

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

**HETEROATOM İÇEREN YENİ SIVI KRİSTAL SİSTEMLER: SENTEZ, YAPISAL
VE MESOMORFİK KARAKTERİZASYON**

GÜRKAN KARANLIK

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

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

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HETEROATOM İÇEREN YENİ SIVI KRİSTAL SİSTEMLER: SENTEZ, YAPISAL VE
MESOMORFİK KARAKTERİZASYON**

Gürkan KARANLIK tarafından hazırlanan tez çalışması 16.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Doç. Dr. Hale OCAK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Metin TÜLÜ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Lokman TORUN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ümit SALAN

Marmara Üniversitesi

Bu alışma, TÜBİTAK-BİDEB 2228-B Yüksek Lisans ğrencileri İçin Doktora Burs Programı (2013/1) tarafından desteklenmiştir.

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nn 841(2015-01-02-DOP08) numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans öğrenim dönemimde tanışıp ders almaya başladığım gün itibariyle beni gerek bilimsel kimliği ve gerekse insani değerlere olan yaklaşımıyla etkileyen ve bu kimlik ve değerleri aradan geçen yıllara rağmen yılmadan ve enerjisi hiç tükenmeden bana da aşulamaya çalışan; lisans, yüksek lisans ve doktora öğrencisi olmaktan gurur duyduğum, hocam olmasının haricinde bana adeta bir anne şefkatiyle yaklaşan, sorunlarımı ben anlatmadan dahi görebilen ve çözüm üretebilen, bu tezin ortaya çıkmasında büyük emeği olan çok değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN'a sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Doktora tezime süresince tezimin her aşamasıyla yakından ilgilenen, çalışkanlığı, dürüstlüğü ve işine olan saygısından ötürü her anlamda kendisini örnek aldığım çok değerli eş danışmanım Sayın Doç. Dr. Hale OCAK'a ve ayrıca bilgi birikimleri ile beni aydınlatan ve çeşitli analiz ölçümlerini gerçekleştiren Sayın Doç. Dr. Nimet YILMAZ CANLI'ya ve Sayın Doç. Dr. Fatih ÇAKAR'a en derin teşekkürlerimi sunarım.

Sabahın erken saatlerinde gelip gece geç saatlere kadar laboratuvarında birlikte çalıştığım, yeri geldiğinde neşemi paylaşan, yeri geldiğinde moralimi düzeltten ve pes etmememi sağlayan, beni benden daha çok düşünen, başta sevgili arkadaşım Sayın Arş. Gör. Ceren CAN olmak üzere; Arş. Gör. Barış SEZGİN'e, Öğr. Gör. Pınar ÇAĞLAR EYOL'a, Aykun ÖZKONSTANYAN'a ve Deniz VARDAR'a çok teşekkür ederim.

Doktora tezimi 841(2015-01-02-DOP08) numaralı araştırma projesi ile destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim. Ayrıca, "2228-B Yüksek Lisans Öğrencileri İçin Doktora Burs Programı (2013/1)" kapsamında aldığım burs desteği için TÜBİTAK-BİDEB'e (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu-Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı) teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde yadsınamaz emekleri bulunan, maddi ve manevi anlamda her zaman yanımda olan, en kötü günümde bile varlıklarını hatırlayarak ayağa kalktığım canım anneme, babama ve ağabeyime; eşsiz dostlukları için ise arkadaşlarım Onur SARSAR'a, Mert BEKİL'e ve Dr. Sertaç ÜSTÜN'e en derin teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz, 2019

Gürkan KARANLIK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
ÖZET	xx
ABSTRACT.....	xxii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
SIVI KRİSTALLER.....	5
2.1 Tarihçesi ve Gelişimi	5
2.2 Genel Bilgi	8
2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	10
2.3.1 Liyotropik Sıvı Kristaller	11
2.3.2 Termotropik Sıvı Kristaller	12
2.3.2.1 Diskotik (Disk Şekli) Sıvı Kristal Fazları.....	12
2.3.2.2 Kalamitik Sıvı Kristal Fazları.....	14
2.3.2.3 Muz Şekli Sıvı Kristallerin Fazları	25
BÖLÜM 3	
SIVI KRİSTALLERDE YAPI-MESOGENİTE İLİŞKİSİ VE HETEROATOMUN ROLÜ.....	31

3.1	Kalamitik Sıvı Kristallerde Yapı-Mesogenite İlişkisi ve Heteroatomun Rolü	33
3.1.1	Merkezi Ünitelerde Heteroatomun Rolü	34
3.1.2	Bağlayıcı Gruplar ve Bağlayıcı Gruplarda Heteroatomun Rolü	40
3.1.3	Uç Gruplar ve Uç Gruplarda Heteroatomun Rolü	48
3.2	Muz Şekli Sıvı Kristallerde Yapı-Mesogenite İlişkisi ve Heteroatomun Rolü	51
BÖLÜM 4		
MATERYAL		58
4.1	DeneySEL Çalışmalar Sırasında Kullanılan Kimyasal Maddeler	58
4.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	61
4.2.1	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	61
4.2.2	Elementel Analiz	61
4.2.3	Kütle Spektroskopisi	61
4.2.4	Polarizasyon Mikroskobu (PM)	62
4.2.5	Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC)	62
4.2.6	Elektro-optik İncelemeler	62
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMA		63
5.1	Sentez ve Karakterizasyon	63
5.1.1	Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	64
5.1.1.1	4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (5a-c) Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	64
5.1.1.1.1	(S)-3,7-Dimetiloktanol (1) Bileşiğinin Sentezi	65
5.1.1.1.2	(S)-1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (2) Bileşiğinin Sentezi	66
5.1.1.1.3	Etil 4-Alkiloksibenzoat (3a-c) Bileşiklerinin Sentezi	67
5.1.1.1.4	4-Alkiloksibenzoik Asit (4a-c) Bileşiklerinin Sentezi	71
5.1.1.1.5	4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit Bileşiklerinin (5a-c) Sentezi	75
5.1.1.2	4-Alkiloksifenil 4-formilbenzoat (8a,b) Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	81
5.1.1.2.1	4-Alkiloksifenil benzil eter (6a,b) Bileşiklerinin Sentezi	82
5.1.1.2.2	4-Alkiloksifenol (7a,b) Bileşiklerinin Sentezi	85
5.1.1.2.3	4-Alkiloksifenil 4-formilbenzoat (8a,b) Bileşiklerinin Sentezi	88
5.1.1.3	4-Formilfenil 4'-[(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenilkarboksilat (11) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu	92
5.1.1.3.1	Etil 4'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)-4-bifenilkarboksilat (9) Bileşiğinin Sentezi	93
5.1.1.3.2	4'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)-4-bifenilkarboksilik Asit (10) Bileşiğinin Sentezi	95

5.1.1.3.3	4-Formilfenil 4'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenilkarboksilat (11) Bileşığının Sentezi.97	
5.1.1.4	4-Alkiloksianilin (13a,b) Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	100
5.1.1.4.1	4-Alkiloksinitrobenzen (12a,b) Bileşiklerinin Sentezi	101
5.1.1.4.2	4-Alkiloksianilin (13a,b) Bileşiklerinin Sentezi	104
5.1.1.5	4-Dodesiloksianilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	108
5.1.1.6	4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	121
5.1.1.7	4-Dodesilanilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	134
5.1.1.8	Semiflorlanmış Zincire Sahip Kalamitik Schiff Bazı Bileşığının Sentezi ve Karakterizasyonu	141
5.1.2	Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Ester Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	145
5.1.2.1	1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (21) Bileşığının Sentezi	146
5.1.2.2	4-Alkiloksibromobenzen (22a-e) Bileşiklerinin Sentezi	147
5.1.2.3	4-Alkiloksibenzenboronik asit (23a-e) Bileşiklerinin Sentezi	153
5.1.2.4	Metil 5-(4-Alkiloksifenil)piridin-2-karboksilat (24a-e) Bileşiklerinin Sentezi	159
5.1.3	Piridin Esaslı Muz Şekilli Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu	175
5.1.3.1	4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (25a-c) Bileşiklerinin Sentezi	176
5.1.3.2	4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoil klorür (26a-c) Bileşiklerinin Sentezi	182
5.1.3.3	2,6-Bis{4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}piridin (27a-c) Bileşiklerinin Sentezi	188
5.2	Mesomorfik Özellikler	198
5.2.1	Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri	198
5.2.1.1	4-Dodesiloksianilin Türevi Yeni Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri	198
5.2.1.2	4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin Türevi Yeni Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri	204
5.2.1.3	4-Dodesilanilin Türevli Yeni Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri	210
5.2.1.4	Semiflorlanmış Kalamitik Schiff Bazı Bileşığının Mesomorfik Özellikleri	213
5.2.2	Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Ester Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri	215
5.2.3	Piridin Esaslı Yeni Muz Şekilli Bileşiklerin Mesomorfik Özellikleri	221
5.3	Elektro-optik İncelemeler	225
5.3.1	Çevrilme Davranışı Hakkında Genel Bilgi	225
5.3.2	Yeni Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin EO İncelemeleri	226

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	231
6.1 Sintez ve Karakterizasyon	231
6.1.1 Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Sintezi	232
6.1.1.1 Aldehit Ünitelerinin Sintezi	232
6.1.1.2 Anilin Ünitelerinin Sintezi.....	236
6.1.1.3 Yeni Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Sintezi	237
6.1.2 Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Ester Bileşiklerinin Sintezi.....	248
6.1.3 Piridin Esaslı Yeni Muz Şekli Bileşiklerin Sintezi.....	252
6.2 Mesomorfik Özellikler	256
6.2.1 Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri.....	256
6.2.1.1 4-Dodesiloksianilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri	256
6.2.1.2 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri.....	257
6.2.1.3 4-Dodesilanilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri	258
6.2.1.4 Semilorlanmış Zincir İçeren Schiff Bazı Bileşiğinin Mesomorfik Özellikleri	258
6.2.2 Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Ester Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri	259
6.2.3 Piridin Esaslı Yeni Muz Şekli Bileşiklerin Mesomorfik Özellikleri...	260

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	262
KAYNAKLAR	265
ÖZGEÇMİŞ	275

SİMGE LİSTESİ

BP	"Blue" (mavi) faz
Col	Kolumnar faz
Col _h	Hekzagonal kolumnar faz
Col _{ob}	Oblik kolumnar faz
Col _r	Rektangular kolumnar faz
d	Dublet
Iso	İsotropik sıvı faz
K	Kristal
M	Yapısı aydınlatılmamış faz
M ⁺	Moleküler iyon piki
m	Multiplet
n	Yönlendirici vektör
N	Nematik faz
N*	Kiral nematik faz
N _D	Nematik diskotik faz
p	"Pitch" (adım uzunluğu)
s	Singlet
Sm	Smektik faz
Sm*	Kiral smektik faz
δ	Kimyasal kayma değeri
ΔH	Entalpi
t	Triplet

KISALTMA LİSTESİ

AF	Antiferroelektrik
B(OCH ₃) ₃	Trimetilborat
¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
CDCl ₃	Dötero Kloroform
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
DCC	N,N'-Disikloheksilkarbodiimid
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
EA	Elementel analiz
EtOH	Etanol
FE	Ferroelektrik
FI	Ferrielektrik
HCl	Hidroklorik asit
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
LCD	"Liquid Crystal Display"
MeOH	Metanol
NaClO ₂	Sodyum klorit
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat
MS	Kütle Spektrumu
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butillityum
PM	Polarizasyon mikroskobu
TGB	"Twist Grain Boundary"
THF	Tetrahidrofuran
TLC	Thin Layer Chromatography
TMS	Tetrametilsilan

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 a) Friedrich Reinitzer; b) Otto Lehmann	6
Şekil 2. 2 Ferroelektrik özelliğın keşfedildiği Schiff bazı molekülünün yapısı	8
Şekil 2. 3 Katı, sıvı kristal ve sıvı fazda moleküler düzenlenmeler.	10
Şekil 2. 4 a) Kübik, b) hegzagonal ve c) lamelar liyotropik sıvı kristal faz yapıları.....	11
Şekil 2. 5 Chandrasekhar ve arkadaşları tarafından sentezlenen ilk diskotik sıvı kristal bileşik serisi.....	12
Şekil 2. 6 Diskotik sıvı kristallerin genel şekli	13
Şekil 2. 7 Diskotik mesofazların şematik gösterimi	14
Şekil 2. 8 Nematik fazda moleküllerin yönelmeleri.	15
Şekil 2. 9 a) Smektik A, b) smektik B ve c) Smektik C mesofazında moleküllerin yönelmeleri	16
Şekil 2. 10 Kristal smektik fazlarda moleküler yönelmeler	17
Şekil 2. 11 Kiral nematik (N*) fazda adım uzunluğu.....	18
Şekil 2. 12 Kiral smektik C (SmC*) mesofazında moleküllerin heliksel düzenlenmeleri	19
Şekil 2. 13 BPI ve BPII fazlarının yapıları.....	20
Şekil 2. 14 TGBA fazının genel yapısı ve N* faz ile SmA* fazı arasındaki ilişki	22
Şekil 2. 15 Ferroelektrik, antiferroelektrik ve ferrielektrik fazda moleküllerin yönelmeleri	24
Şekil 2. 16 Bileşik I'ın mikroskop altında B ₁ mesofazına ait dendritik büyüme tekstürü.....	26
Şekil 2. 17 B ₁ , B _{1rev} ve B _{1reventilt} fazlarına ait moleküler düzenlenme	26
Şekil 2. 18 Polar smektik C (SmCP) mesofazında görülen altı izomerin şematik gösterimi	28
Şekil 2. 19 Bileşik II'de gözlenen B ₆ mesofaz tekstürü.....	29
Şekil 2. 20 Bileşik III'de gözlenen B ₇ mesofaz tekstürü.....	30
Şekil 3. 1 Kalamitik mesogenlerin genel yapısı.....	33
Şekil 3. 2 Kalamitik sistemlerde yaygın olarak kullanılan çekirdek yapıları	34
Şekil 3. 3 Kalamitik moleküllerde kullanılan çeşitli bağlayıcı gruplar	41
Şekil 3. 4 Nano-segregasyon etkisiyle blokların kutuplaşması.....	50
Şekil 3. 5 Muz şekilli moleküllerin genel yapısı	52
Şekil 3. 6 Piridin esaslı bükülmüş merkezi çekirdekli sıvı kristal moleküllere örnekler.....	54
Şekil 3. 7 Piridin türevi merkezi üniteli muz şekilli moleküller	55

Şekil 5. 1	4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (5a-c) bileşiklerinin sentez şeması	64
Şekil 5. 2	Bileşik 3a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	69
Şekil 5. 3	Bileşik 3b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	69
Şekil 5. 4	Bileşik 3c 'nin ¹ H-NMR spektrumu	70
Şekil 5. 5	Bileşik 4a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	73
Şekil 5. 6	Bileşik 4b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	73
Şekil 5. 7	Bileşik 4c 'nin ¹ H-NMR spektrumu	74
Şekil 5. 8	Bileşik 5a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	78
Şekil 5. 9	Bileşik 5a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	78
Şekil 5. 10	Bileşik 5b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	79
Şekil 5. 11	Bileşik 5b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	79
Şekil 5. 12	Bileşik 5c 'nin ¹ H-NMR spektrumu	80
Şekil 5. 13	Bileşik 5c 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	80
Şekil 5. 14	4-Alkiloksifenil 4-formilbenzoat bileşiklerinin (8a,b) sentez şeması	81
Şekil 5. 15	Bileşik 6a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	84
Şekil 5. 16	Bileşik 6b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	84
Şekil 5. 17	Bileşik 7a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	87
Şekil 5. 18	Bileşik 7b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	87
Şekil 5. 19	Bileşik 8a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	90
Şekil 5. 20	Bileşik 8a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	90
Şekil 5. 21	Bileşik 8b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	91
Şekil 5. 22	Bileşik 8b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	91
Şekil 5. 23	4-Formilfenil 4'-[(7,7,8,8,9,9,10,10,10nonaflorodesiloksi)bifenilkarboksilat (11) bileşiğinin sentez şeması	92
Şekil 5. 24	Bileşik 9 'un ¹ H-NMR spektrumu	94
Şekil 5. 25	Bileşik 10 'un ¹ H-NMR spektrumu	96
Şekil 5. 26	Bileşik 11 'in ¹ H-NMR spektrumu	99
Şekil 5. 27	Bileşik 11 'in ¹³ C-NMR spektrumu	99
Şekil 5. 28	4-Alkiloksianilin bileşiklerinin (13a,b) sentez şeması	100
Şekil 5. 29	Bileşik 12a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	103
Şekil 5. 30	Bileşik 12b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	103
Şekil 5. 31	Bileşik 13a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	106
Şekil 5. 32	Bileşik 13a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	106
Şekil 5. 33	Bileşik 13b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	107
Şekil 5. 34	Bileşik 13b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	107
Şekil 5. 35	4-Dodesiloksianilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (14a,b ve 15a,b) sentez şeması	108
Şekil 5. 36	Bileşik 14a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	110
Şekil 5. 37	Bileşik 14a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	111
Şekil 5. 38	Bileşik 14a 'nın MS spektrumu	111
Şekil 5. 39	Bileşik 14b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	113
Şekil 5. 40	Bileşik 14b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	114
Şekil 5. 41	Bileşik 14b 'nin MS spektrumu	114
Şekil 5. 42	Bileşik 15a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	116
Şekil 5. 43	Bileşik 15a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	117

Şekil 5. 44	Bileşik 15a 'nın MS spektrumu.	117
Şekil 5. 45	Bileşik 15b 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	119
Şekil 5. 46	Bileşik 15b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	120
Şekil 5. 47	Bileşik 15b 'nin MS spektrumu.	120
Şekil 5. 48	4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (16a,b ve 17a,b) sentez şeması.....	121
Şekil 5. 49	Bileşik 16a 'nın ¹ H-NMR spektrumu.	123
Şekil 5. 50	Bileşik 16a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu.	124
Şekil 5. 51	Bileşik 16a 'nın MS spektrumu.	124
Şekil 5. 52	Bileşik 16b 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	126
Şekil 5. 53	Bileşik 16b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	127
Şekil 5. 54	Bileşik 16b 'nin MS spektrumu.	127
Şekil 5. 55	Bileşik 17a 'nın ¹ H-NMR spektrumu.	129
Şekil 5. 56	Bileşik 17a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu.	130
Şekil 5. 57	Bileşik 17a 'nın MS spektrumu.	130
Şekil 5. 58	Bileşik 17b 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	132
Şekil 5. 59	Bileşik 17b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	133
Şekil 5. 60	Bileşik 17b 'nin MS spektrumu.	133
Şekil 5. 61	4-Dodesilanilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (18b ve 19b) sentez şeması.	134
Şekil 5. 62	Bileşik 18b 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	136
Şekil 5. 63	Bileşik 18b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	137
Şekil 5. 64	Bileşik 18b 'nin MS spektrumu.	137
Şekil 5. 65	Bileşik 19b 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	139
Şekil 5. 66	Bileşik 19b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	140
Şekil 5. 67	Bileşik 19b 'nin MS spektrumu.	140
Şekil 5. 68	4-{{4-(S)-(3,7-Dimetiloktiloksi)fenilimino}metil}fenil 4'(7,7,8,8,9,9,10,10,10- nonaflorodesiloksi)bifenilkarboksilat (20) bileşiğinin sentez şeması.	141
Şekil 5. 69	Bileşik 20 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	143
Şekil 5. 70	Bileşik 20 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	144
Şekil 5. 71	Bileşik 20 'nin MS spektrumu.	144
Şekil 5. 72	Piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşiklerinin (24a-e) sentez şeması	145
Şekil 5. 73	Bileşik 22a 'nın ¹ H-NMR spektrumu.	150
Şekil 5. 74	Bileşik 22b 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	150
Şekil 5. 75	Bileşik 22c 'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	151
Şekil 5. 76	Bileşik 22d 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	151
Şekil 5. 77	Bileşik 22e 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	152
Şekil 5. 78	Bileşik 23a 'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	156
Şekil 5. 79	Bileşik 23b 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	156
Şekil 5. 80	Bileşik 23c 'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	157
Şekil 5. 81	Bileşik 23d 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	157
Şekil 5. 82	Bileşik 23e 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	158
Şekil 5. 83	Bileşik 24a 'nın ¹ H-NMR spektrumu.	161
Şekil 5. 84	Bileşik 24a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu.	162
Şekil 5. 85	Bileşik 24a 'nın MS spektrumu.	162

Şekil 5. 86	Bileşik 24b 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	164
Şekil 5. 87	Bileşik 24b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	165
Şekil 5. 88	Bileşik 24b 'nin MS spektrumu.	165
Şekil 5. 89	Bileşik 24c 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	167
Şekil 5. 90	Bileşik 24c 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	168
Şekil 5. 91	Bileşik 24c 'nin MS spektrumu.	168
Şekil 5. 92	Bileşik 24d 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	170
Şekil 5. 93	Bileşik 24d 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	171
Şekil 5. 94	Bileşik 24d 'nin MS spektrumu.	171
Şekil 5. 95	Bileşik 24e 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	173
Şekil 5. 96	Bileşik 24e 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	174
Şekil 5. 97	Bileşik 24e 'nin MS spektrumu.	174
Şekil 5. 98	Piridin esaslı yeni muz şekilli bileşiklerin (27a-c) sentez şeması.	175
Şekil 5. 99	Bileşik 25a 'nın ¹ H-NMR spektrumu.	179
Şekil 5. 100	Bileşik 25a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu.	179
Şekil 5. 101	Bileşik 25b 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	180
Şekil 5. 102	Bileşik 25b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	180
Şekil 5. 103	Bileşik 25c 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	181
Şekil 5. 104	Bileşik 25c 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	181
Şekil 5. 105	Bileşik 26a 'nın ¹ H-NMR spektrumu.	185
Şekil 5. 106	Bileşik 26a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu.	185
Şekil 5. 107	Bileşik 26b 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	186
Şekil 5. 108	Bileşik 26b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	186
Şekil 5. 109	Bileşik 26c 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	187
Şekil 5. 110	Bileşik 26c 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	187
Şekil 5. 111	2,6-Bis{4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}piridin (27a-c) bileşiklerinin sentezi.	188
Şekil 5. 112	Bileşik 27a 'nın ¹ H-NMR spektrumu.	190
Şekil 5. 113	Bileşik 27a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu.	191
Şekil 5. 114	Bileşik 27a 'nin MS spektrumu.	191
Şekil 5. 115	Bileşik 27b 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	193
Şekil 5. 116	Bileşik 27b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	194
Şekil 5. 117	Bileşik 27b 'nin MS spektrumu.	194
Şekil 5. 118	Bileşik 27c 'nin ¹ H-NMR spektrumu.	196
Şekil 5. 119	Bileşik 27c 'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	197
Şekil 5. 120	Bileşik 27c 'nin MS spektrumu.	197
Şekil 5. 121	Bileşik 14a 'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramı.	200
Şekil 5. 122	Bileşik 14a 'nın soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri.	200
Şekil 5. 123	Bileşik 14b 'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı.	201
Şekil 5. 124	Bileşik 14b 'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri.	201
Şekil 5. 125	Bileşik 15a 'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramı.	202
Şekil 5. 126	Bileşik 15a 'nın soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri.	202
Şekil 5. 127	Bileşik 15b 'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı.	203
Şekil 5. 128	Bileşik 15b 'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri.	203
Şekil 5. 129	Bileşik 16a 'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramı.	206

Şekil 5. 130	Bileşik 16a 'nın soğuma sırasında gözlemlenen; a) 148 °C'de "Blue" faz ve kiral nematik mesofaza ait "focal conic" tekstürleri, b) 130 °C'de SmC* mesofaz tekstürü	206
Şekil 5. 131	Bileşik 16b 'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı	207
Şekil 5. 132	Bileşik 16b 'nin soğuma sırasında gözlemlenen kiral nematik mesofazına ait, a) "oily streak" tekstürü, b) "focal conic" tekstürü	207
Şekil 5. 133	Bileşik 17a 'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramı	208
Şekil 5. 134	Bileşik 17a 'nın soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri	208
Şekil 5. 135	Bileşik 17b 'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı	209
Şekil 5. 136	Bileşik 17b 'nin soğuma sırasında 122 °C'de gözlemlenen M mesofaz tekstürü	209
Şekil 5. 137	Bileşik 18b 'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı	211
Şekil 5. 138	Bileşik 18b 'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri	211
Şekil 5. 139	Bileşik 19b 'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı	212
Şekil 5. 140	Bileşik 19b 'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri	212
Şekil 5. 141	Bileşik 20 'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı	214
Şekil 5. 142	Bileşik 20 'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri	214
Şekil 5. 143	Bileşik 24a 'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramı	216
Şekil 5. 144	Bileşik 24a 'nın soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürü	216
Şekil 5. 145	Bileşik 24b 'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı	217
Şekil 5. 146	5 µm PI kaplanmamış ITO hücrelerinde çapraz polarizörler arasında Bileşik 24b 'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürü	217
Şekil 5. 147	Bileşik 24c 'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı	218
Şekil 5. 148	Bileşik 24c 'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürü	218
Şekil 5. 149	Bileşik 24d 'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı	219
Şekil 5. 150	5 µm PI kaplanmamış ITO hücrelerinde çapraz polarizörler arasında Bileşik 24d 'nin soğuma esnasında gözlemlenen mesofaz tekstürü	219
Şekil 5. 151	Bileşik 24e 'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı	220
Şekil 5. 152	Bileşik 24e 'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürü	220
Şekil 5. 153	Bileşik 27a 'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramı	222
Şekil 5. 154	Bileşik 27a 'nın soğuma sırasında gözlemlenen kristal tekstürleri	222
Şekil 5. 155	Bileşik 27b 'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı	223
Şekil 5. 156	Bileşik 27b 'nin soğuma sırasında gözlemlenen kristal tekstürleri	223
Şekil 5. 157	Bileşik 27c 'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı	224
Şekil 5. 158	Bileşik 27c 'nin soğuma sırasında gözlemlenen kristal tekstürleri	224
Şekil 5. 159	AC alan altında elektro-optik inceleme; sol ferroelektrik çevrilme (fe switching), sağ antiferroelektrik çevrilme (af switching)	226
Şekil 5. 160	(a ve c) Bileşik 18b 'nin üçgen dalga alanı altında 5 µm PI kaplanmamış ITO hücrelerinde elde edilen "switching" akım cevabı ve (b ve d) bu koşullarda elde edilen tekstürler, (a ve b) T = 113 °C, 110 Vpp, 20 Hz, 10 kΩ, Ps = 74 nC cm ⁻² ve (c ve d) T = 108 °C, 160 Vpp, 20 Hz, 10 kΩ, Ps = 126 nC cm ⁻²	227
Şekil 5. 161	DC voltajı altında 113 °C'de Bileşik 18b 'nin SmC* mesofazının tekstürel değişimleri; a) +10 V, b) 0 V ve c) -10 V	228

Şekil 5. 162	5 µm PI kaplanmamış ITO hücrelerinde çapraz polarizörler arasında Bileşik 14b 'nin soğutma esnasında gözlemlenen mesofazlarının tekstürleri. a) 156.40 °C'de "Blue" faz tekstürü, b) 146.0 °C'de kiral nematik faza ait "focal conic" tekstür (ek küçük tekstür: 155.0 °C'de kiral nematik faza ait "oily streak" tekstür, c) 135.0 °C'de SmC* faza ait "parmak izi" tekstürü ve d) 63.0 °C'de SmX mesofazına ait tekstür.....	228
Şekil 5. 163	5 µm PI kaplanmamış ITO hücrelerinde çapraz polarizörler arasında Bileşik 15b 'nin soğutma esnasında gözlemlenen mesofazlarının tekstürleri. a) 166.40 °C'de "Blue" fazın "platelet" tekstürü (ek küçük tekstür: 166.7 °C'de "Blue" fazın mavimsi tekstürü, b) 165.0 °C'de kiral nematik faza ait "focal conic" tekstür c) 138.0 °C'de SmC* faza ait "parmak izi" tekstürü (ek küçük tekstür: yüksek elektrik alanı (2 Vpp, 100 Hz, 5 kΩ) uygulandıktan sonra 130 °C'de SmC* fazına ait "parmak izi" tekstürü ve d) 70.0 °C'de SmX mesofazına ait tekstür.....	229
Şekil 5. 164	5 µm PI kaplanmamış ITO hücrelerinde çapraz polarizörler arasında Bileşik 18b 'nin soğutma esnasında gözlemlenen mesofazlarının tekstürleri. a) 131.70 °C'de "Blue" fazın "platelet" tekstürü (ek küçük tekstür: 133.0 °C'de "Blue" fazın mavimsi tekstürü, b) 125.7 °C'de kiral nematik faza ait "oily streak" tekstür c) 112.0 °C'de SmC* faza ait "parmak izi" tekstürü ve d) 51.0 °C'de SmX mesofazına ait tekstür.....	230
Şekil 6. 1	4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (5a-c) bileşiklerinin sentez şeması.....	233
Şekil 6. 2	4-Alkiloksifenil 4-formilbenzoat (8a,b) bileşiklerinin sentez şeması.	234
Şekil 6. 3	4-Formilfenil 4'-[(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenilkarboksilat (11) bileşiğinin sentez şeması.	235
Şekil 6. 4	4-Alkiloksianilin (13a,b) bileşiklerinin sentez şeması.....	236
Şekil 6. 5	4-Dodesiloksianilin segmenti içeren yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (14a, 14b, 15a ve 15b) sentez şeması.....	238
Şekil 6. 6	4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin segmenti içeren yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (16a, 16b, 17a ve 17b) sentez şeması	238
Şekil 6. 7	4-Dodesilanilin segmenti içeren yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (18b ve 19b) sentez şeması.....	239
Şekil 6. 8	4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin segmenti içeren ve semiflorlanmış zincir taşıyan yeni kalamitik Schiff bazı (20) bileşiğinin sentez şeması	239
Şekil 6. 9	Bileşik 14b 'nin MS spektrumu	246
Şekil 6. 10	Bileşik 15b 'nin MS spektrumu	247
Şekil 6. 11	Bileşik 20 'nin MS spektrumu	247
Şekil 6. 12	Yeni piridin esaslı bifenil ester bileşiklerinin (24a-e) sentez şeması.....	248
Şekil 6. 13	Bileşik 24e 'nin MS spektrumu.....	251
Şekil 6. 14	Piridin esaslı yeni muz şekilli bileşiklerin (27a-c) sentez şeması.....	252
Şekil 6. 15	Bileşik 27c 'nin MS spektrumu.....	255
Şekil 6. 16	4-Dodesiloksianilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (14a,b ve 15a,b) mesomorfik geçiş sıcaklıklarını gösteren bar diyagramı	256

Şekil 6. 17	4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (16a,b ve 17a,b) mesomorfik geçiş sıcaklıklarını gösteren bar diyagramı 257
Şekil 6. 18	4-Dodesilanilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (18b ve 19b) mesomorfik geçiş sıcaklıklarını gösteren bar diyagramı.....258
Şekil 6. 19	Semiflorlanmış zincir içeren yeni Schiff bazı bileşiğinin (20) mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı259
Şekil 6. 20	Piridin esaslı yeni kalamitif bifenil ester bileşiklerinin (24a-e) mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı260
Şekil 6. 21	Piridin esaslı yeni muz şekilli bileşiklerin (27a-c) mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı260

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1 Piridin halkasında azot atomunun pozisyonunun değişiminin mesomorfik özelliklerde meydana getirdiği değişimler.....	36
Çizelge 3. 2 Heteroaromatik halkada azot atomunun pozisyonunun değişiminin mesomorfik özelliklerde meydana getirdiği değişimler.....	37
Çizelge 3. 3 Uç pozisyonda piridil halkasının ve pozisyonunun mesomorfik özelliklere etkisi.....	39
Çizelge 3. 4 Piridin halkasının 4-heksiloksibenzoik asitle yaptığı hidrojen bağlı kompleksler	40
Çizelge 3. 5 Bağlayıcı grupların mesomorfik özelliklere etkisi.....	42
Çizelge 3. 6 Ester bağlayıcı grubunun sayısının mesomorfizm üzerine etkisi.....	43
Çizelge 3. 7 Ester bağlantı yönünün değişiminin mesomorfizm üzerine etkileri.....	44
Çizelge 3. 8 İmin, salisilaldimin ve metalomesogenlerin mesomorfizm üzerine etkileri.....	46
Çizelge 3. 9 Kiral uç zincir ile ester ve imin bağlarının birlikte kullanılmasının mesomorfizm üzerindeki etkileri.....	47
Çizelge 3. 10 İmin bağlayıcı grubunun yönünün değişmesinin mesomorfizm üzerindeki etkileri	48
Çizelge 3. 11 Uç zincir olarak semiflorlanmış grubun kullanımının mesomorfik özelliklere etkisi.....	50
Çizelge 3. 12 Semiflorlanmış zincir kullanımının mesofazlara etkisi.....	51
Çizelge 3. 13 <i>m</i> -terfenil merkezi üniteye sahip muz şekilli moleküllerin mesomorfik özellikleri.....	56
Çizelge 3. 14 Piridin türevli bileşiğin, karboksilik asitle H-bağı aracılığıyla muz şekilli kompleks oluşturması.....	57
Çizelge 4. 1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları.....	58
Çizelge 5. 1 14a,b ve 15a,b bileşiklerinin ısıtma (I →) ve soğutma (← S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal, SmC: Smektik C mesofazı, SmC*: Kiral smektik C mesofazı, N: Nematik mesofaz, N*: Kiral nematik mesofaz, BP: "Blue" faz ve Iso: Isotropik faz.....	199

Çizelge 5. 2	16a,b ve 17a,b bileşiklerinin ısıtma (I →) ve soğutma (← S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal, SmC*: Kiral smektik C mesofaz, N*: Kiral nematik mesofaz, BP: "Blue" faz, M: Bilinmeyen mesofaz ve Iso: Isotropik faz.....	205
Çizelge 5. 3	18b ve 19b bileşiklerinin ısıtma (I →) ve soğutma (← S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal, SmC*: Kiral smektik C mesofaz, N*: Kiral nematik mesofaz, BP: "Blue" faz ve Iso: Isotropik faz	210
Çizelge 5. 4	Bileşik 20 'nin ısıtma (I →) ve soğutma (← S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal, SmC*: Kiral smektik C mesofaz, SmA: Smektik A mesofaz ve Iso: Isotropik faz.....	213
Çizelge 5. 5	Bileşik 24a-e 'nin ısıtma (I →) ve soğutma (←S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal, SmA: Smektik A mesofaz ve Iso: Isotropik faz	215
Çizelge 5. 6	Bileşik 27a-c 'nin ısıtma (I →) ve soğutma (← S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal ve Iso: Isotropik faz.....	221
Çizelge 6. 1	4-Dodesiloksianilin türevi yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (14a,b ve 15a,b) CDCl ₃ 'de çekilen ¹ H-NMR spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	240
Çizelge 6. 2	4-Dodesiloksianilin türevi yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (14a,b ve 15a,b) CDCl ₃ 'de çekilen ¹³ C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	241
Çizelge 6. 3	4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin türevi yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (16a,b ve 17a,b) CDCl ₃ 'de çekilen ¹ H-NMR spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	242
Çizelge 6. 4	4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin türevi yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (16a,b ve 17a,b) CDCl ₃ 'de çekilen ¹³ C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	243
Çizelge 6. 5	4-Dodesilanilin türevi yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (18b ve 19b) CDCl ₃ 'de çekilen ¹ H-NMR spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	244
Çizelge 6. 6	4-Dodesilanilin türevi yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (18b ve 19b) CDCl ₃ 'de çekilen ¹³ C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonları kimyasal kayma (ppm) değerleri	244
Çizelge 6. 7	Semiflorlanmış zincire sahip yeni kalamitik Schiff bazı bileşiğinin (20) CDCl ₃ 'de çekilen ¹ H-NMR spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	245
Çizelge 6. 8	Semiflorlanmış zincire sahip yeni kalamitik Schiff bazı bileşiğinin (20) CDCl ₃ 'de çekilen ¹³ C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	245
Çizelge 6. 9	Piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşiklerinin (24a-e) CDCl ₃ 'de çekilen ¹ H-NMR spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	249
Çizelge 6. 10	Piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşiklerinin (24a-e) CDCl ₃ 'de çekilen ¹³ C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	250

- Çizelge 6. 11 Piridin esaslı muz şekilli bileşiklerin (**27a-c**) CDCl_3 'de çekilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....253
- Çizelge 6. 12 Piridin esaslı muz şekilli bileşiklerin (**27a-c**) CDCl_3 'de çekilen $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....254

HETEROATOM İÇEREN YENİ SIVI KRİSTAL SİSTEMLER: SENTEZ, YAPISAL VE MESOMORFİK KARAKTERİZASYON

Gürkan KARANLIK

Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN

Eş Danışman: Doç. Dr. Hale OCAK

Maddenin kristal halinin *düzen* parametresi ile sıvı halinin *akışkanlık* özelliğini bünyesinde barındıran sıvı kristaller, sahip oldukları bu eşsiz yetenekleri sayesinde ileri organik materyaller sınıfında yer almaktadır. Kendiliğinden düzenlenebilen yapılar oluşturabilen sıvı kristaller; günümüzde düz ekran gösterge cihazları, fotoiletkenler, yarıiletken materyaller ve optik sensörler gibi birçok teknolojik uygulamada yoğun olarak kullanılmaktadır.

Yapı-mesogenite ilişkisi, sıvı kristallerin dünyasını anlamada büyük rol oynamaktadır. Yapısal segmentlerde meydana gelen küçük değişimler, mesomorfik özellikler üzerinde çarpıcı etkiler meydana getirebilmektedir. Heteroatom içeren sıvı kristallerde, moleküllerin farklı pozisyonlarında yer alan elektronegatif atomların varlığı, molekülün polarlığını, polarizlenebilmesini ve geometrik şeklini belirgin bir şekilde değiştirebilir ve bunun sonucu olarak da mesogenlerin mesofaz türü, faz geçiş sıcaklıkları ve dielektrik özellikleri etkilenebilir. Örneğin, kiral uç zincirlere sahip Schiff bazı esaslı kalamitik moleküllerde, teknolojik olarak büyük öneme sahip kiral nematik faz ve *frustrated* mesofazlardan olan *blue* fazlar ortaya çıkarken, piridin esaslı sistemlerde moleküllerarası hidrojen bağı sayesinde supramoleküler kompleks yapılar elde etmek mümkündür. Florlanmış zincirlere sahip sıvı kristal sistemlerde ise moleküllerin mesofazlarında florofobik etkiden kaynaklı mikrosegregasyon ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmada, ester bağlantı grubunun yönünün, uç zincirlerin türünün ve uzunluğunun (düz alkiloksi, rasemik, kiral ve florokarbon zincirleri) ve heteroatom olarak azot atomunun varlığının mesomorfik özellikler üzerine olan etkilerini incelemek amacıyla yeni kalamitik ve muz Şekli moleküllerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS) kullanılarak aydınlatılmıştır. Mesomorfik zellikler ise Polarizasyon Mikroskobu (PM), Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ve elektro-optik yöntemler kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristaller, yapı-mesogenite ilişkisi, heteroatom içeren sıvı kristaller, kiral sıvı kristaller.

**NEW LIQUID CRYSTAL SYSTEMS CONTAINING A HETEROATOM:
SYNTHESIS, STRUCTURAL AND MESOMORPHIC CHARACTERIZATION**

Gürkan KARANLIK

Department of Chemistry

PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN

Co-Adviser: Assoc. Prof. Dr. Hale OCAK

Liquid crystals, in which combine the *order* parameter of crystalline state and *fluidity* property of liquid phase, are in the class of advanced organic materials due to their unique capabilities. Liquid crystals which can form self-organized structures are widely used in many technological applications such as flat screen displays, photoconductors, semiconductor materials and optical sensors.

Structure-mesogenity relationship plays a major role in understanding the world of liquid crystals. Small changes in the structural segments can make drastic effects on mesomorphic properties. The presence of electronegative atoms in different positions of molecules in heteroatom-containing liquid crystals can significantly alter the polarity, polarizability and geometrical shape of the molecule and as a result of this, mesophase type, phase transition temperature and dielectric properties of mesogens can be affected. For example, while technologically important chiral nematic phase and frustrated mesophases such as blue phases can occur in the calamitic molecules derived from Schiff base with chiral end chains, it is possible to obtain supramolecular complex structures through intermolecular hydrogen bonding in pyridine-based systems. In the liquid crystalline systems with fluorinated chains, microsegregation appears due to fluorophobic effect in the mesophases of the molecules.

In this study, the design, synthesis and characterization of new calamitic and banana shaped molecules were carried out in order to investigate the effect of the direction of the ester linking group, the type and length of the terminal chains (straight alkyloxy, racemic, chiral and fluorocarbon chains) and the presence of nitrogen atom as the heteroatom on the mesomorphic properties. The structures of the obtained compounds were investigated by spectroscopic methods ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and MS). Mesomorphic properties were determined by Polarization Microscope (PM), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and electro-optic methods.

Keywords: Liquid crystals, structure-property relationship, heteroatom-containing liquid crystals, chiral liquid crystals.

1.1 Literatür Özeti

Sıvı kristallerin eşsiz özelliği, moleküllerin hareketliliği devam ederken, düzenlerinin de belirli derecelerde korunmasıdır. Bu iki özelliğin birarada bulunması, sıvı kristal materyallerin anisotropik fiziksel özellikler kazanmasına olanak sağlar. Örneğin, sıvı kristal materyaller, dış bir elektrik veya manyetik alan etkisi altında moleküllerinin yönlenme özelliğine sahiptirler. Bunun bir sonucu olarak da sıvı kristaller günümüzde başta gösterge cihazlarında olmak üzere çok çeşitli teknolojik uygulamalarda kendilerine yer bulabilmektedir [1, 2].

Multidisipliner alanda birçok araştırmacının dikkatini çeken sıvı kristallerde, farklı geometrik kombinasyonlara sahip moleküler yapılar (çubuksu, disk-benzeri ve muz şekilli vb.) dizayn edilerek, var olan özelliklerin iyileştirilmesi ve ek olarak uygulama potansiyeline sahip yeni özelliklerin ortaya çıkarılması için yoğun bir çaba gösterilmektedir [3, 4].

Yapı-mesogenite ilişkisinin belirlenmesinde, molekül geometrisi ve molekülde yer alan grupların çeşitliliği büyük rol oynar. Moleküler kiralitenin varlığı, aromatik halkaların sayısı ve türü, bağlayıcı grupların türü ve yönelimleri ile uç zincirlerin doğası, mesofaz davranışının belirlenmesinde en önemli etkenlerdir [5, 6]. Moleküler yapısında heteroatom içeren sıvı kristaller, heteroatomların güçlü elektronegatif doğasından ötürü ilginç fiziksel özellikler sergilerler. Azot, oksijen ve kükürt gibi heteroatomların varlığı, molekülün polarlığını, polarizlenebilmesini ve geometrik şeklini etkilemekle birlikte, molekülün sıvı kristal özelliklerinde de belirgin değişiklikler meydana getirirler.

Ek olarak, heteroatomların üzerlerinde yer alan bağ yapmamış elektronlar, dielektrik anizotropinin değişmesiyle ilişkili bir enine dipol moment de oluşturabilir [7, 8].

Son yıllarda heteroatom olarak azotun kullanıldığı sıvı kristal sistemleri dikkat çekmektedir. Azot atomu özellikle kalamitik, diskotik veya muz şekilli molekül geometrisine sahip sıvı kristal sistemlerin çok çeşitli yapısal segmentleri olarak moleküllerin farklı pozisyonlarında yer alabilmekte, buna bağlı olarak da moleküllerin mesofazlarında kayda değer ilginç özellikler ortaya çıkabilmektedir [9-12].

Yapılan literatür araştırmalarında, azot atomunun farklı molekül geometri sistemlerde genel olarak;

- İmin bağlayıcı grubunun bir parçası olarak,
- Merkezi ünite de piridin halkasının bir üyesi olarak kullanıldığı rapor edilmiştir.

Azot atomunun imin bağlayıcı grubunun bir parçası olarak kullanıldığı kalamitik sıvı kristal sistemleri, çok çeşitli ve zengin mesofazların oluşumuna olanak sağladığı için dikkat çekmektedir. Moleküler kiralitenin de yapıya dahil edilmesiyle, Schiff bazı esaslı kiral kalamitik sistemlerin mesofazlarında, klasik kalamitik mesofazlar olan smektik ve nematik mesofazlardan ayrı olarak, bu mesofazların kiral analogları olan kiral smektik ve kiral nematik mesofazları gözlemlenmekte, ek olarak teknolojik uygulamalar açısından son derece önemli olan "twist grain boundary (TGB)" ve mavi faz ("blue phases (BPs))" gibi *frustrated* mesofazlar ortaya çıkmaktadır. Mavi fazlar, genellikle kiral nematik faz ile isotropik sıvı faz arasında gözlemlenir ve çok dar mesofaz aralığına sahiptir. Bununla birlikte, mavi fazların mesofaz aralığını genişletmeye yönelik çalışmalara devam edilmektedir. Schiff bazı esaslı yapıların salisilaldimin analogları ise, moleküllerin metal merkezlerinin polarizlenebilmesi ve redoks özelliklerinden dolayı, geleneksel sıvı kristallerden farklı fiziksel özellikler sergilerler ve bu yolla teknolojik uygulamalardaki kullanımlarını arttırmaları [13-16].

Aromatik halkada azotun piridin halkası olarak kullanıldığı heteroaromatik sistemlerde, supramoleküler kompleks yapıların oluşumu gözlenebilmektedir. Piridin halkasındaki azot atomunun üzerinde yer alan bağ yapmayan elektronlar, piridin ünitesinin dahil olduğu molekül segmentinin, bir karboksilik asid türevi ile karıştırılması sonucunda

hidrojen bağı oluşturma eğilimindedirler. Kovalent olmayan hidrojen bağı ile biraraya gelen ve bu sayede supramoleküler kompleks yapılar oluşturan sistemlerde, hidrojen bağı oluşturan öncüllerden farklı mesomorfik özellikler gözlenebilmektedir. Hatta öyle ki, başlangıç öncülleri olan piridin ve karboksilik asit türevlerinin her ikisi de bazı durumlarda mesomorfik davranış sergilemezken, meydana gelen kompleks yapı ilginç mesomorfik özelliklere sahip, kararlı mesofazlar oluşturabilmektedir [17, 18].

Florlanmış zincirlere sahip sıvı kristal sistemlerde, florlanmış zincirlerin diğer yapı bloklarıyla, yani florlanmamış zincirlerle ve aromatik ünitelerle olan uyumsuzluğunun, molekülde mikrosegregasyona yol açtığı bilinmektedir. Florofobik etkiden kaynaklı mikrosegregasyon sonucunda ise, molekülde nematik mesofazın baskılandığı, tabakalı (smektik) mesofazların indüklendiği literatürde yer almaktadır [19-21].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışması kapsamında; heteroatom olarak azotun kullanıldığı, kalamitik ve muz şekilli molekül geometrisine sahip bir seri yeni molekül tasarlanmış ve sentezi gerçekleştirilmiştir.

Kalamitik molekül geometrili sıvı kristal bileşiklerinde, temel olarak üç çeşit yapı kullanılmıştır:

1- Schiff bazı esaslı kalamitik sıvı kristal materyaller: Sentezi gerçekleştirilen Schiff bazı esaslı sıvı kristal sistemlerde, aşağıda sunulan etkilerin molekülün mesomorfik davranışları üzerinde yaratacağı değişimlerin incelenmesi hedeflenmiştir:

- a- Ester bağlantı grubunun yönünün değişimi,
- b- Schiff bazı moleküllerini oluşturan aldehid ve anilin segmentlerinin uç zincirlerinin aynı veya farklı uzunlukta ve türde olması,
- c- Moleküler kiralitenin yapıya girişi,
- d- Florofobik etkinin incelenmesi amacıyla, molekülde semiflorlanmış zincir kullanımı.

2- Piridin esaslı bifenil merkezi üniteli kalamitik sıvı kristal materyaller: Sentezi gerçekleştirilen piridin esaslı bifenil merkezi üniteye sahip moleküllerde, uç zincir uzunluğunun ve türünün değişiminin (*n*-oktiloksi, *n*-desiloksi, *n*-dodesiloksi, kiral (*S*)-3,7-dimetiloktiloksi ve rasemik 3,7-dimetiloktiloksi zincirlerinin kullanımı) mesomorfik özelliklerde göstereceği değişimlerin incelenmesi hedeflenmiştir.

Muz şekilli molekül geometrisine sahip bileşiklerde ise, merkezi ünite olarak piridin halkasının kullanıldığı, çubuksu ünitelerdeki uç zincirlerin uzunluğunun ve türünün değiştirilmesinin mesomorfik özelliklerde meydana getireceği değişimlerin incelenmesi hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Sıvı kristal sistemlerde, moleküler yapıda yer alan segmentlerde meydana gelen küçük değişimlerin bile mesomorfik özelliklerde büyük değişimlere yol açabileceği bilinmekte ve bu temel veri akılda tutularak, arzu edilen özelliklere sahip olabilecek sıvı kristal sistemleri dizayn edilmektedir.

Yapılan detaylı literatür araştırmaları sonucunda, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen yeni sıvı kristal sistemlerinde,

1- Kiral uç zincire sahip Schiff bazı esaslı bileşiklerde, klasik kiral mesofazlara (kiral smektik ve kiral nematik) ek olarak, *frustrated* mesofazların (*TGB* veya *Blue Faz*) ortaya çıkacağı,

2- Piridin esaslı bifenil merkezi üniteye sahip bileşiklerde, bifenil ünitesinin ve kararlı ester bağından dolayı, tabakalı düzene sahip smektik mesofazların gözleneceği,

3- Florlanmış zincire sahip Schiff bazı esaslı bileşiklerde, mikrosegregasyon etkisinin gözleneceği, nematik mesofazın baskılanıp tabakalı düzene sahip smektik mesofazların oluşacağı düşünülmektedir.

BÖLÜM 2

SIVI KRİSTALLER

2.1 Tarihçesi ve Gelişimi

Katı ve sıvıları birbirlerinden farklı kılan en önemli özelliklerden biri, akışkanlıktır. Sıvılar akışkan olup, bulunduğu kabın şeklini alırken, katılar akışkan değildir ve mevcut şekillerini koruma eğilimindedirler. Benzer şekilde, sıvıların ve katıların optiksel özellikleri de oldukça farklıdır. Örneğin, bazı katılar ışığın polarizasyonunu değiştirirken, sıvılar bunu gerçekleştiremez. Bu veriler göz önüne alındığında, sıvı kristallerin tarihini başlatan ilk araştırmacılar, inceledikleri maddelerin yukarıda açıklanan akışkanlık ve optiksel özellikler gibi kategorilere tam olarak uymadıklarını anladıklarında, konuyla ilgili ciddi sorular sormaya başlamışlardır [22].

Rudolf Virchow 1854 yılında, sonrasında uzun yıllar boyunca yoğun olarak araştırılan sıvı kristalimsi yapıya sahip miyelinini keşfetmiştir. Ertesi yıl, 1855 yılında Metthenheimer, miyelinin çift kırınım özelliğini ortaya çıkarmıştır. Bugün şüphesiz, Virchow ve Metthenheimer'in gözlemlerinin, sıvı kristal alanındaki ilk gözlemler olduğu bilinmektedir [22-24].

Sıvı kristallerle ilgili ilk gözlemler her ne kadar Virchow ve Metthenheimer'in çalışmalarına kadar uzansa da sıvı kristallerin tarihinin Friedrich Reinitzer (bkz. Şekil 2.1a) ile başladığı kabul görmektedir. 1888 yılında, Prag'daki Alman Teknik Üniversitesi'nde Profesör Friedrich Reinitzer, havuçtan ekstrakte ettiği kolesterol ve türevleri üzerine çalışmalar yapmaktaydı. Reinitzer, kolesteril benzoatın erime noktasını 145,5 °C olarak ölçmüş, ardından 178,5 °C'de ikinci bir erime noktası

saptamış, bu iki derece arasında ise maddenin süte benzer bir görünümde olduğunu gözlemlemiştir. 178,5 °C'nin üzerinde ise maddenin berrak bir görünüm aldığını fark etmiştir. Reinitzer, polarizasyon mikroskobu altında her iki faz geçişinde de belirgin menekşe ve mavi renkler gözlemlemiştir. Benzer gözlemleri monotropik kolesterik faza sahip kolesteril asetat ile yaptıktan sonra Reinitzer, kristallerin fiziksel izomerliği konusunda uzman olan ve önceleri Aachen'da, ardından Dresden'de ve 1889'dan sonra Karlsruhe'da okutman olarak görev yapan fizikçi Otto Lehmann (bkz. Şekil 2.1b) ile bağlantıya geçmiştir. Lehmann ısıtma tablalı bir polarizasyon mikroskobuna sahipti ve bu nedenle gözlemleri Reinitzer'den çok daha kesindi. Lehmann, Reinitzer ile olan çok hararetli yazışmalarını, 1889 yılında "*Über fließende Kristalle*" isimli makalesinde yayımlamıştır. Tüm bu süreçlerin bir sonucu olarak bugün Reinitzer sıvı kristallerin kaşifi, Lehmann ise sıvı kristal araştırmalarının kurucusu olarak kabul görmektedir [25].



a)



b)

Şekil 2.1 a) Friedrich Reinitzer, b) Otto Lehmann [25]

1889 yılında Gatternann ve Ritschke, *p*-azoksianisol ve *p*-azoksifenol bileşiklerini sentezlemiş ve sıvı kristal özelliklerini incelemişlerdir [25].

1906 yılında Halle'de Daniel Vorländer, bir seri azoksibenzoat bileşiği sentezlemiştir. Vorländer, sübstitüentleri çeşitlendirerek ve çubuksu moleküllerin homolog serilerini inceleyerek, sıvı kristallerde yapı-özellik ilişkisini araştıran ilk kişi olmuştur [25].

Sıvı kristallerin anlaşılmasına oldukça önemli katkıları bulunan Strasbourg Üniversitesi'nde Jeoloji Profesörü Georges Friedel, 1922 yılında "maddenin mesomorfik halleri" üzerine 200 sayfalık bir makale yayımlamıştır. Çalışmasında 42 tane sıvı kristal bileşiği tanımlayan Friedel, smektik ve nematik fazların yanında, homojen ve

homeotropik yönlendirmelerdeki tekstürler aracılığıyla kolesterik fazları da karakterize etmiştir. Friedel'in sıvı kristal alanındaki sınıflandırma çalışmaları, bugünkü sıvı kristal çalışmalarına temel teşkil etmektedir [23-26].

Sıvı kristallerin davranışı, özellikle elektriksel alan altındaki yönlendirmeleri, 1927 yılında Rus fizikçi Vsevolod Konstantinovich Fredericksz tarafından ortaya çıkarılmıştır. Fredericksz'in teorisi, sıvı kristallerin anisotropik diyamanyetik ve dielektrik özelliklerinin bir sonucu olarak elektrik ve manyetik alan altında, yüzey üzerindeki sıvı kristallerin paralel hizalanmalarını açıklamasının yanında, belirli sınırın yukarısında artan alan şiddeti ile yeniden yönlendirmelerini de açıklamaktadır. Bu geçiş *Fredericksz Etkisi* veya *Fredericksz Eşiği* olarak anılmakta ve günümüzde LCD ekran teknolojisine sahip gösterge cihazlarında uygulanmaktadır [25].

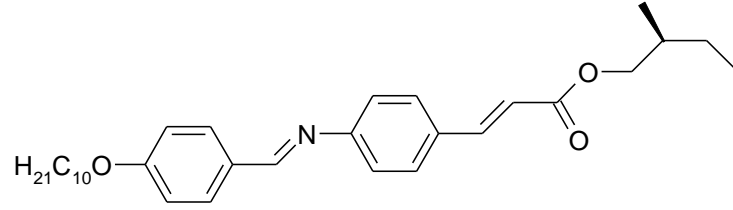
Sıvı kristallerin ilk uygulamaları, James Fergason'ın çalışmalarının bir sonucu olarak Pensilvanya'daki Westinghouse Araştırma Laboratuvarı'nda ortaya çıkmıştır. Fergason sıcaklık göstergesi olarak kolesterik sıvı kristalleri kullanmış ve bununla 1958 yılında patent başvurusu yapmıştır. Bu nedenle, sıvı kristallerin ilk pratik uygulaması kolesterik sıvı kristallerin sıcaklık indikatörleri olarak kullanılması aracılığıyla olmuştur [25].

1970'li yıllardan itibaren sıvı kristaller, düz ekran göstergelerine sahip cihazlarda kullanılmaya başlanmıştır. Sıvı kristal ekranlar ilk kez 1973 yılında Sharp firması tarafından üretilen cep hesap makinelerinde kullanılmıştır. Gerçek atılım ise 1970'lerin sonunda, Wolfgang Helfrich ve Martin Schadt'ın Hoffmann-La Roche firmasında geliştirdikleri "*twisted*" nematik (TN) modunu geliştirmesiyle gerçekleşmiştir. Neredeyse eş zamanlı olarak, Kent State Üniversitesi'nden James Fergason, TN hücresinin keşfini açıklamıştır. TN hücresinde, pürüzsüz cam substratlar arasına sıkıştırılmış ve pozitif dielektrik anizotropi sergileyen nematik sıvı kristaller, dikey bir oryantasyonda küçük bir akım uygulandığında homojen bir yönelimden 90°'lik bir bükülme ile değişim gösterirler. Sıvı kristal moleküller elektrik alan boyunca sıralanırlar ve belirli bir elektrooptik etki gösterirler [25, 27].

1971 yılında Fransız katı hal fizikçisi Pierre-Gilles de Gennes, Landau-de-Gennes Teorisi'nde, faz geçişlerini açıklamasının yanı sıra, düzen parametresi tensörünün girişi

aracılığıyla sıvı kristallerin serbest enerjisini tam anlamıyla açıklayan ilk kişi olmuş ve çalışmaları ile 1991 Nobel Fizik ödülüne değer görülmüştür [25].

1975 yılında Amerikalı fizikçi Robert B. Meyer, Şekil 2.2'de yapısı görülen Schiff bazı molekülünün kiral smektik C fazında ferroelektrikliği keşfederek bu alanda büyük bir atılım gerçekleştirmiştir. Ardından, 1980 yılında Noel Clark ve Sven Lagerwall, aynı Schiff bazını kullanarak ferroelektrik kiral smektik C fazında, çevrilme zamanı (switching time) mikrosaniyeler olan bir bistabil elektrooptik etki oluşturmayı başarmışlardır [25].



Şekil 2.2 Ferroelektrik özelliğin keşfedildiği Schiff bazı molekülünün yapısı [25]

1970'lerde, sıvı kristal polimerlere ve düşük molekül ağırlığına sahip sıvı kristallere olan ilgi artış göstermiştir. 1978 yılında Mainz'da Helmut Ringsdorf ve Heino Finkelmann, polimer ana zinciri ile mesogenik yan gruplar arasına bağlayıcı gruplar eklemiştir. 1980'lerde, polimerde dağılmış sıvı kristaller (PDLC) konusuna olan ilgi ile sıvı kristallerin yeni uygulamaları keşfedilmiştir. LCD teknolojisi 80'li yıllarda gelişmeye devam etmiş olup, basit sıvı kristal segment ekranların kullanımından monokrom pasif matris LCD'lere geçiş yapılmış ve ilk kez bir Japon kelime işlemcisinde, sonuç olarak da ilk laptop bilgisayarlarda kullanılmıştır. Sıvı kristallerin kullanımının gerçek başarısı, 1990'ların başında dizüstü bilgisayar ekranlarında LCD'lerin kullanılmasıyla olmuştur. Günümüzde ise sıvı kristallerin teknolojik uygulamaları hızla artmakta ve çalışmalara bu doğrultuda yoğunluk verilmektedir [25, 27].

2.2 Genel Bilgi

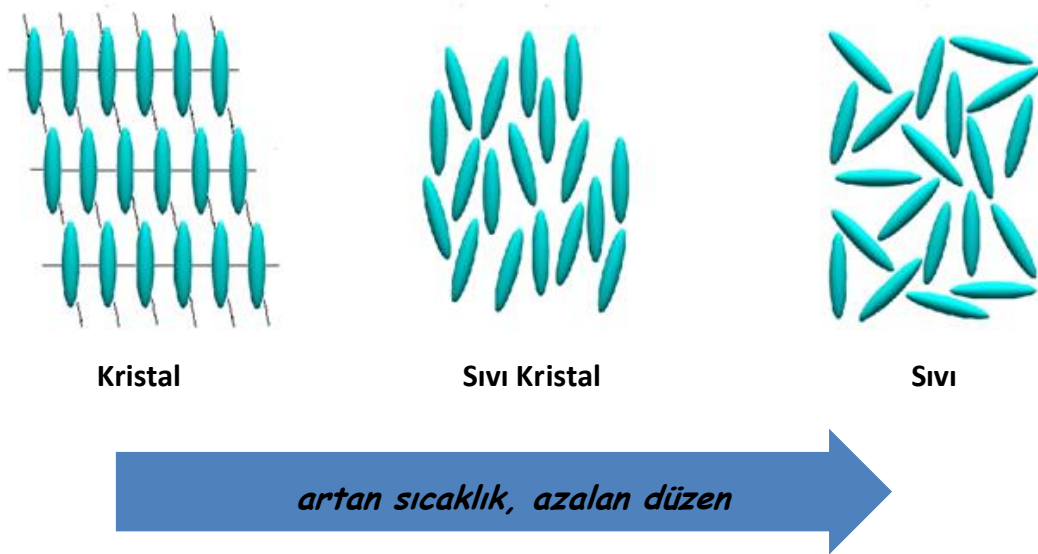
Birçok madde, birden fazla fiziksel hale sahip olabilir. Katı halde moleküller, belirli bir konumda ve pozisyonda istiflenirler. Moleküller az miktarda titreşebilirler fakat ortalama olarak yüksek düzendeki düzenlenmelerini sürdürürler. Sıcaklık arttıkça ise termal hareketler de artar ve moleküller daha kuvvetli bir şekilde titreşirler. Sonuçta bu titreşimler, molekülleri bir arada tutan kuvvetleri yenerler ve moleküller hareket

etmeye başlar. Sıvı hal ise katı halden oldukça farklıdır. Sıvı halde moleküller ne bir ortalama pozisyonda bulunurlar ne de spesifik bir yöne doğru eğilim gösterirler. Moleküller gelişigüzel bir şekilde dağılmakta ve hareket yönlerini ansızın değiştirebilmektedirler. Bu nedenle sıvı hal içerisinde yer alan moleküllerdeki düzen miktarı, katı halde yer alan moleküllerin düzen miktarından çok daha azdır. Sıvı halde çekici kuvvetler halen mevcuttur fakat moleküllerin gelişigüzel hareketleri, moleküllerin birarada tutunmalarına izin vermez. Sonuç olarak, sıvı halde molekülleri bir arada tutan kuvvetler, katı haldeki kuvvetlerden çok daha zayıf olma eğilimindedirler. Gaz halinde ise, moleküller çok daha karmaşık hareketler sergilerler ve sıvı haldeki moleküllerin sahip olduğu çekici kuvvetlerden çok daha az bir güce sahiptirler. Bu nedenle gaz halindeki moleküllerde düzen miktarı sıvılardakinden çok daha azdır ve çekici kuvvetler, molekülleri bir arada tutmaya yetecek kadar güçlü değildir. Sıvı halde moleküller, birbirlerinden ortalama bir uzaklıkta dururlarken, gaz halindeki moleküller, buldukları kabın hacmi ne olursa olsun, bütün kaba yayılma eğilimindedirler [28].

Bazı maddeler ise katı, sıvı veya gaz hallerindeki moleküllerden oldukça farklı özellikler sergilerler. Örneğin, kolesterolün bir türevidir olan ve hücre membranlarımızda yer alan kolesteril miristat, oda sıcaklığında katı haldedir. Madde, yavaşça ısıtılmaya başlandığında, sıcaklık 71 °C'ye ulaştığında katı eriyerek ara bir faza ulaşır, fakat katının erimesiyle oluşan bu sıvı, oldukça bulutsu bir yapıya sahiptir ve su veya alkol gibi diğer sıvılara benzememektedir. Kolesteril miristat ısıtılmaya devam edildiğinde, sıcaklık 85 °C'ye ulaştığında ise bulutsu yapıdaki sıvı, berrak bir hale kavuşur ve diğer bilinen sıvıların görünüşlerine benzer bir görünüm sergiler. Kolesteril miristat örneğinde olduğu gibi, bazı maddelerin katı ve sıvı halleri arasında gözlemlenen bu ara hale literatürde *sıvı kristal hal* denmektedir [28].

Sıvı kristal halde moleküller, X-ray difraksiyonu ile kanıtlanan, belirli düzen derecelerine sahiptirler. Moleküller, yaklaşık olarak sıvı fazdaki moleküller kadar yayılırlar, fakat belirli derecede yönelimsel düzen ile bazen pozisyonel düzen de sergilerler. Sıvı kristal halde düzenin miktarı, kristal hal ile karşılaştırıldığında oldukça düşük kalmaktadır. Sıvı kristal fazda, kristalimsi katıdaki moleküllerarası kuvvetler bütün yönlenmelerde aynı değildir. Bazı yönlerde bu kuvvetler diğerlerinden daha zayıftır. Katı madde ısıtıldığında

öncelikle zayıf kuvvetler yenilir. Fakat moleküller, daha güçlü kuvvetler tarafından bir arada tutulurlar. Bunun sonucunda, bazı yönlerde gelişigüzel, bazı yönlerde ise düzenli bir moleküler düzenlenme oluşur (bkz. Şekil 2.3). Moleküller hala tabakalar halindedir fakat her tabakada gelişigüzel dizilmişlerdir. Tabakalar içinde moleküller birbirleri etrafında ve hatta tabakalar birbirleri üzerinden kayabilirler. İşte, bu moleküler hareketlilik sıvı kristale, sıvıların karakteristiği olan akışkanlık özelliğini kazandırır [28-30].



Şekil 2.3 Katı, sıvı kristal ve sıvı fazda moleküler düzenlenmeler [31]

Literatürde sıklıkla sıvı kristaller alanına ait belli başlı bazı tanımlamalar kullanılmaktadır. Sıvı kristallerin kendilerine ait olan özel fazlar, genel olarak **mesofaz** olarak isimlendirilirken, sıvı kristal özelliğe sahip olan moleküllere **mesogen** denilmektedir. Kristal halin eriyerek sıvı kristal hale geçtiği sıcaklık **erime noktası (melting point)**, sıvı kristal haldeki maddenin isotropik sıvı faza geçtiği sıcaklık ise **berraklaşma noktasıdır (clearing point)**. Sıvı kristal özellik gösteren bir molekülün, birden fazla mesofaz sergilemesi özelliği, **polimorfizm** adını almaktadır [3, 32, 33].

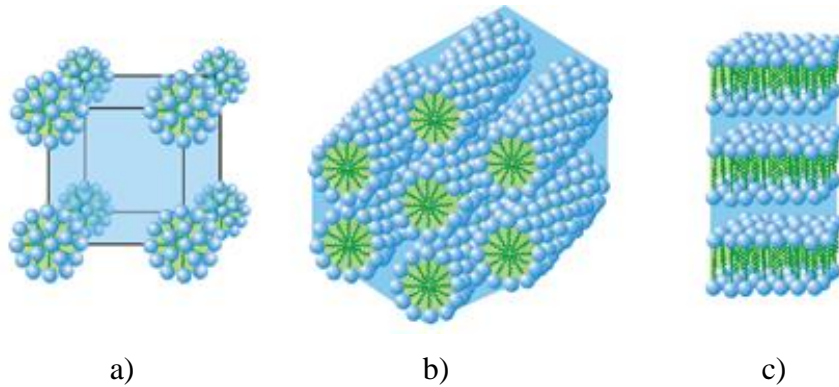
2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller, mesofaz oluşturma şekillerine göre, liyotropik ve termotropik sıvı kristaller olmak üzere iki büyük sınıfa ayrılırlar.

2.3.1 Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller, molekülün bir ucunun liyofilik (çözücü seven) ve diğer ucunun liyofobik (çözücü sevmeyen) kısımlardan oluşan amfifilik moleküllerden oluşurlar. Bu amfifilik moleküller, çeşitli konsantrasyon ve sıcaklıkta uygun bir çözücü ile etkileşime geçerek sıvı kristal fazlarını oluştururlar. Amfifilik moleküllerin liyofilik kısmı (polar baş kısmı) olarak genellikle anyonik karboksilat tuzları veya katyonik kuaterner amonyum tuzları kullanılırken, liyofobik kısım (apolar grup) olarak uzun alkil zincirleri kullanılır. Amfifilik moleküllerin liyofilik ve liyofobik kısımlarının çözücü içerisinde yönelmesiyle **misel** adı verilen yapılar oluşur. En yaygın olarak çalışılan liyotropik sıvı kristal türleri, lamelar, kübik, hekzagonal mesofaz ve "*micellar*" kübik fazlardır. Misel oluşumuna en iyi örnek sabun ve deterjanlarda bulunan yüzey aktif maddelerdir. Burada, amfifilik bir molekül sulu bir ortam içerisine bırakıldığında, polar baş kısımlar suya doğru yönelirken, apolar kısımlar ise kendi aralarında kümelenirler (bkz. Şekil 2.4). Liyotropik sıvı kristallere bir diğer önemli örnek ise vücudumuzun hücrelerinin membranlarını oluşturan amfifilik yapıdaki lipidlerdir (fosfolipidler, glikolipidler ve sfingolipidler vb.). Amfifilik lipidlerin çözücü içerisinde oluşturdukları yapılara ise **visel** adı verilmektedir [32, 34, 35].

Liyotropik sıvı kristallerin mesofaz yapıları; sıcaklık, pH, ışık, manyetik alan, amfifilik molekülün türü, çözücü içeriği ve katkı maddelerinden etkilenirler. Bu nedenle, hazırlama şartları değiştirilerek istenilen faz yapıları elde edilebilir [34].



Şekil 2.4 a) kübik, b) hekzagonal ve c) lamelar liyotropik sıvı kristal faz yapıları [36]

2.3.2 Termotropik Sıvı Kristaller

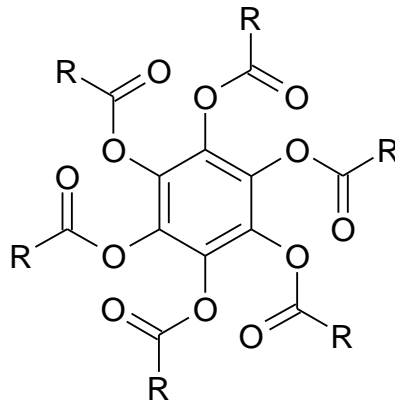
Sıcaklığın etkisiyle ortaya çıkan sıvı kristal fazlarını sergileyen bileşikler, termotropik sıvı kristaller olarak adlandırılırlar. Termotropik sıvı kristallerde mesofazlar, katı kristalin erime noktasının üstündeki sıcaklığa ısıtılmasıyla veya isotropik sıvının berraklaşma noktasının altındaki sıcaklığa soğutulmasıyla elde edilirler. Termotropik sıvı kristaller, mesofazların kararlılıklarına göre iki sınıfa ayrılırlar: Hem katı kristalin ısıtılması ve hem de isotropik sıvının soğutulması ile elde edilebilen, termodinamik olarak kararlı mesofazlar **enansiyotropik faz**, sadece isotropik sıvının soğutulması ile elde edilebilen mesofazlar **monotropik faz** olarak adlandırılmaktadır [37-43].

Termotropik sıvı kristaller, molekül geometrilerine göre üç gruba ayrılırlar:

- Diskotik (disk şekilli) molekül geometrili sıvı kristaller,
- Kalamitik (çubuksu) molekül geometrili sıvı kristaller,
- Bükülmüş (muz şekilli, "bent-core") molekül geometrili sıvı kristaller.

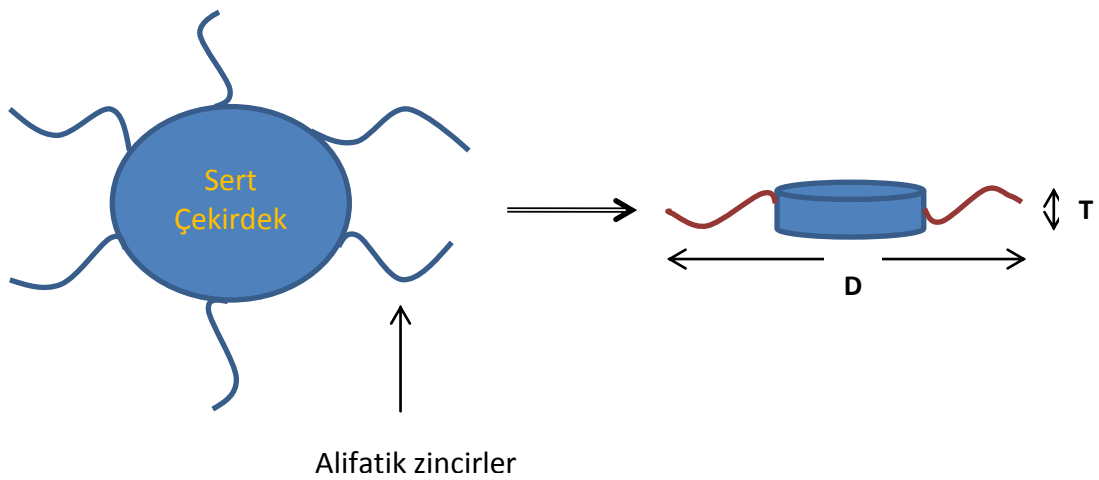
2.3.2.1 Diskotik (Disk Şekli) Sıvı Kristal Fazları

Diskotik sıvı kristaller ilk olarak, 1977 yılında Chandrasekhar ve Billard isimli birbirinden bağımsız iki araştırmacı tarafından rapor edilmiştir. Chandrasekhar ve arkadaşları, altı-sübstitüeli benzen türevlerinde (hekzaalkanoilbenzenler) diskotik mesofazları gözlemlemişlerdir (bkz. Şekil 2.5) [44-47].



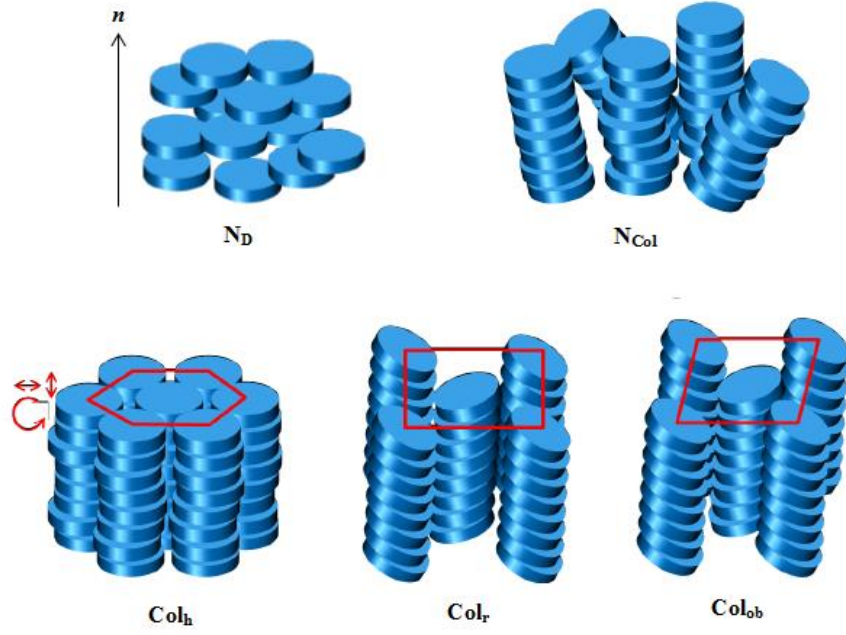
Şekil 2.5 Chandrasekhar ve arkadaşları tarafından sentezlenen ilk diskotik sıvı kristal bileşik serisi ($R = C_nH_{2n+1}$, $n = 4-9$) [44, 45]

Genel yapısı ve genel molekül şekli Şekil 2.6’da sunulan diskotik sıvı kristallerin molekül çapı, disk kalınlığından çok daha büyüktür. Bu durum, moleküle gerekli olan anisotropiyi sağlamaktadır. Diskotik sıvı kristaller genel olarak sert bir merkezi çekirdek (çoğunlukla aromatik) ile bu çekirdeği çevreleyen esnek yan gruplardan oluşur. Disk şeklinli merkezi ünite olarak genellikle benzen, trifenilen veya ftalosiyanın halkaları kullanılır. Disk şeklinli yapıyı sağlayabilmek için merkezi ünite simetrik olmalı ve esnek yan grupların sayısı, merkezi ünite ile uyumlu olacak şekilde olmalıdır. Örneğin, benzen ve trifenilen merkezi üniteleri için altı tane periferel zincir uygun iken, ftalosiyanın halkası için sekiz tane periferel zincire ihtiyaç vardır [22, 44].



Şekil 2.6 Diskotik sıvı kristallerin genel şekli ($D \gg T$)

Diskotik sıvı kristallerin yaygın bilinen iki mesofazı, diskotik nematik faz ve kolumnar fazdır [46, 47]. **Diskotik nematik fazda (N_D)** moleküller sadece yönelimsel düzene sahip olup, konumsal düzen göstermezler. Kalamitik analogunda olduğu gibi, en az düzenli ve akışkanlığı en yüksek olan fazdır. **Kolumnar mesofazda (Col)** ise aromatik çekirdekler, birbiri üstüne bozuk para şeklinde yığılarak kolon şeklini alırlar. Kolonların iki boyutlu kafes içerisinde paketlenme motiflerine göre; hegzagonal (Col_h), tetragonal (Col_t), dikdörtgen (Col_r) ve oblik (Col_{ob}) olarak düzenlenirken, **kolumnar nematik fazda (N_{Col})** iki boyutlu kafes içerisinde paketlenme olmaz, moleküller yalnızca birbirlerine paralel olarak, kısa eksenleri boyunca düzenlenirler (bkz. Şekil 2.7) [32, 46, 48].

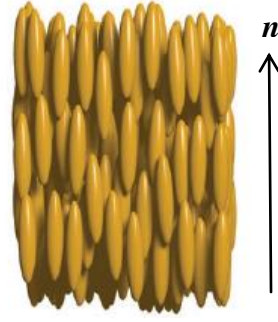


Şekil 2.7 Diskotik mesofazların şematik gösterimi [49]

2.3.2.2 Kalamitik Sıvı Kristal Fazları

Sıvı kristallerle ilgili en eski ve en çok çalışılan grup olan kalamitik sıvı kristaller, nematik ve smektik mesofazlar ve bu fazların kiral analogları da dahil olmak üzere, temelde iki mesofaz sergilerler:

Nematik Faz (N): Nematik ismi, Yunanca ipliksi anlamına gelen *nematos* kelimesinden türetilmiştir. Hem kalamitik ve hem de diskotik moleküller tarafından oluşturulan nematik faz, sıvı kristal fazları içerisinde en düzensiz ve en akışkan faz olması dolayısıyla isotropik sıvı faza en çok benzeyen mesofazdır. Nematik fazda moleküller, pozisyonel düzene sahip olmayıp, direktör (n) adı verilen ve moleküllerin ortalama yönelimlerini gösteren bir vektör boyunca yönlendikleri yönelimsel düzen gösterirler (bkz. Şekil 2.8). Sıvı kristal moleküllerin sahip olduğu temel özellik olan anisotropi özelliğinin yanında yüksek akışkanlık sergilemesi, nematik fazın teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır [7, 32, 50-53].



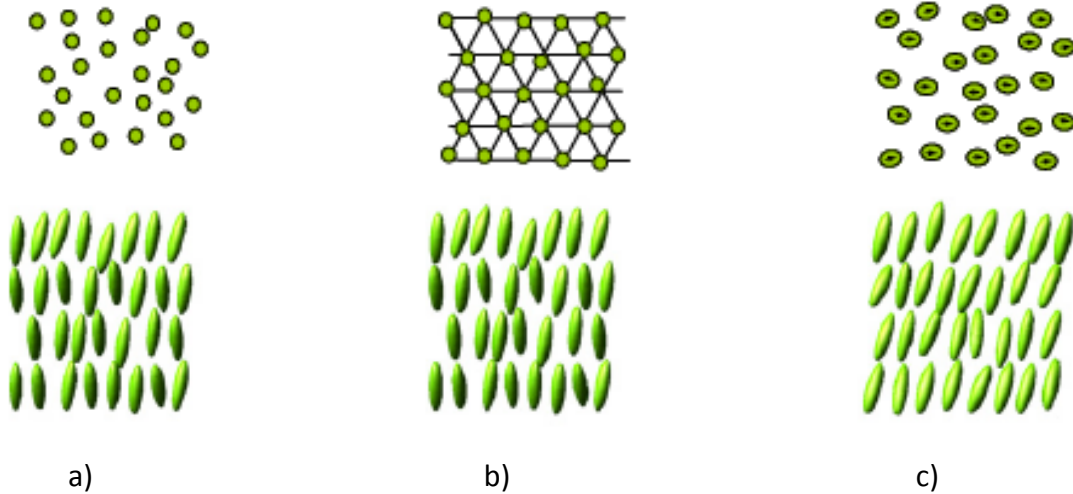
Şekil 2.8 Nematik fazda moleküllerin yönlenmeleri [54]

Smektik Faz (Sm): Smektik ismi, Yunanca "sabun-benzeri" anlamına gelen *smectos* kelimesinden türetilmiştir. Smektik sıvı kristallerin ilk çalışmaları, sodyum palmitat gibi yağ asitlerinin sodyum veya potasyum tuzları olan sabunlarla yapılmıştır. Sonraki yıllarda smektik sıvı kristal çalışmalarının büyük bir çoğunluğu sabunları kapsamamasına rağmen, "**Smektik**" ismi yerleşmiştir ve bu şekilde kullanılmaya devam edilmektedir. Smektik faz, nematik fazdan çok daha düzenli bir fazdır ve viskozitesi de buna bağlı olarak oldukça yüksektir. Smektik fazın en önemli özelliği ve nematik fazdan ayrılan yönü, tabakalı bir yapıya sahip olmasıdır. Moleküller, tabakalaşma oluştururlar ve tabakalar içinde organize olurlar. Tabakalar içerisinde moleküller, hatta tabakalar birbirini üzerinden kayabilirler ki bu özellik smektik sıvı kristallere akışkanlık özelliği kazandırır. Tabakalaşma, tabaka düzlemine göre dik (ortogonal düzenlenme) veya eğimli olabilir. Nematik fazda yalnızca yönelimsel düzen mevcut iken, smektik fazda yönelimsel düzene ek olarak, belirli ölçülerde pozisyonel düzen de bulunmaktadır. Tabakalar içinde moleküler düzenlenmelerden ve tabakalar arası etkileşimlerden dolayı smektik mesofaz polimorfizm gösterir ve bu nedenle çok çeşitli smektik fazlar vardır. Yapısı ve özellikleri en iyi aydınlatılan ve bu nedenle araştırmacılar tarafından en çok çalışılan smektik fazlar, smektik A (*SmA*), smektik B (*SmB*) ve smektik C (*SmC*) fazlarıdır [50, 55-57].

Smektik A mesofazı, en az düzenli smektik mesofazdır. Bu fazda moleküller, tabaka normaline (*n*) paralel olarak sıralanmışlardır ve tabakalar içerisinde dikey olarak yerleşmişlerdir. Dikey yerleşmeden dolayı smektik A mesofazı, ortogonal düzenlenen fazlardandır. Smektik A mesofazında her bir tabaka akışkan olup, tabakalar da birbirini üzerinden kayabilirler [38-47].

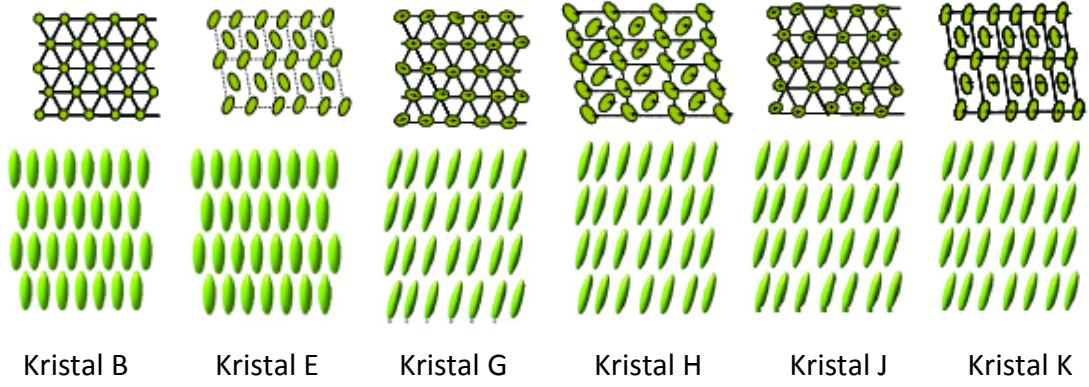
Smektik B mesofazında moleküller, tabakalar içerisinde hegzagonal bir yapı oluşturacak şekilde yerleşmişlerdir. Bu fazda, moleküllerin tabakalar içerisinde konumsal düzenleri bulunmamaktadır. Smektik B mesofazının, hegzatik düzen gösteren iki eğimli analogu bulunmaktadır. Bunlar smektik F (*SmF*) ve smektik I (*SmI*) mesofazlarıdır. Smektik F mesofazında eğim, hegzagonal birimin kenarlarına doğru iken, smektik I mesofazında eğim köşelere doğrudur [47].

Smektik C mesofazı, smektik A mesofazına benzemekle birlikte, bu fazda tabakalar içerisinde yer alan moleküller, tabaka düzlemine belirli bir açı ile yönelmişlerdir. Bu sebeple smektik C mesofazı, smektik A mesofazının eğimli yönelmiş analogu olarak tasvir edilebilir [47]. Smektik A, smektik B ve smektik C mesofazlarında moleküllerin yönelmeleri Şekil 2.9'da sunulmuştur.



Şekil 2.9 a) smektik A, b) smektik B ve c) smektik C mesofazında moleküllerin yönelmeleri [58]

SmA, SmB ve SmC mesofazlarından ayrı olarak, yapıları üç boyutlu kristallere oldukça benzeyen ve bu nedenle *kristal fazlar* olarak tanımlanan smektik fazlar da mevcuttur. Bunlar kristal B, E, G, H, J ve K fazlarıdır (bkz. Şekil 2.10) [47, 58].



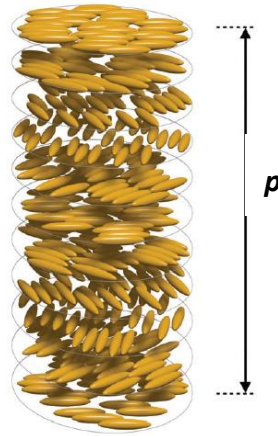
Şekil 2.10 Kristal smektik fazlarda moleküler yönelmeler [58]

Kiral Nematik (Kolesterik) Faz (N^*)

İlk olarak 1888 yılında Reinitzer tarafından kolesterol türevlerinde keşfedildiğinden, kiral nematik faz aynı zamanda kolesterik faz olarak da anılmaktadır. Kiral nematik faz, nematik faz sergileyen bir materyale, kiral bir segmentin ilave edilmesiyle oluşturulabilir. Kiral nematik fazda tekil olarak her bir molekül, tıpkı nematik fazda olduğu gibi düzenlenmiştir. Fakat kiral nematik fazda, moleküler kiralite, direktörü bir heliks oluşturmaya zorlamakta, bunun sonucunda da direktör, belli belirsiz ve kademeli bir dönüş sergilemektedir. Direktörün heliks boyunca bir tam dönüş yapabilmesi için gereken mesafeye, "heliksel adım uzunluğu" anlamında **pitch** denilmektedir (bkz. Şekil 2.11). Kiral nematik faz oluşturmak üzere nematik faza sahip materyallere ilave edilen kiral dopantın konsantrasyonu, pitch adım uzunluğunu etkilemektedir. Düşük konsantrasyonlarda, direktör yavaş bir şekilde döner ve bunun sonucunda pitch adım uzunluğu uzun olur. Yüksek konsantrasyonlarda ise pitch adım uzunluğu kısa olur. Kiral nematik sıvı kristallerde pitch adım uzunluğu ortalama olarak 500 nm civarındadır ve görünür ışığın dalga boyu (400-750 nm arası) ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Bu nedenle kiral nematik sıvı kristaller, nematik sıvı kristallerde bulunmayan birçok kullanışlı optiksel özelliğe sahiptir. Örneğin heliksel yapı, pitch adım uzunluğuna eşdeğer bir dalga boyunu seçici olarak yansıtabilir. Bunun sonucunda, pitch, ilgili dalga boyuna eşit olduğunda, görünür bölgede bir renk görülür. Ek olarak, pitch adım uzunluğu, termal değişimlere karşı hassastır; farklı sıcaklıklarda farklı dalga boyları yansıtılarak, görünen renk de buna bağlı olarak değişmektedir. Moleküllerin sıcaklığının değiştirilmesi de pitch adım uzunluğunu etkilemektedir. Moleküllerin sıcaklığı arttıkça,

pitch adım uzunluğu kısalırken, sıcaklık azaldıkça pitch adım uzunluğu artmaktadır. Bunun sonucunda örneğin, sıcaklık değıştikçe renk değıştiren termometreler üretilebilmekte, yalnızca termometrenin rengine bakılarak sıcaklığın belirlenmesi mümkün olabilmektedir. Ayrıca, farklı bileşiklerin karıştırılmasıyla, pratik olarak istenilen sıcaklık aralığına sahip cihazların yapılması da olasıdır [30, 53, 59, 60].

Kiral nematik fazlar mikroskop altında incelendiklerinde planar (Granjean), parmak izi (fingerprint) ve fokal konik (focal conic) olmak üzere üç farklı tekstürde olabilirler. Eğer heliksel eksen, ışığın düşme düzlemine paralel ise tekstür planar, dik ise parmak izidir. Fokal konik tekstür ise paralellik görülmediğinde ortaya çıkmaktadır [59].

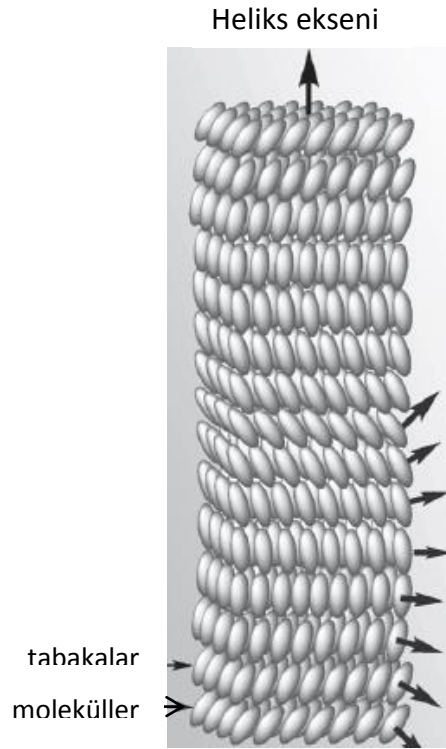


Şekil 2.11 Kiral nematik (N^*) fazda adım uzunluğu [54]

Kiral Smektik C (SmC^*) Fazı

Kiral smektik C (SmC^*) fazı, smektik C fazının eğimli yönlenmiş analogudur. Smektik C fazını oluşturan moleküller kiral olduğunda, faz yapısı temelde aynı kalır fakat moleküler kiralite, eğim açısında herhangi bir değışim yaratmaksızın, moleküler eğim yönünde hafif ve yavaş bir değışim meydana getirir. Tabakadan tabakaya gerçekleşen bu eğim yönündeki değışim, bir heliks meydana getirir (bkz. Şekil 2.12). Kiral nematik fazda olduğu gibi burada da heliks, sıcaklığa bağımlı bir pitch adım uzunluğuna sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda eğim açısı küçük olup, pitch uzunken, düşük sıcaklıklarda eğim açısı çok daha büyük ve pitch kısadır. Dolayısıyla burada sıcaklığın pitch üzerine olan etkisi, kiral nematik fazda görülen etkinin tersidir. Kiral smektik I (SmI^*) ve kiral smektik F

(SmF*) mesofazları, SmC* mesofazının eğim yönleri bakımından analogları olmakla birlikte, bu iki fazda moleküller, SmC* fazındaki moleküllerden daha düzenli ve daha viskozduklar ve bir materyal ilgili her üç mesofazı da sergiliyorsa, SmI* ve SmF* mesofazlarının pitch adım uzunluğu SmC* mesofazındaki pitch adım uzunluğundan daha büyüktür [22, 61, 62].



Şekil 2.12 Kiral smektik C (SmC*) fazında moleküllerin heliksel düzenlenmeleri [63]

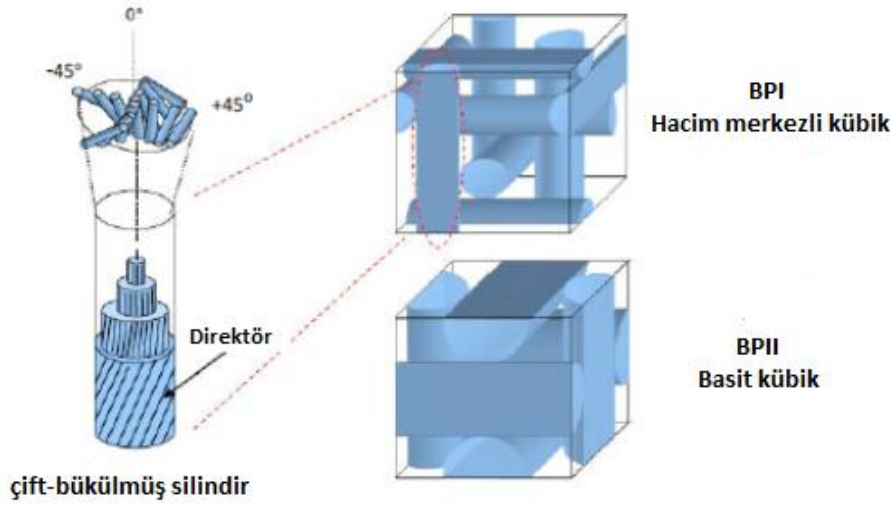
Sıvı kristal sistemlerde ferroelektriklik, ilk olarak SmC* mesofazında keşfedildiğinden, SmC* mesofazının ferroelektrik ve antiferroelektrik cihazlarda kullanımı önem arz etmektedir. Teknolojik uygulamalarda kullanımlarını kolaylaştırmak adına, yüksek P_s (kendiliğinden polarizasyon) değerine ve düşük viskoziteye sahip SmC* mesofazına sahip materyaller dizayn edilmektedir [22, 61, 62].

"Blue" Fazlar (BPs)

"Blue" fazların ortaya çıkışı, sıvı kristal araştırmalarının başlangıcına kadar uzanmaktadır. 1888 yılında Reinitzer, kolesteril benzoatı soğutma esnasında, dar bir sıcaklık aralığında parlak mavi-mor renkte bir geçiş gözlemlemiştir. Ardından Lehmann ve Stumpf, sırasıyla 1906 ve 1911 yıllarında farklı kolesterol türevlerinde de bu geçişi

gözlemlenmiş ve bu durumu yeni, termodinamik olarak kararlı ve isotropik sıvı ile kiral nematik (kolesterik) faz arasında ortaya çıkan bir faz olarak tanımlamışlardır [64].

Blue fazlar yalnızca yüksek kiral materyallerde (yüksek kiral materyal: kiral materyalde bir enantiyomerin diğer enantiyomere göre daha yüksek konantrasyonlarda olması) ortaya çıkar; enantiyomerik fazlalık azaldıkça blue fazlar kaybolur. Blue fazlar bölgesel olarak isotropik sıvılar olmakla birlikte, bu fazda moleküller kendiliğinden organize olurlar ve kompleks üç boyutlu yapılar sahiptirler. Blue fazlar, kusur hatlarıyla ayrılmış çift-bükülmüş (double-twisted) silindirler tarafından oluşturulurlar. Kusur hatlarının ağ yapısına göre üç çeşit blue faz bulunmaktadır, artan sıcaklığa bağlı olarak bu fazlar **BPI**, **BPII** ve **BPIII** şeklinde sıralanmaktadır. **BPI** ve **BPII** kübik simetrik yapısına sahipken (bkz. Şekil 2.13), **BPIII** amorf yapıdadır. BPIII'ün mikroskop altında belirlenmesi güç, bulutlu ve amorf görünümlü yapısından ötürü bu faza **sis fazı** (fog phase) veya **mavi sis** (blue fog) denilmektedir [60, 65-69].



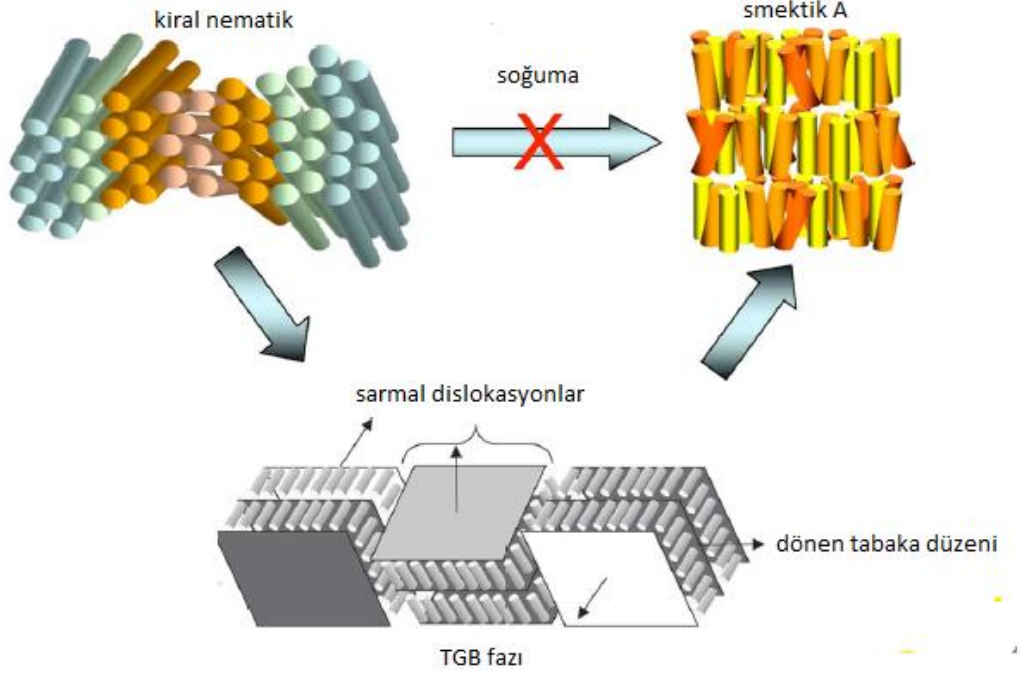
Şekil 2.13 BPI ve BPII fazlarının yapıları [70]

BPI ve BPII'nin sahip olduğu yüksek düzendeki morfolojileri bu fazlara yüksek viskozite, görünür ışığın Bragg yansıması ve hızlı optiksel yanıt gibi ilginç fiziksel özellikler katmaktadır. Bu özellikler fotonik materyaller, elektro-optik cihazlar ve biyolojik sensörler gibi teknolojilerde aranılan etkenlerdir. Buna karşın, blue fazların teknolojik uygulamalarda kullanımlarını kısıtlayan en büyük problem, yukarıda ifade edildiği üzere, bu fazların çok dar bir sıcaklık aralığında ortaya çıkmalarıdır. Bu amaçla son zamanlarda blue fazların sıcaklık aralıklarını genişletmeye yönelik çalışmalar

yapılmaktadır [67, 68]. Bu çalışmaların birinde Kikuchi ve arkadaşları, blue faz gösteren bir materyale polimer ilave ederek polimer/sıvı kristal kompozitleri hazırlamışlardır. Hazırlanan kompozitler, oda sıcaklığını da kapsayacak şekilde, 60 K'den daha fazla bir sıcaklık aralığında blue faz sergilemekte, ek olarak ultra hızlı optiksel yanıtı sahip elektro-optiksel çevrilme davranışı göstermektedir [71]. Bir başka çalışmada ise, karbon nanotüp-katkılı polimer-kararlı sıvı kristaller elde edilmiş ve 40 °C'den daha geniş bir sıcaklık aralığında blue faz kararlılığı sağlanmıştır [72].

Twist Grain Boundary (TGB) Fazları

Twist grain boundary (TGB) fazları 1988 yılından beri bilinmekte ve geçen yıllar içerisinde büyük ilgi görmeye devam etmektedir. Bu fazlar genellikle kısa heliks adımlı (pitch) kiral nematik faz (N^*) ile SmA veya SmC^* fazları arasında ortaya çıkar. Normalde, kiral nematik fazdan SmA^* fazına geçişte, kiral nematik fazın heliksel düzenlenmesi bozularak SmA^* fazının tabakalı yapısının oluşması beklenir. Diğer yandan, yüksek kiraliteye sahip sistemlerde moleküler kiraliteden dolayı moleküller heliksel düzenlenme ihtiyacı duyarken, aynı zamanda daha düşük enerjili tabakalı bir yapı oluşturma isteğine de sahiptirler (bkz Şekil 2.14). Bu iki özellik (heliksel ve tabakalı yapı oluşumu) birbirleriyle uyumsuzdur ve bir kusur (bozukluk) meydana gelmeden bir arada var olmaları imkansızdır. Heliksel ve tabakalı yapının birarada oluşu, lokal smektik yapıya sahip ve birbirlerine sarmal dislokasyon setler aracılığıyla dönen küçük molekül bloklarının heliks-tipi bir yapı oluşturmasıyla gerçekleşir. TGB fazlarının önemli özelliklerinden biri, dairesel polarize ışığı seçici yansıtma özellikleridir. Bu özellik, direktör alanının kolesterik faz ile benzer bir heliksel düzenlenmeye sahip olduğunu göstermektedir. Kiralite, TGB fazlarının gözlemlenebilmesi için bir ön koşuldur. Kiral ve akiral bileşenlerini içeren karışımlarda, kiral bileşenin konantrasyonu (veya enantiyomerik fazlalığı) TGB fazlarını oluşturmada kritik bir etkidir [63, 73, 74].



Şekil 2.14 TGBA fazının genel yapısı ve N* faz ile SmA* fazı arasındaki ilişki [63]

Sıvı Kristallerde Ferroelektriklik ve Kiralite

Yunanca *kheir* (el) kelimesinden türeyen kiralite, Pasteur'un ünlü ve tarihi deneyinden beri kimya alanında en güncel konulardan biri olma özelliğini korumaktadır. Pasteur 1848 yılında, tartarik asidin iki farklı kristal yapı halinde bulunduğunu ve bu yapıların birbirinin ayna görüntüleri olduğunu gözlemlemiştir. Kristal yapıları birbirinden ayırıp, bunların çözeltilerini hazırlayan Pasteur, çözeltilerden birinin düzlem polarize ışığı saat yönünde çevirirken, diğer çözeltinin saat yönünün tersi yönünde çevirdiğini deneylemiştir. Optikçe aktifliğin keşfi, simetri özelliklerinin ve özellikle doğada yer alan kiral nesnelerin incelenmesi açısından bir dönüm noktası olmuştur [21, 74].

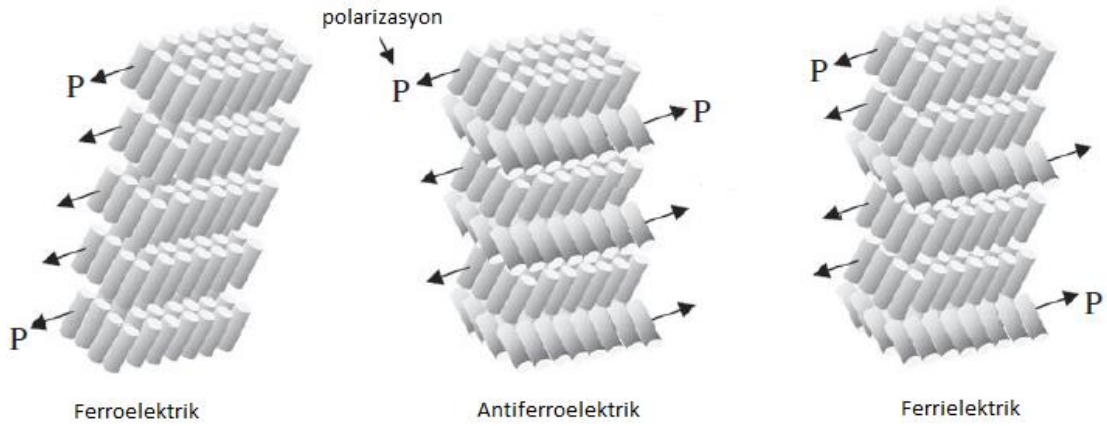
Kiralite, kimyasal ve biyolojik sistemlerde önemli rol oynamaktadır. Tek bir bileşik için kiral özellik, moleküler yapıya bir veya birden fazla kiral karbon atomunun ilave edilmesiyle sağlanırken, makroskopik kiralite, akiral bir materyale kiral bir dopantın eklenmesiyle elde edilir [75]. Sıvı kristallerde ise kiralite, başlı başına bir araştırma sahasıdır. Kiralitenin, sıvı kristal sistemlerde kendiliğinden düzenlenmeye ve sıvı kristal özellikleri üzerine büyük bir etkisinin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle kiral sıvı kristaller üzerine yoğun olarak çalışılmaktadır [6]. Genel olarak sıvı kristal sistemlerde kiralite, asimetrik karbon atomu taşıyan bir segmentin sisteme ilave edilmesiyle

sağlanır. Sıvı kristal sistemlere kiralitenin girişi, kiral olmayan yapısal analoglarına göre farklı özellikler sergilemesine yol açar. Özellikle kiral mesogenlerin kendiliğinden düzenlenmesi ile, heliksel yapılara sahip kiral smektik ve kiral nematik fazlar ile "frustrated" fazlar olan twist grain boundary ve blue fazlar gibi oldukça zengin mesomorfizm ortaya çıkar. Kiral sıvı kristaller, termokromizm ve ferroelektriklik gibi eşsiz optiksel ve elektriksel özelliklerinden dolayı elektro-optik cihazlarda potansiyel uygulamalara sahiptir [13, 76]. Örneğin kiral nematik faz sergileyen sıvı kristaller günümüzde, sıvı kristal göstergeye sahip cihazlarda (LCD'ler), lazerlerde, biyomedikal uygulamalarda, optiksel sensörlerde ve mikrolenslerde yoğun olarak kullanılmaktadır [77-79].

Kiral smektik fazlar ise, kiral nematik ve "frustrated" fazlarda gözlenmeyen çok daha eşsiz özelliklere sahiptir. 1975 yılında Meyer'in, kiral smektik C fazında ferroelektrik özelliğini keşfetmesiyle [80], bu faza olan ilgi belirgin bir şekilde artmıştır. Aslında, yalnızca SmC* fazı değil, diğer eğimli smektik fazlar olan SmI* ve SmF* fazları da ferroelektrik özellik sergilemesine rağmen, SmC* fazının bu fazlar arasında en düzensiz faz oluşu ve viskozitesinin en düşük oluşu gibi özellikleri, teknolojik uygulamalar açısından bu fazı öne çıkarmaktadır. Dolayısıyla, ferroelektriklik konusu anlatılırken, SmC* fazı rol model alınmaktadır [81].

Kiral smektik fazlarda, moleküllerin eğimli ve kiral olmasından ötürü, azalan bir simetri mevcut olup, yerel simetri iki katlı bir dönüş eksenine azalmaktadır. Bunun sonucunda, tabakaların C_2 eksenleri boyunca, dipol momentte bir eşitsizlik meydana gelir ve bu da smektik tabakaların her birinde kendiliğinden polarizasyona (spontaneous polarization: P_s) neden olur. Moleküler eğimin kiralite ile buluşması, tabakaların polar olmasını sağlar ve polarite, bir elektrik alan uygulaması ile değiştirilebilir [13]. P_s , eğim düzlemine dik olup, C_2 eksenine paraleldir. P_s 'nin işareti, kiral bileşiklerin mutlak konfigürasyonuna bağlı olarak pozitif veya negatif olabilir. Smektik tabakaların her biri üst üste binip, sonuçta bir heliksel bir yapı oluştuğunda SmC* fazı ferroelektrik değildir. Çünkü tabaka polarizasyonları heliks adımı (pitch) boyunca ortalama olarak sıfırdır ve bu durumda faz, **helielektrik** olarak tanımlanır. Dışarıdan uygulanan bir elektrik alanı ile heliks çözüldüğünde, makroskopik polarizasyon elde edilir ve faz, ferroelektrik haline gelir [81].

