

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TERMOTROPİK SIVI KRİSTAL SİSTEMLERİN DİZAYNI  
SENTEZİ VE MESOFAZ GEÇİŞLERİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Kimyager Çiğdem KAHVECİ

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

**DOKTORA TEZİ**

**Tez Savunma Tarihi** : 14.03.2011  
**Tez Danışmanı** : Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN (YTÜ)  
**Jüri Üyeleri** : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)  
: Prof. Dr. Ferdane Karaman (YTÜ)  
: Prof. Dr. Özlem Cankurtarn (YTÜ)  
: Prof. Dr. Yeşim Gürsel (İTÜ)

**İSTANBUL, 2011**

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ .....	iv
KISALTMA LİSTESİ .....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	x
ÖNSÖZ .....	xi
ÖZET .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
1. GİRİŞ .....	1
2. SIVI KRİSTALLER .....	3
2.1 Keşfi ve Tarihçesi .....	3
2.2 Genel Bilgi .....	5
2.3 Sıvı Kristal Fazları .....	7
2.3.1 Termotropik Sıvı Kristaller .....	7
2.3.1.1 Kalamitik Sıvı Kristaller ve Fazları .....	7
2.3.1.2 Diskotik Sıvı Kristaller ve Fazları .....	10
2.3.1.3 Bent-Core Sıvı Kristaller ve Fazları .....	13
2.3.2 Liyotropik Sıvı Kristaller .....	15
2.4 Sıvı Kristallerde Kiralite .....	18
2.4.1 Kiral Kalamitik Sıvı Kristaller ve Fazları .....	20
2.4.2 Kiral Diskotik Sıvı Kristaller ve Fazları .....	25
3. KALAMİTİK SIVI KRİSTALLERDE YAPI-MESOGENİTE İLİŞKİSİ .....	28
3.1 Çekirdek Yapılar .....	32
3.2 Uçta Bulunan Gruplar .....	39
3.3 Bağlayıcı Gruplar .....	42
3.4 Yanal Substitüentler .....	45
4. MATERYAL .....	49
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	49
4.2 Kullanılan Cihaz ve Gereçler .....	50
5. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	52
5.1 Sentez ve Karakterizasyon .....	52
5.1.1 Dallanmış Alkiltosilat Bileşiklerinin Sentezi .....	52
5.1.2 4-Alkiloksinitrobenzen Bileşiklerinin Sentezi .....	57
5.1.3 4-Alkiloksianilin bileşiklerinin Sentezi .....	62
5.1.4 Alkiloksi-2-hidroksibezaldehid Bileşiklerinin Sentezi .....	67

5.1.5	5-Alkoksî-2-[[{4-(3,7-dimetiloktiloksi)fenil]imino}metil]fenol Bileşiklerinin Sentezi .....	82
5.1.6	5-Alkoksî-2-[[{4-(2-etilhekziloksi)-fenil]imino}metil]fenol Bileşiklerinin Sentezi.....	113
5.1.7	5-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-[[{4-Alkiloksi-fenil]imino}metil]fenol Bileşîğinin Sentezi .....	144
5.2	Sıvı Kristal Özelliklerin İncelenmesi .....	165
5.2.1	4-(3,7-Dimetiloktiloksi)anilin Türevi Salisilaldiminlerin Mesomorfik Özellikleri.....	165
5.2.2	4-(2-Etilhekziloksi)anilin Türevi Salisilaldiminlerin Mesomorfik Özellikleri.....	169
5.2.3	Dallanmış Zincir İçeren Salisilaldehit Türevi Salisilaldiminlerin Mesomorfik Özellikleri .....	173
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	176
6.1	Sentez ve Karakterizasyon .....	177
6.2	Mesomorfik Özellikler .....	189
	KAYNAKLAR .....	198
	ÖZGEÇMİŞ .....	202

## SİMGE LİSTESİ

Col	Kolumnar mesofaz
Col <sub>h</sub>	Hekzogonal kolumnar faz
Col <sub>hd</sub>	Hekzogonal kolumnar düzensiz
Col <sub>ho</sub>	Hekzogonal kolumnar düzenli
Col <sub>ob</sub>	Hekzogonal oblik faz
Col <sub>r</sub>	Rektangular kolumnar mesofaz
d	Dublet
δ	Kimyasal kayma değeri
Iso	İsotropik yapı
J	Jiromanyetik sayı
m	Multiplet
n	Yönlendirici vektör
N	Nematik faz
N <sub>D</sub>	Nematik diskotik faz
N <sub>c</sub>	Kolumnar nematik faz
N*	Kiral nematik faz
P <sub>s</sub>	Kendiliğinden polarizasyon
q	Kuartet
s	Singlet
Sm	Smektik mesofaz
SmA	Smektik A fazı
SmC	Smektik C fazı
SmC*	Kiral Smektik C fazı
SmCP <sub>A</sub>	Antiferroelektrik polar smektik C fazı
SmCP <sub>F</sub>	Ferroelektrik polar smektik C fazı
t	Triplet

## KISALTMA LİSTESİ

<sup>13</sup> C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik rezonans
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetresi
EA	Elementel Analiz
<sup>1</sup> H-NMR	Proton nükleer magnetik rezonans
MS	Kütle spekturumu
IR	Infrared
p-TosCl	p-Tosilklorür
p-Tos	p-Toluensulfonikacid
UV	Ultraviole
VIS	Visible

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	Salisilaldimin bileşiğinin genel gösterimi .....	1
Şekil 2.1	Kolesterol benzoat'ın kimyasal formülü .....	3
Şekil 2.2	Katı, sıvı kristal, sıvı ve gaz hallerinde moleküler düzenlenme .....	5
Şekil 2.3	Katı (a) ve sıvı (d) fazların arasındaki sıvı kristal (b, c) mesofazları .....	6
Şekil 2.4	Tipik kalamitik sıvı kristal molekülü .....	7
Şekil 2.5	a) Tipik kalamitik mesogen, b) moleküllerin sıvı kristal fazında düzenlenişi ...	8
Şekil 2.6	Nematik fazın şematik gösterimi .....	8
Şekil 2.7	a) SmA ve b) SmC mesofazında moleküler düzenleme .....	10
Şekil 2.8	Diskotik sıvı kristallerin genel gösterimi .....	11
Şekil 2.9	a) Nematik diskotik faz, b) Nematik kolumnar fazda moleküler düzenlenme .....	12
Şekil 2.10	Kolumnar hegzagonal (a), dikdörtgen (b), oblik (c) mesofazlarında moleküler düzenlenme .....	13
Şekil 2.11	Bent-core" mesogenlerin moleküler yapısı .....	14
Şekil 2.12	Bent-core" mesogelerin fazlarında moleküler düzenlenme; a) B <sub>1</sub> , b) B <sub>2</sub> , c) B <sub>6</sub> , d) B <sub>4</sub> mesofazı .....	15
Şekil 2.13	İki liyotropik sıvı kristal a) sabun b) fosfolipit molekülü .....	16
Şekil 2.14	a) Küresel misel, b) misel kesiti, c) visel .....	16
Şekil 2.15	a) Hegzagonal faz, b) Kübik faz, c) Lamelar faz .....	17
Şekil 2.16	Ters misel .....	17
Şekil 2.17	Kiral kısım ve çekirdek biriminin pozisyonuna göre kiral sıvı kristal bileşiklerinin sınıflandırılması .....	19
Şekil 2.18	Kiral nematik fazın şematik diagramı .....	20
Şekil 2.19	1. Grup Bileşikler .....	21
Şekil 2.20	Kiral smektik C fazının heliksel yapısının şematik diagramı .....	22
Şekil 2.21	Kiral nematik fazın heliks yapısı .....	26
Şekil 3.1	Kalamatik sıvı kristaller için genel bir yapısal model .....	29
Şekil 3.2	Bazı aromatik çekirdek yapıları .....	32
Şekil 3.3	Bazı alisiklik çekirdek yapıları .....	32
Şekil 3.4	Aromatik çekirdek değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi .....	33
Şekil 3.5	Alisiklik çekirdek değişimlerinin geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi .....	34
Şekil 3.6	İki alisiklik halkanın geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi .....	36
Şekil 3.7	Uçta bulunan grubun isotiyosiyanat olduğu bazı sıvı kristal bileşikler .....	37
Şekil 3.8	Uçta bulunan her iki grubun alkil zinciri olduğu bazı sıvı kristal bileşikler .....	38
Şekil 3.9	Uçta bulunan grupların farklı olduğu bazı sıvı kristal bileşikler .....	41
Şekil 3.10	Sıvı kristallerdeki bağlayıcı gruplara örnekler .....	42
Şekil 3.11	Bağlayıcı grupları farklı bazı sıvı kristal bileşikler .....	43
Şekil 3.12	Ester bağlayıcı gruplarının analog yapılar ile karşılaştırılması .....	44
Şekil 3.13	Yanal substitüsyon karşılaştırılırken dikkat edilmesi gereken noktalar .....	45
Şekil 5.1	Bileşik 1'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	54
Şekil 5.2	Bileşik 2'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	56
Şekil 5.3	Bileşik 3'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	59
Şekil 5.4	Bileşik 4'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	61
Şekil 5.5	Bileşik 5'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	64
Şekil 5.6	Bileşik 6'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	66
Şekil 5.7	Bileşik 7a'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	69

Şekil 5.8	Bileşik <b>7b</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	71
Şekil 5.9	Bileşik <b>7c</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	73
Şekil 5.10	Bileşik <b>7d</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	75
Şekil 5.11	Bileşik <b>7e</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	77
Şekil 5.12	Bileşik <b>7f</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	79
Şekil 5.13	Bileşik <b>8</b> 'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	81
Şekil 5.14	Bileşik <b>9a</b> 'nın UV spektrumu	84
Şekil 5.15	Bileşik <b>9a</b> 'nın IR spektrumu	84
Şekil 5.16	Bileşik <b>9a</b> 'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	85
Şekil 5.17	Bileşik <b>9a</b> 'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	86
Şekil 5.18	Bileşik <b>9a</b> 'nın MS spektrumu	87
Şekil 5.19	Bileşik <b>9b</b> 'nin UV spektrumu	89
Şekil 5.20	Bileşik <b>9b</b> 'nin IR spektrumu	89
Şekil 5.21	Bileşik <b>9b</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	90
Şekil 5.22	Bileşik <b>9b</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	91
Şekil 5.23	Bileşik <b>9b</b> 'nin MS spektrumu	92
Şekil 5.24	Bileşik <b>9c</b> 'nin UV spektrumu	94
Şekil 5.25	Bileşik <b>9c</b> 'nin IR spektrumu	94
Şekil 5.26	Bileşik <b>9c</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	95
Şekil 5.27	Bileşik <b>9c</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	96
Şekil 5.28	Bileşik <b>9c</b> 'nin MS spektrumu	97
Şekil 5.29	Bileşik <b>9d</b> 'nin UV spektrumu	99
Şekil 5.30	Bileşik <b>9d</b> 'nin IR spektrumu	99
Şekil 5.31	Bileşik <b>9d</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	100
Şekil 5.32	Bileşik <b>9d</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	101
Şekil 5.33	Bileşik <b>9d</b> 'nin MS spektrumu	102
Şekil 5.34	Bileşik <b>9e</b> 'nin UV spektrumu	104
Şekil 5.35	Bileşik <b>9e</b> 'nin IR spektrumu	104
Şekil 5.36	Bileşik <b>9e</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	105
Şekil 5.37	Bileşik <b>9e</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	106
Şekil 5.38	Bileşik <b>9e</b> 'nin MS spektrumu	107
Şekil 5.39	Bileşik <b>9f</b> 'nin UV spektrumu	109
Şekil 5.40	Bileşik <b>9f</b> 'nin IR spektrumu	109
Şekil 5.41	Bileşik <b>9f</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	110
Şekil 5.42	Bileşik <b>9f</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	111
Şekil 5.43	Bileşik <b>9f</b> 'nin MS spektrumu	112
Şekil 5.44	Bileşik <b>10a</b> 'nın UV spektrumu	115
Şekil 5.45	Bileşik <b>10a</b> 'nın IR spektrumu	115
Şekil 5.46	Bileşik <b>10a</b> 'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	116
Şekil 5.47	Bileşik <b>10a</b> 'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	117
Şekil 5.48	Bileşik <b>10a</b> 'nın MS spektrumu	118
Şekil 5.49	Bileşik <b>10b</b> 'nin UV spektrumu	120
Şekil 5.50	Bileşik <b>10b</b> 'nin IR spektrumu	120
Şekil 5.51	Bileşik <b>10b</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	121
Şekil 5.52	Bileşik <b>10b</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	122
Şekil 5.53	Bileşik <b>10b</b> 'nin MS spektrumu	123
Şekil 5.54	Bileşik <b>10c</b> 'nin UV spektrumu	125
Şekil 5.55	Bileşik <b>10c</b> 'nin IR spektrumu	125
Şekil 5.56	Bileşik <b>10c</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	126
Şekil 5.57	Bileşik <b>10c</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	127
Şekil 5.58	Bileşik <b>10c</b> 'nin MS spektrumu	128

Şekil 5.59	Bileşik <b>10d</b> 'nin UV spektrumu .....	130
Şekil 5.60	Bileşik <b>10d</b> 'nin IR spektrumu .....	130
Şekil 5.61	Bileşik <b>10d</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	131
Şekil 5.62	Bileşik <b>10d</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	132
Şekil 5.63	Bileşik <b>10d</b> 'nin MS spektrumu .....	133
Şekil 5.64	Bileşik <b>10e</b> 'nin UV spektrumu .....	135
Şekil 5.65	Bileşik <b>10e</b> 'nin IR spektrumu .....	135
Şekil 5.66	Bileşik <b>10e</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	136
Şekil 5.67	Bileşik <b>10e</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	137
Şekil 5.68	Bileşik <b>10e</b> 'nin MS spektrumu .....	138
Şekil 5.69	Bileşik <b>10f</b> 'nin UV spektrumu .....	140
Şekil 5.70	Bileşik <b>10f</b> 'nin IR spektrumu .....	140
Şekil 5.71	Bileşik <b>10f</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	141
Şekil 5.72	Bileşik <b>10f</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	142
Şekil 5.73	Bileşik <b>10f</b> 'nin MS spektrumu .....	143
Şekil 5.74	Bileşik <b>11a</b> 'nın UV spektrumu .....	146
Şekil 5.75	Bileşik <b>11a</b> 'nın IR spektrumu .....	146
Şekil 5.76	Bileşik <b>11a</b> 'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	147
Şekil 5.77	Bileşik <b>11a</b> 'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	148
Şekil 5.78	Bileşik <b>11a</b> 'nın MS spektrumu .....	149
Şekil 5.79	Bileşik <b>11d</b> 'nin UV spektrumu .....	151
Şekil 5.80	Bileşik <b>11d</b> 'nin IR spektrumu .....	151
Şekil 5.81	Bileşik <b>11d</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	152
Şekil 5.82	Bileşik <b>11d</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	153
Şekil 5.83	Bileşik <b>11d</b> 'nin MS spektrumu .....	154
Şekil 5.84	Bileşik <b>12a</b> 'nın UV spektrumu .....	156
Şekil 5.85	Bileşik <b>12a</b> 'nın IR spektrumu .....	156
Şekil 5.86	Bileşik <b>12a</b> 'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	157
Şekil 5.87	Bileşik <b>12a</b> 'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	158
Şekil 5.88	Bileşik <b>12a</b> 'nın MS spektrumu .....	159
Şekil 5.89	Bileşik <b>12d</b> 'nin UV spektrumu .....	161
Şekil 5.90	Bileşik <b>12d</b> 'nin IR spektrumu .....	161
Şekil 5.91	Bileşik <b>12d</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	162
Şekil 5.92	Bileşik <b>12d</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	163
Şekil 5.93	Bileşik <b>12d</b> 'nin MS spektrumu .....	164
Şekil 5.94	Bileşik <b>9a</b> 'nın DSC termogramı (ısıtma) ve 76 °C'de SmC mesofaz tekstürü.....	166
Şekil 5.95	Bileşik <b>9b</b> 'nin DSC termogramı (soğutma) ve 79 °C'de SmC mesofaz tekstürü .....	166
Şekil 5.96	Bileşik <b>9c</b> 'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 81 °C'de SmC mesofaz tekstürü .....	167
Şekil 5.97	Bileşik <b>9d</b> 'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 75 °C'de SmC mesofaz tekstürü .....	167
Şekil 5.98	Bileşik <b>9e</b> 'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 72 °C'de SmC mesofaz tekstürü .....	168
Şekil 5.99	Bileşik <b>9f</b> 'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 69 °C'de SmC mesofaz- tekstürü .....	168
Şekil 5.100	Bileşik <b>10a</b> 'nın DSC termogramı (ısıtma) ve 29 °C'de kristal fotoğrafı .....	170
Şekil 5.101	Bileşik <b>10b</b> 'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 34 °C'de kristal fotoğrafı .....	170
Şekil 5.102	Bileşik <b>10c</b> 'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 41 °C'de kristal fotoğrafı .....	171
Şekil 5.103	Bileşik <b>10d</b> 'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 43 °C'de kristal fotoğrafı .....	171



Şekil 5.104	Bileşik <b>10e</b> 'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 46 °C'de kristal fotoğrafı .....	172
Şekil 5.105	Bileşik <b>10f</b> 'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 40 °C'de kristal fotoğrafı .....	172
Şekil 5.106	Bileşik <b>11a</b> 'nın DSC termogramı (ısıtma) ve 41 °C'de SmC mesofaz tekstürü .....	174
Şekil 5.107	Bileşik <b>11d</b> 'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 52 °C'de SmC mesofaz tekstürü .....	174
Şekil 5.108	Bileşik <b>12a</b> 'nın DSC termogramı (ısıtma) ve 88 °C'de SmC mesofaz tekstürü .....	175
Şekil 5.109	Bileşik <b>12d</b> 'nin DSC termogramı (soğutma) ve 83 °C'de SmC mesofaz tekstürü .....	175
Şekil 6.1	Kiral salisilaldimin bileşiğinin genel gösterimi .....	176
Şekil 6.2	Dallanmış zincir içeren Salisilaldimin Bileşiklerinin ( <b>9-12</b> ) moleküler yapıları .....	177
Şekil 6.3	Salisilaldimin Bileşikleri <b>9a-f</b> 'nin sentez şeması .....	179
Şekil 6.4	Salisilaldimin Bileşikleri <b>10a-f</b> 'nin sentez şeması .....	180
Şekil 6.5	Salisilaldimin Bileşikleri <b>11a,d</b> ve <b>12a,d</b> 'nin sentez şeması .....	181
Şekil 6.6	Schiff bazı eldesi için kullanılan kondenzasyon reaksiyonunun mekanizması .....	182
Şekil 6.7	Bileşik <b>9a-f</b> 'de başlıca bölünme ürünleri .....	188
Şekil 6.8	Bileşik <b>9a-f</b> 'nin mesofaz geçişlerini gösteren çizgi diagramı .....	190
Şekil 6.9	Bileşik <b>9a-f</b> 'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diagramı .....	190
Şekil 6.10	Mesogenik Salisilaldimin <b>9c</b> ve <b>9d</b> 'nin yapısal analogları.....	192
Şekil 6.11	Bileşik <b>10a-f</b> 'nin düz alkil zincirlerinde karbon sayısının artışının erime noktası üzerine etkisini gösteren bar diagramı .....	193
Şekil 6.12	Bileşik <b>11a,d</b> ve <b>12a,d</b> 'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diagramı .....	194
Şekil 6.13	Bileşik <b>9a,d</b> ve <b>12a,d</b> 'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diagramı .....	195
Şekil 6.14	Mesogenik Salisilaldimin <b>11a</b> 'nın yapısal analogları .....	196
Şekil 6.15	Mesogenik Salisilaldimin <b>12a</b> ve <b>12d</b> 'nin yapısal analogları .....	197

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Alkilsiyano-bifenil homologlarının geçiş sıcaklıkları .....	38
Çizelge 3.2 Yanal substitüentlerin boyutları .....	44
Çizelge 4.1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları .....	47
Çizelge 5.1 Salisilaldimin Bileşikleri <b>9a-f</b> 'nin faz geçiş sıcaklıkları <sup>a</sup> (°C) ve entalpi <sup>a</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> ) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz .....	163
Çizelge 5.2 Salisilaldimin Bileşikleri <b>10a-f</b> 'nin faz geçiş sıcaklıkları <sup>a</sup> (°C) ve entalpi <sup>a</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> ) değerleri: K: kristal ve Iso: isotropik mesofaz .....	167
Çizelge 5.3 Salisilaldimin Bileşikleri <b>11a, 11d, 12a</b> ve <b>12d</b> 'nin faz geçiş sıcaklıkları <sup>a</sup> (°C) ve entalpi <sup>a</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> ) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz .....	171
Çizelge 6.1 Salisilaldimin Bileşikleri <b>9a-f, 10a-f</b> ve <b>11a,d</b> ve <b>12a,d</b> 'nin elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR) .....	181
Çizelge 6.2 Salisilaldimin Bileşikleri <b>9a-f</b> 'nin CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri .....	182
Çizelge 6.3 Salisilaldimin Bileşikleri <b>10a-f</b> 'nin CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri .....	182
Çizelge 6.4 Salisilaldimin Bileşikleri <b>11a,d</b> ve <b>12a,d</b> 'nin CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri .....	183
Çizelge 6.5 Salisilaldimin Bileşikleri <b>9a-f</b> 'nin CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>13</sup> C-NMR spektrumlarının yapı için önemli olan kimyasal kayma (ppm) değerleri .....	184
Çizelge 6.6 Salisilaldimin Bileşikleri <b>10a-f</b> 'nin CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>13</sup> C-NMR spektrumlarının yapı için önemli olan kimyasal kayma (ppm) değerleri .....	185
Çizelge 6.7 Salisilaldimin Bileşikleri <b>11a-d</b> ve <b>12a-d</b> 'nin CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>13</sup> C-NMR spektrumlarının yapı için önemli olan kimyasal kayma (ppm) değerleri .....	185

## ÖNSÖZ

Çalışmam boyunca her zaman bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, her konuda pozitif düşünmeyi öğreten ve yaklaşımlarıyla bilime karşı duyduğum heyecanımı her zaman canlı tutan değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Belkıs Bilgin Eran'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yine çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, laboratuvar çalışması sırasında ilgi ve desteğini esirgemeyen ekip arkadaşım Sayın Dr. Çiğdem Yörür'e ve laboratuvar zamanlarımı paylaştığım tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

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

Tüm yaşamımda olduğu gibi eğitim hayatım boyunca gösterdikleri büyük sabır, anlayış ve destek için aileme özellikle tezim boyunca yardımlarını esirgemeyen sevgili kardeşime teşekkür ederim.

## ÖZET

### TERMOTROPİK SIVI KRİSTAL SİSTEMLERİN DİZAYNI SENTEZİ VE MESOFAZ GEÇİŞLERİNİN İNCELENMESİ

Son yıllarda, teknolojiye yaygın olarak kullanılan sıvı kristal materyallere olan ilgi artmakta, farklı yapıdaki yeni sıvı kristallerin dizaynı ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesini kapsayan araştırmalara hızla yenileri eklenmektedir. Akışkan ve anisotropinin kombinasyonu olan sıvı kristal sistemler, bu özellikleri nedeniyle alışılmamış davranışlar sergilerler. Sıvı kristaller; termal, elektriksel ve manyetik alanlar gibi dış etkilere yüksek derecede duyarlı olmalarından dolayı, bu malzemeler çok sayıda farklı uygulamalar için yüksek bir potansiyele sahiptir. Bu yapıların en yaygın örnekleri olan mesogenik salisilaldimin bileşikleri, fiziksel incelemeler için ilginç materyallerdir ve genellikle termotropik mesofaz gösterirler.

Sıvı kristal materyallerde, termotropik mesofazın ortaya çıkışı ve özelliklerini, organik molekülün geometrisi, kimyasal doğası ve kararlılığı belirler. Sıvı kristal göstergelerde yaygın olarak kullanılan kalamitik sıvı kristaller, genellikle düz çubuksu bir çekirdek ve buna bağlı iki hareketli zincirden meydana gelir. Sıvı kristallerin dizaynı ve sentezi, istenilen mesomorfik ve fiziksel özellikleri elde etmek için büyük çaba gerektirir, çünkü mesofazlar sadece özel moleküler yapıları maddelerde gözlenir. Bir maddenin uygulamalarda kullanılabilir olması için, spesifik bir sıcaklık aralığı boyunca istenen sıvı kristal fazı yaratmada uygun moleküler yapı ve fiziksel özelliklerin kombinasyonuna sahip olması gerekmektedir.

Bu çalışmada, yeni kiral salisilaldimin serilerinin dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kalamitik molekül geometrisine sahip sıvı kristallerde dallanmış zincirlerin mesomorfik özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, terminal zincirler farklılaştırılmış ve moleküler yapı ve mesomorfik özellikler arasındaki ilişki incelenmiştir. Yeni bileşiklerin yapıları klasik spektroskopik yöntemler (UV-VIS, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MS) ve elemental analiz (EA) kullanılarak karakterize edilmiştir. Dallanmış zincir içeren yeni salisilaldimin bileşiklerinin mesomorfik özellikleri, polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Sıvı kristaller, kalamitik mesogenler, mesomorfik özellikler, kiral salisilaldimin bileşikleri.

## ABSTRACT

### DESIGN, SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF MESOMORPHIC PROPERTIES OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTAL SYSTEMS

In recent years, interest to liquid crystal materials that are widely used in technology has been increasing and the new ones to researches which are including the design and investigation of physical properties of new liquid crystals in different structures have been being added significantly. The liquid crystal systems which are the combination of fluid and anisotropy exhibit unusual behaviours due to these properties. Since the liquid crystals are highly sensitive to outside effects such as thermal effect, electrical and magnetic fields, these materials have a high potential for many different applications. The mesogenic salicylaldimine compounds that are the typical examples of these structures are interesting materials for physical investigations and they generally exhibit thermotropic mesophase.

The appearance and properties of thermotropic mesophase in the liquid crystal materials are determined by the geometry, chemical nature and stability of organic molecule. Calamitic liquid crystals that are widely used in liquid crystal displays are generally composed of a linear rod-like core and two flexible chains attached to the core. The design and synthesis of liquid crystals require great efforts in order to generate the desirable mesomorphic and physical properties because the mesophases are observed only in materials with a specific molecular structure. In order to efficiently use this material, it has to have a combination of a molecular structure that is suitable to create the required liquid crystal phase within a specific temperature range and other physical properties.

In this study, the new chiral salicylaldimine series have been designed, synthesized and characterized. Terminal chains have been varied in order to investigate the effect of the branched chains on the mesomorphic properties in the rod-shaped liquid crystals and the relationship between the molecular structure and their mesomorphic properties has been examined. The structures of the new compounds were characterized using classical spectroscopic methods (UV-VIS, IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  and MS) and elemental analysis (EA). The mesomorphic properties of the new salicylaldimine compounds containing branched chain were examined by a polarization microscope (PM) and differential scanning calorimetry (DSC).

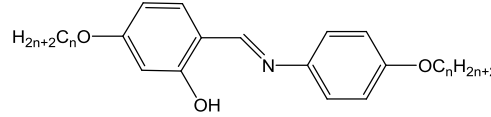
**Key Words:** Liquid crystals, calamitic mesogens, mesomorphic properties, chiral salicylaldimine compounds.

## 1. GİRİŞ

Sıvı kristallerin keşfinin üzerinden yaklaşık olarak yüzyıl geçmiş olmasına rağmen, bu materyaller üzerine yapılan araştırmalar büyük ilgi görmektedir. Bunun nedeni olarak, bu bileşiklerin gösterge teknolojilerinde (LCDs) yeni bir devir açan kullanımları, insan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunmaları, hücre yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol işlevlerinden dolayı biyofizik alanındaki araştırmalara yeni kapı açmaları ve son derece ilginç fiziksel özelliklere sahip olmaları sıralanabilir.

Sıvı kristal bir maddenin uygulamalarda kullanılabilir olması için, belirli bir sıcaklık aralığı boyunca istenen sıvı kristal fazı oluşturmada uygun moleküler yapı ve fiziksel özelliklerin kombinasyonuna sahip olması gerekmektedir (Collings ve Hird, 2001).

İlk keşfedilen ve ticari özelliklerinden ötürü en çok araştırılan grup, *kalamitik sıvı kristal* bileşikleridir. Tipik kalamitik mesogen olan *salisilaldimin bileşikleri* (Şekil 1.1), fiziksel incelemeler için ilginç materyallerdir ve geniş bir çerçevede termotropik mesofaz gösterirler. Bu bileşiklerde, mesomorfik materyalin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile yapısı arasındaki ilişki daha iyi incelenebilmektedir.



Şekil 1.1 Salisilaldimin bileşiğinin genel gösterimi.

Salisilaldimin bileşiklerinde hidroksil grubunun hidrojeni, imin grubunun azotu ile *molekül içi hidrojen köprü bağı* yapar. Molekül içi hidrojen köprüsü, moleküler geometri, aromatik halkaların koplanaritesi, konjugasyon genişliği gibi moleküler özellikleri ve sıvı kristal sistemlerin oluşmasını sağlayacak moleküler düzenlenmeyi etkiler. Salisilaldimin bileşikleri, -OH substitüe olmayan analogları ile karşılaştırıldığında daha kararlı bileşiklerdir. Yapılan incelemeler; OH grubunun varlığının smektik faz aralığını, smektik faz kararlılığını ve berraklaşma noktasını arttırdığını göstermiştir (Bilgin Eran vd., 2008; Otterholm vd., 1987).

Sıvı kristal sistemlerde moleküler düzenlenmeyi etkileyen diğer bir unsur, moleküler yapıda *kiral bir grubun* varlığıdır. Eğer sıvı kristal molekülünde kiral merkezi oluşturan asimetric karbon atomu yer alıyorsa, sıvı kristal düzenin birlikte hareket etme özelliğinden dolayı, akiral mesofaz içindeki bu küçük kiral yapı, sistemin kiral davranış göstermesine neden olur

(Güzeller, 2007). Sıvı kristallerde kiralitenin varlığı, sıvı kristallerin kendiliğinden düzenlenme özelliğinin yanında elektriksel ve optiksel özelliklerinde de üstünlükler ve yenilikler getirmektedir. (Tejedor vd., 2006).

Yeni sıvı kristal materyallerin dizaynı, sentezi, karakterizasyonu ve yapı-mesofaz özelliklerinin incelenmesini amaçlayan bu çalışmada, sıvı kristal özelliğe sahip dallanmış zincir içeren Salisilaldimin bileşiklerinin (**9a-f**) (**10a-f**) (**11**, **12**) sentezi gerçekleştirilmiştir. Dallanmış bir grup varlığında mesomorfik özelliklerin değişimini incelemek amacıyla, sentezi planlanan Salisilaldimin bileşiklerinde dallanmış terminal zincir; 3,7-Dimetiloktil ve 2-Etilhekzil grubu sayesinde sağlanmıştır. Salisilaldimin bileşiklerinin sentezi için, 3,7-Dimetiloktanol ve 2-Etilhekzanol'den başlanarak, sırasıyla 3,7-Dimetiloktiltosilat (**1**) ve 2-Etiltosilat (**2**) elde edilmiştir. Tosilat bileşiklerinin DMF içerisinde p-Nitrofenol ile geri soğutucu altındaki reaksiyonu sonucu 4-(3,7-Dimetiloktiloksi)nitrobenzen (**3**) ve 4-(2-Etilhekziloksi)nitrobenzen (**4**) elde edilmiştir. Bileşik **3** ve **4**'in Pd/C katalizörlüğünde indirgeme reaksiyonu sonucu sırasıyla, 4-(3,7-Dimetiloktiloksi)anilin (**5**) ve 4-(2-Etilhekziloksi)anilin (**6**) oluşmuştur. Farklı uzunlukta alkil gruplarına sahip aldehitler ise, uygun alkil halajenürler ile 2,4-Dihidroksibenzaldehit'in geri soğutucu altındaki reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. İlgili Anilin (**5** veya **6**) ve 4-Alkoksi-2-hidroksibenzaldehid'in p-Toluensulfonik asit katalizörlüğünde, argon atmosferi altında kondenzasyonu sonucu imin bileşikleri (**9a-f**) (**10a-f**) sentezlenmiştir. Mesogenik imin bileşikleri **11**, **12**'nin sentezi benzer yöntemlerle gerçekleştirilmiştir.

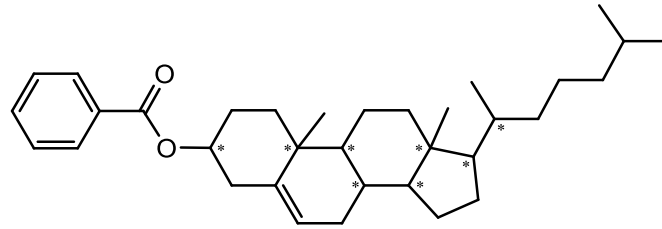
Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ve elemental analiz ile aydınlatılmış, mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile incelenmiştir. Elde edilen bulgular tartışma ve sonuçlar kısmında ayrıntılı olarak belirtilmiştir.

## 2. SIVI KRİSTALLER

### 2.1 Keşfi ve Tarihçesi

XIX. yüzyılın ortalarında birçok bilim adamı sinir lifleri üzerinde mikroskop altında inceleme yapmıştır. Sinir liflerinin esnek ve akışkan şekiller oluşturduğunu ve polarize ışık kullanıldığında ilginç optiksel davranışlar sergilediklerini görmüşler, fakat bu durumu açıklayamamışlardır (Collings ve Hird, 2001).

Sıvı kristal biliminin temeli 1888 yılında Friedrich Reinitzer tarafından atılmıştır. Reinitzer'in deneyleri, havuçlardan Kolesterol'ü ekstrakte ederek, kimyasal formülünü belirlemeyi ve birçok hayvan hücresinde görülen Kolesterol'ün, bitkilerdekiyle tamamen aynı yapıda olup olmadığını saptamayı amaçlıyordu. Fakat Reinitzer farklı bir sonuç daha keşfetti: Kolesteril benzoat'ın (bkz. Şekil 2.1) diğer bileşikler gibi erime noktasına sahip olduğunu gördü. Madde 145,5 °C'de katıdan bulanık sıvıya, 178,5 °C'de ise berrak sıvıya dönüşmekteydi (Cristaldi vd., 2009). Ayrıca bu olayın tersinir olduğunu gözlemledi ve elde ettiği sonuçları 3 Mart 1888'de Viyana Kimya Topluluğu'nun aylık toplantısında sundu. Fakat özellikle sıvı kristal ile ilgili sonuçları ilgi çekmedi [1].



Şekil 2.1 Kolesteril benzoat'ın kimyasal formülü (Collings ve Hird, 2001).

Reinitzer 14 Mart 1889'da Almanya'da Karlsruhe Teknik Üniversitesi'nde fizik profesörü olan Otto Lehmann'a bir mektup yazmış ve bu iki erime noktasından bahsetmiştir [2]. Işık ile kristal yapılarının birbirlerine olan etkileri üzerinde çalışan Otto Lehmann 1877'de dizayn edip geliştirdiği polarizasyon mikroskobu ile Reinitzer'in maddelerini incelemiş ve kendi maddeleri ile benzer noktaları saptamıştır. Lehmann, bu maddeleri ilk olarak **yumuşak kristaller** olarak adlandırmış daha sonra **kristalimsi sıvılar** terimini kullanmıştır. Bulanık fazın, maddelerin hem sıvıların hem de katıların özelliklerini gösteren değişmeyen bir fazı olduğuna inandığında, bu yeni fazı **sıvı kristaller** olarak tanımlanmıştır (Collings ve Hird, 2001). Fakat bilimsel komite bu yeni fikre karşı çıkmış ve bazı bilim adamları bu yeni keşfedilen fazın belki de sadece katı ve sıvı bileşenlerin bir karışımı olabileceğini iddia



etmiştir. Ancak 1910 ve 1930 yılları arasında yapılan ikna edici deneyler ve daha önceki teoriler sıvı kristal hali desteklemiştir [3].

1922'de Georges Freidel, sıvı kristali oluşturan moleküllerin; **nematik**, **smektik** ve **kolesterik** faz olmak üzere yönelimsel düzenine göre sınıflandırılmasını önermiştir (Collings ve Hird, 2001). Bu çalışmaları, F. C. Frank ve C. Oseen'in teorik çalışmaları izlemiştir. Bu teoriler, sıvı kristal halindeki yönelimsel düzenlenmeleri açıklamada başarılı sonuçlar ortaya koymuştur. Sonraki yıllarda, X ışını kırımını deneyleri ile de bu yapılar üzerinde önemli bilgiler elde edilmiştir [4].

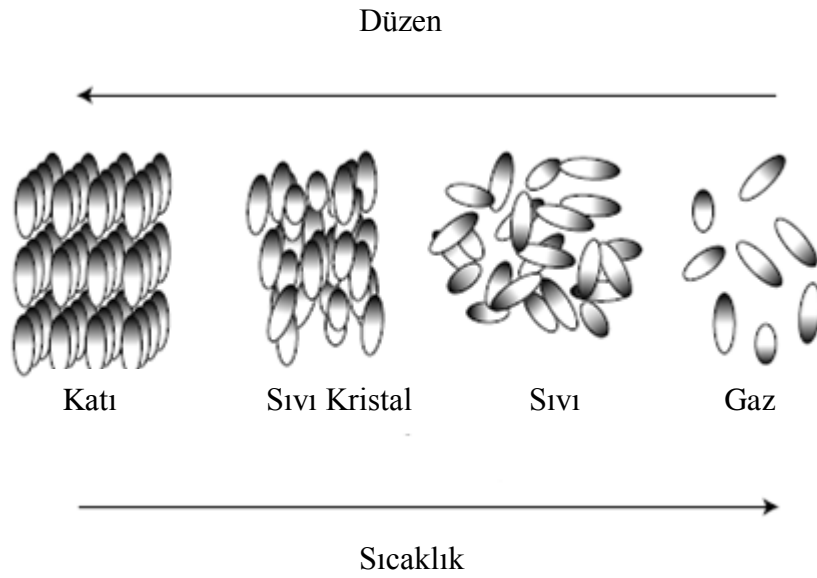
1930 ve 1940'lı savaş yıllarında, sıvı kristallerle ilgili birçok deney yapılmıştır. Bu deneyler daha çok sıvı kristallerin elastik özellikleri, X-ray çalışmaları, elektrik ve manyetik alanların etkileri ile ilgilidir. Savaştan sonra sıvı kristaller üzerine yapılan çalışmalar önemli ölçüde azalmıştır. 1960'larda sıvı kristallere olan ilgi ABD'de, İngiltere'de ve Sovyetler Birliği'nde yeniden canlanmıştır. Amerika'da kimyacı Glenn Brown Kent Üniversitesi'nde '*Sıvı Kristal Entitüsü*'nü kurmuş, İngiltere'de George Gray, Sovyetler Birliği'nde I.G. Chystyakov sıvı kristaller üzerine çalışmalar yapmıştır. Ayrıca Almanya ve Fransa'da da araştırmalar başlamıştır (Collings ve Hird, 2001).

1960'larda manyetizma ve süperiletkenlik üzerine çalışmalar yapan Fransız teorik fizikçi Piere-Gilles de Gennes sıvı kristallerle ilgilenmeye başlamış ve çok geçmeden sıvı kristaller ve süperiletkenler arasında magnetik materyaller kadar iyi olan, büyüleyici bir benzerlik bulmuştur. 1991'de Piere-Gilles de Gennes, bu çalışması ile Nobel Fizik ödülüne layık görülmüştür [3].

Sıvı kristallerin modern tarihi, elektronik göstergelerin gelişimi ile 1964'de başlamıştır. G. H. Heilmeier, RCA Laboratuvarları'nda "host-guest" modelini ve dinamik-saçılma modelini keşfetmiştir. Bu yıllardan sonra, Twisted-nematik (TN), Super TN modeli içeren göstergeler ve sıvı kristal termometreler geliştirilmiştir. Sıvı kristal göstergelerin kullanımı, başlangıçta dijital saatler, hesap makinaları ve küçük taşınabilir cihazlar ile sınırlıyken, teknolojinin gelişimi ile LCD'ler bilgisayar ve televizyon endüstrisinde de büyük önem kazanmıştır [2].

## 2.2 Genel Bilgi

Bilim adamları, uzun yıllar maddenin doğadaki halleri için, sadece sınır halleri göz önüne almışlardır. Bunlar atomların periyodik bir örgü içinde üç boyutlu bir yerleşim gösterdiği kristal yapı katılar ve atom ve moleküllerin tümüyle düzensiz bir yerleşim gösterdiği akışkanlardır (bkz. Şekil 2.2). Kristal yapı katılarda, konumsal düzenlenmeden dolayı **anisotropik** bir davranış sergilenirken, akışkanda herhangi bir düzenin olmaması nedeniyle **isotrop** bir karakter mevcuttur. Yani; madde her doğrultuda aynı özelliğe sahiptir [4].



Şekil 2.2 Katı, sıvı kristal, sıvı ve gaz hallerinde moleküler düzenlenme (Davidson, 2004).

Maddenin bir ara halinin var olabileceği teorik olarak öngörülmüş ise de, üzerinde pek fazla araştırma yapılmamıştır. Sıvı kristal ara halinde; atom veya moleküller, bir akışkanda olduğu gibi rastgele bir yerleşim göstermekte, fakat sistem bir kristal yapı katıda olduğu gibi makroskopik ölçekte yönelimsel düzenlenmeden dolayı, farklı doğrultularda farklı fiziksel özelliklere sahip anisotropik davranış sergilemektedir [4].

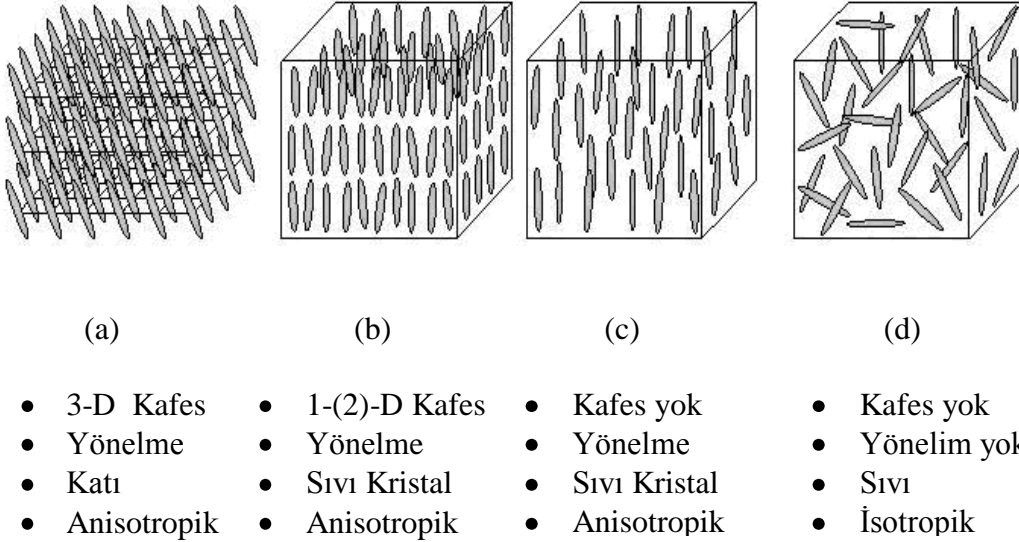
Tamamen düzenli bir kristalde, yapıdaki moleküller aynı zamanda uzun mesafe yönelimsel düzenine sahiptir. Bir kristal ısıtıldığında, örgü içindeki moleküllerin termal hareketleri artar ve bunun sonucunda titreşimleri çok şiddetlidir. Moleküllerin düzeni, uzun mesafede yönelimsel ve konumsal düzenin kaybolması ile düzensiz isotropik sıvıyı (isotropik faz) vermek üzere kaybolur. Bu sıcaklığa **erime noktası** adı verilir. Birçok organik bileşikte sıcaklık artışı ile bir ya da daha fazla sayıda **ara faz** meydana gelir. Bu ara fazlara "**mesofaz**" adı verilir ve bu fazların bazıları sıvı kristaldir. Sıvı kristaller, moleküllerin kısmi yönelimsel

düzenlerinden dolayı akışkandırlar ve aynı zamanda dielektirik sabiti, kırılma indeksi, viskozite gibi özelliklere sahip anisotropik maddelerdir (Collings ve Hird, 2001).

Mesomorfik özelliklerin meydana gelmesi için en önemli faktör, moleküllerin anisotrop olmasıdır (Nesrullazade vd., 2000). Mesogenik moleküllerin kendiliğinden düzenlenmesiyle çeşitli sıvı kristal fazların oluşumu, moleküller arası etkileşimler sonucu ortaya çıkan anisotropi ile sağlanır (Laschat vd., 2007).

Sıvı kristal faz geçişleri, iki farklı şekilde gözlenebilir; sadece isotropik sıvının soğutulması ile oluşan, termotropik olarak kararsız mesofazlara **monotropik faz** denir. Hem katının sıcaklığının artması hem de sıvının sıcaklığının düşmesi ile oluşan, termodinamik olarak kararlı mesofazlara ise **enansiyotropik faz** denir (Espinete vd.,1992).

Sıvı kristal özelliği gösteren malzemeler, **mesomorf malzemeler** veya **mesomorf sistemler** olarak adlandırılır. Akışkanlık ve anisotropi özelliklerine sahip oldukları için, bu malzemeler aslında anisotrop sıvılardır (bkz. Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Katı (a) ve sıvı (d) fazların arasındaki sıvı kristal (b, c) mesofazları [5].

## 2.3 Sıvı Kristal Fazları

Sıvı kristaller, mesofazı oluşturma şekillerine göre **termotropik** ve **liyotropik** sıvı kristaller olmak üzere iki gruba ayrılırlar [4]. Sıvı kristal fazların ortaya çıkışında kullanılan metodlara göre ara fazların özellikleri değişmektedir; eğer ısı yöntemleri kullanılırsa termotropik sıvı kristaller, çözücü kullanılırsa liyotropik sıvı kristaller elde edilir (Arines, 2009).

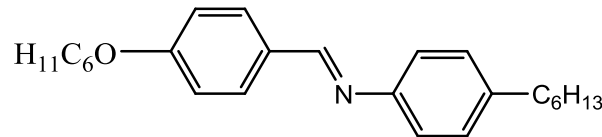
### 2.3.1 Termotropik Sıvı Kristaller

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

Termotropik sıvı kristaller, molekül geometrilerine göre başlıca; "**kalamitik**" (**çubuksu**), "**diskotik**" (**disk benzeri**) ve "**bent-core**" (**muz şekilli**) olmak üzere üç alt sınıfa ayrılırlar.

#### 2.3.1.1 Kalamitik Sıvı Kristaller ve Fazları

Sıvı kristal fazları meydana getiren moleküllerin başında; bir moleküler eksen, diğer iki eksenden uzun olan çubuk şeklindeki moleküller gelir. Bu bileşiklere "*kalamitik sıvı kristaller*" adı verilir. Kalamitik sıvı kristallerde (bkz. Şekil 2.4) moleküller belirli bir uzunlukta sert bir çekirdeğe sahip olmalıdır, çünkü moleküllerin düzenlenmesini sağlayan etkileşimleri meydana getirmek için, uzun ince bir şeklin korunması gerekir. Bu tür moleküller, iki ya da daha fazla sayıda birbirlerine doğrudan veya sert bağlayıcı gruplar ile bağlanmış halkalı yapılar ve bunların sonuna bağlanmış hidrokarbon zincirlerinden meydana gelir (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.4 Tipik kalamitik sıvı kristal molekülü (Collings ve Hird, 2001).

Metoksibenziliden-p-n-butilanilin (MBBA; gösterge uygulamaları için oda sıcaklığında ilk nematik materyal) gibi tipik kalamitik mesogenlerin çubuk şeklindeki konfigürasyonu (Şekil

2.5) genellikle ince uzun, tek eksenli, elipsoid yada silindir şeklinde gösterilir ve sıvı kristal fazların yapısı bu silindirlerin istiflenmesi şeklinde tanımlanır (Laschat vd., 2007).

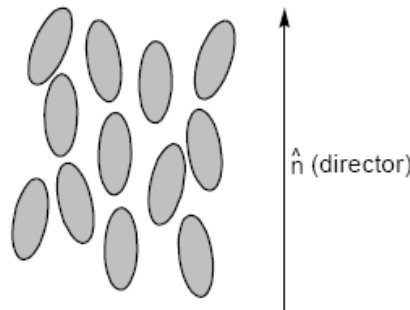


Şekil 2.5 a) Tipik kalamitik mesogen, b) moleküllerin sıvı kristal fazında düzenlenişi [6].

Bu silindirin uzun ekseninin kısa eksenine oranı çok büyük olmalıdır. Bu oran ne kadar büyük olursa, mesofazın sıcaklık aralığı o kadar geniş olur (Nesrullazade vd., 2000).

Kalamitik mesogenlerin sıvı kristal mesofazları üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar nematik, smektik ve kolesterik (kiral nematik) fazlardır (Arines, 2009).

**Nematik mesofaz (N):** Kalamitik sıvı kristallerin en basit sıvı kristal fazıdır (bkz. Şekil 2.6). İsmi yunanca iplik kelimesinden gelir. Bu fazda konumsal düzen yoktur. Ancak moleküller tercihli yönelimsel düzene sahiptirler (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.6 Nematik fazın şematik gösterimi (Belloni, 2002).

Nematik fazda moleküller, uzun moleküler eksenleri boyunca **direktör** diye bilinen ( $n$ ) tercihli bir yöne yönelme eğilimindedirler. Bu düzenlenme nematik fazı en az düzenli ve yüksek akışkan mesofaz yapar. Bu tür moleküllerin anisotropik doğası ile birleşen akışkanlık özelliği sıvı kristal göstergelerin temelini oluşturur. Akışkan nematik faz düşük viskoziteye

sahiptir ve bu nedenle moleküler yönelme elektrik alan ile değiştirilebilir (Collings ve Hird, 2001).

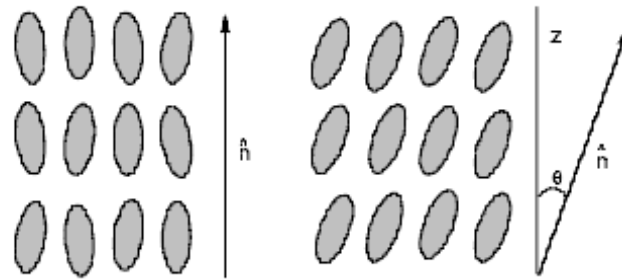
Bir nematik sıvı kristal faz diskotik moleküllerden de meydana gelebilir. Fakat kalamitik nematik faz ve nematik diskotik faz aynı optiksel tekstürü göstermesine rağmen, bu iki nematik faz karıştırılmaz (Collings ve Hird, 2001).

**Smektik mesofaz (Sm):** Friedel smektik fazın sabun şeklinde bir görüntüye sahip olduğunu fark etmiş ve bu faza yunanca sabun anlamına gelen “smektik” adını vermiştir. 1917’de Grandjean’ın smektik sıvı kristallerle yaptığı çalışmalar, bu fazın tabakalı bir yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir (Collings ve Hird, 2001).

Smektik mesofaz, nematik fazdan daha düzenlidir. Düzlem içindeki yönelimsel düzenin kaybolması ve tabakalı bir molekül düzeninin oluşması ile **smektik faz** meydana gelir. Moleküller tabakalar halinde düzenlenmişlerdir ve bu tabakaların içinde hareketleri sınırlıdır (Donino vd., 2003). Smektik faz, yönelimsel düzenin yanında moleküllerin tabakalı düzenlenmesinden dolayı konumsal düzene de sahiptir. Smektik fazın tabakalı yapısı, tabakalar içinde ve tabakalar arasında çeşitli moleküler korelasyonlara ve farklı türde Sm mesofazların oluşumuna sebep olmaktadır (Collings ve Hird, 2001).

Kalamitik sıvı kristallerde en yaygın rastlanan smektik fazlar; **smektik A (SmA)** ve **smektik C’dir (SmC)** (bkz. Şekil 2.7) mesofazlarıdır. Eğer direktör ( $n$ ) tabakalara dik doğrultuda ise bu faza "smektik A" adı verilir. Eğer direktör tabakalar ile  $90^\circ$ ’den farklı bir açı yapar ise bu mesofaz "smektik C" olarak adlandırılır (Collings ve Hird, 2001).

Smektik B (SmB) fazı ise smektik A fazından daha düzenlidir. Moleküller hegzagonal bir düzene sahiptir. Smektik B fazının hegzagonal doğası, iki eğimli analogu olan smektik I (SmI) ve smektik F (SmF) fazlarını oluşturur. Smektik I fazı hegzagonal ağın tepesine, Smektik F fazı ise hegzagonal ağın kenarına doğru eğilmiştir (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.7 a) SmA ve b) SmC mesofazında moleküler düzenlenme (Belloni, 2002).

Yukarıda sayılan smektik fazlar gerçek sıvı kristal smektiklerdir. Bunların dışında daha düzenli olan **kristal smektik** fazlar da bulunmaktadır. Kristal smektikler akışkan değildirler ve kristal yapıdadırlar (moleküller üç boyutta uzun mesafe konumsal düzenine sahiptir). Fakat bu molekülerde yönelmenin düzensizliği önemlidir. Bunlar mezofazdırlar ancak sıvı kristal faz değildirler.

Kristal B fazında moleküller, Sm B fazında olduğu gibi hegzagonal düzendedir ve buna ek olarak hegzagonal örgülerin pozisyonları üç boyutta uzun eksenleri boyunca bir yönelime sahiptir. Kristal E fazı sınırlı dönmesi ile "herringbone-benzeri" hegzagonal örgüden meydana gelir. Kristal J ve kristal G fazları kristal B fazının eğimli analogu, kristal K ve kristal H fazları ise kristal E fazının eğimli analoglarıdır (Collings ve Hird, 2001).

**Kolesterik mesofaz:** Tarih boyunca kiral nematik faz, kolesterik faz olarak adlandırılmıştır. Bunun nedeni bu fazı gösteren ilk materyallerin kolesterol türevidir. Günümüzde kolesterol türeviden olmayan kiral nematik faz gösteren birçok farklı türde kiral materyal vardır. Kiral mesofazlar bölüm 2.4'de ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

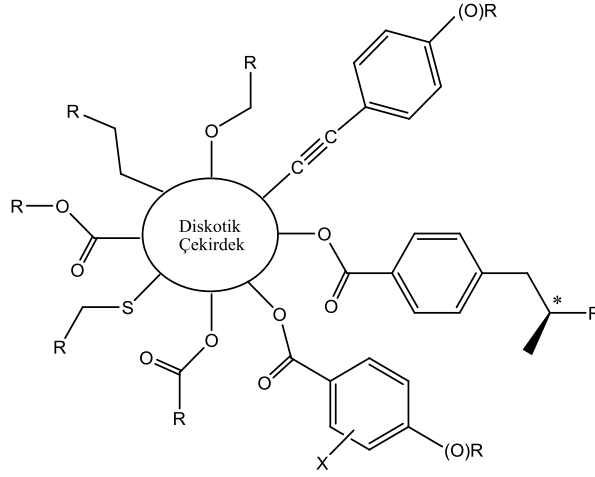
### 2.3.1.2 Diskotik Sıvı Kristaller ve Fazları

İlk yıllarda mesomorfizmi sadece çubuk şeklindeki moleküllerin meydana getirdiği düşünülüyordu. Fakat daha sonraki yıllarda pek çok farklı yapıdaki moleküllerin mesofaz oluşturabileceği görülmüştür. Bunlardan en önemlisi disk şeklindeki moleküllerdir. Disk şeklindeki bileşiklerin ilki 1977 yılında Chandrasekhar tarafından sentezlenen Hekzaalkanoilbenzen'lerdir (Collings ve Hird, 2001). Bir süre sonra Fransız araştırma grupları (Billard vd, 1978; Levelut, 1979) disk şeklinde moleküller tarafından oluşan başka sıvı kristaller olduğunu ortaya koymuştur (Laschat vd., 2007).

Diskotik sıvı kristaller, günlük yaşamımızın önemli bir parçası olan sıvı kristal göstergelerde kullanılan kalmitik sıvı kristallerle, elektrooptik performans açısından yarışamazlar. Fakat diskotik sıvı kristallerin benzersiz yapısal ve elektronik özellikleri, güncel araştırma alanlarında, moleküler elektronikler ve yüksek verimli fotovoltajlar gibi olası uygulamalarda tamamıyla farklı bakış açıları ortaya çıkartmıştır. Bu nedenle diskotik sıvı kristallere duyulan ilgi artmaktadır (Laschat vd., 2007).

Disk şeklindeki moleküller, (bkz. Şekil 2.8) bir moleküler ekseni diğer iki eksene göre çok daha kısa olan moleküllerdir. Bu tür moleküllerden meydana gelen ve aynı zamanda sıvı kristal faz oluşturan bileşiklere "**diskotik sıvı kristaller**" adı verilir. Molekül sert bir merkez

kısma sahip olmalıdır. Tipik bir diskotik sıvı kristal molekülünün çekirdeği genellikle benzen veya trifenil molekülleri ile altı ya da sekiz yan zincirden oluşur (Collings ve Hird, 2001).



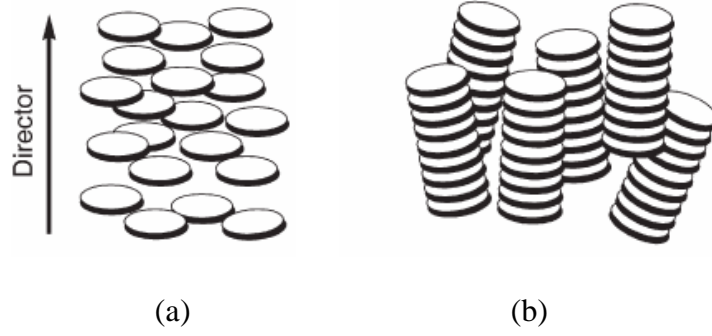
Şekil 2.8 Diskotik sıvı kristallerin genel gösterimi (Collings ve Hird, 2001).

Yıllar boyunca birçok araştırma grubu tarafından çok sayıda disk şeklinde materyaller sentezlenmiş ve meydana gelen diskotik mesofazların karakterizasyonu yapılmıştır. Diskotik sıvı kristaller genellikle, **kolumnar** ve **nematik diskotik faz** olmak üzere iki tür mezofaz gösterirler.

**Nematik Diskotik faz** ( $N_D$ ) konumsal düzen yoktur. Moleküller kısa eksenleri boyunca yönelirler (bkz. Şekil 2.9a).  $N_D$  fazı mikroskop altında çapraz polarizatörler arasında incelendiğinde, kalamitik nematik faz ile özdeş optiksel tekstürler göstermesine rağmen iki faz birbirinden tamamen farklıdır ve karışmazlar. Nematik faz ( $N_D$ ) kalamitik analogu gibi en az düzenli fazdır ve viskozitesi düşüktür.

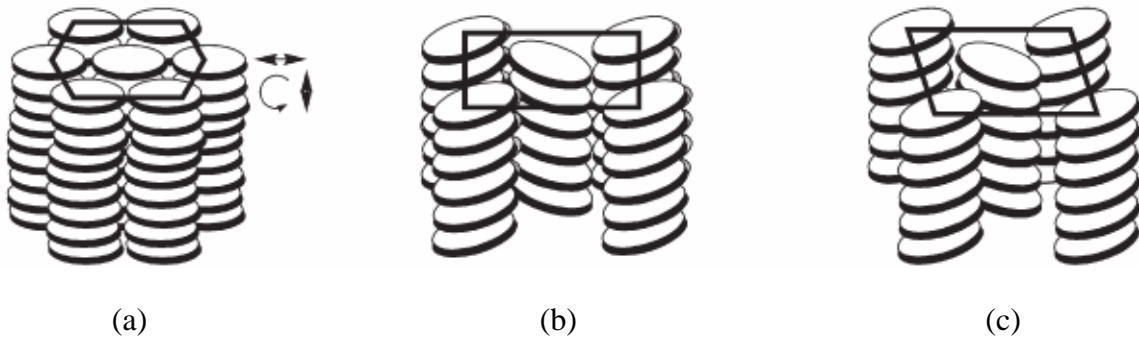
**Nematik kolumnar** ( $N_{Col}$ ) fazın yapısı, bozuk para kolonlarının rastgele etrafa yayılmış şekline benzetilebilir (bkz. Şekil 2.9b). Son yıllarda nematik kolumnar faz gösteren birçok materyal keşfedilmiştir. Bu faz diskotik nematik düzendeki moleküllerin kısa kolonlarından meydana gelir (Collings ve Hird, 2001).





Şekil 2.9 a) Nematik diskotik faz ve b) Nematik kolumnar fazda moleküler düzenlenme [7].

Diskotik sıvı kristallerde, moleküllerin kolon oluşturacak şekilde düzenlenme eğilimiyle "**Kolumnar Faz**" ortaya çıkar. Kolona dik olan düzlemde moleküller, dikdörtgen ve altıgen gibi iki boyutlu kafes içinde düzenlenirler. Kolumnar fazda, kolonların iki boyutlu örgüde farklı simetrisinden ve kolonların içinde moleküllerin düzenli ya da düzensiz yığılmasından dolayı alt fazlar oluşur. Şekil 2.10a'da kolumnar hekzagonal fazın moleküler düzenlenmesi görülmektedir. Moleküllerin sütun içindeki sıralanışı düzenli ise  $Col_{ho}$ , düzensiz ise  $Col_{hd}$  olarak simgelenir.  $Col_{ho}$  fazında örgüde bir molekülden buna en yakın komşu molekül arası mesafe hangi yöne olursa olsun özdeştir. Kolumnar hekzagonal düzenli ( $Col_{ho}$ ) faz yapıdaki moleküller, üç boyutta uzun mesafe konumsal düzenden dolayı kristal mesofaz kadar düzenlidir. Fakat  $Col_{hd}$  fazında moleküllerin kolon içerisinde rastgele düzenlenmesinden dolayı gerçek sıvı kristal faz olarak tanımlanabilir (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.10 Kolumnar hekzagonal (a), rektangular (b), obliq (c) mesofazlarında moleküler düzenlenme [7].

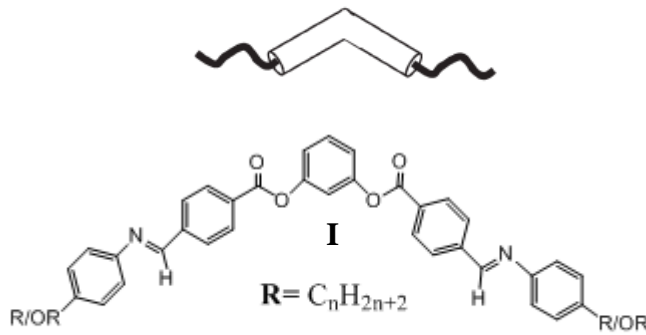
Kolumnar rektangular ( $Col_r$ ) fazda (Şekil 2.10b) moleküllerin kolon içinde sadece düzensiz sıralanışta olduğu ( $Col_{rd}$ ) görülmüştür. Örgüde bir molekül ile ona komşu olan diğer bir molekül arasındaki uzaklık yönelimseldir (Collings ve Hird, 2001).

### 2.3.1.3 Bent-Core Sıvı Kristaller ve Fazları

1996'da Niori klasik çubuksu yapı yerine eğimli/muz şeklinde (bent-core) sert çekirdek ünitesine sahip moleküller üzerinde yaptığı incelemelerde, bu bileşiklerin akiral olmalarına rağmen kiral mesofazlar gösterdiğini görmüştür (Reddy ve Tschierske, 2006). Ayrıca eğimli moleküllerin elektrik alanda çubuksu yapıdan daha kolay yönlendiği ve sadece kiral moleküllere ait bir özellik olarak bilinen ferroelektrik\antiferroelektrik özelliğe sahip oldukları anlaşılmıştır (Achten vd., 2004).

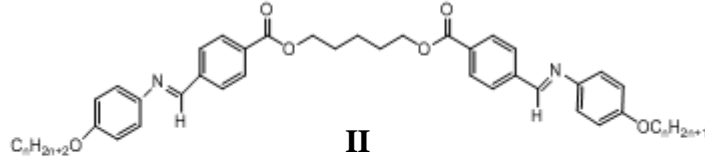
Muz şeklindeki mesogenlerin üç temel moleküler yapısı vardır (bkz. Şekil 2.11):

- 1) Oldukça sert bükülmüş aromatik çekirdek içeren moleküller (Bileşik I),
- 2) Tek sayılı siklik olmayan ara birimler ile oluşan mesogenik dimerler (Bileşik II),
- 3) Alkil zincirinin aromatik çekirdeğe meta pozisyonundan bağlı olduğu "hockey-stick" moleküller (Bileşik III) (Reddy ve Tschierske, 2006).

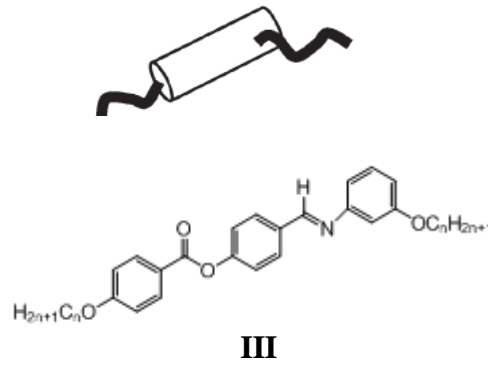


"Bent-core" molekül





Bent mesogenik dimerler

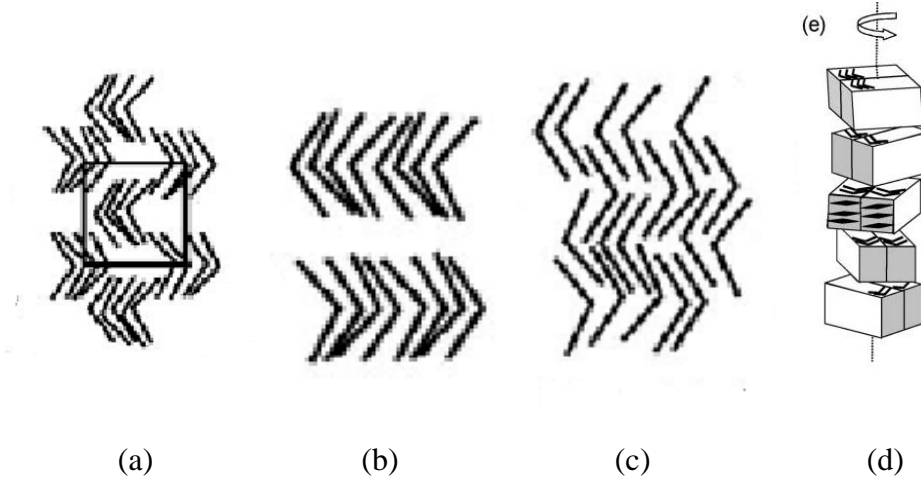


"Hockey-stick" molekül

Şekil 2.11 "Bent-core" mesogenlerin moleküler yapısı (Reddy ve Tschierske, 2006).

Niori "bent-core" moleküllerin polar eksenleri sayesinde farklı mezofazlar oluşturduklarını gözlemlemiştir (Weissflog vd., 2006). Bu yeni mezofazlar 1997'de Berlin'de yapılan kongrede B<sub>1</sub>'den B<sub>7</sub>'ye kadar numaralandırılarak sembolize edilmiştir (Pelzl vd., 1999).

