimi [14]

Smektik mesofazda (Sm) ise nematik mesofaza göre moleküller daha düzenlidir. Yönelimsel düzene ek olarak bu mesofazda moleküller pozisyonel düzelim de göstermektedir. Smektik mesofaz yaygın olarak smektik A (SmA), smektik B (SmB) ve smektik C (SmC) şeklinde üç farklı tür olarak çeşitlendirilebilir.

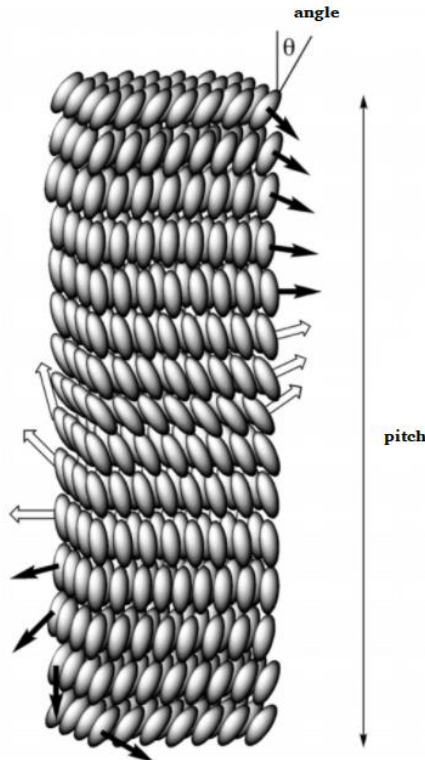
Smektik A mesofazında tabakalar arası bir düzen bulunmamaktadır fakat tabakalar arası mesafe her birinde eşittir. Smektik B mesofazında moleküller, smektik A fazına kıyasla daha düzenlidir. Bu fazda moleküller katman içinde hekzagonal bir yerleşim göstermektedirler. Smektik C mesofazı ise, smektik A mesofazına benzerlik gösterir. Aralarındaki en belirgin fark smektik A mesofazında yönelim katman normaline dik açılı iken, smektik C fazında eğimli olarak yerleşim göstermektedir. Smektik A, smektik B ve smektik C

mesofazlarında moleküllerin yönelim ve dizilimleri Şekil 2.10'da gösterilmiştir [14].



Şekil 2.10 SmA, SmB ve SmC mesofazlarında molekül düzenleri [14]

Kiral smektik mesofaz (Sm^*) smektik mesofaza sahip moleküller yapılarında kiralite barındırdığında görülen mesofaz türüdür. Bu kiralite sonucu moleküllerin yönelme direktörleri ve tabakalar arasında bir açı oluşmasına neden olur ve konik şekiller meydana gelir.



Şekil 2.11 Kiral smektik mesofazlarında molekül düzenleri [15]

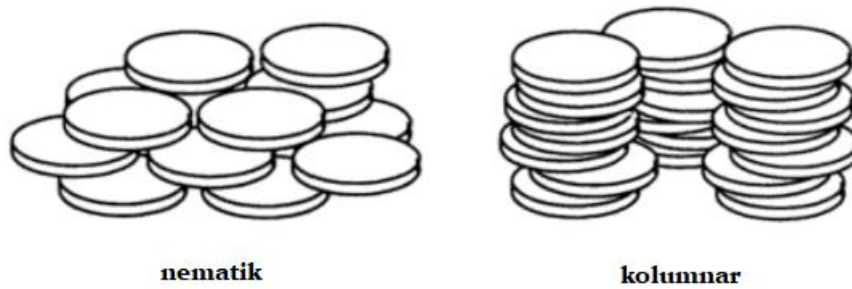
2.3.2.2 Diskotik Sıvı Kristaller ve Mesofaz Çeşitleri

1977 yılına kadar sıvı kristallerin yalnızca kalamitik yapıda olduğu düşünülüyordu fakat bu tarihten sonra yapılan çalışmalarla diskotik adı verilen farklı bir yapıda oluşum gösterdiği de ortaya çıktı. Diskotik sıvı kristal yapıda molekül tabakasına dik açıda olan eksen belirli bir yöne eğilim gösterir. Diskotik sıvı kristallerin yapıları incelendiğinde genel olarak sert bir merkezi çekirdek ve bu çekirdeğe doğrudan bağlı ya da bir fonksiyonel grup aracılığı ile bağlı yan zincirler görülmektedir. Merkezi çekirdekte bulunan molekülün yapısı diskotik olup olmadığını belirler ve aynı zamanda yapının sertliğini belirler. Bu merkezi çekirdeğe bağlanan yan zincirler ise yapının uzunluğunu dolayısı ile diskotik yapının çapını belirler. Aynı zamanda yapının fiziksel özellikleri de yan zincire bağlı olarak değişmektedir [16].

Diskotik sıvı kristallerin mesofazları nematik diskotik mesofaz ve kolumnar diskotik mesofaz olarak iki başlık altında incelenebilir.

Nematik diskotik mesofazda moleküller arası yönelimsel bir düzen vardır fakat yerleşimsel bir düzen bulunmamaktadır.

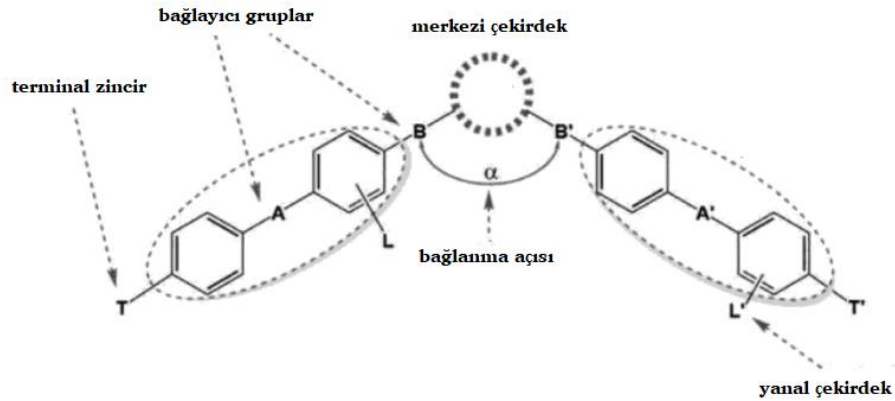
Kolumnar diskotik mesofazda ise yönelimsel düzene ek olarak yerleşimsel bir düzen de bulunmaktadır.



Şekil 2.12 Nematik ve kolumnar diskotik mesofaz molekül düzenleri [16]

2.3.2.3 Muz Şekli Sıvı Kristaller ve Mesofaz Çeşitleri

Muz şekilli sıvı kristaller (bent-core molekül) bükülmüş yapıda çekirdek içeren molekülüdür. Bükülmüş molekül geometrisine sahip olmanın getirdiği en önemli özellik kiral bir merkez olmamasına rağmen simetri kırılması sonucu kendiliğinden polarizasyonun oluşması ve kiral mesofazlar oluşturabilmesidir. Oluşan bu fazlar bükülmüş molekül yapısında ki çekirdeğin uzunluğu, eğimin açısı ve pozisyonu gibi unsurlara bağlıdır. Sıvı kristallerin molekül merkezinde sert yapıda bir çekirdek bulunur. Molekülün uçlarına doğru bulunan yapılar ise daha esnektir. Muz şekilli sıvı kristallerin genel molekül yapısı; çekirdeği bağlayıcı gruplar ile birbirine bağlanmış minimum 5 halka sisteminden oluşur. Merkezi çekirdeğe yandan bağlanan kollar, molekülün bükülme açısını belirler [17].



Şekil 2.13 Muz şekilli sıvı kristallerin genel molekül düzenleri [17]

Muz şekilli mesogenler, nematik faz, smektik faz gibi yaygın fazların dışında farklı fazlara sahiptir. Muz şekilli mesogenlere ait olan bu farklı fazlar, B1-B7 fazları olarak adlandırılmıştır. Bu adlandırma sistemi yapılırken fazların keşif sıraları göz önünde bulundurulmuştur. Bu fazlar, 'Bent-core', 'banana' ve 'bow' şekilli molekülde bulunduğundan ötürü, bu fazları adlandırırken B harfi kullanılmıştır. Başlarda toplam 7 mesogenik faz tanımlanmıştır (B1-B7). Sonrasında 8. mesogenik faz olan 'muz fazı' ortaya çıkmış ve B8 olarak

adlandırılmıştır. Bu fazlar arasındaki ayrım optik doku ve X-ray’de gösterdikleri farklı karakteristik özelliklere göre yapılır.



NANOPARTİKÜL KATKILI SIVI KRİSTALLER

Son yıllarda ‘nanoskopik ölçek bilim ve teknoloji’ olarak adlandırılan çalışmalara ilgi hızla artmıştır. Maddelerin yalnızca nanometre seviyesinde gerçekleştirilen değişikliklerle yapıların düzenlenerek üretilmesi ve karakterizasyonunda çalışmalar yapılmaktadır. Dolayısı ile fizik, kimya, mühendislik ve moleküler biyoloji alanlarındaki çalışmalarda bu teknolojinin kullanımı yaygınlaşmıştır. Madde bilimi ve teknoloji günümüzde en hızlı gelişen ve nanoskopik ölçek çalışmalarına en çok katkı sağlayan alanlardır. Maddelerin sağlamlık, elektrik ve termal iletkenlik, optik dayanıklılık, esneklik gibi özellikleri geliştirtilerek yeni maddeler üretmek amacı ile sıkça kullanılmaktadır [18].

Nanopartiküller sıvı kristal maddelere eklenerek bu maddelere yeni elektro-optik, elektrik ve dielektrik özellikler kazandırır. Lüminesans özellikleri, mekanik ve termal kararlılıkları, toksik olmamaları, biyouyumlulukları ve düşük maliyetleri nedeniyle ZnO nanopartiküller en çok tercih edilenler arasında yer almaktadır. ZnO nanopartikül katkılı ferroelektrik sıvı kristal sistemlerde, elektro-optik aygıtlar için önemli olan düşük voltaj tüketimi ve iyileşmiş optik kontrast ortaya çıkmaktadır [19].

3.1 Nanopartiküller Hakkında Genel Bilgi

Nanopartiküller, en az bir boyutta 1-100 nm arasında değişen partiküllerdir. Yüzyıllardır, nanopartiküller insanlar tarafından üretilen materyallerde kullanılmıştır. Modifiye nanomateriyallerin ve nanopartiküllerin ortaya çıkışı, doğal olarak oluşan materyallerden ve partiküllerden fiziksel, kimyasal ve optiksel açıdan farklılık göstererek bu maddelere yeni özellikler kazandırmıştır. Nanomalzemeler kozmetiklerde, deterjanlarda, gıda ambalajlarında, ilaç dağıtımında, biyosensörlerde, antimikrobiyal kaplamalarda, lekeye dayanıklı giysilerde, yüksek performanslı spor malzemelerinde ve daha hızlı ve daha küçük dijital elektronik cihazlarda kapsamlı bir kullanım alanına sahiptir [20].

Günümüzde nanopartiküllerin kullanım alanlarını aşağıdaki gibi örneklendirebiliriz;

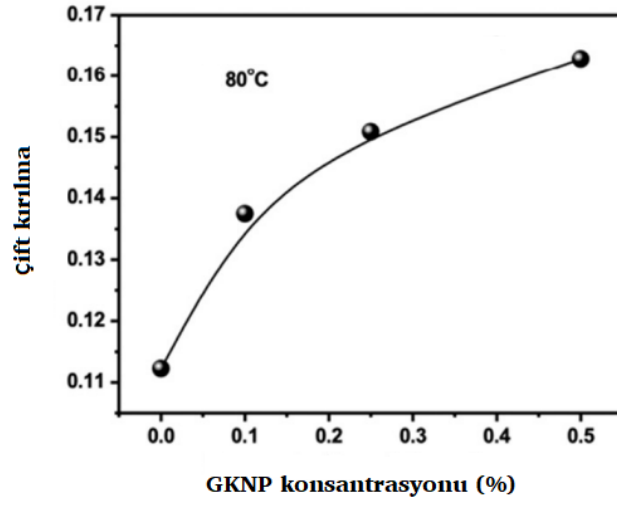
- Gümüş nanopartiküllerden genellikle elektronik alanında yararlanılmaktadır. Silika kaplı gümüş nano teller elektrik devrelerinde kullanılmaktadırlar.
- Altın nanopartiküller kanser ve eklem iltihabı tedavisinde kullanılmaktadır.
- Gelişmiş ve gelişmemiş virüslerin ortadan kaldırılmasında nanofiltreleme metodu kullanılmaktadır.
- Nanopartiküller, ilaç taşınması için geliştirilen minyatür cihazların yapımında kullanılmaktadır.
- Titanyum nanopartikülleri araba, gemi ve uçak gibi ulaşım araçlarının yapımında kullanılmaktadır [21].

3.2 Sıvı Kristallerin Nanopartikül ile Katkılandırılması

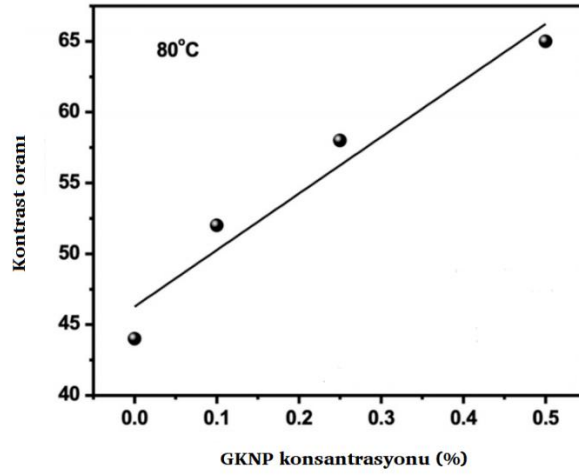
Görüntü cihazlarında nanopartikül kullanımının elektro-optik özelliklerini geliştirdiği gözlemlenmiştir. Tüm görüntü cihazlarının içinde LCD'ler (Liquid Crystal Display) eşsiz elektro-optik özellikleri ile en fazla ilgi çeken ve çalışılan cihazlar olmuşlardır. LCD'lerin performansını geliştirmeye yönelik çalışmalarda nanopartikül kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Nanopartikül katkılı sıvı kristaller, sıvı kristallerin özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır. Son yıllarda çeşitli nanopartiküller üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Ferroelektrik nanopartiküller, sıvı kristal karışımında dielektrik anizotropiyi arttırmak için nano-katkı maddeleri olarak kullanılırlar. Au, Ag, Ti gibi metal nanopartiküller sıvı kristallerin elastik parametrelerini ve viskozitelerini değiştirerek sıvı kristallerin elektro-optik özelliklerini geliştirir. ZrO_2 , Y_2O_3 , Co_3O_4 oksit parçacıkları ve karbon nano tüpleri (CNT) ile katkılandırılan sıvı kristaller ekran etkisini azaltmaktadır. Özellikle karbon nano tüpler ile katkılanan sıvı kristaller, voltaj varlığında daha hızlı çevrilme gösterir. Ek olarak nanopartikül ile katkılandırılan sıvı kristaller hafıza etkisi ve frekans modülasyonu gibi yeni özellikler göstermektedir. Sonuç olarak nanopartikül ile katkılandırılan sıvı kristallerin özellikleri kullanılan nanopartiküle ve sıvı kristale göre değişiklik göstermektedir. Her nanopartikül sıvı kristaller üzerinde farklı etki göstermektedir [5].

3.2.1 Sıvı Kristallerin Karbon Nanopartikül ile Katkılandırılması

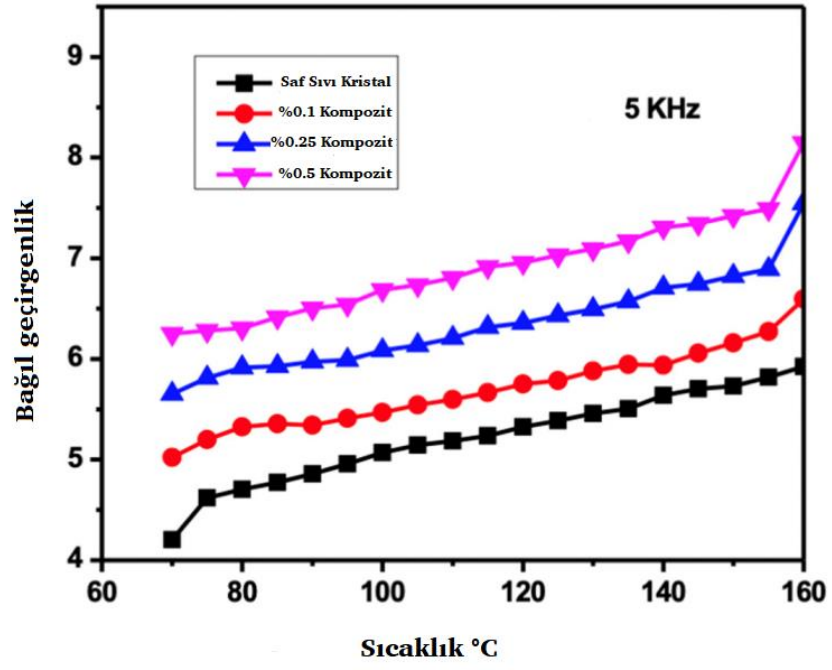
Gözenekli karbon nanopartiküller (GKNP) sıvı kristal moleküllerin dizilim ve oryantasyon düzenini geliştirmek için kullanılmaktadır. Bu nanopartiküller düşük maliyetleri, dahili gözenekli yapıları, yüksek dispersiyon kaliteleri ve sabit şekil ve boyutları nedeni ile enerji, su ve sağlık alanlarındaki çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Karbon bazlı nanopartiküller kanser tedavisi ve ilaç taşıma sistemlerinde kullanılmaktadır. Sıvı kristal moleküllerin gözenekli karbon nanopartiküller ile katkılandırıldığında elektro-optik özelliklerinde değişimler gözlemlenmiştir. Pathak, Hegde ve Prasad karbon nanopartikül katkılı sıvı kristal çalışmalarında kendi laboratuvarlarında sentezlemiş oldukları yeni bir nematik sıvı kristal ve ahşap testere tozundan elde edilen gözenekli karbon nanopartikül kullanmışlardır. Kütlece %0.1, %0.25 ve %0.5 karbon nanopartikül içerecek şekilde üç farklı karbon nanopartikül katkılı sıvı kristal kompoziti hazırlamışlardır. Çalışmalar sonucunda kompozitteki gözenekli karbon nanopartikül konsantrasyonu arttıkça çift kırılmanın arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek çift kırılma materyalleri faz değiştiriciler, düz panel ekranlar gibi fotonik cihazlarla çok kullanışlı olmaktadır. Ayrıca bu çalışmada gözenekli karbon nanopartikül katkılı sıvı kristal kompozitlerin saf sıvı kristal hallerine göre kontrast oranında artış, bağıl geçirgenliğinde artış, dielektrik anizotropilerinde artış, eşik voltajında düşüş gözlemlenmiştir. İyi iletken olmaları, yüksek sıcaklıklarda stabil olmaları ve güçlü floresans emisyonları nedeni ile gözenekli karbon nanopartiküller sıvı kristallerle birlikte kullanıldığında görüntü cihazlarında yaşanan birçok soruna çözüm getirebilir [22].



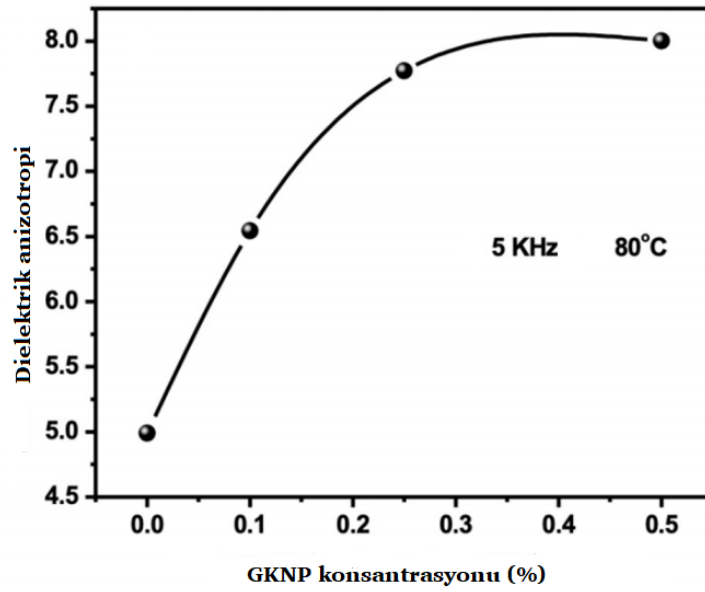
Şekil 3.1 GKNP konsantrasyonunun kompozitin çift kırılmasına etkisi [22]



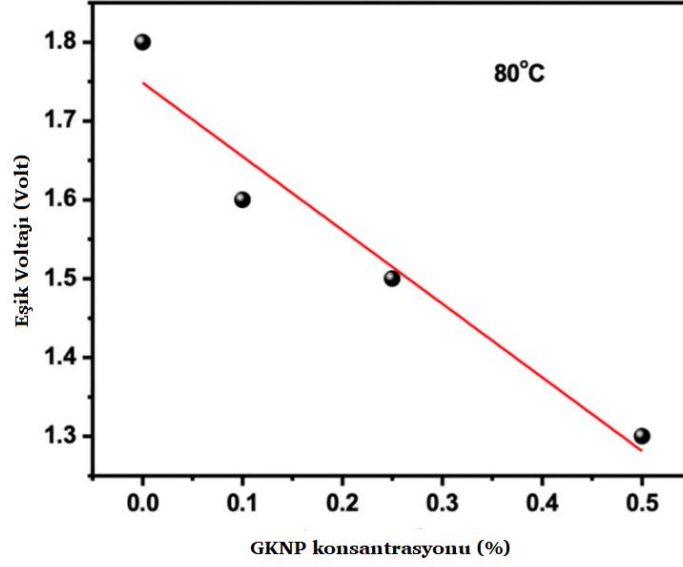
Şekil 3.2 GKNP konsantrasyonunun kompozitin kontrast oranına etkisi [22]



Şekil 3.3 GKNP konsantrasyonunun kompozitin bağıl geçirgenliğine etkisi [22]



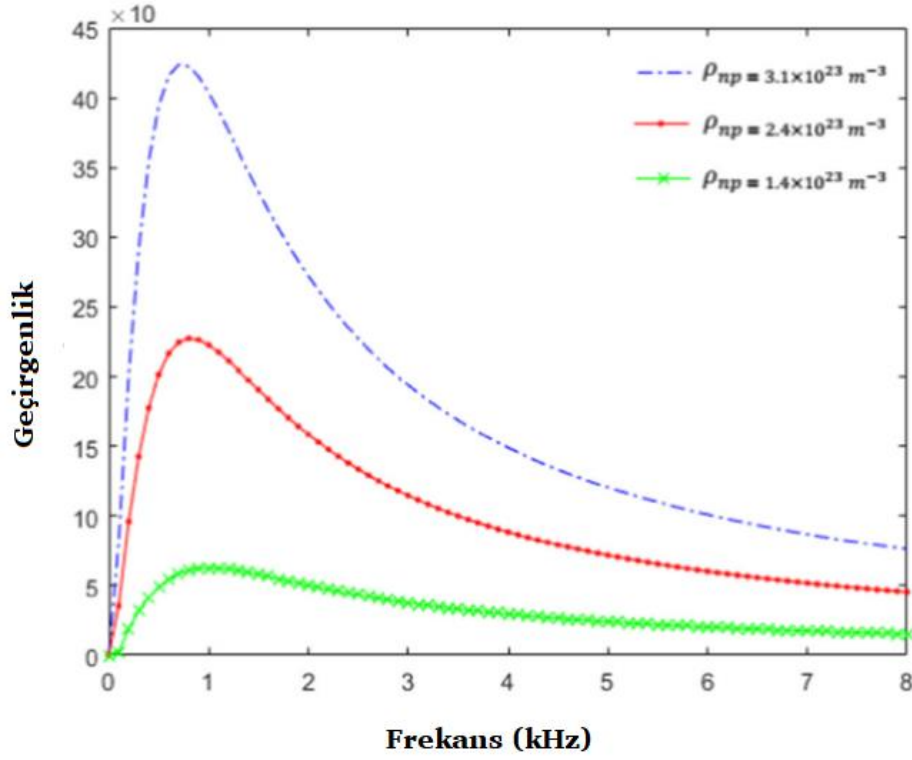
Şekil 3.4 GKNP konsantrasyonunun dielektrik anizotropiye etkisi [22]



Şekil 3.5 GKNP konsantrasyonunun eşik voltajına etkisi [22]

3.2.2 Sıvı Kristallerin Manyetik Nanopartikül ile Katkılandırılması

Endüstride pek çok kullanım alanı olması nedeniyle manyetik nanopartikül katkılı sıvı kristal çalışmalarına yönelim olmuştur. Bu yönelimdeki en büyük etken bu nanopartiküllerin elektrik ve manyetik özelliklerinin dış alan etkisi ile çeşitlendirilebilmesidir. Bu alanda yapılan çalışmalarda sıvı kristallerin katkılandırıldığı manyetik nanopartikül konsantrasyonunun manyetik geçirgenlik üzerinde etkisi olduğu ortaya çıkmıştır. Ghazavi ve Shoarinejad yapmış oldukları çalışmalarında, ferroelektrik sıvı kristallerin manyetik nanopartiküllerle katkılandırılmasını teorik olarak incelemişlerdir. Kullanılan manyetik nanopartikül konsantrasyonu arttıkça, manyetik geçirgenlikte artış gözlemlenmiştir [23].



Şekil 3.6 Manyetik nanopartikül konsantrasyonunun geçirgenliğe etkisi [23]

3.2.3 Sıvı Kristallerin Metal-oksit Nanopartikül ile Katkılandırılması

Metal oksit nanopartikül katkılı sıvı kristaller mikroelettronik devreler, termal iletkenlik arttırıcılar, termal kararlılık, kimyasal direnç, optik cihazlar, enerji depolama / dönüştürme cihazları, sensörler, piezoelektrik cihazlar, yakıt hücreleri gibi birçok teknolojik uygulamada kullanışlıdır. Sıvı kristal malzemelerin elektro-optik, yapısal, manyetik ve fizikokimyasal özelliklerini geliştirmesi nedeni ile metal oksit nanopartiküllerin sıvı kristallerle birlikte kullanımı yaygınlaşmıştır. Metal oksit nanopartiküllerin seçilmesindeki diğer nedenler ise çeşitli yapısal formları olmaları, optik iletkenlik göstermeleri, iyonik/elektronik iletkenlik göstermeleri, esneklikleri, yarı iletken veya iletken karakterli olmalarıdır. Oksitlerin oksijen kaybetme eğilimini arttırması nedeni ile sıvı kristaller metal oksit nanopartiküller ile katkılandırıldığında iyonsuz sıvı kristal elde edilebilir. Magnezyum oksit (MgO), çinko oksit (ZnO), demir oksit (Fe₃O₄),

alüminyum oksit (AlO), bakır oksit (CuO), nikel oksit (NiO), silikon dioksit (SiO₂), zirkonya (ZrO₂), titanyum dioksit (TiO₂) sıvı kristallerin katkılanmasında tercih edilen metal oksit nanopartiküllerdir. Metal oksit nanopartikül katkılı sıvı kristaller, metal oksitin oksidasyon durumuna bağlı olarak farklı iletkenlikler sergilerler. CuO ve NiO gibi metal oksit nanopartiküller merkezi metal iyonu en düşük oksidasyon durumunda olduğundan, p-tipi iletkenlik gösterirken, ZnO ve TiO₂ gibi metal oksit nanopartiküller en yüksek oksidasyon durumunda merkezi metal iyonlarının azalması nedeniyle n-tipi iletkenlik gösterir [6].

3.2.3.1 Sıvı Kristallerin MgO Nanopartikül ile Katkılandırılması

MgO nanopartiküller yüzeylerinde barındırdıkları oksijen boşlukları nedeni ile substrat ve adsorbat arasında yük transferine olanak sağlar. Nanokristalin ile birleştirilmiş bağ kırma işlemi ile molekülleri adsorbe etme kabiliyeti nedeniyle tehlikeli atık su arıtımında yıkıcı bir adsorban olarak yararlıdır. Diğer bir avantajı ise bakterisidal etkisi ve geçirgenliğidir. Sahip oldukları bu özellikler dolayısı ile sıvı kristallerin katkılandırılmalarında tercih edilmektedirler. Kobayashi çalışmalarında [24] MgO nanopartiküller ile katkılandığı nematik sıvı kristallerin çalışma voltajlarında azalma gözlemlemiştir [6].

3.2.3.2 Sıvı Kristallerin Al₂O₃ Nanopartikül ile Katkılandırılması

Al₂O₃ nanopartiküller yüksek hassasiyete, neme karşı hızlı tepki/geri kazanım süresine, iyi dielektrik özelliklerine, yüksek termal, mekanik ve kimyasal stabiliteye sahiptir. Sahip oldukları bu özellikler dolayısı ile sıvı kristallerin katkılandırılmalarında tercih edilmektedirler. Sıvı kristaller Al₂O₃ nanopartiküller ile katkılandırılarak sıvı kristallerdeki istenmeyen iyonik etki ortadan kaldırılabilir [6].

3.2.3.3 Sıvı Kristallerin CuO Nanopartikül ile Katkılandırılması

CuO nanopartiküller eşsiz molekül şekilleri ve fizikokimyasal özellikleri nedeni ile lityum iyon pillerinde elektrot malzemesi olarak, zehirli gaz sensörlerinde, elektrik ve manyetik depolama alanlarında, yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde ve nanosıvılarda ısı iletkenlik geliştirici olarak kullanılmaktadırlar. Mishra ve çalışma arkadaşları çalışmalarında [25], polimer dağıtılmış sıvı kristallerin CuO nanopartiküller ile kaplandığında sıvı kristallerin elektriksel, optiksel, fotovoltaiik, manyetik ve ışık saçılımı özelliklerinde değişiklikler olduğunu gözlemlemiştir. Çalışmaları sonucunda CuO nanopartikül katkılı sıvı kristallerin çeşitli sıcaklıklardaki dielektrik özelliklerinin frekans bağımlılığında artış gözlemlenmiştir. Bu artışın nedeni elektrik alanın yeniden dağıtılması ve sıvı kristallerin yakın elektrot alanında birikmesidir. Bu çalışmalarda ayrıca CuO nanopartikül katkılı sıvı kristallerin saf sıvı kristale göre geçirgenliğinde artış gözlemlenmiştir [6].

3.2.3.4 Sıvı Kristallerin SiO₂ Nanopartikül ile Katkılandırılması

Silikon dioksit (SiO₂) nanopartiküller olağanüstü biyouyumluluğa, düşük toksisiteye, ısı kararlılığına, gözenekli yapıya, kimyasal inertliğe ve optik şeffaflığa sahiptir. Bu özellikleri nedeni ile SiO₂ nanopartiküller ilaç taşıma sistemlerinde, bölgeye özgü hedefleme, biyomedikal görüntüleme, saptama ve izleme gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

Park çalışmalarında [26], SiO₂ nanopartikül katkılı sıvı kristalleri incelediğinde az miktarda SiO₂ nanopartikül eklendiğinde termal kararlılık ve mekanik özelliklerde gelişmeler olduğunu gözlemlemiştir.

Jakli ve Malik tarafından yürütülen bir başka çalışmada ise [27, 28]; SiO₂ nanopartikül katkılı sıvı kristallerin elektrooptik ve dielektrik özelliklerinde gelişmeler, daha iyi optik karakter ve hafıza etkisi gözlemlenmiştir [6].

3.2.3.5 Sıvı Kristallerin TiO₂ Nanopartikül ile Katkılandırılması

Titanyum dioksit (TiO₂) nanopartiküller görünüt ışık fotokatalik aktiviteleri, yüksek kimyasal inertlik, yüksek stabilite, düşük maliyet, biyouyumluluk ve toksik olmama gibi bir çok özelliğe sahiptir. Bu özellikler nedeni ile organik pigment ve boyaların iyileştirilmesi için sensörlerde, ince film optik cihazlarda, fotoelektrokimyasal ve fotokatalizlerde kullanılabilirler.

Chen ve ekibi [29], sıvı kristalleri TiO₂ nanopartikül ile katkılandırırdığında istenmeyen iyon konsantrasyonunda azalma ve VHR'de (transfer voltajı oranı) %95 oranında artış gözlemlemiştir. Yüksek VHR, tek tip contrast oranı ve sabit görüntü kalitesi elde edilebilmesini sağlamaktadır [6].