SmC* fazında, ferroelektrik özellikten ayrı olarak, polarizasyon yönündeki değişimlere bağlı olarak **antiferroelektrik** ve **ferrielektrik** gibi özellikler de görülebilmektedir. Antiferroelektrik fazda polarizasyon yönü, birbirini izleyen tabakalarda zıt yönde olup, toplam polarizasyon, ferroelektrik fazda olduğu gibi sıfırdır. Kuvvetli elektrik alan uygulandığında, antiferroelektrik faz, ferroelektrik faza çevrilmekte, elektrik alanı kaldırıldığında ise yeniden antiferroelektrik faz düzenlenmesi gerçekleşmektedir. Ferroelektrik fazda yapı, heliks adımının her 360° lik dönüşü ile tekrarlanırken, antiferroelektrik fazda heliksel yapı, her 180° lik dönüşte oluşmaktadır. Ferrielektrik fazda ise tabakalardaki polarizasyon sıfır olmayıp, net bir değere sahiptir. Burada, tabaka yapısındaki değişim simetrik olmayıp, bir yöne eğilmiş olan tabaka sayısı, diğer yöne eğilmiş olan tabaka sayısından daha fazladır (bkz. Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Ferroelektrik, antiferroelektrik ve ferrielektrik fazda moleküllerin yönelimleri [63]

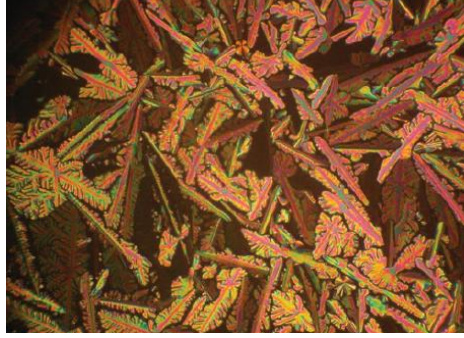
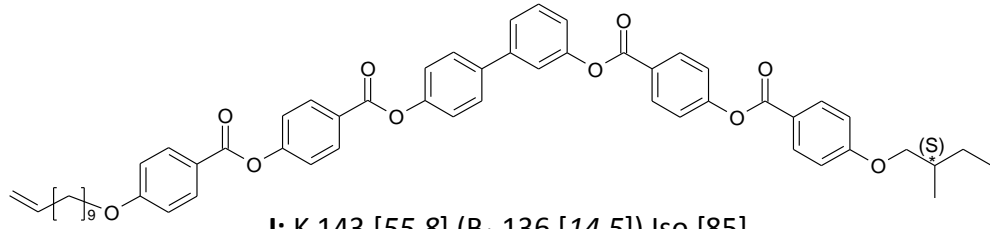
Ferroelektrik özellik sergileyen kiral smektik C fazı; yüksek görüntü kalitesi, hızlı yanıt süresi (mikro-saniyeler), optiksel çift kararlılık, yüksek çözünürlük ve geniş görüş açısı gibi özelliklere sahip düz panel ekranlara sahip cihazlarda yoğun olarak kullanıma potansiyeline sahiptir. Dolayısıyla, kiral smektik C fazına sahip bu mesogenik materyaller, **ferroelektrik sıvı kristaller** olarak adlandırılırlar. Ferroelektrik sıvı kristaller ve bu alandaki gelişmeler, hem temel araştırmacılar ve hem de bu materyaller ile teknolojik uygulamalar açısından ilgilenen çevreler tarafından yakından ve yoğun olarak takip edilmektedir. Bunun önemli bir nedeni, ferroelektrik materyallerin, nematik sıvı kristal materyallerden türetilen klasik sıvı kristal ekranlara sahip göstergelere (LCD'ler) göre ek avantajlara sahip olmasıdır. Örneğin, ferroelektrik sıvı

kristal ekranlarda çevrilme zamanı ("switching" time), bükülmüş nematik cihazlardakine göre 1000 kat daha hızlıdır. Bükülmüş nematik cihazlarda çevrilme zamanı mikro saniyeler düzeyinde iken, ferroelektrik cihazlarda bu süre mili saniyeler civarındadır [13]. Diğer taraftan, ferroelektrik sıvı kristal materyallerin sahip olması gereken bazı önemli fiziksel ve kimyasal özellikler vardır: Bu özelliklerin ilki ve en önemlisi, bu materyallerin ferroelektrik SmC* fazını geniş bir sıcaklık aralığında sergilemesi gerekir. Termal ve kimyasal kararlılık ile ışığa karşı direnç de büyük önem arz etmektedir. Çift kırılma, düşük viskozite, yüksek dielektrik çift eksenlilik ve moleküler eğim açısı gibi etkenler de diğer gerekliliklerdir. Ferroelektrik cihazların başarılı üretimleri için, geniş sıcaklık aralığına sahip SmC* fazının yukarısında, tercihen dar bir sıcaklık aralığına sahip N* ve/veya SmA fazlarını da sergilemeleri gerekir [13, 76].

2.3.2.3 Muz Şekilli Sıvı Kristallerin Fazları

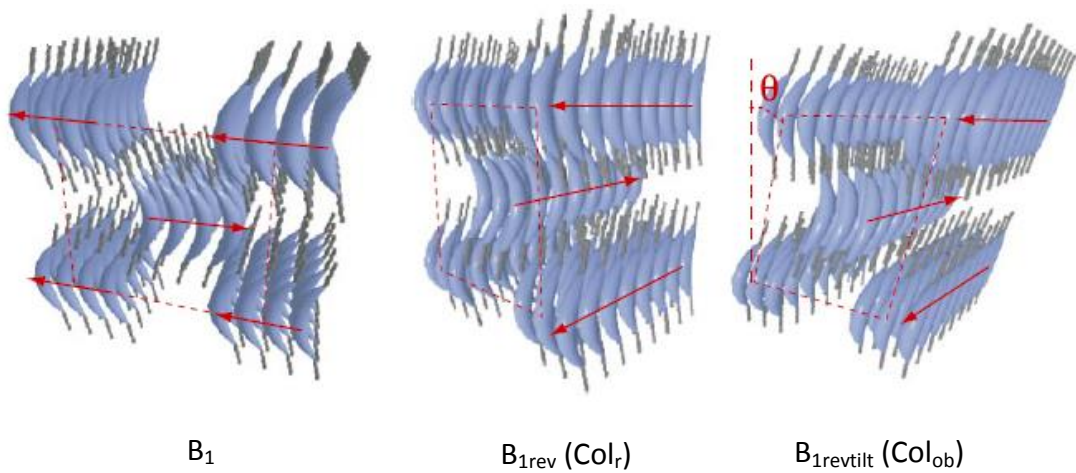
Moleküllerin uzun eksenleri etrafında dönüşlerinin kısıtlı olmasından dolayı, muz şekilli moleküller, tekstür özelliklerine ve X-ray kırınım çalışmalarına bağlı olarak B₁-B₈ olarak nitelendirilen, çok çeşitli ilginç mesofazlar sergilerler. Takezoe ve grubu [82], "bent-core" mesofazlarının tekstürlerini ve XRD karakteristiklerini özetlemiş, Tschierske ve grubu ise [83] mesofazların moleküler organizasyonlarına ve "switching" özelliklerine ait genel bir bakış açısı sunmuştur. B₁-B₈ mesofazlarına ait tanımlamalar ve tekstürler aşağıda açıklanmıştır.

B₁ Fazı: B₁ fazı, kolumnar yapısından dolayı kolumnar faz (Col) olarak kategorize edilir. Mikroskop altında, diskotik sıvı kristallerdeki Col fazına benzer şekilde tipik mozaik tekstürlerine sahip olup, ayrıca dendritik büyüme özelliği de göstermektedir (bkz. Şekil 2.16). X-ray kırınım yöntemiyle moleküler yapısı ilk kez Watanabe [84] tarafından aydınlatılan B₁ fazının iki boyutlu dikdörtgen örgü yapısına sahip olduğu belirlenmiştir [82].



Şekil 2.16 Bileşik I'in mikroskop altında B₁ mesofazına ait dendritik büyüme tekstürü [85]

Yapılan çalışmalar, çevrilme davranışı göstermediği bilinen B₁ fazının bazı alt fazlara sahip olduğunu ve bu alt fazların elektrik alan altında çevrilme davranışı sergileyebildiğini göstermektedir. Elektro-optik ve X-ray çalışmaları neticesinde alt fazlar, Szydłowska ve arkadaşları [86] tarafından muz şekilli moleküllerin tabaka içerisinde paketlenmelerine göre dikdörtgen (rektangüler kolumnar: Col_r veya B_{1rev}) ve eğik dörtgen (oblik kolumnar: Col_{ob} veya B_{1retilt}) olarak sınıflandırılmıştır (bkz. Şekil 2.17) [82].



Şekil 2.17 B₁, B_{1rev} ve B_{1retilt} fazlarına ait moleküler düzenlenme [82]

B₂ Fazı: Yapısı ilk olarak Link tarafından aydınlatılan B₂ fazı, en geniş çapta çalışılan "bent-core" fazlarından biridir. Polar düzene sahip olup, eğimli smektik mesofaz (SmCP) olarak literatürde yer almaktadır. İlk olarak Niori, kendiliğinden polarizasyondan kaynaklı ferroelektrik-benzeri çevrilme davranışı gözlemlemiş ve C_{2v} simetri eksenini boyunca eşsiz bir şekilde bükülen moleküllerin smektik tabakalar içerisinde yakın paketlenmesinden meydana gelen polar düzeni açıklamıştır. Moleküllerin akiral olmasına rağmen polar çevrilme özelliklerinin gözlenmesi, birçok araştırmacının ilgisini bu faz üzerinde yoğunlaştırmıştır [82, 83, 87].

B₂ fazında, moleküllerin polar eksenlerinin ve eğimlerinin yönlerine bağlı olarak, farklı moleküler düzenlenmelerde yapılar bulunmaktadır.

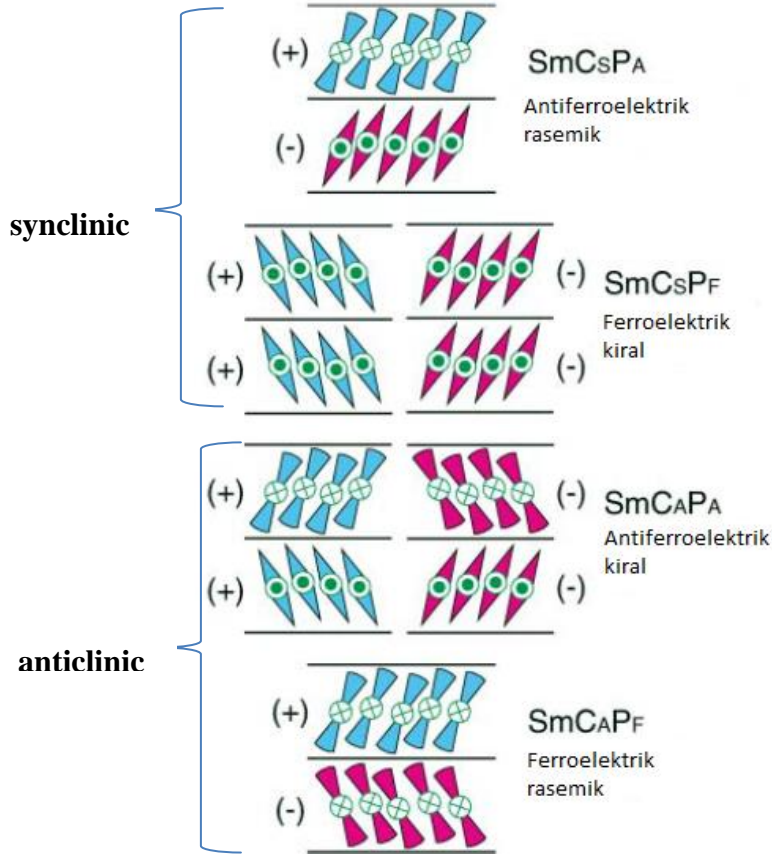
Eğim yönüne bağlı olarak;

- "**Synclinic (SmC_S)**": Moleküllerin eğim yönü bütün tabakalar için aynıdır.
- "**Anticlinic (SmC_A)**": Moleküllerin eğim yönü bütün tabakalar için aynı değildir.

Polar eksenlerinin yönüne bağlı olarak;

- "**Ferroelektrik (SmP_F)**": Moleküllerin polar eksen yönü bütün tabakalar için aynıdır.
- "**Antiferroelektrik (SmP_A)**": Moleküllerin polar eksen yönü bütün tabakalar için aynı değildir.

Bu kavramların haricinde, tabakalarda moleküllerin kiralitesi özdeş ise **homokiral yapı**, değişiklik gösteriyorsa **rasemik yapı** mevcuttur. Açıklanan bu farklı kavramların ışığında, B₂ fazının toplamda 6 izomerinin olduğu saptanmıştır. Bunlar; iki makroskopik rasemik tabaka yapısı (SmC_SP_A ve SmC_AP_F), iki makroskopik kiral (conglomerate) tabaka yapısı (SmC_AP_A ve SmC_SP_F) ve bu kiral yapıların ikişer enantiyomeridir (bkz Şekil 2.18) [82, 83, 87].



Şekil 2.18 Polar smektik C (SmCP) mesofazında görülen altı izomerin şematik gösterimi [88]

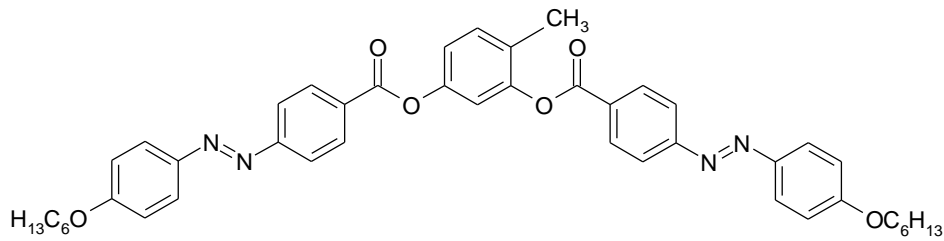
B₃ Fazı: Yapısı ve özellikleri hakkında diğer B_n fazlarından daha az bilgiye sahip olunan B₃ fazı (önceleri SmX₂, HexB_b veya XB₃ olarak da adlandırılıyordu), ferroelektrik "switching" davranışı gösteren yüksek düzene sahip kristal smektik faz olarak kabul edilir. B₃ fazı genellikle B₂ ve B₄ fazları arasında ortaya çıkar. Tekstürü, B₂ fazının hızlı soğutulması ile elde edilir [82, 89].

B₄ Fazı: Genellikle B₃ fazının soğutulmasıyla elde edilen B₄ fazının en karakteristik özelliği, mikroskop altında yoğun mavi renge sahip olmasıdır. Mavi renk, yakın UV bölgedeki ışığın Rayleigh-tipi ışık saçılması dolayısıyla elde edilir. "Smektik Blue" terimi B₄ fazı için kullanılmaktadır ve kiral kalamitik moleküller tarafından sergilenen "blue faz" ile karıştırılmamalıdır. B₄ fazı ferroelektrik çevrilme özelliği göstermemektedir [89].

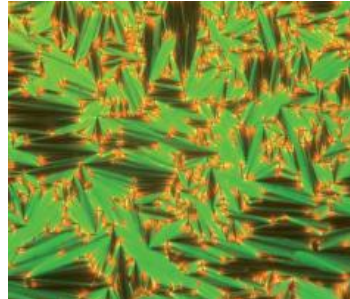
B₅ Fazı: Eğimli smektik bir mesofaz olan B₅ fazı ilk olarak, merkezi çekirdeğin 2-pozisyonuna metil sübstitüentinin bağlandığı "bent-core" sistemlerde ortaya çıkmıştır [90]. Daha sonra ise 2-metil ve 5-flororesorsinol türevlerinde ortaya çıkmıştır [91]. B₅ fazı, B₂ fazının soğutulmasıyla ortaya çıkar. B₂ fazından B₅ fazına geçişteki entalpi küçük

olup, tekstürel değişim çok azdır. B₅ fazının geniş açılı bölgelerdeki X-ray profilinin farklı oluşu, bu fazı B₂ fazından ayrı kılar. Ferroelektrik çevrilme davranışı gösteren B₅ fazının çok sayıda ferro- ve antiferroelektrik özellik gösteren alt fazı bulunmaktadır [89].

B₆ Fazı: B₆ fazı genel olarak kısa uç zincirli "bent-core" sistemlerde ortaya çıkmaktadır. SmC_c, Sm_{int} veya Sm_c gibi sembollerle de ifade edilir. Tabaka aralıkları, "bent" molekül uzunluğunun yarısından daha küçük olan eğimli smektik fazdır [82, 89]. Homolog serilerde, artan zincir uzunluğuna bağlı olarak sırasıyla B₆-B₁-B₂ faz geçişi gözlenir [92]. Tekstürel olarak; SmA mesofazına benzer şekilde uzun "fan-shaped" tekstürü ile veya SmC mesofazında görülen "schlieren" tekstürü ile karakterize edilir (bkz. Şekil 2.19) [82, 89].

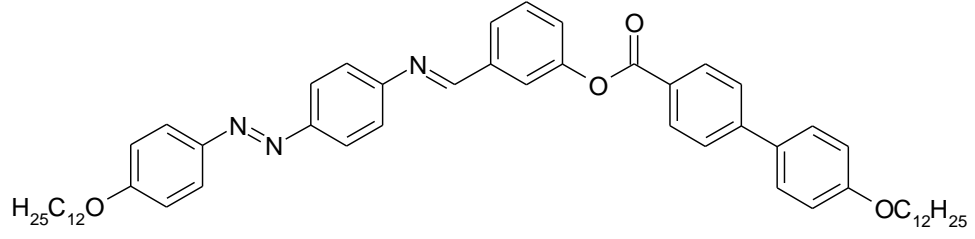


II: K 124 [41.0] B6 131 [11.9] Iso

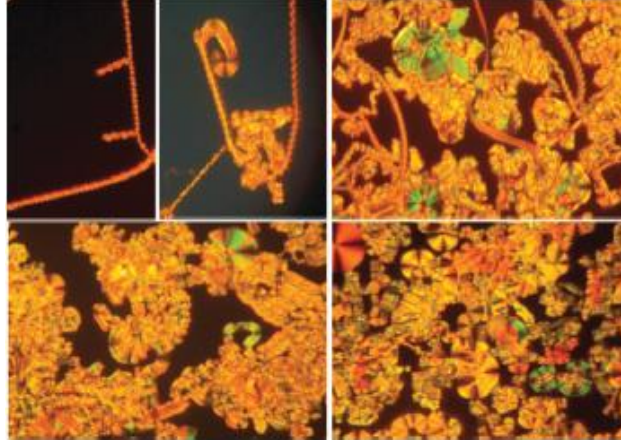


Şekil 2.19 Bileşik II'de gözlenen B₆ mesofaz tekstürü [93]

B₇ Fazı: B₇ fazı ilk olarak 2-nitro sübtitüeli Schiff bazı bileşiklerde ortaya çıkmıştır [89]. Bu fazın en ilginç özelliği, diğer fazlarda görülmeyen çeşitlilikte ve karakterde tekstürler sergilemesidir. Görülen en yaygın tekstürü "sarmal filament" (bkz. Şekil 2.20) olmakla birlikte, "miyelin-benzeri", "akordiyon-benzeri", "dama tahtası-benzeri" ve "muz yaprağı-benzeri" tekstürler de sergileyebilmektedir. Antiferroelektrik "switching" davranışa da sahip olabilir [82].



III: K₁ 98.4 K₂ 121.1 B₇ 167.7 Iso [94]



Şekil 2.20 Bileşik III'de gözlenen B₇ mesofaz tekstürü [94]

B₈ Fazı: B₈ fazı diğer B_n fazlarından daha sonra bulunmuştur. 2001 yılında Bedel ve arkadaşları tarafından sentezlenen bir seri Schiff bazı bileşiğinde, uç zincirin desiloksi olduğu bileşikte bu faz gözlemlenmiştir. Polarizasyon mikroskobunda, isotropik fazın kademeli olarak soğutulması ile, B₇ fazındaki gibi sarmal alanlar oluşmakta, daha fazla soğutmayla "fan-shaped" tekstür elde edilmektedir [82].

SIVI KRİSTALLERDE YAPI-MESOGENİTE İLİŞKİSİ VE HETEROATOMUN ROLÜ

Sıvı kristallerde yapı-mesogenite ilişkilerinin incelenmesi, 100 yıldan uzun bir geçmişe dayanmaktadır. Bu süre içerisinde çok sayıda sıvı kristal materyal sentezlenmiş, bu materyallerin faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiş ve birçok açıdan fiziksel özellikleri geniş çapta karakterize edilmiştir. İlk dönemlerde çalışmalar, artan bilgi birikimini desteklemek ve maddenin bu eşsiz fazını anlamaya yönelik olarak sürdürülmekteyken, daha sonraları itici güç sıvı kristallerin teknolojik uygulama alanları üzerine olmuştur [95]. Sıvı kristallerde yapı-mesogenite ilişkisinin doğru anlaşılması, yorumlanması ve bu doğrultuda moleküler dizaynların yapılması, belirli özelliklere sahip arzu edilen sıvı kristal fazların oluşturulması için esastır. Birçok mesogenik materyal moleküler yapı olarak birbirine benzemekle birlikte, bu materyallerin her biri, belirli faz morfolojisi sergileyen ve fiziksel özellikleri belirleyen, yapısal parçaların kendine özgü bir kombinasyonuna sahiptir [29]. Belirli özelliklere sahip sıvı kristal moleküllerin dizayn edilmesinde moleküler şeklin etkisi oldukça büyük olmakla birlikte, moleküler yapıyı oluşturan yapısal segmentlerde yapılacak küçük modifikasyonlar bile sıvı kristallerin mesomorfik ve fiziksel özelliklerini etkileyerek, büyük değişimlere sebep olabilirler [6].

Sıvı kristal sistemlerde yapı-mesogenite ilişkilerinin çok çeşitli yönlerden incelenmesiyle birlikte, son yıllarda moleküler yapıya heteroatomun girişi ile yapı-mesogenite ilişkisindeki dinamiklerin araştırılması büyük bir ivme kazanmıştır. Heteroatom içeren sıvı kristal materyallerle ilgili olarak yapılan çalışmalarda, bu materyallerin yanal ve/veya uzunlamasına dipoller oluşturabilme kabiliyetleri ve aynı zamanda moleküler şekillerinde meydana gelebilen değişikliklerin optik ve elektronik davranışlarına

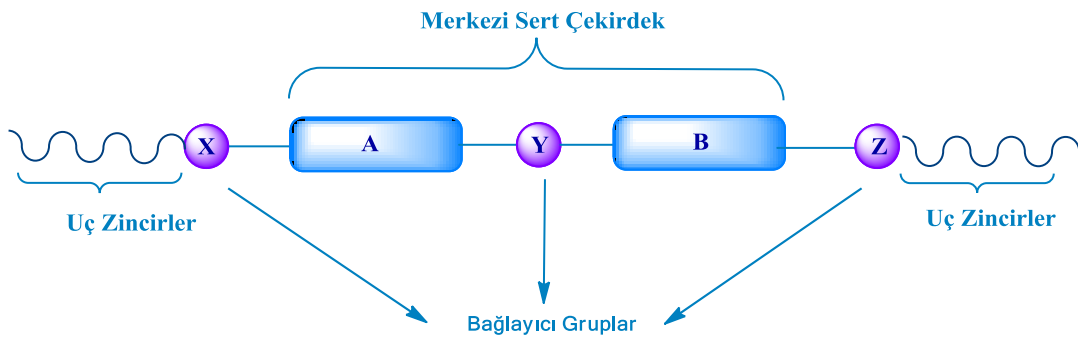
yansıdığı rapor edilmiştir. Bu özellikler, materyal bilimi alanındaki optiksel sinyal işleme ve depolama, organik transistörler, "switching" ferroelektrik materyaller ve organik fotovoltaj cihazlar gibi çok çeşitli optiksel ve fotokimyasal uygulamaların ilerlemesini daha da etkilemiştir [7].

Literatür çalışmaları incelendiğinde, heteroatom içeren sıvı kristal sistemlerde, heteroatom olarak genellikle N, O ve S atomlarının yer aldığı görülmektedir. Bu tür elektronegatif atomların varlığı, molekülün polarlığını, polarizlenebilmesini ve geometrik şeklini belirgin bir şekilde değiştirebilir ve bunun sonucu olarak da mesogenlerin mesofaz türü, faz geçiş sıcaklıkları ve dielektrik özellikleri etkilenebilir. Ayrıca, farklı elektronegativitelere sahip heteroatomların üzerlerinde bulunan bağ yapmamış elektron çiftlerinin varlığı, dielektrik anizotropinin değişimiyle ilgili bir enine dipol moment de oluşturabilir. Heteroatomlar, molekülün dipol moment sabitinin büyüklüğünü ve yönünü etkilediklerinden, sıvı kristalin dielektrik anizotropisinin işaretini ve büyüklüğünü de etkilerler. Ek olarak, benzoksazol, benzotiyazol ve benzotiyofen gibi benzen halka sistemiyle birleşmiş heterosiklik halkaların sıvı kristal araştırmalarında ilgi çekici fonksiyonel mesogenik çekirdekler olduğu belirtilmiştir. Farklı heterosikliklere sahip yüksek π -konjuge sistemine sahip sıvı kristal moleküllerine olan ilginin artışı, bu moleküllerin organik fotoniklerde kullanım olasılıklarını artırmaktadır [7].

Heteroatom olarak özellikle **azot** atomunun farklı sıvı kristal sistemlerde ve bu sistemlerin moleküler segmentlerinde (merkezi ünite, bağlayıcı grup veya uç zincirlerde) kullanılması, ilginç sonuçlar doğurabilmektedir. Azot atomunun farklı moleküler sistemlerde, farklı segmentler olarak yer almasına dair bilgiler, aşağıdaki başlıklarda açıklanmıştır.

3.1 Kalamitik Sıvı Kristallerde Yapı-Mesogenite İlişkisi ve Heteroatomun Rolü

Termotropik sıvı kristaller içerisinde yer alan ve en çok çalışılan grup olan kalamitik sıvı kristaller, temel olarak merkezi sert çekirdek ünitesi ile esnek uç zincirlerden oluşurlar (bkz. Şekil 3.1). Merkezi sert çekirdek ünitesi, iki veya daha fazla sayıda aromatik (veya heteroaromatik) halka sistemi içerir. Halkalar, birbirlerine direkt olarak bağlanabildiği gibi, çoğu durumda bağlayıcı gruplar da kullanılabilir. Yalnızca merkezi sert çekirdeğin varlığı, sıvı kristal fazların oluşumu için yeterli esneklik ve düşük erime noktasının sağlanmasında yeterli değildir. Erime noktasını düşürmek ve esneklik kazandırmak amacıyla, uç zincirlere ihtiyaç duyulur. Uç zincir olarak genellikle düz alkil veya alkiloksi grupları ile, moleküler kiralitenin yapıya dahil edilmesi amacıyla kiral zincirler veya moleküllerde mikrosegregasyon oluşturmak için florokarbon zincirleri de molekülde yer alabilmektedir [19].

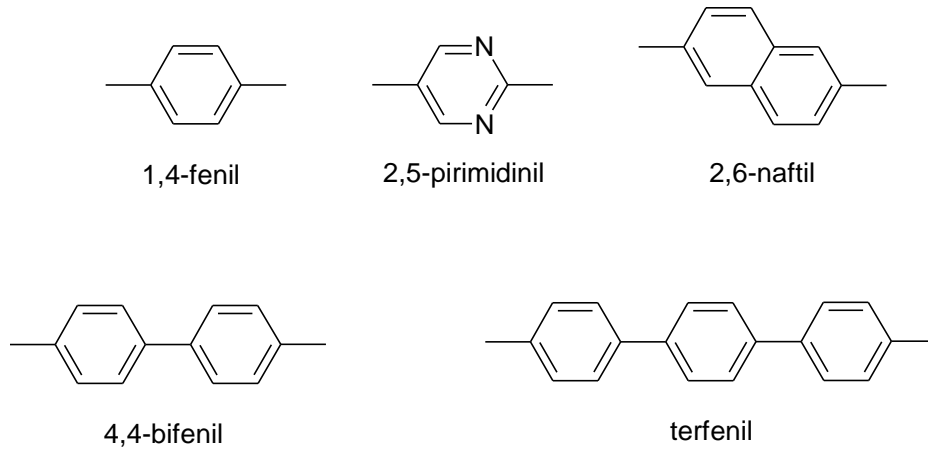


Şekil 3.1 Kalamitik mesogenlerin genel yapısı

Kalamitik sıvı kristallerin moleküler yapılarına heteroatom olarak azot atomunun dahil edilmesi, çok çeşitli ve ilginç sonuçlar ortaya çıkarmaktadır. Azot atomunun kalamitik sistemlerin farklı segmentlerinde yer alması ile moleküllerin fiziksel özelliklerinde değişimler gözlemlenmekte, mesomorfik sıcaklık aralıkları değişime uğramakta ve farklı mesofaz türleri ortaya çıkmaktadır. Örneğin, kiral kalamitik moleküllerin bağlayıcı gruplarında heteroatom olarak azot atomunun kullanılmasıyla elde edilen Schiff bazı esaslı mesogenlerde, kiral nematik ve kiral smektik mesofazlara ek olarak, *Blue* faz ve *TGB* faz gibi *frustrated* mesofazlar ortaya çıkabilmektedir [13, 14]. Heteroaromatik halka olarak piridin kullanıldığı sistemlerde ise, piridin halkası ile karboksilik asitler arasındaki moleküllerarası hidrojen bağı, supramoleküler kompleks yapılar oluşturmak için çok verimli bir yöntemdir [18].

3.1.1 Merkezi Ünite Heteroatomun Rolü

Kalamitik sıvı kristallerde merkezi ünite, birbirlerine direkt olarak veya bağlayıcı gruplar aracılığıyla lineer şekilde bağlanmış halka sistemleridir. Halkalar genellikle sert aromatik veya heteroaromatik yapıda olup, yapının lineer halde kalmasını sağlamakla birlikte, sistemin anizotropik özellik kazanmasının da başlıca etkenidir. Görece olarak sentezinin kolay olmasından dolayı, merkezi ünite olarak 1,4-fenil halkası sıklıkla kullanılmakla birlikte, 2,5-pirimidin ve 2,6-naftalen halkalarının kullanımı da yaygındır (bkz. Şekil 3.2) [22].



Şekil 3.2 Kalamitik sistemlerde yaygın olarak kullanılan çekirdek yapıları [22]

Heterosiklik esaslı sıvı kristallerin sentezinde ortaya çıkan bilimsel ilgi, bir dizi piridin esaslı sıvı kristal moleküllerinin sentezlenmesini sağlamıştır. Mesogenin artan polarizlenebilmesinden dolayı, piridinin merkezi sert çekirdek ünitesinin bir parçası olarak kullanılması ile düzenli yapılara sahip mesogenik materyaller elde edilebilmektedir [96, 97].

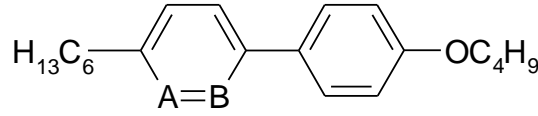
Piridin, benzen oldukça benzer; aralarındaki tek fark, benzen halkasındaki -CH grubunun yerini piridinde azot atomu almıştır. Piridinin rezonans kararlılık enerjisi benzen analoguna göre az miktar daha düşüktür. Geometrik olarak piridin, düzlemsel bir molekül olup, hafifçe bükülmüş bir altıgen yapısındadır. Çünkü C-N bağ uzunluğu (134.0 pm), C-C bağ uzunluğundan (139.5 pm) daha kısadır. Ek olarak, piridin 2.19 debyelik bir dipol momente sahiptir (siyano grubunun dipol moment değerinin (4.0 debye) neredeyse yarısı). Dolayısıyla, sıvı kristal sistemlerde çekirdek ünitesi olarak benzen halkası yerine piridin halkasının kullanılmasıyla mesomorfik özelliklerde

meydana gelebilecek değişimler büyük bir dikkatle incelenmektedir. Piridin türevleri genellikle TN (twisted nematic) ve STN (super twisted nematic) uygulamaları için sıvı kristal malzemelerinin bileşenleri olarak seçilir. Ek olarak, piridin N-oksit bileşikleri, geleneksel sıvı kristallerin optik ve elektriksel özelliklerini, paramanyetik bileşiklerin manyetik ve elektronik özellikleri ile birleştirebilen yeni ileri yumuşak malzemeler olarak işlev görebilir [7].

Piridin esaslı sıvı kristallerin sentezi genellikle halka kapanma reaksiyonunu içerir. Bu reaksiyonda bir enamin, bir vinil keton ile reaksiyona sokularak bir dihidropiran türevi elde edilir. Ardından, dihidropiran türevinin, hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonu sonucu ilgili piridin esaslı sıvı kristal molekülü sentezlenmiş olur. 2,5-disübstitüeli piridin türevlerinin hazırlanmasındaki bir diğer yol, sodyum varlığında asetofenonun etil format ile reaksiyonu, ardından siyanoasetamid ile siklizasyonu, klorun oksijen ile yer değişimi ve klorun indirgen eliminasyonudur. Piridin esaslı sıvı kristal bileşikleri aynı zamanda, bir palladyum kompleksi varlığında, arilboronik asitlerin halopiridinlerle "Cross-Coupling" reaksiyonu sonucu da elde edilebilir [98].

Piridin halkasının merkezi sert çekirdek ünitesinin bir parçası olarak kullanılmasına örnek olarak Pavluchenko ve grubunun yaptığı bir çalışma gösterilebilir (bkz. Çizelge 3.1). Bu çalışmada, molekülde merkezi ünite olarak piridin esaslı bifenil çekirdek, uç zincir olarak ise molekülün bir ucunda *n*-hekzil, diğer ucunda ise *n*-butoksi zincirleri kullanılmıştır. İlgili çizelge incelendiğinde, piridin halkasında yer alan azot atomunun halka üzerindeki pozisyonunun değişiminin mesomorfik özellikler üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir: Bileşik **IV-a**'da piridin halkasındaki azot atomu, uç pozisyona yakın konumda olup, geniş bir Smektik mesofaz aralığı sergilenmektedir. Azot atomunun uç pozisyona uzak olduğu **IV-b** bileşğinde ise, dar bir smektik mesofaz aralığı gözlemlenmiş, ek olarak nematik fazın ortaya çıktığı belirlenmiştir [99].

Çizelge 3.1 Piridin halkasında azot atomunun pozisyonunun değişiminin mesomorfik özelliklerde meydana getirdiği değişimler [99]

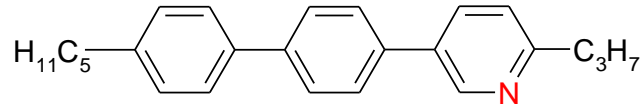


IV

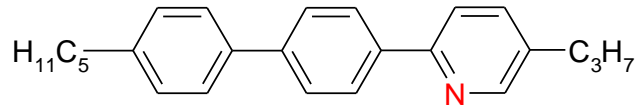
<i>Bileşik</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları</i>
IV-a	N	CH	K 48.0 Sm 85.0 Iso
IV-b	CH	N	K 50.0 Sm 54.0 N 61.0 Iso

Heterohalkada yer alan azot atomunun halka üzerindeki pozisyonunun, mesofaz türü ve mesomorfik geçiş sıcaklıkları üzerinde etkili olduğu bir başka çalışmaya örnek olarak Burrow ve ekibinin yaptığı çalışma verilebilir (bkz. Çizelge 3.2). İlgili çizelge incelendiğinde, her üç bileşiğin de piridin esaslı *p*-terfenil merkezi üniteye sahip olduğu, uç pozisyonlarda ise *n*-pentil ve *n*-propil zincirlerinin yer aldığı görülmektedir. Bileşik VI'da yalnızca nematik faz oluşumu gözlemlenirken, Bileşik VII'de nematik faza ilave olarak smektik polimorfizm ortaya çıkmış, Bileşik V'in ise yalnızca smektik polimorfizm sergilediği belirlenmiştir. Ek olarak, ilgili bileşiklerin berraklaşma noktası değerlerine bakıldığında, Bileşik V'in en yüksek berraklaşma noktası değerine sahip olduğu görülmektedir [97].

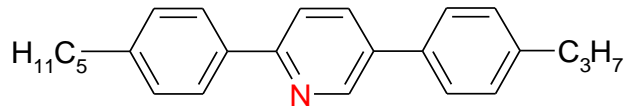
Çizelge 3.2 Heteroaromatik halkada azot atomunun pozisyonun değişiminin mesomorfik özelliklerde meydana getirdiği değişimler [97]



V



VI



VII

Bileşik	Faz Geçiş Sıcaklıkları
V	K – SmX 163 SmE 178 SmB 211SmA 222 Iso
VI	K 171 N Iso
VII	K 86 SmX 91 SmB 164 SmA 201 N 203 Iso

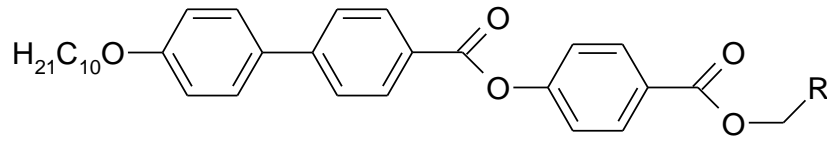
Kalamitik moleküllerin uç pozisyonlarında yer alan piridin halkasının mesogeniteye etkisi:

Piridin halkasının, kalamitik sıvı kristal moleküllerde **piridil** halkası olarak kullanıldığı çok sayıda çalışma rapor edilmiştir. Kalamitik sıvı kristallerin uç pozisyonlarında heteroaromatik halkaların kullanılması, sıvı kristallerin fiziksel özelliklerini (örneğin büyüklük ve dipol moment gibi) kolaylıkla etkileyebilmektedir. Piridin halkasının moleküllerin uç pozisyonlarında kullanılması ile, piridin halkası ile karboksilik asid segmentleri arasındaki hetero-moleküllerarası hidrojen bağı aracılığıyla, kendiliğinden organize olabilen sıvı kristal supramoleküler kompleks yapılar elde edilebilir [100, 101]. İlginç bir nokta da şudur ki, hidrojen bağıny meydana getiren öncüllerin, bazen her ikisi

de kendi başlarına mesomorfik özellik göstermezken, hidrojen bağı sayesinde oluşan kompleks yapının mesomorfik özellikler sergilemesidir. Hidrojen bağının, materyallerin ve hatta cihazların hazırlanmasındaki en kolay ve en rahat yaklaşımlardan biri olduğu bilinmektedir. Kendiliğinden organize olabilmenin hazırlanmasının kolaylığı ve H-bağının öncülerinin bileşiminin ayarlanmasının elverişliliği sayesinde, birçok fonksiyonel materyal ve cihaz, geleneksel zaman alıcı ve pahalı kimyasal sentezler olmadan elde edilebilmektedir. Örneğin, hidrojen bağı oluşturmak üzere stilbazol ünitesi ile alkoksi benzoik asidin veya fenolün birleşimi ile polimerler, yakın-infrared polimerde saçılmış sıvı kristal filmler ve geniş-bantlı yansıma filmleri elde edilebilmektedir. Diğer taraftan unutulmamalıdır ki, arzu edilen özelliklerde mesofaz davranışı sergilemesi istenilen yeni bileşiklerin tasarımlarını kolaylaştırmak için, benzer yapıdaki kalamitik molekülere karşılık gelen mesogenik özelliklere ilişkin detaylı bir araştırma yapılması gerekmektedir [102].

Piridin halkasının kalamitik sıvı kristal moleküllerinin uç pozisyonlarında kullanılmasına, Liu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışma örnek olarak gösterilebilir. Liu ve arkadaşları, farklı alkoksi zincir uzunluğuna sahip bifenil esaslı karboksilik asid ile sırasıyla 2-, 3- ve 4-piridinmetanol'ün esterleşme reaksiyonunu gerçekleştirerek, piridin halkasındaki azot atomunun pozisyonuna bağlı olarak üç seri bileşik sentezlemiştir. Her bir seriden örnek olarak alkoksi zincirinin *n*-desiloksi olduğu bileşik seçilmiş ve bu bileşiklerin mesomorfik geçiş sıcaklıkları Çizelge 3.3'de sunulmuştur. İlgili bileşikler incelendiğinde, uç pozisyonda 2-piridil halkasının yer aldığı Bileşik **VIII-a**'nın erime noktasının en düşük ve berraklaşma noktasının en yüksek değere sahip olduğu ve ek olarak SmC mesofaz aralığının üç bileşik içerisinde en geniş aralıkta ortaya çıktığı görülmektedir. Uç pozisyonunda 4-piridil halkasının yer aldığı Bileşik **VIII-c**'nin ise SmA mesofaz aralığı en geniş değerdedir [100].

Çizelge 3.3 Uç pozisyonunda piridil halkasının ve pozisyonunun mesomorfik özelliklere etkisi [100]



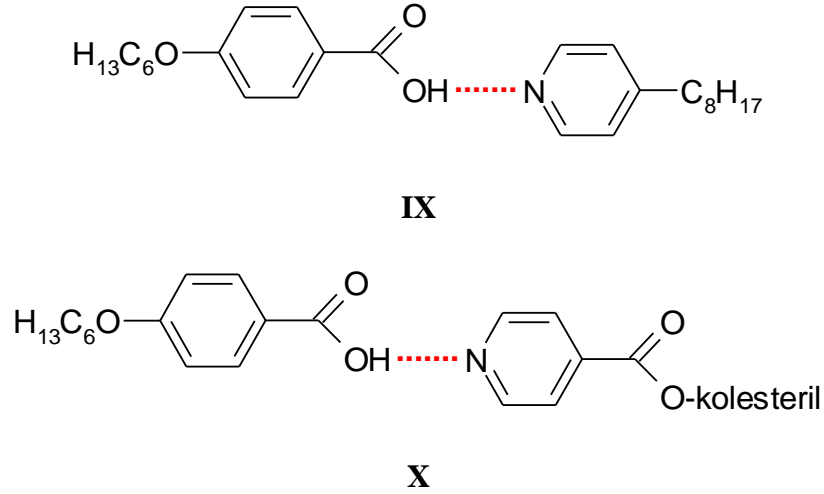
VIII

<i>Bileşik</i>	<i>R</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları</i>
VIII-a	 2-piridil	Iso 165.9 SmA 109.8 SmC 79.7 SmX 64.1 K
VIII-b	 3-piridil	Iso 144.8 SmA 116.5 SmC 101.2 SmX 83.3 K
VIII-c	 4-piridil	Iso 162.2 SmA 92.8 SmC 82.3 SmX 75.2 K

Piridin halkasının kalamitik sıvı kristal moleküllerin uç pozisyonlarında **piridil** halkası olarak yer alıp, karboksilik asidlerle moleküllerarası hidrojen bağı yaptığı çalışmalara ait iki örnek, Çizelge 3.4'de sunulmuştur. Bileşik **IX**'de 4-hekziloksibenzoik asid ile 4-oktilpiridin molekülleri arasında hidrojen bağı oluşmaktadır. Bu bileşikte yalnızca N mesofaz gözlemlenmiştir. Bileşik **X**'de ise, Bileşik **IX**'den farklı olarak, 4-hekziloksibenzoik asid ile hidrojen bağını oluşturan piridin türevli segmentte kiral karbon atomlarına sahip kolesteril halkası yer almaktadır. Bunun sonucu olarak, yapılan

incelemelerde Bileşik X'de kiral (SmA* ve N*) ve "frustrated" mesofazların (TGBA*) ortaya çıktığı belirlenmiştir [17, 101].

Çizelge 3.4 Piridin halkasının 4-heksiloksibenzoik asitle yaptığı hidrojen bağlı kompleksler [17, 101]

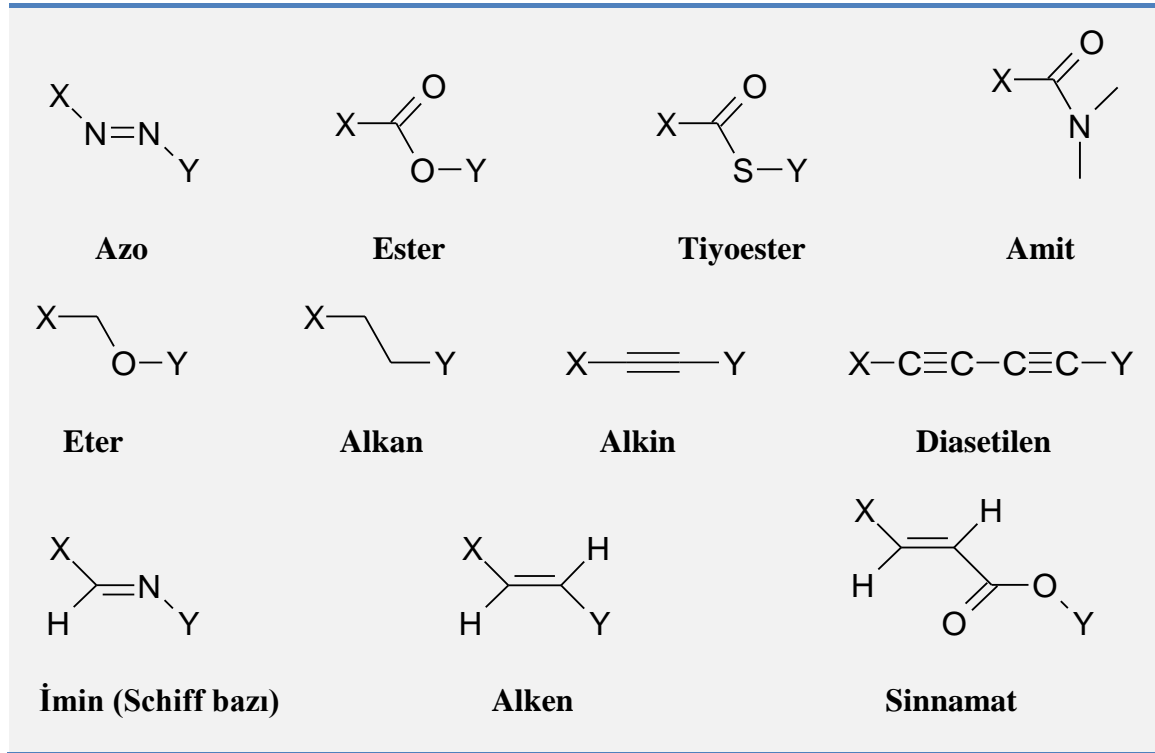


<i>Bileşik</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları</i>
IX	K 38 N 48 Iso
X	K 127.2 SmA* 155.2 TGBA* 157.46 N* 195.64 Iso

3.1.2 Bağlayıcı Gruplar ve Bağlayıcı Gruplarda Heteroatomun Rolü

Kalamitik moleküllerde, çekirdek ünitesinin bir parçasını, diğer bir parçaya bağlayan yapısal üniteler, *bağlayıcı grup* olarak isimlendirilmektedir. Bu gruplar aynı zamanda, uç zincirlerin çekirdek ünitelerine bağlanmasında da kullanılabilir. Bağlayıcı gruplar, moleküllerin polarizlenebilmesini ve esnekliğini etkilemekle birlikte, yapının lineer halde kalmasına da yardımcı olurlar. Bağlayıcı grupların kullanılmasıyla moleküle kazandırılan esneklik, mesogenin geçiş sıcaklıklarını azaltmada etkin bir rol oynamaktadır. Diğer taraftan bağlayıcı gruplar; molekülün termal, kimyasal ve fotokimyasal kararlılığını hatta renkliliğini dahi etkileyebilmektedir. Bağlayıcı gruplar, mesogenik bileşiklerin sentezinde bir bağlantı noktası sağladığından, bağlayıcı gruplar içeren sıvı kristalleri sentezlemek, direkt olarak bağlanmış sıvı kristalleri elde etmekten

çok daha kolaydır. Mesogenik materyallerin sentezinde, çok sayıda ve çeşitte bağlayıcı grup kullanılmaktadır (bkz. Şekil 3.3) [29].

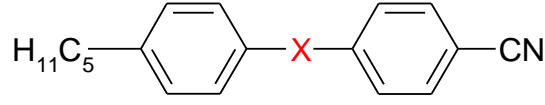


Şekil 3.3 Kalamitik moleküllerde kullanılan çeşitli bağlayıcı gruplar [29]

Bağlayıcı grup olarak heteroatom içeren, özellikle oksijen ve azot atomlarının kullanılmasıyla elde edilen ester ve imin (Schiff bazı) esaslı kalamitik sıvı kristaller, bu heteroatomların sahip olduğu ve moleküllerin yapısal ve mesogenik özelliklerinde meydana getirdiği değişimler dolayısıyla dikkat çekmekte ve bu nedenle diğer bağlayıcı gruplardan çok daha fazla çalışılmaktadır.

Heteroatom içeren bağlayıcı grupların mesomorfik özellikler üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla yapılan bir çalışmanın sonuçları, Çizelge 3.5'de sunulmuştur. Aromatik halkalar arasında herhangi bir bağlayıcı grup içermeyen, referans Bileşik **XI-a** ve imin bağlayıcı grubu içeren Bileşik **XI-c**, enansiyotropik nematik faza sahipken, ester, azo ve metilenoksi bağlayıcı gruplarına sahip, sırasıyla Bileşik **XI-b**, **XI-d** ve **XI-e**'nin monotropik nematik faz sergiledikleri gözlemlenmiştir [29].

Çizelge 3.5 Bağlayıcı grupların mesomorfik özelliklere etkisi [29]



XI

<i>Bileşik</i>	<i>X</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları</i>
XI-a	bağ	K 24 N 35 Iso
XI-b	-COO-	K 64.5 (N 55.5) Iso
XI-c	-CH=N-	K 46.4 N 75 Iso
XI-d	-N=N-	K 89 (N 86.5) Iso
XI-e	-CH ₂ O-	K 49 (N -20) Iso

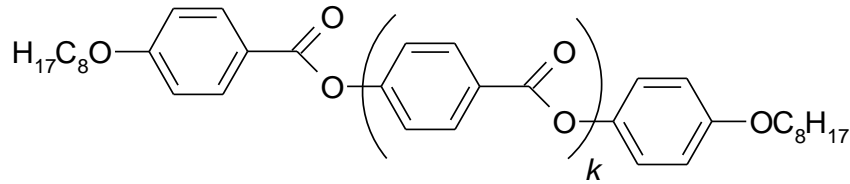
Ester Bağlayıcı Grubu

Ester bağlayıcı grubu; kararlılığı, kolay sentezlenebilirliği ve görece olarak düşük erime noktasına sahip mesogenler oluşturabilme özelliğinden dolayı kalamitik sıvı kristallerde sıklıkla kullanılmaktadır. Ester bağı aynı zamanda, tabakalı bir düzenlenmeye ve karbonil grubunun polarizlenebilmesinden dolayı smektik fazların oluşumuna katkıda bulunur [76]. Diğer taraftan, aromatik halkaları birbirine bağlayan ester bağlantı grubunun sayısı ve yönünün değişmesi, moleküllerin polarizlenebilmesini etkiler ve mesomorfik davranışlar üzerinde önemli değişimler yaratır [103-105].

Çizelge 3.6'da, kalamitik bir molekülde yer alan ester bağlayıcı grubunun sayısının artışı ile mesomorfik özelliklerde meydana gelen değişimler sunulmuştur. İlgili bileşikler incelendiğinde, her üç bileşikte de smektik ve nematik mesofazların ortaya çıktığı görülmektedir. Tek ester bağına sahip Bileşik **XII-a**'da SmC ve N mesofazlar ortaya

çıkarken, iki ester bağına sahip Bileşik **XII-b'**de SmC, SmA ve N mesofazları gözlemlenmiş, üç ester bağına sahip Bileşik **XII-c'**de ise SmA ve N mesofazları belirlenmiştir. Ek olarak, moleküldeki ester bağlayıcı grubunun sayısı arttıkça, erime ve berraklaşma noktalarının da artış gösterdiği görülmektedir [103-105].

Çizelge 3.6 Ester bağlayıcı grubunun sayısının mesomorfizm üzerine etkisi [103-105]

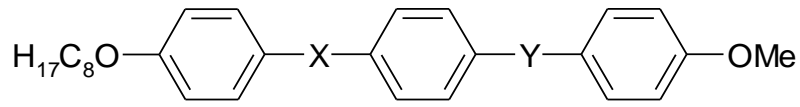


XII

<i>Bileşik</i>	<i>k</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları</i>
XII-a	0	K 63.3 SmC 73.8 N 93.1 Iso
XII-b	1	K 84 SmC 142 SmA163 N 188 Iso
XII-c	2	K 124 SmA 237 N 250 (bozunma)

Moleküldeki mevcut ester bağlayıcı gruplarının sayısına ek olarak, ester grubunun yönelimi de mesomorfizm üzerinde büyük değişimlere sebep olabilmektedir. Çizelge 3.7'de ester bağlantı grubunun yönünün değişiminin, mesomorfizm üzerine olan etkileri verilmiştir. İlgili bileşikler incelendiğinde, tüm bileşiklerde nematik faz gözlemlenirken, yalnızca Bileşik **XIII-a'**da nematik faza ilave olarak smektik fazın ortaya çıktığı saptanmıştır. Nematik mesofaz aralığı ise en geniş olarak Bileşik **XIII-b'**de ölçülmüştür [106].

Çizelge 3.7 Ester bağlantı yönünün değişiminin mesomorfizm üzerine etkileri [106]



XIII

<i>Bileşik</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları</i>
XIII-a			K 107 SmA 122 N 226 Iso
XIII-b			K 101 N 214 Iso
XIII-c			K 124 N 224 Iso
XIII-d			K 167 N 218 Iso

İmin (Azometin, Schiff Bazı) Bağlayıcı Grubu

İmin bağlayıcı grupları (-CH=N-), sıvı kristallerde en eski ve en çok çalışılan grup olma özelliğini taşımaktadır. Karbon analoglarına göre izoelektronik olmaları nedeniyle iminler, geleneksel konjuge materyallere alternatif olabilirler. İmin grubu; ışık yayan diodlar, güneş pilleri, sıvı kristal ekranlar ve sensörler gibi elektronik ve optoelektronik cihazlar için gerekli olan yüksek kimyasal, oksidatif ve redüktif direnç ve yarıiletken optiksel yetenekler gibi ilginç özellikler gösterir. İmin bağlayıcı grubu, aşağıda sıralanan avantajlarından dolayı sıvı kristal sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [14, 15, 76, 107]:

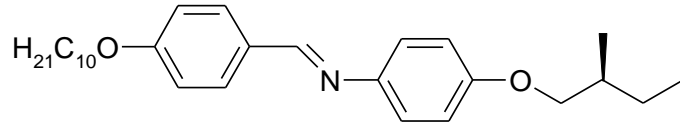
- moleküler yapının lineer halde kalmasına yardımcı olması,
- π -konjugasyonu göstermesi,

- çok yönlülüğü,
- yapısal çeşitliliği,
- kolay sentezlenebilmesi ve türevlendirilebilmesi,
- görece olarak düşük erime noktalarına ve geniş mesomorfik sıcaklık aralıklarına sahip mesogenler oluşturabilmesi.

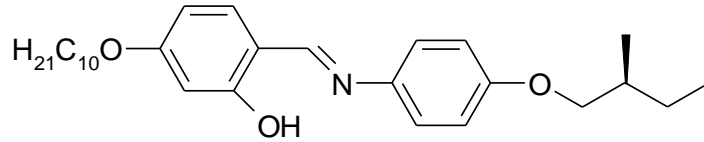
Moleküldeki imin bağlayıcı grubunun *orto*-pozisyonuna hidroksi grubunun dahil edilmesiyle elde edilen salisilaldimin analogları, hidroksi grubu ile imin grubunun azot atomu arasındaki moleküliçi hidrojen bağından dolayı ısıya ve neme iminlere kıyasla daha dayanıklıdır. Ek olarak, çok yönlülüğü ve metallerle koordine olabilme yeteneklerinden dolayı salisilaldiminler, imin esaslı *orto*-metallenmiş mesogenlerin (metalomesogenlerin) sentezinde rol oynamaktadırlar. Metalomesogenler redoks özellikleri ve moleküllerin metal merkezlerinin polarizlenebilirliği gibi özelliklerinden dolayı geleneksel sıvı kristallerden farklı fiziksel özelliklere sahip olup, bu nedenle teknolojik uygulamalarda kendilerine genişçe yer bulmaları bakımından dikkat çekicidirler [108-110].

Grubumuzda yapılan bir çalışmada, aynı uç zincirlere sahip imin, salisilaldimin ve metalomesogen analoglarının sıvı kristal özellikleri rapor edilmiştir. Mesomorfik özellikleri Çizelge 3.8'de sunulan çalışma incelendiğinde, imin esaslı Bileşik **XIV**'de SmC* ve SmA mesofazlarının monotropik olarak ortaya çıktığı, salisilaldimin esaslı Bileşik **XV**'de ise bu fazların enansiyotropik olarak meydana geldiği gözlemlenmektedir. Buradan, salisilaldimin esaslı Bileşik **XV**'deki hidrojen bağının, mesofazların kararlı olarak ortaya çıkışını sağladığı yorumu yapılabilir. Metal kompleksi Bileşik **XVI**'da ise erime noktası Bileşik **XIV** ve Bileşik **XV**'e göre en yüksek değere ulaşmış, ek olarak yalnızca SmA mesofazi, monotropik olarak ortaya çıkmıştır [19].

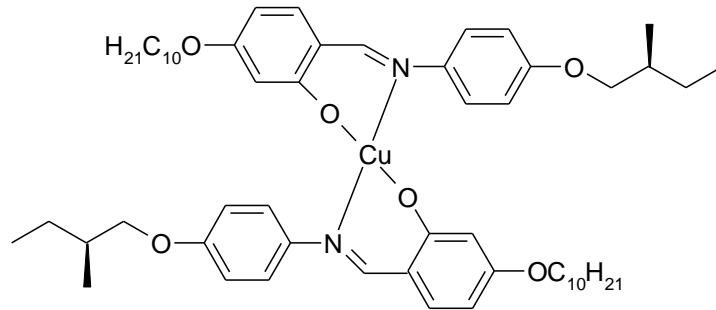
Çizelge 3.8 İmin, salisilaldimin ve metalomesogenlerin mesomorfizm üzerine etkileri
[19]



XIV



XV



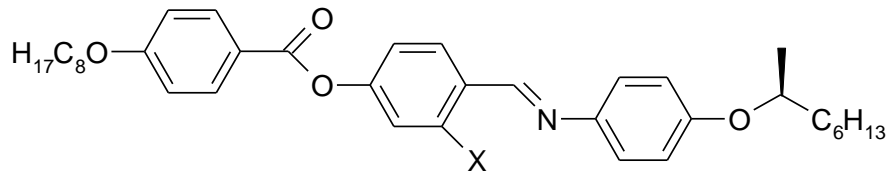
XVI

<i>Bileşik</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları</i>
XIV	K 90 [46.4] (SmC* 76 SmA 78 [4.9]) Iso
XV	K 50 [25.0] SmC* 84 [0.9] SmA 86 [1.0] Iso
XVI	K 131 [42.3] (SmA 120 [6.1]) Iso

Genel olarak, kalamitik Schiff bazı esaslı sıvı kristaller, nematik ve/veya smektik mesofazlar sergilerler. Kiral bir merkezin moleküler yapıya dahil edilmesiyle ise, klasik kiral smektik ve kiral nematik mesofazlara ek olarak, teknolojik uygulamalar açısından oldukça öneme sahip *Blue* ve *TGB* gibi *frustrated* mesofazlar ortaya çıkmaktadır. Bu mesofazlar genellikle, kiral bir uç zincire sahip, imin bağlayıcı grubuna ek olarak bir ester bağlayıcı grubunun da moleküler yapıya dahil edilmesiyle elde edilmektedir [13,

14, 16]. Kiral bir uç zincire sahip, ester ve imin bağlayıcı gruplarına sahip moleküllerle ilgili yapılan çalışmalara bir örnek olarak, Huang ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışma örnek olarak gösterilebilir [14]. İlgili çalışmanın sonuçları, Çizelge 3.9'da sunulmuştur. İmin esaslı Bileşik **XVII-a**'nın ve salisilaldimin esaslı Bileşik **XVII-b**'nin mesomorfik özellikleri incelendiğinde, her iki bileşikte de kiral smektik ve kiral nematik mesofazlarına ek olarak *frustrated* mesofazlardan "Blue" fazın (BP) ortaya çıktığı görülmektedir.

Çizelge 3.9 Kiral uç zincir ile ester ve imin bağlarının birlikte kullanılmasının mesomorfizm üzerindeki etkileri [14]

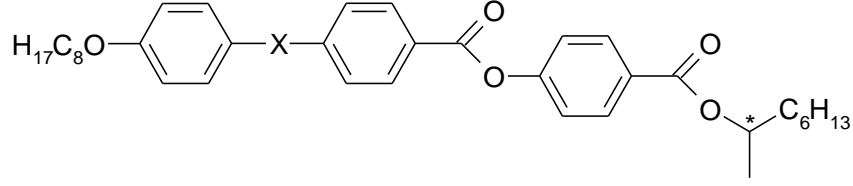


XVII

Bileşik	X	Faz Geçiş Sıcaklıkları
XVII-a	H	Iso 144.4 BPII 143.8 N* 121 SmA* 65.1 K
XVII-b	OH	Iso 147.6 BPII 147.2 BPI 146.6 N* 105.6 SmA* 71.6 SmC* _A 56.8 K

Serrano ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada ise, imin bağlayıcı grubunun yönünün değiştirilmesiyle mesomorfik özelliklerde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Çizelge 3.10'da yapılan çalışmanın sonuçları sunulmuştur. Bileşik **XVIII-a** ve Bileşik **XVIII-b**'nin mesomorfik davranışının karşılaştırması göstermektedir ki, moleküler uzun eksen boyunca dipollerin yönelimi modifiye edilmesinin belirgin bir etkisi olmaktadır. İmin grubunun yöneliminin değiştirilmesinin başlıca sonuçlarından biri, Bileşik **XVIII-b**'nin Bileşik **XVIII-a**'ya göre erime noktasının bariz bir şekilde düşmesi, fakat berraklaşma noktası değerinde kayda değer bir artışın olmamasıdır. Ek olarak, her iki bileşikte de smektik polimorfizm gözlemlenmekte, SmC* mesofazının altında antiferroelektrik SmC*_A mesofazı ortaya çıkmaktadır [111].

Çizelge 3.10 İmin bağlayıcı grubunun yönünün değişmesinin mesomorfizm üzerindeki etkileri [111]



XVIII

<i>Bileşik</i>	<i>X</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları</i>
XVIII-a	-CH=N-	K 110 [37.9] (SmC* _A 108) SmC* 125 [0.1] SmA 151 [4.2] Iso
XVIII-b	-N=CH-	K 74 [27.1] (SmI* _A 56 [1.9]) SmC* _A 114 [0.1] SmC* 123 [0.4] SmA 158 [4.7] Iso

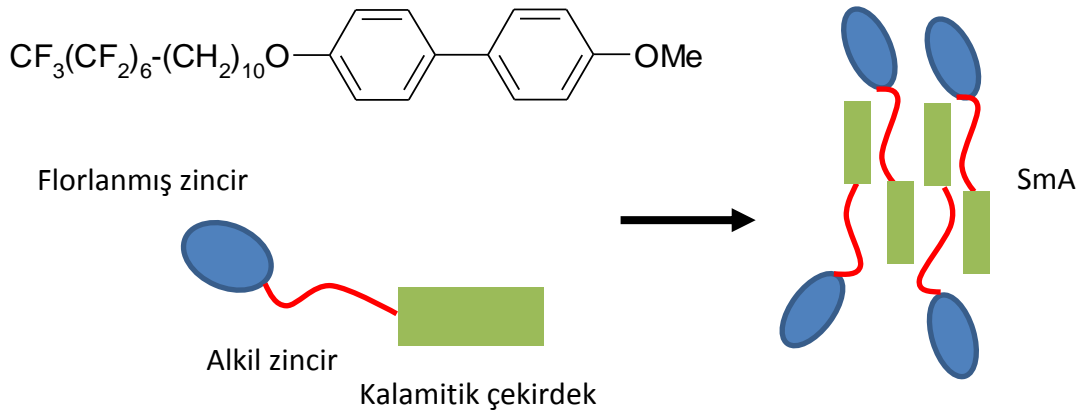
3.1.3 Uç Gruplar ve Uç Gruplarda Heteroatomun Rolü

Uç grupların sıvı kristal sistemlerdeki en büyük işlevi, merkezi sert çekirdek ünitesine esneklik katarak, sıvı kristal fazların oluşumuna katkıda bulunmaktır. Hidrojen dışındaki uç gruplar, sıvı kristal materyallerin eldesinde neredeyse daima kullanılmaktadır. Kalamitik sistemlerin iki ucu bulunduğundan, bu uç gruplar aynı veya farklı yapıda olabilirler. Sıvı kristal sistemleri oluşturmada birçok uç ünite kullanılmakla birlikte, en etkin yol, siyano gibi küçük, polar bir sübstituent veya düz/dallanmış yapılı alkil veya alkiloksi zincirlerini kullanmaktır. Bu grupların rolü, çekirdeğe esnek bir uzantı kurmak veya fiziksel özelliklerde anizotropiyi sağlamak için bir dipolar parça olarak davranmaktır. Ek olarak, uç ünitelerin, bir mesofaz oluşturmada gerekli olan moleküler yönelimleri kararlı hale getirmekten sorumlu olduğuna inanılmaktadır. Mesogenlerin sahip olduğu fiziksel özellikler, uç ünitelere büyük ölçüde bağlıdır [29].

Son yıllarda heteroatom olarak florun sıvı kristal sistemlerde kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Bunun nedeni, flor atomunun sıvı kristal sistemlere sağladığı önemli katkılardan dolayıdır. Flor atomunun sıvı kristal moleküllerine başarılı bir şekilde dahil edilmesi; flor atomunun küçük boyutta oluşu ve yüksek polaritesinden dolayıdır. Ayrıca C-F bağının kuvveti, mükemmel bir kararlılık sağlar [35]. Sıvı kristallerde flor atomunun

sübstitüsyonunun; moleküllerin erime noktası, faz geçiş sıcaklıkları, mesofaz morfolojisi, dipol moment, dielektrik ve optiksel anizotropi, elastik sabitler ve viskozite gibi özellikler üzerinde kayda değer etkisi vardır. Bu nedenle flor atomunun sübstitüsyonu, elektro-optik uygulamalar için gerekli olan gelişmiş fiziksel özelliklere sahip mesogenlerin oluşumuna olanak sağlamaktadır [19, 108, 109].

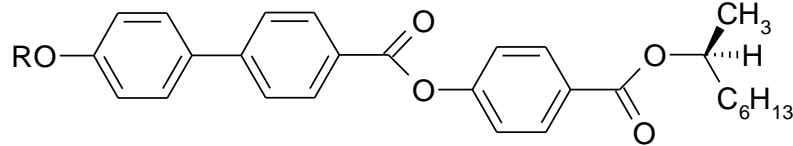
Flor atomunun sübstitüsyonu; molekülde çekirdek üzerinde farklı pozisyonlarda, uç zincirlerde veya bağlayıcı gruplarda yer alabilir ve farklı sübstitüsyon noktaları, farklı fiziksel özelliklere sahip materyalleri oluşturabilir [112]. Flor atomunun özellikle sıvı kristal moleküllerin terminal zincirlerinde yer alması (hidrokarbon zincirleri yerine florokarbon zincirlerinin kullanılması), sıvı kristallerin mesomorfik özelliklerinde büyük değişimler meydana getirir. Florokarbon zincirlerine sahip bileşikler yalnızca sentetik, katalitik ve biyomedikal uygulamalarından dolayı değil, aynı zamanda sıvı kristal fazlarda ortaya çıkan kendiliğinden ayrılabilme (self-segregation) yeteneklerinden dolayı dikkat çekmektedirler [19, 108, 109]. **Florofobik etki**, florlanmış ve florlanmamış hidrokarbonların birbirleriyle olan uyumsuzluğu sebebiyle supramoleküler organizasyonu sağlar. Bu etki, florokarbon ve hidrokarbon grupları arasındaki koheziv enerjideki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Florofobik etki neticesinde, moleküllerin nematik mesofaz oluşturma eğilimleri baskılanır, bunun yerine tabakalı mesofazların (smektik mesofazlar) oluşumu tercih edilir. Birbirleriyle uyumsuz moleküler segmentlerin belirli bölgelere segregasyonu (bkz. Şekil 3.4), amfifilik blok moleküllerin kendiliğinden organize olabilmeleri için itici kuvvetlerden biridir. **Amfifiliklik**, hidrofilik/lipofilik veya sert/esnek gibi birbirleriyle uyumsuz yapı taşlarının kovalent kombinasyonundan ortaya çıkan kimyasal veya yapısal molekülüçü zıtlığı ifade eder. Moleküllerin mesofaz morfolojileri, birbiriyle yarışan moleküler segmentlerin hacim fraksiyonları tarafından belirlenir. Molekülde bir alkil zincirinin semi- veya perflorlanmış zincirle değişimi, molekülüçü kutuplaşmayı sağlamlaştırır ve bu nedenle **nano-segregasyon** için bir eğilim oluşturur. Nano-segregasyon için başlıca sebepler, florlanmış zincirlerin alifatik ve aromatik segmentlerle uyumsuzluğu, artan sertlik ve florlanmış zincirlerin alkil zincirlerine göre daha büyük boyutta oluşudur [19, 20, 113].



Şekil 3.4 Nano-segregasyon etkisiyle blokların kutuplaşması [21]

Kalamitik sıvı kristal moleküllerin uç zincirlerinde florokarbon zincirlerin kullanımının yapı-mesogenite üzerine etkilerini gösteren bir çalışmanın sonuçları, Çizelge 3.11'de sunulmuştur. Bileşik **XIX-a**'da uç zincir olarak *n*-oktiloksi grubu, Bileşik **XIX-b**'de ise semiflorlanmış grup kullanılmıştır. Semiflorlanmış zincir içeren Bileşik **XIX-b**'in erime ve berraklaşma noktalarında artış olduğu gözlemlenmiştir [21].

Çizelge 3.11 Uç zincir olarak semiflorlanmış grubun kullanımının mesomorfik özelliklere etkisi [21]



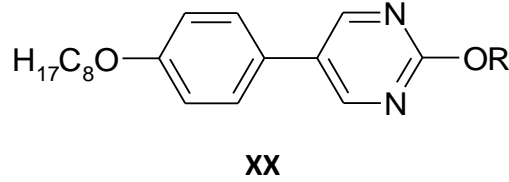
XIX

Bileşik	R	Faz Geçiş Sıcaklıkları
XIX-a	C_8H_{17}	K 74 SmC _A * 119 SmC _{FI} * 120 SmC* 122 SmC _α * 123 SmA* 148 Iso
XIX-b	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$	K 98 SmC* 138 SmC _α * 148 SmA* 184 Iso

Moleküllerin uç pozisyonlarında florokarbon zincirlerinin kullanılmasıyla, mesomorfik özelliklerde nematik fazın baskılanıp, smektik fazların ortaya çıktığına dair bir örnek, Çizelge 3.12'de sunulmuştur. Soğutma sırasında, Bileşik **XX-a**'da nematik ve smektik

mesofazlar gözlemlenirken, uç zincirin semiflorlanmış zincirle değiştirildiği Bileşik **XX-b**'de, nematik fazın kaybolmasına neden olmuştur [21].

Çizelge 3.12 Semiflorlanmış zincir kullanımının mesofazlara etkisi [21]



<i>Bileşik</i>	<i>R</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları</i>
XX-a	C ₈ H ₁₇	Iso 68 N 62 SmA 56 SmC 29 Cr ^a
XX-b	CH ₂ C ₇ F ₁₅	Iso 117 SmA 85 SmC 71 M

^aIsıtma sırasında gözlenmiştir.

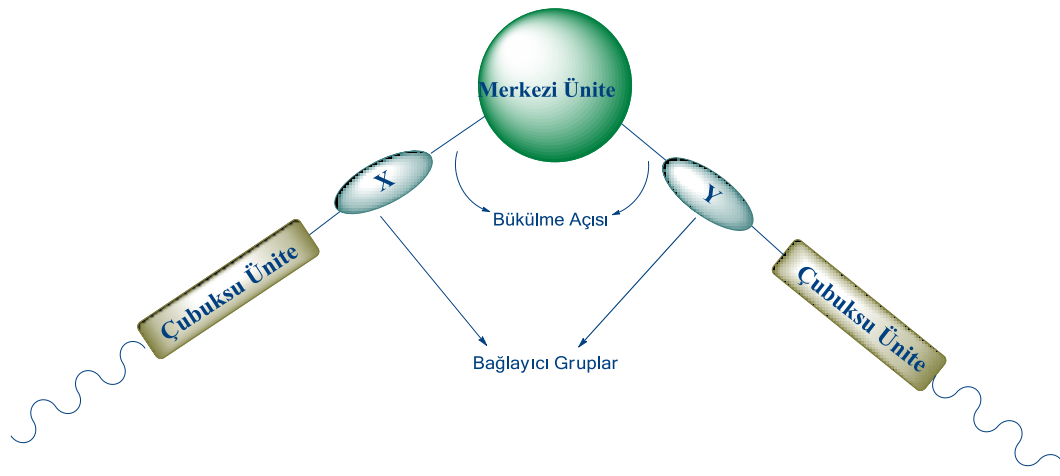
3.2 Muz Şekilli Sıvı Kristallerde Yapı-Mesogenite İlişkisi ve Heteroatomun Rolü

Muz şekilli sıvı kristallerle ilgili yoğun çalışmalar her ne kadar 1996 yılında başlamış olsa da, bu alandaki ilk mesogenler, yirminci yüzyılın başında Daniel Vorländer tarafından sentezlenmiştir. Vorländer, 2000'den fazla mesogenik bileşik sentezlemiş, fakat bu bileşiklerin faz yapılarını aydınlatamadığı için konunun önemini kavrayamamıştır. Bunun nedeni, Vorländer'in, bu mesogenlerin termal kararlılıklarının çubuksu analoglarına göre düşük olduğunu söylemesi ve sıvı kristal hal elde edilebilmesi için moleküllerin yalnızca lineer şekilde olmaları gerektiğine inanmasıdır. Bugün, yalnızca lineer şekilli değil, çok çeşitli geometrilere sahip moleküllerin de sıvı kristal davranışlara sahip olabildikleri bilinmektedir [114].

"Bent-core" moleküller, sıradışı özelliklere sahip yeni mesofazlar oluşturabilme yeteneklerinden dolayı, kayda değer ölçüde ilgi uyandırmaktadırlar. "Bent-core" moleküllerin kimyasal yapısı ile mesofazlarının tipi ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiler, görece olarak detaylıca bilinmemekte ve özellikleri iyi bilinen kalamitik (çubuksu) ve diskotik sıvı kristallerden oldukça farklılık göstermektedirler. Örneğin, kalamitik sıvı kristal sistemlerde ferroelektrik ve anti-ferroelektrik özellikler, yalnızca

moleküler kiralitenin varlığında, yani kalamitik molekülün bileşenlerinde kiral bir grup var ise gözlemlenir. Buna karşılık "bent-core" sistemler, ferro- ve anti-ferroelektrik özelliklerini, molekülleri akiral olduğunda bile sergilerler [6]. Uzunca bir süredir, sıvı kristal fazlarında makroskobik polar düzen ve heliksel yapıların oluşumu için moleküler kiralitenin zorunlu olduğu düşünülüyordu. Fakat 1996 yılında Niori ve çalışma arkadaşları, yapısında kiral karbon atomu içermeyen, akiral "bent-core" moleküllerin makroskobik polar düzen sergilediklerini keşfetmişlerdir [115]. Daha sonra, 1997 yılında Link ve çalışma arkadaşları, bu tip akiral moleküllerin süpermoleküler kiralite davranışı gösterdiklerini açıklamıştır [116]. Bu iki çalışma, sıvı kristal alanında büyük bir yankı uyandırmış ve sıvı kristal araştırmalarına tümüyle yeni bir kapı açmıştır. Bu tarihten itibaren, konuyla ilgili çok sayıda makale yayımlanmış, yeni materyallerin sentezi, mesofaz karakterizasyonu ve çeşitli potansiyel uygulamalarını içeren çalışmalara ağırlık verilmiştir [5, 117, 118].

Muz şekilli ("bent-core") sıvı kristaller çok özel bir mesogen çeşidi olup, klasik kalamitik mesogenlerden oldukça farklı belirgin özelliklere sahiptirler. Sert aromatik çekirdek ve iki esnek zincirden oluşan çubuksu sıvı kristal molekülü ile karşılaştırıldığında, muz şekilli moleküller; bükülmüş bir merkezi ünite, iki çubuksu aromatik kanat ve iki esnek zincirden oluşmaktadır (bkz. Şekil 3.5) [87].



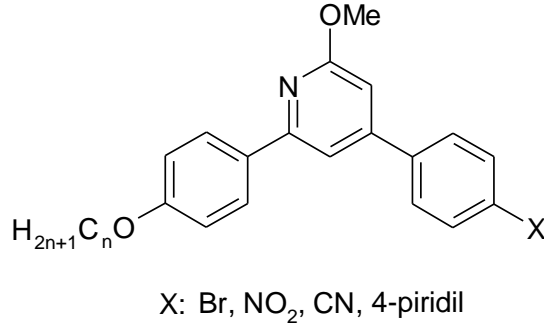
Şekil 3.5 Muz şekilli moleküllerin genel yapısı

Bilindiği gibi, kalamitik moleküller uzun moleküler eksenleri boyunca serbestçe dönebilmektedir. Fakat muz şekilli moleküller, bükülmüş yapılarından dolayı uzun eksenleri boyunca kısıtlı bir dönüşe sahiptirler. Bu nedenle merkezi bükülmüş çekirdek,

polar "bent-core" mesofazlarını oluşturmada anahtar bir role sahiptir. "Bent-core" mesofazlarının oluşabilmesi için, merkezi çekirdek ile çubuksu kanatlar arasındaki bükülme açısının 105° ile 140° arasında olması gerekir. Bu açı değerlerinin dışına çıktığında, klasik kalamitik mesofazlar (nematik ve/veya smektik mesofazlar) gözlemlenebilir veya mesomorfik özellikler tümüyle kaybolabilir [83].

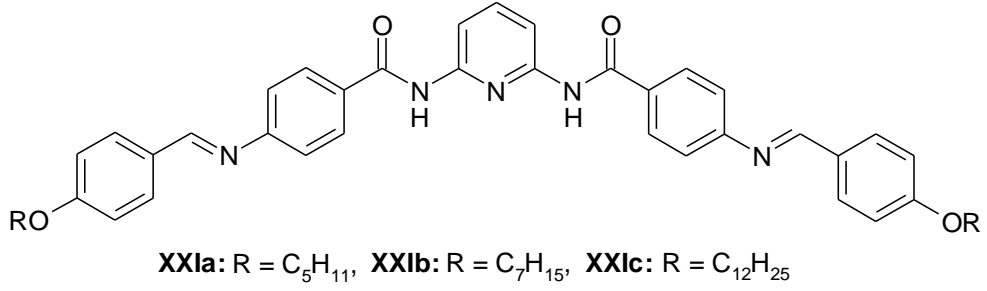
"Bent-core" moleküller üzerine yapılan araştırmaların başlıca konusu, yapı-mesogenite ilişkisi üzerinedir. Her ne kadar yapı-mesogenite ilişkisini anlamaya ve aydınlatmaya dair günümüze kadar çok sayıda çalışma yapılmış olsa da bu ilişki halen tamamiyle çözülebilmemiş değildir. Bu bağlamda yapı-mesogenite ilişkisinin araştırılmasında gün geçtikçe yeni moleküller tasarlanmakta, sentezlenmekte ve bunun sonucunda da yeni mesofaz yapıları ortaya çıkarılmaktadır. "Bent-core" sistemlere ait yapı-mesogenite ilişkisi, molekülde yer alan tüm segmentlere kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Merkezi ünitenin türü ve çubuksu kanatlar arasındaki açı, bağlayıcı grupların türü ve yönelimi, yanal süstitüentler ve terminal zincirlerin doğası, yapı-mesogenite ilişkisini belirlemede başlıca etkenlerdir [83, 87, 119].

Son yıllarda muz şekilli heterosiklik bileşiklere olan ilgi, bu bileşiklerin çeşitli yapısal figürler oluşturabilmesi ve belirli mesomorfik özellikler gösterebilmelerinden dolayı hızla artmaktadır. Heterosiklik bileşikler, aromatik halkalarındaki polarize olabilen heteroatomun varlığından dolayı yapı-mesogenite ilişkisinde önemli bir rol oynar. Özellikle piridin türevlerinin kullanıldığı muz şekilli moleküller, azot atomunun yapı-mesogenite üzerine etkilerinden dolayı kayda değer oranda dikkat çekmektedir. Piridin iskeletinin sert yapısı, kompleks sıvı kristal materyaller oluşturması, lüminesans etkinliği, yük taşıma yeteneği, termal ve fotokimyasal kararlılığı gibi özelliklerinden dolayı, birçok süstitüe piridinin iyi sıvı kristal materyallerini oluşturduğu rapor edilmiştir (bkz. Şekil 3.6) [11, 120].

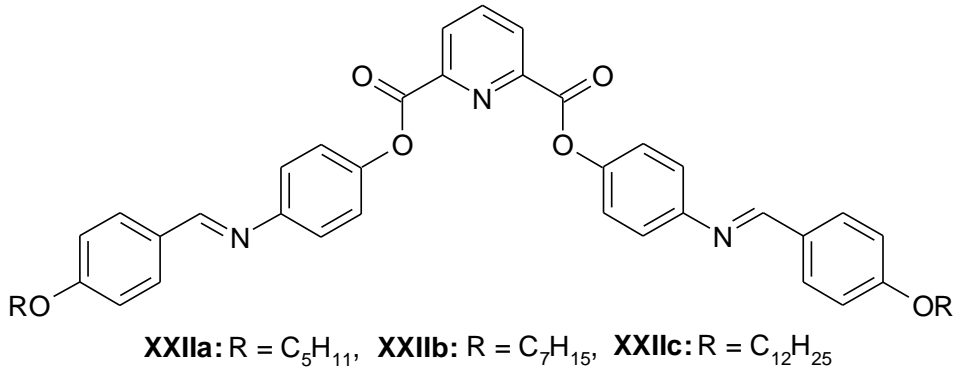


Şekil 3.6 Piridin esaslı bükülmüş merkezi çekirdekli sıvı kristal moleküllere örnekler [11, 120]

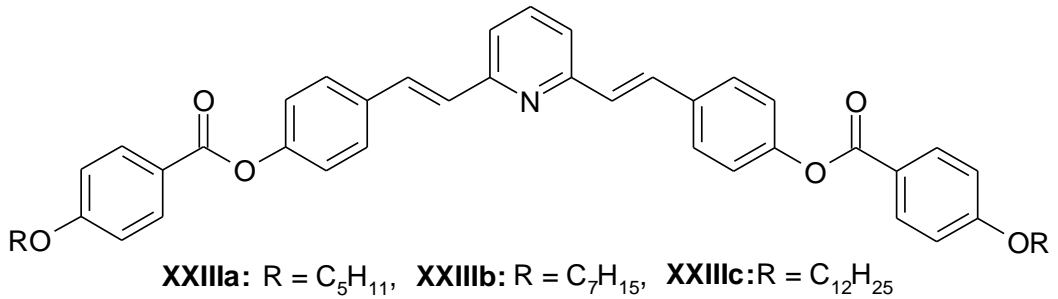
Piridin esaslı merkezi çekirdekli muz şekilli sıvı kristal moleküllerinin yapı-mesogenite özelliklerinin incelendiği bir çalışmada; çubuksu ünitelerinde imin bağlayıcı grubu içeren 2,6-diaminopiridin veya 2,6-dipikolinik asid ve ester bağlayıcı grubu içeren 2,6-lutidin esaslı muz şekilli moleküller rapor edilmiştir (bkz. Şekil 3.7) [10]. 2,6-diaminopiridin merkezi üniteye sahip bileşiklerde (**XXI**), hidrojen bağı oluşturabilme özelliğinden dolayı erime noktası oldukça yüksek değerlerde, 300 °C'nin üzerinde gözlemlenmiş ve bu nedenle sıvı kristal özellikler saptanamamıştır. Amid bağının ester bağı ile değiştirildiği bileşiklerde ise (**XXII**), molekülde azalan polariteden dolayı, tanımlanamayan özellikte mesofaz ortaya çıkmıştır. Merkezi üniteye olefinik bağlayıcı grupların yer aldığı bileşiklerde ise (**XXIII**), *n*-heptiloksi zincirine sahip **XXIII-b** bileşiğinde B₁ ve zincir uzunluğunun artışıyla, *n*-dodesiloksi zincirine sahip **XXIII-c** bileşiğinde B₇ mesofazı gözlemlenmiştir.



XXI



XXII



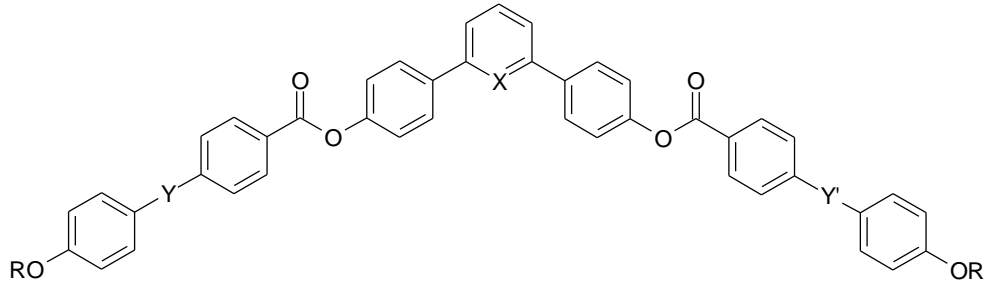
XXIII

Şekil 3.7 Piridin türevi merkezi üniteli muz şekilli moleküller [10]

Tschierske ve grubunun yaptığı bir başka çalışmada ise, piridin halkası içeren ve içermeyen *m*-terfenil merkezi üniteye sahip muz şekilli moleküller incelenmiştir (bkz. Çizelge 3.13). Bifenil halkasının oldukça sert yapıda olmasından dolayı, çubuksu ünitelerinde bifenil segmenti içeren ve uç pozisyonlarında *n*-hekziloksi zinciri taşıyan Bileşik **XXIV-a** ve Bileşik **XXIV-b**'de geçiş sıcaklıkları oldukça yüksek değerde olup, *m*-terfenil merkezi ünitesinde piridin halkası barındırmayan Bileşik **XXIV-a**'da, dar aralıklı

(10 °C) tanımlanamayan bir mesofaz ortaya çıkarken, azot atomunun merkezi üniteye girişi, mesomorfik özelliklerin ortadan kaybolmasına yol açmıştır. Çubuksu ünitelerinde ester bağlayıcı gruplarını içeren ve uç pozisyonlarında *n*-noniloksi zincirleri taşıyan Bileşik **XXIV-c** ve Bileşik **XXIV-d**'de ise B₁ mesofazı gözlemlenmiştir [12].

Çizelge 3.13 *m*-terfenil merkezi üniteye sahip muz şekilli moleküllerin mesomorfik özellikleri [12]



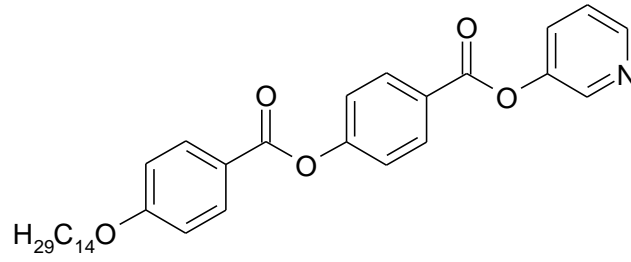
XXIV

<i>Bileşik</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Y'</i>	<i>R</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları</i>
XXIV-a	CH	bağ	bağ	C ₆ H ₁₃	K 258 M 268 Iso
XXIV-b	N	bağ	bağ	C ₆ H ₁₃	K 268 Iso
XXIV-c	CH	COO	OOC	C ₉ H ₁₉	K 161 B ₁ 219 Iso
XXIV-d	N	COO	OOC	C ₉ H ₁₉	K 179 B ₁ 246 Iso

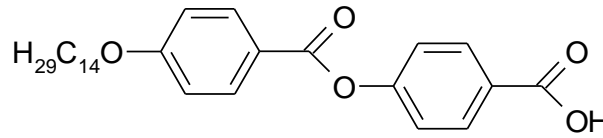
Hidrojen bağı aracılığıyla supramoleküler yapıların oluşumunda, piridin türevlerinin karboksilik asitlerle karıştırılması metodu çok elverişli bir yöntemdir. Uygun yapıdaki H-verici ve H-alıcı segmentlerin kullanımının, farklı sistemlerdeki mesofazları kararlı hale getirdiği bilinmektedir. Farklı özelliklere sahip H-verici ve H-alıcı segmentlerin karıştırılması, ilginç özelliklere sahip komplekslerin oluşumuna olanak sağlayabilmektedir. Örneğin, mesogenik olmayan piridin türevlerinin, mesogenik olmayan karboksilik asitlerle karışımı, ilginç mesofazlar sergileyen hidrojen bağlı kompleksleri oluşturmada oldukça etkin bir yöntemdir.

Piridin türevlerinin karboksilik asidlerle H-bağı aracılığıyla karışımı sonucu muz şekilli supramoleküler kompleks oluşturmasına örnek bir çalışma, Çizelge 3.14’de verilmiştir. Piridin türevli Bileşik **XXV**, smektik mesofaz sergilerken, karboksilik asid bileşiği **XXVI**, smektik C ve nematik mesofazlarını sergilemektedir. Bu iki öncülün H-bağı aracılığıyla karıştırılmasıyla elde edilen muz şekilli kompleks **XXVII** ise, ilginç bir şekilde, smektik A ve nematik mesofazlarını sergilemektedir [18].

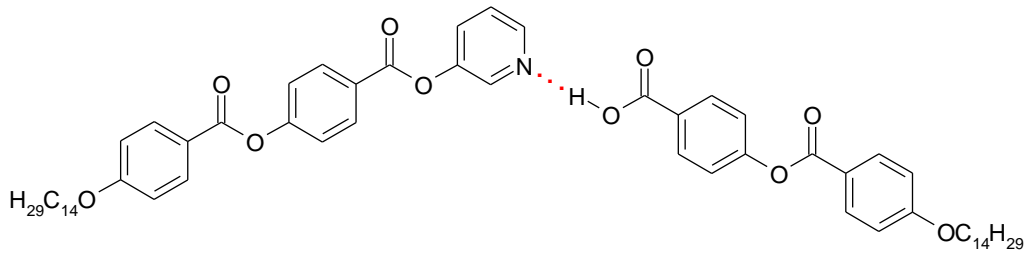
Çizelge 3.14 Piridin türevli bileşiğin, karboksilik asitle H-bağı aracılığıyla muz şekilli kompleks oluşturması [18]



XXV



XXVI



XXVII

<i>Bileşik</i>	<i>Faz Geçiş Sıcaklıkları</i>
XXV	K 114 SmA 148 Iso
XXVI	K 118 SmC 209 N 214 Iso
XXVII	K 109 SmA 131 N 150 Iso

BÖLÜM 4

MATERYAL

4.1 Deneysel Çalışmalar Sırasında Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

Çizelge 4.1 Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
(S)-(-)- β -Sitronellol	Aldrich	W509205
1-Bromodekan	Merck	8.01676.0250
1-Bromododekan	Merck	8.03268.0250
1-Bromooktan	Merck	8.01969.0250
1,2-Dimetoksietan	Merck	259527.1000
2-Butanon	Merck	1.06014.2500
2,6-Dihidroksipiridin hidroklorür	Aldrich	D120006
3,7-Dimetiloktanol	Aldrich	305774

Çizelge 4.1 Deneyleer sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları (devam)

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
4-Benziloksifenol	ABCR	AB10700
4-Bromofenol	Alfa Aesar	A14873
4-(Dimetilamino)piridin (DMAP)	Merck	8.20499.0100
4-Nitrofenol	Aldrich	241326
Aseton	Merck	1.00014.2500
Dietil eter	Teknik	TK.150130.01000
Diklorometan	Teknik	TK.120330.01000
Dimetil sülfoksit-d6	Merck	1.03591.0100
Etil alkol	Merck	1.00983.2511
Etil asetat	Teknik	TK.050140.0100
Etil 4-Hidroksibenzoat	Merck	A13172
Etil 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilat	Sigma Aldrich	472069
Glacial asetik asit	Merck	1000632500
Hidrobromik asit (% 48)	ABCR	AB203595
Hidroklorik asit (% 31)	Teknik	TK.080230.01000
Kloroform	Teknik	TK.090260.01000
Kloroform-d1	Merck	1.03420.0100
Magnezyum sülfat	Merck	1.06067.1000

Çizelge 4.1 Deneyleer sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları (devam)

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Metanol	Merck	1.1335.2500
Metil 5-boromopiridin-2-karboksilat	ABCR	AB174808
N,N'-disikloheksilkarbodiimid (DCC)	Merck	8.02954.0250
<i>n</i> -Butil lityum	Alfa Aesar	L13559
<i>n</i> -Hekzan	Teknik	TK.080210.02500
Okzalil klorür	Merck	8.07066.0500
Palladyum karbon (% 10)	Alfa Aesar	A12012
Piridin	Acros	364420025
Potasyum karbonat	Merck	1.04928.1000
Resorsinol	Merck	107593
Seasand extra pure	Merck	1.07711.1000
Silica gel 60	Merck	1.09385.2500
Silica gel 60 F ₂₅₄ TLC	Merck	1.05554.0001
Sodyum bikarbonat	Merck	1.06329.1000
Sodyum dihidrojen fosfat monohidrat	Merck	1.06346.1000
Sodyum hidroksit	Merck	1.06462.1000
Sodyum klorit	Fluka	71390
Sodyum klorür	Teknik	-
Sülfürik asit	Merck	1.00713.2500
Tetrahidrofur (THF)	Merck	1.08114.2500

Çizelge 4.1 Deneylemler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları (devam)

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Tetrakstrifenilfosfinpalladyum	Aldrich	216666
Tetra- <i>n</i> -butilamonyumhidrojensülfat	Merck	8.18858.0100
Trimetilborat	Alfa Aesar	B20215

4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Deneysel çalışmalar neticesinde sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması ve mesomorfik özelliklerinin incelenmesi, aşağıda belirtilen cihaz ve ekipmanlar aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR):

Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, kloroform- d_1 (CDCl_3) veya DMSO- d_6 içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile Bruker Avance III 500 (Yıldız Teknik Üniversitesi) spektrometresi kullanılarak alınmıştır.

4.2.2 Elementel Analiz (EA):

Sentezi gerçekleştirilen hedef moleküllerinden uygun olanların elementel analizleri, Yıldız Teknik Üniversitesi'nde yer alan Thermo Fischer Scientific FlashEA 1112 Series cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.3 Kütle Spektroskopisi (MS):

Agilent 6530 spektrometresi ve iyonlaştırma tekniği olarak ESI (electrospray ionization) kullanımı ile molekül ağırlığı 50-1000 g/mol olan bileşiklerin kütle spektrumları elde edilmiştir.

4.2.4 Polarizasyon Mikroskobu (PM):

Sentezi gerçekleştirilen yeni mesogenlerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda bulunan Mettler Toledo FP82H sıcaklık kontrol ünitesi ve Leica DMC2900 dijital kameralı Leica DM2700-P polarizasyon mikroskobu ve DELL-PC ile belirlenmiştir.

4.2.5 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC):

Yeni sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri "Perkin-Elmer DSC-6" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 °C min⁻¹) elde edilmiştir.

4.2.6 Elektro-optik İncelemeler:

Sentezi tamamlanan ve mesomorfik incelemeler sonucunda sıvı kristal özelliğe sahip olduğu belirlenen yeni bileşiklerden uygun olanların elektriksel alan altındaki davranışları, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda araştırılmıştır. İncelenecek sıvı kristal bileşik, ilk olarak ITO kaplı iki cam plakadan oluşan 1 cm² yüzey alanına sahip ve 5 µm kalınlığındaki hücreler içerisine kapiler kuvvet etkisiyle doldurularak numune hazırlanmış ve ardından polarizasyon mikroskobu, ısıtma tablası ve dijital kamera ile bağlantılı olan; "AGILENT DSO3202A 2 Channel 200 MHz 1GSa/s Ossiroskop", amplifikatör, direnç kutusundan oluşan sistemde ölçülmüştür. Bu sayede sıvı kristal numunenin optik değişimleri eş zamanlı olarak gözlemlenmiş ve bu sisteme bağlı olan bilgisayar, bilgilerin toplanmasını ve detaylı olarak değerlendirilmesini sağlamıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Sentez ve Karakterizasyon

Tez çalışması kapsamında tasarlanan yeni bileşiklerin sentezi, temel olarak üç grup altında toplanmış ve bu bileşiklerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

a) Kalamitik Schiff Bazı Bileşikleri:

- 4-Dodesiloksianilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşikleri (**14a,b** ve **15a,b**),
- 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşikleri (**16a,b** ve **17a,b**),
- 4-Dodesilanilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşikleri (**18b** ve **19b**),
- Semiflorlanmış Zincir İçeren Kalamitik Schiff Bazı Bileşiği (**20**).

b) Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Ester Bileşikleri (**24a-e**),

c) Piridin Esaslı Muz Şekli Bileşikler (**27a-c**).

Sentezlenen bileşiklerin yapıları, spektroskopik yöntemlerden ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve MS) ve bazı bileşikler için elementel analizden yararlanılarak karakterize edilmiştir.

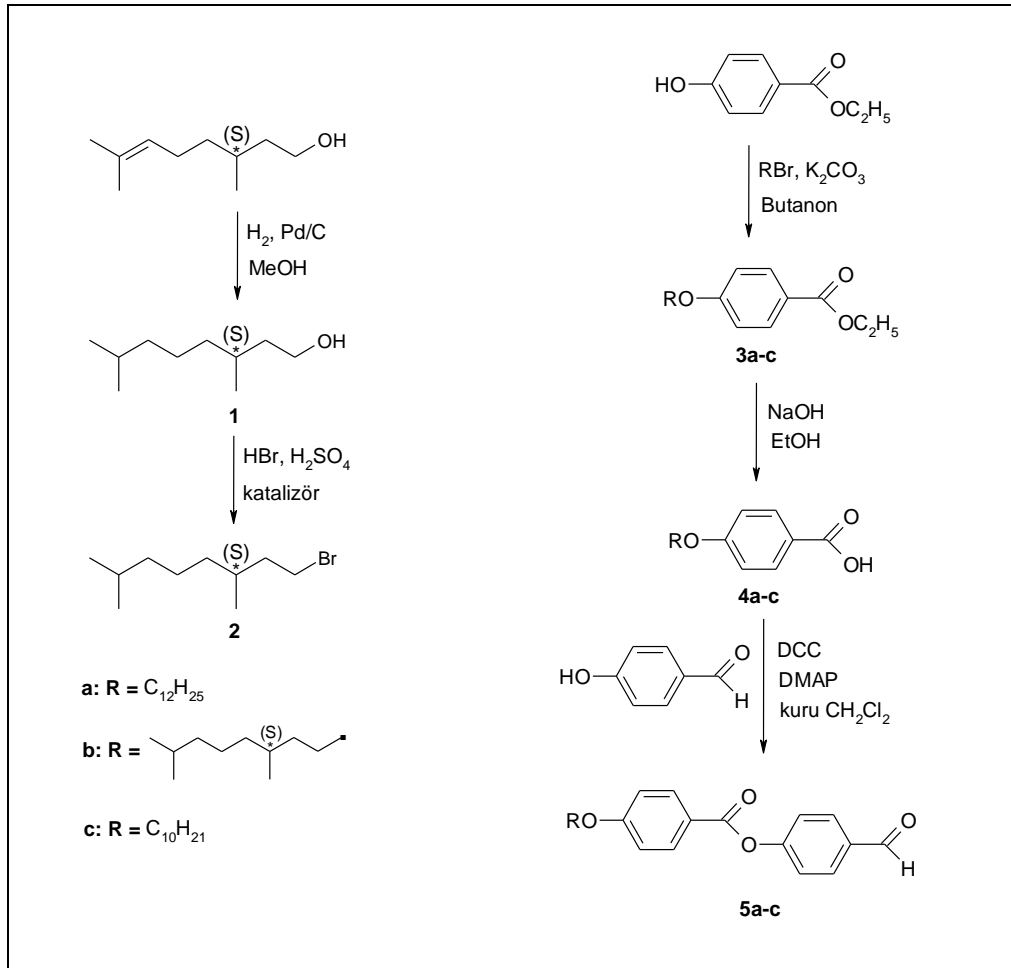
5.1.1 Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu, bu bileşiklerin ilgili aldehit ve anilin segmentlerinin sentezi ve karakterizasyonunu takiben gerçekleştirilmiştir.

5.1.1.1 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (5a-c) Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

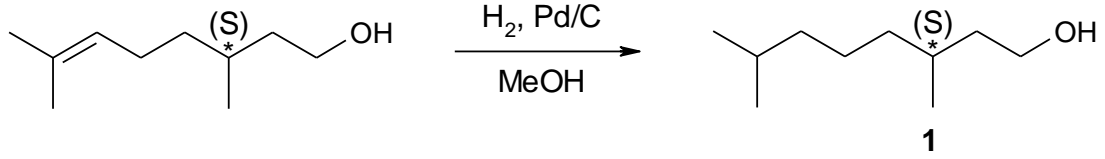
4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (5a-c) bileşiklerinin sentezi, Şekil 5.1’de sunulan sentez yolu üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Ara basamaklarda sentezlenen bileşiklerin yapıları ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile Bileşik 5a-c’nin yapısı ise ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.



Şekil 5.1 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit bileşiklerinin (5a-c) sentez şeması

5.1.1.1.1 (S)-3,7-Dimetiloktanol (1) Bileşğinin Sentezi (C₁₀H₂₂O; 158.28 g/mol) [5]



Reaktifler:

80 mmol (S)-(-)-β-Sitronellool
Katalitik miktar Pd/C (% 10 Pd)
70 mL Metanol

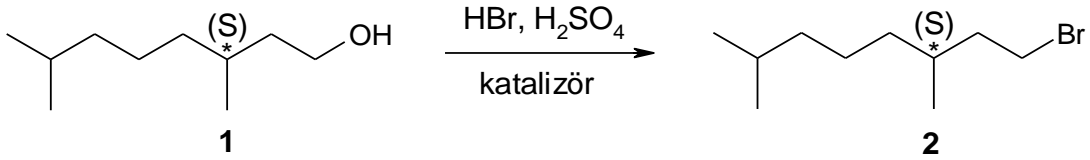
Bileşik 1'in sentezi için, (S)-(-)-β-Sitronellool metanolde çözölür. Argon atmosferi altında katalitik miktar Pd/C katalizörü eklenir ve reaksiyon karışımından H₂ gazı geçirilir. Reaksiyon karışımı H₂ atmosferinde, 40 °C'de ve 5 bar basınç altında 25 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA (5:1)) ile kontrol edilir. Elde edilen karışımdeki katalizör silikajel üzerinden süzölerek uzaklaştırılır. Çözölü döner buharlaştırıcı yardımıyla uçurulur.

Verim: 11.40 g (% 90) renksiz sıvı.

Bileşik 1'in yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.74-3.65 (m; 2H, OCH₂), 1.65-1.49, 1.42-1.23, 1.19-1.10 (3m; 10H, 4 CH₂, 2 CH), 0.90 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.88 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

5.1.1.1.2 (S)-1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (2) Bileşğinin Sentezi (C₁₀H₂₁Br; 221.18 g/mol) [5]



Reaktifler:

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

7 mL H₂SO₄

46.7 mL % 48'lik HBr

0.7 g Tetra-*n*-butilamonyumhidrojensülfat

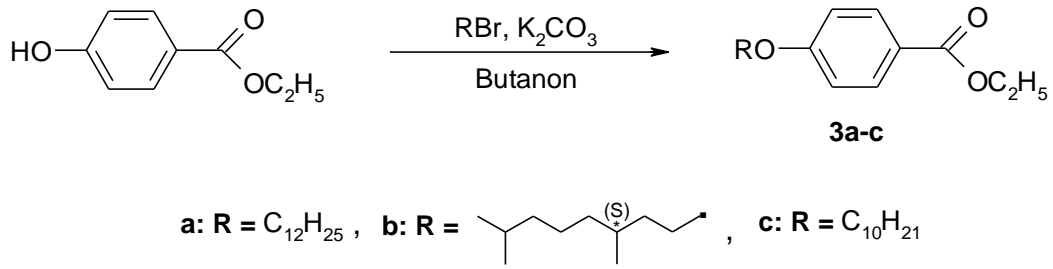
Bileşik **2**'nin sentezi için, (S)-3,7-dimetiloktanol (**1**) üzerine H₂SO₄ ve % 48'lik HBr dikkatlice eklenir. Reaksiyon karışımına tetra-*n*-butilamonyumhidrojensülfat katalizörü ilave edilir ve geri soğutucu altında 25 saat kaynatılır. TLC (H:EA / 5:1) ile kontrol edilerek sonlandırılan reaksiyondan elde edilen ham ürün, hekzan ile alınarak silikajel üzerinden süzülür. Hekzan döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kloroformda çözülür ve doymuş NaCl ile 3 kez ekstraksiyon yapılır. Toplanan organik fazlar Na₂SO₄ üzerinden kurutulur ve çözücü vakum altında uçurulur.

Verim: 13.32 g (% 86), açık sarı sıvı.

Bileşik **2**'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.51-3.40 (m; 2H, CH₂Br), 1.93-1.86 (m; 1H, CH), 1.72-1.50 (m; 3H, CH₂, CH), 1.36-1.11 (m; 6H, 3 CH₂), 0.90 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

5.1.1.1.3 Etil 4-Alkiloksibenzoat (3a-c) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

60 mmol Etil 4-Hidroksibenzoat

90 mmol Alkil bromür

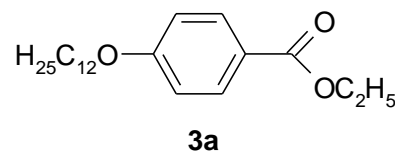
90 mL K₂CO₃

100 mL Butanon

Etil 4-Alkiloksibenzoat (**3a-c**) bileşiklerinin sentezi için, Etil 4-Hidroksibenzoat, Alkil bromür ve K₂CO₃, Butanon'da çözülerek Argon atmosferinde ve geri soğutucu altında 15 saat kaynatılır. TLC (CHCl₃) ile kontrol edilerek sonlandırılan reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülerek kloroform ile yıkanır. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, CHCl₃) ile saflaştırılır.

Bileşik **3a-c**'nin yapısı, ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.2-Şekil 5.4).

Etil 4-*n*-dodesiloksibenzoat (3a) (C₂₁H₃₄O₃; 334.50 g/mol) [121]

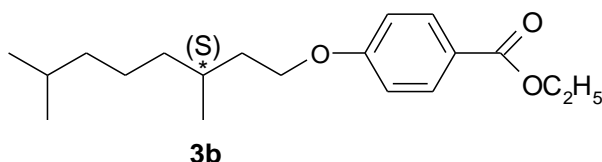


Verim: 18.46 g (% 92), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.00 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.36 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 4.02 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.84-1.78 (m; 2H,

OCH₂CH₂), 1.50-1.44 (m; 2H, CH₂), 1.39 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.35-1.28 (m; 12H, 6 CH₂), 0.90 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH₃).

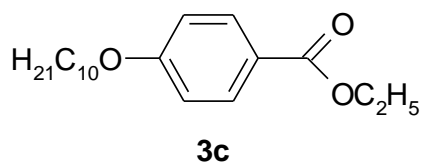
Etil 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoat (3b) (C₁₉H₃₀O₃; 306.45 g/mol) [6]



Verim: 15.26 g (% 83), sarı sıvı.