B<sub>1</sub> fazının (bkz. Şekil 2.12a) birbirlerine komşu şerit (ribbons) şeklinde moleküllerin yönelimsel düzeni ile kolumnar fazlardan oluştuğu varsayılır. Şeritler içerisinde moleküller eğimli (Col<sub>ob</sub>) ya da eğimsiz (Col<sub>r</sub>) olabilirler. Eğer şeritlerin boyutu çok küçük ise aralarında konumsal düzen olmaz ve böylelikle "bent-core" moleküllerin araya girdiği B<sub>6</sub> fazı (Şekil 2.12c) oluşur. Eğer tabakalar çok sağlam ve parçalara kolayca ayrılmıyorsa, komşu tabakalarda polar yön antiparalel olacaktır. Bu eğilmiş antiferroelektrik polar smektik (SmCP<sub>A</sub>) faz B<sub>2</sub> (Şekil 2.12b) olarak adlandırılır. Polar yönün komşu tabakalar arasında tabakadan tabakaya belli bir açı ile değişerek heliksel bir yapının oluştuğu, smektik şeritlerin heliks eksenini boyunca düzenlendiği bu özel smektik faz ise B<sub>4</sub> (Şekil 2.12d) olarak tanımlanır (Reddy ve Tschierske, 2006).

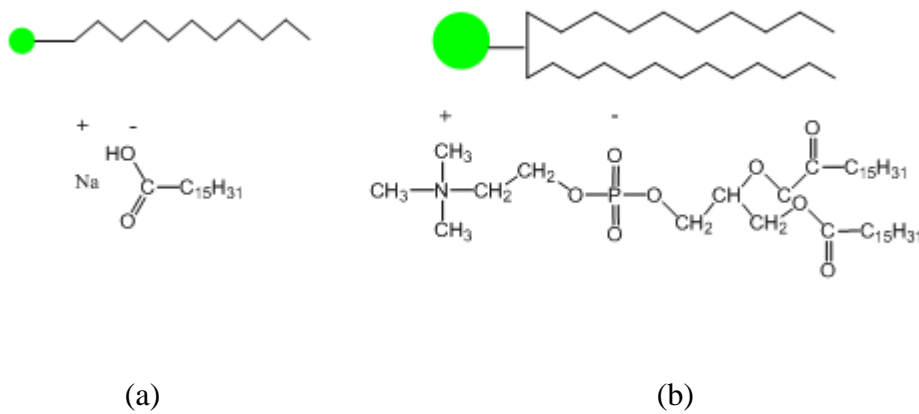


Şekil 2.12 "Bent-core" mesogelerin fazlarında moleküler düzenlenme; a) B<sub>1</sub>, b) B<sub>2</sub>, c) B<sub>6</sub>, d) B<sub>4</sub> mesofazı (Reddy ve Tschierske, 2006).

### 2.3.2 Liyotropik Sıvı Kristaller

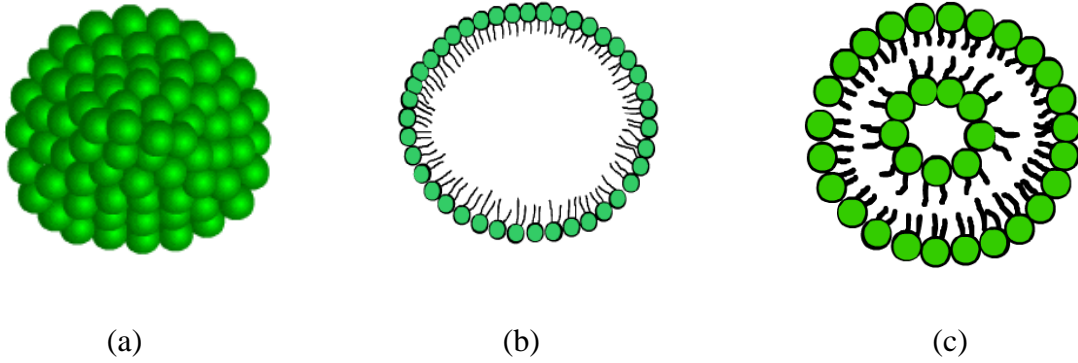
Liyotropik sıvı kristaller, bir çözücüde amfifilin çözüldüğü iki komponentli sistemlerdir. Liyotropik mesofazların kararlılığı; hem sıcaklığa hem de konsantrasyona bağlıdır. Bu sistemde, bileşikler çözücü ile karıştırıldığında sıvı kristal fazları oluşturur (Wang, 2007).

Liyotropik sıvı kristal molekülü bir ucunda hidrofobik diğer ucunda ise hidrofilik grup içerir. Bu tür amfifilik moleküller hem polar hem de apolar çözücülerde düzenli yapılar oluştururlar. Bunların en iyi örnekleri sabunlar ve çeşitli fosfolipitlerdir. Şekil 2.13'de görüldüğü gibi aşağıdaki bileşiklerde polar bir baş grup ve buna bağlı hidrokarbon kuyruk grubu yer almaktadır (Collings ve Hird, 1997).



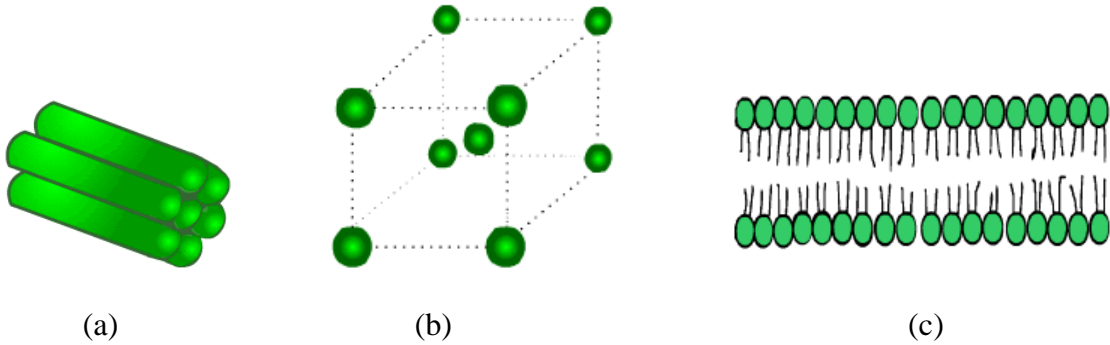
Şekil 2.13 İki liyotropik sıvı kristal a) sabun b) fosfolipit molekülü (Collings ve Hird, 2001).

Amfifilik moleküller kalamitik ve diskotik sıvı kristallerin fazlarından biraz farklı fazlar oluştururlar. Liyotropik sıvı kristaller su gibi polar bir çözücüde çözüldüğünde hidrofobik kuyruklar bir araya gelir ve hidrofilik başlar çözücüye sunulur. Sabun molekülleri için meydana gelen yapıya **misel** (Şekil 2.14a), fosfolipit molekülleri için ise **visel** (Şekil 2.14c) adı verilir. Yönelimsel düzen ve bazen konumsal düzen vardır (Collings ve Hird, 1997).



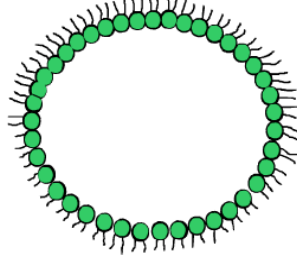
Şekil 2.14 a) Küresel misel, b) misel kesiti, c) visel [8].

Misel ve viseller kendi kendilerini ancak yüksek konsantrasyonlarda kendiliğinden düzenlenme gösterirler. Buna bir örnek; amfifilik moleküllerin uzun silindir şeklinde çubuklarının hekzagonal şeklinde düzenlendiği **hekzagonal faz** (Şekil 2.15a) verilebilir. Bazı konsantrasyonlarda **lamelar faz** (Şekil 2.15c), bazen ise hekzagonal ve lamellar fazlar arasında **kübik faz** (Şekil 2.15b) oluşur. Bu fazda amfifilik moleküller kendilerini küre şeklinde düzenlerler (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.15 a) Hekzagonal faz, b) Kübik faz, c) Lamelar faz [8].

Eğer bu amfifilik moleküller hekzan gibi apolar çözücü ile karıştırılırsa aynı yapılar meydana gelir. Ancak bu durumda polar başlar bir araya gelir ve apolar kuyruk grupları ise çözücüye bağlanır. Bu fazlara, polar çözümlerde oluşan fazlardan ayırt edebilmek için ‘**ters fazlar**’ adı verilir (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.16 Ters misel [8].

Doğru koşullarda yüksek polar sıvı, çok az polar sıvı ve amfifilik molekülden oluşan karışım küresel olamayan miseller meydana getirirler. Bunlar çubuk şeklinde, disk şeklinde ya da biaksiyel (üç eksen de farklı olan miseller) olabilirler. Bu anisotropik miseller bazen çözücü içinde termotropik faz düzeni gösterirler. Bunlar çubuk şeklinde misellerin nematik fazı, disk şeklinde misellerin nematik fazı ve hatta biaksiyel nematik fazdır. Bu fazların kiral analogları aynı zamanda kiral nematik faz oluştururlar.

#### 2.4 Sıvı Kristallerde Kiralite

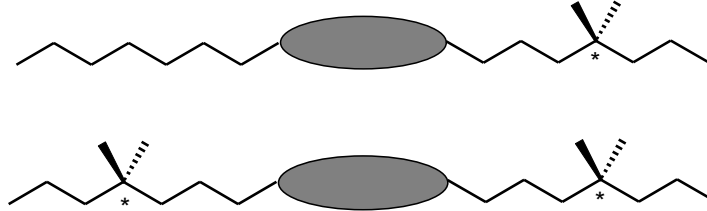
Sıvı kristal faz düzenindeki bir akışkanı oluşturan moleküllerin kiralitesi, makroskobik sıvı kristal faz yapısının kiral olmasına neden olmaktadır. Kiral sıvı kristal moleküller heliks yapısında asimetric kiral bir yapı oluşturur. Heliks yapısı el gibidir. Örneğin bir enantiyomer sol el heliksi oluştururken diğeri sağ el heliksi oluşturmaktadır. Kiralite formu moleküler kralitenin, dolayısıyla sıvı kristal moleküllerin uygun dizaynının bir sonucudur. Özel uygulamalar için uygun özellikte sıvı kristal faz oluşturulabilirler. Örneğin moleküller özellikle uzun heliks adım verecek şekilde dizayn edilebilirler. Sıvı kristallerde kiralite cazip büyük bir araştırma alanıdır (Collings ve Hird, 2001).

İlk termotropik sıvı kristal madde olan Kolesteril benzoat (bkz. Şekil 2.1), 1888’de Reinitzer tarafından keşfedilmiştir ve kiral nematik faz özelliği göstermektedir. Bu doğal ürün, kolesterol temelli diğeri bazı maddeler gibi asimetric moleküler yapıya sahiptir ve optikçe aktiftir.

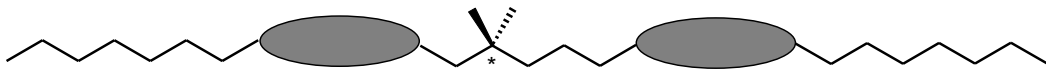
Tarih boyunca kiral nematik faz, kolesterik faz olarak da adlandırılmıştır. Bunun nedeni bu fazı gösteren ilk materyallerin kolesterol türevi olmasıdır. Günümüzde kiral nematik faz (kolesterik faz) gösteren kiral maddelerin kolesterole benzemeyen çok farklı tipleri vardır.

Kiral mesofazlar, kiral olmayan analoglarından ayırt edilebilmeleri için “\*” işareti ile gösterilir. Kiral nematik ve kiral smektik C fazları sırasıyla N\* ve SmC\* şeklinde gösterilir (Collings ve Hird, 2001).

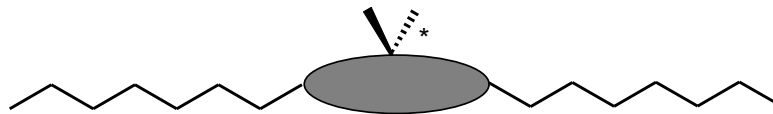
Kiral mesogenik bileşikler, genellikle düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerdir ve oldukça çeşitli olmasına rağmen, kiral kısım ile sıvı kristal arasındaki ilişkiye bağlı olarak üç alt grup halinde incelenebilirler. Şekil 2.17’de kiral kısım içeren sıvı kristaller şematik olarak sınıflandırılmıştır: 1. Grupta kiral merkez veya kiral merkezler, etkin sıvı kristal çekirdeğine bitişik olan yan alkil zincirlerinde yer alır. Bileşik moleküle bağlı iki ya da daha fazla kiral yan gruba sahip olabilir. 2. Grup maddelerde ise kiral merkez iki sıvı kristal çekirdek birimleri arasında bulunur. 3. Grup bileşiklerde ise kiral merkez bir şekilde etkin sıvı kristal çekirdeğe birleşmiştir. Sınıflandırılan bu üç grup kiral bileşik şematik olarak Şekil 2.17’de gösterilmiştir (Demus vd., 1998).



1. Grup Kiral Bileşikler: Kiral uç zincirin bağlı olduğu sıvı kristal çekirdek.



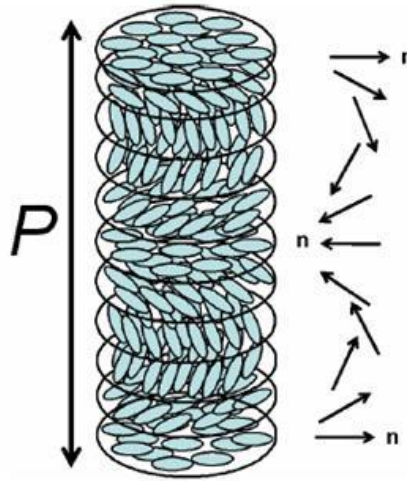
2. Grup Kiral Bileşikler: İki sıvı kristal çekirdek arasındaki esnek kiral zincir.



3. Grup Kiral Bileşikler: Kiral kısım ya da yapısal moleküler asimetri sıvı kristal çekirdeğe bağlı.

Şekil 2.17 Kiral kısım ve çekirdek biriminin pozisyonuna göre kiral sıvı kristal bileşiklerinin sınıflandırılması (Demus, vd.,1998).

Kiral mesofazın önemli özelliği "*heliksel yapısı*" dır. Yapı yönlenme direktörünün sarmal içindeki bir tam dönüşünde ( $360^\circ$ ) aldığı mesafe, *heliks adımı* olarak tanımlanır (bkz. Şekil 2.18). Heliks adımı 'P' ile gösterilir. Heliks yapısı, heliks adım uzunluğuna eşit dalga boyundaki ışığı seçici olarak yansıtma özelliğine sahiptir. Adım uzunluğu sıcaklığa bağlı olduğundan yansıtılan ışığın rengi de sıcaklığa bağlıdır. Termokromik termometre aygıtları ve sıcaklıkla rengi değişen diğer gereçlerdeki (mürekkep, giysi, boya) kiral nematik maddelerin başarılı ticari kullanımının arkasında bu temel prensip vardır (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.18 Kiral nematik fazın şematik diagramı [9].

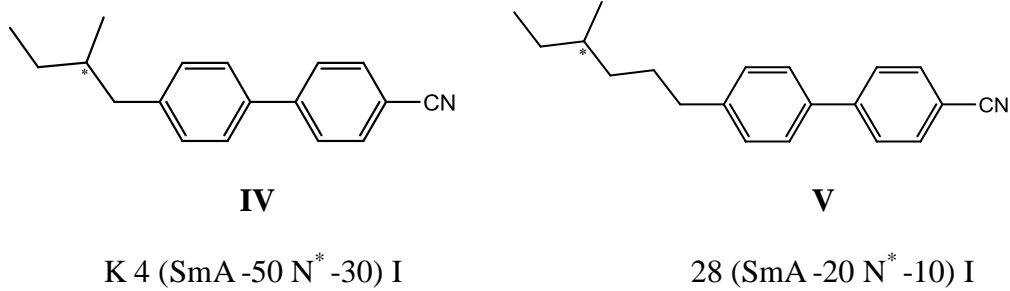
#### 2.4.1 Kiral Kalamitik Sıvı kristaller ve Fazları

**Kiral Nematik (Kolesteik) Faz ( $N^*$ ):** Kiral nematik faz; ya kiral bir grup içeren bileşiklerde veya az miktar kiral bir maddenin (sıvı kristal olması gerekli değildir) nematik bir maddeye eklenmesi ile ortaya çıkar. Kiral nematik fazın, yapısı nematik fazdaki gibi sıvı kristal moleküllerin direktöre ( $n$ ) paralel dizilmesiyle oluşur. Ancak yapıyı oluşturan moleküllerin asimetrisi direktörün hafif ve kademeli bir dönüşüne neden olur. Kiral nematik faz bir eksen boyunca döner. Yüksek sıcaklıkta moleküller yüksek termal enerjiye sahiptir. Bu nedenle direktörün değiştiği yerdeki açı geniştir ve adım kısadır. Bu kademeli direktör değişimi spesifik bir sıcaklığa bağlı heliksi tanımlar. Sıcaklık düştükçe adım uzunluğu artar. Sıcaklıkla adım uzunluğu ters orantılıdır. Şekil 2.19'da kiral nematik fazın genel yapısı ve heliks adımı görülmektedir (Collings ve Hird, 2001).



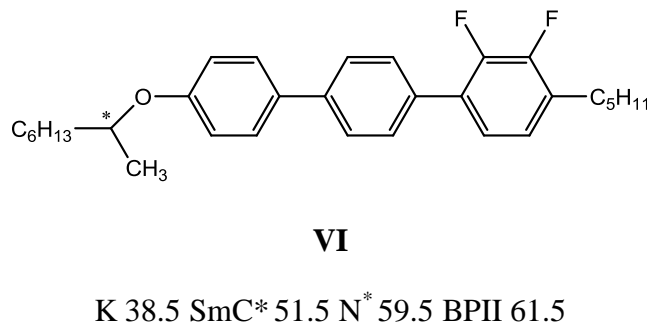
Kiral nematik fazların, dairesel polarize ışığın seçimli yansıtılması, olağanüstü optiksel rotasyon, dairesel dikromizm gibi çok önemli ve ilginç optiksel özellikleri vardır (Whang ve Zhou, 2004). Sıvı kristalin içinden geçen ışığın dalga boyu, heliks adımına eşit olduğu zaman ilginç optiksel olaylar meydana gelir. Kiral nematik fazın adımı 100 nm kadar kısa olabilir. İki saf izomerin karıştırılması, heliks adımının büyümesine neden olur. Rasemik karışımın adımı sonsuzdur. Bu nedenle nematiktir (Collings ve Hird, 2001).

Sentez kolaylığından dolayı kiral birim çoğunlukla uç zincirde bulunur (bkz. Şekil 2.19). Uç zincire genellikle dallanmış zincirden bir kiral merkezin dahil edilmesi berraklaşma noktasını düşüren büyük bir sterik etki oluşturur. Bu nedenle eğer nematik materyal kiral nematik için model olarak kullanılacak ise berraklaşma noktası kiral kısmın sterik etkisini uygun duruma getirmek için oldukça yüksek olmalıdır. Siyanobifeniller (Bileşik **IV** ve **V**) nematik faz gösterirler. Ancak berraklaşma noktaları düşüktür. Bu nedenle kiral uç zincir kullanıldığı zaman kiral nematik faz nadiren görülür. Kiral grup sadece erime noktasının düşmesine sebep olur (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.19 1. Grup Bileşikler

Kiraliteyi oluşturan dallanmış bir zincir, sıvı kristal faz kararlılığının azalması, erime noktalarının düşmesi yanında viskoziteyi artırır. Yüksek viskozite kiral nematik maddelerin termokromik uygulamalarında bir sorun oluşturmaz. Difloroterfeniller (Bileşik **VI**) kiral merkezin sterik etkisini iyi bir şekilde göstermektedir (Collings ve Hird, 2001).

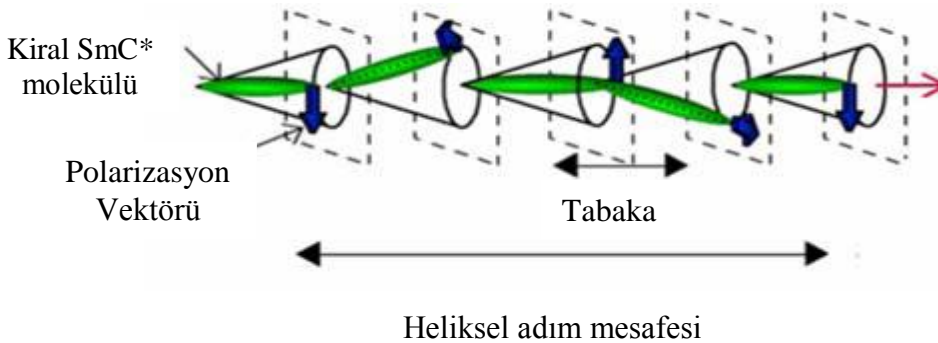


Bileşik VI kiral nematik faza ek olarak kiral smektik C ( $SmC^*$ ) ve "blue faz" (BPII) gösterir. Dallanmamış bir sistem ile karşılaştırıldığında  $SmC^*$  ve  $N^*$  faz kararlılıkları önemli ölçüde (100 °C civarında) azalır (Collings ve Hird, 2001).

Kiral materyaller sıvı kristal olmayabilirler. Ancak bazı sıvı kristal göstergeler için nematik karışımlara eklenmeleri gerekir. Örneğin "Twisted Nematik" göstergede 90°'lik heliks dönüşü tepede ve alt tabakalarda düşey moleküler düzenlenmeyle oluşur. İki olası dönüş yönü vardır. Aygıtın her yerinde aynı dönme yönü sağlanması için nematik karışıma çok küçük bir miktar kiral materyal eklenir. Nematik direktörün dönüşünün 90°'den fazla olduğu (genellikle 180° ile 240° arasında), "Super Twisted Nematik" olarak adlandırılan göstergelerde kiral materyaller oldukça önemlidir. Bu durumda uygun heliks adım uzunluğuna ve bununla birlikte uygun özel hücre boşluğuna (d) sahip olan kiral materyaller seçilir. Örneğin d/p oranı 0,75 ise dönüş açısı 270° dir (Collings ve. Hird, 2001).

**Kiral Smektik Faz ( $Sm^*$ ):** Kiral smektik mezofazların kiralite formu heliksel yapıdadır. Ancak heliks kiral nematik fazdaki heliksden farklı bir şekilde kendini ortaya koyar. Eğimli kiral smektik fazların çok sayıda olmasına rağmen, en az düzenli ve en az viskoz olan kiral **smektik C ( $SmC^*$ )** fazı bu kategorideki en önemli fazdır. Kiral smektik C fazı ferroelektrik göstergelerde kullanılır (Collings ve Hird, 2001).

Kiral smektik fazlarda direktör tabakadan tabakaya normal boyunca değişen eğim açısıyla oluşan bir koni etrafında döner (bkz. Şekil 2.20). Bu fazda gözlenen en kısa adım 250 nm'dir.



Şekil 2.20 Kiral smektik C fazının heliksel yapısının şematik diagramı (Güzeller, 2007).

Smektik C fazının molekülleri kiral olduğu zaman fazın yapısı, moleküler kiralitenin neden olduğu moleküler eğim yönünün hafif ve dereceli değişimi dışında aynıdır. Tabaka normali ile yapılan eğiklik açısında değişiklik yoktur. Tabakadan tabakaya moleküler eğiklik yönündeki kademeli değişim, ‘heliks’ olarak tanımlanır. Kiral nematik fazda olduğu gibi heliks sıcaklığa bağlı bir adıma sahiptir. Yüksek sıcaklıkta eğiklik açısı küçük, adım boyu ise uzundur. Düşük sıcaklıkta ise eğiklik açısı daha büyür ve adım kısalır. Sıcaklığın adım üzerindeki etkisi kiral nematik fazlarda normalde görülenin tersidir. Hem kiral nematik hem de kiral smektik C fazı gösteren bir madde de, kiral smektik C fazının adımı genellikle daha uzun olur. Kiral smektik C ( $SmC^*$ ) fazının dışında kiral  $SmI^*$  ve  $SmF^*$  fazları ve doğrudan moleküler kiralitenin sonucu olan, kiralite formu yaratabilen kristal smektik mezofazlar ( $J^*$ ,  $G^*$  ve  $K^*$ ,  $H^*$ ) da vardır.  $SmI^*$  ve  $SmF^*$  fazlarının yapıları benzer olarak eğimlidir ve tabakaların eğim yönleri boyunca helikseldir. Bununla birlikte moleküller  $SmC^*$  fazından daha düzenli ve adımları daha uzundur (Collings ve Hird, 2001).

Kiral maddelerin birçoğunda bir kiral smektik C fazının üstünde, genellikle smektik A fazı ile arasında, kiral nematik faz vardır. Ayrıca kiral smektik C sıvı kristal karışımlarının çoğu, mesogenik olmayan kiral maddeler olmasına rağmen yine de kiraliteyi ve diğer ferroelektrik karışımlar için gerekli olan fiziksel özellikleri sağlar.

Kiral smektik C maddelerinin dizaynı, ferroelektrik cihazlarda kullanılabilmesi için yüksek polarizasyona ( $P_S$ ) ve düşük viskoziteye sahip olacak şekilde yapılmalıdır. İyi bir ferroelektrik karışım için materyalde bulunması gereken özellikler şunlardır:

- düşük erime noktası (oda sıcaklığının altında)
- daha önce düzenli smektik fazların olmadığı geniş  $SmC$  alanı
- Iso-N-SmA-SmC şeklinde faz soğuma sırası
- 22.5°'lik eğiklik açısı ( $\theta$ )
- düşük optiksel anisotropi
- negatif dielektrik anisotropi
- yüksek dielektrik biaksiyalite
- yüksek kimyasal ve fotokimyasal kararlılık.

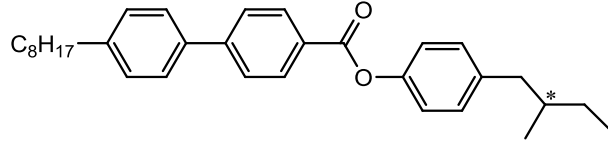
Smektik C fazının bulunduğu maddelerin az bir kısmı ferroelektrik gerçek kristal maddeler için uygundur. Gerçek kristal karışımı seçildiğinde bir kiral ‘dopant’ gerekir. Kiral ‘dopant’, ferroelektrik karışıma aşağıdaki özellikleri kazandırmalıdır:

- yüksek kendiliğinden oluşan polarizasyon ( $P_S$ )
- uzun nematik adım

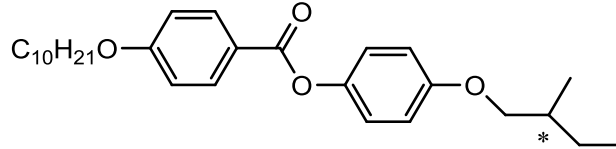
- gerçek kristal ve “dopant” arasında iyi erime kabiliyeti ve uygunluk.

Kiral “dopant” mesogenik olmasa da mesogenik benzeri bir yapıya sahip olmalıdır. Gerçek kristal karışımların özelliklerini korumaya yardım etmelidir. Bu nedenle gerçek kristal maddelerin yapısına benzemesi tercih edilir. Sıvı kristal karışımları içindeki kiral maddelerin bir kısmı sıvı kristal değildir ya da sıvı kristal fazları ferroelektrik karışımların fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerinden daha az önemlidir (Collings ve Hird, 2001).

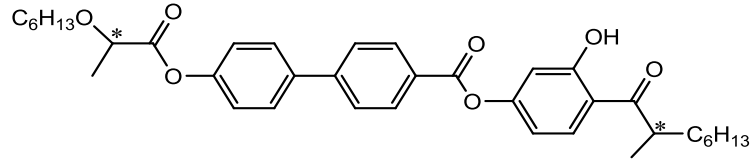
Ester grubu ve uç alkoksi zincirler içeren maddeler yan dipollerden ötürü smektik C fazı oluşturmak için iyi bilinen materyallerdir. Bu tür esterlerin kiral analogları kiral smektik C fazı oluşturur. Bazı durumlarda kiral zincirdeki dallanma uç dipole sahip olmamasına rağmen moleküler eğikliğe yardımcı olur. Örneğin Bileşik **VII** yüksek sıcaklıkta kiral smektik C fazı gösterir. Daha yüksek sıcaklıkta ise geniş bir aralıkta eğimli kiral smektik fazları ve kiral nematik faz gösterir. Bileşik **VII** kiral smektik fazlara sahip olmasına rağmen SmC’den önce daha düzenli fazlar gösterdiği için ferroelektrik karışımlar için uygun değildir. Ester grubu ile bağlanmış iki halkalı kiral materyaller (Örneğin Bileşik **VIII**) şaşırtıcı bir şekilde yüksek sıvı kristal faz kararlılığına ve küçük boyutun ve dallanmış uç zincirin verdiği oldukça yüksek SmC\* karaktere sahiptir. İki uç eter grubun varlığı sıvı kristal faz kararlılığına ve moleküler eğikliğe yardımcı olur. Bileşik **VIII** iyi mesomorfik özelliklere rağmen düşük polarizasyondan dolayı ticari ferroelektrik karışımlarda kullanılmaz. İki kiral merkez içeren ester (Bileşik **IX**) yüksek polarizasyona sahiptir ( $1130 \text{ nC cm}^{-1}$ ). Ancak bütün geçiş sıcaklıkları bilinmemektedir. İki kiral merkezde komşu polar karbonil grubuna sahiptir ve bunlardan birisinin dönüşü yan hidroksil grubu ile oluşan hidrojen bağı tarafından engellenir. Bu bileşiğin yüksek polarizasyona rağmen çok yüksek viskoziteye sahip olması ve sentezinin pahalı olmasından dolayı tek materyal olarak kullanımı düşünülemez. Bunun yanı sıra geçiş sıcaklıkları da uygun olmayabilir. Bu tür materyaller (Bileşik **IX**) düşük viskoziteye sahip "host" materyallere yüksek polarizasyon sağlamak için faydalı bir "dopant"dır. Ancak bazen yüksek polarizasyona destek olan özel yapısal özelliklere sahip materyaller diğer materyaller ile karıştırıldığı zaman özel etkileri ortadan kalkar ya da azalır. Bu nedenle kiral materyallerin sıvı kristal olması gerekmez. En önemli hedef "host" karışıma yüksek polarizasyon sağlamasıdır. Ancak diğer özellikleri de önemlidir. Örneğin kiral nematik fazda adım uzun olmak zorundadır çünkü ince hücrelerle birlikte kullanıldığında ferroelektrik etkiyi oluşturmak için SmC\* fazındaki heliks bozulur. Genellikle "dopant"ın viskozitesi çok küçük miktar eklendiğinden ötürü önemli değildir. Eğer oran % 20'den büyük ise viskozite düşünülmelidir. Ayrıca kararlılıkta önemlidir. Kiral merkeze polar grubun eklenmesi materyali rasemizasyona daha duyarlı yapar (Collings ve Hird, 2001).

**VII**

K 48 G\* 61 J\* 67 SmI\* 70 SmC\* 87 SmA 135 N\* 140 Iso

**VIII**

K 45.5 SmC\* 50.0 SmA 63.0 Iso

**IX**

Iso 40 SmC\*

$P_S = 1130 \text{ nCcm}^{-2}$  30 °C'de

### 2.4.2 Kiral Diskotik Sıvı kristaller ve Fazları

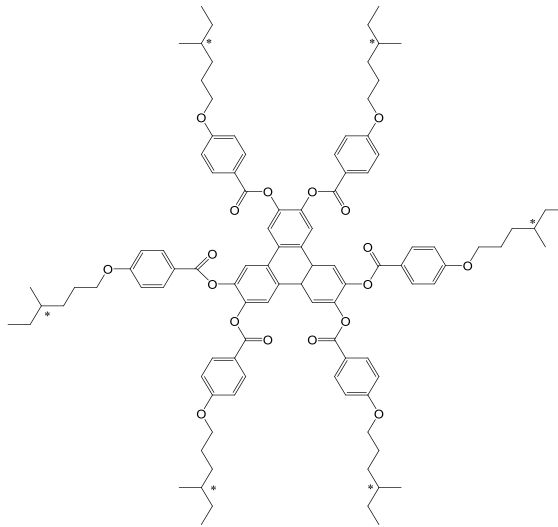
Diskotik sistemler, çekirdeğin etrafını saran çevresel birimlerin bir ya da daha fazlasının içine bir kiral birimin dahil edilmesiyle kiral yapılabilir. Kiral diskotik nematik faz ( $N_D^*$ ) kalamitik kiral nematik faza benzer yapıda moleküler vektörün faz boyunca heliks olarak tanımlanan kademeli dönüşüne sahiptir. Kiral nematik fazda moleküller düzenlenme Şekil 2.21'de görülmektedir (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.21 Kiral nematik fazın heliks yapısı [7].

Çevresel üniteleri farklı olan diskotik materyallerin sentezi çok zordur. Bu nedenle ilk kiral diskotik sıvı kristaller, bütün çevresel birimlerin kiral olduğu bir yapıya sahiptir ve sadece kiral nematik diskotik faz ( $N_D^*$ ) gösterir.

Bileşik **X** kiral nematik diskotik faz gösterir. Çünkü kiral merkezdeki dallanmış zincirlerin sterik etkisi moleküllerin kolon içerisinde istiflenmesini engeller. Düzlemsel aromatik çekirdeğin büyük hacmi yüksek berraklaşma noktası sağlar. Ancak sıvı kristal eğilimi kiral yan zincirin türüne bağlıdır (Collings ve Hird, 2001).

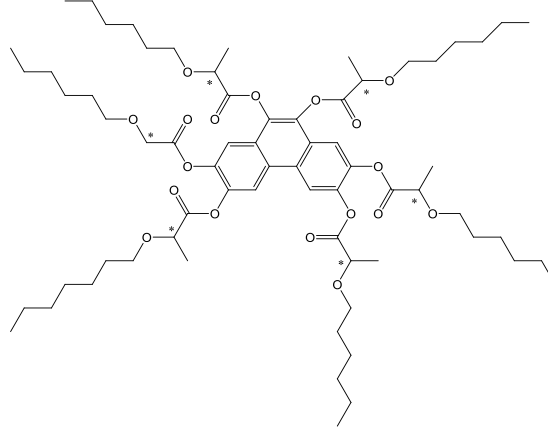


**X**

K 192.5  $N_D^*$  246.5 Iso

Son yıllarda, eğimli kolumnar mezofaz gösteren kiral diskotik materyaller "ferroelektrik switching" için sahip oldukları potansiyelden ötürü dikkat çekmektedir. Çevresel kiral zincirlerin sınırlandırılmış dönüşünden dolayı sürekli polarizasyon oluşur.

Bileşik **XI** Laktik asit temelli çevresel birim içeren Fenantren diskotik materyallere örnektir. Diğer kiral fenantren bileşikler ile karşılaştırıldığında sadece ferroelektrik davranış gösterir.



**XI**

K ? D\* 131 Iso

### 3. KALAMİTİK SIVI KRİSTALLERDE YAPI-MESOGENİTE İLİŞKİSİ

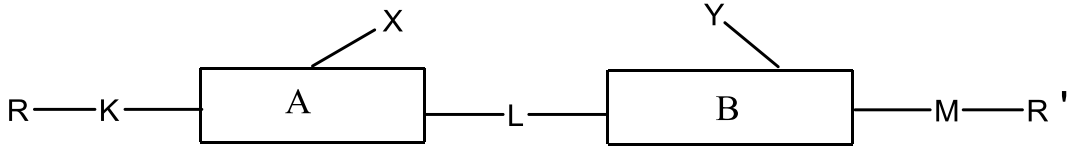
Çok sayıda organik bileşik ısı etkisi ile mesofaz oluşturabilir. Mesofaz oluşumunda belirleyici olan mesogenin spesifik kimyasal yapısıdır. Bu nedenle pek çok sıvı kristal madde sentezlenmesine ve bunlar birbirlerine benzemelerine rağmen her biri belirli geçiş sıcaklıkları, erime noktası değerleri ve belirli faz morfolojisini veren kendilerine ait yapısal özel parçaların kombinasyonlarına sahiptir. Bu kombinasyonlar maddelerin fiziksel özelliklerini belirlemede önemli bir yere sahiptir. Sıvı kristal fazların çeşitliliği, hem sterik hem de polarite özellikleri ile sınırlanır. Örneğin; mesofazlar sadece spesifik moleküler yapıları maddelerde gözlenir. Bir maddenin uygulamalarda kullanılabilir olması için; spesifik bir sıcaklık aralığı boyunca istenen sıvı kristal fazı yaratmada uygun moleküler yapı ve fiziksel özelliklerin bir arada olması gerekir. İstenilen bu mesomorfik ve fiziksel özellikleri sağlamak için, sıvı kristal maddelerin dizaynı ve sentezi çok fazla dikkat gerektirir (Collings ve Hird, 2001).

Sıvı kristal maddelerin yapı-özellik ilişkisinde aydınlatılması gereken noktalar:

- Nematik fazın ortaya çıkmasını sağlayan yapısal birimlerin türü ve bunların kombinasyonları,
- Smektik fazın yapısal özelliklerinin bir türünden diğerine nasıl değiştiği,
- Smektik fazın ortaya çıkmasından sorumlu olan bileşiği meydana getiren eğimli moleküllerin yapısal özellikleri,
- Yapısal özelliklerin, sıvı kristal maddelerin fiziksel özelliklerine olan etkileridir.

Şekil 3.1’de kalamatik sıvı kristaller için genel bir yapısal model görülmektedir. Bu model, nematik ve smektik faz gösteren kalamatik sıvı kristal maddelerin yapısını tanımak için kullanılan bir modeldir. A ve B molekülleri birbirlerine, doğrudan veya bağlayıcı bir grupta (L) bağlanan çekirdek birimleridir. Benzer şekilde uçtaki zincirler (R ve R'), çekirdeğe K ve M grupları ile bağlanabilirler. Fakat genellikle uçtaki zincirler, esas birimlere doğrudan bağlanır. Yandan gelen substitüentler (X ve Y), mesofazın morfolojisini ve sıvı kristallerin fiziksel özelliklerini değiştirmek için kullanılır, böylece uygulamalarda yararlanmak üzere birçok özellik ortaya çıkarılabilir.

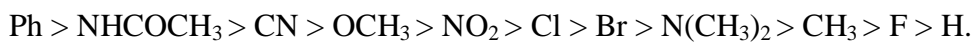




Şekil 3.1 Kalamatik sıvı kristaller için genel bir yapısal model (Collings ve Hird, 2001).

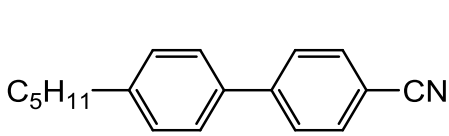
Bu genel yapıda kullanılan birimler ve onların kombinasyonları, sıvı kristal fazın türünü ve bir bileşiğin göstereceği fiziksel özellikleri belirler. Anisotropik moleküler yapı, belirli bir sertlik sağlamayı gerektirir. Yapının esası genellikle, aromatik (1,4- Fenil, 2,5-Pirimidinil, 2,6-Naftil gibi) kimi zaman da alisiklik olabilen (trans-1,4-Sikloheksil gibi) lineer şekilde bağlanmış halka sistemleriyle (A ve B) sağlanır. Halkalar, esas birime doğrudan bağlanabilir ya da esas birimin polarize olabilme anisotropisini ve lineerliğini koruyan, bağlayıcı bir grup (-CO<sub>2</sub>, -C≡C-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- gibi) tarafından da birleştirilebilirler. Esas birimin yalnızca kararlı olması, genellikle sıvı kristal faz yaratmak için yeterli değildir ve mesofaz yapısı içindeki moleküler düzeni kararlı hale getirmek ve oldukça düşük erime noktası sağlamak için belirli bir esneklik gerekmektedir. Esneklik, genelde düz alkil ya da alkoksi zincirleri olan uçtaki R ve R' substitüentleri ile sağlanır. Bu uç gruplardan biri çoğunlukla küçük polar bir substitüenttir (CN, F, NCS, NO<sub>2</sub> gibi). Bazen uçtaki birimler dallanmıştır ve dallanmış birim apolar (CH<sub>3</sub> gibi) ya da polar (CN, F, CF<sub>3</sub> gibi) olabilir. Bu tasarım özellikle moleküle kiral bir merkez kazandırmak amacıyla kullanılır. Yanal substitüentler, genellikle sıvı kristal faz oluşumunu olumsuz etkilese de fiziksel özelliklere yeni bir biçim vermek üzere özel uygulamalar için gereklidir. Bu substitüentlerin birçok farklı türü bulunmakla birlikte (F, Cl, CN, CH<sub>3</sub> gibi), en kullanışlı olanı küçük boyutu ve yüksek elektronegativitesi sebebiyle Flor'dur.

Sıvı kristal maddelerin çoğunda hem nematik hem de bir ya da daha fazla smektik fazın var olduğu gözlenmektedir. Teknolojideki önemi sebebiyle üzerinde en çok durulan sıvı kristal faz nematik fazdır. Bir genelleme yapılırsa, kısa uç zincirlerin kullanılması, çekirdeğin kısa tutularak yüksek polaritenin sağlanması ve/veya konjuge bağlayıcı grupların kullanılması nematik faz oluşumunu kolaylaştırır. Uç zincirlerin uzun olması ise moleküllerin tabakalı düzenlenmesine neden olur. Deney sonuçlarına göre uç birimlerin nematik fazın ortaya çıkmasındaki etkileri, yapılan şu sıralamayla özetlenebilir:



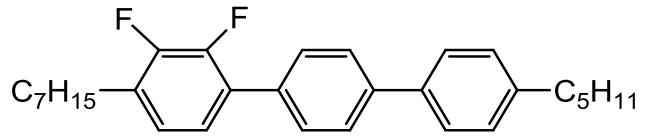
Genelde smektik A fazı en yaygın faz olmasına rağmen, smektik mesofazların bütün çeşitlerini ortaya çıkarmak için benzer yapısal özellikler kullanılır. Ayrıca özel polar yapısal birimler eğimli smektik fazları üretmek için gereklidir. Eğimli smektik fazlar içerisinde en yaygın olanı, en yüksek düzensizlik derecesine sahip olan smektik C fazıdır. Daha düzenli eğimli smektik fazları tanımlamak genellikle zordur ve basit olarak Sm ya da SmX ile ifade edilir. Bir madde smektik mesofazların tümünü göstermez. Birçok maddede smektik fazın birkaç türü görülebilir ve aynı zamanda yüksek sıcaklıkta nematik faz da ortaya çıkabilir.

Smektik fazlar tabakalı yapıdadır ve nematik faza göre daha düzenlidir. Bir smektik fazı oluşturmak için gerekli olan moleküler yapı, moleküller arası çekime olanak vermelidir. Smektik fazlar, simetrik moleküler yapıları nedeniyle tercih edilirler. Bu nedenle çekirdekle uyumlu iki alkil/alkoksi uç zincire sahip, tamamen aromatik ya da tamamen alisiklik birçok molekül, tabaka benzeri bir yapı içinde iyi şekilde istiflenerek smektik fazları oluşturur. Simetrisinin bozulmasıyla ya da çekirdeğin tüm moleküler uzunluklara göre uzun olduğu durumlarda smektik oluşum kararlılığını yitirir ve nematik fazın oluşumu kolaylaşır. Ayrıca yandan gelen substitüentlerin kullanımı, nematik fazın oluşumuna katkıda bulunur. Çekirdek ünitesinin genişlemesi (2,6-disubstitüe naftalin çekirdek biriminde olduğu gibi) tabakasal istiflemeyi bozar ve nematik fazı oluşturur. Eğer yapısal koşullar, daha düzenli smektik faz oluşumu için uygun olmazsa smektik faz oluşmaz.



**Bileşik XII**

K 24.0 N 35.0 Iso



**Bileşik XIII**

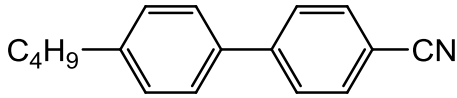
K 56.0 SmC 105.5 SmA 131.0 N 136.0 Iso

Teknolojik öneme sahip olan nematik fazların tasarımı ve sentezi üzerindeki bilimsel çalışmalar yoğunluktadır. Bu maddelerden bazıları (Bileşik XII gibi) nematogeniktir ve sadece nematik faz gösterir. Diğer bileşikler (Bileşik XIII gibi) ise smektik mesofaz gösterdikleri sıcaklıkların üzerinde nematik faz gösterirler ve smektogeniktirler. Kalamitik (nematik ve smektik) maddelerin yapıları oldukça çeşitlidir ve nematik faz, farklı mesofazlar arasında en sık görülen sıvı kristal fazdır. Nematik fazın genel, basit yapısal gereği aslında

diğer sıvı kristal faz türlerinde olduğu gibi Şekil 3.1'de ana bir şablon üzerinde gösterilmektedir.

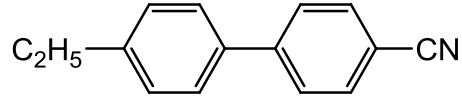
Nematik faz gösteren maddelerin birçoğunun sentezi, farklı amaçlar doğrultusunda yapılmıştır. İlk olarak erime noktası, mesofaz morfolojisi ve kararlılığı üzerinde yapısal özellikler ve bunların çeşitli kombinasyonlarının etkisi ile ilgili bilgi edinilmektedir. Daha sonra nematik sıvı kristaller için bazı fiziksel özellikler değerlendirilmekte ve sonuçlar yapıya uyarlanmaktadır. Son olarak nematik madde karışımları, uygulamalarda (gösterge cihazları gibi) kullanılabilirlikleri değerlendirilerek formüle edilmektedir. Birçok nematik madde tasarlanan uygulamalarda kullanılmaya oldukça elverişli bir şekilde hazırlanmaktadır.

Nematik fazın varolduğu üst sıcaklık sınırını *nematik faz kararlılığı* ( $T_{N-1}$ ) ifade eder. Nematik fazın varolduğu sıcaklık alanı *nematik alan* olarak tanımlanır. Çoğu maddenin eğilimi, tekrar kristallenmeden önce bir sıvıyı donma noktasının altında dondurmadan soğutmak için erime noktası altında yarı-kararlı hal gibi var olan nematik fazı ortaya çıkarmaktadır (Collings, P.J. ve., 2001).



**Bileşik XIV**

K 48.0 (N 16.5) Iso



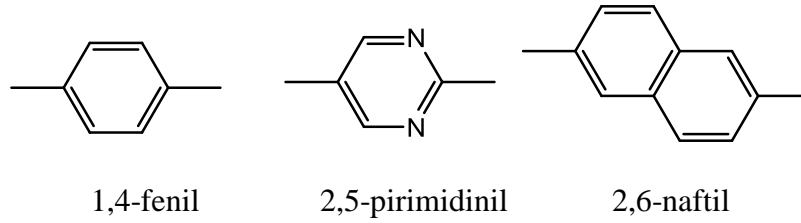
**Bileşik XV**

K 75.0 (N 22.0) Iso

Bileşik XII, XIV ve XV sıvı kristal göstergelerde kullanıldığı çok iyi bilinen nematogenik maddelerdir. Bileşik XII, 24 °C'de erir ve 11 °C'lik bir nematik alan veren 35 °C'de berraklaşan nematik faz kararlılığına sahiptir ve bu faz enansiyotropiktir. Diğer taraftan Bileşik XIV 48 °C'de isotropik sıvıya dönüşür. Donma noktasının altında soğutma esnasında nematik faz oluşturur ve 16 °C'de nematik faz kararlılığına sahiptir. Dolayısıyla enansiyotropik nematik alan yoktur ve faz monotropiktir. Bileşik XV ise nispeten daha yüksek sıcaklıkta erir ve nematik fazın ortaya çıkışını sağlamak için sıvıyı donma sıcaklığı altına soğutmak gerekir.

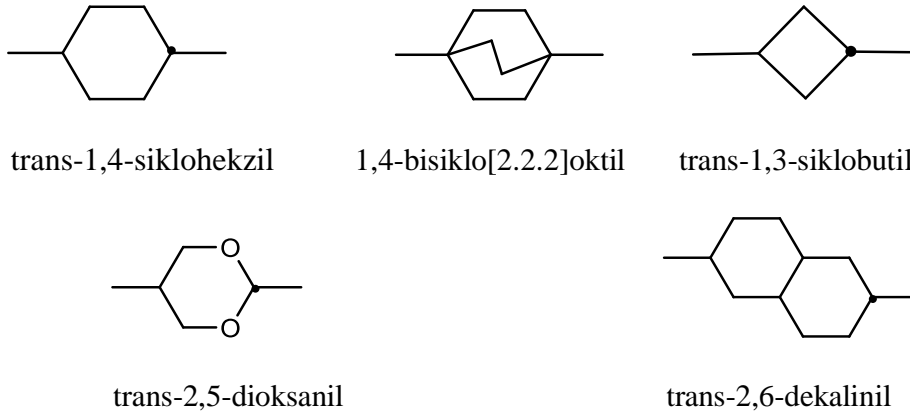
### 3.1 Çekirdek Yapılar

Sıvı kristal bir maddenin temel yapısını çekirdek oluşturur ve çekirdek lineer olarak bağlanmış halka birimlerinden meydana gelen sert bir ünedir. Çoğu zaman çekirdek bağlayıcı bir grupta elde edilir ve halkalara bağlı yan gruplar içerir. Şekil 3.2 ve 3.3'de sırasıyla aromatik ve alisiklik çekirdek yapılarına örnekler verilmiştir.



Şekil 3.2 Bazı aromatik çekirdek yapıları.

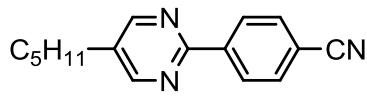
Birçok kalamitik sıvı kristal, aromatik halkalar, özellikle de sentezlerdeki birleşme kolaylığı nedeniyle 1,4-fenil kullanılarak elde edilir. Aynı zamanda 2,5-pirimidin ve 2,6-naftalen de çok kullanılan bileşikler arasındadır.



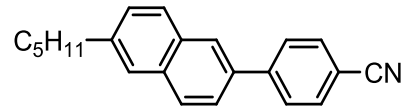
Şekil 3.3 Bazı alisiklik çekirdek yapıları.

Nematik fazın, konjuge çekirdek yapının sağladığı polarize olabilme anisotropisi sonucunda oluştuğu teorisine uzun zaman inanılmıştır. Ancak nematik faz, smektik faz gibi birçok alisiklik madde ile de oluşturulabilmiştir. Bu nedenle polarite ve sıvı kristal faz kararlılığı arasındaki ilişki netlik kazanmamıştır.

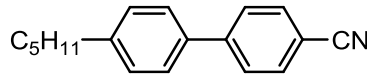
Şekil 3.4, 3.5 ve 3.6 özetle nematik faz kararlılığını ( $T_{N-I}$ ) örnekler üzerinde açıklamaktadır. Bu üç şekil, siyano uç gruplarını içeren maddelerin geniş aralıktaki geçiş sıcaklıklarını göstermektedir. Aromatik sistemler Siyanobifenil yapısıyla (Bileşik XVIe) karşılaştırılmaktadır (bkz. Şekil 3.4). Heterosiklik bir primidin halkasının kullanımı, halka içi sterik engel nedeniyle artan boylamsal bir polariteye ve neticede  $T_{N-I}$  değerinde makul bir artışa neden olmaktadır (Bileşik XVII). Azot atomları sebebiyle artan polarite, erime noktasının yükselmesine yol açacağından bir dezavantaj olarak görülmektedir.



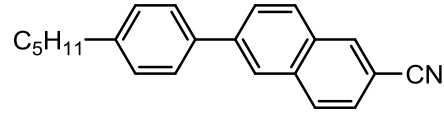
**Bileşik XII**  
K 71.0 N 52.0 Iso



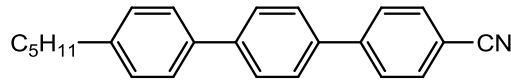
**Bileşik XVIII**  
K 84.0 N 126.5 Iso



**Bileşik XVIe**  
K 24.0 N 35.0 Iso



**Bileşik XIX**  
K 68.0 N 130.0 Iso

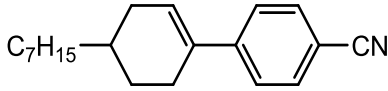


**Bileşik XX**  
K 130.0 N 239.0 Iso

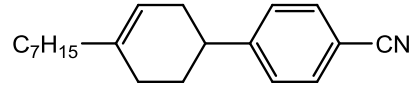
Şekil 3.4 Aromatik çekirdek değişiminin geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi.

İlave bir aromatik halka doğrusal olan çekirdek yapıyı sürdürür ve uzunluk oranı genişliğe göre daha da büyür. Böylece polarize olabilme anisotropisi ve  $T_{N-I}$  değeri artar. Artan  $T_{N-I}$  değeri erime noktasında aşırı bir yükselmeye neden olmaz (Bileşik XX). 2,6-Disubstitüe naftalen, nematik fazın eldesinde kullanılır. Bileşik XIII ve XIV'de naftalen biriminin kullanımı moleküler çekirdek uzunluğunu arttırır fakat aynı zamanda basamaklı bir yapı oluşturarak genişliğinin artmasına da neden olur. Buna rağmen yapı hala doğrusaldır. Fenilnaftalen maddelerinin  $T_{N-I}$  değerleri, tüm bu küçük bifenil üniteleri ve geniş terfenil

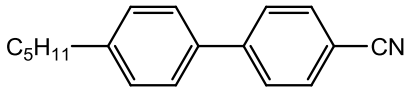
maddelerinin  $T_{N-I}$  değerleri arasındadır. Naftalen ünitesi tarafından sağlanan doğrusal genişlik ve yoğun polarize olabilme özelliği  $T_{N-I}$  değerini artırır.



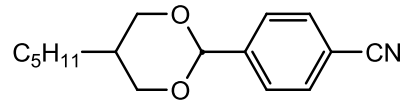
**Bileşik XXI**  
K 47.5 N 61.0 Iso



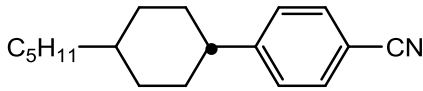
**Bileşik XXII**  
K 35.0 (N 5.0) Iso



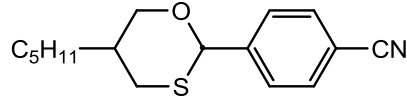
**Bileşik XVI**  
K 24.0 N 35.0 Iso



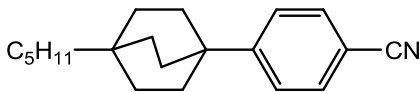
**Bileşik XXV**  
K 56.0 (N 52.0) Iso



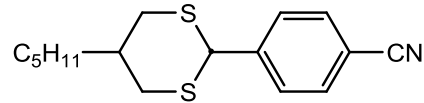
**Bileşik XXIII**  
K 31.0 N 55.0 Iso



**Bileşik XXVI**  
K 74.0 (N 19.0) Iso



**Bileşik XXIV**  
K 62.0 N 100.0 Iso



**Bileşik XXVII**  
K 98.0 Iso

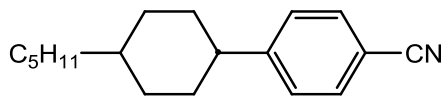
Şekil 3.5 Alisiklik çekirdek değişimlerinin geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi.

Sonda bulunan siyano substitüentinin, yüksek polariteli naftalen ünitesine bağlı olduğu Bileşik **VIII**'in  $T_{N-I}$  değeri, yapısal analogu Bileşik **VII**'nin  $T_{N-I}$  değerinden biraz daha yüksektir (Collings ve Hird, 2001).

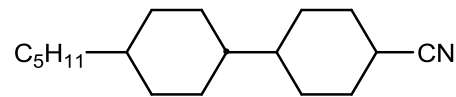
Şekil 3.5 çekirdek yapısındaki fenil halkasına bağlı aromatik olmayan bir dizi halka (sikloheksan, bisiklooktan, dioksan gibi) değişiminin mesogenite üzerindeki etkileri göstermektedir. Nematik faz oluşumu üzerindeki ilk düşünceler polarize olabilme özelliği etrafında toplanmaktaydı. Bununla birlikte nematik faz kararlılığı, bir fenil halkasının bir trans-sikloheksan halkası (Bileşik **XXIII**) ile yer değiştirmesi sonucunda 20 °C ayrıca

bisikloktan halkası (Bileşik **XXIV**) ile yer değiştirdiğinde ise 45 °C artmıştır. Şüphesiz bu sonuçlar uzun süre  $T_{N-I}$  değerlerinin polarize olabilme anisotropisindeki artış neticesinde gerçekleştiği düşüncesini ortaya çıkarmıştır. Fakat bu faktör hala dikkate alınacak kadar önemlidir. Alisiklik halkaların sıvı kristal faz oluşturma yeteneği, muhtemelen konumsal düzenleme sırasında hızlı ve etkin paketlenme kabiliyetleri, boşluk doldurma tarzlarının bir sonucudur. Trans 1,4-sikloheksan ünitesi zigzag, bisikloktan ünitesi ise namlu biçimindedir ve her iki yapıda hızlı ve etkin paketlenir. Doymuş heterosiklik halkalar aynı zamanda nematik faz oluşturmada kullanılır. İki oksijen kullanımı (dioksan, Bileşik **XXV**) sikloheksana (Bileşik **XXIII**) göre  $T_{N-I}$  değerinde büyük bir farklılığa neden olur. Oksijenlerin boyutu nematik fazın ortaya çıkması için gerekli olan moleküler paketlenmeyi engellemez.

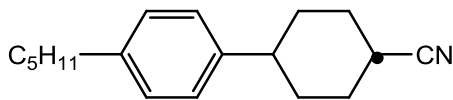
Heterosiklik ünite de atomlardan biri oksijen diğeri kükürt olduğunda (Bileşik **XXVI**) molekülün boyutunda gerçekleşen değişiklik molekül genişliğini artırır, artan polariteye rağmen  $T_{N-I}$  değeri azalır. Hiçbir nematik faz dayanıklı yapılarına rağmen, iki kükürtlü sistemlerde (Bileşik **XXVII**) oluşmaz, çünkü iki kükürdün geniş boyutu nematik fazdaki paketlenmeyi bozmaktadır. Heterosiklik üniteler polariteyi artırır ve **XXV-XXVII** numaralı bileşiklerde yüksek erime noktası gözlenir. 1,4-Disubstitüe sikloheksanların sadece trans izomerinin (bu yapılar, halkadaki bağlardan birinde nokta ile belirtilmiştir) doğrusal bir yapı oluşturduğunu ifade etmek gerekir ve sonuçta sıvı kristal fazlarda artış gözlenir; izomerik cis maddeler sıvı kristal moleküler paketlenmeye olanak sağlamayan eğimli bir moleküler ölçüye sahiptir (Collings ve Hird, 2001).



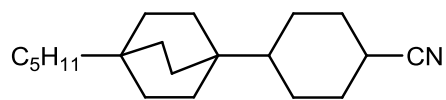
**Bileşik XXIII**  
K 31.0 N 55.0 Iso



**Bileşik XXVIII**  
K 62.0 N 85.0 Iso



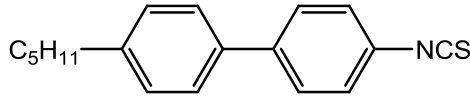
**Bileşik XXX**  
K < 20.0 (N 25.0) Iso



**Bileşik XXIX**  
K 104.0 N 129.0 Iso

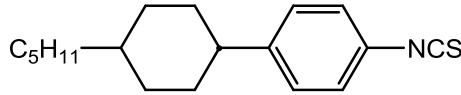
Şekil 3.6 İki alisiklik halkanın geçiş sıcaklıkları üzerindeki etkisi.

Şekil 3.6 her iki fenil halkasının trans-sikloheksan halkası ile yer değiştirmesini göstermektedir. Bu durum, polarizasyondaki ani düşüğe rağmen nematik faz kararlılığına neden olur. Eğer bu sikloheksan (SH) halkalarından biri, bir bisiklooktan (BSO) halkası ile yer değiştirirse (Bileşik XXIX) nematik faz daha da kararlı hale gelir. Bileşik XVIe'den (Ph) Bileşik XXIII'ye (SH), Bileşik XXIV'e (BSO) (Şekil 3.5) kadar uzanan  $T_{N-I}$  değerlerindeki değişim üzerindeki gözlem, nematik fazı destekleyen genel bir düzen öne sürmektedir: Ph<SH<BSO. Bu genel düzen aynı zamanda Şekil 3.6'da gösterilen alisiklik bileşikler (Bileşik XXVIII ve XIX) tarafından da desteklenmektedir. Genel kuralın temelinde Bileşik XXX'un  $T_{N-I}$  değerinin, Bileşik XXIII ile kıyaslandığında yüksek olması beklenirdi. Bununla birlikte Şekil 3.6'da görüldüğü gibi Fenilsikloheksanın, sikloheksan birimindeki siyano substitüenti ile yapısal kombinasyonu (Bileşik XXX) son derece düşük  $T_{N-I}$  değeri oluşturur (Collings ve Hird, 2001).



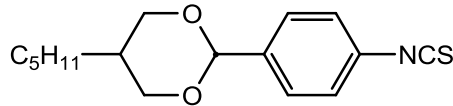
**Bileşik XXXI**

K 53.5 SmE 74.5 (N 43.0) Iso



**Bileşik XXXII**

K 67.5 (N 49.5) Iso



**Bileşik XXXIII**

K 60.0 SmA 79.0 Iso

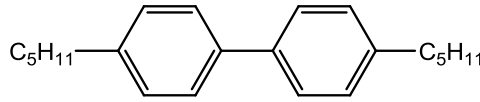
Şekil 3.7 Uçta bulunan grubun isotiyosiyanat olduğu bazı sıvı kristal bileşikler.

Uçta siyano grubu içeren maddelerin birçoğunun çekirdek türü nematogeniktir. Bununla birlikte isotiyosiyanat grubu içeren yapılarda ilginç bir durumla karşılaşılır (bkz. Şekil 3.7). Bifeniller (Bileşik XXXI) termal açıdan kararlı nematik faz göstermez, kristal smektik faz gösterirler. Aynı zamanda fenil halkalarından birinin fenilsikloheksan halkası ile yer



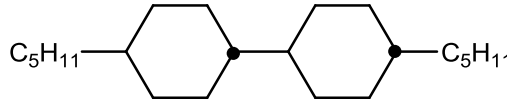
değiştirmesi sonucunda (Bileşik **XXXII**) sadece nematik fazın görüldüğü düşük bir erime noktası elde edilir. Fenil halkalarından birinin fenildioksan halkası ile yer değiştirmesi (Bileşik **XXXIII**) ise yüksek kararlılığa sahip SmA fazının oluşumuna sebep olur. Buradaki polar heterosiklik oksijenler smektik faz yapısını kararlı kılan molekül içi etkileşimleri arttırmaktadır. İsoyosiyanat grubu, molekül içerisinde oldukça büyük, pozitif bir dielektrik anisotropi ortaya çıkarmakta ve yapıyı kararlı kılmaktadır (Coates, D.,1990). Uçta siyano substitüentinin bulunduğu sistemde (Bileşik **XXV**) ise antiparalel korelasyonun bir smektik yapı içerisinde paketleme eğilimini bozduğu düşünölmektedir.

Geleneksel yapıda bir çekirdek ve uç zincirlerden elde edilen mesogenler nematik faza göre daha çok smektik faz gösterme eğilimindedirler (Collings ve Hird, 2001).



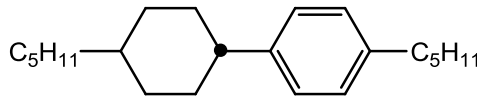
**Bileşik XXXIV**

K 26.0 Sm1 47.6 Sm2 52.2 Iso



**Bileşik XXXV**

K 40.0 SmB 110.4 Iso



**Bileşik XXXVI**

K -0.8 (Sm -8.0 N -5.0) Iso

şekil 3.8 Uçta bulunan her iki grubun alkil zinciri olduğu bazı sıvı kristal bileşikler.

şekil 3.8'de görölen Bifenil yapısı (Bileşik **XXXIV**) güçlü smektik faz kararlılığına sahip iyi bir sıvı kristaldir (faz türleri tanımlanamamıştır). Bileşik **XXXIV**'ün çekirdek ünitesi tamamen aromatiktir ve bu da smektik fazın oluşumu için gerekli olan yan etkileşimlere olanak tanır. Ayrıca kısa bir çekirdekte, smektik faz kararlılığını sağlayan uçtaki zincirler uzundur. Smektik faz için tercih edilen yapısal özelliklerin anlamı nematik fazın oluşmaması gerektiğidir. Benzer şekilde tamamen alisiklik çekirdekten meydana gelmiş olan madde

(Bileşik **XXXV**) kararlı bir smektiktir. Aslında Bileşik **XXXV** aromatik olan maddeye (Bileşik **XXXIV**) göre belirgin bir yüksek smektik faz kararlılığına sahiptir. Bu gözlem dikkat çekicidir fakat uçta siyano substitüenti taşıyan nematik maddelerin sonuçları ile tutarlıdır. Ender olarak Bileşik **XXXV**'in yüksek  $T_{SmB-I}$  değeri sikloheksan halkalarının bir bütün olarak tabakalı düzenlenmedeki kabiliyetini ifade etmektedir. Bundan dolayı, sikloheksan içeren sıvı kristaller ortogonal smektik fazları gösterme eğilimindedir. Elbette bu smektik yapıyı bozan diğer yapısal özelliklerin bulunmadığı koşullarda doğrudur. Bileşik **XXXVI**'in çekirdeği bir sikloheksan ve bir de fenil halkasından oluşmaktadır. Bileşik **XXXIV** ve Bileşik **XXXV** karşılaştırıldığında farklı çekirdek birimlerinden oluşmanın getirdiği uyumsuzluk nedeniyle tabakasal paketlenme desteklenmez; bundan dolayı, smektik faz kararlılığı önemli miktarda azalır ve düşük kararlılık nematik fazın oluşumuna olanak tanır. Aynı zamanda Bileşik **XXXVI**'in oldukça düşük erime noktası, moleküleri kuvvetlerin etkileşiminden yoksunluğunu göstermektedir.

### 3.2 Uçta Bulunan Gruplar

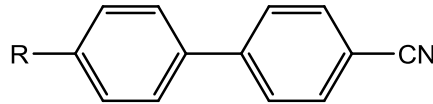
Hidrojen dışındaki terminal gruplar hemen hemen her zaman sıvı kristal sistemlerinde kullanılmaktadır (Şekil 3.1). Uçta bulunan gruplar oldukça fazla sayıda ve çeşitlidir fakat en başarılı, bu nedenle de en önemli olanı küçük polar bir substituent (en belirgin olanı siyona grubudur) ya da oldukça uzun ve düz bir hidrokarbon zinciridir (genellikle akil ya da alkoksi). Uzun alkil/alkoksi zincirleri ve sert çekirdek yapısına kazandırdığı esneklik erime noktasını düşürme eğilimindedir ve sıvı kristal faz oluşumuna olanak sağlamaktadır. Ayrıca alkil/alkoksi zincirlerinin sıvı kristal faz oluşumu için gerekli olan moleküler düzenlenmeyi kararlı hale getirmekten sorumlu olduklarına inanılır (Collings ve Hird, 2001).

Birçok sıvı kristal madde iki uç zincirli yapıya sahiptir. Yukarıda da belirtildiği gibi uçta bulunan zincirlerle tamamlanmış birçok çekirdek yapı (Bileşik **XXXIII** ve **XXXV**) smektik sıvı kristal fazlarını göstermektedir. Bunun için Çizelge 3.1'de görülen Alkilsiyano-bifenillerin homolog serilerini (Bileşik **XVIa-j**) incelemek yardımcı olacaktır. Bu bileşikler (**XVI**), 1972'de Hull Üniversitesi'nde Gray ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Bu maddeler gösterge cihazlarına uygulanabilir ilk kâr amaçlı nematik sıvı kristallerdir.