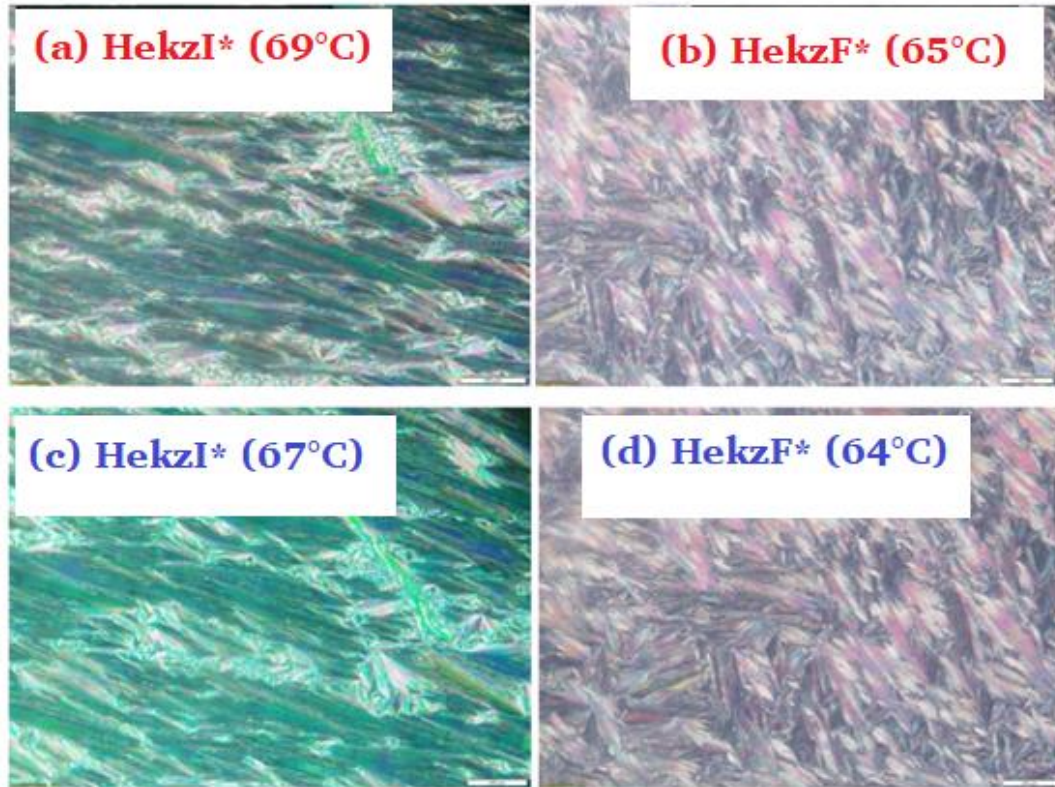
3.2.3.6 Sıvı Kristallerin ZnO Nanopartikül ile Katkılandırılması

Çinko oksit (ZnO) nanopartiküller yarı iletken özellik gösterirler, güçlü oksitleyici ajanlardır ve toksik değildirler. Bu özelliklikleri sayesinde bir çok kullanım alanları bulunmaktadır. Kullanım alanları fotoelektronik, elektronik, gaz sensörleri, kimyasal sensörler, ilaç taşıma sistemleri, biyomedikal görüntüleme, yüksek verimli güneş pilleri, ultraviyole foto dedektörleri, biyomedikal kanser tespit eden biyosensörler ve ultra hassas DNA detektörleri gibi sistemlerdir. ZnO nanopartikül ile katkılandırılan sıvı kristallerde optik kontrastın geliştiği ve sıvı kristalin daha stabilize olduğu gözlemlenmiştir [6].

Sandhya, Pushpavathi, Rao ve Prasad yaptıkları çalışmalarında ferroelektrik sıvı kristalleri kütlece %0.1 oranında ZnO nanopartiküller ile katkılandırmanın sıvı kristal üzerindeki etkilerini incelemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda ZnO nanopartikül katkılandırılan sıvı kristallerin dielektrik ve elektro-optik özelliklerinde, polarizasyonlarında, rotasyonel viskozitelerinde, elastik sabitinde değişiklikler meydana geldiği gözlemlenmektedir. Ayrıca ZnO nanopartiküller ile katılan sıvı kristallerin geçiş sıcaklıklarında düşüş gözlemlenmiştir. Ayrıca nanokompozit önceki sıvı kristal haline göre farklı tekstürler oluşturmaktadır [30].

Tablo 3.1 Sıvı kristali ZnO Nanopartikül ile katkılandırmanın sıvı kristal faz geçiş sıcaklığına etkisi [30]

Saf sıvı kristal	Iso 144.7 °C BP 139.1 °C N* 133.1 °C SmA 85 °C SmC* 69.2 °C HekzI* 65 °C HekzF* 63.5 °C KG* 41 °C K
Sıvı kristal+%0.1 ZnO NP	Iso 140.6 °C BP 136.1 °C N* 131.3 °C SmA 82 °C SmC* 68.1 °C HekzI* 64 °C HekzF* 62.8 °C KG* 40 °C K



Şekil 3.7 Saf sıvı kristalin (a&b) ve ZnO nanopartilül katkılı sıvı kristalin (c&d) optik mikroskop görüntüleri [30]

4.1 Deneyisel Çalışmalar Esnasında Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyisel çalışmalar esnasında kullanılan tüm kimyasal maddeler firma ve katalog numaraları ile birlikte Tablo 4.1’de belirtilmiştir.

Tablo 4.1 Deneyisel çalışmalar esnasında kullanılan kimyasal maddeler, firma ve katalog numaraları

Kimyasal Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
(S)-(-)- β -Sitronellol	Aldrich	W509205
4-Benziloksifenol	Alfa Aesar	A14843
4-Bromofenol	Alfa Aesar	A14873
4-Dimetilaminopiridin (DMAP)	Merck	820499
4-Hidroksibenzaldehit	Merck	8.04536.0250
4-Metoksifenol	Sigma-Aldrich	150-76-5
4-Siyanofenol	Sigma-Aldrich	767-00-0
Aseton	Teknik	-
Çinko oksit	Sigma-Aldrich	677450-5G
Dietileter	Teknik	-
Diklorometan	Teknik	-
Etil 4-Hidroksibenzoat	Alfa Aesar	A13172

Tablo 4.1 Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan kimyasal maddeler, firma ve katalog numaraları (devamı)

Etil alkol	Merck	100983
Etil asetat	Teknik	-
Hidrobromik asit	Merck	100307
Hidroklorik asit	Teknik	-
Kloroform	Teknik	-
Metanol	Teknik	-
N,N'-Disikloheksilkarbodiimid (DCC)	Merck	802954
<i>n</i> -Hekzan	Teknik	-
Palladyum karbon (%10)	Alfa-Aesar	A12012
<i>p</i> -Kresol	Merk	8.05223.0101
Potasyum karbonat	Merck	104928
Resorsinol	Merck	107593
Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB)	Sigma Aldrich	52367
Silika jel 60	Merck	109385
Sodyum dihidrojen fosfat monohidrat	Merck	1.06346.1000
Sodyum hidroksit	Merck	106462
Sodyum klorit	Fluka	71390
Sodyum klorür	Teknik	-
Sodyum sülfat	Merck	106649
Sülfürik asit	Merck	100713
<i>t</i> -Butanol	Merck	8.22264.1000
Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat	Sigma-Aldrich	155837

4.2 Deneysel Çalışmalar Esnasında Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler

Deneyisel çalışmalar sonucu sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları ve bu bileşiklerin mesomorfik özelliklerinin aydınlatılmasında aşağıda belirtilen cihazlardan yararlanılmıştır.

4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Deneyisel çalışmalar sonucu sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektral analizleri, Kloroform-d (CDCl_3) ya da DMSO- d_6 çözücülerinde Tetrametilsilan (TMS) standardı ile Bezmialem Vakıf Üniversitesi İlaç ve Uygulama Araştırma Merkezi'nde bulunan Bruker Avance Neo 500 MHz Spektrometresi ile hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiştir.

4.2.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR)

Deneyisel çalışmalar sonucu sentezlenen bileşiklerin, saf ZnO partiküllerin ve modifikasyon sonrası elde edilen M-ZnO partiküllerin kimyasal karakterizasyonu Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer, Spectrum One) marka FT-IR Spektrofotometresi ile oda sıcaklığında ve $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

4.2.3 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC)

Deneyisel çalışmalar sonucu sentezlenen sıvı kristal bileşiklerin entalpileri ve faz geçiş sıcaklıkları, Yıldız Teknik Üniversitesi'nde yer alan Perkin-Elmer DSC-4000 DSC yardımı ile ölçülerek sıvı kristal bileşiklere ait DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) elde edilmiştir.

4.2.4 Polarizasyon Mikroskobu (PM)

Deneysel çalışmalar sonucu sentezlenen sıvı kristal bileşiklerin mesofaz tipleri, geçiş sıcaklıkları ve tekstür özelliklerinin aydınlatılmasında Yıldız Teknik Üniversitesi Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda yer alan Leica DM2700-P polarizasyon mikroskobu, Leica DMC2900 dijital kamera, Mettler Toledo FP90 sıcaklık kontrol ünitesi Mettler Toledo FP82HT ısıtma tablası ile birlikte kullanılmıştır.

4.2.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Deneysel çalışmalar sonucu sentezlenen saf ZnO partiküllerin, modifiye edilmiş ZnO partiküllerin ve modifiye edilmiş ZnO partiküllerin katkılanmasıyla elde edilen sıvı kristal kompozitlerin morfolojik özellikleri Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki FEI, Ouanta FEG 250 model SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazı ile aydınlatılmıştır.

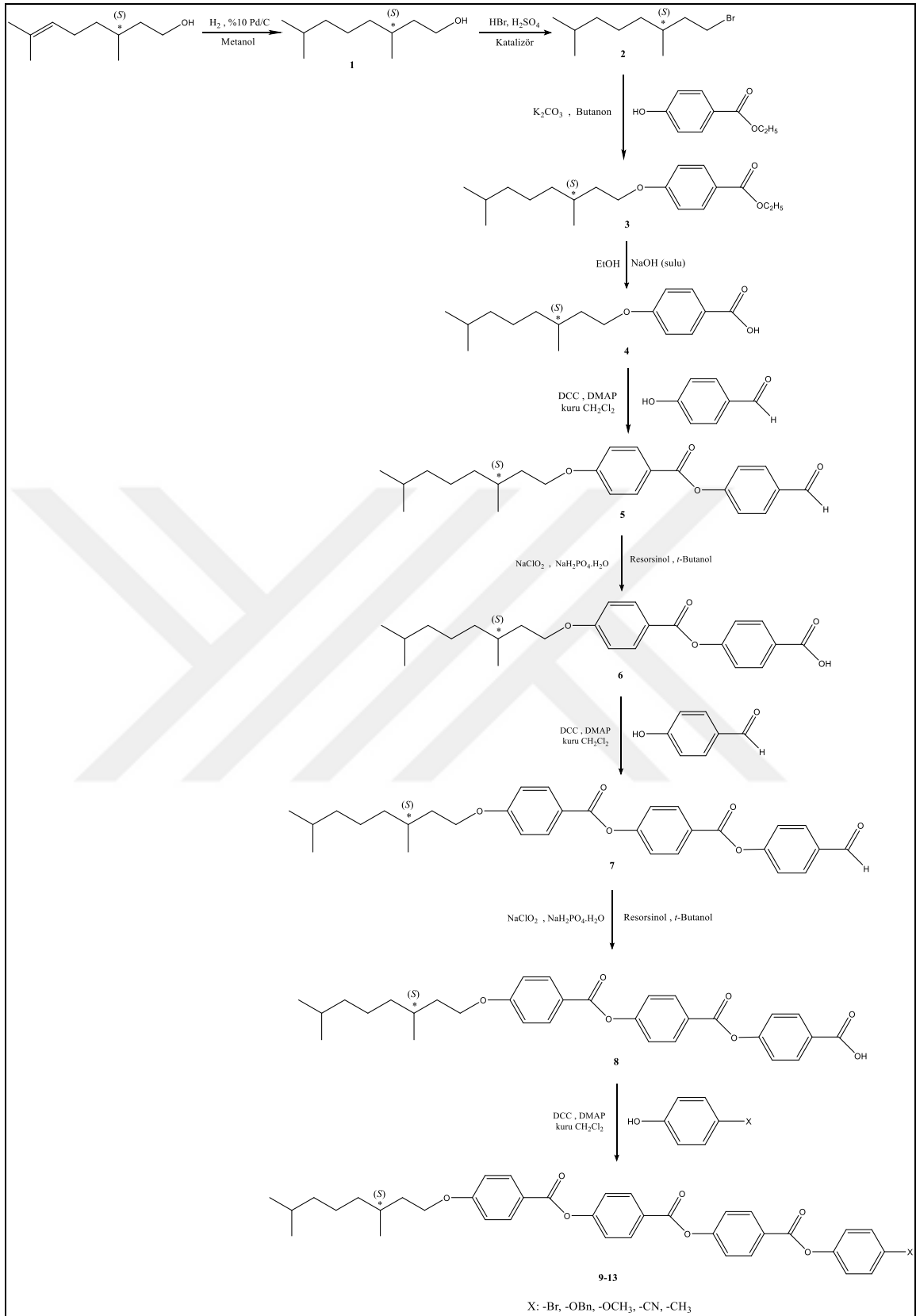
4.2.6 Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi (TGA-DTA)

Deneysel çalışmalar sonucu sentezlenen saf ZnO partiküllerin ve modifiye edilmiş ZnO partiküllerin ısı karakterizasyonu Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki HITACHI STA7300 model termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz sistemi (TGA-DTA) ile 0-600°C sıcaklık aralığında, 10°C.dk⁻¹ ısıtma hızında ve inert azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

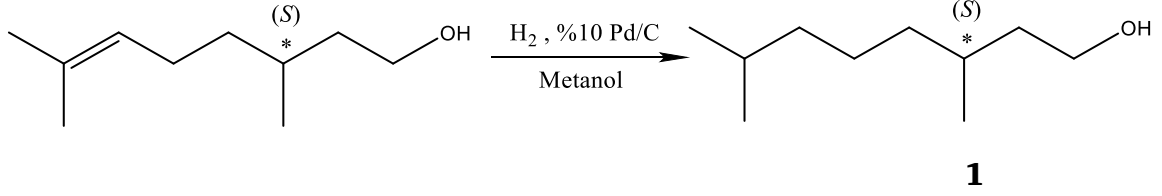
5.1.1 Saf LC Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Sıvı kristal özellik gösteren Bileşik **9-13**'ün sentezi, aşağıda Şekil 5.1'de görülen sentez yolu ile elde edilmiştir. Tüm sentezlenen ara ürünler ve hedef ürünlerin yapıları ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmış olup, Bileşik **9-13**'ün yapılarını aydınlatmada ayrıca FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır.



Şekil 5.1 Sıvı kristal bileşiklerin (9-13) sentez şeması

5.1.1.1 (S)-3,7-Dimetiloktanol (1) Bileşığının Sentezi [31]
(C₁₀H₂₂O; 158.28 g/mol)



Reaktifler:

70 mmol (S)-(-)-β-sitronellol

0.5 gr %10 Pd/C

80 mL Metanol

Yöntem:

(S)-3,7-Dimetiloktanol bileşığının (**1**) sentezi için (S)-(-)-β-sitronellol metanol içerisinde çözülür. Azot gazı altında çözeltiye 0.5 gr %10 Pd/C eklenir. Reaksiyon karışımı H₂ gazı altında, 5 bar basınçta, 40°C'de 3 gün boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Karışım süzgeç kağıdından süzülerek katalizör ortamdan uzaklaştırılır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silika jel 60, Hekzan) ile saflaştırılır.

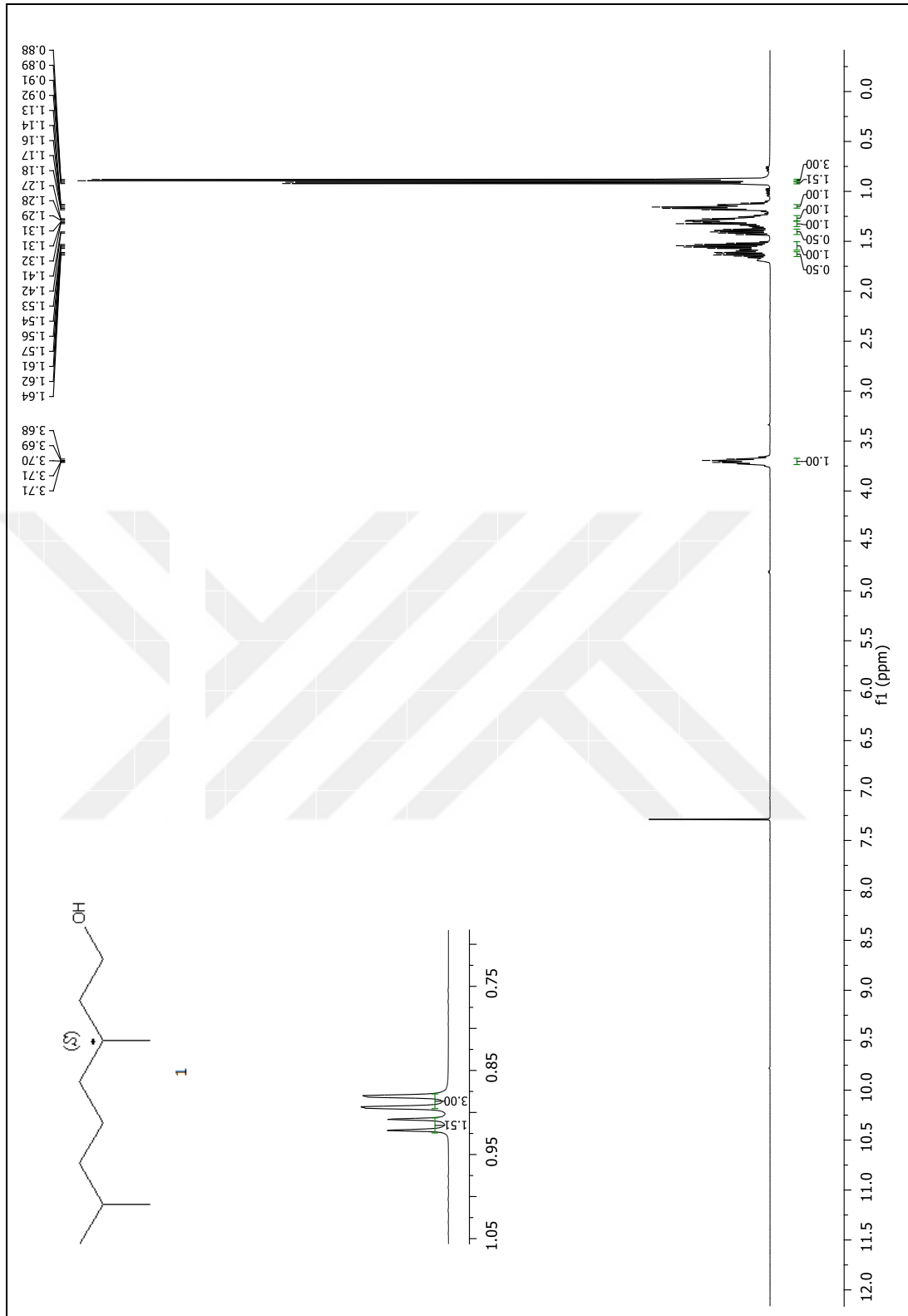
Verim: 10.5 g (%94), renksiz sıvı.

Bileşik **1**'in yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.2-5.3).

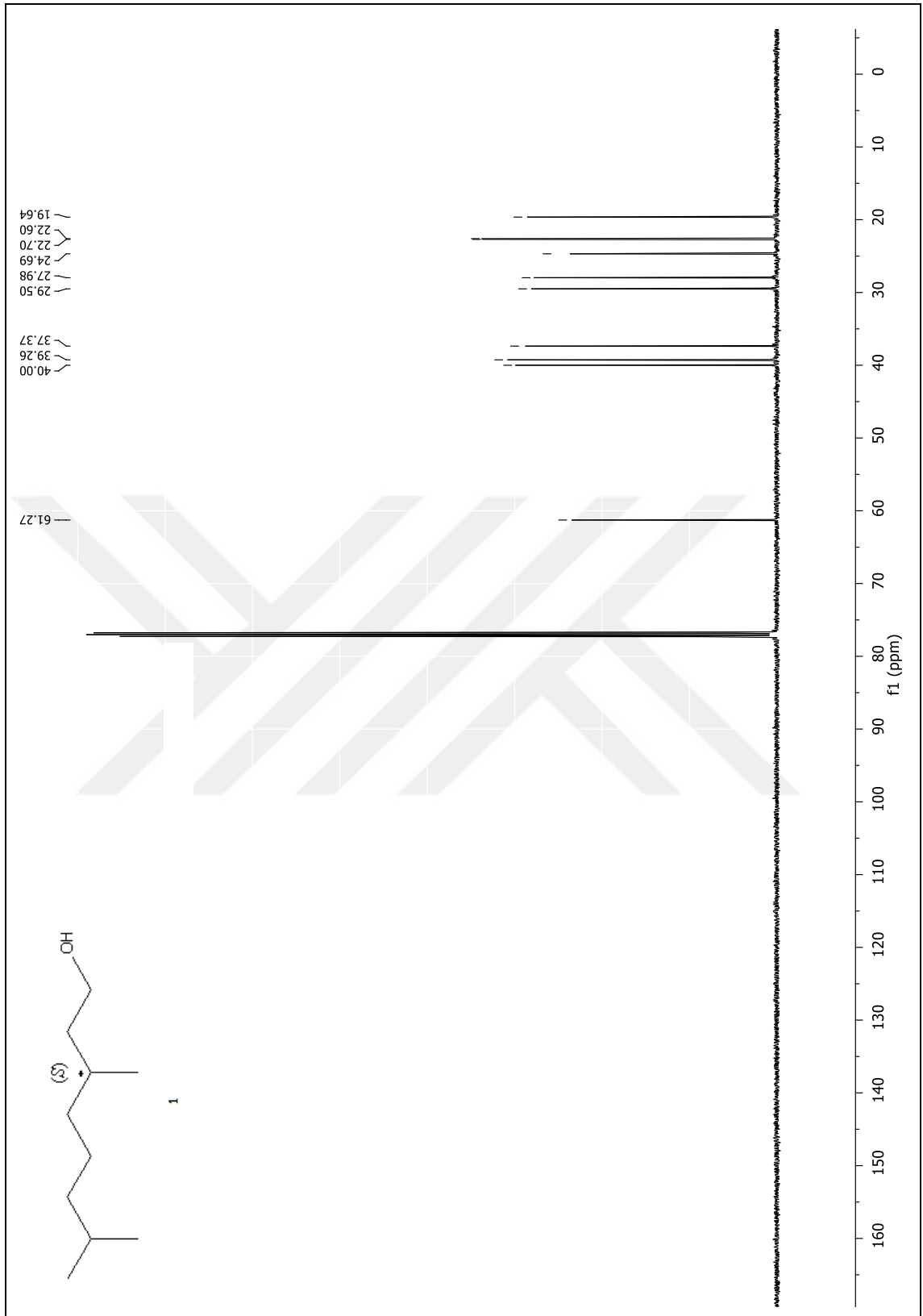
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 3.74-3.67 (m, 2H, CH₂OH), 1.65-1.60 (m, 1H, CH), 1.59-1.50, 1.43-1.38, 1.34-1.29, 1.29-1.24, 1.17-1.13 (5m; 9H, CH, 4CH₂), 0.91 (d, *J* ≈ 6.6 Hz, 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.6 Hz, 6H, 2CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 61.27 (OCH₂), 40.00, 39.26, 37.37, 24.69 (4 CH₂), 29.50, 27.98 (2 CH), 22.70, 22.60, 19.64 (3 CH₃).



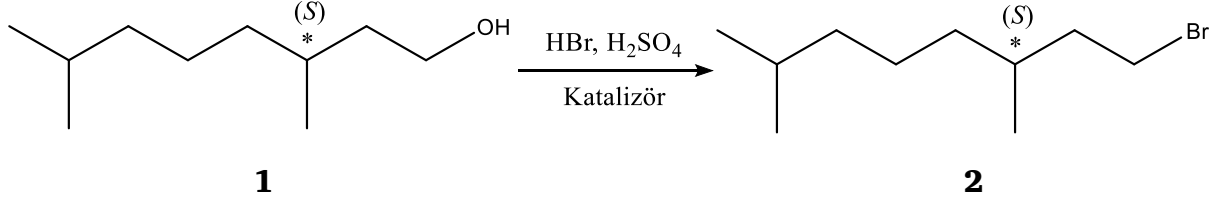


Şekil 5.2 Bileşik 1'in ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.3 Bileşik 1'in ^{13}C -NMR spektrumu

5.1.1.2 (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (2) Bileşiğinin Sentezi [31]
(C₁₀H₂₁Br; 221.18 g/mol)



Reaktifler:

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

44 mL HBr

6.6 mL H₂SO₄

0.66 g Tetra-N-butilamonyum hidrojen sülfat (katalizör)

Yöntem:

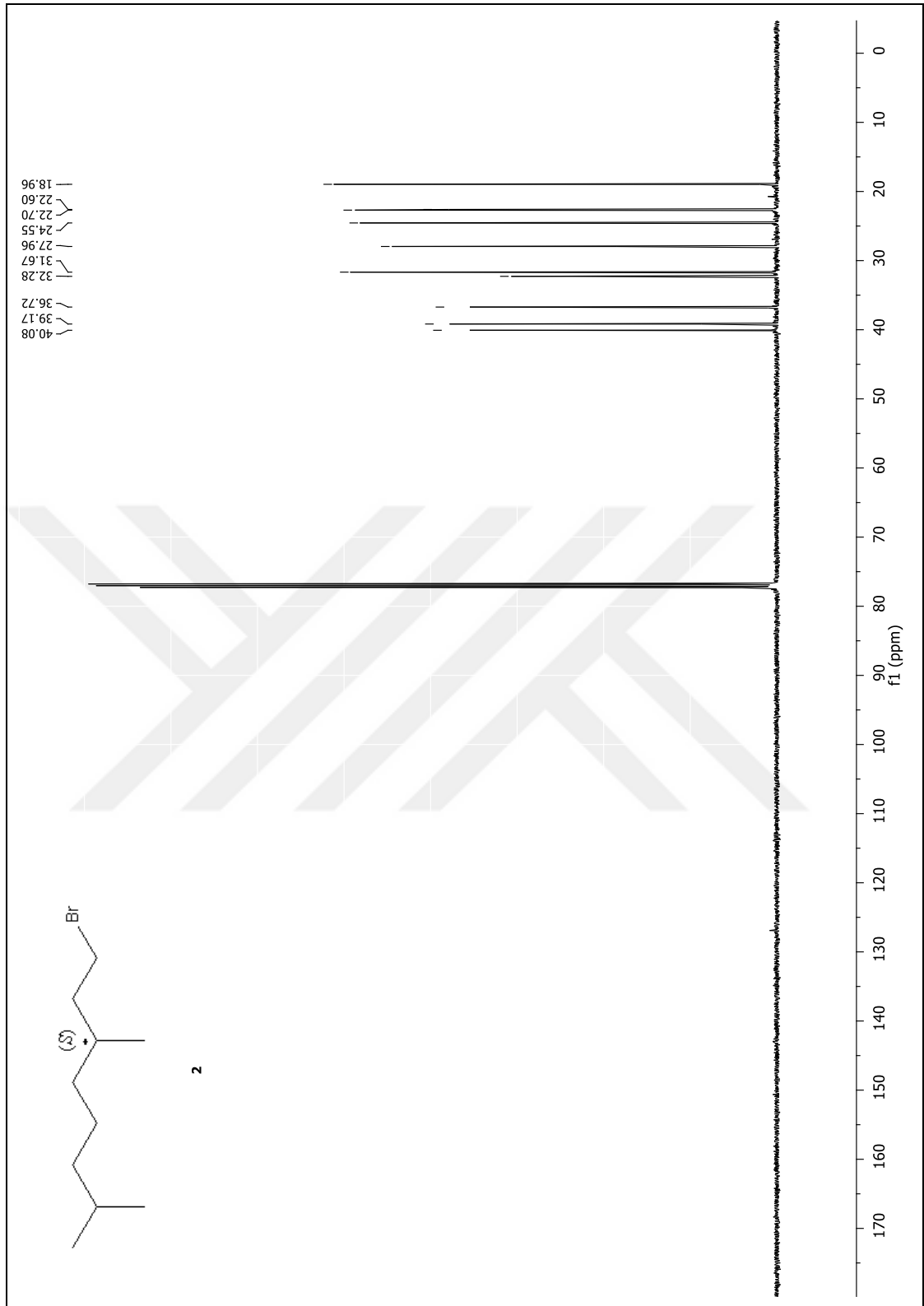
(S)-3,7-Dimetiloktanol (**1**) bileşiğine 44 mL HBr eklenir, karıştırılır. Karışımın üzerine azar azar 6.6 mL H₂SO₄ eklenerek karıştırılır. Bu karışımın üzerine 0.66 g Tetra-N-butilamonyum hidrojen sülfat (katalizör) eklenerek 2 gün boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyonun sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Reaksiyon sonucu oluşan karışım silika jel üzerinden birkaç kez süzülür ve CHCl₃ ile yıkanır. Çözücü döner buharlaştırıcı kullanılarak uçurulur. Kalıntıya CHCl₃ ile üç kez ekstraksiyon yapılarak organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulur, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan) ile saflaştırılır.

Verim: 13.0 g, (%90), sarı sıvı.

Bileşik **2**'nin yapısı ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.4-5.5).

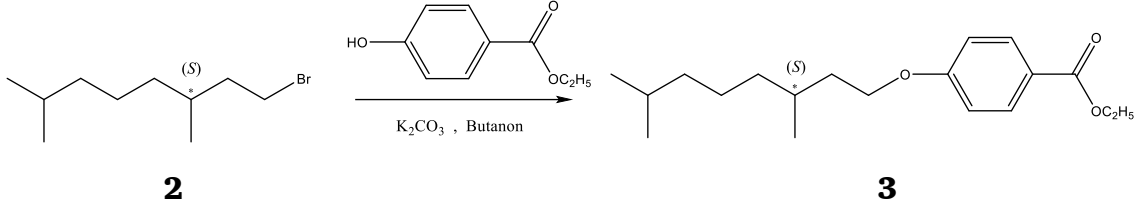
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 3.51-3.42 (m, 2H, CH_2Br), 1.94-1.88 (m, 1H, CH), 1.73-1.64, 1.58-1.53, 1.38-1.30, 1.30-1.19, 1.18-1.15, (5m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.91 (d, $J \approx 6.5$ Hz, 3H, CH_3), 0.89 (d, $J \approx 6.6$ Hz, 6H, 2 CH_3).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 40.08, 39.17, 36.72, 24.55 (4 CH_2), 32.28 ($\text{CH}_2\text{-Br}$), 31.67, 27.96 (2 CH), 22.70, 22.60, 18.96 (3 CH_3).



Şekil 5.5 Bileşik 2'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

5.1.1.3 Etil 4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (3) Bileşiğinin Sentezi [31] (C₁₉H₃₀O₃; 306.44 g/mol)



Reaktifler:

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

49 mmol Etil 4-hidroksibenzoat

68 mmol K₂CO₃

60 mL Butanon

Yöntem:

Etil 4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (**3**) bileşiğinin sentezi için Etil 4-hidroksibenzoat, (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (**2**) ve K₂CO₃ butanonda çözülerek argon atmosferinde geri soğutucu altında 90°C'de yaklaşık 5-6 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (H:EA / 5:1) yardımı ile kontrol edilir. Reaksiyon sonucu oluşan karışım silika jelden süzülür, kloroform ve butanon karışımı ile yıkanır. Döner buharlaştırıcı yardımı ile çözücüsü uçurulur. Ürün kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılır. (Silika jel, H:EA / 5:1)

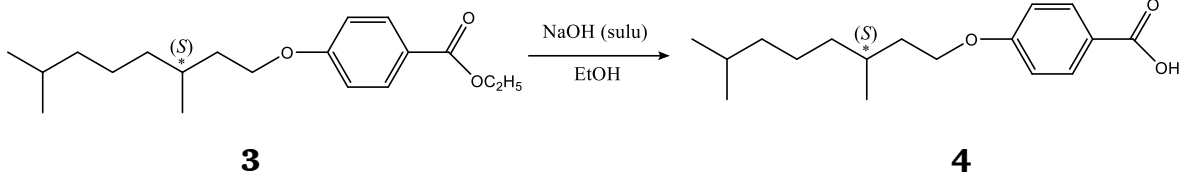
Verim: 11.31 g (%63), beyaz katı.

Bileşik **3**'ün yapısı ¹H-NMR yöntemi ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.6).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 7.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 4.05-3.99 (m; 2H, OCH₂), 1.87-1.76 (m; 1H, CH), 1.69-1.55, 1.54-1.45, 1.33-1.28, 1.28-1.16, 1.15-1.10 (2m; 9H, CH, 4CH₂), 1.35 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH₂CH₃), 0.93 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.85 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2CH₃).



5.1.1.4 4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoik asit (4) Bileşığının Sentezi [32] (C₁₇H₂₆O₃; 278.39 g/mol)



Reaktifler:

37 mmol	Etil 4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (3)
74 mmol	NaOH / 30 mL su
52 mL	EtOH

Yöntem:

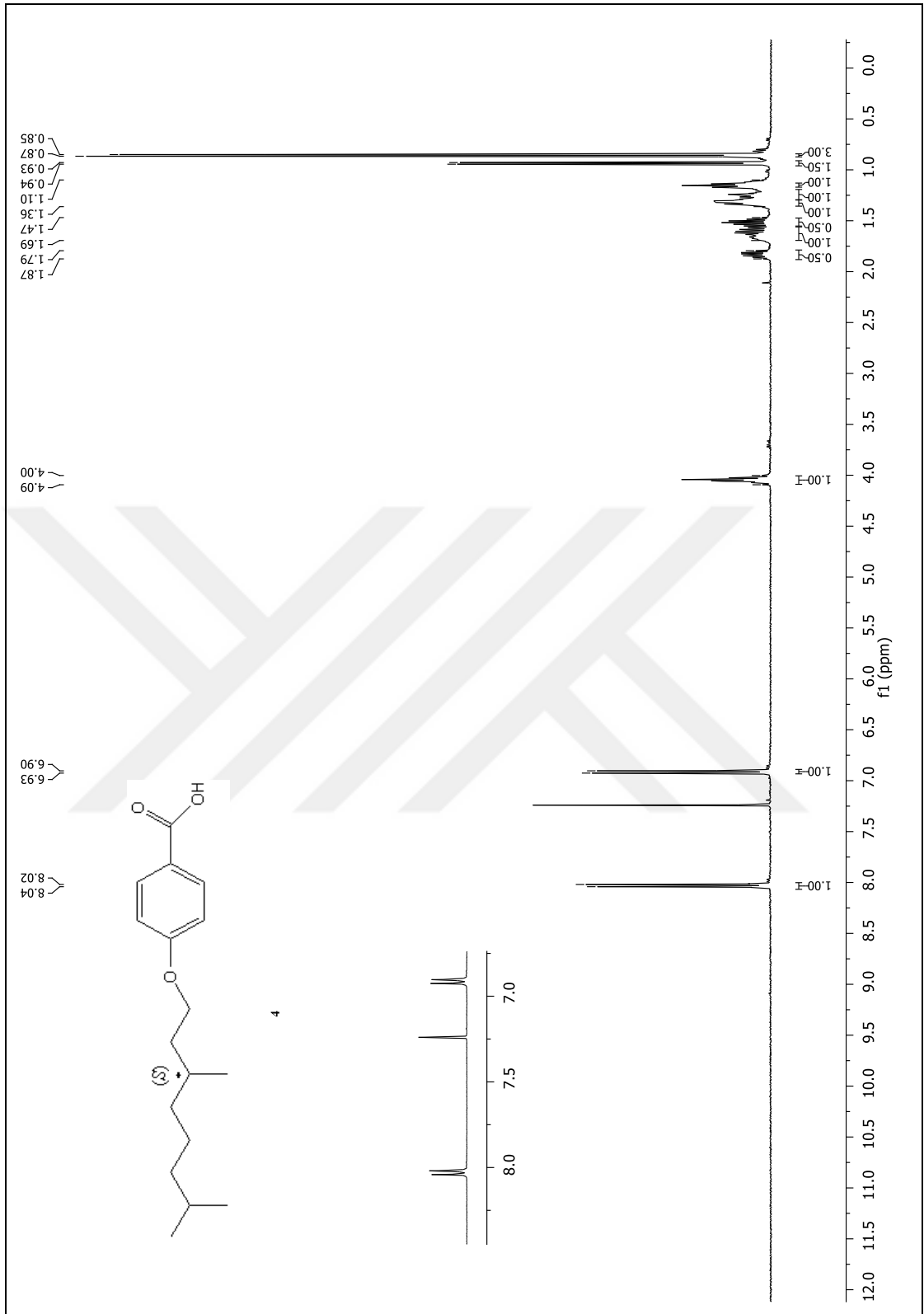
4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoik asit (**4**) bileşığının sentezi için Etil 4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (**3**) etanolde çözülür, üzerine NaOH çözeltisi eklenir ve geri soğutucu altında 90°C’de yaklaşık 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) yardımı ile kontrol edilir. Sıcak olan çözelti yaklaşık 60 mL suya dökülür ve 1N HCl ilave edilerek pH 1’e ayarlanır. İyi bir çökelti oluşumu için yaklaşık 15 dk beklenir. Oluşan çökelti su yardımı ile krozeden süzülür, hekzan ile yıkanır. Yaklaşık 2 saat kurutulur.