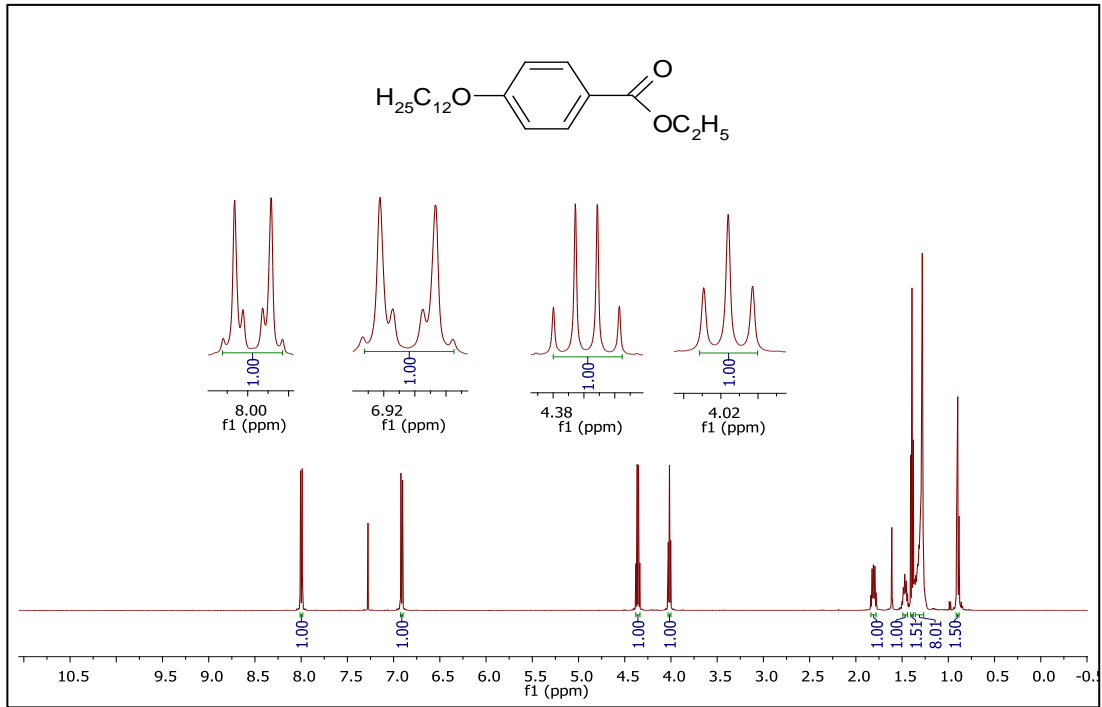
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.00 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.92 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.36 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, COOCH₂), 4.09-4.02 (m; 2H, OCH₂), 1.90-1.78 (m; 1H, CH), 1.75-1.67 (m; 1H, CH), 1.66-1.50 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.39 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.36-1.13 (m; 6H, 3 CH₂), 0.97 (d, $J \approx 6.5$ Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH₃).

Etil 4-*n*-desiloksibenzoat (3c) (C₁₉H₃₀O₃; 306.45 g/mol) [121]

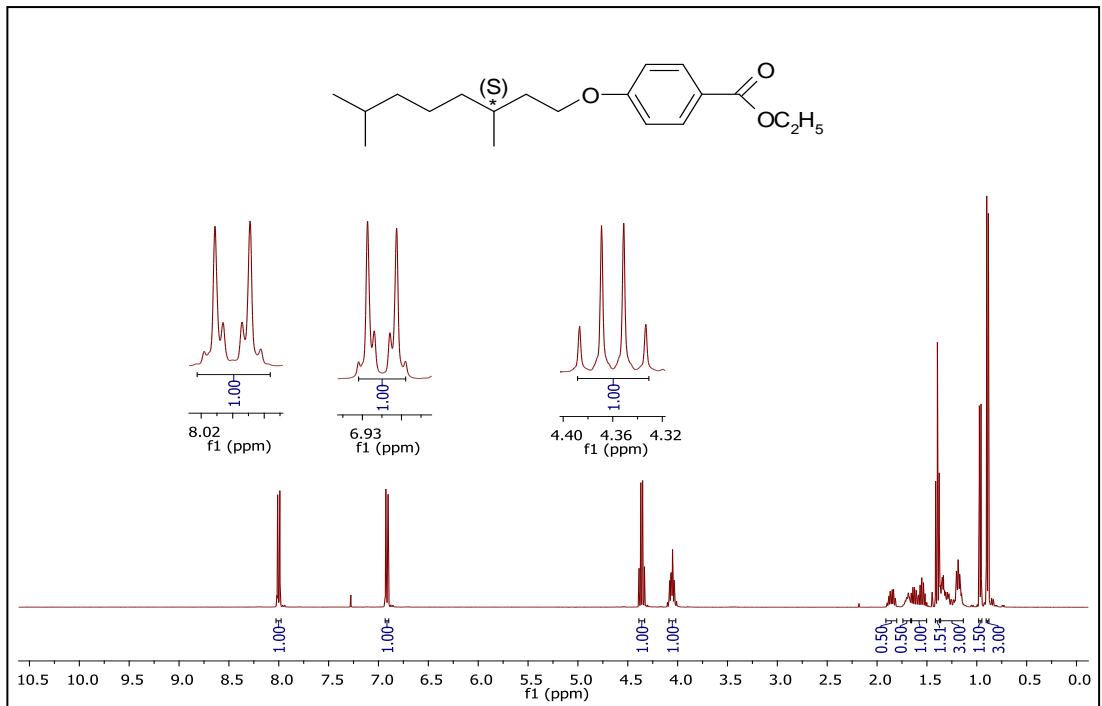


Verim: 16.55 g (% 90), renksiz sıvı.

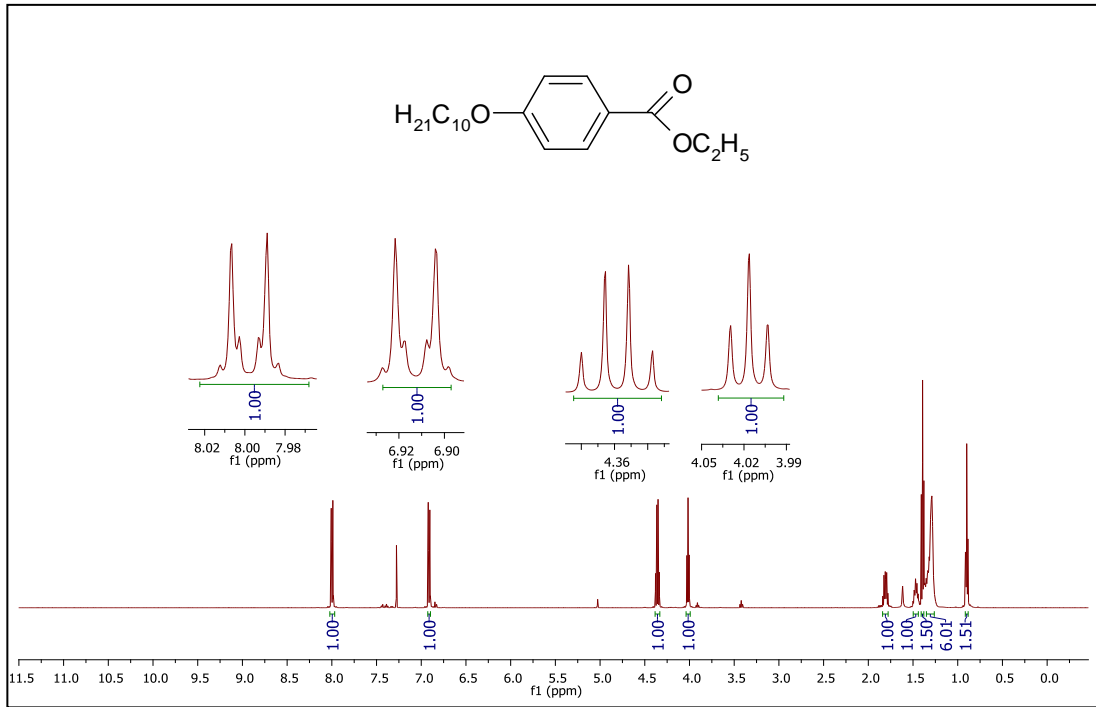
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.00 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.36 (q, $J \approx 7.1$ Hz; 2H, COOCH₂), 4.02 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH₂), 1.84-1.78 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.44 (m; 2H, CH₂), 1.39 (t, $J \approx 7.1$ Hz; 3H, OCH₂CH₃), 1.35-1.29 (m; 12H, 6 CH₂), 0.90 (t, $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH₃).



Şekil 5.2 Bileşik **3a**'nın ¹H-NMR spektrumu

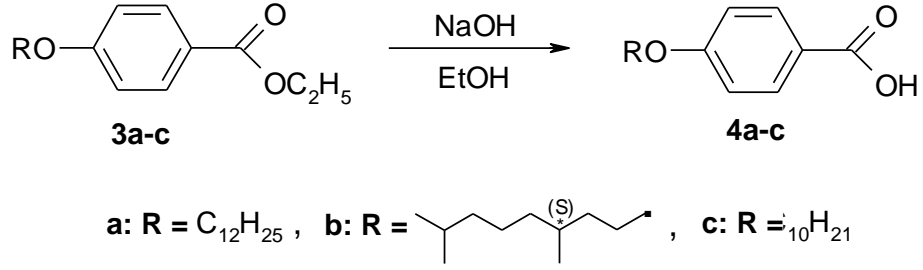


Şekil 5.3 Bileşik **3b**'nin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.4 Bileşik **3c**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5.1.1.1.4 4-Alkiloksibenzoik Asit (4a-c) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

40 mmol Etil 4-Alkiloksibenzoat (**3a-c**)

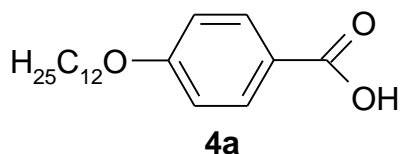
80 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

60 mL EtOH

4-Alkiloksibenzoik asit (**4a-c**) bileşiklerinin eldesi için, Etil 4-Alkiloksibenzoat (**3a-c**) etanolde çözülür ve üzerine 10 N NaOH çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında 12 saat kaynatılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Sıcak çözelti suya dökülür ve 1 N % 10'luk HCl ilavesi ile pH'ı 1-2 civarına ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozeden süzülür, *n*-Hekzan ile yıkanır ve EtOH'den kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **4a-c**'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.5 – Şekil 5.7).

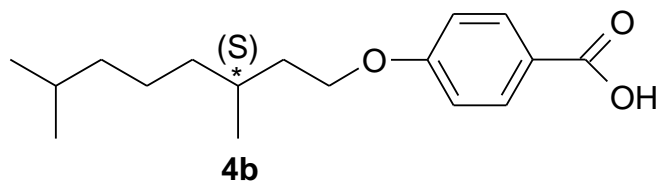
4-*n*-Dodesiloksibenzoik Asit (4a) (C₁₉H₃₀O₃; 306.45 g/mol) [122]



Verim: 11.28 g (% 92), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.07 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.79 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.45 (m; 2H, CH₂), 1.38-1.28 (m; 16H, 8 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH₃).

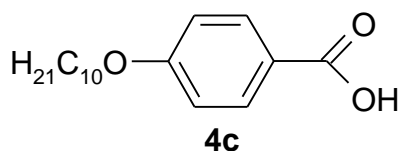
4-((*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoik Asit (4b) (C₁₇H₂₆O₃; 278.39 g/mol) [123]



Verim: 10.58 g (% 95), beyaz kristal.

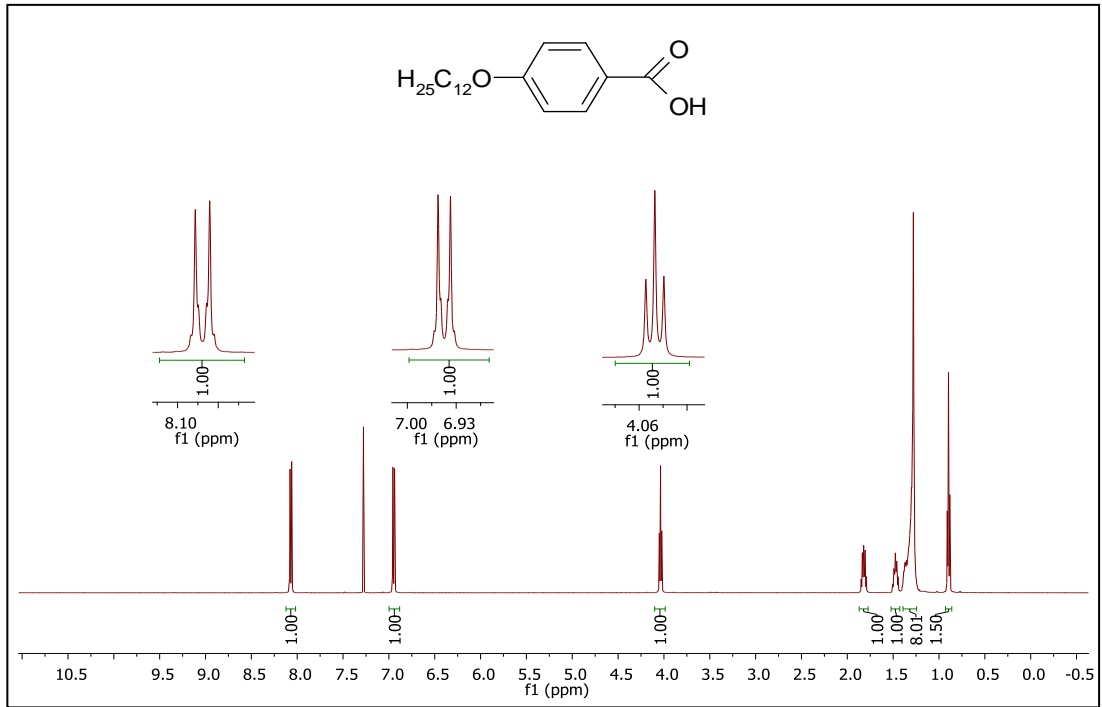
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.07 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.12-4.04 (m; 2H, OCH₂), 1.90-1.83 (m; 1H, CH), 1.73-1.67 (m; 1H, CH), 1.66-1.51, 1.39-1.15 (2m; 8H, 4 CH₂), 0.97 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.6 Hz, 6H, 2 CH₃).

4-*n*-Desiloksibenzoik Asit (4c) (C₁₇H₂₆O₃; 278.39 g/mol) [122]

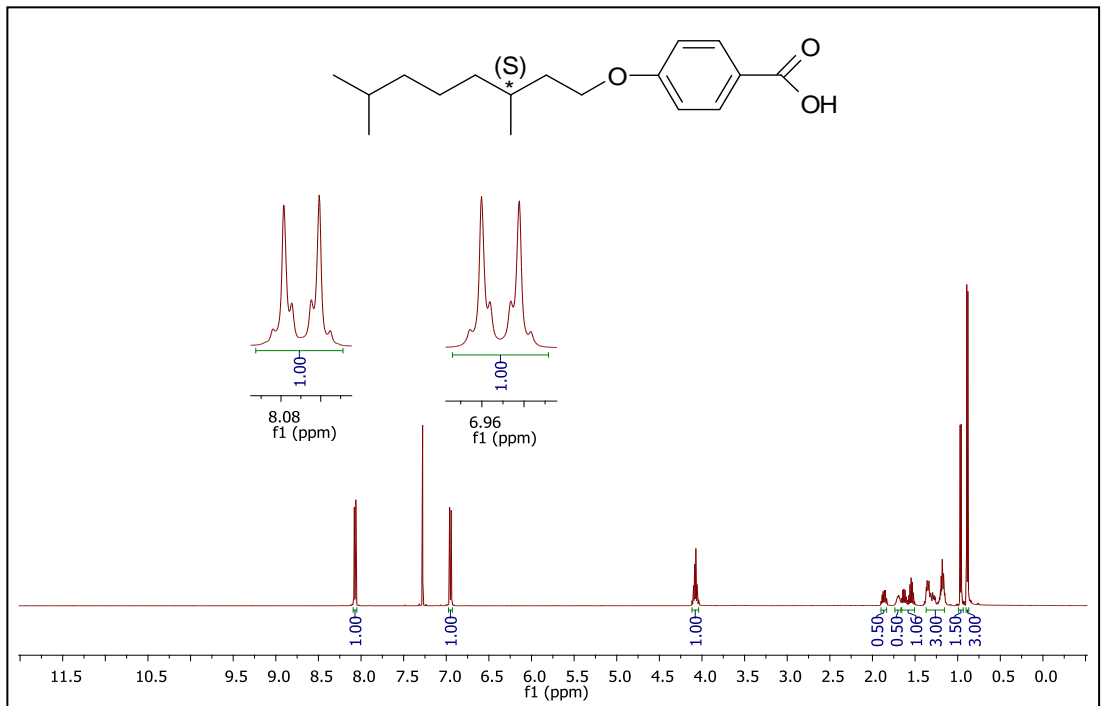


Verim: 10.47 g (% 94), beyaz kristal.

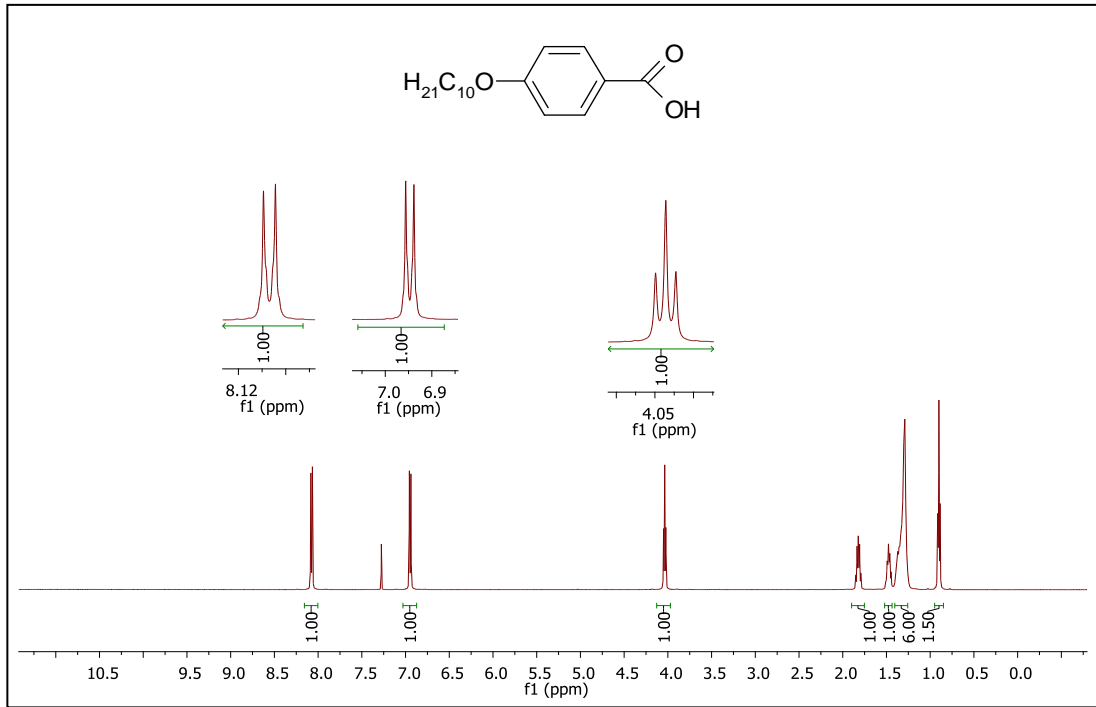
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.79 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.51-1.45 (m; 2H, CH₂), 1.42-1.26 (m; 12H, 6 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH₃).



Şekil 5.5 Bileşik **4a**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

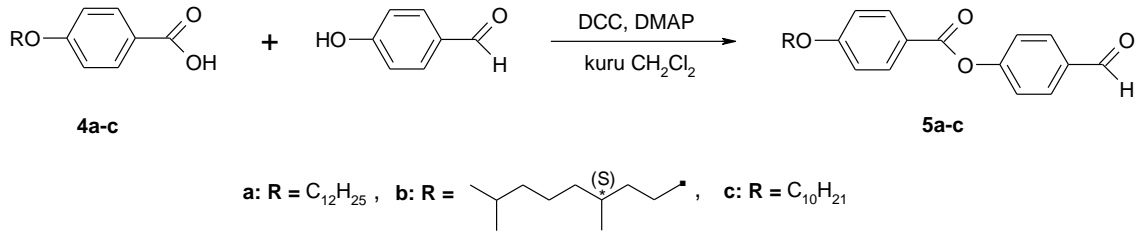


Şekil 5.6 Bileşik **4b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.7 Bileşik **4c**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5.1.1.1.5 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (5a-c) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

20 mmol 4-Alkiloksibenzoik Asit (**4a-c**)

22 mmol 4-Hidroksibenzaldehit

33 mmol DCC

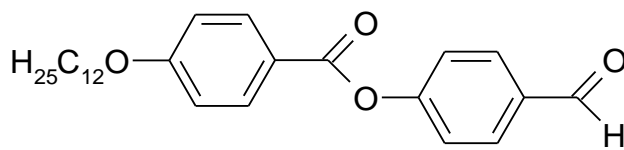
1.76 mmol DMAP

90 mL kuru CH₂Cl₂

Bileşik **5a-c**'nin eldesi için, ilgili 4-(Alkiloksi)benzoik asit (**4a-c**), kuru CH₂Cl₂'de çözülerek üzerine 4-Hidroksibenzaldehit, DCC ve DMAP eklenir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, argon atmosferi altında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon, TLC (H:EA/2:1) ile izlenerek tamamlanır. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır ve çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürünün saflaştırılması, kolon kromatografisi (Silikajel 60, CHCl₃) yardımıyla gerçekleştirilir.

Bileşik **5a-c**'nin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.8 – Şekil 5.13).

4-[4-(*n*-Dodesiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (5a) (C₂₆H₃₄O₄; 410.55 g/mol) [16]



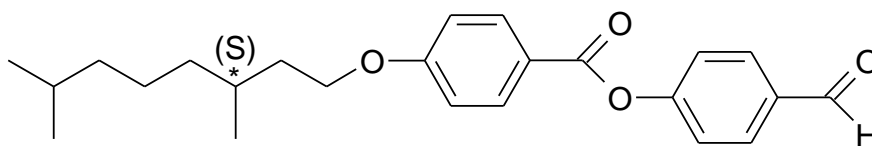
5a

Verim: 5.75 g (% 70), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.03 (s; 1H, CHO), 8.15 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.98 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.42 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.06 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.87-1.81 (m; 2H, OCH₂CH₂) 1.52-1.46 (m; 2H, CH₂), 1.41-1.28 (m; 16H, 8 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 191.01 (s; CHO), 164.24 (s; COO), 163.87, 155.90, 133.87, 120.77 (4s; 4 Ar-C), 132.42, 131.23, 122.60, 114.42 (4d; 8 Ar-CH), 68.38 (t; OCH₂), 31.90, 29.64, 29.62, 29.57, 29.54, 29.34, 29.05, 25.95, 22.68 (9t; 10 CH₂), 14.12 (q; CH₃).

4-[4-((*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (5b) (C₂₄H₃₀O₄; 382.50 g/mol) [6]



5b

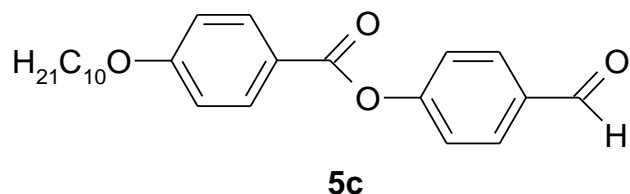
Verim: 5.20 g (% 68), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.04 (s; 1H, CHO), 8.16 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.98 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.42 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.14-4.07 (m; 2H, OCH₂), 1.92-1.85 (m; 1H, CH), 1.74-1.69 (m; 1H, CH), 1.68-1.51, 1.40-1.16 (2m; 8H, 4 CH₂), 0.98 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 191.01 (s; CHO), 164.23 (s; COO), 163.84, 155.90, 133.87, 120.78 (4s; 4 Ar-C), 132.42, 131.23, 122.60, 114.43 (4d, 8 Ar-CH), 66.72 (t;

OCH₂), 39.20, 37.23, 35.95, 24.63 (4t; 4 CH₂), 29.79, 27.95 (2d; 2 CH), 22.69, 22.59, 19.62 (3q; 3 CH₃).

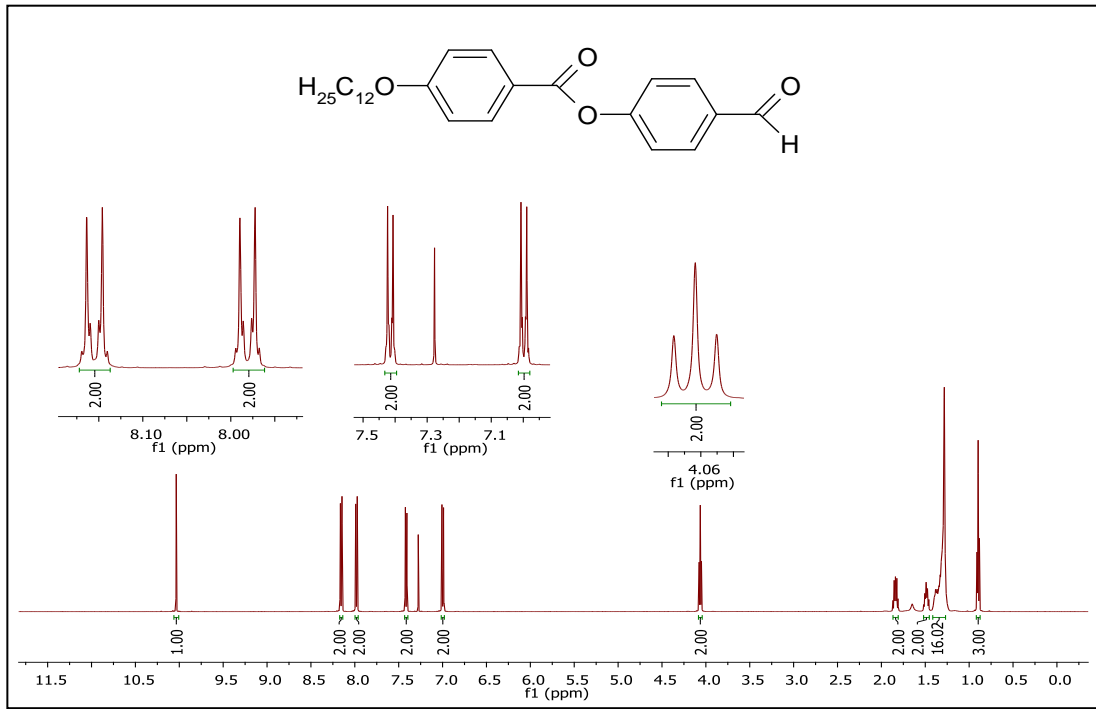
4-[4-(*n*-Desiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (5c) (C₂₄H₃₀O₄; 382.50 g/mol) [16]



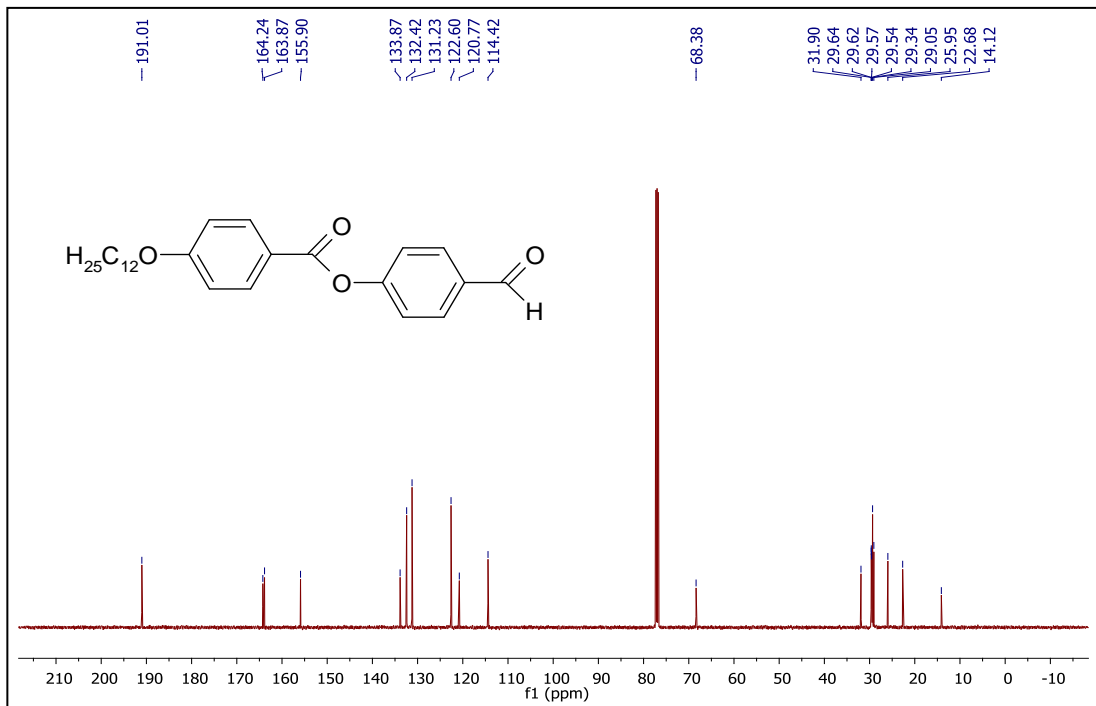
Verim: 5.74 g (% 75), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.03 (s; 1H, CHO), 8.15 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.98 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.42 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.06 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.87-1.81 (m; 2H, OCH₂CH₂) 1.52-1.46 (m; 2H, CH₂), 1.41-1.30 (m; 12H, 6 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

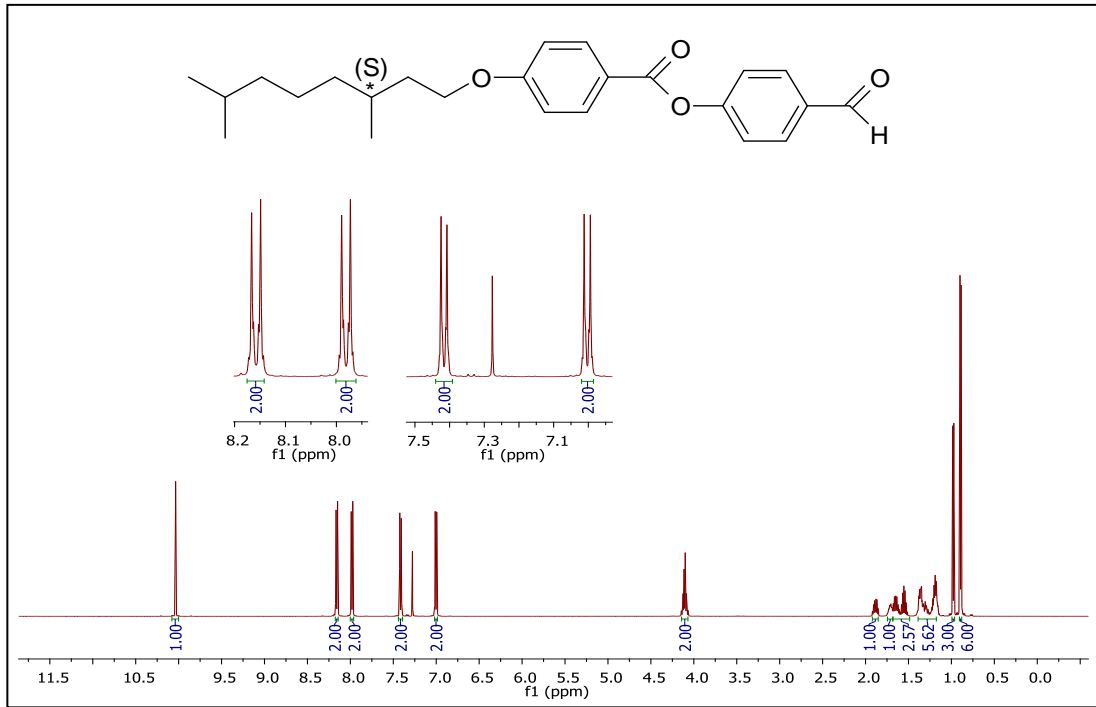
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 190.94 (s; CHO), 164.22 (s; COO), 163.89, 155.92, 133.90, 120.82 (4s; 4 Ar-C), 132.42, 131.20, 122.59, 114.44 (4d; 8 Ar-CH), 68.40 (t; OCH₂), 31.87, 29.53, 29.53, 29.33, 29.29, 29.06, 25.96, 22.66 (8t; 8 CH₂), 14.09 (q; CH₃).



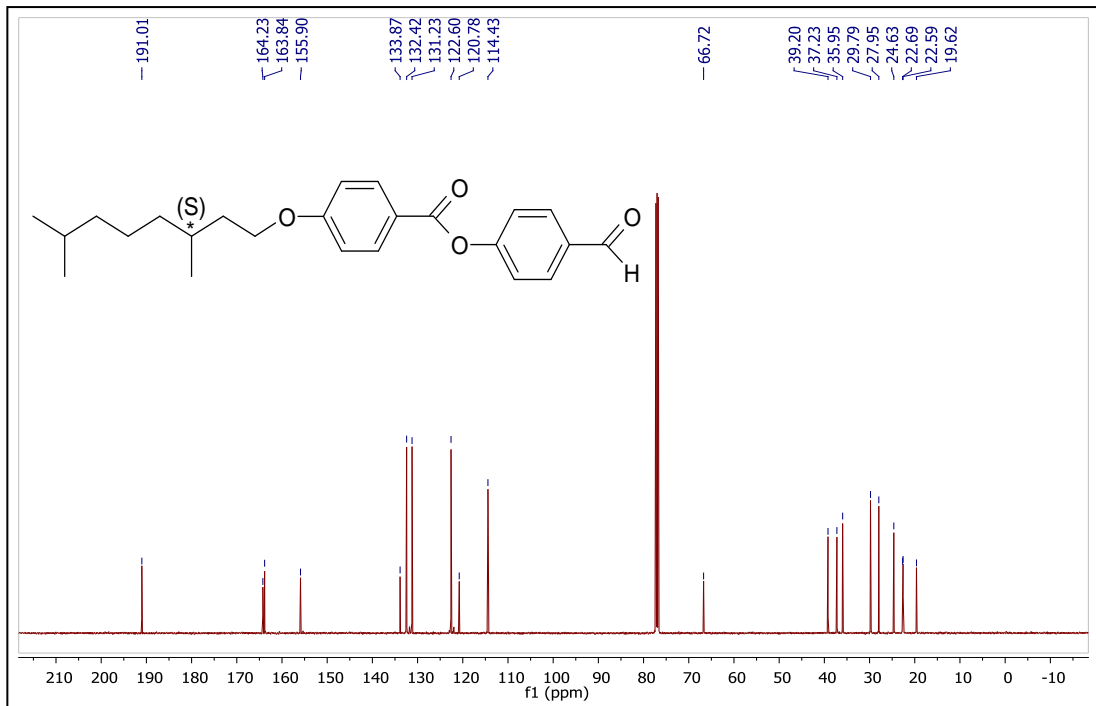
Şekil 5.8 Bileşik 5a'nın ¹H-NMR spektrumu



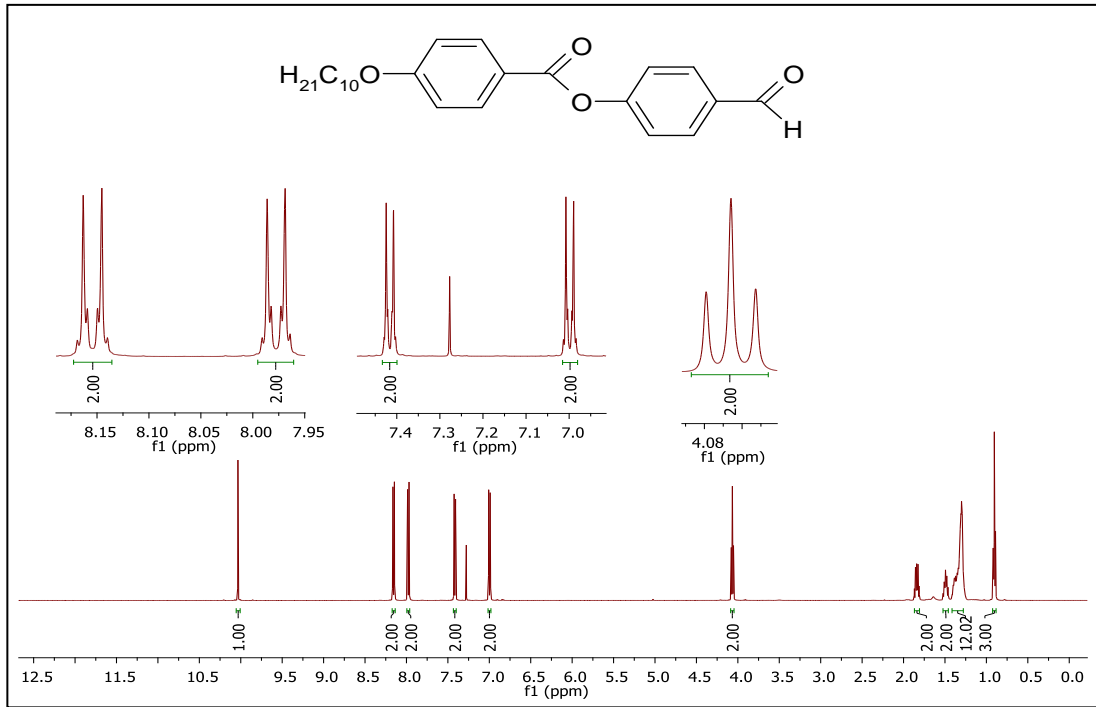
Şekil 5.9 Bileşik 5a'nın ¹³C-NMR spektrumu



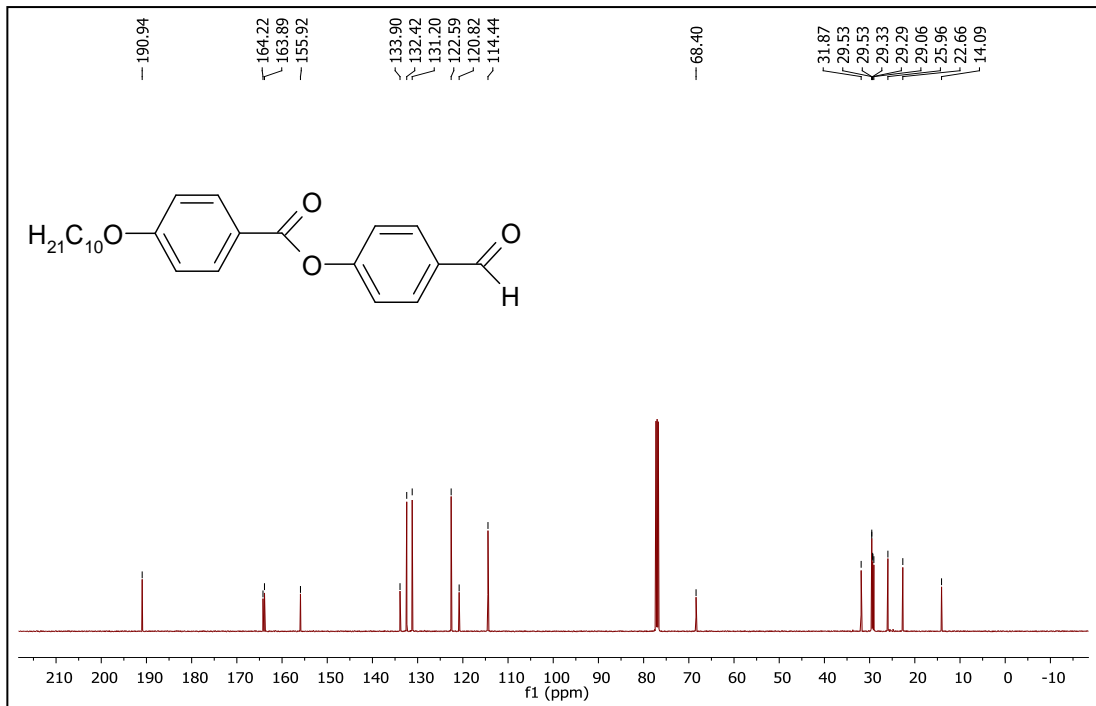
Şekil 5.10 Bileşik **5b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.11 Bileşik **5b**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.12 Bileşik 5c'nin ¹H-NMR spektrumu

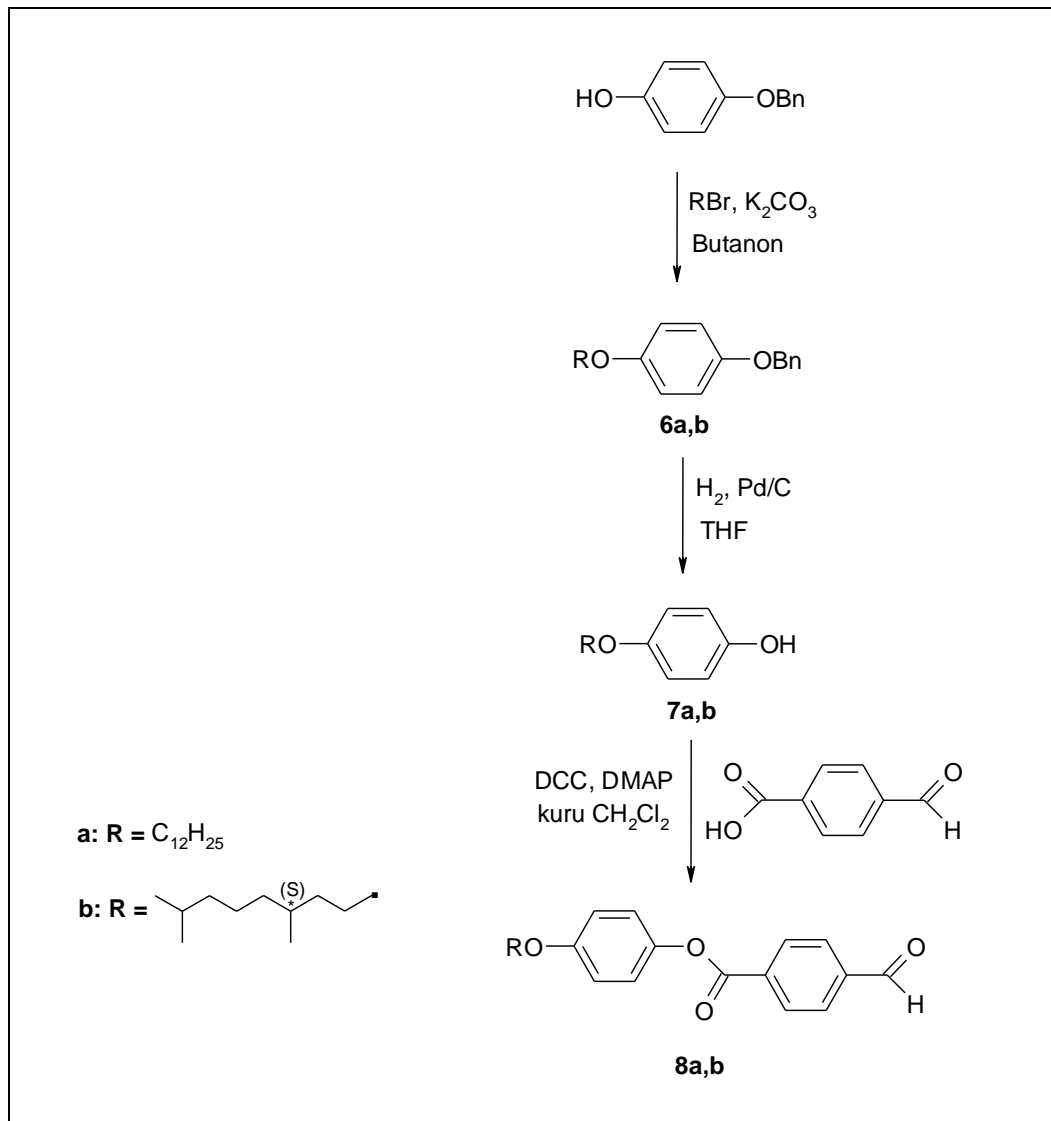


Şekil 5.13 Bileşik 5c'nin ¹³C-NMR spektrumu

5.1.1.2 4-Alkiloksifenil 4-formilbenzoat (8a,b) Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

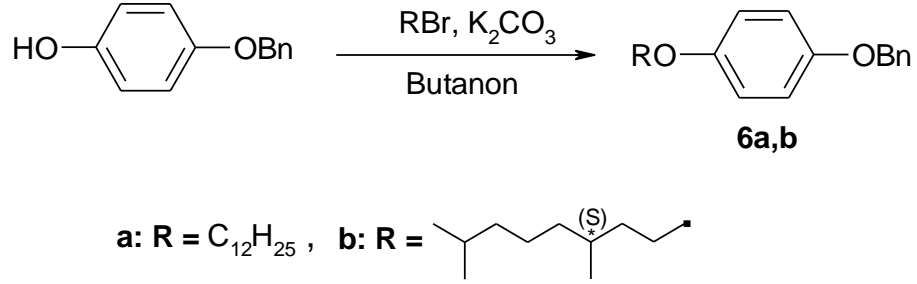
4-Alkiloksifenil 4-formilbenzoat (8a,b) bileşiklerinin sentezi, Şekil 5.14'de sunulan sentez yolu üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Ara basamaklarda sentezlenen bileşiklerin yapıları ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile Bileşik 8a,b'nin yapısı ise ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.



Şekil 5.14 4-Alkiloksifenil 4-formilbenzoat bileşiklerinin (8a,b) sentez şeması

5.1.1.2.1 4-Alkiloksifenil benzil eter (6a,b) Bileşiklerinin Sentezi



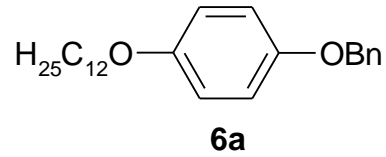
Reaktifler:

- 40 mmol 4-Benziloksifenol
- 60 mmol Alkil bromür
- 60 mmol K₂CO₃
- 80 mL Butanon

4-Alkiloksifenil benzil eter (**6a,b**) bileşiklerinin sentezine; 4-Benziloksifenol'ün, ilgili alkil bromür ve K₂CO₃ ile butanon içerisinde çözülmesi ve N₂ atmosferinde ve geri soğutucu altında TLC (CHCl₃) kontrolü ile 15 saat kaynatılması ile başlanılır. Silikajel üzerinden süzülen karışım, kloroform ile yıkanır ve vakum altında çözücüsü uçurulur. Sentezlenen Bileşik **6a** ve **6b** kolon kromatografisi (Silikajel 60, CHCl₃) yöntemiyle saflaştırılır.

Bileşik **6a** ve **6b**'nin yapısı, ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.15 – Şekil 5.16).

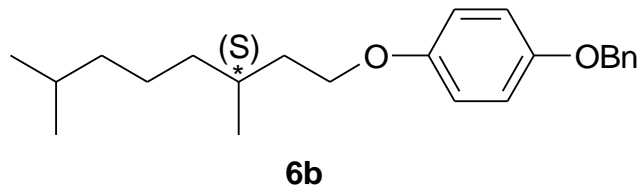
4-*n*-Dodesiloksifenil benzil eter (6a) (C₂₅H₃₆O₂; 368.56 g/mol) [124]



Verim: 10.32 g (% 70), beyaz kristal.

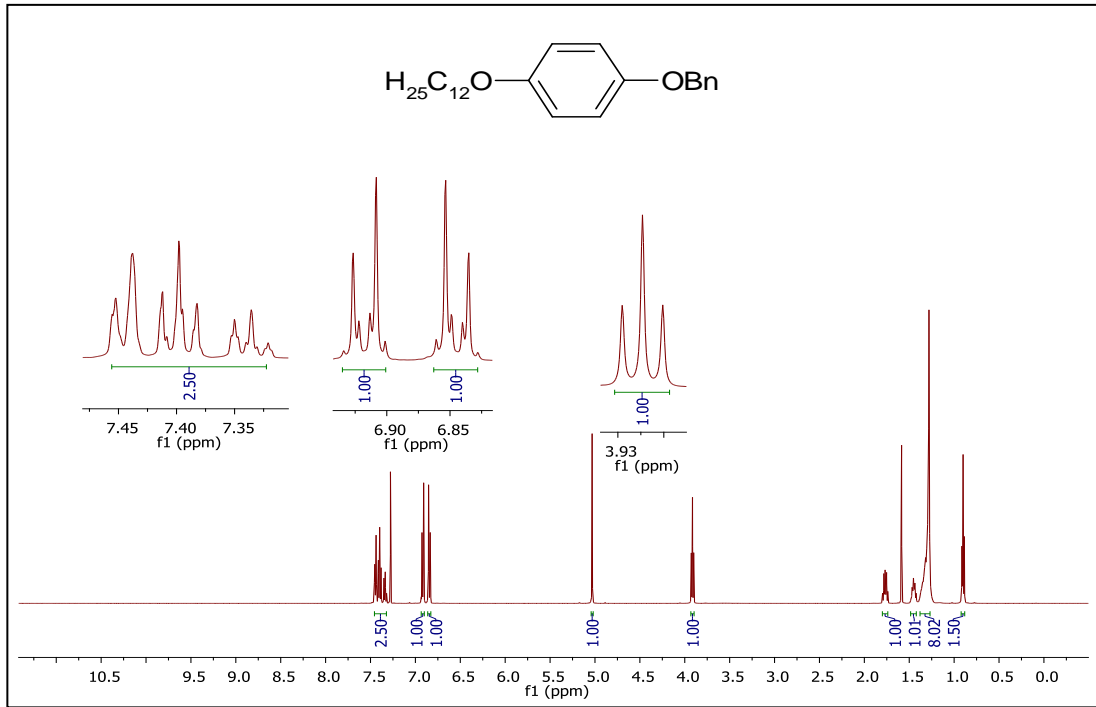
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.46-7.32 (m; 5 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 6.85 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 5.03 (s; 2H, OCH₂), 3.92 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.80-1.74 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.42 (m; 2H, CH₂), 1.37-1.28 (m; 16H, 8 CH₂), 0.91 (t, *J* ≈ 6.95 Hz; 3H, CH₃).

4-((*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil benzil eter (6b) (C₂₃H₃₂O₂; 340.51 g/mol) [5]

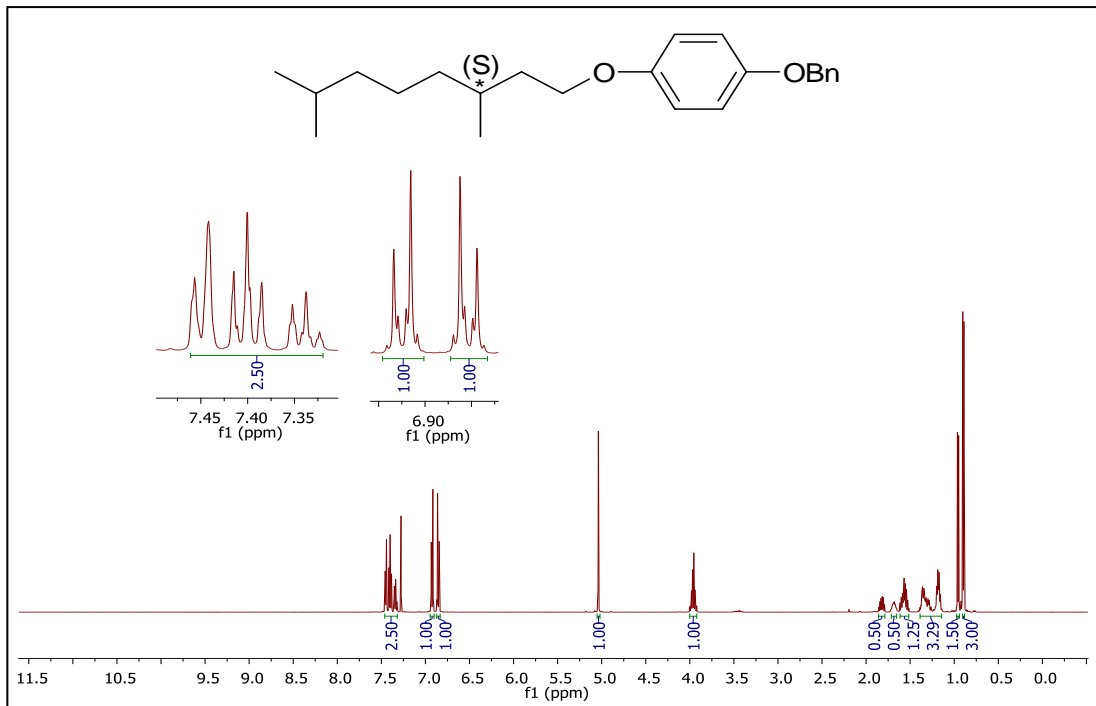


Verim: 5.45 g (% 40), açık sarı sıvı.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.46-7.32 (m; 5 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 6.85 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 5.04 (s; 2H, OCH₂), 4.00-3.92 (m; 2H, OCH₂), 1.86-1.79 (m; 1H, CH), 1.72-1.65, (m; 1H, CH), 1.65-1.51, 1.39-1.14 (2m; 8H, 4 CH₂), 0.96 (d, *J* ≈ 6.61 Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.61 Hz; 6H, 2 CH₃).

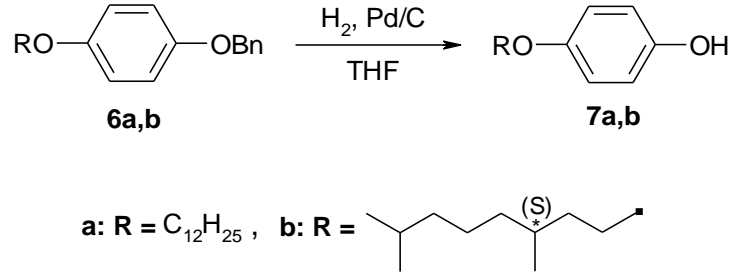


Şekil 5.15 Bileşik **6a**'nın ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.16 Bileşik **6b**'nin ^1H -NMR spektrumu

5.1.1.2.2 4-Alkiloksifenol (7a,b) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

15 mmol 4-Alkiloksifenil benzil eter (**6a,b**)

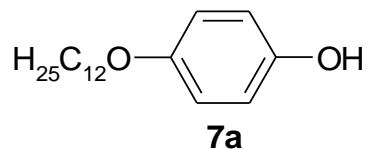
Katalitik miktar Pd/C (% 10 Pd)

50 mL THF

Bileşik **7a** ve **7b**'nin eldesi için, THF'de çözülen 4-Alkiloksifenil benzil eter'e (**6a,b**) argon atmosferi altında katalitik miktarda Pd/C (% 10 Pd) eklenir. Reaksiyon karışımı H_2 gazı altında $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 5 bar basınçta 8-10 saat karıştırılır. TLC ($CHCl_3$) ile kontrol edilerek sonlandırılan reaksiyon karışımındaki katalizör, süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırılır ve çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürünün saflaştırılması, kolon kromatografisi (Silikajel 60, $CHCl_3$) yardımıyla gerçekleştirilir.

Bileşik **7a** ve **7b**'nin yapısı, $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.17 – Şekil 5.18).

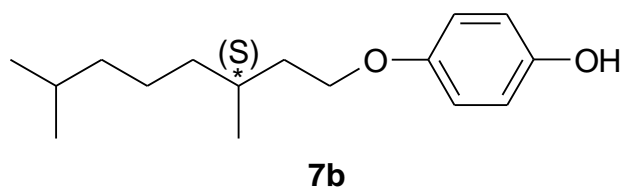
4-*n*-Dodesiloksifenol (7a) (C₁₈H₃₀O₂; 278.44 g/mol) [124]



Verim: 4.00 g (% 96), beyaz kristal.

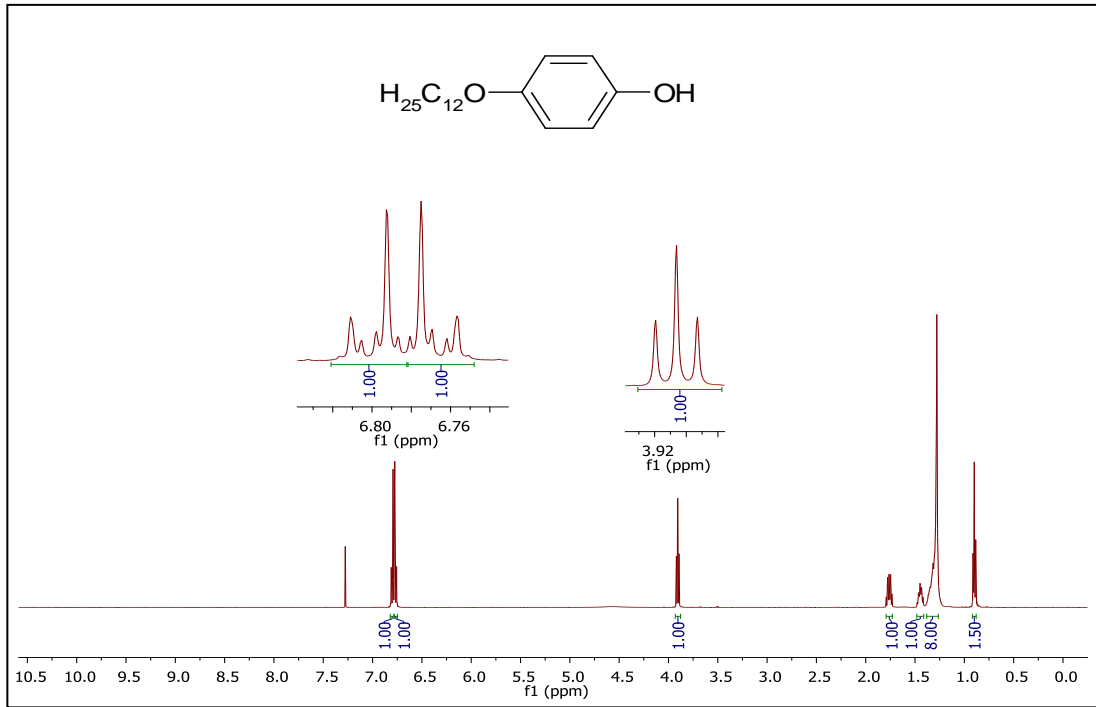
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.80 (d, *J* ≈ 9.2 Hz; 2 Ar-H), 6.77 (d, *J* ≈ 9.2 Hz; 2 Ar-H), 3.91 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.79-1.73 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.42 (m; 2H, CH₂), 1.36-1.28 (m; 16H, 8 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

4-((*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (7b) (C₁₆H₂₆O₂; 250.38 g/mol) [5]

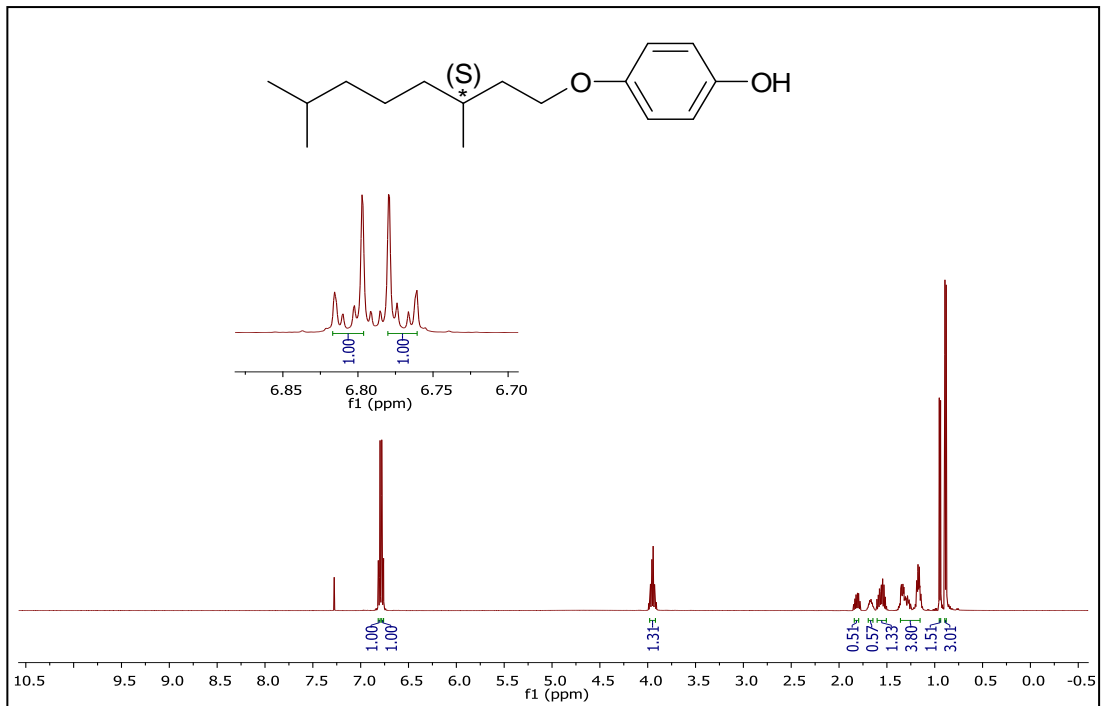


Verim: 2.89 g (% 77), sarı viskoz sıvı.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.81 (d, *J* ≈ 9.2 Hz; 2 Ar-H), 6.77 (d, *J* ≈ 9.2 Hz; 2 Ar-H), 3.99-3.91 (m; 2H, OCH₂), 1.85-1.78 (m; 1H, CH), 1.70-1.64 (m; 1H, CH), 1.60-1.50, 1.39-1.13 (2m; 8H, 4 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.6 Hz, 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

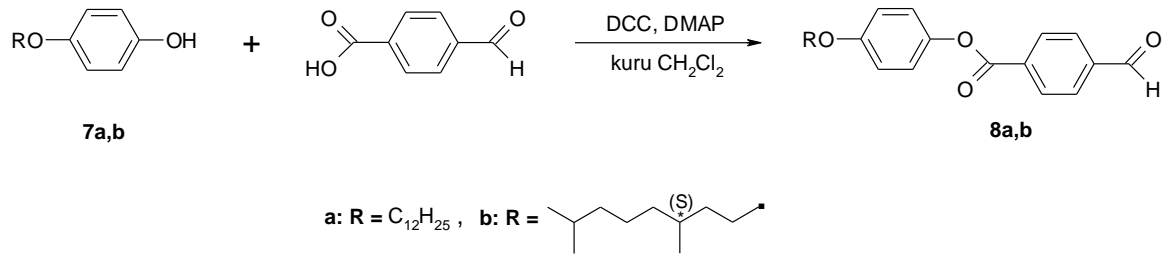


Şekil 5.17 Bileşik **7a**'nın ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.18 Bileşik **7b**'nin ^1H -NMR spektrumu

5.1.1.2.3 4-Alkiloksifenil 4-formilbenzoat (8a,b) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

11 mmol 4-Alkiloksifenol (**7a,b**)

10 mmol 4-Formilbenzoik asit

16.6 mmol DCC

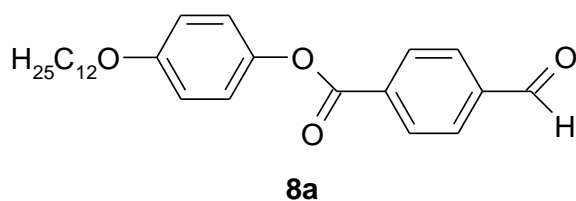
0.88 mmol DMAP

70 mL kuru CH_2Cl_2

Bileşik **8a** ve **8b**'nin eldesi için, 4-Formilbenzoik asit, kuru CH_2Cl_2 'de çözülerek üzerine 4-Alkiloksifenol (**7a,b**), DCC ve DMAP eklenir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, Ar atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon, TLC (H:EA/2:1) ile izlenerek tamamlanır. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH_2Cl_2 ile yıkanır ve çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürünün saflaştırılması, kolon kromatografisi (Silikajel 60, CHCl_3) yardımıyla gerçekleştirilir.

Bileşik **8a** ve **8b**'nin yapısı $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.19 – 5.22).

4-*n*-Dodesiloksifenil 4-formilbenzoat (8a) (C₂₆H₃₄O₄; 410.55 g/mol) [125]

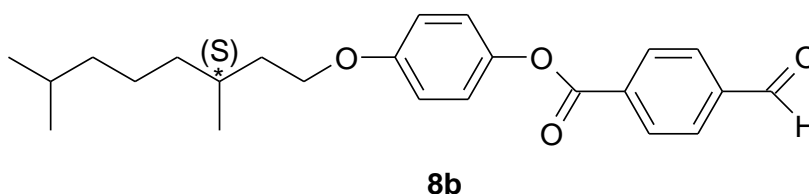


Verim: 2.42 g (% 59), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.16 (s; 1H, CHO), 8.37 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 8.03 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 7.14 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 3.98 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.83-1.78 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.44 (m; 2H, CH₂), 1.40-1.28 (m; 16H, 8 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 191.56 (s; CHO), 164.55 (s; COO), 157.14, 143.96, 139.51, 134.67 (4s; 4 Ar-C), 130.72, 129.62, 122.19, 115.18 (4d, 8 Ar-CH), 68.47 (t; OCH₂), 31.92, 29.66, 29.63, 29.60, 29.58, 29.39, 29.35, 29.26, 26.03, 22.69 (10t; 10CH₂), 14.12 (q; CH₃).

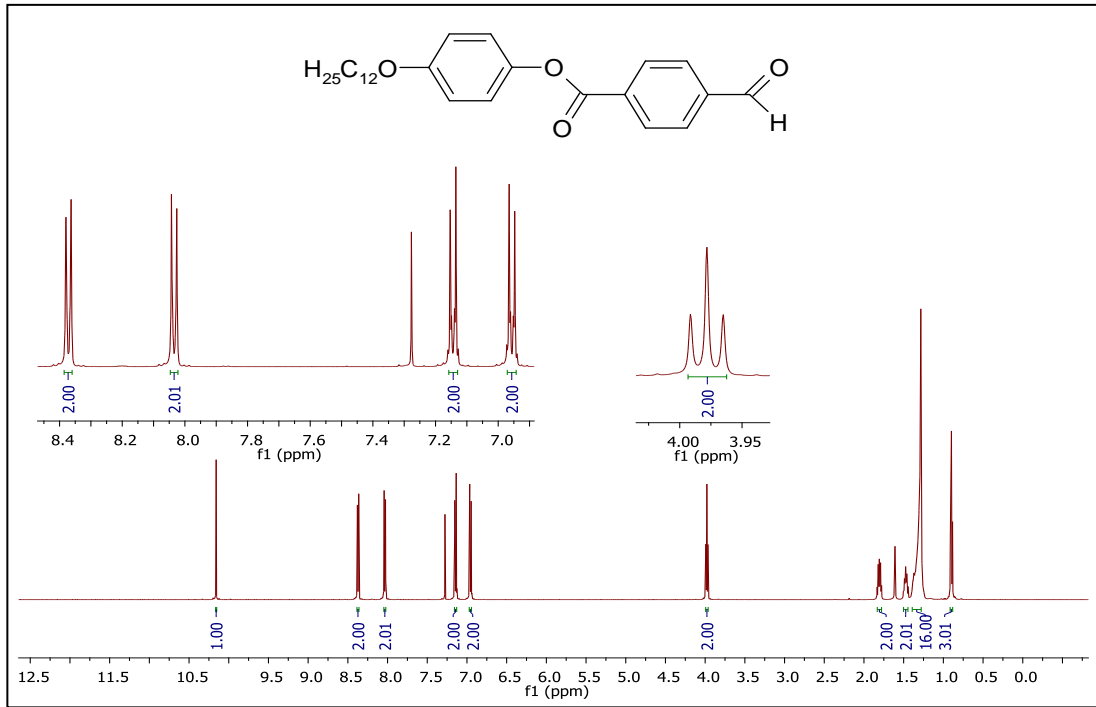
4-((*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-formilbenzoat (8b) (C₂₄H₃₀O₄; 382.50 g/mol) [5]



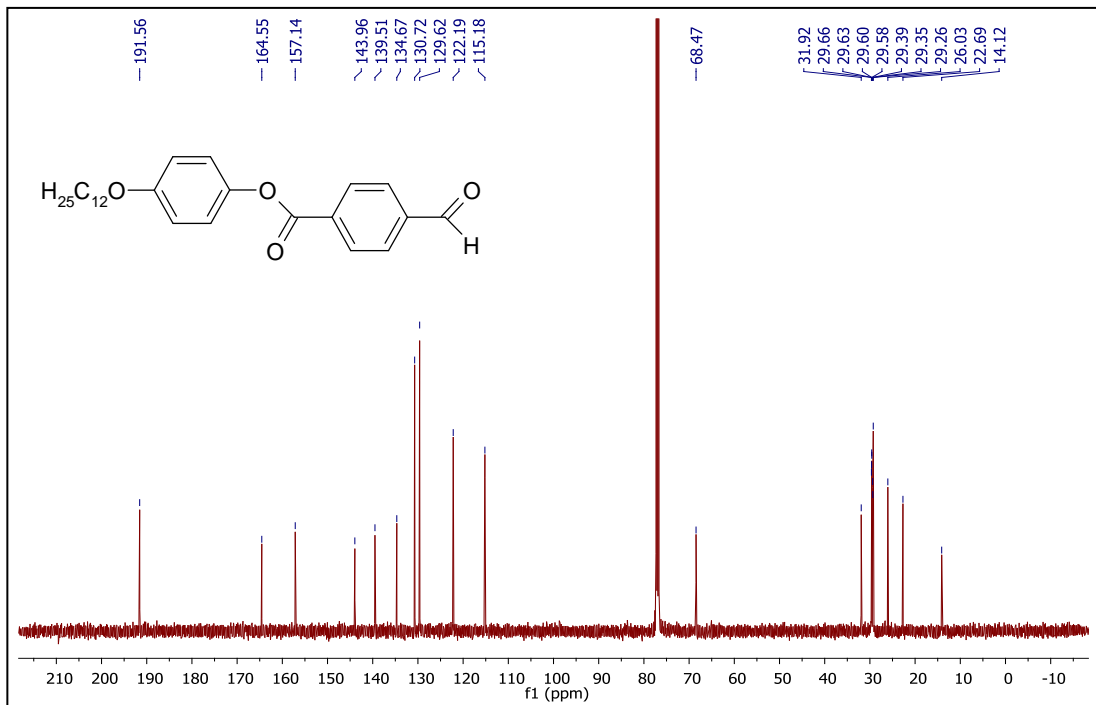
Verim: 2.37 g (% 62), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.15 (s; 1H, CHO), 8.37 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 8.03 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 7.15 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.05-3.98 (m; 2H, OCH₂), 1.88-1.82 (m; 1H, CH), 1.73-1.66 (m; 1H, CH), 1.64-1.51, 1.40-1.15 (2m; 8H, 4 CH₂), 0.96 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

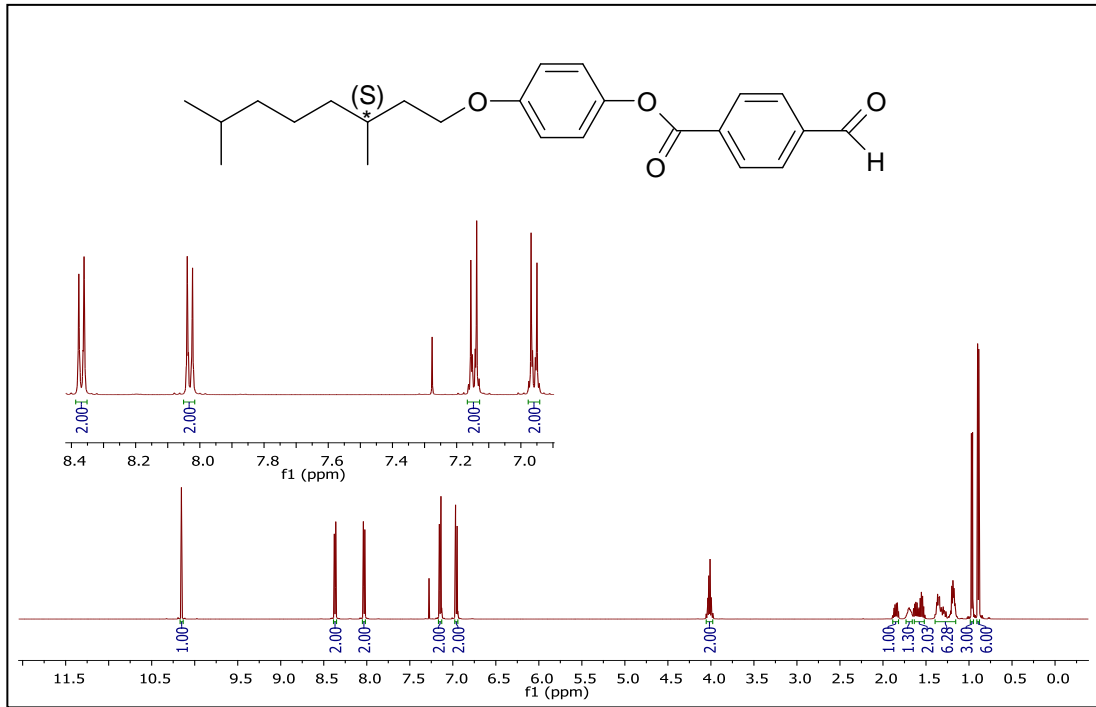
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 191.57 (s; CHO), 164.55 (s; COO), 157.13, 143.96, 139.51, 134.66 (4s; 4 Ar-C), 130.72, 129.62, 122.20, 115.18 (4d; 8 Ar-CH), 66.76 (t; OCH₂), 39.24, 37.28, 36.20, 24.66 (4t; 4 CH₂), 29.84, 27.98 (2d; 2 CH), 22.72, 22.61, 19.65 (3q; 3 CH₃).



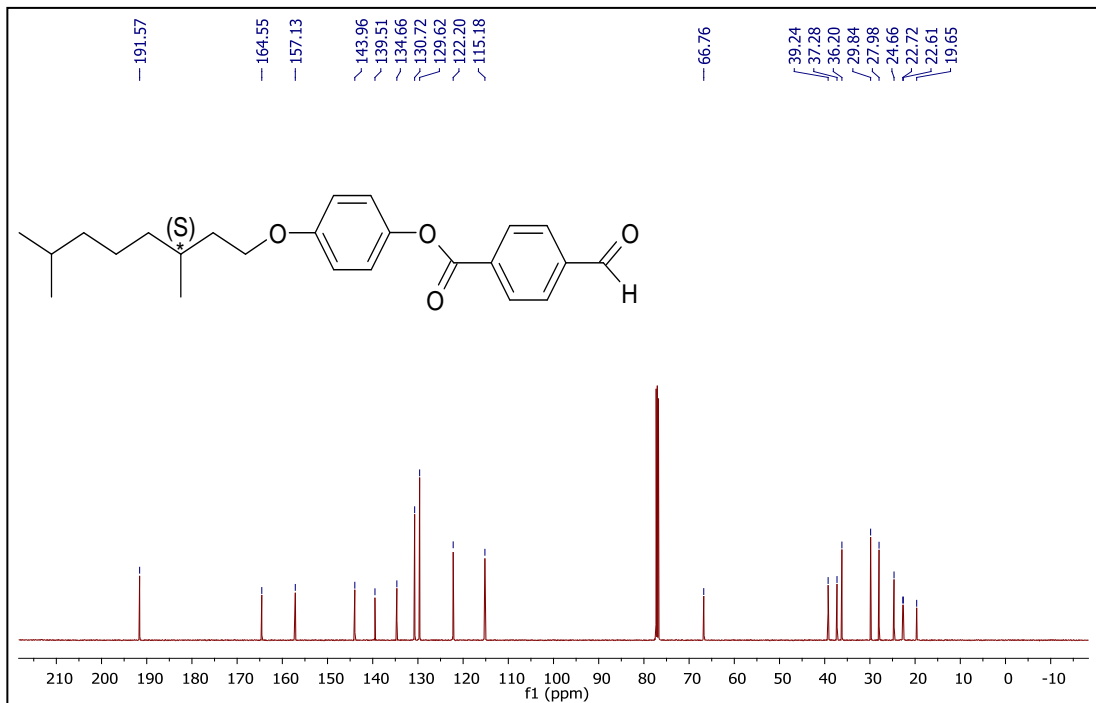
Şekil 5.19 Bileşik **8a**'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.20 Bileşik **8a**'nın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.21 Bileşik **8b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

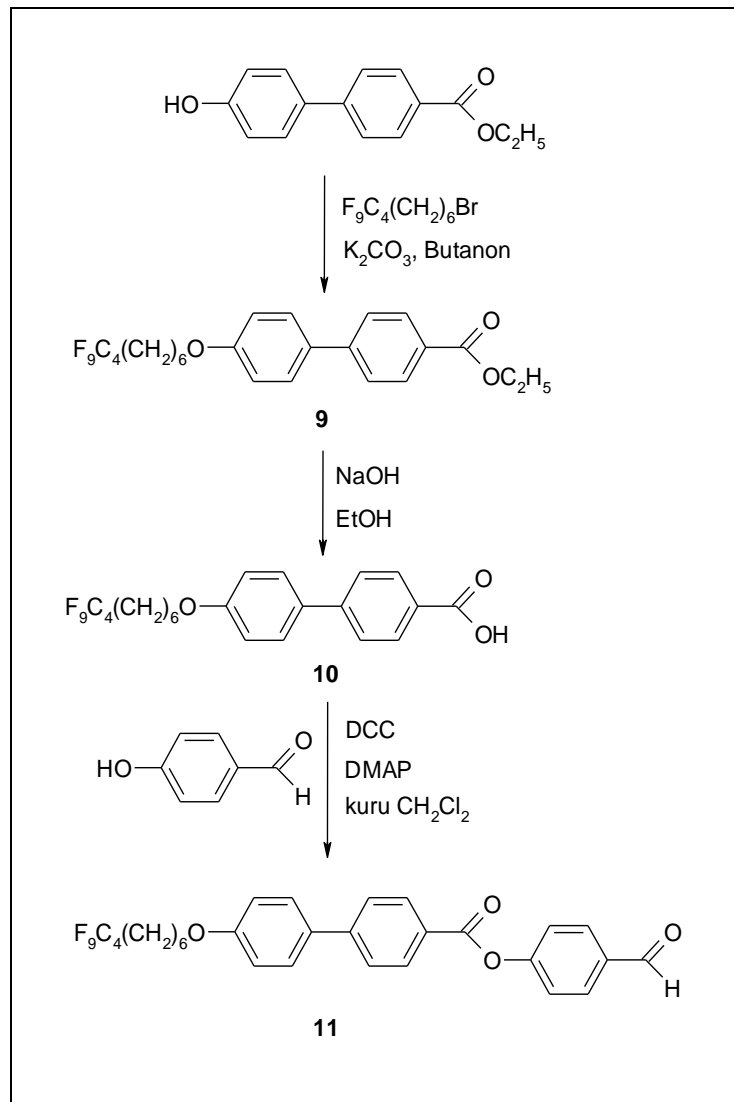


Şekil 5.22 Bileşik **8b**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

5.1.1.3 4-Formilfenil 4'-[(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenilkarboksilat (11) Bileşiminin Sentezi ve Karakterizasyonu

Semiflorlanmış zincire sahip 4-Formilfenil 4'-[(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenilkarboksilat (11) bileşiminin sentezi, Şekil 5.23'de sunulan sentez yolu üzerinden gerçekleştirilmiştir.

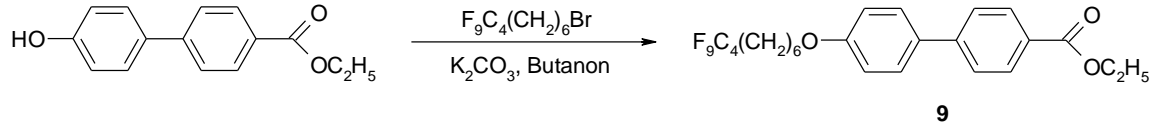
Ara basamaklarda sentezlenen bileşiklerin yapıları ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile Bileşik 11'in yapısı ise ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.



Şekil 5.23 4-Formilfenil 4'-[(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenilkarboksilat (11) bileşiminin sentez şeması

5.1.1.3.1 Etil 4'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)-4-bifenilkarboksilat (9)

Bileşiminin Sentezi (C₂₅H₂₅F₉O₃; 544.46 g/mol) [126]



Reaktifler:

10 mmol Etil 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilat

15 mmol 7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesil bromür

15 mmol K₂CO₃

50 mL Butanon

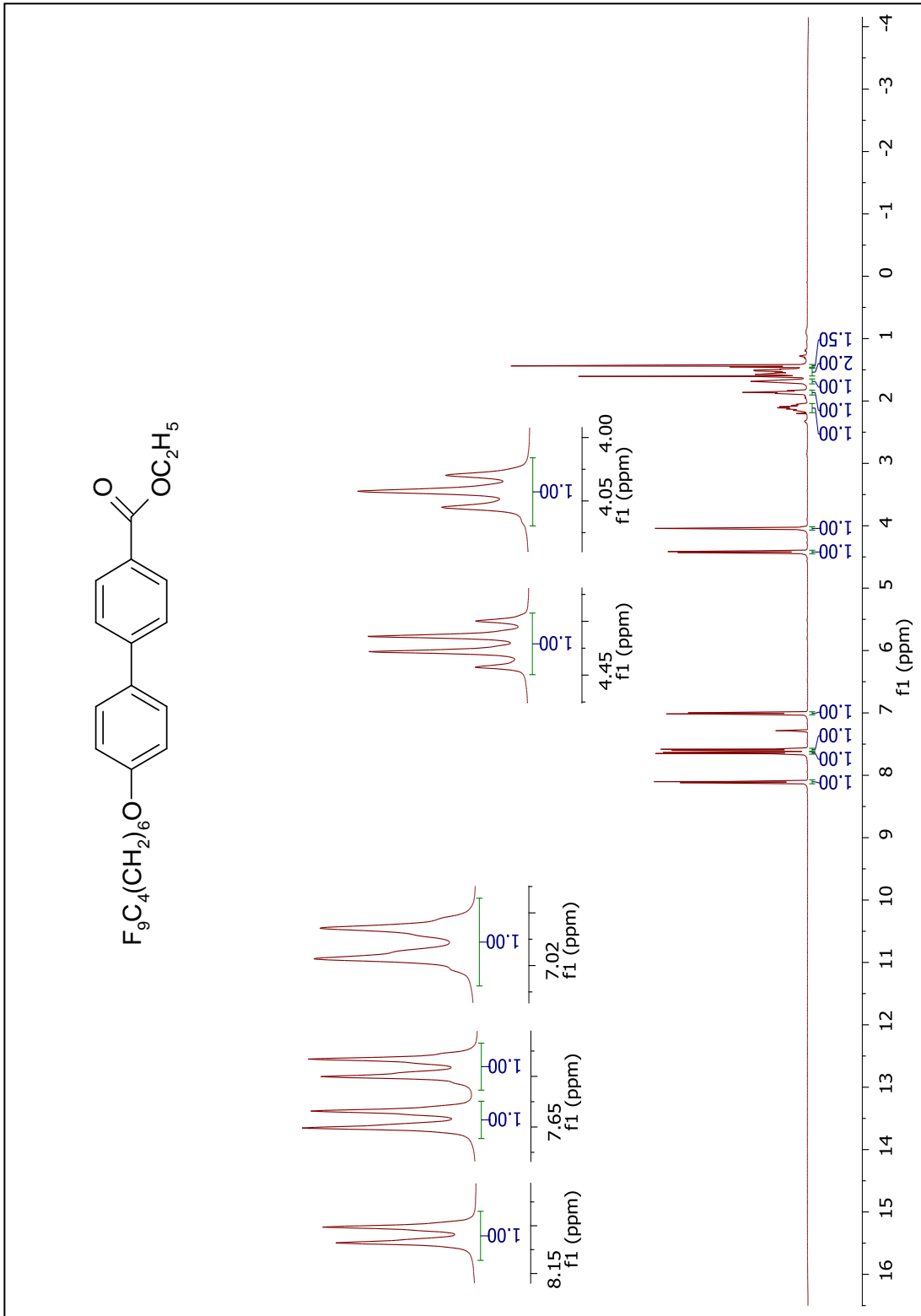
Bileşik 9'un sentezi için, iki boyunlu reaksiyon balonuna geri soğutucu altında Etil 4'-hidroksi-4-bifenilkarboksilat, 7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesil bromür ve K₂CO₃, butanon ile çözülerek ilave edilir. Karışım, argon atmosferinde 80 °C'de TLC (CHCl₃) kontrolü ile 10 saat kaynatılır. Soğutulan reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır. Toplanan süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürünün saflaştırılması, kolon kromatografisi (Silikajel 60, CHCl₃) yardımıyla gerçekleştirilir.

Verim: 3.81 g (% 70), beyaz kristal.

Bileşik 9'un yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.24).

¹H NMR: (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.11 (d, J ≈ 8.3 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.64 (d, J ≈ 8.3 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.59 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.01 (d, J ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.42 (q, J ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH₂), 4.04 (t, J ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH₂), 2.16-2.05 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.89-1.83 (m; 2H, CH₂), 1.72-1.65 (m; 2H, CH₂), 1.59-1.47 (m; 4H, 2 CH₂), 1.44 (t, J ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH₂CH₃).

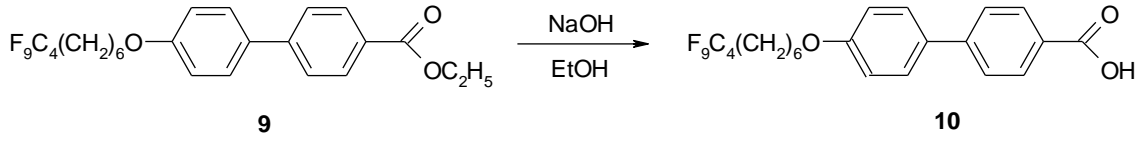
Faz Geçiş Sıcaklıkları [126]: K 102.3 [2.6] M 107.4 [0.7] SmA 160.6 [11.1] Iso.



Şekil 5.24 Bileşik 9'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5.1.1.3.2 4'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)-4-bifenilkarboksilik Asit (10)

Bileşiminin Sentezi (C₂₃H₂₁F₉O₃; 516.40 g/mol) [127]



Reaktifler:

7 mmol Etil 4'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)-4-bifenilkarboksilat (9)

14 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

45 mL Etanol

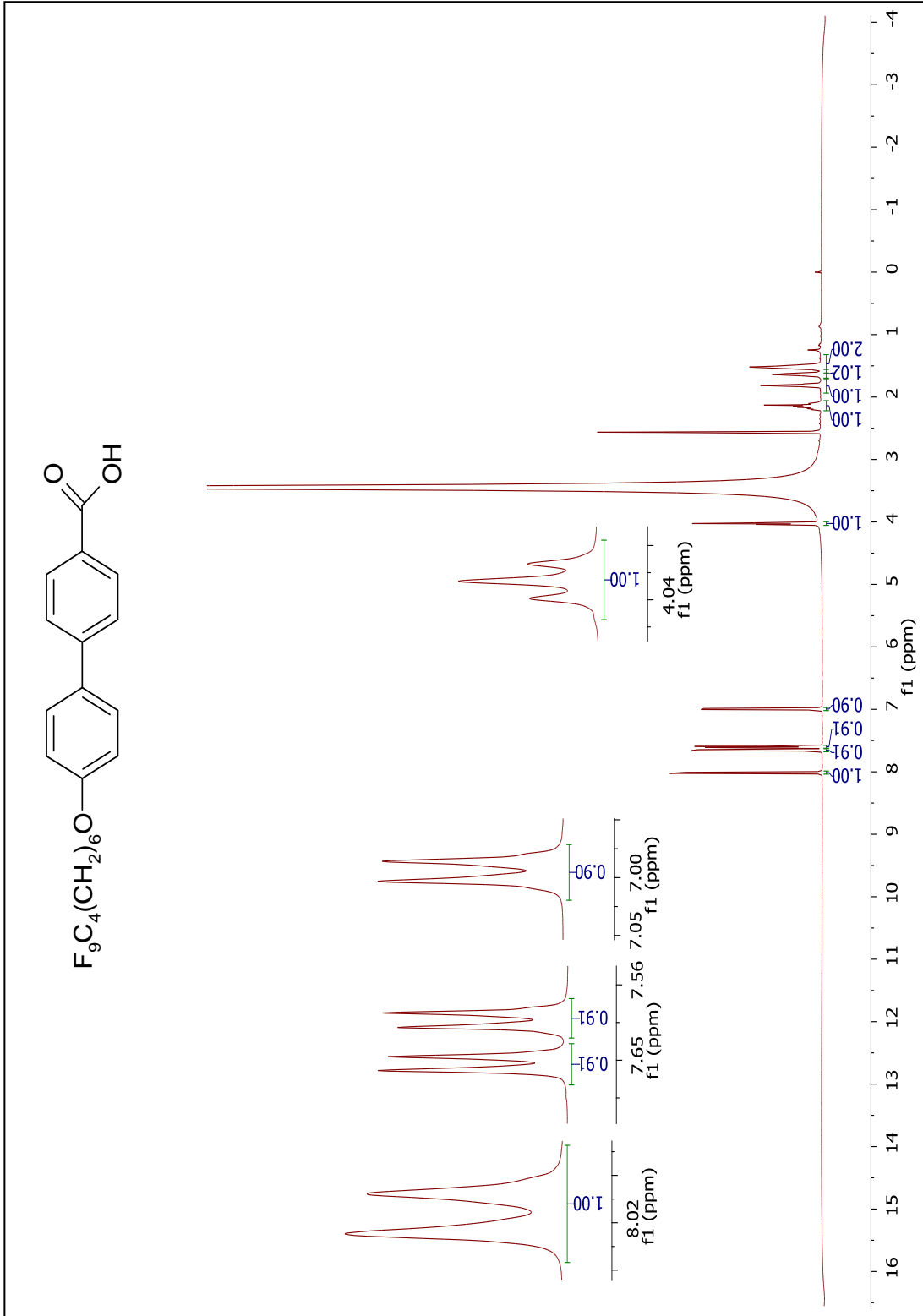
Bileşik 10'un sentezi, etanolde çözünen Etil 4'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)-4-bifenilkarboksilat (9) ve üzerine NaOH çözeltisinin karıştırılarak geri soğutucu altında TLC (CHCl₃) kontrolü ile 5-6 saat kaynatılmasıyla gerçekleştirilir. Reaksiyon sonunda elde edilen sıcak çözelti suya dökülür ve 1N % 10'luk HCl ilavesi ile pH'ı 1-2 civarına ayarlanır. Ham ürün krozeden süzülür ve EtOH'den birkaç kez kristallendirilerek saflaştırılır.

Verim: 3.25 g (% 90), beyaz kristal.

Bileşik 10'un yapısı, ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.25).

¹H NMR: (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 8.02 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.65 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.60 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2H, 2 Ar-H), 4.03 (t, *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH₂), 2.20-2.09 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.84-1.79 (m; 2H, CH₂), 1.67-1.61 (m; 2H, CH₂), 1.57-1.46 (m; 4H, 2 CH₂).

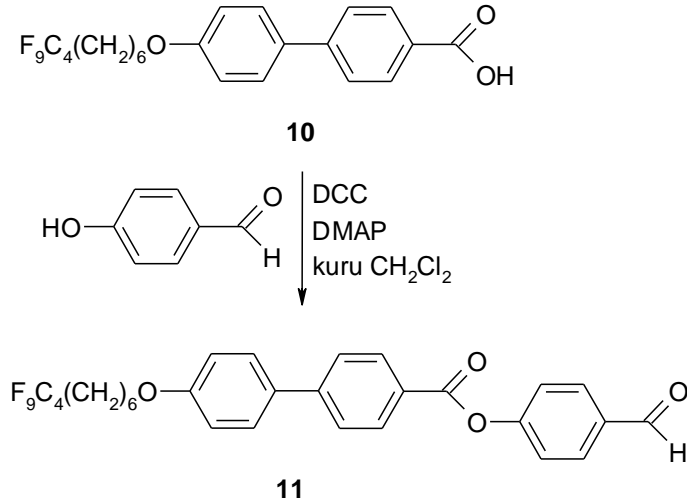
Faz Geçiş Sıcaklıkları [127]: K 194 [4.69] SmC 269 [12.40] SmC Iso.



Şekil 5.25 Bileşik 10'un ¹H-NMR spektrumu

5.1.1.3.3 4-Formilfenil 4'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenilkarboksilat

(11) Bileşiminin Sentezi (C₃₀H₂₅F₉O₄; 620.44 g/mol)



Reaktifler:

- 6 mmol 4'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)-4-bifenilkarboksilik asit (**10**)
- 6.67 mmol 4-Hidroksibenzaldehit
- 10 mmol DCC
- 0.53 mmol DMAP
- 50 mL kuru CH₂Cl₂

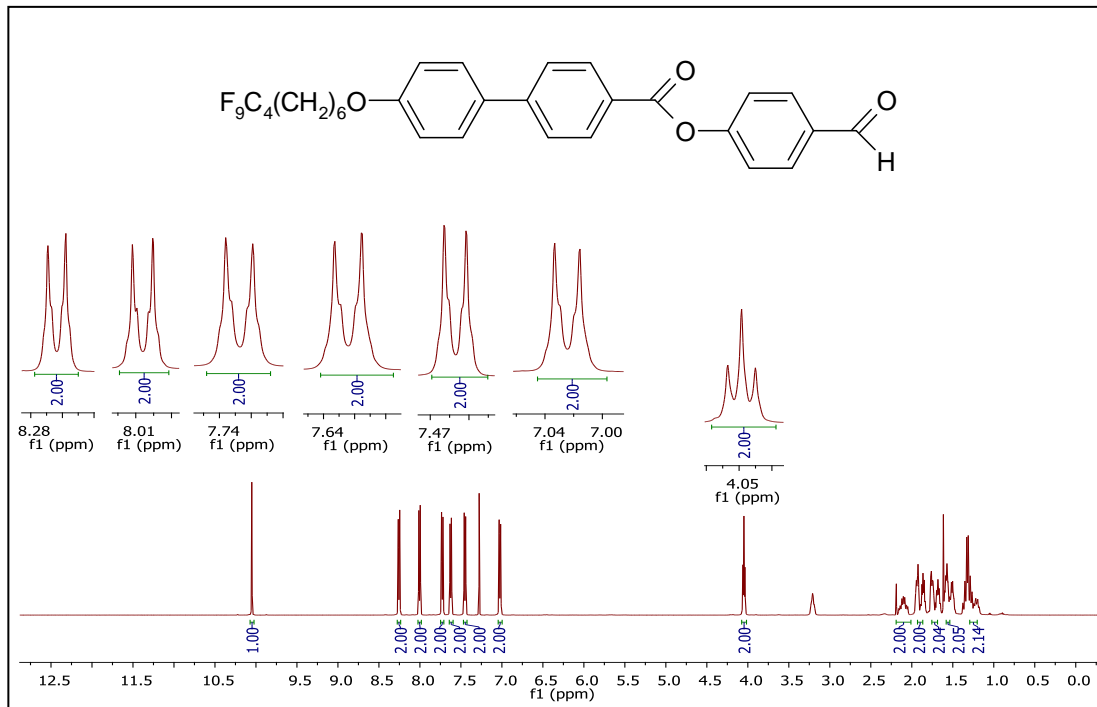
Bileşik **11**'in eldesi için, 4'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)-4-bifenilkarboksilik asit (**10**) kuru CH₂Cl₂'de çözülerek üzerine 4-Hidroksibenzaldehit, DCC ve DMAP eklenir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, argon atmosferi altında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon, TLC (H:EA/2:1) ile izlenerek tamamlanır. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır ve çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürünün saflaştırılması, kolon kromatografisi (Silikajel 60, CHCl₃) yardımıyla gerçekleştirilir.

Verim: 2.80 g (% 75), beyaz kristal.

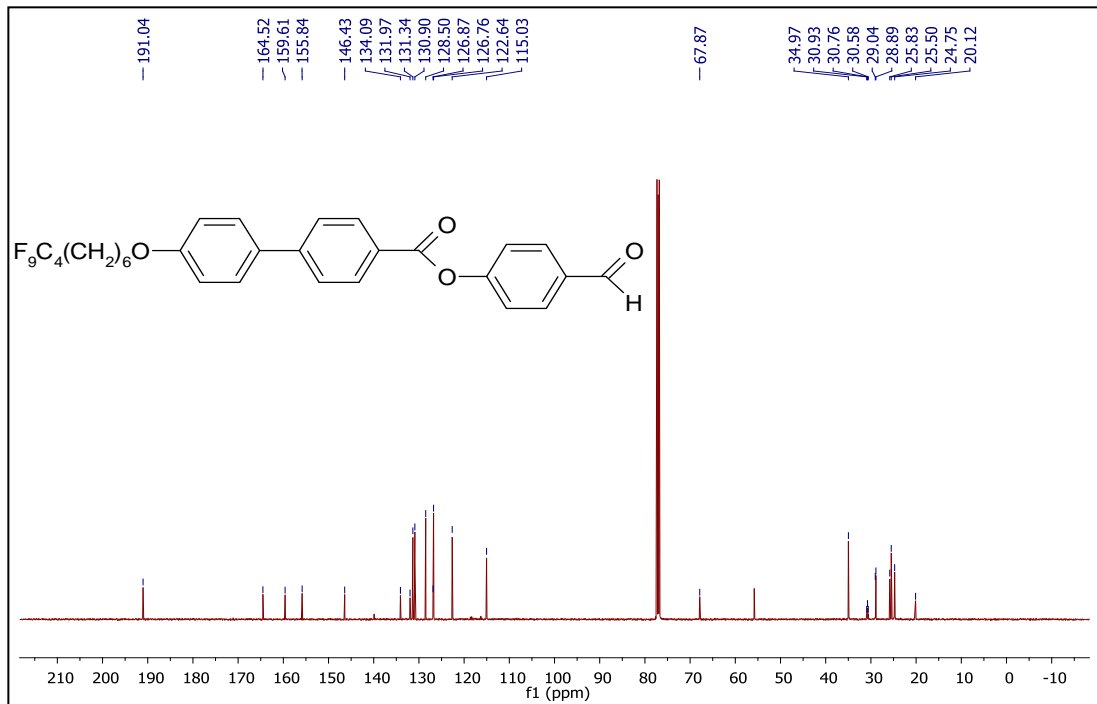
Bileşik **11**'in yapısı $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.26 – Şekil 5.27).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.05 (s; 1H, CHO), 8.26 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 8.01 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.73 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.63 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 7.45 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.02 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 4.05 (t, $J \approx 6.3$ Hz; 2H, OCH_2), 2.16-2.05, 1.94-1.84, 1.77-1.65, 1.61-1.50, 1.38-1.18 (5m; 10H, 5 CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 191.04 (s; CHO), 164.52 (s; COO), 159.61, 155.84, 146.43, 134.09, 131.97, 126.87 (6s; 6 Ar-C), 131.34, 130.90, 128.50, 126.76, 122.64, 115.03 (6d; 6 Ar-CH), 67.87 (t; OCH_2), 30.93, 30.76, 30.58 (3s; 3 CF_2), 34.97, 29.04, 28.89, 25.83, 25.50, 24.75 (6t; 5 CH_2), 20.12 (s; CF_3).



Şekil 5.26 Bileşik **11**'in ¹H-NMR spektrumu

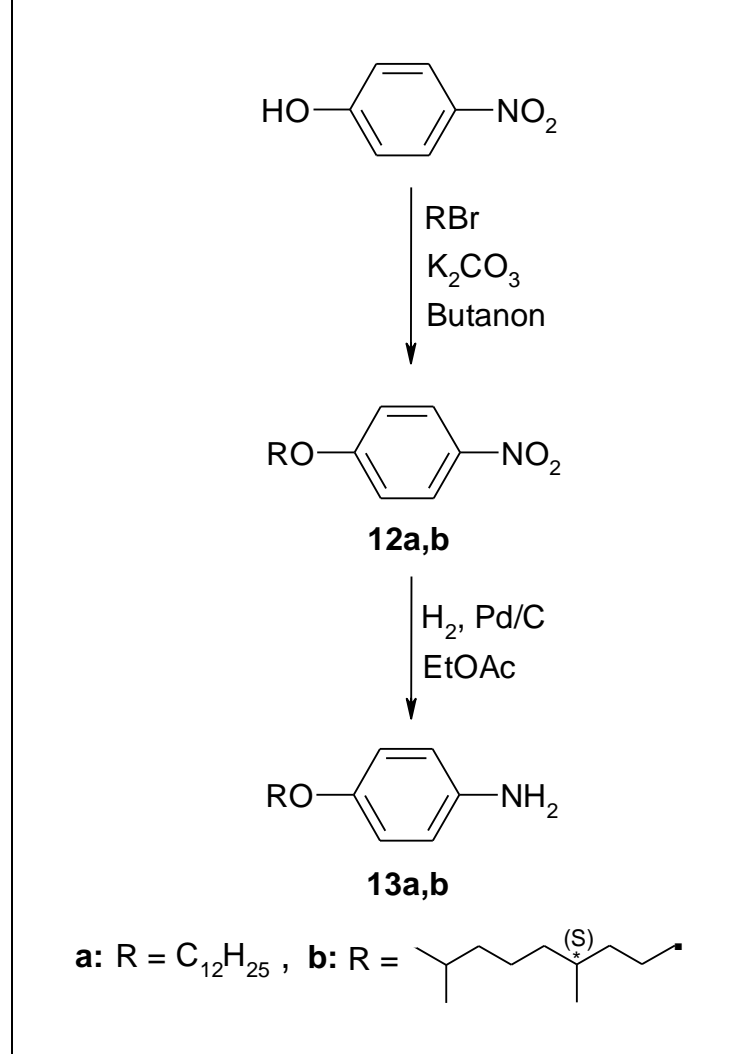


Şekil 5.27 Bileşik **11**'in ¹³C-NMR spektrumu

5.1.1.4 4-Alkiloksianilin (13a,b) Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

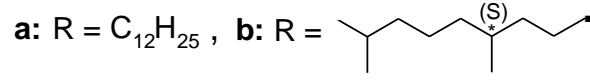
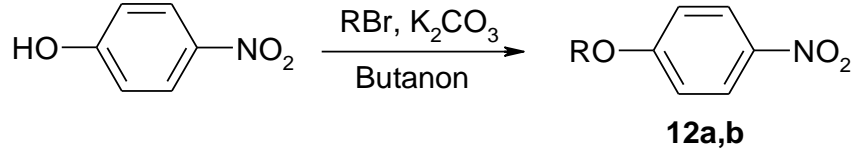
4-Alkiloksianilin (**13a,b**) bileşiklerinin sentezi, Şekil 5.28’de sunulan sentez yolu üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Ara basamaklarda sentezlenen bileşiklerin yapıları ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile Bileşik **13a,b**’nin yapısı ise ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.



Şekil 5.28 4-Alkiloksianilin bileşiklerinin (**13a,b**) sentez şeması

5.1.1.4.1 4-Alkiloksinitrobenzen (12a,b) Bileşiklerinin Sentezi



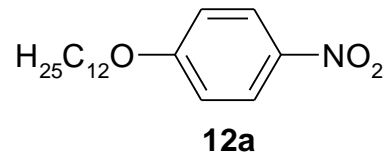
Reaktifler:

- 30 mmol 4-Nitrofenol
- 33 mmol Alkil bromür
- 33 mmol K₂CO₃
- 100 mL Butanon

Bileşik **12a** ve **12b**'nin eldesine, butanon içerisinde çözülmüş olan 4-Nitrofenol, ilgili alkil bromür ve K₂CO₃'ün, argon atmosferinde ve geri soğutucu altında TLC (H:EA/5:1) kontrolü ile 12 saat kaynatılmasıyla başlanılır. Silikajel üzerinden süzülen karışım, kloroform ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, H:EA/20:1) ile saflaştırılır.

Bileşik **12a** ve **12b**'nin yapısı, ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.29 ve Şekil 5.30).

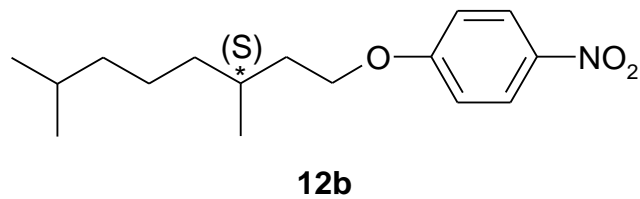
4-*n*-Dodesiloksinitrobenzen (12a) (C₁₈H₂₉NO₃; 307.43 g/mol) [128]



Verim: 8.30 g (% 90), açık sarı katı.

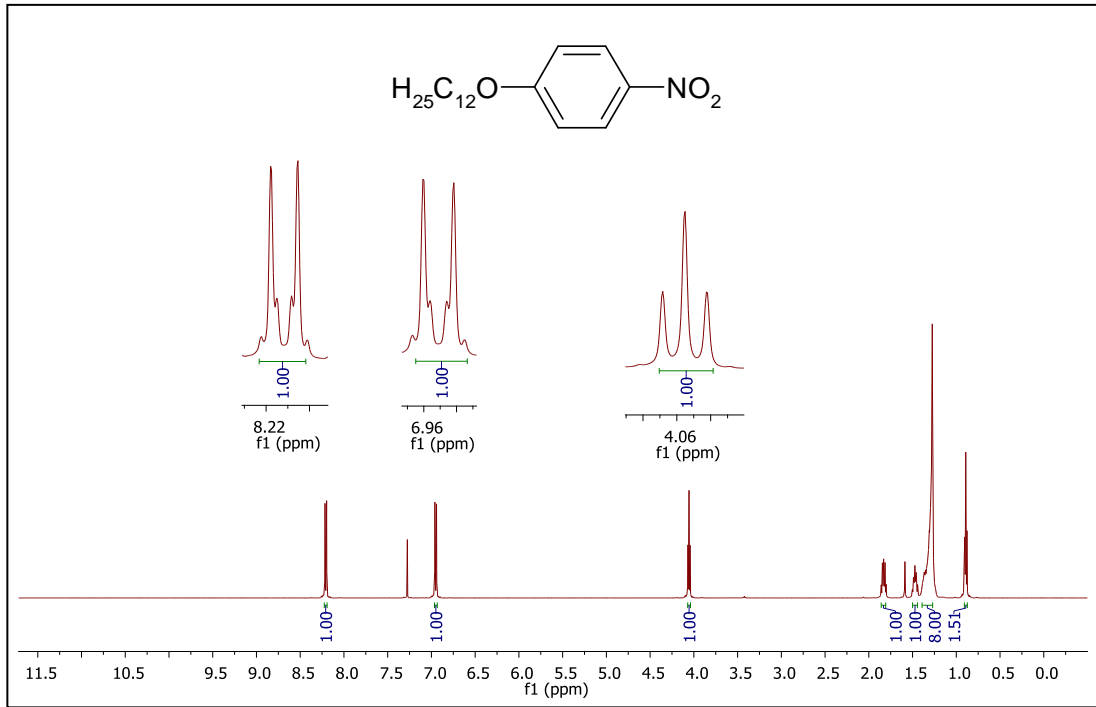
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.21 (d, *J* ≈ 9.2 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 9.2 Hz; 2 Ar-H), 4.06 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.86-1.80 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.44 (m; 2H, CH₂), 1.42-1.27 (m; 16H, 8 CH₂), 0.89 (t, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH₃).