Alkilsiyano-bifeniller'de (**XVI**) uzun alkil zincirlerin, esneklikleri gereği nematik faz oluşumu için gerekli olan moleküler paketlenmeyi engelleme eğilimlerine rağmen, molekül uzunluğunu arttırmaları sayesinde nematik fazı kararlı kıldıkları gözlenmiştir. Bununla birlikte esneklik erime noktasını düşürmek için gereklidir. Bu nedenle farklı çekirdek sistemlerinde örnekler biraz şartıcı olabilir ve erime noktası ile  $T_{N-I}$  değeri arasında farklı bir

ilişki gözlenebilir. Bileşik **XVIa** çok kısa bir uç zincire sahiptir ve bu nedenle çok sert bir yapıdadır. Monotropik nematik faz (45 °C) ortaya çıkarken, oldukça yüksek bir erime noktasına (109 °C) sahiptir. Erime noktaları zincir uzunluğunun, dolayısıyla esnekliğin artmasıyla belirgin bir biçimde düşmektedir, fakat zincirler çok uzun olduğunda Van der Waals molekülüçi kuvvetlerinin aşırı etkili oluşu, erime noktasının artmasına neden olmaktadır (Bileşik **XVII** ve **XVIj**). O halde düşük bir erime noktası elde etmek için zincir uzunluğunun uygun olması gerekir (Zaschke ve Stolle , 1975).  $T_{N-I}$  değeri, zincir uzunluğunun artmasıyla azalır fakat çok uzun uç zincirli Bileşik **XVII** ve **XVIj** ile artmaya başlar. Düzensiz zincirler yüksek  $T_{N-I}$  değeri oluşturur. Bu durum, zincirin istenen tüm trans konformasyonlarının doğrusal yapısından bir sapmaya neden olan ekstra bir karbonun etkisi ile açıklanabilmektedir. Yapının doğrusallıktan sapması  $T_{N-I}$  değerinde bir azalmaya neden olur, fakat beklendiği gibi erime noktasında bir düşüşle sonuçlanır. Uç zincir uzunluğunun artmasıyla smektik eğilim de artar. Bunun nedeni uzun zincirlerin smektik faz oluşumu için gerekli olan tabakasal paketlenmeyi kolaylaştıracak şekilde etkileşmesidir.

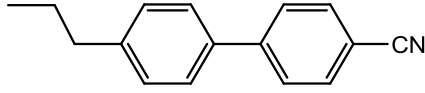
Çizelge 3.1 Alkilsianobifenil homologlarının geçiş sıcaklıkları (Collings ve Hird, 2001).



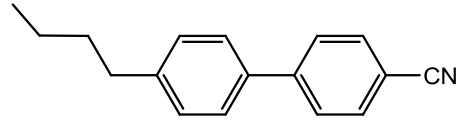
**Bileşik XVI**

Bileşik		Geçiş Sıcaklıkları			
Kod	R	K	Sm A	N	Iso
<b>XVIa</b>	CH <sub>3</sub>	• 109.0	–	(• 45.0)	•
<b>XVIb</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	• 75.0	–	(• 22.0)	•
<b>XVIc</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	• 66.0	–	(• 25.5)	•
<b>XVI d</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	• 48.0	–	(• 16.5)	•
<b>XVI e</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	• 24.0	–	• 35.0	•
<b>XVI f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	• 14.5	–	• 29.0	•
<b>XVI g</b>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	• 30.0	–	• 43.0	•
<b>XVI h</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	• 21.5	• 33.5	• 40.5	•
<b>XVI i</b>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	• 42.0	• 48.0	• 49.5	•
<b>XVI j</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	• 44.0	• 50.5	–	•

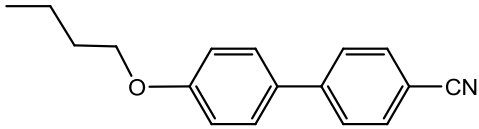
Alkoksisiyanobifeniller, alkilsubstitüe analogları ile benzer bir eğilim gösterirler. Bununla birlikte alkoksi analoglar serinin başından sonuna kadar yüksek erime noktasına ve yüksek  $T_{N-I}$  değerine sahiptir (Bileşik **XXXVII** ve **XXXVIII** örnekleri ile açıklanmaktadır). Bileşik **XXXVIII**, alkil serisinde (Çizelge 3.1) yer alan Bileşik **XVI** ile sterik anlamda karşılaştırıldığında erime noktası yaklaşık olarak 35 °C, daralmış bir nematik alan kazandıran  $T_{N-I}$  değeri ise yaklaşık 40 °C yüksektir. Bu eğilim birçok çekirdek sisteminde gözlenmektedir ve aromatik çekirdek ile konjugasyon içerisinde olan oksijenden kaynaklanmaktadır. Ayrıca sert çekirdeğin uzunluğunun artması polarize olabilme anisotropisini artırır. Halka, oksijen ve alkil zinciri birimi arasındaki bağ açısı, halkaya daha doğrusal bir yapı sağlayan  $CH_2$  ve alkil zinciri ünitesi arasındaki bağ açısından daha büyüktür.  $T_{N-I}$  değerindeki düzensizliğin yarattığı etki, alkil analogları için düşünülenin tam tersidir çünkü eter oksijeni bir  $CH_2$  biriminin sterik karşılığını oluşturmaktadır (Collings ve Hird, 2001).

**Bileşik XVIc**

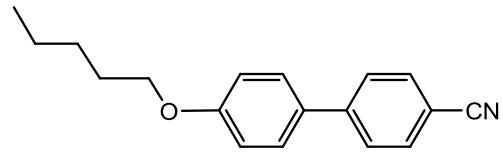
K 66.0 (N 25.5) Iso

**Bileşik XVIId**

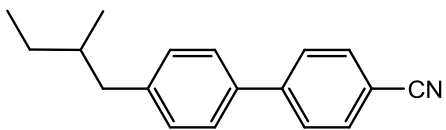
K 48.0 (N 16.5) Iso

**Bileşik XXXVII**

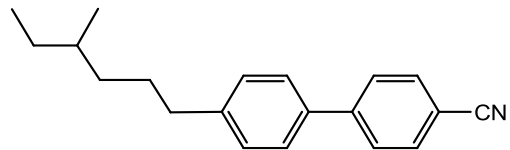
K 78.0 (N 75.5) Iso

**Bileşik XXXVIII**

K 48.0 N 68.0 Iso

**Bileşik XXIX**

K 4.0 (SmA -50.0 N -30.0) Iso

**Bileşik XXXX**

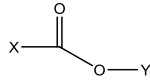
K 28.0 (SmA -20.0 N -10.0) Iso

Şekil 3.9 Uçta bulunan grupların farklı olduğu bazı sıvı kristal bileşikler.

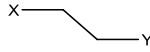
*Alkil zincirinin dallanması*, maddenin sıvı kristal faz davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Dallanmış zincir, molekül içinde ayrıca bir önemi olan kiraliteye imkan tanımaktadır. Bununla birlikte uç zincirdeki dallanmanın etkisi, çoğunlukla erime noktasını düşüren ve daima sıvı kristal faz kararlılığını arttıran moleküler paketlenmeyi bozmaktadır. Tipik etkiler Şekil 3.9’da görülen Bileşik **XXXIX** ve **XXXX** örnekleri ile açıklanmaktadır. Dallanma çekirdeğe yakın olduğunda (Bileşik **XXXIX**), düşük bir erime noktası gözlenmektedir (Kloczkowski vd., 1998). Zincirin uzaması ve dallanmanın çekirdekten uzaklaşması, dallanmanın etkisini azaltmaktadır fakat çok düşük bir erime noktasına sahip olan bu bileşiğin sıvı kristal faz kararlılığı, dallanmamış bileşik (**XVIf**) ile karıştırıldığında hala çok düşüktür.

### 3.3 Bağlayıcı Gruplar

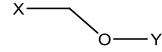
Bağlayıcı gruplar, sıradan bir bağdan farklı olarak genelde bir çekirdek ile diğerini birleştiren yapısal ünitelerdir (bkz Şekil 3.10).



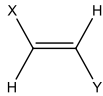
Ester



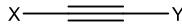
Dimetilen



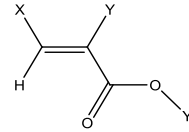
Metilenoksi



Etilen



Asetilen

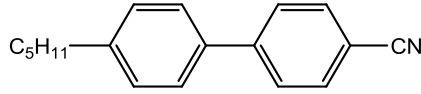


Sinnamat

Şekil 3.10 Kalamitik sıvı kristallerdeki bağlayıcı gruplara örnekler.

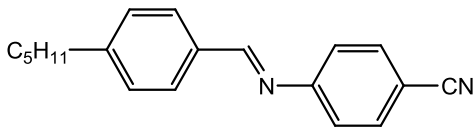
Bağlayıcı gruplar, sıvı kristal faz oluşumunu kolaylaştırma konusunda başarılı olmak için çekirdeğin doğrusallığını korumak zorundadır (örneğin, konjuge olamayan bağlayıcı gruplar polarize olabilme özellikleri yüksek olan bölgeleri ayırmak için kullanılmamalıdır). Genel olarak bağlayıcı gruplar, sıvı kristal faz kararlılığı yerine moleküler çekirdeğin uzunluğunu ve polarize olabilme anisotropisini arttırmak için kullanılır. Bağlayıcı gruplarla oluşturulan maddelerin sentezi, doğrudan bağlı maddelerin sentezinden daha kolaydır, çünkü bağlayıcı grup sentezde bağlayıcı bir nokta oluşturur. İmin (Schiff bazı; -CH=N-) ve azo (-N=N-)

bağlayıcı grupları iki aromatik üniteyi birleştirmek için kullanılmakta (Bileşik **XXXXI** ve **XXXXII**) (bkz. Şekil 3.11) ve moleküler polarize olabilme anisotropisini arttıran konjugasyon sağlamaktadır.



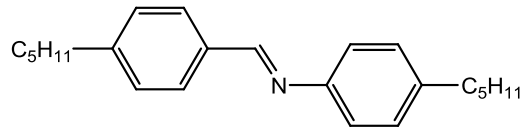
**Bileşik XVIe**

K 24.0 N 35.0 Iso



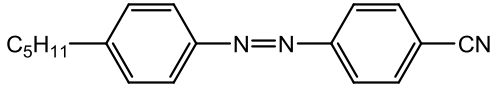
**Bileşik XXXXI**

K 46.4 N 75.0 Iso



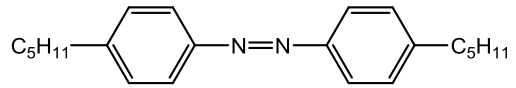
**Bileşik XXXXIII**

K 34.5 (SmB 32.0) N 43.7 Iso



**Bileşik XXXXII**

K 89.0 (N 86.5) Iso



**Bileşik XXXXIV**

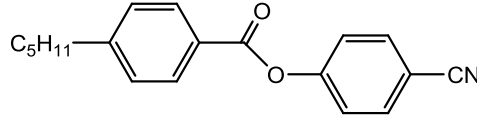
K 49.5 (N 38.0) Iso

Şekil 3.11 Bağlayıcı grupları farklı bazı sıvı kristal bileşikler.

Bağlayıcı grup içeren Bileşik **XXXXI** ve **XXXXII**, uçta siyano substitüenti bulunan sistemle (Bileşik **XVIe**) karşılaştırıldığında yüksek nematik faz kararlılığına fakat aynı zamanda yüksek erime noktasına sahiptir. Ayrıca benzer bileşikler (Bileşik **XXXIV**) smektik faz gösterirken, imin ve azo bağlayıcı grup içeren maddeler (Bileşik **XXXXIII** ve **XXXXIV**) nematik faz gösterme eğilimindedirler.

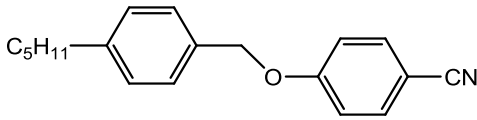
Ester birimi (-CO<sub>2</sub>-) sıvı kristallerde en çok kullanılan bağlayıcı gruptur, çünkü oldukça kararlıdır, kolay sentezlenir ve düşük erime noktaları ile sıvı kristalleri kullanışlı kılmaktadır. Bu bağlayıcı grup polarize olabilme açısına sahip olmakla birlikte, düzlemsel olup  $\pi$ -elektronları ile karbonil grubunu birleştirmektedir. Fakat ester bağı tamamen konjuge bir birim değildir. Bununla birlikte iki aromatik birimi ya da bir alisiklik birim ile bir aromatik

birimi birleştirmek için de kullanılabilir. Sonuç olarak ester çok yönlü bir bağlayıcı birimdir.



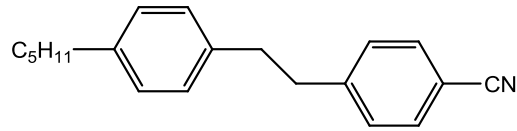
**Bileşik XXXXVI**

K 64.5 (N 55.5) Iso



**Bileşik XXXXVII**

K 49.0 (N -20.0) Iso



**Bileşik XXXXVIII**

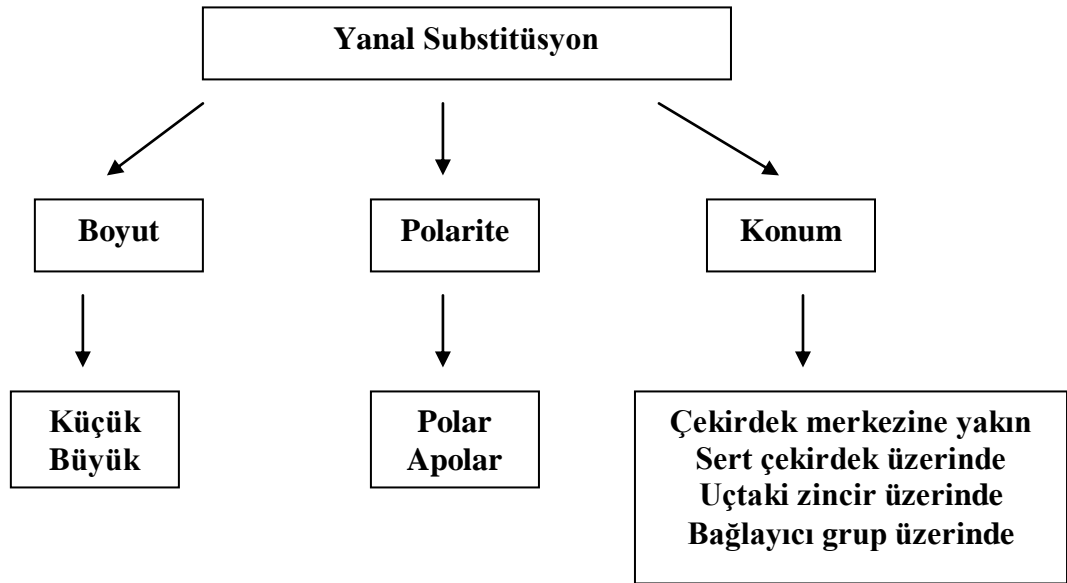
K 62.0 (N -24.0) Iso

Şekil 3.12 Ester bağlayıcı gruplarının analog yapılar ile karşılaştırılması.

Bileşik **XXXXVI** (bkz. Şekil 3.12), ilk olarak direkt bağlı analog (XVI) ile karşılaştırıldığında, Bileşik **XXXXVI**'daki ester bağı nematik faz kararlılığını net bir şekilde arttırmaktadır. Fakat erime noktasının da yükselmesiyle monotropik bir nematogen elde edilmiştir. Ester bağı basamaklı bir yapı oluşturmaktadır, ama doğrusallık korunmaktadır. Adımlı yapı, moleküler genişliğin artması sonucu nematik faz kararlılığını azaltma eğilimindedir, fakat moleküler genişlikteki artış, bu dezavantajı engellemiştir. Ester grubundan dolayı artan polarite yüksek erime noktasından sorumludur, ancak bu aynı zamanda küçük bir aralıkta da olsa nematik faz oluşumuna yardımcı olmaktadır. Düzlemsel ester bağlantı grubu (Bileşik **XXXXVI**) ile benzer, doymuş tetrahedral bağlayıcı gruplar metilenoksi, Bileşik **XXXXVII** ve dimetilen, Bileşik **XXXXVIII**) arasında konjugasyon etkisi karşılaştırıldığında, metilenoksi ve dimetilen bağlayıcı grupları diğer yapısal kombinasyonlarla uyum sağlamamaktadır (bu bağlayıcı gruplar yüksek polariteye sahip iki bölgeyi birbirinden ayırmaktadır) ve her iki durumda da oldukça düşük bir nematik faz kararlılığı gözlenmektedir. Bu üç bileşiğin erime noktaları arasında ise büyük bir fark görülmektedir (Collings ve Hird, 2001).

### 3.4 Yanal Substitüentler

Yanal substitüentler (F, Cl, CN, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, gibi) pek çok sıvı kristal sistemlerin farklı konumlarında yer alırlar. Bir yanal substitüent, molekülün doğrusal eksenine, genellikle aromatik bir çekirdeğin üzerine bağlanır (bkz Şekil 3.13). Bununla birlikte yanal substitüentler alisiklik yapılarda da kullanılmaktadır. Örneğin bazı sıvı kristal materyaller sikloheksan halkası üzerindeki flor substitüentleri ve siyano grupları ile sentezlenmektedir. Ayrıca uçtaki bir alkil zinciri üzerindeki metil, flor ve siyano gibi dallanmalar (çoğunlukla kiral sıvı kristallerde bulunurlar) yanal substitüentler kapsamına girmektedir. Yanal substitüsyon karşılaştırılırken dikkat edilmesi gereken noktalar Şekil 3.13’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.13 Yanal substitüsyon karşılaştırılırken dikkat edilmesi gereken noktalar.

Bazı durumlarda moleküler paketlenmeyi engelleyen dolayısıyla sıvı kristal faz kararlılığını azaltan bu substitüentler, özellikle uygulamalarda gerekli olan mesomorfik ve fiziksel özelliklerin ortaya çıkmasına sebep olarak avantaj sağlarlar (Hird vd., 1995). Bazı ilginç ve kullanışlı maddeler, yanal substitüentlerin uygun kullanımıyla elde edilmektedir. Yanal substitüsyon nematik ve smektik sistemlerin her ikisi için de önemlidir. Ayrıca bu substitüsyon, smektik faz için gerekli olan tabakasal paketlenmenin engellenmesi sebebiyle, smektik faz kararlılığını nematik faz kararlılığından daha fazla azaltır.

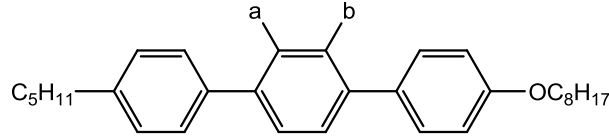


Şekil 3.13 yanal substitüsyon olasılıklarını özetlemektedir. Genelde yandan gelen substitüsyondan kaynaklanan  $T_{N-I}$  değerindeki azalma, substitüentin polaritesine bakılmaksızın doğrudan substitüentin büyüklüğü ile orantılıdır. Bununla birlikte aynı nedenden dolayı smektik faz kararlılığında meydana gelen azalma, substitüent polarsa kısmen engellenmektedir.

Çizelge 3.2 Yanal substitüentlerin boyutları.

Yanal Substitüent	Boyut (Å°)
H	1.20
F	1.47
Cl	1.75
Br	1.85
I	1.98
C	1.70
N	1.55
O	1.52

En çok kullanılan yanal substitüent florudur. Flor substitüenti oldukça küçüktür (1.47 Å°) (bkz. Çizelge 3.2) ve kendisinden küçük olan tek element hidrojenidir. Yanal bir substitüent olarak flor atomunun sterik bir etki oluşturacağını söylemek doğru olabilir. Ayrıca polaritesi de oldukça yüksektir (bilinen en yüksek polarite değeri 4.0'dür). Sterik ve polarite etkilerinin ender birlikteliği, sıvı kristal faz kararlılığında çok fazla engelleme yaratmaksızın fiziksel özelliklerinde belirgin değişikliklerin meydana gelmesini olanaklı kılmaktadır. Flor substitüenti (1.47 Å°), kendisinden daha küçük olan tek elementin H (1.20 Å°) olmasının yanı sıra, oksijen elementinden (1.52 Å°) biraz daha küçüktür. Bundan dolayı bir flor substitüentinin sterik etkileri, polaritenin etkileri ile eşit derecede öneme sahiptir. Yanal substitüsyon, gösterge cihaz uygulamaları için geliştirilen fiziksel özellikler nedeniyle nematik karışımlarda ve ferroelektriklerde çok önemlidir. Klor substitüenti karbon bağının uzunluğu sebebiyle flor substitüentinden daha büyük bir dipol oluşturmaktadır. Bununla birlikte klor substitüentinin büyük boyutu, düşük sıvı kristal faz kararlılığı ve yüksek viskozitesinin bir sonucu olarak sıvı kristal bileşiklerde daha az kullanışlı hale getirmektedir.



Bileşik **XXXXIX**: a=H, b=H; K 194.5 SmB 211.0 SmA 221.5 Iso

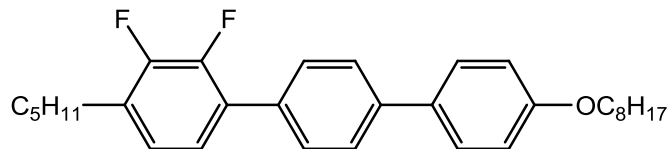
Bileşik **XXXXX**: a=F, b=H; K 69.0 SmG 83.0 B 100.5 SmC 124.0 SmA 158.0 N 161.0 Iso

Bileşik **XXXXXI**: a=H, b=F; K 47.0 (SmJ 40.0) SmI 53.5 SmC 116.5 SmA 130.0 N 155.0 Iso

Bileşik **XXXXXII**: a=F, b=F; K 48.5 SmC 95.0 N 141.5 Iso

Flor substitüsyonu, SmC fazı gösteren maddeleri ve ferroelektrik birçok maddeyi elde etmek için kullanılmaktadır. Bir flor substitüenti moleküler eğime sebep olan bir yan dipol oluşturmaktadır. Kararlı bir smektik faza sahip olan bileşikler eğimli yapıya sahip olmasalarda, doğaları kendilerini flor substitüsyonu için birer aday olarak nitelendirmektedir (Bileşik **XXXXIX**) gibi). Flor substitüenti smektik karakteri oldukça azaltmaktadır fakat kalıcı smektik karakter çoğunlukla eğimli olandır. Bileşik **XXXXX** ve **XXXXXI** aslında nematik maddeler olarak dizayn edilmişlerdir fakat flor substitüenti smektik karakteri beklenildiği kadar azaltmamış, eğimli smektik fazlar arasında en geniş aralığa sahip olan bir türün (SmC) ortaya çıkmasına neden olmuştur. Elbette uçtaki zincirler smektik eğilime imkan tanıyacak kadar uzun olmalıdırlar ve bir uç alkoksi zincirinin kullanımı SmC fazının oluşumunda faydalıdır (Collings ve Hird, 2001).

Bileşik **XXXXXII**'de iki flor substitüentinin kullanımı, Bileşik **XXXXX** ve **XXXXXI**'den daha geniş bir mesofaz aralığı ortaya çıkarmamıştır, fakat sıvı kristal faz kararlılığını azaltmakta ve düzenli smektik fazı elemektedir. Bu düzenlenmedeki iki flor substitüenti, güzel bir moleküler eğim veren güçlü bir yan dipol oluşturmaktadır ve smektik karakterin tümü eğimli SmC olarak görülmektedir.



### Bileşik **XXXXXIII**

K 89.0 SmC 155.5 SmA 165.0 N 166.0 Iso

Flor substitüentlerinin farklı aromatik halkada bulunduğu analog madde (Bileşik **XXXXXIII**), oldukça geniş bir aralığa sahip SmC fazı oluşumunu sağlayan müthiş bir smektik eğilime sahiptir. Bununla birlikte erime noktaları da oldukça yüksektir. Bileşik **XXXXXIII**'in yüksek smektik faz kararlılığı, merkezi sert çekirdek üzerinde yer alıp boşluk

dolduran ve bu nedenle de moleküleri etkileşimleri, sonuçta da moleküllerin tabakasal paketlenmelerini arttıran flor substitüentinin bir sonucudur.

## 4. MATERYAL

### 4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

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

<b>Kullanılan Madde</b>	<b>Firma Adı</b>	<b>Katalog Numarası</b>
Aseton	Teknik	—
1-Bromodekan	Merck	801676
1-Bromododekan	Merck	803268
1-Bromoheksan	Merck	801603
1-Bromooktan	Merck	801969
1-Bromotetradekan	Merck	8188896
2,4- Dihidroksibenzaldehid	ABCR	A12868
Dietileter	Teknik	—
Dimetilformamid	Merck	103034
3,7-Dimetiloktanol	Aldrich	30,577-4
Etilasetat	Teknik	—
2-Etil-1-hekzanol	Fluka	04050
n-Hekzan	Teknik	—
Hidroklorikasid	Teknik	—
Kloroform	Teknik	—
Piridin	Merck	822301

P-Nitrofenol	Merck	820896
Potasyum hidrojen karbonat	Merck	4852
Potasyumkarbonat	Merck	104928
Seasand extra pure	Merck	107711
Silica gel 60	Merck	109385
Sodyum sülfat	Merck	106645
Toluen	Merck	108323
P-Toluensulfonikacid	Merck	822308
P-Toluensulfoniklorür	Merck	808326

#### 4.2 Kullanılan Cihaz ve Gereçler

Sentezlenen ürünler ve başlangıç maddelerinin UV ve FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvarı'nda, NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), MS (Kütle) ve EA (Elementel Analiz) spektrumları Martin-Luther Üniversitesi Halle-Wittenberg'de (Almanya), polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemeler Yıldız Teknik Üniversitesi Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda, DSC (Diferensiyel Termal Analiz) ölçümleri ise Martin-Luther Üniversitesi'nde alınmıştır.

Sentezlenen ürünler ve başlangıç maddelerinin UV spektrumları kloroform çözeltisinde Agilent 8453 marka UV/VIS spektrometresinde ölçülmüştür.

FT-IR spektrumları, KBr tableti ve ATR başlığı kullanılarak Perkin Elmer marka FT-IR spektrometresinde alınmıştır.

NMR ( $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR) spektrumları kloroform-D'da ( $\text{CDCl}_3$ ) tetrametilsilan (TMS) standardı ile, Varian Unity 500, Varian Unity 400 ve Bruker 500 MHz spektrometreleri kullanılarak ölçülmüştür.

MS spektrumları Varian MAT 711 veya Inctetra GmbH, AMD 402 spektrometreleri kullanılarak alınmıştır.

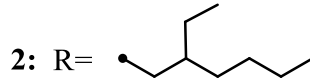
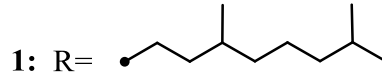
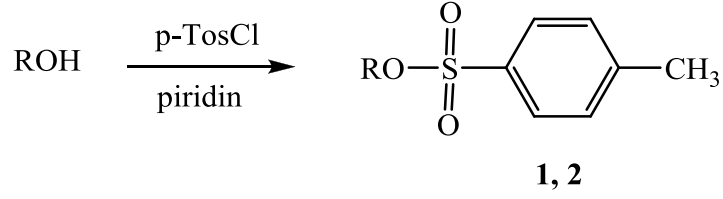
EA ölçümleri Leco CHNS-932 Elemental Analiz Cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Sıvı kristal incelemeleri YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda "Leitz Laborlux 12 Pol" polarizasyon mikroskobu ve "Linkam TMS93" sıcaklık kontrollü "Linkam TMS 600" ısıtıcı tablada gerçekleştirilmiştir. Tekstür fotoğrafları PM Leica DFC295 dijital fotoğraf makinesinde 200x objektifi kullanılarak alınmıştır. DSC termogramları, ısıtma ve soğutma oranı  $10 \text{ Kmin}^{-1}$  olacak şekilde, "Perkin-Elmer DSC-7" diferansiyel tarama kalorimetresi kullanılarak elde edilmiştir.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 5.1 Sentez ve Karakterizasyon

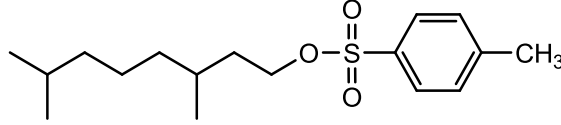
#### 5.1.1 Dallanmış Alkiltosilat Bileşiklerinin Sentezi:



Dallanmış alkiltosilat (**1**, **2**) bileşiklerinin sentezi için uygun alkolün piridin içerisindeki çözeltisi buz banyosuna alınır ve üzerine 0 °C'de kısım kısım p-toluensulfonil klorür eklenir. Oda sıcaklığında 3 gün karıştırılır. Elde edilen madde beher içindeki buzlu su karışımına dökülerek, HCl çözeltisi ile karışımın pH'ı 7'ye ayarlanır. Karışım üç kez dietil eter ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş sodyum klorür çözeltisi ile yıkanarak, susuz magnezyum sülfat üzerinden kurutulur ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen dallanmış alkiltosilat bileşiklerinin (**1**, **2**) yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.1-Şekil 5.2).

**3,7-Dimetil-oktil-4-metilbensülfonat (1)** (Yelamagad vd., 2003) ( $C_{17}H_{28}O_3S$ ; 312.47 g/mol):



**1**

**Reaktifler:**

22 mmol 3,7-Dimetiloktanol

26 mmol p-Toluensulfonilchlorür

25 ml Piridin

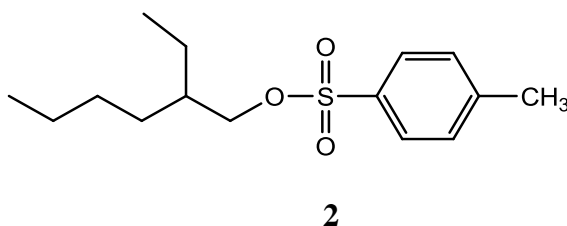
**Verim:** 3.96 g (% 58), sarı yağimsı madde.

**$^1H$ -NMR:**  $\delta$  (ppm) = 7.74 (d,  $J \approx 8.1$  Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d,  $J \approx 8.1$  Hz; 2 Ar-H), 3.59-3.48 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.43 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.81-1.70 (m; 1H, CH), 1.69-1.40, 1.39-1.07 (2m; 9H, CH, 4 CH<sub>2</sub>), 0.92 (d,  $J \approx 6.4$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (d,  $J \approx 6.6$  Hz; 6H, 2 CH<sub>3</sub>).





**2-Etil-hekzil-4-metilbensülfonat (2)** (Cid vd., 2009) (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>S; 284.41 g/mol):



**Reaktifler:**

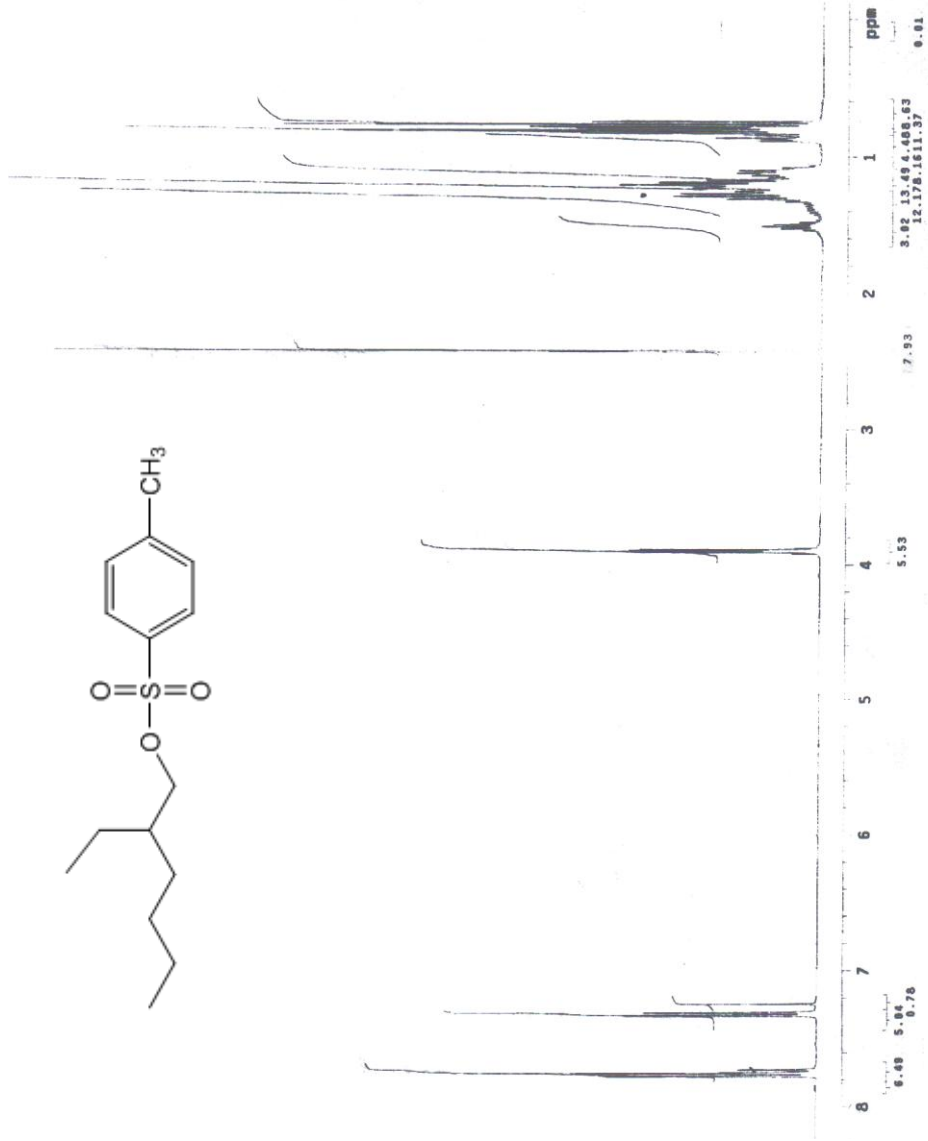
110 mmol 2-Etilhekzanol

132 mmol p-Toluensulfoniklorür

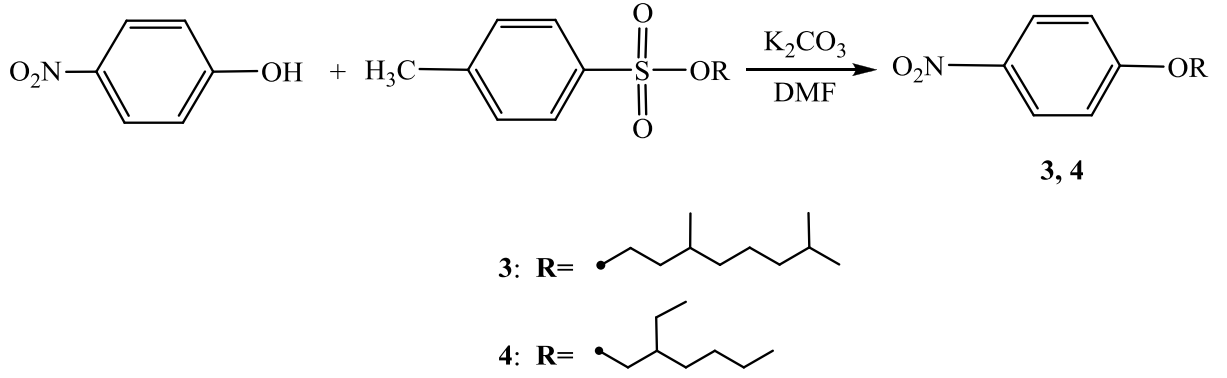
125 ml Piridin

**Verim:** 21.17 g (% 67), sarı yağimsı madde.

**<sup>1</sup>H-NMR :**  $\delta$  (ppm) = 7.76 (d,  $J \approx 8.3$  Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d,  $J \approx 8.3$  Hz; 2 Ar-H), 3.90 (d,  $J \approx 5.4$  Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.42 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.57-1.41 (m; 1H, CH), 1.40-1.06 (m; 8H, 4 CH<sub>2</sub>), 0.81 (t,  $J \approx 7.0$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.77 (t,  $J \approx 7.5$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

Şekil 5.2 Bileşik 2'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

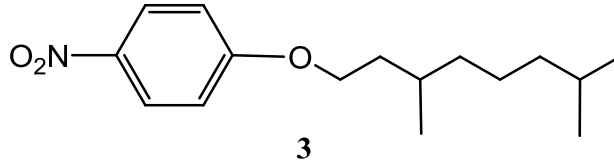
### 5.1.2 4-Alkiloksinitrobenzen Bileşiklerinin Sentezi



4-Alkiloksinitrobenzen bileşiklerinin (**3, 4**) sentezi için uygun alkiltosilat'ın DMF içerisindeki çözeltisine p-Nitrofenol ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ilave edilir. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde geri soğutucu altında  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 3 saat kaynatılır. Karışım silikajel üzerinden kloroform yardımıyla süzülür ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen 4-Alkiloksi nitrobenzen bileşiklerinin (**3, 4**) yapısı  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.3-Şekil 5.4).

**4-(3,7-Dimetiloktiloksi)nitrobenzen (3)** (Bilgin Eran, 2001) ( $C_{16}H_{25}NO_3$ ; 279.38 g/mol):



**Reaktifler:**

20 mmol p-Nitrofenol

22 mmol 3,7-Dimetiloktiltosilat

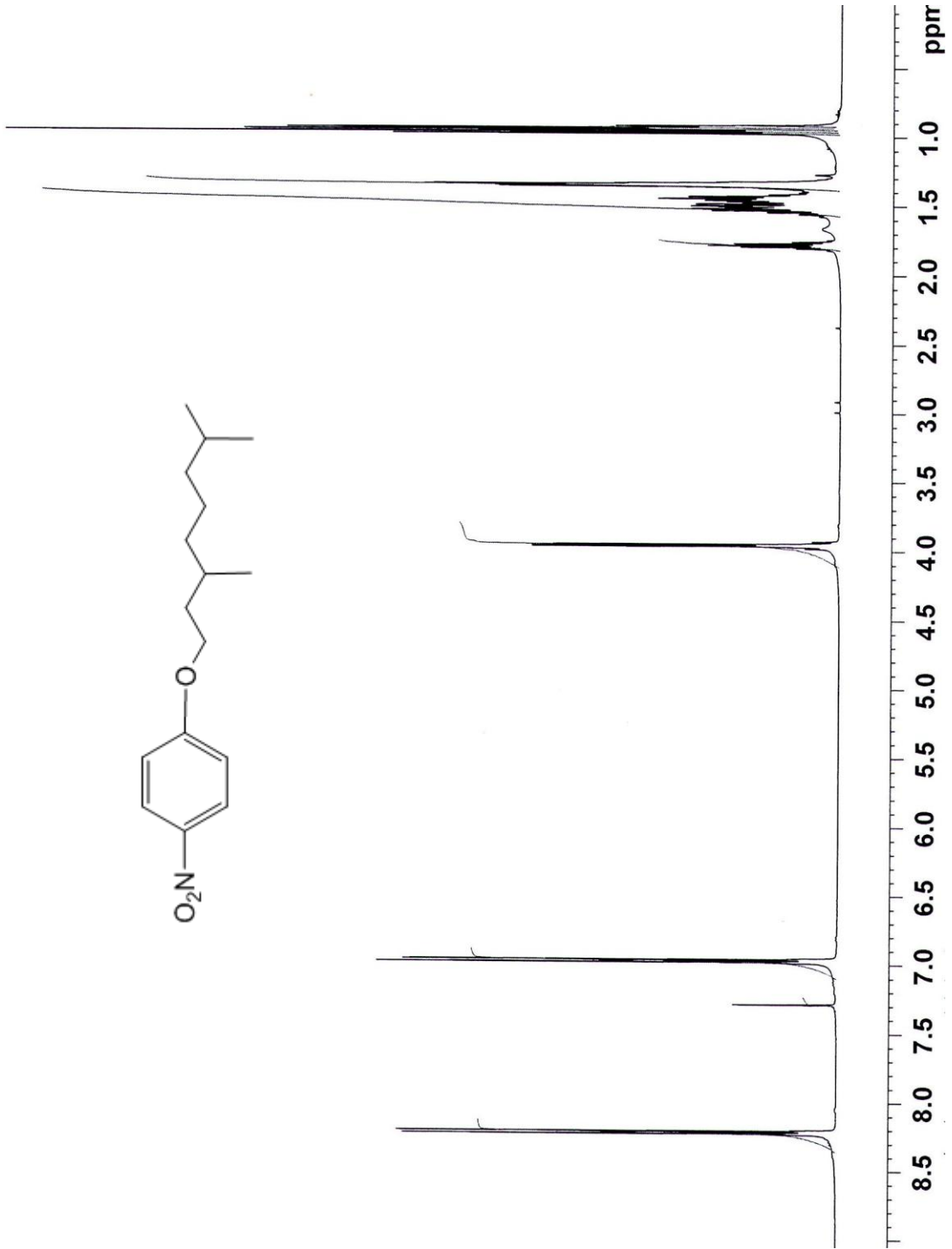
22 mmol  $K_2CO_3$

75 ml DMF

**Saflaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1))

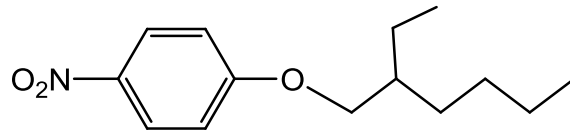
**Verim:** 5.59g (% 96), sarı yağimsı madde.

**$^1H$ -NMR:**  $\delta$ (ppm) = 8.21 (d,  $J \approx 9.1$  Hz; 2 aromatik H), 6.96 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; 2 aromatik H), 4.14-4.09 (m; OCH<sub>2</sub>), 1.89-1.61, 1.60-1.39, 1.38-1.16 (3m; 2CH, 4 CH<sub>2</sub>), 0.97 (d,  $J \approx 6.4$  Hz CH<sub>3</sub>), 0.89 (d,  $J \approx 6.6$  Hz; 2 CH<sub>3</sub>).



Şekil 5.3 Bileşik 3'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

**4-(2-Etilhekziloksi)nitrobenzen (4)** (Cheon, 2008 ) ( $C_{15}H_{24}SO_3$ ; 284.41 g/mol):



**4**

**Reaktifler:**

70.32 mmol 2-Etilhekziltilosilat

63.93 mmol p-Nitrofenol

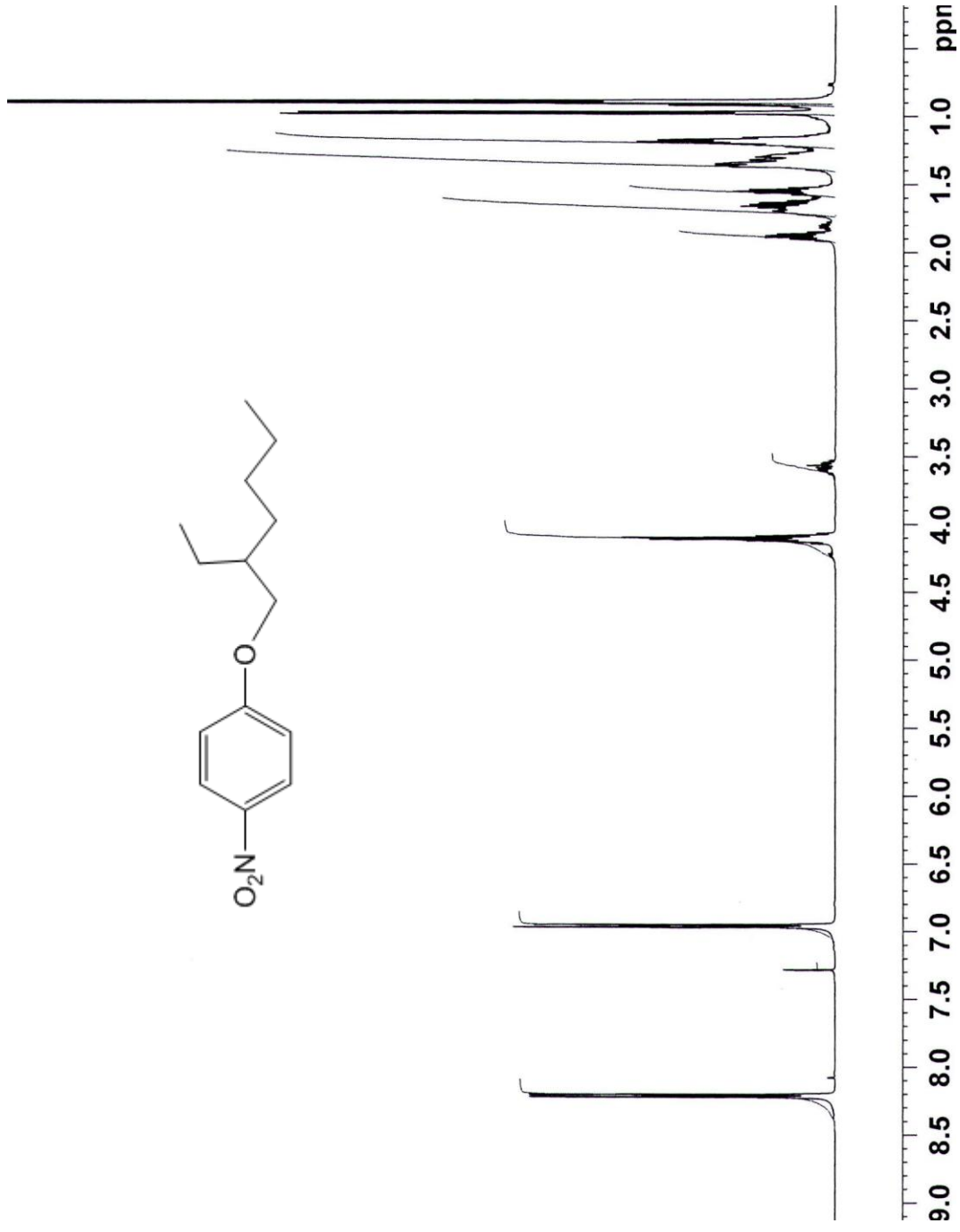
70.32 mmol  $K_2CO_3$

240 ml DMF

**Saflaştırma:** Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1))

**Verim:** 15.46 g (% 96), sarı yağimsı madde.

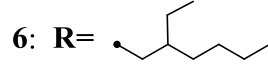
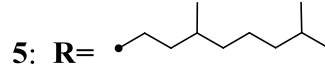
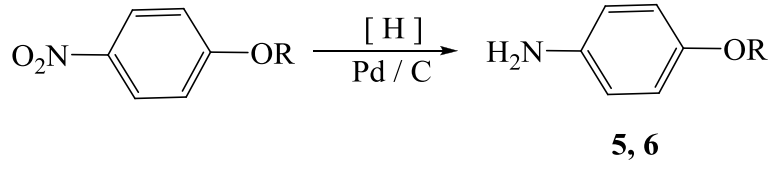
**$^1H$ -NMR:**  $\delta$ (ppm) = 8.22 (d,  $J \approx 8.9$  Hz; 2 aromatik H), 6.97 (d,  $J \approx 8.9$  Hz; 2 aromatik H), 4.0-3.94 (m;  $OCH_2$ ), 1.82-1.62, 1.60-1.39, 1.38-1.27 (3m; CH, 4  $CH_2$ ), 0.97-0.91 (m; 2  $CH_3$ ).



Şekil 5.4 Bileşik 4'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



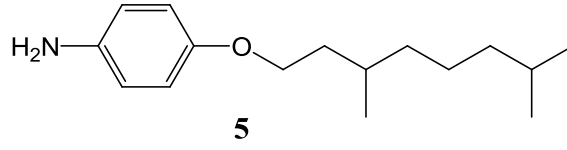
### 5.1.3 4-Alkiloksianilin Bileşiklerinin Sentezi



4-Alkiloksianilin bileşiklerinin (**5**, **6**) sentezi için uygun 4-alkiloksinitrobenzen bileşiği etilasetat içerisinde çözülür. Argon atmosferi altında Pd/C eklenerek reaksiyon karışımından H<sub>2</sub> gazı geçirilir. Reaksiyon karışımı H<sub>2</sub> atmosferinde 40 °C'de 1 gün karıştırılır. Reaksiyon sonucu TLC ile kontrol edilir. Elde edilen karışımındaki katalizör, süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırılır ve döner buharlaştırıcıda çözücü uçurulur.

Sentezlenen 4-alkiloksianilin bileşiklerinin (**5**, **6**) yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.5-5.6).

**4-(3,7-Dimetiloktiloksi)anilin (5)** (Bilgin Eran vd, 2001) (C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>NO; 249.39 g/mol):



**Reaktifler:**

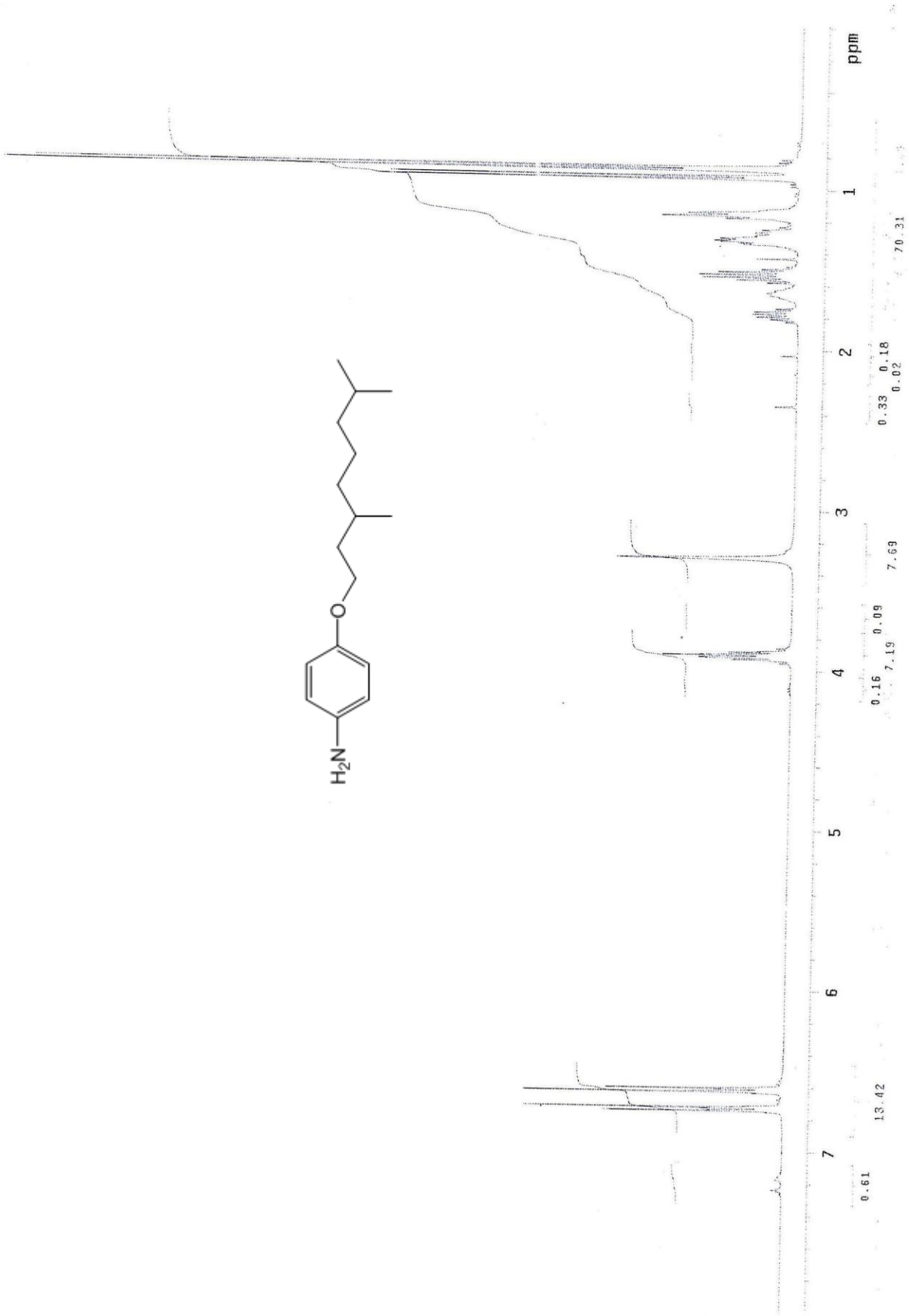
20 mmol 4-(3,7-Dimetiloktiloksi)nitrobenzen

55 ml Etilasetat

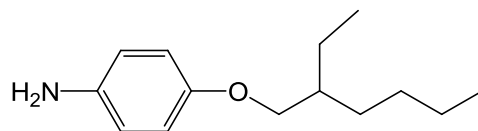
1-2 Spatül Pd/C

**Verim:** 4.78 g (% 96), sarı yağimsı madde.

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 6.74 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; 2 aromatik H), 6.62 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; 2 aromatik H), 4.14-4.09 (m; OCH<sub>2</sub>), 3.30 (s, geniş; NH<sub>2</sub>), 1.87-1.61, 1.60-1.38, 1.37-1.21 (3m; 2 CH, 4 CH<sub>2</sub>), 0.93 (d;  $J \approx 6.6$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.87 (d,  $J \approx 6.6$  Hz; 2 CH<sub>3</sub>).

Şekil 5.5 Bileşik 5'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

**4-(2-Etilhekziloksi)anilin (6)** (Cheon, 2008 ) (C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>NO; 221.34 g/mol):



**6**

**Reaktifler:**

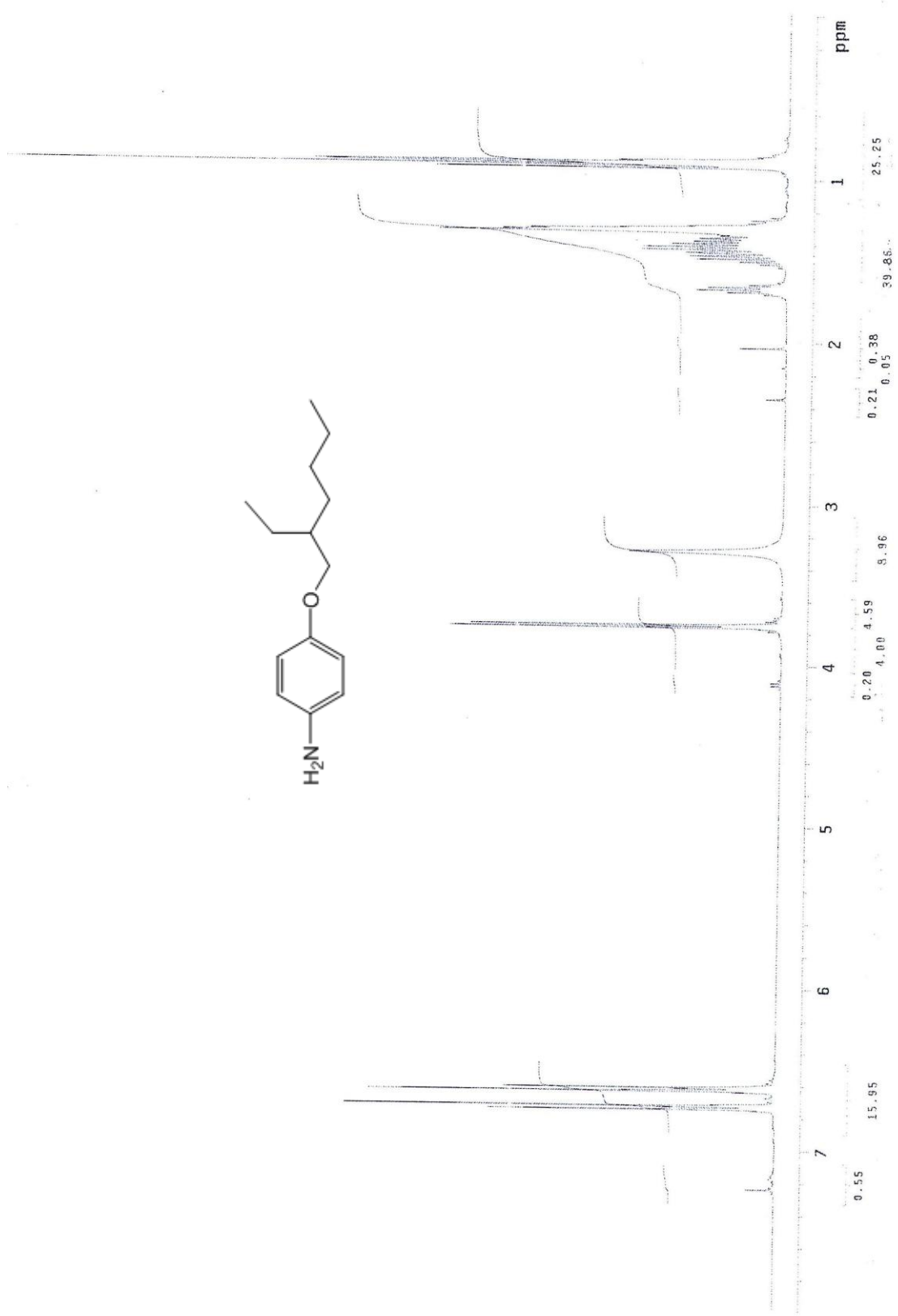
40 mmol 4-(2-Etilhekziloksi)nitrobenzen

110 mmol Etilasetat

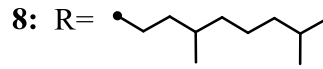
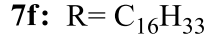
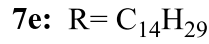
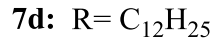
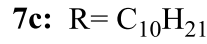
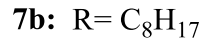
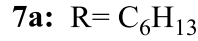
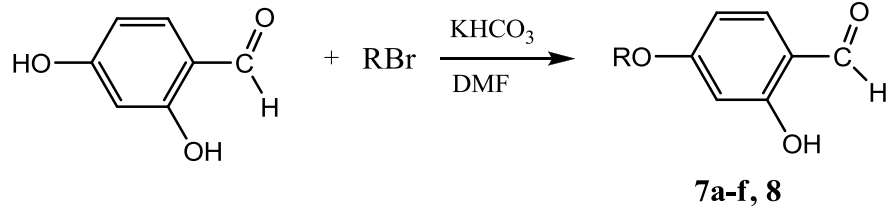
1-2 Spatül Pd/C

**Verim:** 8.36 g (% 94), sarı madde.

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 6.73 (d,  $J \approx 8.9$  Hz; 2 aromatik H), 6.62 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; 2 aromatik H), 3.76 (d;  $J \approx 8.5$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 3.29 (s, geniş; NH<sub>2</sub>), 1.72-1.61, 1.60-1.39, 1.38-1.23 (3m; CH, 4 CH<sub>2</sub>), 0.93-0.88 (m; 2 CH<sub>3</sub>).

Şekil 5.6 Bileşik 6'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

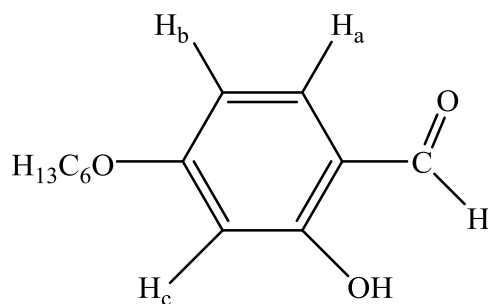
#### 5.1.4 4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehid Bileşiklerinin Sentezi:



4-Alkoksi-2-hidroksibenzaldehid bileşiklerinin (**7a-f, 8**) sentezi için DMF'de çözülmüş olan 2,4-dihidroksibenzaldehid üzerine KHCO<sub>3</sub> eklendikten sonra, uygun alkil bromürün DMF'deki çözeltisi damlatılarak karıştırılır. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 160 °C'de argon atmosferinde 3 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC ile kontrol edilir. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve ürün kloroform yardımıyla silikajel üzerinden süzülür. Kloroform döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen 4-Alkiloksi-2-hidroksibenzaldehid bileşiklerinin (**7a-f, 8**) yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.7–Şekil 5.13 ).

**4-Hekziloksi-2-hidroksibenzaldehid (7a)** (Aiello vd, 1999) ( $C_{13}H_{18}O_3$ ; 222.28 g/mol):



**7a**

**Reaktifler:**

40 mmol 2,4-dihidroksibenzaldehid

40 mmol 1-Bromoheksan

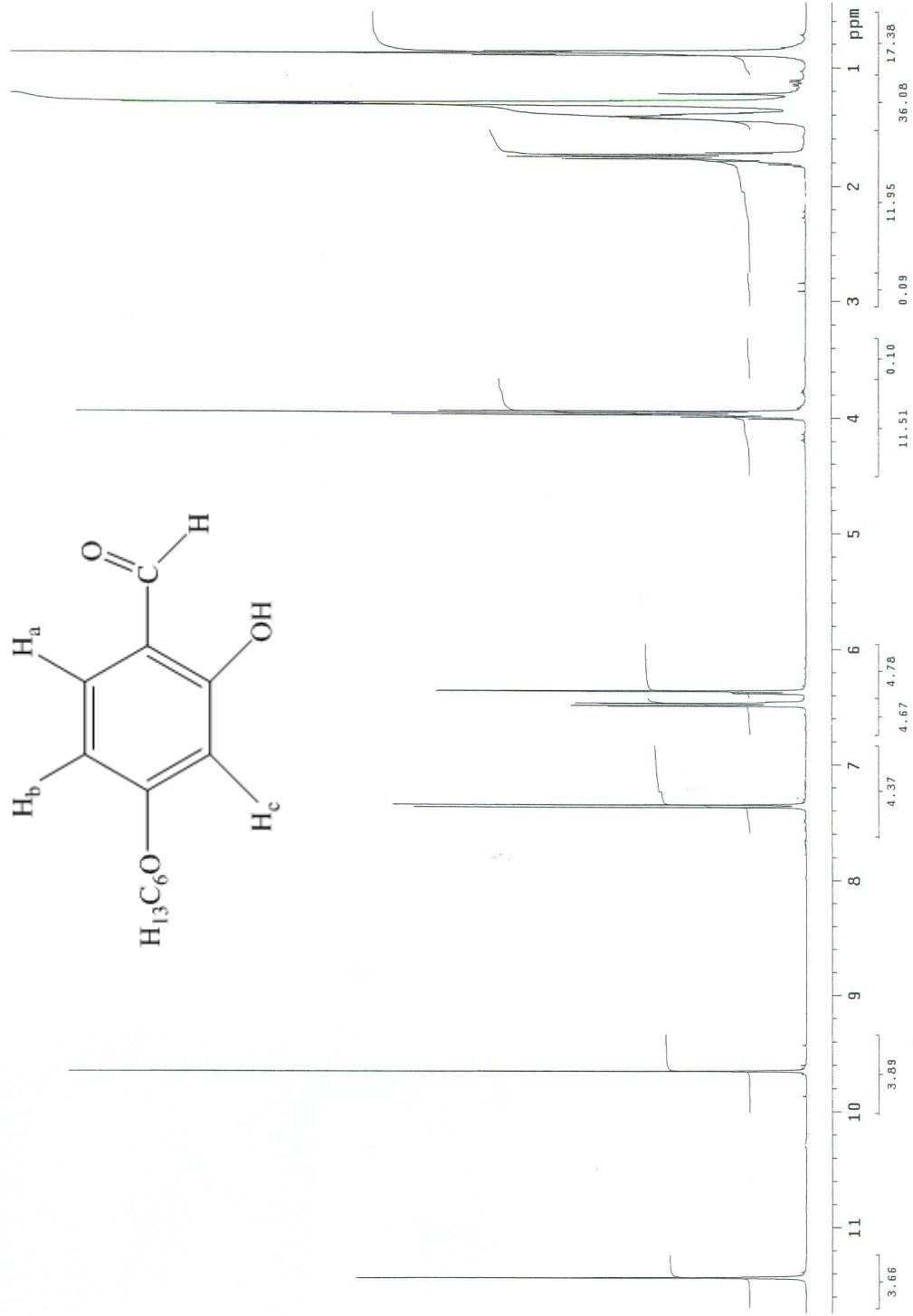
40 mmol  $KHCO_3$

80 ml DMF

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

**Verim:** 3.16 g (% 71), sarı yağimsı.

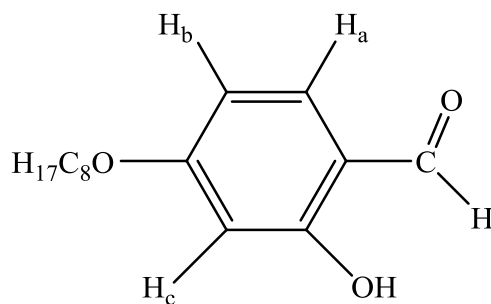
**$^1H$ -NMR:**  $\delta$ (ppm)= 11.44 (s; OH), 9.65 (s; CHO), 7.36 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; Ha), 6.49 (dd,  $J \approx 8.7$  Hz,  $J \approx 2.3$  Hz; Hb), 6.36 (d,  $J \approx 2.3$  Hz; Hc), 3.96 (t,  $J \approx 6.5$  Hz;  $OCH_2$ ), 1.83-1.72, 1.50-1.27 (2m; 4  $CH_2$ ), 0.88 (t;  $CH_3$ ).