Verim: 9.2 g (%90), beyaz katı.

Bileşik **4**’ün yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.7).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.03 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.09-4.01 (m; 2H, OCH₂), 1.88-1.79 (m; 1H, CH), 1.69-1.56, 1.55-1.47, 1.36-1.30- 1.29-1.19, 1.17-1.13 (5m; 9H, CH, 4CH₂), 0.94 (d, $J \approx 6.5$ Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2CH₃).

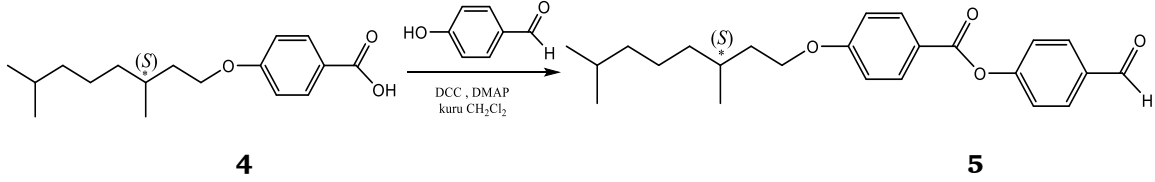




Şekil 5.7 Bileşik 4'ün ^1H -NMR spektrumu

5.1.1.5 4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (5)

Bileşiminin Sentezi [31] (C₂₄H₃₀O₄; 382.49 g/mol)



Reaktifler:

30 mmol	4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoik asit (4)
33 mmol	4-Hidroksibenzaldehit
38 mmol	DCC
2.9 mmol	DMAP
240 mL	kuru CH ₂ Cl ₂

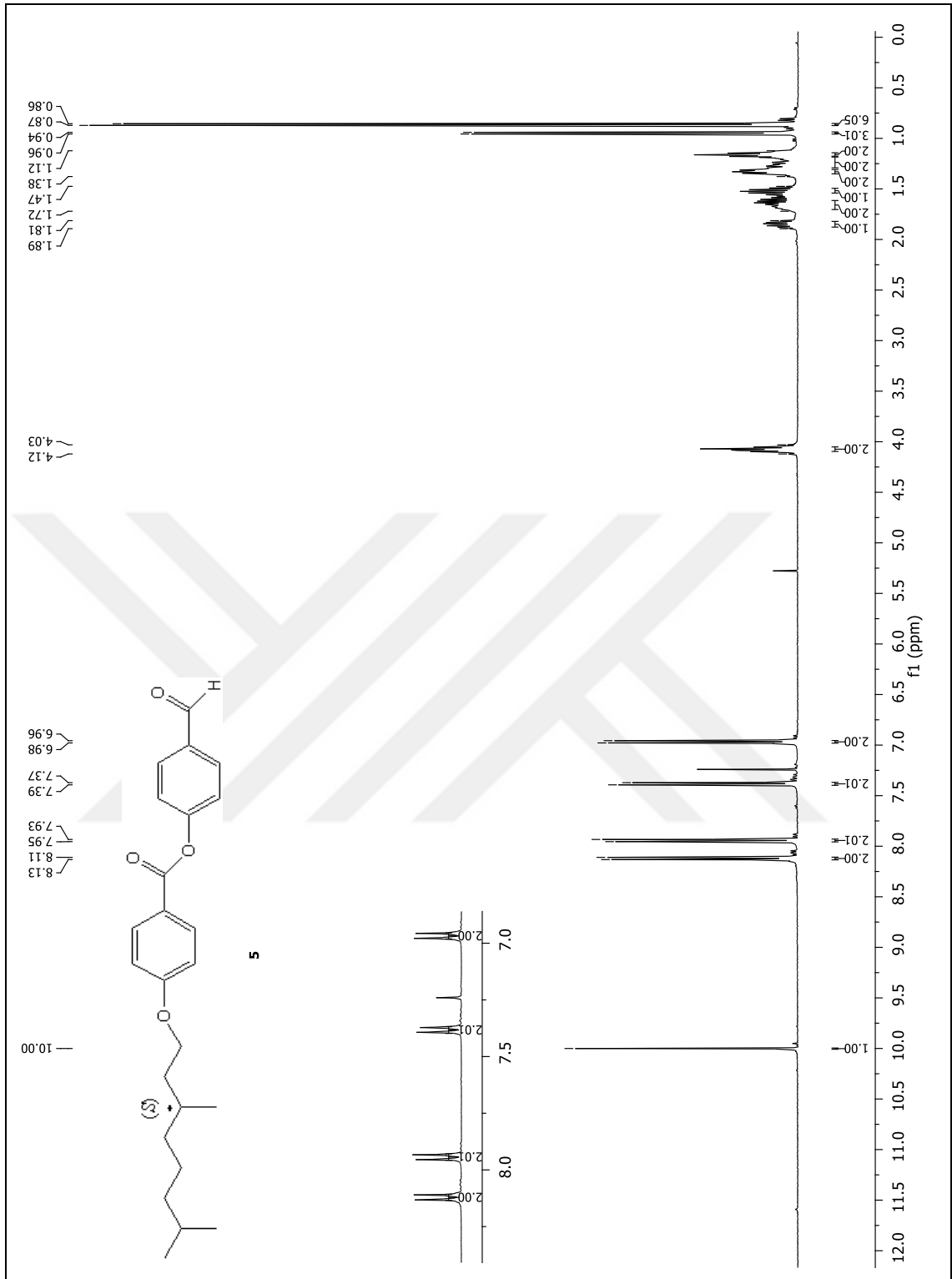
Yöntem:

4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**5**) bileşiminin sentezi için 4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoik asit (**4**) asit kuru CH₂Cl₂ çözülür ve üzerine 4-Hidroksibenzaldehit eklenir. Sonrasında DCC ve DMAP eklenir ve oda sıcaklığında argon atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (H:EA / 2:1) yardımı ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silika jelden süzöldükten sonra CH₂Cl₂ ile yıkanır. Döner buharlaştırıcı yardımı ile çözücüsü uçurulur. Ürün kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılır. (Silika jel, H:EA / 2:1)

Verim: 10.9 g (%95), beyaz katı.

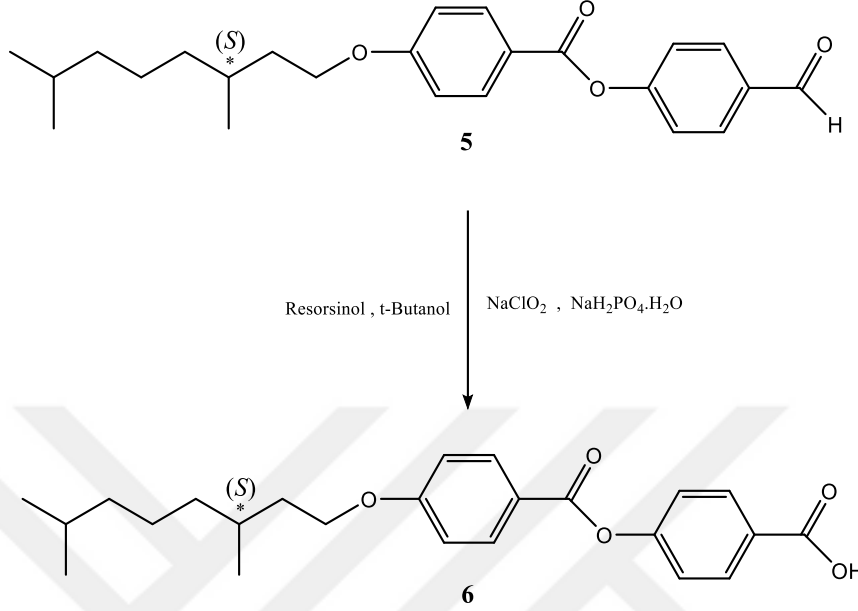
Bileşik **5**'in yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.8).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 10.00 (s, 1H, CHO), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.65$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.10-4.05 (m; 2H, OCH₂), 1.88-1.82 (m; 1H, CH), 1.70-1.61, 1.54-1.49, 1.35-1.31, 1.29-1.18, 1.18-1.14 (5m; 9H, CH, 4CH₂), 0.95 (d, $J \approx 6.5$ Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2CH₃).



Şekil 5.8 Bileşik 5'in ^1H -NMR spektrumu

5.1.1.6 4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit
(6) Bileşğinin Sentezi [31] (C₂₄H₃₀O₅; 398.49 g/mol)



Reaktifler:

16 mmol	4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (5)
20.6 mmol	Resorsinol
92.3 mmol	NaClO ₂
48 mmol	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O
256 mL	<i>t</i> -Butanol
88 mL	H ₂ O

Yöntem:

4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**6**) bileşğinin sentezi için 4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**5**) ve resorsinol *t*-Butanol ile çözölür ve suda çözölerek hazırlanmış olan NaClO₂ ve NaH₂PO₄ çözeltisi 15

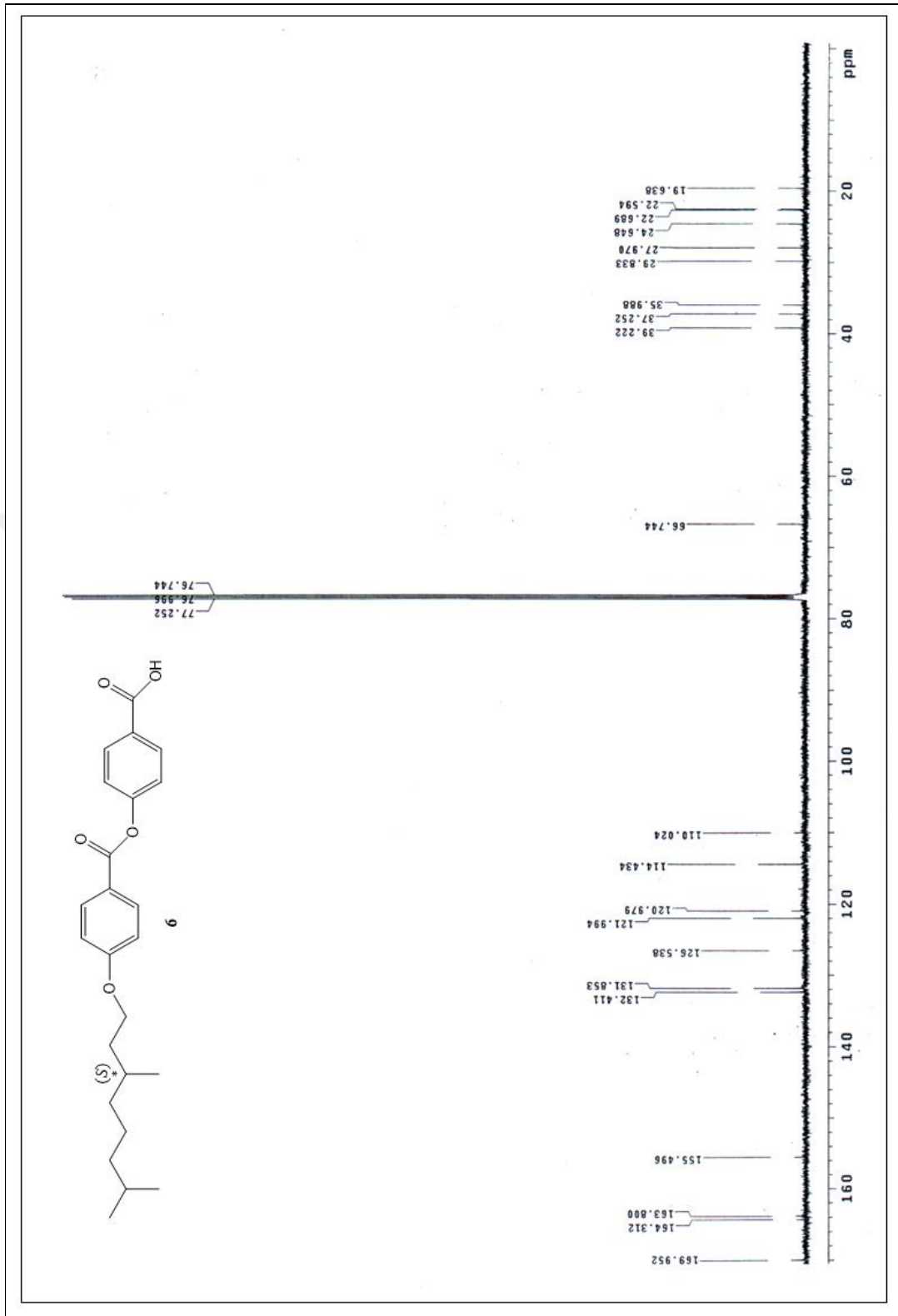
dakika boyunca damla damla akıtılarak bu çözeltinin içine eklenir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında yaklaşık 24 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) yardımı ile kontrol edilir. Döner buharlaştırıcı yardımı ile çözücüsü uçurulur. Kalıntı yaklaşık 250 mL suda çözülür ve 1N HCl ile pH 1' e ayarlanır. Oluşan çökelti krozedden süzülür, su ve hekzan ile yıkanır. Yaklaşık 2 saat kurutulur.

Verim: 4.1 g (%63), beyaz katı.

Bileşik **6**'nın yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.9-5.10)

¹H-NMR: δ (ppm) = 8.17 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.13(d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.12-4.05(m; 2H, OCH₂), 1.92-1.81 (m; 1H, CH), 1.70-1.47, 1.38-1.13 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.95 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.95 (s; COOH), 164.31 (s; CO), 163.80, 155.50, 126.54, 120.98 (4s; 4 Ar-C), 132.41, 131.85, 121.99, 114.43 (4d; 8 Ar-CH), 66.74 (t; OCH₂), 39.22, 37.25, 35.99, 24.65 (4t; 4 CH₂), 29.83, 27.97 (2d; 2 CH), 22.69, 22.59, 19.64 (3q; 3 CH₃).

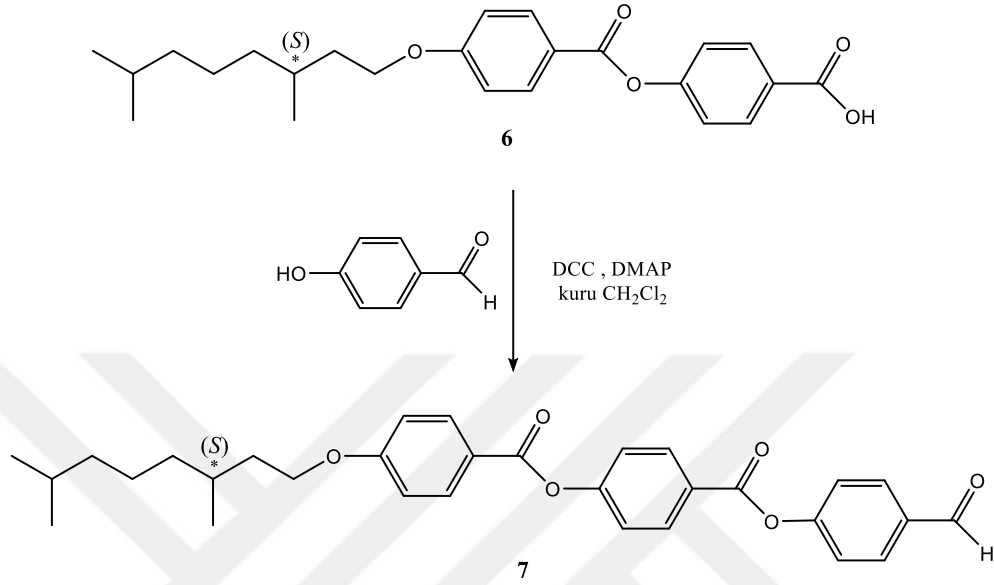


Şekil 5.10 Bileşik 6'nın ^{13}C -NMR spektrumu

5.1.1.7 4-Formilfenoksi

4-[4-(S)-(3,7-

dimetiloktiloksi)benzoiloksi] benzoat (7) Bileşığının Sentezi [C₃₁H₃₄O₆; 502.60 g/mol]



Reaktifler:

10 mmol	4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (6)
11 mmol	4-Hidroksibenzaldehit
12.5 mmol	DCC
0.95 mmol	DMAP
80 mL	kuru CH ₂ Cl ₂

Yöntem:

4-Formilfenoksi 4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoat (7) bileşığının sentezi için 4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (6) kuru CH₂Cl₂ çözülür ve üzerine 4-Hidroksibenzaldehit eklenir. Sonrasında DCC ve DMAP eklenir ve oda sıcaklığında argon atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (H:EA / 2:1) yardımı ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı

silika jelden süzöldükten sonra CH₂Cl₂ ile yıkanır. Döner buharlaştırıcı yardımı ile çözücüsü uçurulur. Ürün kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılır. (Silika jel, H:EA / 2:1)

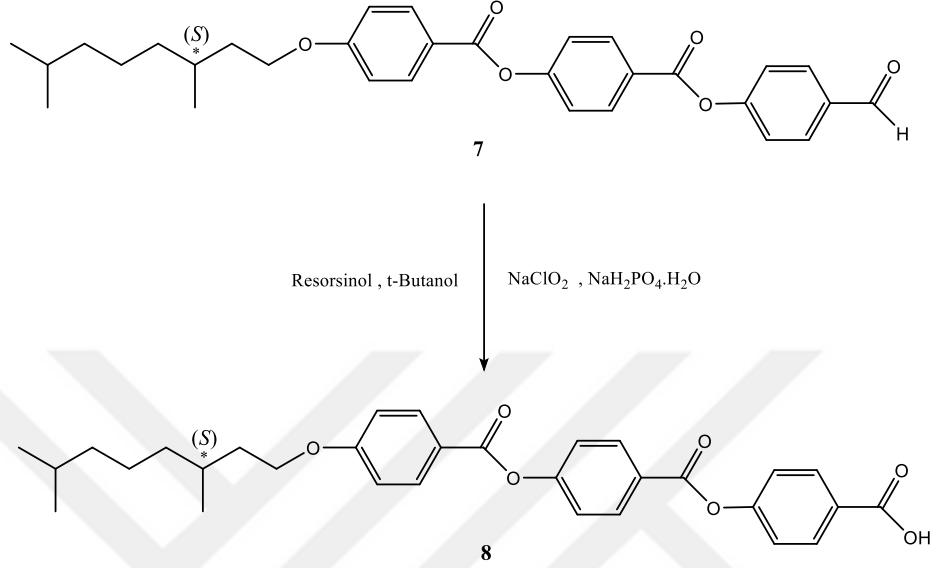
Verim: 4.1 g (%80), beyaz katı.

Bileşik **7**'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.11).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 9.96 (s, COH), 8.21 (d, *J* ≈ 8.6 Hz, 2Ar-H), 8.09 (d, *J* ≈ 8.7 Hz, 2Ar-H), 7.92 (d, *J* ≈ 8.4 Hz, 2Ar-H), 7.36 (d, *J* ≈ 8.4 Hz, 2Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.6 Hz, 2Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.7 Hz, 2Ar-H), 4.03 (t, *J* ≈ 6.8 Hz, 2H, OCH₂), 1.83-1.78 (m; 1H, CH), 1.65-1.61, 1.60-1.52, 1.51-1.45, 1.29-1.25, 1.12-1.09 (5m; 9H, CH, 4CH₂), 0.90 (d, *J* ≈ 6.5 Hz, 3H, CH₃), 0.81 (d, *J* ≈ 6.6 Hz, 6H, 2CH₃).

5.1.1.8 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]

benzoiloksi] benzoik asit (8) Bileşiğinin Sentezi [$C_{31}H_{34}O_7$;
518.60 g/mol]



Reaktifler:

8 mmol 4-Formilfenoksi 4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoat (7)

10.3 mmol Resorsinol

46.2 mmol $NaClO_2$

24 mmol $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$

128 mL t-Butanol

44 mL H_2O

Yöntem:

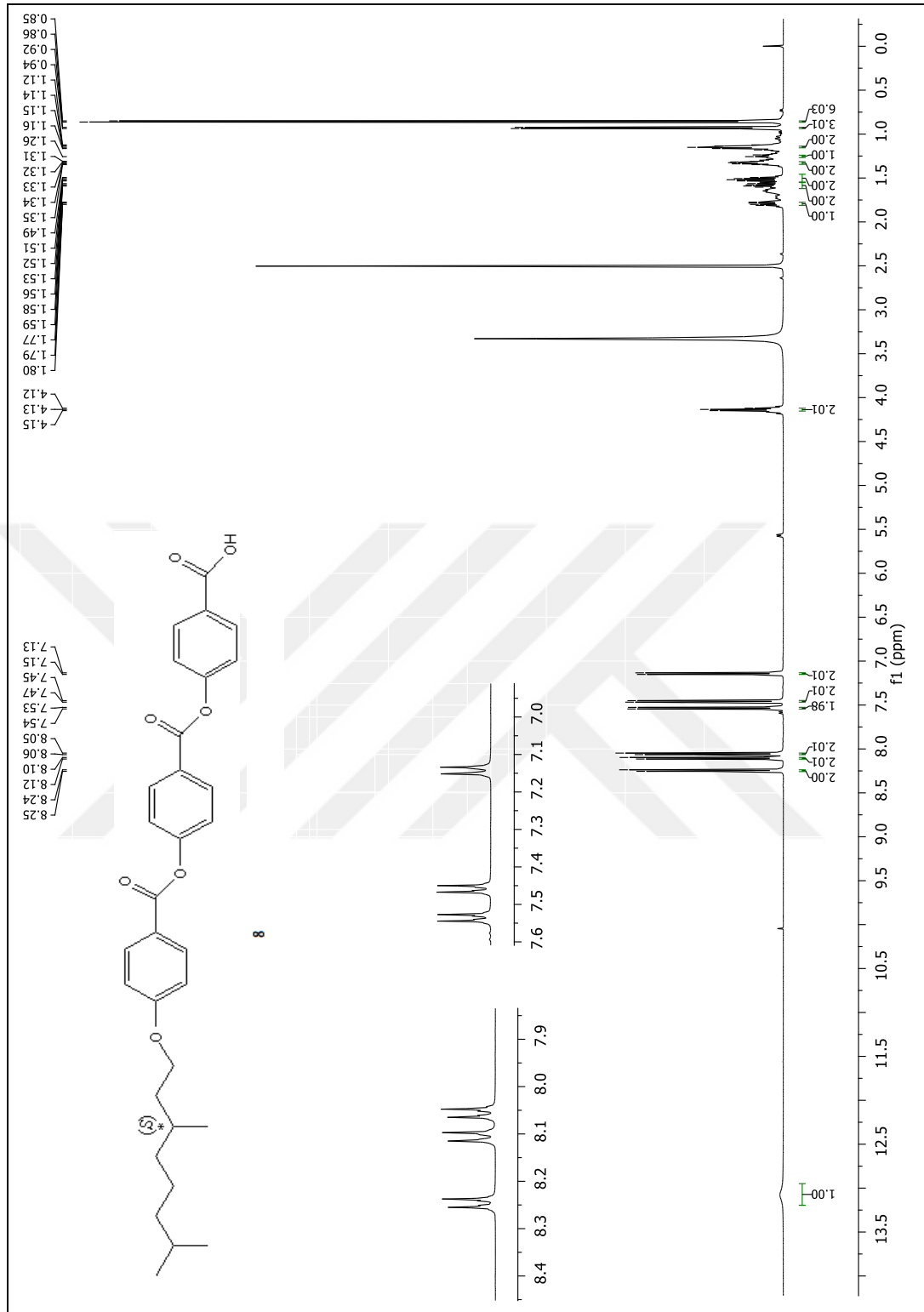
4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoik asit (8) bileşiğinin sentezi için 4-Formilfenoksi 4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoat (7) ve resorsinol t-Butanol ile çözülür ve suda çözülerek hazırlanmış olan $NaClO_2$ ve NaH_2PO_4 çözeltisi 15 dakika boyunca

damla damla akıtılarak bu çözeltinin içine eklenir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında yaklaşık 24 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl_3) yardımı ile kontrol edilir. Döner buharlaştırıcı yardımı ile çözücüsü uçurulur. Kalıntı yaklaşık 250 mL suda çözülür ve 1N HCl ile pH 1' e ayarlanır. Oluşan çökelti krozedden süzülür, su ve hekzan ile yıkanır. Yaklaşık 2 saat kurutulur.

Verim: 3.3 g (%80), beyaz katı.

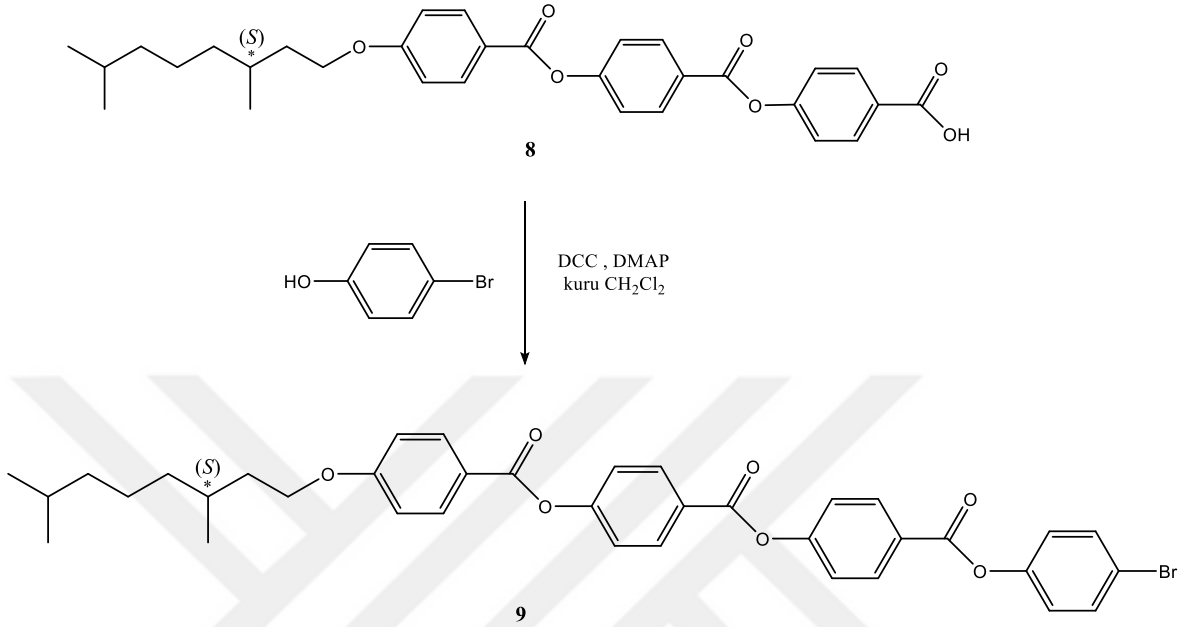
Bileşik **8**'in yapısı ^1H -NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.12).

^1H -NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm)= 13.08 (s; COOH), 8.25 (d, $J \approx 8.7$ Hz, 2Ar-H), 8.11 (d, $J \approx 8.9$ Hz, 2Ar-H), 8.06 (d, $J \approx 8.7$ Hz, 2Ar-H), 7.54 (d, $J \approx 8.7$ Hz, 2Ar-H), 7.46 (d, $J \approx 8.7$ Hz, 2Ar-H), 7.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz, 2Ar-H), 4.13 (t, $J \approx 6.8$ Hz, 2H, OCH_2), 1.81-1.78 (m; 1H, CH), 1.62-1.55, 1.55-1.46, 1.34-1.31, 1.27-1.24, 1.16-1.14 (5m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.93 (d, $J \approx 6.6$ Hz, 3H, CH_3), 0.86 (d, $J \approx 6.6$ Hz, 6H, 2 CH_3).



Şekil 5.12 Bileşik 8'in ¹H-NMR spektrumu

5.1.1.9 4-Bromofenil 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (9) Bileşığının Sentezi
[C₃₇H₃₇O₇Br; 673.59 g/mol]



Reaktifler:

1.30 mmol 4-[4-[4-(S)-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoik asit (**8**)

1.43 mmol 4-Bromofenol

1.63 mmol DCC

0.12 mmol DMAP

10.4 mL kuru CH₂Cl₂

Yöntem:

4-Bromofenil 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (**9**) bileşığının sentezi için 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi] benzoik asid (**8**) kuru CH₂Cl₂ çözülür ve üzerine 4-Bromofenol eklenir. Sonrasında DCC ve DMAP eklenir ve oda

sıcaklığında argon atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (H:EA / 3:1) yardımı ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silika jelden süzöldükten sonra CH₂Cl₂ ile yıkanır. Döner buharlaştırıcı yardımı ile çözücüsü uçurulur. Ürün kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılır. (Silika jel, H:EA / 3:1)

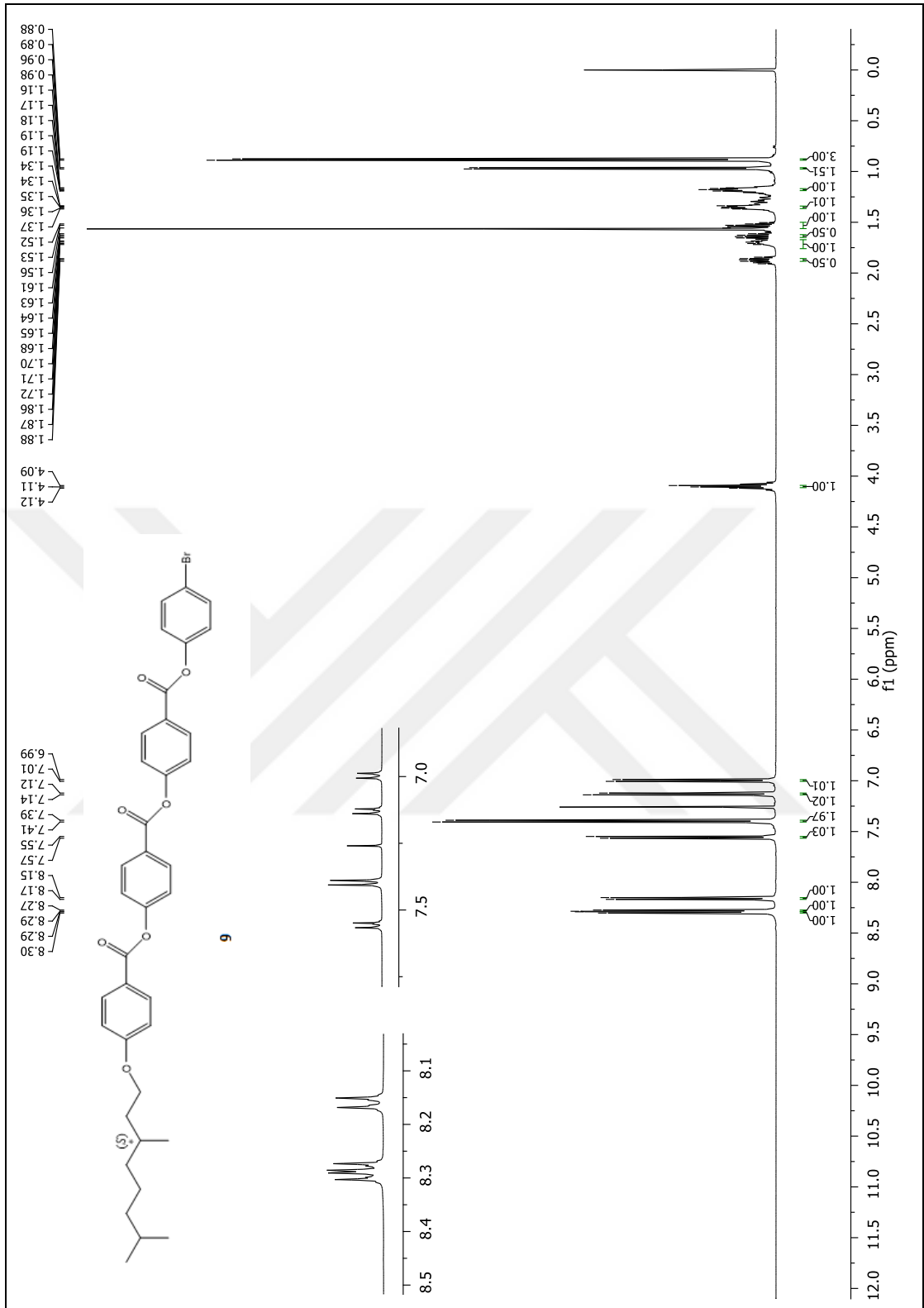
Verim: 0.353 g (%40), beyaz katı.