4-((*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi)nitrobenzen (12b) (C₁₆H₂₅NO₃; 279.37 g/mol) [129]

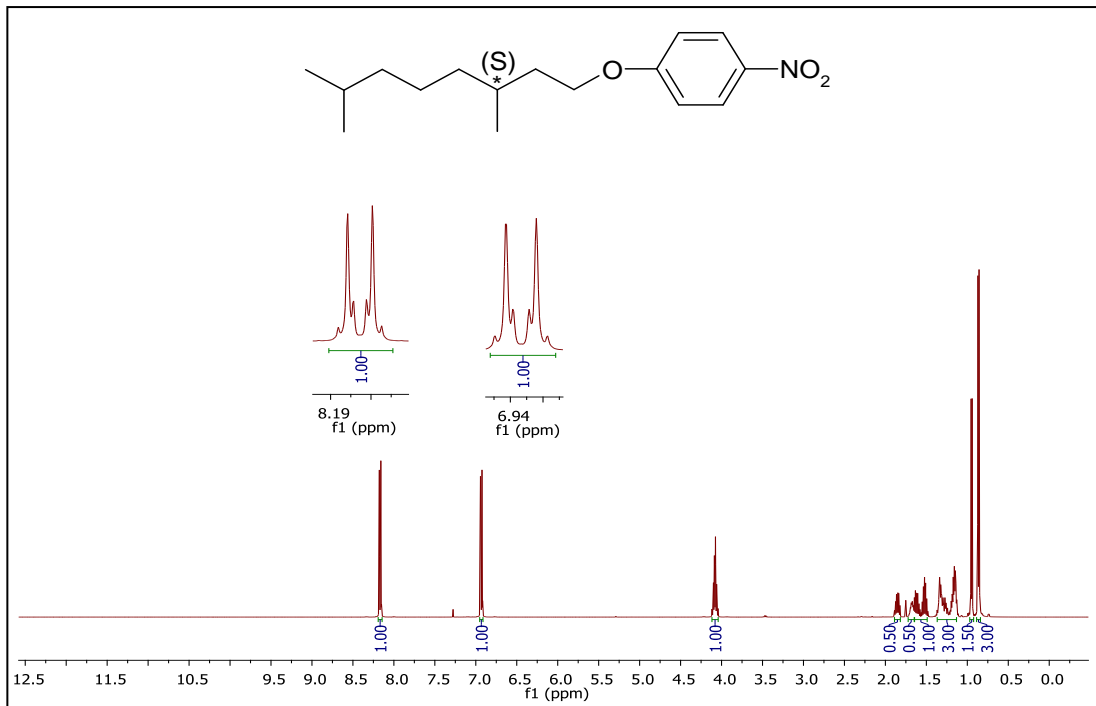


Verim: 7.29 g (% 87), açık sarı sıvı.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 9.3 Hz; 2 Ar-H), 6.93 (d, *J* ≈ 9.3 Hz; 2 Ar-H), 4.12-4.04 (m; 2H, OCH₂), 1.89-1.82 (m; 1H, CH) 1.72-1.66 (m; 1H, CH), 1.65-1.48 (m; 2H, OCH₂CH₂) 1.37-1.13 (m; 6H, 3 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.87 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 6H, 2 CH₃).

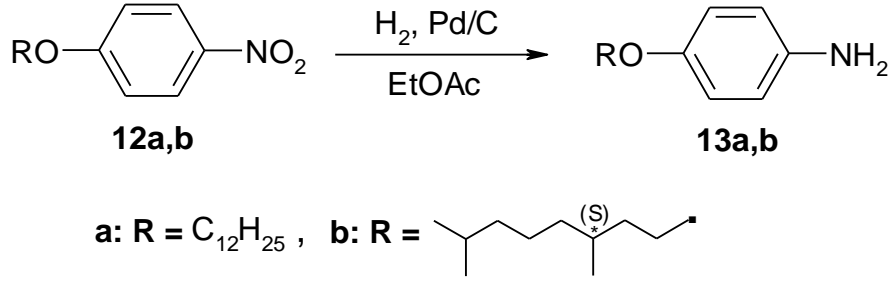


Şekil 5.29 Bileşik **12a**'nın ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.30 Bileşik **12b**'nin ^1H -NMR spektrumu

5.1.1.4.2 4-Alkiloksianilin (13a,b) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

23 mmol 4-Alkiloksinitrobenzen (**12a,b**)

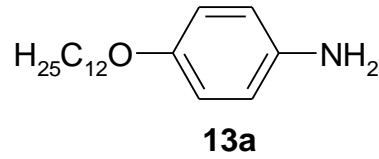
Katalitik miktar Pd/C (% 10 Pd)

40 mL Etil asetat

4-Alkiloksianilin (**13a,b**) bileşiklerinin sentezi için, 4-Alkiloksinitrobenzen (**12a,b**) Etil asetatda çözülür. Ardından, argon atmosferi altında katalitik miktarda Pd/C (% 10 Pd) eklenir. Reaksiyon karışımı H₂ gazı altında 40 °C'de ve 5 bar basınçta 5 saat karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC (H:EA/5:1) ile kontrol edilir. Elde edilen karışımdaki katalizör, süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırılır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, H:EA/20:1) ile saflaştırılır.

Bileşik **13a** ve **13b**'nin yapısı, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.31 – Şekil 5.34).

4-*n*-Dodesiloksianilin (13a) (C₁₈H₃₁NO; 277.44 g/mol) [128]

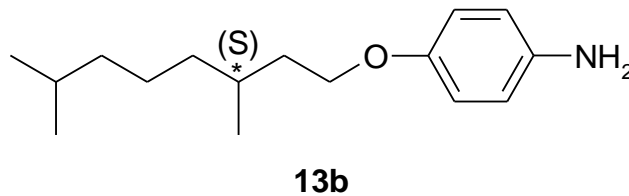


Verim: 5.49 (% 86), bordo katı.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.67 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.57 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.80 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.69-1.64 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.38-1.33 (m; 2H, CH₂), 1.27-1.19 (m; 16H, 8 CH₂), 0.81 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.50, 139.45 (2s; 2 Ar-C), 116.56, 115.69 (2d; 4 Ar-CH), 68.73 (t; OCH₂), 31.91, 29.65, 29.62, 29.60, 29.43, 29.36, 29.34, 26.06, 22.68 (9t; 10 CH₂), 14.10 (q; CH₃).

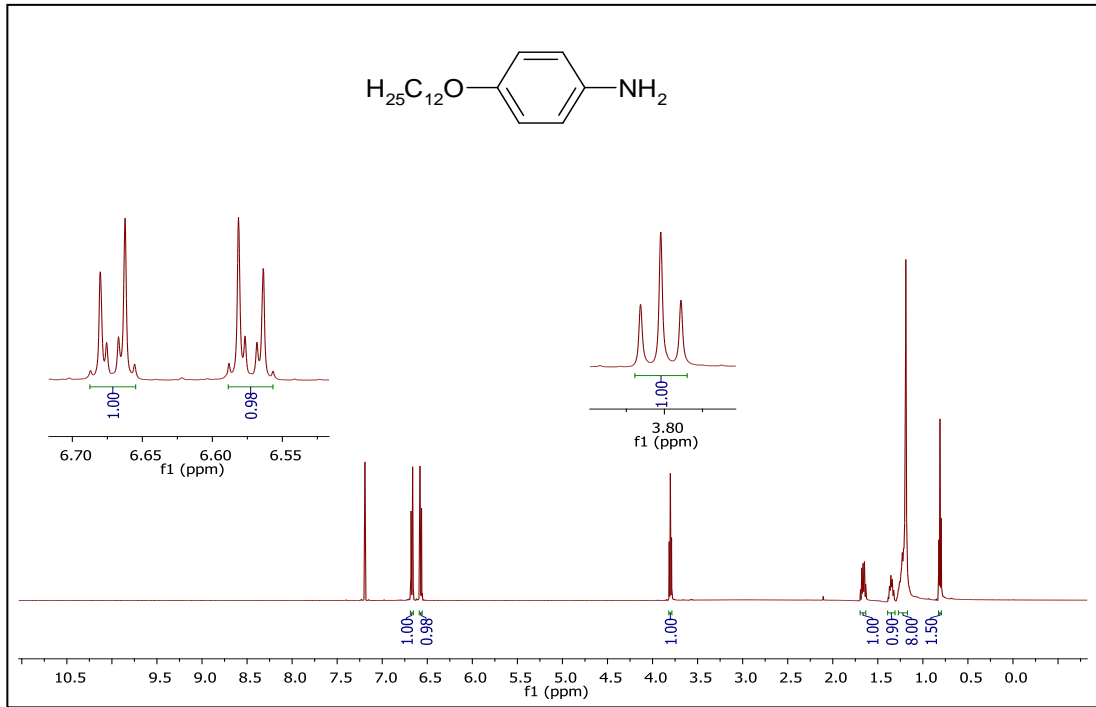
4-((*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi)anilin (13b) (C₁₆H₂₇NO; 249.39 g/mol) [129]



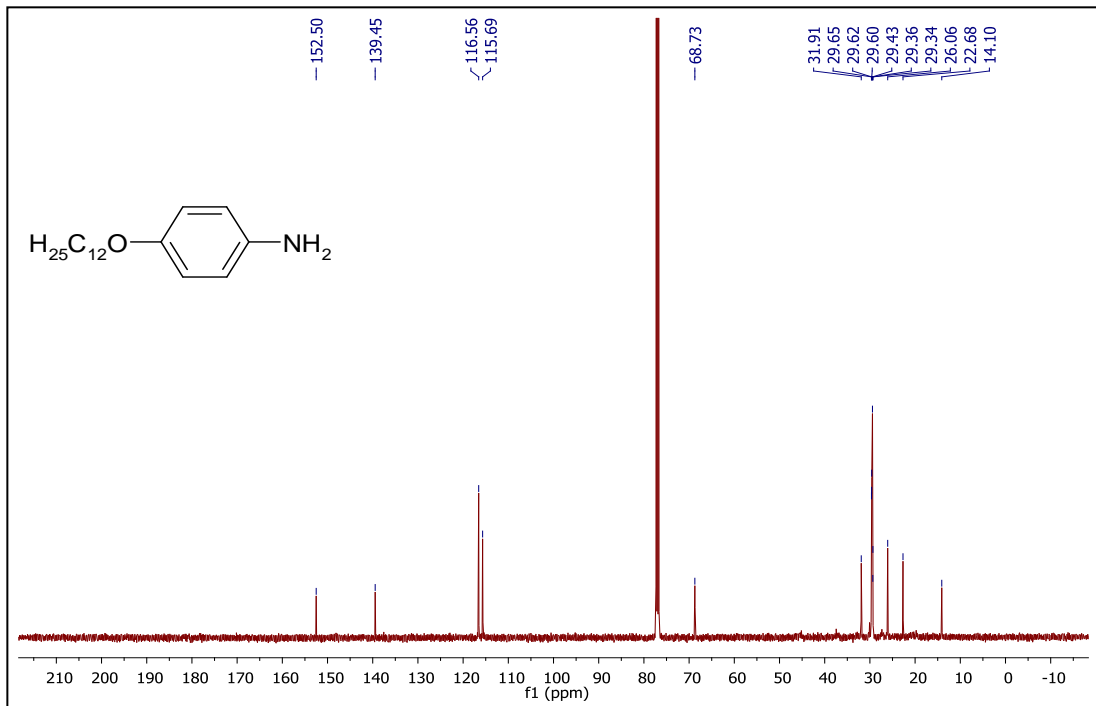
Verim: 5.45 g (% 95), bordo sıvı.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.76 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.65 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 3.97-3.90 (m; 2H, OCH₂), 3.42 (geniş s; NH₂), 1.84-1.77 (m; 1H, CH) 1.70-1.64 (m; 1H, CH), 1.60-1.51 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.38-1.15, (m; 6H, 3 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.90 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

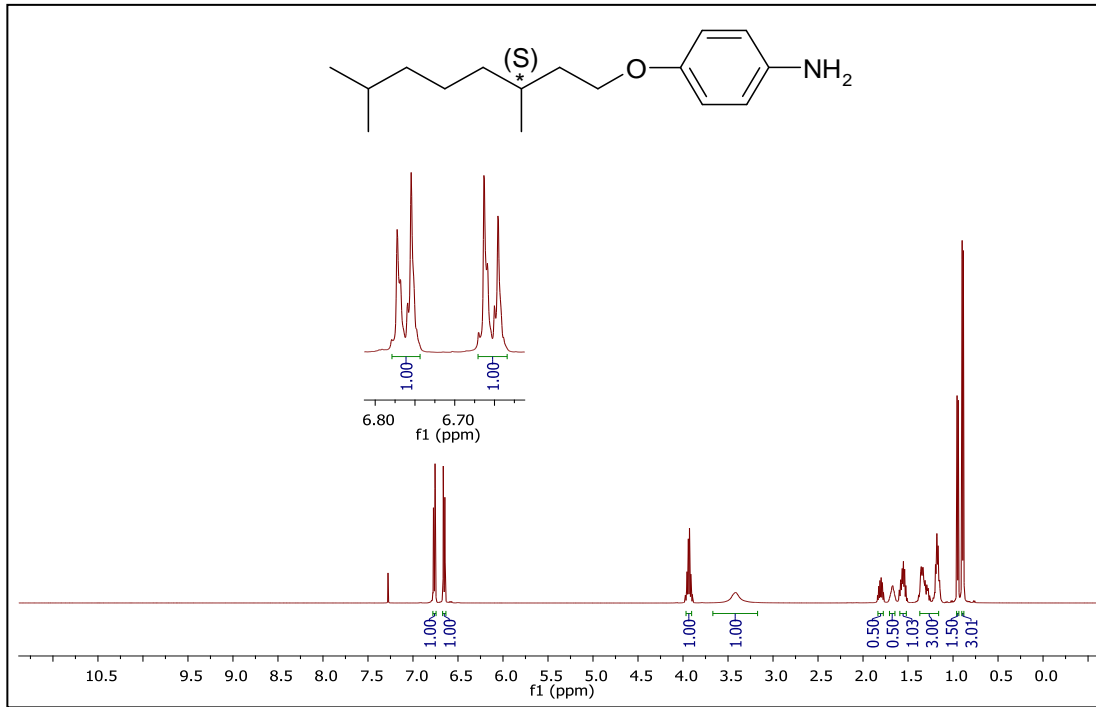
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 152.34, 139.80 (2s; 2 Ar-C), 116.39, 115.67 (2d; 4 Ar-CH), 67.02 (t; OCH₂), 39.24, 37.31, 36.38, 24.64 (4t; 4 CH₂), 29.85, 27.95 (2d; 2 CH), 22.68 22.58, 19.66 (3q; 3 CH₃).



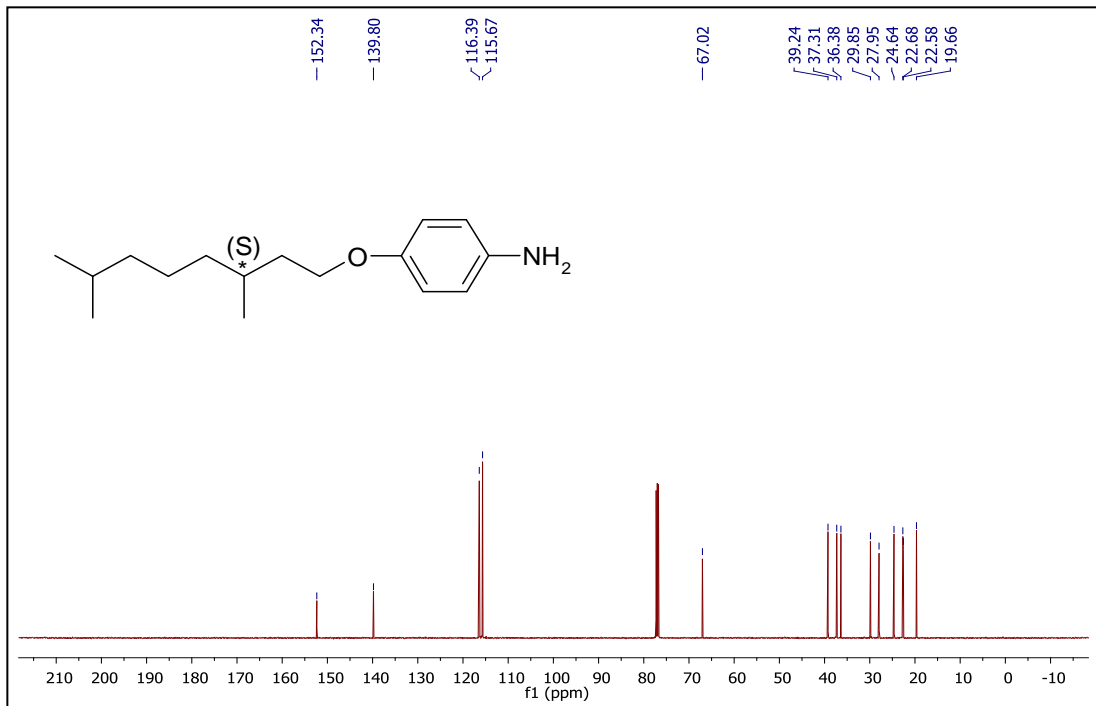
Şekil 5.31 Bileşik **13a**'nın ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.32 Bileşik **13a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu



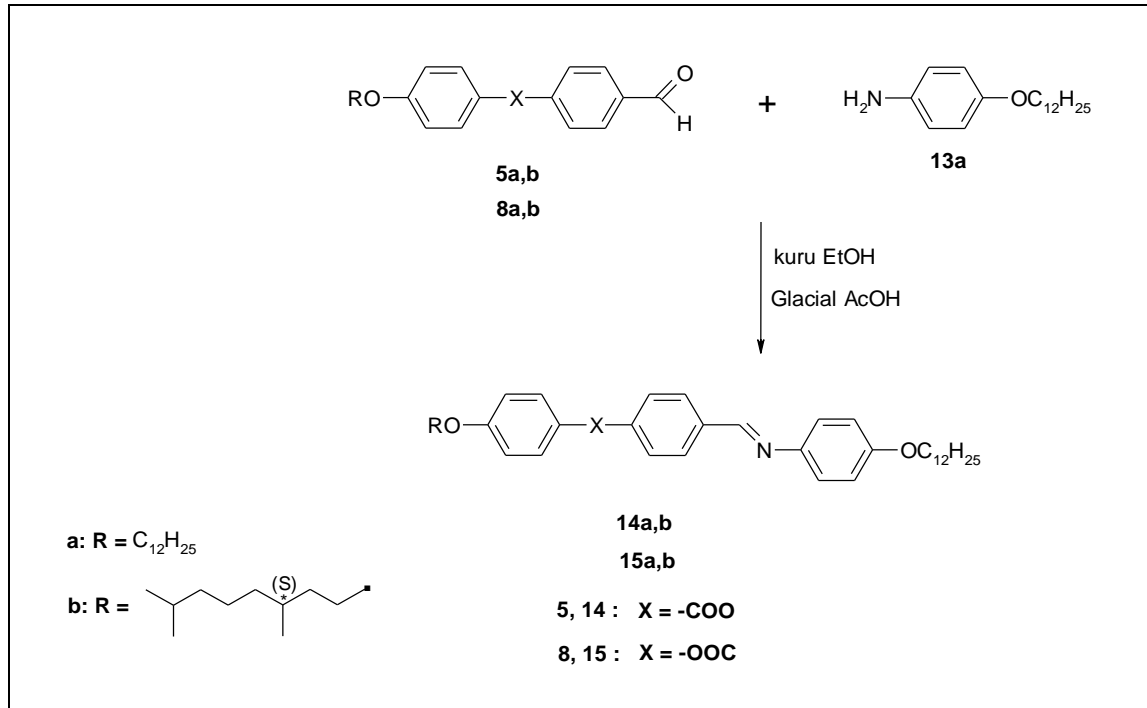
Şekil 5.33 Bileşik **13b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.34 Bileşik **13b**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

5.1.1.5 4-Dodesiloksianilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

4-Dodesiloksianilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**14a,b** ve **15a,b**) sentezi, Şekil 5.35’de sunulan sentez yolu üzerinden gerçekleştirilmiştir.

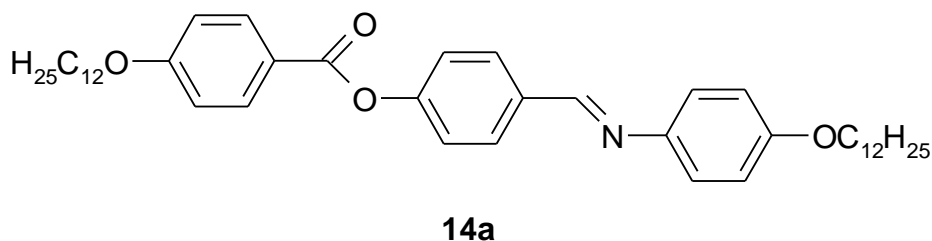


Şekil 5.35 4-Dodesiloksianilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**14a,b** ve **15a,b**) sentez şeması

Seri **14** ve **15**'in sentezi, ilgili aldehitin (**5** veya **8**) anilin bileşiği **13a** ile kuru etanol içerisinde çözülerek ve birkaç damla glacial asetik asit varlığında ve geri soğutucu altında $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 8-10 saat kaynatılmasıyla gerçekleşir. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon karışımı, çökmesi için 1 gece buzdolabında bekletilir. Ham ürün, birkaç kez aseton ve metanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve MS spektroskopik yöntemleri ile (Bileşik **14b** ve **15b** için elementel analiz yöntemi de kullanılarak) aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.36 – Şekil 5.47).

4-[[4-(*n*-Dodesiloksi)fenilimino]metil]fenil 4-(*n*-dodesiloksi)benzoat (14a) (C₄₄H₆₃NO₄; 669.98 g/mol)



Reaktifler:

2 mmol 4-[4-(*n*-Dodesiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**5a**)

2.4 mmol 4-*n*-Dodesiloksianilin (**13a**)

50 mL kuru Etanol

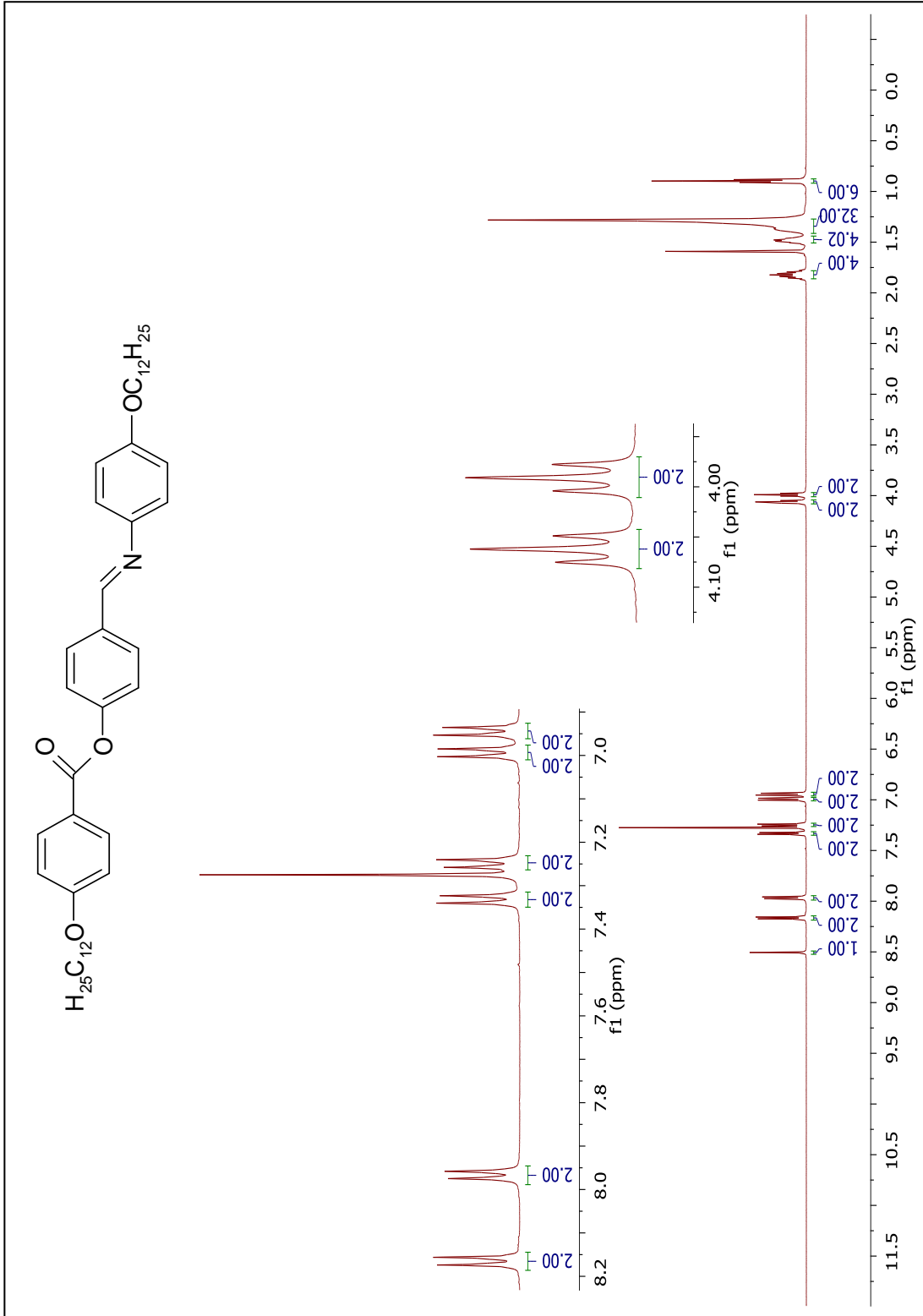
Birkaç damla Glacial Asetik Asit

Verim: 0.96 g (% 75), beyaz kristal.

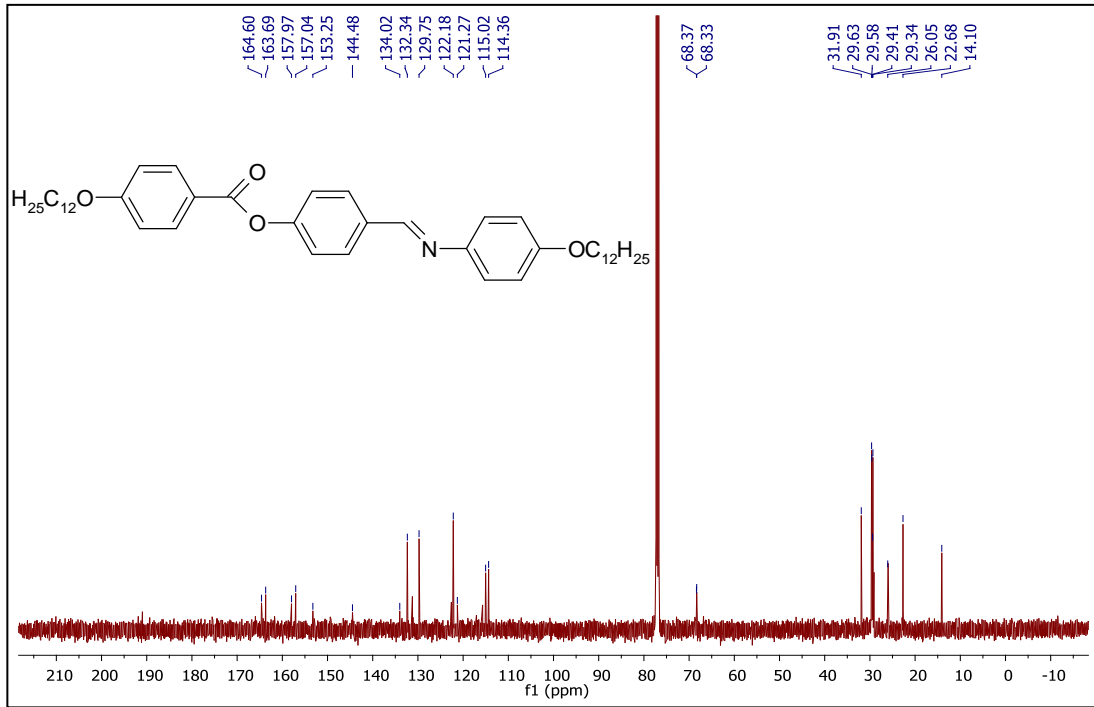
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.51 (s; 1H, -CH=N), 8.17 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.97 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.33 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.25 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.00 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 4.06 (t, J ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 3.99 (t, J ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.87-1.78 (m; 4H, 2 CH₂), 1.52-1.45 (m; 4H, 2 CH₂), 1.43-1.28 (m; 32H, 16 CH₂), 0.90 (t, J ≈ 6.9 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.60 (s; CO), 163.69, 157.97, 153.25, 144.48, 134.02, 121.27 (6s; 6 Ar-C), 157.04 (d; -CH=N), 132.34, 129.75, 122.19, 122.18, 115.02, 114.36 (6d; 12 Ar-CH), 68.37, 68.33 (2t; 2 OCH₂), 31.91, 29.65, 29.63, 29.58, 29.41, 29.34, 29.28, 26.05, 22.68 (9t; 20 CH₂), 14.10 (q; 2 CH₃).

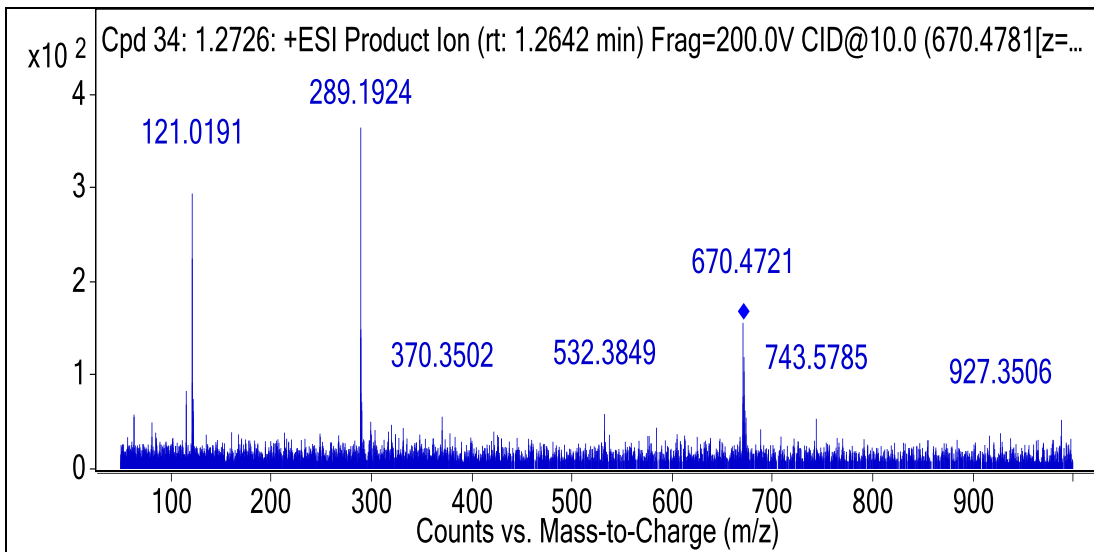
MS (ESI) (+): m/z (%) = 670 (43) [M⁺], 289 (100) [M⁺-C₂₅H₃₄NO₂], 121 (81) [C₇H₅O₂].



Şekil 5.36 Bileşik 14a'nın ¹H-NMR spektrumu



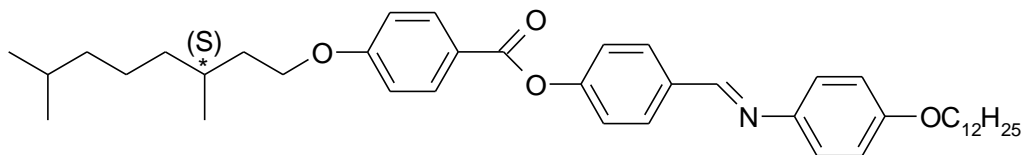
Şekil 5.37 Bileşik **14a**'nın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.38 Bileşik **14a**'nın MS spektrumu

4-[[4-(*n*-Dodesiloksi)fenilimino]metil]fenil 4-((*S*)-3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (14b**)**

(C₄₂H₅₉NO₄; 641.93 g/mol) [76]



14b

Reaktifler:

2 mmol 4-[4-((*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**5b**)

2.4 mmol 4-*n*-Dodesiloksianilin (**13a**)

50 mL kuru Etanol

Birkaç damla Glacial Asetik Asit

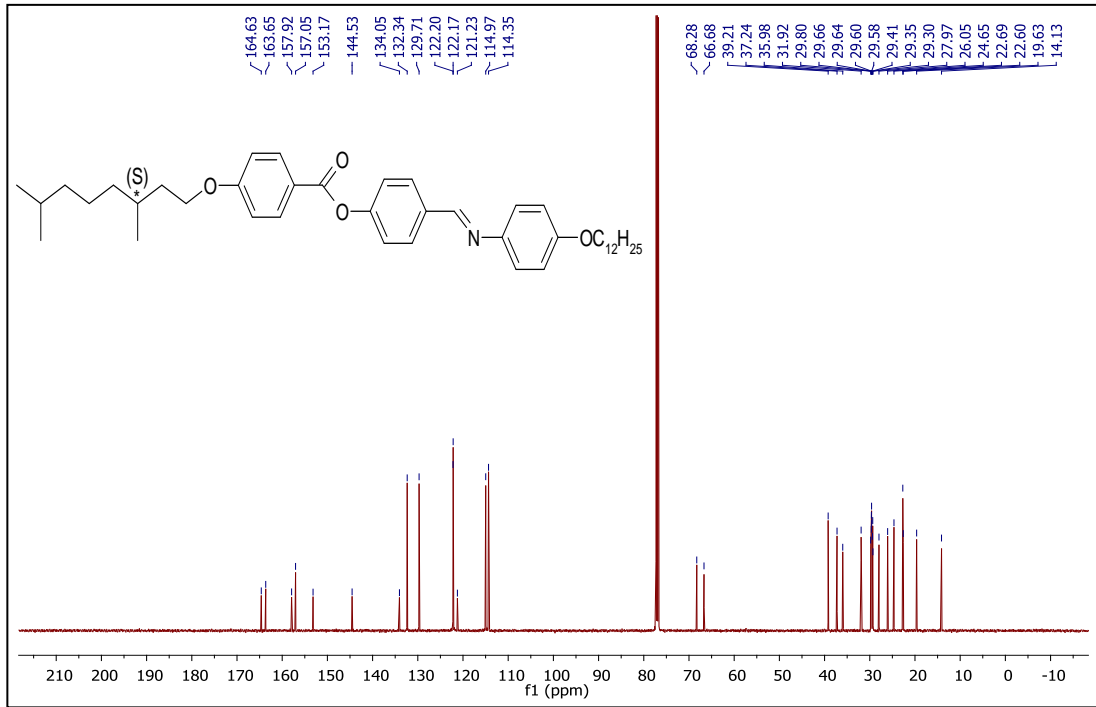
Verim: 0.87 g (% 68), krem rengi kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.51 (s; 1H, -CH=N), 8.17 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.97 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.34 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.25 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.00 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 4.14-4.07 (m; 2H, OCH₂), 3.99 (t, J ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.92-1.86 (m; 1H, CH), 1.84-1.78 (m; 2H, CH₂), 1.75-1.69 (m; 1H, CH), 1.68-1.43, 1.40-1.16 (2m; 26H, 13 CH₂), 0.98 (d, J ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.92-0.89 (m; 9H, 3CH₃).

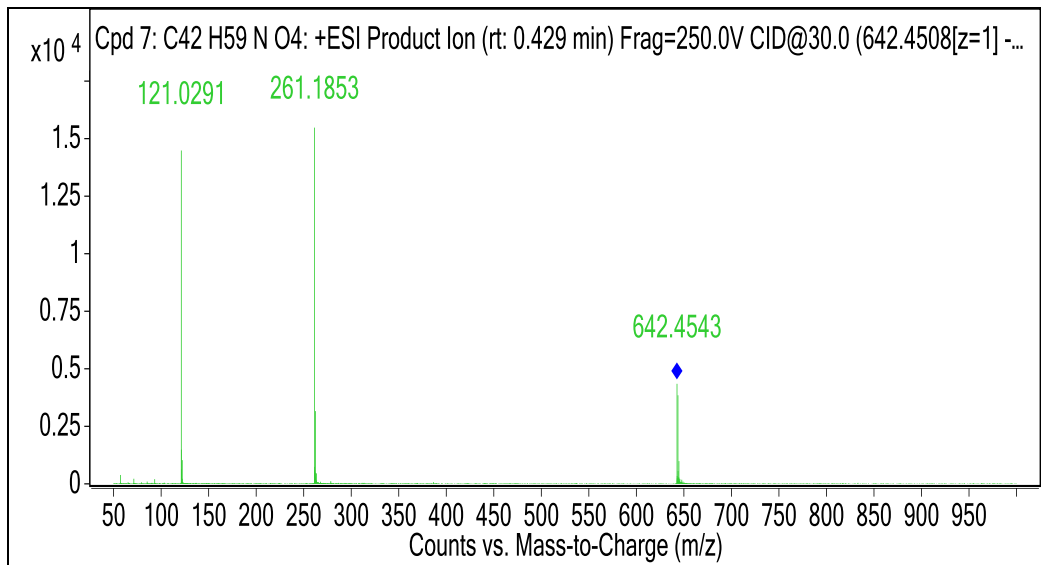
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.63 (s; CO), 163.65, 157.92, 153.17, 144.53, 134.05, 121.23 (6s; 6 Ar-C), 157.05 (d; -CH=N), 132.34, 129.71, 122.20, 122.17, 114.97, 114.35 (6d; 12 Ar-CH), 68.28, 66.68 (2t; 2 OCH₂), 39.21, 37.24, 35.98, 31.92, 29.66, 29.64, 29.60, 29.58, 29.41, 29.35, 29.30, 26.05, 24.65, 22.69 (14t; 14 CH₂), 29.80, 27.97 (2d; 2 CH), 22.71, 22.60, 19.63, 14.13 (4q; 4 CH₃).

EA: Hesaplanan (%): C, 78.58; H, 9.26; N, 2.18; bulunan (%): C, 78.36; H, 9.20; N, 2.14.

MS (ESI) (+): m/z (%) = 642 (28) [M⁺], 261 (100) [M⁺-C₂₅H₃₄NO₂], 121 (94) [C₇H₅O₂].

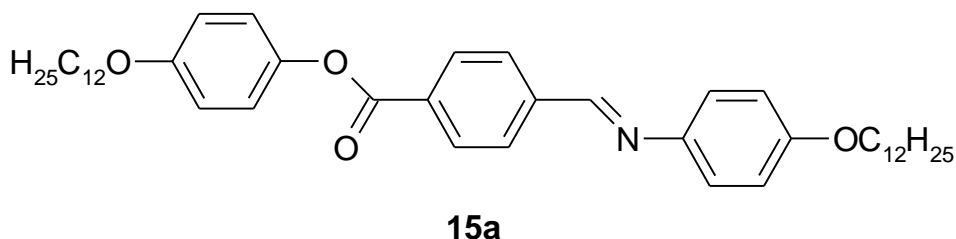


Şekil 5.40 Bileşik **14b**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.41 Bileşik **14b**'nin MS spektrumu

4-(*n*-Dodesiloksi)fenil 4-{[4-(*n*-dodesiloksi)fenilimino]metil}benzoat (15a) (C₄₄H₆₃NO₄;
669.98 g/mol)



Reaktifler:

1.75 mmol 4-Dodesiloksifenil 4-formilbenzoat (**8a**)

2.1 mmol 4-Dodesiloksianilin (**13a**)

50 mL kuru Etanol

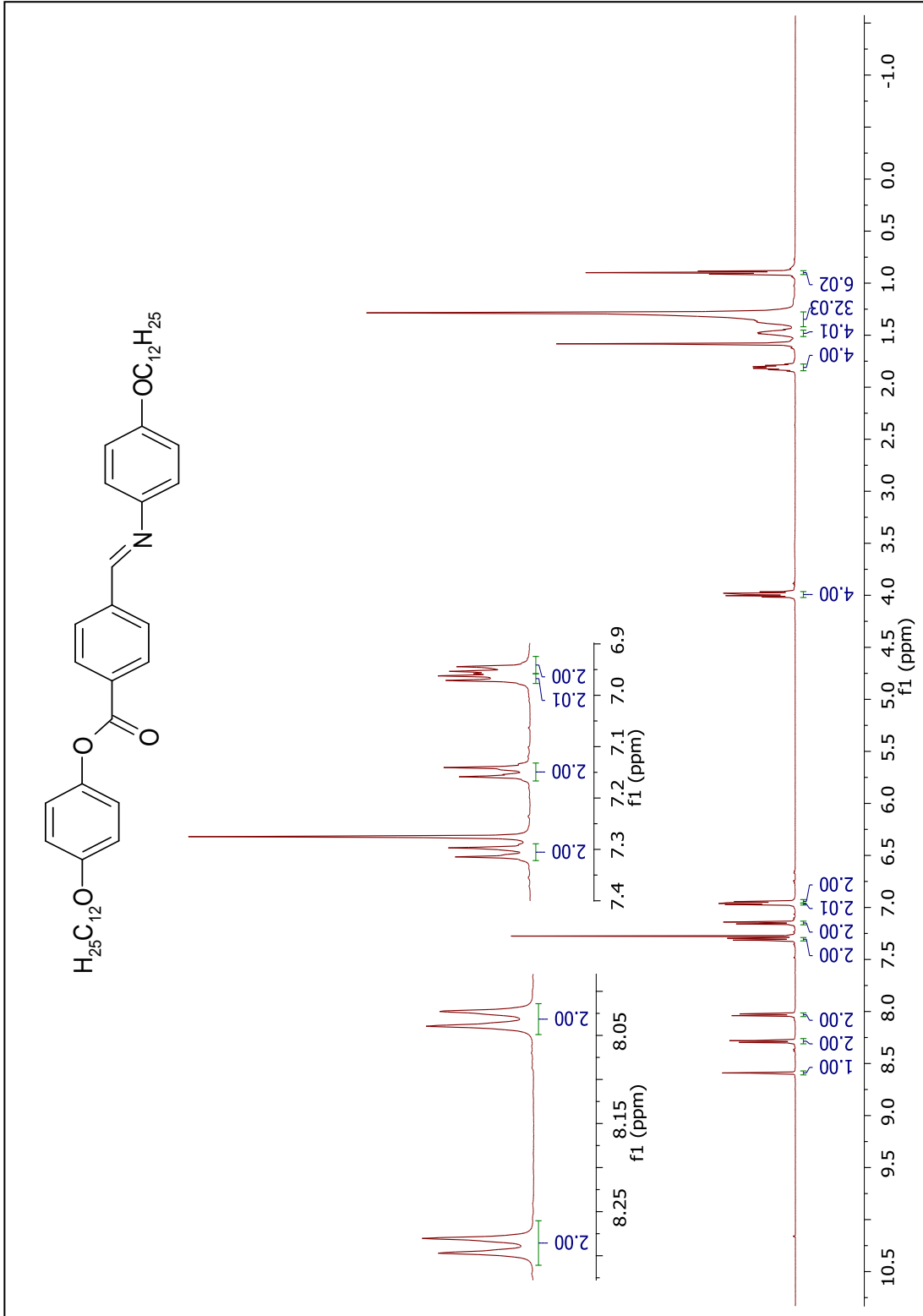
Birkaç damla Glacial Asetik Asit

Verim: 0.99 g (% 85), beyaz kristal.

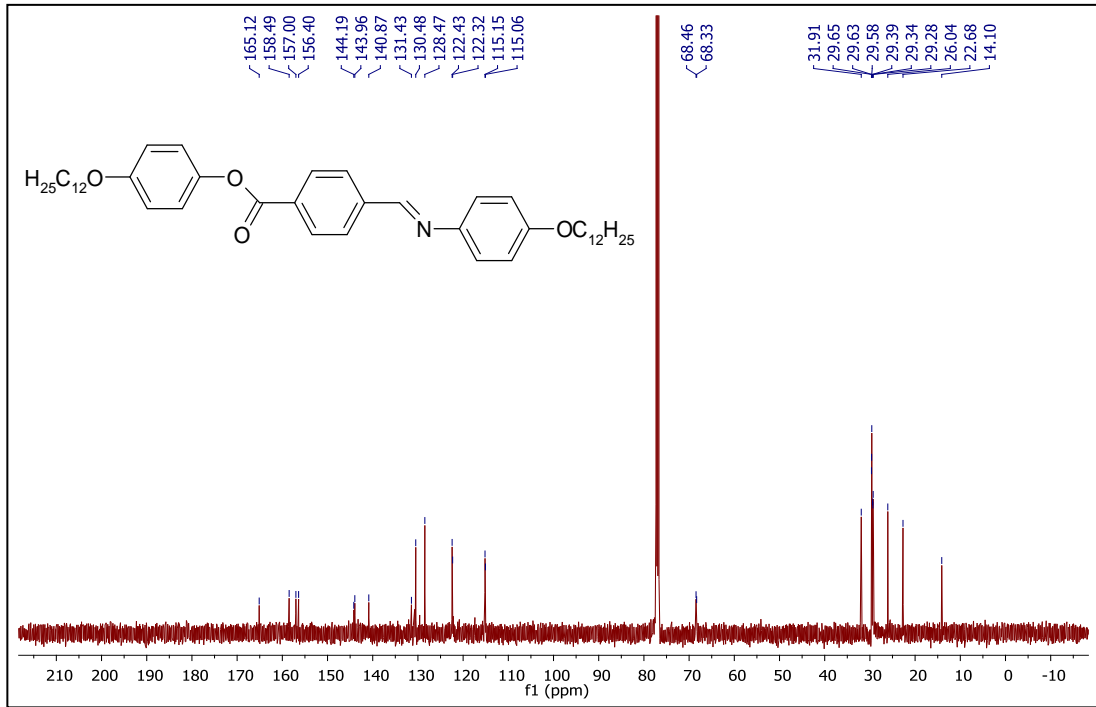
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.59 (s; 1H, -CH=N), 8.29 (d, J ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 8.03 (d, J ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.15 (d, J ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, J ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.02-3.97 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.84-1.78 (m; 4H, 2 CH₂), 1.51-1.45 (m; 4H, 2 CH₂), 1.42-1.29 (m; 32H, 16 CH₂), 0.90 (t, J ≈ 6.9 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.12 (s; CO), 158.49, 157.00, 144.19, 143.96, 140.87, 131.43 (6s; 6 Ar-C), 156.40 (d; -CH=N), 130.48, 128.47, 122.43, 122.32, 115.15, 115.06 (6d; 12 Ar-CH), 68.46, 68.33 (2t; 2 OCH₂), 31.91, 29.65, 29.63, 29.58, 29.39, 29.34, 29.28, 26.04, 22.68 (9t; 10 CH₂), 14.10 (q; 2 CH₃).

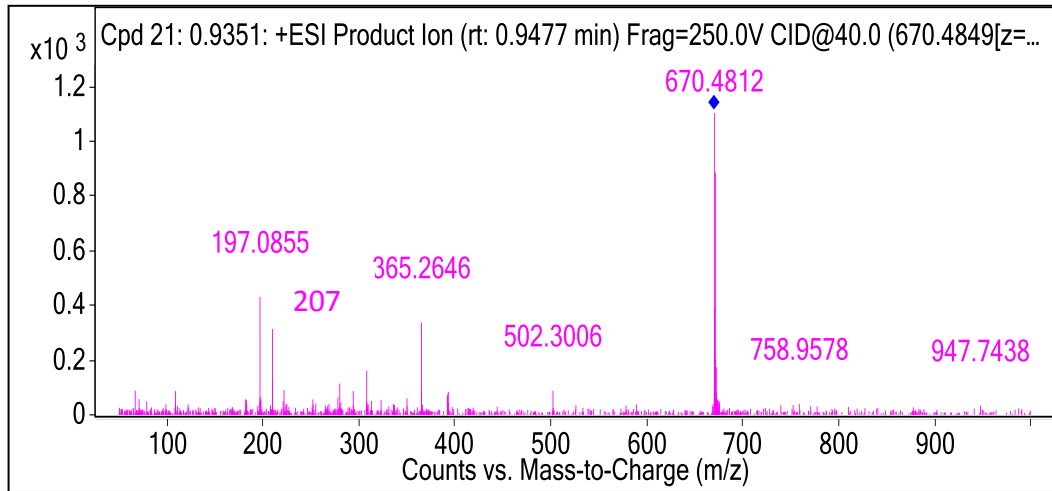
MS (ESI) (+): m/z (%) = 670 (100) [M⁺], 365 (31) [M⁺-C₁₉H₂₉O₃], 207 (28) [C₁₄H₉NO], 197 (39) [C₁₃H₁₁NO].



Şekil 5.42 Bileşik 15a'nın ¹H-NMR spektrumu



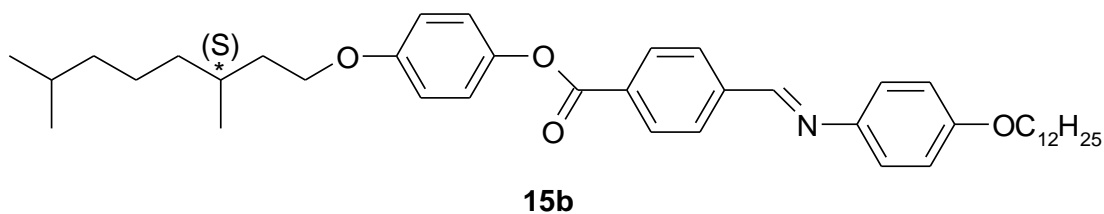
Şekil 5.43 Bileşik 15a'nın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.44 Bileşik 15a'nın MS spektrumu

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-[[4-(*n*-dodesiloksi)fenilimino]metil]benzoat (15b)

(C₄₂H₅₉NO₄; 641.93 g/mol) [76]



Reaktifler:

2 mmol 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksifenil 4-formilbenzoat (**8b**)

2.4 mmol 4-Dodesiloksianilin (**13a**)

50 mL kuru Etanol

Birkaç damla Glacial Asetik Asit

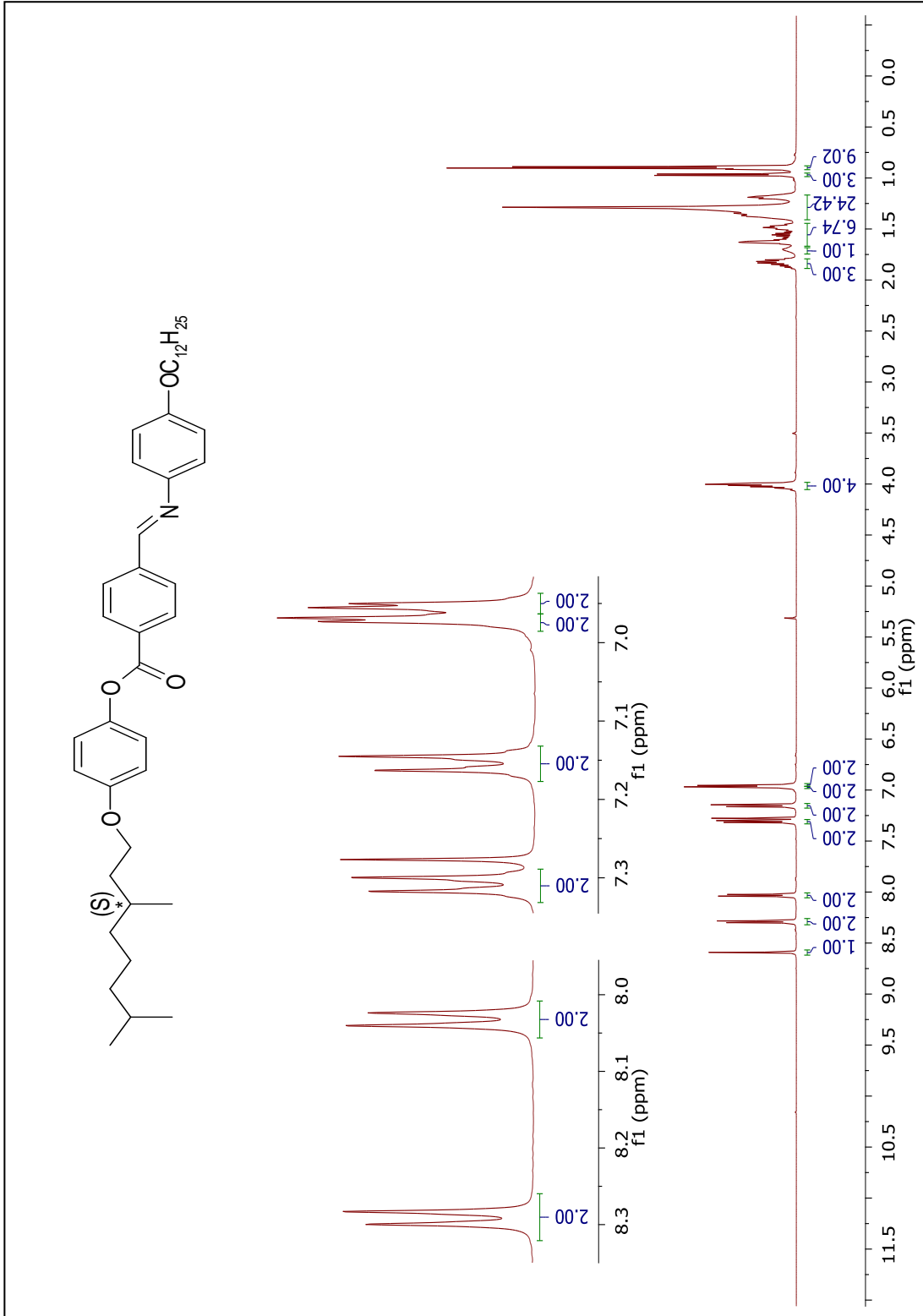
Verim: 0.92 g (% 72), krem rengi kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.59 (s; 1H, -CH=N), 8.29 (d, J ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 8.03 (d, J ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.15 (d, J ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, J ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.06-3.99 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.89-1.79 (m; 3H, CH₂, CH), 1.75-1.69 (m; 1H, CH), 1.67-1.46, 1.42-1.18 (2m; 26H, 13 CH₂), 0.97 (d, J ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.91-0.89 (m; 9H, 3 CH₃).

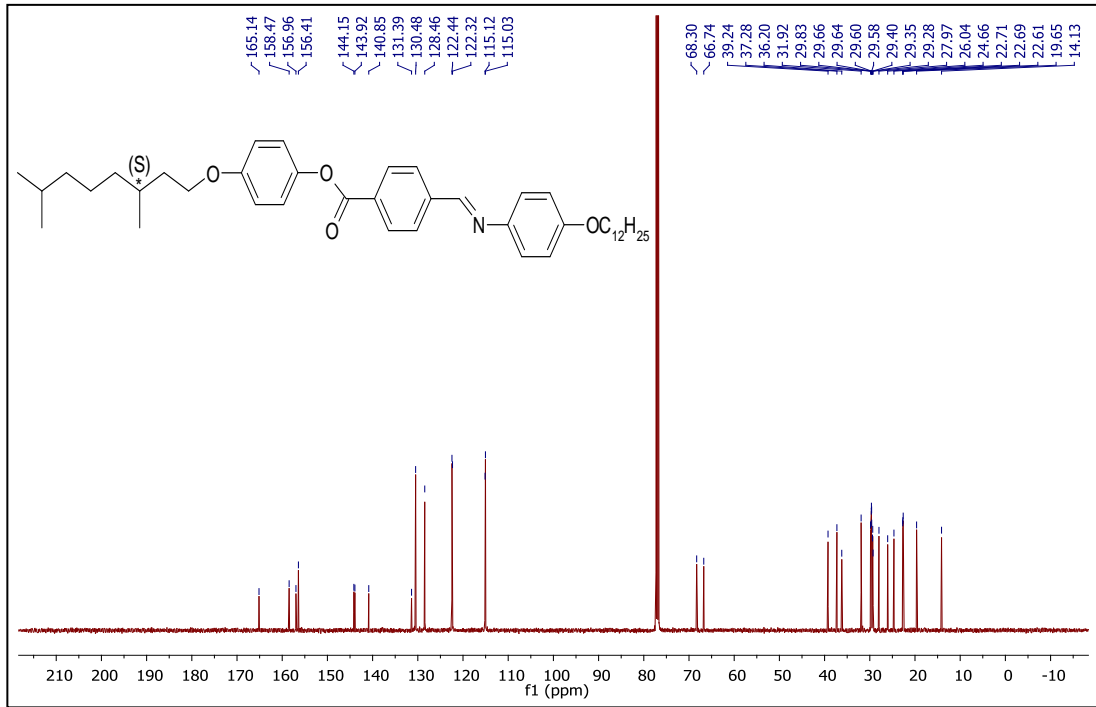
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.14 (s; CO), 158.47, 156.96, 144.15, 143.92, 140.85, 131.39 (6s; 6 Ar-C), 156.41 (d; -CH=N), 130.48, 128.46, 122.44, 122.32, 115.12, 115.03 (6d; 12 Ar-CH), 68.30, 66.74 (2t; 2 OCH₂), 39.24, 37.28, 36.20, 31.92, 29.66, 29.64, 29.60, 29.58, 29.40, 29.35, 29.28, 26.04, 24.66, 22.69 (14t; 14 CH₂), 29.83, 27.97 (2d; 2 CH), 22.71, 22.61, 19.65, 14.13 (4q; 4 CH₃).

EA: Hesaplanan (%): C, 78.58; H, 9.26; N, 2.18; bulunan (%): C, 78.45; H, 9.32; N, 2.09.

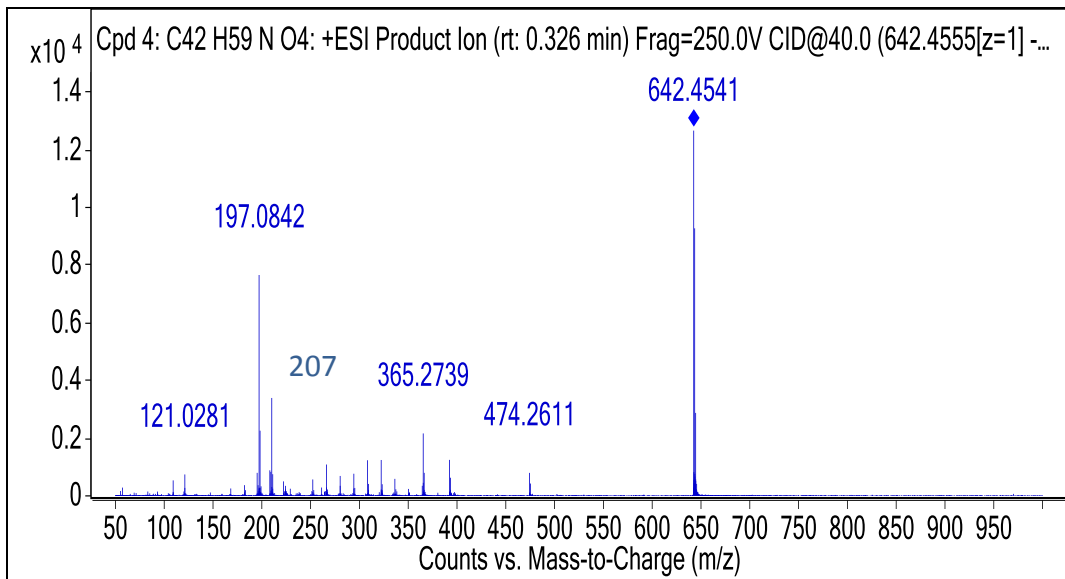
MS (ESI) (+): m/z (%) = 642 (100) [M⁺], 365 (17) [M⁺-C₁₇H₂₅O₃], 207 (27) [C₁₄H₉NO], 197 (61) [C₁₃H₁₁NO].



Şekil 5.45 Bileşik **15b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



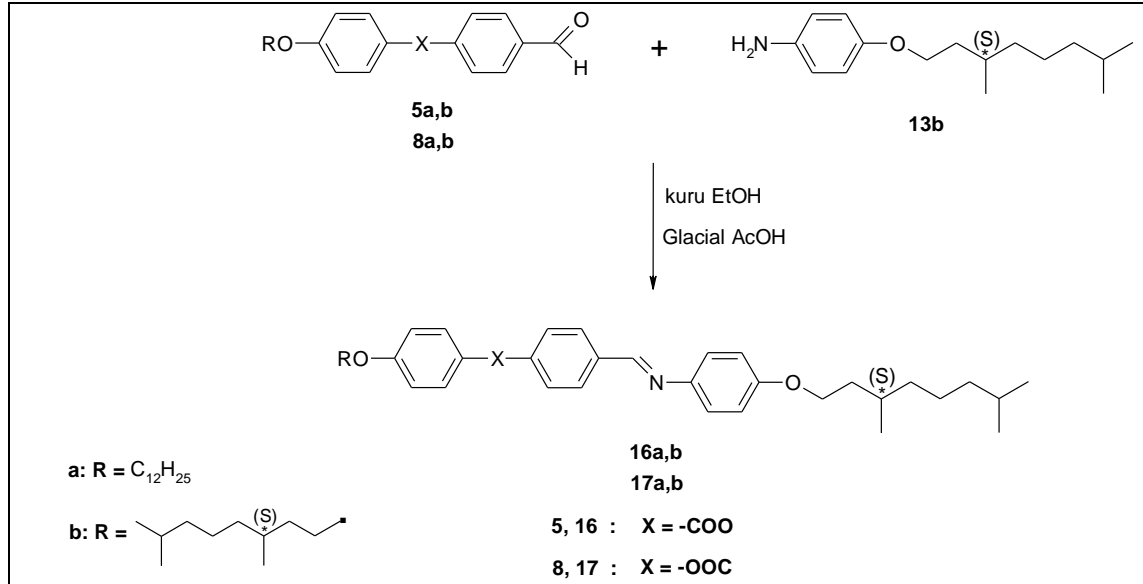
Şekil 5.46 Bileşik **15b**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.47 Bileşik **15b**'nin MS spektrumu

5.1.1.6 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**16a,b** ve **17a,b**) sentezi, Şekil 5.48'de sunulan sentez yolu üzerinden gerçekleştirilmiştir.

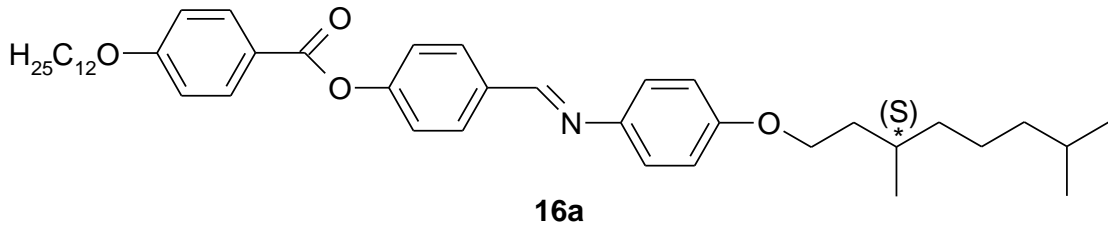


Şekil 5.48 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**16a,b** ve **17a,b**) sentez şeması

Bileşik **16a,b** ve **17a,b**'nin sentezi, ilgili aldehitin (**5** veya **8**) anilin bileşiği **13b** ile kuru etanol içerisinde çözülerek ve birkaç damla glacial asetik asit varlığında ve geri soğutucu altında 80 °C'de 8-10 saat kaynatılmasıyla gerçekleşir. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon karışımı, çökmesi için 1 gece buzdolabında bekletilir. Ham ürün, birkaç kez aseton ve metanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.49 – Şekil 5.60).

4-[[4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenilimino]metil]fenil 4-(n-dodesiloksi)benzoat (16a)
(C₄₂H₅₉NO₄; 641.93 g/mol) [13]



Reaktifler:

2.5 mmol 4-[4-(n-Dodesiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**5a**)

3 mmol 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin (**13b**)

50 mL kuru Etanol

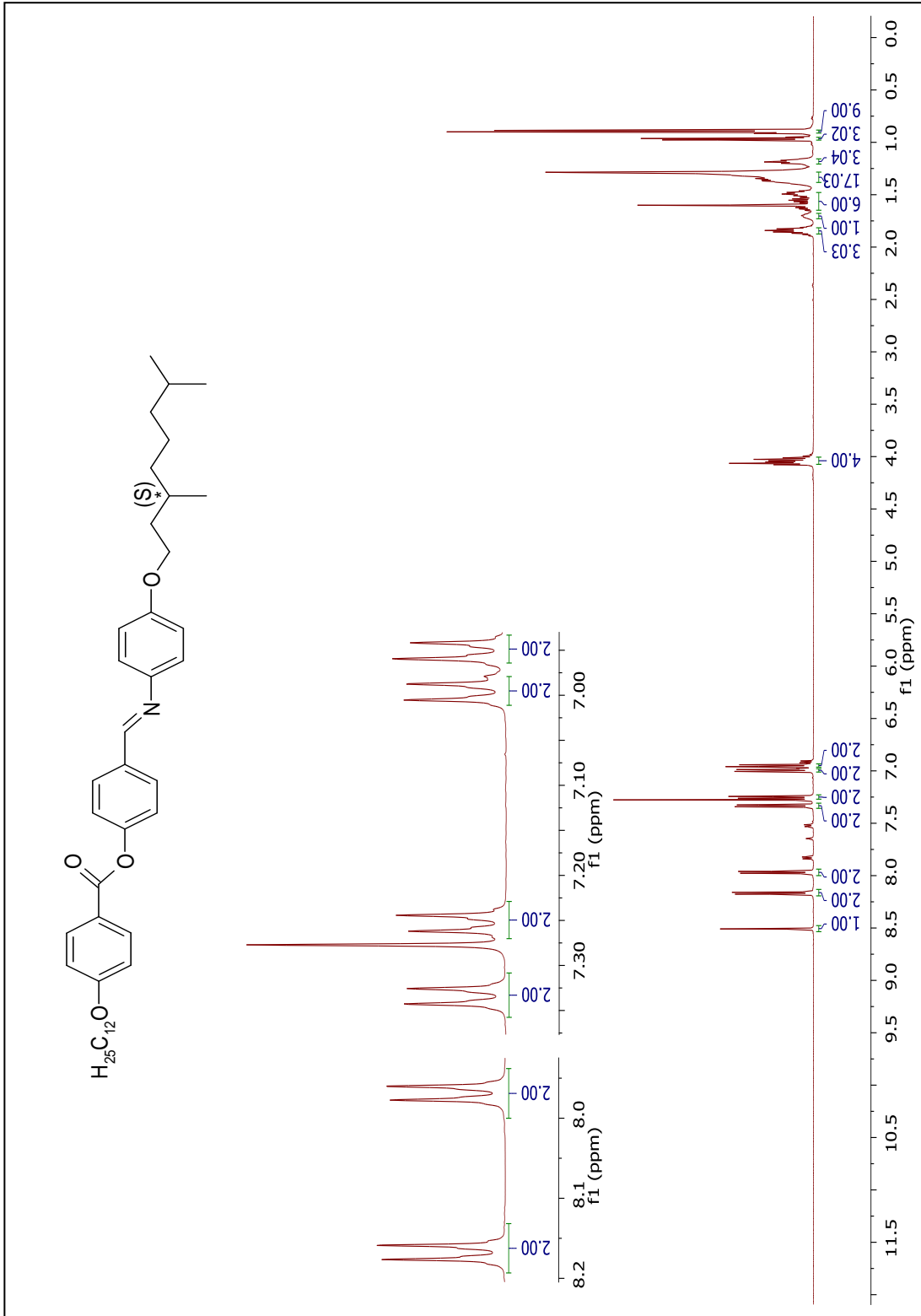
Birkaç damla Glacial Asetik Asit

Verim: 1.12 g (% 70), beyaz kristal.

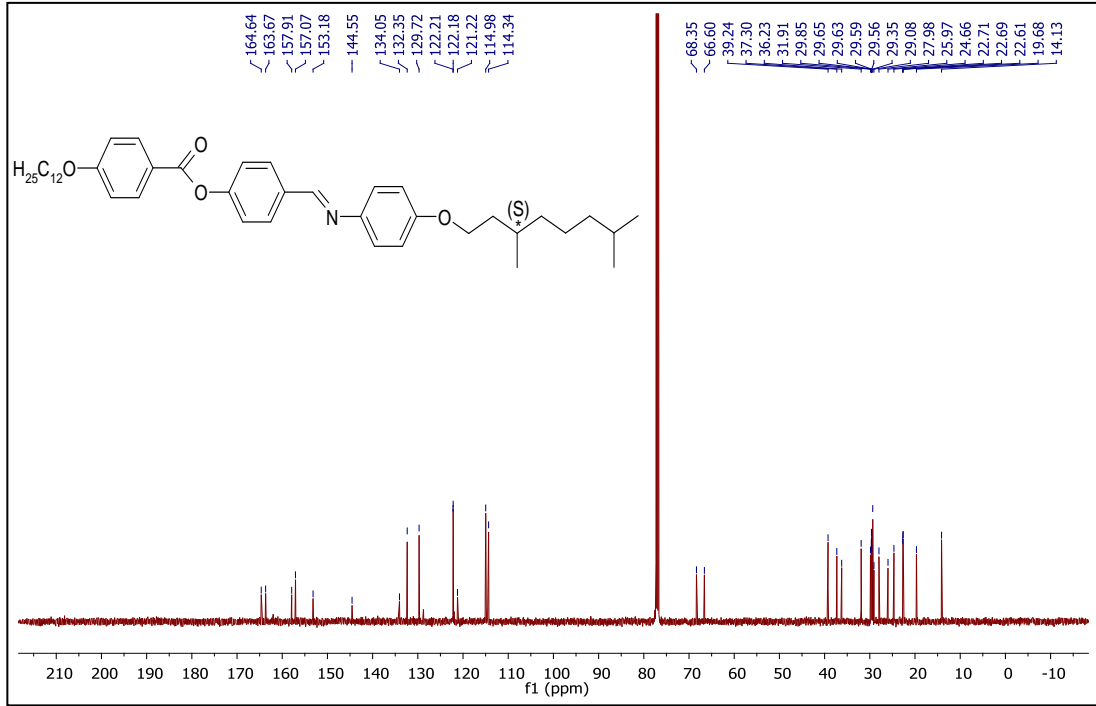
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.51 (s; 1H, -CH=N), 8.17 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.97 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.33 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.25 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.00 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 4.08-4.00 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.89-1.81 (m; 3H, CH₂, CH), 1.75-1.67 (m; 1H, CH), 1.65-1.46 1.40-1.29, 1.23-1.16 (3m; 26H, 13 CH₂), 0.98-0.95 (m; 3H, CH₃), 0.91-0.89 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.64 (s; CO), 163.67, 157.91, 153.18, 144.55, 134.05, 121.22 (6s; 6 Ar-C), 157.07 (d; -CH=N), 132.35, 129.72, 122.21, 122.18, 114.98, 114.34 (6d; 12 Ar-CH), 68.35, 66.60 (2t; 2 OCH₂), 39.24, 37.30, 36.23, 31.91, 29.65, 29.63, 29.59, 29.56, 29.35, 29.08, 25.97, 24.66, 22.69 (13t; 14 CH₂), 29.85, 27.98 (2d; 2 CH), 22.71, 22.61, 19.68, 14.13 (4q; 4 CH₃).

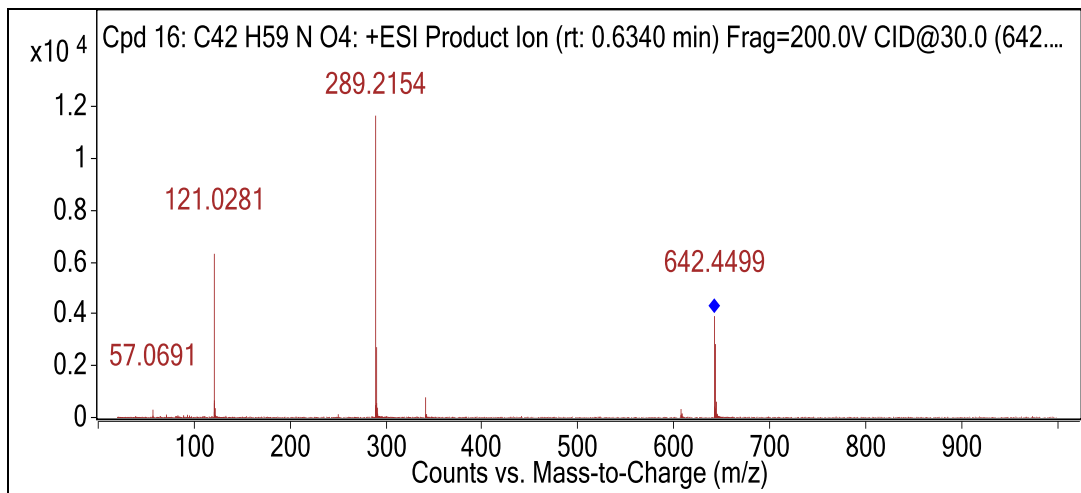
MS (ESI) (+): m/z (%) = 642 (34) [M⁺], 289 (100) [M⁺-C₂₃H₃₀NO₂], 121 (54) [C₇H₅O₂].



Şekil 5.49 Bileşik **16a**'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

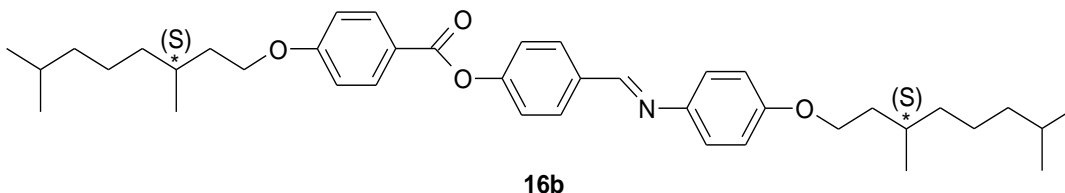


Şekil 5.50 Bileşik 16a'nın ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.51 Bileşik 16a'nın MS spektrumu

4-[[4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenilimino]metil]fenil 4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (16b) (C₄₀H₅₅NO₄; 613.87 g/mol)



Reaktifler:

1.6 mmol 4-[4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**5b**)

1.92 mmol 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin (**13b**)

50 mL kuru Etanol

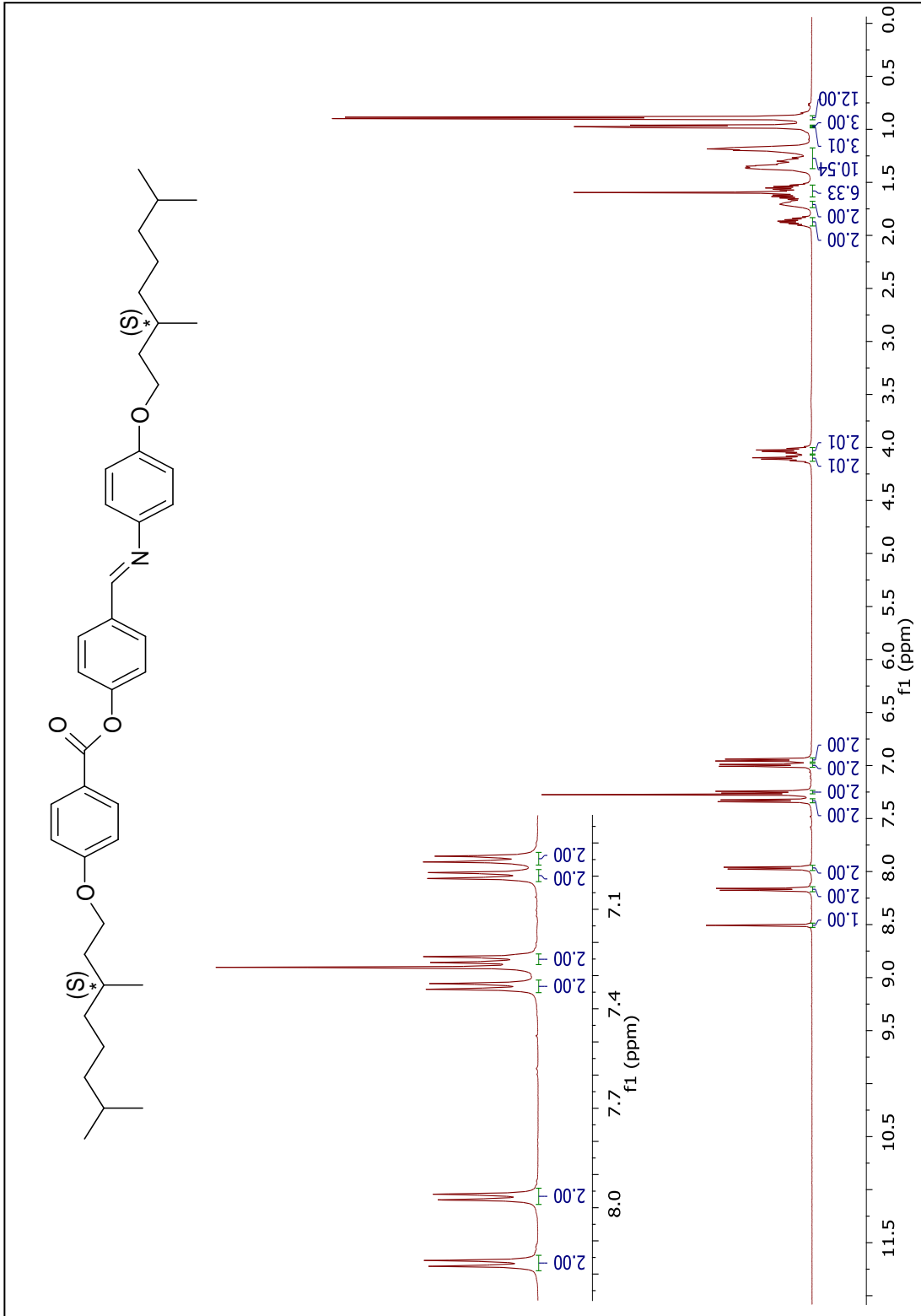
Birkaç damla Glacial Asetik Asit

Verim: 0.75 g (% 76), beyaz kristal.

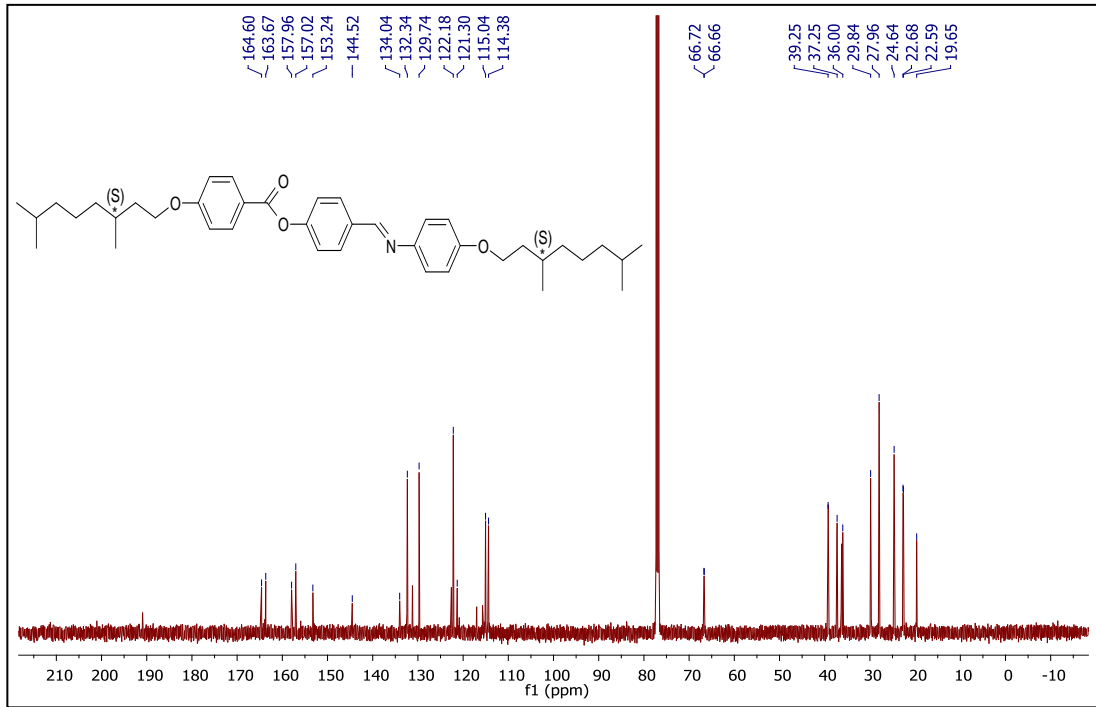
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.51 (s; 1H, -CH=N), 8.17 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.97 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.33 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.25 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.00 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 4.14-4.07 (m; 2H, OCH₂), 4.06-3.99 (m; 2H, OCH₂), 1.92-1.82 (m; 2H, 2 CH), 1.76-1.67 (m; 2H, 2 CH), 1.66-1.51, 1.41-1.17 (2m; 16H, 8 CH₂), 0.98 (d, J ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃), 0.97 (d, J ≈ 6.4 Hz; 3H, CH₃), 0.90 (d, J ≈ 6.5 Hz; 12H, 4 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.60 (s; CO), 163.67, 157.96, 153.24, 144.52, 134.04, 121.30 (6s; 6 Ar-C), 157.02 (d; -CH=N), 132.34, 129.74, 122.19, 122.18, 115.04, 114.38 (6d; 12 Ar-CH), 66.72, 66.66 (2t; 2 OCH₂), 39.25, 37.25, 36.00, 24.64 (4t; 8 CH₂), 29.84, 27.96 (2d; 4 CH), 22.68, 22.59, 19.65 (3q; 6 CH₃).

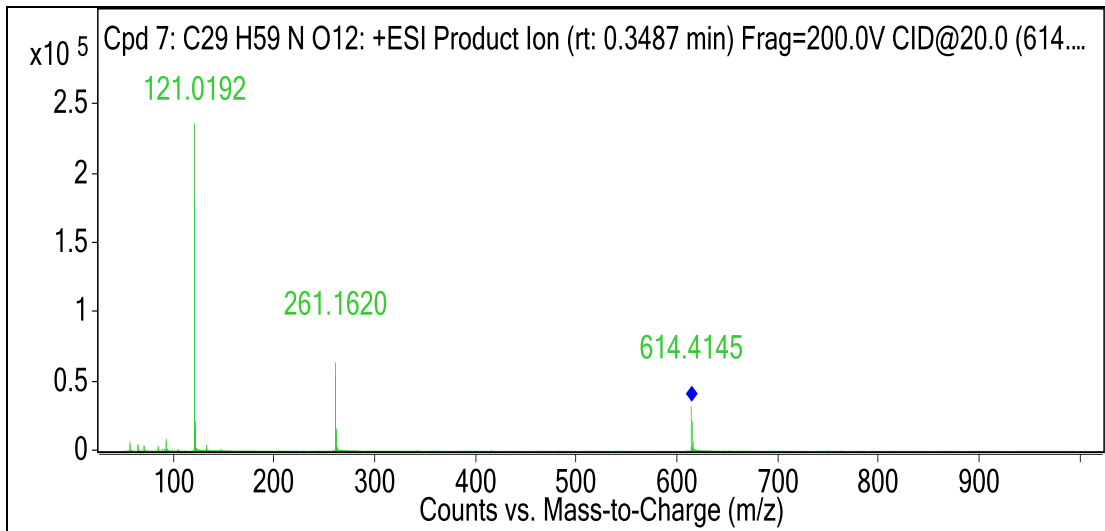
MS (ESI) (+): m/z (%) = 614 (13) [M⁺], 261 (27) [M⁺-C₂₃H₃₀NO₂], 121 (100) [C₇H₅O₂].



Şekil 5.52 Bileşik **16b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



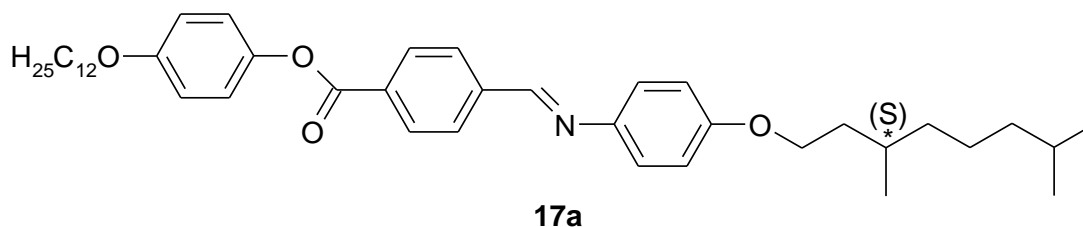
Şekil 5.53 Bileşik **16b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.54 Bileşik **16b**'nin MS spektrumu

4-(*n*-Dodesiloksi)fenil 4-{{4-((*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenilimino}metil}benzoat (17a)

(C₄₂H₅₉NO₄; 641.93 g/mol)



Reaktifler:

2 mmol 4-Dodesiloksifenil 4-formilbenzoat (**8a**)

2.4 mmol 4-(*S*)-3,7-Dimetiloktiloksianilin (**13b**)

50 mL kuru Etanol

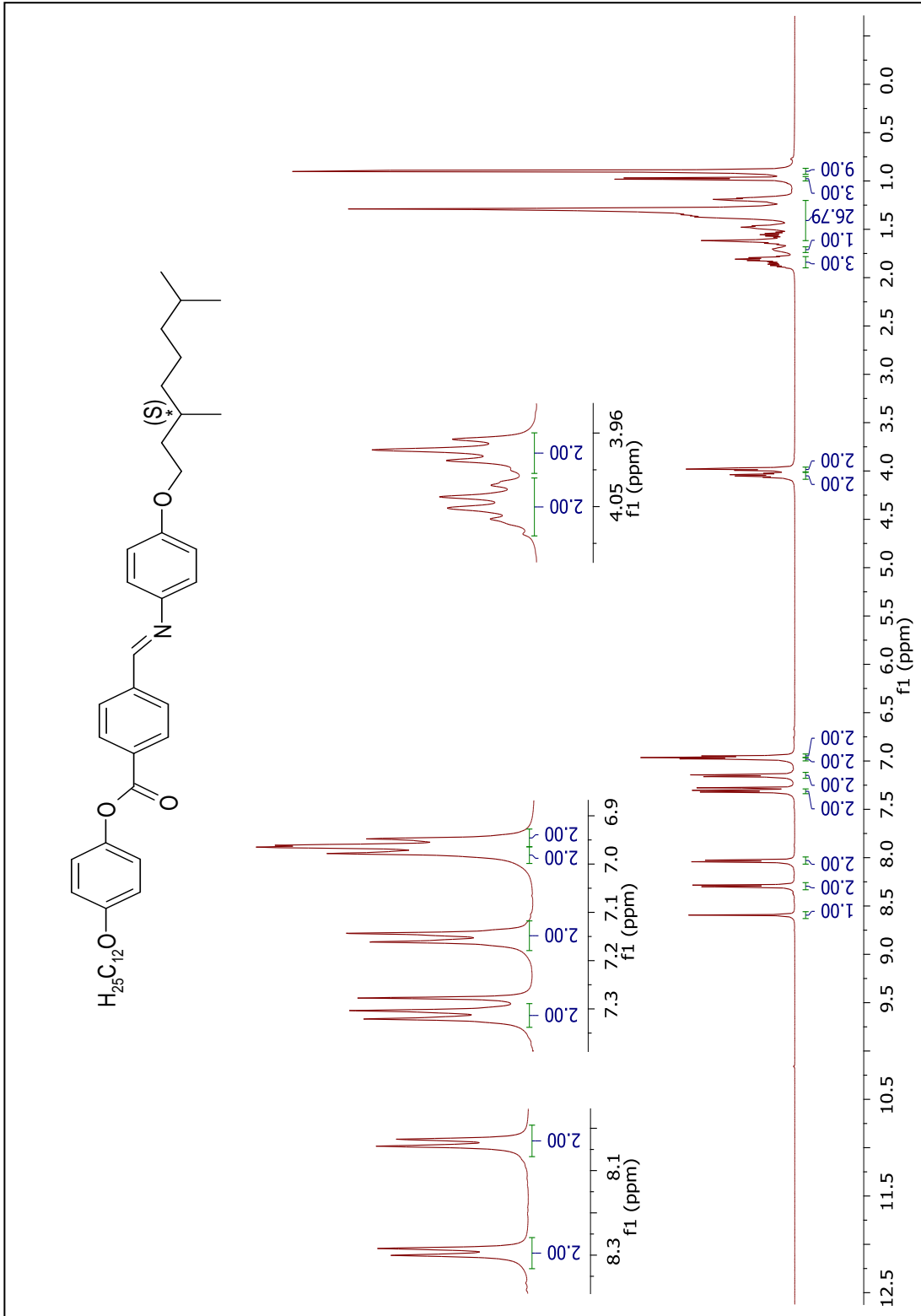
Birkaç damla Glacial Asetik Asit

Verim: 0.80 g (% 62), krem rengi kristal.

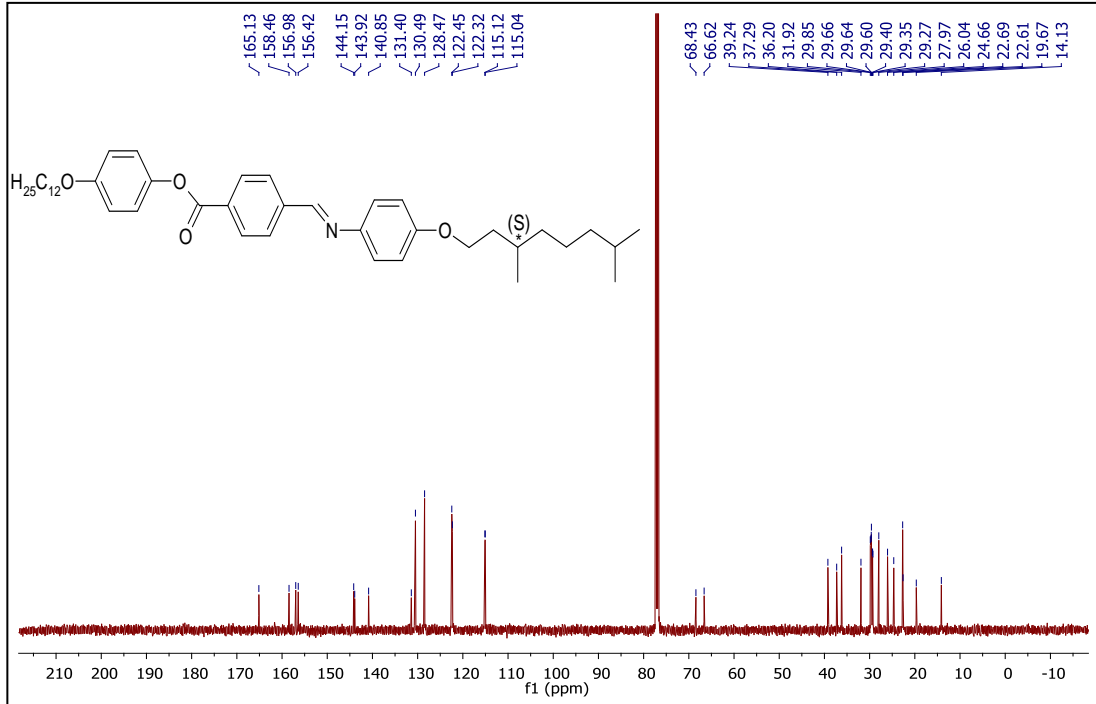
¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.59 (s; 1H, -CH=N), 8.29 (d, J ≈ 8.2 Hz; 2Ar-H), 8.03 (d, J ≈ 8.2 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2Ar-H), 7.15 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2Ar-H), 6.97 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2Ar-H), 6.95 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 4.08-4.02 (m; 2H, OCH₂), 3.98 (t, J ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.90-1.78 (m; 3H, CH₂, CH), 1.72-1.68 (m; 1H, CH), 1.66-1.18 (m; 26H, 13 CH₂), 0.97 (d, J ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.92-0.89 (m; 9H, 3 CH₃).

¹³**C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.13, (s; CO), 158.46, 156.98, 144.15, 143.92, 140.85, 131.40 (6s; 6 Ar-C), 156.42 (d; -CH=N), 130.49, 128.47, 122.45, 122.32, 115.12, 115.04 (6d; 12 Ar-CH), 68.43, 66.62 (2t; 2 OCH₂), 39.24, 37.29, 36.20, 31.92, 29.66, 29.64, 29.60, 29.58, 29.40, 29.35, 29.27, 26.04, 24.66, 22.69 (14t; 14 CH₂), 29.85, 27.97 (2d; 2 CH), 22.71, 22.61, 19.67, 14.13 (4q; 4 CH₃).

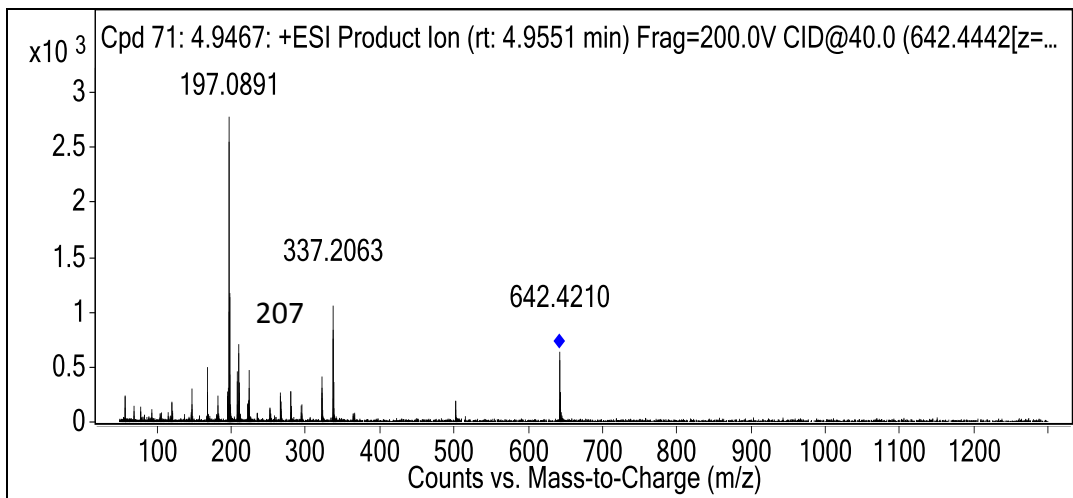
MS (ESI) (+): m/z (%) = 642 (23) [M⁺], 337 (38) [M⁺-C₁₉H₂₉O₃], 207 (26) [C₁₄H₉NO], 197 (100) [C₁₃H₁₁NO].



Şekil 5.55 Bileşik **17a**'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

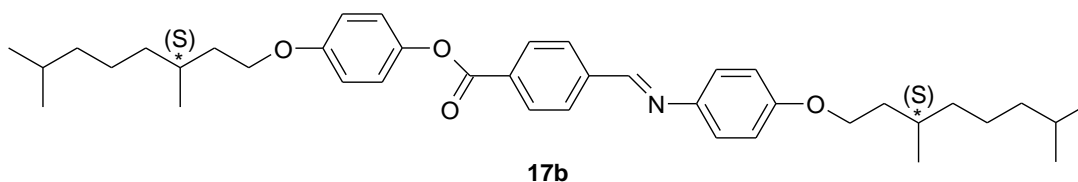


Şekil 5.56 Bileşik **17a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.57 Bileşik **17a**'nın MS spektrumu

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-[[4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenilimino]metil] benzoat (17b) (C₄₀H₅₅NO₄; 613.87 g/mol)



Reaktifler:

1.6 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksifenil 4-formilbenzoat (**8b**)

1.92 mmol 4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin (**13b**)

50 mL kuru Etanol

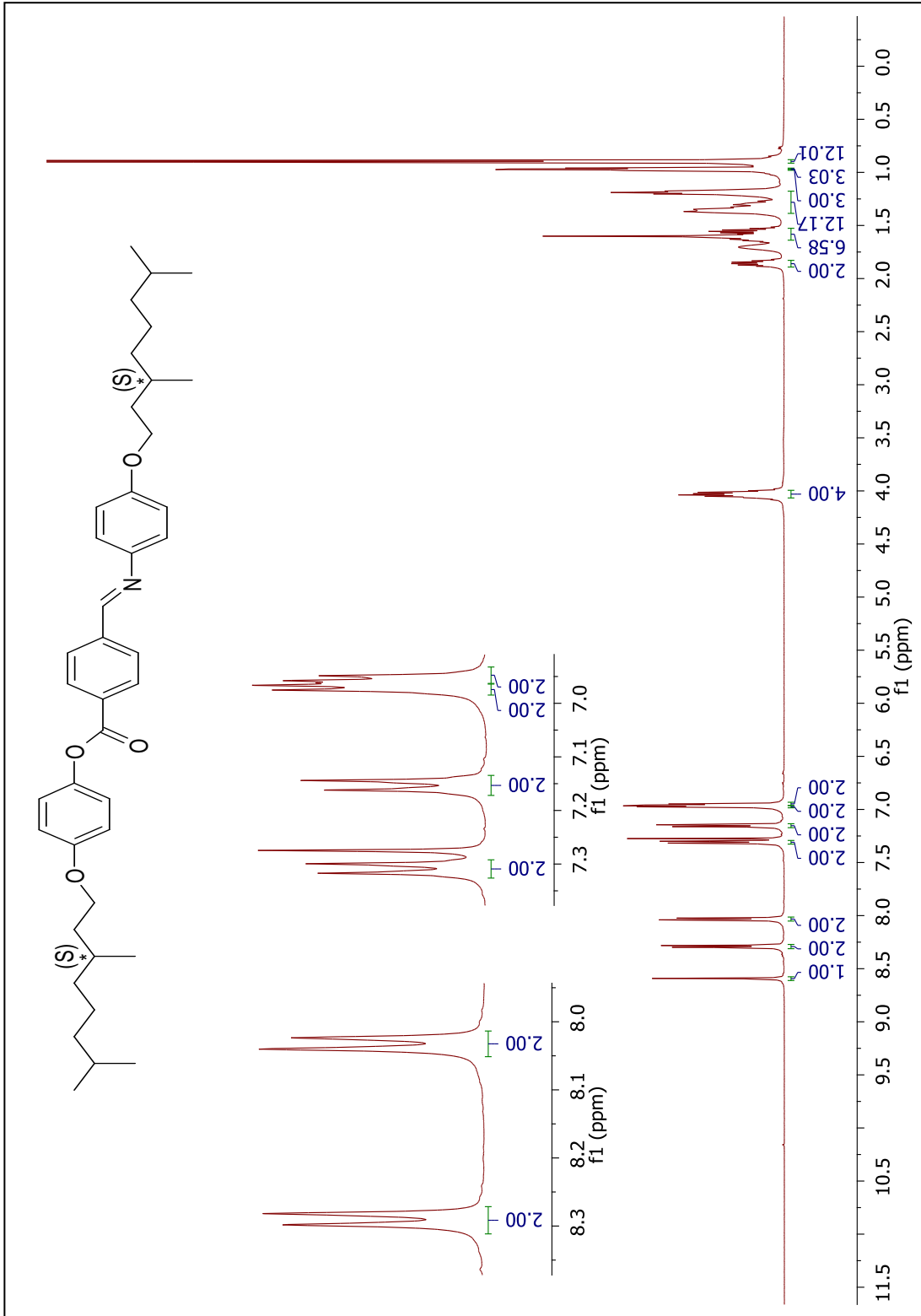
Birkaç damla Glacial Asetik Asit

Verim: 0.64 g (% 65), krem rengi kristal.

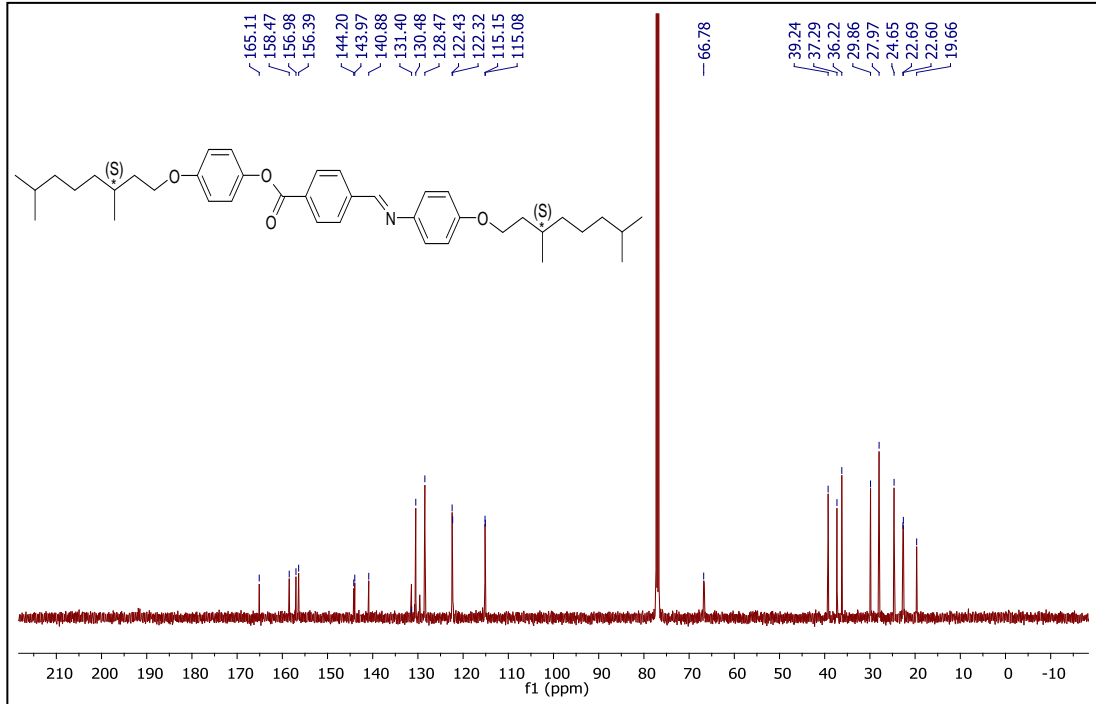
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.59 (s; 1H, -CH=N), 8.29 (d, J ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 8.03 (d, J ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.15 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, J ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.08-3.98 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.90-1.82 (m; 2H, 2 CH), 1.66-1.52, 1.40-1.18 (2m; 18H, 8 CH₂, 2 CH), 0.98 (d, J ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.97 (d, J ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.90 (d, J ≈ 6.5 Hz; 12H, 4 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 165.11 (s; CO), 158.47, 156.98, 144.20, 143.97, 140.88, 131.40 (6s; 6 Ar-C), 156.39 (d; -CH=N), 130.48, 128.47, 122.43, 122.32, 115.15, 115.08 (6d; 12 Ar-CH), 66.78 (t; 2 OCH₂), 39.24, 37.29, 36.22, 24.65 (4t; 8 CH₂), 29.86, 27.97 (2d; 4 CH), 22.69, 22.60, 19.66 (3q; 6 CH₃).

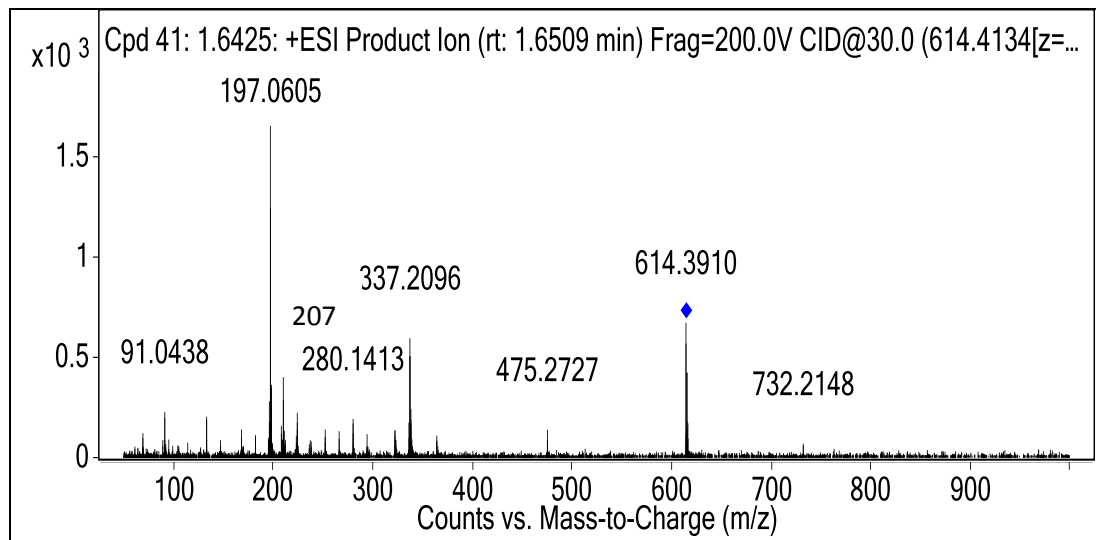
MS (ESI) (+): m/z (%) = 614 (41) [M⁺], 337 (36) [M⁺-C₁₇H₂₅O₃], 207 (24) [C₁₄H₉NO], 197 (100) [C₁₃H₁₁NO].



Şekil 5.58 Bileşik **17b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



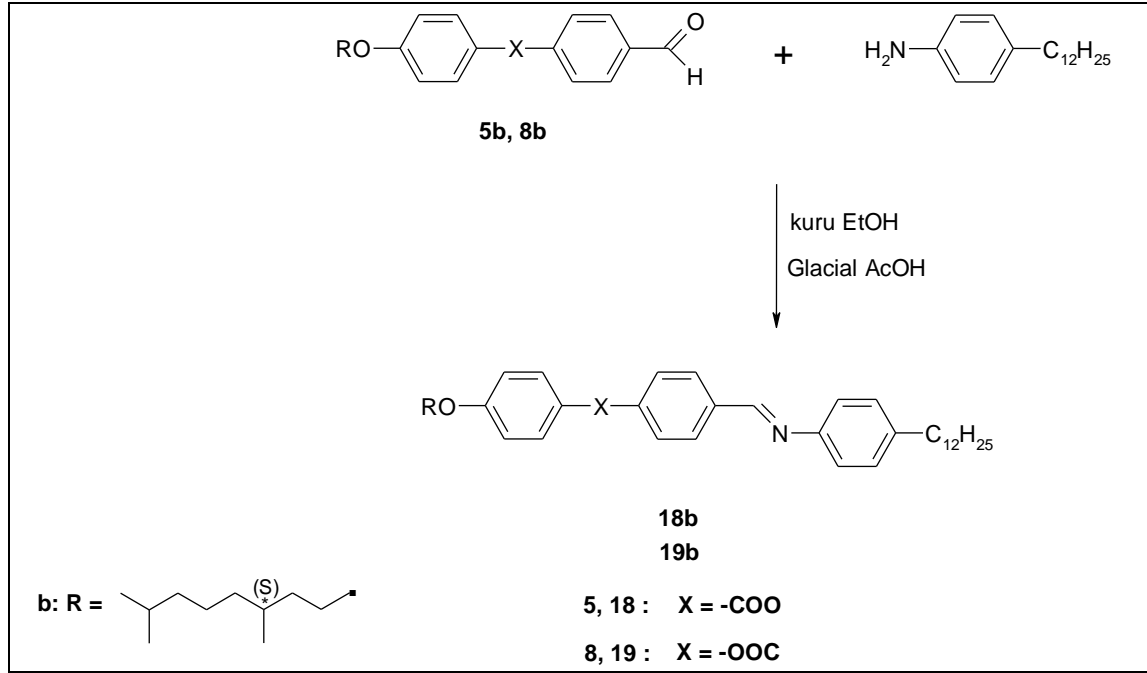
Şekil 5.59 Bileşik **17b**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.60 Bileşik **17b**'nin MS spektrumu

5.1.1.7 4-Dodesilanilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

4-Dodesilanilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**18b** ve **19b**) sentezi, Şekil 5.61'de sunulan sentez yolu üzerinden gerçekleştirilmiştir.



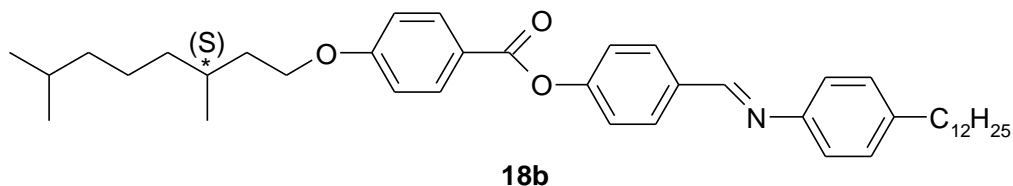
Şekil 5.61 4-Dodesilanilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**18b** ve **19b**) sentez şeması

Bileşik **18b** ve **19b**'nin sentezi, ilgili aldehitin (**5b** veya **8b**) 4-dodesilanilin ile kuru etanol içerisinde çözülerek ve birkaç damla glacial asetik asit varlığında ve geri soğutucu altında 80 °C'de 8-10 saat kaynatılmasıyla gerçekleşir. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon karışımı, çökmesi için 1 gece buzdolabında bekletilir. Ham ürün, birkaç kez aseton ve metanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **18b** ve **19b**'nin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.62 – Şekil 5.67).