Şekil 5.7 Bileşik **7a**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



**4-Oktiloksi-2-hidroksibenzaldehid (7b)** (Binnemans, vd, 2000)  $C_{15}H_{22}O_3$ ;  
250.34 g/mol):



**7b**

**Reaktifler:**

20 mmol 2,4-dihidroksibenzaldehid

20 mmol 1-Bromooktan

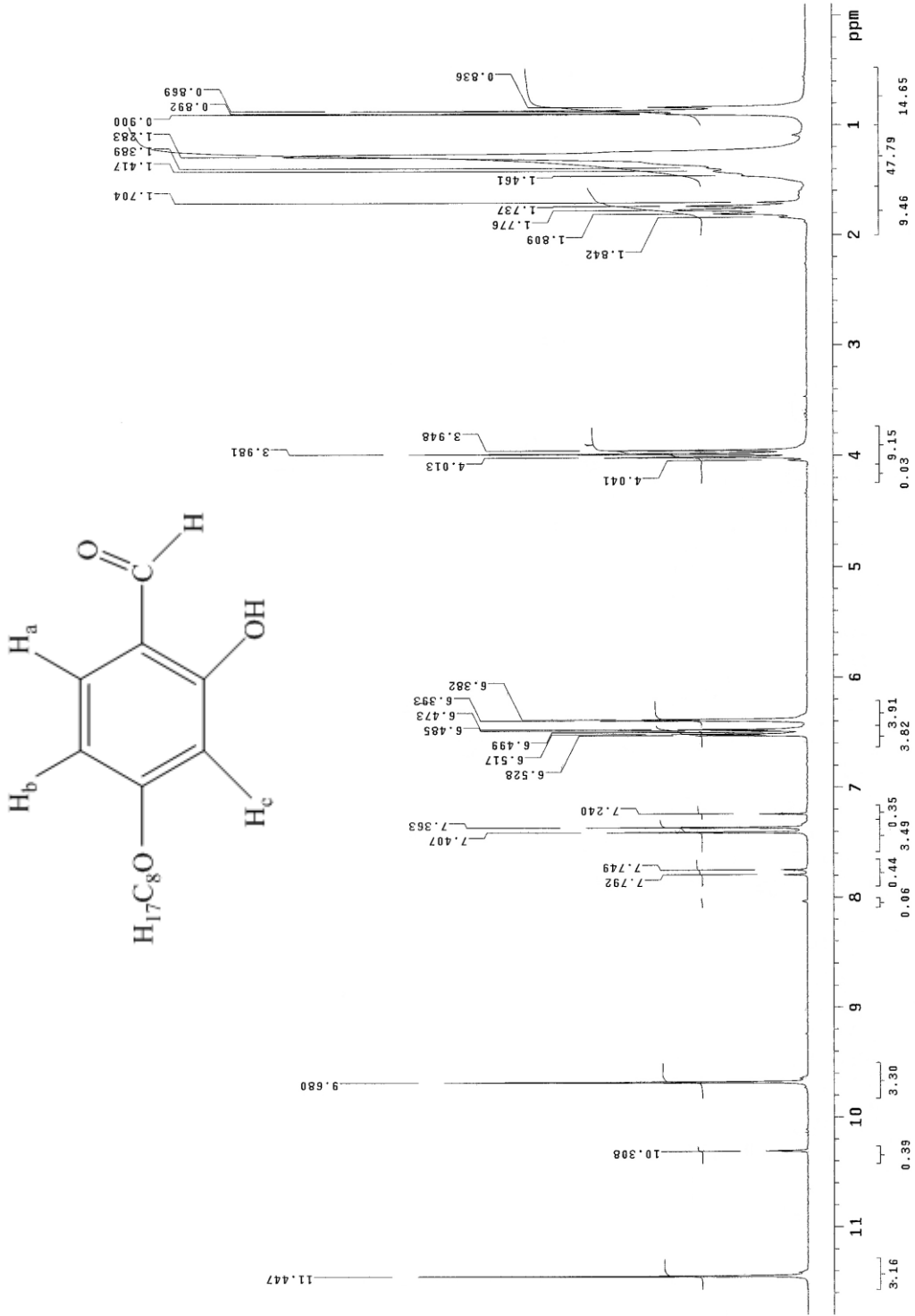
20 mmol  $KHCO_3$

40 ml DMF

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

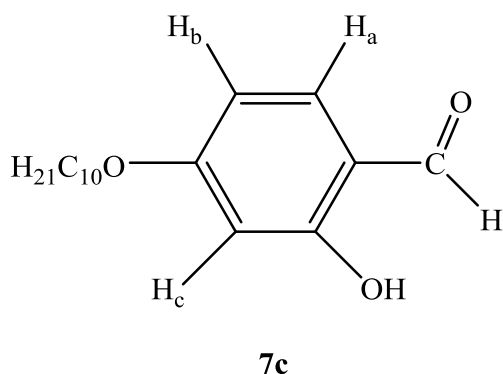
**Verim:** 3,80 g (% 76), sarı yağimsı.

**$^1H$ -NMR:**  $\delta$ (ppm)= 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.38 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; Ha), 6.50 (dd,  $J \approx 8.7$  Hz,  $J \approx 2.3$  Hz; Hb), 6.38 (d,  $J \approx 2.3$  Hz; Hc), 3.99 (t,  $J \approx 7$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 1.8-1.6, 1.6-1.0 (2m; 6 CH<sub>2</sub>), 0.90 (t; CH<sub>3</sub>).



Şekil 5.8 Bileşik **7b**'nin  $^1H$ -NMR spektrumu.

**4-Desiloksi-2-hidroksibenzaldehid (7c)** (Claramunt, vd., 1999) ( $C_{17}H_{26}O_3$ ; 278.39 g/mol):



**Reaktifler:**

30 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldehid

30 mmol 1-Bromodekan

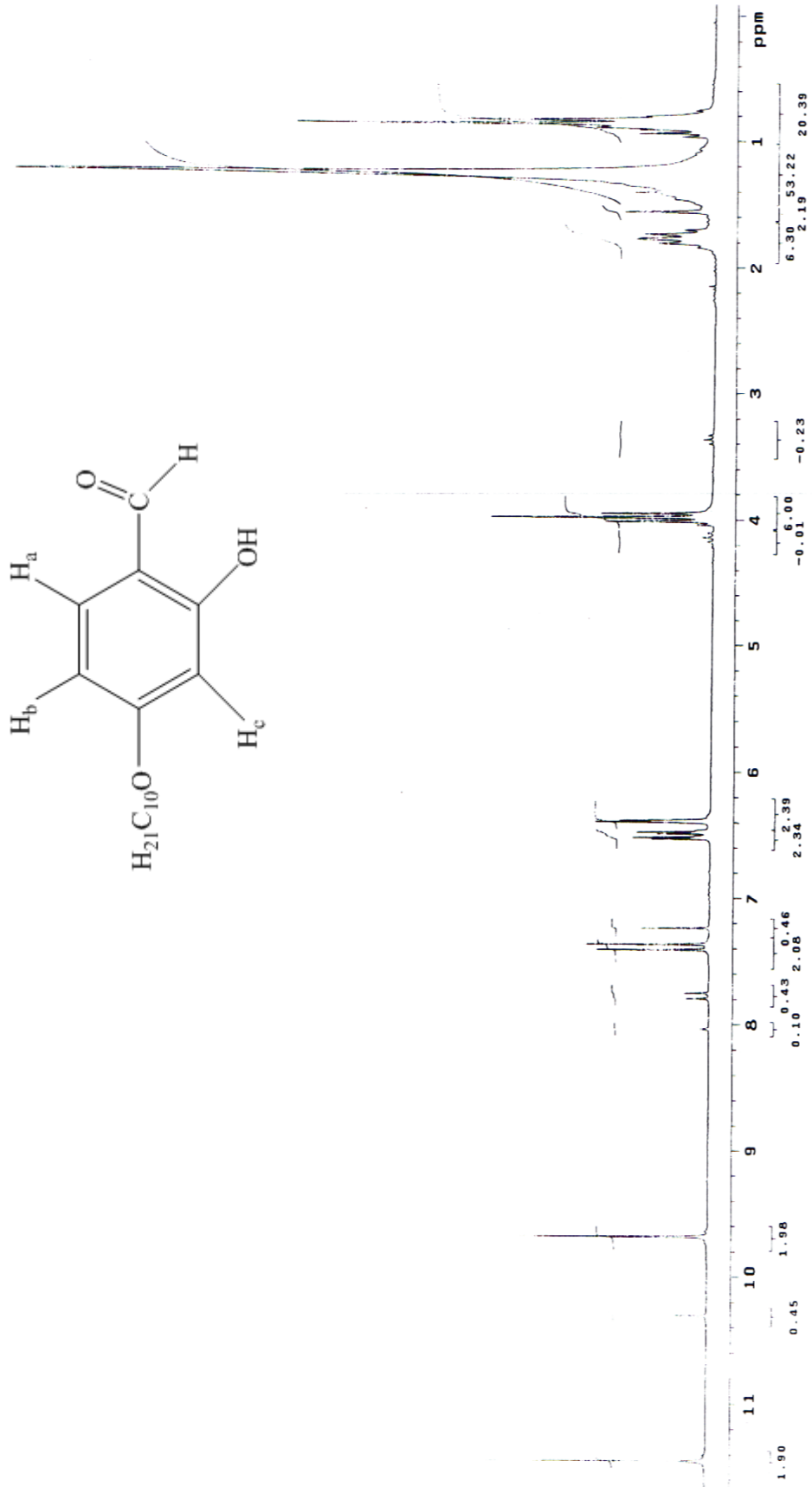
30 mmol  $KHCO_3$

50 ml DMF

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

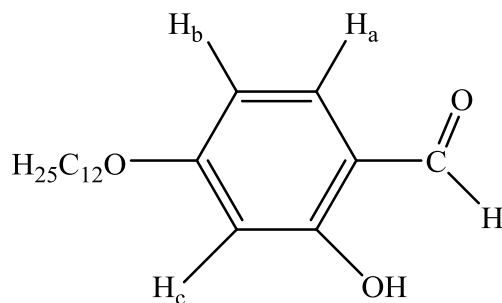
**Verim:** 4.15 g (% 75), beyaz kristal.

**$^1H$ -NMR:**  $\delta$ (ppm) = 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.38 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; Ha), 6.51 (dd,  $J \approx 8.7$  Hz,  $J \approx 2.3$  Hz; Hb), 6.37 (d,  $J \approx 2.3$  Hz; Hc), 3.99 (t,  $J \approx 7$  Hz;  $OCH_2$ ), 1.81-1.6, 1.6-1.0 (2m; 8  $CH_2$ ), 0.89 (t;  $CH_3$ ).



Şekil 5.9 Bileşik **7c**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

**4-Dodesiloksi-2-hidroksibenzaldehit (7d)** (Binnemans, vd., 2000) ( $C_{19}H_{30}O_3$ ; 306.44 g/mol):



**7d**

**Reaktifler:**

30 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldehid

30 mmol 1-Bromododekan

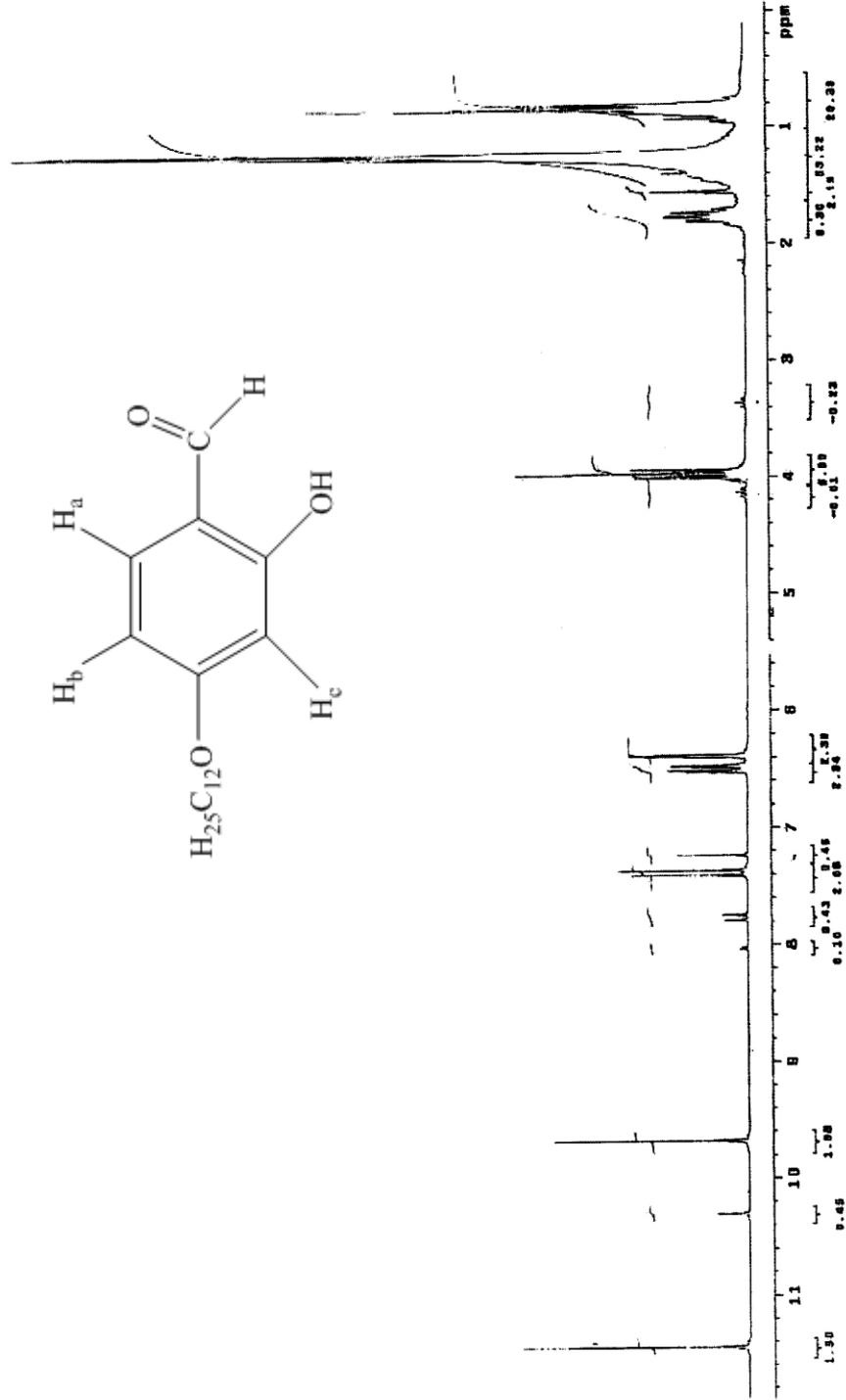
30 mmol  $KHCO_3$

50 ml DMF

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

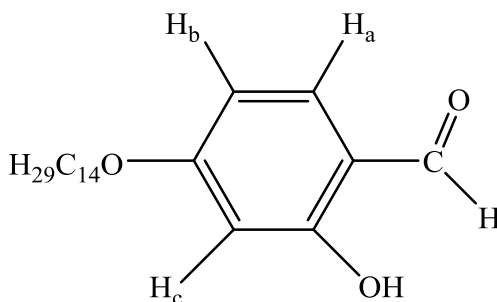
**Verim:** 4.64g (%76), beyaz kristal.

**$^1H$ -NMR:**  $\delta$ (ppm) = 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.39 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; Ha), 6.51 (dd,  $J \approx 8.7$  Hz,  $J \approx 2.3$  Hz; Hb), 6.7 (d,  $J \approx 2.3$  Hz; Hc), 3.99 (t,  $J \approx 6.5$ Hz;  $OCH_2$ ), 1.81-1.6, 1.6-1.0 (2m; 10  $CH_2$ ), 0.89 (t;  $CH_3$ ).



Şekil 5.10 Bileşik **7d**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

**4-Tetradesiloksi-2-hidroksibenzaldehid (7e)** (Binnemans, vd., 2000) ( $C_{21}H_{34}O_3$ ; 334.5 g/mol):



7e

**Reaktifler:**

20 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldehid

20 mmol 1-Bromotetradekan

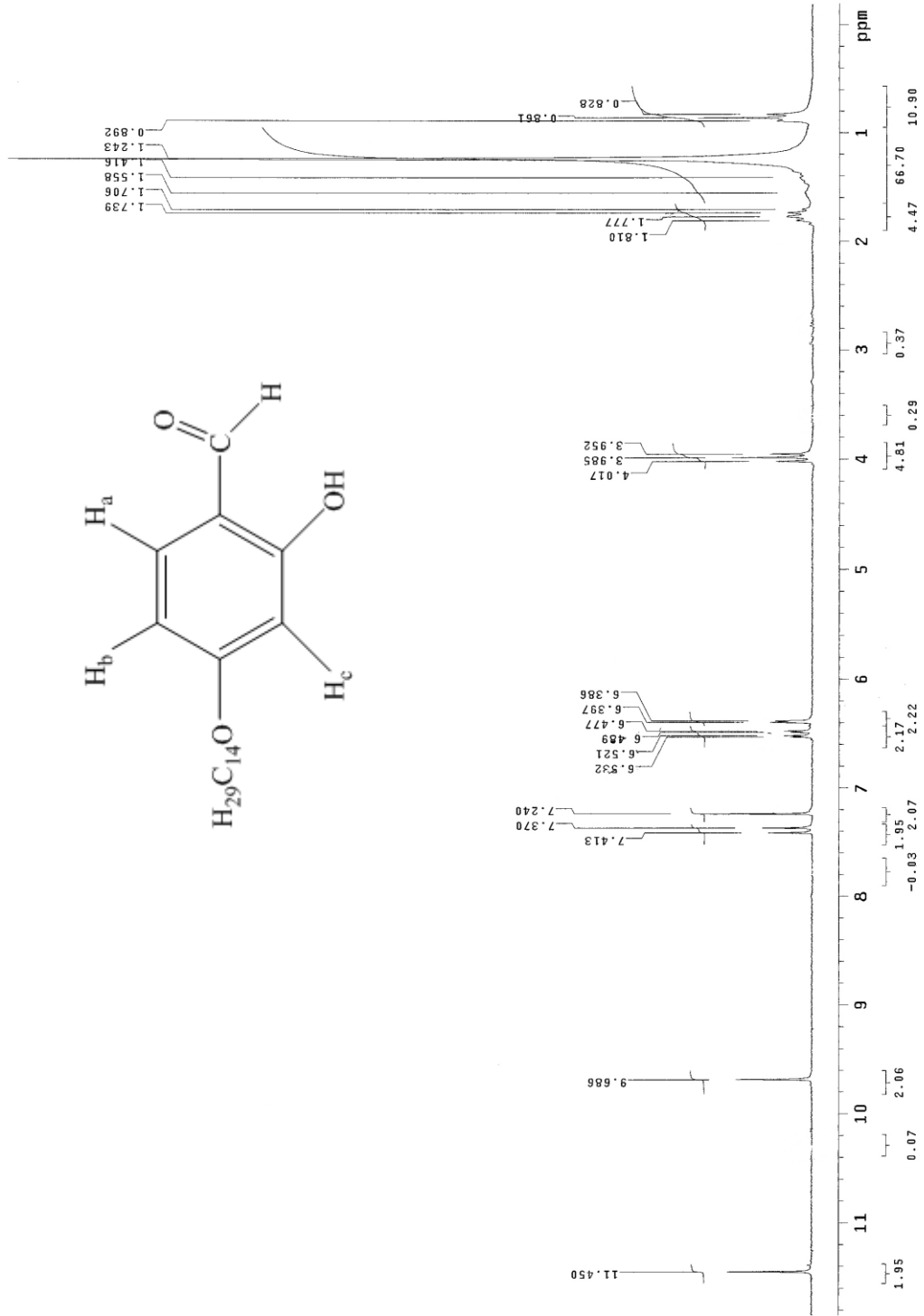
20 mmol  $KHCO_3$

40 ml DMF

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

**Verim:** 2.69 g (%80), beyaz kristal.

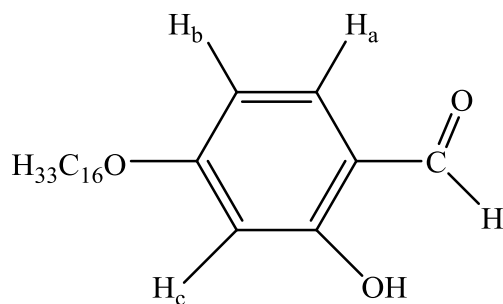
**$^1H$ -NMR:**  $\delta$ (ppm)= 11.45 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.35 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; Ha), 6.51 (dd,  $J \approx 8.7$  Hz,  $J \approx 2.3$  Hz; Hb), 6.39 (d,  $J \approx 2.3$  Hz; Hc), 3.99 (t,  $J \approx 7$  Hz;  $OCH_2$ ), 1.81-1.6, 1.55-1.0 (2m; 12  $CH_2$ ), 0.89 (t;  $CH_3$ ).



Şekil 5.11 Bileşik 7e'nin  $^1H$ -NMR spektrumu.



**4-Hekzadesiloksi-2-hidroksibenzaldehid (7f)** (Elliot, vd., 2001) ( $C_{23}H_{38}O_3$ ; 362.55 g/mol):



7f

**Reaktifler:**

30 mmol 2,4-Dihidroksibenzaldehid

30 mmol 1-Bromoheksadekan

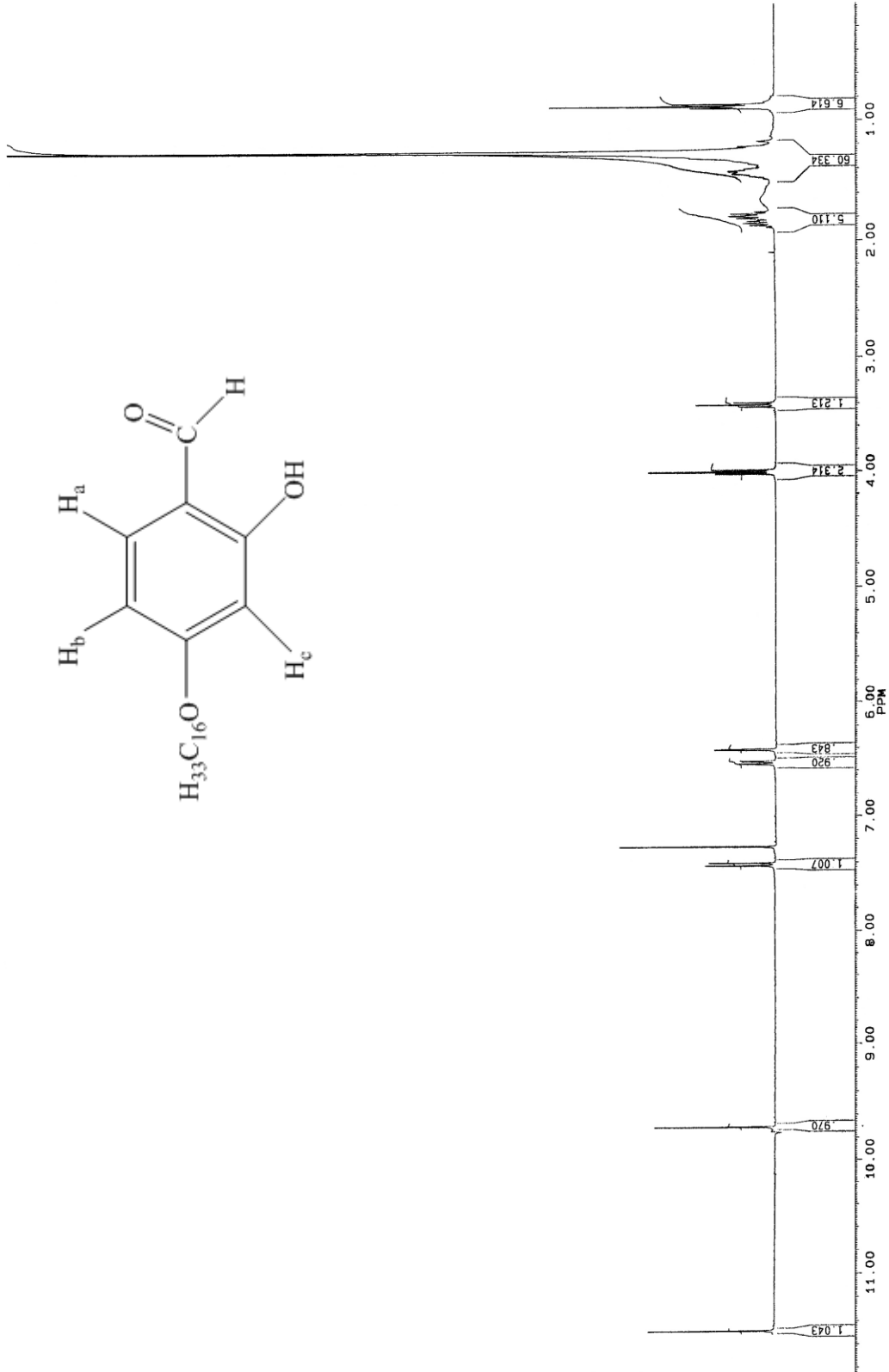
30 mmol  $KHCO_3$

50 ml DMF

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

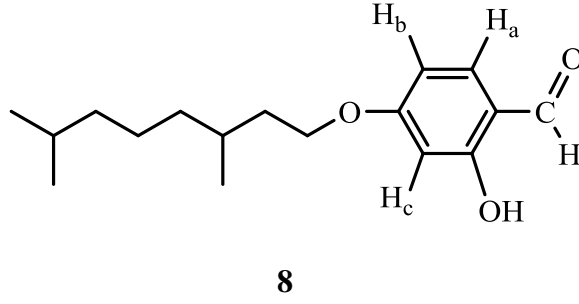
**Verim:** 3.91 g (%72), beyaz kristal.

**$^1H$ -NMR:**  $\delta$ (ppm)= 11.44 (s; OH), 9.68 (s; CHO), 7.41 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; Ha), 6.49 (dd,  $J \approx 8.7$  Hz,  $J \approx 2.3$  Hz; Hb), 6.40 (d,  $J \approx 2.3$  Hz; Hc), 3.99 (t,  $J \approx 7$  Hz;  $OCH_2$ ), 1.82-1.60, 1.50-1.10 (2m; 14  $CH_2$ ), 0.89 (t;  $CH_3$ ).



Şekil 5.12 Bileşik **7f**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

**4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzaldehit Bileşğinin Sentezi (8)** (C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>SO<sub>3</sub>; 262.4 g/mol):



**Reaktifler:**

10 mmol 2,4-dihidroksibenzaldehid

10 mmol 3,7-Dimetiloktiltilosilat

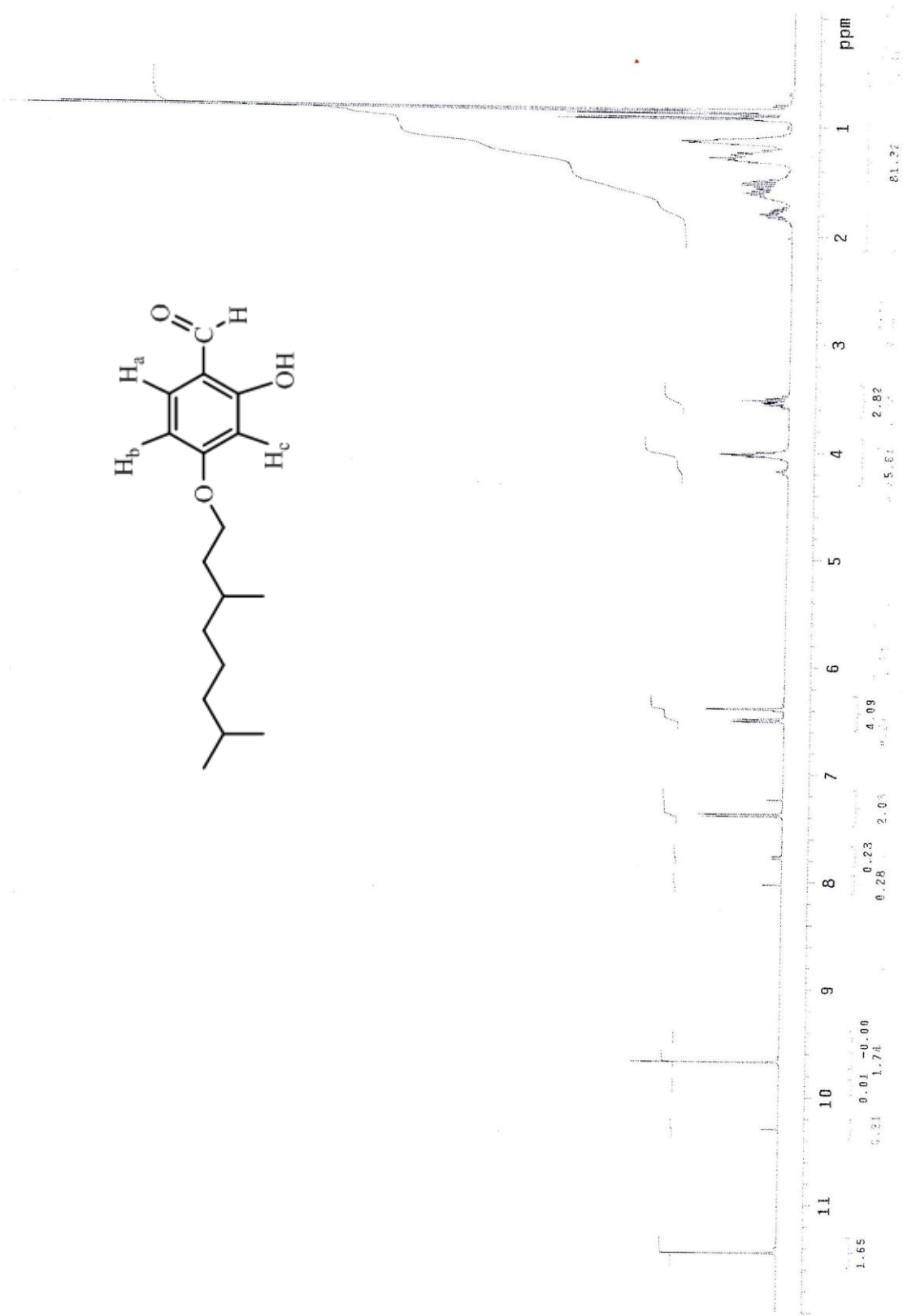
10 mmol KHCO<sub>3</sub>

20 ml DMF

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

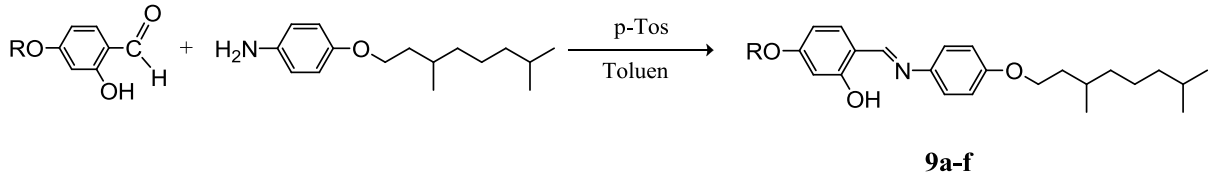
**Verim:** 2.30 (% 83), sarı yağimsı madde.

**<sup>1</sup>H-NMR:** δ(ppm) = 11.44 (s; OH), 9.67 (s; CHO), 7.38 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; Ha), 6.50 (dd, *J* ≈ 2.3 Hz, Hb), 6.40 (d, *J* ≈ 2.3 Hz; Hc), 4.04-4.0 (m; OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.80, 1.79-1.46, 1.35-1.07 (3m; 2CH, 4 CH<sub>2</sub>), 0.92 (d, *J* ≈ 6.4 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.90-0.84 (m; 2 CH<sub>3</sub>).



Şekil 5.13 Bileşik 8'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

### 5.1.5 5-Alkoksi-2-[[[4-(3,7-dimetiloktiloksi)fenil]imino]metil]fenol Bileşiklerinin Sentezi:



**9a:** R= C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

**9b:** R= C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

**9c:** R= C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

**9d:** R= C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

**9e:** R= C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>

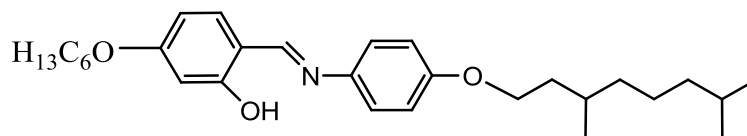
**9f:** R= C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>

İmin bileşikleri, uygun 4-Alkoksi-2-hidroksibenzaldehit bileşiği (**7a-f**) ile 4-(3,7-dimetil oktiloksi)anilin'in, toluen içerisinde ve p-toluensulfonik asit katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Reaksiyon karışımı, 160 °C'de geri soğutucu altında ve Dean-Stark su tutucu kullanılarak argon atmosferi altında 3-5 saat süre ile kaynatılır. Soğutulan reaksiyon karışımı dietil eter ile ekstre edilir. Birleştirilen organik fazlar sırasıyla doymuş NaHCO<sub>3</sub> ve doymuş NaCl çözeltileri ile yıkanarak, susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Bu şekilde elde edilen ürün uygun çözücüden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen imin bileşiklerinin yapıları (**9a-f**), UV-VIS, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS spektroskopik yöntemleri ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır (Şekil 5.14 –Şekil 5.43).

İmin bileşiklerinin erime noktası ve berraklaşma (clear) noktası, sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi kısmında Çizelge 5.1'de verilmiştir.

**5-Hekziloksi-2-[[[4-(3,7-dimetiloktiloksi)fenil]imino]metil]fenol (9a)** (C<sub>29</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>3</sub>; 453.66 g/mol):



**9a**

**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-Hekziloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(3,7-Dimetiloktiloksi)anilin

20 mg p-Toluensulfonikacid

20 mL Toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

**Verim:** 1.20 g (% 92) , sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 243.0, 287.0, 351.0

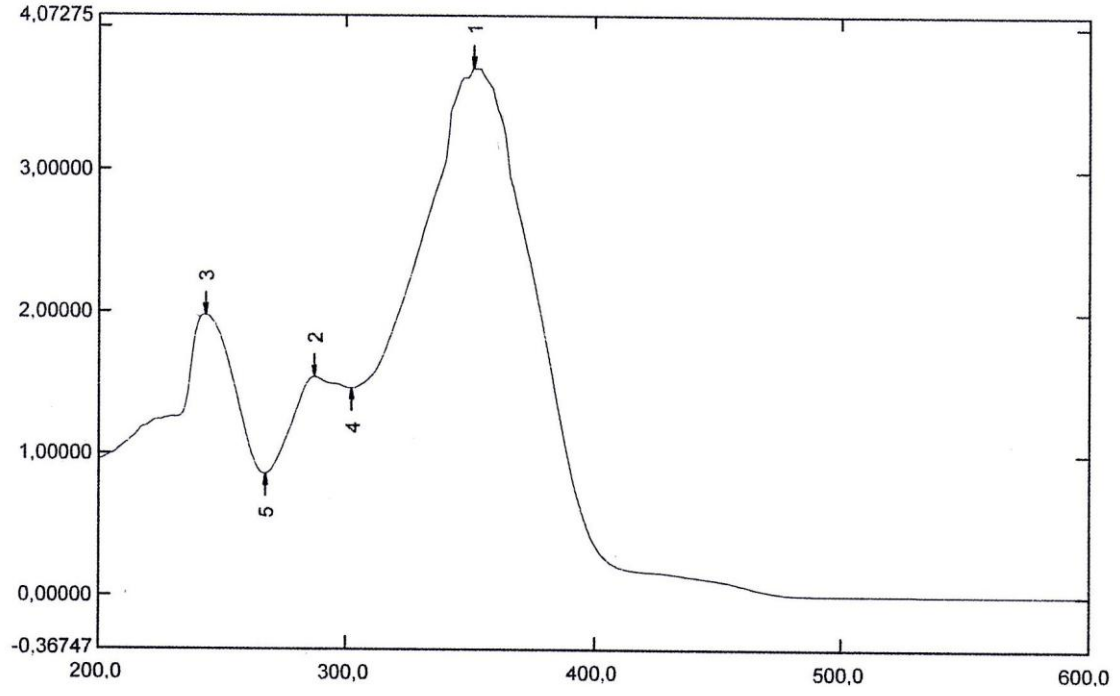
**IR:**  $\gamma$  = 1622 cm<sup>-1</sup> (C=N)

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 13.95 (s; OH), 8.49 (s; HC=N), 7.26-7.22 (m; 3 aromatik H), 6.93 (d,  $J \approx 8.5$  Hz; 2 aromatik H), 6.56-6.46 (m; 2 aromatik H), 4.01-3.99 (m; 2 OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.82, 1.80-1.44, 1.36-1.16 (3m; 2 CH, 8 CH<sub>2</sub>), 0.95 (d,  $J \approx 6.5$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.90-0.87 (m; 3 CH<sub>3</sub>).

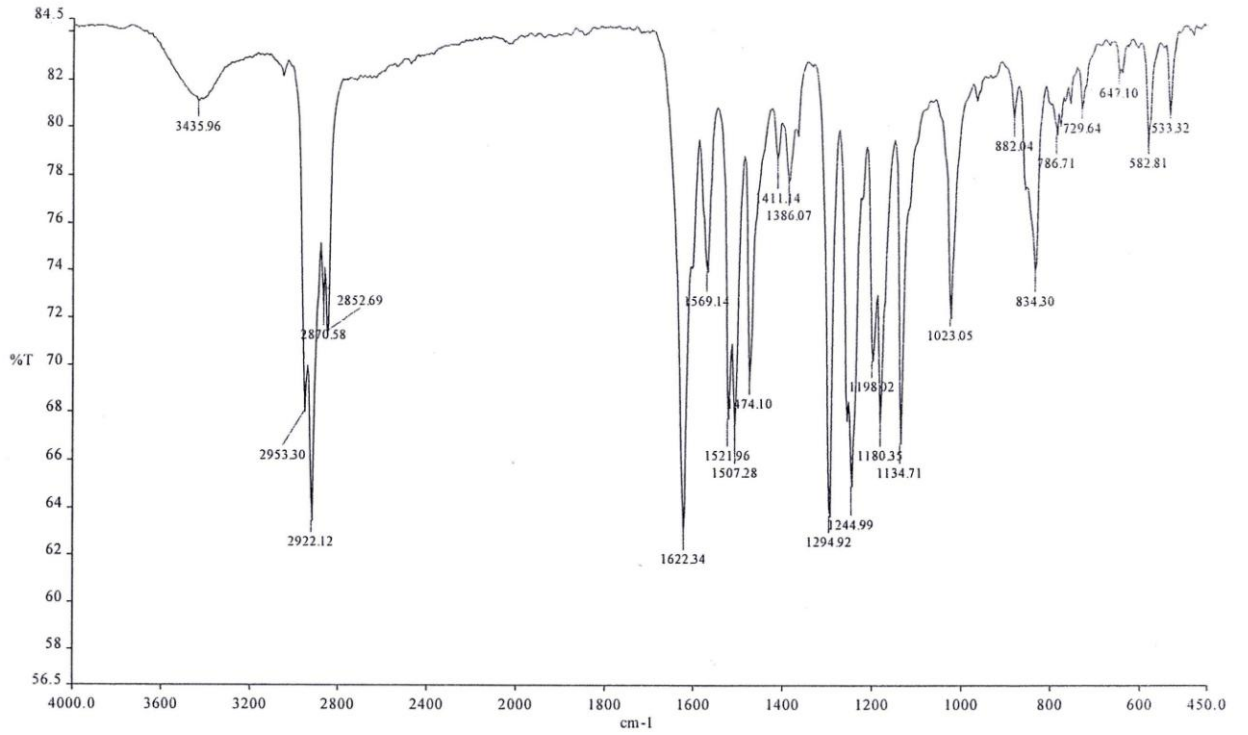
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 164.04, 163.17, 158.12, 141.18, 112.73 (5s; 5 aromatik C), 159.18 (d, HC=N), 133.37, 121.85, 115.24, 107.77, 101.63 (5d; 5 aromatik CH), 68.31, 66.68 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 39.22 (t; CH<sub>2</sub>), 37.27, 36.16 (2d; kiral 2 CH), 31.52, 29.84, 29.67, 29.01, 27.95, 25.63, 24.63 (7t; 7 CH<sub>2</sub>), 22.55, 19.64, 13.99 (3q; 4 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z (%) = 454 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 370 (8) [M<sup>+</sup>- C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>], 314 (15) [M<sup>+</sup>- C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 229 (53) [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>].

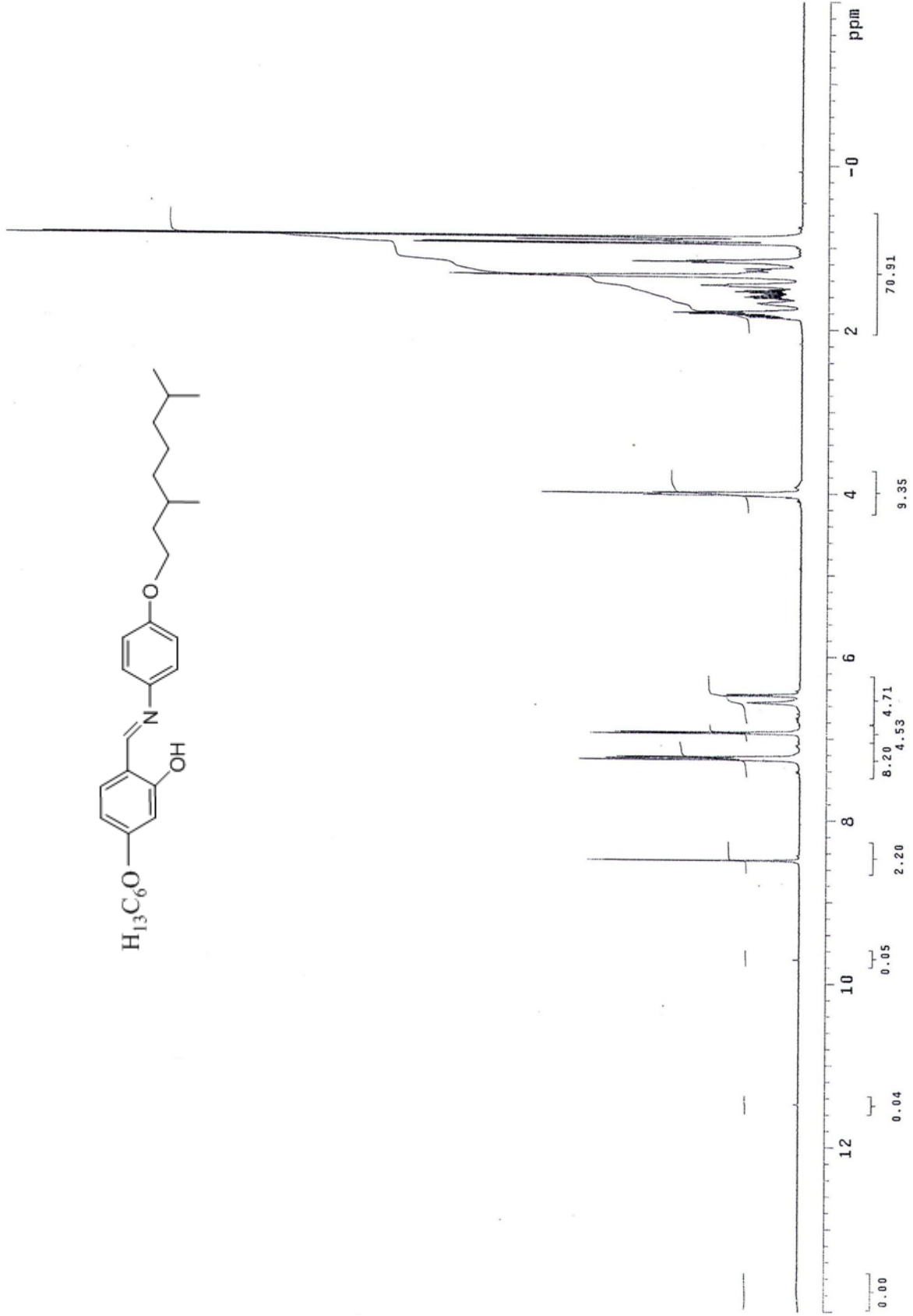
**EA:** Hesaplanan (%): C, 76.78; H, 9.55; N, 3.09; bulunan: C, 76.88; H, 9.75; N, 3.03.



Şekil 5.14 Bileşik 9a'nın UV spektrumu.

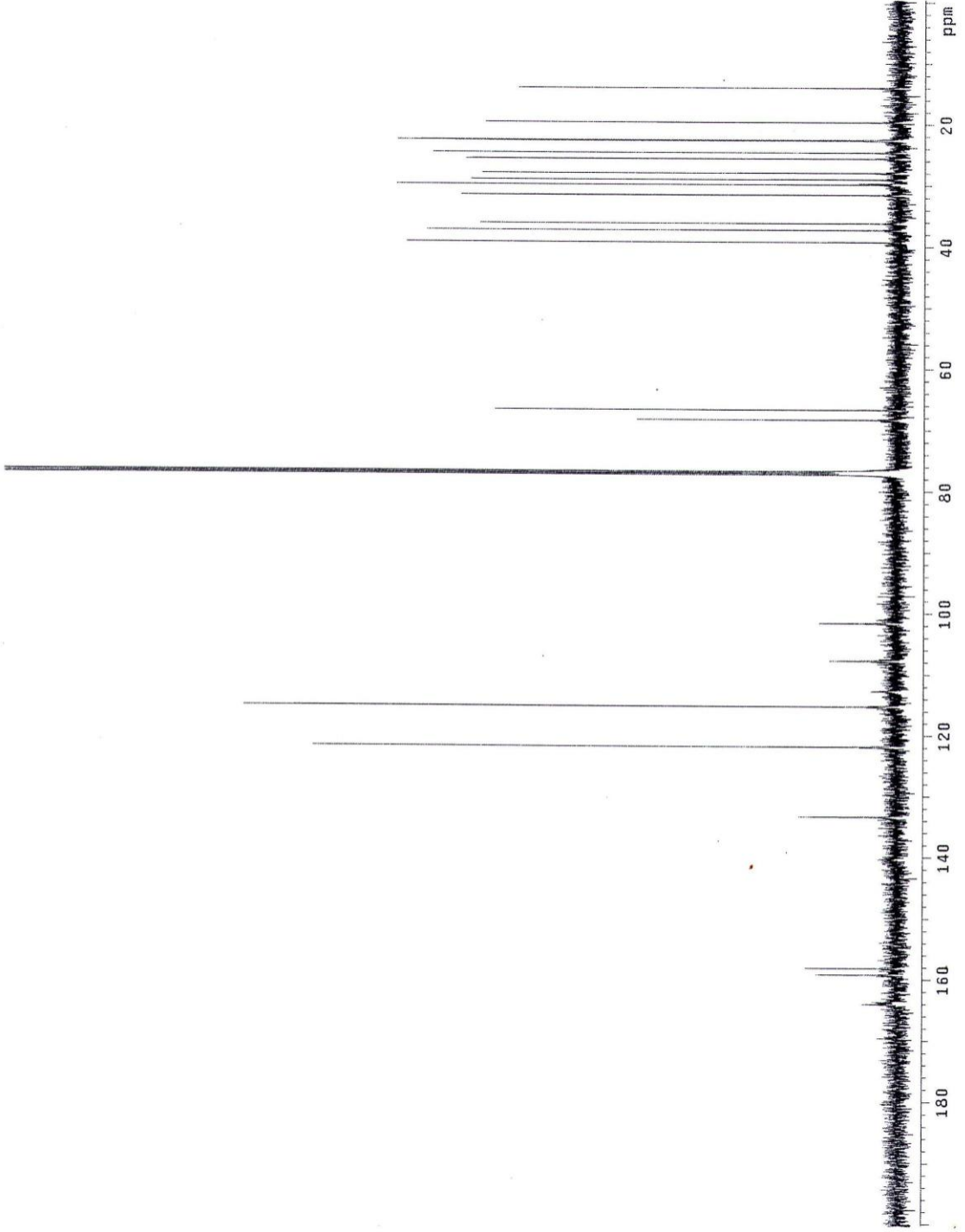


Şekil 5.15 Bileşik 9a'nın IR spektrumu.

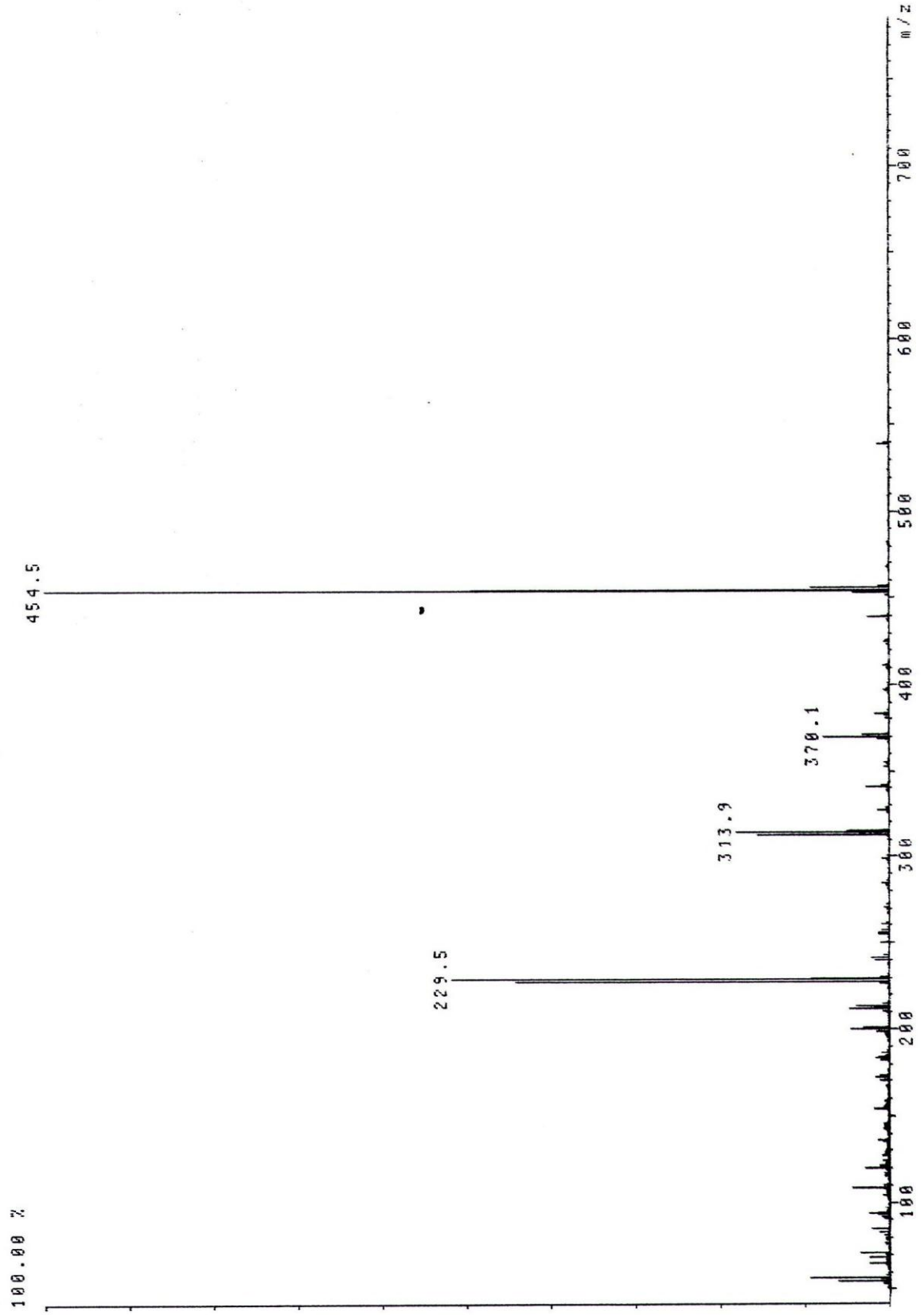


Şekil 5.16 Bileşik **9a**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



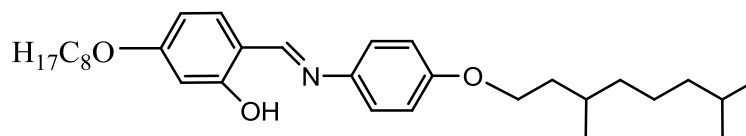


Şekil 5.17 Bileşik **9a**'nın  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.



Şekil 5.18 Bileşik 9a'nın MS spektrumu.

**5-Oktiloksi-2-[[[4-(3,7-dimetiloktiloksi)fenil]imino]metil]fenol (9b)** (C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>NO<sub>3</sub>; 481.71 g/mol):



**9b**

**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-Oktiloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(3,7-dimetiloktiloksi)anilin

20 mg p-Toluensülfonik asid

20 ml Toluen

**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

**Verim:** 0.88 g (%73), sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 240.0, 287.0, 351.0

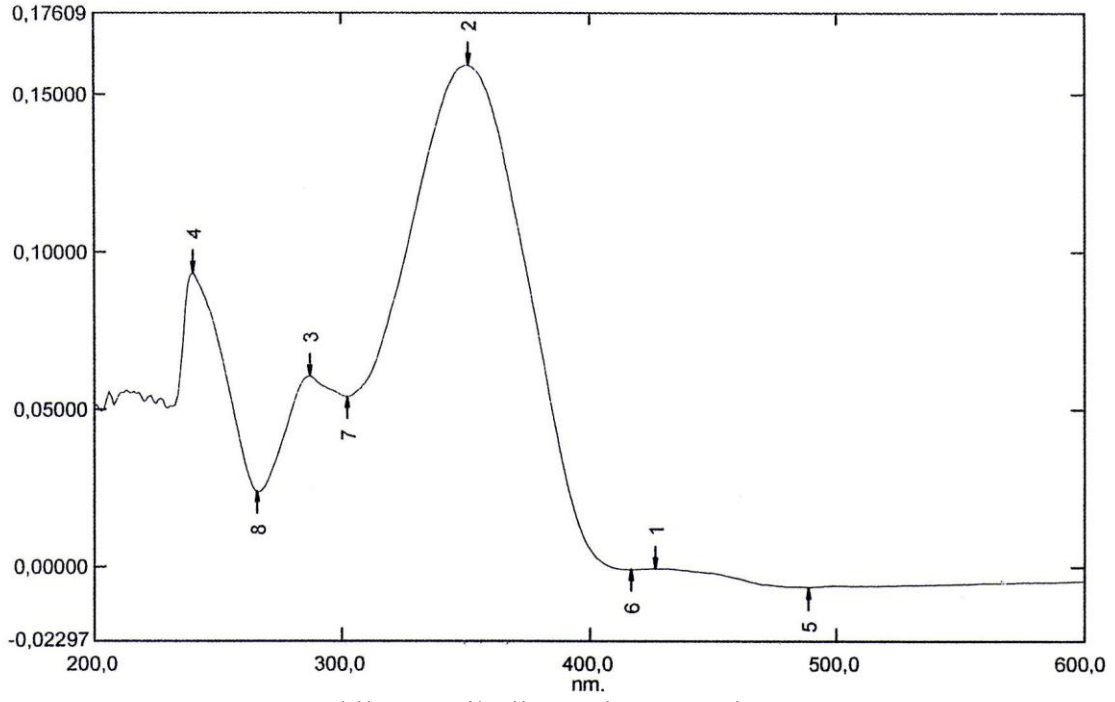
**IR:**  $\gamma$  = 1621 cm<sup>-1</sup> (C=N)

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 13.95 (s; OH), 8.48 (s; HC=N), 7.26-7.23 (m; 3 aromatik H), 6.93 (d,  $J \approx 7.9$  Hz; 2 aromatik H), 6.62-6.47 (m; 2 aromatik H), 4.02-3.99 (m; 2 OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.82, 1.80-1.42, 1.33-1.16 (3m; 2CH 10 CH<sub>2</sub>), 0.95 (d,  $J \approx 6.4$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.90-0.84 (m; 3 CH<sub>3</sub>).

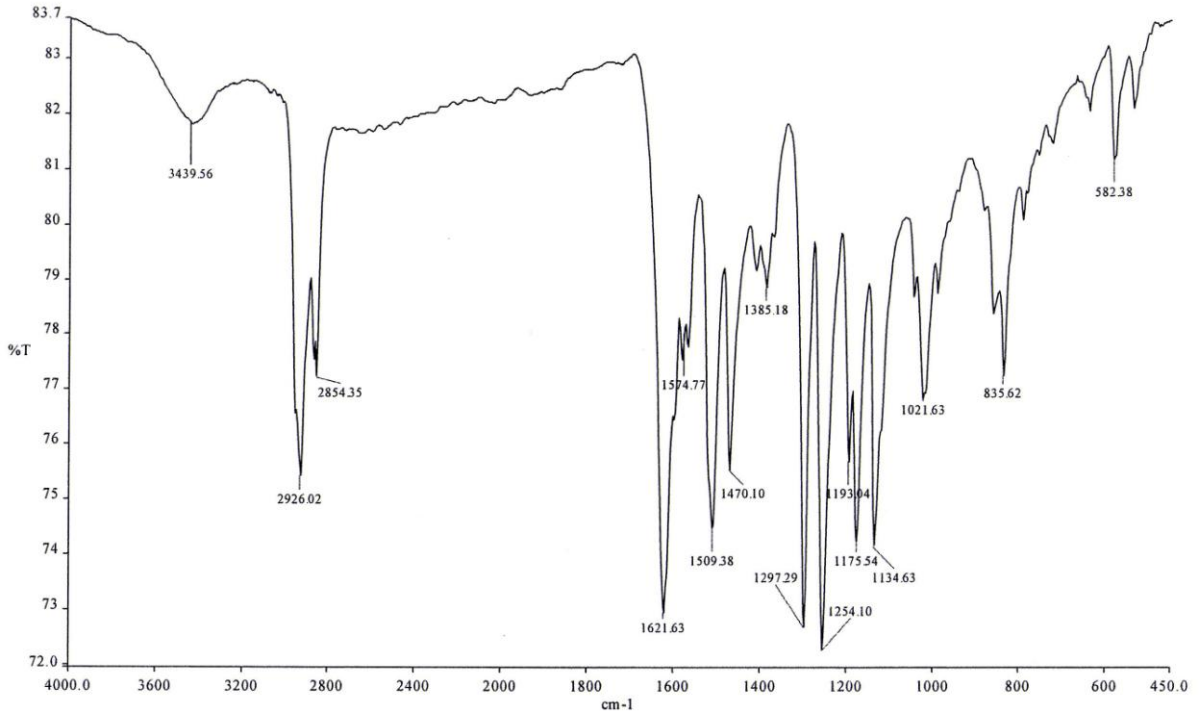
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 164.20, 163.17, 158.26, 141.18, 113.09 (5s; 5 aromatik C), 159.02 (d; HC=N), 133.58, 121.78, 115.30, 107.99, 101.62 (5d; 5 aromatik CH), 68.41, 66.71 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 39.22 (t; CH<sub>2</sub>), 37.26, 36.15 (d; kiral CH), 31.77, 29.83, 29.18, 29.02, 27.95, 25.95, 24.63, 22.67, 22.62 (9t; 9 CH<sub>2</sub>), 22.57, 19.63, 14.06 (3q; 4 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z (%) = 482 (100) [M<sup>+</sup>], 370 (10) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 341 (13) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 229 (60) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>].

**EA:** Hesaplanan (%): C, 77.29; H, 9.83; N, 2.91; bulunan: C, 76.97; H, 10.05; N, 2.79.

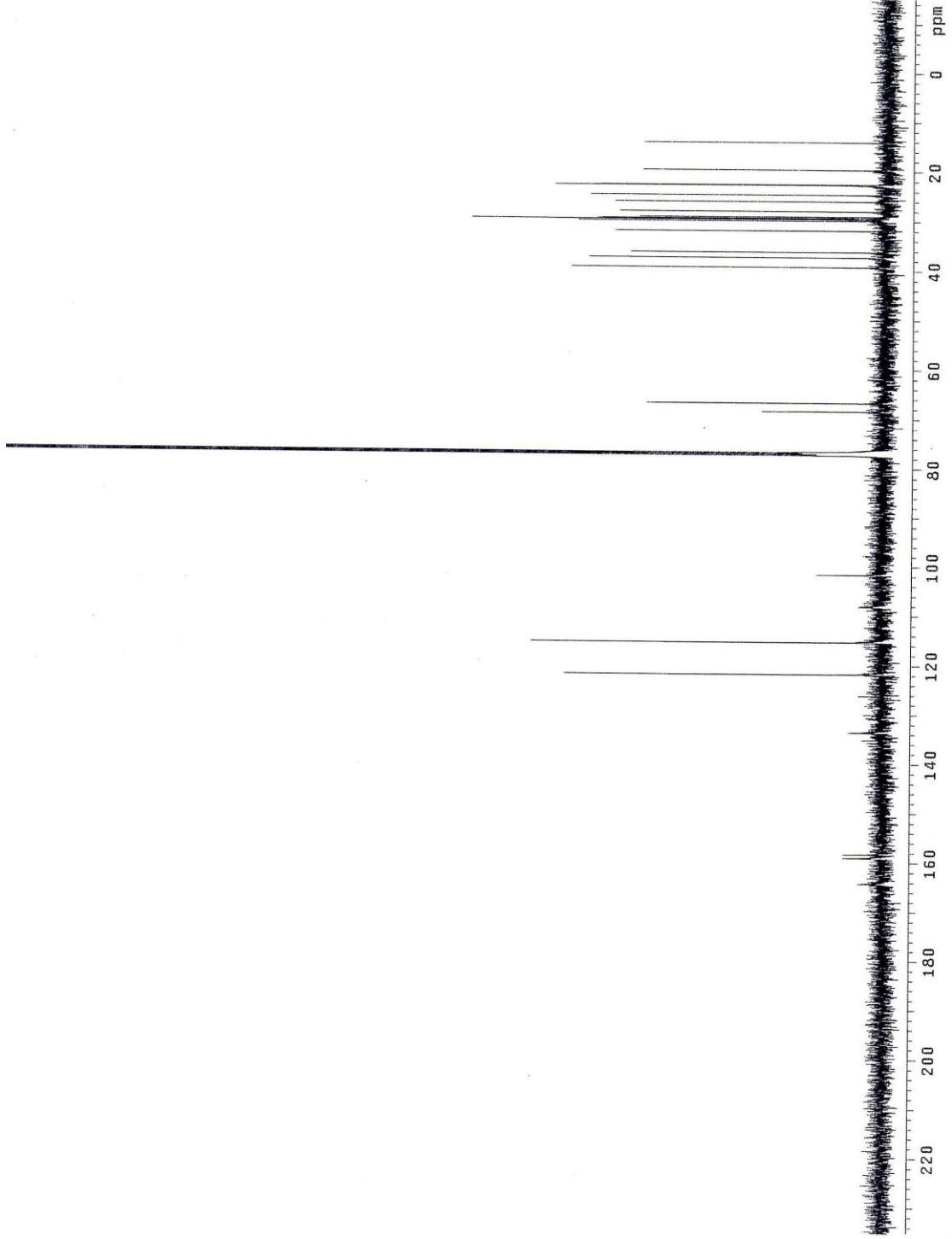


Şekil 5.19 Bileşik **9b**'nin UV spektrumu.

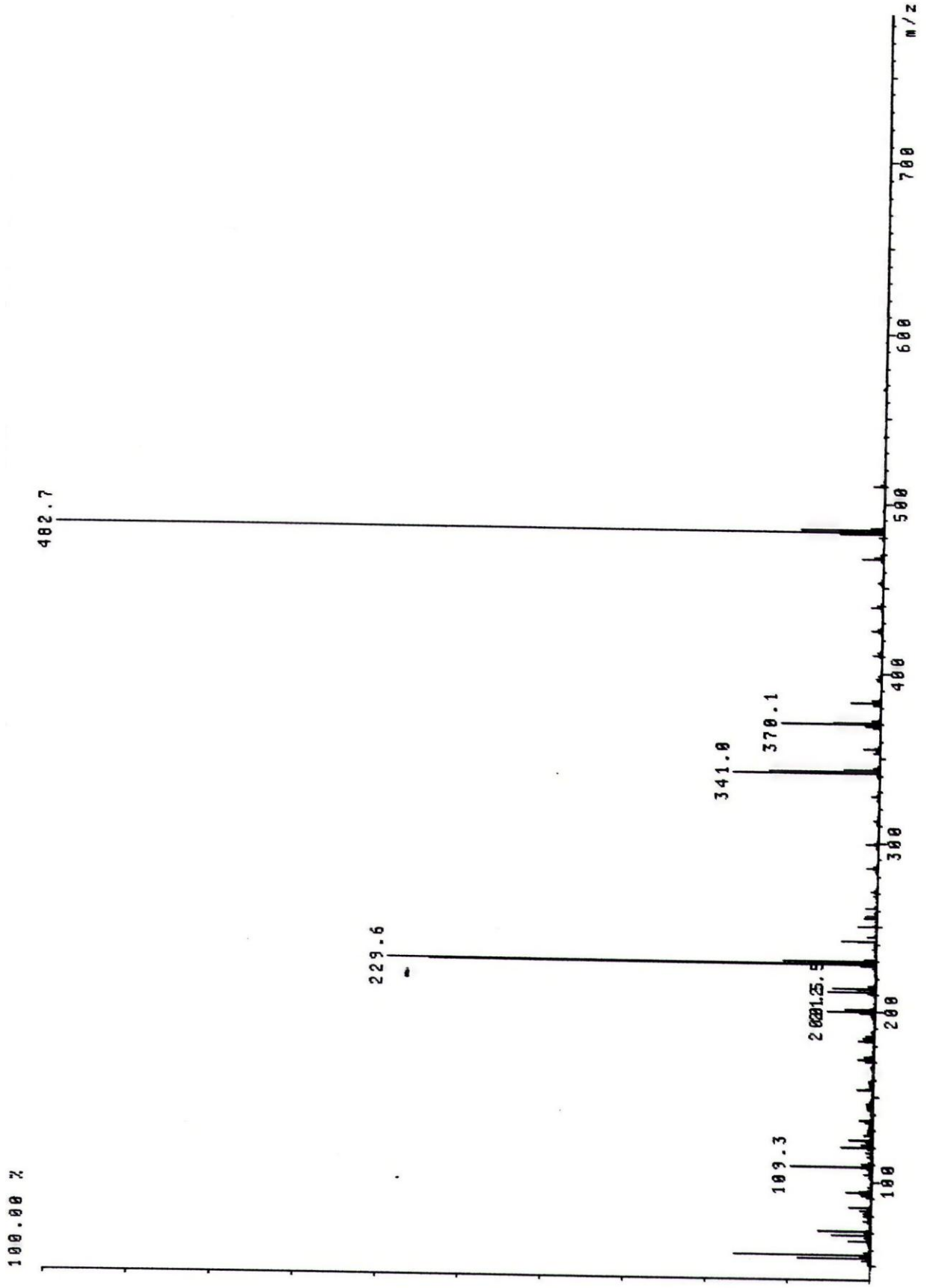


Şekil 5.20 Bileşik **9b**'nin IR spektrumu.



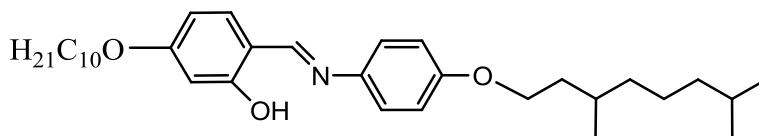


Şekil 5.22 Bileşik **9b**'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.



Şekil 5.23 Bileşik 9b'nin MS spektrumu.

**5-Desiloksi-2-[[[4-(3,7-dimetiloktiloksi)fenil]imino]metil]fenol (9c)** (C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>3</sub>; 509.76 g/mol):



**9c**

**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-Desiloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(3,7-dimetiloktiloksi)anilin

20 mg p-Toluensulfonik asid

20 mL Toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

**Verim:** 0.901 g (%71) , sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 244.0, 287.0, 350.0.

**IR:**  $\gamma$  = 1620 cm<sup>-1</sup> (C=N gerilmesi).

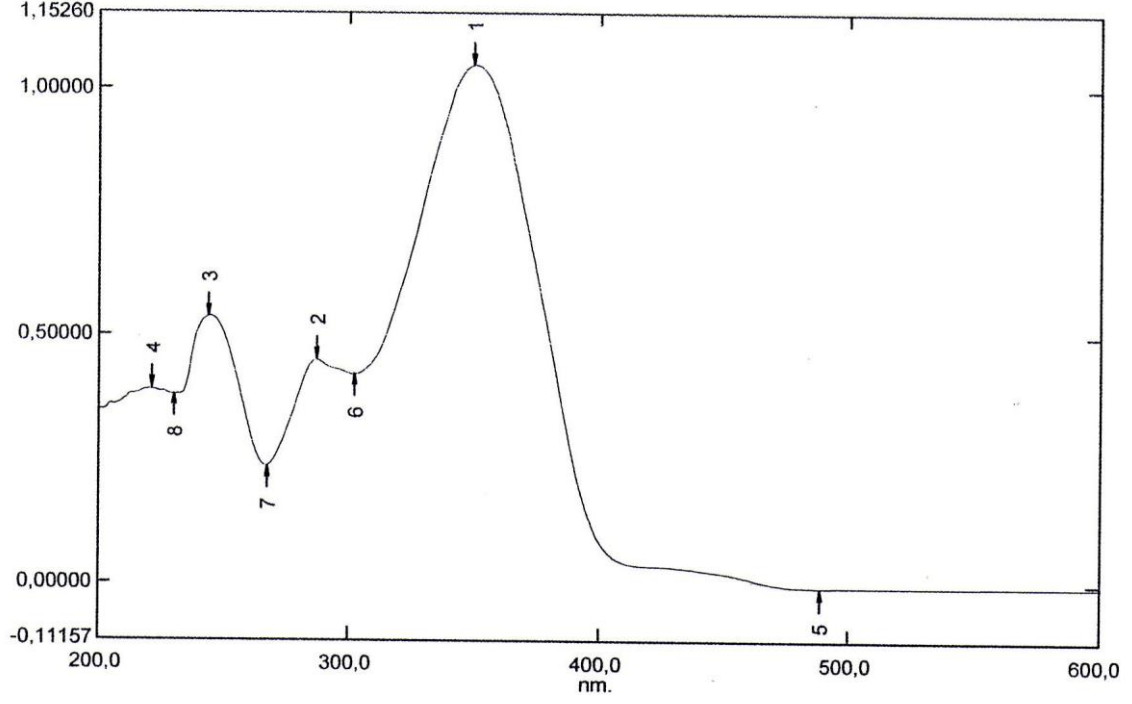
**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 13.95 (s; OH), 8.48 (s; HC=N), 7.27-7.23 (m; 3 aromatik H), 6.93 (d,  $J \approx 8.3$  Hz; 2 aromatik H), 6.62-6.47 (m; 2 aromatik H), 4.02-3.99 (m; 2 OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.82, 1.80-1.42, 1.38-1.17 (3m; 2CH, 12 CH<sub>2</sub>), 0.95 (d,  $J \approx 6.5$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.90-0.84 (m; 3 CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 164, 24, 163.17, 158.27, 141.18, 113.09 (5s; 5 aromatik C), 159.01 (d; HC=N), 133.61, 121.78, 115.30, 108.09, 101.63 (5d; 5 aromatik CH), 68.41, 66.71 (2t; OCH<sub>2</sub>), 39.22 (t; CH<sub>2</sub>), 37.26, 36.15 (2d; kiral 2 CH), 31.87, 29.83, 29.52, 29.33, 29.28, 29.02, 27.95, 25.95, 24.63, 22.67, 22.65 (11t; 11CH<sub>2</sub>), 22.57, 19.64, 14.08 (3q; 4 CH<sub>3</sub>).