Bileşik **9**'un yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR (ATR) spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.13-5.15).

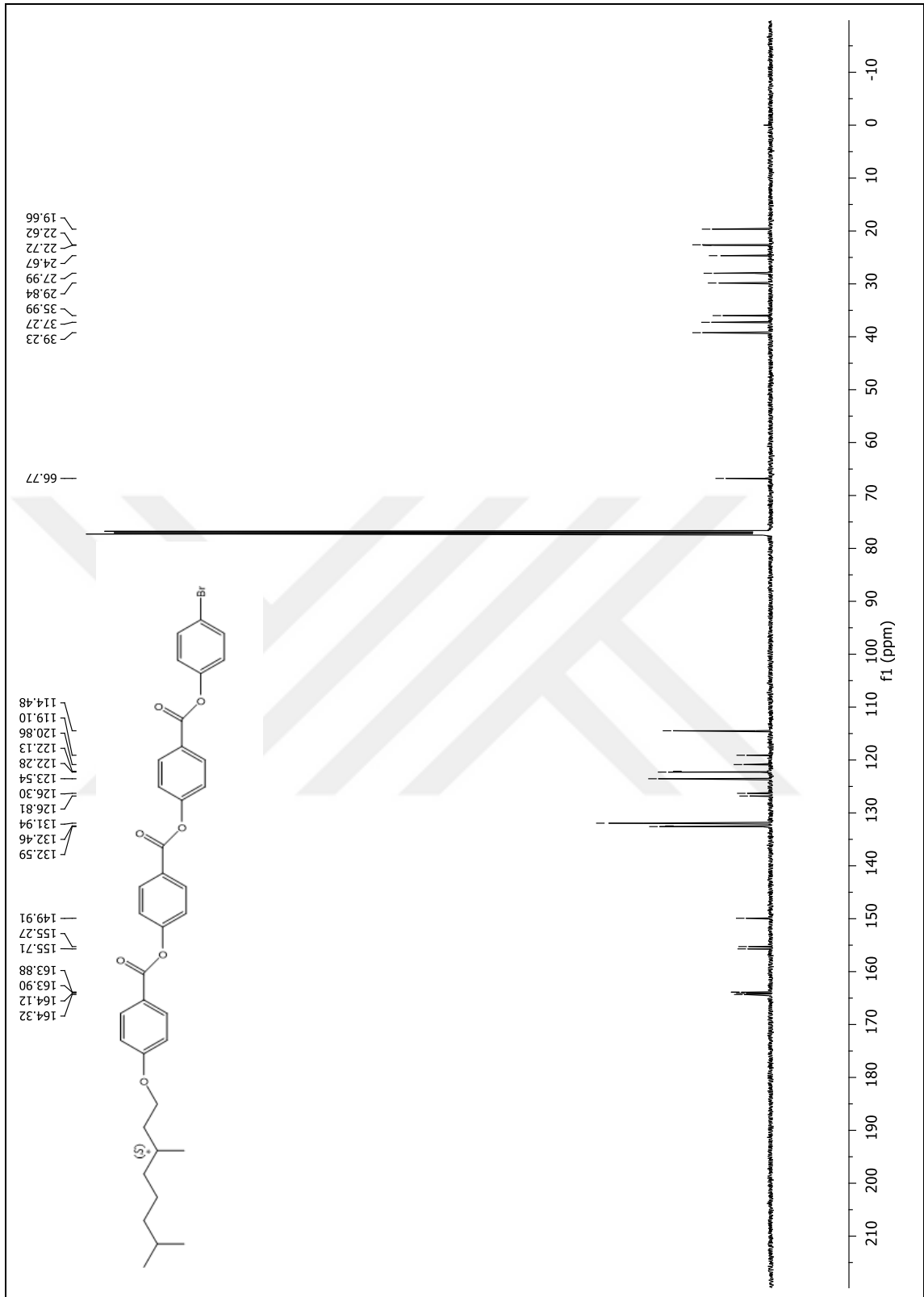
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (d, *J* ≈ 8.7 Hz, 2Ar-H), 8.28 (d, *J* ≈ 8.7 Hz, 2Ar-H), 8.17 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2Ar-H), 7.57 (d, *J* ≈ 8.8 Hz, 2Ar-H), 7.39 (d, *J* ≈ 8.7 Hz, 4Ar-H), 7.12 (d, *J* ≈ 8.8 Hz, 2Ar-H), 7.01 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2Ar-H), 4.10 (t, *J* ≈ 6.9 Hz, 2H, OCH₂), 1.88-1.84 (m; 1H, CH), 1.72-1.68, 1.65-1.61, 1.56-1.50, 1.37-1.34, 1.19-1.16 (5m; 9H, CH, 4CH₂), 0.98 (d, *J* ≈ 6.5 Hz, 3H, CH₃), 0.88 (d, *J* ≈ 6.6 Hz, 6H, 2CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.32, 164.12, 163.90 (3 C=O), 163.58, 155.71, 155.27, 149.91, 126.81, 126.30, 120.86, 119.10 (8 Ar-C), 132.59, 132.46, 131.94, 123.54, 122.28, 122.13, 114.48 (7 Ar-CH), 66.77 (OCH₂), 39.23, 37.27, 35.99, 24.67 (4 CH₂), 29.84, 27.99 (2 CH), 22.72, 22.62, 19.66 (3 CH₃).

FT-IR (ATR): γ (cm⁻¹) = 3077, 2953, 2925(alifatik -CH₃ gerilmeleri), 2868 (alifatik -CH₂ gerilmeleri), 1734 (C=O gerilmeleri), 1600-1485 (aromatik C=C gerilmeleri), 1256 (Ar-C-O gerilmesi), 937 (Ar-CH düzlem içi eğilmesi), 698 (C-Br gerilmesi).

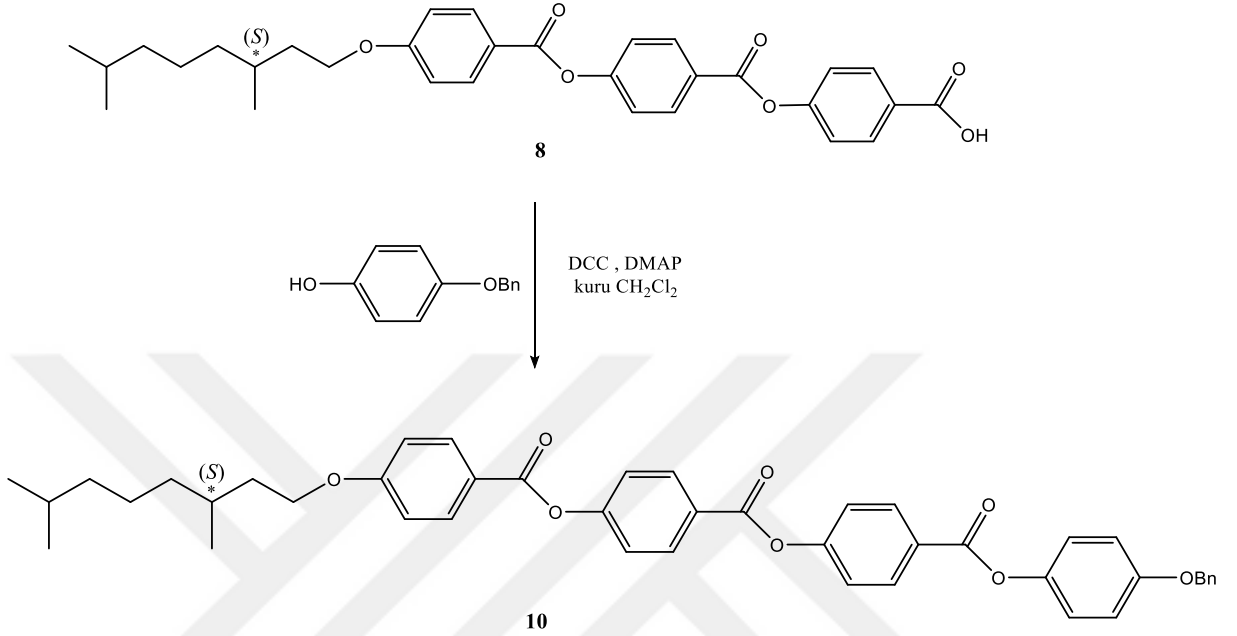


Şekil 5.13 Bileşik 9'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.14 Bileşik 9'un ^{13}C -NMR spektrumu

5.1.1.10 4-Benziloksifenil 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (10) Bileşığının Sentezi
[C₄₄H₄₄O₈; 700.81 g/mol]



Reaktifler:

1.50 mmol 4-[4-[4-(S)-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoik asit (**8**)

1.65 mmol 4-(Benziloksi)fenol

1.88 mmol DCC

0.14 mmol DMAP

12.00 mL kuru CH₂Cl₂

Yöntem:

4-Benziloksifenil 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (**10**) bileşığının sentezi için 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoik asit (**8**) kuru CH₂Cl₂ çözülür ve

üzerine 4-(benziloksi)fenol eklenir. Sonrasında DCC ve DMAP eklenir ve oda sıcaklığında argon atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl_3) yardımı ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silika jelden süzöldükten sonra CH_2Cl_2 ile yıkanır. Döner buharlaştırıcı yardımı ile çözücüsü uçurulur. Ürün kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılır. (Silika jel, CHCl_3).

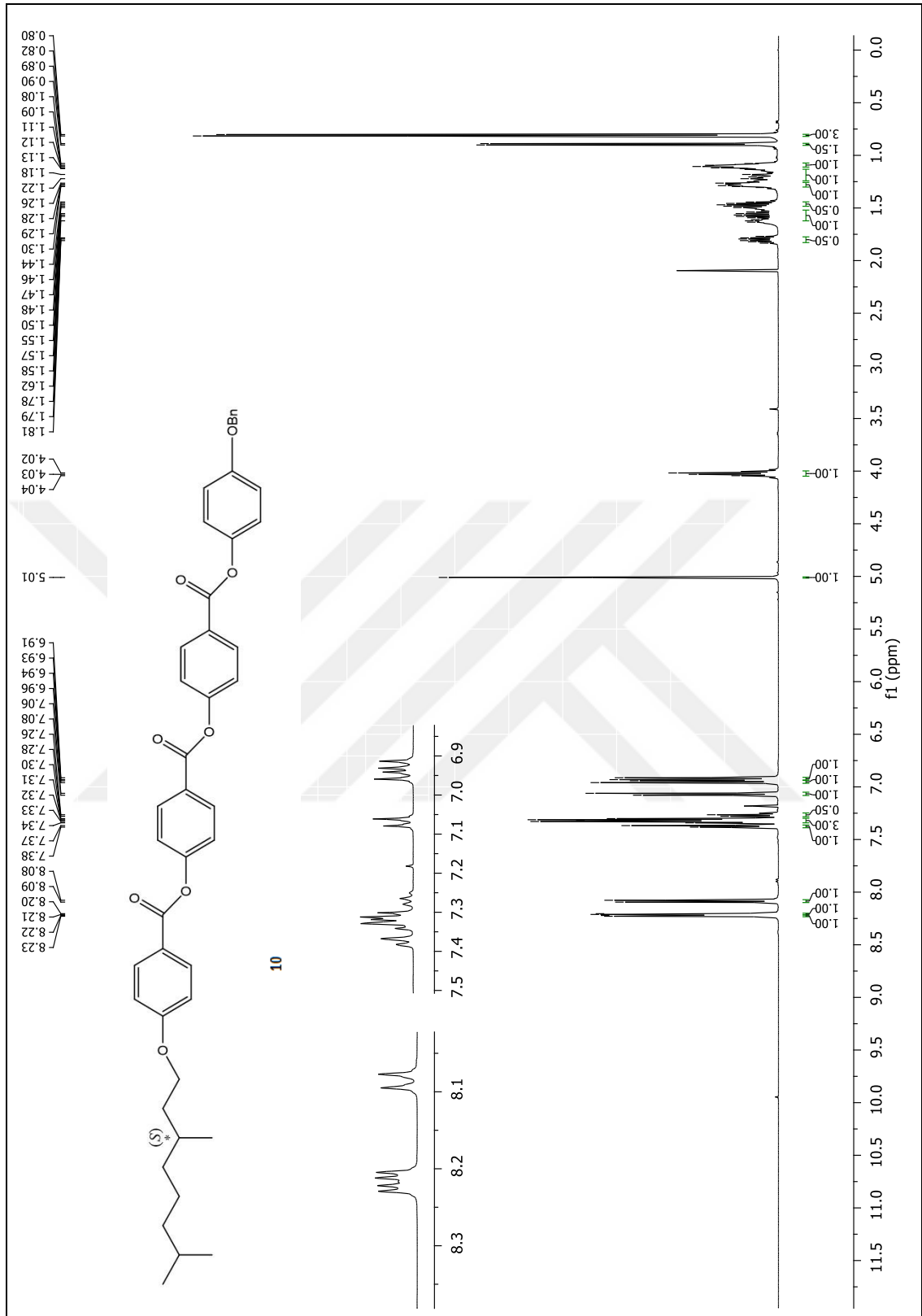
Verim: 0.34 g (%33), beyaz katı.

Bileşik **10**'un yapısı ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve FT-IR (ATR) spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.16-5.18).

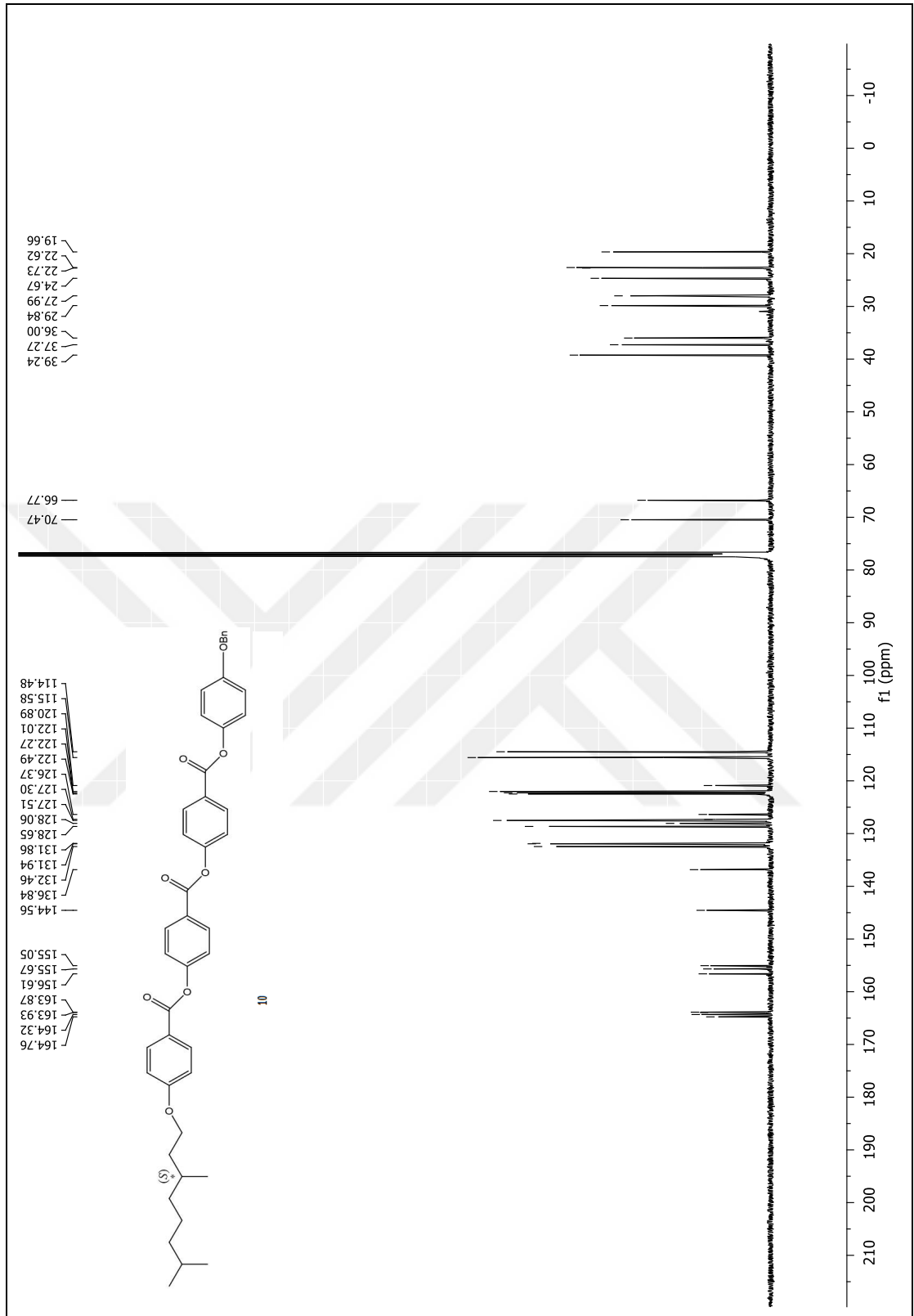
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.22 (d, $J \approx 8.6$ Hz, 2 Ar-H), 8.21 (d, $J \approx 8.6$ Hz, 2 Ar-H), 8.09 (d, $J \approx 8.8$ Hz, 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 7.3$ Hz, 2 Ar-H), 7.34 – 7.27 (m, 7 Ar-H), 7.07 (d, $J \approx 9.0$ Hz, 2 Ar-H), 6.95 (d, $J \approx 9.0$ Hz, 2 Ar-H), 6.92 (d, $J \approx 8.9$ Hz, 2 Ar-H), 5.01 (s, 2H, OCH_2Ph), 4.05 – 4.00 (m, 2H, OCH_2), 1.83 – 1.77 (m, 1H, CH), 1.63 – 1.54, 1.50-1.44, 1.30-1.25, 1.22-1.18, 1.13-1.08 (5m; 9H, CH, 4 CH_2), 0.89 (d, $J \approx 6.5$ Hz, 3H, CH_3), 0.81 (d, $J \approx 6.6$ Hz, 6H, 2 CH_3).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.76, 164.32, 163.93 (3 COO), 163.87, 156.61, 155.67, 155.05, 144.56, 127.51, 127.30, 126.37 (8 Ar-C), 136.84, 132.46, 131.94, 131.86, 128.65, 128.06, 122.49, 122.27, 122.01, 115.38, 114.48 (11 Ar-CH), 70.47, 66.77, (2 OCH_2), 39.24, 37.27, 36.00, 24.67 (4 CH_2), 29.84, 27.99 (2 CH), 22.73, 22.62, 19.66 (3 CH_3).

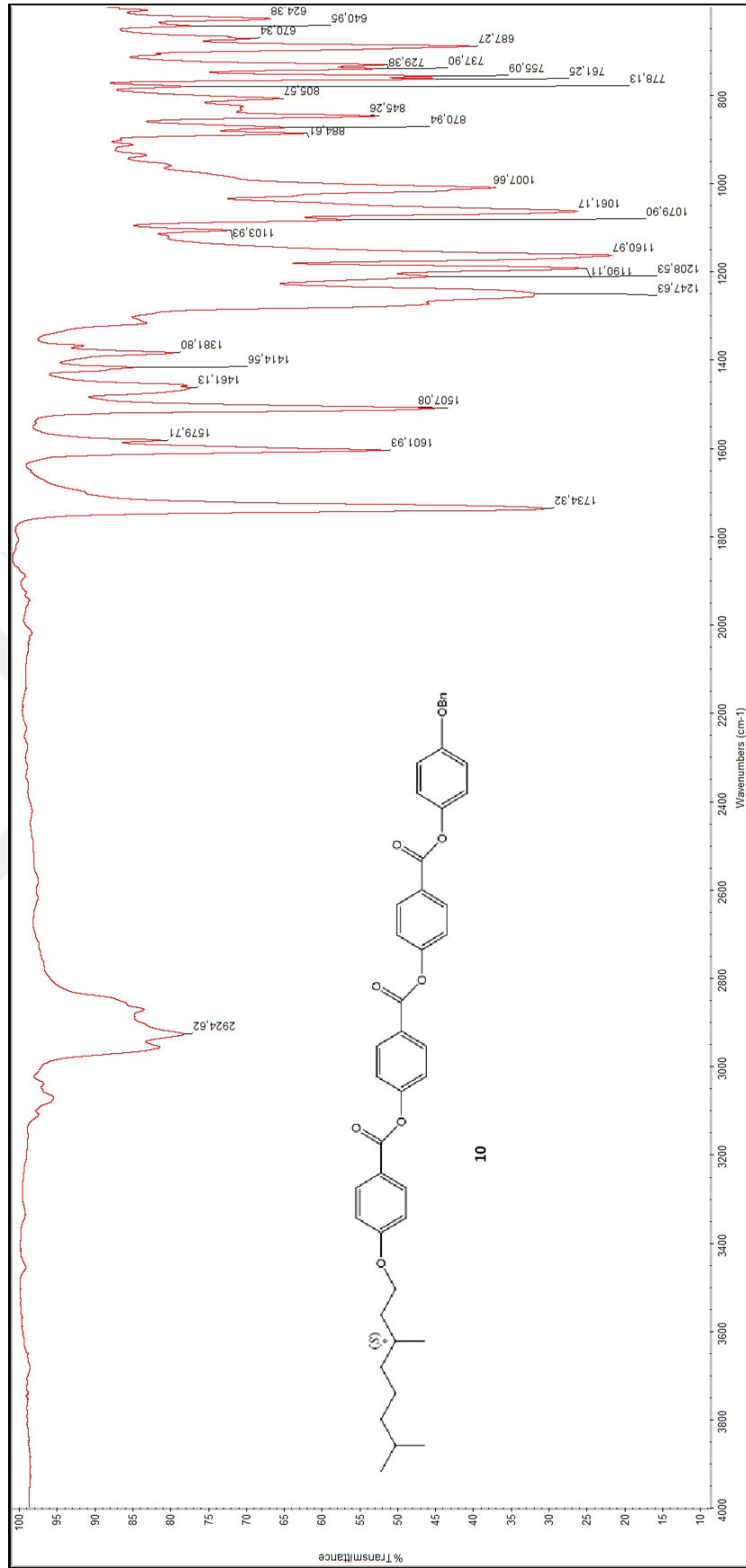
FT-IR (ATR): γ (cm^{-1}) = 2924 (alifatik $-\text{CH}_3$ gerilmeleri), 1734 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmeleri), 1601-1414 (aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmeleri), 1247 (Ar-C-O gerilmesi), 1079-1007 (Ar-CH düzlem içi eğilmesi).



Şekil 5.16 Bileşik 10'un ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.17 Bileşik 10'un ^{13}C -NMR spektrumu

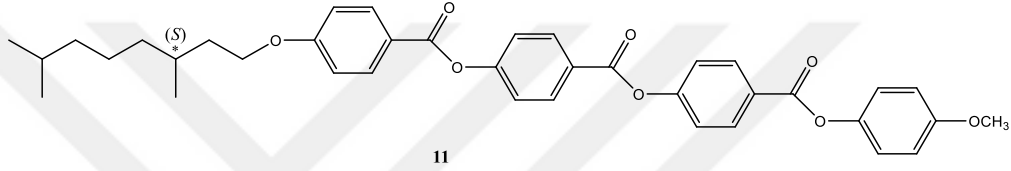
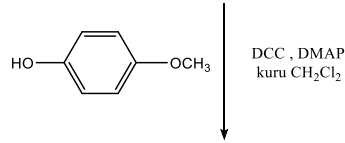
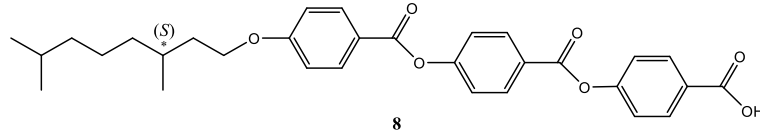


Şekil 5.18 Bileşik 10'un FT-IR (ATR) spektrumu

5.1.1.11 4-Metoksifenil

4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)

benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (11) Bileşığının Sentezi
[C₃₈H₄₀O₈; 624.72 g/mol]



Reaktifler:

1.50 mmol 4-[4-[4-(S)-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoik asit (**8**)

1.65 mmol 4-Metoksifenol

1.88 mmol DCC

0.14 mmol DMAP

12.00 mL kuru CH₂Cl₂

Yöntem:

4-Metoksifenil 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (**11**) bileşığının sentezi için 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoik asit (**8**) kuru CH₂Cl₂ çözülür ve üzerine 4-metoksifenol eklenir. Sonrasında DCC ve DMAP eklenir ve oda sıcaklığında argon atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonucu

TLC (H:CH₂Cl₂ / 1:1) yardımı ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silika jelden süzöldükten sonra CH₂Cl₂ ile yıkanır. Döner buharlaştırıcı yardımı ile çözücüsü uçurulur. Ürün kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılır. (Silika jel, H:CH₂Cl₂ / 1:1)

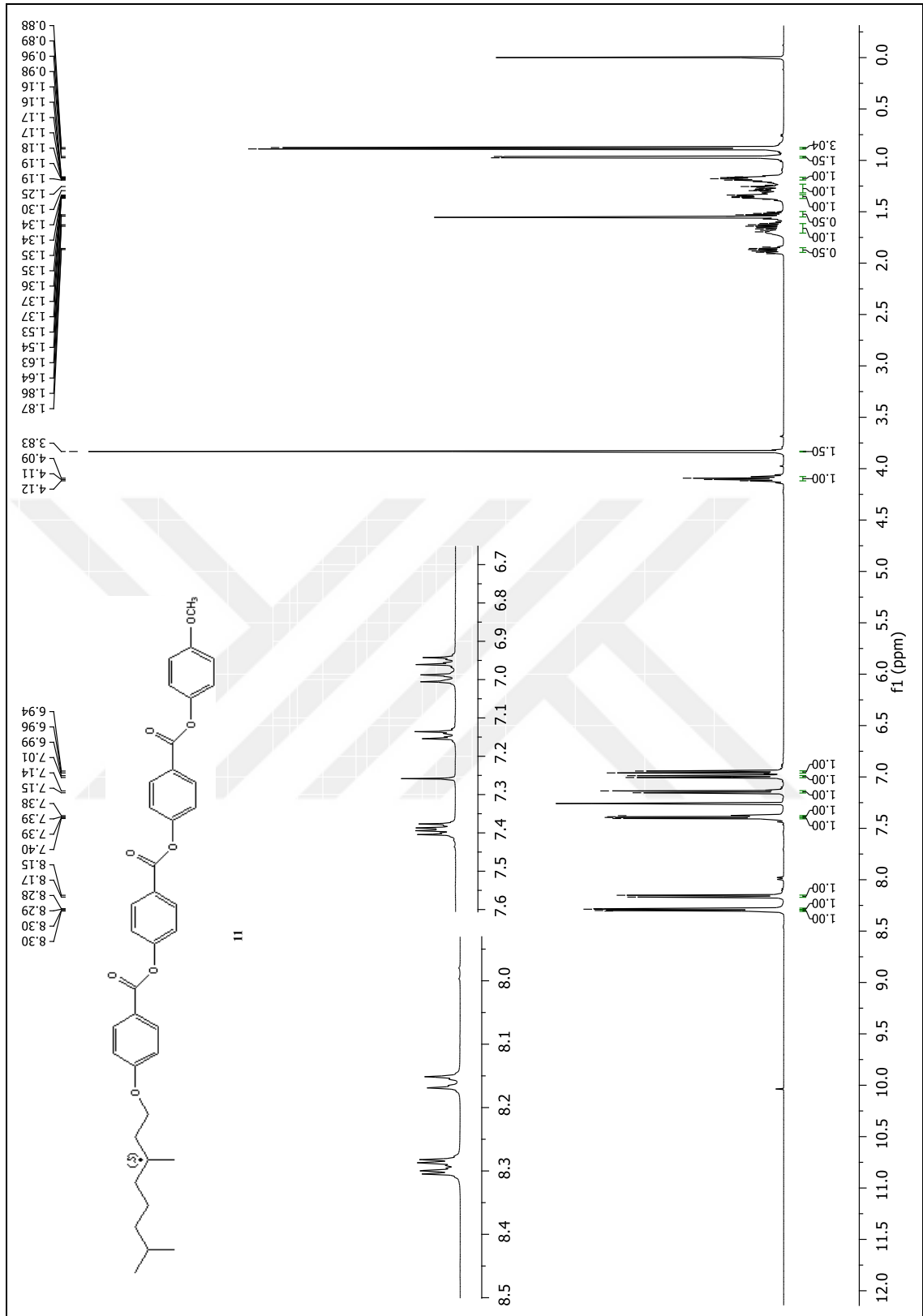
Verim: 0.37 g (%40), beyaz katı.

Bileşik **11**'in yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR (ATR) spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.19-5.21).

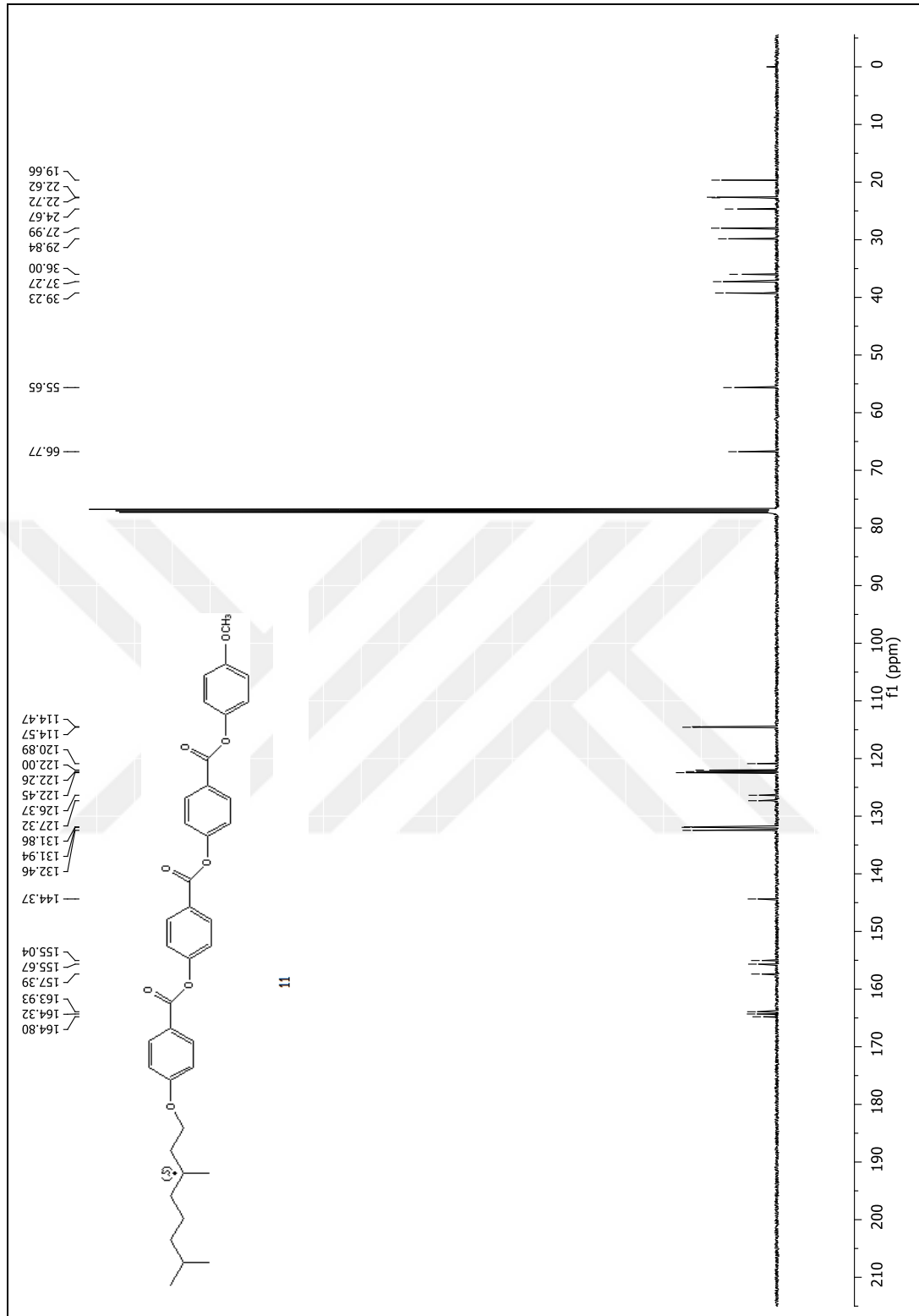
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 8.30 (d, *J* ≈ 8.8 Hz, 2Ar-H), 8.29 (d, *J* ≈ 8.8 Hz, 2Ar-H), 8.16 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2Ar-H), 7.40 (d, *J* ≈ 8.7 Hz, 2Ar-H), 7.39 (d, *J* ≈ 8.7 Hz, 2Ar-H), 7.15 (d, *J* ≈ 9.0 Hz, 2Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 9.1 Hz, 2Ar-H), 4.10 (t, *J* ≈ 6.9 Hz, 2H, OCH₂), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 1.91-1.84 (m; 1H, CH), 1.70-1.61, 1.54-1.50, 1.37-1.34, 1.30-1.25, 1.19-1.16, (5m; 9H, CH, 4CH₂), 0.97 (d, *J* ≈ 6.5 Hz, 3H, CH₃), 0.88 (d, *J* ≈ 6.6 Hz, 6H, 2CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 164.80, 164.32, 163.93 (3 C=O), 157.39, 155.67, 155.04, 144.37, 127.32, 126.37, 120.89 (7 Ar-C), 132.46, 131.94, 131.86, 122.45, 122.26, 122.00, 114.57, 114.47 (8 Ar-CH), 66.77 (OCH₂), 55.65 (OCH₃), 39.23, 37.27, 36.00, 24.67 (4 CH₂), 29.84, 27.99 (2 CH), 22.72, 22.62, 19.66 (3 CH₃).