4-[[4-(*n*-Dodesil)fenilimino]metil]fenil 4-((*S*)-3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (18b)

(C₄₂H₅₉NO₃; 625.93 g/mol) [76]



Reaktifler:

2 mmol 4-[4-((*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**5b**)

2.4 mmol 4-Dodesilanilin

50 mL kuru Etanol

Birkaç damla Glacial Asetik Asit

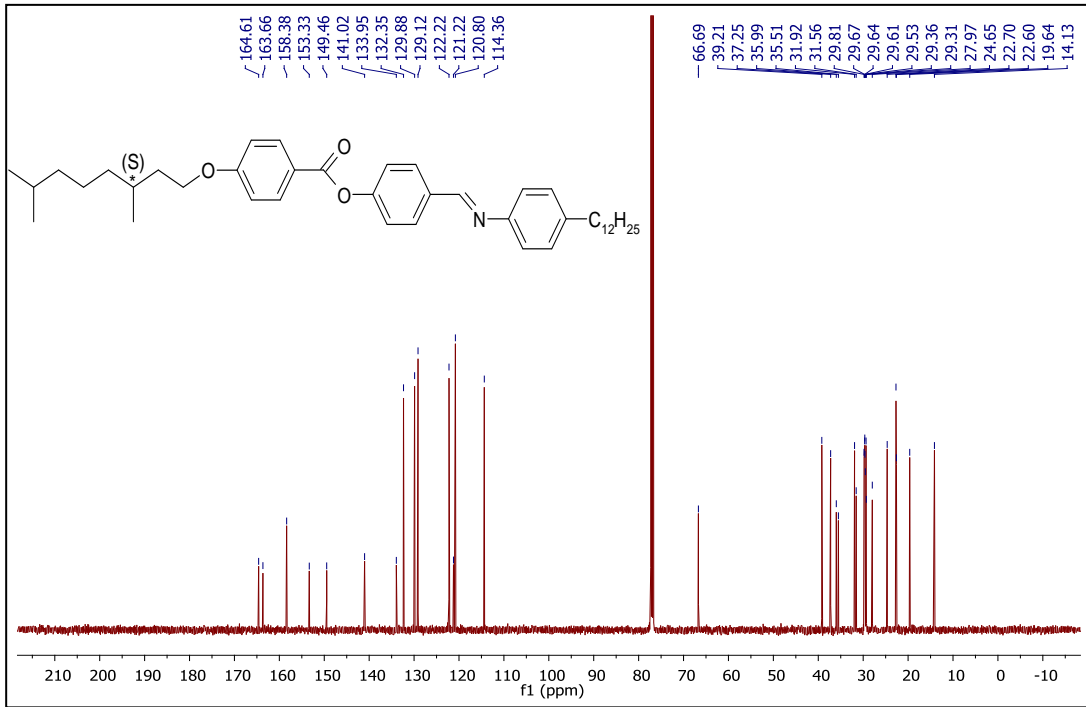
Verim: 0.81 g (% 65), krem rengi kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.50 (s; 1H, -CH=N), 8.18 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.98 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.35 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.23 (d, J ≈ 8.4 Hz; 2 Ar-H), 7.19 (d, J ≈ 8.4 Hz; 2 Ar-H), 7.01 (d, J ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.15-4.07 (m; 2H, OCH₂), 2.64 (t, J ≈ 7.7 Hz; 2H, CH₂), 1.92-1.86 (m; 1H, CH), 1.76-1.69 (m; 1H, CH), 1.68-1.52, 1.41-1.28, 1.24-1.16 (3m; 28H 14 CH₂), 0.98 (d, J ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.92-0.89 (m; 9H, 3 CH₃).

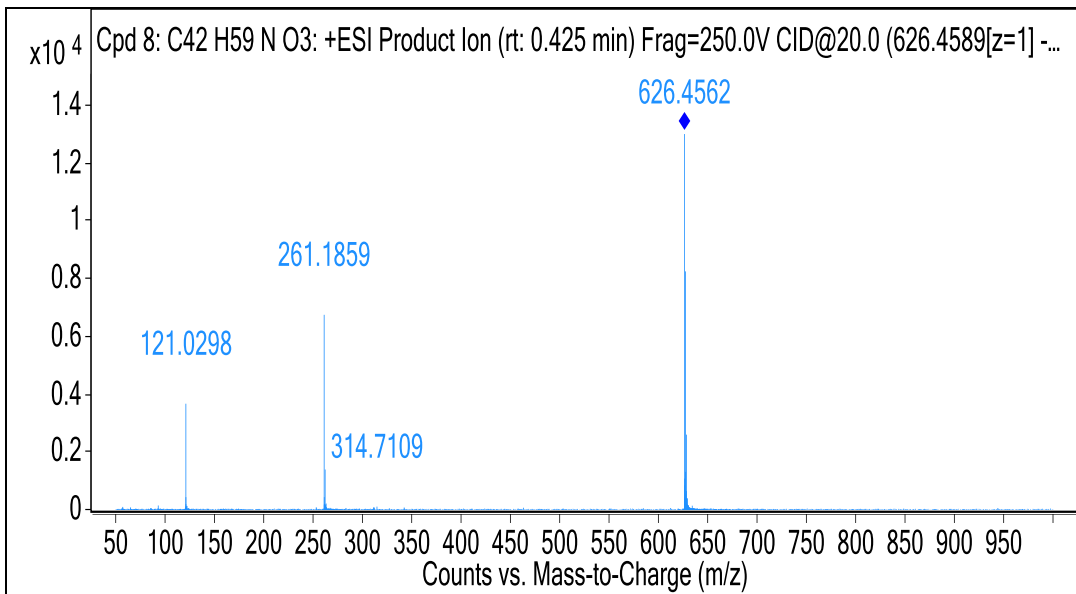
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.61 (s; CO), 163.66, 153.33, 149.46, 141.02, 133.95, 121.22 (6s; 6 Ar-C), 158.38 (d; -CH=N), 132.35, 129.88, 129.12, 122.22, 120.80, 114.36 (6d; 12 Ar-CH), 66.69 (t; OCH₂), 39.21, 37.25, 35.99, 35.51, 31.92, 31.56, 29.69, 29.67, 29.64, 29.61, 29.53, 29.36, 29.31, 24.65, 22.69 (15t; 15 CH₂), 29.81, 27.97 (2d; 2 CH), 22.70, 22.60, 19.64, 14.13 (4q; 4 CH₃).

EA: Hesaplanan (%): C, 80.59; H, 9.50; N, 2.24; bulunan (%): C, 80.45; H, 9.58; N, 2.14.

MS (ESI) (+): m/z (%) = 626 (100) [M⁺], 261 (52) [M⁺-C₂₅H₃₄NO], 121 (28) [C₇H₅O₂].

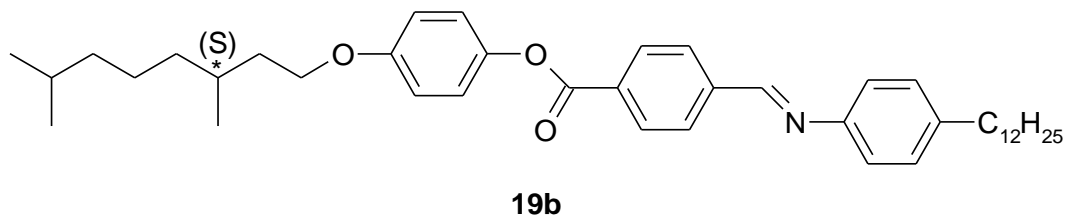


Şekil 5.63 Bileşik **18b**'nin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 5.64 Bileşik **18b**'nin MS spektrumu

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-{{4-(n-dodesil)fenilimino}metil}benzoat (19b)
(C₄₂H₅₉NO₃; 625.93 g/mol) [76]



Reaktifler:

2 mmol 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksifenil 4-formilbenzoat (**8b**)

2.4 mmol 4-Dodesilanilin

50 mL kuru Etanol

Birkaç damla Glacial Asetik Asit

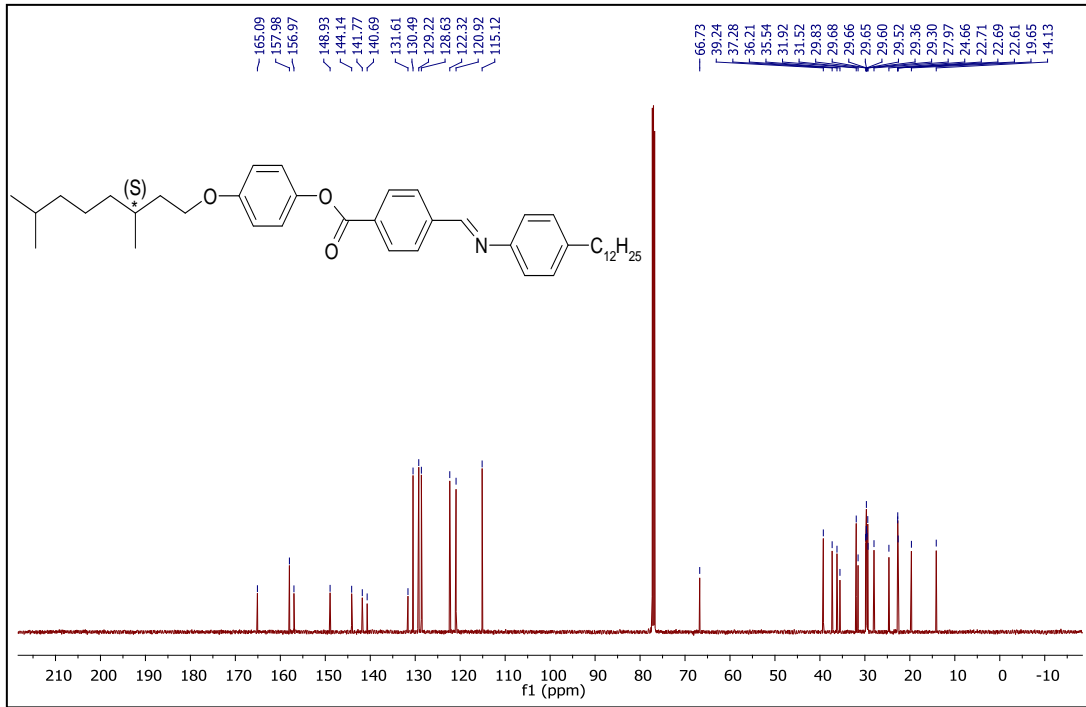
Verim: 0.91 g (% 73), krem rengi kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.59 (s; 1H, -CH=N), 8.30 (d, J ≈ 8.4 Hz; 2 Ar-H), 8.05 (d, J ≈ 8.4 Hz; 2 Ar-H), 7.25 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.23 (d, J ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.16 (d, J ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, J ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.06-3.98 (m; 2H, OCH₂), 2.66 (t, J ≈ 7.7 Hz; 2H, Ar-CH₂), 1.89-1.83 (m; 1H, CH), 1.74-1.52, 1.40-1.16 (2m; 29H, 1 CH, 14 CH₂), 0.97 (d, J ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.92-0.89 (m; 9H, 3 CH₃).

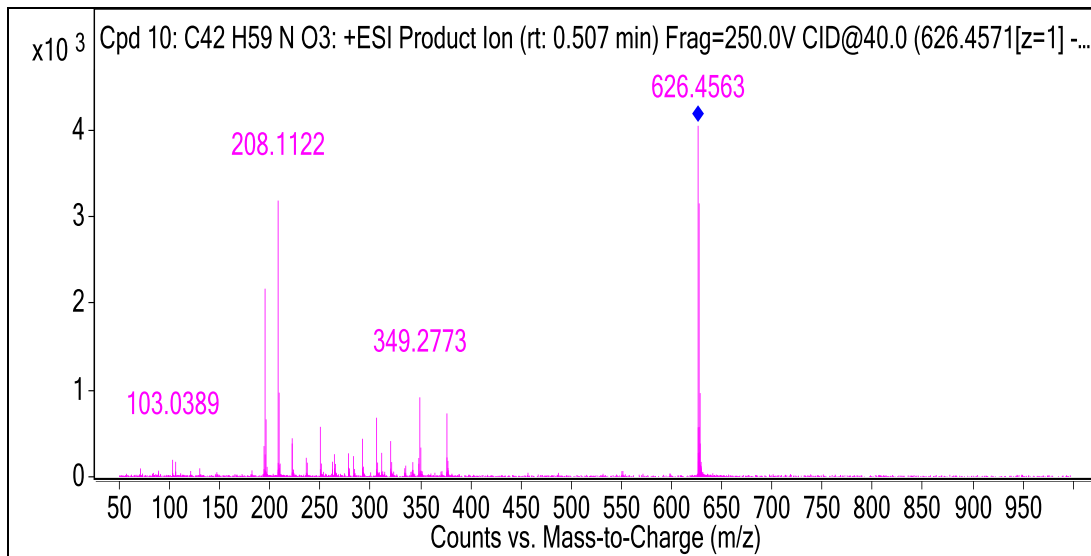
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.09 (s; CO), 157.98 (d; -CH=N), 156.97, 148.93, 144.14, 141.77, 140.69, 131.61 (6s; 6 Ar-C), 130.49, 129.22, 128.63, 122.32, 120.92, 115.12 (6d; 12 Ar-CH), 66.73 (OCH₂), 39.24, 37.28, 36.21, 35.54, 31.92, 31.52, 29.68, 29.66, 29.65, 29.60, 29.52, 29.36, 29.30, 24.66, 22.69 (15t; 15 CH₂), 29.83, 27.97 (2d; 2 CH), 22.71, 22.61, 19.65, 14.13 (4q; 4 CH₃).

EA: Hesaplanan (%): C, 80.59; H, 9.50; N, 2.24; bulunan (%): C, 80.30; H, 9.60; N, 2.20.

MS (ESI) (+): m/z (%) = 626 (100) [M⁺], 349 (20) [M⁺-C₁₇H₂₅O₃], 208 (71) [C₁₄H₁₀NO].



Şekil 5.66 Bileşik **19b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu

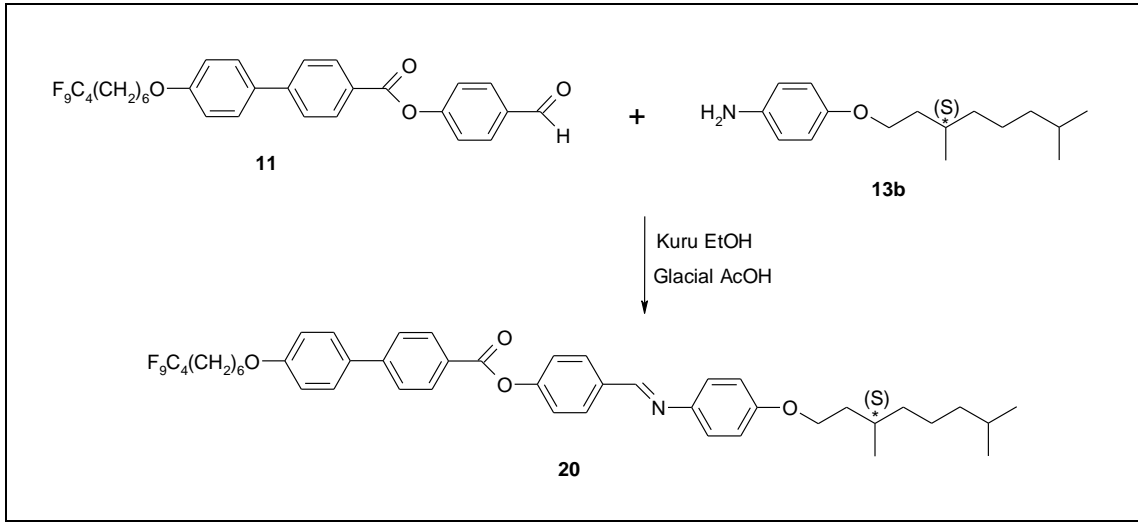


Şekil 5.67 Bileşik **19b**'nin MS spektrumu

5.1.1.8 Semiflorlanmış Zincire Sahip Kalamitik Schiff Bazı Bileşiminin Sentezi ve Karakterizasyonu

4-{{4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenilimino]metil}fenil 4'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenilkarboksilat (**20**) (C₄₆H₅₀F₉NO₄; 851.81 g/mol)

Semiflorlanmış zincire sahip kalamitik Schiff bazı bileşiminin (**20**) sentezi, Şekil 5.68'de sunulan sentez yolu üzerinden gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.68 4-{{4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenilimino]metil}fenil 4'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenilkarboksilat (**20**) bileşiminin sentez şeması

Reaktifler:

2.26 mmol 4-Formilfenil 4'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenilkarboksilat (**11**)

2.71 mmol 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksi)anilin (**13b**)

50 mL kuru Etanol

Birkaç damla Glacial Asetik Asit

Bileşik **20**'nin sentezi, semiflorlanmış aldehit (**11**) ve anilin bileşiği **13b**'nin, kuru etanol içerisinde çözülerek birkaç damla glacial asetik asit varlığında ve geri soğutucu altında 80 °C'de 8-10 saat kaynatılmasıyla gerçekleştirilir. Reaksiyon bitimi TLC (H:EA/2:1) ile belirlenerek, karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve çökmesi için 1 gece buzdolabında bekletilir. Ham ürün, birkaç kez aseton ve metanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

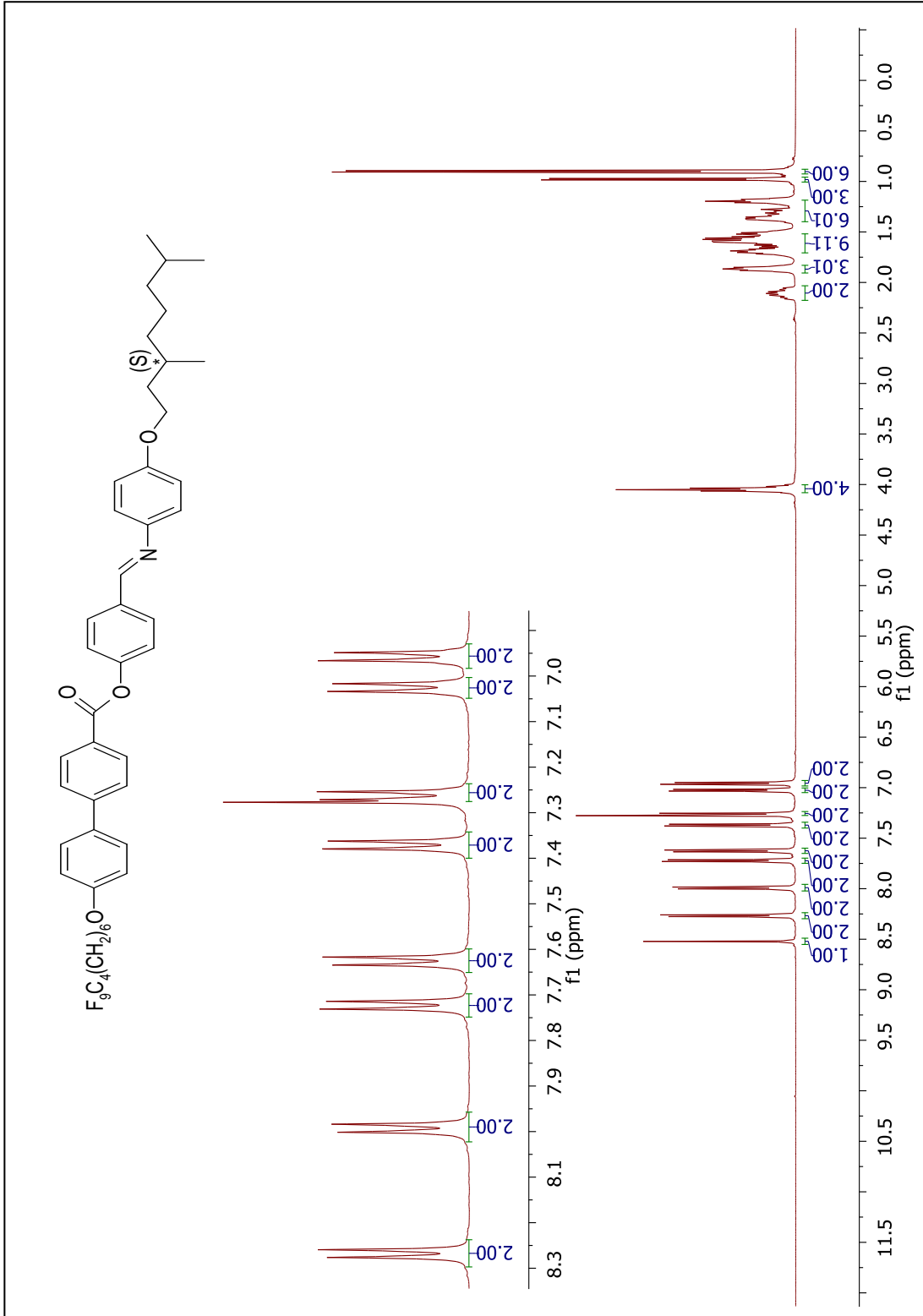
Verim: 1.25 g (% 65), krem rengi kristal.

Bileşik **20**'nin yapısı, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.69 – Şekil 5.71).

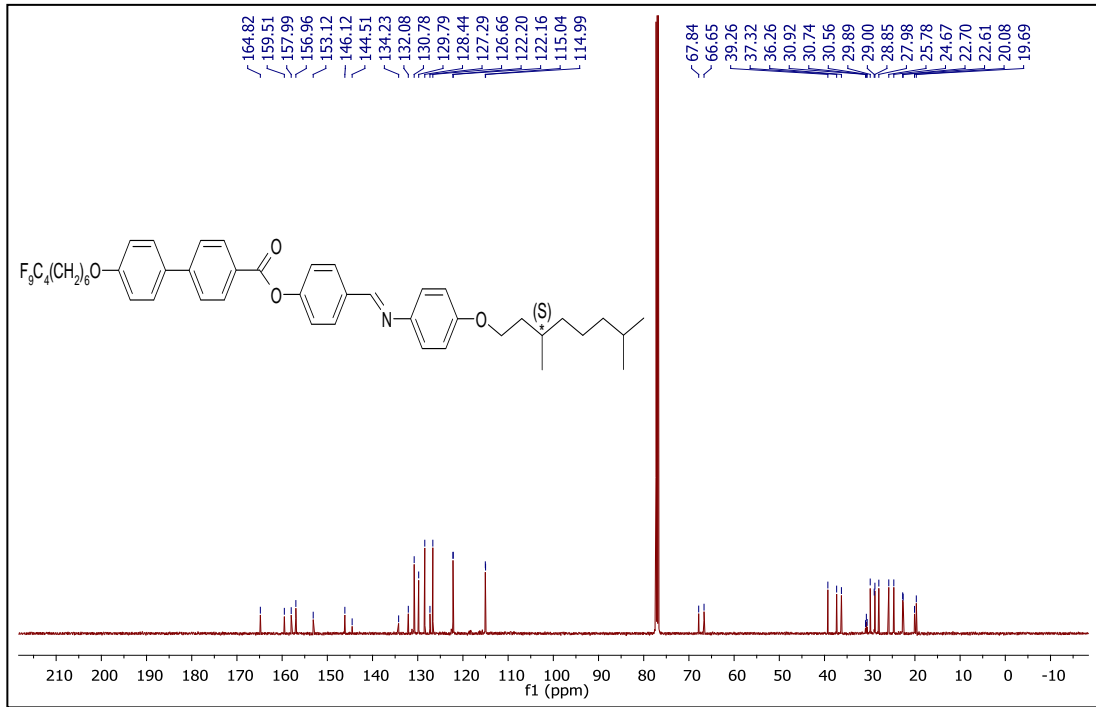
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.52 (s; 1H, CH=N), 8.27 (d, $J \approx 8.4$ Hz; 2 Ar-H), 7.99 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.72 (d, $J \approx 8.4$ Hz; 2 Ar-H), 7.62 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 7.26 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H) 7.02 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 2 Ar-H), 4.08-4.00 (m; 4H, 2 OCH₂), 2.16-2.05 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.89-1.83 (m; 3H, CH₂, CH), 1.76-1.48, 1.40-1.15 (2m; 15H, 7 CH₂, CH), 0.98 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH₃), 0.90 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 6H, 2 CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.82 (s; COO), 159.51, 157.99, 153.12, 146.12, 144.51, 134.23, 132.08, 127.29 (8s; 8 Ar-C), 156.96 (d, -CH=N), 130.78, 129.79, 128.44, 126.66, 122.20, 122.16, 115.04, 114.99 (8d; 16 Ar-CH), 67.84, 66.65 (2t; 2 OCH₂), 39.26, 37.32, 36.26, 29.00, 28.85, 25.78, 24.67, 22.75, 22.65 (9t; 9 CH₂), 30.92, 30.74, 30.56 (3s; 3 CF₂), 29.89, 27.98 (2d; 2 CH), 22.70, 22.61, 19.69 (3q; 3 CH₃), 20.08 (s; CF₃).

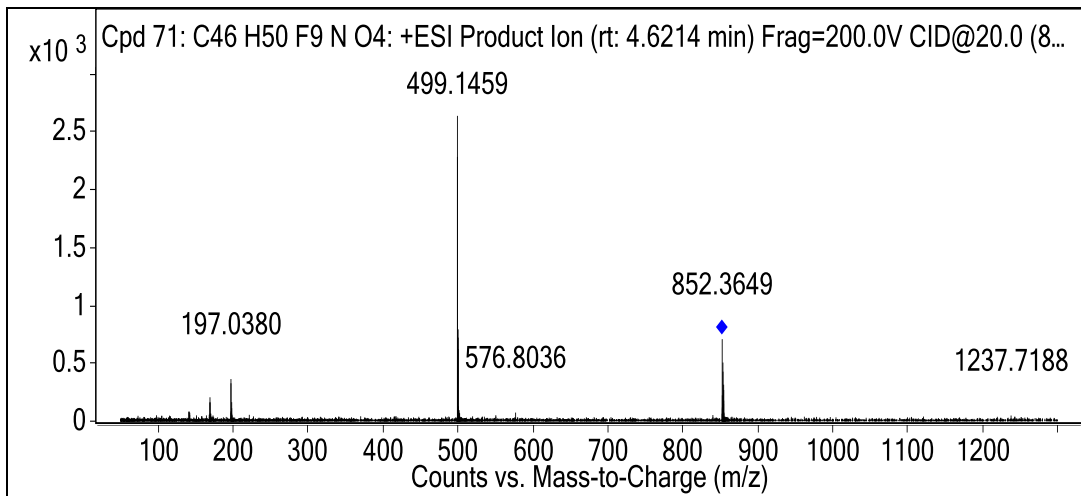
MS (ESI) (+): m/z (%) = 852 (27) [M^+], 499 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{NO}_2$], 197 (14) [$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2$].



Şekil 5.69 Bileşik **20**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.70 Bileşik **20**'nin ¹³C-NMR spektrumu

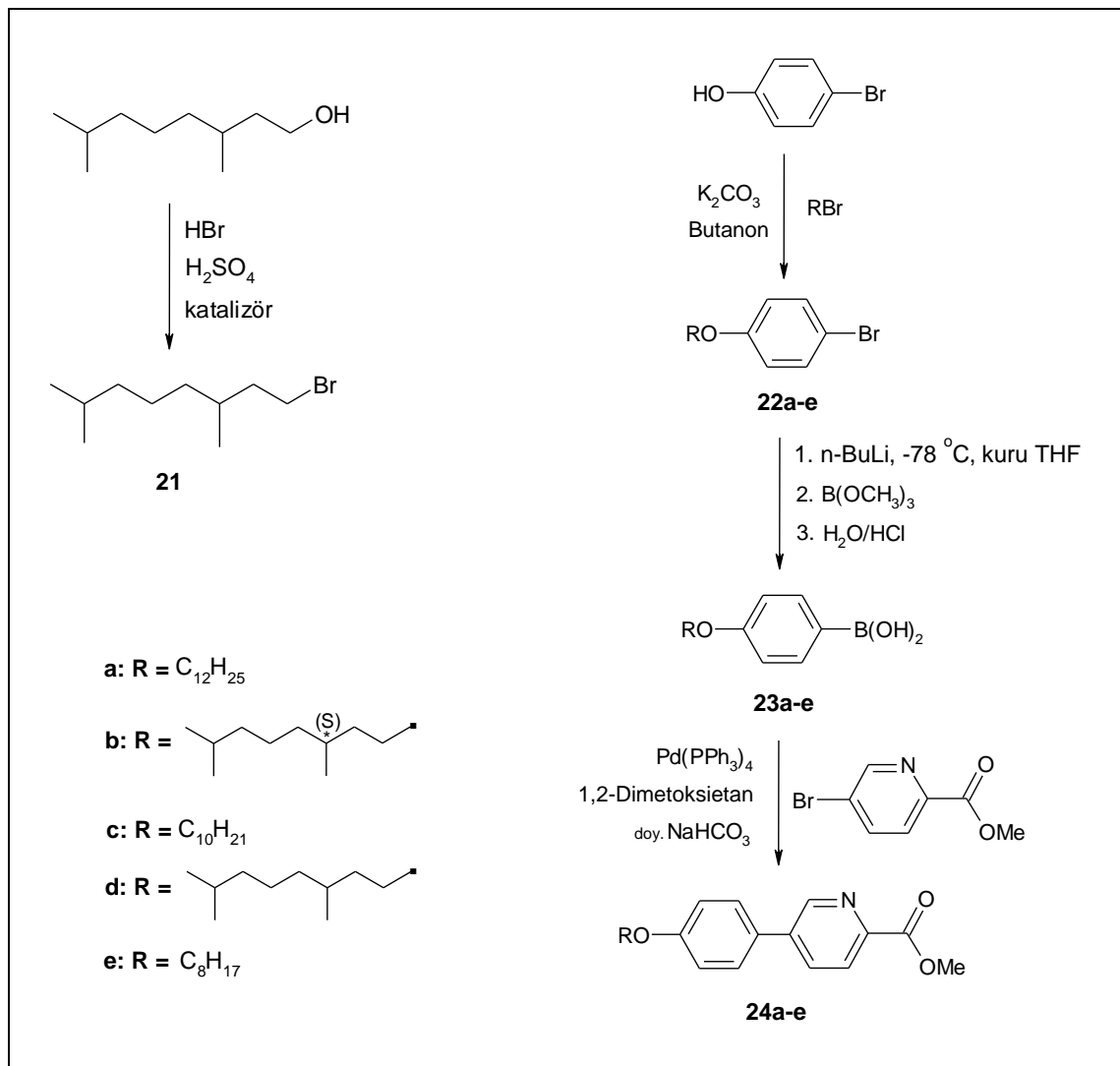


Şekil 5.71 Bileşik **20**'nin MS spektrumu

5.1.2 Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Ester Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Kalamitik molekül geometrisine sahip yeni piridin esaslı bifenil ester bileşiklerinin (**24a-e**) sentezi, Şekil 5.72’de sunulan sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

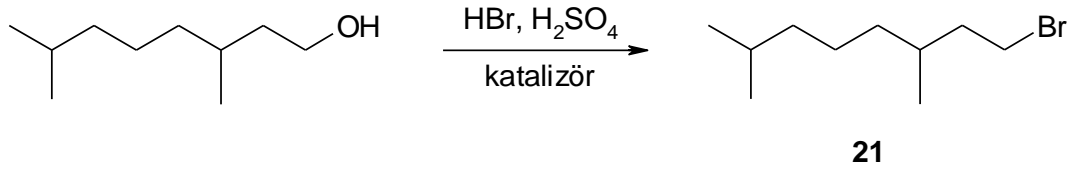
Ara basamaklarda sentezlenen bileşiklerin yapıları $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemi ile Bileşik **24a-e**’nin yapısı ise $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.



Şekil 5.72 Piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşiklerinin (**24a-e**) sentez şeması

5.1.2.1 1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (21) Bileşığının Sentezi

(C₁₀H₂₁Br; 221.18 g/mol) [5]



Reaktifler:

30 mmol 3,7-Dimetiloktanol

3 mL H₂SO₄

20 mL % 48'lik HBr

0.3 g Tetra-*n*-butilamonyumhidrojensülfat

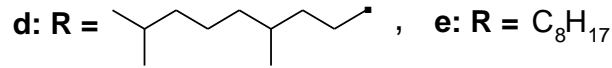
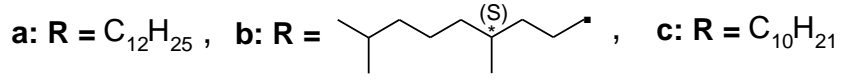
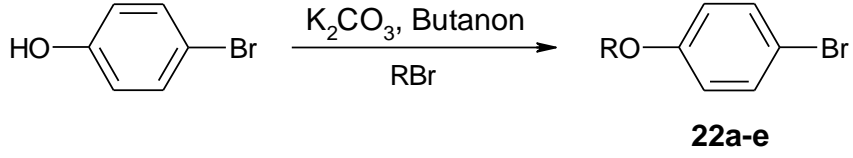
1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (**21**) bileşığının sentezi için, 3,7-dimetiloktanol üzerine H₂SO₄ ve % 48'lik HBr dikkatlice eklenir. Reaksiyon karışımına tetra-*n*-butilamonyumhidrojensülfat katalizörü ilave edilir ve geri soğutucu altında 25 saat kaynatılır. Reaksiyon sonucu TLC (H:EA/5:1) ile kontrol edilir. Ham ürün hekzan ile alınarak silikajel üzerinden süzülür. Hekzan döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kloroformda çözülür ve doymuş NaCl ile 3 kez ekstraksiyon yapılır. Toplanan organik fazlar Na₂SO₄ üzerinden kurutulur ve çözücü vakum altında uçurulur.

Verim: 5.64 g (% 85), açık sarı kıvamlı sıvı.

Bileşik **21**'in yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.51-3.40 (m; 2H, CH₂Br), 1.93-1.86 (m; 1H, CH), 1.72-1.50 (m; 3H, CH₂, CH), 1.36-1.11 (m; 6H, 3 CH₂), 0.90 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

5.1.2.2 4-Alkiloksibromobenzen (22a-e) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

60 mmol 4-Bromofenol

90 mmol Alkil bromür

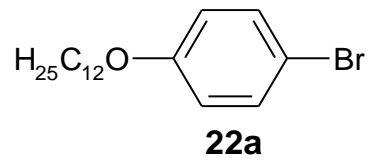
90 mmol K₂CO₃

100 mL Butanon

Bileşik **22a-e**'nin sentezi için; 4-Bromofenol, ilgili alkil bromür ve K₂CO₃, butanon içerisinde çözülerek argon atmosferinde ve geri soğutucu altında TLC (CHCl₃) ile kontrol edilerek 15 saat kaynatılır. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülerek kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, CHCl₃) ile saflaştırılır.

Bileşik **22a-e**'nin yapısı, ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.73 – Şekil 5.77).

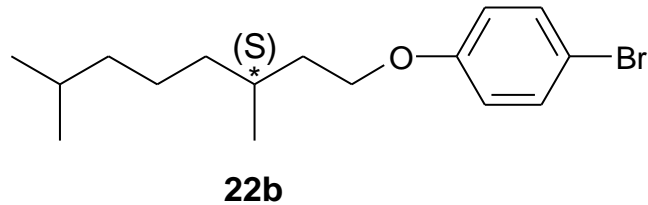
4-*n*-Dodesiloksibromobenzen (22a) (C₁₈H₂₉BrO; 341.33 g/mol) [130]



Verim: 18.43 g (% 90), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.37 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.78 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 3.92 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.81-1.75 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.42 (m; 2H, CH₂), 1.39-1.28 (m; 16H, 8 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

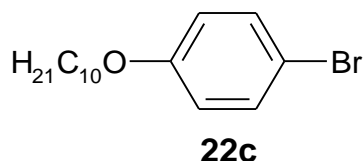
4-((*S*)-3,7-dimetiloktiloksi)bromobenzen (22b) (C₁₆H₂₅BrO; 313.28 g/mol) [131]



Verim: 16.54 g (% 88), açık sarı sıvı.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.37 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.79 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.01-3.93 (m; 2H, OCH₂), 1.86-1.79 (m; 1H, CH), 1.72-1.64 (m; 1H, CH), 1.62-1.51 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.38-1.15 (m; 6H, 3 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

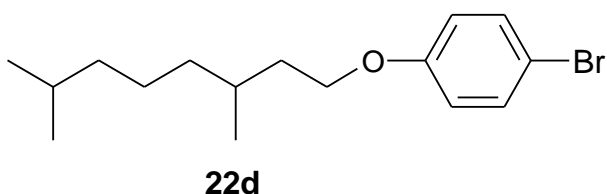
4-*n*-Desiloksibromobenzen (22c) (C₁₆H₂₅BrO; 313.28 g/mol) [132]



Verim: 17.29 g (% 92), renksiz sıvı.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.37 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.78 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 3.92 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.81-1.75 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.42 (m; 2H, CH₂), 1.39-1.28 (m; 12H, 6 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

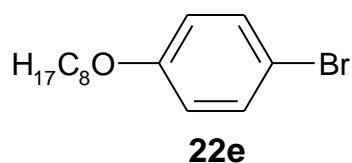
4-(3,7-Dimetiloktiloksi)bromobenzen (22d) (C₁₆H₂₅BrO; 313.28 g/mol) [133]



Verim: 15.98 g (% 85), açık sarı sıvı.

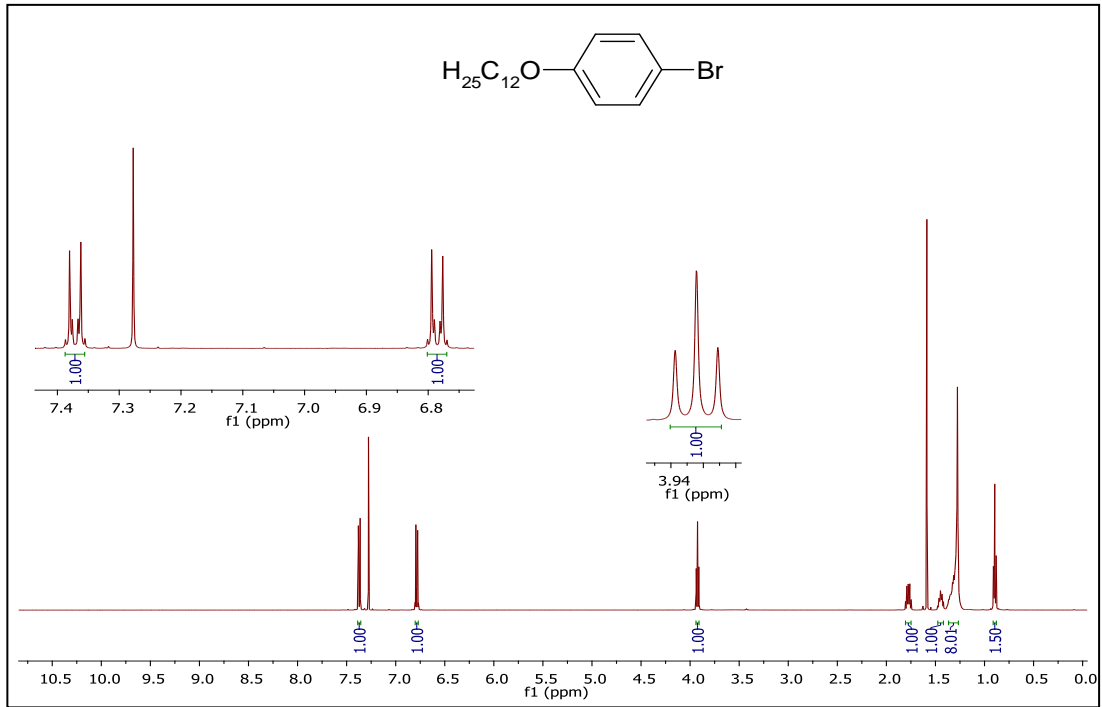
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.38 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.79 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.01-3.93 (m; 2H, OCH₂), 1.86-1.80 (m; 1H, CH), 1.72-1.64 (m; 1H, CH), 1.62-1.51 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.38-1.17 (m; 6H, 3 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

4-*n*-Oktiloksibromobenzen (22e) (C₁₄H₂₁BrO; 285.22 g/mol) [132]

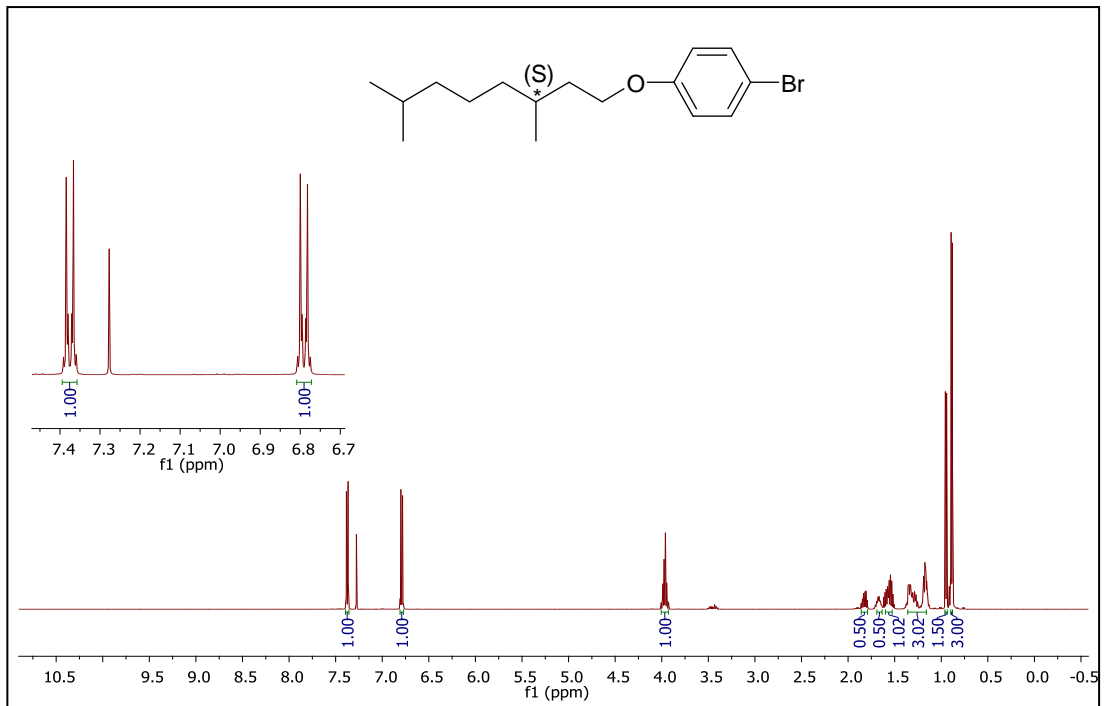


Verim: 15.23 (% 89), renksiz sıvı.

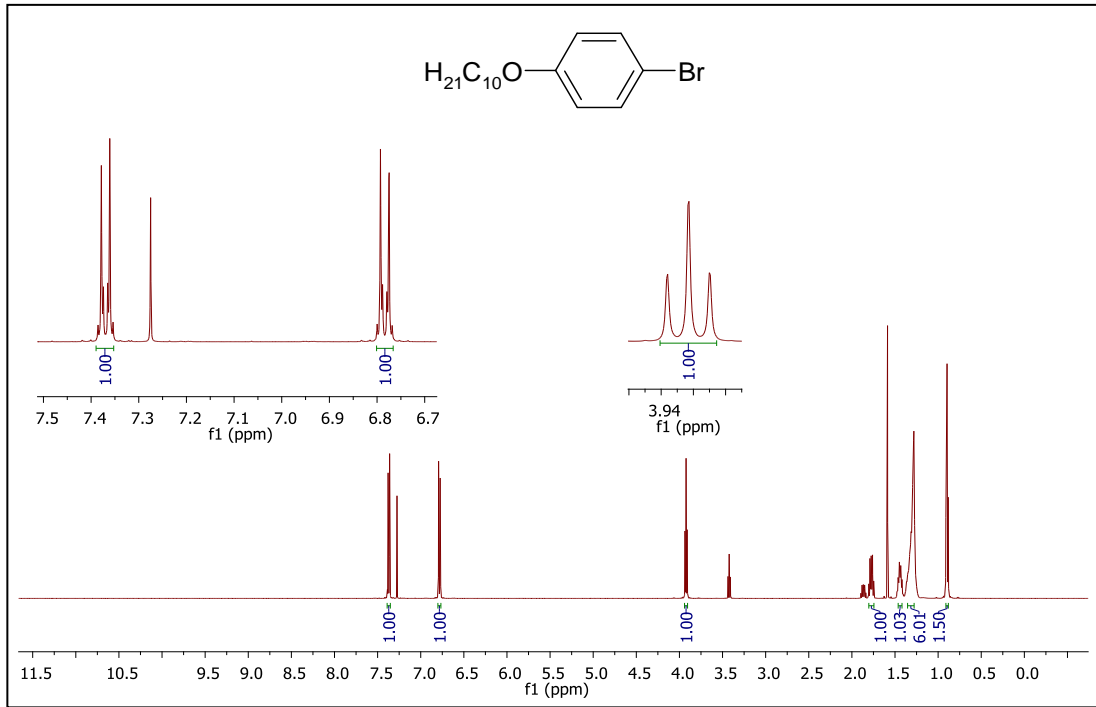
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.37 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.79 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 3.92 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.81-1.75 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.48-1.42 (m; 2H, CH₂), 1.39-1.30 (m; 8H, 4 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).



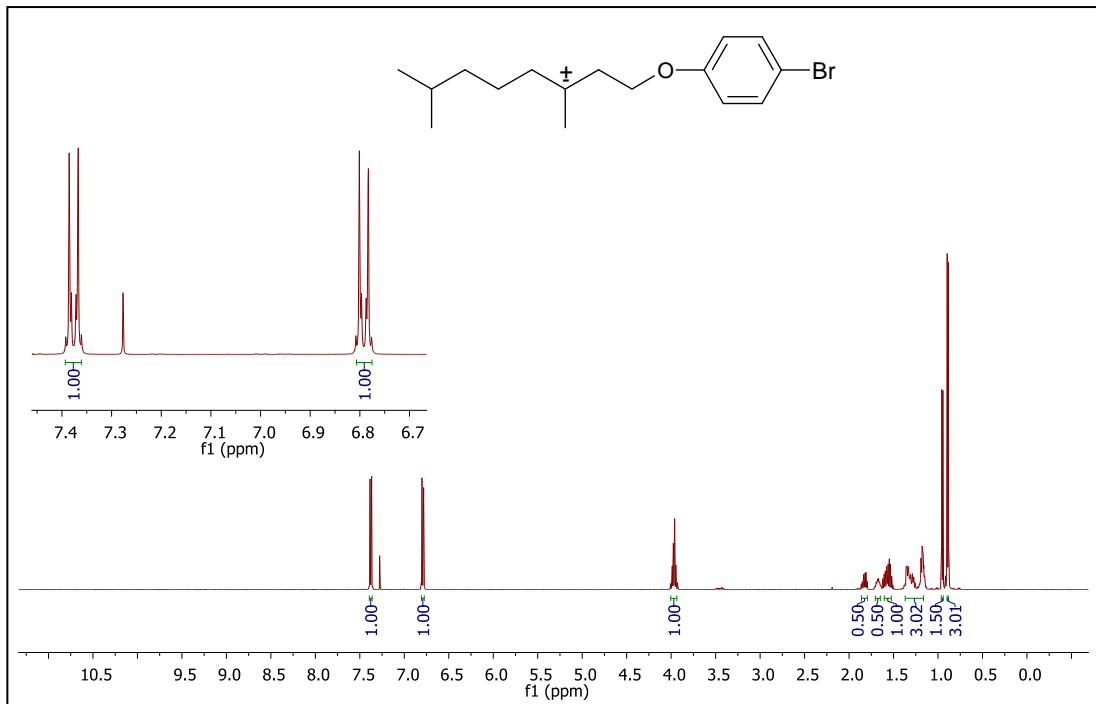
Şekil 5.73 Bileşik **22a**'nin ^1H -NMR spektrumu



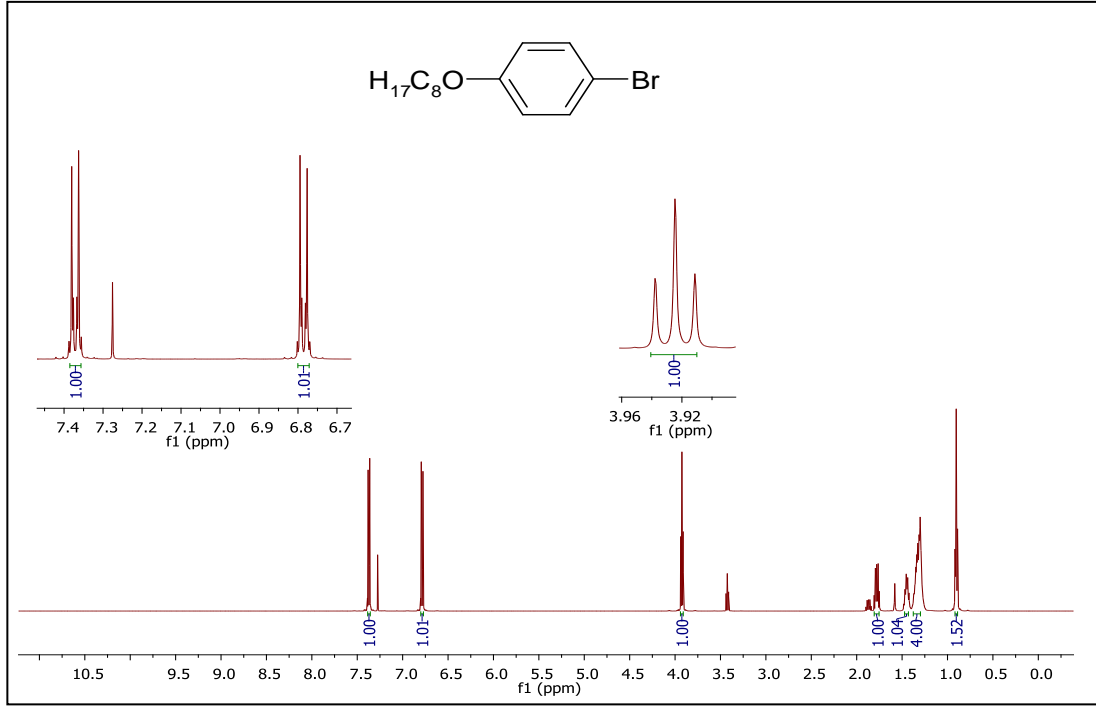
Şekil 5.74 Bileşik **22b**'nin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.75 Bileşik **22c**'nin ^1H -NMR spektrumu

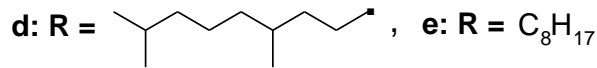
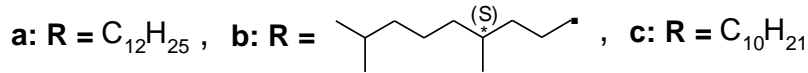
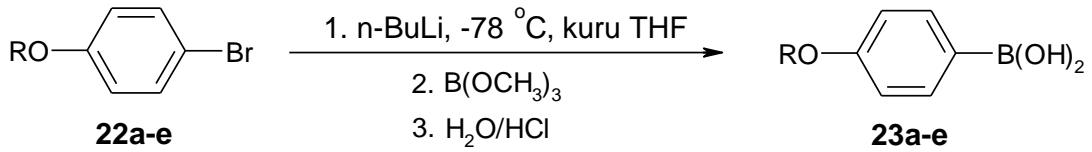


Şekil 5.76 Bileşik **22d**'nin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 5.77 Bileşik **22e**'nin 1H -NMR spektrumu

5.1.2.3 4-Alkiloksibenzenboronik asit (**23a-e**) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

30 mmol 4-Alkiloksibromobenzen (**22a-e**)

33 mmol *n*-BuLi

66 mmol B(OCH₃)₃

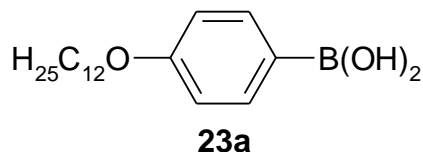
70 mL kuru THF

19.64 mL % 10 HCl çözeltisi

Bileşik **23a-e**'nin sentezi için, azot atmosferi altında Bileşik **22a-e** kuru THF'de çözülür ve karışım sıvı azot ile -78 °C'ye soğutulur. Bu karışıma *n*-BuLi'un 1.6 M'lık hekzandaki çözeltisi septum aracılığıyla yavaş yavaş ilave edilir. *n*-BuLi ilavesi bittiğinde, karışım limon sarısı rengini alır. Reaksiyon 1 saat karıştıktan sonra ortama B(OCH₃)₃ eklenir ve reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Ardından, reaksiyon karışımına % 10'luk HCl çözeltisi eklenir ve 2 saat karıştırılır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır ve kalıntı 3 kez dietil eter ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş NaCl ile yıkanır ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulan ham ürün, önce toluen ile birkaç kez kristallendirilerek, ardından kolon kromatografisi (Silikajel 60, H:EA/10:1) ile saflaştırılır.

Bileşik **23a-e**'nin yapısı, ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.78 – Şekil 5.82).

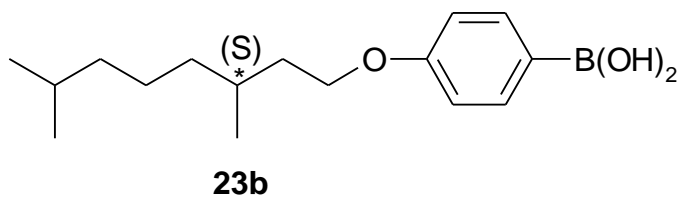
4-*n*-Dodesiloksibenzenboronik asit (23a) (C₁₈H₃₁BO₃; 306.44 g/mol) [134]



Verim: 2.02 g (% 22), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.76 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 5.58 (s; B(OH)₂), 4.02 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.84-1.78 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.50-1.44 (m; 2H, CH₂), 1.37-1.27 (m; 16H, 8 CH₂), 0.89 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

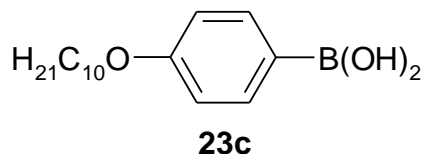
4-((*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzenboronik asit (23b) (C₁₆H₂₇BO₃; 278.39 g/mol) [131]



Verim: 3.63 g (% 43), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.69 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 6.94 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 4.01-3.93 (m; 2H, OCH₂), 1.86-1.79 (m; 1H, CH), 1.72-1.64 (m; 1H, CH), 1.62-1.51 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.38-1.15 (m; 6H, 3 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

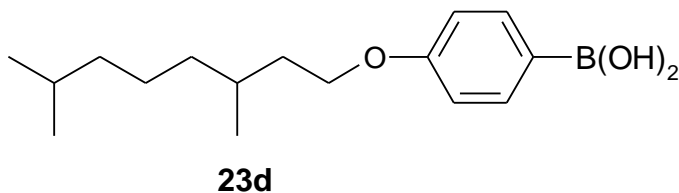
4-*n*-Desiloksibenzenboronik asit (23c) (C₁₆H₂₇BO₃; 278.39 g/mol) [132]



Verim: 1.67 g (% 20), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.77 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 5.58 (s; B(OH)₂), 4.03 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.85-1.79 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.51-1.45 (m; 2H, CH₂), 1.40-1.29 (m; 12H, 6 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

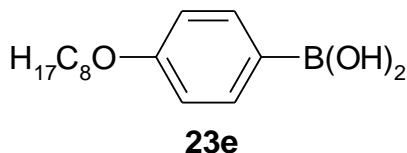
4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzenboronik asit (23d) (C₁₆H₂₇BO₃; 278.39 g/mol) [135]



Verim: 2.17 g (% 26), beyaz kristal.

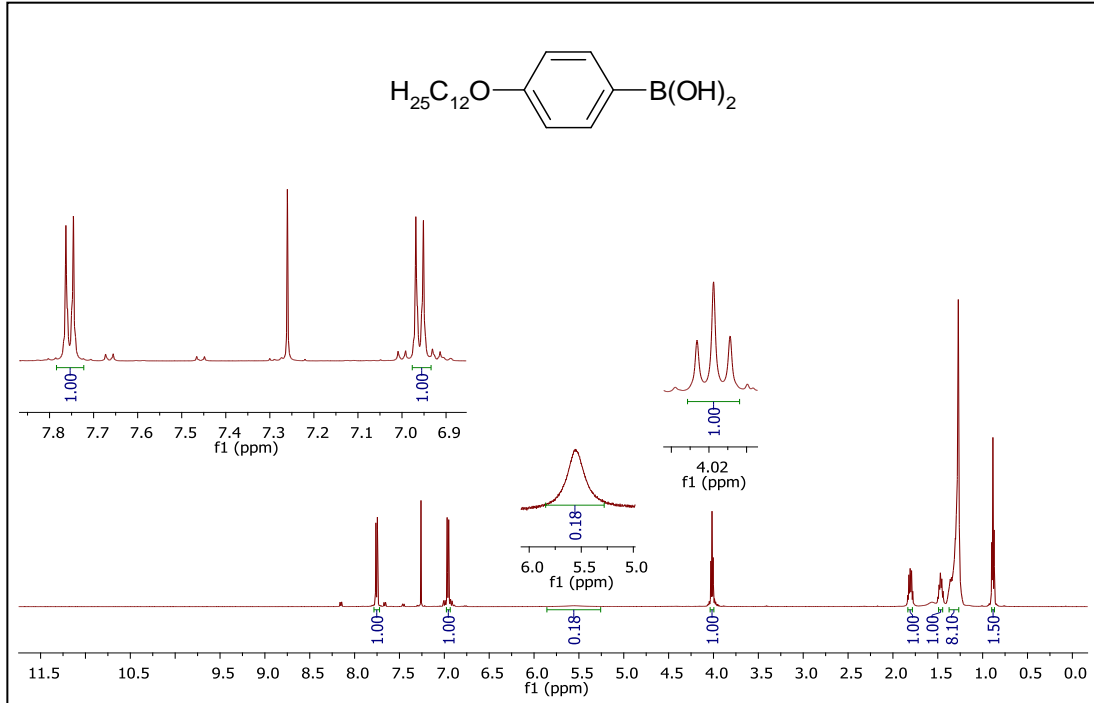
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.69 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2 Ar-H), 6.94 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2 Ar-H), 4.01-3.93 (m; 2H, OCH₂), 1.86-1.79 (m; 1H, CH), 1.72-1.64 (m; 1H, CH), 1.62-1.51 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.38-1.15 (m; 6H, 3 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

4-*n*-Oktiloksibenzenboronik asit (23e) (C₁₄H₂₃BO₃; 250.33 g/mol) [132]

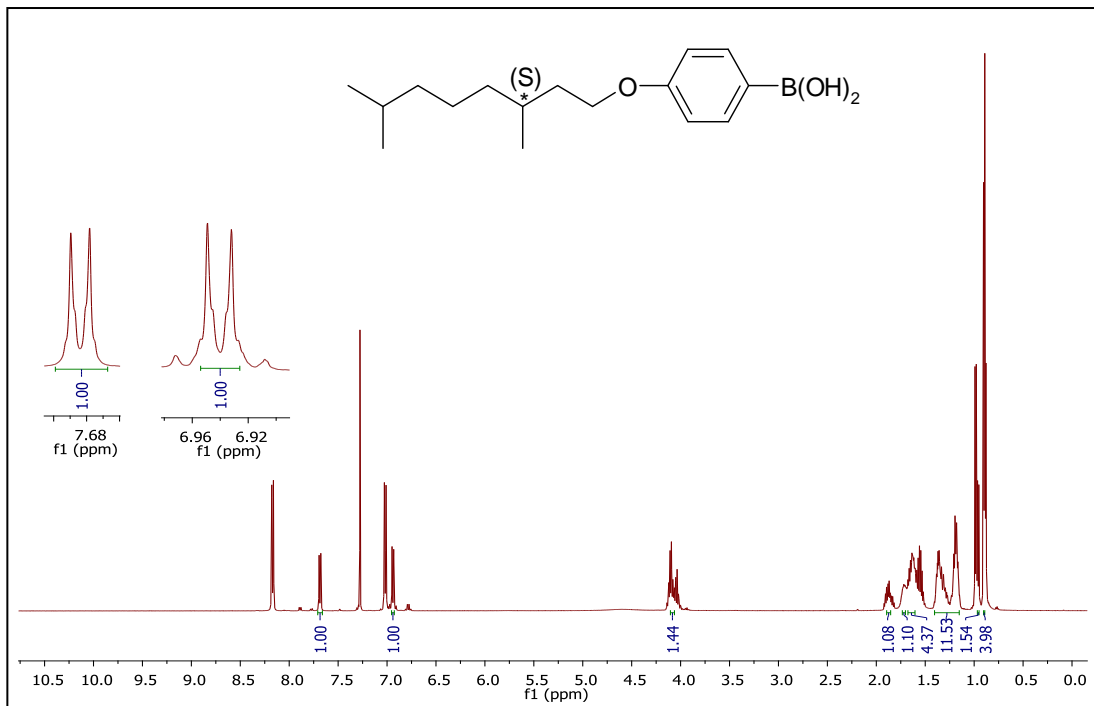


Verim: 1.35 g (% 18), beyaz kristal.

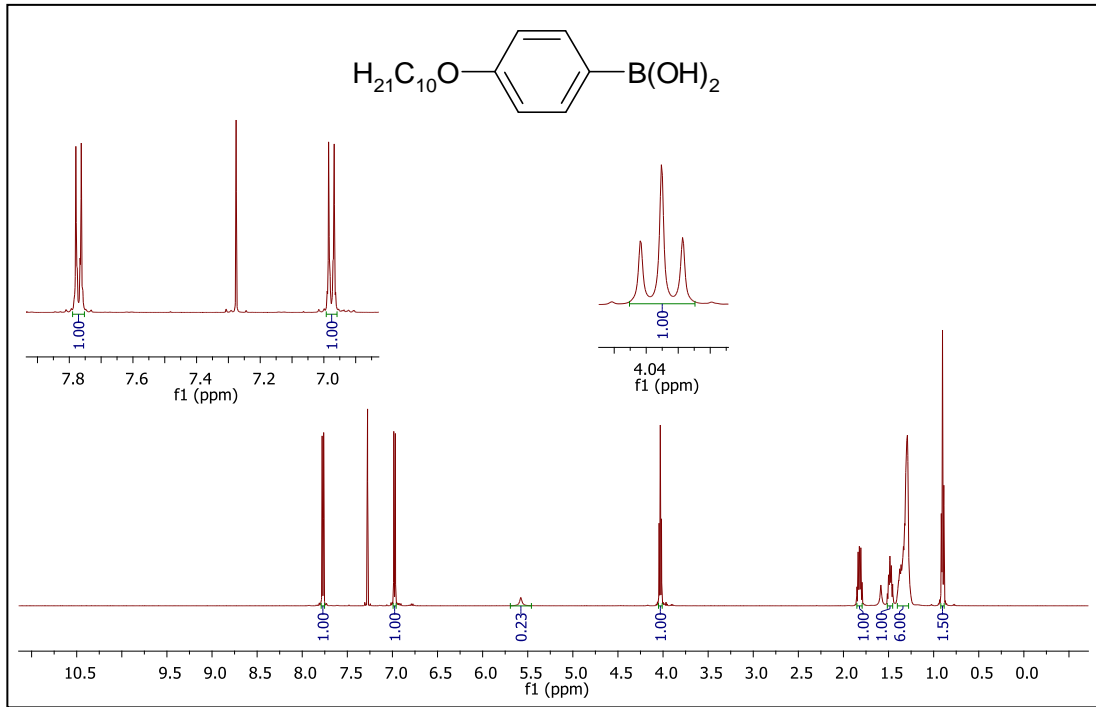
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.77 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 5.59 (s; 2 B-OH), 4.03 (t, $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH_2), 1.85-1.79 (m; 2H, OCH_2CH_2), 1.52-1.46 (m; 2H, CH_2), 1.41-1.28 (m; 8H, 4 CH_2), 0.91 (t, $J \approx 7.0$ Hz; 3H, CH_3).



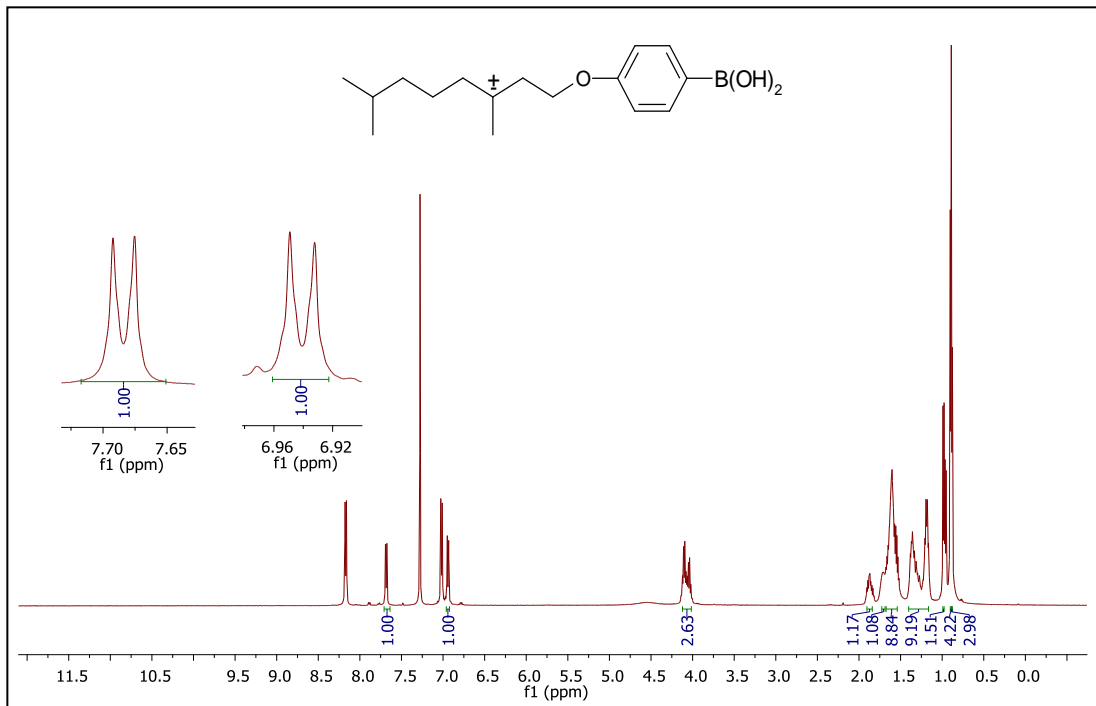
Şekil 5.78 Bileşik **23a**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



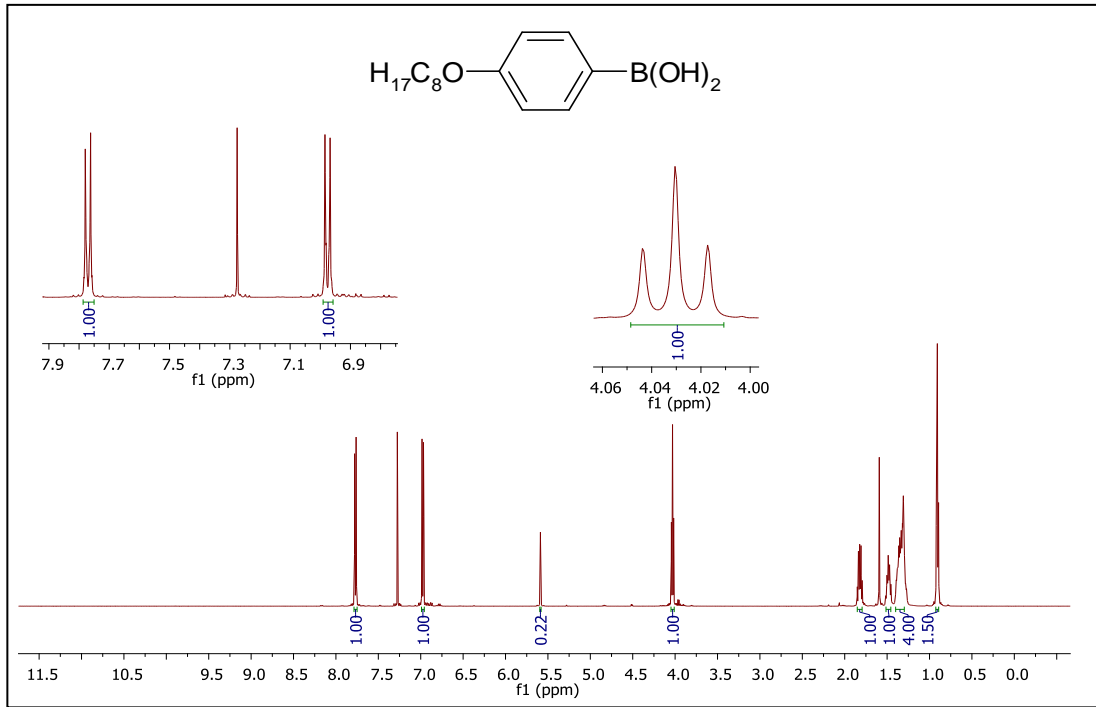
Şekil 5.79 Bileşik **23b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.80 Bileşik **23c**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

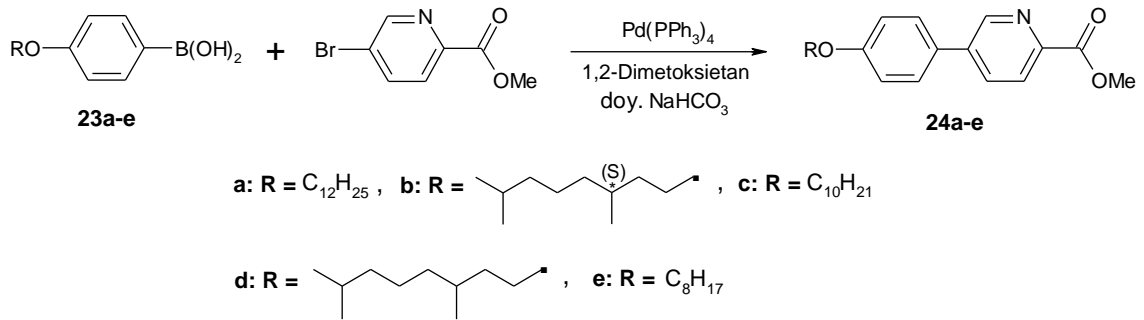


Şekil 5.81 Bileşik **23d**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.82 Bileşik **23e**'nin ^1H -NMR spektrumu

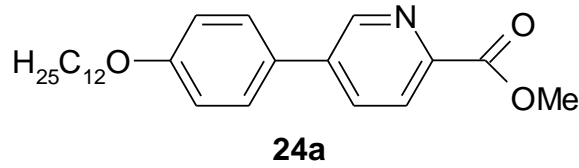
5.1.2.4 Metil 5-(4-Alkiloksifenil)piridin-2-karboksilat (**24a-e**) Bileşiklerinin Sentezi



Bileşik **24a-e**'nin sentezi için, argon atmosferi altında ve 1,2-Dimetoksietan içerisinde çözülmüş olan 4-Alkiloksibenzenboronik asit (**23a-e**), Metil 5-bromopiridin-2-karboksilat ve Pd(PPh₃)₄ üzerine doymuş NaHCO₃ çözeltisi ilave edilir. Reaksiyon, argon atmosferinde ve geri soğutucu altında TLC (H:EA/3:1) ile kontrol edilerek 3 saat kaynatılır. Çözücüsü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılan reaksiyon karışımı, kloroform ile 3 kez ekstrakte edilir. Toplanan organik fazlar doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Katalizörü elimine edebilmek amacıyla kalıntı, kloroformda çözülür ve silikajel üzerinden süzülür. Döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçurulan ham ürünün saflaştırılması, kolon kromatografisi (Silikajel 60, H:EA/3:1) yardımıyla gerçekleştirilir.

Bileşik **24a-e**'nin yapısı, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.83 – Şekil 5.97).

Metil 5-(4-*n*-Dodesiloksifenil)piridin-2-karboksilat (24a) (C₂₅H₃₅NO₃; 397.55 g/mol)



Reaktifler:

6 mmol 4-*n*-Dodesiloksibenzenboronik asit (**23a**)

6 mmol Metil 5-bromopiridin-2-karboksilat

0.26 mmol Pd(PPh₃)₄

20 mL 1,2-Dimetoksietan

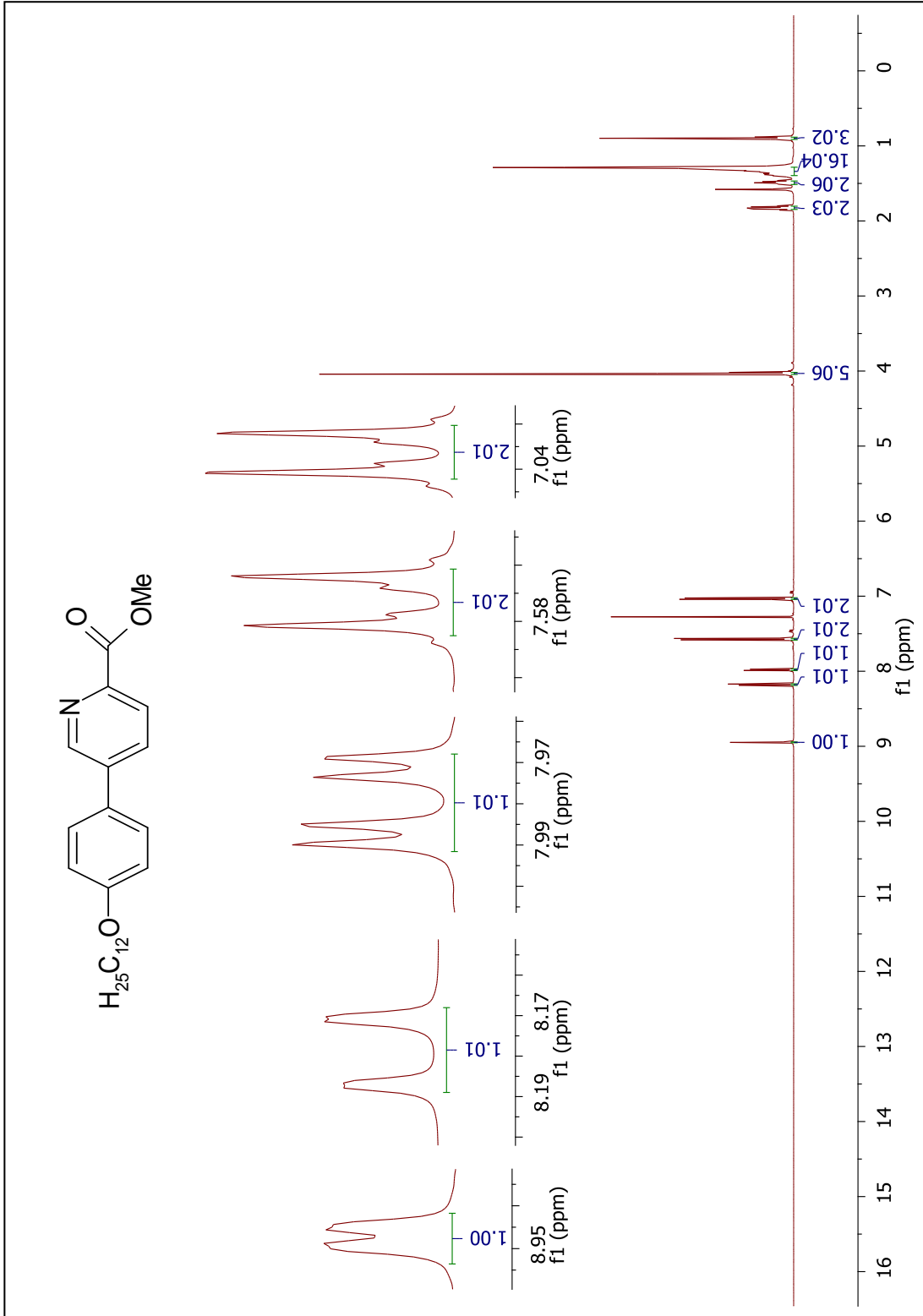
9 mL doymuş NaHCO₃ çözeltisi

Verim: 1.19 g (% 50), beyaz kristal.

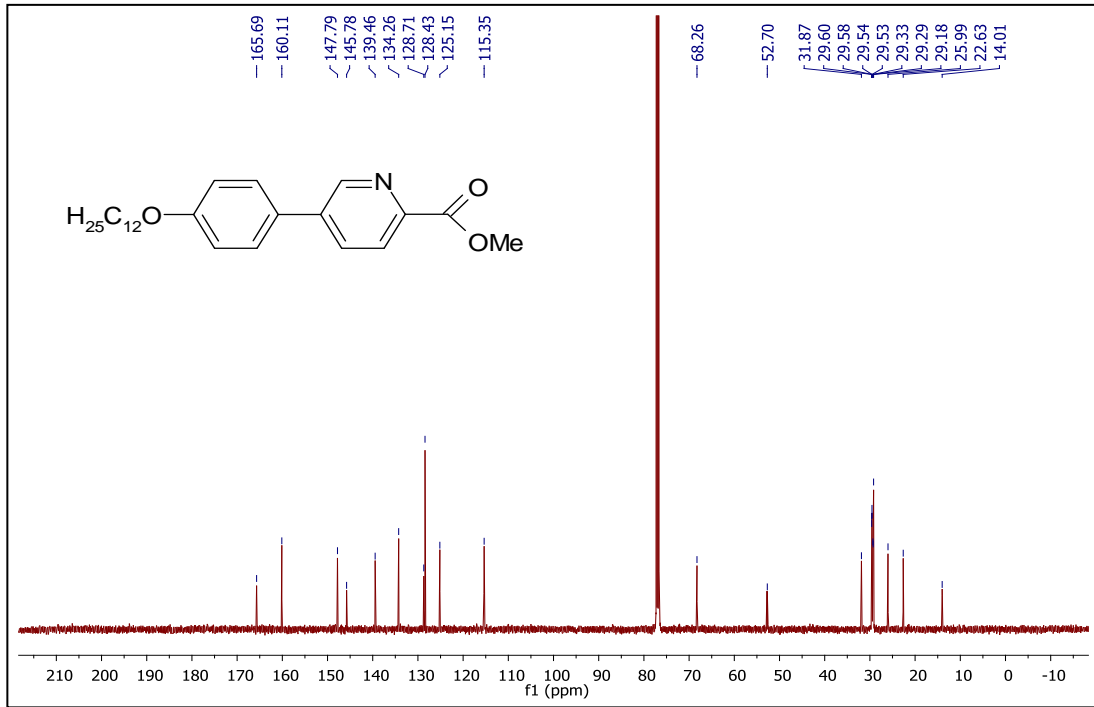
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.95 (dd, *J* ≈ 2.3 Hz ve 0.6 Hz; Ar-H), 8.18 (dd, *J* ≈ 8.2 Hz ve 0.6 Hz; Ar-H), 7.98 (dd, *J* ≈ 8.2 Hz ve 2.3 Hz; Ar-H), 7.57 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 4.04-4.02 (m; 5H, OCH₂ ve OCH₃), 1.86-1.80 (m; 2H, CH₂), 1.52-1.46 (m; 2H, CH₂), 1.40-1.29 (m; 16H, 8 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.69 (s; COO), 160.11, 145.78, 139.46, 128.71 (4s; 4 Ar-C), 147.79, 134.26, 128.43, 125.15, 115.35 (5d; 7 Ar-CH), 68.26 (t; OCH₂), 52.70 (q; OCH₃), 31.87, 29.60, 29.58, 29.54, 29.53, 29.33, 29.29, 29.18, 25.99, 22.63 (10t; 10 CH₂), 14.01 (q; CH₃).

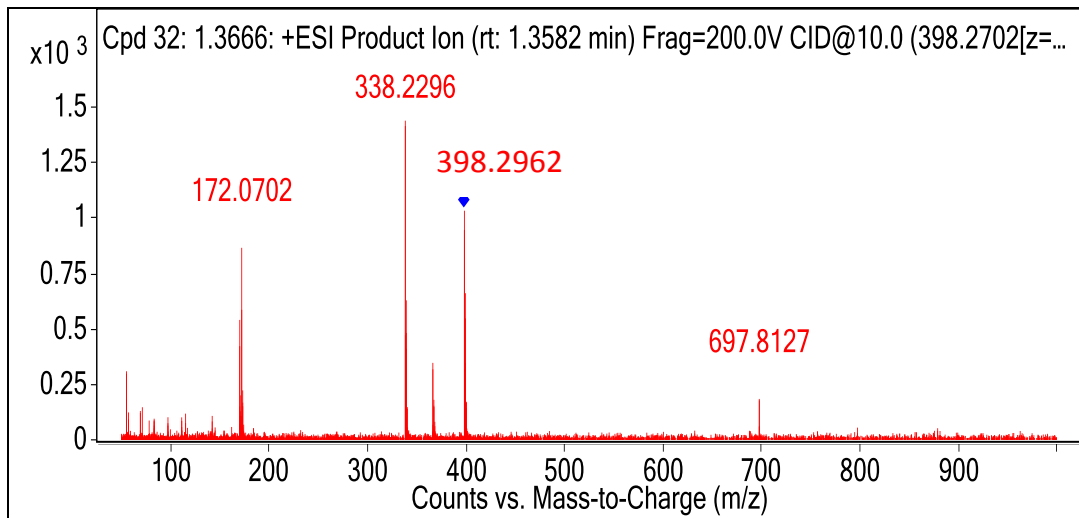
MS (ESI) (+): m/z (%) = 398 (72) [M⁺], 338 (100) [M⁺-C₂H₃O₂], 172 (60) [C₁₁H₁₀NO].



Şekil 5.83 Bileşik **24a**'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

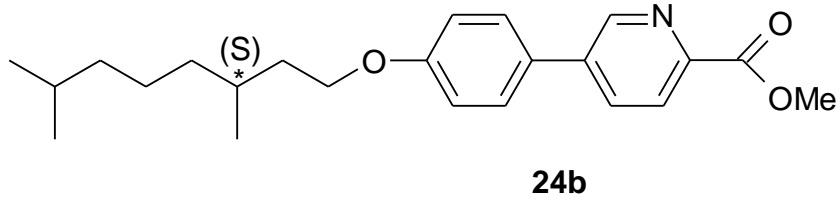


Şekil 5.84 Bileşik **24a**'nın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.85 Bileşik **24a**'nın MS spektrumu

Metil 5-(4-(S)-3,7-dimetiloktiloksi)fenil)piridin-2-karboksilat (24b) (C₂₃H₃₁NO₃; 369.50 g/mol)



Reaktifler:

0.75 mmol 4-(S)-3,7-dimetiloktiloksi)benzenboronik asit (**23b**)

0.75 mmol Metil 5-bromopiridin-2-karboksilat

0.03 mmol Pd(PPh₃)₄

2.5 mL 1,2-Dimetoksietan

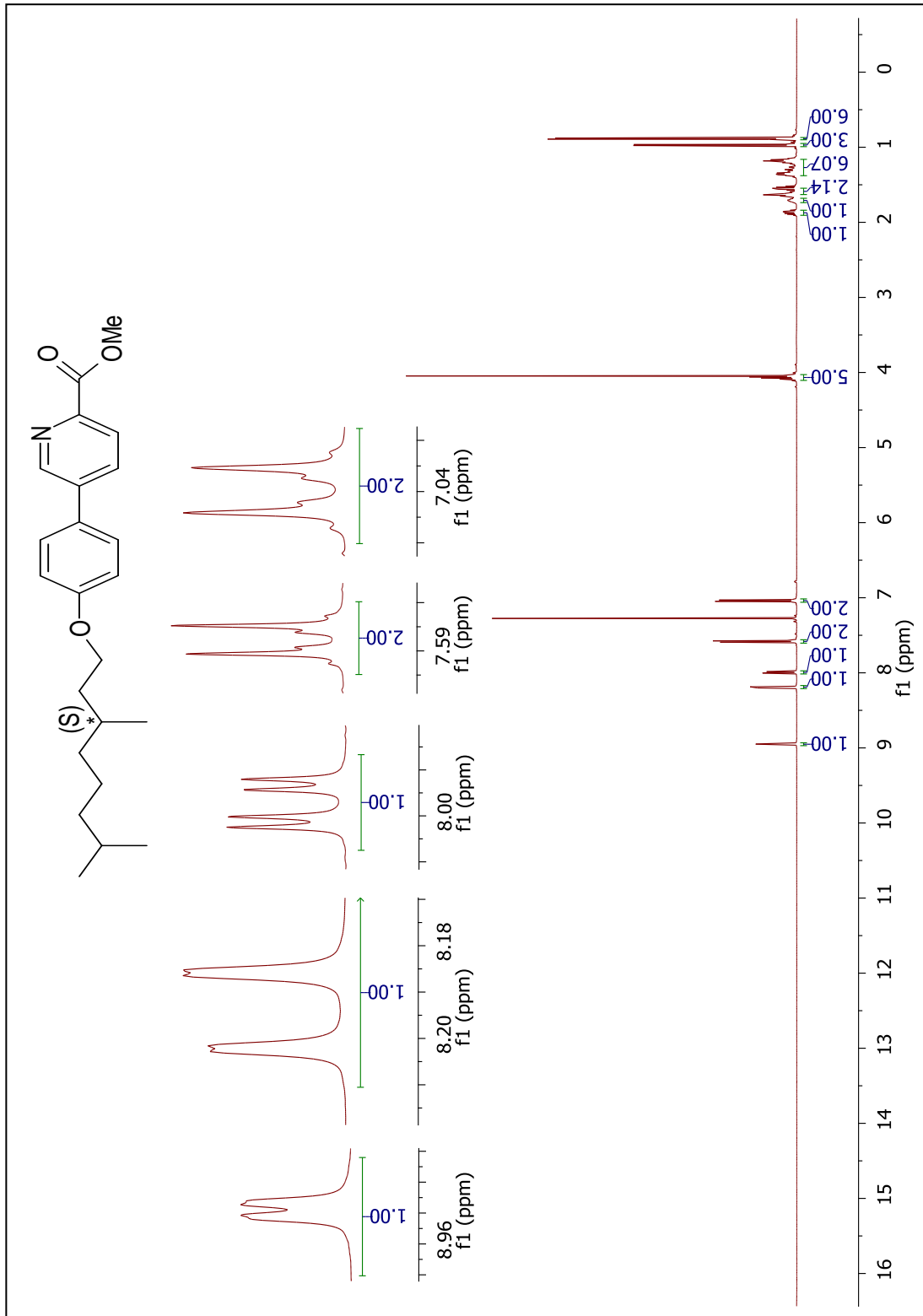
1.12 mL doymuş NaHCO₃ çözeltisi

Verim: 0.24 g (% 85), beyaz kristaller.

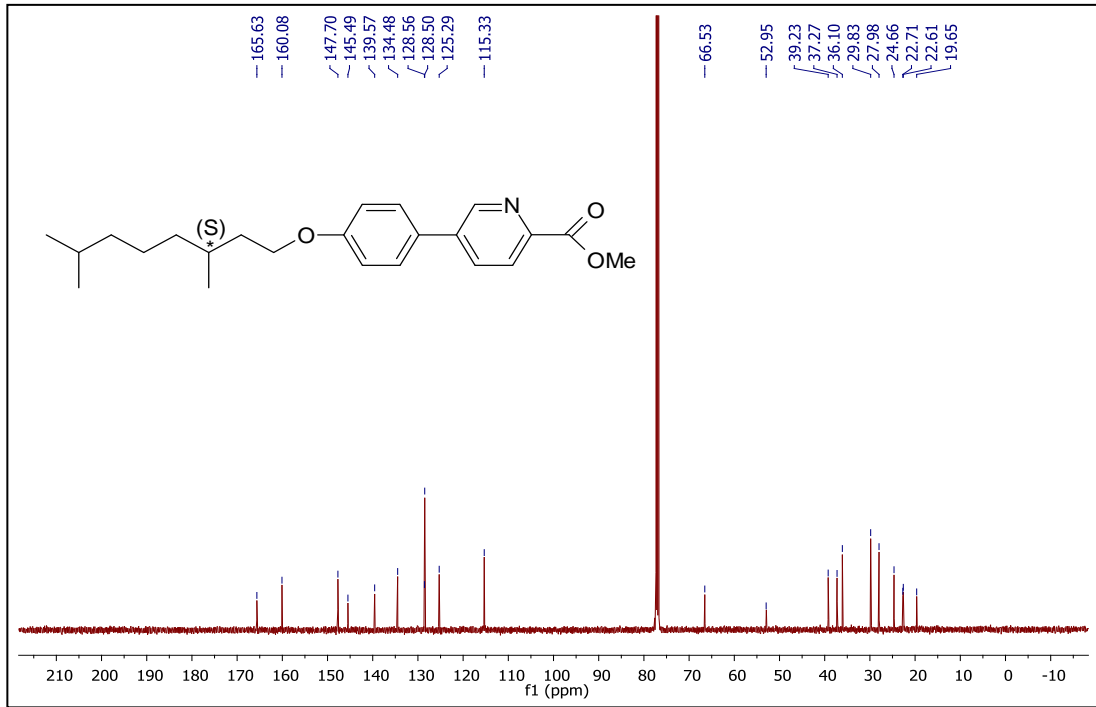
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.95 (dd, *J* ≈ 2.3 Hz ve 0.6 Hz; Ar-H), 8.19 (dd, *J* ≈ 8.2 Hz ve 0.6 Hz; Ar-H), 7.99 (dd, *J* ≈ 8.2 Hz ve 2.3 Hz; Ar-H), 7.58 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.04 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 4.11-4.03 (m, 5H; OCH₂ ve OCH₃), 1.91-1.84 (m; 1H, CH), 1.74-1.68 (m; 1H, CH), 1.66-1.51, 1.39-1.15 (2m; 8H, 4 CH₂), 0.97 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.63 (s; COO), 160.08, 145.49, 139.57, 128.56 (4s; 4 Ar-C), 147.70, 134.48, 128.50, 125.29, 115.33 (5d; 7 Ar-CH), 66.53 (t; OCH₂), 52.95 (q; OCH₃), 39.23, 37.27, 36.10, 24.66 (4t; 4 CH₂), 29.83, 27.98 (2d; 2 CH), 22.71, 22.61, 19.65 (3q; 3 CH₃).

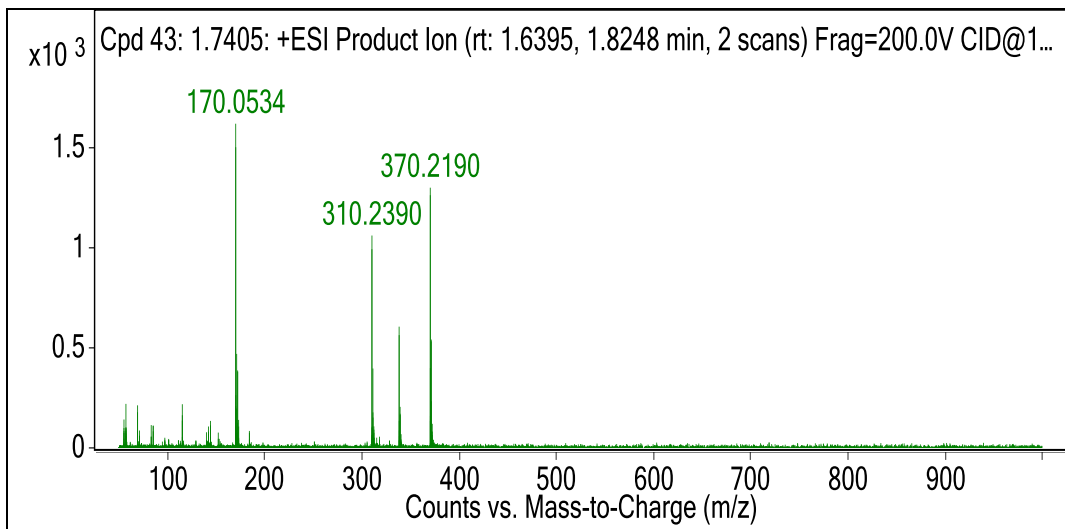
MS (ESI) (+): m/z (%) = 370 (80) [M⁺], 310 (66) [M⁺-C₂H₃O₂], 170 (100) [C₁₁H₈NO].



Şekil 5.86 Bileşik **24b**'nin ¹H-NMR spektrumu

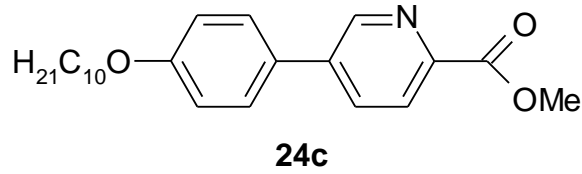


Şekil 5.87 Bileşik **24b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.88 Bileşik **24b**'nin MS spektrumu

Metil 5-(4-*n*-Desiloksifenil)piridin-2-karboksilat (24c) (C₂₃H₃₁NO₃; 369.50 g/mol)



Reaktifler:

0.93 mmol 4-*n*-Desiloksibenzenboronik asit (**23c**)

0.93 mmol Metil 5-bromopiridin-2-karboksilat

0.04 mmol Pd(PPh₃)₄

3 mL 1,2-Dimetoksietan

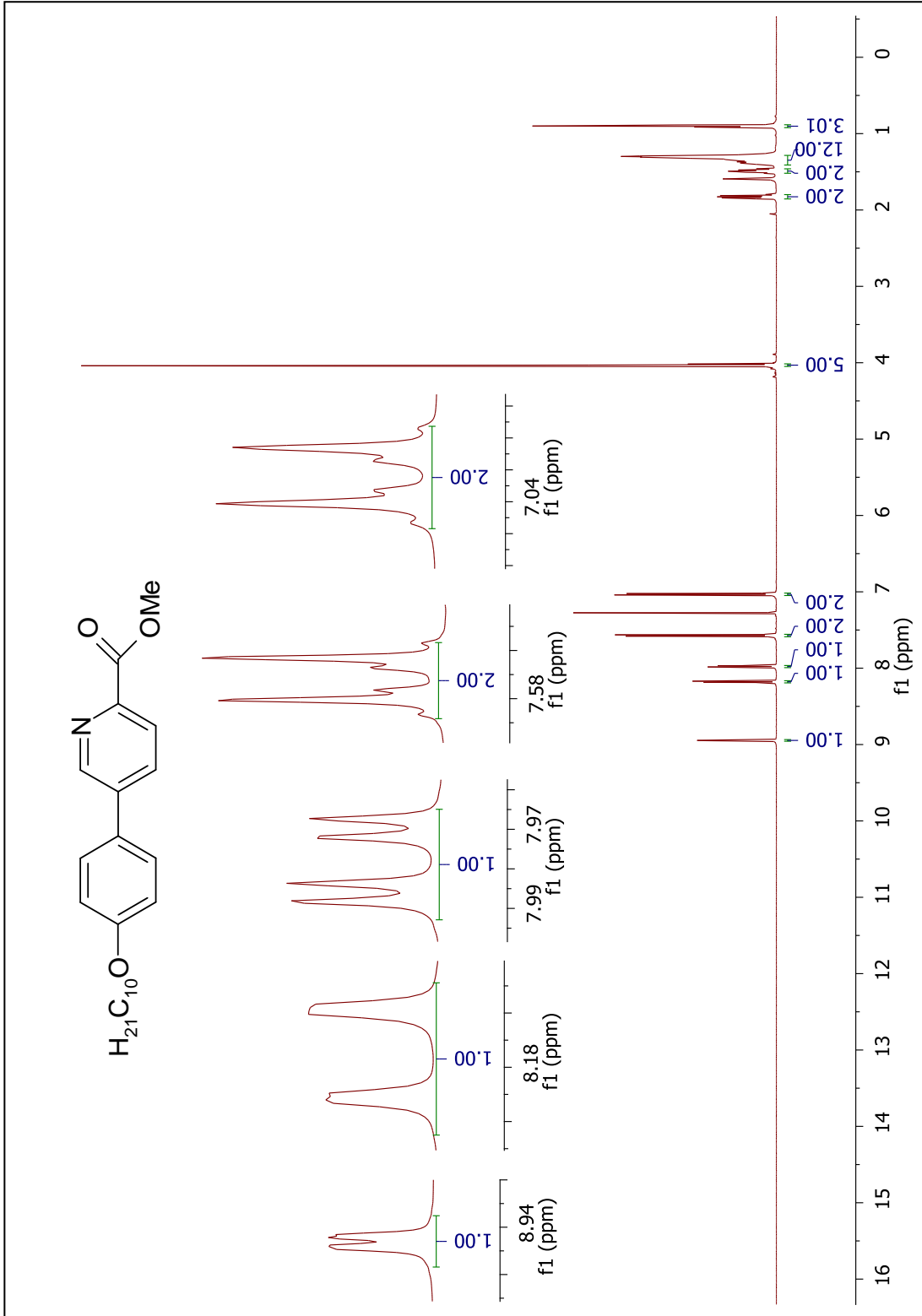
1.4 mL doymuş NaHCO₃ çözeltisi

Verim: 0.13 g (% 37), beyaz kristaller.

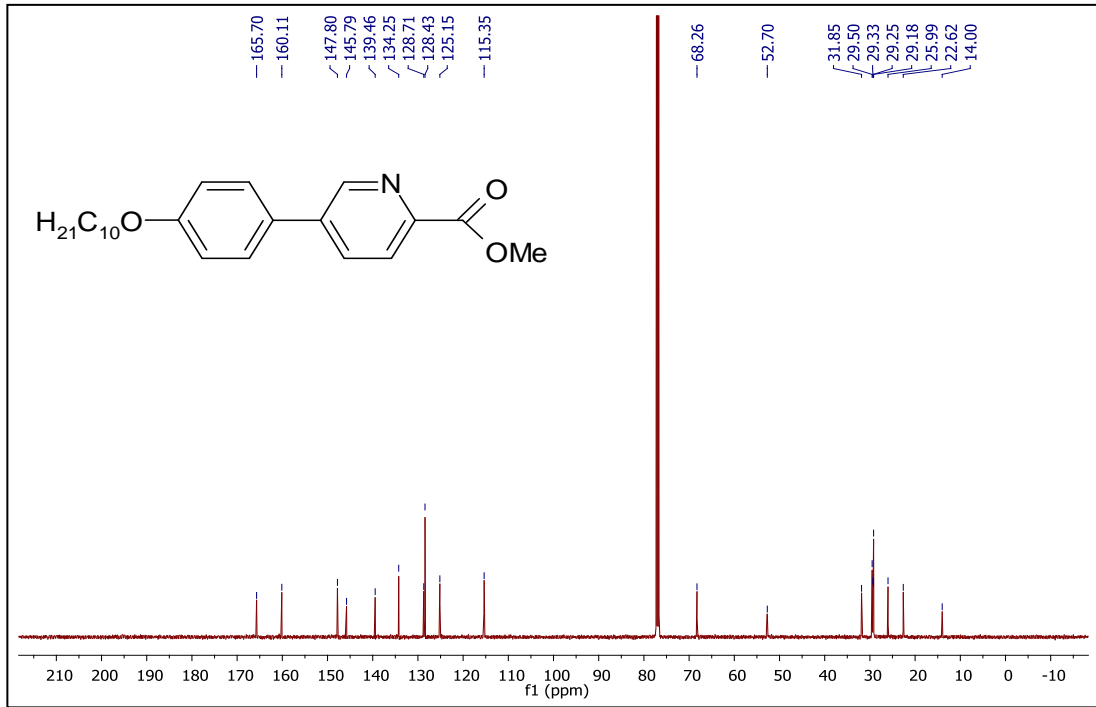
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.95 (dd, *J* ≈ 2.4 Hz ve 0.8 Hz; Ar-H), 8.18 (dd, *J* ≈ 8.1 Hz ve 0.8 Hz; Ar-H), 7.98 (dd, *J* ≈ 8.1 Hz ve 2.4 Hz; Ar-H), 7.57 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 4.04-4.02 (m; 5H, OCH₂ ve OCH₃), 1.86-1.80 (m; 2H, CH₂), 1.52-1.46 (m; 2H, CH₂), 1.41-1.30 (m; 12H, 6 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.70 (s; COO), 160.11, 145.79, 139.46, 128.71 (4s; 4 Ar-C), 147.80, 134.25, 128.43, 125.15, 115.36 (5d; 7 Ar-CH), 68.26 (t; OCH₂), 52.70 (q; OCH₃), 31.85, 29.52, 29.50, 29.33, 29.25, 29.18, 25.99, 22.62 (8t; 8 CH₂), 14.00 (q; CH₃).

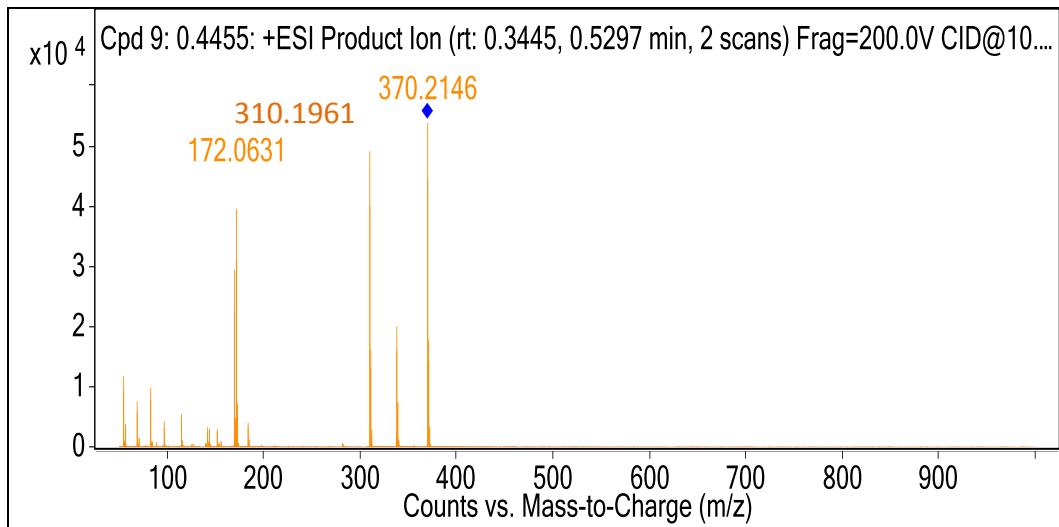
MS (ESI) (+): *m/z* (%) = 370 (100) [M⁺], 310 (91) [M⁺-C₂H₃O₂], 172 (73) [C₁₁H₁₀NO].



Şekil 5.89 Bileşik **24c**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

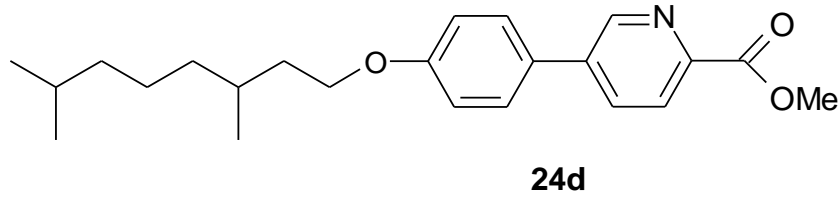


Şekil 5.90 Bileşik **24c**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.91 Bileşik **24c**'nin MS spektrumu

Metil 5-(4-(3,7-dimetiloktiloksi)fenil)piridin-2-karboksilat (24d) (C₂₃H₃₁NO₃; 369.50 g/mol)



Reaktifler:

0.75 mmol 4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzenboronik asit (**23d**)

0.75 mmol Metil 5-bromopiridin-2-karboksilat

0.03 mmol Pd(PPh₃)₄

2.5 mL 1,2-Dimetoksietan

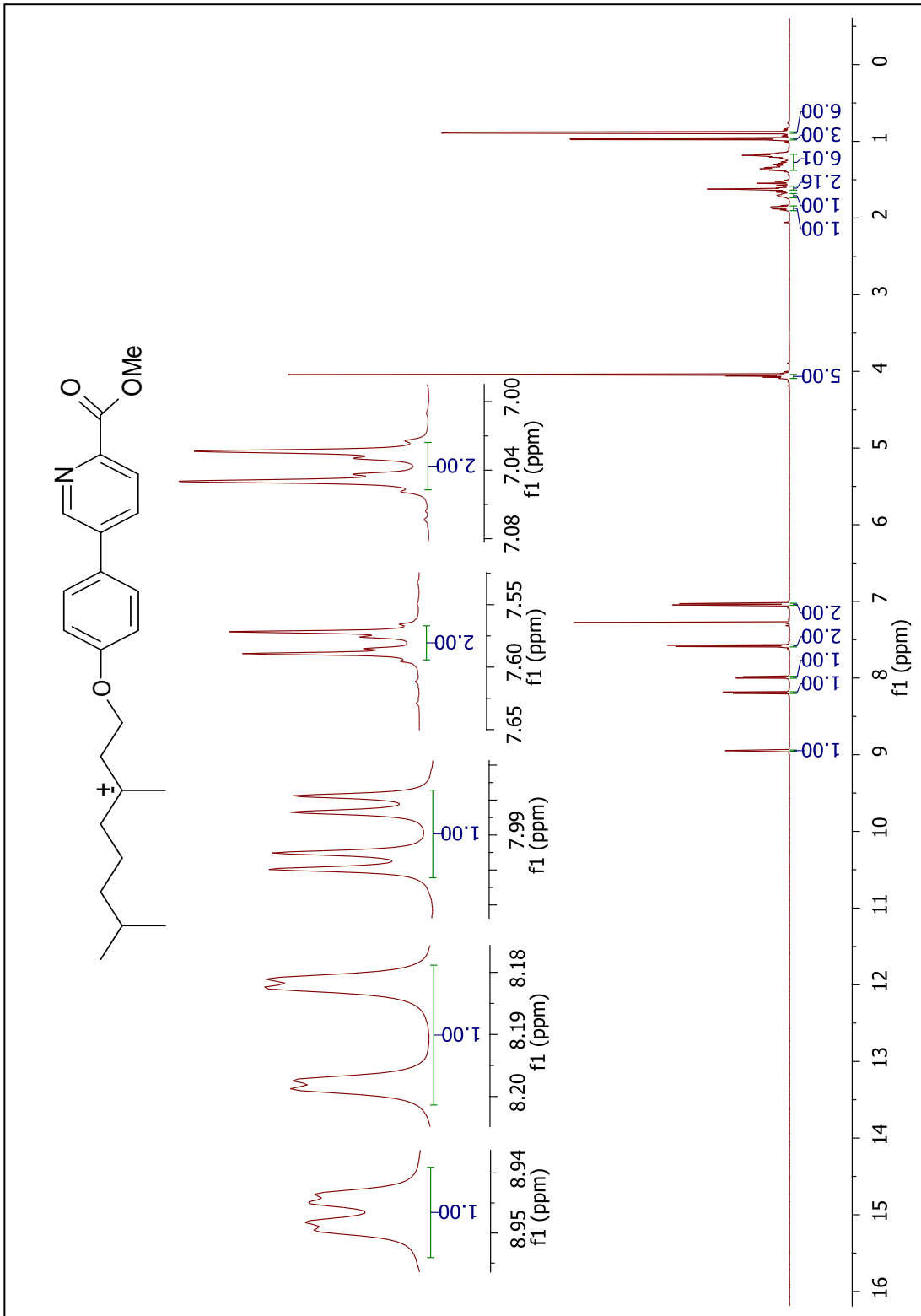
1.12 mL doymuş NaHCO₃ çözeltisi

Verim: 0.22 g (% 80), beyaz kristaller.

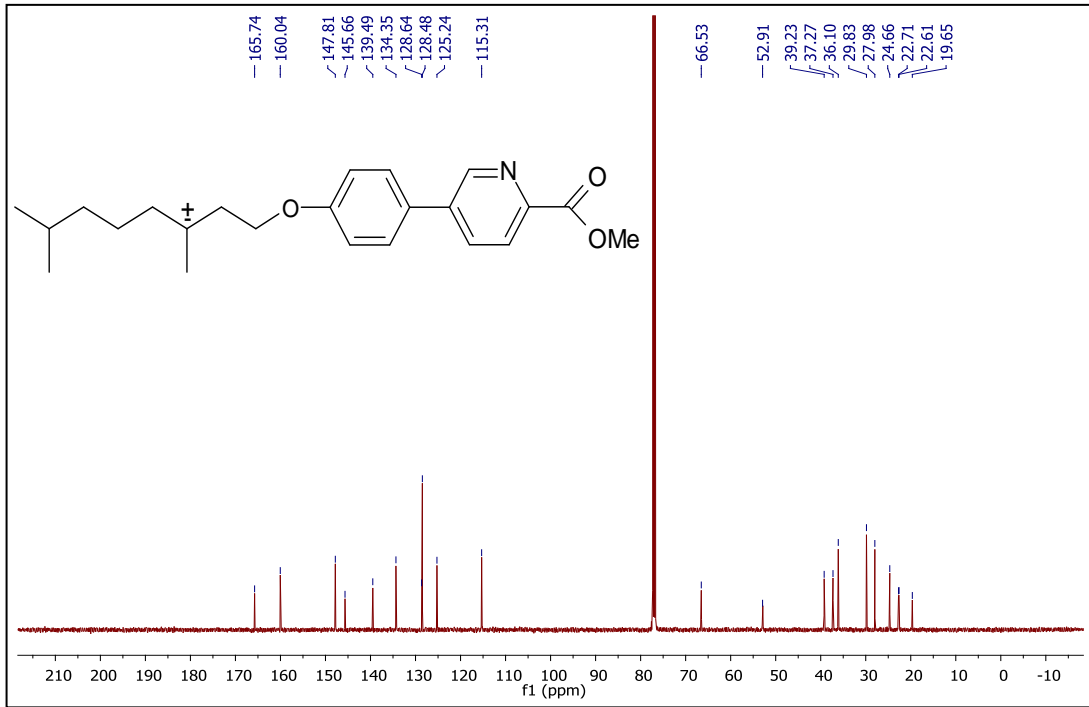
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.95 (dd, *J* ≈ 2.3 Hz ve 0.6 Hz; Ar-H), 8.19 (dd, *J* ≈ 8.2 Hz ve 0.6 Hz; Ar-H), 7.99 (dd, *J* ≈ 8.2 Hz ve 2.3 Hz; Ar-H), 7.58 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.04 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 4.10-4.04 (m; 5H, OCH₂ ve OCH₃), 1.90-1.84 (m; 1H, CH), 1.74-1.68 (m; 1H, CH), 1.66-1.51, 1.39-1.15 (2m; 8H, 4 CH₂), 0.97 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.74 (s; COO), 160.04, 145.66, 139.49, 128.64 (4s; 4 Ar-C), 147.81, 134.35, 128.48, 125.24, 115.31 (5d; 7 Ar-CH), 66.53 (t; OCH₂), 52.91 (q; OCH₃), 39.23, 37.27, 36.10, 24.66 (4t; 4 CH₂), 29.83, 27.98 (2d; 2 CH), 22.71, 22.61, 19.65 (3q; 3 CH₃).