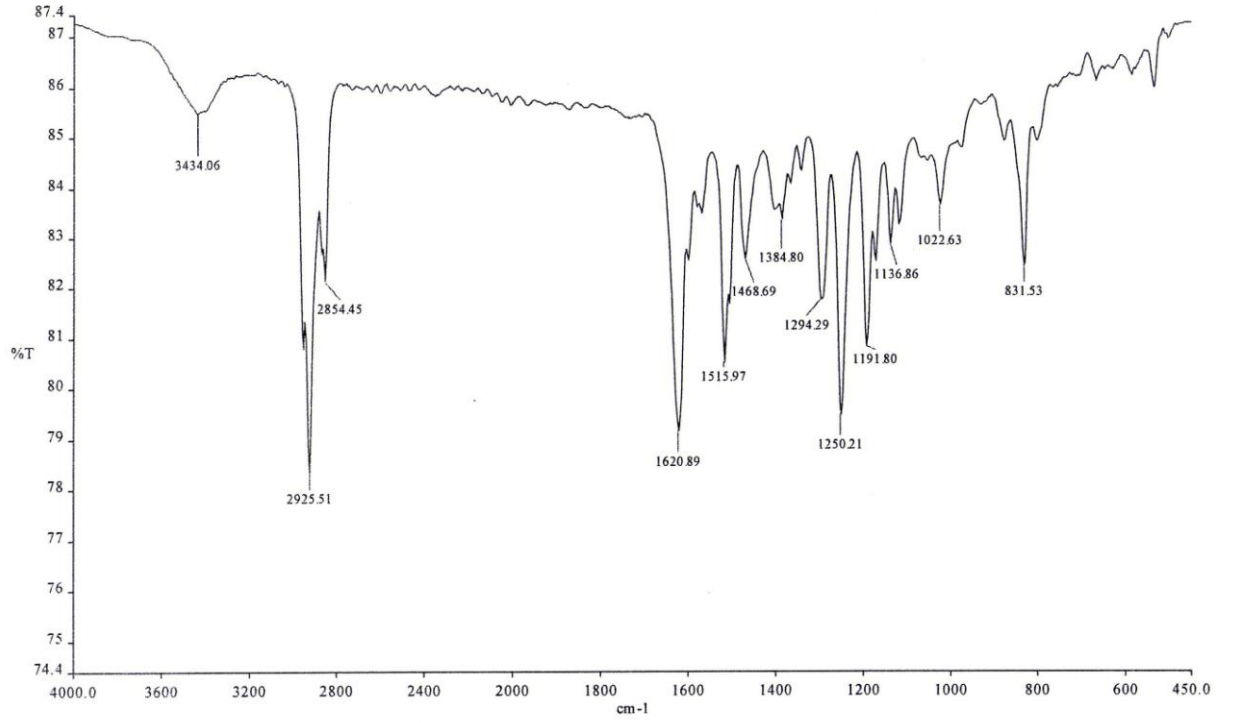
**MS:** m/z (%) = 510 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 370 (13) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 228 (33) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>].

**EA:** Hesaplanan (%): C, 77.75; H, 10.08; N, 2.75; bulunan: C, 77.55; H, 10.35; N, 2.56.

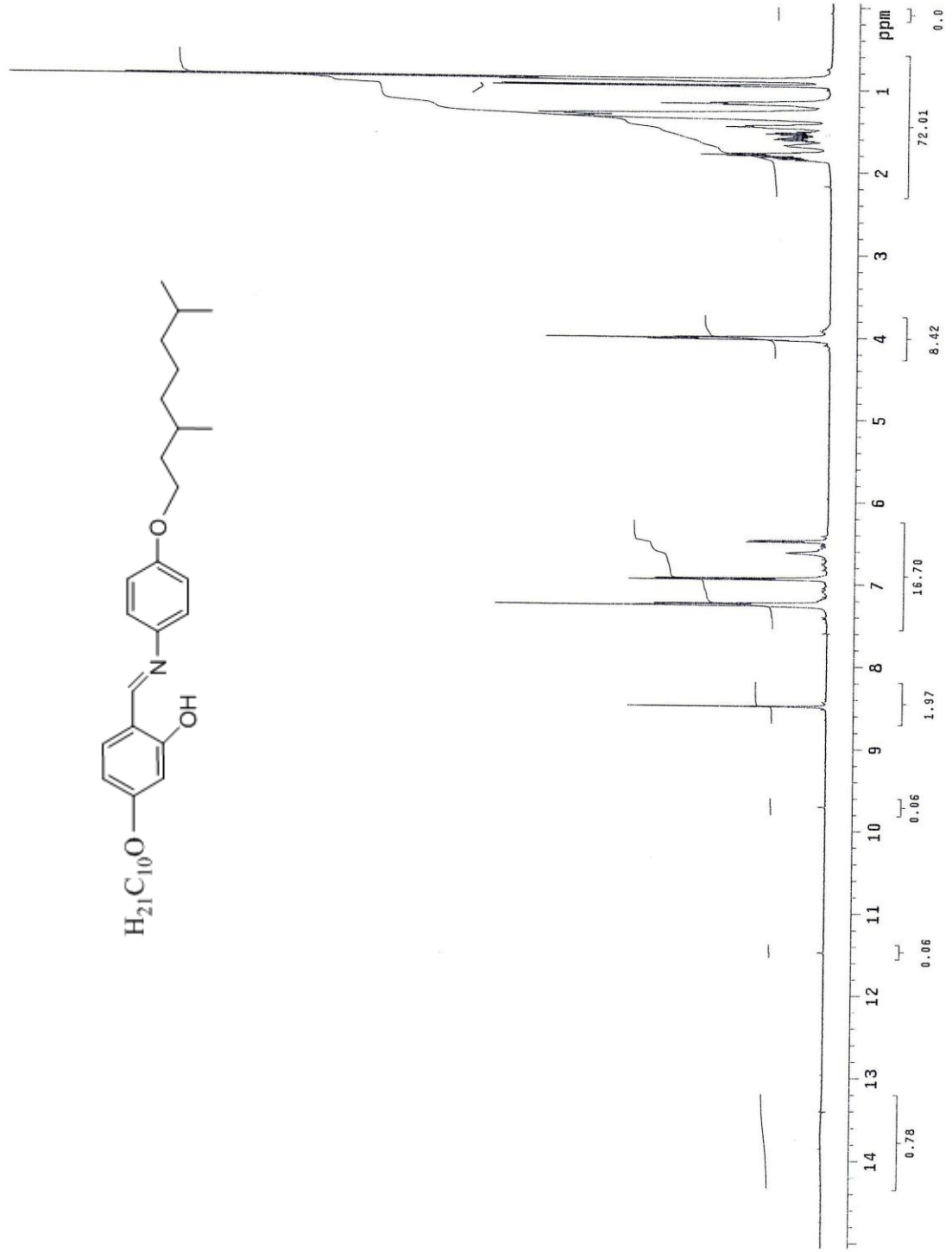


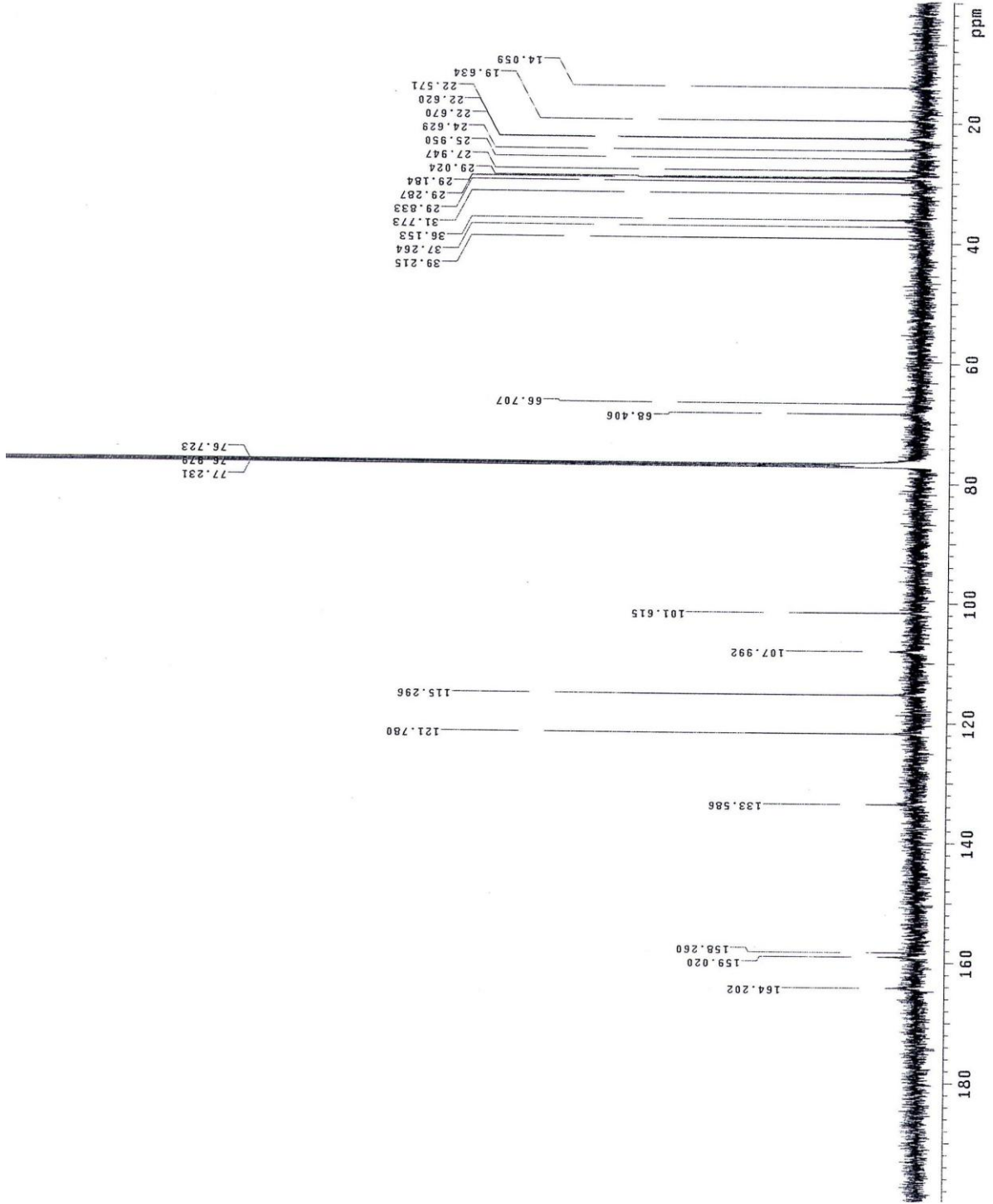


Şekil 5.24 Bileşik 9c'nin UV spektrumu.

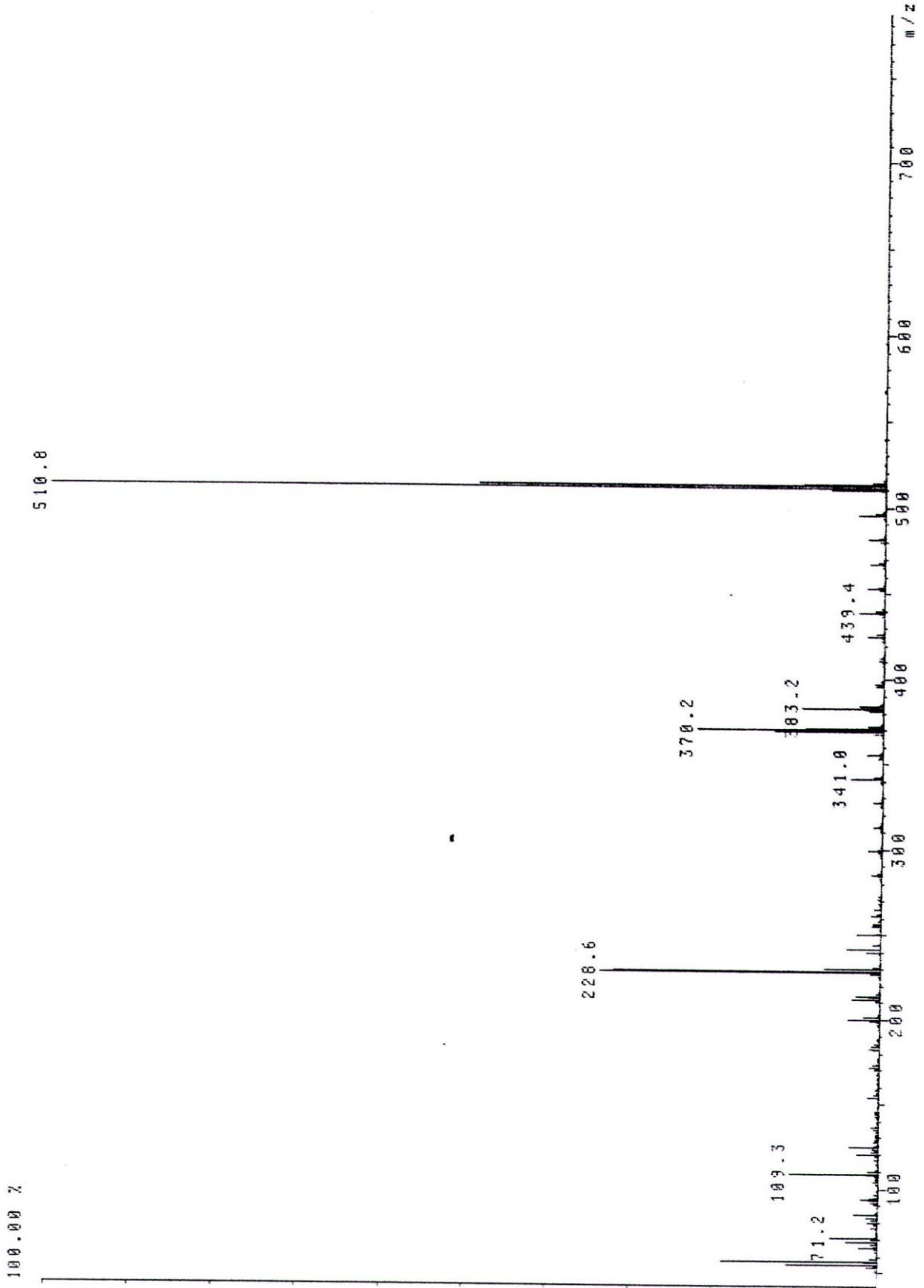


Şekil 5.25 Bileşik 9c'nin IR spektrumu.

Şekil 5.26 Bileşik **9c**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

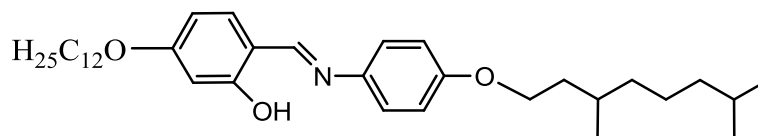


Şekil 5.27 Bileşik 9c'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



Şekil 5.28 Bileşik 9c'nin MS spektrumu.

**5-Dodesiloksi-2-[[[4-(3,7-dimetiloktiloksi)fenil]imino]metil]fenol (9d)** ( $C_{35}H_{55}NO_3$ ; 537.81 g/mol):



**9d**

**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-Dodesiloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(3,7-dimetiloktiloksi)anilin

20 mg p-Toluensulfonik asid

20 ml Toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol)

**Verim:** 0.96 g (% 72), sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 245.0, 286.0, 350.0.

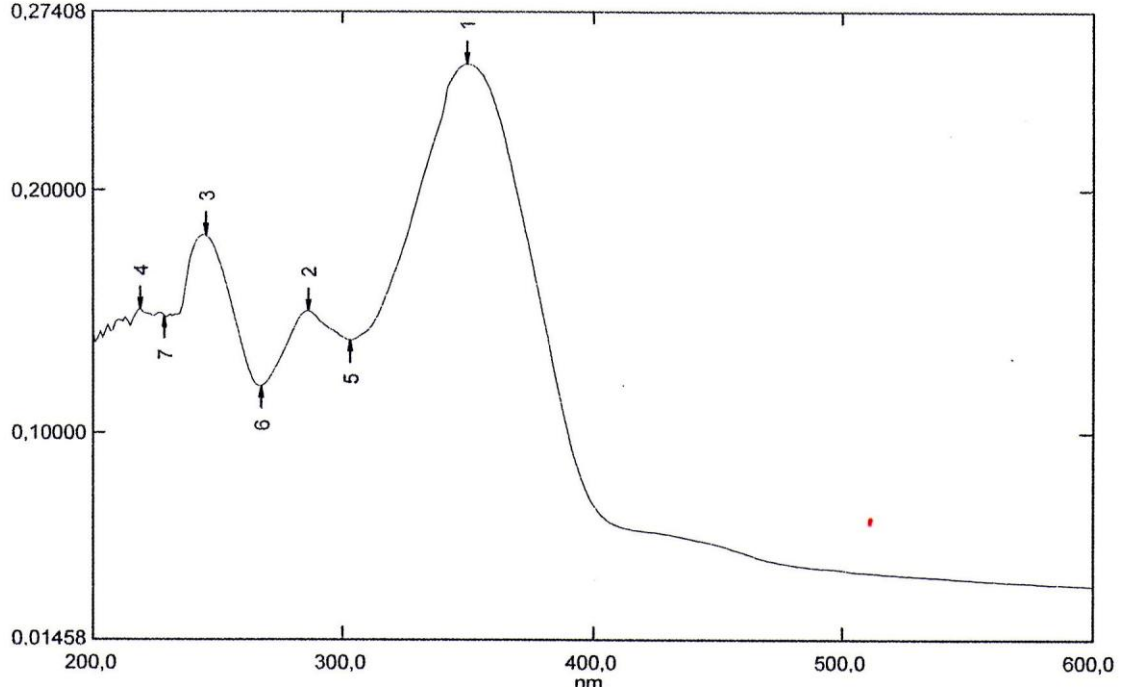
**IR:**  $\gamma$  = 1622  $cm^{-1}$  (C=N).

**$^1H$ -NMR:**  $\delta$  (ppm) = 13.95 (s; OH), 8.49 (s; HC=N), 7.26-7.23 (m; 3 aromatik H), 6.93 (d,  $J \approx 8.4$  Hz; 2 aromatik H), 6.63-6.47 (m; 2 aromatik H), 4.02-3.99 (m; 2 OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.82, 1.80-1.42, 1.35-1.16 (3m; 2 CH, 14 CH<sub>2</sub>), 0.95 (d;  $J \approx 6.5$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.89-0.87 (m; 3 CH<sub>3</sub>).

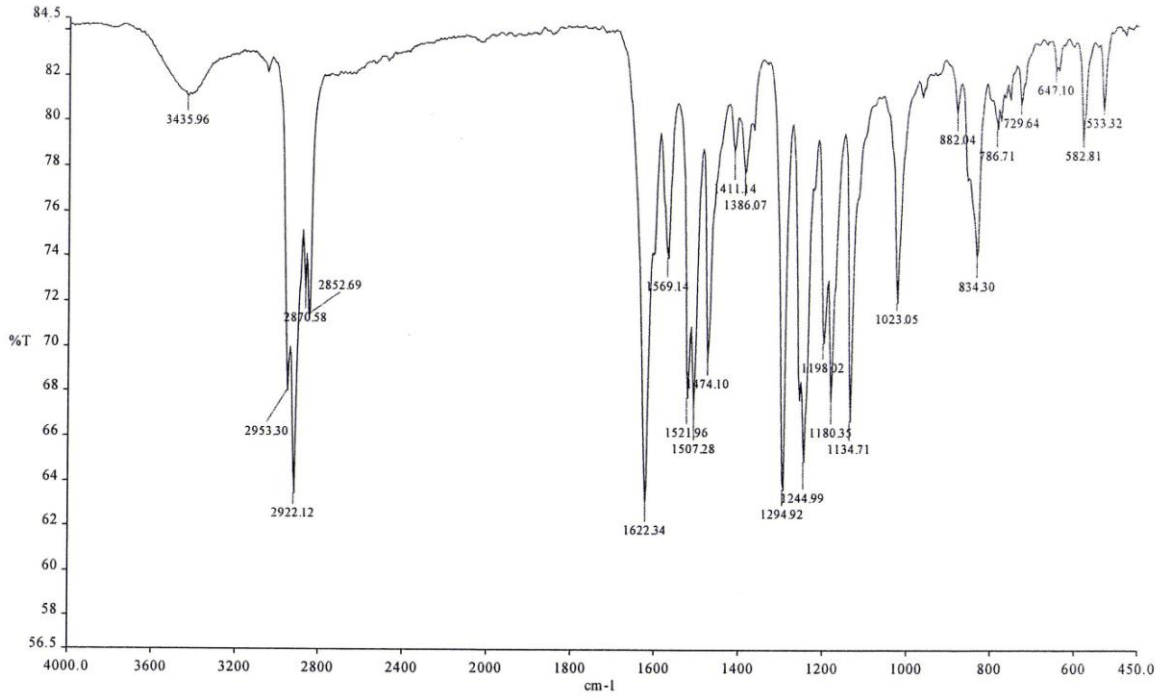
**$^{13}C$ -NMR:**  $\delta$  (ppm) = 164.23, 163.17, 158.28, 141.18, 112.28 (5s; 5 aromatik C), 158.97 (d; HC=N), 133.64, 121.77, 115.30, 108.16, 101.63 (5d; 5 aromatik CH), 68.42, 66.71, (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 39.22 (t; CH<sub>2</sub>), 37.26, 36.15 (2d; kiral 2 CH), 31.89, 29.83, 29.63, 29.60, 29.56, 29.52, 29.32, 29.02, 27.95, 25.95, 24.63, 22.67, 22.66 (13t; 13 CH<sub>2</sub>), 22.57, 19.63, 14.08 (3q; 4 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z (%) = 538 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 397 (12) [M<sup>+</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 370 (20) [M<sup>+</sup>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>], 228 (33) [M<sup>+</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>].

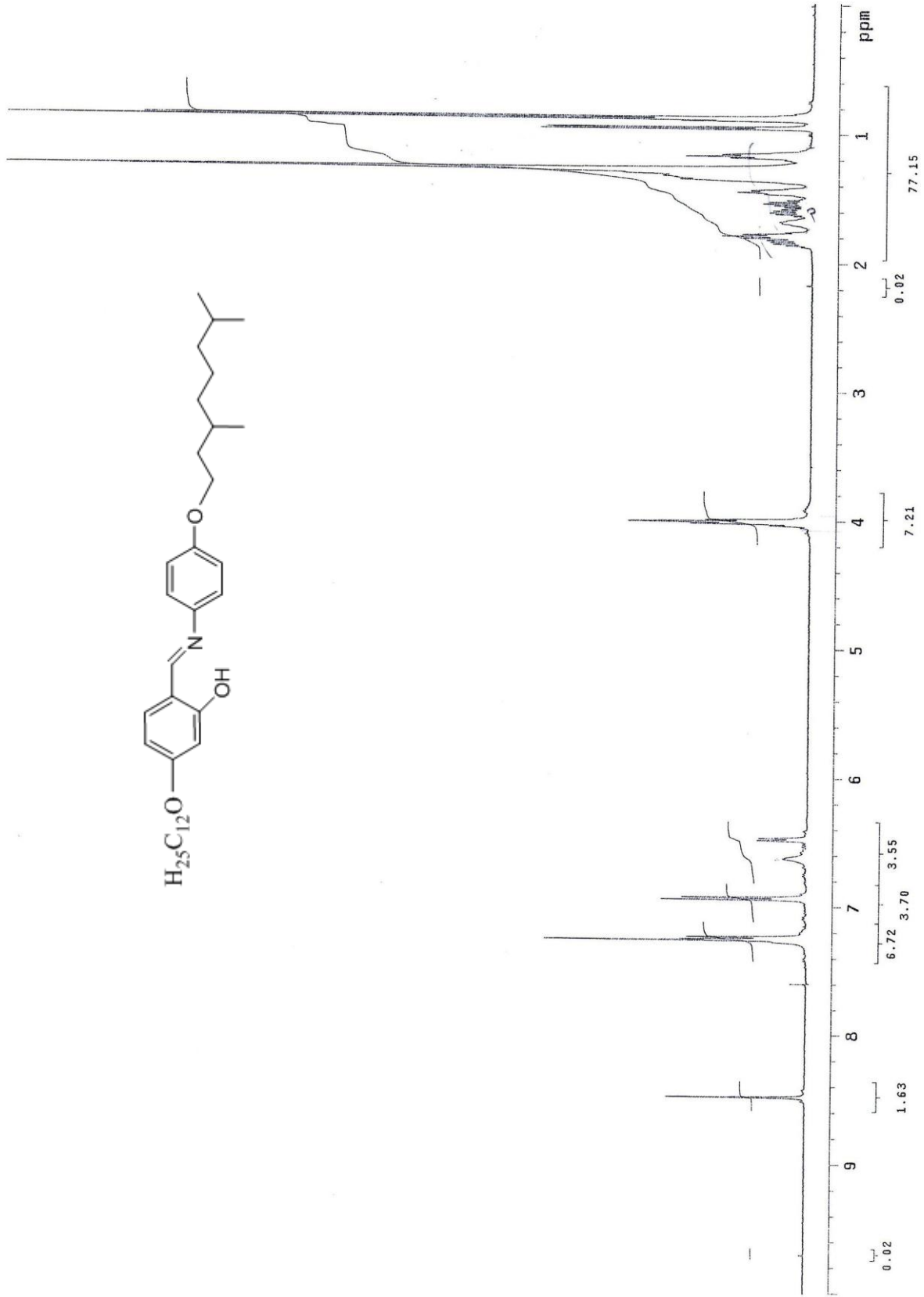
**EA:** Hesaplanan (%): C, 78.16; H, 10.31; N, 2.60; bulunan: C, 77.86; H, 10.51; N, 2.49.

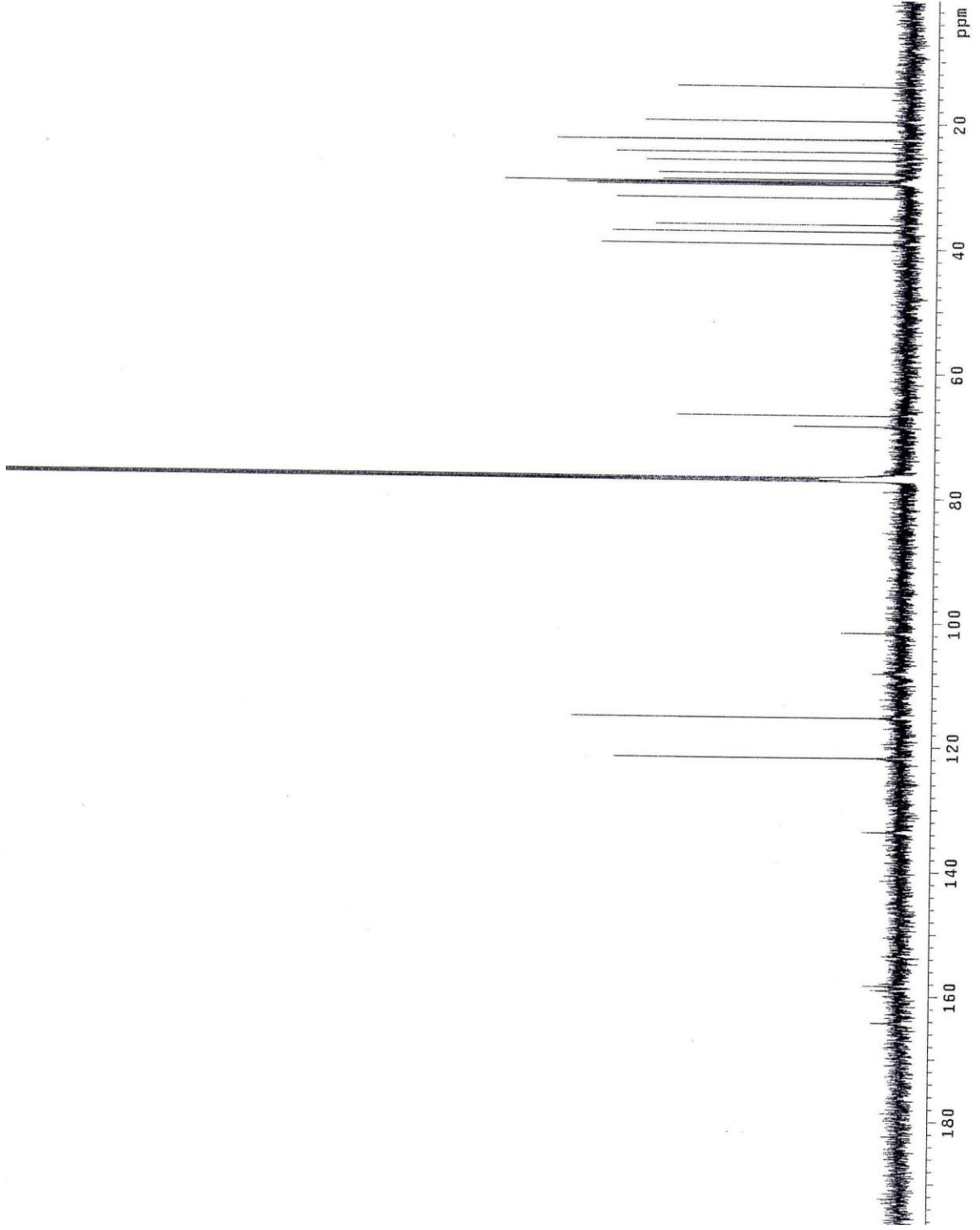


Şekil 5.29 Bileşik 9d'nin UV spektrumu.



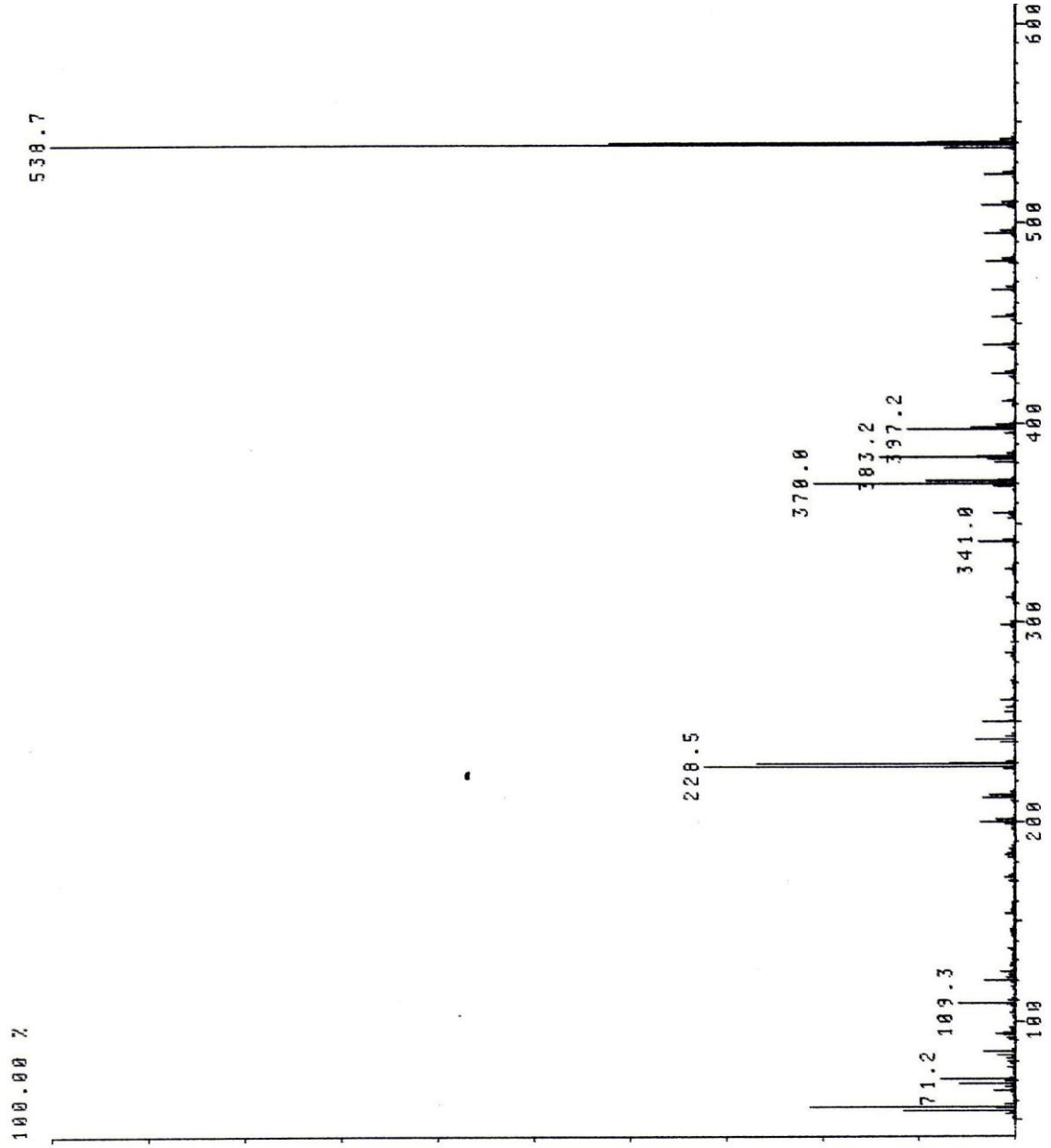
Şekil 5.30 Bileşik 9d'nin IR spektrumu.

Şekil 5.31 Bileşik **9d**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



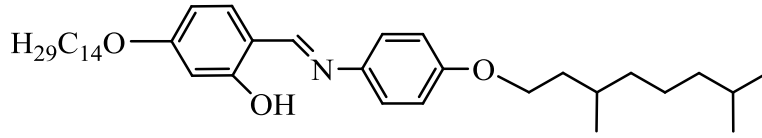
Şekil 5.32 Bileşik **9d**'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu





Şekil 5. 33 Bileşik 9d'nin MS spektrumu.

**5-Tetradesiloksi-2-[[[4-(3,7-dimetiloktiloksi)fenil]imino]metil]fenol (9e)** ( $C_{37}H_{59}NO_3$ ; 565.87g/mol):



**9e**

**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-Tetradesiloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(3,7-Dimetiloktiloksi)anilin

20 mg p-Toluensulfonikacid

20 ml Toluen

**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

**Verim:** 1.08g (%76) , sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 243.0, 287.0, 350.0.

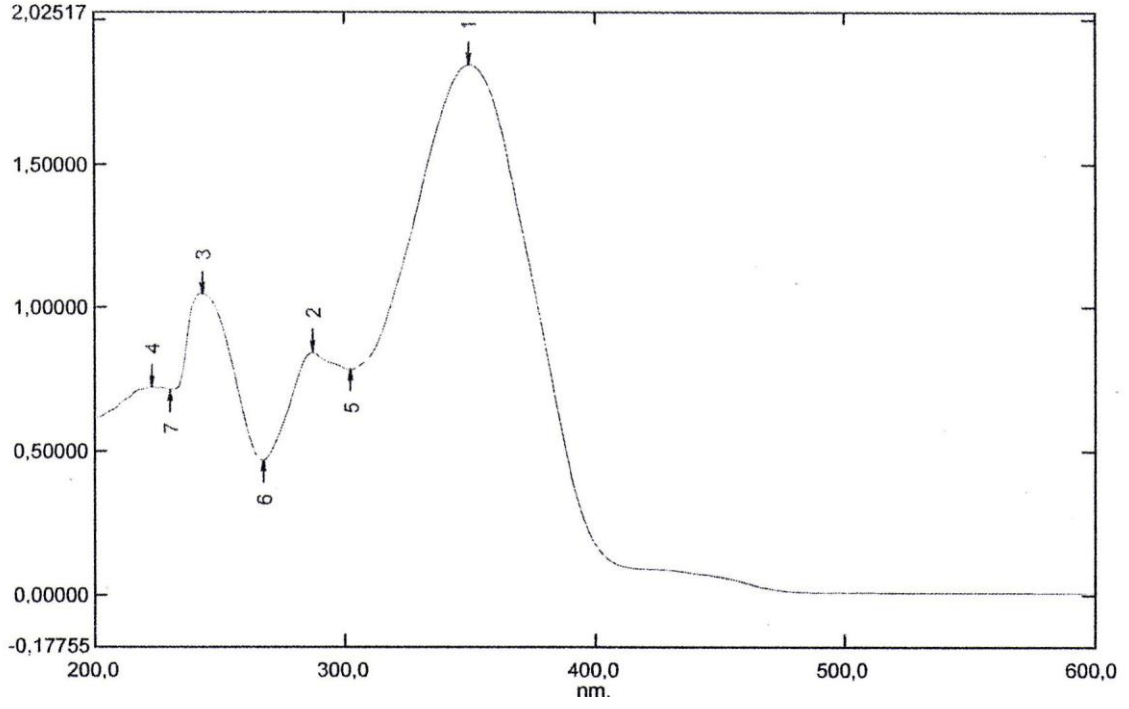
**IR:**  $\gamma$  = 1616  $cm^{-1}$  (C=N).

**$^1H$ -NMR:**  $\delta$  (ppm) = 13.95 (s; OH); 8.49 (s; HC=N), 7.26-7.22 (m; 3 aromatik H), 6.93 (d,  $J \approx 8.2$  Hz; 2 aromatik H), 6.57-6.46 (m; 2 aromatik H), 4.02-4.00 (m; 2 OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.82, 1.80-1.42, 1.35-1.16 (3m; 2CH, 16 CH<sub>2</sub>), 0.95 (d,  $J \approx 6.4$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.89-0.87 (m; 3 CH<sub>3</sub>).

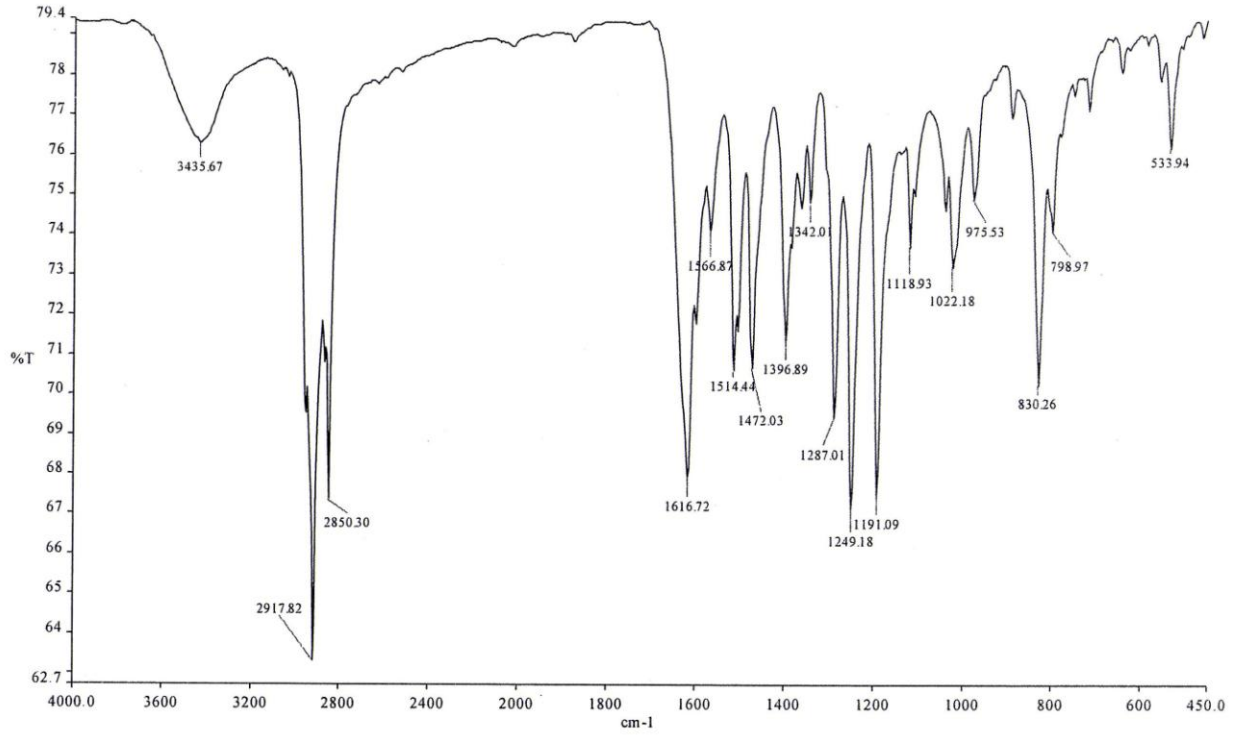
**$^{13}C$ -NMR:**  $\delta$  (ppm) = 164.05, 163.17, 158.16, 141.18, 112.63 (5s; 5 aromatik C), 159.15 (d; HC=N), 133.42, 121.83, 115.25, 107.85, 101.61 (d; 5 aromatik C), 68.34, 66.69 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 39.22 (t; CH<sub>2</sub>), 37.27, 36.16 (2d; kiral 2 CH), 31.90, 29.84, 29.66, 29.65, 29.63, 29.61, 29.56, 29.53, 29.51, 29.33, 29.04, 27.95, 25.95, 24.63, 22.66 (15t; 15 CH<sub>2</sub>), 22.57, 19.64, 14.08 (3q; 4 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z (%) = 566 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 425 (13) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 370 (23) [M<sup>+</sup> - C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>], 228 (38) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> - C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>].

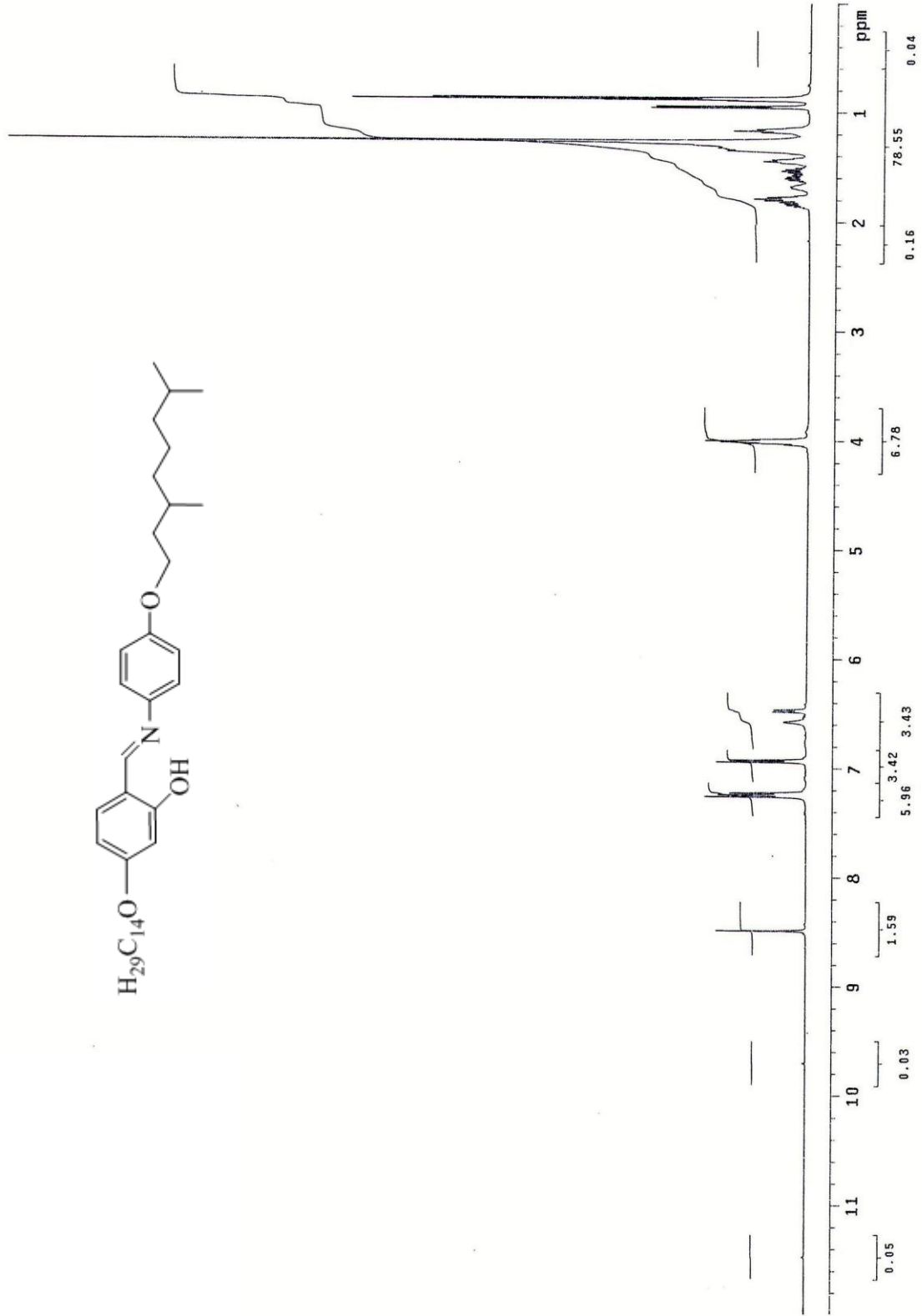
**EA:** Hesaplanan (%): C, 78.53; H, 10.51; N, 2.47; bulunan: C, 78.27; H 10.79, N 2.38.

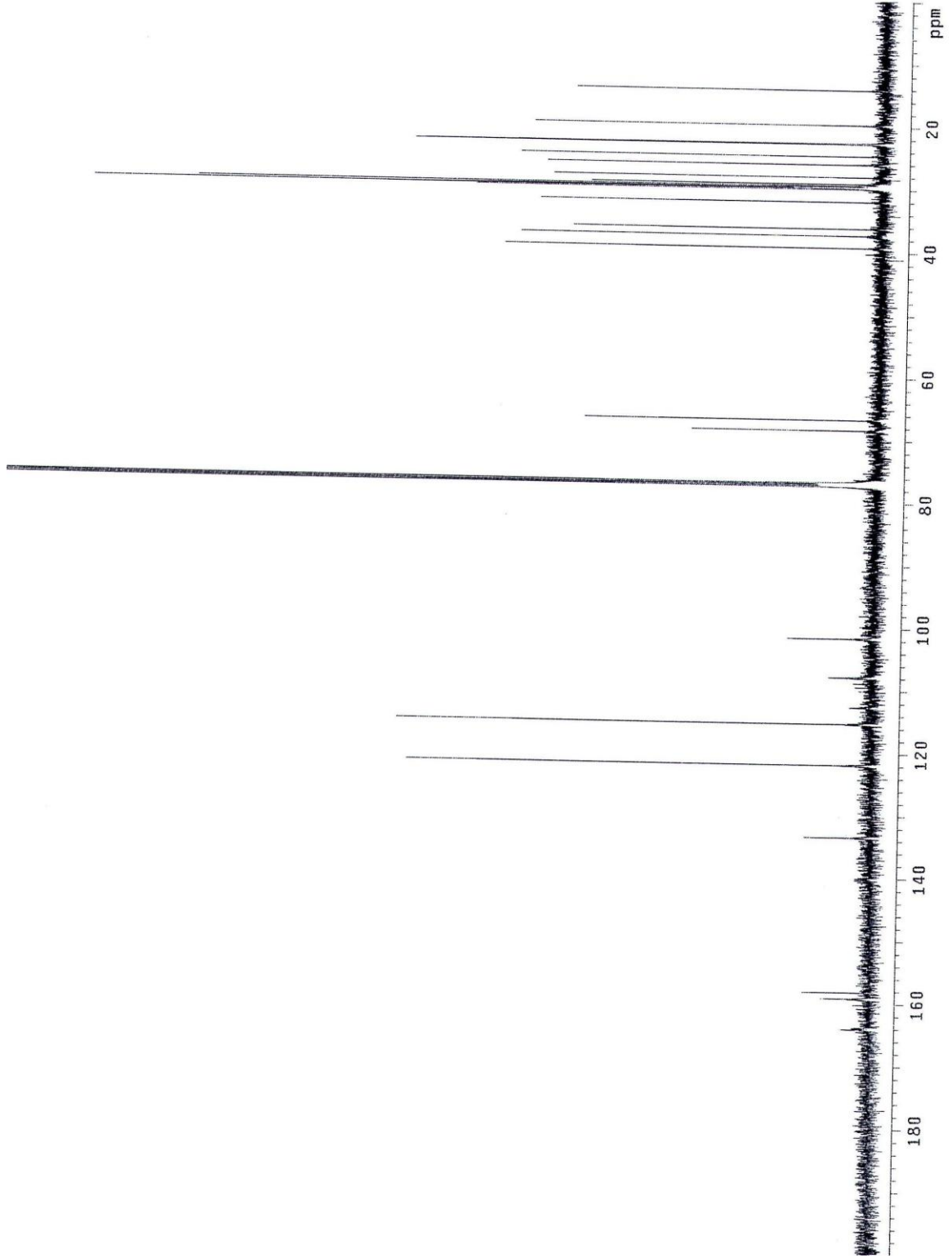


Şekil 5.34 Bileşik 9e'nin UV spektrumu.

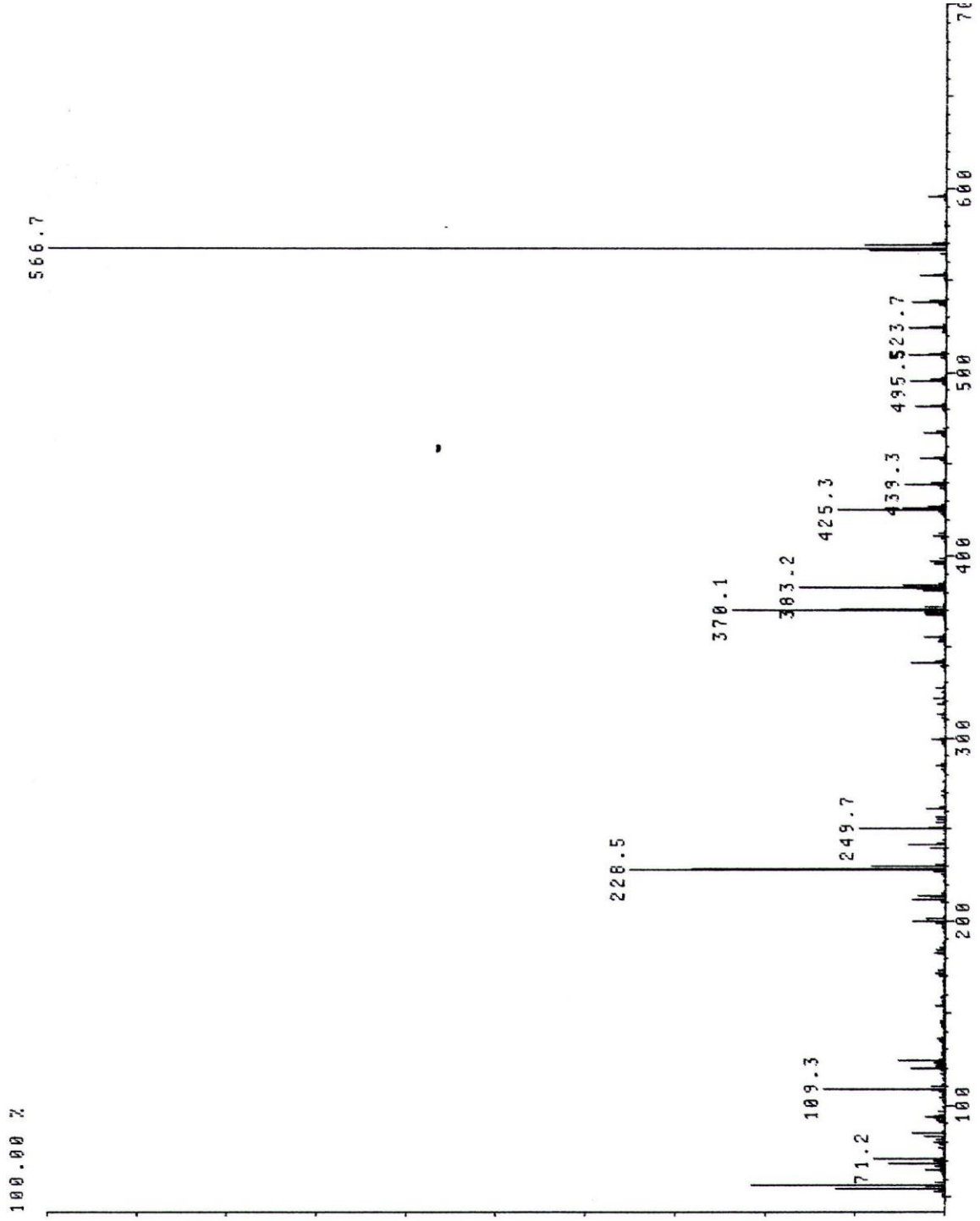


Şekil 5.35 Bileşik 9e'nin IR spektrumu.

Şekil 5.36 Bileşik 9e'nin  $^1H$ -NMR spektrumu.

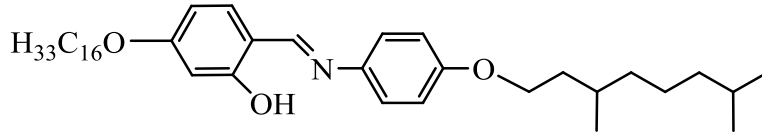


Şekil 5.37 Bileşik **9e**'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.



Şekil 5.38 Bileşik 9e'nin MS spektrumu.

**5-Hekzadesiloksi-2-[[[4-(3,7-dimetiloktiloksi)fenil]imino]metil]fenol (9f)** ( $C_{39}H_{63}NO_3$ ; 593.92 g/mol):



**9f**

**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-Hekzadesiloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(3,7-Dimetiloktiloksi)anilin

20 mg p-Toluensufonikacid

20 ml Toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

**Verim:** 1.11 g (%75) , sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 243.0, 287.0, 350.0.

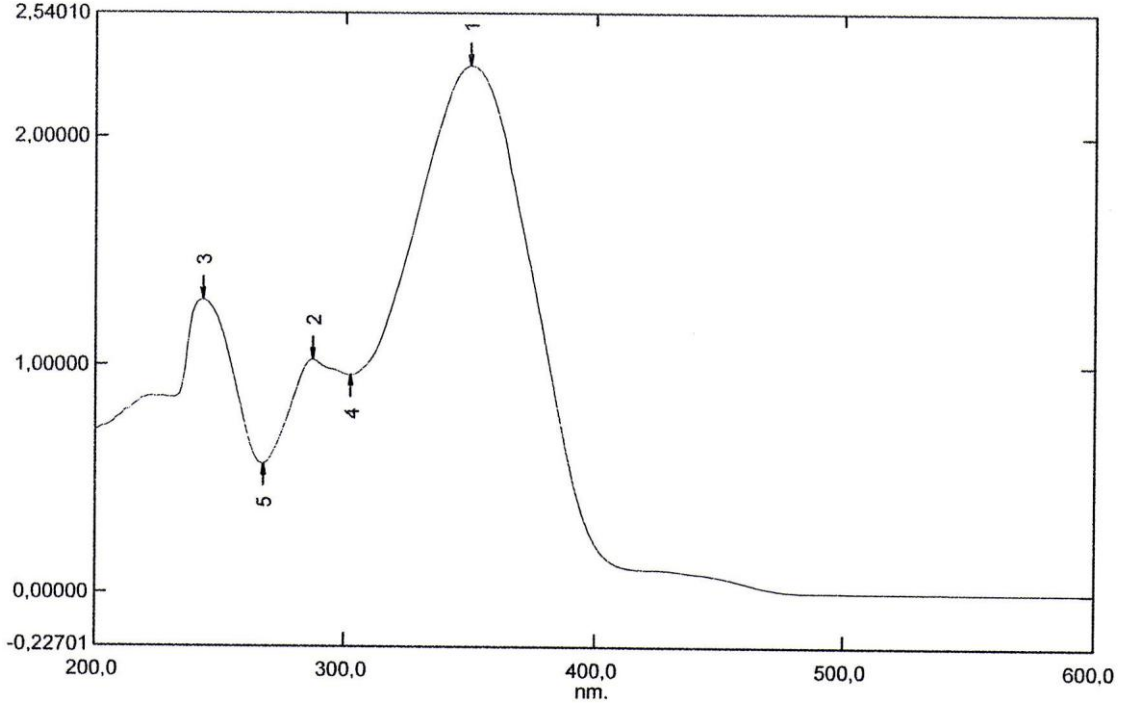
**IR:**  $\gamma = 1617 \text{ cm}^{-1}$  (C=N).

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\delta$  (ppm) = 13.95 (s; OH), 8.47 (s; HC=N), 7.24-7.20 (m; 3 aromatik H), 6.91 (d,  $J \approx 8.9$  Hz; 2 aromatik H), 6.63- 6.43 (m; 2 aromatik H), 4.07-3.96 (m; 2 OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.83, 1.81-1.41, 1.40-1.15 (3m; 2CH, 18 CH<sub>2</sub>), 0.93 (d,  $J \approx 6.4$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.88-0.85 (m; 3 CH<sub>3</sub>).

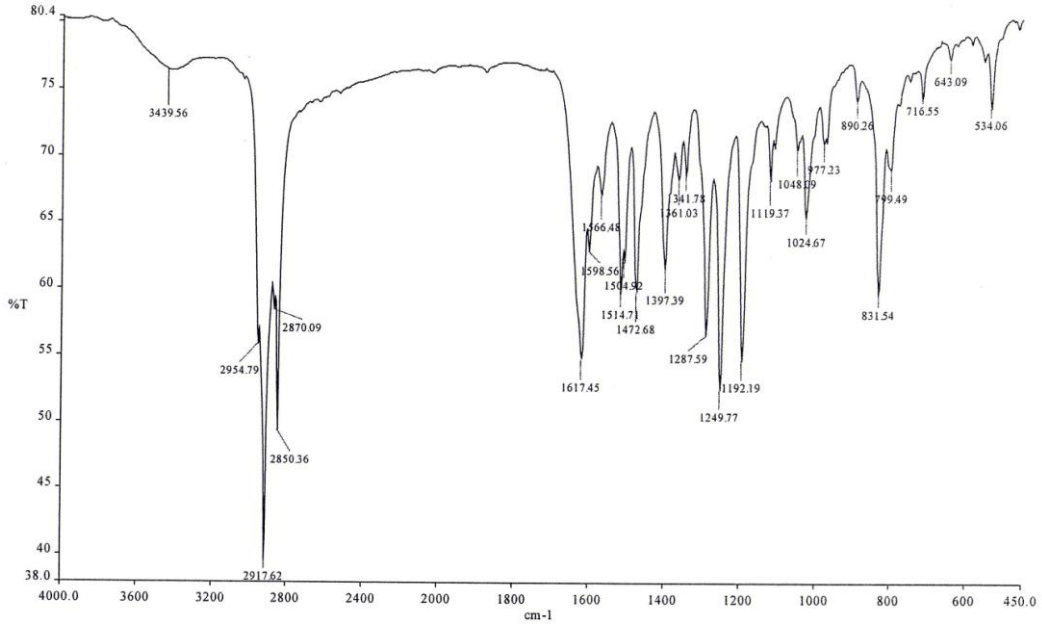
**$^{13}\text{C-NMR}$ :**  $\delta$  (ppm) = 164.06, 163.17, 158.17, 141.18, 113.09 (5s; 5 aromatik C), 159.17 (d; HC=N), 133.40, 121.85, 115.31, 107.84, 101.71 (5d; 5 aromatik CH), 68.41, 66.80 (2t; OCH<sub>2</sub>), 39.31 (t; CH<sub>2</sub>), 37.36, 36.27 (2d; kiral 2 CH), 31.97, 29.84, 29.96, 29.74, 29.70, 29.66, 29.65, 29.63, 29.64, 29.61, 29.41, 29.14, 28.03, 26.04, 24.71, 22.74, 22.65, (17t; 17 CH<sub>2</sub>), 19.76, 19.19, 14.14 (3q; 4 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z (%) = 595 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 453 (8) [M<sup>+</sup>- C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 370 (13) [M<sup>+</sup>- C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>], 228 (12) [M<sup>+</sup>- C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>- C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>].

**EA:** Hesaplanan (%): C, 78.87; H, 10.69; N, 2.36; bulunan: C, 78.64; H, 10.40; N, 2.31.

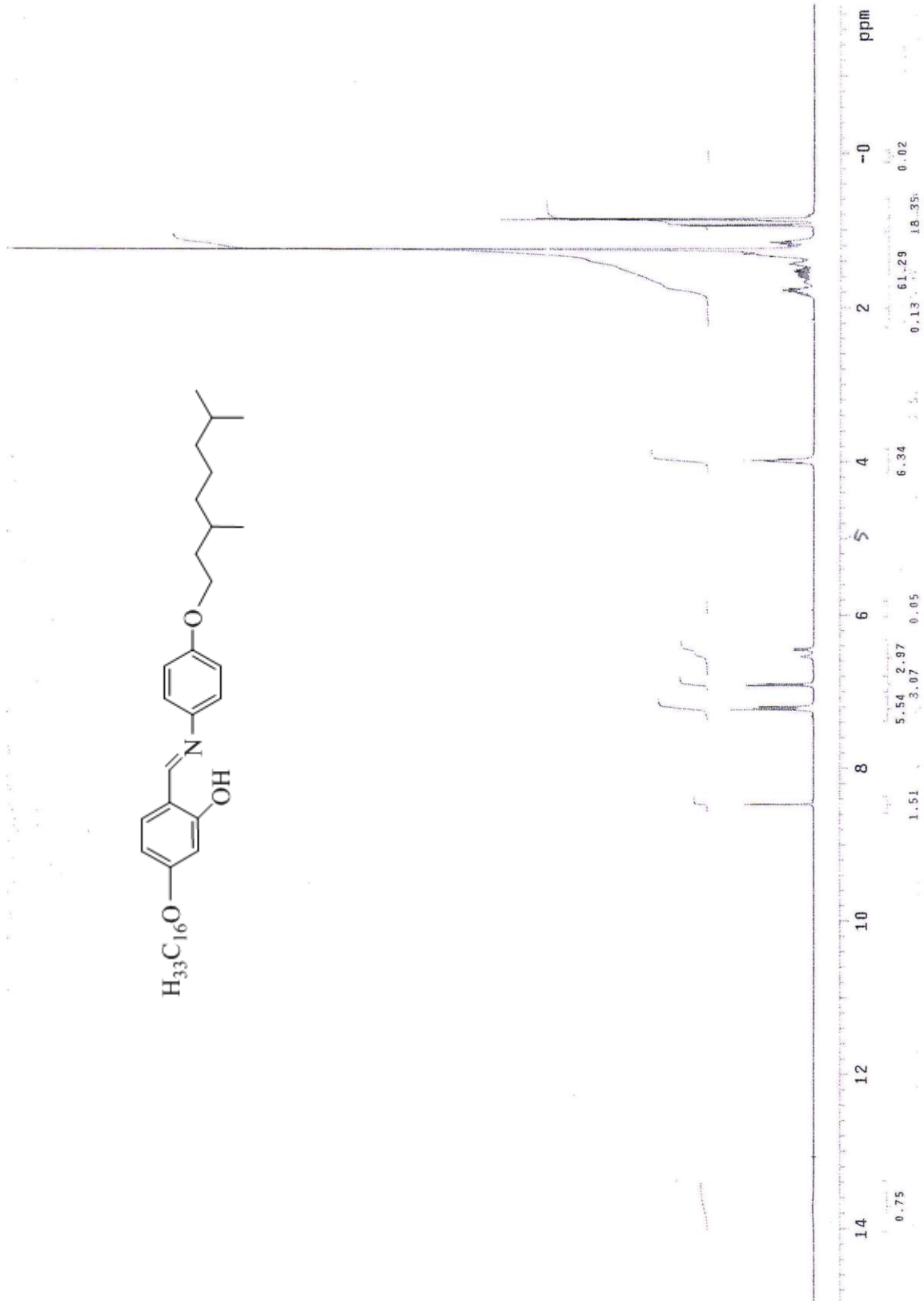


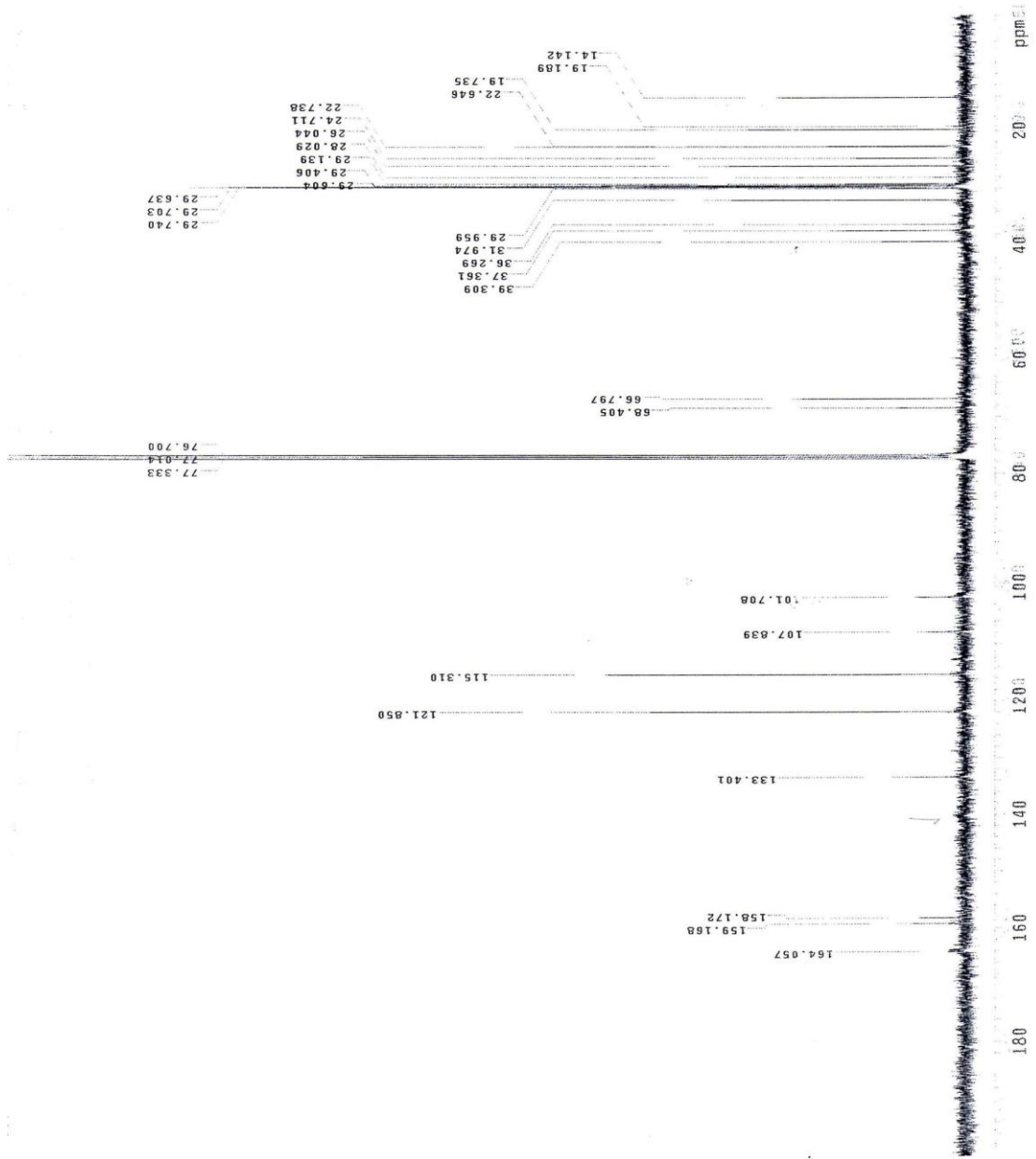
Şekil 5.39 Bileşik **9f**'nin UV spektrumu.