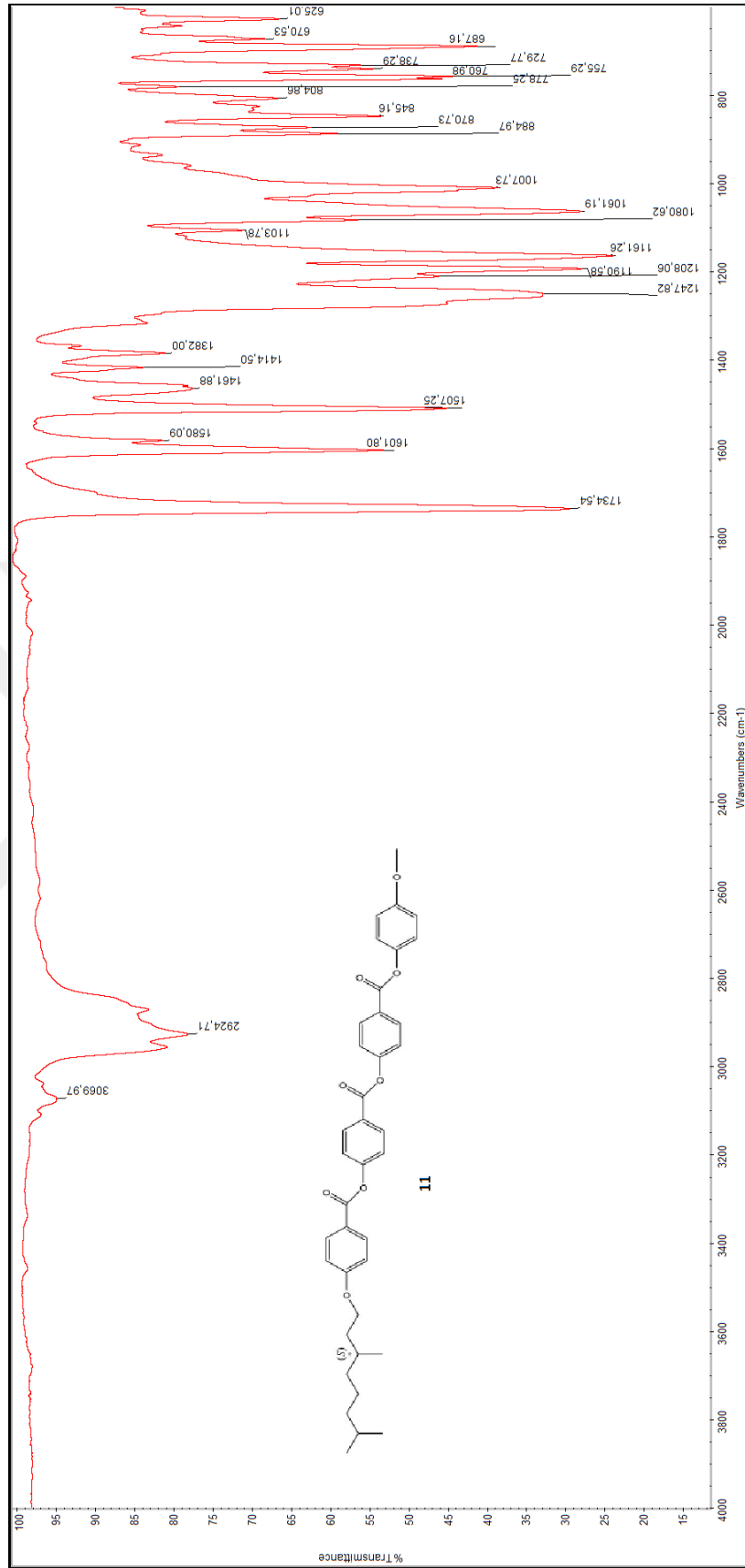
FT-IR (ATR): γ (cm⁻¹) = 3069, 2924 (alifatik -CH₃ gerilmeleri), 1734 (C=O gerilmeleri), 1601-1382 (aromatik C=C gerilmeleri), 1247 (Ar-C-O gerilmesi), 1007 (Ar-CH düzlem içi eğilmesi).



Şekil 5.19 Bileşik 11'in ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.20 Bileşik 11'in ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.21 Bileşik 11'in FT-IR (ATR) spektrumu

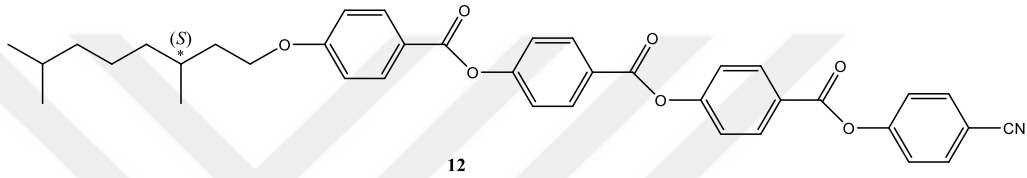
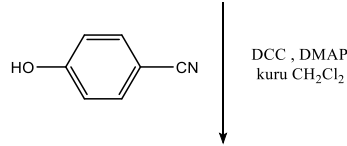
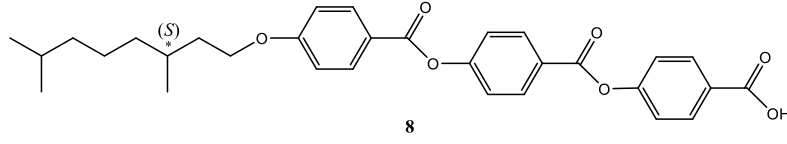
5.1.1.12 4-Siyanofenil

4-[4-[4-(S)-(3,7-

dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat

(12)

Bileşğinin Sentezi [$C_{38}H_{37}O_7N$; 619.70 g/mol]



Reaktifler:

1.50 mmol 4-[4-[4-(S)-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoik asit (**8**)

1.65 mmol 4-Hidroksibenzonitril

1.88 mmol DCC

0.14 mmol DMAP

12.00 mL kuru CH_2Cl_2

Yöntem:

4-Siyanofenil 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (**12**) bileşğinin sentezi için 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoik asit (**8**) kuru CH_2Cl_2 çözülür ve üzerine 4-hidroksibenzonitril eklenir. Sonrasında DCC ve DMAP eklenir ve oda sıcaklığında argon atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonucu

TLC (H:EA / 3:1) yardımı ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silika jelden süzöldükten sonra CH₂Cl₂ ile yıkanır. Döner buharlaştırıcı yardımı ile çözücüsü uçurulur. Ürün kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılır. (Silika jel, H:EA / 3:1)

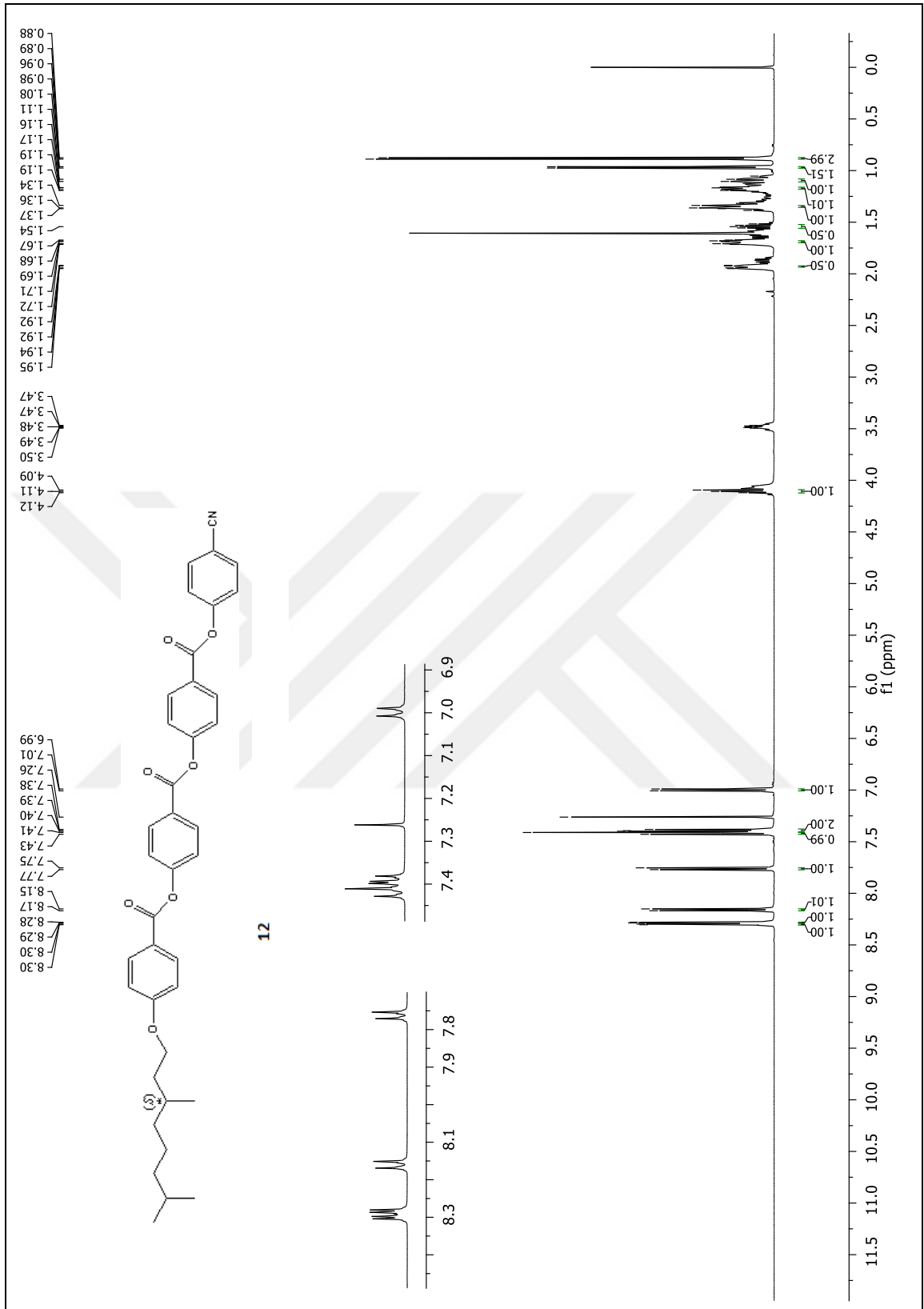
Verim: 0.52 g (%56), beyaz katı.

Bileşik **12**'nin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR (ATR) spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.22-5.24).

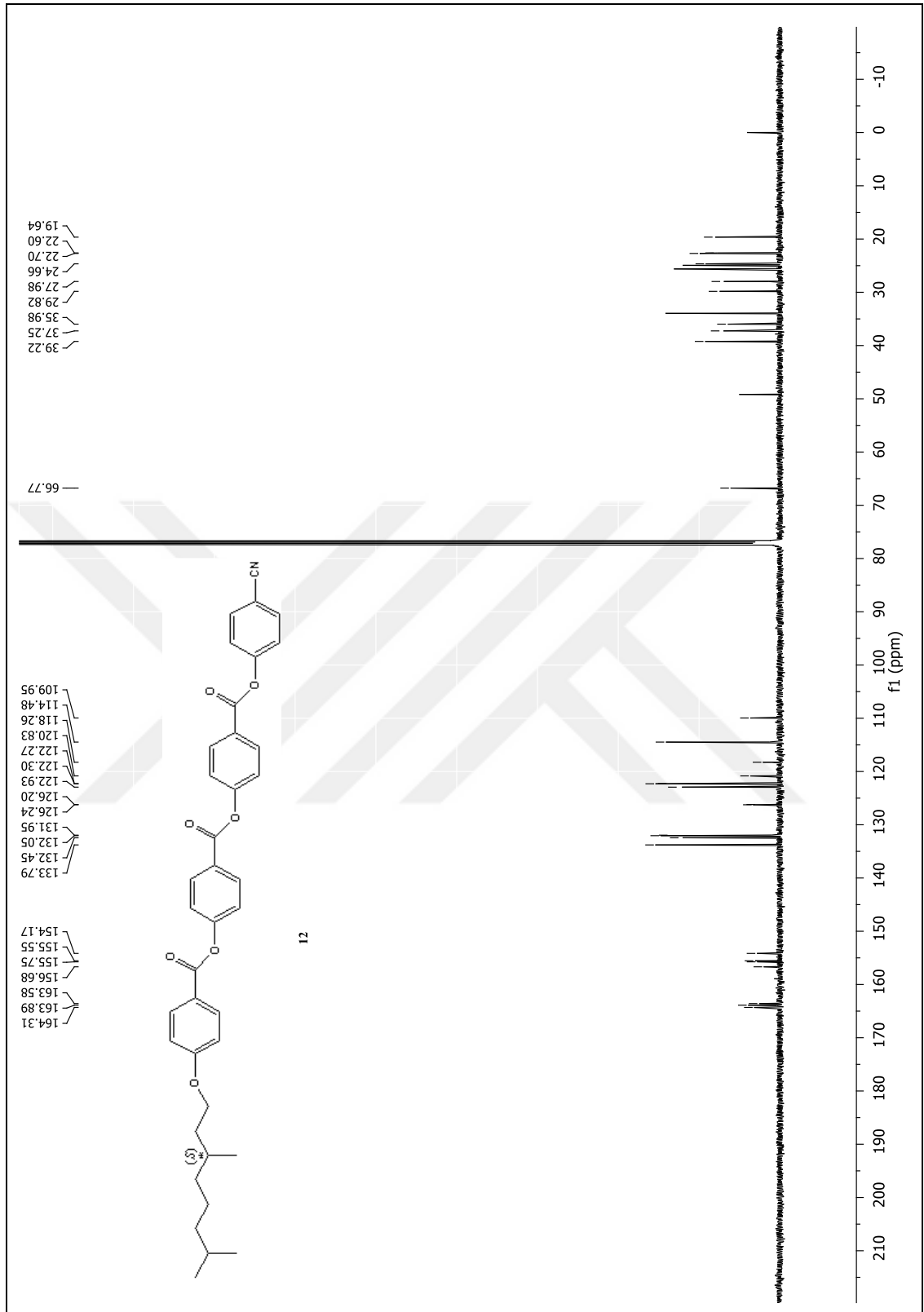
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 8.30 (d, *J* ≈ 8.7 Hz, 2Ar-H), 8.29 (d, *J* ≈ 8.8 Hz, 2Ar-H), 8.16 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2Ar-H), 7.76 (d, *J* ≈ 8.7 Hz, 2Ar-H), 7.42 (d, *J* ≈ 8.8 Hz, 2Ar-H), 7.40-7.39 (2d, *J* ≈ 8.7 Hz, 4H, 4Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2Ar-H), 4.11 (t, 2H, OCH₂), 1.95-1.92 (m; 1H, CH), 1.72-1.67, 1.56-1.52, 1.39-1.32, 1.19-1.16, 1.12-1.05, (5m; 9H, CH, 4CH₂), 0.97 (d, *J* ≈ 6.5 Hz, 3H, CH₃), 0.88 (d, *J* ≈ 6.6 Hz, 6H, 2CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 164.31, 163.89, 163.58 (3 C=O), 156.68, 155.75, 155.55, 154.17, 126.24, 126.20, 120.83, 109.95 (8 Ar-C), 133.79, 132.45, 132.05, 131.95, 122.93, 122.30, 122.27, 114.48 (8 Ar-CH), 118.26 (C≡N), 66.77 (OCH₂), 39.22, 37.25, 35.98, 24.66 (4 CH₂), 29.82, 27.98 (2 CH), 22.70, 22.60, 19.64 (3 CH₃).

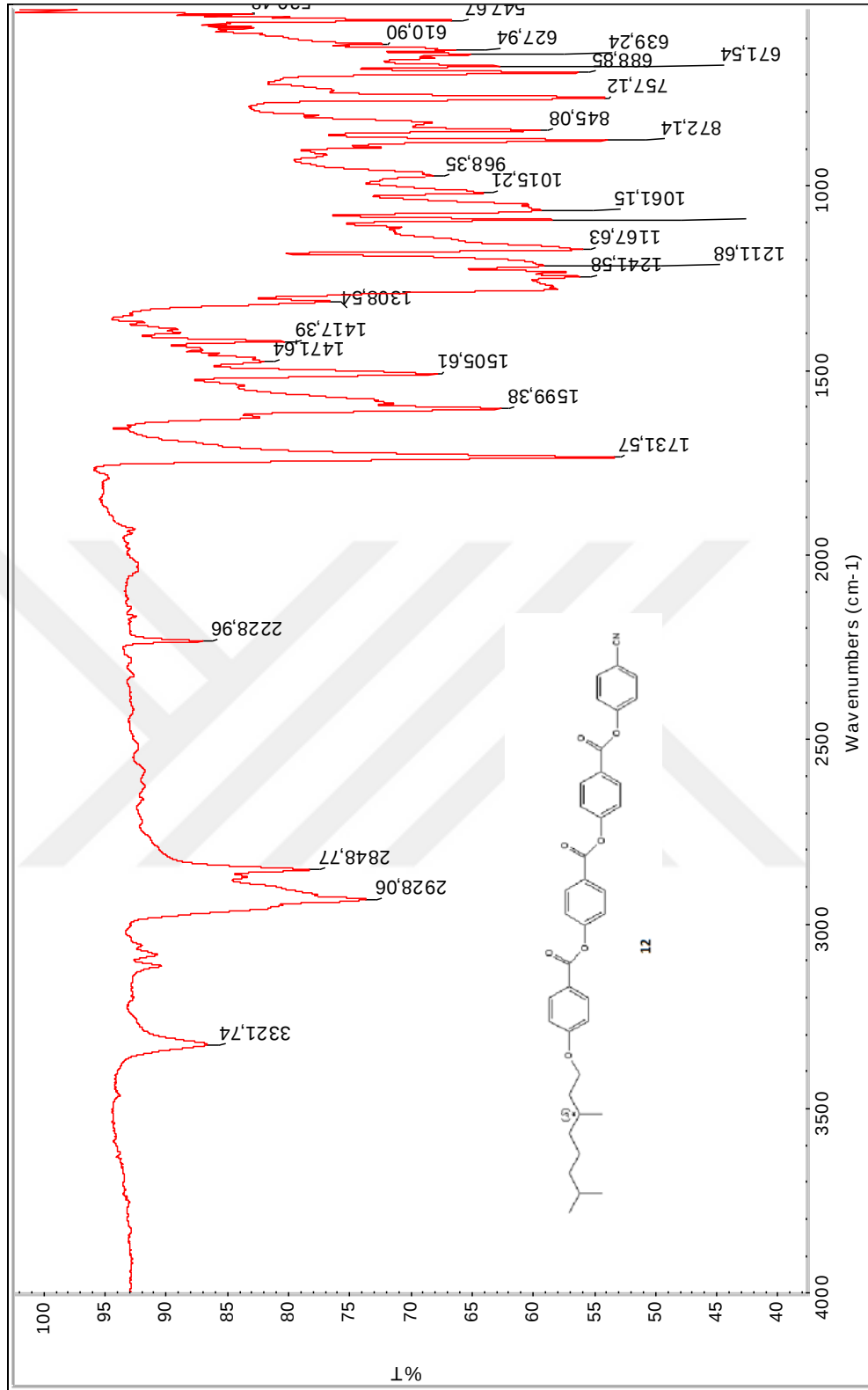
FT-IR (ATR): γ (cm⁻¹) = 3321, 2928, 2884 (alifatik -CH₃ gerilmeleri), 2228 (C≡N gerilmeleri), 1731 (C=O gerilmeleri), 1599-1417 (aromatik C=C gerilmeleri), 1241 (Ar-C-O gerilmesi), 1015 (Ar-CH düzlem içi eğilmesi).



Şekil 5.22 Bileşik 12'nin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.23 Bileşik 12'nin ^{13}C -NMR spektrumu

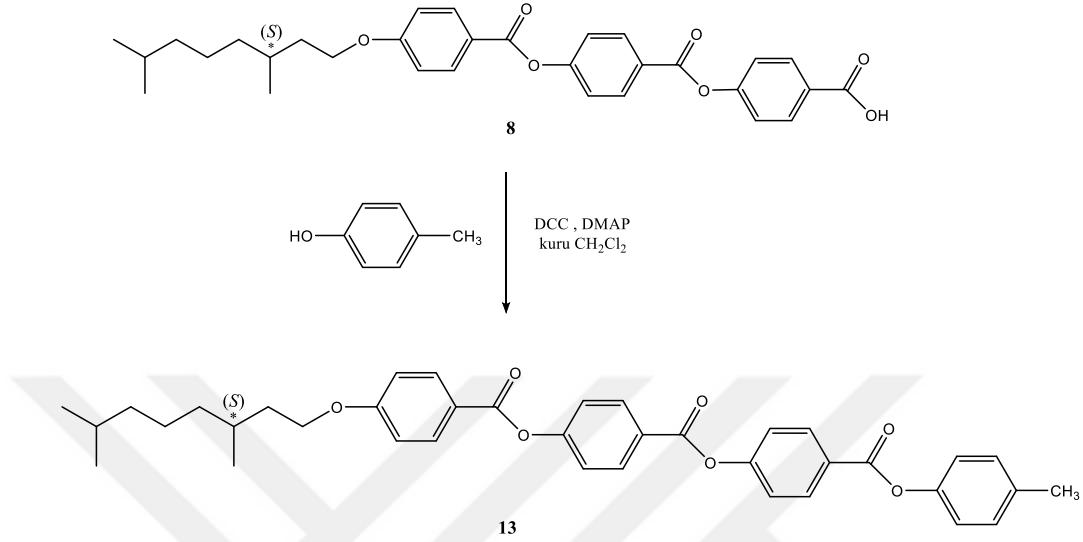


Şekil 5.24 Bileşik 12'nin FT-IR (ATR) spektrumu

5.1.1.13 4-Metilfenil

4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat

(13) Bileşığının Sentezi
[C₃₈H₄₀O₇; 608.72 g/mol]



Reaktifler:

0.60 mmol 4-[4-[4-(S)-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoik asit (**8**)

0.66 mmol *p*-Kresol

0.75 mmol DCC

0.06 mmol DMAP

4.80 mL kuru CH₂Cl₂

Yöntem:

4-Metilfenil 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (**13**) bileşığının sentezi için 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoik asit (**8**) kuru CH₂Cl₂ çözülür ve üzerine *p*-Kresol eklenir. Sonrasında DCC ve DMAP eklenir ve oda sıcaklığında

argon atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (H:EA / 8:1) yardımı ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silika jelden süzildükten sonra CH₂Cl₂ ile yıkanır. Döner buharlaştırıcı yardımı ile çözücüsü uçurulur. Ürün kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılır. (Silika jel, H:EA / 8:1)

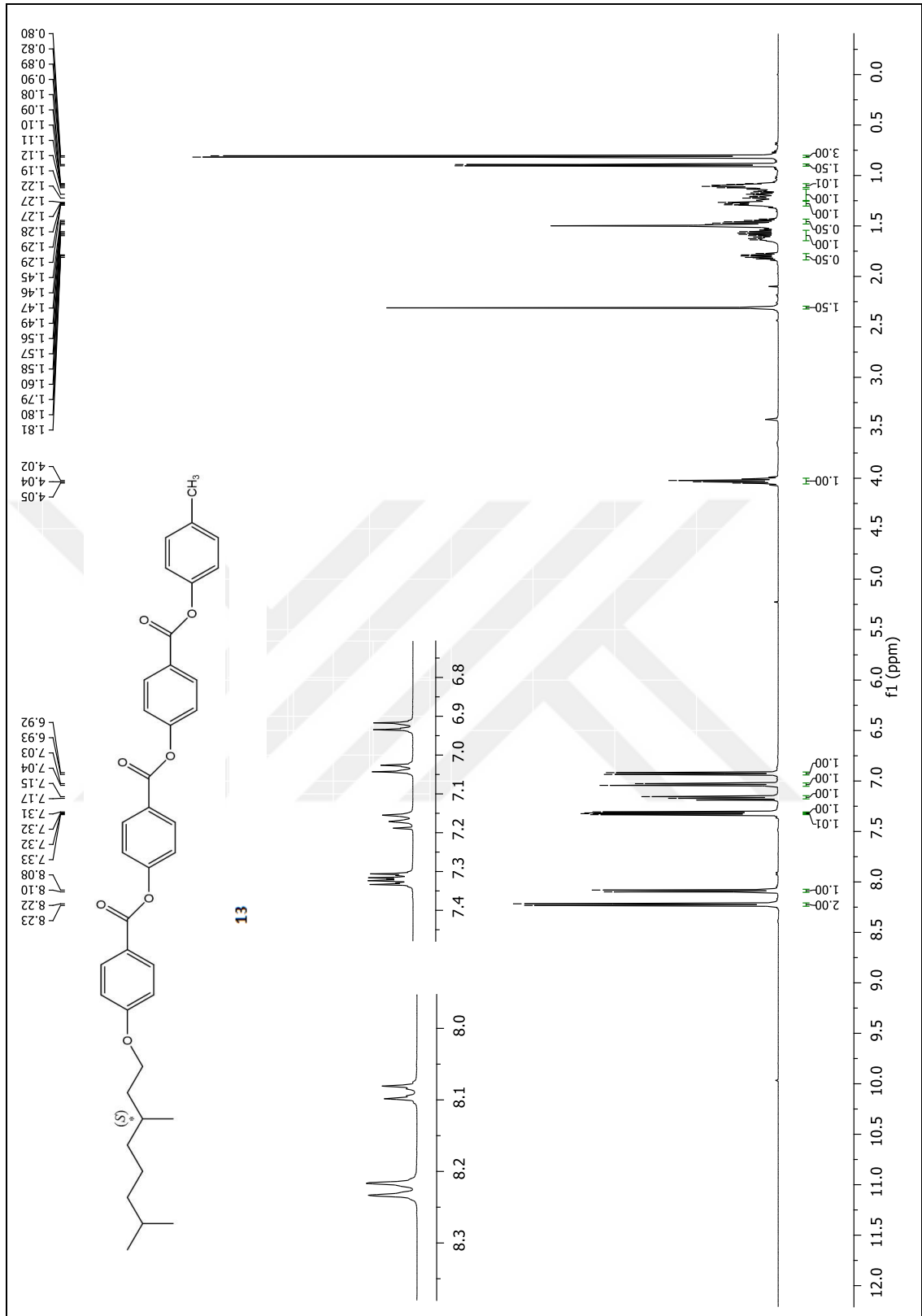
Verim: 0.17 g (%46), beyaz katı.

Bileşik **13**'ün yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR (ATR) spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.25-5.27).

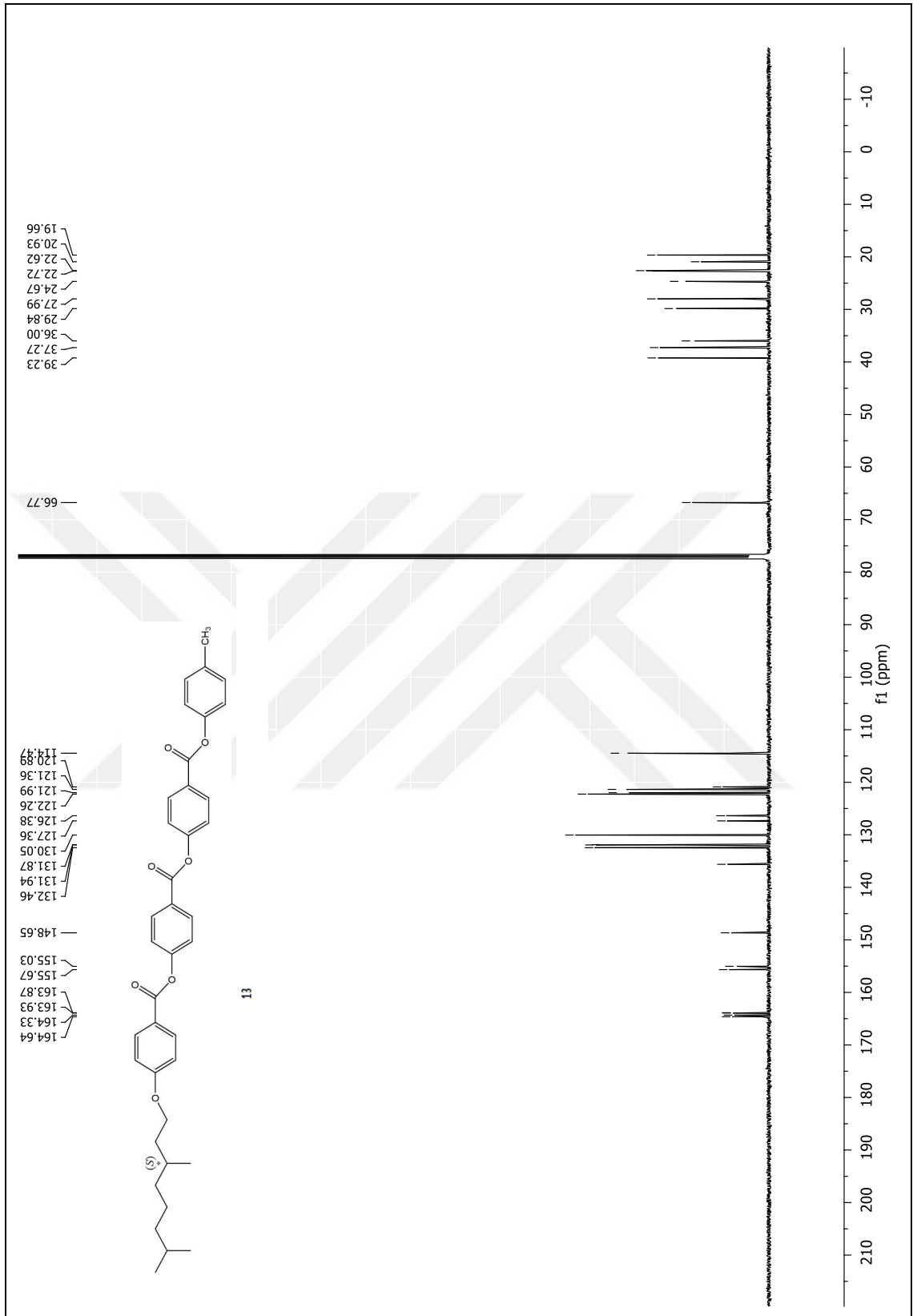
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 8.22 (d, *J* ≈ 8.3 Hz, 4Ar-H), 8.09 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz, 2Ar-H), 7.31 (d, *J* ≈ 8.7 Hz, 2Ar-H), 7.16 (d, *J* ≈ 8.2 Hz, 2Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.4 Hz, 2Ar-H), 6.93 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2Ar-H), 4.06 (t, *J* ≈ 6.9 Hz, 2H, OCH₂), 2.31 (s, 3H, CH₃), 1.83-1.77 (m; 1H, CH), 1.64-1.56, 1.49-1.43, 1.29-1.27, 1.22-1.15, 1.12-1.08 (5m; 9H, CH, 4CH₂), 0.90 (d, *J* ≈ 6.5 Hz, 3H, CH₃), 0.81 (d, *J* ≈ 6.6 Hz, 6H, 2CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 164.64, 164.33, 163.93 (3 C=O), 163.87, 155.67, 155.03, 148.65, 127.36, 126.38, 121.99, 121.36, 120.89 (9 Ar-C), 132.46, 131.94, 131.87, 130.05, 122.26, 114.47 (6 Ar-CH), 66.77 (OCH₂), 39.23, 37.27, 36.00, 24.67 (4 CH₂), 29.84, 27.99 (2 CH), 22.72, 22.62, 20.93, 19.66 (4 CH₃).

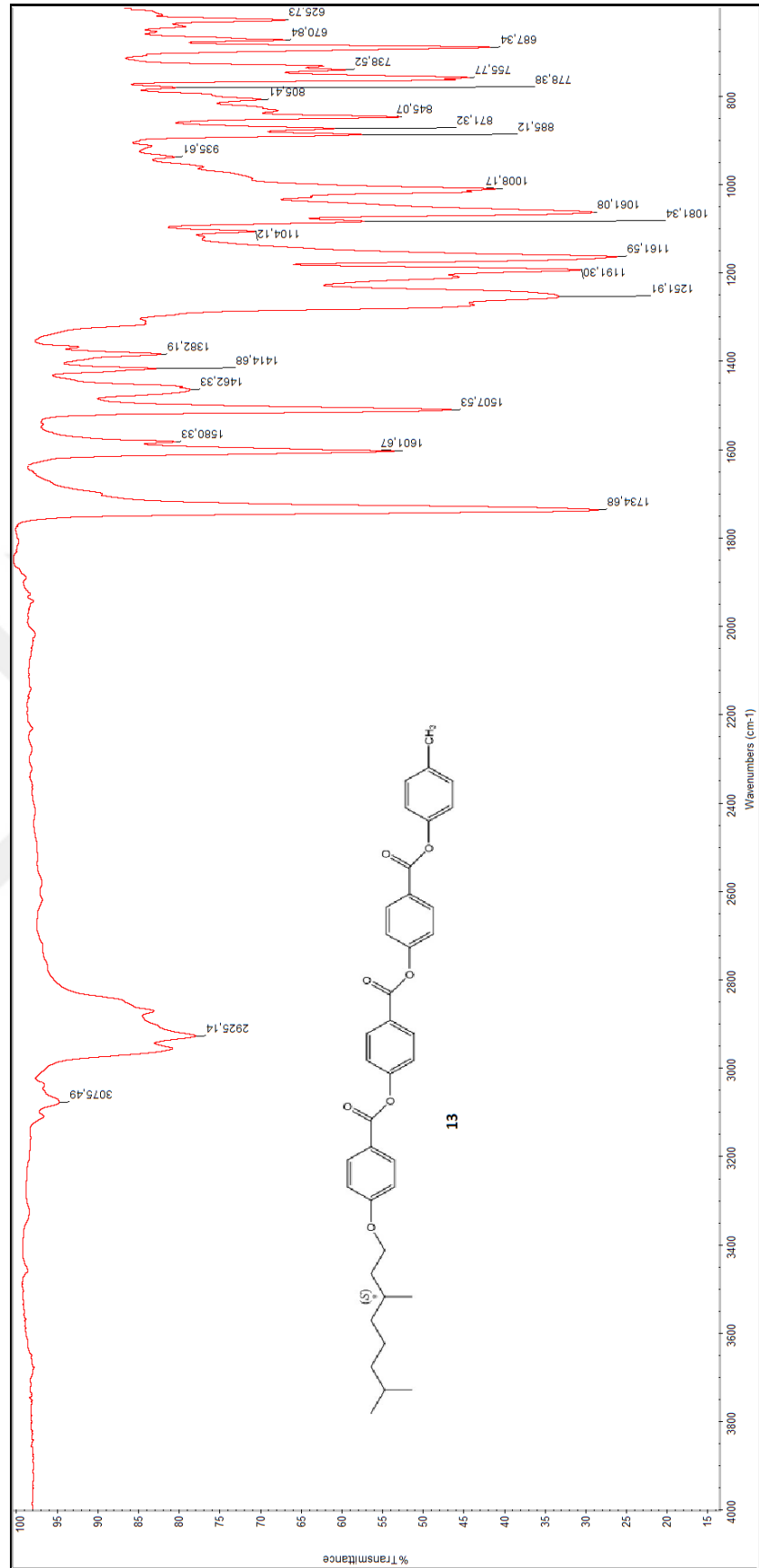
FT-IR (ATR): γ (cm⁻¹) = 3075, 2925 (alifatik -CH₃ gerilmeleri), 1734 (C=O gerilmeleri), 1601-1462 (aromatik C=C gerilmeleri), 1251 (Ar-C-O gerilmesi), 1008 (Ar-CH düzlem içi eğilmesi).