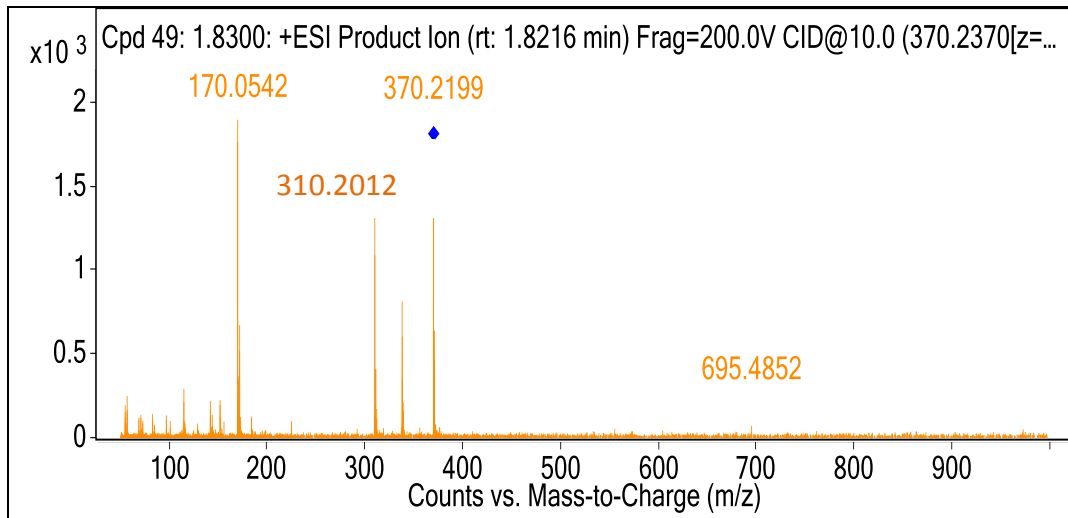
MS (ESI) (+): m/z (%) = 370 (92) [M⁺], 310 (75) [M⁺-C₂H₃O₂], 170 (100) [C₁₁H₈NO].



Şekil 5.92 Bileşik **24d**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

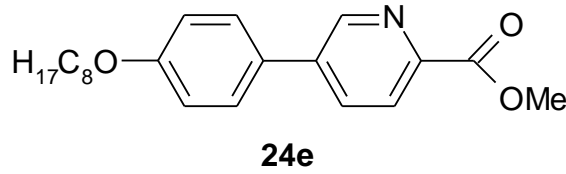


Şekil 5.93 Bileşik **24d**'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.94 Bileşik **24d**'nin MS spektrumu

Metil 5-(4-*n*-Oktiloksifenil)piridin-2-karboksilat (24e) (C₂₁H₂₇NO₃; 341.44 g/mol)



Reaktifler:

0.78 mmol 4-*n*-Oktiloksibenzenboronik asit (**23e**)

0.78 mmol Metil 5-bromopiridin-2-karboksilat

0.034 mmol Pd(PPh₃)₄

2.6 mL 1,2-Dimetoksietan

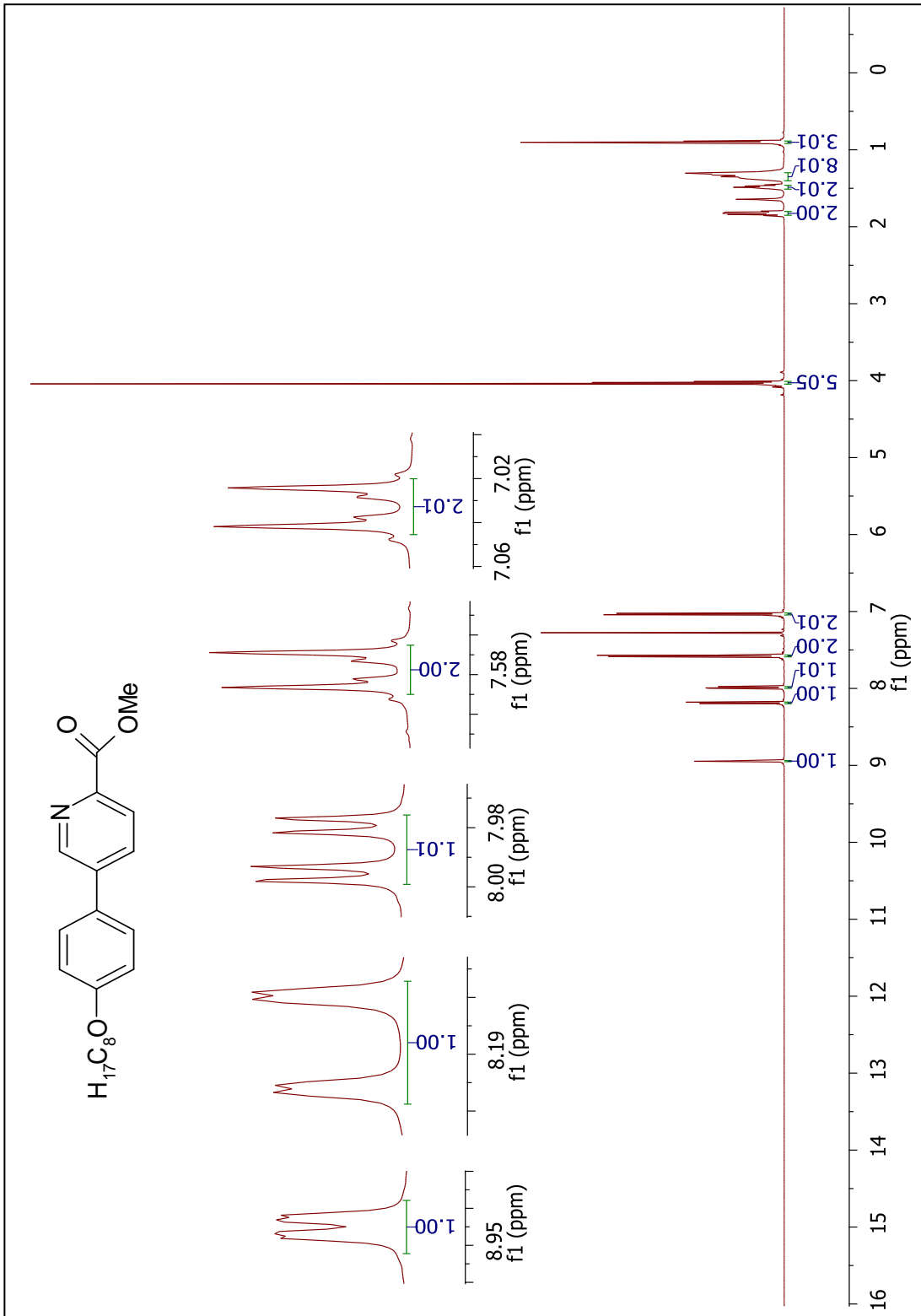
1.2 mL doymuş NaHCO₃ çözeltisi

Verim: 0.13 g (% 49), beyaz kristaller.

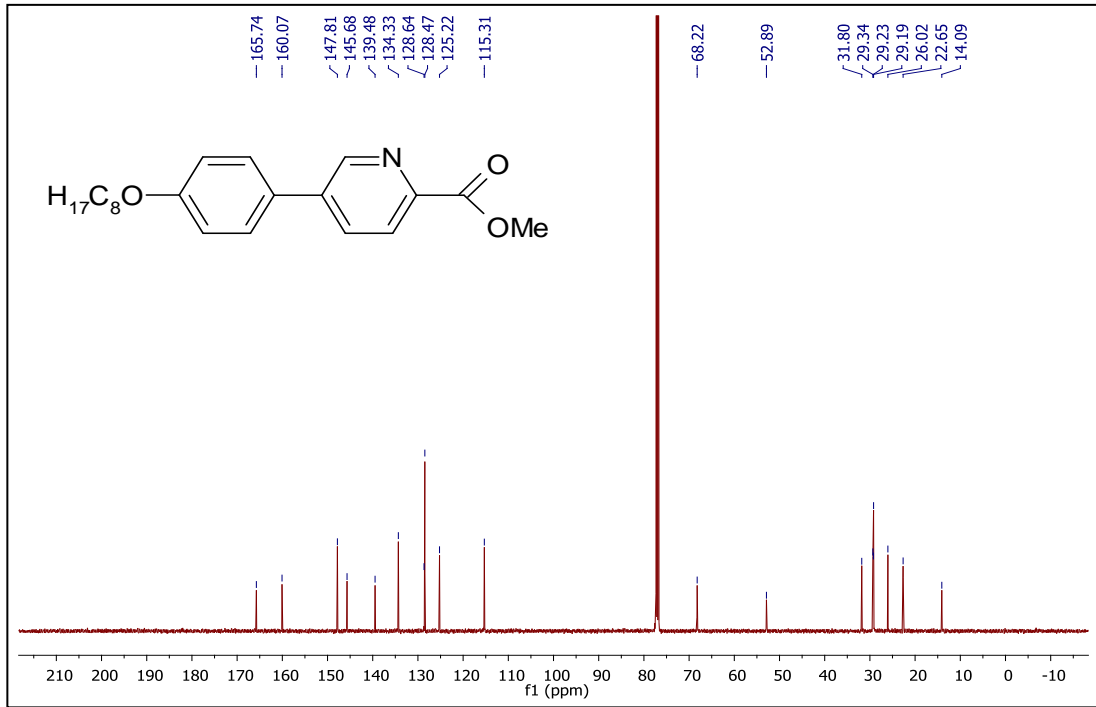
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.95 (dd, *J* ≈ 2.4 Hz ve 0.6 Hz; Ar-H), 8.19 (dd, *J* ≈ 8.2 Hz ve 0.6 Hz; Ar-H), 7.99 (dd, *J* ≈ 8.2 Hz ve 2.4 Hz; Ar-H), 7.58 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 4.04-4.01 (m; 5H, OCH₂ ve OCH₃), 1.85-1.80 (m; 2H, CH₂), 1.52-1.46 (m; 2H, CH₂), 1.41-1.26 (m; 8H, 4 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.74 (s; COO), 160.07, 145.68, 139.48, 128.64 (4s; 4 Ar-C), 147.81, 134.33, 128.47, 125.22, 115.31 (5d; 7 Ar-CH), 68.22 (t; OCH₂), 52.89 (q; OCH₃), 31.80, 29.34, 29.23, 29.19, 26.02, 22.65 (6t; 6 CH₂), 14.09 (q; CH₃).

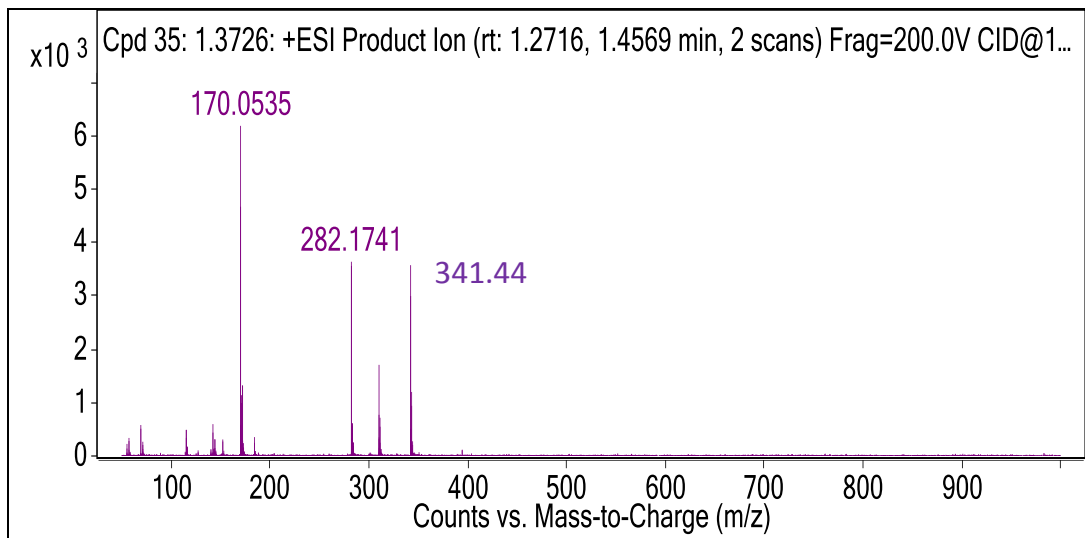
MS (ESI) (+): *m/z* (%) = 341 (58) [M⁺], 282 (59) [M⁺-C₂H₃O₂], 170 (100) [C₁₁H₈NO].



Şekil 5.95 Bileşik **24e**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.96 Bileşik **24e**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

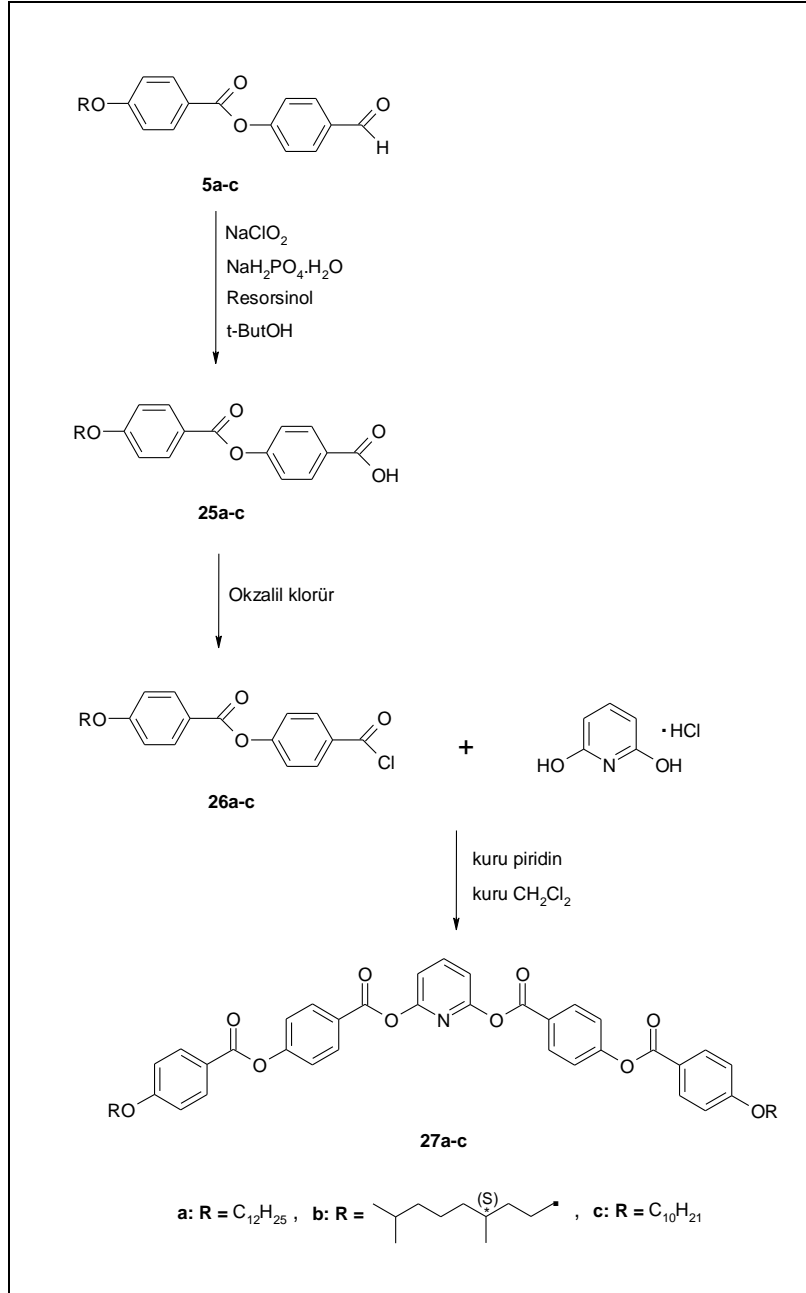


Şekil 5.97 Bileşik **24e**'nin MS spektrumu

5.1.3 Piridin Esaslı Muz Şekli Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu

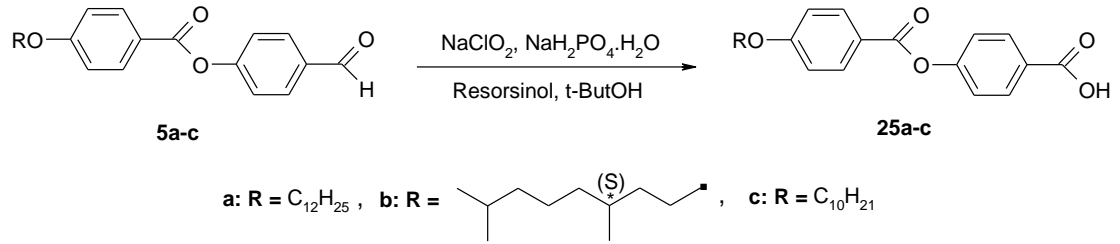
Piridin esaslı muz şekilli bileşiklerin (**27a-c**) sentezi, Şekil 5.98’de sunulan sentez yolu üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Ara basamaklarda sentezlenen bileşiklerin yapıları $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik yöntemleri ile Bileşik **27a-c**’nin yapısı ise $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.



Şekil 5.98 Piridin esaslı yeni muz şekilli bileşiklerin (**27a-c**) sentez şeması

5.1.3.1 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (25a-c) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

5 mmol 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**5a-c**)

6.44 mmol Resorsinol

28.85 mmol Sodyum klorit

15 mmol Sodyum dihidrojenfosfat monohidrat

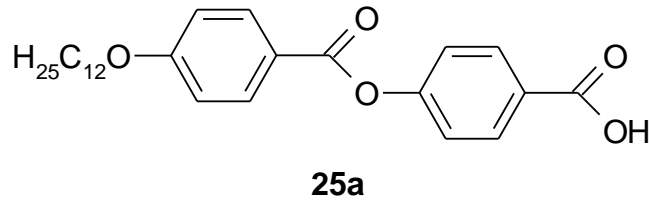
90 mL *t*-ButOH

55 mL H₂O

Bileşik **25a-c**'nin eldesi için, iki boyunlu reaksiyon balonuna yerleştirilen ilgili benzaldehit **5a-c** ve resorsinol, *t*-ButOH'de çözülür. NaClO₂ ve NaH₂PO₄·H₂O reaktiflerinin sudaki çözeltisi hazırlanarak reaksiyon karışımına 15 dakikalık zaman dilimi boyunca damlatma hunisi yardımıyla ilave edilir. Çözeltinin ilavesinden sonra elde edilen açık sarı reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında bir gece karıştırılır. TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilerek sonlandırılan reaksiyonun çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır ve geriye kalan kısım suya dökülür. Çözeltinin pH'ı 1 M HCl ilavesiyle 3'e ayarlanır ve çöken beyaz kalıntı kroze üzerinden süzülür, su ve hekzan yardımıyla yıkanır. Ürün, birkaç kez etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **25a-c**'nin yapısı, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.99 – Şekil 5.104).

4-[4-(*n*-Dodesiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (25a) (C₂₆H₃₄O₅; 426.55 g/mol) [5]



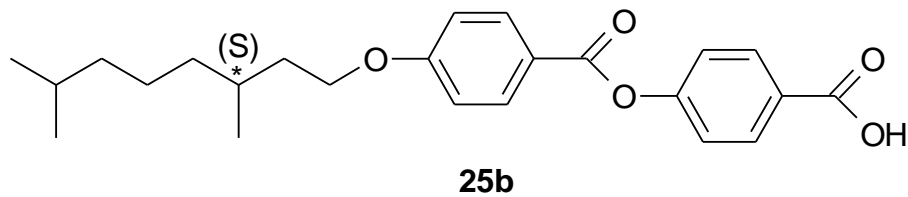
Verim: 1.81 g (% 85), beyaz kristaller.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 8.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.03 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.39 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.11 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.09 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.77-1.72 (m; 2H, OCH₂CH₂) 1.45-1.39 (m; 2H, CH₂), 1.34-1.25 (m; 12H, 6 CH₂), 0.86 (t, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ (ppm) = 166.62 (s; COOH), 163.80 (s; CO), 163.36, 154.12, 128.55, 120.44 (4s; 4 Ar-C), 132.09, 130.83, 122.10, 114.73 (4d; 8 Ar-CH), 68.01 (t; OCH₂), 31.24, 28.96, 28.91, 28.65, 28.43, 25.35, 22.04, 13.89 (7t; 10 CH₂), 13.89 (q; CH₃).

Faz Geçiş Sıcaklıkları [136]: K 119.8 [17.42] SmC 201.6 [1.66] N 213.0 [2.87] Iso.

4-[4-((*S*)-3,7-Dimetiloktioksi)benzoiloksi]benzoik asit (25b) (C₂₄H₃₀O₅; 398.50 g/mol) [6]



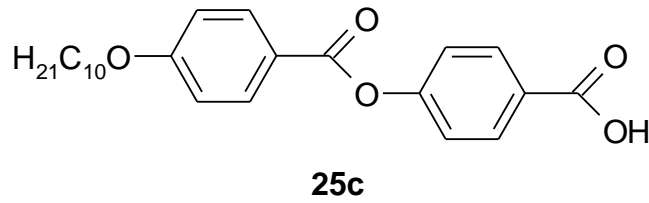
Verim: 1.65 g (% 83), beyaz kristaller.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.04 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.40 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.17-4.09 (m; 2H, OCH₂), 1.82-1.75 (m; 1H, CH), 1.69-1.61 (m; 1H, CH), 1.59-1.47, 1.36-1.12 (2m; 8H, 4 CH₂), 0.93 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.85 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.56 (s; COOH), 163.73 (s; CO), 163.26, 154.10, 128.31, 120.35 (4s; 4 Ar-C), 132.04, 130.80, 122.10, 114.67 (4d; 8 Ar-CH), 66.34 (t; OCH₂), 38.58, 36.50, 35.51, 23.98 (4t; 4 CH₂), 29.16, 27.29 (2d; 2 CH), 22.48, 22.37, 19.32 (3q; 3 CH₃).

Faz Geçiş Sıcaklıkları [6]: K 98 SmC* 167 N* 194 Iso.

4-[4-(*n*-Desiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (25c) (C₂₄H₃₀O₅; 398.50 g/mol) [5]

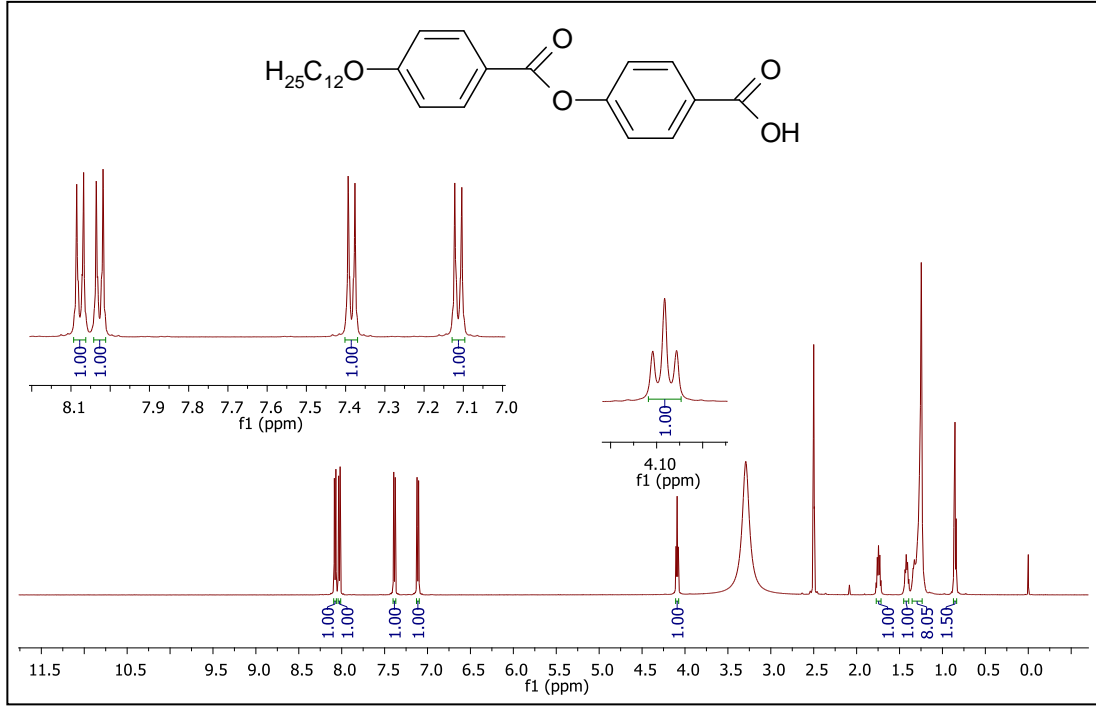


Verim: 1.75 g (% 88), beyaz kristaller.

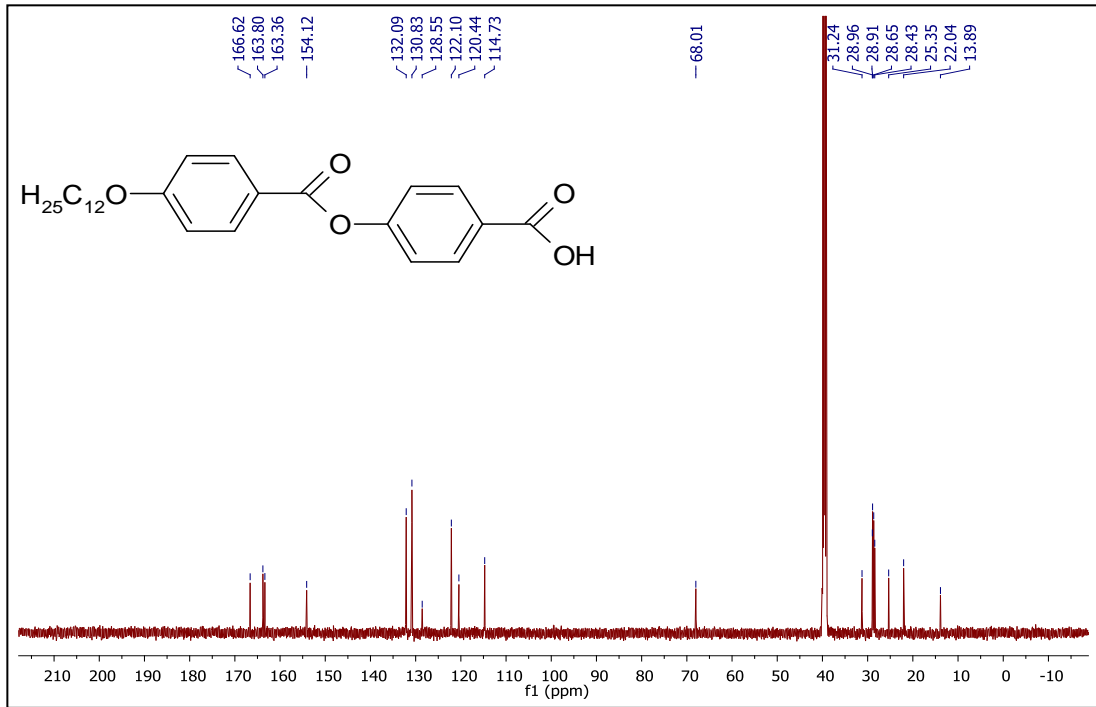
¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 8.08 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 8.03 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.39 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.12 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.09 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.77-1.72 (m; 2H, OCH₂CH₂) 1.45-1.39 (m; 2H, CH₂), 1.34-1.25 (m; 12H, 6 CH₂), 0.86 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ (ppm) = 166.60 (s; COOH), 163.80 (s; CO), 163.36, 154.17, 128.39, 120.43 (4s; 4 Ar-C), 132.10, 130.84, 122.14, 114.73 (4d; 8 Ar-CH), 68.02 (t; OCH₂), 33.31, 31.24, 28.93, 28.67, 28.43, 25.36, 24.41, 22.04 (8t; 8 CH₂), 13.89 (q; CH₃).

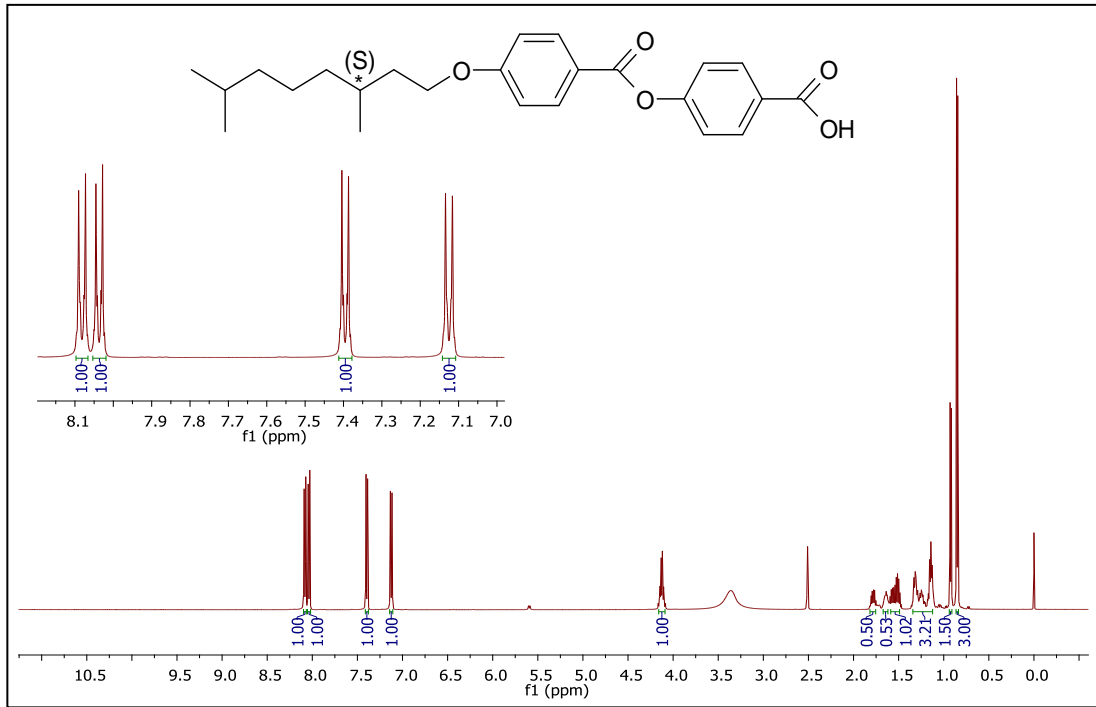
Faz Geçiş Sıcaklıkları [136]: K 128.9 [15.74] SmC 184.1 [1.3] N 201.6 [2.30] Iso.



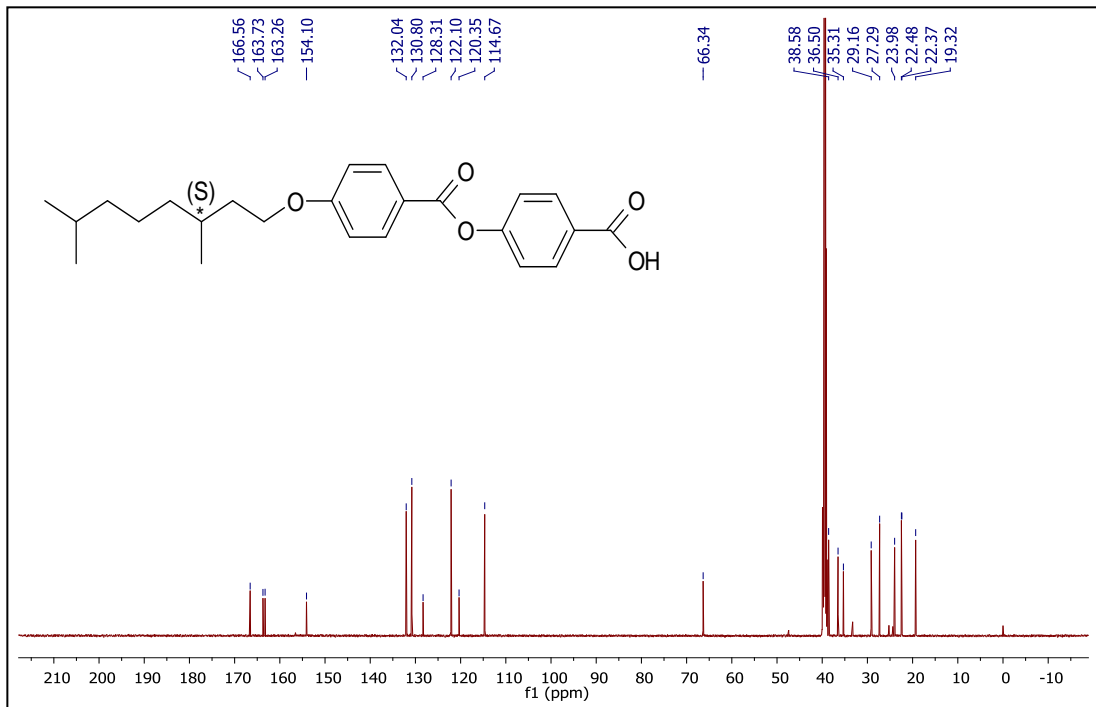
Şekil 5.99 Bileşik 25a'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



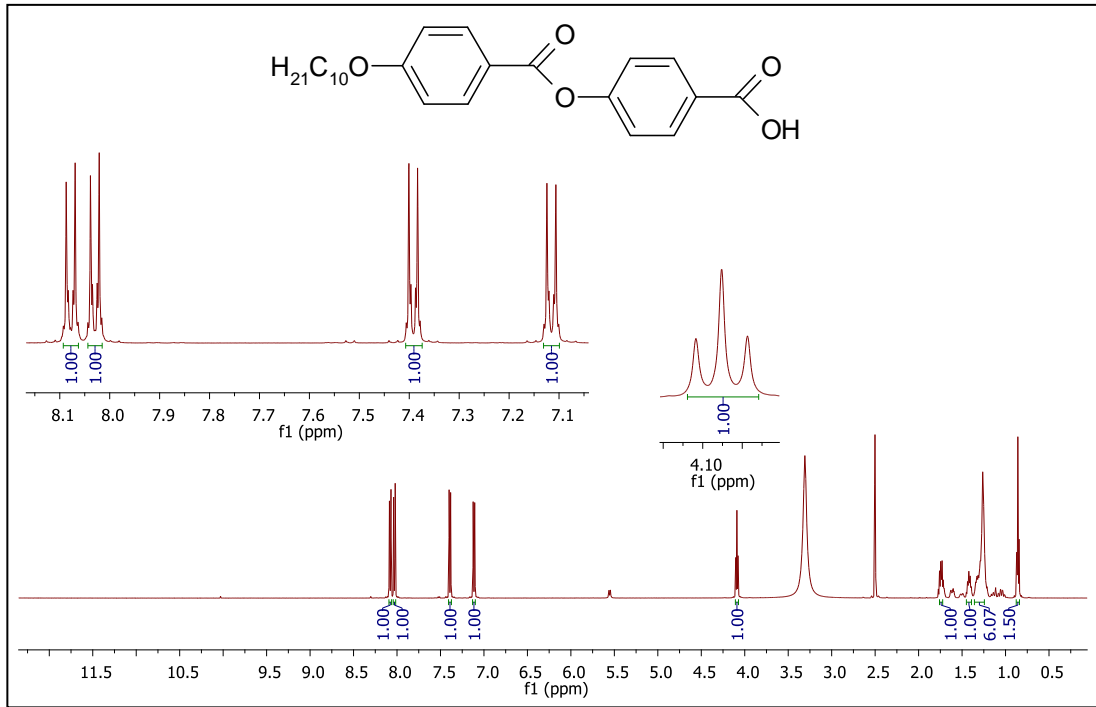
Şekil 5.100 Bileşik 25a'nın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



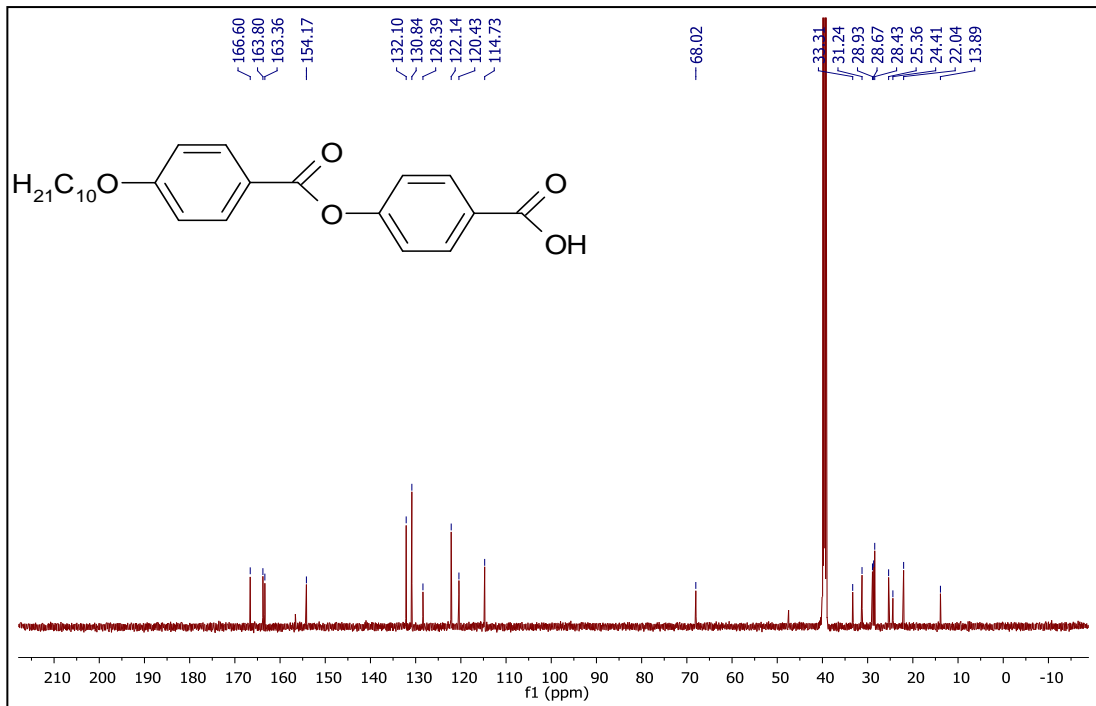
Şekil 5.101 Bileşik 25b'nin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.102 Bileşik 25b'nin ¹³C-NMR spektrumu

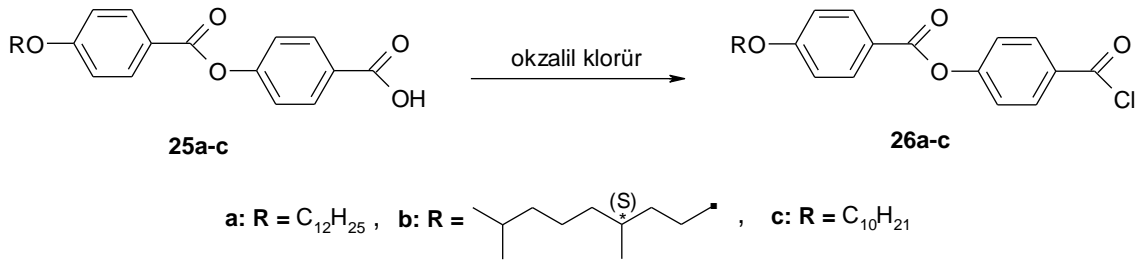


Şekil 5.103 Bileşik **25c**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.104 Bileşik **25c**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

5.1.3.2 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoil klorür (26a-c) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

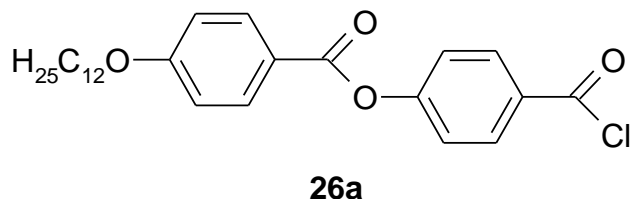
4 mmol 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**25a-c**)

4 mL okzalil klorür

Bileşik **26a-c**'nin eldesi için, tek boyunlu reaksiyon balonuna ilgili benzoik asit **25a-c** ve ardından okzalil klorür eklenir. Reaksiyon karışımı, CaCl₂ tüpü takılmış geri soğutucu altında 65 °C'de 5-6 saat kaynatılır. TLC (H:EA/2:1) ile reaksiyon bitimi kontrol edilir. Okzalil klorürün fazlası, vakum destilasyonu yardımıyla uzaklaştırılır.

Bileşik **26a-c**'nin yapısı, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.105 – Şekil 5.110).

4-[4-(*n*-Dodesiloksi)benzoiloksi]benzoil klorür (26a) (C₂₆H₃₃ClO₄; 445.00 g/mol) [137]

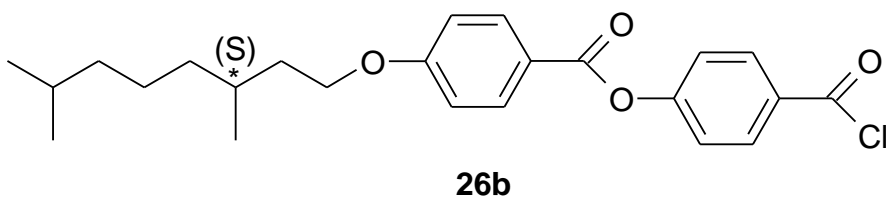


Verim: 1.64 g (% 92), beyaz kristaller.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.22 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.40 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.07 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.87-1.81 (m; 2H, OCH₂CH₂) 1.52-1.46 (m; 2H, CH₂), 1.38-1.28 (m; 16H, 8 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 167.43 (s; COCl), 163.99 (s; COO), 163.98, 156.76, 130.39, 120.53 (4s; 4 Ar-C), 133.12, 132.48, 122.46, 114.47 (4d; 8 Ar-CH), 68.41 (t; OCH₂), 31.91, 29.65, 29.63, 29.58, 29.55, 29.54, 29.34, 29.05, 25.96, 22.69 (10t; 10 CH₂), 14.12 (q; CH₃).

4-[4-((*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoil klorür (26b) (C₂₄H₂₉ClO₄; 416.94 g/mol)

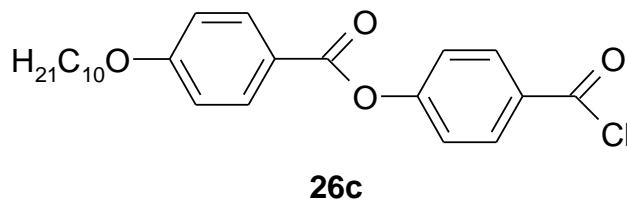


Verim: 1.50 g (% 90), beyaz kristaller.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.22 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.40 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.01 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 4.15-4.07 (m; 2H, OCH₂), 1.92-1.86 (m; 1H, CH), 1.77-1.70 (m; 1H, CH), 1.68-1.51 (m; 2H, OCH₂CH₂), 1.40-1.16 (m; 6H, 3 CH₂), 0.98 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.89 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 167.44 (s; COCl), 163.99 (s; COO), 163.96, 156.77, 130.40, 120.55 (4s, 4 Ar-C), 133.12, 132.49, 122.46, 114.49 (4d, 8 Ar-CH), 66.76 (t; OCH₂), 39.21, 37.24, 35.95, 24.64 (4t; 4 CH₂), 29.80, 27.97 (2d, 2 CH), 22.70, 22.60, 19.63 (3q, 3 CH₃).

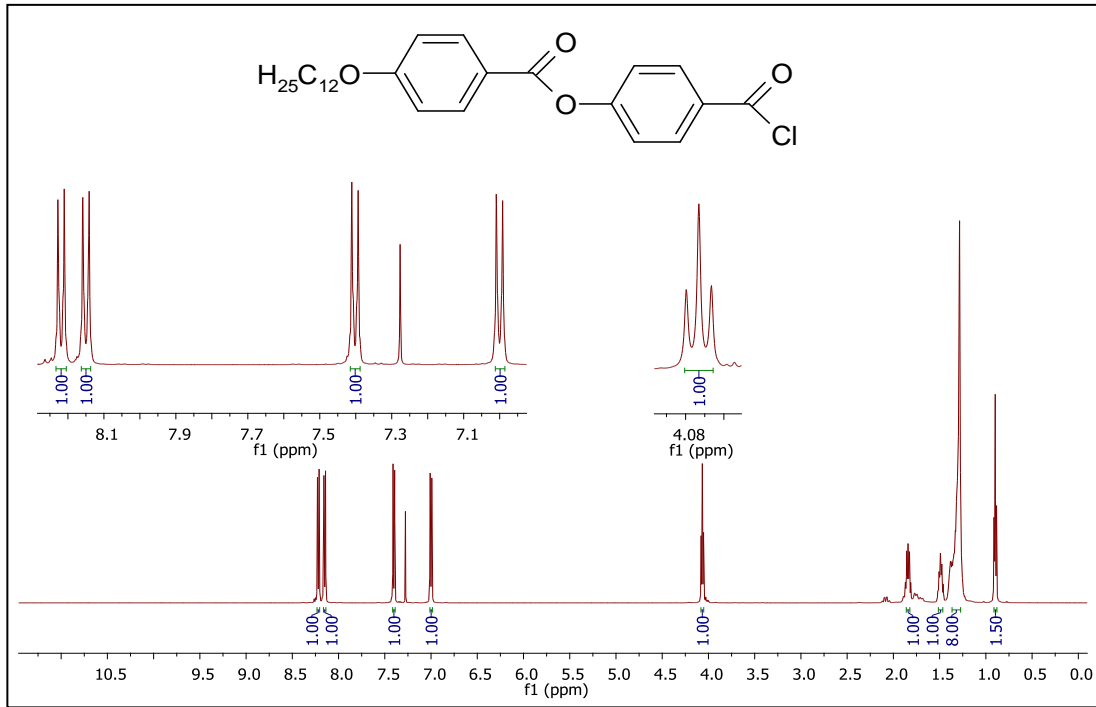
4-[4-(*n*-Desiloksi)benzoiloksi]benzoil klorür (26c) (C₂₄H₂₉ClO₄; 416.94 g/mol) [138]



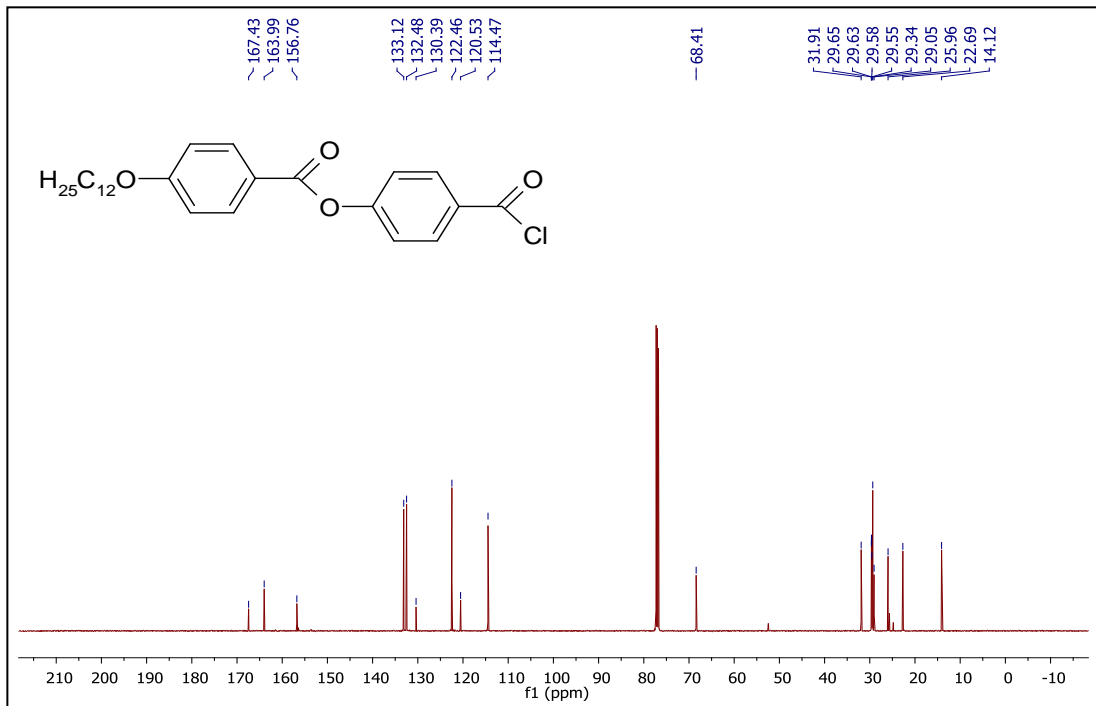
Verim: 1.55 g (% 93), beyaz kristaller.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.22 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.40 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.07 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; OCH₂), 1.87-1.81 (m; 2H, OCH₂CH₂) 1.52-1.46 (m; 2H, CH₂), 1.40-1.27 (m; 12H, 6 CH₂), 0.90 (t, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH₃).

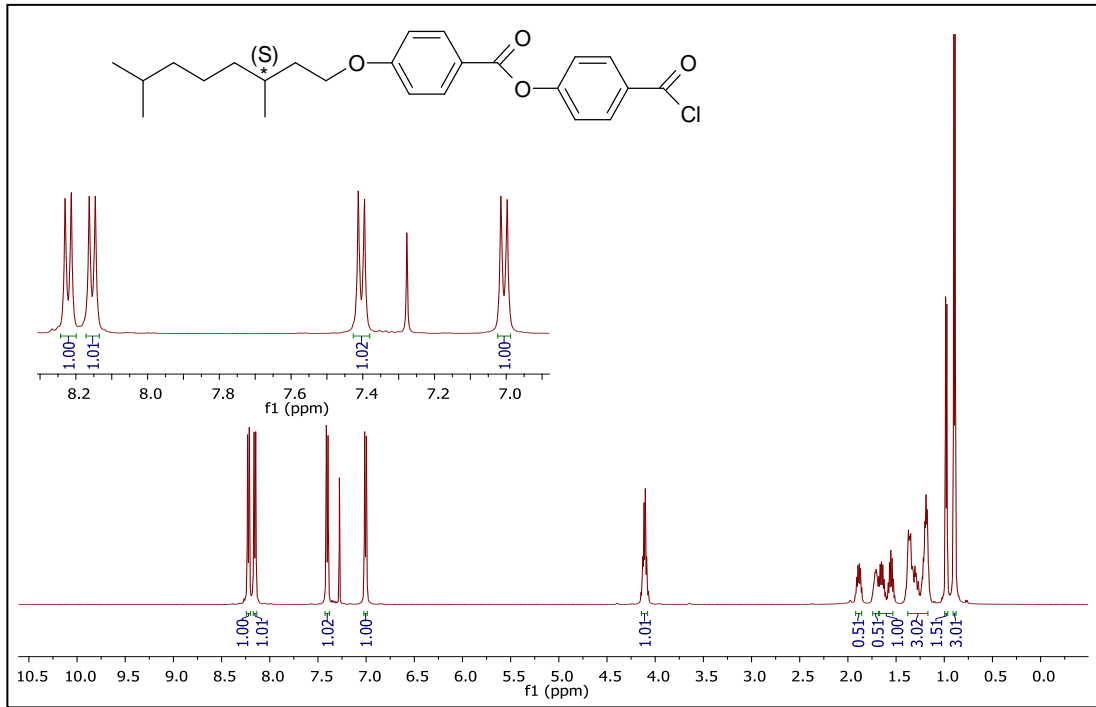
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 167.44 (s; COCl), 164.00 (s; COO), 163.98, 156.78, 130.41, 120.56 (4s; 4 Ar-C), 133.13, 132.50, 122.47, 114.48 (4d; 8 Ar-CH), 68.43 (t; OCH₂), 31.90, 29.55, 29.36, 29.32, 29.07, 25.97, 22.69 (7t; 8 CH₂), 14.12 (q; CH₃).



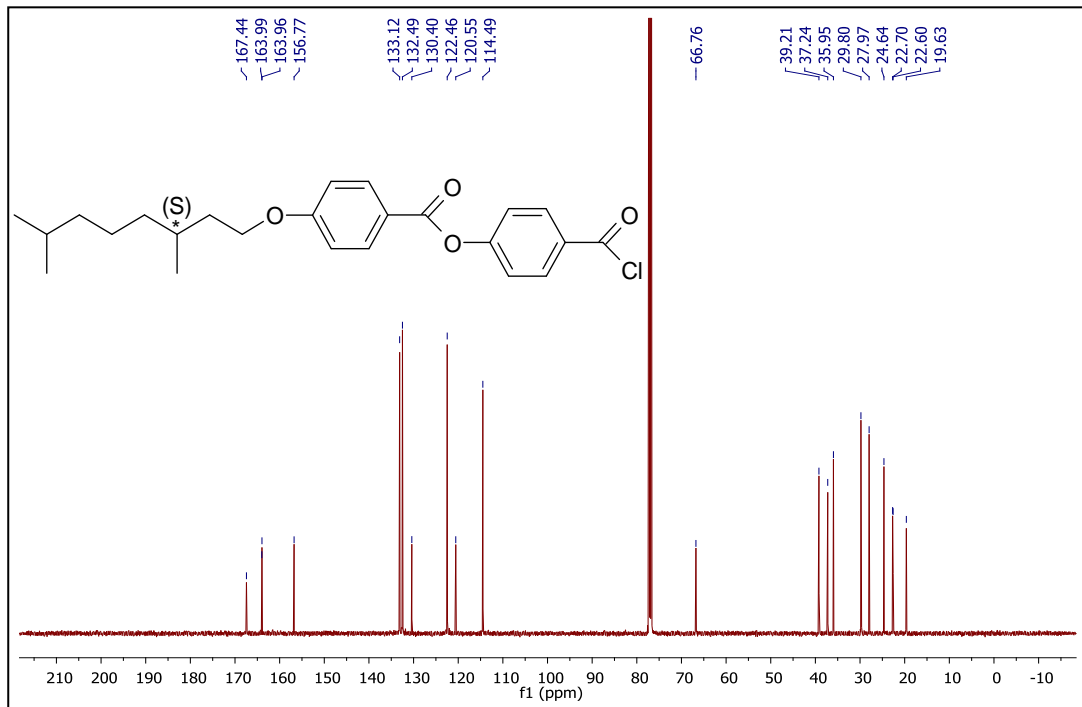
Şekil 5.105 Bileşik **26a**'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



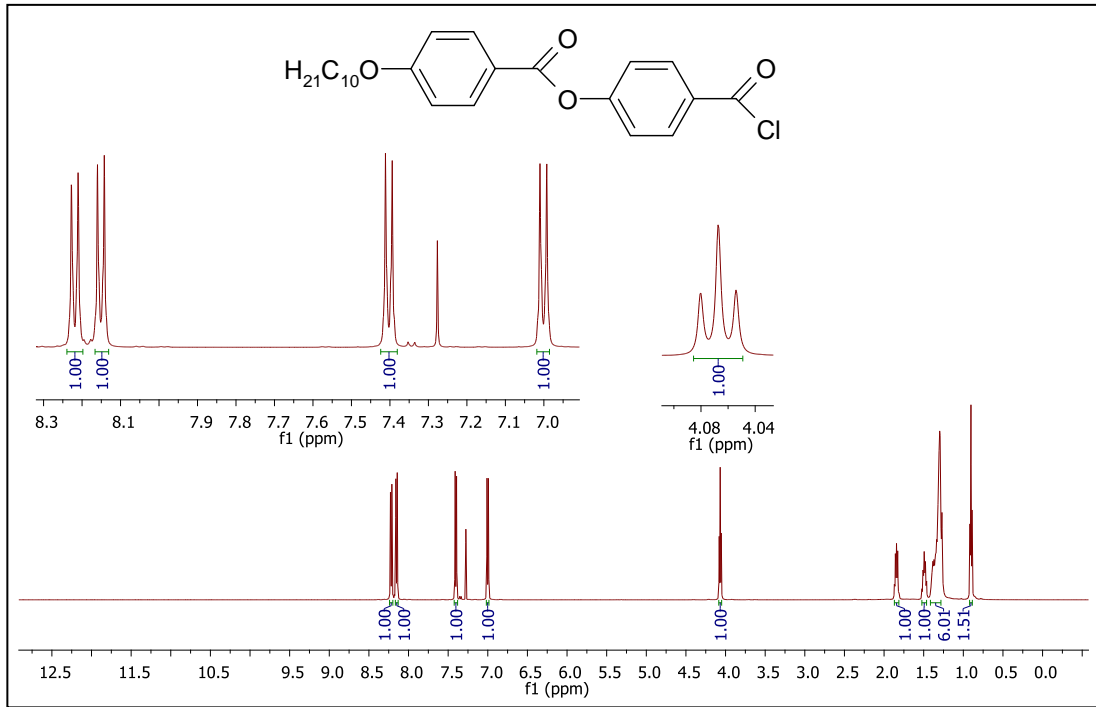
Şekil 5.106 Bileşik **26a**'nın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



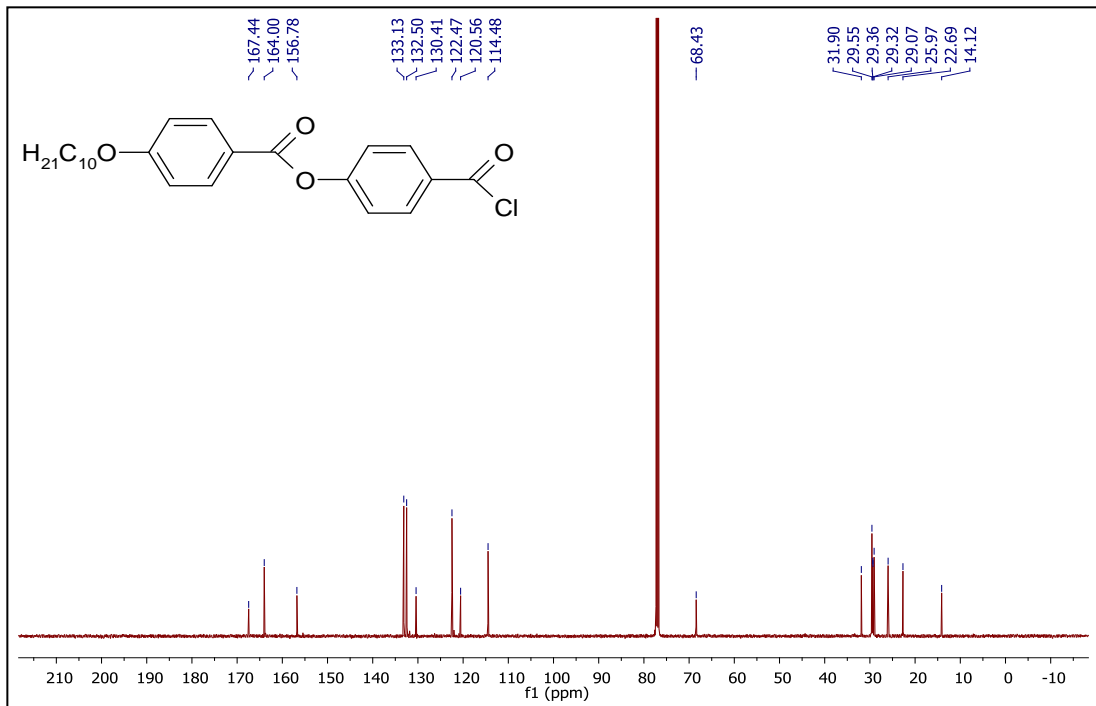
Şekil 5.107 Bileşik **26b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.108 Bileşik **26b**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



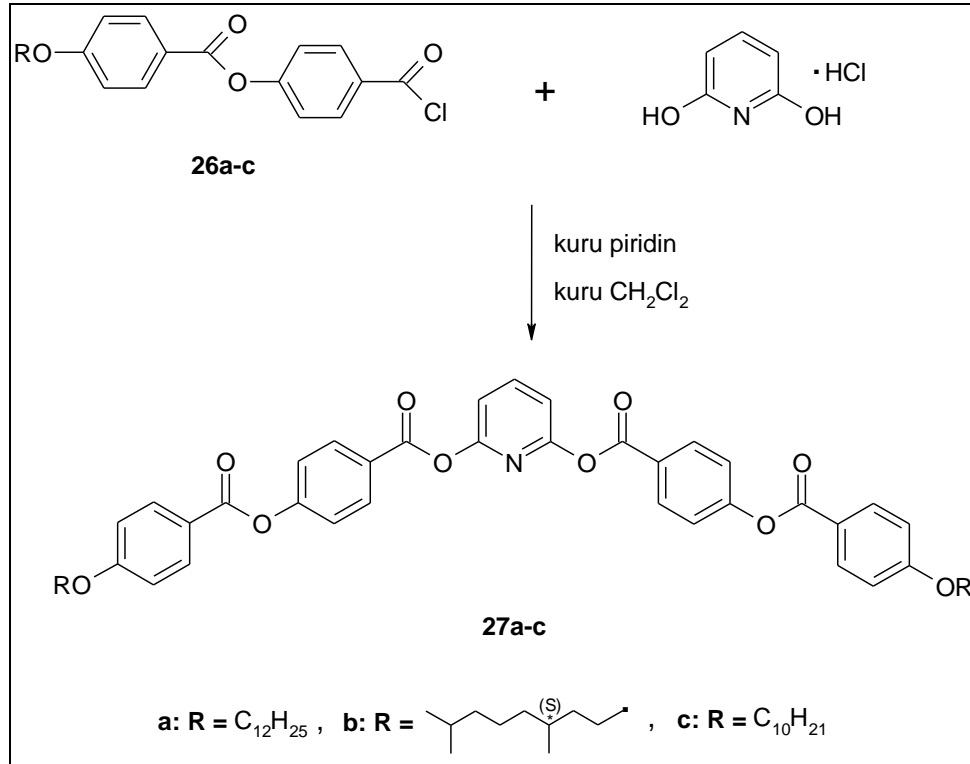
Şekil 5.109 Bileşik **26c**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.110 Bileşik **26c**'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

5.1.3.3 2,6-Bis{4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}piridin (**27a-c**) Bileşiklerinin Sentezi

2,6-Bis{4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}piridin (**27a-c**) bileşiklerinin sentezi, Şekil 5.111'de sunulan sentez yolu üzerinden gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.111 2,6-Bis{4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}piridin (**27a-c**) bileşiklerinin sentezi

Reaktifler:

2 mmol 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoil klorür (**26a-c**)

1 mmol 2,6-Dihidroksipridin hidroklorür

6 mL kuru piridin

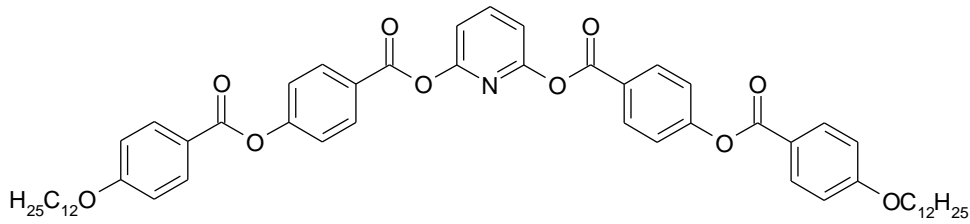
30 mL kuru CH_2Cl_2

Muz şekilli Bileşik **27a-c**'nin sentezi için, 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoil klorür (**26a-c**) ve 2,6-Dihidroksipridin hidroklorür, kuru CH_2Cl_2 ve kuru piridin içerisinde çözülerek, argon atmosferinde ve geri soğutucu altında 40°C 'de 7-8 saat kaynatılır. TLC (H:EA/2:1) ile reaksiyon bitimi kontrol edilir. Karışım, 10 mL suya dökülür ve çözelti 1 N HCl

ilavesiyle nötrale edilir. Karışım, CH₂Cl₂ ile 3 kez ekstrakte edilir. Toplanan organik fazlar doymuş NaHCO₃ çözeltisi ile yıkanır, Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Çözücü vakum altında uçurulur. Ham ürünün saflaştırılması, kolon kromatografisi (Silikajel 60, (H:EA / 2:1) ile gerçekleştirilir.

Bileşik **27a-c'**'nin yapısı, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.112 – Şekil 5.120).

2,6-Bis{4-[4-(*n*-Dodesiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}piridin (27a) (C₅₇H₆₉NO₁₀; 928.17 g/mol)

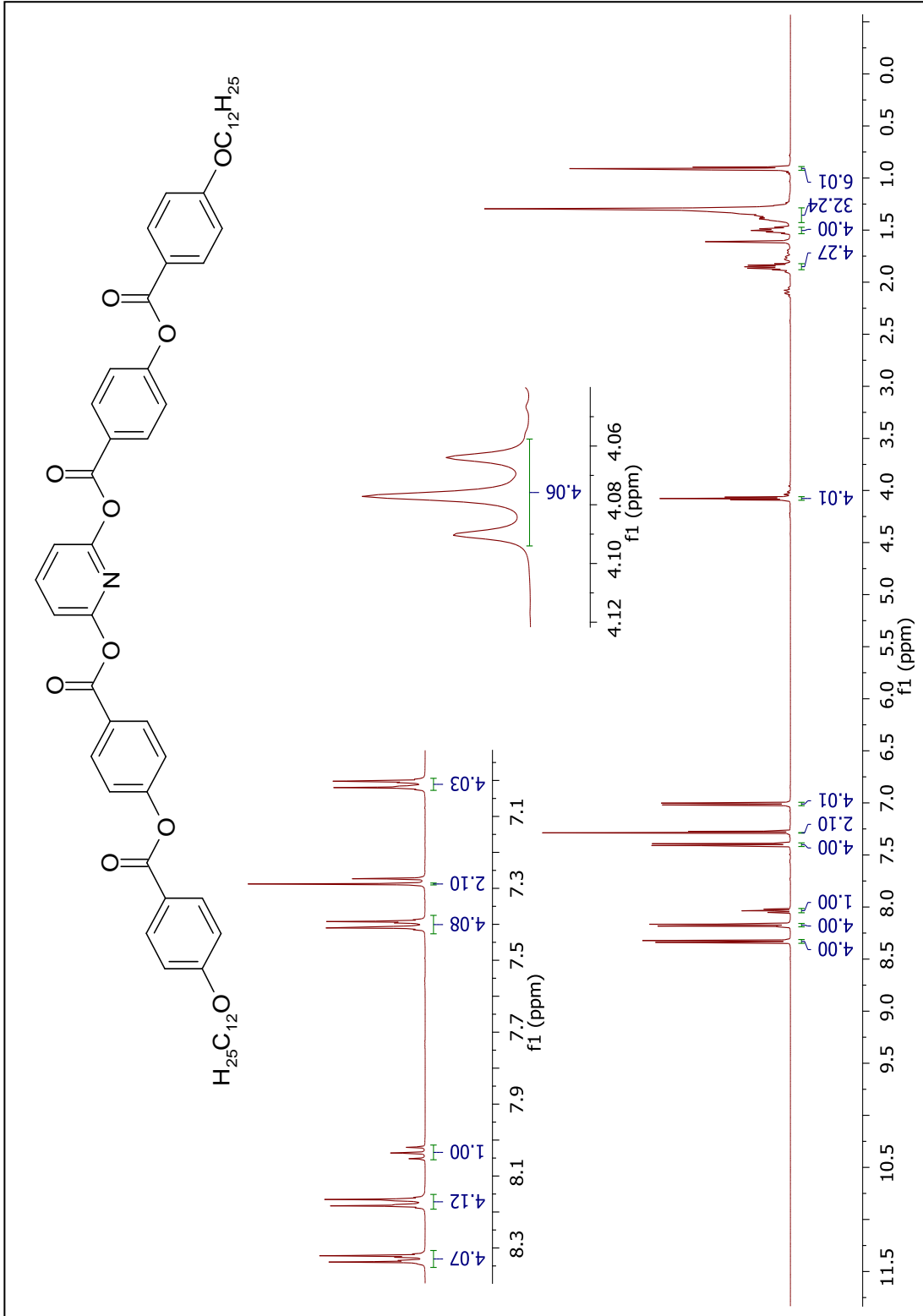


Verim: 0.18 g (% 20), beyaz kristal.

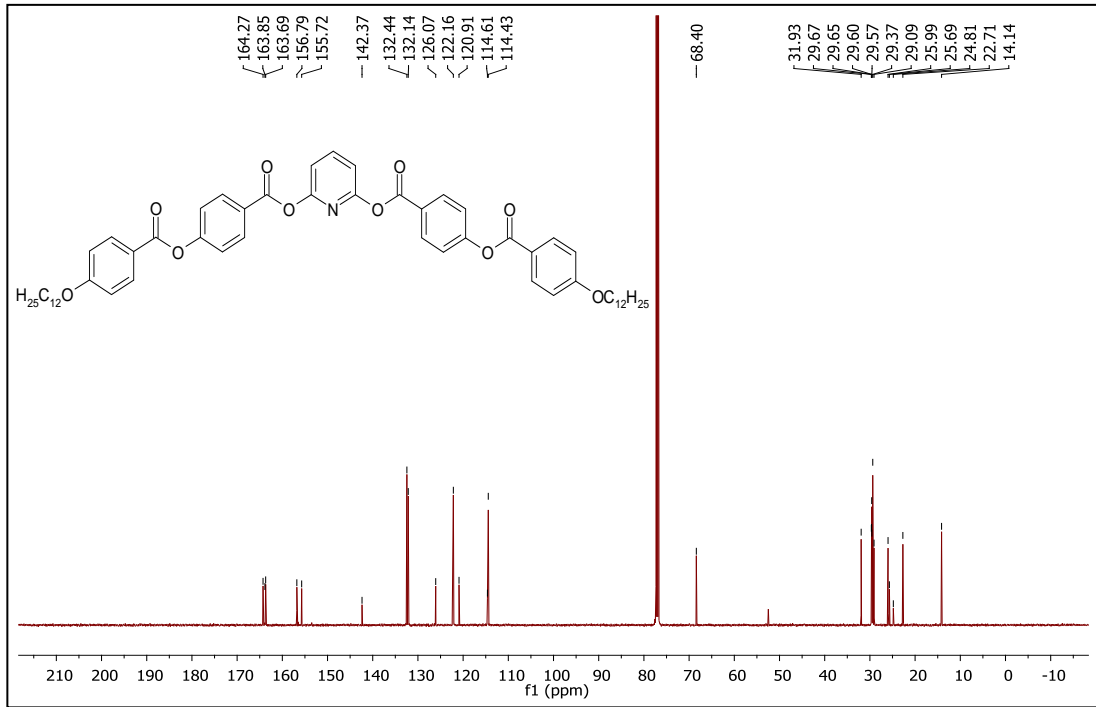
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.33 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 4 Ar-H), 8.17 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 8.04 (t (dd), $J \approx 7.9$ Hz; Piridin Ar-H), 7.40 (d, $J \approx 8.8$ Hz; 4 Ar-H), 7.29 (m; 2 Piridin Ar-H), 7.01 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.08 (t; $J \approx 6.6$ Hz; 4H, 2 OCH₂), 1.88-1.82 (m; 4H, 2 OCH₂CH₂), 1.53-1.47 (m; 4H, 2 CH₂), 1.42-1.30 (m; 32H, 16 CH₂), 0.91 (t, $J \approx 6.9$ Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.27, 163.85 (2s; 4 COO), 163.69 (s; 2 Piridin Ar-C), 156.79, 155.72, 126.07, 120.91 (4s; 8 Ar-C), 142.37 (d; Piridin Ar-CH), 132.44, 132.14, 122.16, 114.43 (4d; 16 Ar-CH), 114.61 (d; 2 Piridin Ar-CH), 68.40 (t; 2 OCH₂), 31.93, 29.67, 29.65, 29.60, 29.57, 29.37, 29.09, 25.99, 25.69, 22.71 (10t; 20 CH₂), 14.14 (q; 2 CH₃).

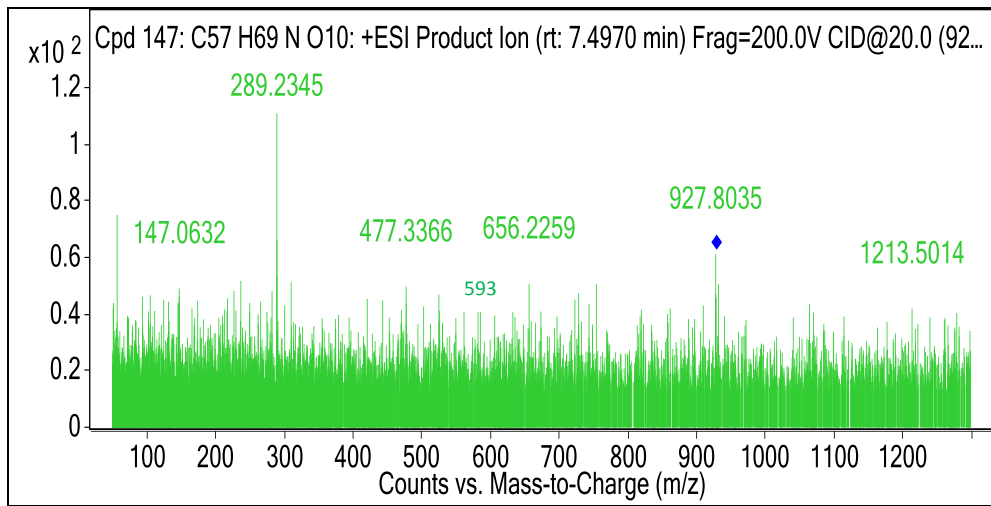
MS (ESI) (+): m/z (%) = 928 (55) [M⁺], 593 (46) [M⁺ - (2 x C₁₂H₂₅) + 3H], 289 (100) [C₁₉H₂₉O₂].



Şekil 5.112 Bileşik **27a**'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



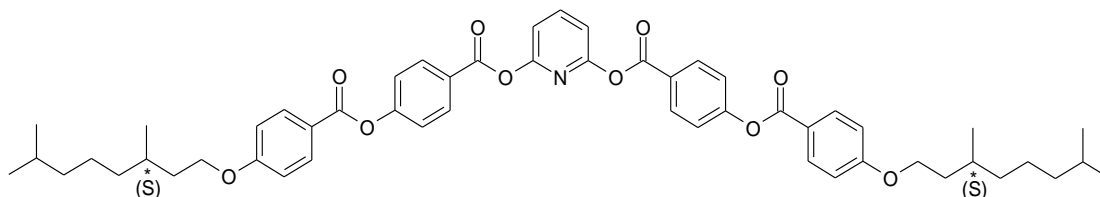
Şekil 5.113 Bileşik **27a**'nın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.114 Bileşik **27a**'nın MS spektrumu

2,6-Bis{4-[4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}piridin (27b)

(C₅₃H₆₁NO₁₀; 872.06 g/mol)

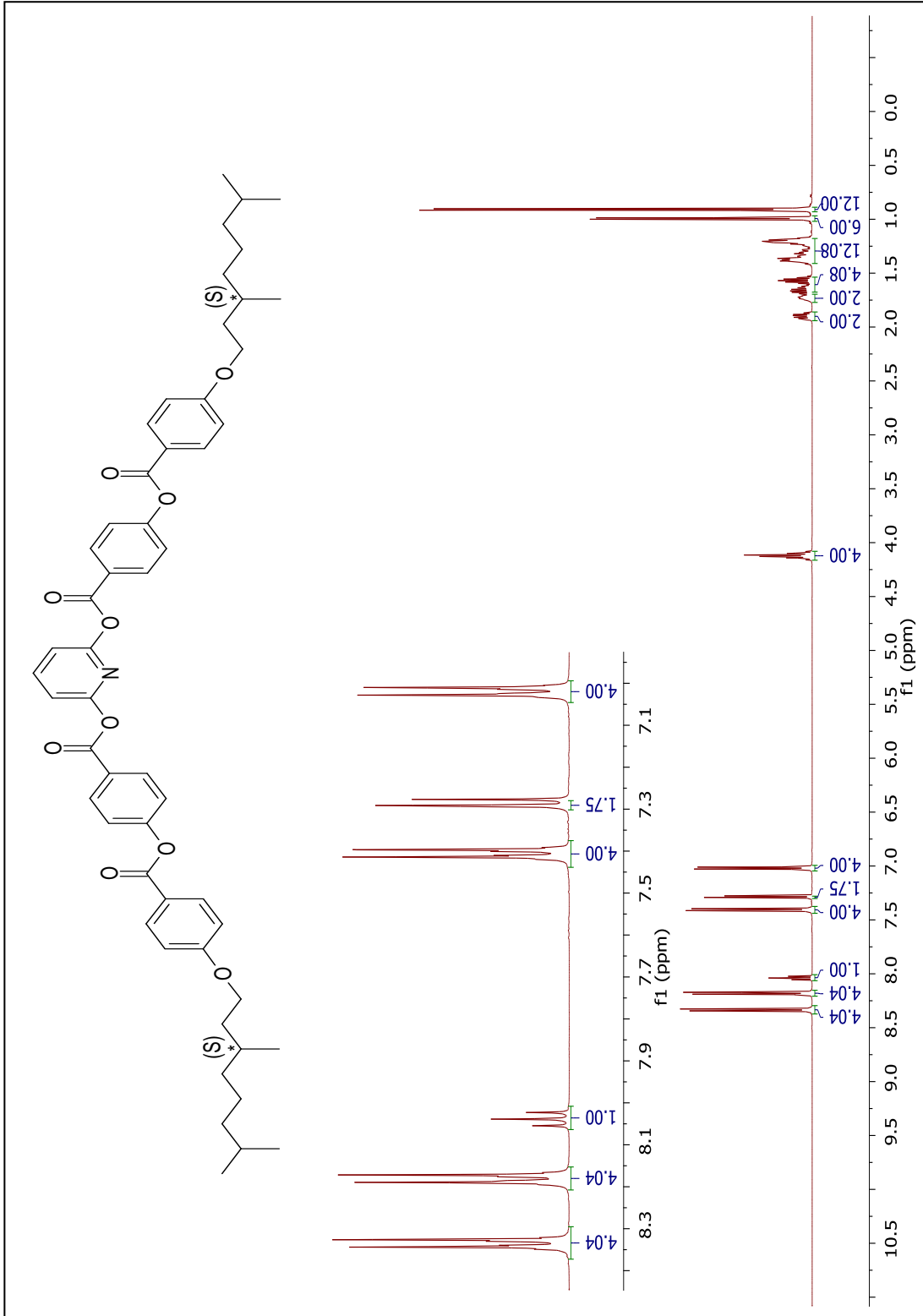


Verim: 0.19 g (% 22), beyaz kristal.

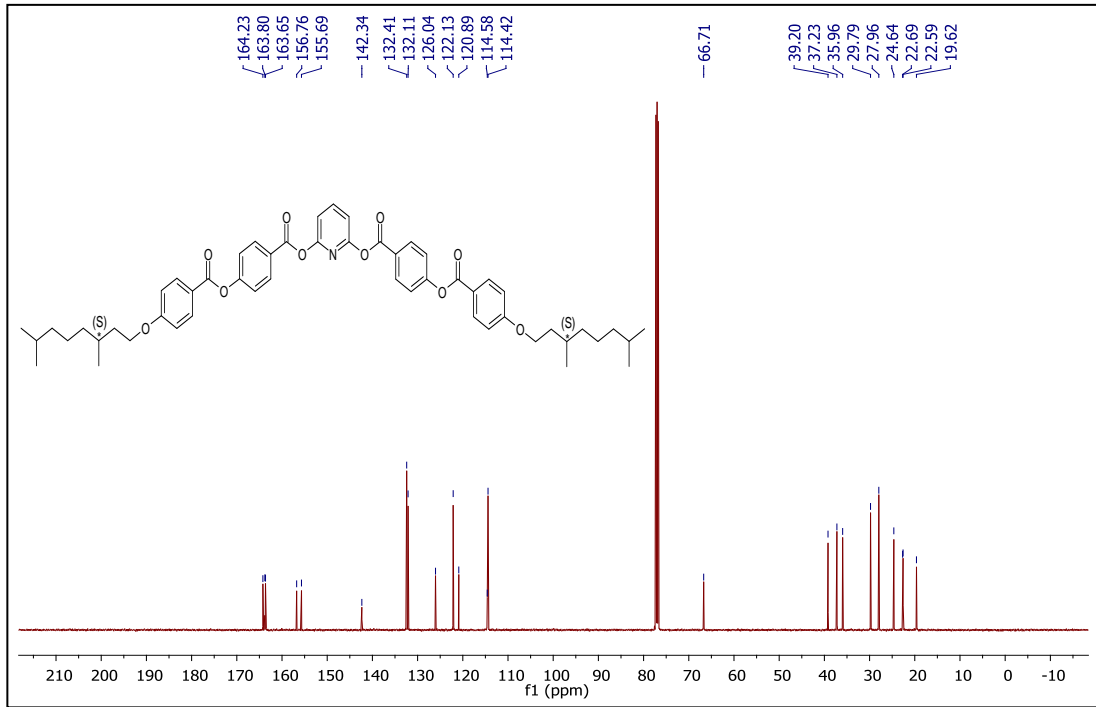
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.34 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 4 Ar-H), 8.18 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 8.04 (t (dd), *J* ≈ 7.9 Hz; Piridin Ar-H), 7.41 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 4 Ar-H), 7.29 (m; 2 Piridin Ar-H), 7.02 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 4.16-4.08 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.93-1.87 (m; 2H, 2 CH), 1.77-1.70 (m; 2H, 2 CH), 1.69-1.53 (m; 4H, 2 OCH₂CH₂), 1.41-1.17 (m; 12H, 6 CH₂), 1.00 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 6H, 2 CH₃), 0.91 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 12H, 4 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.23, 163.80 (2s; 4 COO), 163.65 (s; 2 Piridin Ar-C), 156.76, 155.69, 126.04, 120.89 (4s; 8 Ar-C), 142.34 (d; Piridin Ar-CH), 132.41, 132.11, 122.13, 114.42 (4d; 16 Ar-CH), 114.58 (d; 2 Piridin Ar-CH), 66.71 (t; 2 OCH₂), 39.20, 37.23, 35.96, 24.64 (4t, 8 CH₂), 29.79, 27.96 (2d, 4 CH), 22.69, 22.59, 19.62 (3q; 6 CH₃).

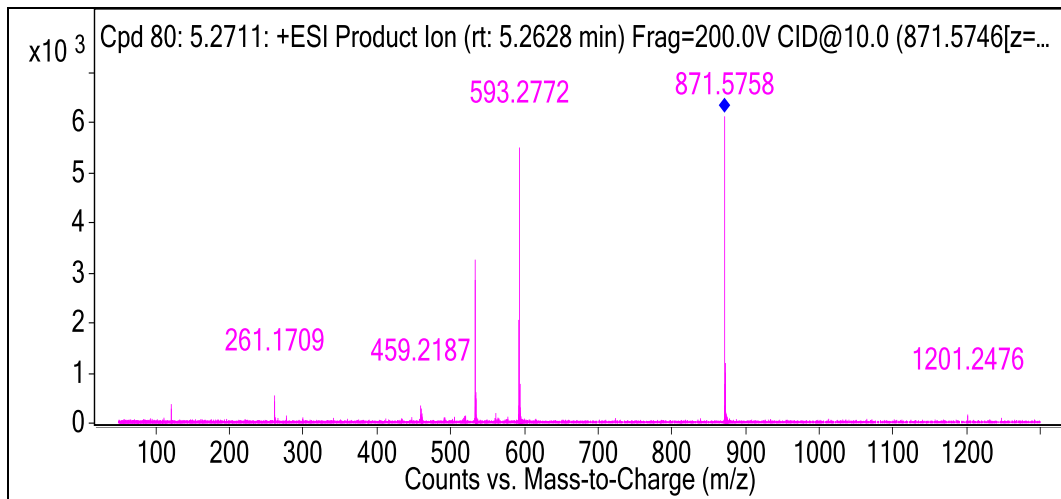
MS (ESI) (+): *m/z* (%) = 872 (100) [M⁺], 593 (100) [M⁺ - (2 × C₁₀H₂₁) + 3H], 261 (9) [C₁₇H₂₅O₂].



Şekil 5.115 Bileşik **27b'**'nin ¹H-NMR spektrumu

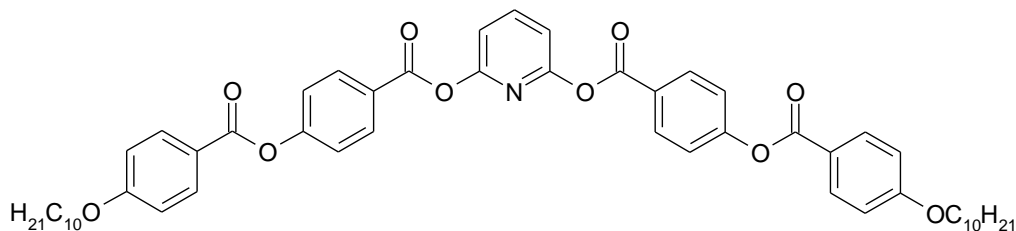


Şekil 5.116 Bileşik **27b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.117 Bileşik **27b**'nin MS spektrumu

2,6-Bis{4-[4-(*n*-Desiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}piridin (27c) (C₅₃H₆₁NO₁₀; 872.06 g/mol)

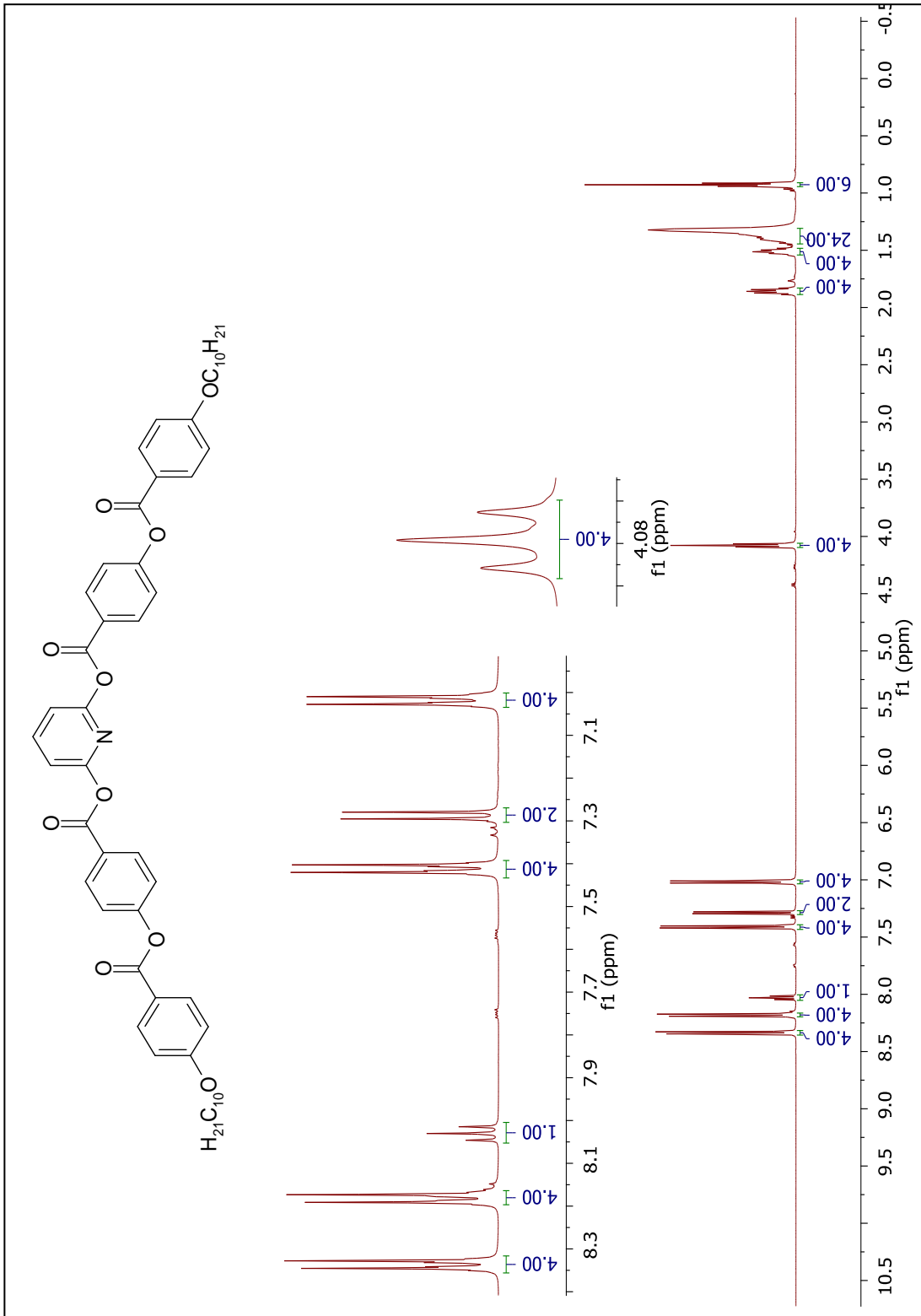


Verim: 0.22 g (% 25), beyaz kristal.

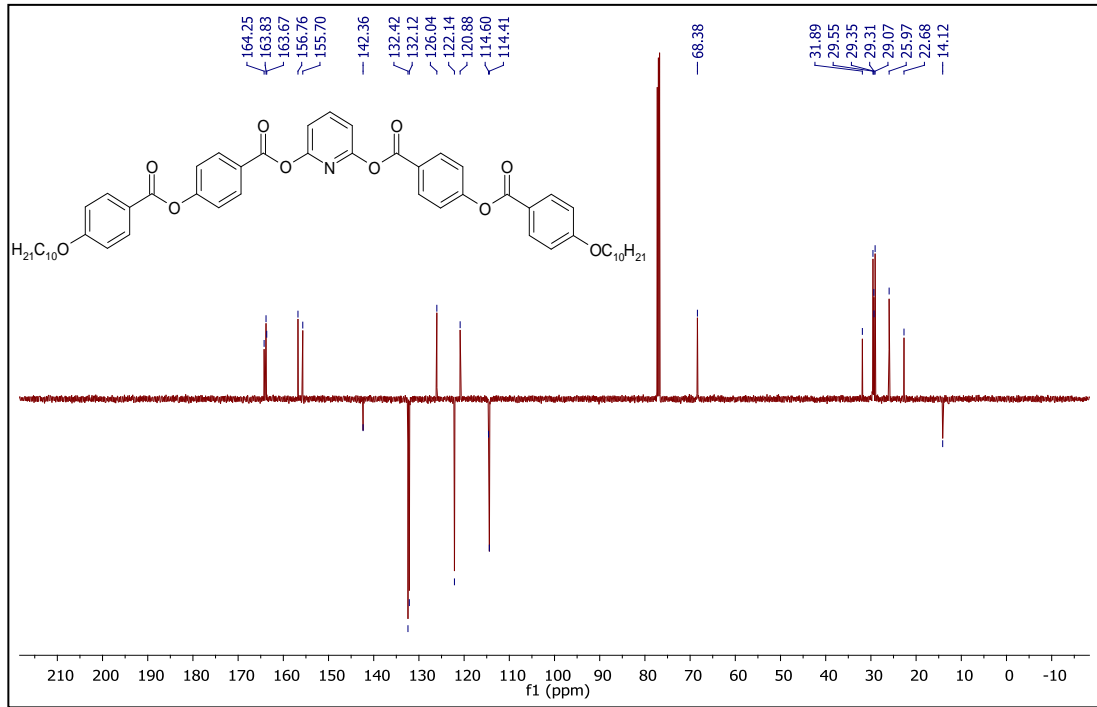
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.34 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 4 Ar-H), 8.18 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 8.04 (t (dd), *J* ≈ 7.9 Hz; Piridin Ar-H), 7.41 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 4 Ar-H), 7.29 (m; 2 Piridin Ar-H), 7.02 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 4.08 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 4H, 2 OCH₂), 1.89-1.83 (m; 4H, 2 OCH₂CH₂), 1.54-1.48 (m; 4H, 2 CH₂), 1.44-1.32 (m; 8H, 4 CH₂), 0.92 (t; *J* ≈ 6.9 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.25, 163.83 (2s; 4 COO), 163.67 (s; 2 Piridin Ar-C), 156.76, 155.70, 126.04, 120.88 (4s; 8 Ar-C), 142.36 (d; Piridin Ar-CH), 132.42, 132.12, 122.14, 114.41 (4d; 16 Ar-CH), 114.60 (d; 2 Piridin Ar-CH), 68.38 (t; 2 OCH₂), 31.89, 29.55, 29.35, 29.31, 29.07, 25.97, 22.68 (7t, 16 CH₂) 14.12 (q; 2 CH₃).

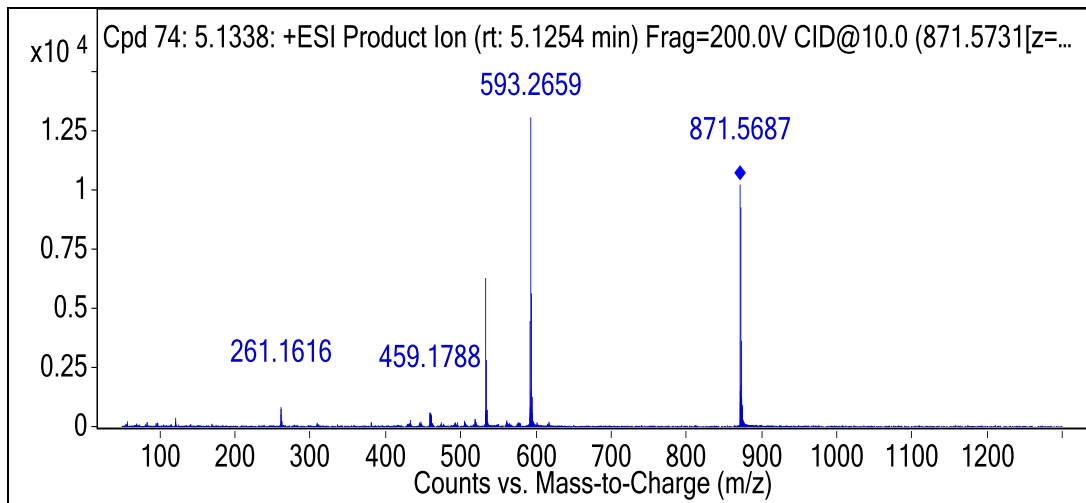
MS (ESI) (+): *m/z* (%) = 872 (78) [M⁺], 593 (100) [M⁺ - (2 x C₁₀H₂₁) + 3 H], 261 (7) [C₁₇H₂₅O₂].



Şekil 5.118 Bileşik **27c**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.119 Bileşik **27c**'nin ^{13}C -NMR (APT) spektrumu



Şekil 5.120 Bileşik **27c**'nin MS spektrumu

5.2 Mesomorfik Özellikler

Doktora tezi kapsamında sentezlenen yeni kalamitik ve muz şekilli bileşiklerin mesomorfik geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda bulunan Mettler Toledo FP82H sıcaklık kontrol ünitesi ve Leica DMC2900 dijital kameralı Leica DM2700-P polarizasyon mikroskobu ve DELL-PC ile belirlenmiştir. Bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri Perkin-Elmer DSC-6 diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek (ısıtma ve soğutma oranı 10 °C / dakika) DSC termogramları elde edilmiştir.

5.2.1 Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

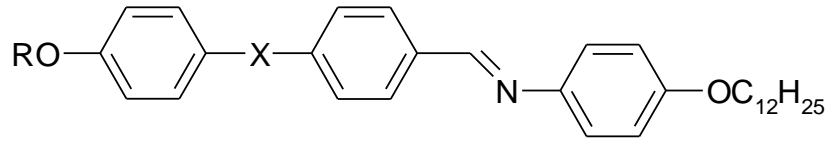
Kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin mesomorfik özellikleri, moleküllerin anilin segmentlerinin farklılaştırılmasına uygun olarak, dört başlık altında incelenmiştir:

- 1-) 4-Dodesiloksianilin Türevi Yeni Kalamitik Schiff Bazı Bileşikleri (**14a**, **14b**, **15a** ve **15b**),
- 2-) 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin Türevi Yeni Kalamitik Schiff Bazı Bileşikleri (**16a**, **16b**, **17a** ve **17b**),
- 3-) 4-Dodesilanilin Türevi Yeni Kalamitik Schiff Bazı Bileşikleri (**18b** ve **19b**),
- 4-) Semiflorlanmış Zincire Sahip Kalamitik Schiff Bazı Bileşiği (**20**).

5.2.1.1 4-Dodesiloksianilin Türevi Yeni Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

Sentezi gerçekleştirilip yapıları aydınlatılan 4-Dodesiloksianilin türevi yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**14a**, **14b**, **15a** ve **15b**) mesomorfik özellikleri, polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklere ait geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 5.1'de sunulmuştur.

Çizelge 5.1 **14a,b** ve **15a,b** bileşiklerinin ısıtma (I→) ve soğutma (←S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal, SmC: Smektik C mesofazı, SmC*: Kiral smektik C mesofazı, N: Nematik mesofaz, N*: Kiral nematik mesofaz, BP: "Blue" faz ve Iso: Isotropik faz



14a,b

15a,b

a: R = C₁₂H₂₅

b: R =

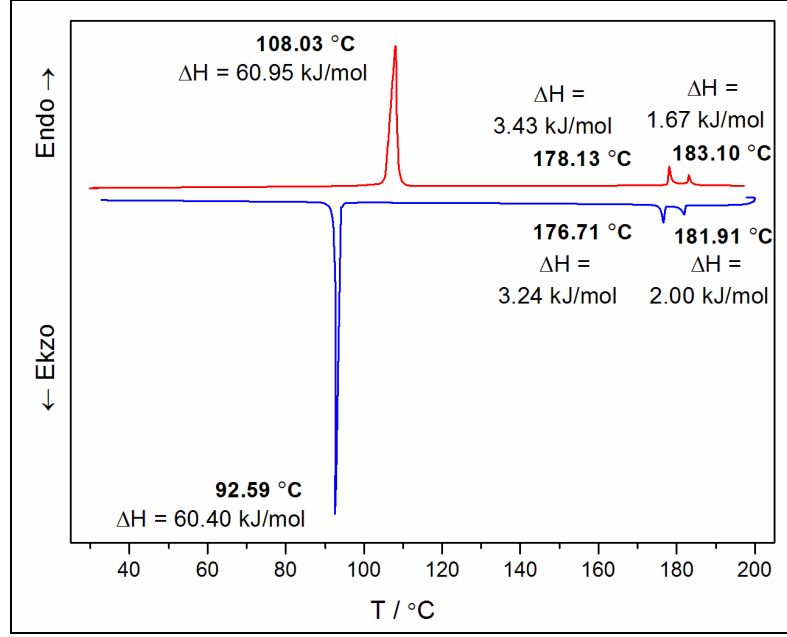
Bileşik	R	X	Faz Geçiş Sıcaklıkları T/°C [ΔH kJ mol ⁻¹] ^a
14a	a	COO	I→ : K 108.03 [60.95] SmC 178.13 [3.43] N 183.10 [1.67] Iso K 92.59 [60.40] SmC 176.71 [3.24] N 181.91 [2.00] Iso : ←S
14b	b	COO	I→ : K 78.83 [29.40] SmC* 145.39 [3.80] N* 158.68 [1.07] Iso K 54.31 [28.14] SmX 67.34 [0.63] SmC* 142.30 [3.72] N* 156.00 ^b BP 156.52 [1.39] ^c Iso : ←S
15a	a	OOC	I→ : K 117.05 [55.33] SmC 186.47 [0.15] N 188.04 [2.75] Iso K 100.69 [54.21] SmC 183.40 [1.52] N 185.82 [4.98] Iso : ←S
15b	b	OOC	I→ : K 85.68 [24.20] SmC* 163.31 [0.45] N* 168.99 [2.00] Iso K 69.28 [28.13] SmX 78.18 [0.65] SmC* 161.38 [0.53] N* 166.30 ^b BP 166.71 [1.33] ^c Iso : ←S

^aPerkin-Elmer DSC-6, ısıtma ve soğutma prosesleri 10 °C/dakika oranında gerçekleştirilmiştir. Entalpiler parantez içerisinde.

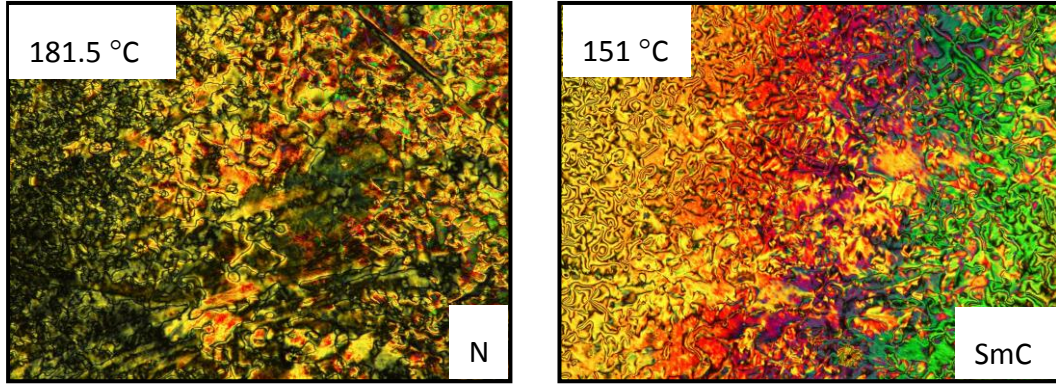
^bBu geçişler Polarizasyon Mikroskobu ile belirlenmiştir.

^cEntalpi değeri iki geçişi kapsamaktadır: N*-BP-Iso.

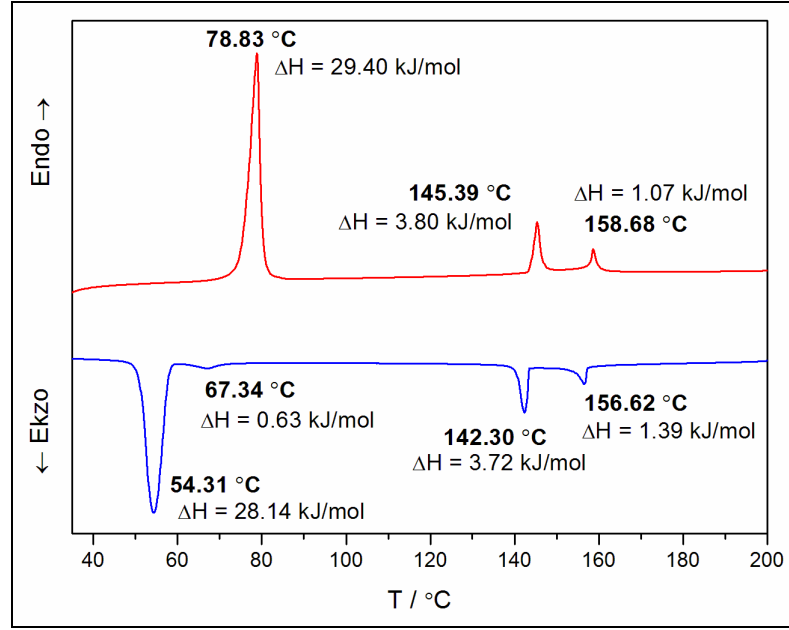
Bileşik **14a**, **14b**, **15a** ve **15b**'nin DSC termogramları sırasıyla Şekil 5.121, Şekil 5.123, Şekil 5.125 ve Şekil 5.127'de ve soğutma esnasında çekilen mesofaz tekstürleri Şekil 5.122, Şekil 5.124, Şekil 5.126 ve Şekil 5.128'de verilmiştir.