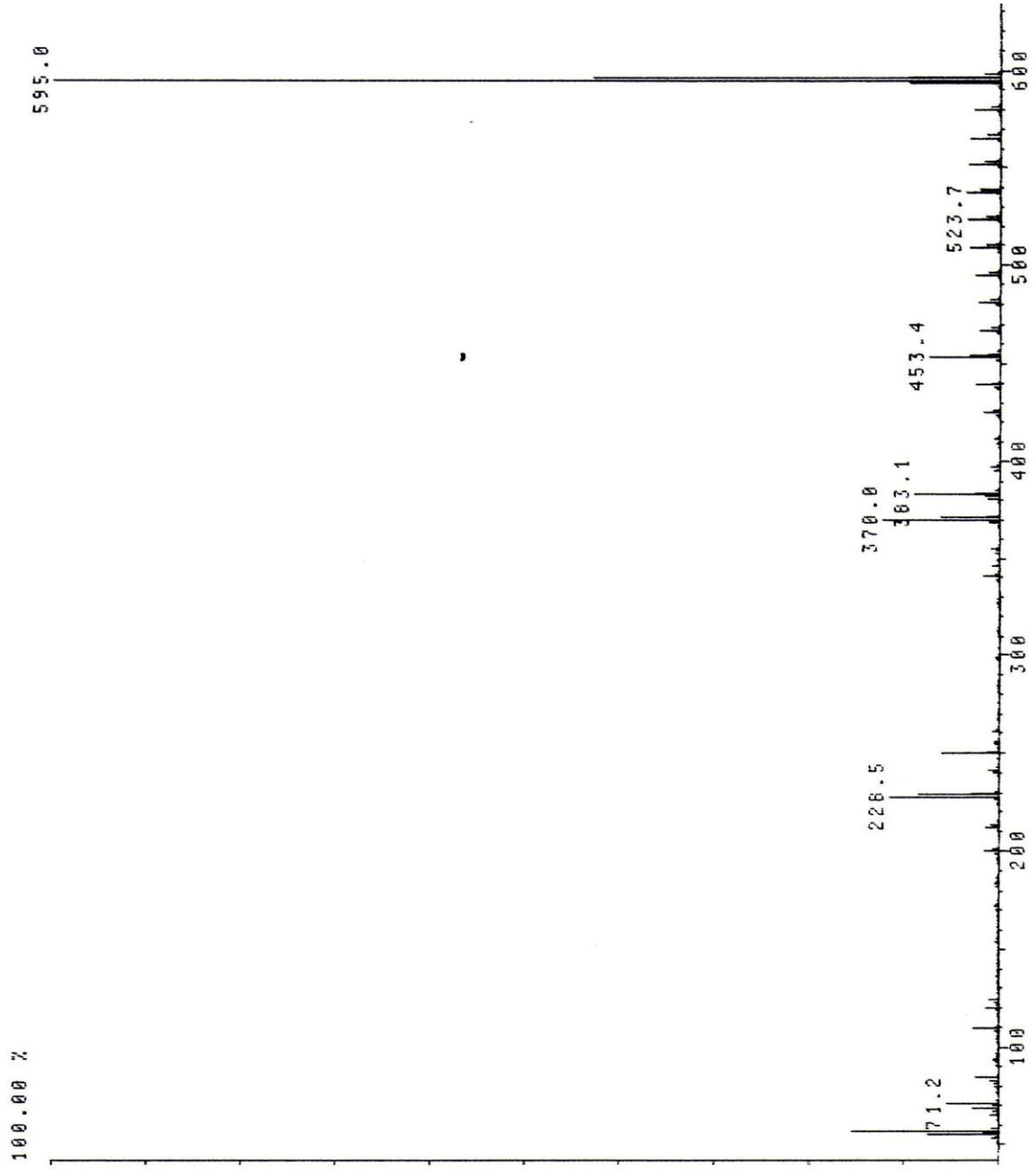
Şekil 5.40 Bileşik **9f**'nin IR spektrumu.



Şekil 5.41 Bileşik **9f**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

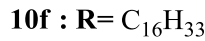
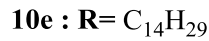
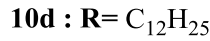
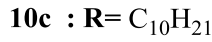
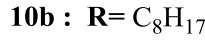
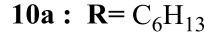
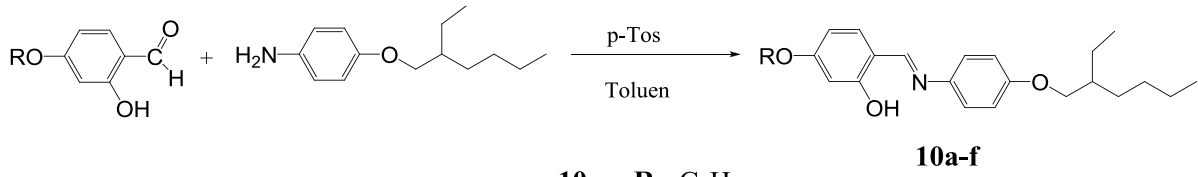


Şekil 5. 42 Bileşik **9f**'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.



Şekil 5. 43 Bileşik 9f'nin MS spektrumu.

### 5.1.6 5-Alkoksi-2-[[[4-(2-etilhekziloksi)fenil]imino]metil]fenol Bileşiklerinin Sentezi:

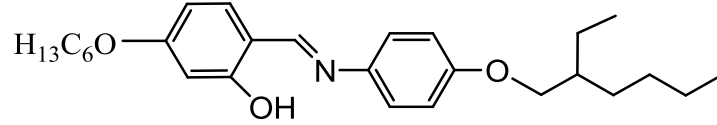


İmin bileşikleri (**10a-f**), ilgili 4-Alkoksi-2-hidroksibenzaldehit (**7a-f**) ile 4-(2-etilhekziloksi)anilin'in toluen içerisinde ve p-toluensulfonik asit katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenir. Reaksiyon karışımı, 160°C'de geri soğutucu altında ve Dean-Stark su tutucu kullanılarak argon atmosferinde 3 saat süre ile kaynatılır. Reaksiyon karışımı soğutulmuş üçer kez dietil eter ile sırasıyla doymuş NaHCO<sub>3</sub> ve doymuş NaCl çözeltileri kullanılarak ekstrakte edilir. Organik fazlar MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulur ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen ham ürün uygun çözücülerden birkaç kez kristallendirilerek veya kromatografik yöntemlerle saflaştırılır.

Sentezlenen imin bileşiklerinin (**10a-f**) yapıları, UV-VIS, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS spektroskopik yöntemleri ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.44 –Şekil 5.73).

İmin bileşiklerinin (**10a-f**) erime noktası ve berraklaşma (clear) noktası, sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi kısmında Çizelge 5.2'de verilmiştir.

**5-Hekziloksi-2-[[[4-(2-etilhekziloksi)fenil]imino]metil]fenol** (10a) (C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>3</sub>;  
425.60 g/mol):



**10a**

**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-Hekziloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(2-Etilhekziloksi)anilin

20 mg p-Toluensulfonikacid

20 ml Toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

**Verim:** 0.80 g (%78), koyu sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 244.0, 288.0, 359.0.

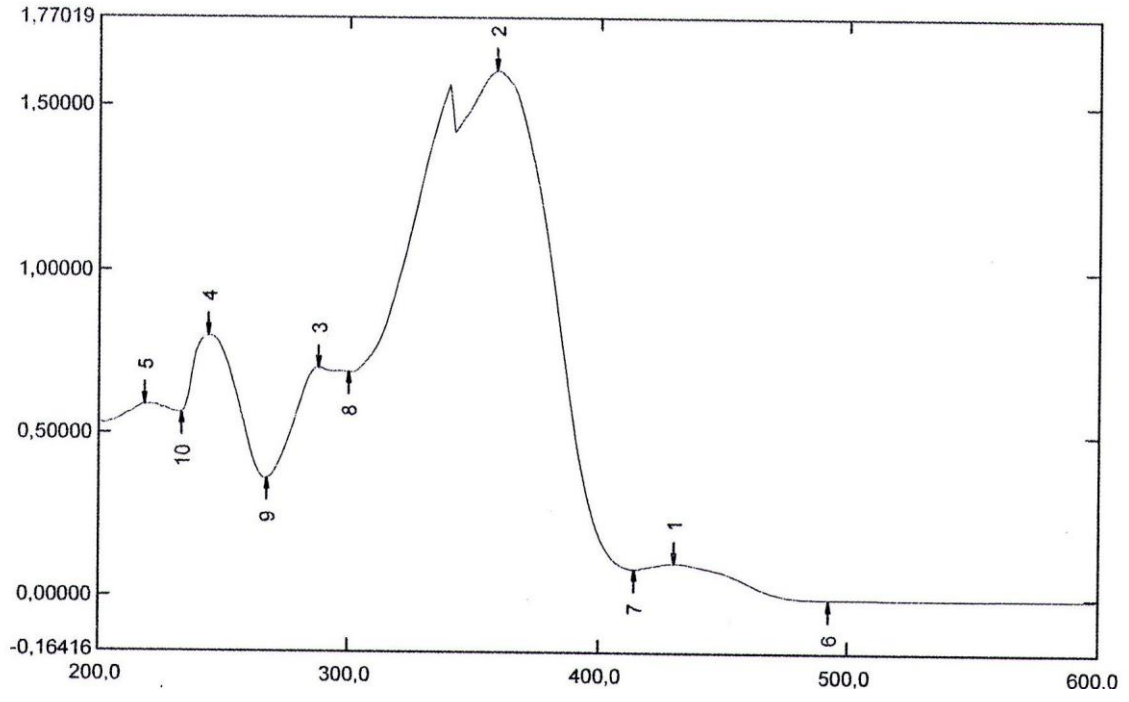
**IR:**  $\gamma$  = 1629 cm<sup>-1</sup> (C=N).

**<sup>1</sup>H-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 13.73 (s; OH), 8.47 (s; HC=N), 7.24-7.20 (m, 3 aromatik H), 6.91 (d,  $J \approx 8.7$  Hz; 2 aromatik H), 6.63-6.43 (m; 2 aromatik H), 3.98 (t,  $J \approx 6.5$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 3.84 (d;  $J \approx 5.6$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 1.81-1.67, 1.55-1.37, 1.34-1.24 (3m; CH, 8 CH<sub>2</sub>), 0.94-0.88 (m; 3 CH<sub>3</sub>).

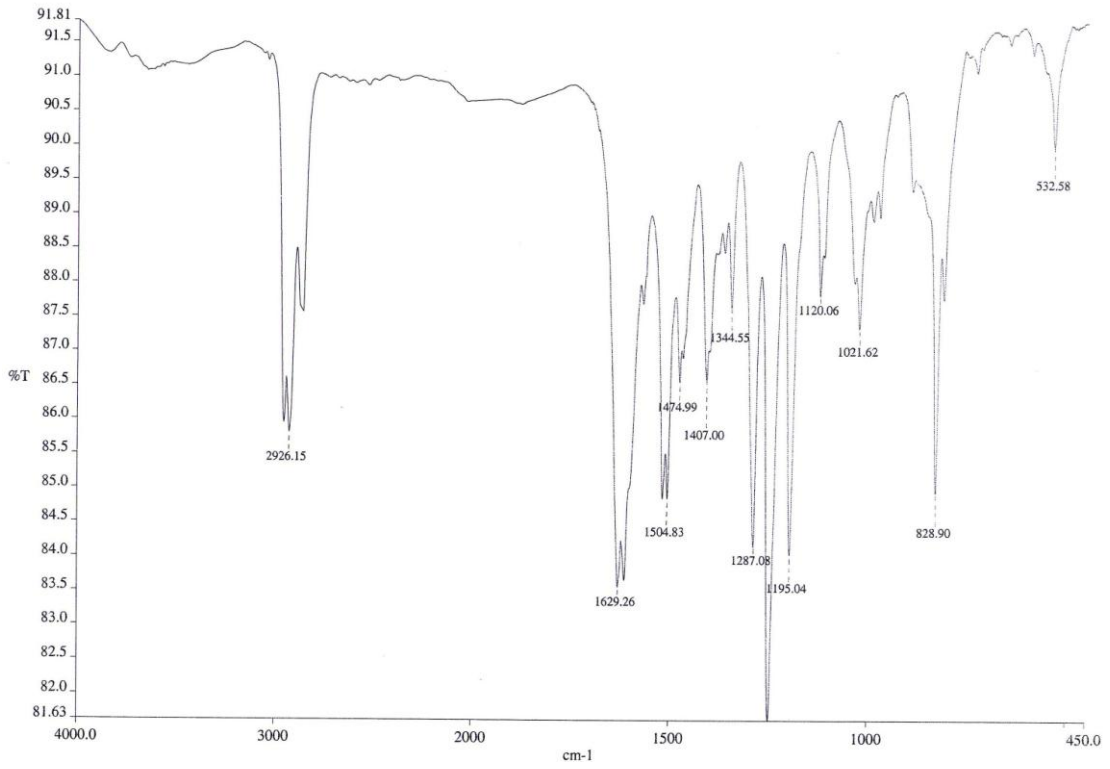
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 163.97, 163.67, 158.58, 141.18, 112.79 (5s; 5 aromatik C), 159.11 (d; HC=N), 133.32, 121.82, 115.31, 107.76, 101.72 (5d; 5 aromatik CH), 71.07, 68.43 (2t; 2OCH<sub>2</sub>), 39.57 (d; CH), 31.68, 30.70, 29.83, 29.25, 29.20, 25.81, 24.06, 23.19 (8t; 8 CH<sub>2</sub>), 14.21, 14.15, 11.28 (3q; 3 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z (%) = 426 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 314 (65) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 229 (78) [M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>].

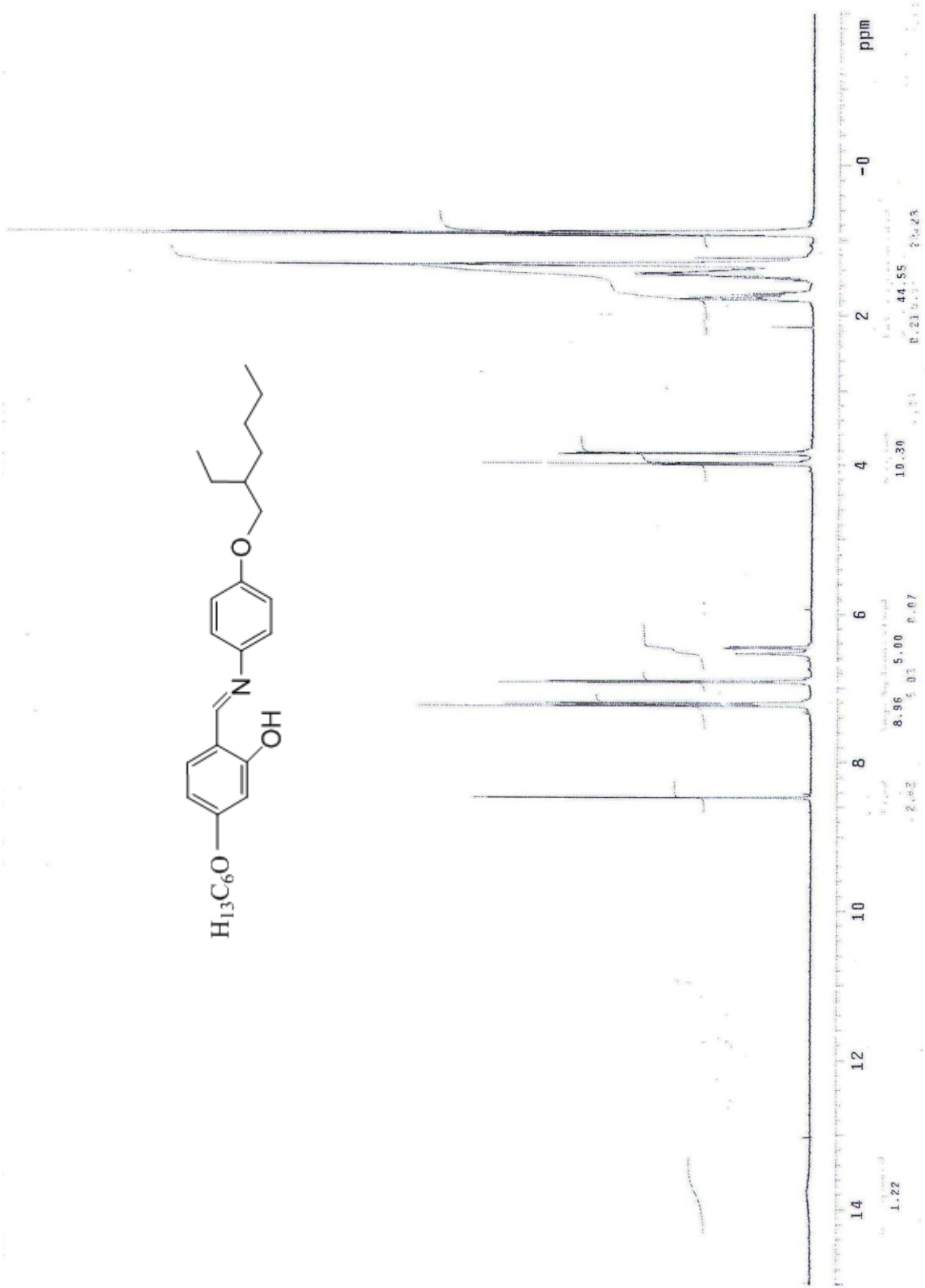
**EA:** Hesaplanan (%): C, 76.20; H, 9.24; N, 3.29; bulunan: C, 76.13; H, 9.32; N, % 3.01.



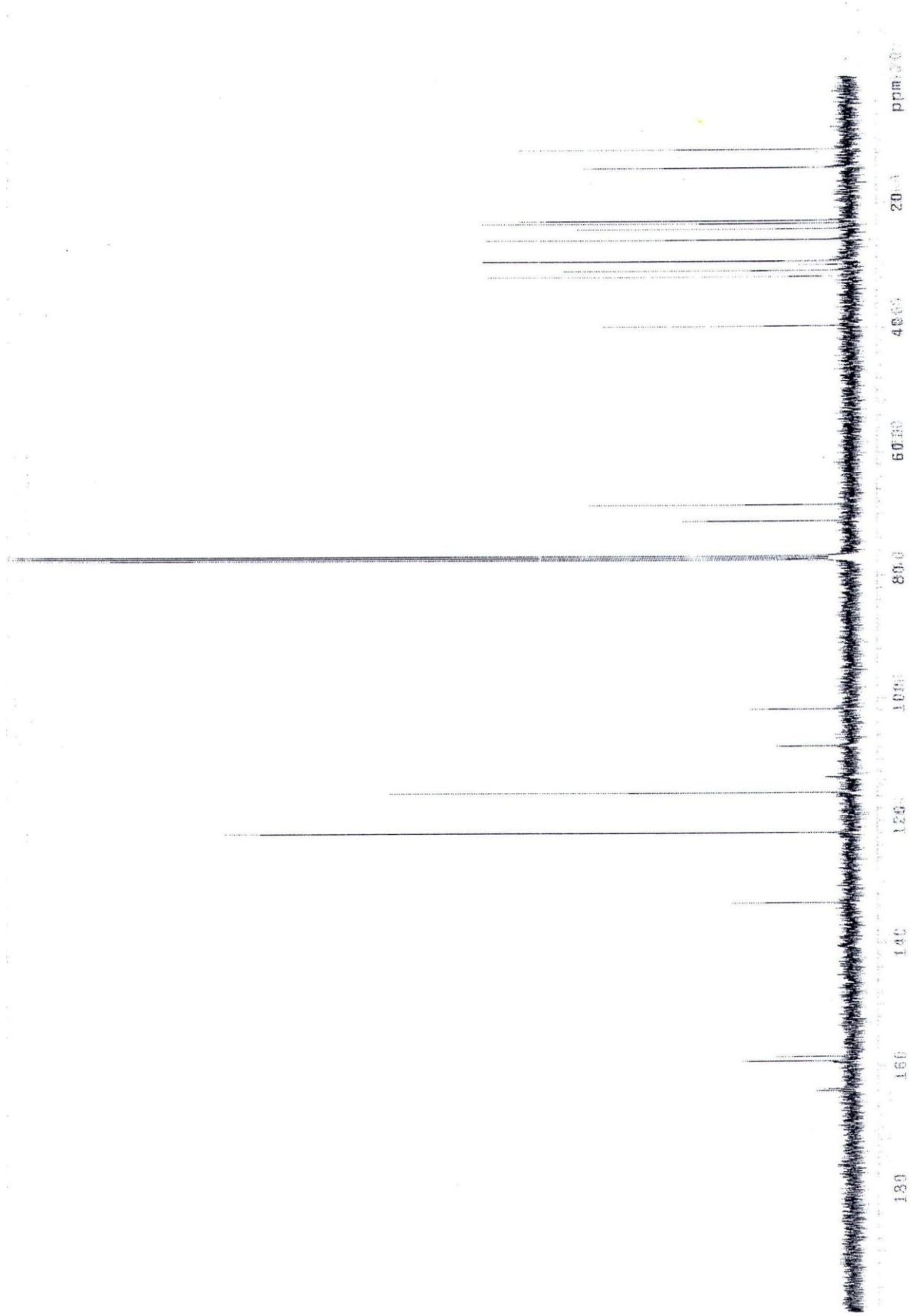
Şekil 5.44 Bileşik 10a'nın UV spektrumu.



Şekil 5.45 Bileşik 10a'nın IR spektrumu.

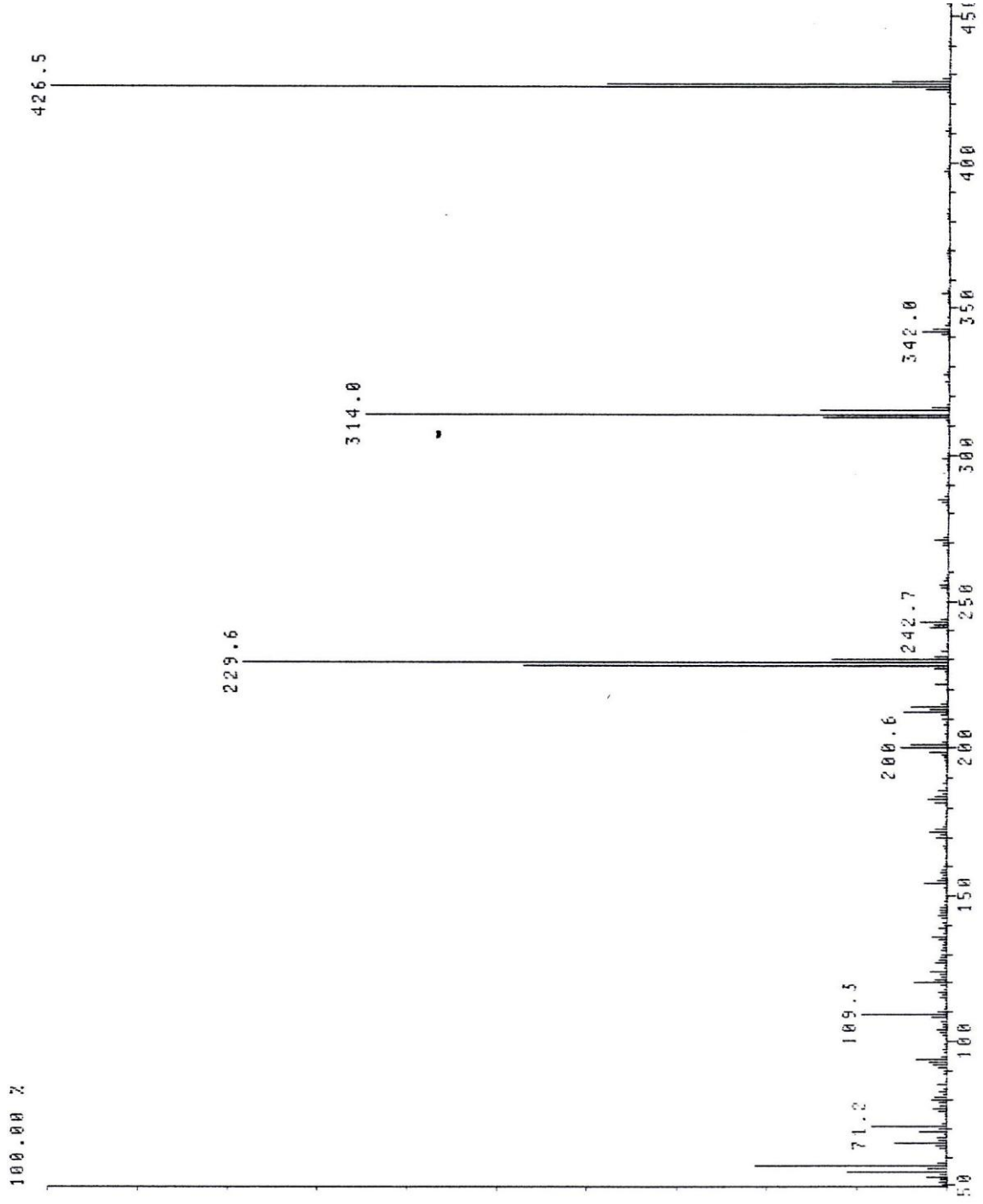


Şekil 5.46 Bileşik **10a**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



Şekil 5.47 Bileşik **10a**'nın  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.

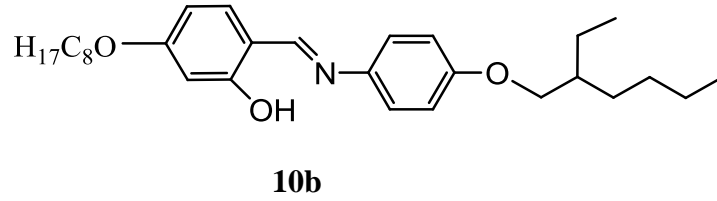




Şekil 5.48 Bileşik 10a'nın MS spektrumu.

**5-Oktiloksi-2-[[[4-(2-etilhekziloksi)fenil]imino]metil]fenol (10b)** (C<sub>29</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>3</sub>;

453.66g/mol):



**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-Oktiloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(2-Etilhekziloksi)anilin

20 mg p-Toluensufonikacid

20 ml Toluen

**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

**Verim:** 0.96g (%85) , koyu sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 247.0, 287.0, 350.0.

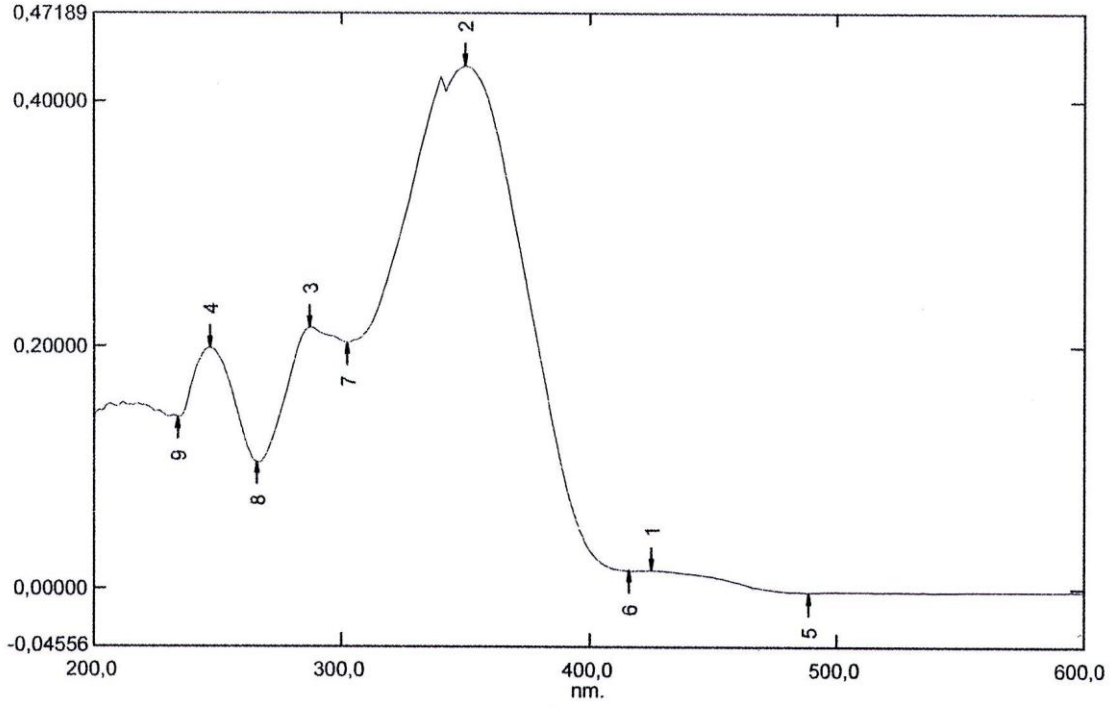
**IR:**  $\gamma$  = 1614 cm<sup>-1</sup> (C=N).

**<sup>1</sup>H-NMR :**  $\delta$  (ppm) = 13.73 (s; OH), 8.46 (s; HC=N), 7.24-7.20 (m; 3 aromatik H), 6.91 (d,  $J \approx 7.0$  Hz; 2 aromatik H), 6.63-6.44 (m; 2 aromatik H), 3.98 (t,  $J \approx 6.6$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 3.84 (d,  $J \approx 5.2$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 1.81-1.67, 1.55-1.37, 1.33-1.24 (3m; CH, 10 CH<sub>2</sub>), 0.94-0.86 (m; 3 CH<sub>3</sub>).

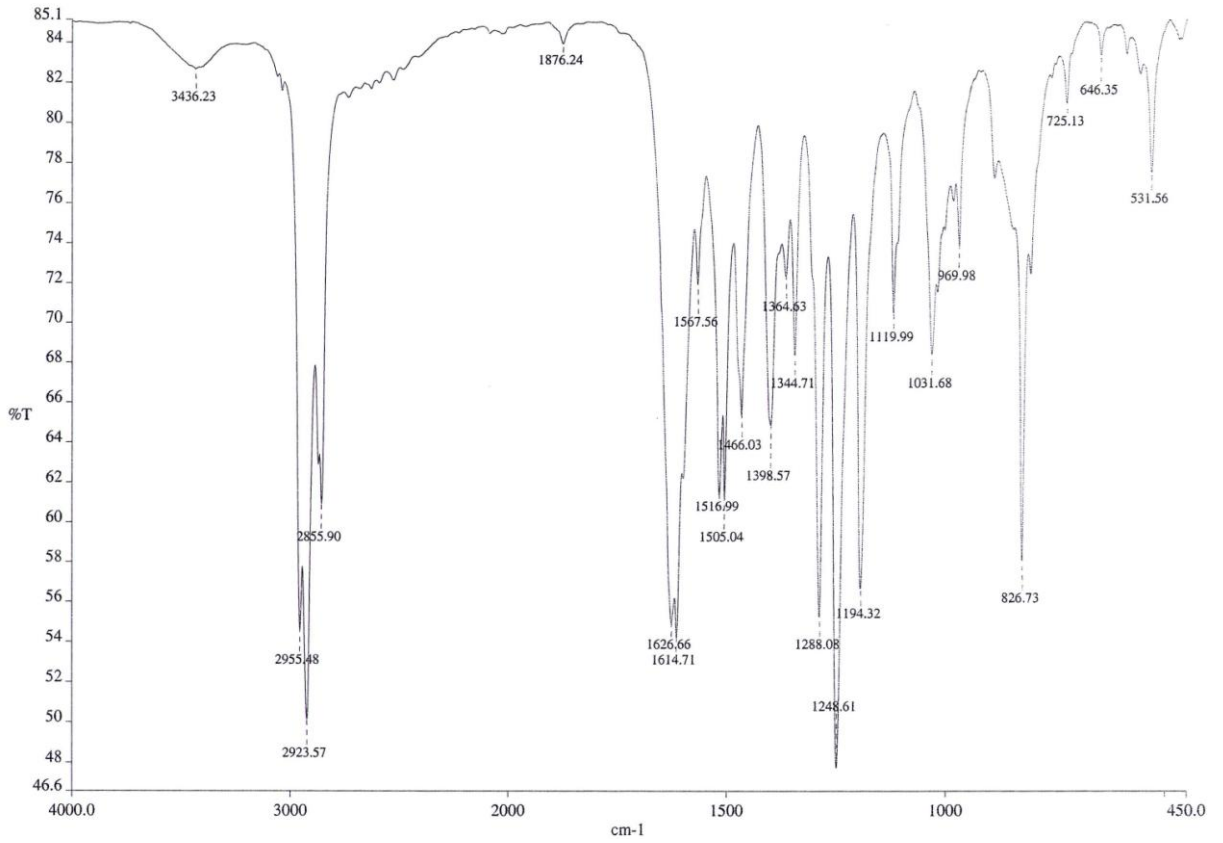
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 163.99, 163.74, 158.40, 141.18, 112.74 (5s; 5 aromatik C), 159.09 (d; HC=N), 133.35, 121.81, 115.32, 107.80, 101.72 (5d; 5 aromatik H), 71.08, 68.44 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 39.57 (d; CH), 31.94, 30.71, 29.83, 29.45, 29.34, 29.25, 29.23, 26.14, 24.06, 23.19 (10t; 10 CH<sub>2</sub>), 14.21, 14.22, 11.28 (3q; 3 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z (%) = 454 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 342 (45) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 229 (75) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>].

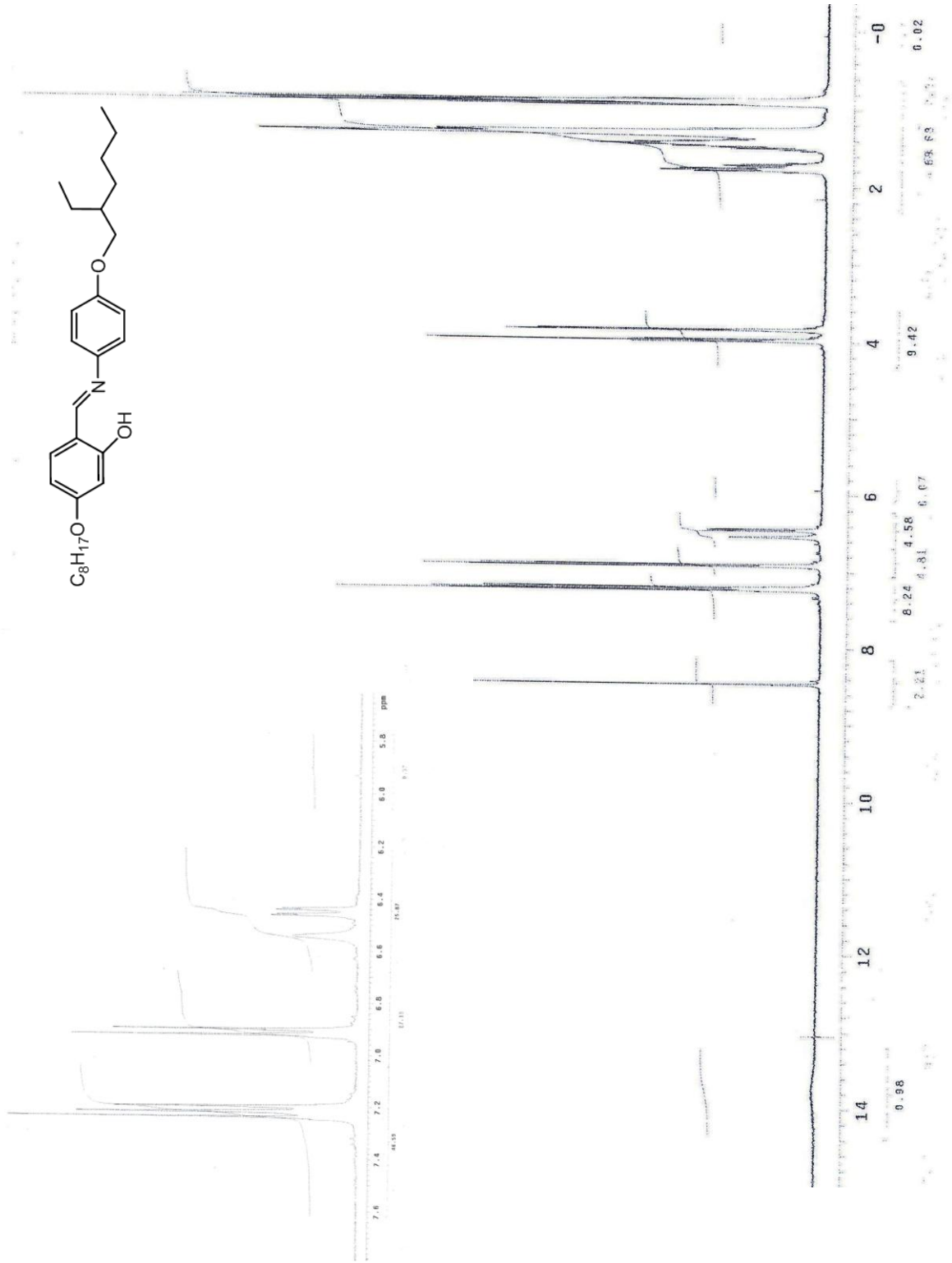
**EA:** Hesaplanan (%): C, 76.78; H, 9.55; N, 3.09; bulunan: C, 76.55; H, 9.65; N, 2.92.



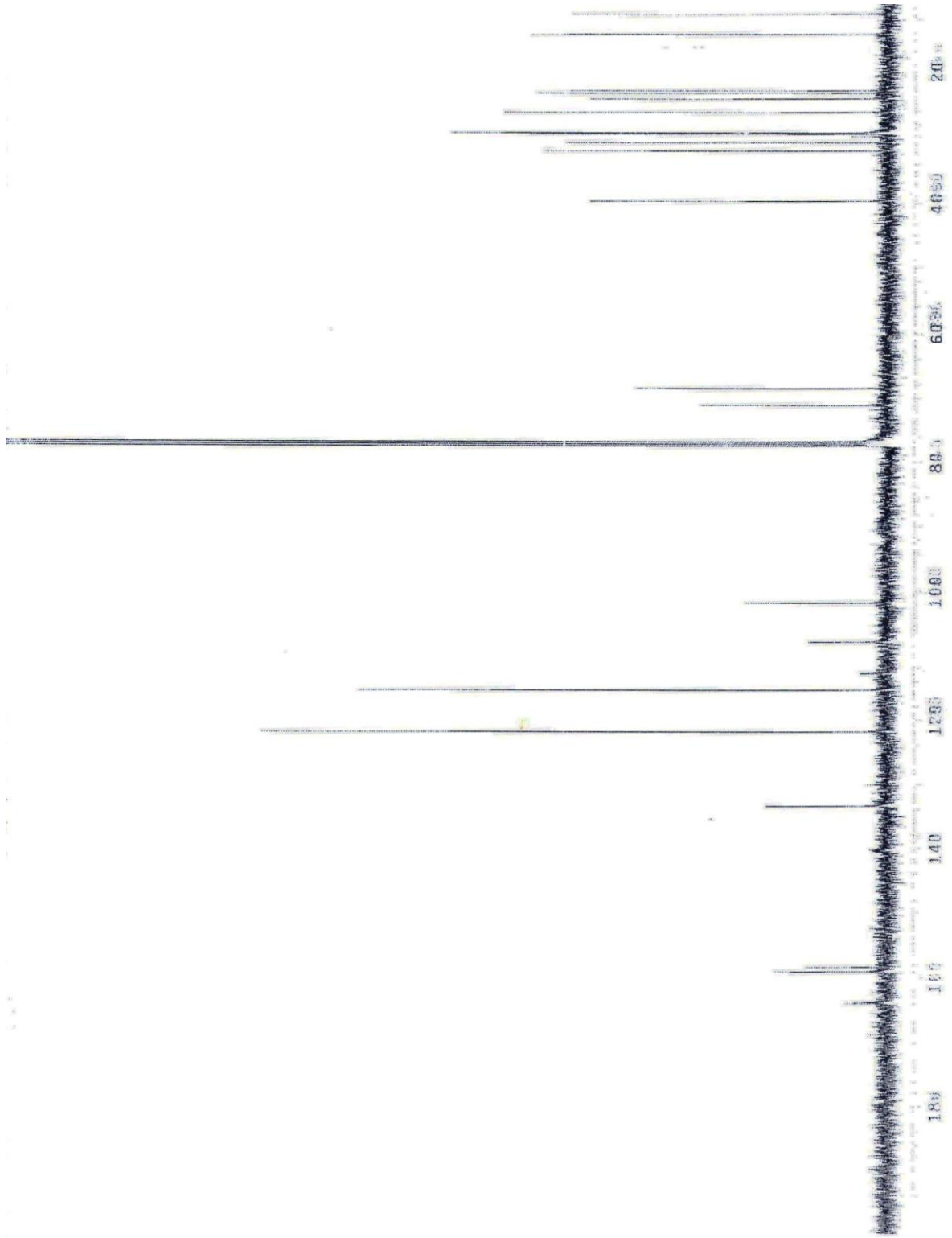
Şekil 5.49 Bileşik **10b**'nin UV spektrumu.



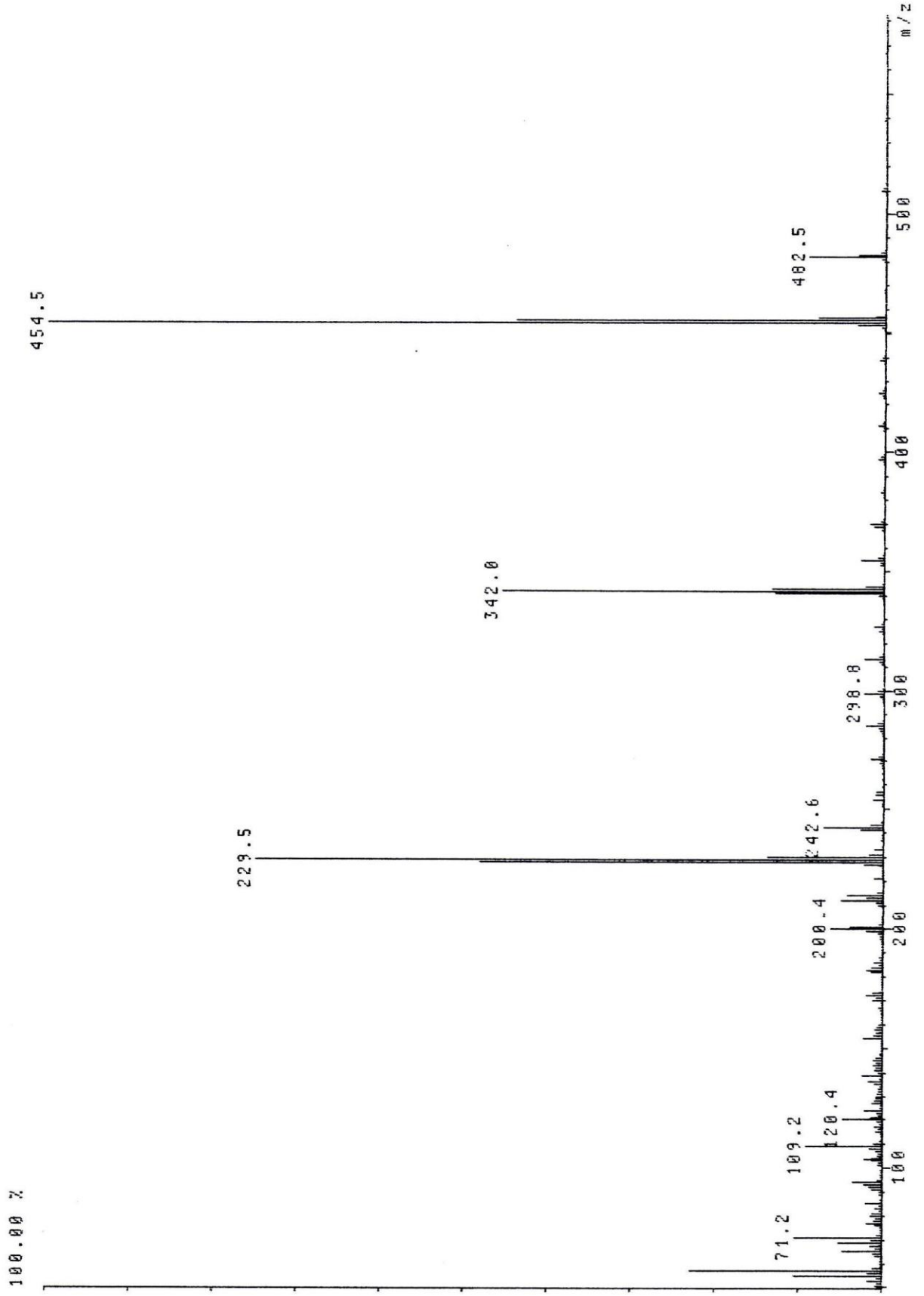
Şekil 5.50 Bileşik **10b**'nin IR spektrumu.



Şekil 5.51 Bileşik **10b**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



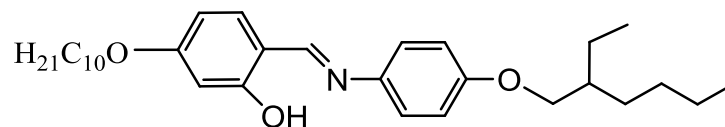
Şekil 5.52 Bileşik **10b**'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.



Şekil 5. 53 Bileşik 10b'nin MS spektrumu.

**5-Desiloksi-2-[[[4-(2-etilhekziloksi)fenil]imino]metil]fenol (10c)** ( $C_{31}H_{47}NO_3$ ;

481.71 g/mol):

**10c****Reaktifler:**

2.5 mmol 4-Desiloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(2-Etilhekziloksi)anilin

20 mg p-Toluensulfonikacid

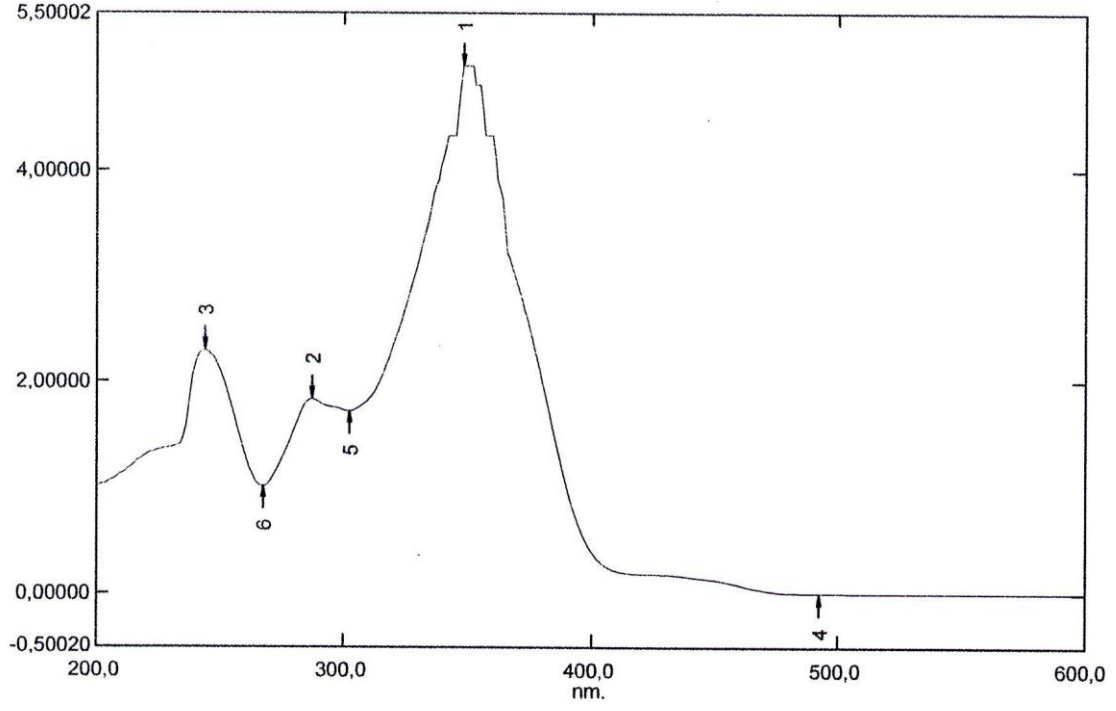
20 ml Toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).**Verim:** 0.889 g (%74) , koyu sarı kristal.**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 244.0, 287.0, 348.0.**IR:**  $\gamma$  = 1611  $cm^{-1}$  (C=N).

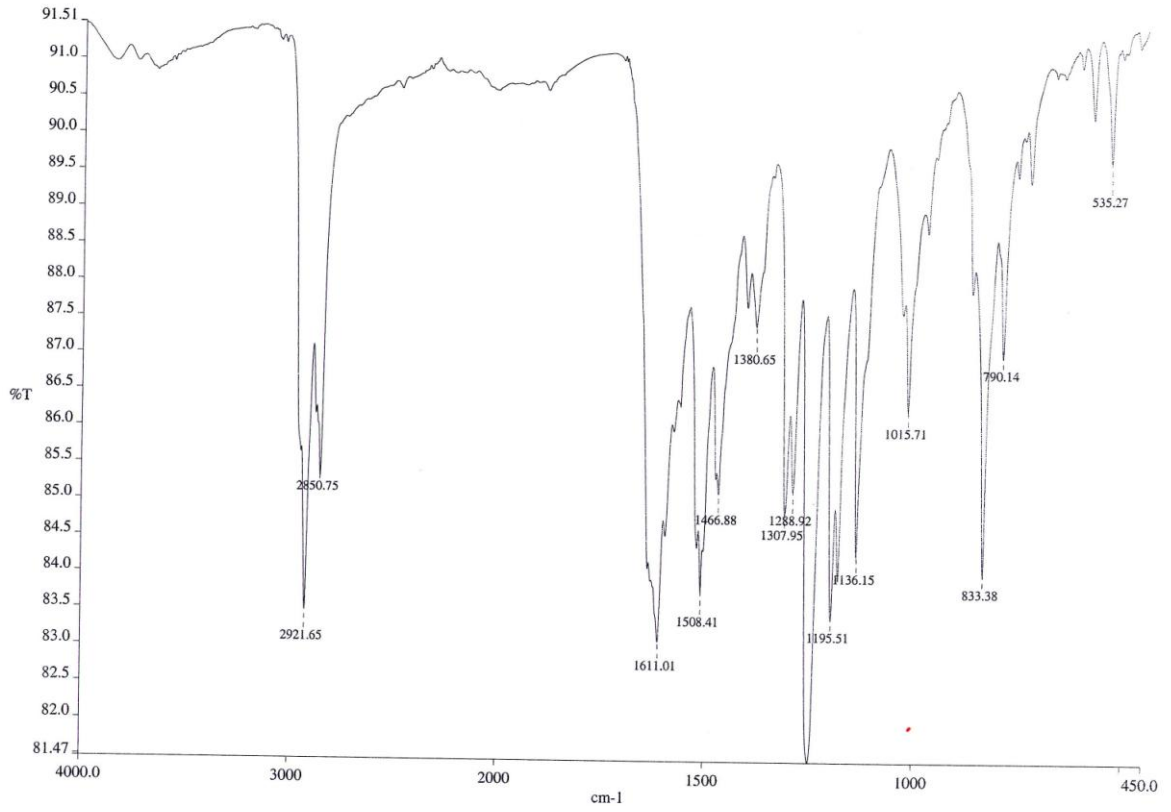
**$^1H$ -NMR :**  $\delta$  (ppm) = 13.78 (s; OH), 8.47 (s; HC=N), 7.24-7.20 (m; 3 aromatik H), 6.91 (d,  $J \approx 8.9$  Hz; 2 aromatik H), 6.53-6.44 (m; 2 aromatik H), 3.97 (t;  $J \approx 6.5$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 3.84 (d,  $J \approx 5.8$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 1.79-1.70, 1.54-1.37, 1.31-1.26 (3m; CH, 12CH<sub>2</sub>), 0.90-0.85 (m; 3 CH<sub>3</sub>).

**$^{13}C$ -NMR:**  $\delta$  (ppm) = 164.0, 163.73, 158.43, 140.40, 112.76 (5s; 5 aromatik C), 159.15 (d; HC=N), 133.35, 121.83, 115.31, 107.75, 101.69 (5d; 5 aromatik CH), 71.01, 68.38 (2t; 2OCH<sub>2</sub>), 39.49 (d; CH), 31.94, 30.62, 30.10, 29.60, 29.41, 29.36, 29.15, 26.05, 23.96, 23.10, 22.83, 22.72 (12t; 12CH<sub>2</sub>), 14.14, 14.11, 11.17 (3q; 3 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z = 482 (12) [M+1]<sup>+</sup>, 370 (2) [M<sup>+</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 229 (10) [M<sup>+</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>].**EA:** Hesaplanan (%): C, 77.29; H, 9.83; N, 2.91; bulunan: C, 77.04; H, 10.00, N 2.66.

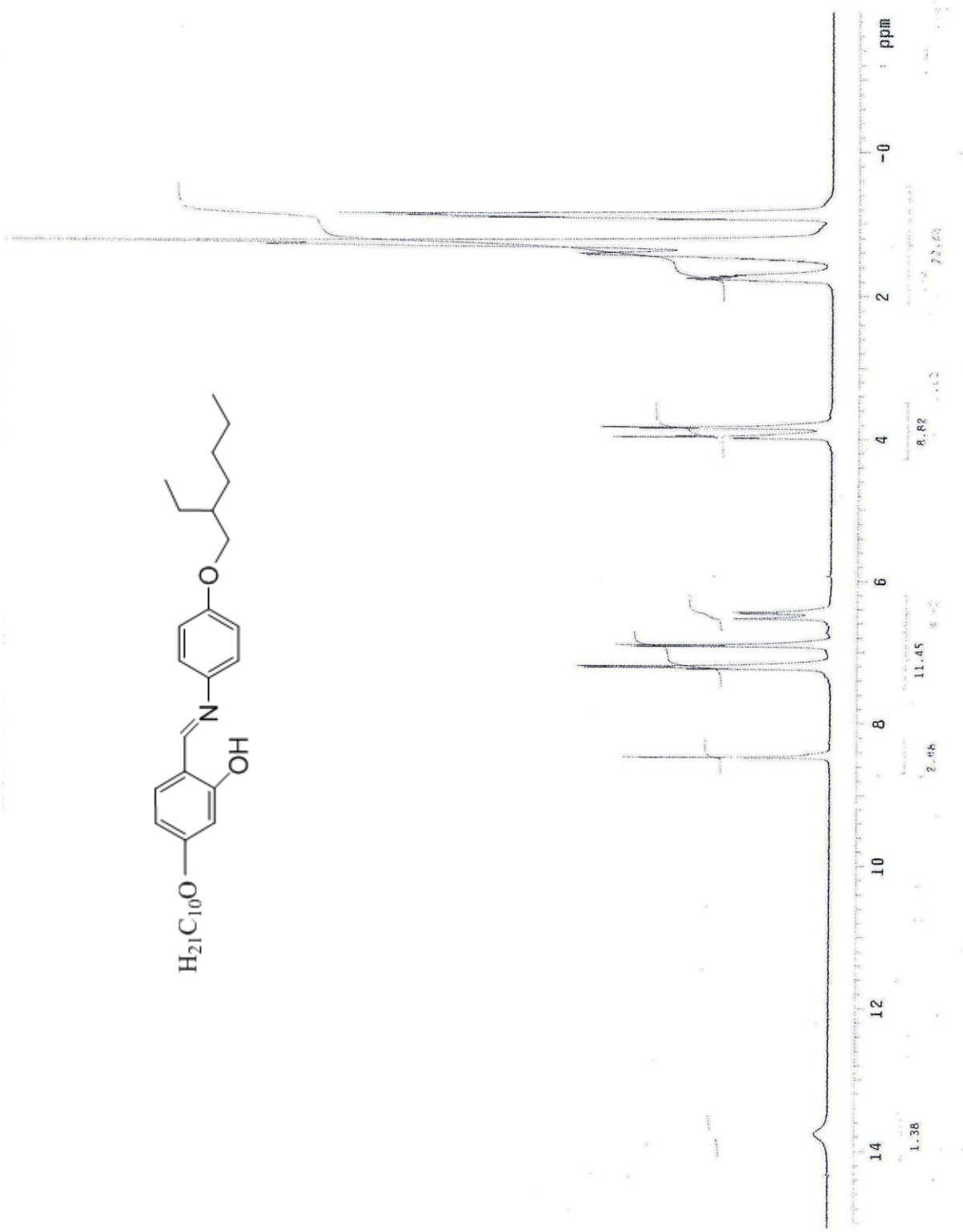


Şekil 5.54 Bileşik 10c'nin UV spektrumu.

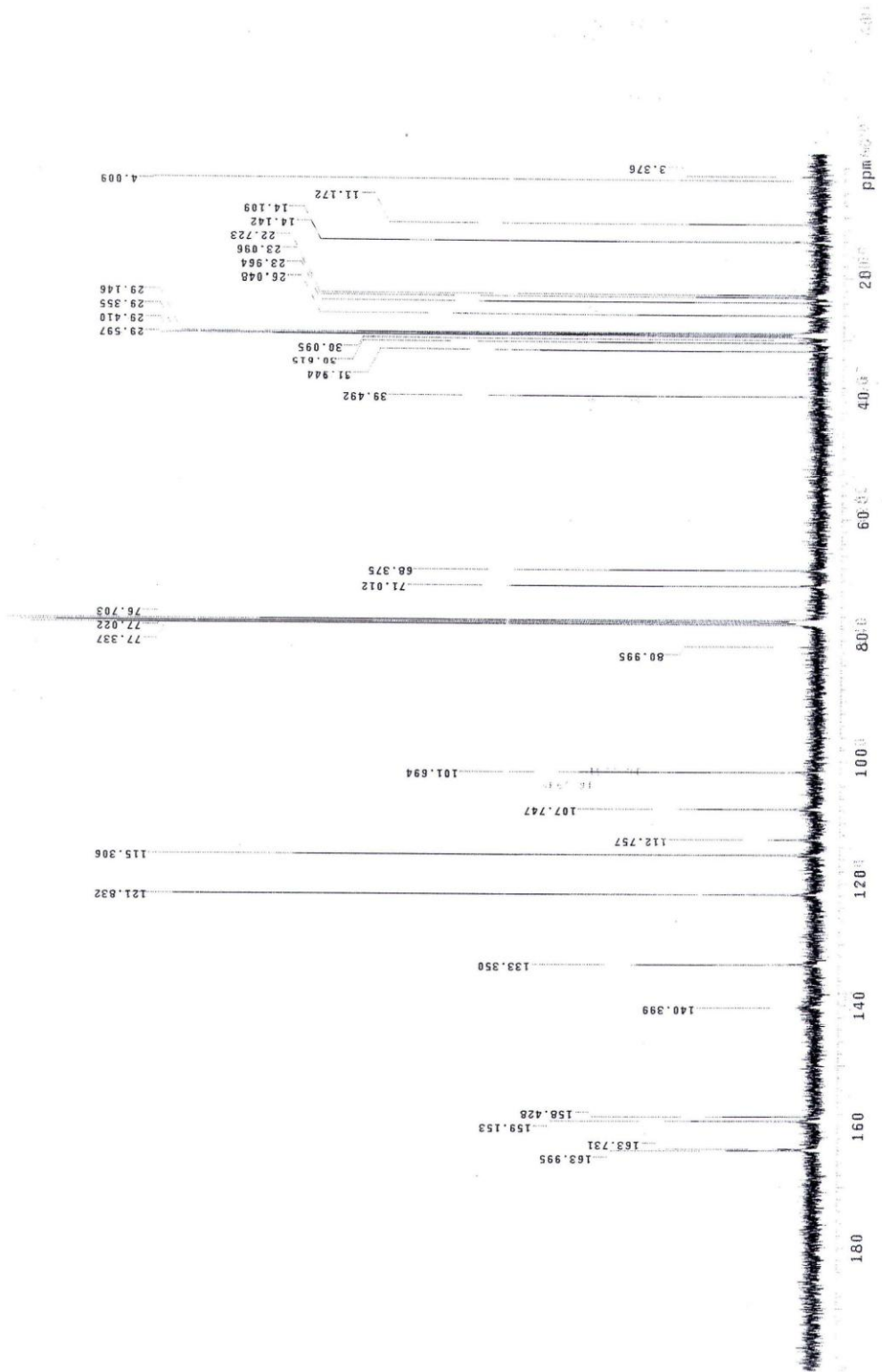


Şekil 5.55 Bileşik 10c'nin IR spektrumu.

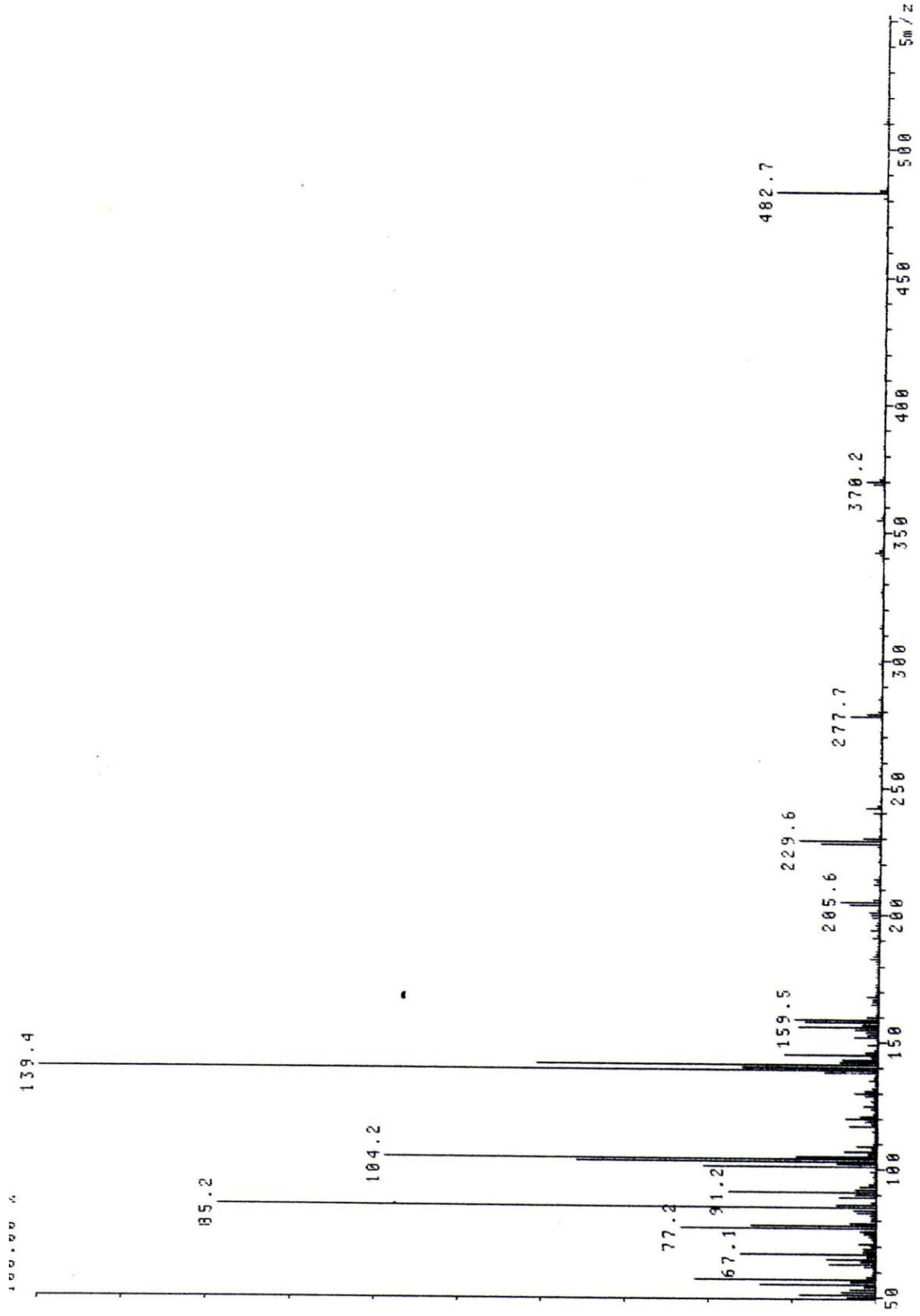




Şekil 5. 56 Bileşik **10c**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

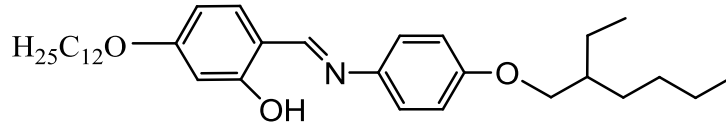


Şekil 5.57 Bileşik 10c'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



Şekil 5.58 Bileşik 10c'nin MS spektrumu.