Şekil 5.25 Bileşik 13'ün ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.26 Bileşik 13'ün ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.27 Bileşik 13'ün FT-IR (ATR) spektrumu

5.1.2 Modifiye ZnO Katkılı Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

5.1.2.1 Çinko Oksitin (ZnO) Katyonik Ajanla Modifikasyonu

Çinko oksit nanopartiküllerini, sıvı kristal molekülle uyumlaştırmak ve birbiriyle olan etkileşimlerini arttırmak için, sıvı kristal kompozit eldesi öncesinde ZnO nanopartiküller uzun apolar bir hidrokarbon zincirine ve pozitif yüklü bir başa sahip, katyonik bir ajan olan setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon işlemi aşağıdaki prosedüre göre gerçekleştirilmiştir.

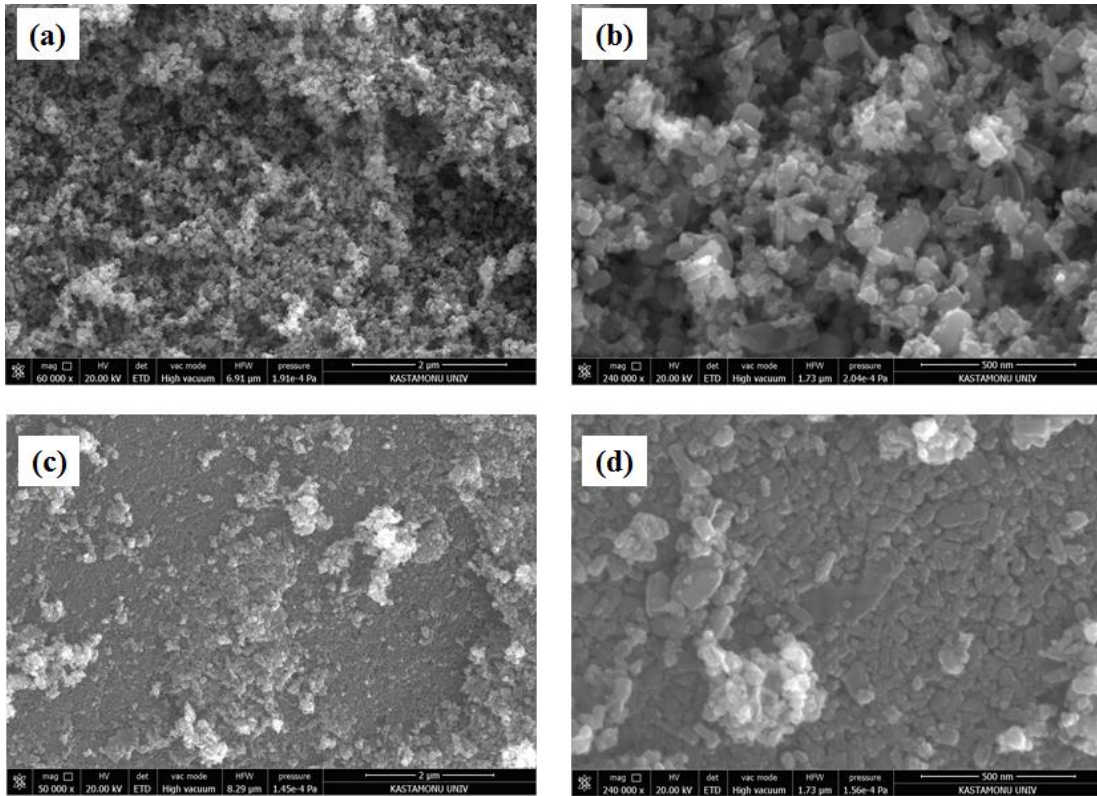
Prosedür:

1 g ZnO 300 mL ultra saf suya eklenmiş ve 55°C’de mekanik karıştırıcı yardımıyla 750 rpm hızla 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Aynı bir yerde, 1 g CTAB ajanı 200 mL ultra saf suda çözülmüş ve bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 55°C sabit sıcaklıkta 55 dk karıştırılmış, ardından 55 °C’e ısıtılmış ultrasonik banyoya oturtularak 5 dk süresince homojenize edilmiştir. Elde edilen homojen CTAB çözeltisi, ZnO çözeltisi üzerine dökülerek, üzerine 100 mL daha ultra saf su eklenmiştir. Elde edilen karışım 55 °C’de 24 saat boyunca mekanik olarak (750 rpm) karıştırılmıştır. Süre sonunda karışım santrifüj tüplerine konarak 3000 rpm hızda 6 dk boyunca santrifüj edilmiştir. Elde edilen modifiye ZnO partikülleri önceden 40°C sıcaklığa ayarlanmış vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen modifiye edilmiş ZnO partikülleri “M-ZnO” olarak adlandırılmıştır.

5.1.2.2 Saf ZnO ve Modifiye M-ZnO Partiküllerin Karakterizasyonu

Saf ZnO ve CTAB katyonik ajanla modifikasyon sonucu elde edilen M-ZnO partiküllerin morfolojik, kimyasal ve ısı karakterizasyonları sırasıyla SEM analizi, FT-IR spektroskopisi ve TG analiz ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.28’de ZnO nanopartiküllerin modifikasyon öncesi ve sonrası düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri sunulmuştur. Şekil 5.28a ve 5.28b’den

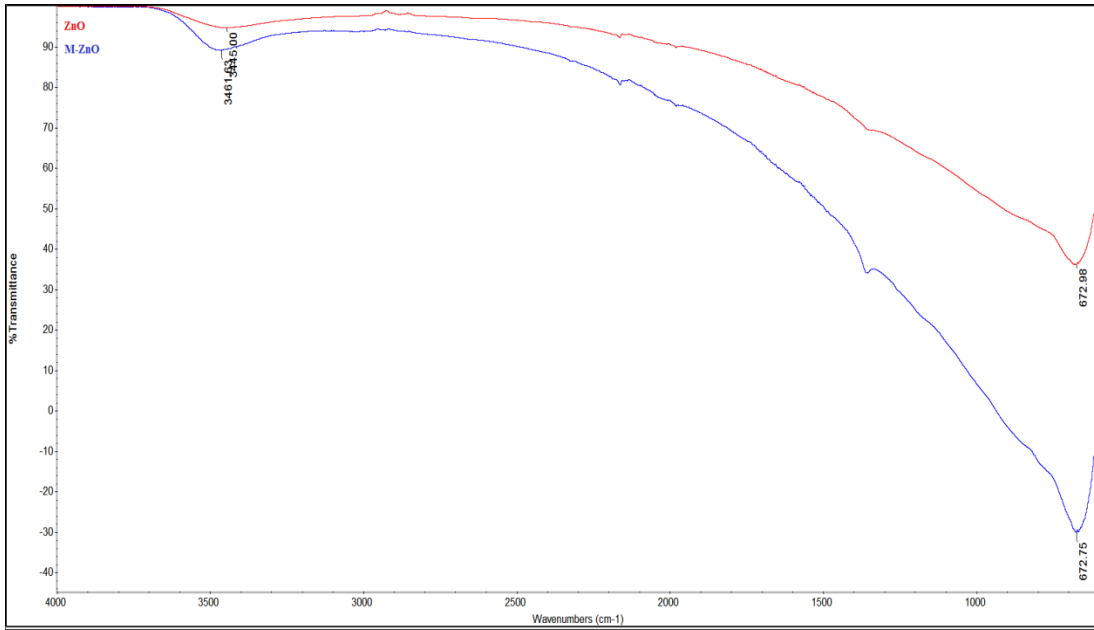
görüldüğü gibi saf ZnO partikülleri modifikasyon öncesi serbest ve birbirinden uzak şekilde heterojen görünümlü dağınık bir morfolojiye sahiptir. ZnO yüzeyi pürüzlüdür ve birçok ayrı ve düzensiz taneden oluşmaktadır. Diğer yandan modifikasyon sonrası (Şekil 5.28c ve 5.28d), partiküllerin birbirine yapışık halde düzenli şekilde istiflendiği ve homojen görünümlü daha sıkı bir dizilim sergilediği görülmüştür. Bu durum yapıya dahil olan katyonik ajan sayesinde partiküllerin daha hidrofobik hale gelmesine bağlanabilir.



Şekil 5.28 Modifikasyon öncesi ve sonrası ZnO partiküllerin düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri: ZnO partiküller (a ve b); M-ZnO partiküller (c ve d)

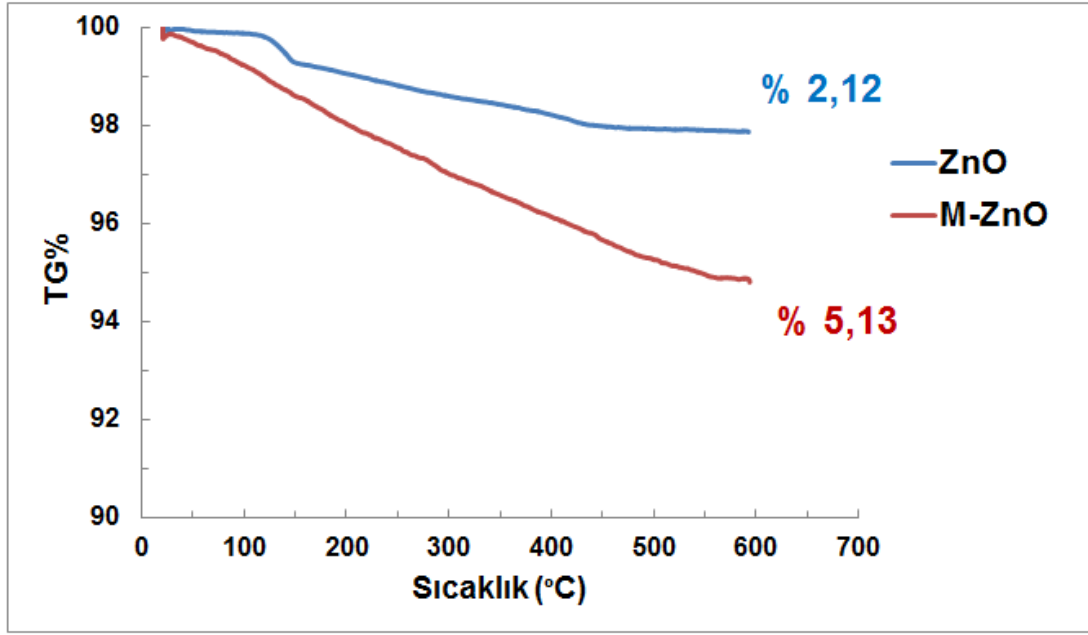
ZnO partiküllerin modifikasyon öncesi ve sonrası kimyasal yapısı FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Şekil 5.29'da saf ZnO ve M-ZnO partiküllerin FT-IR spektrumları verilmektedir. Saf ZnO spektrumunda 3445 cm^{-1} 'de görülen pik ZnO partiküllerin yüzeyinde adsorplanmış su moleküllerinden ileri gelen O-H gruplarının gerilme titreşimine atfedilebilir. 672.98 cm^{-1} 'de görülen pik ise ZnO

latisindeki ZnO titreşimine bağlanabilir. Diğer yandan, M-ZnO spektrumunda 672.75 cm^{-1} 'deki ZnO titreşimini gösteren pike ek olarak, $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ band aralığında yer alan pik CTAB molekülüne ait C-H bükülme titreşimini ifade etmektedir. 3461 cm^{-1} 'de görülen yayvan pik ise CTAB molekülünde yer alan amonyum grubunun ZnO yüzey hidroksil grupları arasındaki elektrostatik etkileşimden ($\text{OH}^-\dots\text{N}^+$) ileri gelmektedir. Tüm bu sonuçlar modifikasyon işleminin başarıyla gerçekleştiğini doğrulamaktadır.



Şekil 5.29 Modifikasyon öncesi ve sonrası ZnO partiküllerin FT-IR spektrumları

ZnO partiküllerin modifikasyonu termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. Saf ZnO partiküllerin ve modifikasyon sonucu elde edilen M-ZnO partiküllerin TGA termogramları Şekil 5.30'da verilmiştir. Şekil 5.30'dan görüldüğü üzere M-ZnO partikülleri saf ZnO'ye göre daha fazla ağırlık kaybı sergilemiştir. ZnO'in 600°C 'deki kütle kaybı %2,12 iken, modifiye partiküllerin kütle kaybı %5,13 olmuştur. Bu sonuç, saf ZnO'e kıyasla, modifiye partiküllerin yüzeyinde fiziksel adsorpsiyonla tutunan CTAB molekülünün organik gruplarının ısı bozunmasından kaynaklanmaktadır. Tüm bu sonuçlar, ZnO partikülünün CTAB katyonik ajanla başarılı bir şekilde modifiye edildiğini doğrulamaktadır.



Şekil 5.30 Modifikasyon öncesi ve sonrası ZnO partiküllerin TGA termogramları

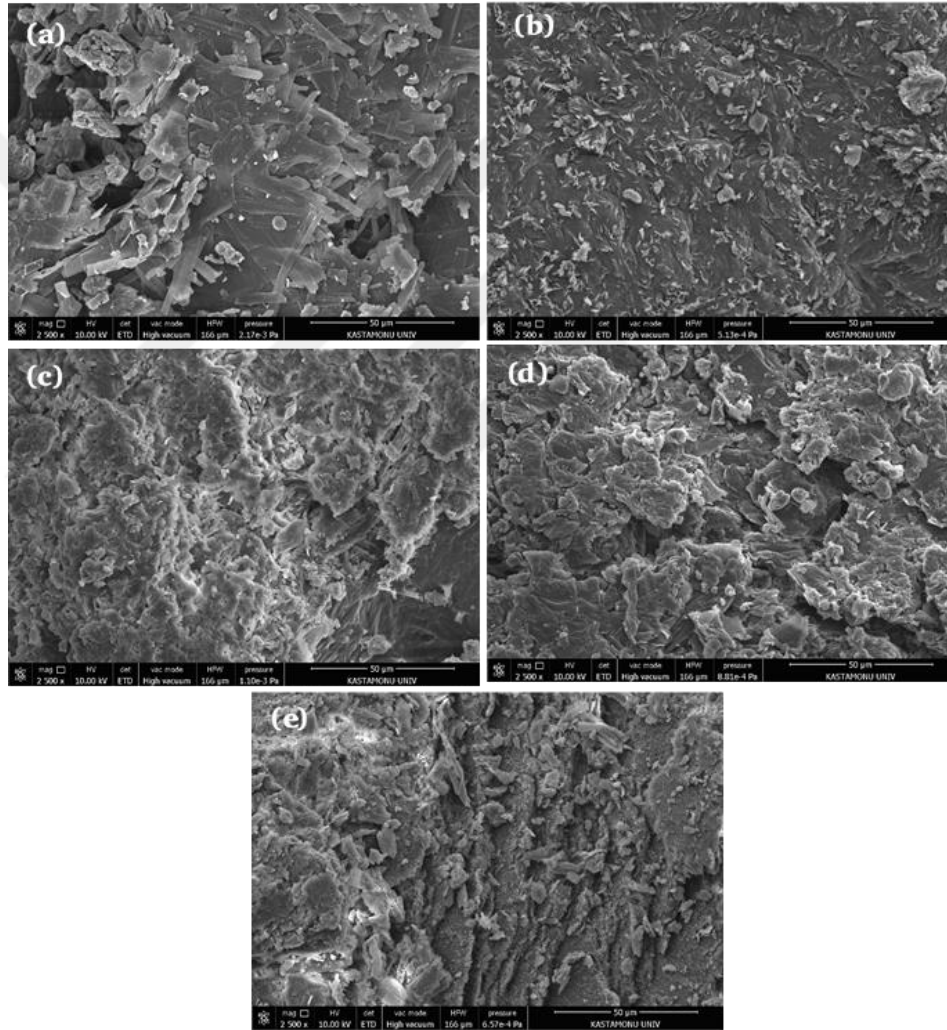
5.1.2.3 Modifiye Edilmiş M-ZnO Partiküller İçeren Sıvı Kristal Kompozitlerin (%1 w/w) Hazırlanması

Modifiye edilmiş M-ZnO nanopartiküller içeren sıvı kristal kompozitlerin hazırlanmasında genel prosedür olarak 50.0 mg saf Bileşik **9-13** yaklaşık 10 mL susuz CHCl_3 çözeltisi eklenerek ultrasonik banyoda oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat çözülür. Farklı bir balon jojede 0.5 mg M-ZnO yaklaşık 10 mL susuz CHCl_3 çözeltisi eklenerek ultrasonik banyoda oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat çözülür. Çözeltiler homojen olduğunda bu iki çözelti karıştırılır. Karışım 65 °C'ye ısıtılmış ultrasonik banyoda 15 dk homojenize edilir. Oda sıcaklığında mekanik karıştırıcıda 24 saat karıştırılır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ürün oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutulur.

Modifiye edilmiş ZnO partiküllerin katkılanmasıyla elde edilen sıvı kristal kompozitlerin morfolojik karakterizasyonu SEM (taramalı Elektron Mikroskobu) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

5.1.2.4 M-ZnO Pariküller Katkılı Sıvı Kristal Kompozitlerin (%1 w/w) Karakterizasyonu

Sentezlenen Bileşik **9-13** ağırlıkça (w/w) %1 oranında M-ZnO partiküller ile katkılandırılarak sıvı kristal kompozitler hazırlanmış ve bunlara ait SEM görüntüleri Şekil 5.31'de sunulmuştur. Şekil 5.31'den görüldüğü üzere tüm sıvı kristal kompozitlerde M-ZnO partikülleri sıvı kristal konakçısında kaba taneli ve kümeleşmiş bir yapıda dağınık bulunmaktadır. Modifiye edilmiş ZnO partiküllerin varlığı sıvı kristal yüzeyini pürüzlü ve heterojen bir yapıya dönüştürmüştür.



Şekil 5.31 Bileşik 9-13'ün M-ZnO ile katkılandırılmasıyla elde edilen kompozitlerin SEM görüntüleri: (a) Bileşik 9+1.0% M-ZnO, (b) Bileşik 10+1.0% M-ZnO, (c) Bileşik 11+1.0% M-ZnO, (d) Bileşik 12+1.0% M-ZnO, (e) Bileşik 13+1.0% M-ZnO, (büyütme 50 µm)

5.2 Mesomorfik Özellikler

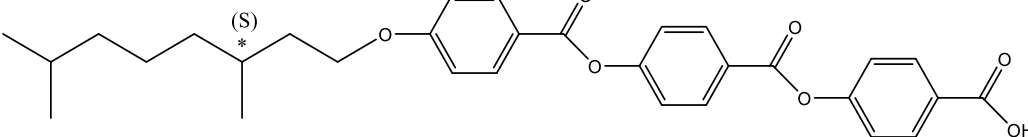
Deneyisel çalışmalar sırasında sentezlenen sıvı kristal moleküllerin mesofaz tipleri, geçiş sıcaklıkları, tekstür özellikleri ve geçiş sıcaklıkları polarizasyon mikroskobu ile incelenmiştir. Deneyisel çalışmalar sırasında sentezlenen sıvı kristal bileşiklerin entalpileri ve faz geçiş sıcaklıkları diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile aydınlatılmıştır.

5.2.1 Saf Sıvı Kristal Bileşiklerin (9-13) Mesomorfik Özellikleri

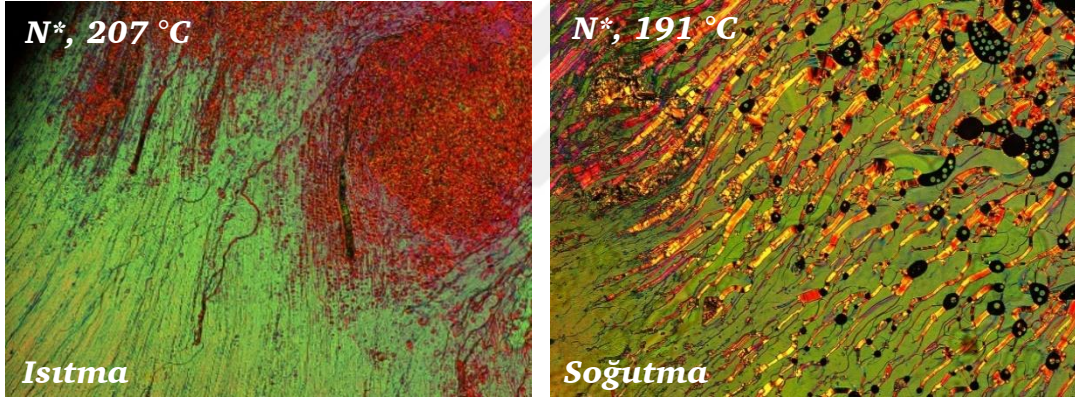
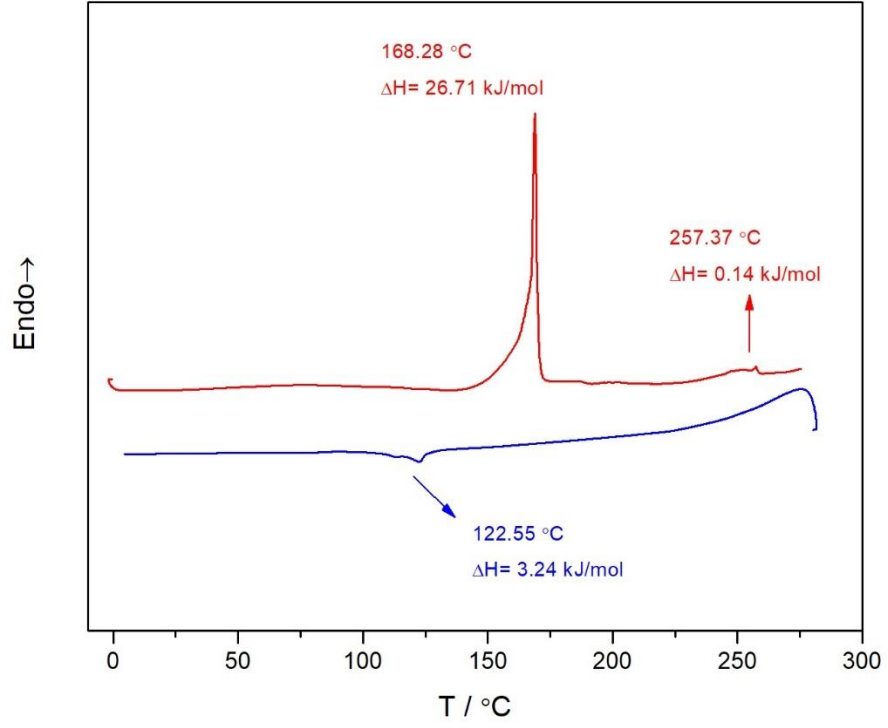
Deneyisel çalışmalar sırasında sentezlenen 4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoik asid (**8**) ve hedef çubuksu bileşikler **9-13**'ün mesomorfik özellikleri, polarizasyon mikroskobu ve DSC ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen yeni bileşiklerin (**8-13**) faz geçiş sıcaklıkları, mesofaz türleri ve entalpileri Tablo 5.1 ve 5.2'de verilmiştir. Sentezlenen sıvı kristal bileşiklerin (**8-13**) ısıtma veya isotropik fazdan soğutulmaları esnasında oluşan mesofaz tekstürleri ve 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma ile elde edilen DSC termogramları Şekil 5.32-5.37'de verilmiştir.

Bileşik **8** enansiyotropik olarak ortaya çıkan kiral nematik (N*) mesofazı sergilemektedir.

Tablo 5.1 Bileşik 8'in ısıtma ve soğutma sırasında gösterdikleri mesofaz türleri ve sıcaklık geçişleri ve karşılık gelen entalpi değerleri^a

	
Bileşik	T/°C [ΔH kJ/mol] ^a
8	Isıtma: K 168.82 [26.71] N* 257.37 [0.14] Iso Soğutma: Iso 240 ^b N* 122.55 [-3.24] K

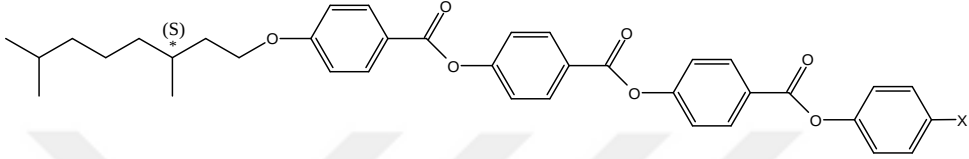
^aPerkin-Elmer DSC-4000; 1. Isıtma ve soğutma 10 °C min⁻¹ oranında gerçekleşmiş, entalpi değerleri köşeli parantezde italik olarak verilmiştir. Kısaltmalar: K = kristal, N* = kiral nematik faz, Iso = isotropik faz.



Şekil 5.32 Bileşik 8'in ısıtma-soğutma DSC termogramı ve N* mesofaza ait "oily-streak" tekstürleri

(S)-3,7-Dimetiloktiloksi kiral zincir içeren çubuksu geometrili farklı uç gruplarla modifiye edilmiş Bileşik **9-13**'ün yapılan mesomorfik incelemelerinde, enansiyotropik "non-tilted" smektik A (SmA) mesofazı ve ve N* (kiral nematik) mesofaz ortaya çıkmıştır (bkz. Tablo 5.2).

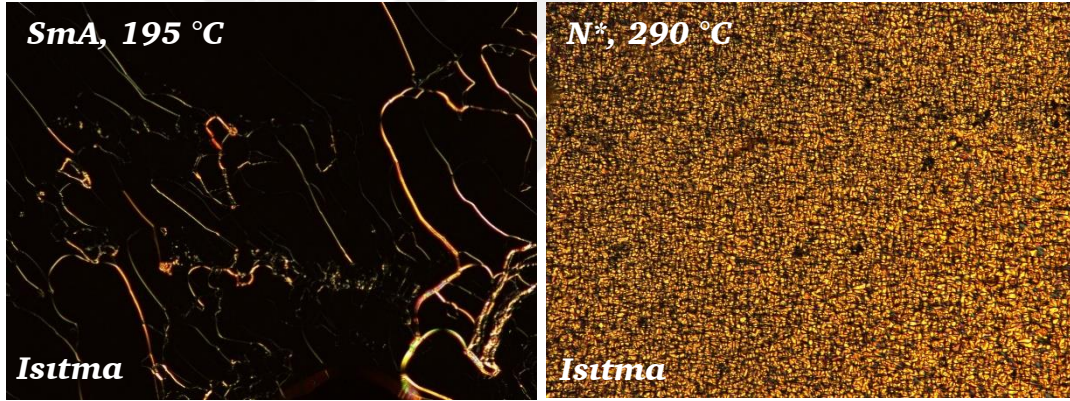
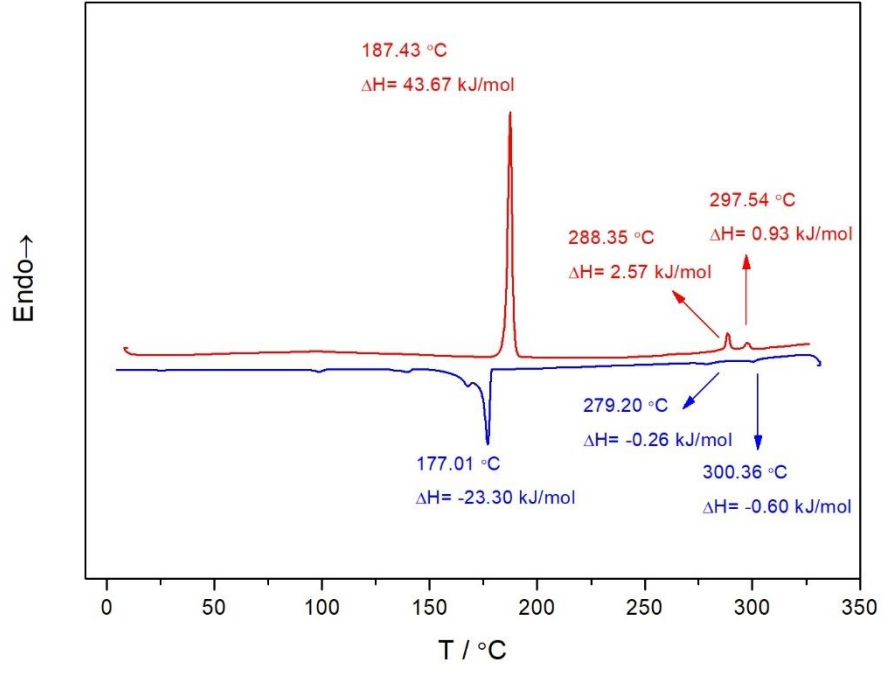
Tablo 5.2 Bileşik 9-13'ün ısıtma ve soğutma sırasında gösterdikleri mesofaz türleri ve sıcaklık geçişleri ve karşılık gelen entalpi değerleri^a

		
Bileşik	X	T/°C [ΔH kJ/mol] ^a
9	-Br	Isıtma: K 187.43 [43.67] SmA 288.35 [2.57] N* 297.54 [0.93] Iso Soğutma: Iso 300.36 [- 0.60] N* 279.20 [- 0.26] SmA 177.01 [-23.30] K
10	-OBn	Isıtma: K 154.03 [33.63] N* 280.66 [1.57] Iso Soğutma: Iso 276.57 [- 1.34] N* 125.64 [-41.16] K
11	-OCH ₃	Isıtma: K 144.93 [25.31] N* 287.00 ^b Iso Soğutma: Iso 286.00 ^b N* 126.62 [-24.44] K
12	-CN	Isıtma: K ₁ 113.87 [4.42] K ₂ 163.44 [20.24] SmA 213.45 [11.47] >bozunma Soğutma: -
13	-CH ₃	Isıtma: K 133.35 [28.02] SmA 150.00 ^b N* 267.89 [0.76] Iso Soğutma: Iso 270.52 [- 0.83] N* 145.00 ^b SmA 105.61 [-21.27] K

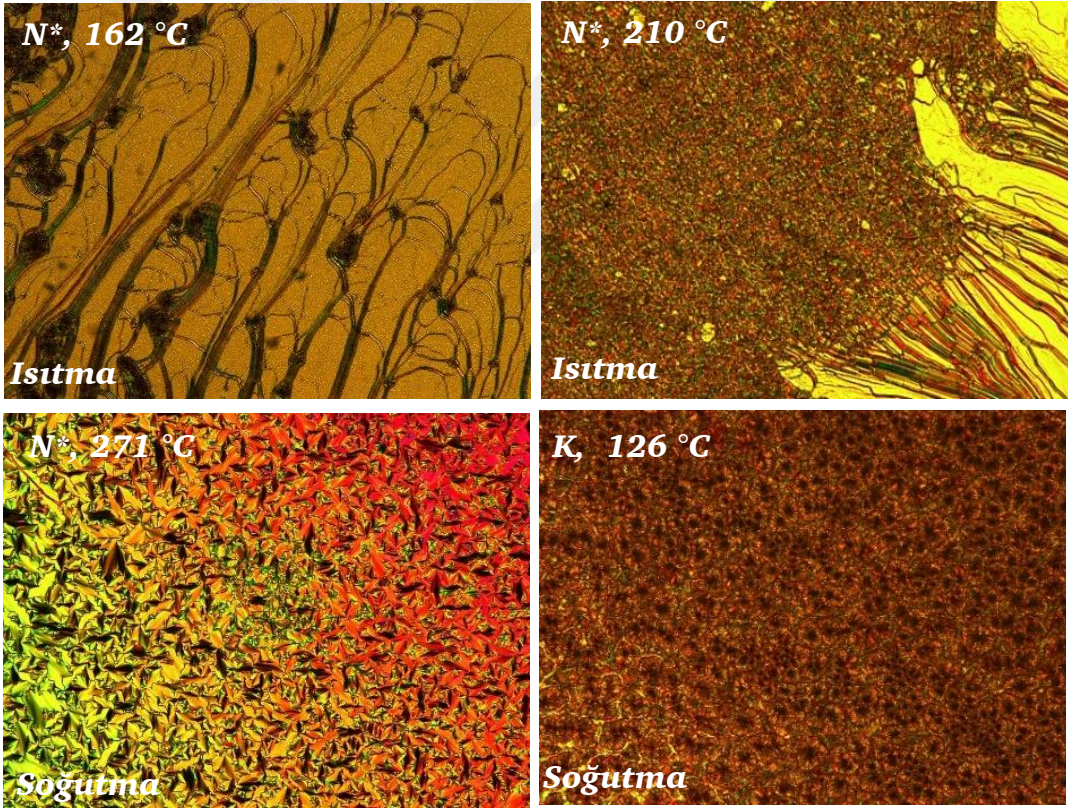
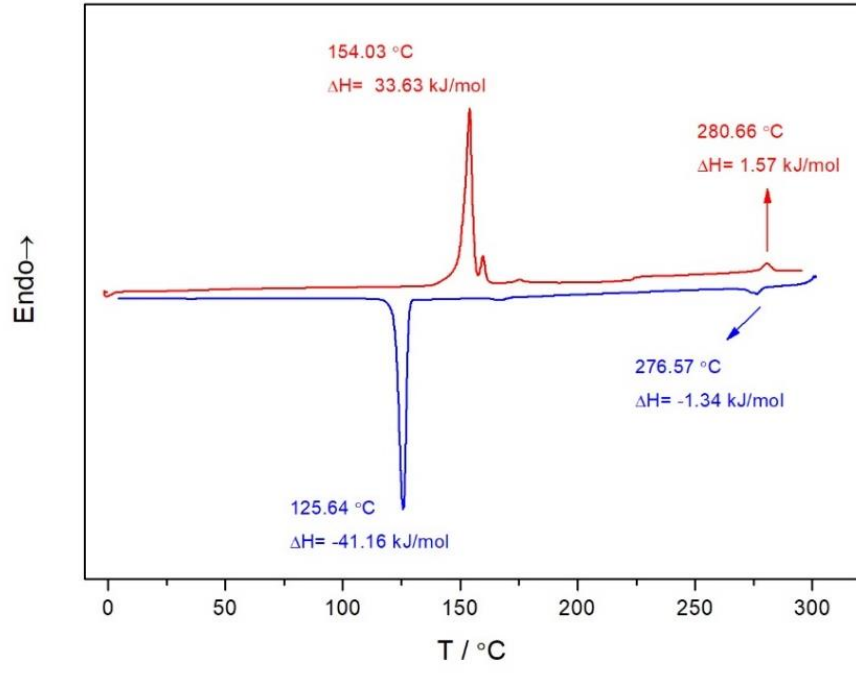
^aPerkin-Elmer DSC-4000; 1. Isıtma ve soğutma 10 °C min⁻¹ oranında gerçekleşmiş, entalpi değerleri köşeli parantezde italik olarak verilmiştir. Kısaltmalar: K = kristal, SmA= smektik A fazı, N* = kiral nematik faz, Iso = isotropik faz.