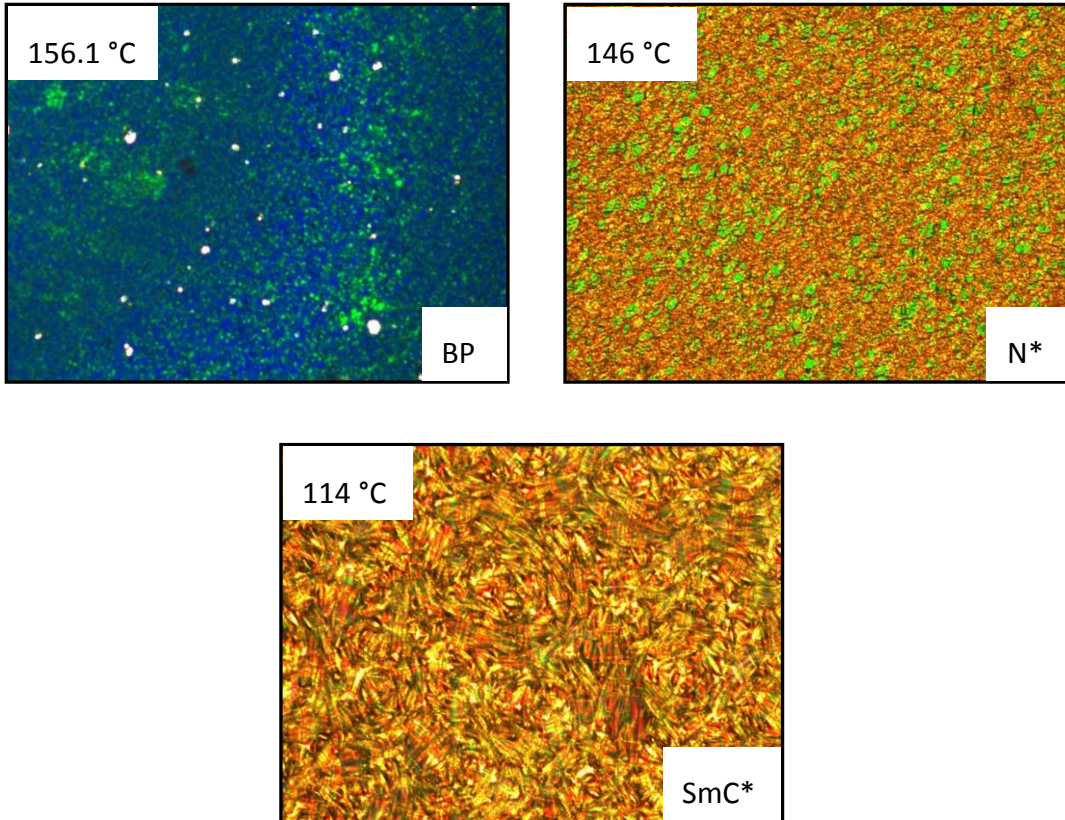
Şekil 5.121 Bileşik **14a**'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramı



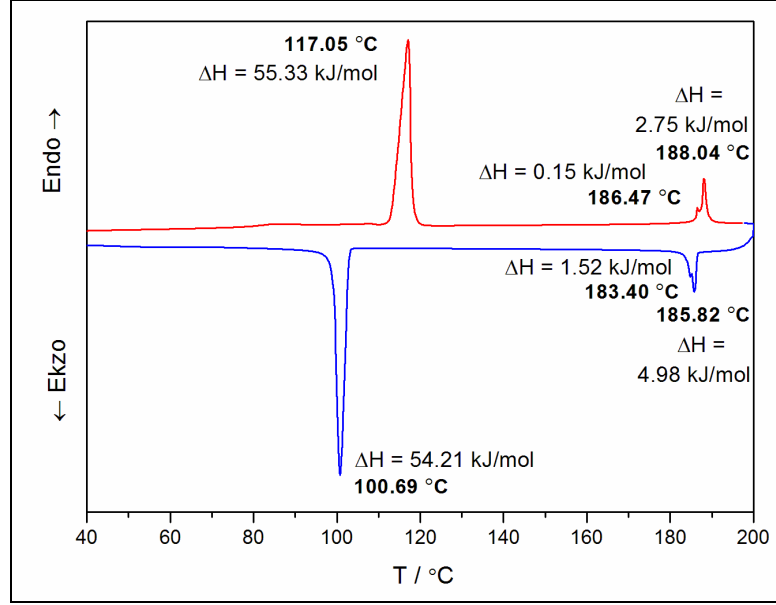
Şekil 5.122 Bileşik **14a**'nın soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri



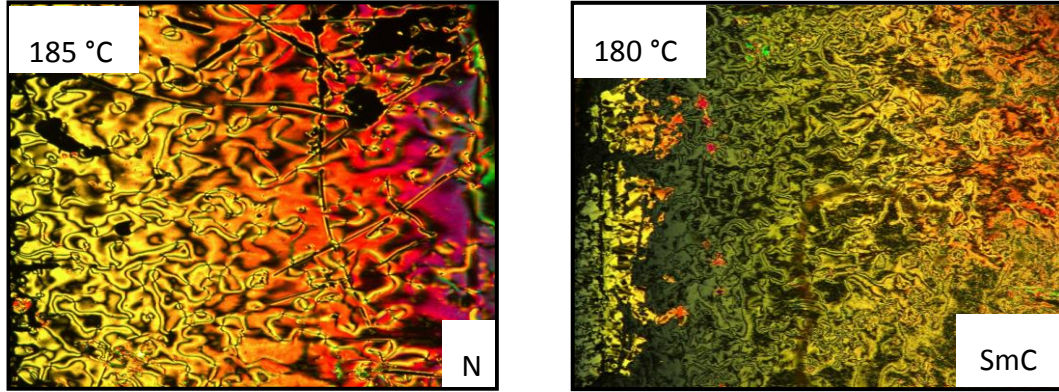
Şekil 5.123 Bileşik **14b**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı



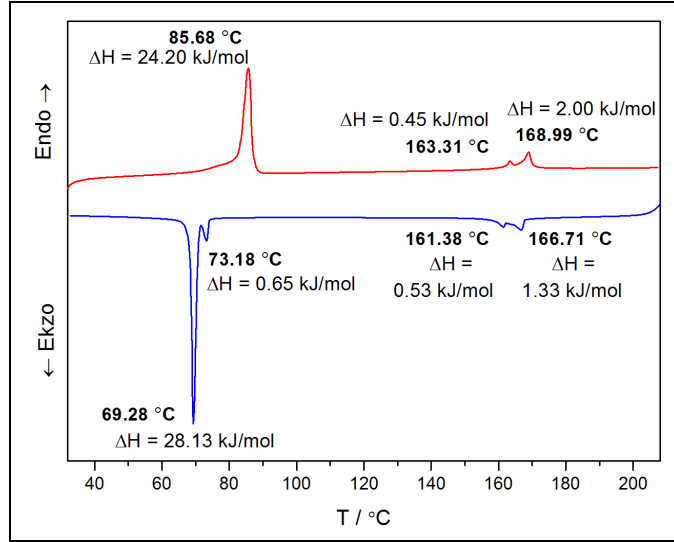
Şekil 5.124 Bileşik **14b**'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri



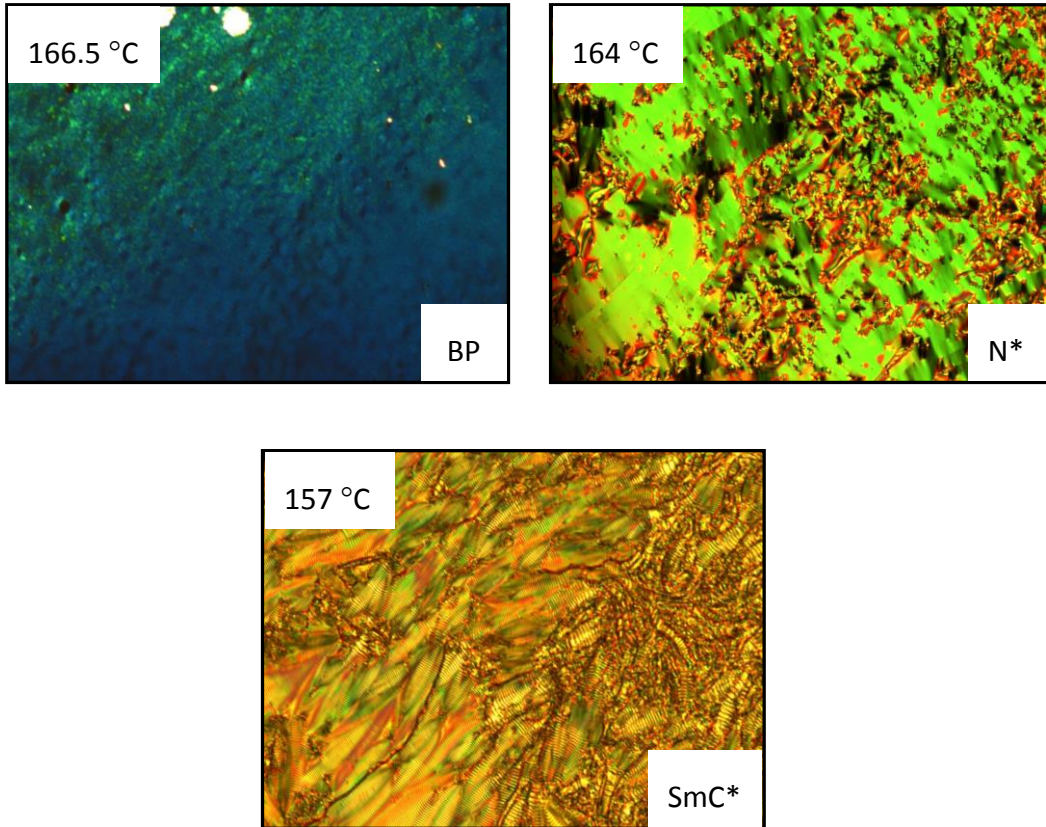
Şekil 5.125 Bileşik **15a**'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramı



Şekil 5.126 Bileşik **15a**'nın soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri



Şekil 5.127 Bileşik **15b**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı

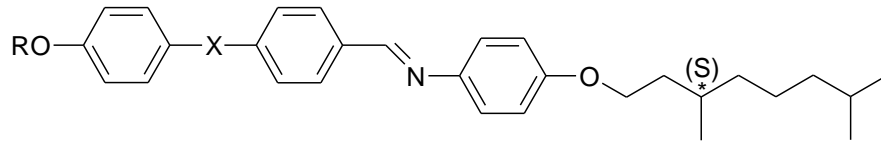


Şekil 5.128 Bileşik **15b**'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri

5.2.1.2 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin Türevi Yeni Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

Sentezi gerçekleştirilip yapıları aydınlatılan 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin türevli yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**16a**, **16b**, **17a** ve **17b**) mesomorfik özellikleri, polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklere ait geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 5.2’de sunulmuştur.

Çizelge 5.2 **16a,b** ve **17a,b** bileşiklerinin ısıtma (I →) ve soğutma (← S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal, SmC*: Kiral smektik C mesofazı, N*: Kiral nematik mesofaz, BP: "Blue" faz, M: Bilinmeyen mesofaz ve Iso: Isotropik faz



16a,b

17a,b

a: R = C₁₂H₂₅

b: R =

Bileşik	R	X	Faz Geçiş Sıcaklıkları T/°C [ΔH kJ mol ⁻¹] ^a
16a^d	a	COO	I → : K 73.82 [40.43] SmC* 148.54 [2.35] N* 154.02 [0.77] Iso K 65.96 [4.70] SmC* 145.47 [2.63] N* 148.00 ^b BP 151.18 [1.12] ^c Iso : ← S
			16b
17a	a	OOC	I → : K 83.91 [32.72] SmC* 155.66 [1.67] N* 162.00 [1.30] Iso K 71.25 [33.78] SmC* 155.14 [0.46] N* 160.00 ^b BP 162.80 [1.03] ^c Iso : ← S
			17b

^aPerkin-Elmer DSC-6, ısıtma ve soğutma prosesleri 10 °C/dakika oranında gerçekleştirilmiştir. Entalpiler parantez içerisinde.

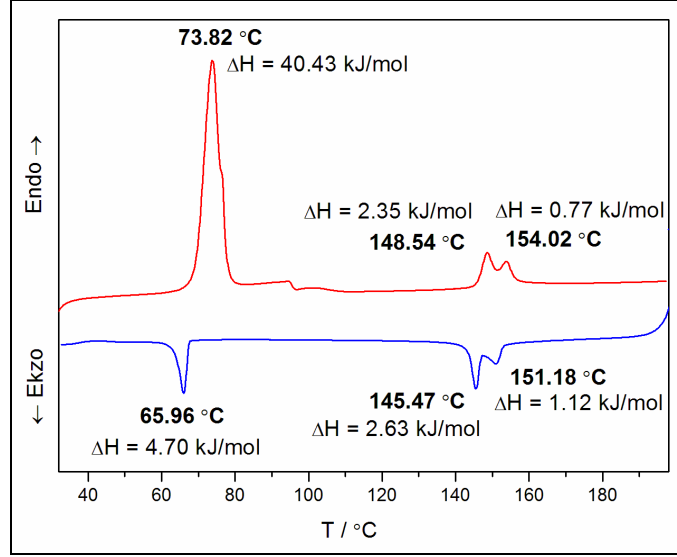
^bBu geçişler Polarizasyon Mikroskobu ile belirlenmiştir.

^cEntalpi değeri iki geçişi kapsamaktadır: N*-BP-Iso.

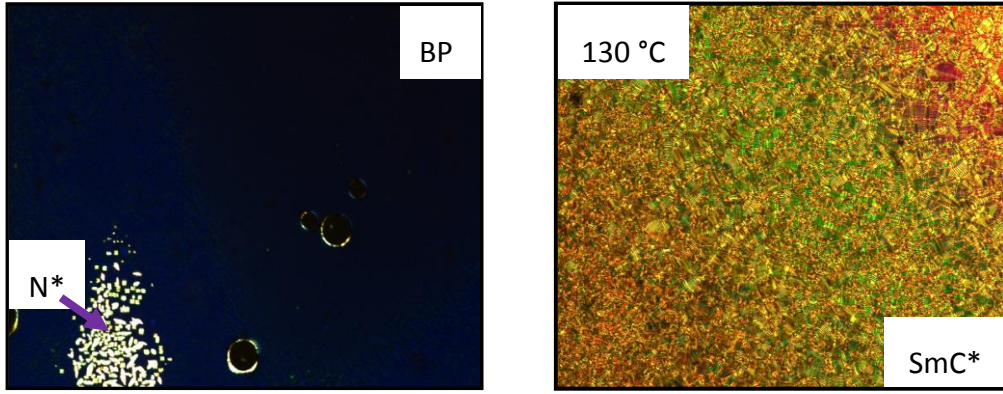
^d[13]: I → : K 74.60 SmC* 159.00 N* 166.90 Iso

S → : Iso 166.20 BP 165.80 N* 157.00 SmC* 72.60 SmX (-) K

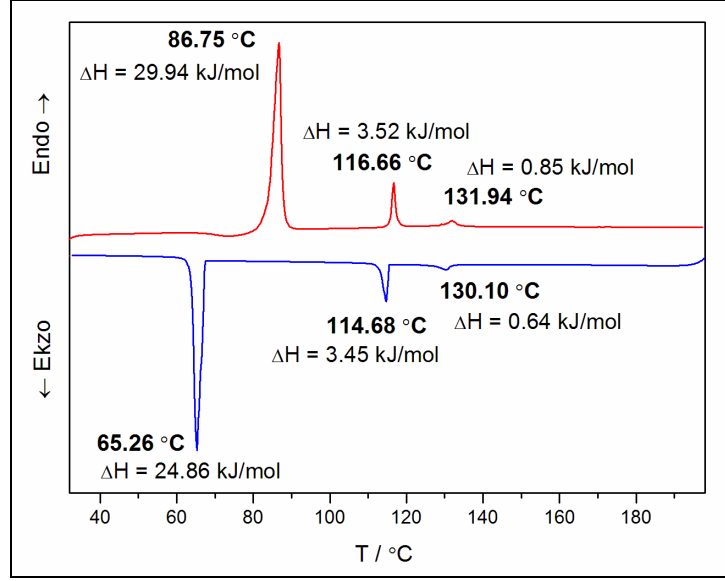
Bileşik **16a**, **16b**, **17a** ve **17b**'nin DSC termogramları sırasıyla Şekil 5.129, Şekil 5.131, Şekil 5.133 ve Şekil 5.135'de ve soğutma esnasında çekilen mesofaz tekstürleri Şekil 5.130, Şekil 5.132, Şekil 5.134 ve Şekil 5.136'da verilmiştir.



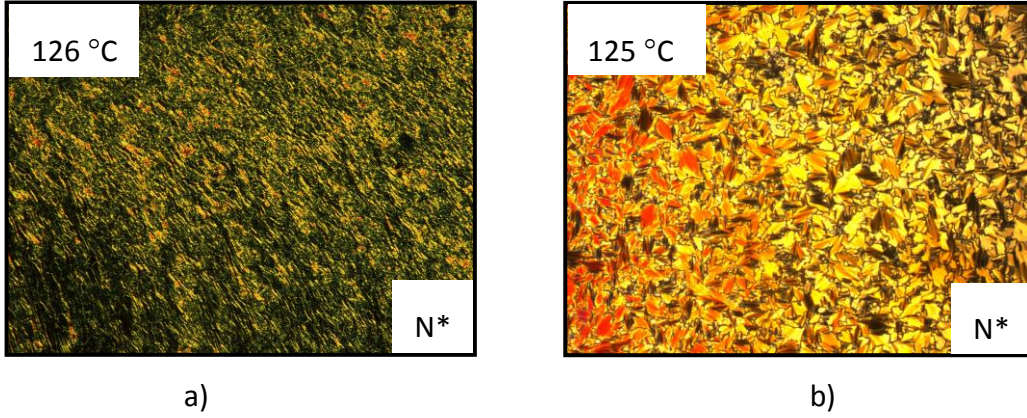
Şekil 5.129 Bileşik **16a**'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramı



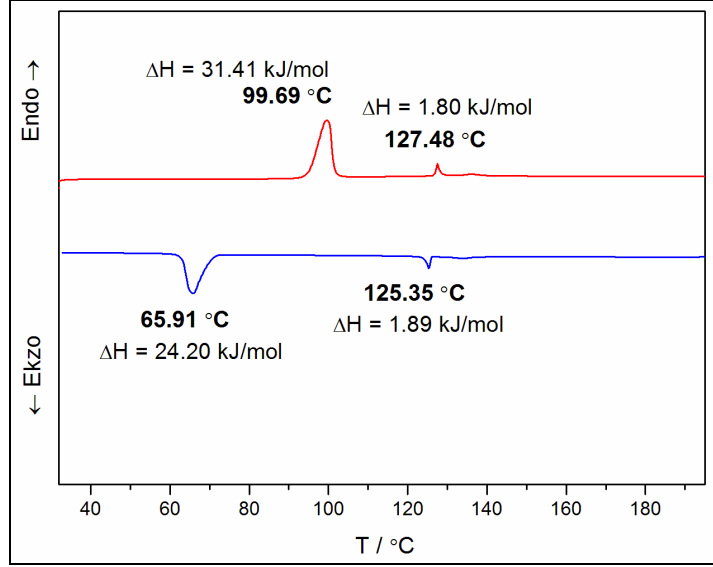
Şekil 5.130 Bileşik **16a**'nın soğuma sırasında gözlemlenen; a) 148 °C'de "Blue" faz ve kiral nematik mesofaza ait "focal conic" tekstürleri, b) 130 °C'de SmC* mesofaz tekstürü



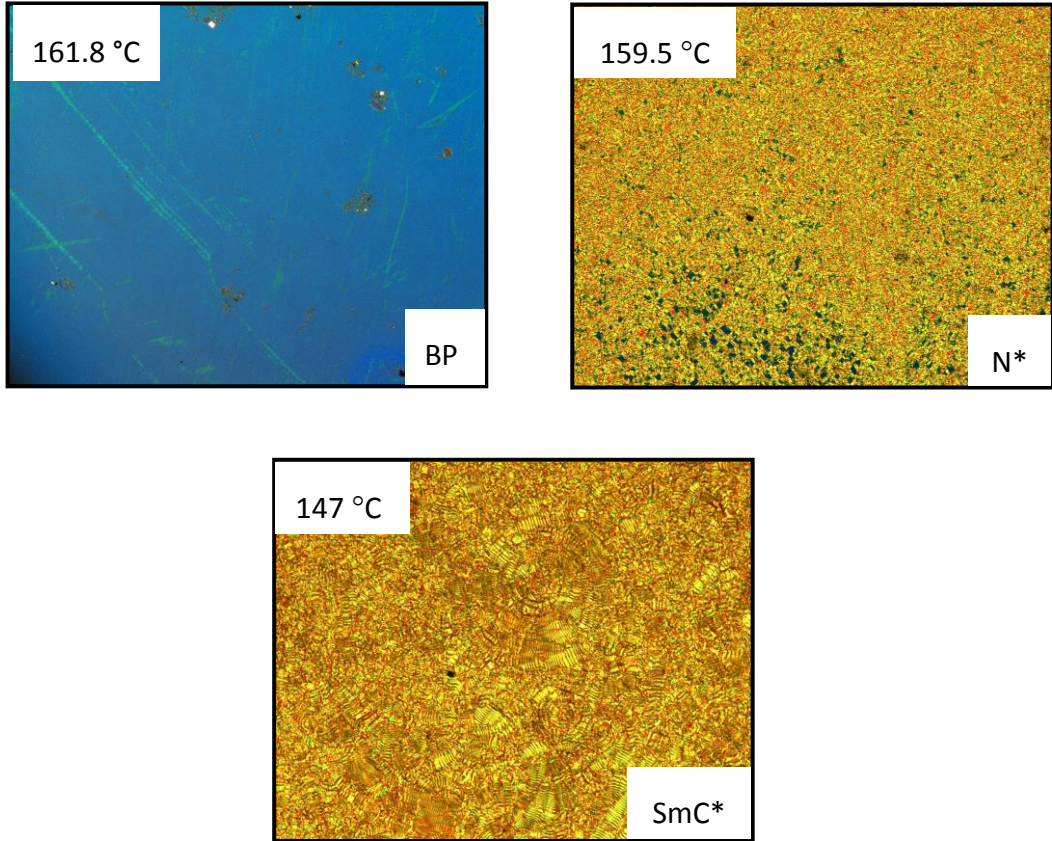
Şekil 5.131 Bileşik **16b**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı



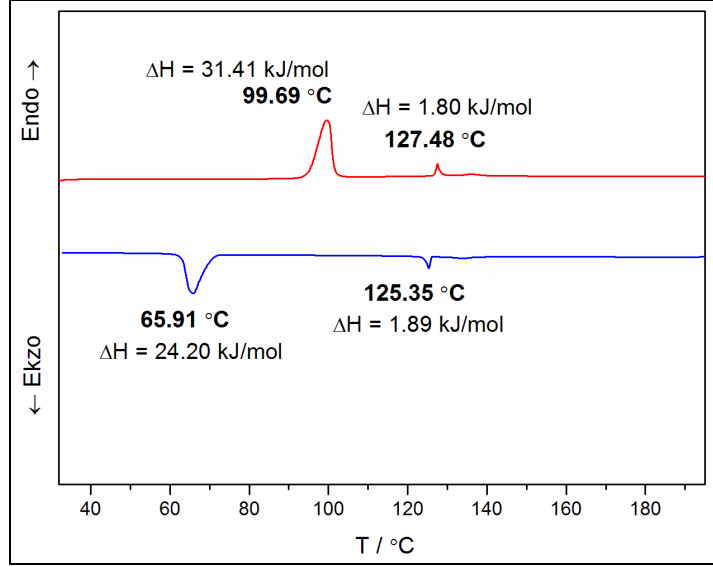
Şekil 5.132 Bileşik **16b**'nin soğuma sırasında gözlemlenen kiral nematik mesofazına ait, a) "oily streak" tekstürü, b) "focal conic" tekstürü



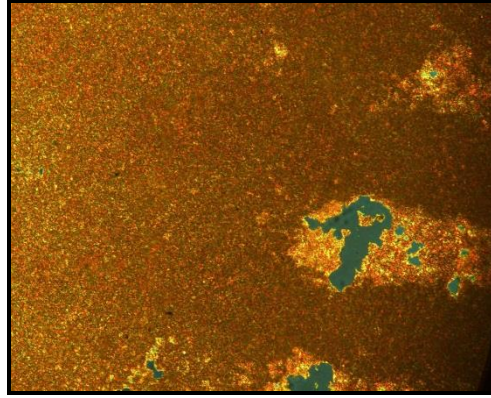
Şekil 5.133 Bileşik **17a**'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramı



Şekil 5.134 Bileşik **17a**'nın soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri



Şekil 5.135 Bileşik **17b**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı

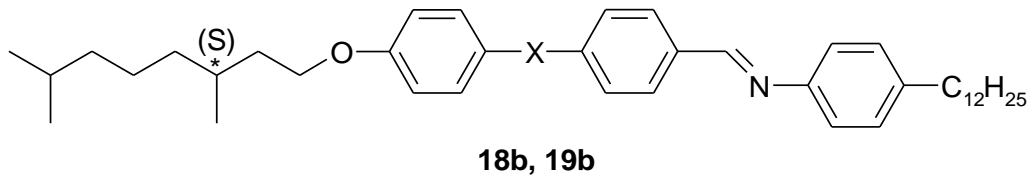


Şekil 5.136 Bileşik **17b**'nin soğuma sırasında 122 °C'de gözlemlenen M mesofaz tekstürü

5.2.1.3 4-Dodesilanilin Türevi Yeni Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

Sentezi gerçekleştirilip yapıları aydınlatılan 4-Dodesilanilin türevi yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**18b** ve **19b**) mesomorfik özellikleri, polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklere ait geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 5.3'de sunulmuştur.

Çizelge 5.3 **18b** ve **19b** bileşiklerinin ısıtma (I→) ve soğutma (←S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal, SmC*: Kiral smektik C mesofaz, N*: Kiral nematik mesofaz, BP: "Blue" faz ve Iso: Isotropik faz



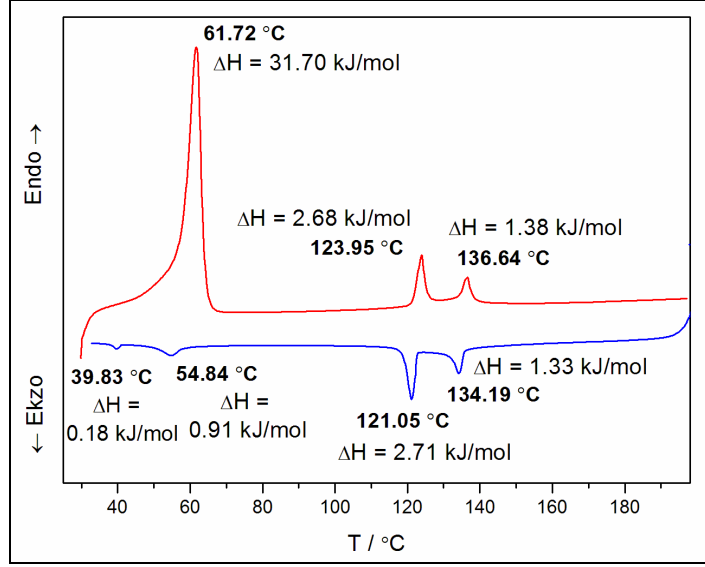
Bileşik	X	Faz Geçiş Sıcaklıkları T/°C [ΔH kJ mol ⁻¹] ^a
18b	COO	I → : K 61.72 [31.70] SmC* 123.95 [2.68] N* 136.64 [1.38] Iso K 39.83 [0.18] SmX 54.84 [0.91] SmC* 121.05 [2.71] N* 132.00 ^b BP 134.19 [1.33] ^c Iso : ←S
		I → : K 69.03 [38.49] SmC* 128.00 ^b N* 135.96 [2.96] Iso K 45.78 [37.13] SmX 59.38 [2.87] SmC* 125.00 ^b N* 131.00 ^b BP 132.87 [3.01] ^c Iso : ←S

^aPerkin-Elmer DSC-6, ısıtma ve soğutma prosesleri 10 °C/dakika oranında gerçekleştirilmiştir. Entalpiler parantez içerisindedir.

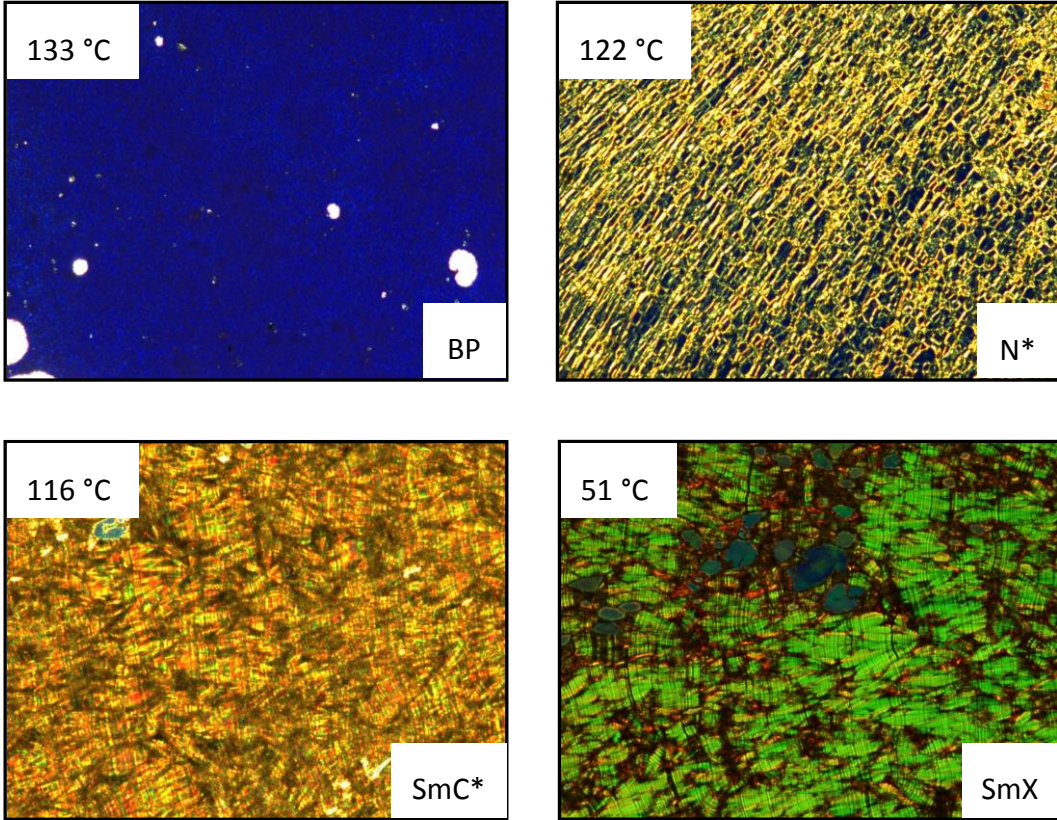
^bBu geçişler Polarizasyon Mikroskobu ile belirlenmiştir.

^cEntalpi değeri iki geçişi kapsamaktadır: N*-BP-Iso.

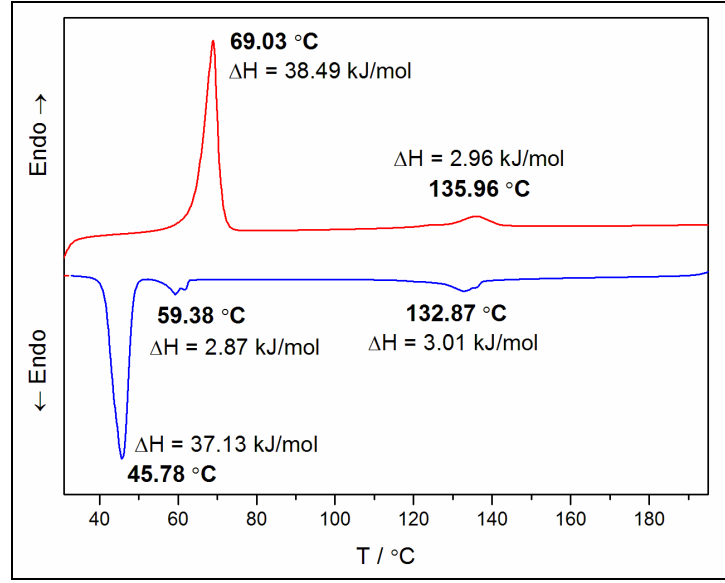
Bileşik **18b** ve **19b**'nin DSC termogramları sırasıyla Şekil 5.137 ve Şekil 5.139'da ve soğutma esnasında çekilen mesofaz tekstürleri Şekil 5.138 ve Şekil 5.140'da verilmiştir.



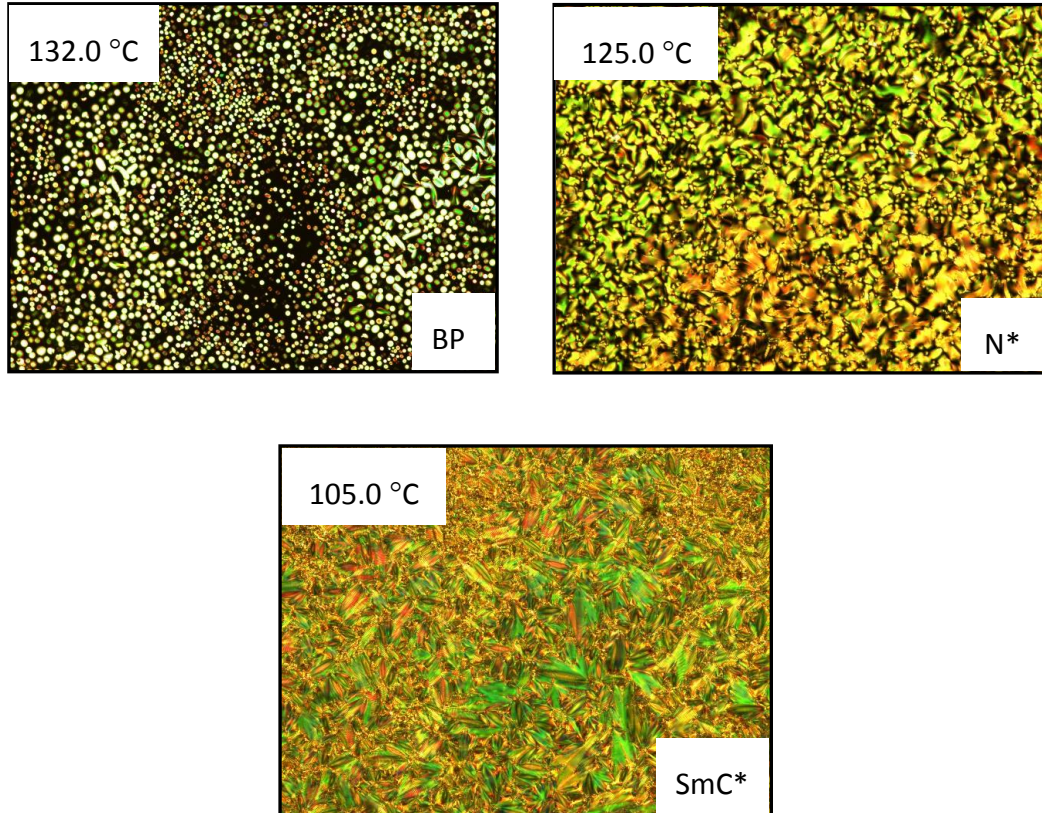
Şekil 5.137 Bileşik **18b**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı



Şekil 5.138 Bileşik **18b**'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri



Şekil 5.139 Bileşik **19b**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı

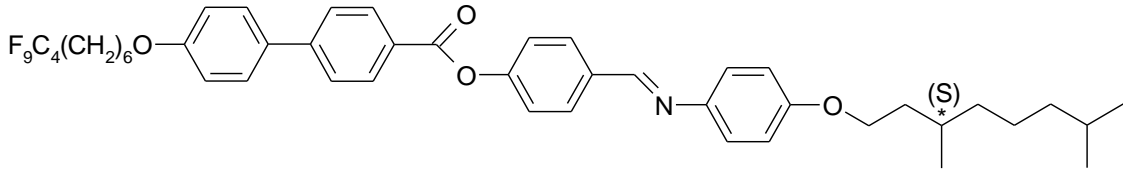


Şekil 5.140 Bileşik **19b**'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri

5.2.1.4 Semiflorlanmış Kalamitik Schiff Bazı Bileşiminin Mesomorfik Özellikleri

Sentezi gerçekleştirilip yapısı aydınlatılan semiflorlanmış kalamitik Schiff bazı bileşiminin (**20**) mesomorfik özellikleri, polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklere ait geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 5.4’de sunulmuştur.

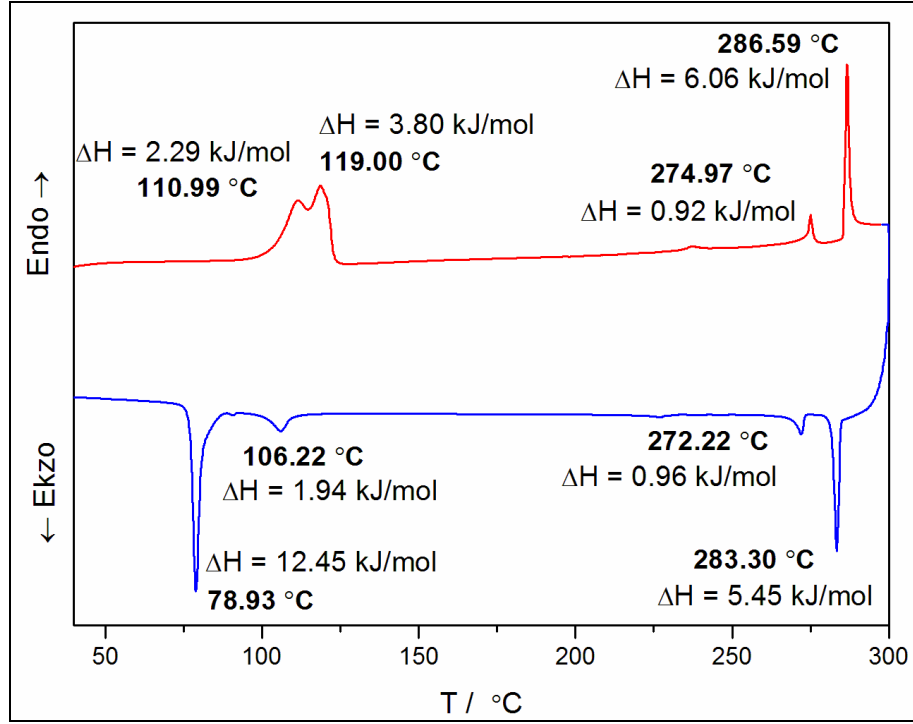
Çizelge 5.4 Bileşik **20**’nin ısıtma (I→) ve soğutma (←S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal, SmC*: Kiral smektik C mesofaz, SmA: Smektik A mesofaz ve Iso: Isotropik faz



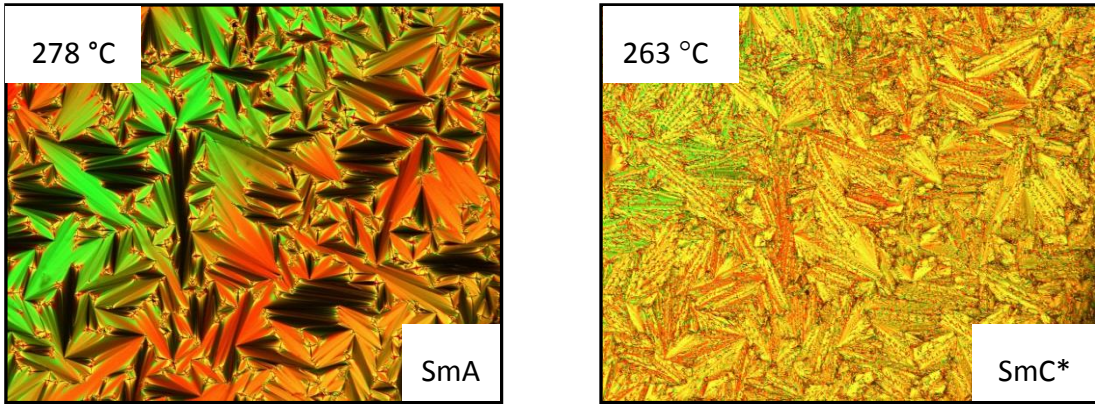
Bileşik	Faz Geçiş Sıcaklıkları T/°C [ΔH kJ mol ⁻¹] ^a
20	I→ : K ₁ 110.99 [2.29] K ₂ 119.00 [3.80] SmC* 274.97 [0.92] SmA 286.59 [6.06] Iso
	K ₁ 78.93 [12.45] K ₂ 106.22 [1.94] SmC* 272.22 [0.96] SmA 283.30 [5.45] Iso : ← S

^aPerkin-Elmer DSC-6, ısıtma ve soğutma prosesleri 10 °C/dakika oranında gerçekleştirilmiştir. Entalpiler parantez içerisinde.

Bileşik **20**’nin DSC termogramı Şekil 5.141’de ve soğutma esnasında çekilen mesofaz tekstürleri Şekil 5.142’de verilmiştir.



Şekil 5.141 Bileşik **20**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı

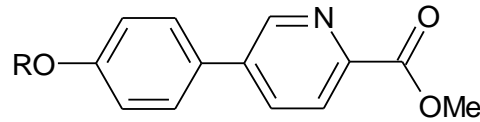


Şekil 5.142 Bileşik **20**'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri

5.2.2 Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Ester Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

Sentezi gerçekleştirilip yapıları aydınlatılan piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşiklerinin (**24a-e**) mesomorfik özellikleri, polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklere ait geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 5.5’de sunulmuştur.

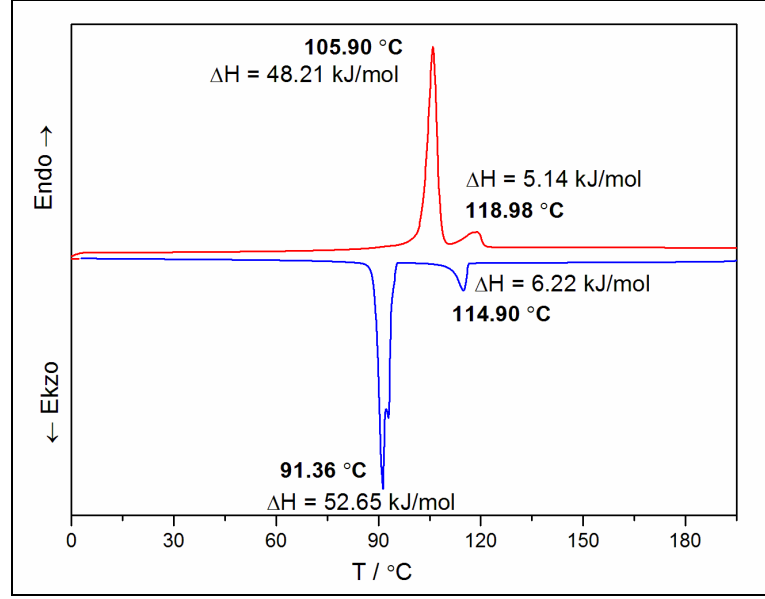
Çizelge 5.5 Bileşik **24a-e**’nin ısıtma (I→) ve soğutma (←S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal, SmA: Smektik A mesofaz ve Iso: Isotropik faz



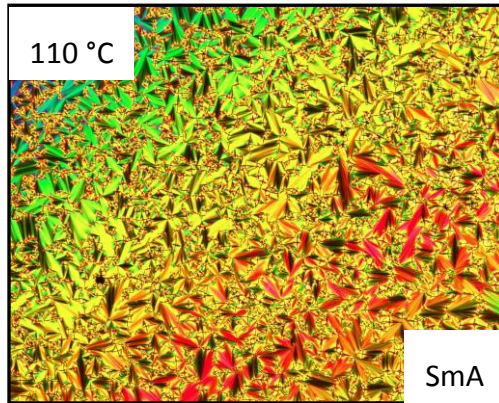
Bileşik	R	Faz Geçiş Sıcaklıkları T/°C [ΔH kJ mol ⁻¹] ^a
24a	C ₁₂ H ₂₅	I → : K 105.90 [48.21] SmA 118.98 [5.14] Iso K 91.36 [52.65] SmA 114.90 [6.22] Iso : ← S
24b		I → : K 85.11 [20.63] SmA 92.81 [2.80] Iso K 33.40 [15.32] SmA 89.89 [5.32] Iso : ← S
24c	C ₁₀ H ₂₁	I → : K ₁ 101.82 [0.74] K ₂ 109.15 [31.39] SmA 121.57 [6.81] Iso K 94.58 [44.04] SmA 118.44 [6.85] Iso : ← S
24d		I → : K ₁ 38.96 [2.39] K ₂ 67.62 [19.59] SmA 88.78 [2.36] Iso K 30.35 [14.00] SmA 81.58 [3.83] Iso : ← S
24e	C ₈ H ₁₇	I → : K 104.43 [30.77] SmA 121.58 [5.69] Iso K 88.64 [32.02] SmA 118.60 [5.85] Iso : ← S

^aPerkin-Elmer DSC-6, ısıtma ve soğutma prosesleri 10 °C/dakika oranında gerçekleştirilmiştir. Entalpiler parantez içerisinde.

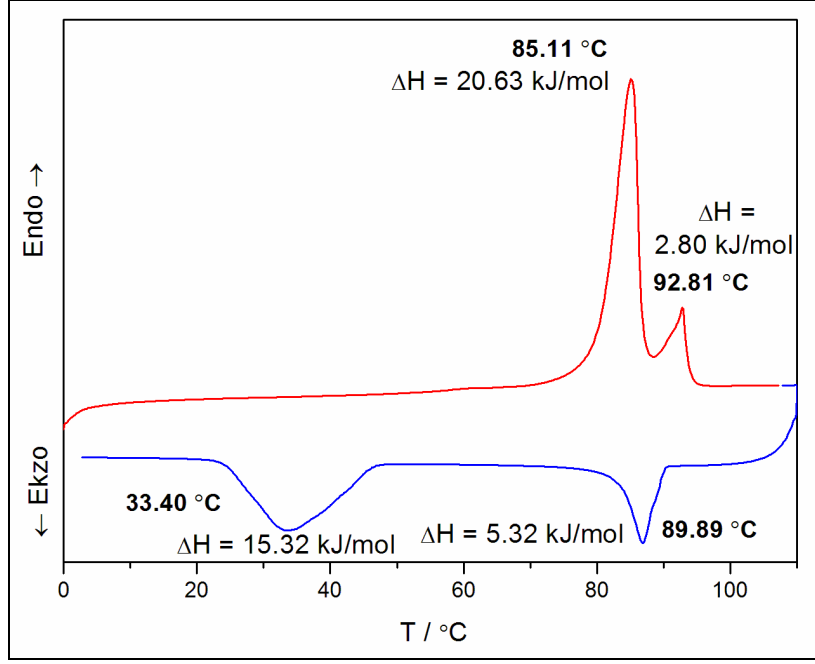
Bileşik **24a-e**’nin DSC termogramları sırasıyla Şekil 5.143, Şekil 5.145, Şekil 5.147, Şekil 5.149 ve Şekil 5.151’de ve soğutma esnasında çekilen mesofaz tekstürleri Şekil 5.144, Şekil 5.146, Şekil 5.148, Şekil 5.150 ve Şekil 5.152’de verilmiştir.



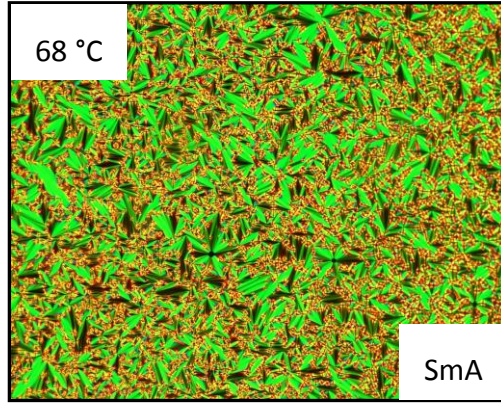
Şekil 5.143 Bileşik **24a**'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramı



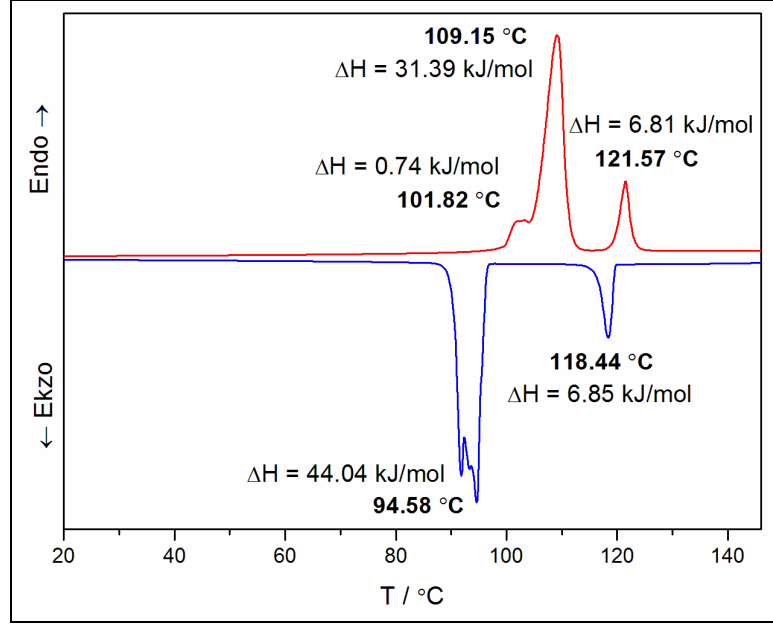
Şekil 5.144 Bileşik **24a**'nın soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürü



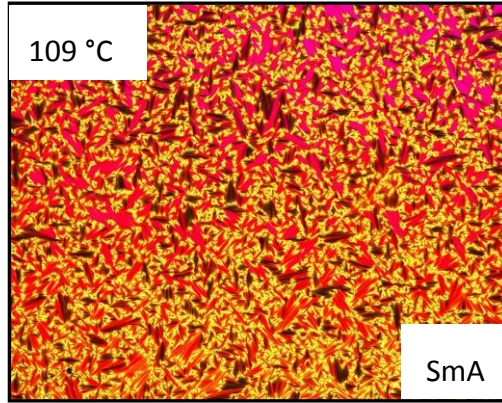
Şekil 5.145 Bileşik **24b**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı



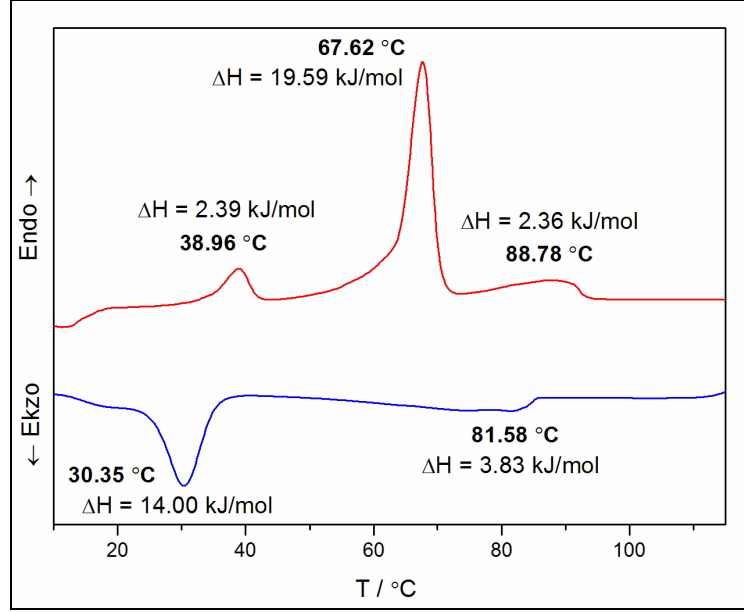
Şekil 5.146 5 µm PI kaplanmamış ITO hücreinde çapraz polarizörler arasında Bileşik **24b**'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürü



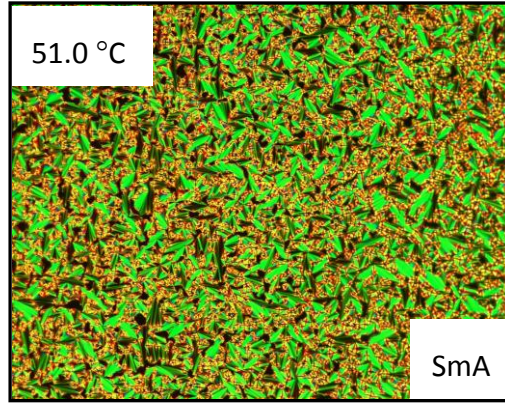
Şekil 5.147 Bileşik **24c**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı



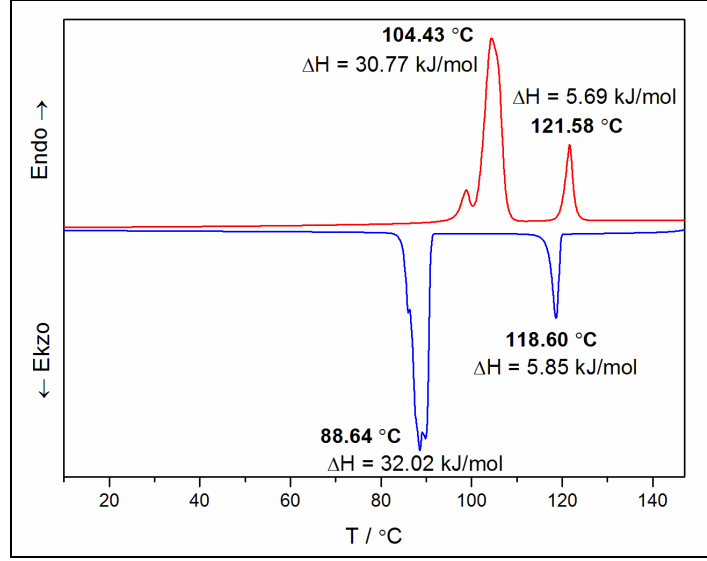
Şekil 5.148 Bileşik **24c**'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürü



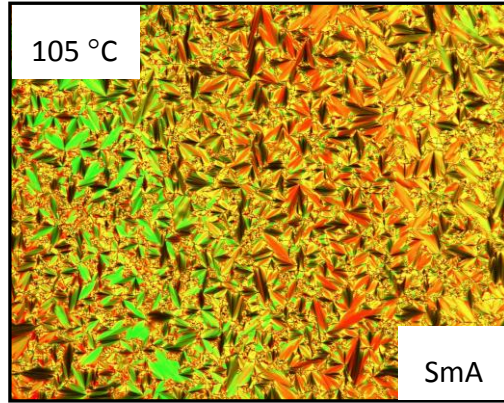
Şekil 5.149 Bileşik **24d**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı



Şekil 5.150 5 µm PI kaplanmamış ITO hücreinde çapraz polarizörler arasında Bileşik **24d**'nin soğuma esnasında gözlemlenen mesofaz tekstürü



Şekil 5.151 Bileşik **24e**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı

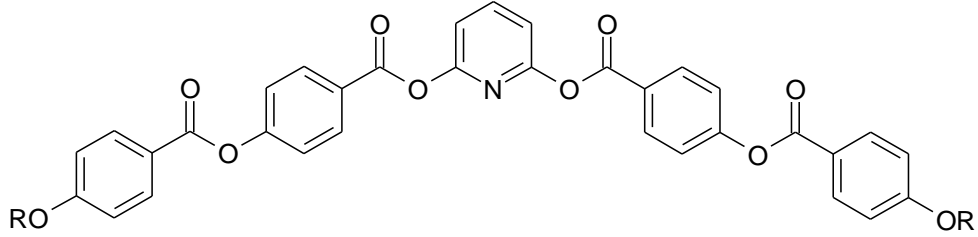


Şekil 5.152 Bileşik **24e**'nin soğuma sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürü

5.2.3 Piridin Esaslı Yeni Muz Şekli Bileşiklerin Mesomorfik Özellikleri

Sentezi gerçekleştirilip yapıları aydınlatılan piridin esaslı yeni muz şekilli bileşikler (**27a-c**), polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile incelenmiştir. Bu bileşiklere ait geçiş sıcaklıkları Çizelge 5.6'da sunulmuştur.

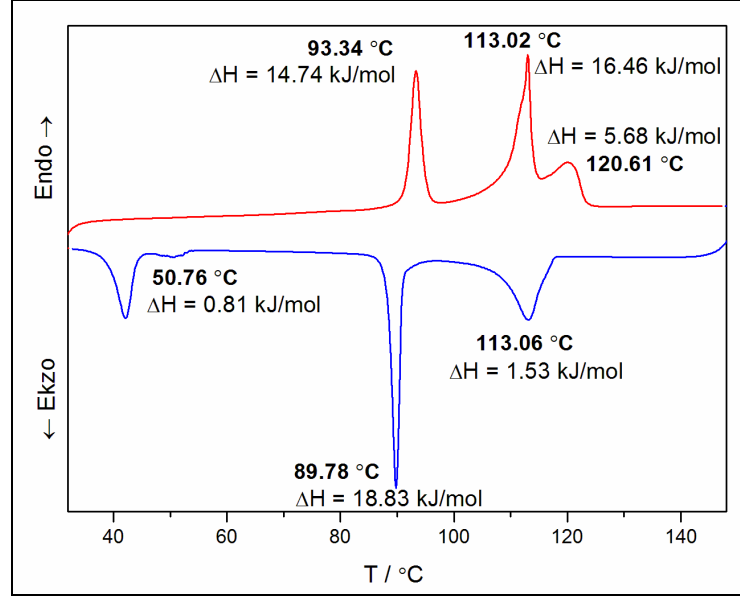
Çizelge 5.6 Bileşik **27a-c**'nin ısıtma (I→) ve soğutma (←S) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları (°C); K: Kristal ve Iso: Isotropik faz



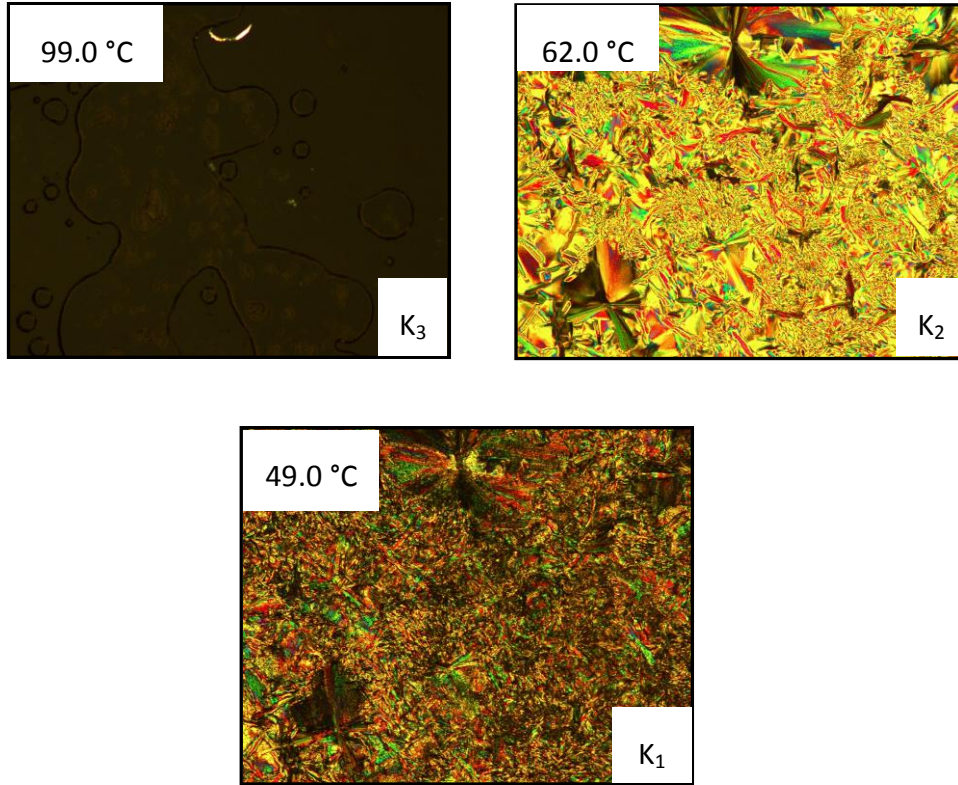
Bileşik	R	Faz Geçiş Sıcaklıkları T/°C [ΔH kJ mol ⁻¹] ^a
27a	C ₁₂ H ₂₅	I→ : K ₁ 93.34 [14.74] K ₂ 113.02 [16.46] K ₃ 120.61 [5.68] Iso K ₁ 50.76 [0.81] K ₂ 89.78 [18.83] K ₃ 113.06 [1.53] Iso : ←S
27b		I→ : K 98.32 [31.65] Iso K ₁ 77.04 [12.81] K ₂ 86.21 [14.07] Iso : ←S
27c	C ₁₀ H ₂₁	I→ : K ₁ 80.11 [12.07] K ₂ 117.19 [33.33] Iso K ₁ 58.10 [0.59] K ₂ 110.37 [13.79] Iso : ←S

^aPerkin-Elmer DSC-6, ısıtma ve soğutma prosesleri 10 °C/dakika oranında gerçekleştirilmiştir. Entalpiler parantez içerisinde.

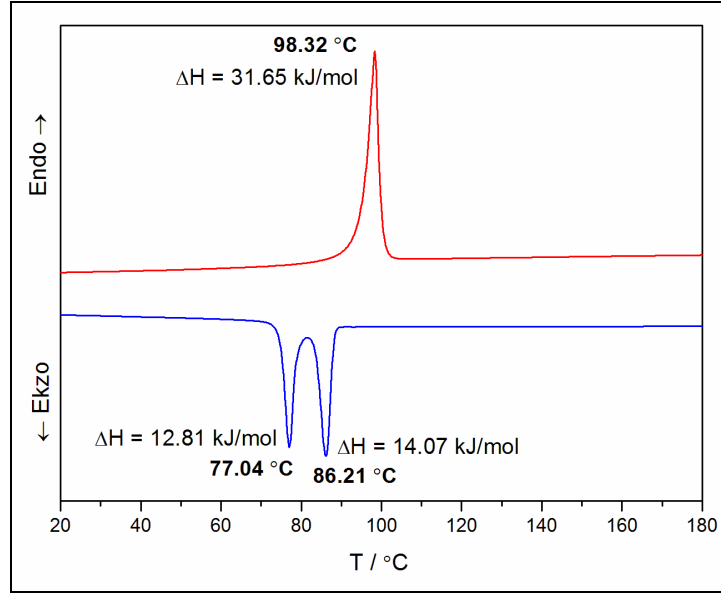
Bileşik **27a-c**'nin DSC termogramları sırasıyla Şekil 5.153, Şekil 5.155 ve Şekil 5.157'de ve soğutma esnasında çekilen mesofaz tekstürleri Şekil 5.154, Şekil 5.156 ve Şekil 5.158'de verilmiştir.



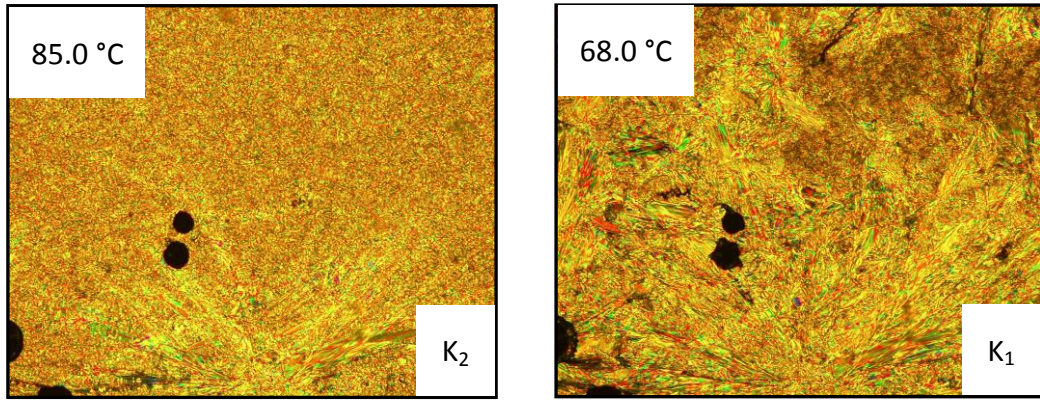
Şekil 5.153 Bileşik **27a**'nın 2. ısıtma ve soğutma termogramı



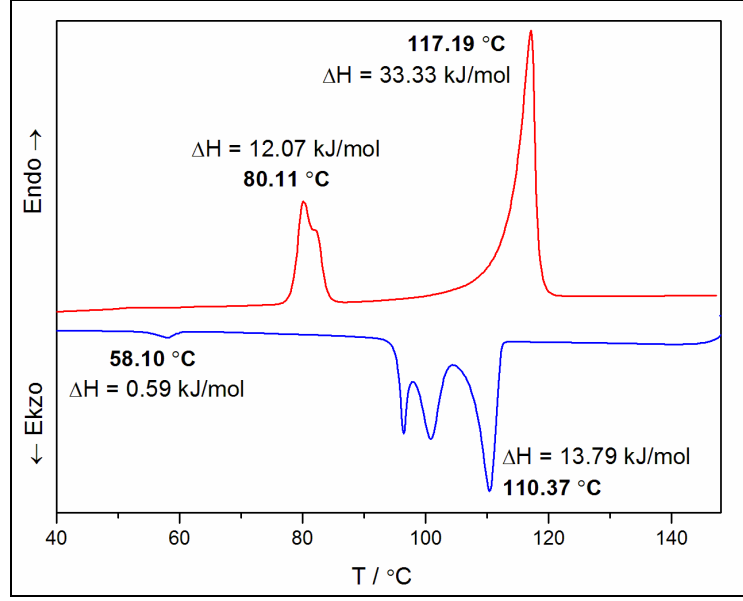
Şekil 5.154 Bileşik **27a**'nın soğuma sırasında gözlemlenen kristal tekstürleri



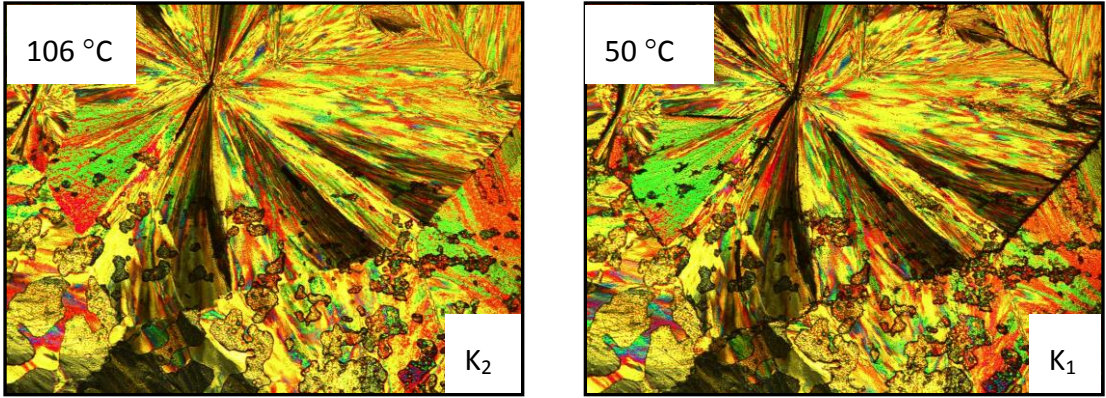
Şekil 5.155 Bileşik **27b**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı



Şekil 5.156 Bileşik **27b**'nin soğuma sırasında gözlemlenen kristal tekstürleri



Şekil 5.157 Bileşik **27c**'nin 2. ısıtma ve soğutma termogramı



Şekil 5.158 Bileşik **27c**'nin soğuma sırasında gözlemlenen kristal tekstürleri

5.3 Elektro-optik İncelemeler (EO)

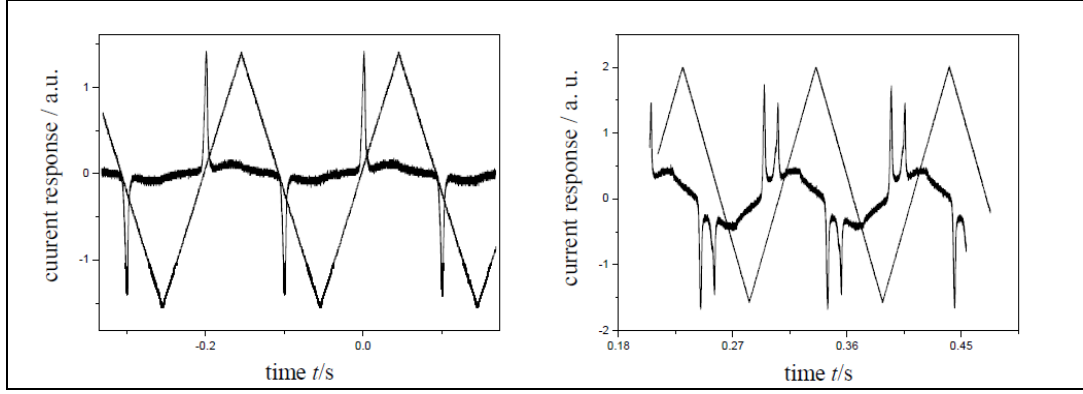
5.3.1 Çevrilme Davranışı Hakkında Genel Bilgi

Kiral kalamitik sıvı kristallerin polar çevrilebilme (switching) davranışlarının incelenmesi, polarizasyon mikroskobuna bağlı osiloskop içeren bir sistem yardımıyla gerçekleştirilir. Bu sistem sayesinde ilgili sıvı kristal numunesinin optiksel değişimleri eş zamanlı olarak gözlemlenebilir. Sıvı kristal numunede meydana gelen optiksel değişimlerdeki bilgilerin toplanması ve detaylı olarak değerlendirilmesi sisteme bağlanan bir bilgisayar ile sağlanır. Elektro-optik incelemelerle, kiral kalamitik sıvı kristallerdeki mesofaz düzeni ve polarizasyon değerinin büyüklüğü (P_s) hakkında bilgilere ulaşılır.

Elektro-optik incelemeler için isotropik haldeki sıvı kristal numune, ticari olarak temin edilen özel hücreler (cell) içerisine, kapiler kuvvet etkisiyle doldurulur. Bu hücreler, 1cm^2 yüzey alanına sahip ve farklı kalınlıklarda olabilen (5, 6, 10 μm vb.) ITO kaplı iki cam plakadan oluşur. EO incelemede, numuneye farklı voltaj, direnç, frekans değerleri uygulanarak, numuneden elde edilen akım cevabı ve numunenin mikroskop altında tekstüründe meydana gelen optiksel değişim birlikte değerlendirilir ve bileşiğin polar çevrilme özelliği hakkında sonuca varılır. Optiksel davranışın araştırılmasında genel olarak iki yöntemden yararlanır:

- a) AC alan (Alternative current field),
- b) DC alan (Direct current field).

AC alan yönteminde akım cevabı eğrisi elde edilir ve akım cevabı piklerinin integrasyonundan polarizasyonun büyüklüğü (P_s) hesaplanır. Akım cevabı eğrisinde her yarı periyotta saptanan iki pik antiferroelektrik çevrilmeyi (af switching) işaret ederken, tek pik ferroelektrik çevrilmeyi (fe switching) işaret eder (bkz. Şekil 5.159). DC alan yönteminde ise, sıvı kristal numune yavaşça soğutulur ve elde edilen halkasal alanlar (circular domains) incelenir. Moleküller, halkasal alanlar üzerinde optiksel eksene paralel ve dikey çaprazlara neden olan bir düzenlenme gösterir.

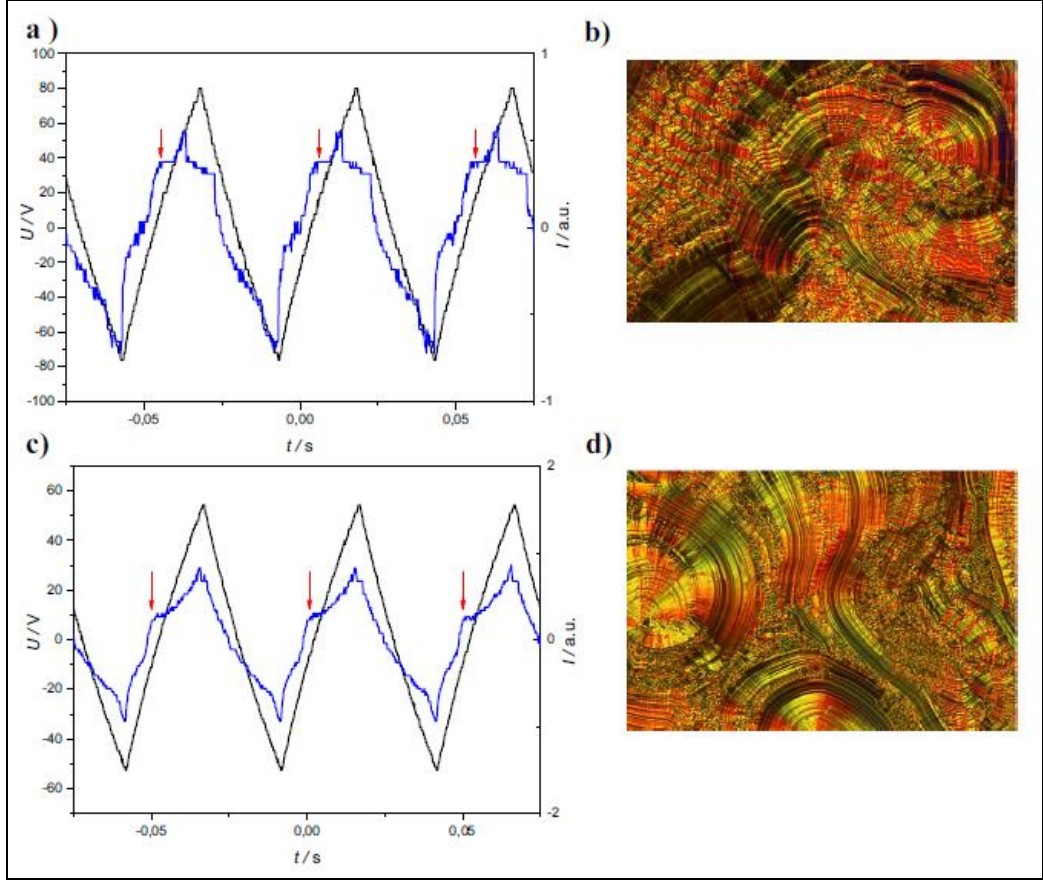


Şekil 5.159 AC alan altında elektro-optik inceleme; sol ferroelektrik çevrilme (fe switching), sağ antiferroelektrik çevrilme (af switching)

5.3.2 Yeni Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin EO İncelemeleri

Mesomorfik incelemeler sonucunda belirlenen SmC* mesofazının polar özelliklerinin incelenmesi amacıyla, kiral zincir içeren yeni kalamitik Schiff bazı bileşiği, 4-[[4-(*n*-Dodesil)fenilimino]metil]fenil 4-(*S*)-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (**18b**) örnek olarak seçilmiş ve SmC* mesofaz aralığında EO incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

Bileşik **18b**'ye düşük frekanslı AC alan üçgen dalga voltajı uygulanmış ve voltaj yavaşça artırılmıştır. SmC* mesofaz aralığında, ferroelektrik "switching" davranışa işaret eden, "switching" akım eğrilerinde çok küçük bir tek polarizasyon akım piki saptanmıştır. Piklerin altındaki alanın integrasyonu hesaplanarak elde edilen kantitatif analiz sonucunda, polarizasyonun değerinin (P_s) 70-130 nC cm⁻² aralığında olduğu belirlenmiştir (bkz. Şekil 5.160).



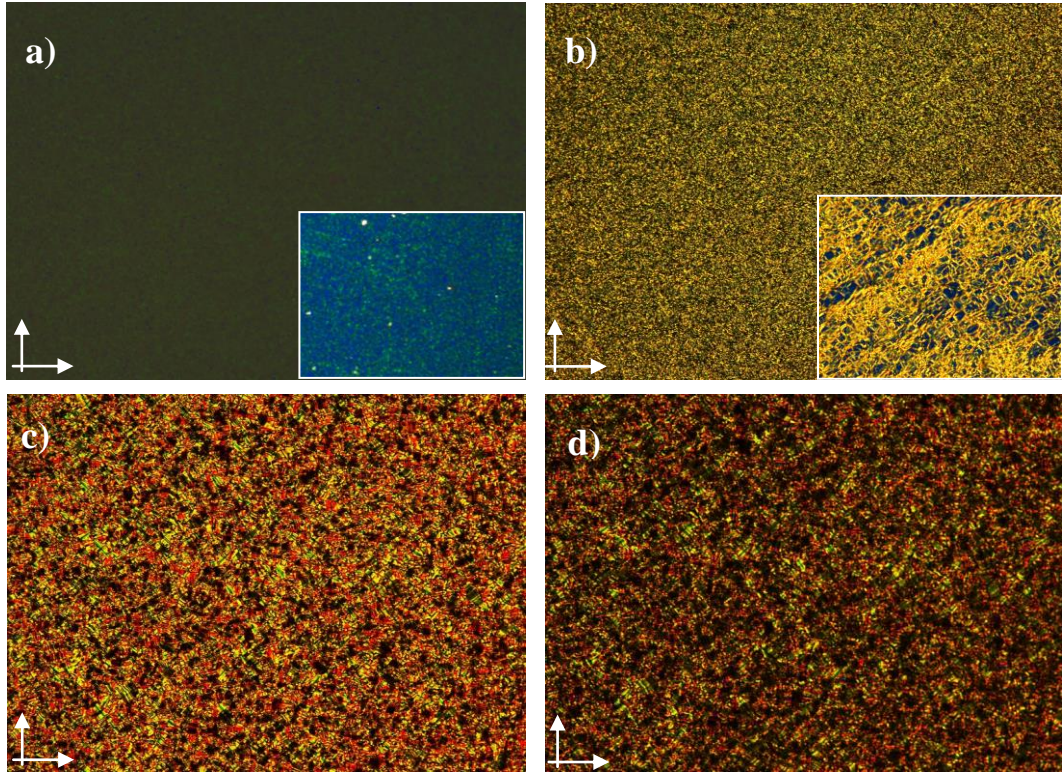
Şekil 5.160 (a ve c) Bileşik **18b**'nin üçgen dalga alanı altında $5 \mu\text{m}$ PI kaplanmamış ITO hücrelerinde elde edilen "switching" akım cevabı ve (b ve d) bu koşullarda elde edilen tekstürler, (a ve b) $T = 113 \text{ }^\circ\text{C}$, 110 Vpp , 20 Hz , $10 \text{ k}\Omega$, $P_s = 74 \text{ nC cm}^{-2}$ ve (c ve d) $T = 108 \text{ }^\circ\text{C}$, 160 Vpp , 20 Hz , $10 \text{ k}\Omega$, $P_s = 126 \text{ nC cm}^{-2}$

Bileşik **18b**'nin "switching" prosesinin optiksel incelenmesiyle, SmC^* mesofazının, voltaj verilmeden ve voltaj altında iken tekstürel değişimindeki farklılıklar Şekil 5.161'de sunulmuştur. Smektik tabakaların heliksel düzenlenmesini temsil eden "parmakizi" tekstürünün voltaj kapalı durumdaki görüntüsü, Şekil 5.161b'de belirgin bir şekilde görülmektedir. Elektrik alan uygulandığında ise, "fan-shaped" tekstür ortaya çıkmaktadır. DC voltajının yönü ters yöne çevrildiğinde ise fanların parlaklığı da tersine dönmektedir (bkz. Şekil 5.161a ve Şekil 5.161c).

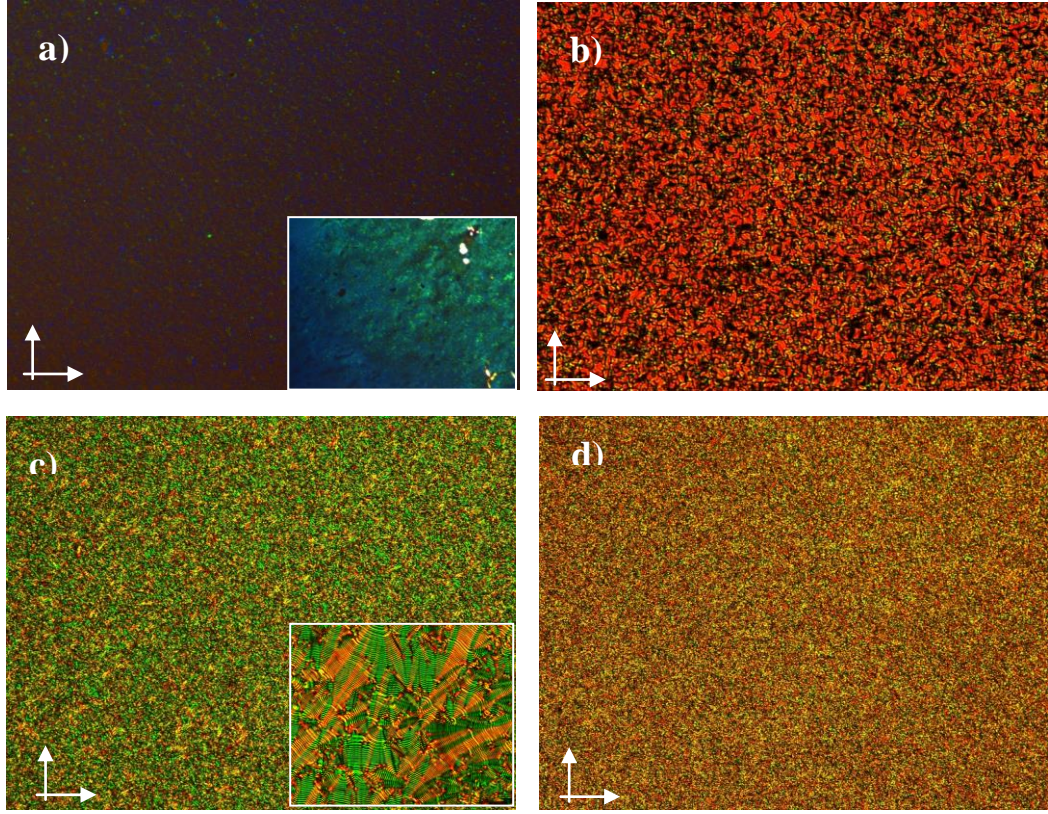


Şekil 5.161 DC voltajı altında 113 °C'de Bileşik **18b**'nin SmC* mesofazının tekstürel değişimleri; a) +10 V, b) 0 V ve c) -10 V

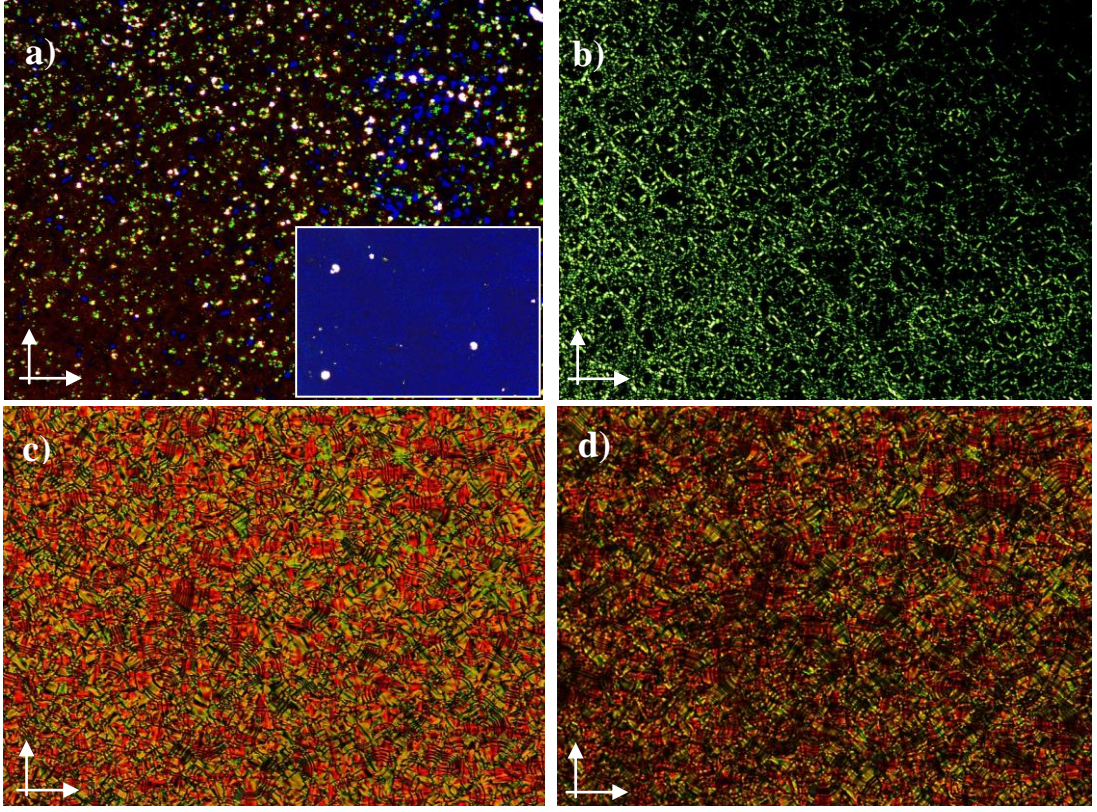
Yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinden Bileşik **14b**, Bileşik **15b** ve Bileşik **18b**'nin çapraz polarizörler arasında elde edilen mesofaz tekstürleri, Şekil 5.162 – Şekil 5.164'de sunulmuştur.



Şekil 5.162 5 µm PI kaplanmamış ITO hücrelerinde çapraz polarizörler arasında Bileşik **14b**'nin soğutma esnasında gözlemlenen mesofazlarının tekstürleri. a) 156.40 °C'de "Blue" faz tekstürü, b) 146.0 °C'de kiral nematik faza ait "focal conic" tekstür (ek küçük tekstür: 155.0 °C'de kiral nematik faza ait "oily streak" tekstür, c) 135.0 °C'de SmC* faza ait "parmak izi" tekstürü ve d) 63.0 °C'de SmX mesofazına ait tekstür



Şekil 5.163 5 μm PI kaplanmamış ITO hücrelerinde çapraz polarizörler arasında Bileşik **15b**'nin soğutma esnasında gözlemlenen mesofazlarının tekstürleri. a) 166.40 °C'de "Blue" fazın "platelet" tekstürü (ek küçük tekstür: 166.7 °C'de "Blue" fazın mavimsi tekstürü, b) 165.0 °C'de kiral nematik faza ait "focal conic" tekstür c) 138.0 °C'de SmC* faza ait "parmak izi" tekstürü (ek küçük tekstür: yüksek elektriksel alan (2 Vpp, 100 Hz, 5 k Ω) uygulandıktan sonra 130 °C'de SmC* fazına ait "parmak izi" tekstürü ve d) 70.0 °C'de SmX mesofazına ait tekstür



Şekil 5.164 5 μm PI kaplanmamış ITO hücrelerinde çapraz polarizörler arasında Bileşik **18b**'nin soğuma esnasında gözlemlenen mesofazlarının tekstürleri. a) 131.70 °C'de "Blue" fazın "platelet" tekstürü (ek küçük tekstür: 133.0 °C'de "Blue" fazın mavimsi tekstürü, b) 125.7 °C'de kiral nematik faza ait "oily streak" tekstür c) 112.0 °C'de SmC* faza ait "parmak izi" tekstürü ve d) 51.0 °C'de SmX mesofazına ait tekstür

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Sentez ve Karakterizasyon

Sıvı kristal sistemlerinde yapı-mesogenite ilişkisinin belirlenmesinde, molekül geometrisi ve molekülde yer alan grupların çeşitliliği büyük rol oynar. Moleküler yapısında heteroatom içeren sıvı kristaller, heteroatomların güçlü elektronegatif doğasından ötürü ilginç fiziksel özellikler sergilerler. Azot, oksijen ve kükürt gibi heteroatomların varlığı, molekülün polarlığını, polarizlenebilmesini ve geometrik şeklini etkilemekle birlikte, molekülün sıvı kristal özelliklerinde de belirgin değişiklikler meydana getirirler.

Son yıllarda heteroatom olarak azotun kullanıldığı sıvı kristal sistemleri dikkat çekmektedir. Azot atomu özellikle kalamitik, diskotik veya muz şekilli molekül geometrisine sahip sıvı kristal sistemlerin çok çeşitli yapısal segmentleri olarak moleküllerin farklı pozisyonlarında yer alabilmekte ve moleküllerin mesofazlarında ilginç özellikler ortaya çıkabilmektedir.

Sıvı kristal özellikler üzerinde heteroatom etkisinin incelenmesini amaçlayan bu çalışmada temel olarak, çubuksu ve muz şekilli molekül geometrilerine sahip yeni bileşiklerin dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilerek, mesomorfik özellikleri incelenmiştir. Tez kapsamındaki yeni bileşiklerde heteroatom;

- Kalamitik Schiff bazlarında bağlayıcı *imin* grubunda,

- Kalamitik Schiff bazlarında hareketli segmenti oluşturan *semiflorlanmış* uç zincirlerde,
- Kalamitik bifenil esterlerde sert çekirdek ünitesi olarak *piridin* halkasında,
- "Bent-core" yapılar da merkezi *piridin* çekirdeğinde

kullanılarak sentezlenen bileşiklerin mesomorfik özellikleri incelenmiştir.

Literatüre kazandırılan yeni mesogenik bileşiklerin yapıları, spektroskopik yöntemler (¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS) ve bazı bileşikler için elementel analizden yararlanılarak karakterize edilmiş, sıvı kristal özellikleri ise polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile belirlenmiştir. Tez kapsamında elde edilen bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu üç başlık altında incelenmiştir.

- Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi,
- Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Ester Bileşiklerinin Sentezi,
- Piridin Esaslı Muz Şekli Bileşiklerin Sentezi.

6.1.1 Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi

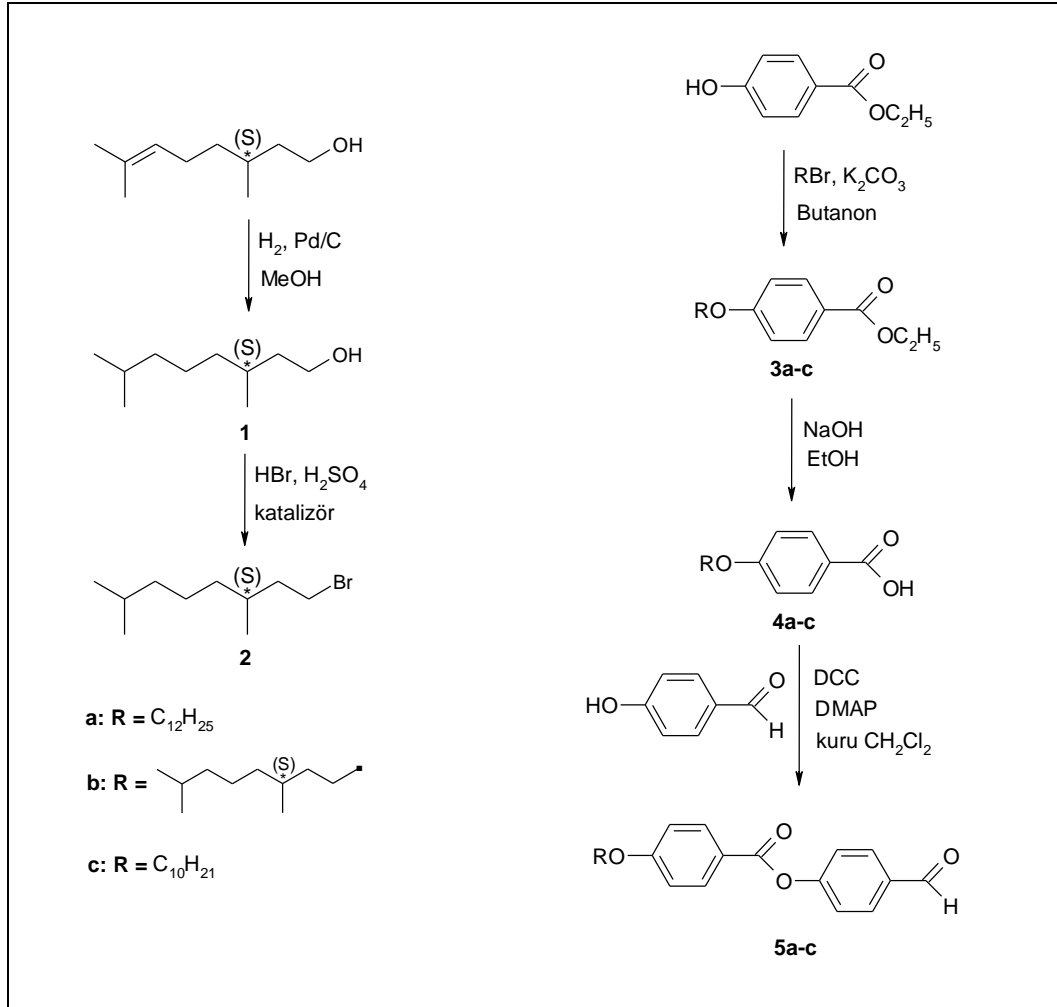
Kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin sentezine, molekül yapılarında yer alan farklı uzunluk ve türdeki aldehit ve anilin segmentlerinin sentezi ile başlanmıştır.

6.1.1.1 Aldehit Ünitelerinin Sentezi

Kalamitik Schiff bazı bileşiklerinde; ester bağının yönünün, aromatik halka sayısının ve uç zincirlerin mesomorfik özellikler üzerine olan etkilerini incelemek amacıyla, birbirlerine göre farklı moleküler yapıda olan üç seri aldehit bileşiği sentezlenmiştir. 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**5a-c**) bileşiklerinin sentezi Şekil 6.1'de, 4-Alkiloksifenil 4-formilbenzoat (**8a,b**) bileşiklerinin sentezi Şekil 6.2'de ve 4-Formilfenil 4'-[(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenilkarboksilat (**11**) bileşiğinin sentezi, Şekil 6.3'de sunulan sentez şeması izlenerek gerçekleştirilmiştir.

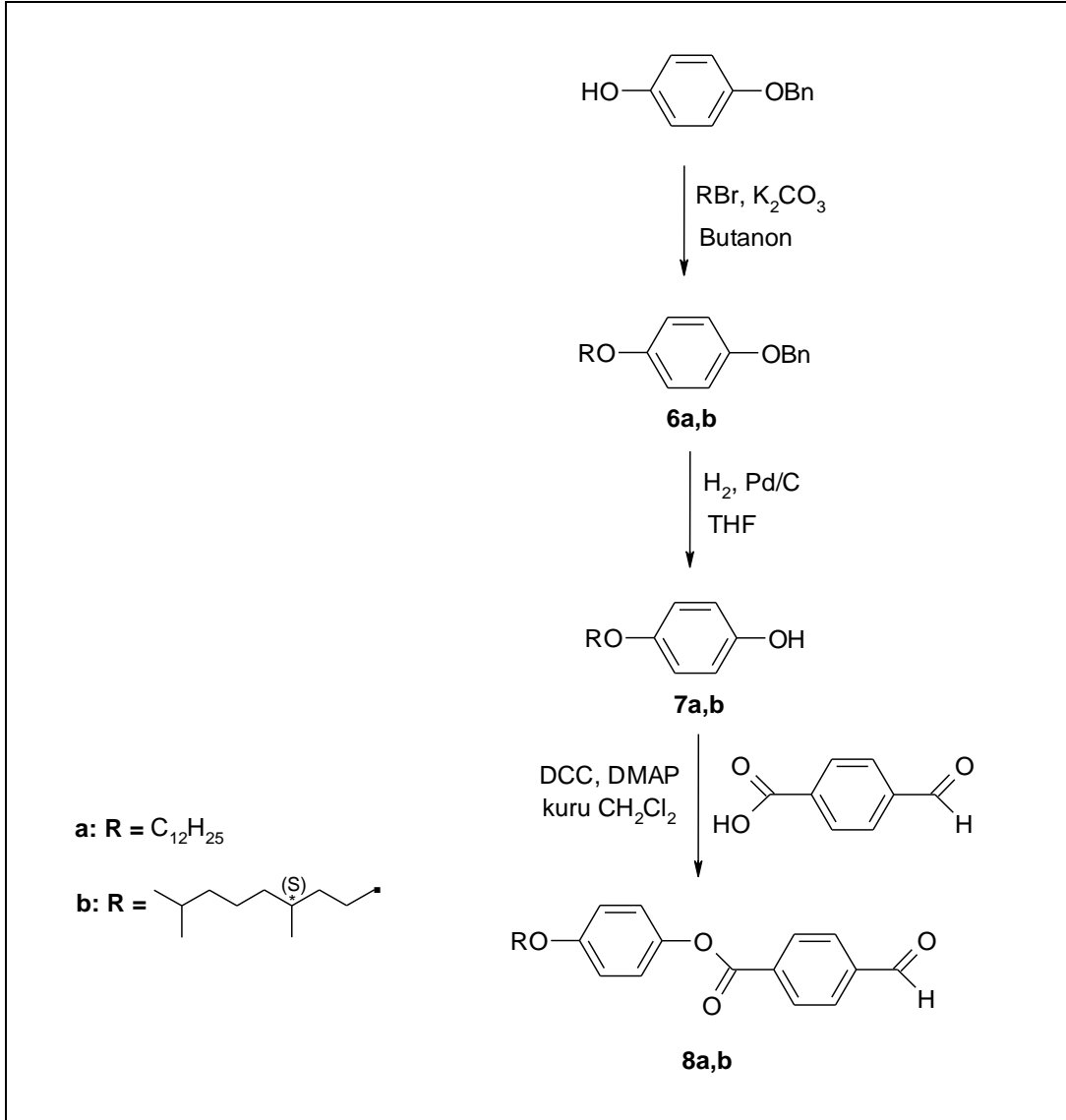
Moleküler kiralitenin yapıya girişinin sağlanabilmesi amacıyla, uç pozisyonunda kiral (*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi zinciri içeren tüm başlangıç ve hedef bileşikler için, kiral alkil bromürün eldesi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada ticari olarak satın alınan (*S*)-(-)- β -Sitronellol bileşiği, katalitik hidrojenasyon şartları altında indirgenerek (*S*)-3,7-

Dimetiloktanol (**1**) bileşiği elde edilmiş olup, ikinci aşamada bu bileşiğin H₂SO₄ ve HBr (% 48) varlığında ve tetra-*n*-butilamonyum hidrojen sülfat katalizörlüğünde bromlanmasıyla kiral alkil bromür bileşiği, (*S*)-1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (**2**) elde edilmiştir.



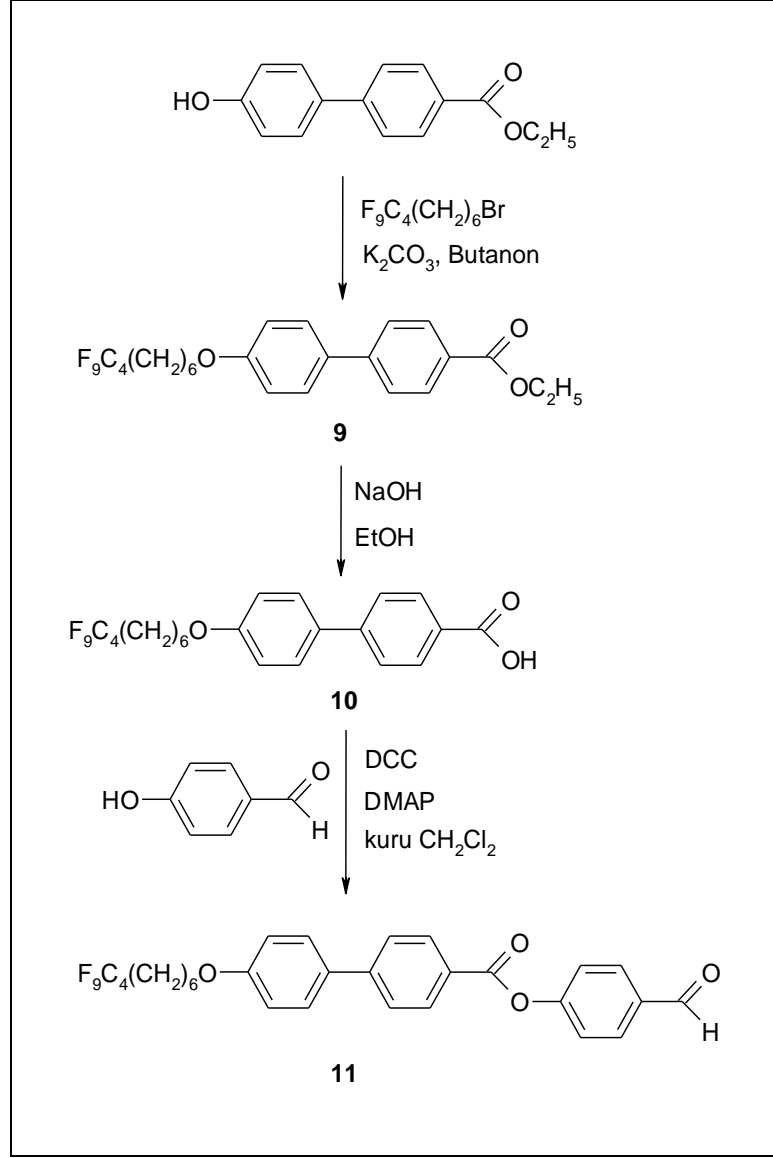
Şekil 6.1 4-[4-(Alkiloksi)benzoyloksi]benzaldehit (**5a-c**) bileşiklerinin sentez şeması

5a-c bileşiklerinin sentezi için, ilk aşamada ticari olarak temin edilen Etil 4-Hidroksibenzoat ile ilgili alkil bromürlerin Williamson Eter Reaksiyonu sonucu Etil 4-alkiloksibenzoat (**3a-c**) bileşikleri elde edilmiştir. Bileşik **3a-c**'nin NaOH varlığında ve etanol çözücüsünde hidrolizi sonucu 4-alkiloksibenzoik asit bileşikleri (**4a-c**) sentezlenmiştir. Son aşamada ise Bileşik **4a-c**'nin 4-Hidroksibenzaldehit ile DCC ve DMAP katalizörlüğünde esterleşme reaksiyonu sonucu, hedef aldehit bileşikleri **5a-c**'ye ulaşılmıştır.



Şekil 6.2 4-Alkiloksifenil 4-formilbenzoat (**8a,b**) bileşiklerinin sentez şeması

4-Alkiloksifenil 4-formilbenzoat (**8a,b**) bileşiklerinin sentezi, üç aşamada gerçekleştirilmiştir: İlk aşamada 4-Benziloksifenol ile *n*-dodesil bromür veya (*S*)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan'ın K₂CO₃ varlığında ve butanon çözücüsünde Williamson Eter Reaksiyonu sonucu 4-Alkiloksifenil benzil eter (**6a,b**) sentezlenmiştir. Bileşik **6a,b**'nin katalitik hidrojenasyon şartları altında (H₂, % 10 Pd/C), benzil grubunun uzaklaştırılması ile 4-Alkiloksifenol (**7a,b**) bileşikleri elde edilmiştir. Son aşamada Bileşik **7a,b**'nin 4-Formilbenzoik asit ile DCC ve DMAP katalizörlüğünde esterleşme reaksiyonu sonucu, aldehit bileşiği **8a,b** 'ye ulaşılmıştır.



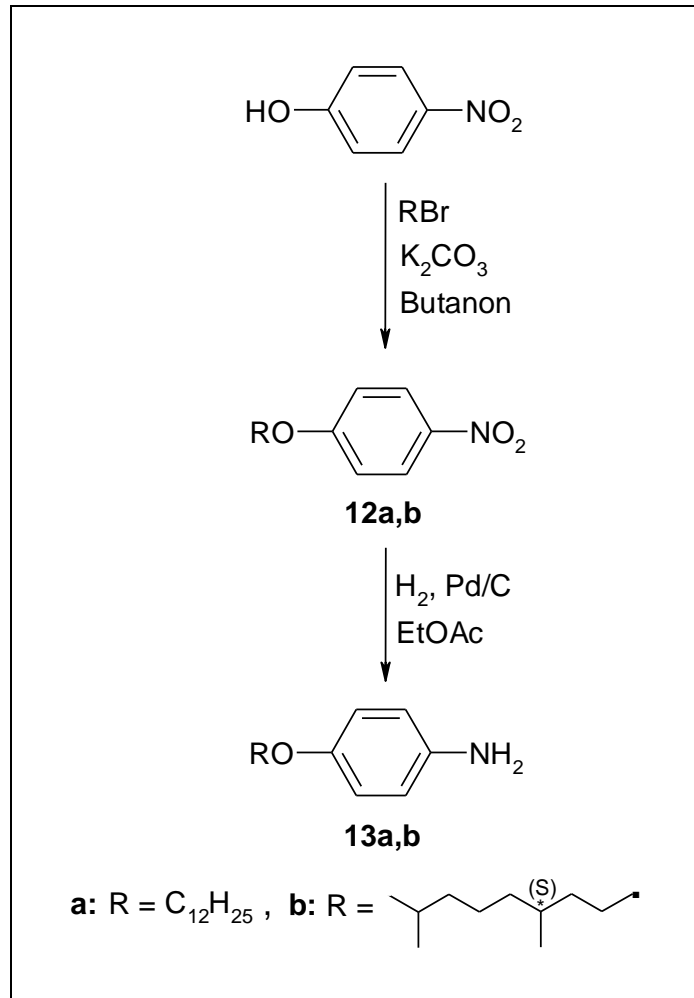
Şekil 6.3 4-Formilfenil 4'-[(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)bifenilkarboksilat (**11**) bileşiğinin sentez şeması

Uç zincirde heteroatom kullanımının mesomorfik özelliklere etkisinin incelenmesi amacıyla, molekülde semiflorlanmış zincirin kullanıldığı kalamitik Schiff bazı bileşiğinin (**20**) aldehit segmentinin sentezine, Etil 4'-Hidroksi-4-bifenilkarboksilatın 7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesil bromür ile K_2CO_3 varlığında ve butanon çözücüsünde Williamson Eter Reaksiyonu ile Bileşik **9**'un eldesi ile başlanmıştır. Ardından, Bileşik **9**'un NaOH ve etanol varlığında geri soğutucu altında kaynatılmasıyla gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu sonucu 4'-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonaflorodesiloksi)-4-bifenilkarboksilik asit (**10**) sentezlenmiştir. Son basamakta ise Bileşik **10**'un 4-Hidroksi

benzaldehit ile DCC ve DMAP katalizörlüğünde esterleşmesi sonucu Bileşik **11**'e ulaşılmıştır.

6.1.1.2 Anilin Ünitelerinin Sentezi

Kalamitik Schiff bazı bileşiklerinden 4-Dodesiloksianilin (**13a**) segmenti içeren Bileşik **14a**, **14b**, **15a**, **15b** ve **20** ile 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin (**13b**) segmenti içeren Bileşik **16a**, **16b**, **17a** ve **17b**'nin ilgili anilin segmentlerinin eldesi Şekil 6.4'de sunulan sentez yolu izlenerek gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.4 4-Alkiloksianilin (**13a,b**) bileşiklerinin sentez şeması

Bileşik **13a,b**'nin eldesi için öncelikle 4-Nitrofenol ile ilgili alkil bromürün Williamson Eter Reaksiyonu sonucu 4-alkiloksinitrobenzen (**12a,b**) bileşikleri elde edilmiştir. Ardından, bu bileşiklerde yer alan nitro grubunun katalitik hidrojenasyon şartları

altında (H₂, % 10 Pd/C) anilin grubuna indirgenmesi sonucu 4-alkiloksianilin (**13a,b**) bileşiklerine ulaşılmıştır.

6.1.1.3 Yeni Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi

Yeni kalamitik Schiff bazı bileşikleri, molekül yapılarında yer alan anilin segmentlerinin farklılaştırılmasına uygun olarak, üç farklı grup altında toplanabilir:

1- 4-Dodesiloksianilin segmenti içeren yeni kalamitik Schiff bazı bileşikleri (Bileşik **14a**, **14b**, **15a** ve **15b**) (bkz. Şekil 6.5),

2- 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin segmenti içeren yeni kalamitik Schiff bazı bileşikleri:

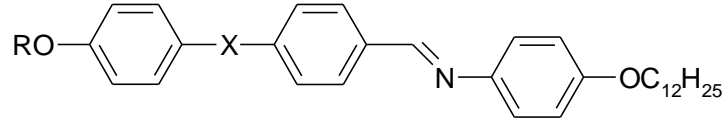
- **16a**, **16b**, **17a** ve **17b** bileşikleri için Şekil 6.6,

- Bileşik **20** için Şekil 6.8,

3- 4-Dodesilanilin segmenti içeren yeni kalamitik Schiff bazı bileşikleri (Bileşik **18b** ve **19b**) (bkz. Şekil 6.7).