**5-Dodesiloksi-2-[[[4-(2-etilhekziloksi)fenil]imino]metil]fenol** (10d) (C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>3</sub>;  
509.76g/mol)



**10d**

**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-Dodesiloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(2-Etilhekziloksi)anilin

20 mg p-Toluensulfonikacid

20 ml Toluen

**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol)

**Verim:** 1.122g (%88) , koyu sarı kristal.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 243.0, 287.0, 350.0.

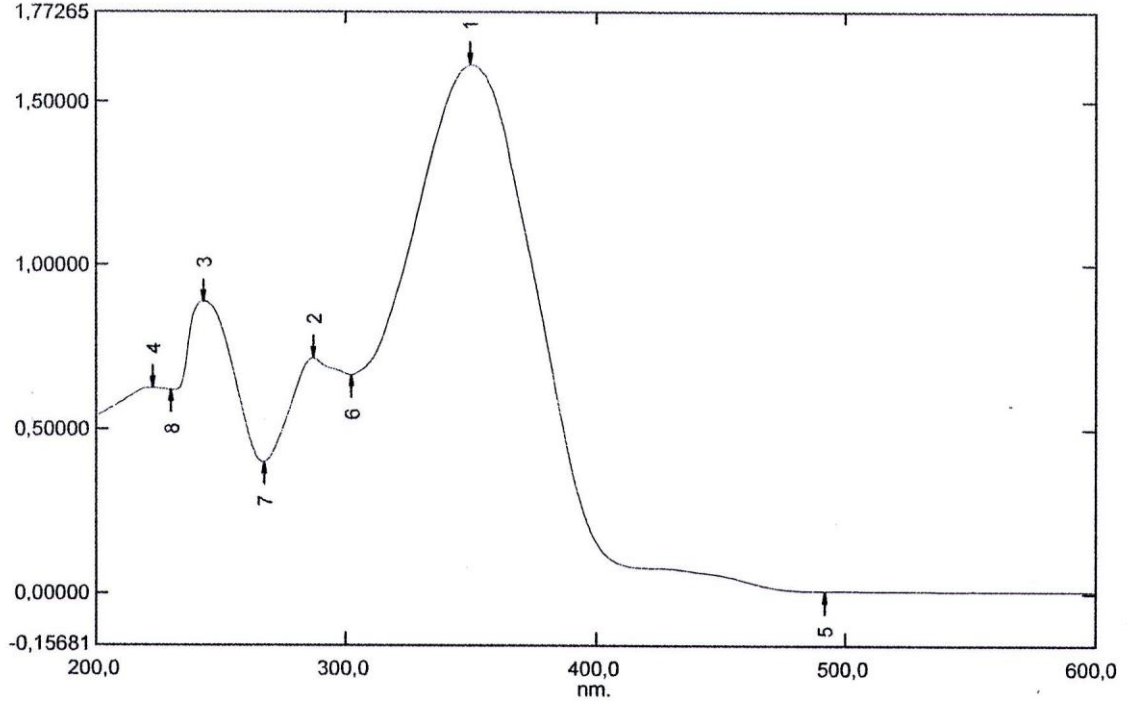
**IR:**  $\gamma = 1614 \text{ cm}^{-1}$  (C=N gerilmesi)

**<sup>1</sup>H-NMR :**  $\delta$  (ppm) = 13.77 (s; OH), 8.47 (s; HC=N) 7.24-7.20 (m; 3 aromatik H), 6.91 (d;  $J \approx 8.9$  Hz; 2 aromatik H), 6.53-6.44 (m, 2 aromatik H), 3.98 (t;  $J \approx 6.6$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 3.84 (d;  $J \approx 5.8$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 1.81-1.69, 1.54-1.38, 1.31-1.25 (3m; CH, 14CH<sub>2</sub>), 0.90-0.85 (m; 3 CH<sub>3</sub>).

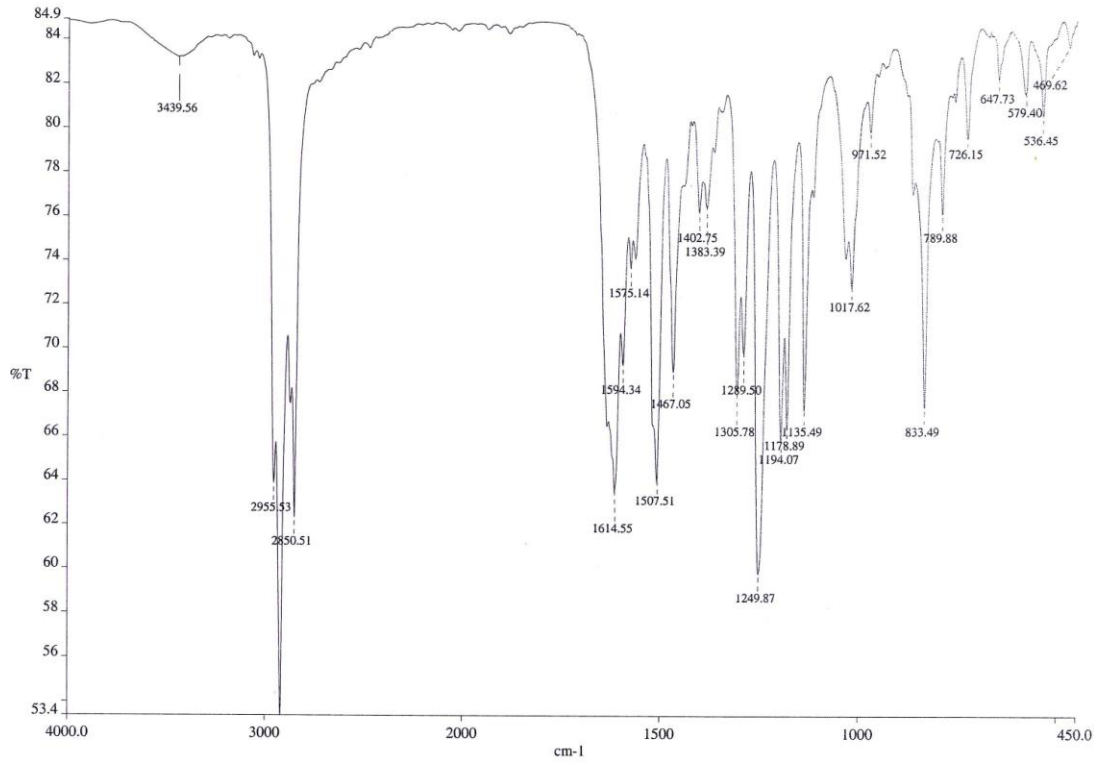
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 163.94, 163.17, 158.37, 141.18, 112.81 (5s; 5 aromatik C), 159.12 (d; HC=N), 133.30, 121.82, 115.31, 107.75, 101.72 (5d; 5 aromatik CH), 71.07, 68.43 (t; 2 OCH<sub>2</sub>), 39.58 (d; CH), 32.05, 32.04, 30.71, 29.79, 29.77, 29.72, 29.69, 29.50, 29.48, 29.25, 26.14, 24.07, 23.19, 22.83 (14t; 14 CH<sub>2</sub>), 14.24, 14.21, 11.28 (3q; 3 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z (%) = 510 (100) [M<sup>+</sup>], 397 (12) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 342 (12) [M<sup>+</sup> - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>], 229 (43) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>].

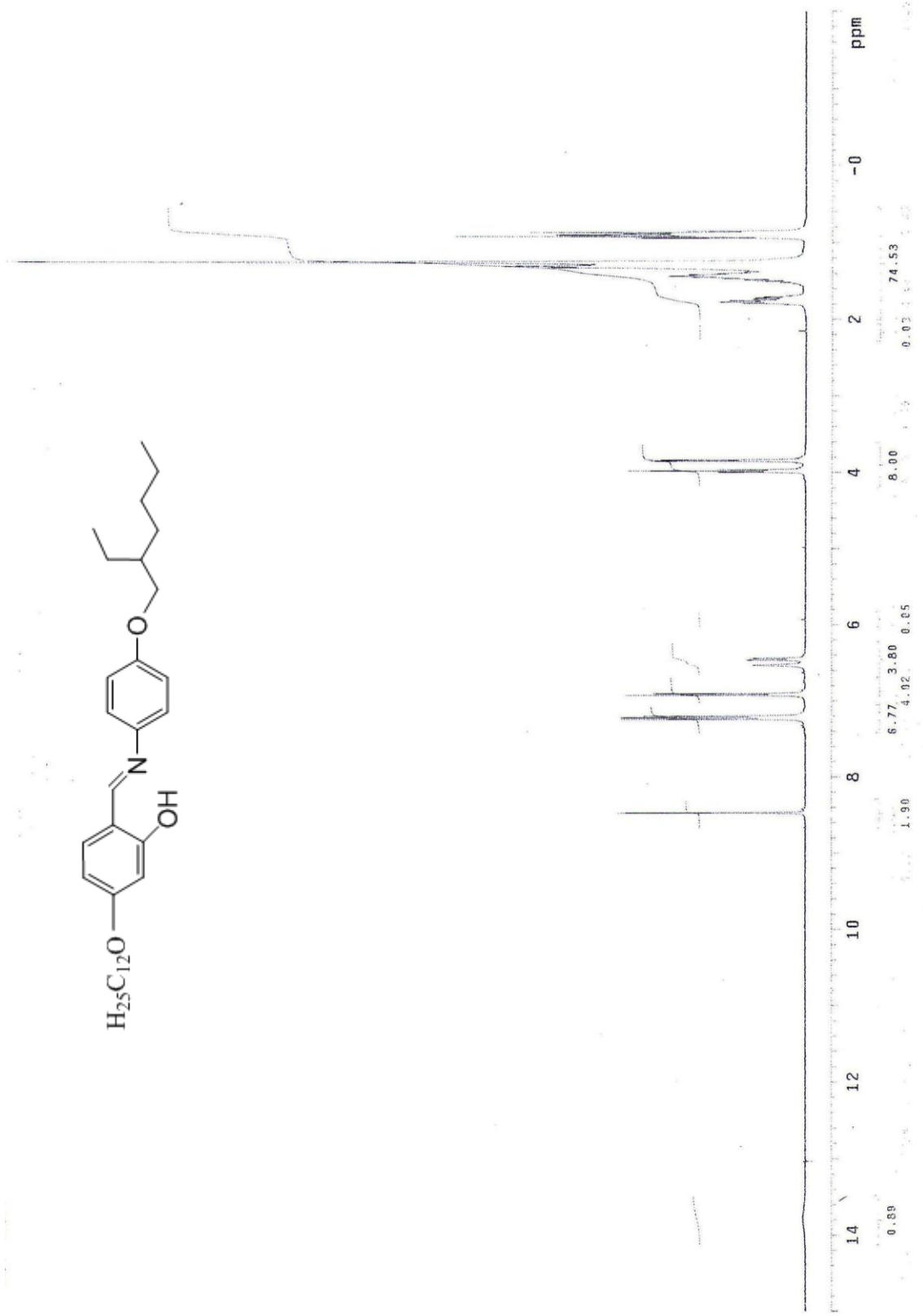
**EA:** Hesaplanan (%): C, 82.47; H, 10.08; N, 2.75; bulunan: C, 81.50; H, 10.35; N, 2.62.



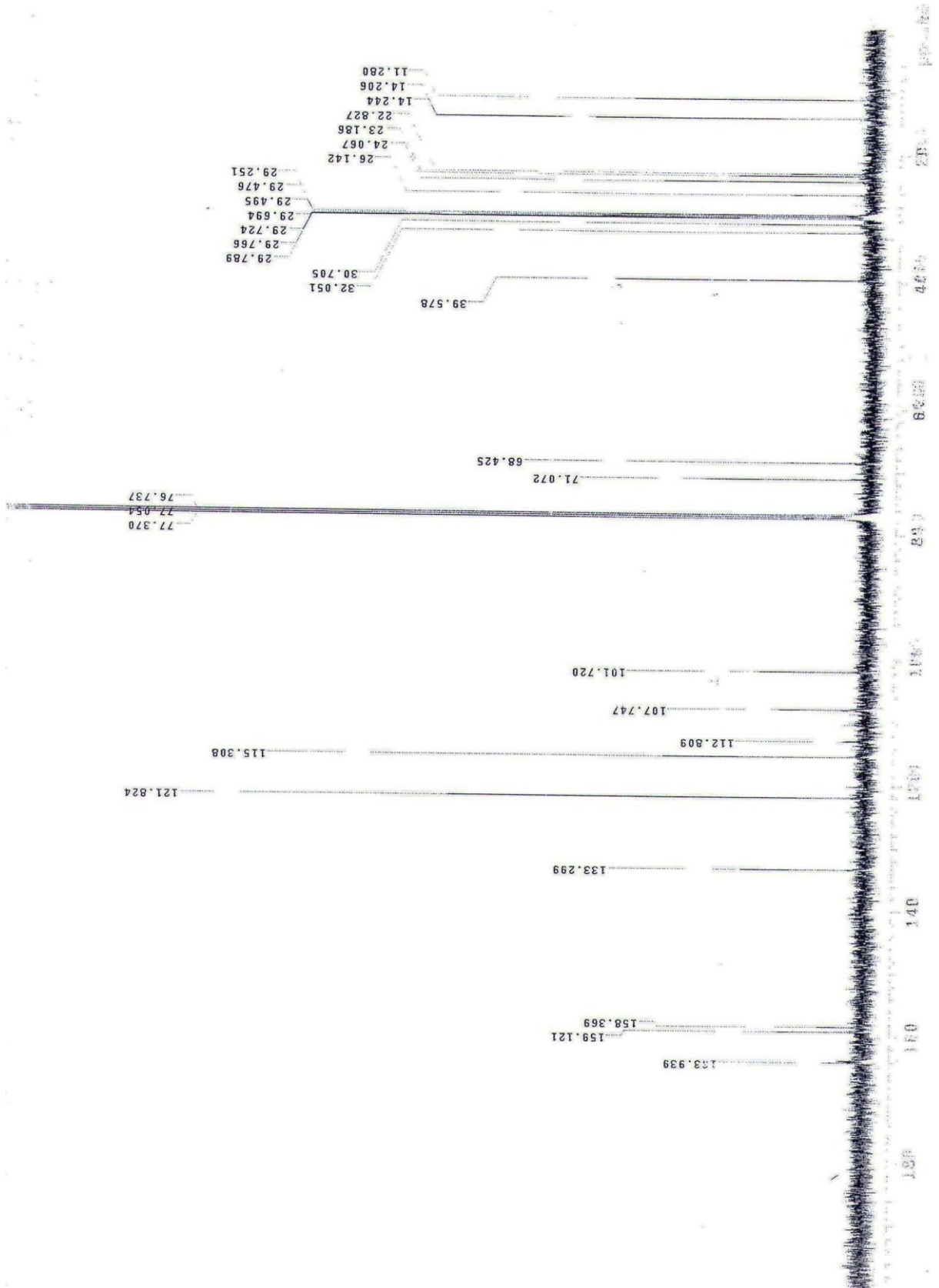
Şekil 5.59 Bileşik **10d**'nin UV spektrumu.

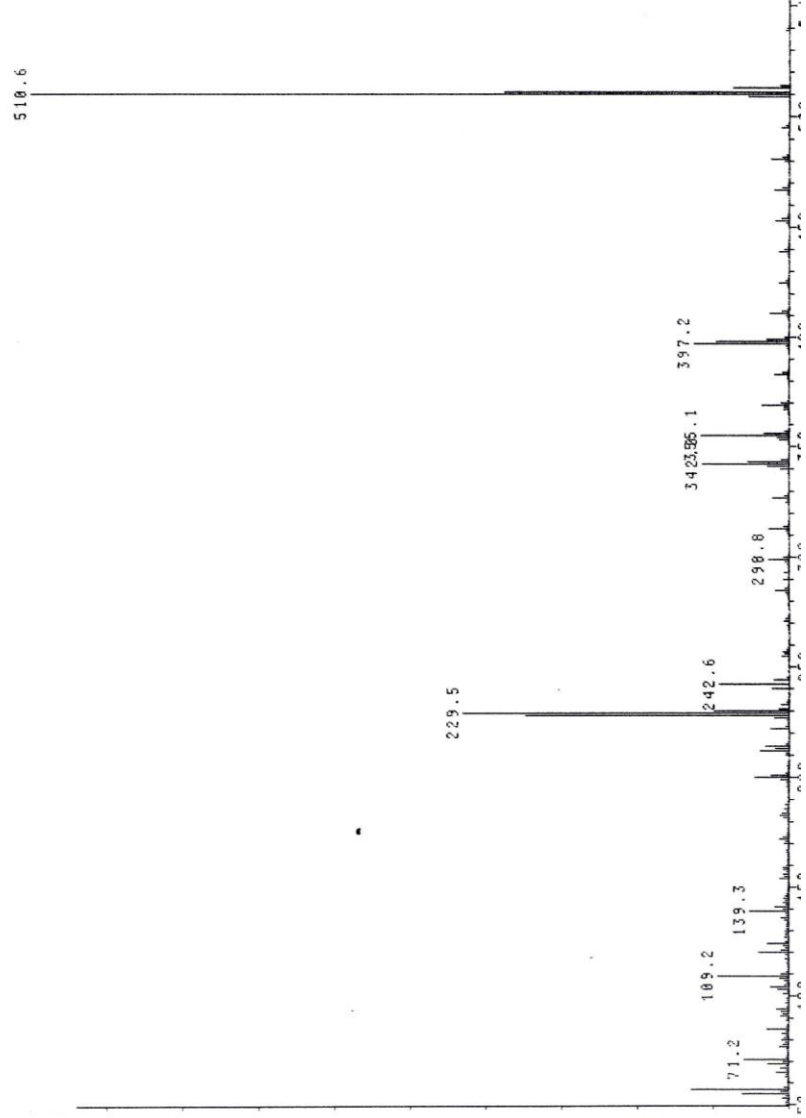


Şekil 5.60 Bileşik **10d**'nin IR spektrumu.



Şekil 5. 61 Bileşik **10d**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

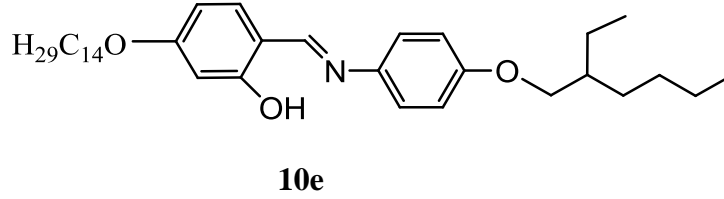
Şekil 5. 62 Bileşik **10d**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



Şekil 5.63 Bileşik **10d**'nin MS spektrumu.



**5-Tetradesiloksi-2-[[[4-(2-etilhekziloksi)fenil]imino]metil]fenol (10e)** ( $C_{35}H_{55}NO_3$ ; 537.82 g/mol):



**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-Tetradesiloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(2-Etilhekziloksi)anilin

20 mg p-Toluensulfonikacid

20 ml Toluen

**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

**Verim:** 1.06 g (% 79) , koyu sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 243.0, 287.0, 351.0.

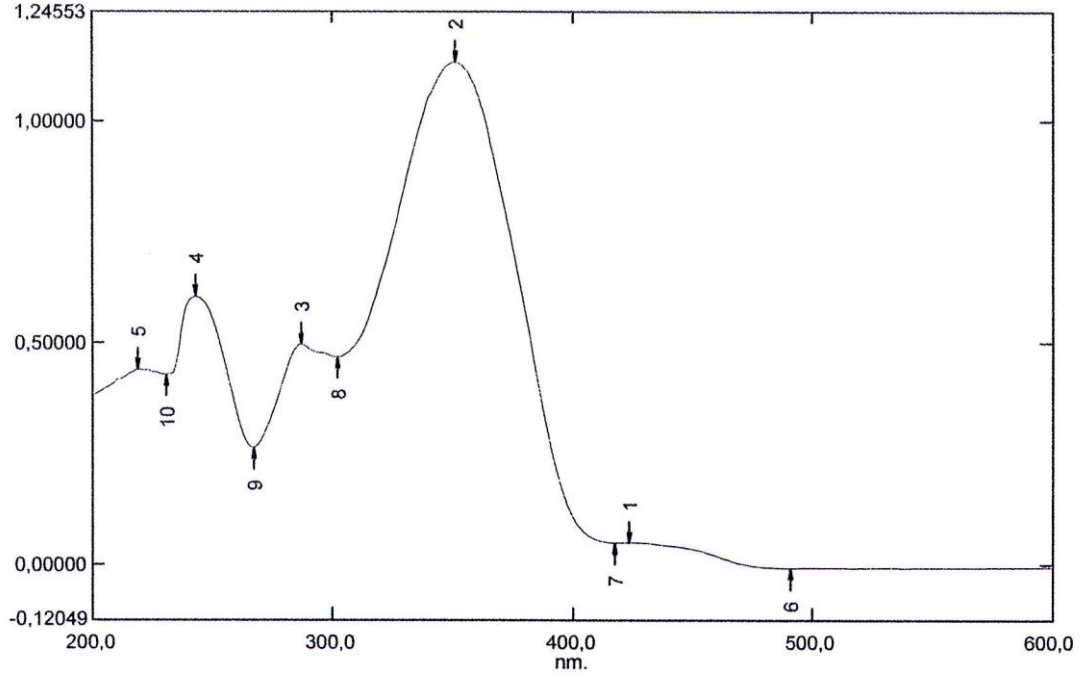
**IR:**  $\gamma = 1615 \text{ cm}^{-1}$  (C=N).

**$^1\text{H-NMR}$  :**  $\delta$  (ppm) = 13.69 (s; OH), 8.49 (s; HC=N), 7.26-7.23 (m; 3 aromatik H), 6.94 (d,  $J \approx 8.5$  Hz; 2 aromatik H), 6.62-6.47 (m; 2 aromatik H), 4.0 (t,  $J \approx 6.4$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 3.86 (d,  $J \approx 5.7$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.71, 1.56-1.39, 1.34-1.26 (3m; CH, 16 CH<sub>2</sub>), 0.95-0.87 (m; 3 CH<sub>3</sub>).

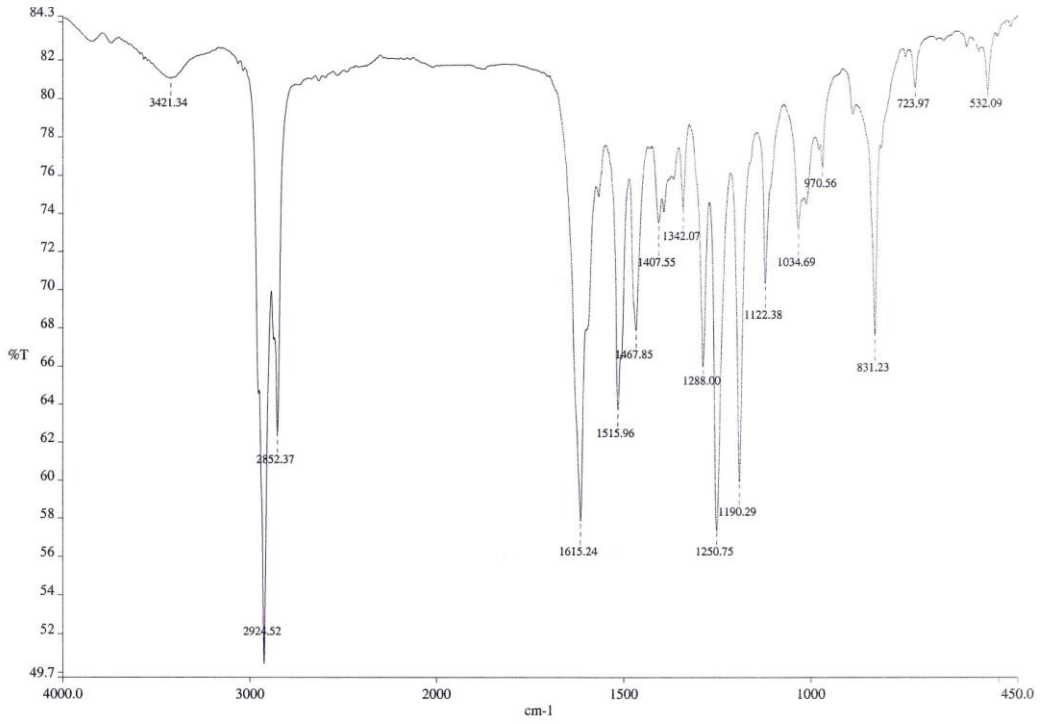
**$^{13}\text{C-NMR}$ :**  $\delta$  (ppm) = 164.24, 163.17, 158.58, 141.18, 113.09 (5s; 5 aromatik C), 158.96 (d; HC=N), 133.67, 121.73, 115.32, 108.09, 101.62 (5d; 5 aromatik CH), 70.90, 68.42 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 39.36 (d; CH), 31.90, 31.88, 30.49, 29.66, 29.61, 29.65, 29.63, 29.56, 29.53, 29.33, 29.06, 29.02, 25.95, 23.83, 23.01, 22.66 (16t; 16 CH<sub>2</sub>), 14.08, 14.04, 11.08 (3q; 3 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z (%) = 538 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 425 (12) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 342 (18) [M<sup>+</sup> - C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>], 229 (53) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> - C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>].

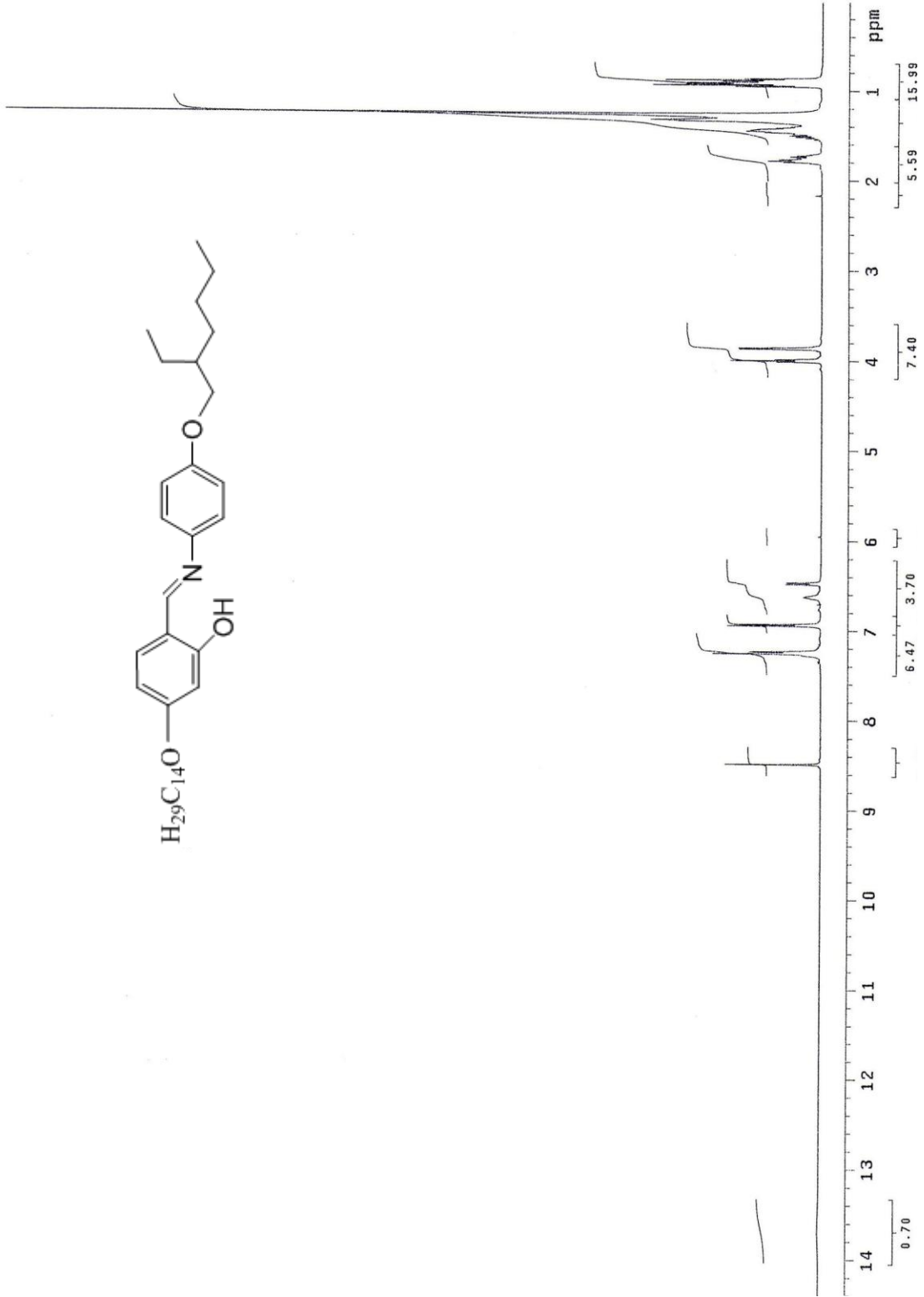
**EA:** Hesaplanan (%): C, 78.16; H, 10.31; N, 2.60; bulunan: C, 78.02; H, 10.42; N, 2.40.

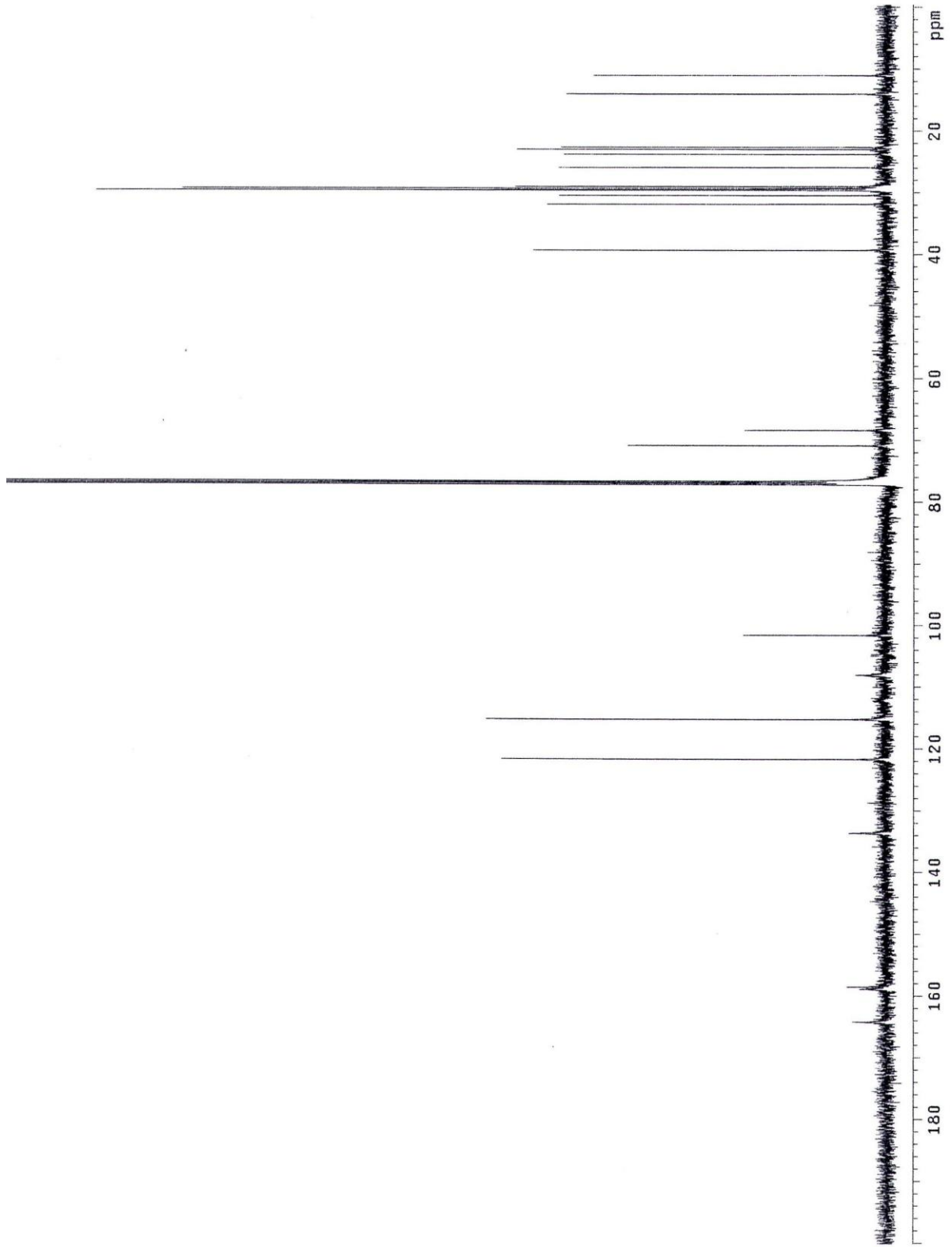


Şekil 5.64 Bileşik 10e'nin UV spektrumu.

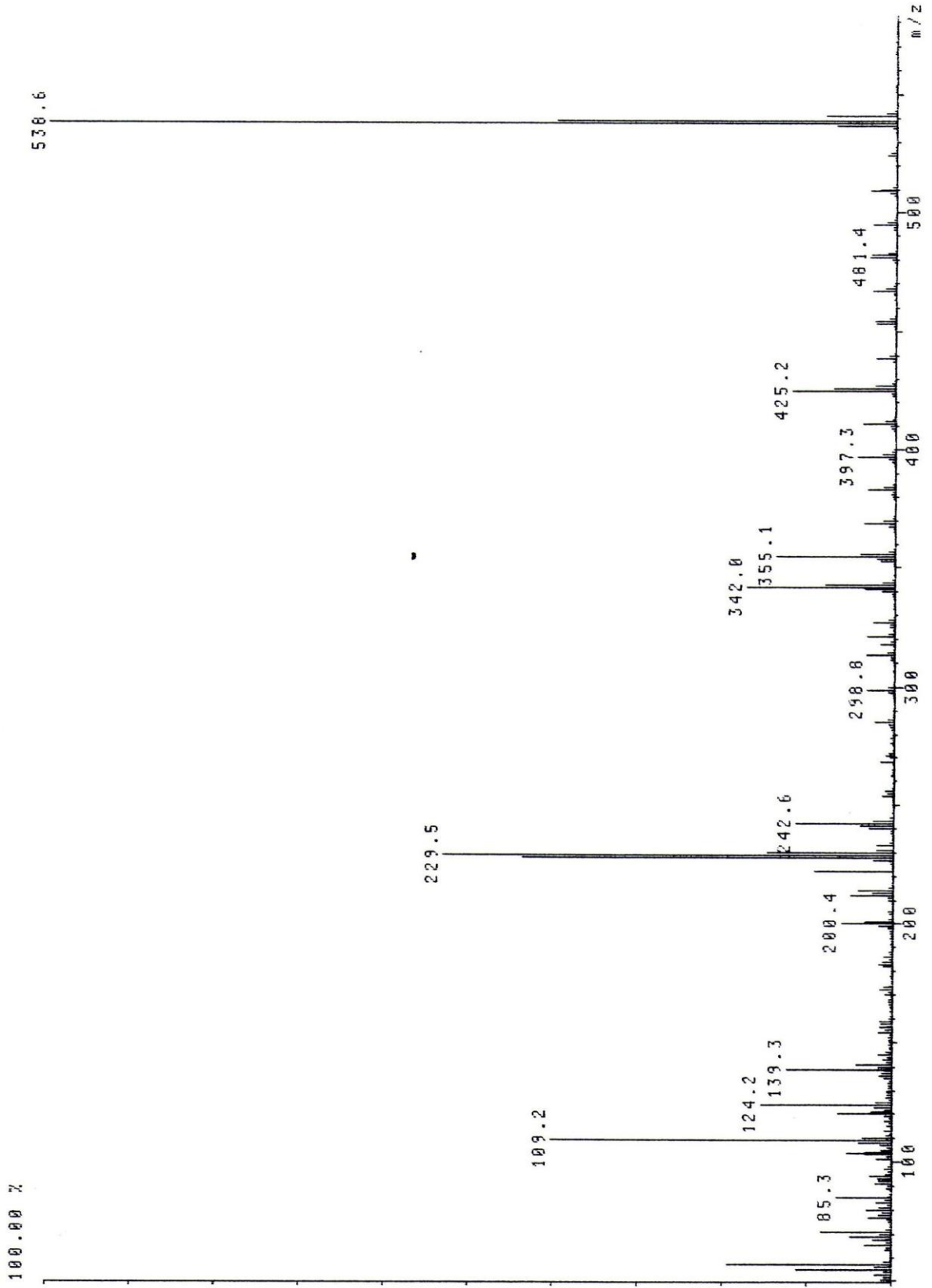


Şekil 5.65 Bileşik 10e'nin IR spektrumu.

Şekil 5.66 Bileşik **10e**'nin  $^1H$ -NMR spektrumu.

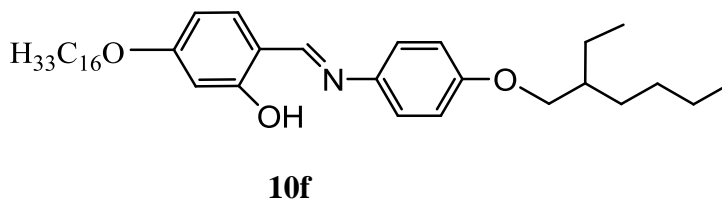


Şekil 5.67 Bileşik **10e**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



Şekil 5.68 Bileşik 10e'nin MS spektrumu.

**5-Hekzadesiloksi-2-[[[4-(2-etilhekziloksi)fenil]imino]metil]fenol (10f)** (C<sub>37</sub>H<sub>59</sub>NO<sub>3</sub>; 565.87 g/mol):



**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-Hekzadesiloksi-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(2-Etilhekziloksi)anilin

20 mg p-Toluensulfonikacid

20 ml Toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol)

**Verim:** 1.14 g (% 81), koyu sarı kristaller.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 244.0, 287.0, 351.0.

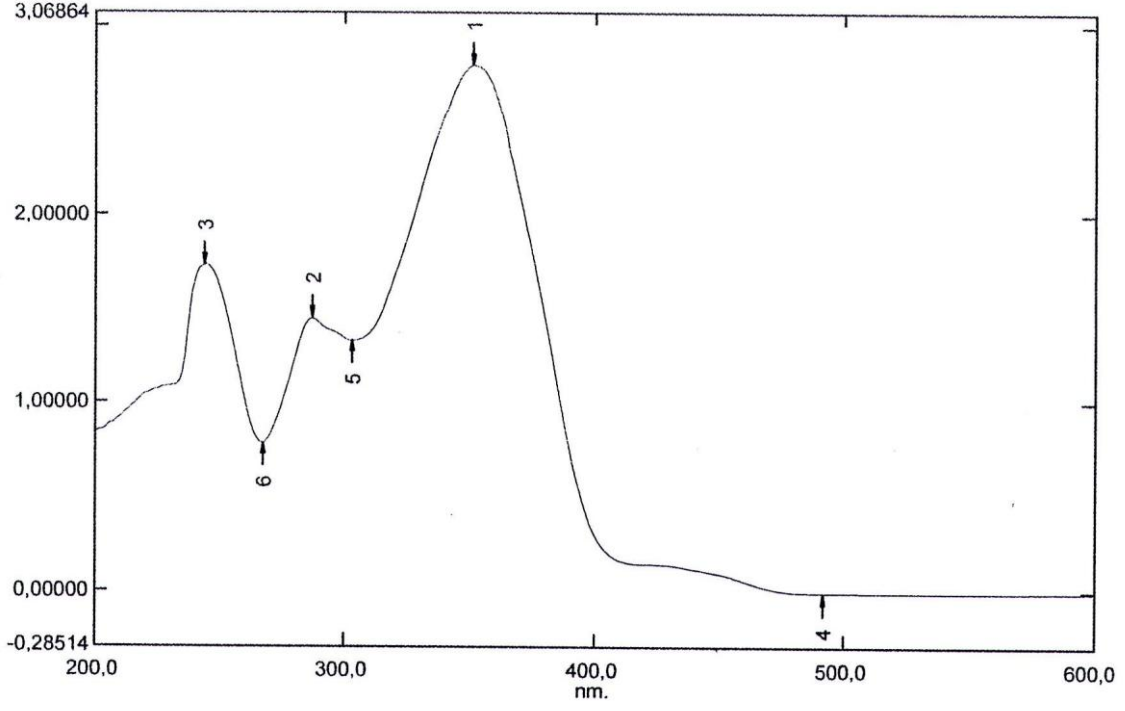
**IR:**  $\gamma$  = 1624 cm<sup>-1</sup>(C=N).

**<sup>1</sup>H-NMR :**  $\delta$  (ppm) = 13.73 (s; OH), 8.49 (s; HC=N), 7.26-7.20 (m; 3 aromatik H), 6.94 (d,  $J \approx 8.2$  Hz; 2 aromatik H), 6.62-6.46 (m; 2 aromatik H), 4.0 (t,  $J \approx 6.4$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 3.86 (d;  $J \approx 5.7$  Hz; OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.65, 1.56-1.36, 1.34-1.26 (m; CH, 18CH<sub>2</sub>), 0.95-0.87 (m; 3 CH<sub>3</sub>).

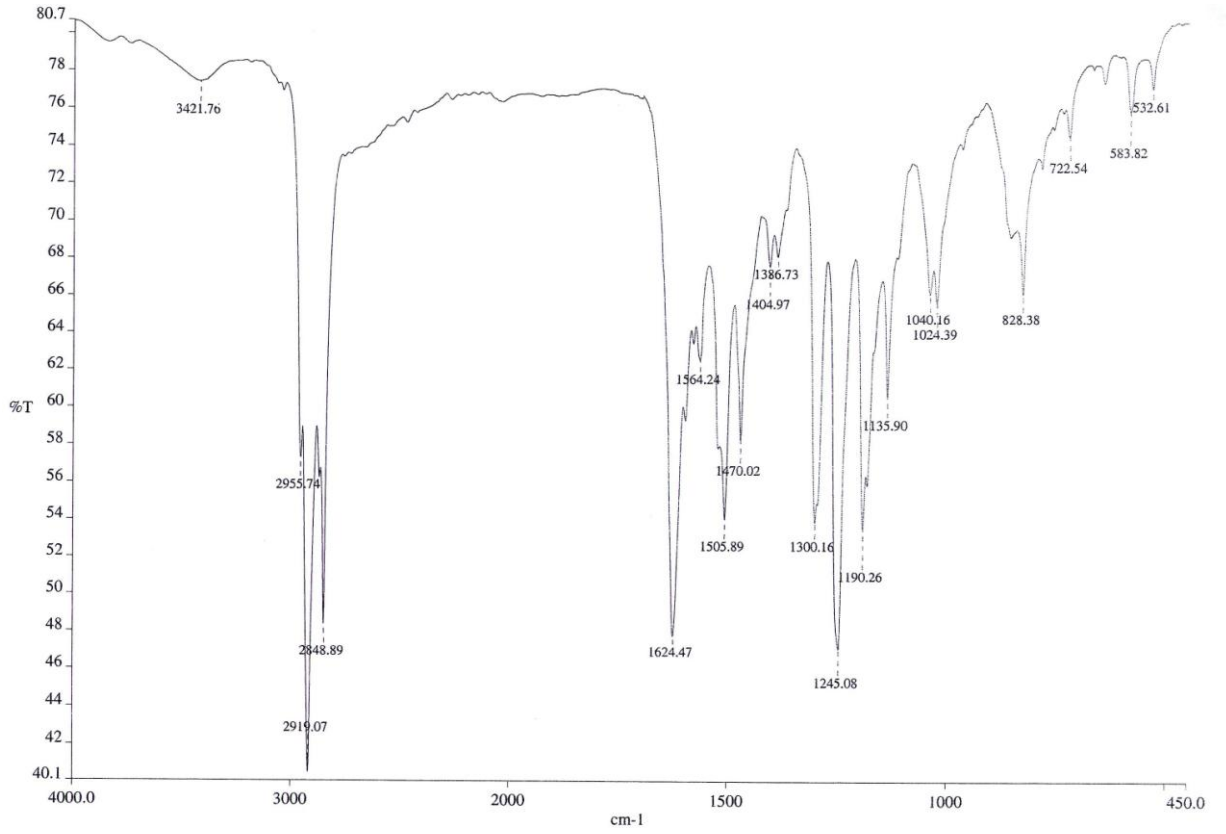
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 163.68, 163.17, 158.58, 141.18, 113.09 (5s; 5 aromatik H), 159.37 (d, HC=N), 133.63, 121.75, 115.31, 108.10, 101.64 (5d; 5 aromatik CH), 70.90, 68.41 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 39.36 (d; CH), 31.90, 31.88, 30.49, 29.67, 29.62, 29.65, 29.63, 29.55, 29.56, 29.53, 29.33, 29.30, 29.06, 29.02, 25.95, 23.83, 23.01, 22.66 (18t; 18CH<sub>2</sub>), 14.08, 14.04, 11.08 (3q; 3 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z (%) = 566 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 453 (15) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>], 342 (18) [M<sup>+</sup> - C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>], 229 (45) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> - C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>].

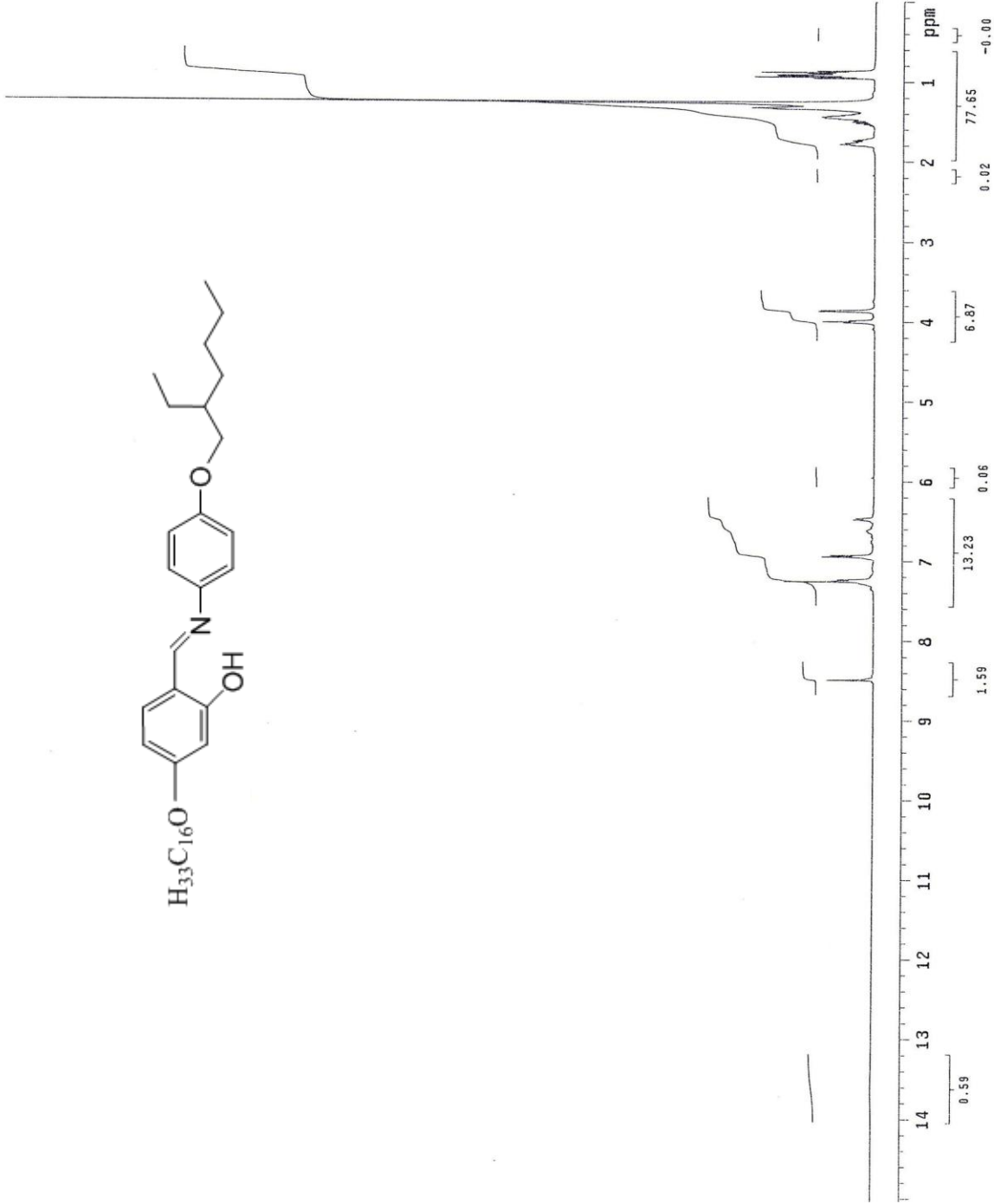
**EA:** Hesaplanan (%): C, 78.53; H, 10.51; N, 2.47; bulunan: C, 78.45; H, 10.57; N, 2.26.



Şekil 5.69 Bileşik **10f**'nin UV spektrumu.

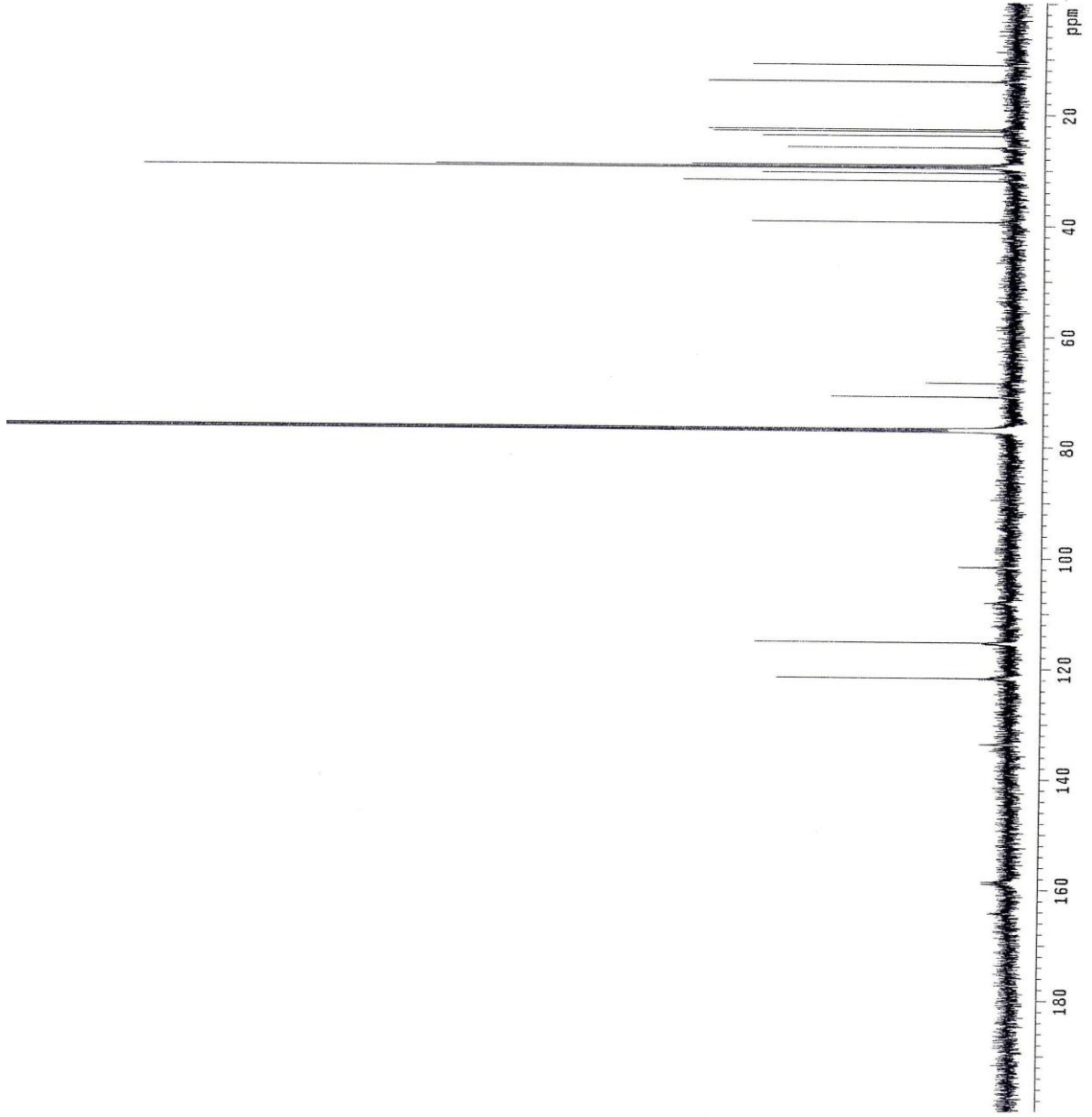


Şekil 5.70 Bileşik **10f**'nin IR spektrumu.

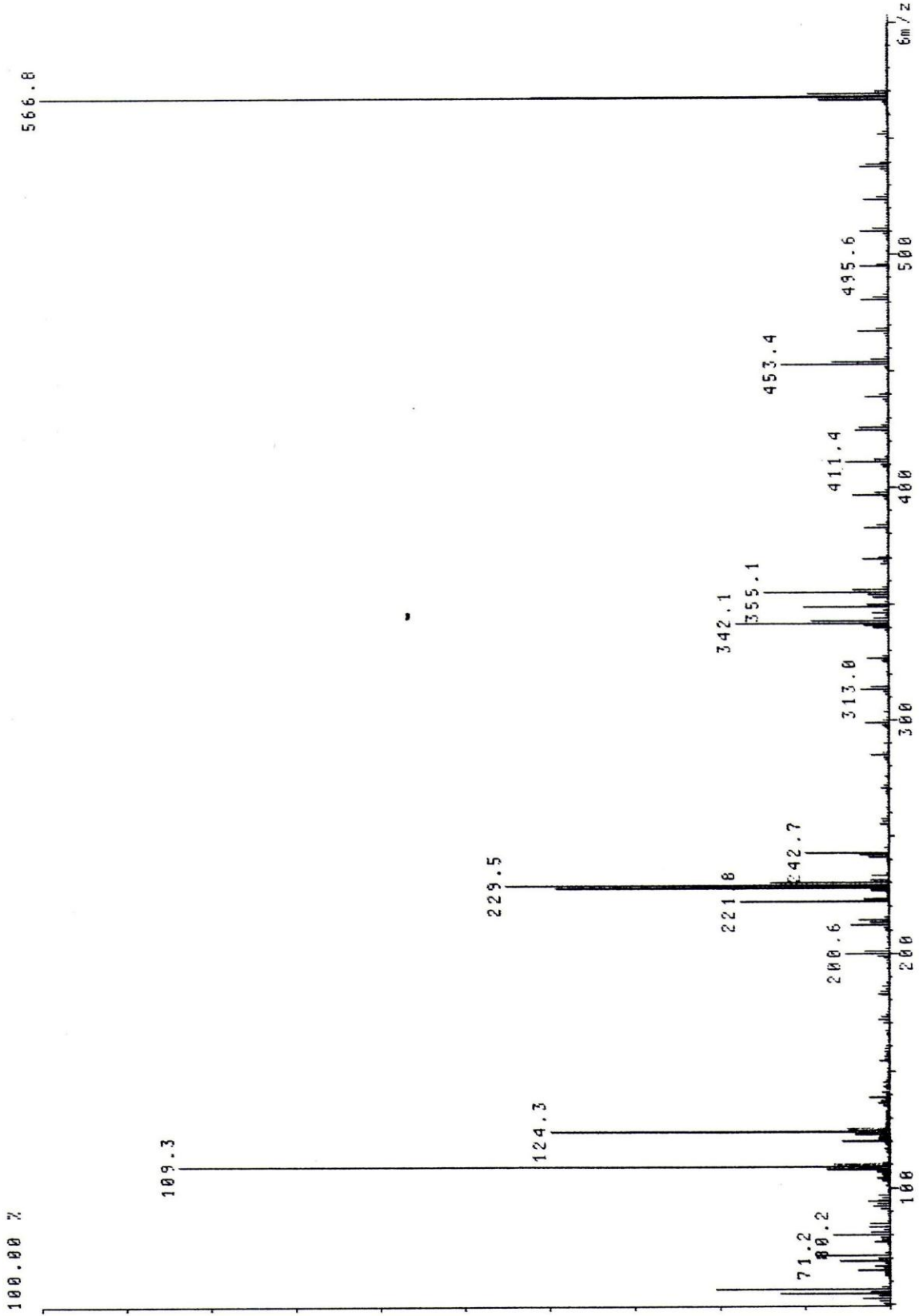


Şekil 5. 71 Bileşik **10f**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

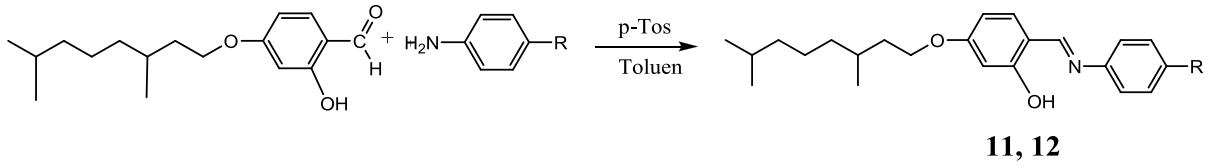




Şekil 5.72 Bileşik **10f**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Şekil 5.73 Bileşik **10f**'nin MS spektrumu.

### 5.1.7 5-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-[[[4-Alkiloksifenil]imino]metil]fenol Bileşiminin Sentezi



**11a:** R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

**11d:** R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

**12a:** R = O C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

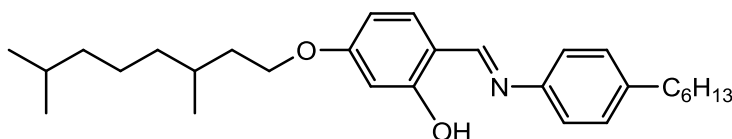
**12d:** R = O C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

İmin bileşikleri (**11a**, **11d**, **12a** ve **12d**) uygun 4-Alkiloksianilin bileşikleri ile 4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzaldehyd'in, toluen içerisinde ve p-toluensulfonikacid katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenir. Reaksiyon karışımı, 160 °C'de geri soğutucu altında ve Dean-Stark su tutucu kullanılarak argon atmosferinde 3 saat süre ile kaynatılır. Karışım soğutularak üçer kez dietil eter ile ekstrakte edilir. Toplanan organik fazlar sırasıyla doymuş NaHCO<sub>3</sub> ve doymuş NaCl çözeltisi ile ekstrakte edilir. Organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutularak, çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen ham ürün uygun çözücüden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen imin bileşiklerin (11, 12) yapıları, UV-VIS, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.74 –Şekil 5.93).

İmin bileşiklerinin erime noktası ve berraklaşma (clear) noktası, sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi kısmında Çizelge 5.3'de verilmiştir.

**5-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-[[[4-hekzilfenil]imino]metil]fenol** (11a) (C<sub>29</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>2</sub>;  
437.66 g/mol):



**11a**

**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-Hekzilanolin

40 mg p-Toluensulfonikacid

20 ml Toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

**Verim:** 0.80 (% 73), koyu sarı kristal.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 342.0.

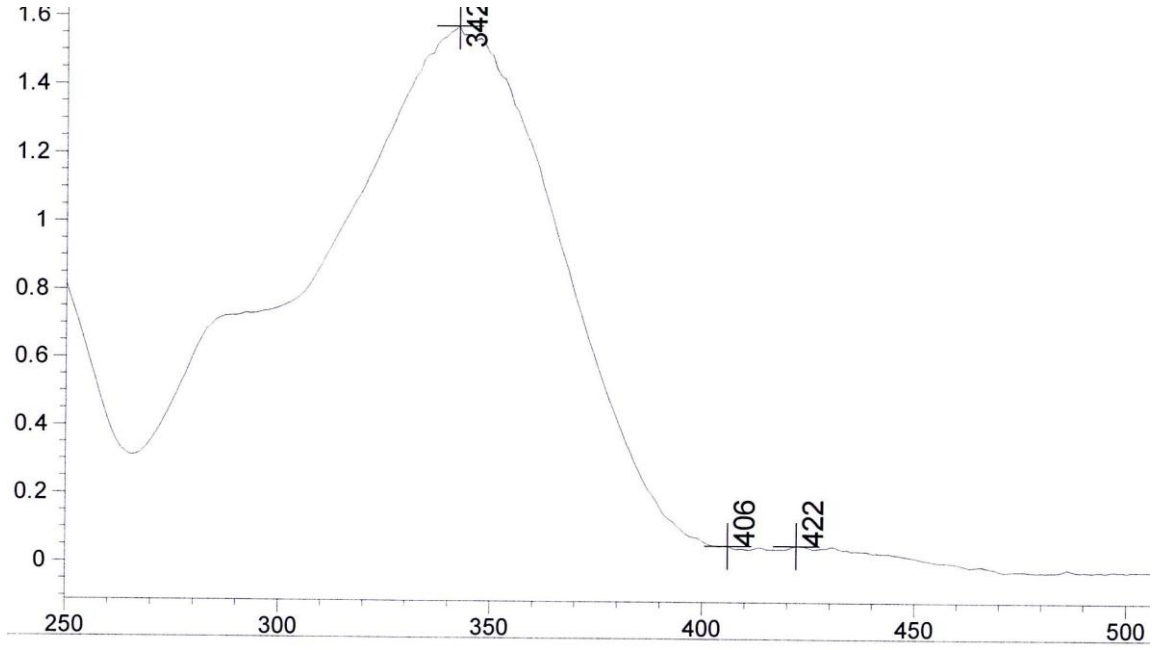
**IR:**  $\gamma$  = 1620 cm<sup>-1</sup> (C=N).

**<sup>1</sup>H-NMR :**  $\delta$  (ppm) = 13.85 (s; OH), 8.51 (s; HC=N), 7.26-7.18 (m; 5 aromatik H), 6.58-6.46 (m; 2 aromatik H), 4.06-4.00 (m; OCH<sub>2</sub>), 2.62 (t,  $J \approx 7.6$  Hz; CH<sub>2</sub>), 1.87-1.80, 1.66-1.50, 1.34-1.16 (3m; 2CH, 8 CH<sub>2</sub>), 0.95 (d,  $J \approx 6.3$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.90-0.87 (m; 3CH<sub>3</sub>).

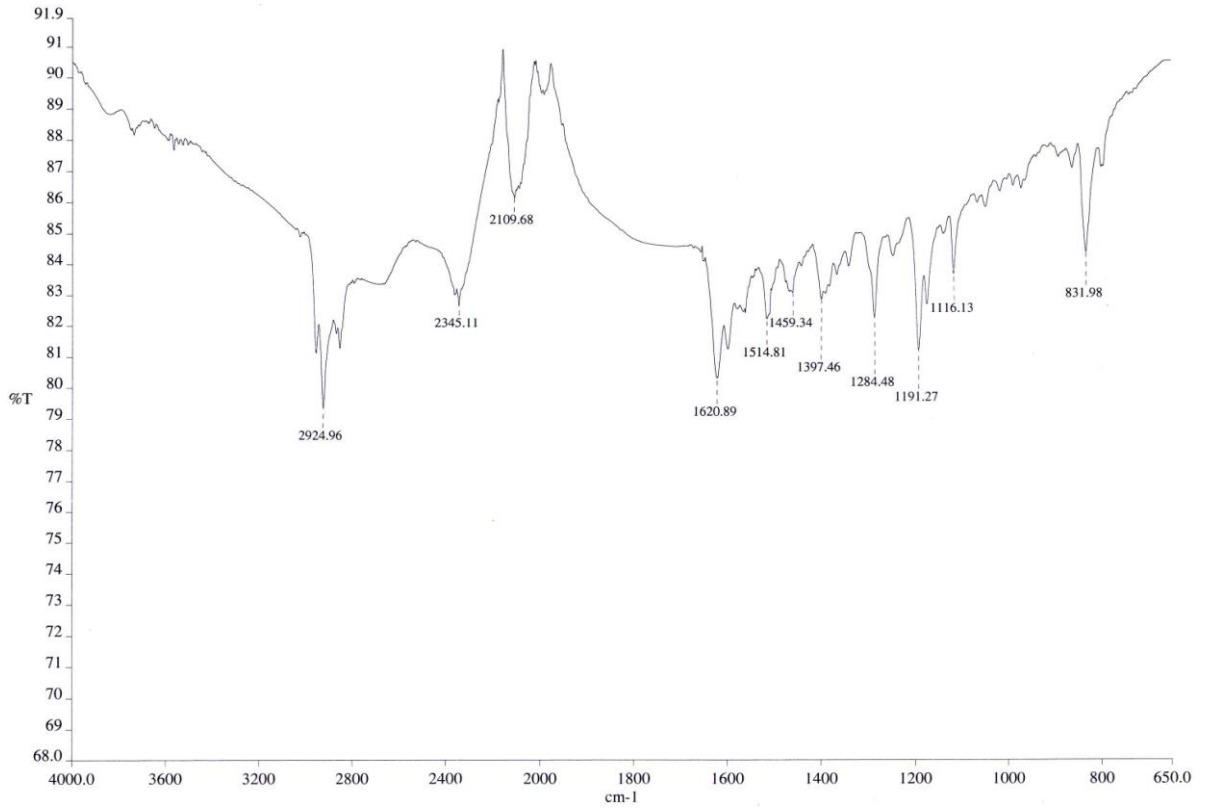
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 164.40, 163.17, 158.13, 141.18, 112.56 (5s; 5 aromatik C), 160.30 (d; HC=N), 133.62, 129.38, 120.62, 107.94, 101.63 (5d; 5 aromatik CH), 66.71 (t; OCH<sub>2</sub>), 39.20, 37.23 (2t; 2 CH<sub>2</sub>), 35.65, 35.48 (2d; 2 CH), 31.68, 31.43, 29.82, 28.91, 27.94, 24.61, 22.67 (7t; 7 CH<sub>2</sub>), 22.57, 19.60, 14.06 (3q; 4 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z (%) = 438 (93) [M+1]<sup>+</sup>, 298 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 226 (68) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>].