^b Polarizasyon mikroskobu ile belirlenmiştir.

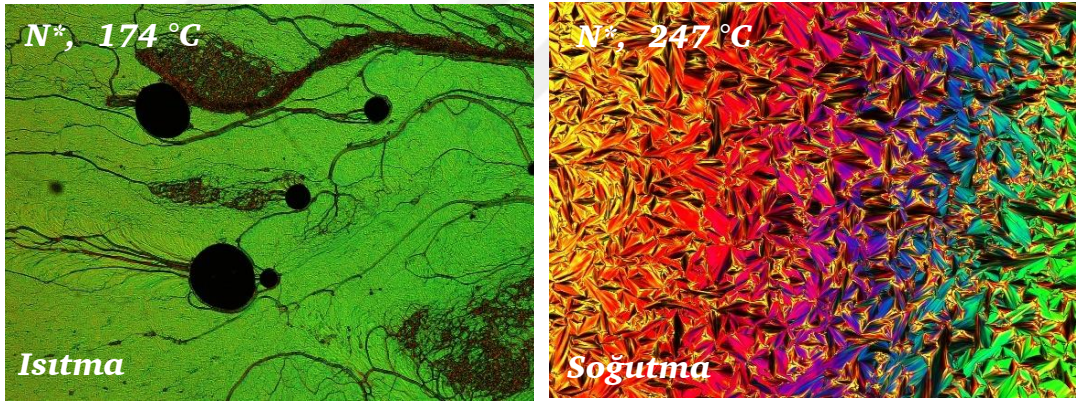
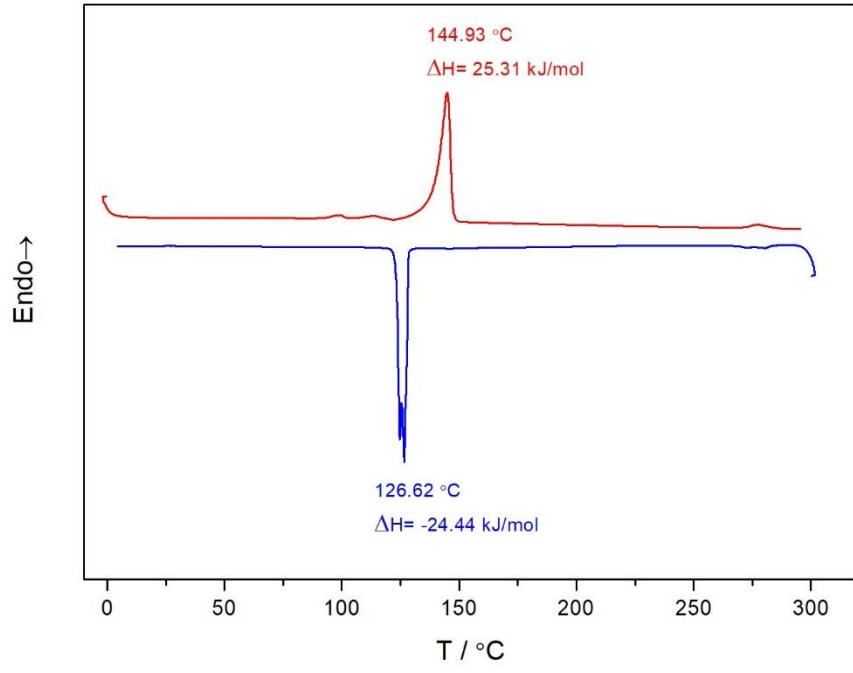
^cIsıtma sonrası madde bozunduğu için soğutma geçişleri saptanamamıştır.



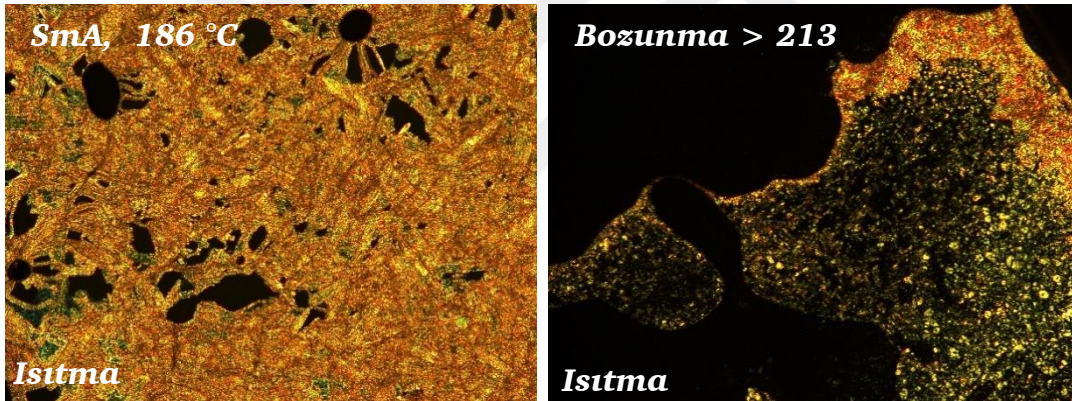
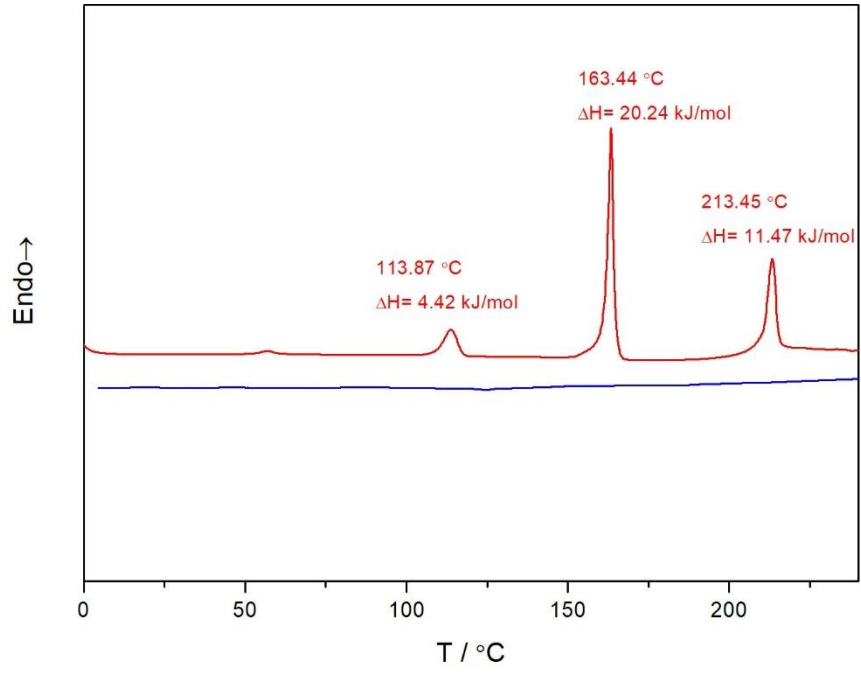
Şekil 5.33 Bileşik 9'un ısıtma-soğutma DSC termogramı, SmA mesofazına ait "homotropic" tekstür ve N* mesofaza ait "focal-conic domains"



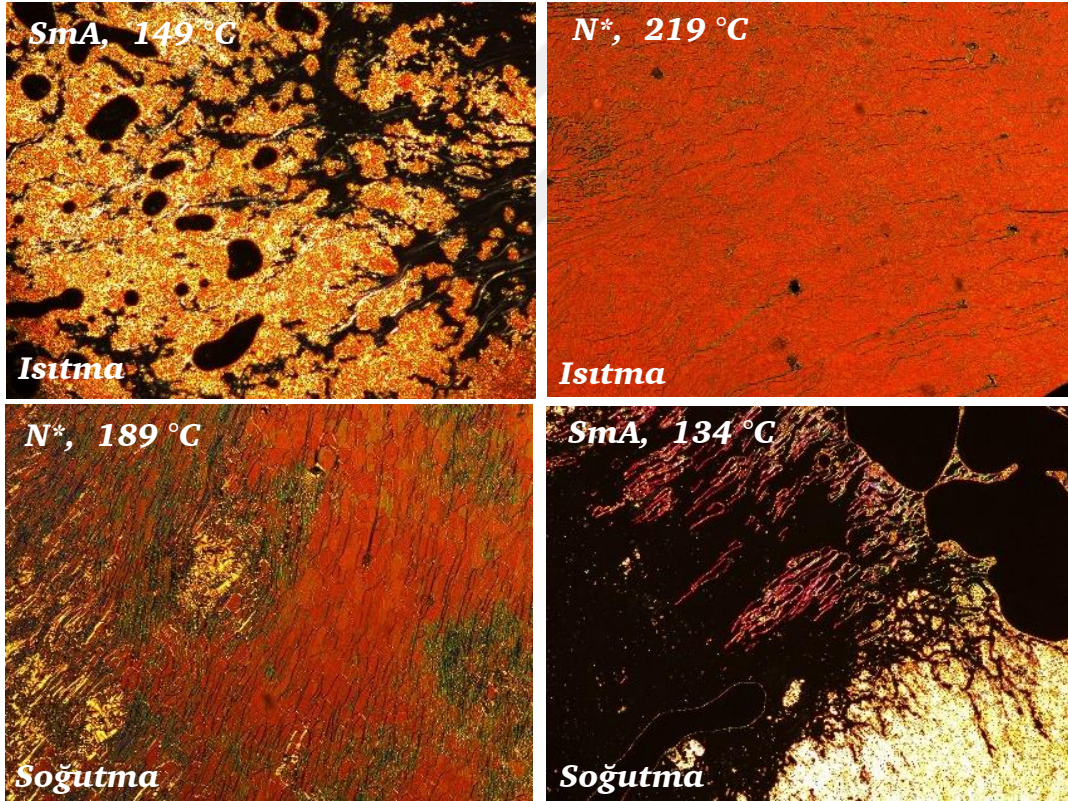
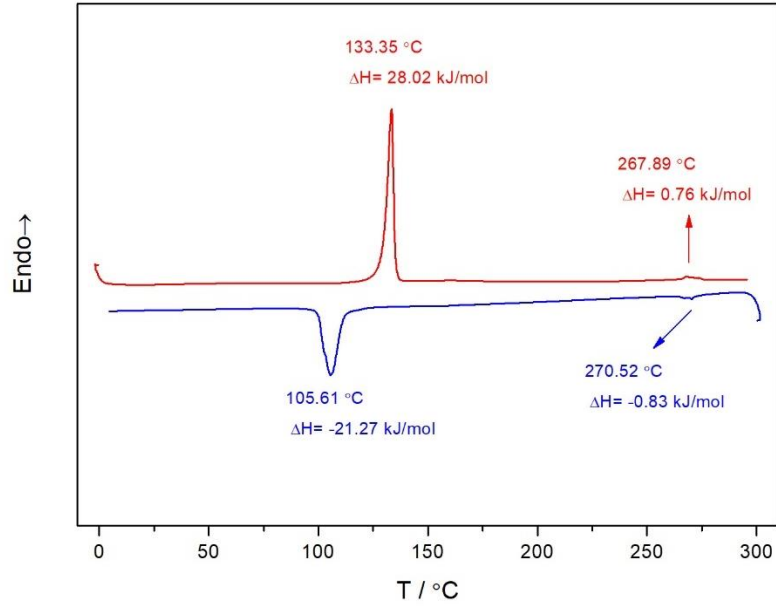
Şekil 5.34 Bileşik 10'un ısıtma-soğutma DSC termogramı, *N** mesofaz tekstürleri ve kristal hale ait görüntü



Şekil 5.35 Bileşik 11'in ısıtma-soğutma DSC termogramı ve N* mesofaza ait "oily-streak" ve "focal-conic" tekstürleri



Şekil 5.36 Bileşik 12'nin ısıtma-soğutma DSC termogramı, SmA mesofaz tekstürü ve 213 °C üzerinde bozunmaya ait görüntüsü



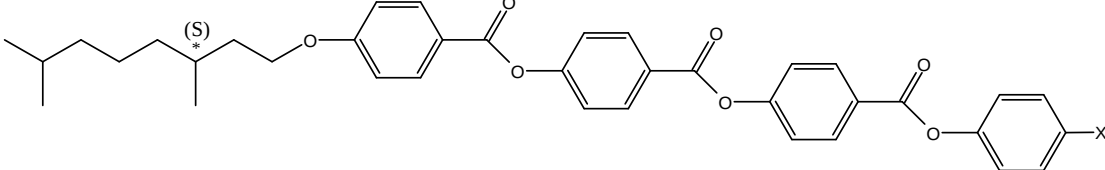
Şekil 5.37 Bileşik 13'ün ısıtma-soğutma DSC termogramı ve SmA mesofazına ait "homotropic" tekstürler ve N* mesofaza ait "oily-streak" tekstürleri

5.2.2 Modifiye ZnO (M-ZnO) Katkılı Sıvı Kristal Kompozitlerin Mesomorfik Özellikleri

Deneyisel çalışmalar sırasında sentezlenen M-ZnO katkıli kompozitlerin mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu ve DSC ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen M-ZnO katkıli kompozitlerin polarizasyon mikroskobu ve DSC kullanılarak aydınlatılan faz geçiş sıcaklıkları, mesofaz türleri ve entalpileri Tablo 5.3'de verilmiştir. Sentezlenen M-ZnO katkıli kompozitlerin ısıtılmaları veya isotropik fazdan soğutulmaları esnasında oluşan mesofaz tekstürleri ve 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma ile elde edilen DSC termogramları Şekil 5.38-5.42'de verilmiştir.

(S)-3,7-Dimetiloktiloksi kiral zincir içeren çubuksu geometrili farklı uç gruplarla modifiye edilmiş Bileşik **9-13** ağırlıkça (w/w) %1 oranında M-ZnO partiküller ile katkılandırılarak elde edilen kompozitlerin mesomorfik incelemelerinde, enansiyotropik "non-tilted" smektik A (SmA) mesofazı ve ve N* (kiral nematik) mesofaz ortaya çıkmıştır (bkz. Tablo 5.3).

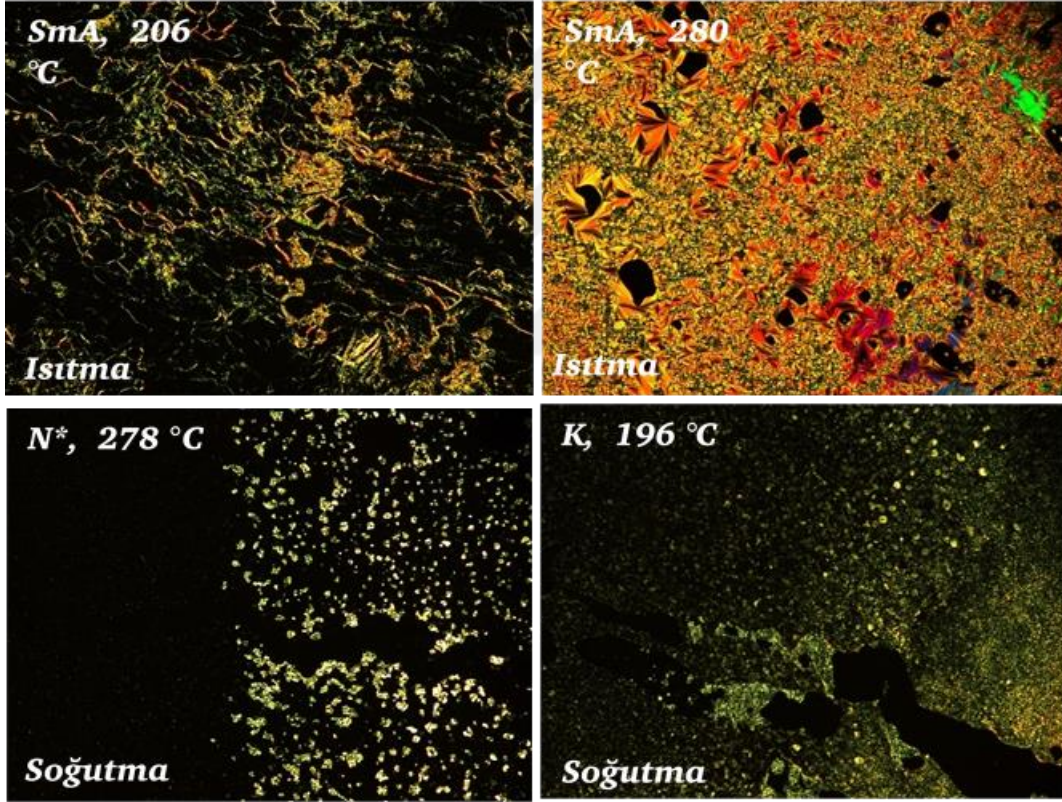
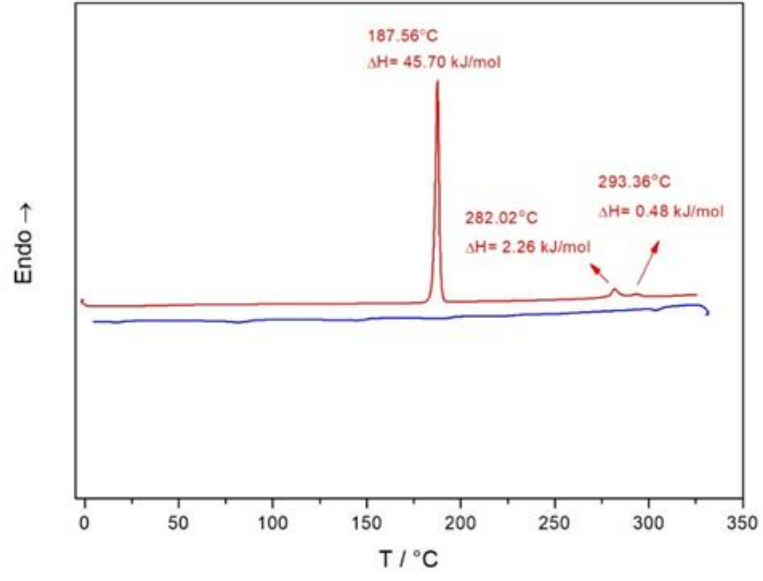
Tablo 5.3 Sıvı kristal bileşik + 1.0% M-ZnO kompozitin ısıtma ve soğutma sırasında gösterdikleri mesofaz türleri ve sıcaklık geçişleri ve karşılık gelen entalpi değerleri^a

		
LC + 1.0% M-ZnO	X	T/°C [ΔH kJ/mol] ^a
9 + 1.0% M-ZnO	-Br	Isıtma: K 187.56 [45.70] SmA 282.02 [2.26] N* 293.36 [0.48] Iso Soğutma: Iso 293.00 ^b N* 252.00 ^b SmA 196.00 ^b K
10 + 1.0% M-ZnO	-OBn	Isıtma: K 151.04 [41.99] SmA 171.72 [0.32] N* 276.88 [0.97] Iso Soğutma: Iso 273.00 ^b N* 181.00 ^b SmA 116.00 ^b K
11 + 1.0% M-ZnO	-OCH ₃	Isıtma: K 144.58 [20.94] N* 269.73 [0.14] Iso Soğutma: Iso 267.00 ^b N* 131.22 [-9.45] K
12 + 1.0% M-ZnO	-CN	Isıtma: K 163.24 [33.95] SmA 211.13 [14.38] >bozunma Soğutma: -
13 + 1.0% M-ZnO	-CH ₃	Isıtma: K 132.23 [19.39] SmA 152.00 ^b N* 259.57 [0.46] Iso Soğutma: Iso 257.00 ^b N* 147.00 ^b SmA 117.56 [-6.27] K

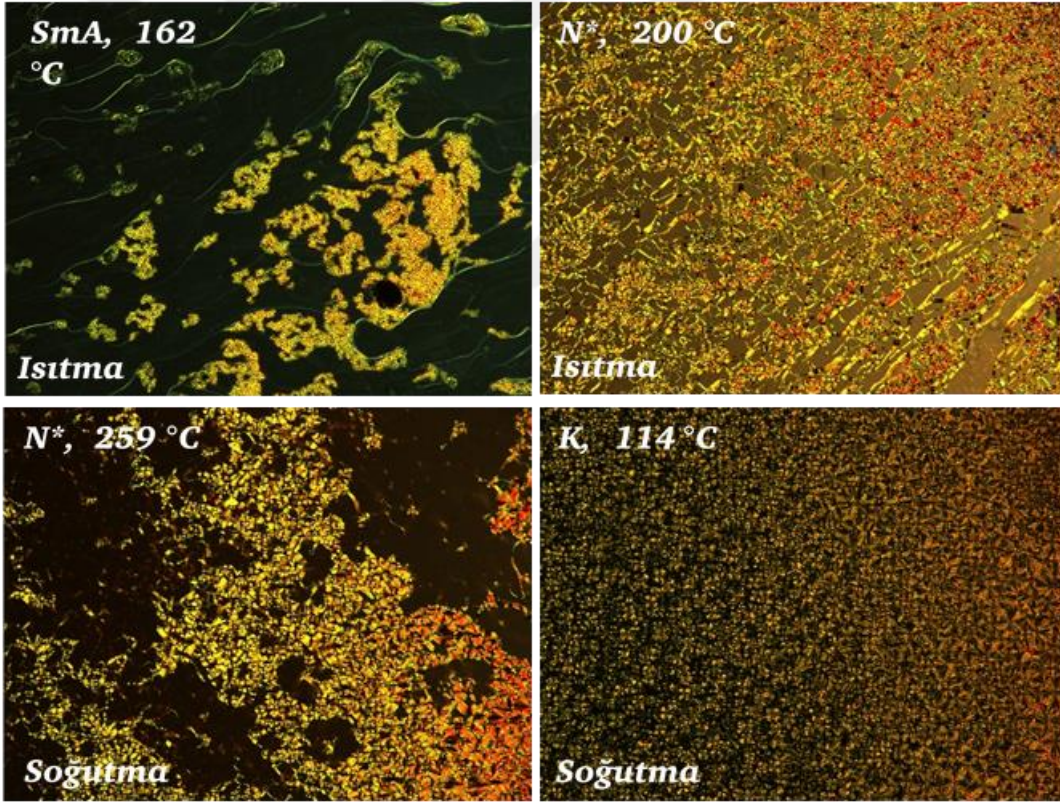
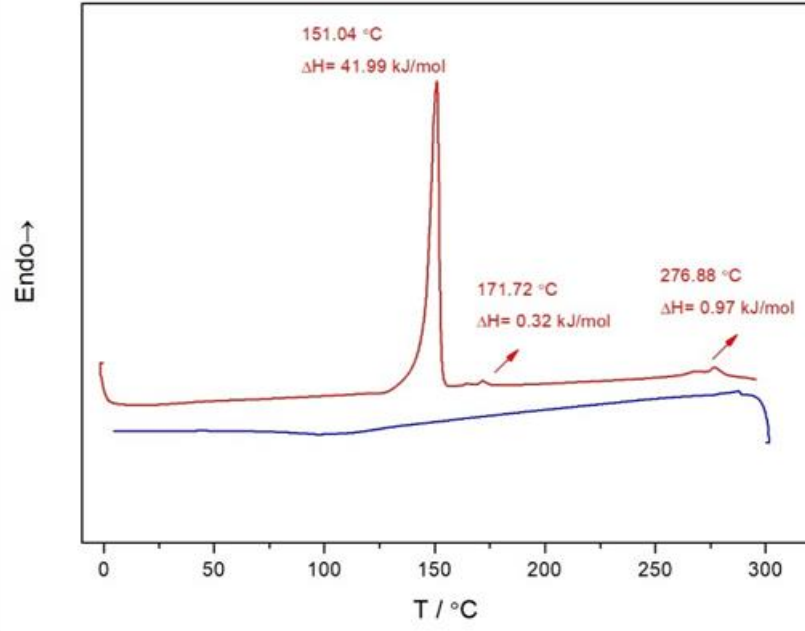
^aPerkin-Elmer DSC-4000; 1. Isıtma ve soğutma 10 °C min⁻¹ oranında gerçekleşmiş, entalpi değerleri köşeli parantezde italik olarak verilmiştir. Kısaltmalar: K = kristal, SmA= smektik A fazı, N* = kiral nematik faz, Iso = isotropik faz.

^bPolarizasyon mikroskobu ile belirlenmiştir.

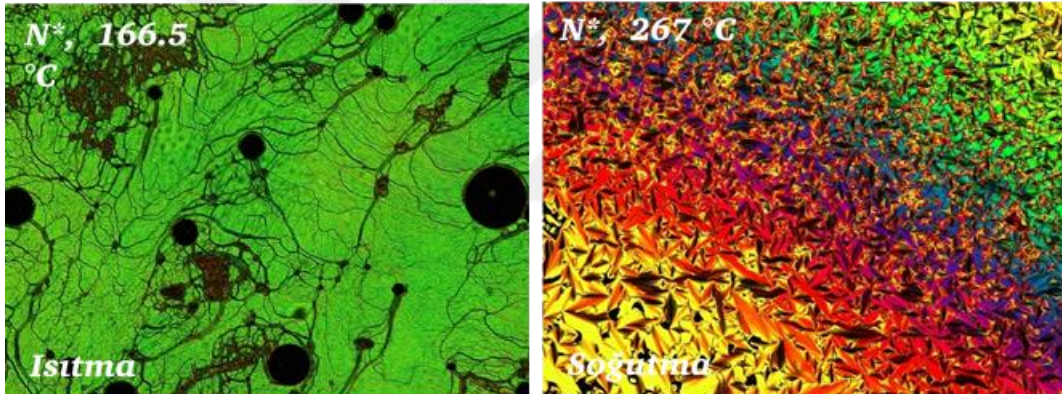
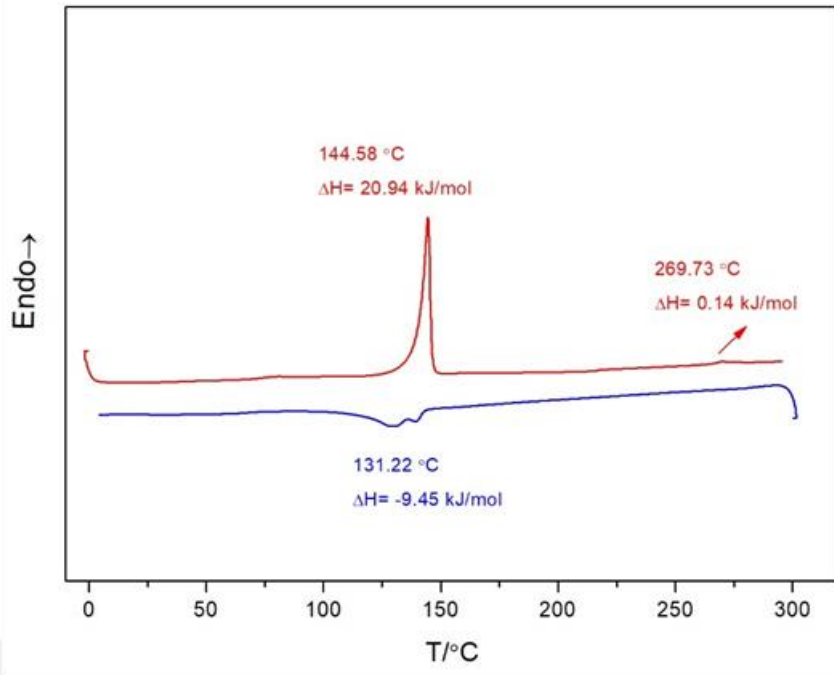
^cIsıtma sonrası madde bozunduğu için soğutma geçişleri saptanamamıştır.