Yukarıda üç grup altında toplanan yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin sentezinde, ortak olarak aynı sentez metodu uygulanarak hedef moleküllere ulaşılmıştır: İlgili aldehit bileşiği (**5a-c**, **8a,b** veya **11**), anilin türevi bileşiklerle (**13a,b** veya 4-Dodesilanilin) kuru etanol içerisinde ve birkaç damla glacial asetik asit varlığında geri soğutucu altında kaynatılmasıyla hedef Schiff bazı bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.1 4-Dodesiloksianilin türevi yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**14a,b** ve **15a,b**) CDCl_3 'de çekilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



14a,b

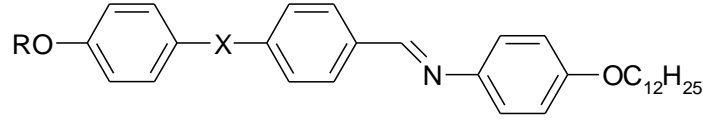
15a,b

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

b: $\text{R} =$

<i>Bileşik</i>	<i>R</i>	<i>X</i>	$\delta_{\text{CH=N}}$	$\delta_{\text{Aromatik H}}$
14a	a	COO	s; 8.51	d; 8.17, d; 7.97, d; 7.33, d; 7.25, d; 7.00, d; 6.95
14b	b	COO	s; 8.51	d; 8.17, d; 7.97, d; 7.34, d; 7.25, d; 7.00, d; 6.97
15a	a	OOC	s; 8.59	d; 8.29, d; 8.03, d; 7.31, d; 7.15, d; 6.97, d; 6.95
15b	b	OOC	s; 8.59	d; 8.29, d; 8.03, d; 7.31, d; 7.15, d; 6.97, d; 6.95

Çizelge 6.2 4-Dodesiloksianilin türevi yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**14a,b** ve **15a,b**) CDCl₃'de çekilen ¹³C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



14a,b

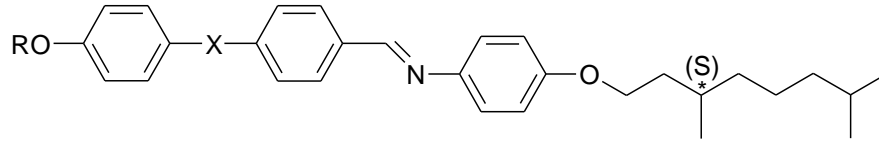
15a,b

a: R = C₁₂H₂₅

b: R =

<i>Bileşik</i>	<i>R</i>	<i>X</i>	δ_{CO}	$\delta_{\text{CH=N}}$	$\delta_{\text{Aromatik C}}$	$\delta_{\text{Aromatik CH}}$
14a	a	COO	164.60	157.04	163.69, 157.97, 153.25, 144.48, 134.02, 121.27	132.34, 129.75, 122.19, 122.18, 115.02, 114.36
14b	b	COO	164.63	157.05	163.65, 157.92, 153.17, 144.53, 134.05, 121.23	132.34, 129.71, 122.20, 122.17, 114.97, 114.35
15a	a	OOC	165.12	156.40	158.49, 157.00, 144.19, 143.96, 140.87, 131.43	130.48, 128.47, 122.43, 122.32, 115.15, 115.06
15b	b	OOC	165.14	156.41	158.47, 156.96, 144.15, 143.92, 140.85, 131.39	130.48, 128.46, 122.44, 122.32, 115.12, 115.03

Çizelge 6.3 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin türevi yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (16a,b ve 17a,b) CDCl₃'de çekilen ¹H-NMR spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



16a,b

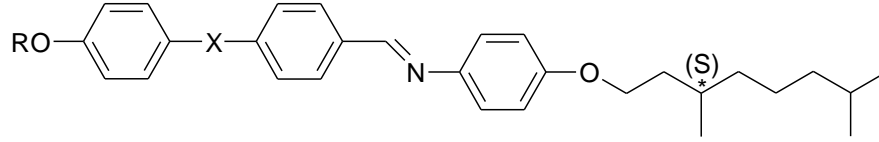
17a,b

a: R = C₁₂H₂₅

b: R =

<i>Bileşik</i>	<i>R</i>	<i>X</i>	$\delta_{\text{CH=N}}$	$\delta_{\text{Aromatik H}}$
16a	a	COO	s; 8.51	d; 8.17, d; 7.97, d; 7.33, d; 7.25, d; 7.00, d; 6.95
16b	b	COO	s; 8.51	d; 8.17, d; 7.97, d; 7.33, d; 7.25, d; 7.00, d; 6.95
17a	a	OOC	s; 8.59	d; 8.29, d; 8.03, d; 7.31, d; 7.15, d; 6.97, d; 6.95
17b	b	OOC	s; 8.59	d; 8.29, d; 8.03, d; 7.31, d; 7.15, d; 6.97, d; 6.96

Çizelge 6.4 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin türevi yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (16a,b ve 17a,b) CDCl₃'de çekilen ¹³C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



16a,b

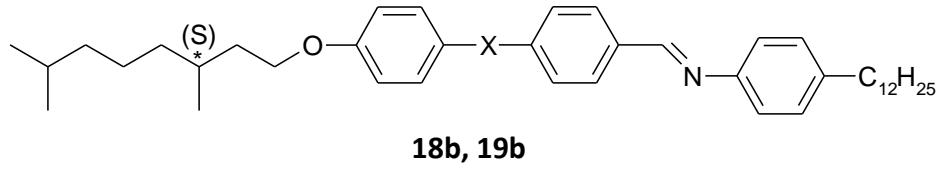
17a,b

a: R = C₁₂H₂₅

b: R =

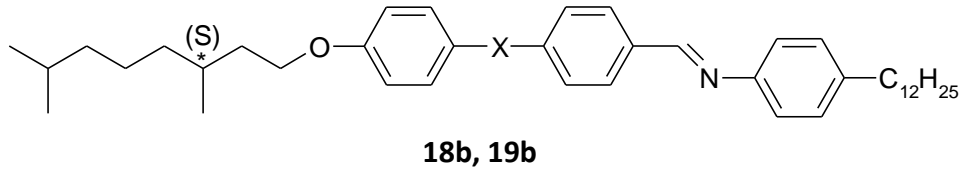
Bileşik	R	X	δ_{CO}	$\delta_{\text{CH=N}}$	$\delta_{\text{Aromatik C}}$	$\delta_{\text{Aromatik CH}}$
16a	a	COO	164.64	157.07	163.67, 157.91, 153.18, 144.55, 134.05, 121.22	132.35, 129.72, 122.21, 122.18, 114.98, 114.34
16b	b	COO	164.60	157.02	163.67, 157.96, 153.24, 144.52, 134.04, 121.30	132.34, 129.74, 122.19, 122.18, 115.04, 114.38
17a	a	OOC	165.13	156.42	158.46, 156.98, 144.15, 143.92, 140.85, 131.40	130.49, 128.47, 122.45, 122.32, 115.12, 115.04
17b	b	OOC	165.11	156.39	158.47, 156.98, 144.20, 143.97, 140.88, 131.40	130.48, 128.47, 122.43, 122.32, 115.15, 115.08

Çizelge 6.5 4-Dodesilanilin türevi yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**18b** ve **19b**) CDCl₃'de çekilen ¹H-NMR spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



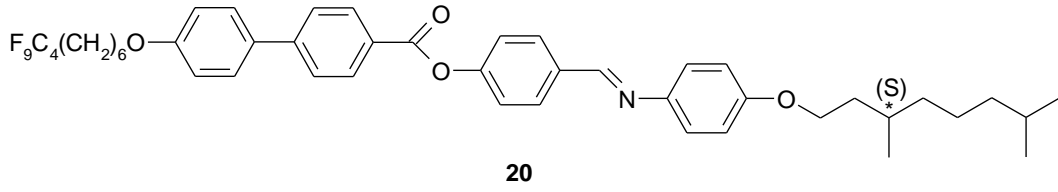
<i>Bileşik</i>	<i>X</i>	$\delta_{\text{CH=N}}$	$\delta_{\text{Aromatik H}}$
18b	COO	s; 8.50	d; 8.18, d; 7.98, d; 7.35, d; 7.23, d; 7.19, d; 7.01
19b	OOC	s; 8.59	d; 8.30, d; 8.05, d; 7.25, d; 7.23, d; 7.16, d; 6.96

Çizelge 6.6 4-Dodesilanilin türevi yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**18b** ve **19b**) CDCl₃'de çekilen ¹³C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



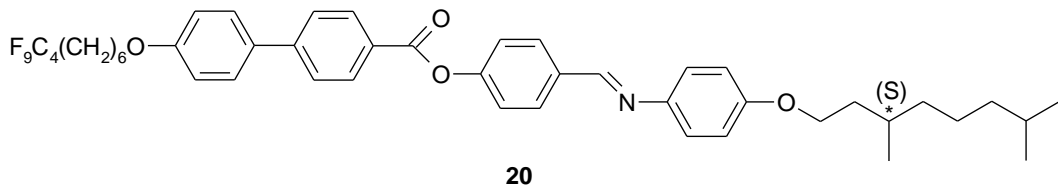
<i>Bileşik</i>	<i>X</i>	δ_{CO}	$\delta_{\text{CH=N}}$	$\delta_{\text{Aromatik C}}$	$\delta_{\text{Aromatik CH}}$
18b	COO	164.64	157.07	163.67, 157.91, 153.18, 144.55, 134.05, 121.22	132.35, 129.72, 122.21, 122.18, 114.98, 114.34
19b	OOC	165.11	156.39	158.47, 156.98, 144.20, 143.97, 140.88, 131.40	130.48, 128.47, 122.43, 122.32, 115.15, 115.08

Çizelge 6.7 Semiflorlanmış zincire sahip yeni kalamitik Schiff bazı bileşiğinin (**20**) CDCl₃'de çekilen ¹H-NMR spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



<i>Bileşik</i>	$\delta_{\text{CH=N}}$	$\delta_{\text{Aromatik H}}$
20	s; 8.52	d; 8.27, d; 7.99, d; 7.72, d; 7.62, d; 7.37, d; 7.26, d; 7.02, d; 6.96

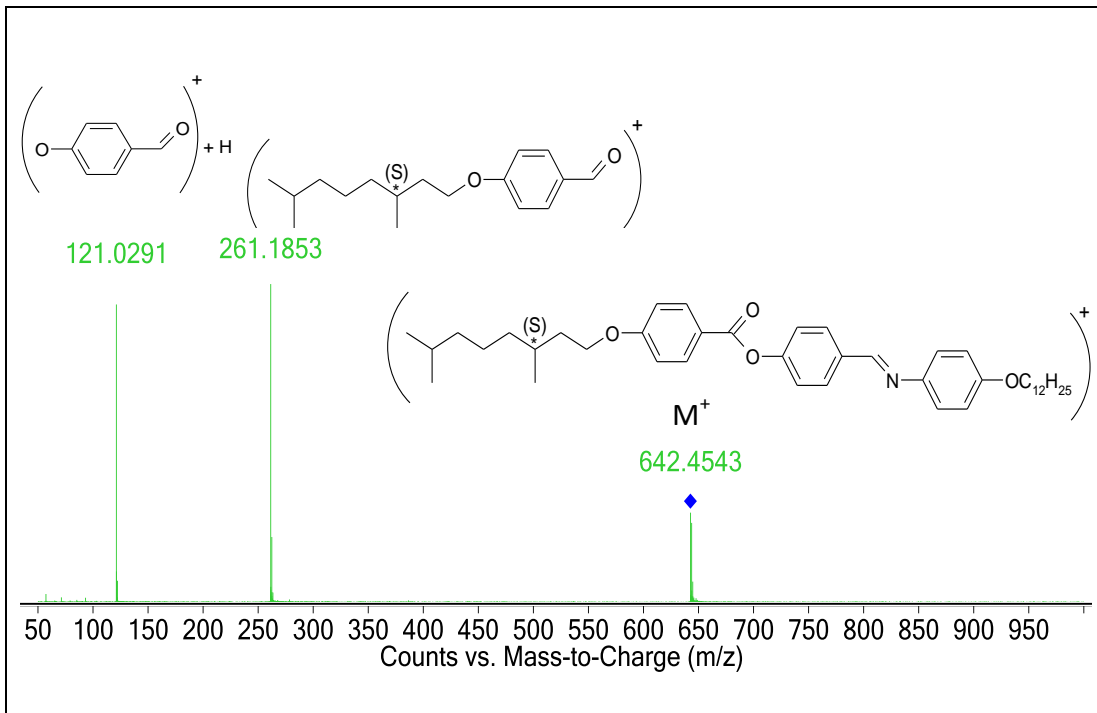
Çizelge 6.8 Semiflorlanmış zincire sahip yeni kalamitik Schiff bazı bileşiğinin (**20**) CDCl₃'de çekilen ¹³C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



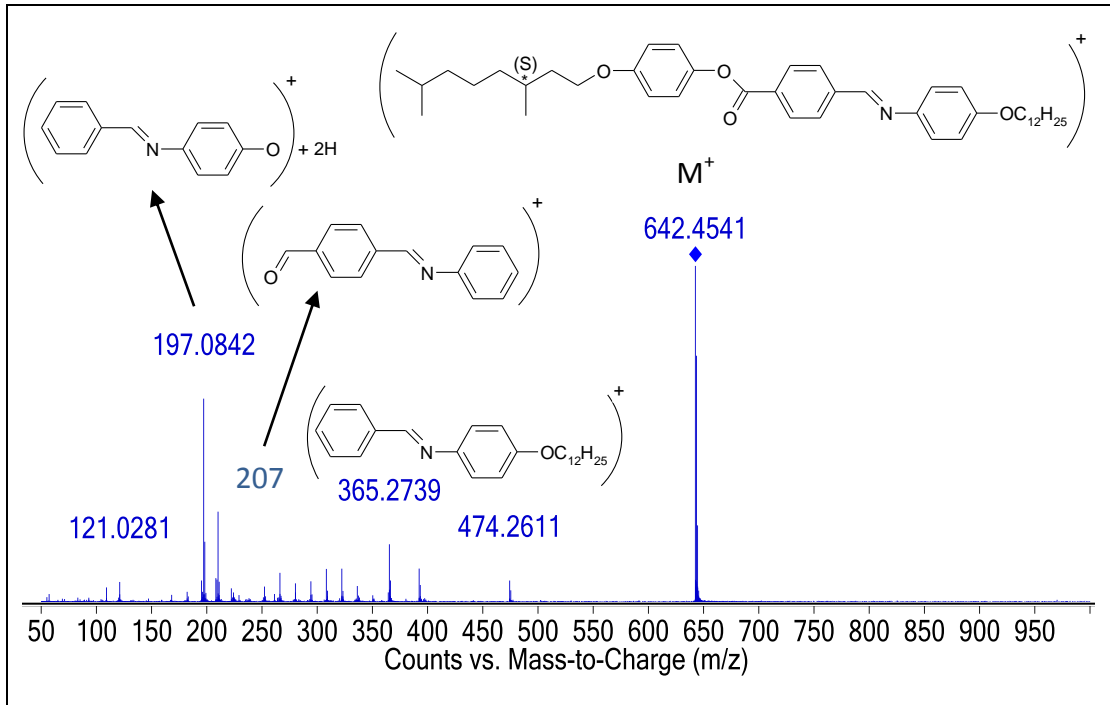
<i>Bileşik</i>	$\delta_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{CH=N}}$	$\delta_{\text{Aromatik C}}$	$\delta_{\text{Aromatik CH}}$
20	164.82	156.96	159.51, 157.99, 153.12, 144.12, 144.51, 134.23, 132.08, 127.29	130.78, 129.79, 128.44, 126.66, 122.20, 122.16, 115.04, 114.99

Sentezlenen yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında, kütle spektroskopisinden de yararlanılmış ve MS (ESI) ölçümleri sonucu moleküler iyon piki (M^+) ve başlıca parçalanma ürünleri belirlenmiştir. Elde edilen bilgiler, sentezlenen bileşiklerin yapılarını doğrulamaktadır.

Yeni kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin MS spektrumları incelendiğinde ve parçalanma sonrası elde edilen fragmentasyon değerleri göz önüne alındığında, parçalanma ürünlerinin karakteristiklerinin moleküler yapıdaki ester bağlantı grubunun yönüne bağlı olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Bu nedenle, ester bağlantı gruplarının yönünün aynı olduğu bileşik serisi (**14a**, **14b**, **16a**, **16b** ve **18b**) ile ester bağlantı grubunun yönünün değiştiği bileşik serisinden (**15a**, **15b**, **17a**, **17b**, **19b**) örnek birer bileşik seçilmiş ve bu bileşiklerin MS spektrumları Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da sunulmuştur.



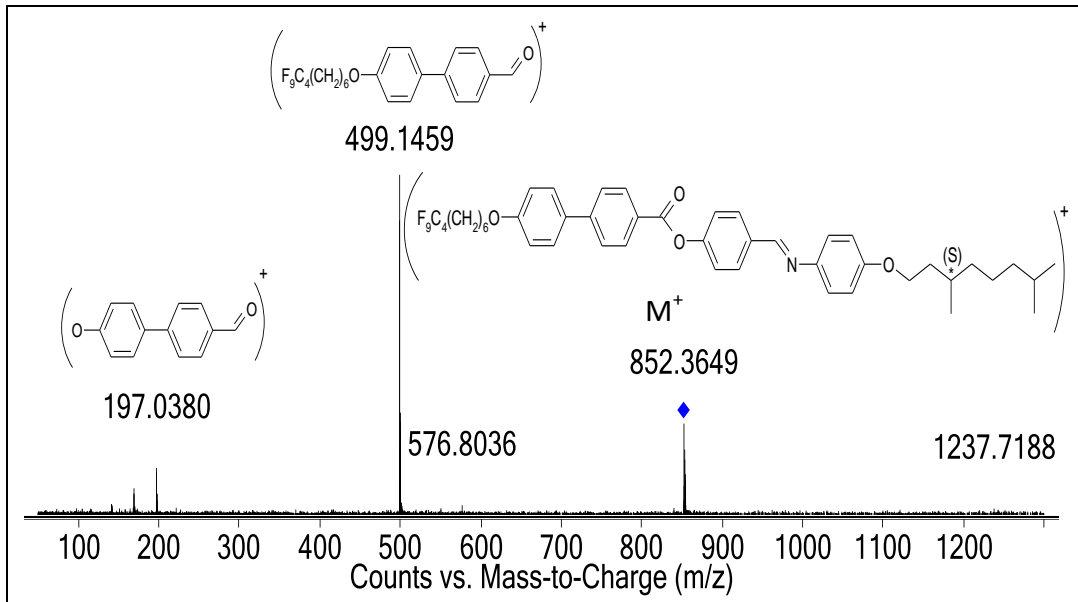
Şekil 6.9 Bileşik **14b**'nin MS spektrumu



Şekil 6.10 Bileşik **15b**'nin MS spektrumu

Semiflorlanmış zincire sahip yeni kalamitik Schiff bazı bileşiğinin (**20**) MS spektrumu

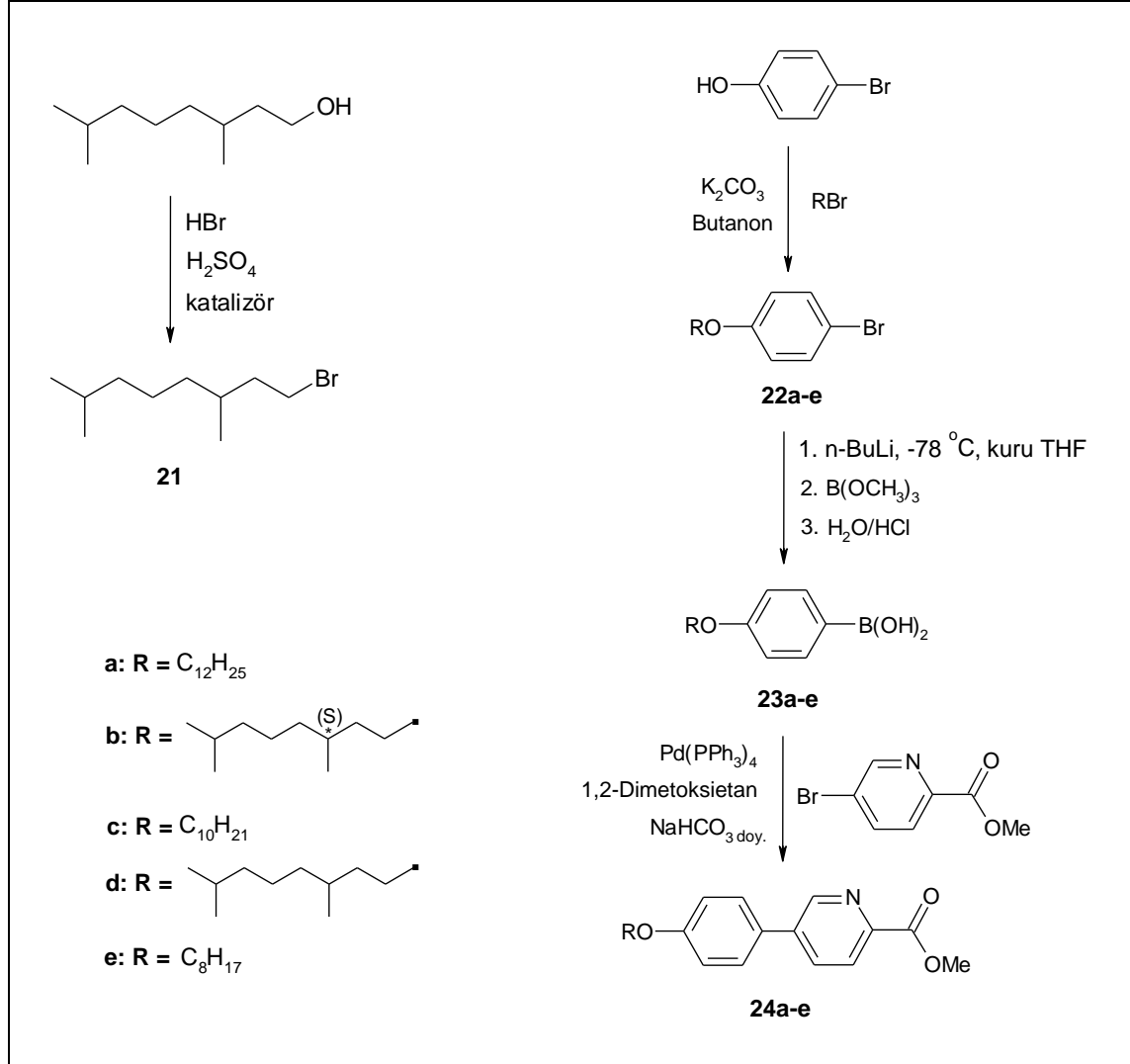
Şekil 6.11'de sunulmuştur.



Şekil 6.11 Bileşik **20**'nin MS spektrumu

6.1.2 Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Ester Bileşiklerinin Sentezi

Kalamitik molekül geometrisine sahip yeni piridin esaslı bifenil ester bileşiklerinin (**24a-e**) sentezi, Şekil 6.12’de sunulan sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.12 Yeni piridin esaslı bifenil ester bileşiklerinin (**24a-e**) sentez şeması

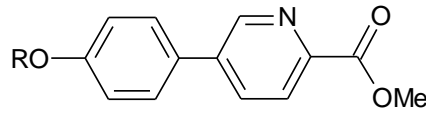
Uç pozisyonunda rasemik 3,7-Dimetiloktiloksi zinciri içeren başlangıç bileşikleri ve hedef **24d** bileşiğinde, rasemik alkil bromürün eldesi, kiral alkil bromürün eldesi için açıklanan aynı metotla sentezlenmiştir.

Sentez çalışmasına ilk olarak, 4-Bromofenolün, ilgili alkil bromürlerle Williamson Eter Sentezi gerçekleştirilerek başlanmış ve 4-Alkiloksibromobenzen (**22a-e**) bileşikleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerin kuru THF’de çözülerek, -78 °C’de *n*-BuLi ilavesiyle metal-halojen değişimi ve ardından B(OCH₃)₃ eklenmesini takiben elde edilen karışımın

asitlendirilmesiyle 4-Alkiloksibenzenboronik asit (**23a-e**) bileşikleri sentezlenmiştir. Boronik asit bileşiklerinin, ticari olarak temin edilen Metil 5-bromopiridin-2-karboksilat ile "Suzuki Coupling" reaksiyonu sonucu hedef Metil 5-(4-Alkiloksifenil)piridin-2-karboksilat (**24a-e**) bileşiklerine ulaşılmıştır.

Sentezlenen yeni piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşiklerinin CDCl_3 'de çekilen $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları yapı ile uyumlu olup, yapıdaki önemli protonların ve karbonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 6.9 ve Çizelge 6.10'da sunulmuştur.

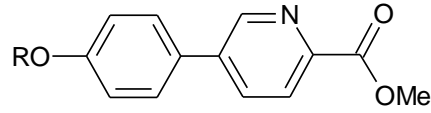
Çizelge 6.9 Piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşiklerinin (**24a-e**) CDCl_3 'de çekilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



24a-e

<i>Bileşik</i>	<i>R</i>	$\delta_{\text{Arom. H}}$	$\delta_{\text{Piridin Arom. H}}$
24a	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	d; 7.57, d; 7.03	dd; 8.95, dd; 8.18, dd; 7.98
24b		d; 7.58, d; 7.04	dd; 8.95, dd; 8.19, dd; 7.99
24c	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	d; 7.57, d; 7.03	dd; 8.95, dd; 8.18, dd; 7.98
24d		d; 7.58, d; 7.04	dd; 8.95, dd; 8.19, dd; 7.99
24e	C_8H_{17}	d; 7.58, d; 7.03	dd; 8.95, dd; 8.19, dd; 7.99

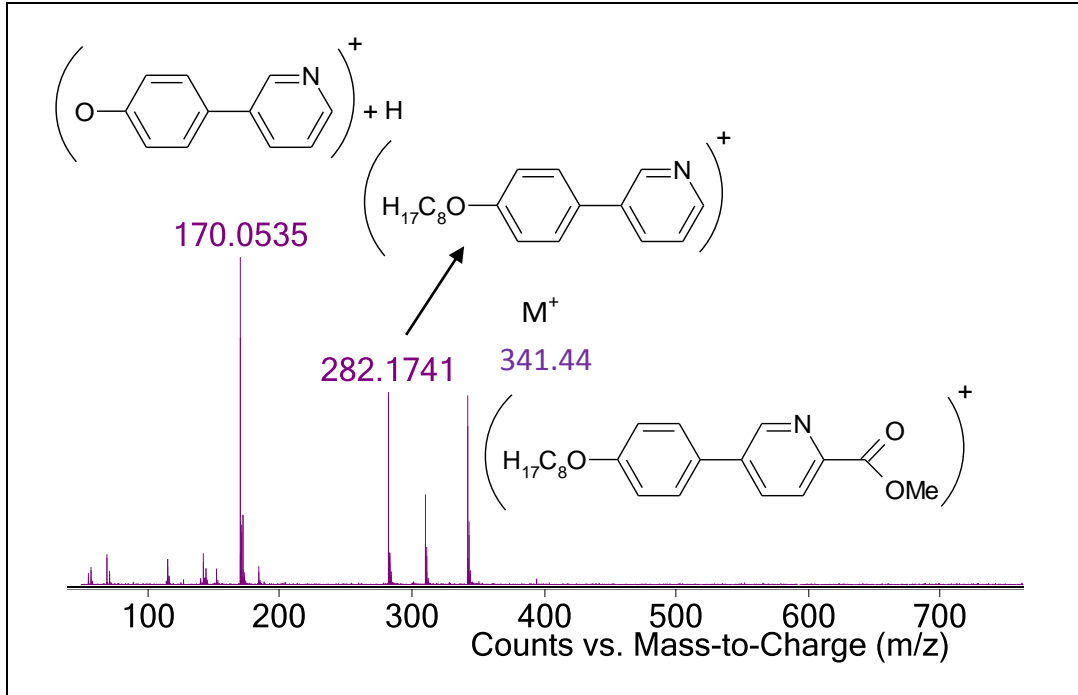
Çizelge 6.10 Piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşiklerinin (**24a-e**) CDCl₃'de çekilen ¹³C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



24a-e

<i>Bileşik</i>	<i>R</i>	δ_{CO}	$\delta_{\text{Aromatik C}}$	$\delta_{\text{Aromatik CH}}$	δ_{OCH_2}
24a	C ₁₂ H ₂₅	165.69	160.11, 145.78, 139.46, 128.71	147.79, 134.26, 128.43, 125.15, 115.35	68.26
24b		165.63	160.08, 145.49, 139.57, 128.56	147.70, 134.48, 128.50, 125.29, 115.33	66.53
24c	C ₁₀ H ₂₁	165.70	160.11, 145.79, 139.46, 128.71	147.80, 134.25, 128.43, 125.15, 115.36	68.26
24d		165.74	160.04, 145.66, 139.49, 128.64	147.81, 134.35, 128.48, 125.24, 115.31	66.53
24e	C ₈ H ₁₇	165.74	160.07, 145.68, 139.48, 128.64	147.81, 134.33, 128.47, 125.22, 115.31	68.22

Yeni piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşiklerinin (**24a-e**) yapılarının aydınlatılmasında kütle spektroskopisinden de yararlanılmış ve MS (ESI) ölçümleri sonucu moleküler iyon piki (M^+) ve başlıca parçalanma ürünleri belirlenmiştir. Elde edilen bilgiler, sentezlenen bileşiklerin yapılarını doğrulamaktadır. Bileşik **24a-e**'den örnek olarak seçilen **24e** bileşiğine ait MS spektrumu Şekil 6.13'de verilmiştir.

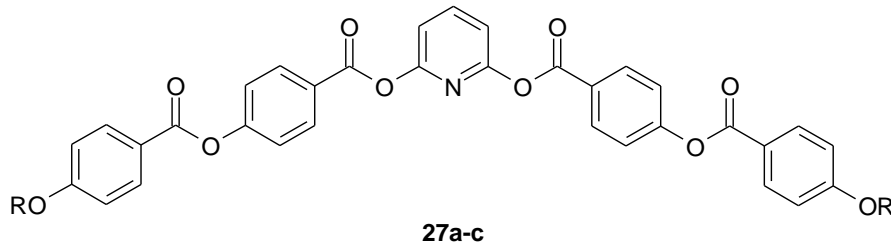


Şekil 6.13 Bileşik **24e**'nin MS spektrumu

Piridin esaslı yeni muz şekilli bileşiklerin (**27a-c**) sentezi için ilk olarak, sentez aşamaları "Aldehit Ünitelerinin Sentezi" başlığı altında ve Şekil 6.1'de sunulan Bileşik **5a-c**'nin, NaClO₂ ve NaH₂PO₄·H₂O varlığında yükseltgenme reaksiyonu sonucu karboksilik asit bileşiklerine (**25a-c**) dönüştürülmesi ile başlanmıştır. Elde edilen karboksilik asit türevi bileşiklerin okzalil klorür ile muamelesi sonucu 4-[(4-Alkiloksi)benzoiloksi]benzoil klorür (**26a-c**) bileşikleri elde edilmiştir. Son aşamada ise **26a-c** bileşiklerinin 2,6-Dihidroksipiridin hidroklorür ile piridin varlığında esterifikasyonu sonucu hedef muz şekilli bileşiklere (**27a-c**) ulaşılmıştır.

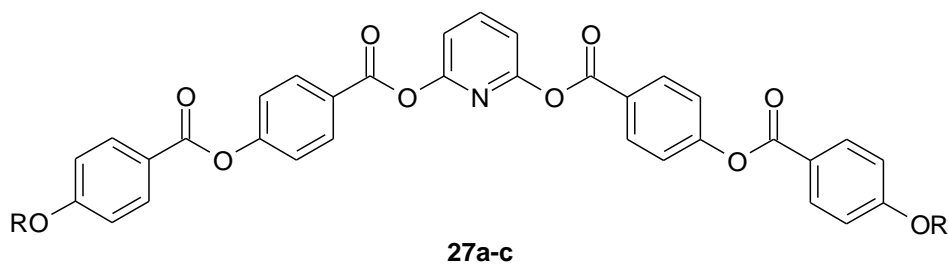
Sentezlenen yeni piridin esaslı muz şekilli bileşiklerin CDCl₃'de çekilen ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları yapı ile uyumlu olup, yapıdaki önemli protonların ve karbonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 6.11 ve Çizelge 6.12'de sunulmuştur.

Çizelge 6.11 Piridin esaslı muz şekilli bileşiklerin (**27a-c**) CDCl₃'de çekilen ¹H-NMR spektrumunda yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



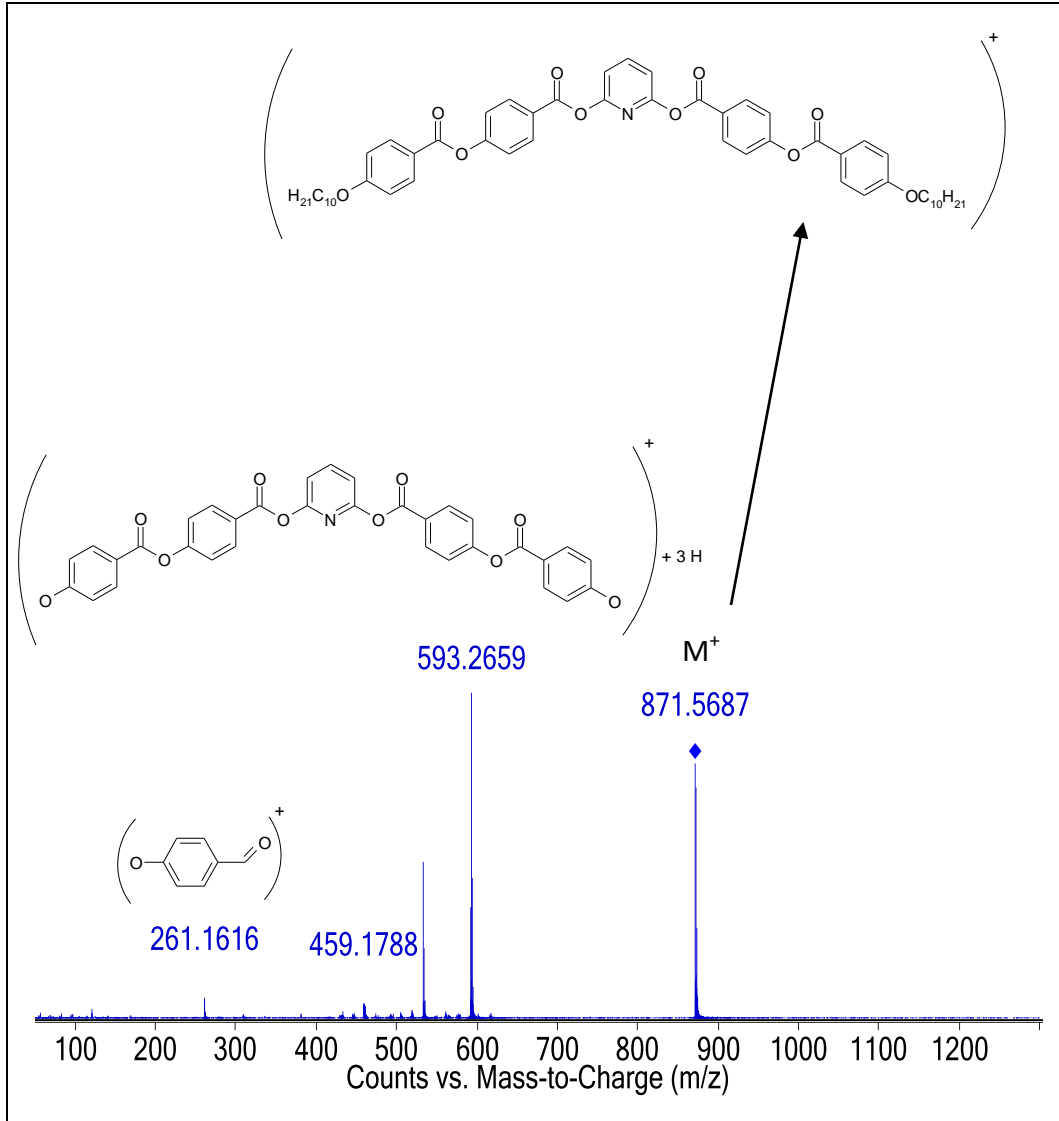
<i>Bileşik</i>	<i>R</i>	Lineer Üniteler $\delta_{\text{Arom. H}}$	2,6-Dihidroksi Piridin $\delta_{\text{Arom. H}}$	δ_{OCH_2}
27a	C ₁₂ H ₂₅	d; 8.33, d; 8.17, d; 7.40, d; 7.01	t(dd); 8.04, m; 7.29	t; 4.08
27b		d; 8.34, d; 8.18, d; 7.41, d; 7.02	t(dd); 8.04, m; 7.29	m; 4.16- 4.08
27c	C ₁₀ H ₂₁	d; 8.34, d; 8.18, d; 7.41, d; 7.02	t(dd); 8.04, m; 7.29	t; 4.08

Çizelge 6.12 Piridin esaslı muz şekilli bileşiklerin (**27a-c**) CDCl₃'de çekilen ¹³C-NMR spektrumunda yapı için önemli olan karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri



<i>Bileşik</i>	<i>R</i>	δ_{CO}	Lineer Üniteler	Lineer Üniteler	δ_{OCH_2}
			$\delta_{\text{Aromatik C}}$	$\delta_{\text{Aromatik CH}}$	
			2,6-Dihidroksi Piridin $\delta_{\text{Aromatik C}}$	2,6-Dihidroksi Piridin $\delta_{\text{Aromatik CH}}$	
27a	C ₁₂ H ₂₅	164.27, 163.85	156.79, 155.72, 126.07, 120.91	132.44, 132.14, 122.16, 114.43	68.40
			163.69	142.37, 114.61	
27b		164.23, 163.80	156.76, 155.69, 126.04, 120.89	132.41, 132.11, 122.13, 114.42	66.71
			163.65	142.34, 114.58	
27c	C ₁₀ H ₂₁	164.25, 163.83	156.76, 155.70, 126.04, 120.88	132.42, 132.12, 122.14, 114.41	68.38
			163.67	142.36, 114.60	

Yeni piridin esaslı muz şekilli bileşiklerin (**27a-c**) yapılarının aydınlatılmasında kütle spektroskopisinden de yararlanılmış ve MS (ESI) ölçümleri sonucu moleküler iyon piki (M^+) ve başlıca parçalanma ürünleri belirlenmiştir. Elde edilen bilgiler, sentezlenen bileşiklerin yapılarını doğrulamaktadır. Bileşik **27a-c**'den örnek olarak seçilen **27c** bileşiğine ait MS spektrumu Şekil 6.15'de verilmiştir.



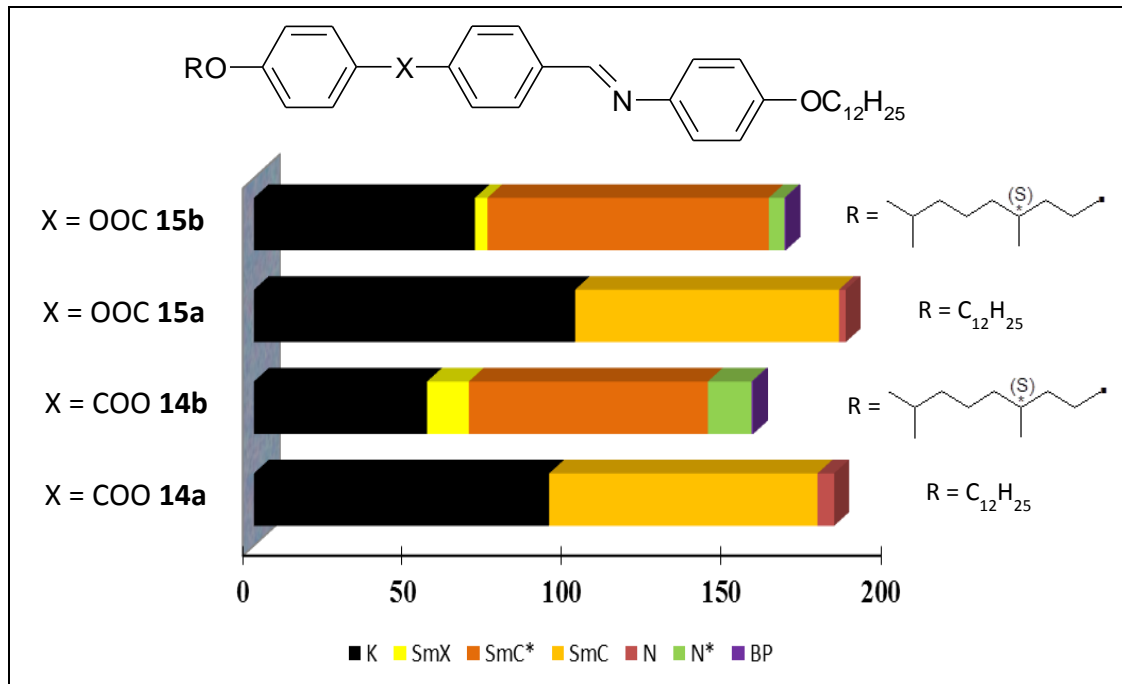
Şekil 6.15 Bileşik **27c**'nin MS spektrumu

6.2 Mesomorfik Özellikler

6.2.1 Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

6.2.1.1 4-Dodesiloksianilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

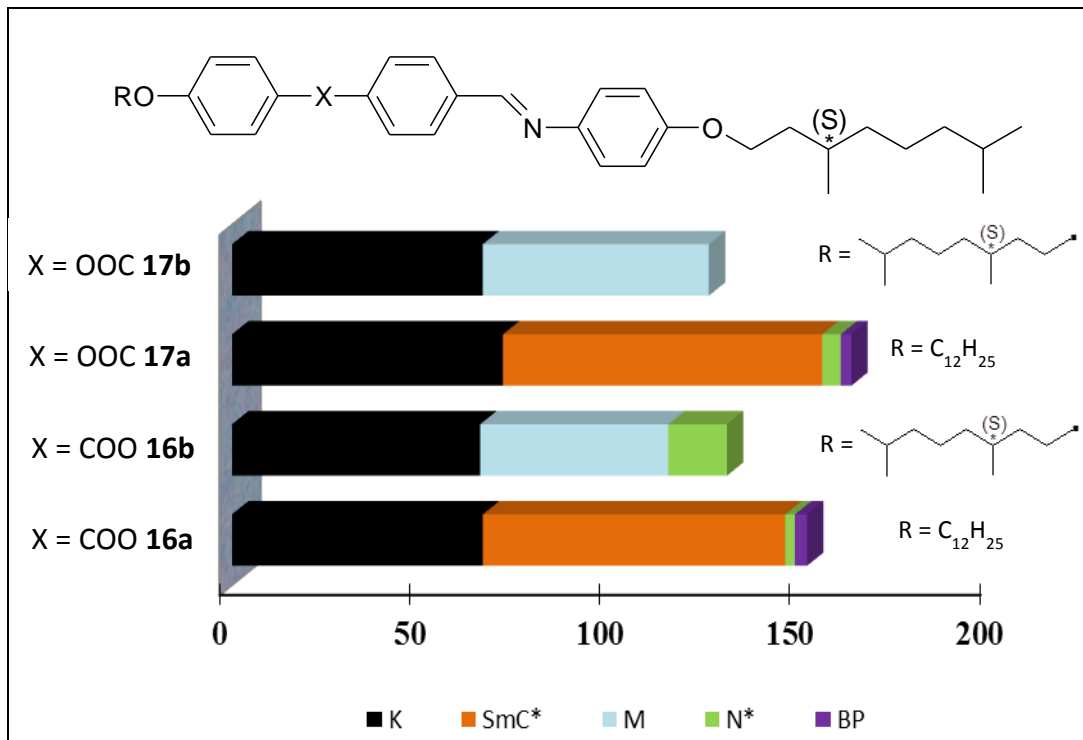
4-Dodesiloksianilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**14a**, **14b**, **15a** ve **15b**) mesomorfik özellikleri, Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile detaylı olarak incelenmiş ve yapılan incelemeler sonucunda bu bileşiklerin sıvı kristal özelliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir (bkz. Şekil 6.16). Uç pozisyonlarından birinde kiral zincir içeren **14b** ve **15b** bileşiklerinde, moleküler kiralitenin varlığından dolayı kiral mesofazlar (SmC*, N* ve BP) ortaya çıkarken, düşük sıcaklıklarda moleküllerin tabakalı düzende yapısı tanımlanamayan SmX mesofazı oluşturacak şekilde paketlenmiş gözlenmiştir. Her iki uç pozisyonunda da *n*-dodesiloksi zinciri içeren **14a** ve **15a** bileşiklerinde ise eğimli SmC mesofazı ve dar bir mesofaz aralığında N fazı sergilendiği görülmektedir. Ayrıca, kiral zincirin yapıya girişi ile erime ve berraklaşma noktalarında düşüşler yaşandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.16 4-Dodesiloksianilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**14a,b** ve **15a,b**) mesomorfik geçiş sıcaklıklarını gösteren bar diyagramı

6.2.1.2 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

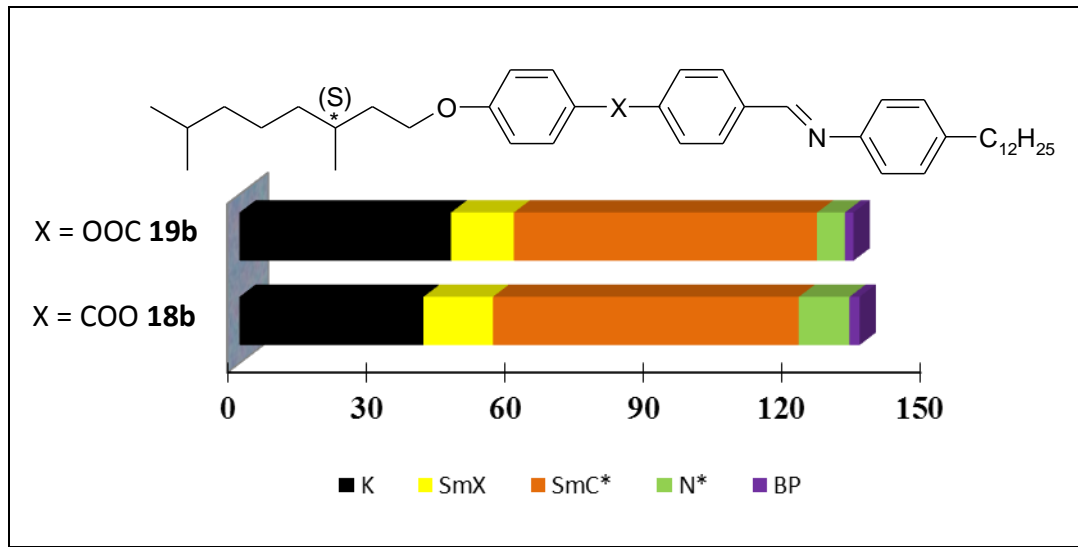
4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**16a**, **16b**, **17a** ve **17b**) mesomorfik özellikleri, termal ve optik yöntemlerle detaylı olarak incelenmiş ve yapılan incelemeler sonucunda bu bileşiklerin ilginç mesofazlar sergilediği belirlenmiştir (bkz. Şekil 6.17). Kiral zincir içeren Bileşik **16a** ve **17a**'da, Bileşik **14a** ve **15a**'daki duruma benzer şekilde, moleküler kiralitenin varlığından ötürü kiral mesofazlar (SmC*, N* ve BP) gözlemlenmiştir. Fakat ilginç bir şekilde, molekülün her iki ucunda da kiral zincir içeren **16b** ve **17b** bileşiklerinde SmC* ve BP mesofazlarına rastlanılmamıştır. **16b** ve **17b** bileşiklerinin her ikisinde de tanımlanamayan M mesofazı ortaya çıkarken, **16b** bileşiğinde ek olarak N* mesofazı da gözlemlenmiştir.



Şekil 6.17 4-(S)-3,7-Dimetiloktiloksianilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**16a,b** ve **17a,b**) mesomorfik geçiş sıcaklıklarını gösteren bar diyagramı

6.2.1.3 4-Dodesilanilin Türevi Kalamitik Schiff Bazı Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile mesomorfik özellikleri detaylı olarak incelenen 4-Dodesilanilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**18b** ve **19b**) mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı, Şekil 6.18’de verilmiştir. Birbirlerinden ester bağlantı yönünün farklı olması ile ayrılan **18b** ve **19b** bileşiklerinin her ikisinde de kiral mesofazlar (SmC*, N* ve BP) ortaya çıkarken, ek olarak yapısı aydınlatılmamış bir SmX mesofazı da belirlenmiştir. Çubuksu molekül yapısında, ester bağlantı yönünün değişiminin, moleküllerin mesomorfik geçiş sıcaklıklarında kayda değer bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir (bkz. Şekil 6.18).

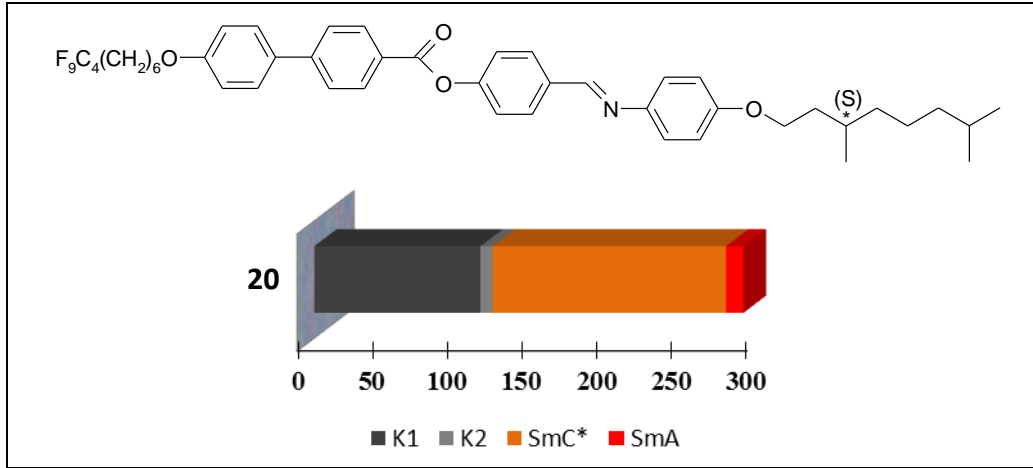


Şekil 6.18 4-Dodesilanilin türevi kalamitik Schiff bazı bileşiklerinin (**18b** ve **19b**) mesomorfik geçiş sıcaklıklarını gösteren bar diyagramı

6.2.1.4 Semiloranmış Zincir İçeren Schiff Bazı Bileşiğinin Mesomorfik Özellikleri

Moleküler kiralitenin ve mikrosegregasyon etkisinin aynı molekül içerisinde incelenmesi amacıyla, bir ucunda kiral (S)-3,7-Dimetiloktiloksi zinciri, diğer ucunda ise semiflorlanmış zincirin yer aldığı, bifenil esaslı yeni kalamitik Schiff bazı bileşiğinin (**20**) mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı, Şekil 6.19’da sunulmuştur. Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile yapılan çalışmalar sonucunda, Bileşik **20**’nin mesomorfik özelliklerinde iki durumun ortaya çıktığı görülmektedir: İlk durum, Bileşik **20**’nin yapısında kiral zincir bulunmasından

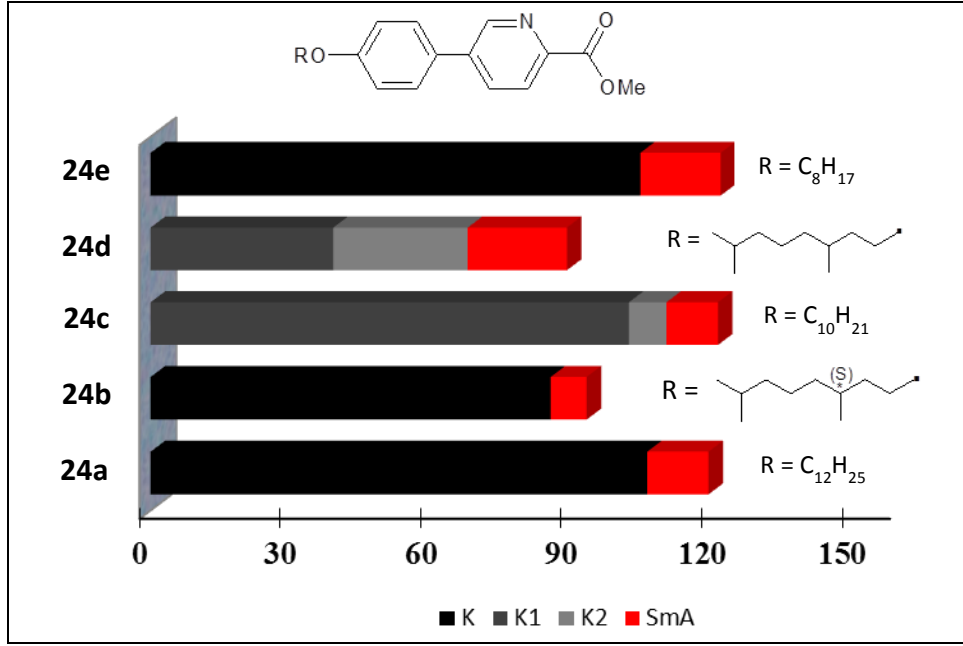
dolayı, kiral mesofaz (SmC*) ortaya çıkmış ve ek olarak SmA mesofazı gözlemlenmiştir. İkinci durum ise, semiflorlanmış zincirin varlığından dolayı, mikrosegregasyon etkisinin görülmesidir: Bu durum, Bileşik **20**'nin mesofazlarında N mesofazının baskılanırken, tabakalı düzene sahip Smektik mesofazların ortaya çıkışıyla desteklenmektedir.



Şekil 6.19 Semiflorlanmış zincir içeren yeni Schiff bazı bileşiğinin (**20**) mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı

6.2.2 Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Ester Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

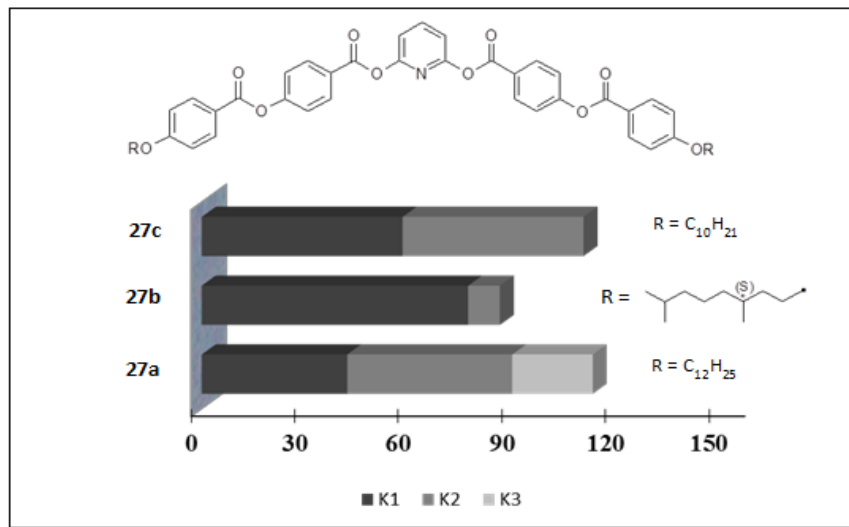
Piridin esaslı yeni kalamitik bifenil ester bileşiklerinin (**24a-e**) mesomorfik geçiş sıcaklıklarına ait bar diyagramı Şekil 6.20'de sunulmuştur. Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile yapılan çalışmalar sonucunda, bileşiklerin tümünde enansiyotropik olarak ortaya çıkan SmA mesofazı gözlemlenmiştir. Ayrıca, beklenildiği gibi dallanmış uç zincirlere (kiral ve rasemik) sahip **24b** ve **24d** bileşiklerinin erime ve berraklaşma noktalarında, *n*-alkiloksi zincirlere sahip **24a**, **24c** ve **24e** bileşiklerinin erime ve berraklaşma noktalarına göre düşüş gözlenmiştir.



Şekil 6.20 Piridin esaslı yeni kalamitik bifenil ester bileşiklerinin (**24a-e**) mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı

6.2.3 Piridin Esaslı Yeni Muz Şekli Bileşiklerin Mesomorfik Özellikleri

Piridin esaslı yeni muz şekilli bileşiklerin faz geçiş sıcaklıklarına ait bar diyagramı, Şekil 6.21’de sunulmuştur. Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile yapılan çalışmalar sonucunda, yeni muz şekilli bileşiklerin birden fazla kristal yapılarına sahip oldukları, buna karşın mesomorfik özellik göstermedikleri gözlemlenmiştir.



Şekil 6.21 Piridin esaslı yeni muz şekilli bileşiklerin (**27a-c**) mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı

Literatürde piridin içeren sıvı kristal bileşiklerin yüksek termal kararlılık gösterdikleri bilinmekte olup, piridin halkası içeren bileşiklerde smektik mesofazın ortaya çıktığı görülmektedir [139]. Bükülmüş molekül geometrisine sahip Bileşik **27a-c**, merkezi çekirdek olarak resorsinol halkasının kullanıldığı ve B₂ mesofazı gösteren yapısal analogları [92] ile karşılaştırıldığında, yapıya piridin halkasının girişi ile mesomorfik özelliklerin kaybolduğu gözlenmiştir. Bileşik **27a-c**'de merkezi çekirdek olarak resorsinol yerine piridin halkasının kullanılmasıyla, azot atomu üzerindeki elektron çiftinin sebep olduğu çekim kuvvetleri sayesinde moleküler istiflenme düzeninde artışın meydana geldiği, fakat sıvı kristal sistemleri için gerekli olan akışkanlığın kaybolmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Uç zincirlerde kiral bir grubun varlığı, moleküllerin sıvı kristal oluşturabilecek şekilde paketlenmesi için yeterli olamamıştır.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Doktora tezi çalışması kapsamında, moleküler düzeyde sahip olduğu eşsiz özelliklerden dolayı ileri organik materyaller sınıfına dahil olan ve keşfedildiği günden beri giderek artan bir ilgi ile izlenen, özellikle son yıllarda çok çeşitli teknolojik uygulamalarda kendilerine genişçe yer bulan sıvı kristallerle ilgili tasarım, sentez, yapısal ve mesomorfik karakterizasyon ve elektro-optik incelemeler gerçekleştirilmiştir. Heteroatom içeren sıvı kristallerin sahip olduğu çok çeşitli avantajlarından dolayı, tez çalışması kapsamında sentezlenen moleküllerin yapılarında heteroatomlara (azot ve flor) yer verilmiştir. Bu bağlamda heteroatom içeren bir seri kalamitik ve muz şekilli bileşikler sentezlenmiş, yapıları karakterize edilmiş ve yapı-mesogenite ilişkileri detaylı olarak incelenmiştir.

Yapı-mesogenite ilişkilerinin incelenmesi amacıyla, azot ve flor atomlarının moleküllerin farklı pozisyonlarında kullanılarak, elde edilen bulgular değerlendirilmiştir. Tez çalışması kapsamında azot ve flor atomlarının moleküler yapılarda yer alması, aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ***Azot atomunun çubuksu molekül geometrisine sahip yapılarda moleküllerin bağlayıcı grubu olarak yer alması:*** Azot atomunun moleküllerin bağlayıcı imin grubunda yer alması ile bir seri Schiff bazı bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşiklerde yapı-mesogenite ilişkilerinin incelenmesi amacıyla, moleküllerin çeşitli pozisyonlarında değişiklikler yapılmıştır. Ester bağlantı grubunun yönünün değiştirilmesi ve moleküllerin aldehit ve anilin segmentlerinin uç pozisyonlarındaki zincirlerin değiştirilmesinin mesomorfizm üzerine olan etkileri detaylı olarak

incelenmiştir. Anilin segmentinin uç pozisyonundaki zincirin farklandırılmasına uygun olarak elde edilen Schiff bazı bileşiklerinde (**14a,b** ve **15a,b**; **16a,b** ve **17a,b** ile **18b** ve **19b**) ester bağlantı grubunun yönünün değiştirilmesinin bileşiklerin mesomorfik geçiş sıcaklıklarında büyük bir değişim yaratmadığı, buna karşın uç pozisyonda *n*-dodesiloksi zinciri yerine dallanmış (*S*)-3,7-Dimetiloktil zincirinin kullanımının, hem kiral mesofazların ortaya çıkışına sebep olduğu ve hem de bileşiklerin erime ve berraklaşma noktalarında düşüslere neden olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, elde edilen bileşiklerin aldehit veya anilin segmentlerinin uç pozisyonlarının birinde (*S*)-3,7-Dimetiloktil zincirinin kullanımı, "frustrated" fazlardan biri olan "Blue" faz (BP) da dahil olmak üzere kiral mesofazların ortaya çıkışını sağlamıştır.

- ***Çubuksu molekül geometrisine sahip imin bağlayıcı grubu içeren moleküllerin uç zincirinde florun yer alması:*** Uç zincirde heteroatom olarak florun kullanımı, Bileşik **20**'de uygulanmıştır. Bu bileşikte flor atomunun yapıya girişi, molekülün uç pozisyonunda semiflorlanmış zincir ile mümkün kılınmıştır. Grubumuz tarafından da daha önce yoğun çalışılmış olan semiflorlanmış zincir içeren bileşiklerde, nematik fazın baskılandığı, buna karşın tabakalı yapıların (Smektik) ortaya çıktığı belirlenmiş olup, tez çalışması kapsamında sentezlenen Bileşik **20**'de de bu durum desteklenmiş ve moleküler kiralitenin varlığından dolayı SmC* mesofazı ile SmA mesofazlarının ortaya çıktığı gözlemlenmiştir.
- ***Azot atomunun çubuksu molekül geometrisine sahip yapılarda moleküllerin merkezi çekirdeğinde yer alması:*** Azot atomunun mesogenik molekülün merkezi ünitelerinde yer alması, bifenil ester bileşiklerinde (**24a-e**) piridin halkasının kullanılmasıyla gerçekleşmiştir. Piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşikleri **24a-e**'nin tümünde enansiyotropik olarak ortaya çıkan ve tabakalı düzene sahip SmA mesofazı gözlemlenmiştir. Bu sistemlerde mesogenik fazın oluşumuna, azot atomunun moleküllerarası etkileşim ve olağanüstü elektron taşıma doğasının neden olduğu düşünülmektedir.
- ***Azot atomunun bükülmüş molekül geometrisine sahip yapılarda moleküllerin merkezi çekirdeğinde yer alması:*** Bükülmüş molekül geometrisine sahip Bileşik

27a-c'de merkezi çekirdek olarak piridin halkasının kullanılmasıyla, muz şekilli bileşiklerde azot atomunun yer alması sağlanmıştır. Bent-core yapısında piridin merkezi çekirdeği beklenildiği gibi termal olarak daha kararlı yapıların ortaya çıkmasına sebep olurken, mesofaz oluşturacak hareketliliğin kaybolmasına neden olmuştur. Sıvı kristal sistemlerinde aranan düzen ve dinamiğin keskin dengesi, yapıya piridin halkasının girişiyle moleküllerin kristal olarak düzenlenmesi ile sonuçlanmıştır.

Sonuç olarak, yapı-mesogenite ilişkisini araştırmak ve uygulamalarda aranan özelliklere sahip sıvı kristal malzemeleri sentezlemek amacıyla tez kapsamında tasarlanan yeni bileşiklerde, özellikle heteroatom etkisi de göz önüne alınarak, yapısal ünitelerin değiştirilmesi ile çok ilginç mesomorfik davranışlar elde edilmiş ve pek çok yapıda polimorfizm ortaya çıkmıştır.

Çubuksu molekül geometrisine sahip mesogenik imin bileşiklerinin *elektro-optik* incelemeleri sonucunda, moleküllerin elektriksel alanda yönlendiği saptanmış olup, terminal pozisyonlarından birinde bir (S)-3,7-Dimetiloktiloksi kiral birimi taşıyan bu tür kalamitik imin bileşiklerinin, mavi fazların (BP) oluşumu için yüksek optik safılık ve moleküler kiralite gösterdiği ve ferroelektrik davranış sergilediği gözlenmiştir. Özellikle SmC* mesofazı, kiral mesofazlar arasında hızlı anahtarlama göstergelerinin ve yeni teknolojik uygulamaların geliştirilmesinde büyük ilgi çekmektedir.

Tez kapsamındaki sıvı kristal sistemlerinde, moleküler yapı ve mesomorfik özellik ilişkisi ile ilgili elde edilen sonuçlardan yararlanılarak, yeni moleküler yapı tasarımlarına, sentez ve yapı-mesogenite-elektro-optik özellik araştırmalarına devam edilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Tschierske, C., (2013). "Development of Structural Complexity by Liquid-Crystal Self-assembly", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52: 8828-8878.
- [2] Lagerwall, J. P. F. ve Scalia, G., (2012). "A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology", *Current Applied Physics*, 12: 1387-1412.
- [3] Nealon, G. L., Greget, R., Dominguez, C., Nagy, Z. T., Guillon, D., Gallani, J.-L. ve Donnio, B., (2012). "Liquid-crystalline nanoparticles: Hybrid design and mesophase structures", *Beilstein J. Org. Chem.*, 8: 349-370.
- [4] Etxebarria, J. ve Ros, M. B., (2008). "Bent-core liquid crystals in the route to functional materials", *J. Mater. Chem.*, 18: 2919-2926.
- [5] Güzeller, D., Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Prehm, M. ve Tschierske, C., (2015). "Development of tilt, biaxiality and polar order in bent-core liquid crystals derived from 4'-hydroxybiphenyl-3-carboxylic acid", *J. Mater. Chem. C.*, 3: 4269-4282.
- [6] Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Prehm, M., Schymura, S., Lagerwall, J. P. F. ve Tschierske, C., (2011). "Effects of chain branching and chirality on liquid crystalline phases of bent-core molecules: blue phases, de Vries transitions and switching of diastereomeric states", *Soft Matter*, 7: 8266-8280.
- [7] Ghosh, T. ve Lehmann, M., (2017). "Recent advances in heterocycle-based metal-free calamitics", *J. Mater. Chem. C.*, 5: 12308-12337.
- [8] Titov, V. V. ve Pavlyuchenko, A. I., (1980). "Thermotropic liquid crystals in the heterocyclic series", *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 16(1): 1-13.
- [9] Santoro, A., Whitwood, A. C., Williams, J. A. G., Kozhevnikov, V. N. ve Bruce, D. W., (2009). "Synthesis, Mesomorphism, and Luminescent Properties of Calamitic 2-Phenylpyridines and Their Complexes with Platinum(II)", *Chem. Mater.*, 21: 3871-3882.
- [10] Marković, J. M., Trišović, N. P., Tóth-Katona, T., Milčić, Marinković, A. D., Zhang, C., Jákli, A. J. ve Fodor-Csorba, K., (2014). "A structure-property

- relationship study of bent-core mesogens with pyridine as the central core”, *New J. Chem.*, 38: 1751-1760.
- [11] Ahipa, T. N., Kumar, V. K., Shankar Rao, D. S., Prasad, S. K. ve Adhikari, A. V., (2014). “New 4-(2-(4-alkoxyphenyl)-6-methoxypyridin-4-yl)benzonitriles: synthesis, liquid crystalline behavior and photo physical properties”, *CrystEngComm.*, 16: 5573-5582.
- [12] Shen, D., Diele, S., Pelzl, G., Wirth, I. ve Tschierske, C., (1999). “Designing banana-shaped liquid crystals without Schiff’s base units: *m*-terphenyls, 2,6-diphenylpyridines and V-shaped tolane derivatives”, *J. Mater. Chem.*, 9: 661-672.
- [13] Veerabhadraswamy, B. N., Shankar Rao, D. S. ve Yelamaggad, C. V., (2018). “Ferroelectric Liquid Crystals: Synthesis and Thermal Behavior of Optically Active, Three-Ring Schiff Bases and Salicylaldehydes”, *Chem. Asian J.*, 13: 1012-1023.
- [14] Huang, C.-C., Hsu, C.-C., Chen, L.,W. ve Cheng Y.-L., (2014). “The effect of position of (*S*)-2-octyloxy tail on the formation of frustrated blue phase and antiferroelectric phase in Schiff base liquid crystals”, *Soft Matter*, 10(46): 9343-9351.
- [15] Dzulkharnien, N. S. F., Salleh, N. M., Yahya, R. ve Karim, R., (2017). “Synthesis of imine-ester-linked benzothiazole mesogen containing liquid crystalline monomers with different terminal substituents”, *Soft Materils*, 15(4): 292-301.
- [16] Veerabhadraswamy, B. N., Shankar Rao, D. S., Prasad, S. K. ve Yelamaggad, C.V., (2015). “Optically active, three-ring calamitic liquid crystals: the occurrence of frustrated, helical and polar fluid mesophases”, *New J. Chem.*, 39: 2011-2027.
- [17] He, W.-L., Wang, L., Yang, Z., Yang, H. ve Xie M.-W., (2011). “Synthesis and optical behaviour of hydrogen-bonded liquid crystals based on a chiral pyridine derivative”, *Liquid Crystals*, 38(10): 1217-1225.
- [18] Pérez, A., Gimeno, N., Vera, F., Ros, M. B., Serrano, J. L. ve Fuente, M. R., (2008). “New H-Bonded Complexes and Their Supramolecular Liquid-Crystalline Organizations”, *Eur. J. Org. Chem.*, 5: 826-833.
- [19] Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Tschierske, C., Baumeister, U. ve Pelzl, G., (2009). “Effect of fluorocarbon chains on the mesomorphic properties of chiral imines and their complexes with copper(II)”, *J. Mater. Chem.*, 19: 6995-7001.
- [20] Dembinski, R., Espinet, P., Lentijo, S., Markowicz, M. W., Martin-Alvarez, J. M., Rheingold, A. L., Schmidt, D. J. ve Sniady, A., (2008). “Fluorophobic Effect in Metallomesogens – The Synthesis and Mesomorphism of Ag, Au, Cu, Fe, Pd, and Pt Fluorous Isocyanide Complexes”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 10: 1565-1572.
- [21] Tschierske, C., (2012), *Liquid Crystals: Materials Design and Self-assembly*, Springer Heidelberg Dordrecht, London-New York.

- [22] Collings, P. J. ve Hird, M., (1997), Introduction to Liquid Crystals, Chemistry and Physics, Taylor&Francis Ltd., London.
- [23] Kelker, H., (1973). "History of Liquid Crystals", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 21(1-2): 1-48.
- [24] Kelker, H. ve Knoll, P. M., (1989). "Plenary Lecture. Some pictures of the history of liquid crystals", Liquid Crystals, 5(1): 19-42.
- [25] Geelhaar, T., Griesar, K. ve Reckmann, B., (2013). "125 Years of Liquid Crystals – A Scientific Revolution in the Home", Angew. Chem. Int. Ed., 52: 8798-8809.
- [26] Lagerwall, S. T., (2013). "On some important chapters in the history of liquid crystals", Liquid Crystals, 40(12): 1698-1729.
- [27] Bremer, M., Kirsch, P., Klasen-Memmer, K. ve Tarumi, K., (2013). "The TV in Your Pocket: Development of Liquid-Crystal Materials for the New Millennium", Angew. Chem. Int. Ed., 52: 8880-8896.
- [28] Collings, P. J., (2002), Liquid Crystals, Nature's Delicate Phase of Matter, Princeton University Press, Princeton and Oxford.
- [29] Singh, S., (2002), Liquid Crystals: Fundamentals, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapur.
- [30] Duke University, Liquid Crystal Phases, <http://materials.duke.edu/XCOURSES/ME83/lcrystals2.pdf>, 21 Şubat 2019.
- [31] Liquid Crystal Science, The States of Matter – What are LCs?, <http://www.lc-science.info/lcscience/liquid-crystals/>, 25 Şubat 2019.
- [32] Fernandez-Nieves, A. ve Puertas, A. M., (2016), Fluids, Colloids and Soft Materials: An Introduction to Soft Matter Physics, Wiley-VCH, Hoboken, New Jersey.
- [33] Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess, H.-W. ve Vill, V., (1999), Physical Properties of Liquid Crystals, Wiley-VCH, Germany.
- [34] Huang, Y. ve Gui, S., (2018). "Factors affecting the structure of lyotropic liquid crystals and the correlation between structure and drug diffusion", RSC Adv., 8: 6978-6987.
- [35] Hird, M., (2007). "Fluorinated liquid crystals – properties and applications", Chem. Soc. Rev., 36: 2070-2095.
- [36] Blunk, D., Bierganns, P., Bongartz, N., Tessendorf, R. ve Stubenrauch C., (2006). "New speciality surfactants with natural structural motifs", New J. Chem., 30: 1705-1717.
- [37] Hudson, S. A. ve Maitlis, P. M., (1993). "Calamitic Metallomesogens: Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes", Chem. Rev., 93: 861-865.
- [38] Priestley, E. B., Wojtowicz, P. J. ve Sheng, P., (1974), Introduction to Liquid Crystals, Springer, Princeton, New Jersey.
- [39] Khoo, I-C., (2007), Liquid Crystals, Second Edition, Wiley, Hoboken, New Jersey.

- [40] Chandrasekhar, S., (1992), Liquid Crystals, Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge.
- [41] Bisoyi, H. K., (2009). Synthesis and Characterization of Novel Mesogenic Materials, Doktora Tezi, Jawaharlal Nehru University, New Delhi.
- [42] Xin, K. K., (2011). Synthesis and Characterization of Mesogenic Schiff Base Ether, *p*-N-(Dimethylamino)Benzylidene-*p*-Alkoxyanilines, Lisans Tezi, Universiti Tunku Abdul Rahman, Perak.
- [43] Radini, I. A. M., (2010). The Synthesis and Properties of Liquid Crystals with Bulky Terminal Groups for Bookshelf Geometry Ferroelectric Mixtures, Doktora Tezi, University of Hull, Hull.
- [44] Tiong, H. S., (2006). Synthesis and Characterization of Some Calamitic Liquid Crystals Consisting of Cholesterol, Rod-like Imine and Biphenyl-4-Carboxylate Components, Doktora Tezi, Universiti Sains Malaysia, Pulau Pinang.
- [45] Demus, D., (2001). "One Century Liquid Crystal Chemistry: From Vorländer's Rods to Disks, Stars and Dendrites", *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.*, 364: 25-91.
- [46] Gainar, A., (2012). Polycatenar Amphiphilic Liquid Crystals, Yüksek Lisans Tezi, The University of York, York.
- [47] Kumar, S., (2001), Liquid Crystals: Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions, Cambridge University Press, Cambridge.
- [48] Andrienko, D., (2018). "Introduction to Liquid Crystals", *Journal of Molecular Liquids*, 267: 520-541.
- [49] Panchatcharam, U. C., (2015). Ordering Properties of Oligomeric Columnar Discotic Liquid Crystals, Doktora Tezi, Wageningen University, Wageningen.
- [50] Gennes, P. G. ve Prost, J., (1993), The Physics of Liquid Crystals, Second Edition, Oxford University Press, Oxford.
- [51] Dixon, M.S., (2009). The Synthesis of Liquid Crystalline Materials for Organic Semiconductor Device Applications, Doktora Tezi, The University of Hull, Hull.
- [52] Dierking, I. ve Al-Zangana, S., (2017). "Lyotropic Liquid Crystal Phases from Anisotropic Nanomaterials", *Nanomaterials*, 7(10): 305.
- [53] Sluckin, T. J., (2000). "The liquid crystal phases: Physics and technology", *Contemporary Physics*, 41(1): 37-56.
- [54] Dumanli, A. G. ve Savin, T., (2016). "Recent advances in the biomimicry of structural colours", *Chem. Soc. Rev.*, 45: 6698-6724.
- [55] Stephen, M. J. ve Straley, J. P., (1974). "Physics of Liquid Crystals", *Reviews of Modern Physics*, 46(4): 617-704.
- [56] Bahadur, B., (1984), Liquid Crystal Displays, Gordon and Breach Science Publishers, USA.
- [57] Hester, R. E. ve Harrison, R. M., (2009), Electronic Waste Management: Design, Analysis and Application, RSC Publishing, Cambridge.

- [58] Hanna, J.-I., Ohno, A. ve Iino, H., (2014). "Charge carrier transport in liquid crystals", *Thin Solid Films*, 554: 58-63.
- [59] University of Cambridge, Liquid crystal mesophases, <http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/lcintro2.html>, 01 Mart 2019.
- [60] Dierking, I., (2014). "Chiral Liquid Crystals: Structures, Phases, Effects", *Symmetry*, 6: 444-472.
- [61] Cristaldi, D. J. R., Pennisi, S. ve Pulvirenti, F., (2009), *Liquid Crystal Display Drivers: Techniques and Circuits*, Springer Verlag.
- [62] Hird, M., (2011). "Ferroelectricity in liquid crystals – materials, properties and applications", *Liquid Crystals*, 38(11-12): 1467-1493.
- [63] Goodby, J. W., (2012). "Twisted and frustrated states of matter", *Proc. R. Soc. A.*, 468: 1521-1542.
- [64] Wright, D. C. ve Mermin, N. D., (1989). "Crystalline liquids: the blue phases", *Reviews of Modern Physics*, 61(2): 385-433.
- [65] Choudhury, P. K., (2018), *Liquid Crystals: Recent Advancements in Fundamental and Device Technologies*, IntechOpen, Rijeka.
- [66] Gvozdosky, I., (2015). "Blue phases of highly chiral thermotropic liquid crystals with a wide range of near-room temperature", *Liquid Crystals*, 42(10): 1391-1404.
- [67] Ravnik, M. ve Fukuda, J.-I., (2015). "Templated blue phases", *Soft Matter*, 11: 8417-8425.
- [68] Martínez-González, J. A., Li, X., Sadati, M., Zhou, Y., Zhang, R., Nealey, P. F. ve Pablo, J. J., (2017). "Directed self-assembly of liquid crystalline blue-phases into ideal single-crystals", *Nature Communications*, 8: 15854.
- [69] Crooker, P. P., (1989). "Plenary Lecture. The blue phases. A review of experiments", *Liquid Crystals*, 5(3): 751-775.
- [70] Khoo, I. C., Hong, K. L., Zhao, S., Ma, D. ve Lin, T.-H., (2013). "Blue phase liquid crystal cored optical fiber array with photonic bandgaps and nonlinear transmission properties", *Optics Express*, 21(4): 4319-4327.
- [71] Kikuchi, H., Yokota, M., Hisakado, Y., Yang, H. ve Kajiyama, T., (2002). "Polymer-stabilized liquid crystal blue phases", *Nature Materials*, 1(1): 64-68.
- [72] Lu, S.-Y. ve Chien, L.-C., (2008). "Carbon nanotube doped liquid crystal OCB cells: physical and electro-optical properties", *Optics Express*, 16(17): 12777-12785.
- [73] Goodby, J. W., (2002). "Twist grain boundary and frustrated liquid crystal phases", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(5-6): 326-332.
- [74] Kitzerow, H.-S. ve Bahr, C., (2001), *Chirality in Liquid Crystals*, Springer-Verlag, New York.

- [75] Węglowska, D., Perkowski, P., Chronik, M. ve Czerwiński, M., (2018). "The effect of dopant chirality on the properties of self-assembling materials with a ferroelectric order", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(14): 9211-9220.
- [76] Karanlık, G., Ocak, H. ve Bilgin-Eran, B., (2019). "Imine based chiral liquid crystals: Effect of varying the terminal substituent and orientation of ester linking unit", *Journal of Molecular Liquids*, 275: 567-577.
- [77] Popov, P., Honaker, L. W., Mirheydari, M., Mann, E. K. ve Jákli, A., (2017). "Chiral nematic liquid crystal microlenses", *Scientific Reports*, 7(1): 1603.
- [78] Mulder, D. J., Schenning, A. P. H. J. ve Bastiaansen, C. W. M., (2014). "Chiral-nematic liquid crystals as one dimensional photonic materials in optical sensors", *J. Mater. Chem. C.*, 2(33), 6695-6705.
- [79] Coates, D., (2015). "Development and applications of cholesteric liquid crystals", *Liquid Crystals*, 42(5-6): 653-665.
- [80] Meyer, R. B., Liébert, L., Strzelecki, L. ve Keller, P., (1975). "Ferroelectric Liquid Crystals", *J. Phys. Lett.*, 36: 69-71.
- [81] Singh, S., Singh Parmar, A. ve Singh, Abhilasha., (2008). "Phase transitions in ferroelectric liquid crystals", *Phase Transitions*, 81(9): 815-855.
- [82] Takezoe, H. ve Takanishi, Y., (2006). "Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World", *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(2A): 597-625.
- [83] Reddy, R. A. ve Tschierske, C., (2006). "Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems", *J. Mater. Chem.*, 16: 907-961.
- [84] Sekine, T., Takanishi, Y., Niori, T., Watanabe, J. ve Takezoe, H., (1997). "Ferroelectric Properties in Banana-Shaped Achiral Liquid Crystalline Molecular Systems", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36(9A/B): L1201-L1203.
- [85] Ocak, H. ve Bilgin-Eran, B., (2015). "Biphenyl Based Non-symmetrical Bent-Core Mesogens Containing a Chiral Moiety and an Olefinic End Group", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 609(1): 19-30.
- [86] Szydłowska, J., Mieczkowski, J., Matraszek, J., Bruce, D. W., Gorecka, E., Pociecha, D. ve Guillon, D., (2003). "Bent-core liquid crystals forming two- and three- dimensional modulated structures", *Physical Review E*, 67(3 Pt 1): 0301702.
- [87] Li, Q., (2013), *Intelligent Stimuli-Responsive Materials: From Well-Defined Nanostructures to Applications*, Wiley, Hoboken, New Jersey.
- [88] Nakata, M., Link, D. R., Thisayukta, J., Takanishi, Y., Ishikawa, K., Watanabe, J. ve Takezoe, H., (2001). "Frustration of polarity and chirality in a binary mixture of bent-core mesogens", *J. Mater. Chem.*, 11: 2694-2699.
- [89] Pelzl, G., Diele, S. ve Weissflog, W., (1999). "Banana-Shaped Compounds – A New Field of Liquid Crystals", *Adv. Mater.*, 11(9): 707-724.

- [90] Eremin, A., Wirth, I., Diele, S., Pelzl, G., Schmalfluss, H., Kresse, H., Nádas, H., Fodor-Csorba, K., Gács-Baitz, E. ve Weissflog, W., (2002). "Structural characterization of the new polymorphic mesophases formed by bent-core molecules", *Liquid Crystals*, 29(6): 775-782.
- [91] Nádas, H., Weissflog, W., Eremin, A., Pelzl, G., Diele, S., Das, B. ve Grande, S., (2002). "Ferroelectric and antiferroelectric "banana phases" of new fluorinated five-ring bent-core mesogens", *J. Mater. Chem.*, 12: 1316-1324.
- [92] Reddy, R. A. ve Sadashiva, B. K., (2003). "Influence of fluorine substituent on the mesomorphic properties of five-ring ester banana-shaped molecules", *Liquid Crystals*, 30(9): 1031-1050.
- [93] Alaasar, M., Prehm, M., Brautzsch, M. ve Tschierske, C., (2014). "4-Methylresorcinol based bent-core liquid crystals with azobenzene wings – a new class of compounds with dark conglomerate phases", *J. Mater. Chem. C.*, 2: 5487-5501.
- [94] Srinivasan, M. V., Kannan, P. ve Roy, A., (2013). "Photo and electrically switchable B₇ mesophase exhibiting asymmetric bent-core liquid crystals", *New J. Chem.*, 37: 1584-1590.
- [95] Fergusson, K. M. ve Hird, M., (2007). "A Helical Liquid-Crystal Phase Generated by a Chiral Ester with a Bent-Core Molecular Architecture", *Adv. Mater.*, 19: 211-214.
- [96] Petrov, V. F., Pavluchenko, A. I. ve Smirnova, N. I., (1995). "New Liquid Crystalline Pyridine Derivatives", *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 265(1): 47-53.
- [97] Burrow, M. P., Gray, G. W., Lacey, D. ve Toyne, K. T., (1988). "The Synthesis and Liquid Crystal Properties of Some 2,5-Disubstituted Pyridines", *Liquid Crystals*, 3(12): 1643-1653.
- [98] Chia, W.-L. ve Huang, Y.-S., (2016). "Effect of Pyridine on the Mesophase of Teraryl Liquid Crystals: A New Series of Nematic Liquid Crystals Named 2-(4-Alkoxybiphen-4'-yl)-5-methylpyridines", *Int. J. Mol. Sci.*, 17(3): 344.
- [99] Pavluchenko, A. I., Titov, V. V. ve Smirnova, N. I., (1981). "Liquid crystalline pyridine derivatives", *Adv. Liq. Cryst. Res. Appl.*, 2: 1007-1013.
- [100] Liu, C.-Y., Huang, C.-H., Cheng, P.-S. ve Tsai, W.-L., (2012). "Aromatic Heterocycles Used as Terminal Groups of Calamitic Liquid Crystals", *J. Chin. Chem. Soc.*, 59(1): 81-86.
- [101] Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess, H.-W. ve Vill, V., (1998), *Handbook of Liquid Crystals, Vol.2B*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany.
- [102] He, W.-L., Yang, Z., Cao, H., Wang, D. ve Yang, H., (2015). "Effect of bent-shape and calamitic-shape of hydrogen-bonded mesogens on the liquid crystalline properties", *Liquid Crystals*, 42(8): 1191-1200.

- [103] Walba, D. M., Korblova, E., Huang, C.-C., Shao, R., Nakata, M. ve Clark, N. A., (2006). "Reflection Symmetry Breaking in Achiral Rod-Shaped Smectic Liquid Crystals?", *J. Am. Chem. Soc.*, 128(16): 5318-5319.
- [104] Tasaka, T., Okamoto, H., Morita, Y., Kasatani, K. ve Takenaka, S., (2003). "Liquid Crystalline Properties of Dissymmetric Molecules, Part XI: The Effect of Ester And Lateral Nitro Groups on the Molecular Arrangement in Smectic Phases in Three Aromatic-Ring Systems Connected by Two Ester Groups", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 404(1): 15-31.
- [105] Kajitani, T., Kohmoto, S., Yamamoto, M. ve Kishikawa, K., (2004). "Liquid crystalline amides: linear arrangement of rod-like molecules by lateral intermolecular hydrogen bonding and molecular shape effect", *J. Mater. Chem.*, 14(23): 3449-3456.
- [106] Duan, M., Tasaka, T., Okamoto, H., Petrov, V. F. ve Takenaka, S., (2000). "Liquid crystalline properties of dissymmetric molecules IV. The substituent effect on thermal properties of nematic and smectic A phase in three aromatic ring systems with ester linkages", *Liquid Crystals*, 27(9): 1195-1205.
- [107] He, Q., Dai, H., Tan, X., Cheng, X., Liu, F. ve Tschierske, C., (2013). "Synthesis and characterization of room temperature columnar mesogens of cyclotriphosphazene with Schiff base units", *J. Mater. Chem. C.*, 1(43): 7148-7154.
- [108] Bilgin-Eran, B., Tschierske, C., Diele, S. ve Baumeister, U., (2006). "Fluoroalkylated mononuclear ortho-metallated mesogens: new molecules at the calamitic-discotic cross-over point", *J. Mater. Chem.*, 16(12): 1145-1153.
- [109] Bilgin-Eran, B., Ocak, H., Tschierske, C. ve Baumeister, U., (2012). "Synthesis and mesomorphism of fluoroalkylated platinum complexes", *Liquid Crystals*, 39(4): 467-476.
- [110] Praefcke, K., Bilgin-Eran, B., Usol'tseva, N., Heinrich, B. ve Guillon, D., (1995). "Novel Metallomesogens: First Synthesis and Investigation of Large Macrocyclic Tetraplatinum Organyls", *J. Mater. Chem.*, 5(12): 2257-2264.
- [111] Murillas, D. L., Piñol, R., Ros, M. B., Serrano J. L., Sierra, T. ve Fuente, M. R., (2004). "Structure-activity studies of ferroelectric and antiferroelectric imine ligands and their palladium(II) complexes. An antiferroelectric metallomesogen", *J. Mater. Chem.*, 14(7): 1117-1127.
- [112] Hird, M. ve Toyne, K. J., (1998). "Fluoro Substitution in Thermotropic Liquid Crystals", *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 323(1): 1-67.
- [113] Kohlmeier, A. ve Janietz, D., (2010). "Mesomorphic Hydrogen-Bonded Complexes of Complementary Semiperfluorinated Components", *Chem. Eur. J.*, 16(34): 10453-10461.
- [114] Takezoe, H. ve Eremin, A., (2017), *Bent-Shaped Liquid Crystals: Structures and Physical Properties*, Taylor & Francis Group, New York.

- [115] Niori, T., Sekine, T., Watanabe, J., Furukawa, T. ve Takezoe, H., (1996). "Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana-shaped achiral molecules", *J. Mater. Chem.*, 6(7): 1231-1233.
- [116] Link, D. R., Natale, G., Shao, R., Maclennan, J. E., Clarck, N. A., Körblova, E. ve Walba, D. M., (1997). "Spontaneous Formation of Macroscopic Chiral Domains in a Fluid Smectic Phase of Achiral Molecules", *Science*, 278(5345): 1924-1927.
- [117] Ocak, H., Poppe, M., Bilgin-Eran, B., Karanlık, G., Prehm, M. ve Tschierske, C., (2016). "Effects of molecular chirality on self-assembly and switching in liquid crystals at the cross-over between rod-like and bent shapes", *Soft Matter*, 12(35): 7405-7422.
- [118] Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Prehm, M. ve Tschierske, C., (2013). "Bent-core compounds with two branched chains: evidence of a new dark conglomerate mesophase", *Soft Matter*, 9(18): 4590-4597.
- [119] Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Güzeller, D., Prehm, M. ve Tschierske, C., (2015). "Twist grain boundary (TGB) states of chiral liquid crystalline bent-core mesogens", *Chem. Commun.*, 51(35): 7512-7515.
- [120] Ahipa, T. N. ve Adhikari, A. V., (2014). "2-Methoxypyridine derivatives: synthesis, liquid crystalline and photo-physical properties", *New J. Chem.*, 38(10): 5018-5029.
- [121] Tantrawong, S., Styring, P. ve Goodby, J. W., (1993). "Discotic Mesomorphism in Oxovanadium (V) Complexes Possessing Four Alkyl Substituents", *J. Mater. Chem.*, 3(12): 1209-1216.
- [122] Jongen, L., Goderis, B., Dolbnya, I. ve Binnemans, K., (2003). "Influence of the Chain Length on the Thermal Behavior of Lanthanide(III) 4-Alkoxybenzoates", *Chemistry of Materials*, 15(1): 212-217.
- [123] Barberá, J., Puig, L., Romero, P., Serrano, J. L. ve Sierra, T., (2006). "Propeller-like Hydrogen-Bonded Banana-Melamine Complexes Inducing Helical Supramolecular Organizations", *J. Am. Chem. Soc.*, 128(13): 4487-4492.
- [124] Mahadevan, K. M., Harishkumar, H. N., Masagalli, J. N. ve Srinivasa, H. T., (2013). "Synthesis and Liquid Crystal Property of New Fluoro Coumarin Carboxylates", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 570(1): 20-35.
- [125] Kozmik, V., Horčic, M., Svoboda, J., Novotná, V. ve Pocięcha, D., (2012). "3-Aminophenol based bent-shaped liquid crystals with an amide linking group", *Liquid Crystals*, 39(8): 943-955.
- [126] Yıldız, A., Canli Yilmaz, N., Karanlık, G., Ocak, H., Okutan, M. ve Bilgin-Eran, B., (2016). "The determination of the phase transition temperatures of a semifluorinated liquid crystalline biphenyl ester by impedance spectroscopy as an alternative method", *Physica B: Condensed Matter*, 503: 152-156.
- [127] Karanlık, G., Yıldız, A., Canli Yilmaz, N., Ocak, H., Okutan, M. ve Bilgin-Eran, B., (2019). "The analysis of temperature effect on frequency dependent dielectric parameters of semifluorinated liquid crystalline biphenyl carboxylic acid", *Physica B: Condensed Matter*, 555: 85-90.

- [128] Elmalı Gülbaş, H., (2012). Mesogenik Salisilaldimin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Polimerizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [129] Bilgin-Eran, B., Singer, D. ve Praefcke, K., (2001). "Disc-Like Chiral Palladium and Platinum Complexes: Synthesis and Mesomorphic Properties", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001(1): 111-116.
- [130] Wöhrle, T., Baro, A. ve Laschat, S., (2014). "Novel Discotic Boroxines: Synthesis and Mesomorphic Properties", *Materials*, 7(5): 4045-4056.
- [131] Ishi-i, T., Murakami, K., Imai, Y. ve Mataka, S., (2006). "Self-Assembled Fluorescent Hexaazatriphenylenes That Act as a Light-Harvesting Antenna", *J. Org. Chem.*, 71(15): 5752-5760.
- [132] Tietz, J. I., Mastriana, J. R., Sampson, P. ve Seed, A. J., (2012). "Novel 5-(4-alkoxyphenyl)thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylate esters: Highly efficient synthesis and mesogenic evaluation of a new class of materials exhibiting the smectic C phase", *Liquid Crystals*, 39(5): 515-530.
- [133] Tlach, B. C., Tomlinson, A. L., Bhuwalka, A. ve Jeffries-El, M., (2011). "Tuning the Optical and Electronic Properties of 4,8-Disubstituted Benzobisoxazoles via Alkyne Substitution", *J. Org. Chem.*, 76(21): 8670-8681.
- [134] Huo, E., Yang, D., Zhang, Z., Lu, Z., Sun, H., Xin, X., Huang, Y., Liu, Y. ve Jiang, Q., (2012). "Synthesis and characterization of 4-dodecyloxyphenyl and (4'-dodecyloxy-4-biphenyl)methylene-substituted bispyrrolylvinylthiophene-based polysquaraines having good solubility and very low bandgap for light absorption", *Journal of Applied Polymer Science*, 128(3): 1632-1639.
- [135] Tlach, B. C., Tomlinson, A. L., Ryno, A. G., Knoble, D. D., Drochner, D. L., Krager, K. J. ve Jeffries-El, M., (2013). "Influence of Conjugation Axis on the Optical and Electronic Properties of Aryl-Substituted Benzobisoxazoles", *J. Org. Chem.*, 78(13): 6570-6581.
- [136] Özkonstanyan, A., (2018). 4-Siyanoresorsinol Esaslı Muz Şekli Sıvı Kristallerde Yapısal Segmentlerin Mesomorfizmdeki Rolünün İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [137] Horčic, M., Svoboda, J., Seidler, A., Kozmik, V., Novotná, V., Pocięcha, D. ve Gorecka, E., (2016). "W-shaped liquid crystalline dimers", *RSC Adv.*, 6(48): 41972-41981.
- [138] Kohout, M., Tuma, J., Svoboda, J., Novotná, V., Gorecka, E. ve Pocięcha, D., (2013). "3-Hydroxycinnamic acid – a new central core for the design of bent-shaped liquid crystals", *1(32)*: 4962-4969.
- [139] Asano, T., Uenoyama, M., Moriya, K., Yano, S., Takatani, S. ve Kagabu, S., (1997). "Polymesomorphism in a homologues series of 2-(4-alkoxyphenyl)-5-(4-methylphenyl)pyridines", *Liq. Cryst.*, 23: 365-369.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	Gürkan KARANLIK
Doğum Tarihi ve Yeri	15.05.1989 – Beyoğlu / İstanbul
Yabancı Dili	İngilizce
E-posta	karanlik.gurkan@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul	Mezuniyet Yılı
Doktora	Organik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2019
Y. Lisans	Organik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lise	Fen Bilimleri	Sağmalcılar Anadolu Lisesi	2006

İŞ TECRÜBESİ

Nisan 2019 - : YTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Öğretim Görevlisi

Mart 2014 – Nisan 2019 : YTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Karanlık, G., Ocak H. ve Bilgin Eran, B., (2019). "Imine based chiral liquid crystals: Effect of varying the terminal substituent and orientation of ester linking unit", JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS, 275: 567-577.
2. Karanlık, G., Yıldız, A., Yılmaz Canlı, N., Ocak, H., Okutan, M. ve Bilgin Eran, B., (2019). "The analysis of temperature effect on frequency dependent dielectric parameters of semifluorinated liquid crystalline biphenyl carboxylic acid", PHYSICA B - CONDENSED MATTER, 555: 85-90.
3. Öztürk, E., Ocak, H., Çakar, F., Karanlık, G., Cankurtaran, Ö. ve Bilgin Eran B., (2018). "Investigation of Thermodynamic Properties of 4-decyloxybiphenyl-4'-Carboxylic Acid Liquid Crystal and Preparation of Polymer Dispersed Liquid Crystal Composite", JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS, 265: 24-30.
4. Yılmaz Canlı, N., Ocak, H., Yıldız, A., Karanlık, G., Okutan, M. ve Bilgin Eran B., (2016). "The Determination of the Phase Transition Temperatures of a Semifluorinated Liquid Crystalline Biphenyl Ester by Impedance Spectroscopy as an Alternative Method", PHYSICA B-CONDENSED MATTER, 503: 152-156.
5. Ocak, H., Poppe, M., Bilgin-Eran, B., Karanlık, G., Prehm, M. ve Tschierske, C., (2016). "Effects of molecular chirality on self-assembly and switching in liquid crystals at the cross-over between rod-like and bent shapes", SOFT MATTER, 12: 7405-7422.
6. Yılmaz Canlı, N., Yıldız, A., Karanlık, G., Bilgin Eran, B. ve Okutan, M., (2016). "Conductivity Mechanism of Ethyl-4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecyloxy)Biphenyl-4'-Carboxylate (ENBC)", JOURNAL OF NANO-ELECTRONICS AND OPTOELECTRONICS, 11: 36-40.

Bildiri

1. Karanlık, G., Ocak, H., Yılmaz Canlı, N. ve Bilgin Eran B., (2019). "The Temperature Effect on Dielectric Parameters of New Pyridine-Based Calamitic Liquid Crystal (MDPC)", 21st JCF Frühjahrssymposium and 2nd European Young Chemists' Meeting, 20-23 Mart 2019, Bremen.
2. Özkonstanyan, A., Karanlık, G., Ocak, H. ve Bilgin Eran B., (2019). "Banana-Shaped Molecules with a Pyridine Bent Central Unit", 21st JCF Frühjahrssymposium and 2nd European Young Chemists' Meeting, 20-23 Mart 2019, Bremen.
3. Vardar, D., Karanlık, G., Ocak, H. ve Bilgin Eran B., (2019). "Chiral Calamitic Liquid Crystals With a Pyridine Based Rigid Core", 21st JCF Frühjahrssymposium and 2nd European Young Chemists' Meeting, 20-23 Mart 2019, Bremen.
4. Karanlık, G., Ocak, H. ve Bilgin Eran, B., (2018). "Pyridine-Based Calamitic Liquid Crystals With Different Alkoxy End Groups", Eastwest Chemistry Conference, 10-12 Ekim 2018, Lviv.

5. Karanlık, G., Ocak, H. ve Bilgin Eran B., (2018). "The Role of Molecular Segments on Calamitic Liquid Crystals", 20th JCF-Frühjahrssymposium, 21-24 Mart 2018, Konstanz.
6. Vardar, D., Sezgin, B., Karanlık, G., Ocak, H. ve Bilgin Eran, B., (2018). "The Synthesis and Mesomorphism of Rod-Like Liquid Crystals with Benzyl and Cyano Terminal Group", 20th JCF-Frühjahrssymposium, 21-24 Mart 2018, Konstanz.
7. Deprem, E., Karanlık, G., Ocak, H. ve Bilgin Eran, B., (2018). "Cyano Substituted Rod-Like Liquid Crystals with an Olefin End Group", 20th JCF-Frühjahrssymposium, 21-24 Mart 2018, Konstanz.
8. Karanlık, G., Mert, H.H. ve Ocak H., (2018). " γ -Al₂O₃ Katkılanmış Sıvı Kristal Kompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu", 30. ULUSAL KİMYA KONGRESİ, 05-08 Kasım 2018, Gazimağusa.
9. Özdemir, E., Karanlık, G. ve Ocak, H., (2017). "Farklı Uç Zincirlere Sahip Siyano Çekirdekli Kalamitik Sıvı Kristaller", 29. ULUSAL KİMYA KONGRESİ, 10-14 Eylül 2017, Ankara.
10. Karanlık, G., Ocak, H. ve Bilgin Eran, B., (2017). "The Chiral Rod-like Mesogens Incorporating Azomethine Units", 14th European Conference On Liquid Crystals, 25-30 Haziran 2017, Moskova.
11. Saray, S., Karanlık, G. ve Ocak, H., (2017). "Polar Siyano Grup İçeren Kiral Kalamitik Sıvı Kristaller", 8. ULUSAL KİMYA ÖĞRENCİ KONGRESİ, 16-18 Mayıs 2017, İstanbul.
12. Vardar, D., Karanlık, G. ve Bilgin Eran, B., (2017). "Rasemik 3,7-Dimetiloktiloksi Zincir İçeren Siyano Çekirdekli Sıvı Kristal Sentezi ve Karakterizasyonu", 8. ULUSAL KİMYA ÖĞRENCİ KONGRESİ, 16-18 Mayıs 2017, İstanbul.
13. Bucan, P., Karanlık, G. ve Ocak, H., (2017). "Olefinik Uçlu Kalamitik Sıvı Kristal Sentezi Ve Mesomorfik Özelliklerin İncelenmesi", 8. ULUSAL KİMYA ÖĞRENCİ KONGRESİ, 16-18 Mayıs 2017, İstanbul.
14. Karanlık, G., Ocak, H. ve Bilgin Eran, B., (2017). "The Effect of Molecular Variations in Calamitic Molecules With Helical Superstructure on Mesomorphism" 19th JCF-Frühjahrssymposium, 29 Mart-1Nisan 2017, Mainz.
15. Ağcaabat, R., Karanlık, G., Ocak, H. ve Bilgin Eran B., (2017). "The Salicylaldimine-based Bent-core Mesogens", 19th JCF-Frühjahrssymposium, 29 Mart-1 Nisan 2017, Mainz.
16. Vardar, D., Karanlık, G., Ocak, H. ve Bilgin Eran, B., (2017). "The Synthesis and Mesomorphism of Rod-Like Liquid Crystals with Chiral Groups", 19th JCF-Frühjahrssymposium, 29 Mart-1 Nisan 2017, Mainz.
17. Özkonstanyan, A., Evhan, A., Karanlık, G., Ocak, H. ve Bilgin Eran, B., (2017). "The Biphenyl Based Calamitic Liquid Crystal Carrying a Chiral Moiety and Cyano End Group", 19th JCF-Frühjahrssymposium, 29 Mart-1 Nisan 2017, Mainz.
18. Çağlar Eyol, F.P., Ocak, H., Karanlık, G. ve Bilgin Eran, B., (2016). "Imine Based Chiral Rod-Like Liquid Crystals", 28. Ulusal Kimya Kongresi, 15-21 Ağustos 2016, Mersin.

19. Karanlık, G., Özkonstanyan, A., Kirgin, E., Ocak, H. ve Bilgin Eran, B., (2016). "Chiral Liquid Crystals With Reversed Ester Linking Group", 28. Ulusal Kimya Kongresi, 15-21 Ağustos 2016, Mersin.
20. Yılmaz Canli, N., Karanlık, G., Yıldız, A., Ocak, H., Okutan, M. ve Bilgin Eran B., (2016). "The Temperature Effect on Dielectric Behaviour of Ethyl-4-(7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonafluorodecyloxy)biphenyl-4'-carboxylate (ENBC) Liquid Crystal", OEMT2016 2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies, 17-19 Mayıs 2016, Çanakkale.
21. Karanlık, G., Karavelioğlu, S., Güzeller, D., Ocak, H. ve Bilgin Eran, B., (2015). "Kiral Kalamitik Sıvı Kristaller", 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos 2015, Çanakkale.
22. Öztürk, E., Karanlık, G., Çakar, F., Ocak, H., Cankurtaran, Ö. ve Bilgin Eran, B., (2015). "Poli(metil metakrilat)'da Dağıtılmış 4-Desiloksibifenil-4'-Karboksilik Asit Sıvı Kristal Kompozitinin Karakterizasyonu", 5. Fiziksel Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs 2015, Konya.
23. Çakar, F., Karanlık, G., Ocak, H., Bilgin Eran, B., Cankurtaran, Ö. ve Karaman, F., (2015). "Investigation on Thermodynamic Properties of 4-Decyloxybiphenyl-4'-carboxylic acid Liquid Crystal by Inverse Gas Chromatography", All In One Conferences, 24-28 Mart 2015, Dubai.
24. Yılmaz Canli, N., Yıldız, A., Karanlık, G., Bilgin Eran, B. ve Okutan, M., (2015). "Conductivity Mechanism of Smectic A Liquid Crystal ENBC", OEMT2015 1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies, 25-28 Mart 2015, Çanakkale.
25. Karanlık, G., Güzeller, D., Ocak, H. ve Bilgin Eran, B., (2014). "The Effect of Different Terminal Chains on the Mesomorphism of Chiral Rod-Shaped Molecules", International Symposium on Molecular Chemistry, 19 Aralık 2014, İstanbul.
26. Çakar, F., Keskinliç, M., Karanlık, G., Ocak, H., Cankurtaran, Ö. ve Bilgin Eran, B., (2014). "4-Desiloksi-4'-BifenilKarboksilik Asit Sıvı Kristalinin Yüzey Özelliklerinin Ters Gaz Kromatografisi İle İncelenmesi", 4. Fiziksel Kimya Kongresi, 5-8 Haziran 2014, Denizli.
27. Karanlık, G., Güzeller, D., Ocak, H. ve Bilgin Eran, B., (2013). "The Chiral Rod-Shaped Molecules with Fluorocarbon Segments", 44th IUPAC World Chemistry Congress, 11-16 Ağustos 2013, İstanbul.

Projeler:

TÜBİTAK ARAŞTIRMA PROJESİ

Proje No: 116Z465

Proje Adı: *Piridin Esaslı Yeni Mesogenik Malzemelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektro-Optik Özelliklerinin İncelenmesi*

Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN

Proje Ekibi: Doç. Dr. Hale OCAK, Doç. Dr. Nimet YILMAZ CANLI, Arş. Gör. Gürkan KARANLIK

Proje Başlama Tarihi: Mart 2017

TÜBİTAK ARAŞTIRMA PROJESİ

TÜBİTAK 2209/A - Üniversite Öğrencileri Yurt İçi Araştırma Projeleri Destek Programı, 2017 YILI 2. DÖNEMİ

Proje No: 1919B011702749

Proje Adı: *Florokarbon Zincirli Sıvı Kristallerin Sentezi ve Karakterizasyonu*

Proje Yürütücüsü: Öğrenci Ebru Ebrar DENİZ

Proje Ekibi: Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN, Doç. Dr. Hale OCAK, Arş. Gör. Gürkan KARANLIK

Proje Başlama Tarihi: Haziran 2018

TÜBİTAK ARAŞTIRMA PROJESİ

TÜBİTAK 2209/A - Üniversite Öğrencileri Yurt İçi Araştırma Projeleri Destek Programı, 2017 YILI 2. DÖNEMİ

Proje No: 1919B011702590

Proje Adı: *Polar Siyano Grup İçeren Salisilaldimin Esaslı Sıvı Kristallerin Sentezi ve Mesomorfik İncelemeleri*

Proje Yürütücüsü: Öğrenci Duygu ÖZTÜRK

Proje Ekibi: Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN, Doç. Dr. Hale OCAK, Arş. Gör. Gürkan KARANLIK

Proje Başlama Tarihi: Haziran 2018

YTÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Projesi

Proje No: 2013-01-02-KAP06

Proje Adı: *Yeni Kiral Sıvı Kristal Malzemelerin Üretimi: Sentez, Karakterizasyon ve Elektro-optik Uygulama*

Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN

Proje Ekibi: Doç. Dr. Hale OCAK, Dr. Dilek Güzeller, Arş. Gör. Gürkan KARANLIK, Doktora Öğrencisi Sevgi NURAY, Yüksek Lisans Öğrencisi Hande KARABUĞA.

Proje Başlama-Bitiş Tarihi: 21.10.2013 – 26.10.2016

YTÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Projesi

Proje No: 2014-01-02-KAP01

Proje Adı: *Muz Şekilli Kiral Mesogenler: Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektro-optik Özelliklerinin İncelenmesi*

Proje Yürütücüsü: Doç. Dr. Hale OCAK

Proje Ekibi: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN, Arş. Gör. Gürkan KARANLIK, Doktora Öğrencisi Sevgi NURAY, Yüksek Lisans Öğrencisi Hande KARABUĞA.

Proje Başlama-Bitiş Tarihi: 02.05.2014 – 02.12.2016

YTÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Projesi

Proje No: FBA-2017-3056

Proje Adı: *Yeni Optikçe Aktif Sıvı Kristal Moleküllerin Sentezi, Karakterizasyonu, Elektro-optik ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi*

Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN

Proje Ekibi: Doç. Dr. Hale OCAK, Arş. Gör. Gürkan KARANLIK, Doç. Dr. Nimet YILMAZ CANLI, Doç. Dr Mustafa OKUTAN

Proje Başlama-Bitiş Tarihi: 02.06.2017 – 03.06.2019

YTÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Projesi

Proje No: 2015-01-02-DOP08

Proje Adı: *Heteroatom İçeren Yeni Sıvı Kristal Sistemler: Sentez, Yapısal Ve Mesomorfik Karakterizasyon*

Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN

Proje Ekibi: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN, Doktora Öğrencisi Gürkan KARANLIK

Proje Başlama Tarihi: 2015

YTÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Projesi

Proje No: FBA-2017-3064

Proje Adı: *Mesogenik Bileşiklerin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel Özellikleri*

Proje Yürütücüsü: Doç. Dr. Nimet YILMAZ CANLI

Proje Ekibi: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN, Doç. Dr. Hale OCAK, Arş. Gör. Gürkan KARANLIK, Doç. Dr. Mustafa OKUTAN, Doç. Dr. Ayşe Çelik Bedeloğlu, Arş. Gör. Alptekin YILDIZ

Proje Başlama Tarihi: Mayıs 2017

YTÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Projesi

Proje No: FBA-2017-3166

Proje Adı: *Laktat Uçlu Yeni Asimetrik Muz Şekilli Sıvı Kristallerin Sentezi ve Mesomorfik Özelliklerinin İncelenmesi*

Proje Yürütücüsü: Doç. Dr. Hale OCAK

Proje Ekibi: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN, Doç. Dr. Nimet YILMAZ-CANLI, Arş. Gör. Gürkan KARANLIK, Arş. Gör. Ceren CAN, Arş. Gör. Barış SEZGİN, Aykun ÖZKONSTANYAN.

Proje Başlama Tarihi: Ekim 2017

Ödüller

- 27. Ulusal Kimya Kongresi, Poster Bildiri Ödülü (Çanakkale, 2015)
- Türk Eğitim Vakfı Yüksek Lisans Onur Ödülü (2014)
- Y.T.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Lisans Bölüm Birinciliği (Mezuniyet Yılı : 2011)
- Y.T.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Üçüncülüğü (Mezuniyet Yılı : 2011)
- Y.T.Ü Onur Öğrencisi

Burslar:

2013 - : TÜBİTAK-BİDEB 2228-B Yüksek Lisans Öğrencileri İçin Doktora Burs Programı (2013-1)

2011-2013: TÜRK EĞİTİM VAKFI, Yurtiçi Yüksek Lisans Bursiyeri