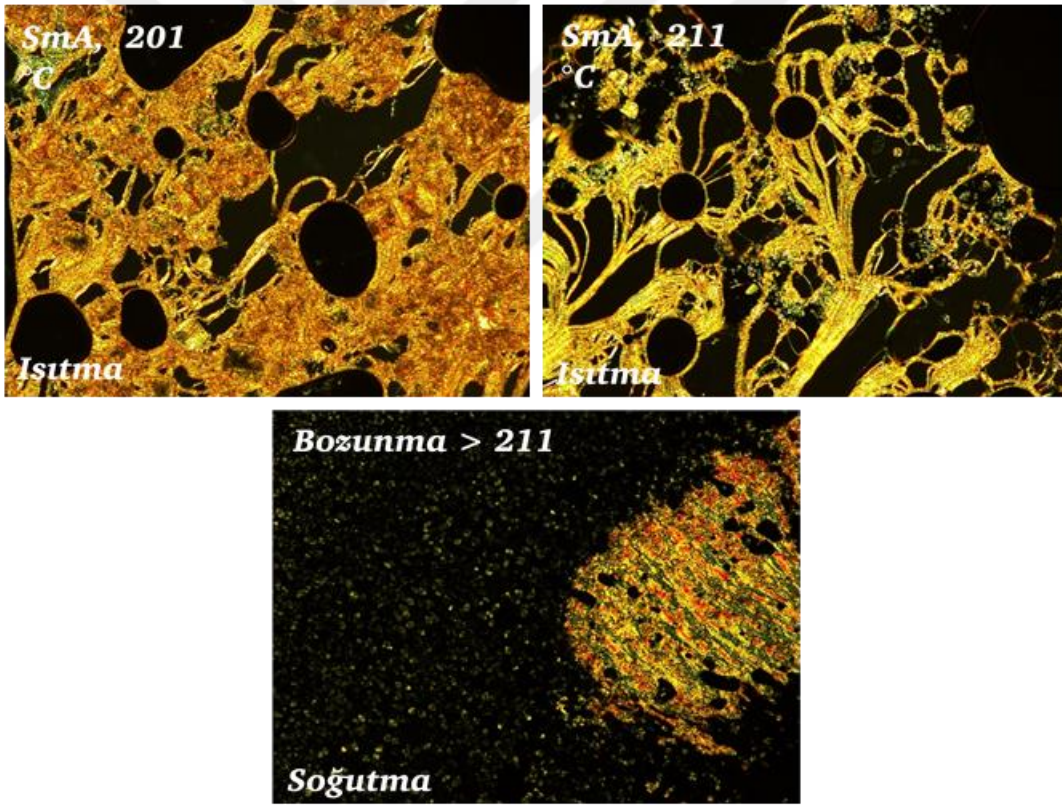
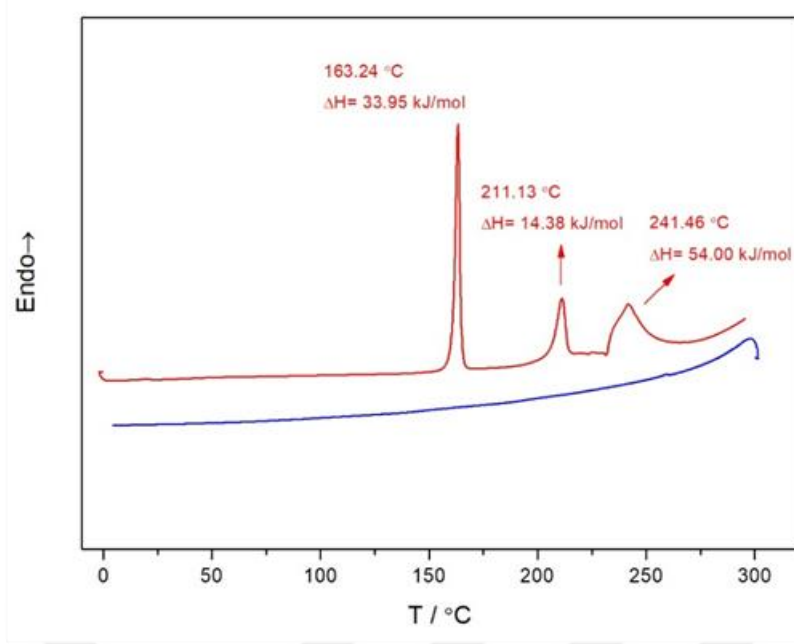
Şekil 5.38 Bileşik 9+1.0% M-ZnO kompozitinin ısıtma-soğutma DSC termogramı ve SmA mesofazına ait "homotropic" ve "focal-conic" tekstürleri, N* mesofaz tekstürü ve kristal hale ait görüntü



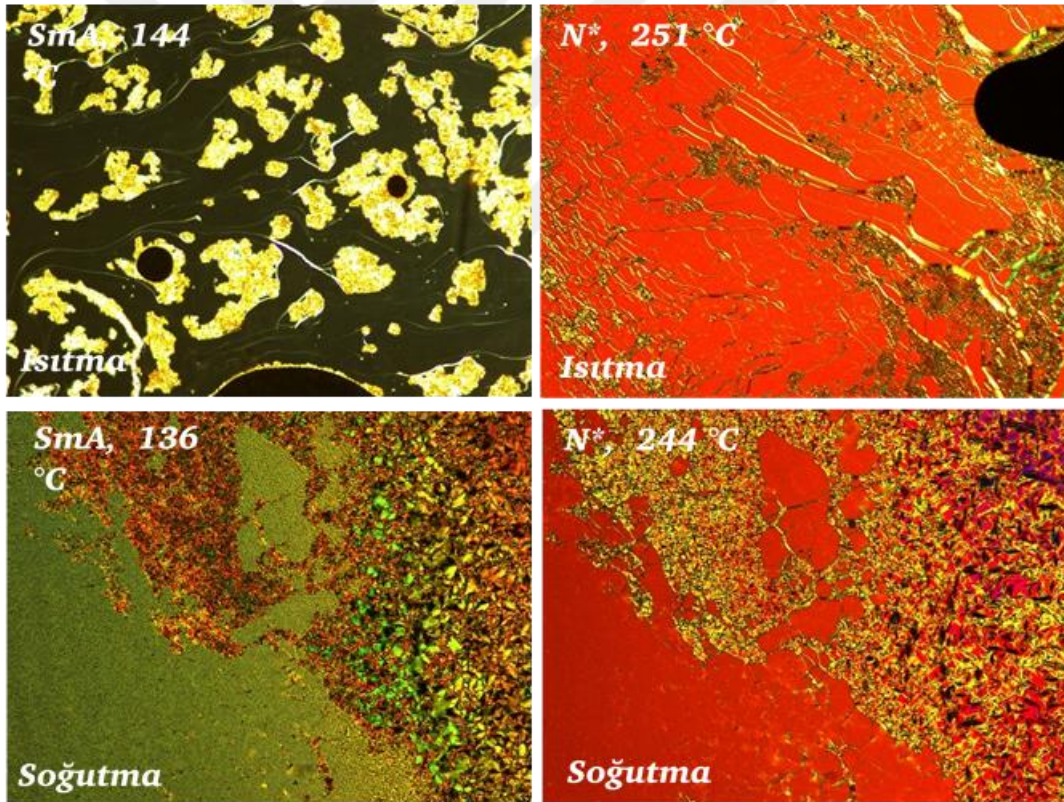
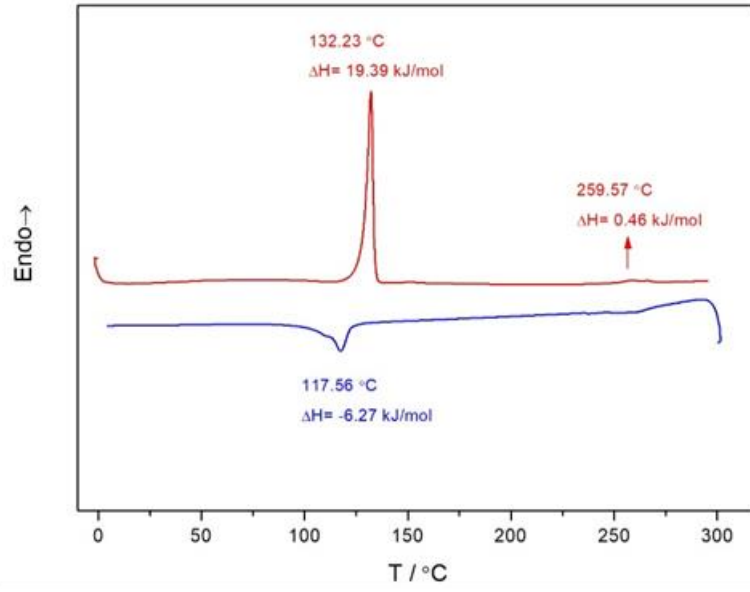
Şekil 5.39 Bileşik 10+1.0% M-ZnO kompozitin ısıtma-soğutma DSC termogramı ve SmA mesofazına ait "homotropic" tekstür, N* mesofaza ait "oily-streak" tekstür ve kristal hale ait görüntü



Şekil 5.40 Bileşik 11+1.0% M-ZnO kompozitin ısıtma-soğutma DSC termogramı ve N* mesofaza ait "oily-streak" ve "focal-conic" tekstürleri



Şekil 5.41 Bileşik 12+1.0% M-ZnO kompozitin ısıtma-soğutma DSC termogramı ve SmA mesofaz tekstürü ve 211 °C üzerinde bozunmaya ait görüntüsü



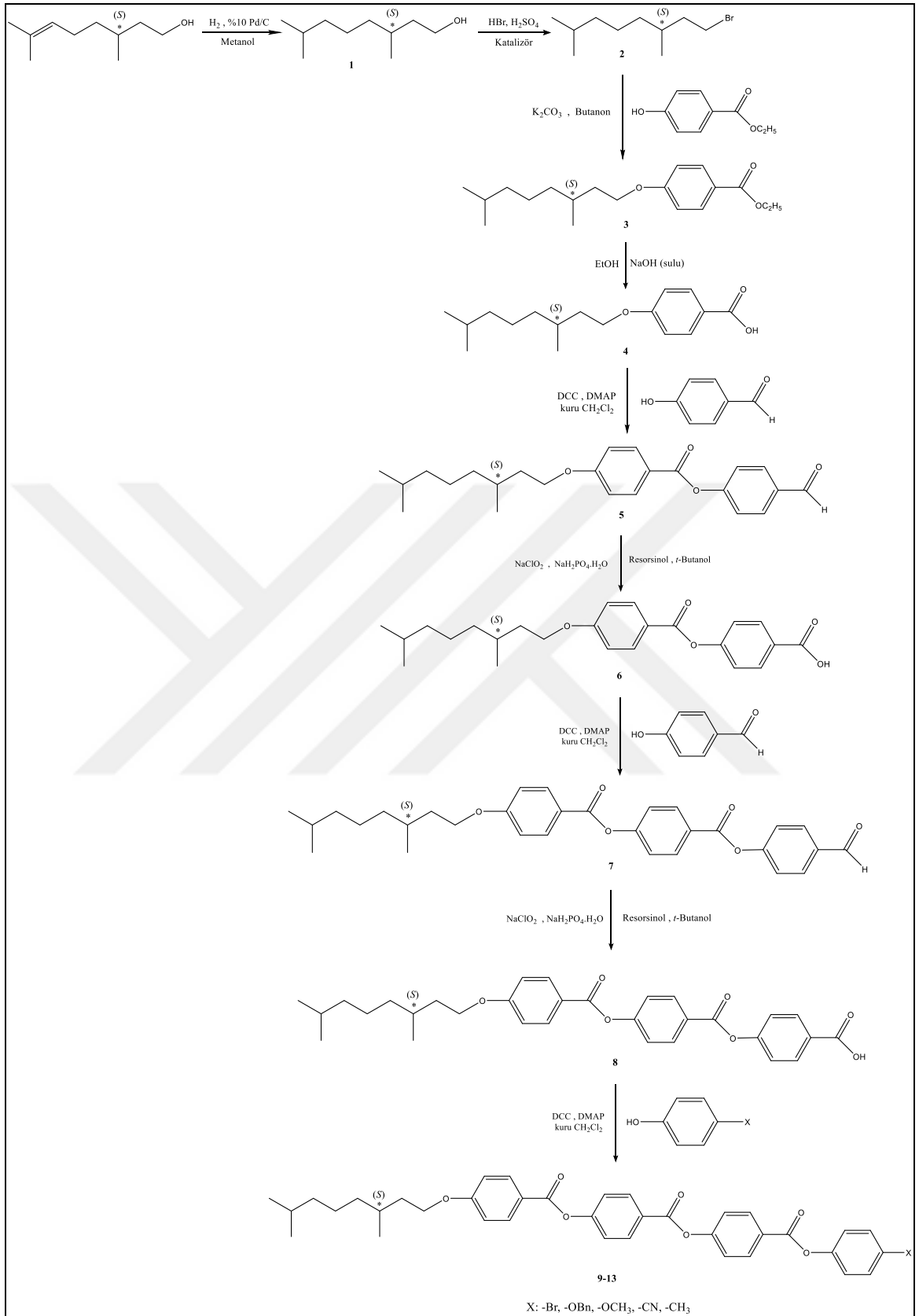
Şekil 5.42 Bileşik 13+1.0% M-ZnO kompozitin ısıtma-soğutma DSC termogramı SmA mesofazına ait "homotropic" ve "focal-conic" tekstür, N* mesofaza ait "oily-streak" ve "focal-conic" tekstür

6.1 Sentez ve Karakterizasyon

Sahip oldukları eşsiz özellikleri sayesinde sıvı kristaller günümüzde teknolojinin birçok alanında kullanılmaktadır. Sıvı kristallerinin özelliklerini iyileştirmek, çeşitlendirmek amacı ile nanopartiküller ile katkılandırılma çalışmaları son zamanlarda oldukça yaygındır. Bu çalışmada, ester bağlantı gruplarıyla birbirine bağlanmış dört aromatik halkadan oluşan bir tarafı polar grubun süstitüe olduğu, diğer tarafta (S)-3,7-dimetiloktiloksi kiral uç zincirin yer aldığı kalamitik sıvı kristallerin dizaynı, sentezi, yapısal ve mesomorfik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile aydınlatılmış olup sıvı kristal özellikleri optik polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir. Elde edilen sıvı kristal moleküllerin, yüzeyi setil trimetil amonyum bromür ile çözeltide fiziksel adsorpsiyon tekniği yoluyla modifiye edilmiş ZnO nanopartiküllerin katkılandırılmasıyla yeni kompozit malzemeler elde edilmiştir. Modifiye edilen ZnO nanopartiküllerin karakterizasyonu FT-IR, TGA ve SEM ile, hazırlanan LC/nanokompozit malzemenin özellikleri SEM, DSC ve polarizasyon mikroskobu ile incelenmiştir.

6.1.1 Saf LC Moleküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Ester bağlantı gruplarıyla birbirine bağlanmış dört aromatik halkadan oluşan bir tarafı polar grubun süstitüe olduğu, diğer tarafta (S)-3,7-dimetiloktiloksi kiral uç zincirin yer aldığı kalamitik sıvı kristallerin sentezi için Şekil 6.1'de verilen sentez şeması kullanılmıştır.



Şekil 6.1 Sıvı kristal bileşiklerin (9-13) sentez şeması

Ticari olarak satın alınan (S)-(-)- β -sitronellol'ün hidrojenasyonu sonucu elde edilen (S)-3,7-Dimetil-1-oktanol (1) bileşiğinin bromlama reaksiyonu sonucunda (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (2) bileşiği sentezlenmiştir. Ticari olarak satın alınan Etil 4-hidroksibenzoat ve bileşik (2)'nin Williamson eterleşmesi reaksiyonu ile Etil 4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (3) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik (3)'ün sulu NaOH çözeltisi ve etanol varlığındaki hidrolizi sonucu 4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoik asit (4) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik (4) ve ticari olarak satın alınan 4-Hidroksibenzaldehit'in DCC ve DMAP katalizörleri varlığında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu sonucu 4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (5) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik (5)'in Pinnick oksidasyonu ile yükseltgenme reaksiyonu sonucunda 4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (6) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik (6) ve ticari olarak satın alınan 4-Hidroksibenzaldehit'in DCC ve DMAP katalizörleri varlığında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu sonucu 4-Formilfenoksi 4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi] benzoat (7) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik (7)'in Pinnick oksidasyonu ile yükseltgenme reaksiyonu sonucunda 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi] benzoiloksi] benzoik asit (8) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik (8) ve ticari olarak satın alınan 4-Bromofenol'ün DCC ve DMAP katalizörleri varlığında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu sonucu 4-Bromofenil 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi) benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (9) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik (8) ve ticari olarak satın alınan 4-(Benziloksi)fenol'ün DCC ve DMAP katalizörleri varlığında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu sonucu 4-Benziloksifenil 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi) benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (10) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik (8) ve ticari olarak satın alınan 4-Metoksifenol'ün DCC ve DMAP katalizörleri varlığında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu sonucu 4-Metoksifenil 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi) benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (11) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik (8) ve ticari olarak satın alınan 4-Hidroksibenzonitril'in DCC ve DMAP katalizörleri varlığında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu sonucu 4-Siyanofenil 4-[4-[4-(S)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (12) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik (8) ve ticari olarak satın alınan *p*-Kresol'ün DCC ve DMAP katalizörleri varlığında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu

sonucu

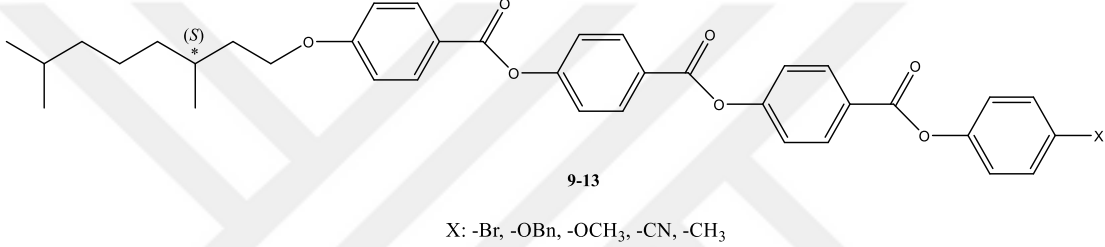
4-Metilfenil

4-[4-[4-(S)-(3,7-

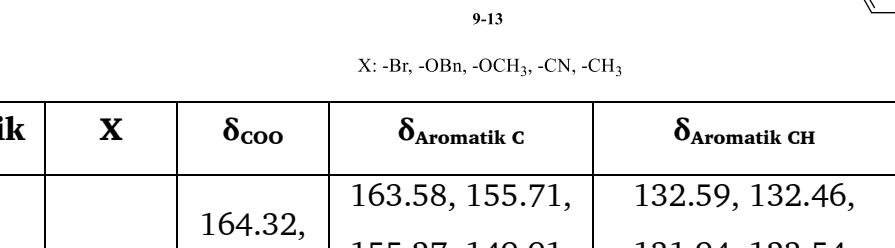
dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzoat (13) bileşiği elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları ile spektroskopik incelemeler sonucu elde edilen veriler tamamen uyum içerisindedir. Sentezlenen yeni bileşiklerin (9-13) ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarında gözlemlenen yapı tayininde önemli olan protonlara ve karbonlara ait kimyasal kayma değerleri Tablo 6.1, Tablo 6.2'de belirtilmiştir.

Tablo 6.1 Bileşik 9-13'ün ^1H -NMR spektrumlarında gözlemlenen yapı tayininde önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri

 9-13 X: -Br, -OBn, -OCH₃, -CN, -CH₃			
Bileşik	X	$\delta_{\text{Aromatik H}}$	δ_{OCH_2}
9	-Br	d; 8.29, d; 8.28, d; 8.17, d; 7.57, d; 7.39, d; 7.12, d; 7.01	t; 4.10
10	-OBn	d; 8.22, d; 8.21, d; 8.09, d; 7.38, m; 7.34-7.27, d; 7.07, d; 6.95, d; 6.92	m; 4.05-4.00
11	-OCH ₃	d; 8.30, d; 8.29, d; 8.16, d; 7.40, d; 7.39, d; 7.15, d; 7.00, d; 6.95	t; 4.10
12	-CN	d; 8.30, d; 8.29, d; 8.16, d; 7.76, d; 7.42, 2d; 7.40-7.39, d; 7.00	t; 4.11
13	-CH ₃	d; 8.22, d; 8.09, d; 7.32, d; 7.31, d; 7.16, d; 7.03, d; 6.93	t; 4.06

Tablo 6.2 Bileşik 9-13'ün ^{13}C -NMR spektrumlarında gözlemlenen yapı tayininde önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



9-13

X: -Br, -OBn, -OCH₃, -CN, -CH₃

Bileşik	X	δ _{COO}	δ _{Aromatik C}	δ _{Aromatik CH}	δ _{OCH₂}
9	-Br	164.32, 164.12, 163.90	163.58, 155.71, 155.27, 149.91, 126.81, 126.30, 120.86, 119.10	132.59, 132.46, 131.94, 123.54, 122.28, 122.13, 144.48	66.77
10	-OBn	164.76, 164.32, 163.93	163.87, 156.61, 155.67, 155.05, 144.56, 127.51, 127.30, 126.37	136.84, 132.46, 131.94, 131.86, 128.65, 128.06, 122.49, 122.27, 122.01, 115.38, 114.48	70.47, 66.77
11	-OCH ₃	164.80, 164.32, 163.93	157.39, 155.67, 155.04, 144.37, 127.32, 126.37, 120.89	132.46, 131.94, 131.86, 122.45, 122.26, 122.00, 114.57, 114.47	66.77
12	-CN	164.31, 163.89, 163.58	156.68, 155.75, 155.55, 154.17, 126.24, 126.20, 120.83, 109.95	133.79, 132.45, 132.05, 131.95, 122.93, 122.30, 122.27, 114.48	66.77
13	-CH ₃	164.64, 164.33, 163.93	163.87, 155.67, 155.03, 148.65, 127.36, 126.38, 121.99, 121.36, 120.89	132.46, 131.94, 131.87, 130.05, 122.26, 114.47	66.77

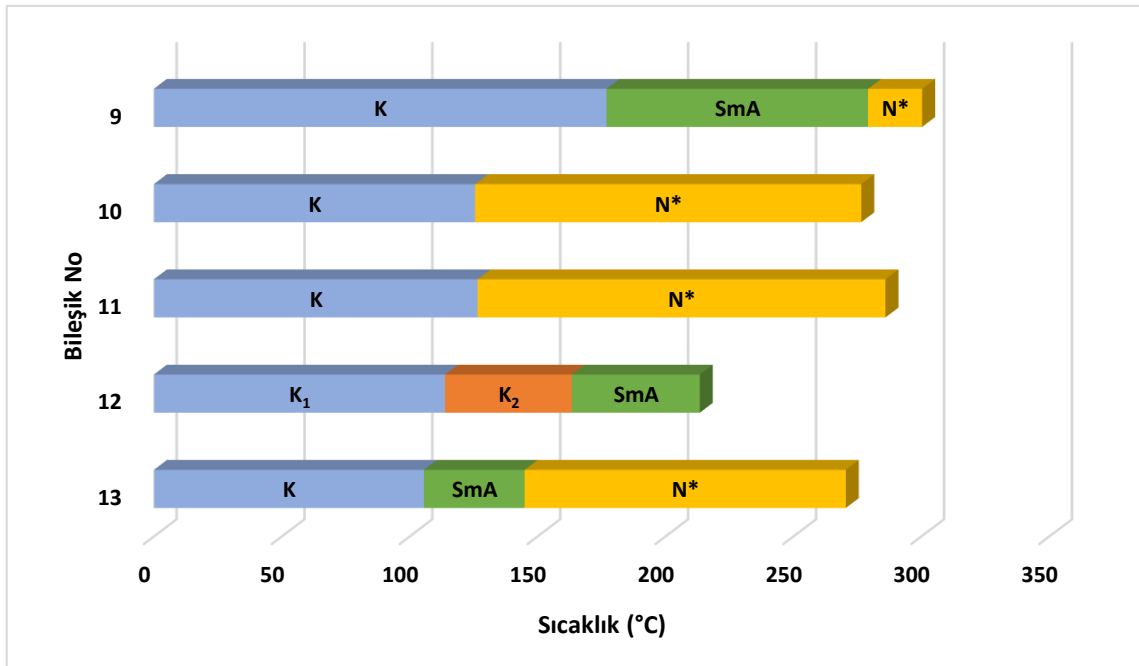
6.1.2 Modifiye ZnO Nanopartikül Katkılı Sıvı Kristallerin (%1 w/w) Sentezi ve Karakterizasyonu

Çinko oksit nanopartikülleri ve sıvı kristaller arasındaki uyumunu arttırmak için çinko oksit nanopartikülleri saf su varlığında mekanik karıştırıcı ve santrifüj işlemleriyle CTAB ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilen ZnO nanopartiküllerin susuz CHCl_3 çözeltisi varlığında ultrasonic banyoda sıvı kristal bileşikler (**9-13**) ile karıştırılması sonucu kompozitler elde edilmiştir. Elde edilen modifiye ZnO nanopartikül katkılı sıvı kristallerin morfolojik karakterizasyonu SEM (taramalı Elektron Mikroskobu) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri modifiye edilmiş ZnO partiküllerin varlığının sıvı kristal yüzeyini pürüzlü ve heterojen bir yapıya dönüştürdüğünü göstermiştir (bkz. Bölüm 5.1.2.4).

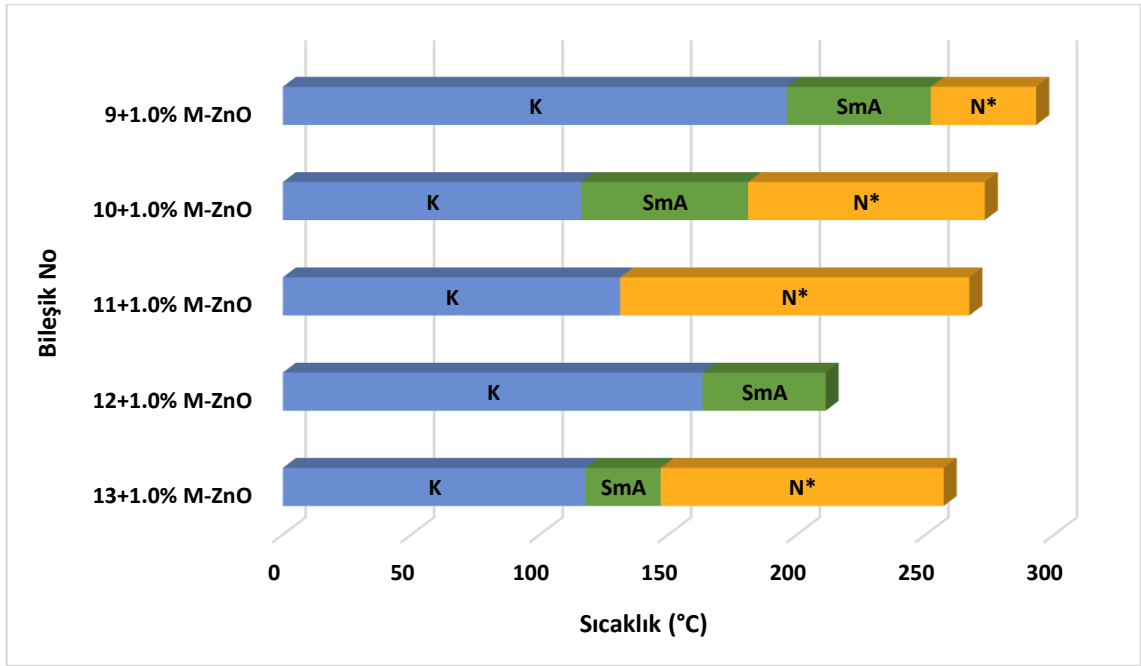
6.2 Mesomorfik Özellikler

DeneySEL çalışmalar sonucu sentezlenen sıvı kristallerin ve bu sıvı kristallerin M-ZnO nanopartiküller ile katkılanırılması ile elde edilen kompozitlerin mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel taramalı kalorimetre ile incelenmiştir. Kompozitler ve saf kristallerin mesomorfik özellikleri karşılaştırıldığında, bileşik **9**'un kompozit halinde fazlar korunmuş olup, faz geçiş sıcaklıklarında düşüş gözlemlenmiştir. Smektik faz mesomorfik aralığı azalırken, N* baskın hale gelmiştir. Bileşik **10**+1.0% M-ZnO nanokompozit incelendiğinde, faz geçiş sıcaklıklarında düşüş gözlemlenirken, N* fazın altında enansiyotropik SmA mesofazı ortaya çıkmıştır. Diğer seri üyeleriyle karşılaştırıldığında, moleküler yapıdaki benzil grubu ile yapıya ek bir aromatik halkanın varlığının, nanokompozitte düzenli faz oluşumunu indüklediği söylenebilir. Metoksi sübstitüeli Bileşik **11**'in, 1.0% M-ZnO nanopartikül ile hazırlanan nanokompozitinde ise, Br sübstitüe analoguna benzer şekilde, enansiyotropik N* mesofaz ortaya çıkmış, saf LC bileşik **11**'e göre berraklaşma noktasında düşüş gözlenmiştir. Polar gücü ve elektronegativitesi nedeniyle farklı geometrili LC moleküllerde, mesogenitenin ortaya çıkışında ve mesofaz kararlılığında önemli rol oynayan CN grubu [31], sübstitüe olduğu Bileşik **12** ve 1.0% M-ZnO katkılı nanokompozitte; ısıtma sırasında tabakalı düzen olan SmA faz oluşumunu

sağlamakla beraber, beklenmeyen şekilde 210 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunma meydana gelmesi nedeniyle soğutma sırasında mesomorfik incelemeden sonuç alınamamıştır. Metoksi grup süstitüeli Bileşik **11**'in 1.0% M-ZnO katkıli nanokompozitindeki mesomorfik değışime benzer olarak, metil grup süstitüeli Bileşik **13**'ün nanokompozitinde de saf Bileşik **13**'ün sergilediğı enansiyotropik SmA ve N* mesofaz korunmuş olup, sadece berraklaşma noktasında düşüş yaşanmıştır. Mesofaz aralıklarının gösterildiğı bar grafikleri Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'de verilmiştir.



Şekil 6.2 Bileşik 9-13'ün mesomorfik aralıklarını ve geçişlerini gösteren bar grafiğı



Şekil 6.3 Bileşik 9+1.0%M-ZnO, 10+1.0%M-ZnO, 11+1.0%M-ZnO, 12+1.0%M-ZnO ve 13+1.0%M-ZnO'nun mesomorfik aralıklarını ve geçişlerini gösteren bar grafiği

Farklı polar grupların uç pozisyonunda süstitüe olduğu yeni kalamitik sıvı kristaller ve %1 M-ZnO katkılı nanokompozitleri üzerinde yapılan mesomorfik incelemeler, farklı süstitüe grubun doğasına bağlı olarak nanopartiküllerin mesofaz özelliklerinde etkili olduğunu ve benziloksi uç grup taşıyan bileşik **10** esaslı nanokompozit malzemesinde olduğu gibi yeni mesofaz oluşumunu indükleyebileceğini göstermektedir. Diğer yandan polaritesi daha düşük olan metil ve metoksi süstitüe gruplara sahip moleküllerin mesogenik özelliklerinin bu katkılandırmadan önemli ölçüde etkilenmediği görülmektedir. Halojen Br süstitüenti ise polar doğası gereği, moleküllerarası dipol-dipol etkileşimden dolayı diğer serinin üyelerine göre daha yüksek erime noktası göstermekte ve M-ZnO nanopartikül katkısı uygulamalarda aranılan fazlardan biri olan akışkanlığı yüksek kiral nematik fazın (N*) mesomorfik aralığını genişletmektedir. Güçlü polar doğasına rağmen CN süstitüenti ise, N* mesofaza göre daha düzenli olan tabakalı fazı (SmA) sağlamakla beraber mesomorfik kararlılık gözlenememiştir. Br halojenine benzer şekilde, CN'un güçlü polaritesi de erime noktasının diğer üyelere göre daha yüksek olmasına neden olduğu ortaya çıkmıştır.

Serinin tüm üyelerinde kiral mesofazların ortaya çıkışı ve bu mesofazların katkılanmayla beraber korunması ve mesomorfik sıcaklıklardaki düşüşle sağlanan iyileşme dikkate alındığında, yeni sıvı kristallerin M-ZnO nanopartikül ile ağırlıkça %1 oranında ve farklı oranlarda sistematik olarak katkılanmasıyla dielektrik ve elektro-optik özellikler üzerinde farkedilir değişimler beklenmektedir.



- [1] Khoo, I. C., (2007), 'Liquid Crystals' (2nd ed.), John Wiley & Sons, Inc., (s.1).
- [2] V. Swaminathan, "Molecular Organisation in "de Vries" Smectic Liquid Crystals: Characterisation and Theory," A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy, Department of Electronic and Electrical Engineering, The University of Dublin, 2018.
- [3] Kumar, S., (2011), Chemistry of Discotic Liquid Crystals: From Monomers to Polymers, Taylor & Francis, (s.11).
- [4] Stegemeyer, H., (1994), Liquid Crystals, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt, (s. 8-9).
- [5] Oh, C. W., Park, E. G., Park, H. G., Enhanced electro-optical properties in titanium silicon oxide nanoparticle doped nematic liquid crystal system, Surface and Coatings Technology, Sayı 360, 25 Şubat 2019, s. 50-55.
- [6] Jai Prakash, J., Khan, S., Chauhan, S., Biradar, A. M., Metal oxide-nanoparticles and liquid crystal composites: A review of recent progress, Journal of Molecular Liquids, Sayı 297, 1 Ocak 2020, 112052, s. 1-15.
- [7] Singh, S., (2002), 'Liquid Crystals: Fundamentals', Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (s. 1-2).
- [8] Blinov, L. M., (2011), 'Structure and Properties of Liquid Crystals', Springer, (s. 2)
- [9] Collings, P. J. ve Hird, M., (2020), 'Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics', Taylor & Francis, (s. 25-26).
- [10] Collings, P. J., (2002), 'Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter'(2nd ed.), Princeton University Press, (s. 6).
- [11] Khoo, I. C., (2007), 'Liquid Crystals' (2nd ed.), John Wiley & Sons, Inc., (s. 6).
- [12] Bahadur, B., (1990), Liquid Crystal - Applications And Uses (Volume 1), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (s. 4).
- [13] Kumar, S., (2011), Chemistry of Discotic Liquid Crystals: From Monomers to Polymers, Taylor & Francis, (s.10).
- [14] Kumar, S., (2011), Chemistry of Discotic Liquid Crystals: From Monomers to Polymers, Taylor & Francis, (s.12-13).
- [15] Collings, P. J., Goodby, J. W., Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics, Second Edition, Taylor & Francis, (s. 15).
- [16] Collings, P. J., (2002), 'Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter'(2nd ed.), Princeton University Press, (s. 13-14).

- [17] Carlescu, I., (2019), Liquid Crystals: Self-Organized Soft Functional Materials for Advanced Applications, Intechopen Limited, (s. 13-14).
- [18] Schmid, G., (2010), Nanoparticles: From Theory to Application, WILEY-VCH, (s. 3-4)
- [19] T. Joshi, A. Kumar, J. Prakash, A. M. Biradar, Applied Physics Letters 96, 253109 2010.
- [20] Wiesenthal, A., Hunter, L., Wang, S., Wickliffe, J., Wilkerson, M., (2011), Nanoparticles: Small and Mighty, The International Society of Dermatology, (s. 247)
- [21] Rai, M., Duran, N., (2011), Metal Nanoparticles in Microbiology, Springer, (s.7-9).
- [22] Pathak, G., Hegde, G., Prasad, V., Investigation of electro-optical and dielectric properties of nematic liquid crystal dispersed with biowaste based porous carbon nanoparticles: Increased birefringence for display applications, Journal of Molecular Liquids, Sayı 314, 15 Eylül 2020, 113643, s.1-8.
- [23] Ghazavi, M., Shoarinejad, S., Magnetic response of a magnetic nanodoped ferroelectric liquid crystal near the isotropic-smectic C* phase transition, Journal of Molecular Liquids, Sayı 290, 15 Eylül 2019, 111179, s.1-9.
- [24] S. Kobayashi, Y. Saeki, S. Kodaira, K. Takatoh, H. Hoshi, N. Toshima, et al., Physical interpretation of the characteristics of LCDs embedded with MgO and SiO₂ nanoparticles, J. Soc. Inf. Disp. 16 (2008) 871–874.
- [25] K.G. Mishra, S.J. Gupta, Effects of CuO/Zn nanoparticles in polymer dispersed liquid crystals, Adv. Appl. Sci. Res. 2 (2011) 212–220.
- [26] S.K. Park, S.H. Kim, J.T. Hwang, Effect of fumed silica nanoparticles on glass fiber filled thermotropic liquid crystalline polymer composites, Polym. Compos. 30 (2008) 309–1-9.
- [27] A. Jákli, L. Almásy, S. Borbély, L. Rosta, Memory of silica aggregates dispersed in smectic liquid crystals: effect of the interface properties, Eur. Phys. J. B. 10 (1999) 509–513.
- [28] P. Malik, A. Chaudhary, R. Mehra, K.K. Raina, Dielectric studies and memory effect in nanoparticle doped ferroelectric liquid crystal films, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 541 (2011) 243/[481]–251/[489].
- [29] W.T. Chen, P.S. Chen, C.Y. Chao, Effect of doped insulating nanoparticles on the electro-optical characteristics of nematic liquid crystals, Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 015006–1-5.
- [30] Sandhya, K. L., Pushpavathi, N., Shankar Rao, D. S., Prasad, S. K., Dielectric and electro optic studies in the vicinity of the transition between two tilted hexatic phases of a ZnO-liquid crystal nanocomposite, Journal of Molecular Liquids, Sayı 302, 15 Mart 2020, 112508, s. 1-3.

- [31] H. Ocak, B. Bilgin-Eran, M. Prehm, S. Schymura, J. P. F. Lagerwall and C. Tschierske, *Soft Matter*, 2011, 7, 8266-8280.
- [32] J. Barbera, L. Puig, P. Romero, J. L. Serrano and T. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 4487-4492.



TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bilgileri

1. Y. Bingöl, H. Ocak ve H. H. Mert, “ZnO Nanopartikül Katkılı Yeni Kalamitik Sıvı Kristal Sentezi ve Mesomorfik İncelemeleri,” 32. Ulusal Kimya Kongresi, 17-19 Eylül, 2020, ss. 246 : P-073. Online. Erişim linki: <https://www.kimya2020.com/webinar/?/default/index>.