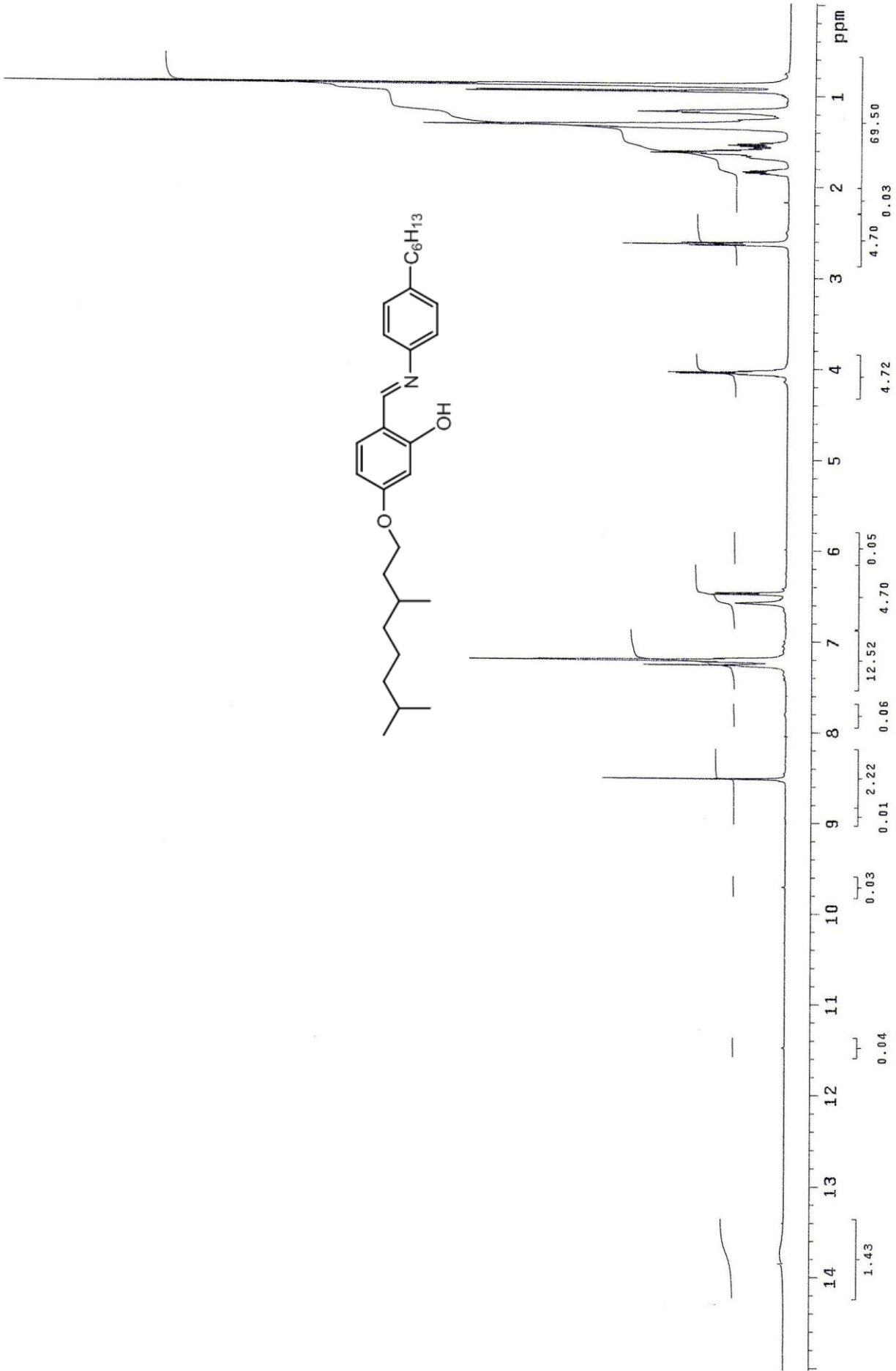
**EA:** Hesaplanan (%): C, 79.59; H, 9.90; N, 3.20; bulunan: C, 78.60; H, 10.00; N, 3.35

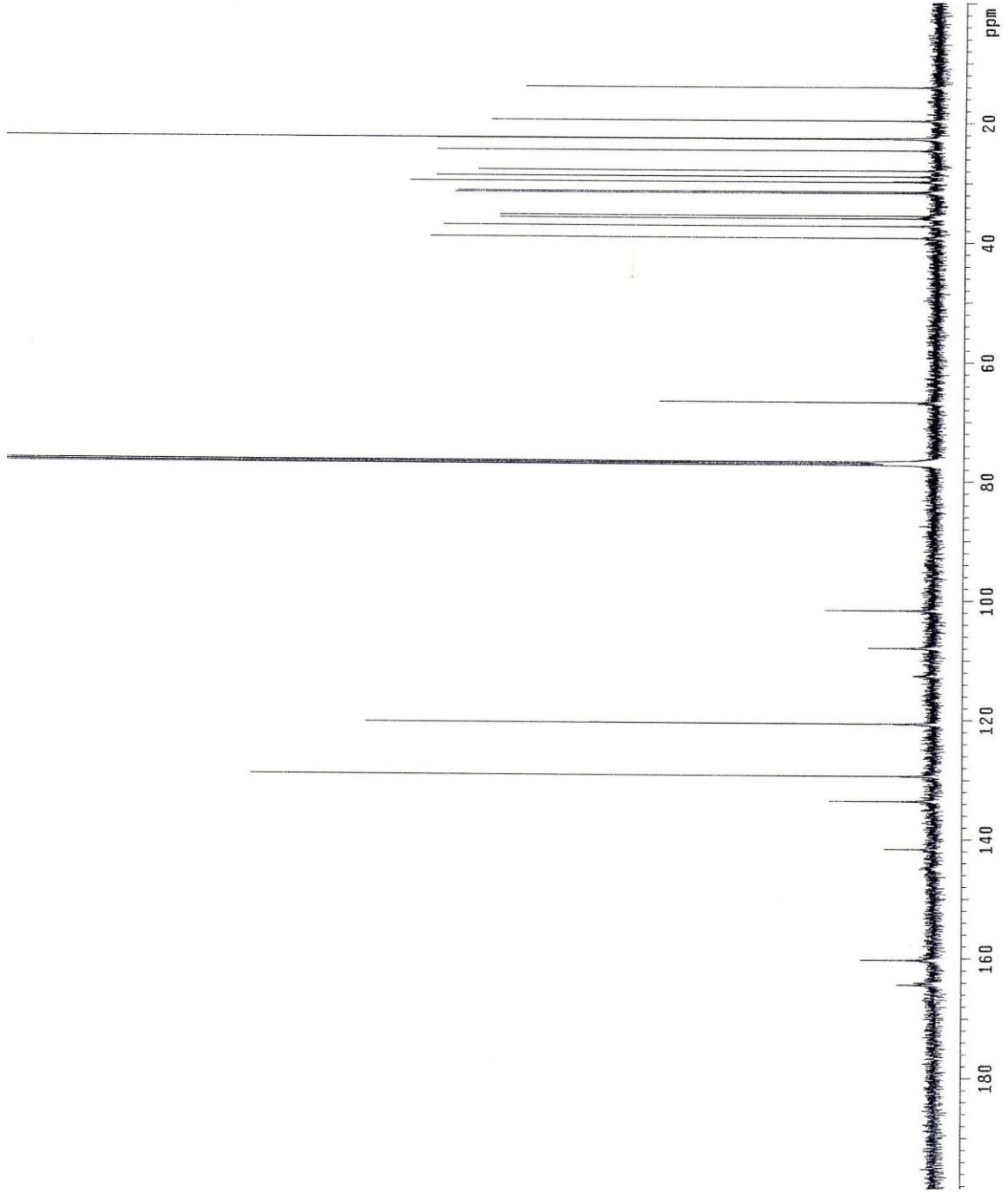


Şekil 5.74 Bileşik **11a**'nin UV spektrumu.

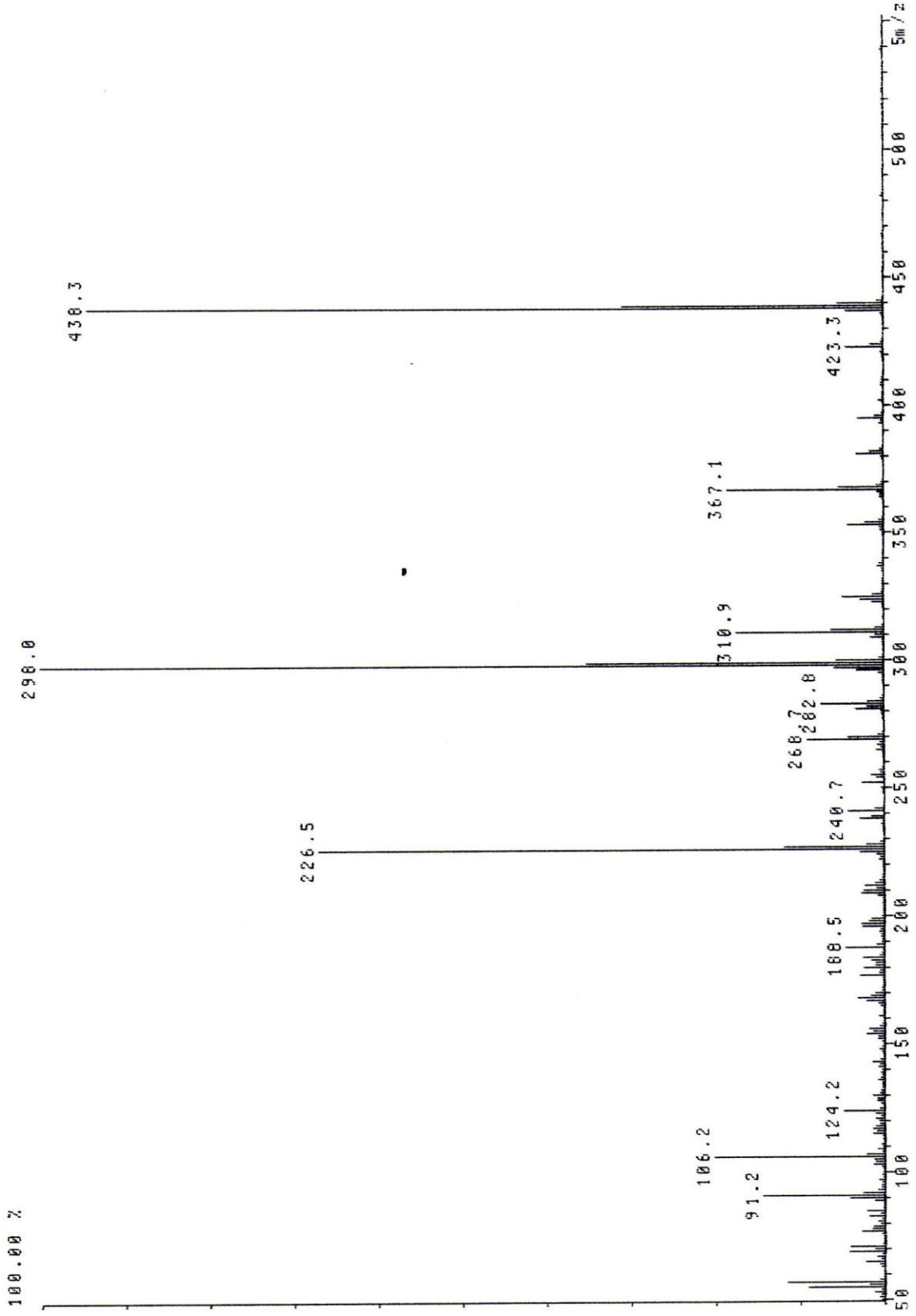


Şekil 5.75 Bileşik **11a**'nin IR spektrumu.

Şekil 5. 76 Bileşik **11a**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



Şekil 5.77 Bileşik **11a**'nın  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.

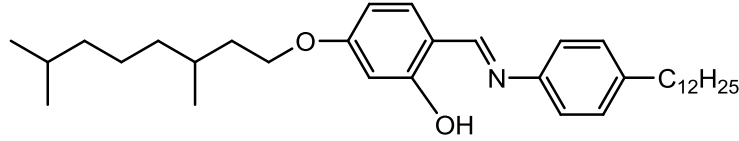


Şekil 5. 78 Bileşik 11a'nın MS spektrumu.



**5-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-[[4-dodesilfenilimino]metil]fenol** (11d) (C<sub>35</sub>H<sub>55</sub>NO<sub>2</sub>;

521.82 g/mol):



**11d**

**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(Dodesil)anilin

40 mg p-Toluensulfonikacid

20 ml Toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol)

**Verim:** 0.99, (% 76), koyu sarı kristal.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 343.0.

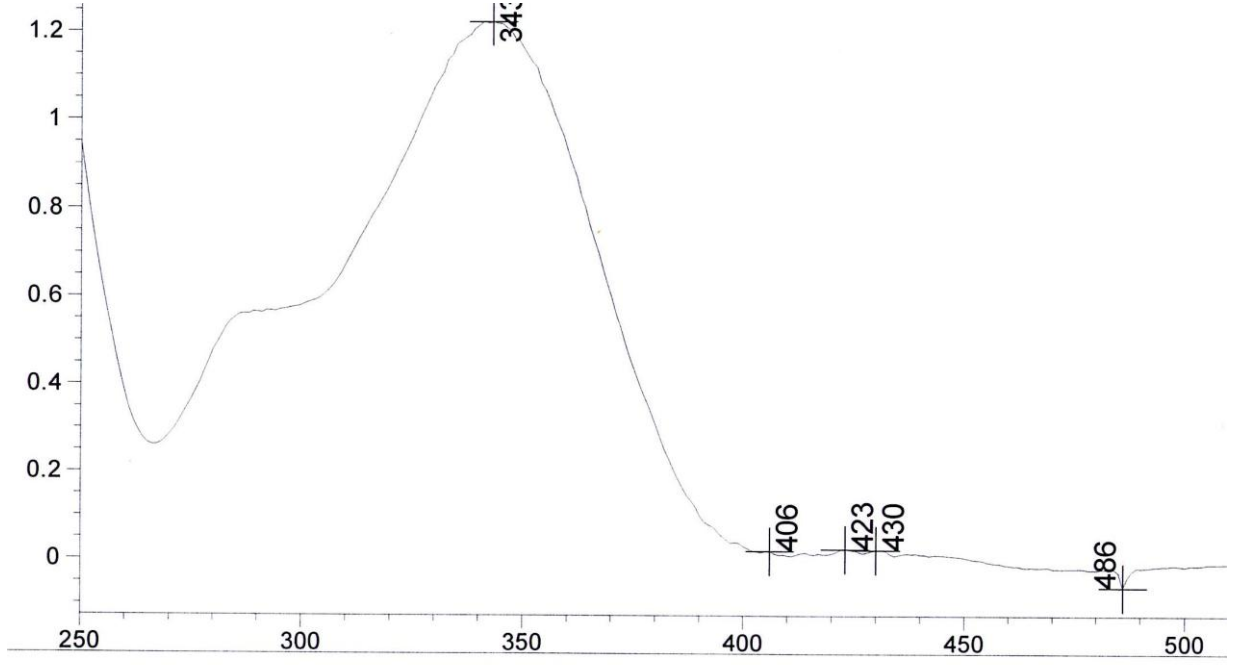
**IR:**  $\gamma$  = 1620 cm<sup>-1</sup> (C=N).

**<sup>1</sup>H-NMR :**  $\delta$  (ppm) = 13.85 (s; OH), 8.51 (s; HC=N), 7.28-7.19 (m; 5 aromatik H), 6.62-6.47 (m; 2 aromatik H), 4.07-4.00 (m; OCH<sub>2</sub>), 2.62 (t;  $J \approx 7.6$  Hz; CH<sub>2</sub>), 1.87-1.80, 1.67-1.50, 1.31-1.17 (3 m; 2 CH, 14 CH<sub>2</sub>), 0.94 (d;  $J \approx 6.3$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.89-0.86 (m; 3 CH<sub>3</sub>).

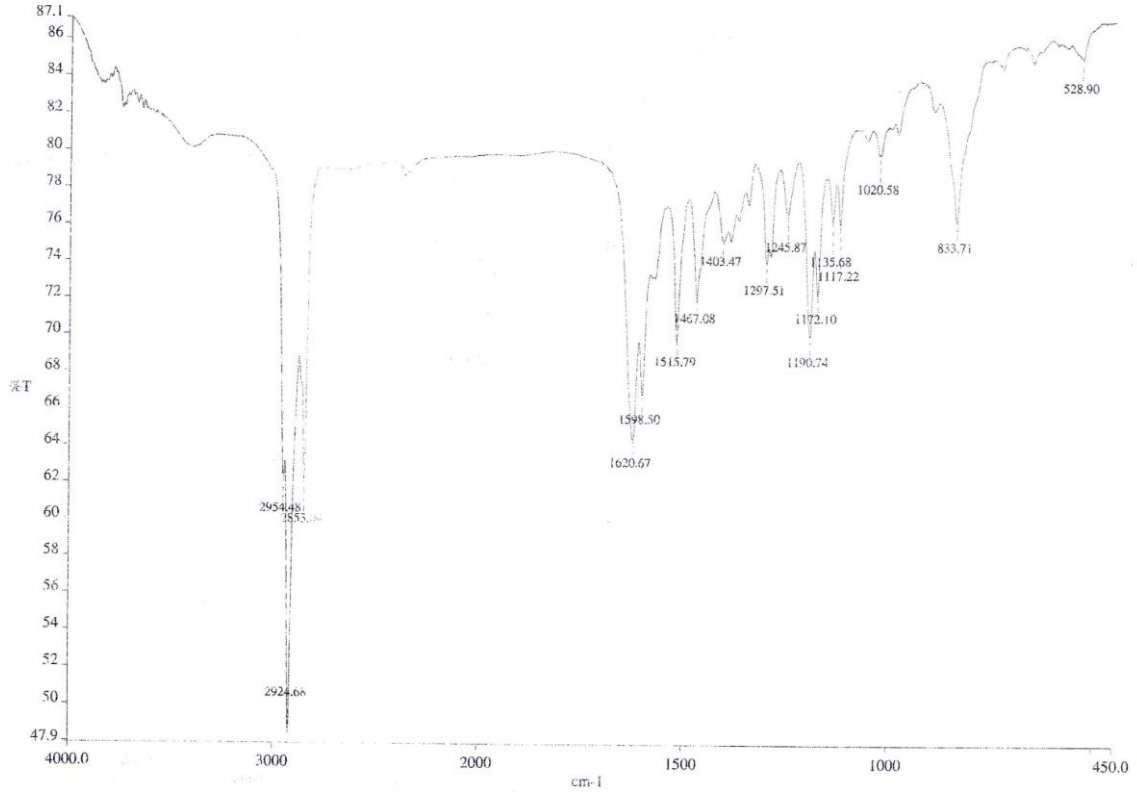
**<sup>13</sup>C-NMR:**  $\delta$  (ppm) = 164.52, 163.17, 158.13, 141.87, 112.34 (5s; 5 aromatik C), 160.14 (d; HC=N), 133.77, 129.42, 120.56, 108.16, 101.62 (5d; 5 aromatik CH), 66.78 (t; OCH<sub>2</sub>), 39.20, 37.22 (2t; 2 CH<sub>2</sub>), 35.93, 35.48 (2d; 2 CH), 31.89, 31.45, 29.81, 29.64, 29.63, 29.61, 29.56, 29.47, 29.32, 27.94, 24.61, 22.67, 22.66 (13t; 13 CH<sub>2</sub>), 22.57, 19.59, 14.08 (3q; 4 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z (%) = 522 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 382 (38) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 353 (5) [M<sup>+</sup> - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>], 226 (12) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>].

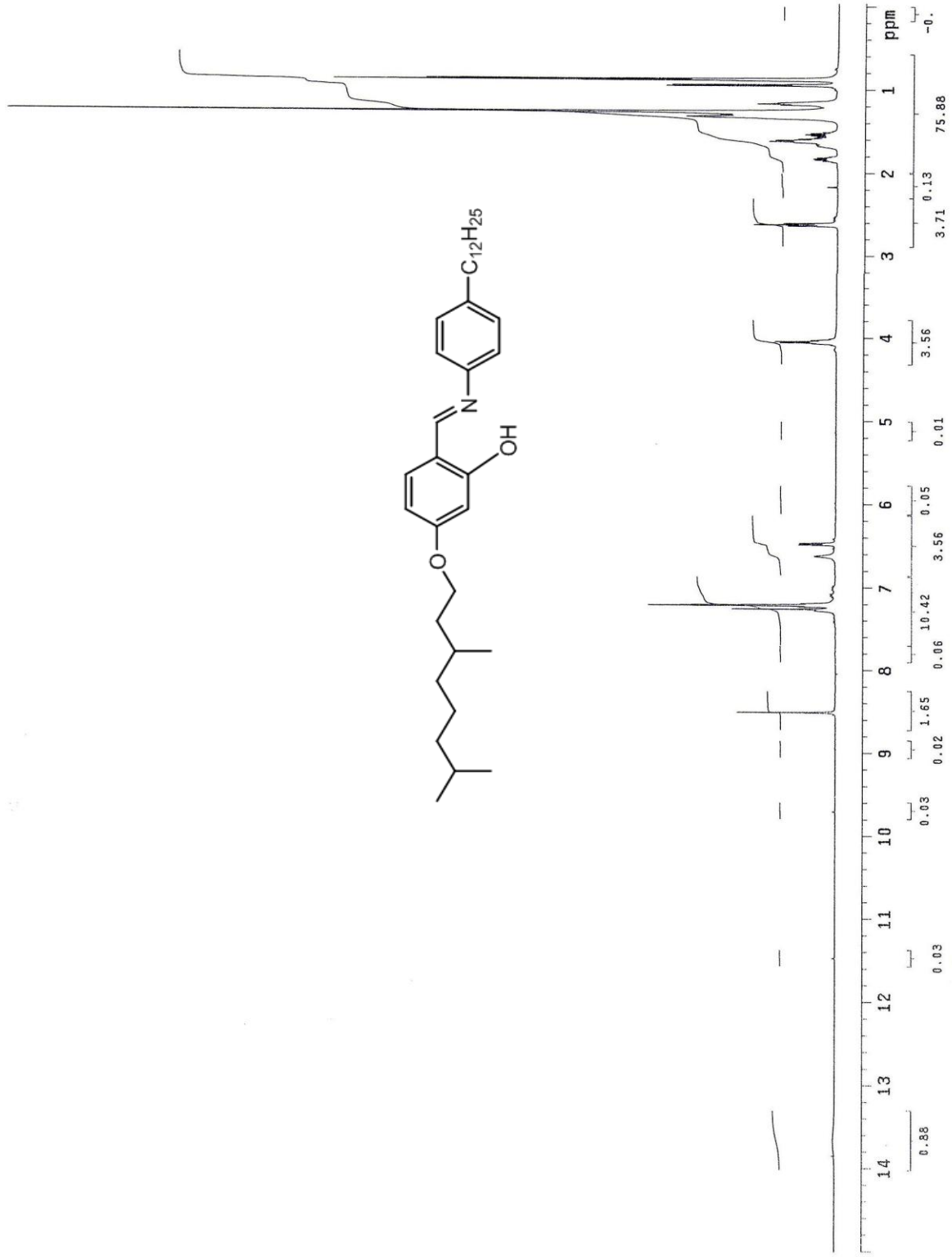
**EA:** Hesaplanan (%): C, 80.56; H, 10.62; N, 2.68; bulunan: C, 80.50; H, 10.71; N 2.48.

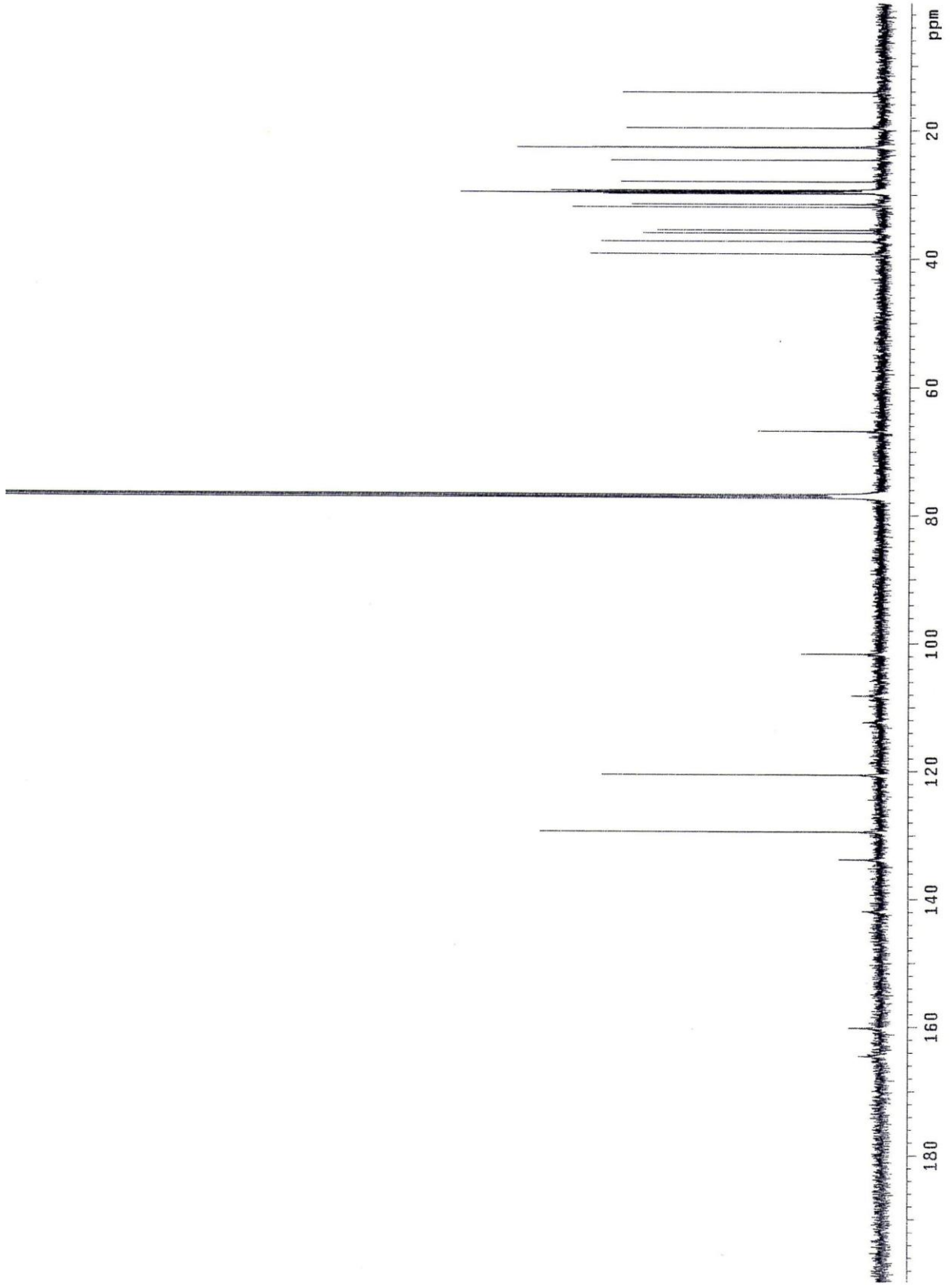


Şekil 5.79 Bileşik **11d**'nin UV spektrumu.

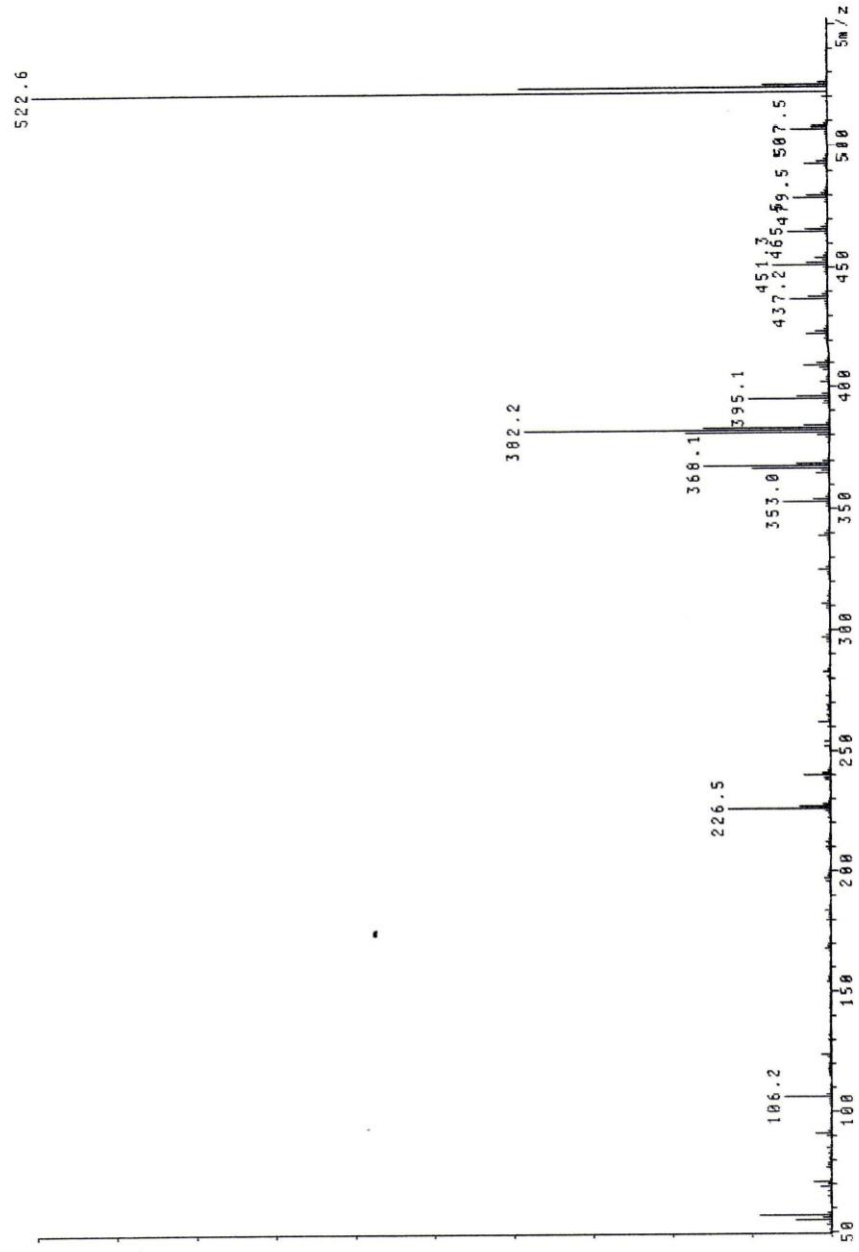


Şekil 5.80 Bileşik **11d**'nin IR spektrumu.

Şekil 5.81 Bileşik **11d**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

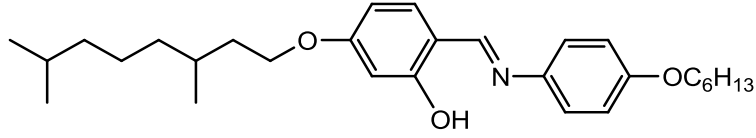


Şekil 5.82 Bileşik **11d**'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.



Şekil 5.83 Bileşik 11d'nin MS spektrumu.

**5-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-[[[4-hekziloksifenil]imino]metil]fenol (12a)** ( $C_{29}H_{43}NO_3$  ; 453.66 g/mol):



**12a**

**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(Hekziloksi)anilin

40 mg p-Toluensulfonikacid

20 ml Toluen

**Safılaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol)

**Verim:** 0.86 (%76), koyu sarı kristal.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 286.0, 349.0.

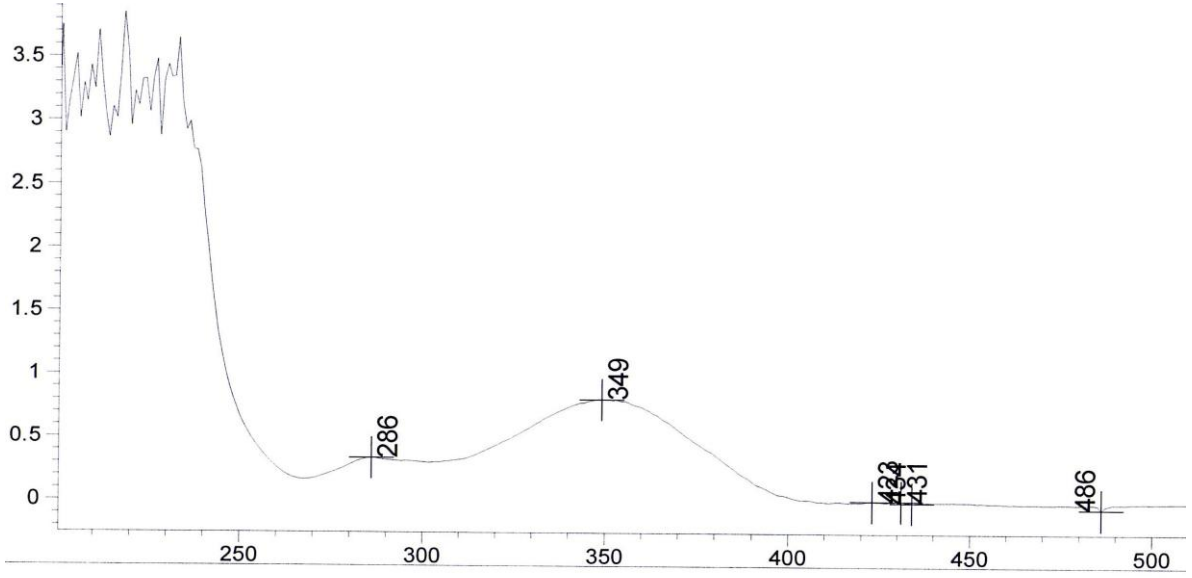
**IR:**  $\gamma = 1618 \text{ cm}^{-1}$  (C=N).

**$^1\text{H-NMR}$  :**  $\delta$  (ppm) = 13.78 (s; OH), 8.49 (s; HC=N), 7.25-7.22 (m; 3 aromatik H), 6.92 (d,  $J \approx 8.5$  Hz; 2 aromatik H), 6.56-6.46 (m; 2 aromatik H), 4.05-3.96 (m; 2 OCH<sub>2</sub>), 1.86-1.81, 1.79-1.46, 1.35-1.16 (3m; 2 CH, 8 CH<sub>2</sub>), 0.94 (d,  $J \approx 6.5$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.93-0.87 (m; 3 CH<sub>3</sub>).

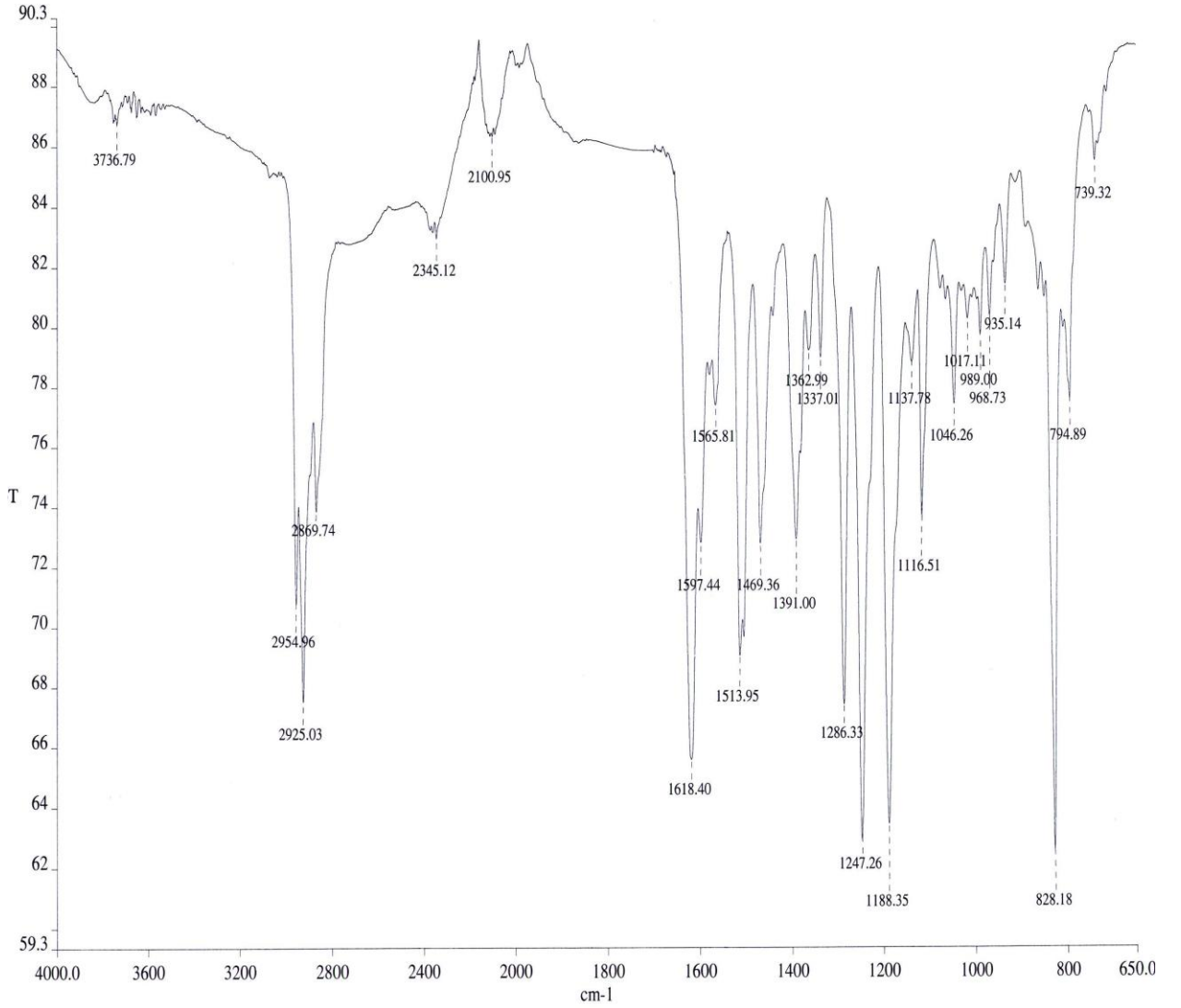
**$^{13}\text{C-NMR}$ :**  $\delta$  (ppm) = 164.02, 163.17, 158.16, 141.18, 112.65 (5s; 5 aromatik C), 159.17 (d; HC=N), 133.41, 121.84, 115.23, 107.82, 101.61 (5d; 5 aromatik CH), 68.36, 66.68 (2t; OCH<sub>2</sub>), 39.20 (t; CH<sub>2</sub>), 37.23, 35.96 (2d; CH), 31.56, 29.82, 29.20, 27.95, 27.94, 25.68, 22.67 (7t; 7 CH<sub>2</sub>), 22.57, 19.60, 14.0 (3q; 4 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z (%) = 454 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 369 (10) [M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>], 313 (45) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 228 (52) [M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>].

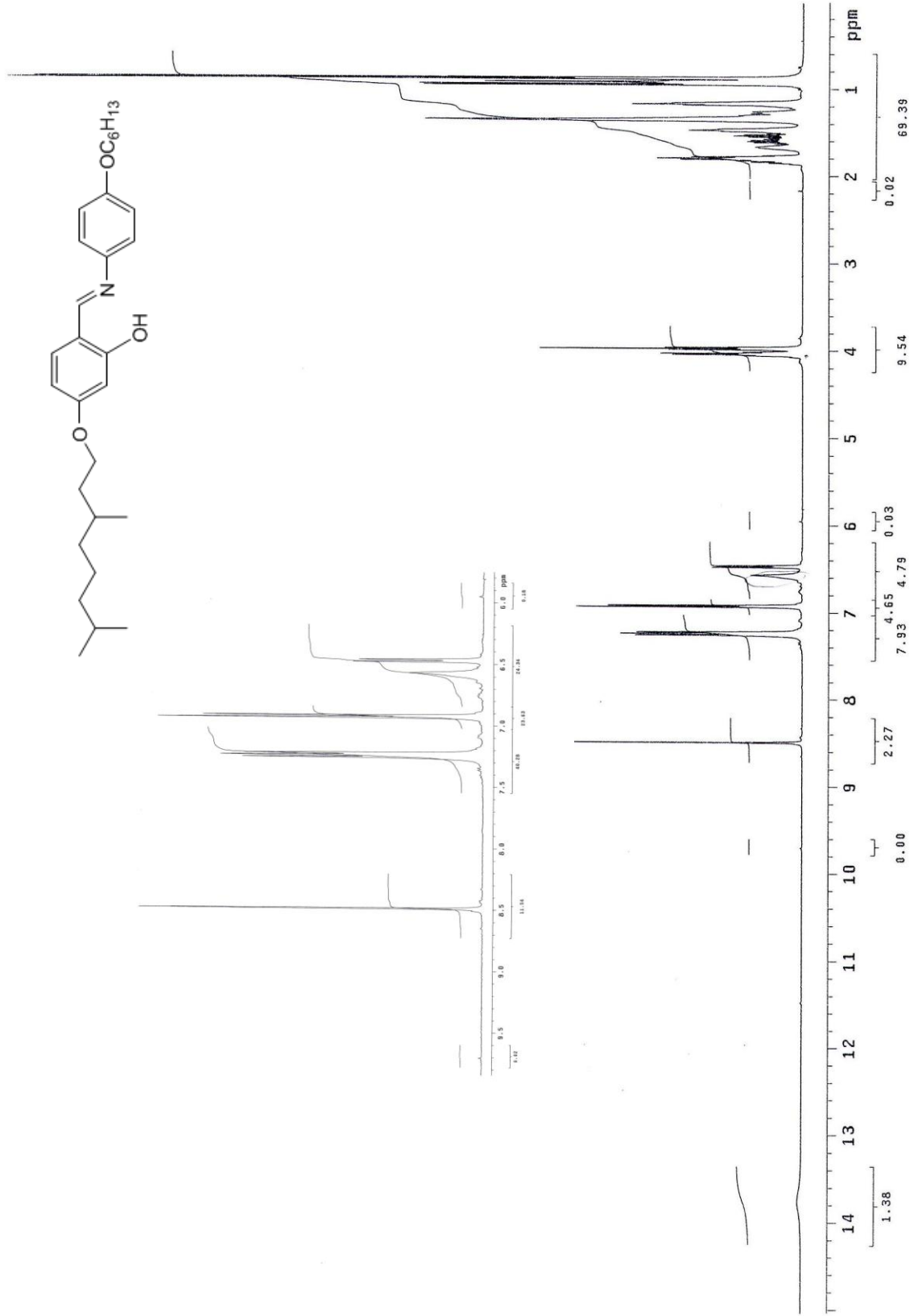
**EA:** Hesaplanan (%): C, 76.78; H, 9.55; N, 3.09; bulunan: C, 77.01; H, 9.60; N, 2.86.



Şekil 5.84 Bileşik **12a**'nın UV spektrumu.

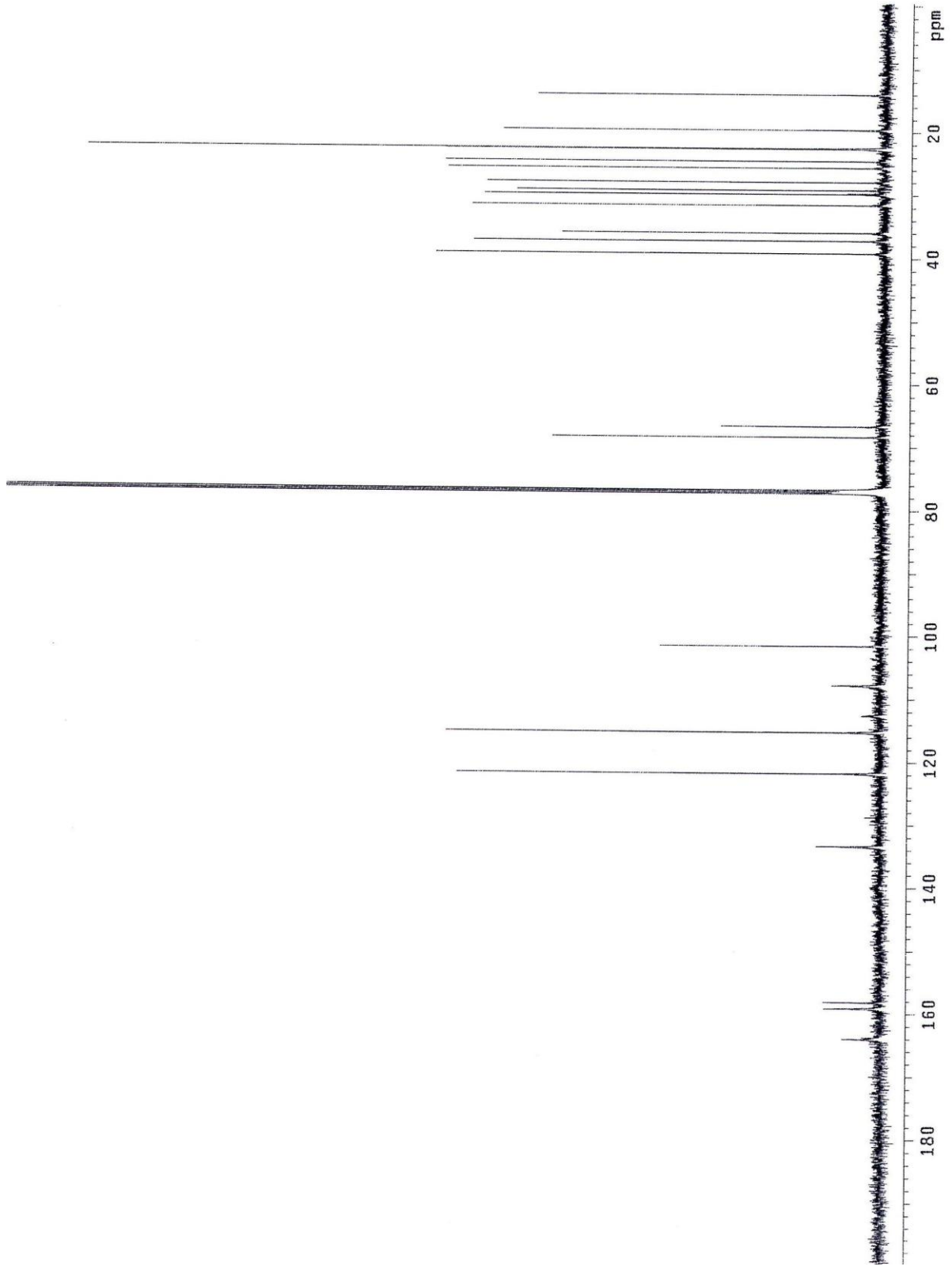


Şekil 5.85 Bileşik **12a**'nın IR spektrumu.

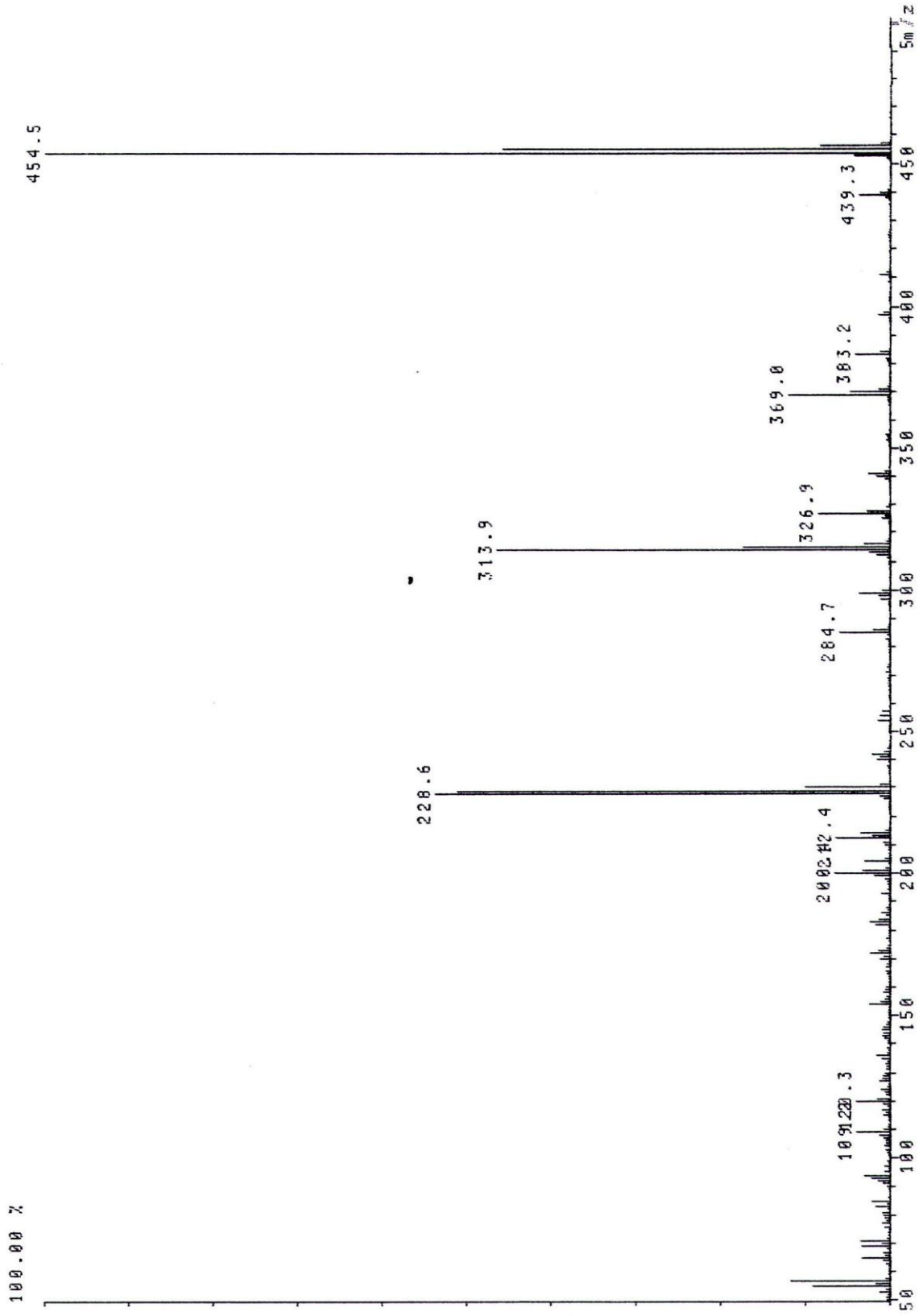


Şekil 5. 86 Bileşik **12a**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



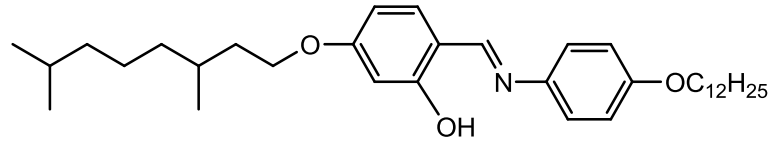


Şekil 5. 87 Bileşik 12a'nın  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.



Şekil 5.88 Bileşik 12a'nın MS spektrumu.

**5-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-[[[4-dodesiloksifenil]imino]metil]fenol (12d)** ( $C_{35}H_{55}NO_3$ ; 537.82 g/mol):



**12d**

**Reaktifler:**

2.5 mmol 4-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-hidroksibenzaldehid

3 mmol 4-(Dodesiloksil)anilin

40 mg p-Toluensulfonik asid

20 ml Toluen

**Saflaştırma:** Birkaç kez kristalizasyon (aseton/metanol).

**Verim:** 0.95 (%71), koyu sarı kristal.

**UV-VIS:**  $\lambda$  (nm) = 286.0, 353.0.

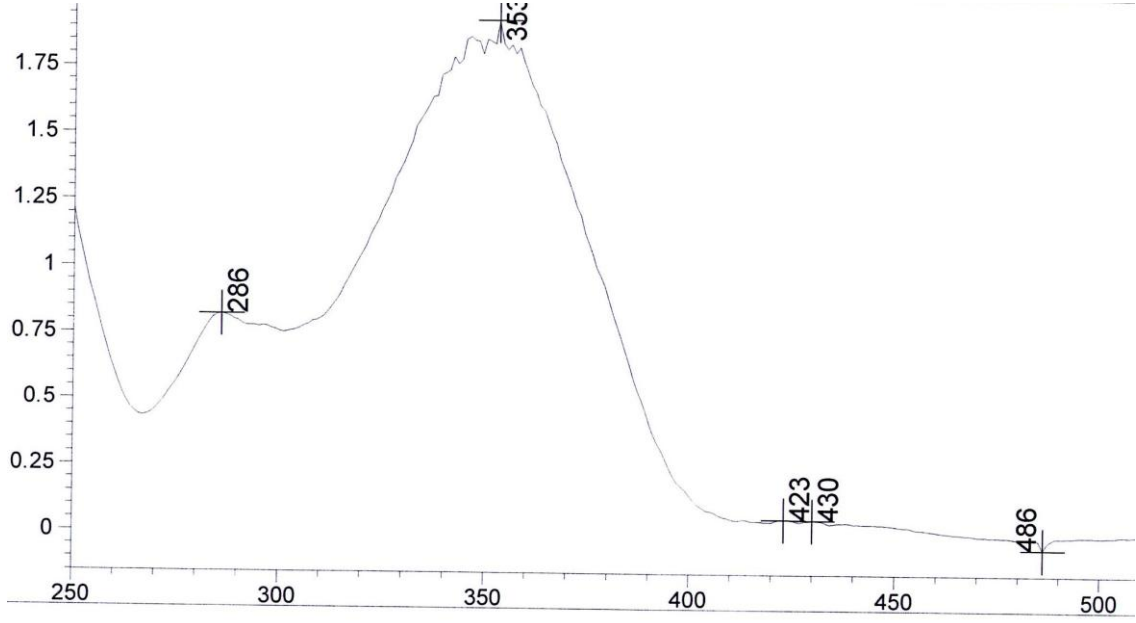
**IR:**  $\gamma=1615\text{ cm}^{-1}$  (C=N)

**$^1\text{H-NMR}$**  :  $\delta$  (ppm) = 13.68 (s; OH), 8.49 (s; HC=N), 7.26-7.23 (m; 3 aromatik H), 6.93 (d,  $J \approx 8.3$  Hz; 2 aromatik H), 6.60-6.46 (m; 2 aromatik H), 4.04-3.96 (m; 2 OCH<sub>2</sub>), 1.91-1.78, 1.76-1.43, 1.34-1.16 (3m; 2 CH, 14 CH<sub>2</sub>), 0.94 (d,  $J \approx 6.5$  Hz CH<sub>3</sub>), 0.90-0.87 (m; 2 CH<sub>3</sub>).

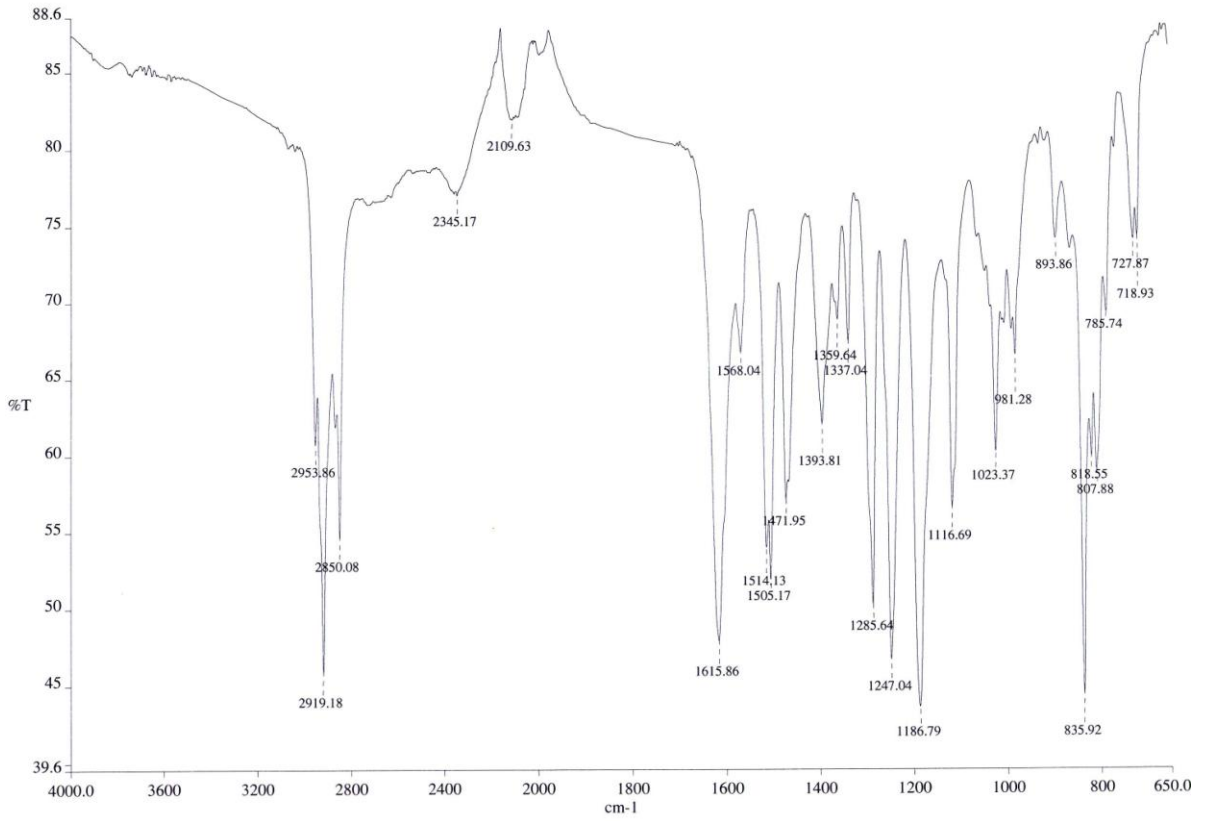
**$^{13}\text{C-NMR}$** :  $\delta$  (ppm) = 164.11, 163.17, 158.25, 141.18, 112.45 (5s; 5 aromatik C), 159.03 (d; HC=N) 133.55, 121.80, 115.27, 108.0, 101.65 (5d; 5 aromatik CH), 68.38, 66.74 (t; 2 OCH<sub>2</sub>), 39.20 (t; CH<sub>2</sub>), 37.23, 35.95 (d; CH), 31.89, 29.81, 29.63, 29.61, 29.57, 29.55, 29.37, 29.32, 27.94, 26.00, 24.61, 22.67, 22.66, (13t; 13 CH<sub>2</sub>), 22.57, 19.60, 14.08 (3q; 4 CH<sub>3</sub>).

**MS:** m/z (%) = 538 (100) [M+1]<sup>+</sup>, 398 (22) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>], 369 (13) [M<sup>+</sup> - C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>].

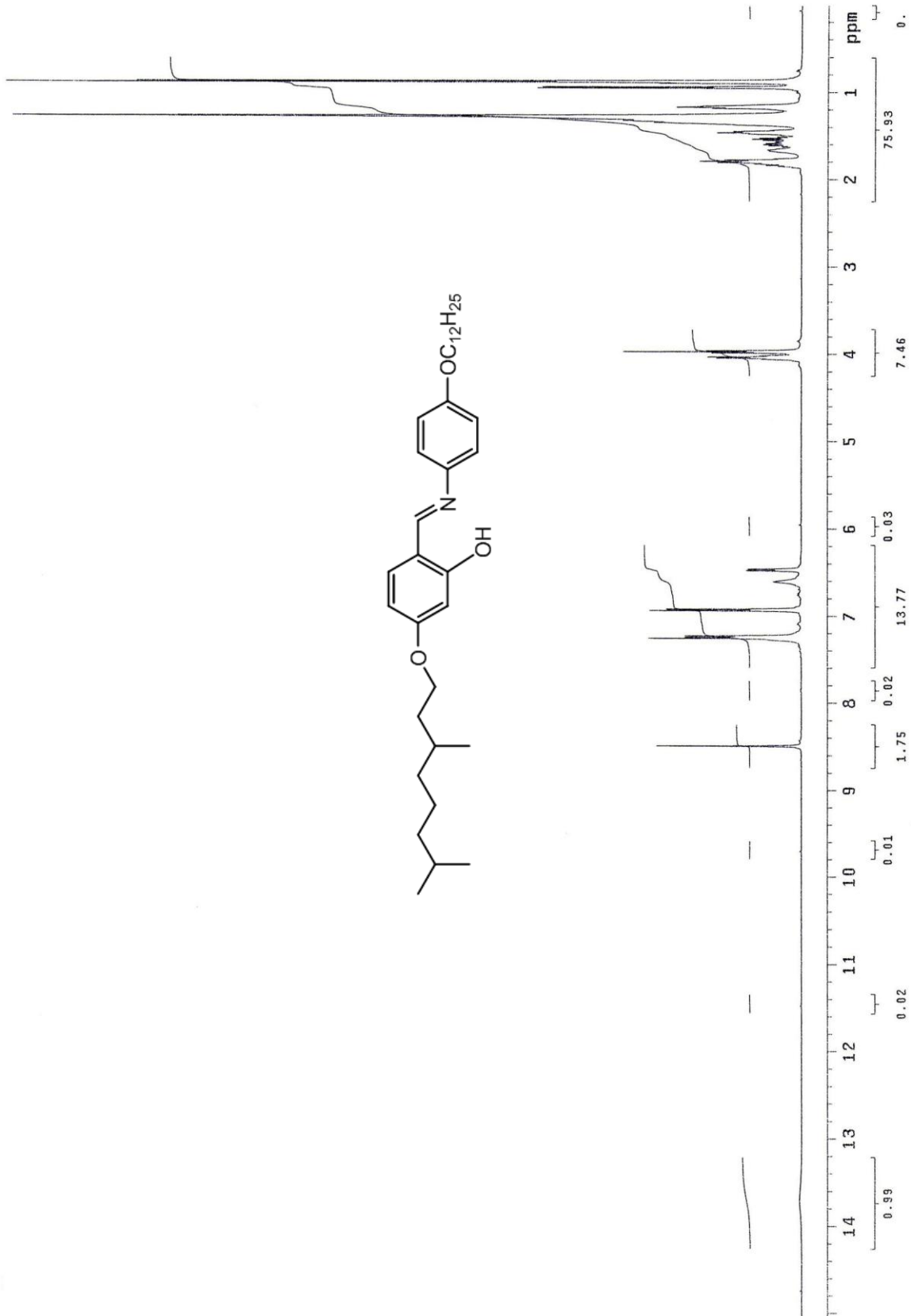
**EA:** Hesaplanan (%): C, 78.16; H, 10.31; N, 2.60; bulunan: C, 78.41; H, 10.39; N, 2.40.

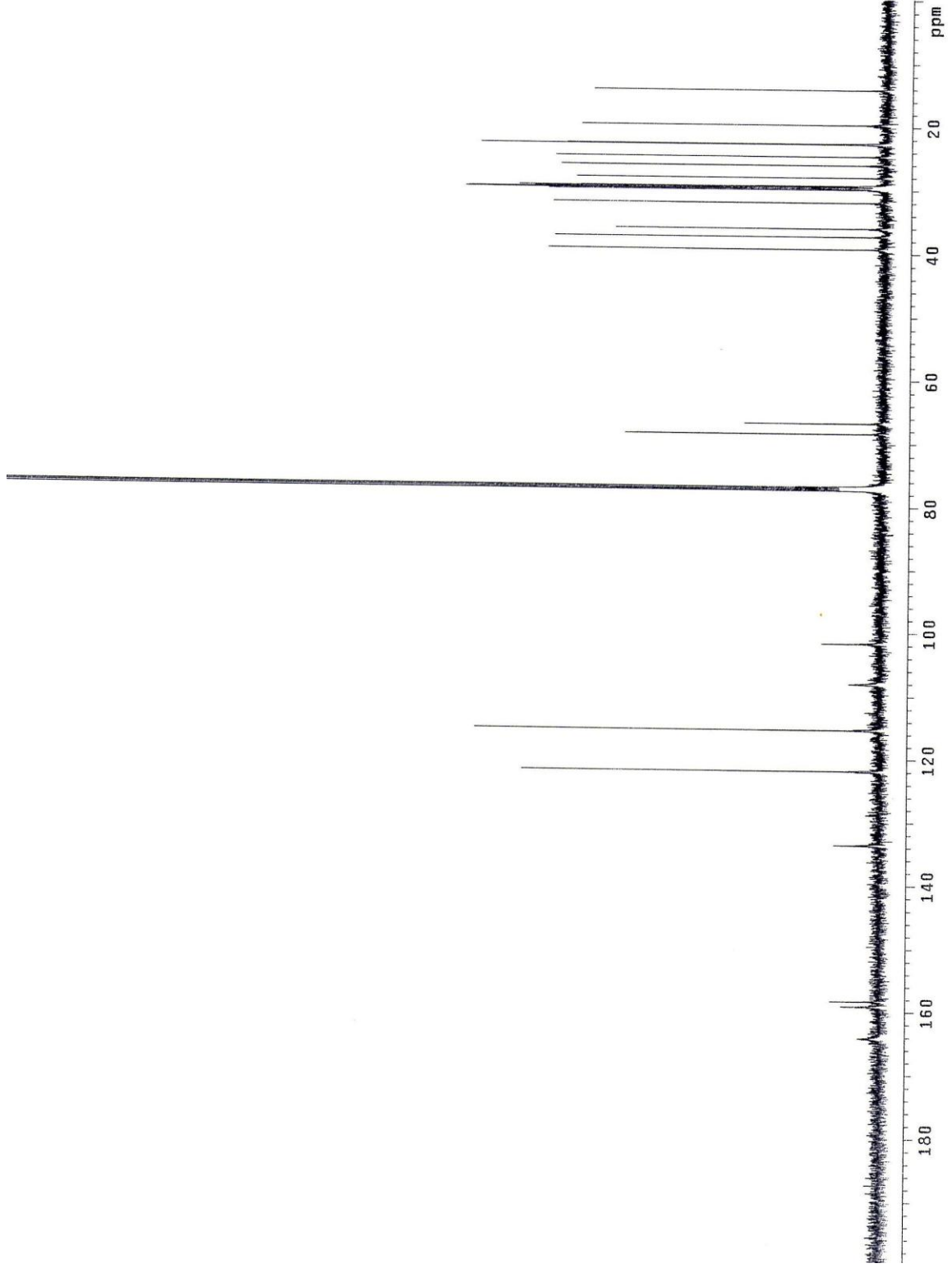


Şekil 5.89 Bileşik **12d**'nin UV spektrumu.

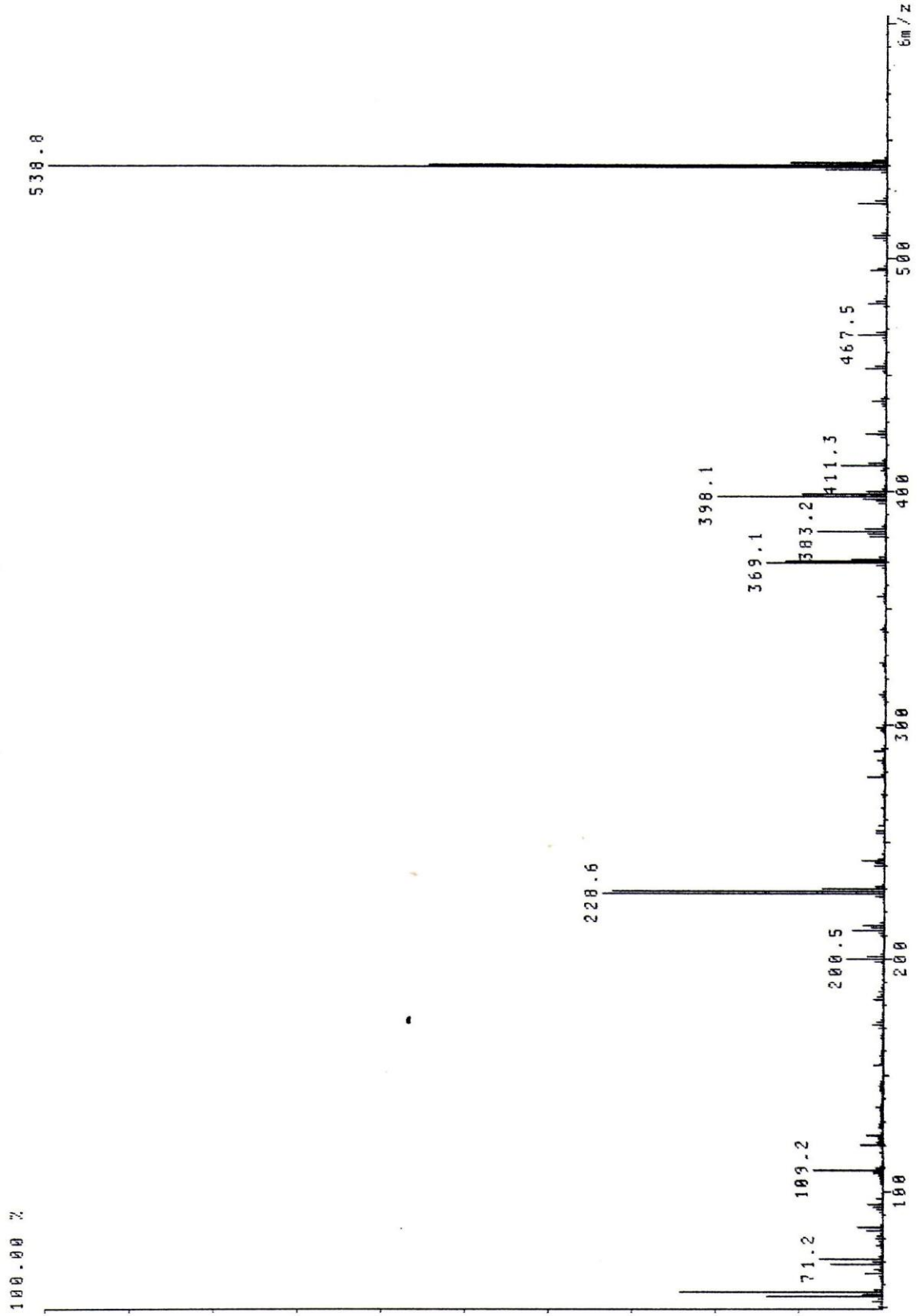


Şekil 5.90 Bileşik **12d**'nin IR spektrumu.

Şekil 5. 91 Bileşik **12d**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



Şekil 5.92 Bileşik **12d**'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.



Şekil 5.93 Bileşik 12d'nin MS spektrumu.

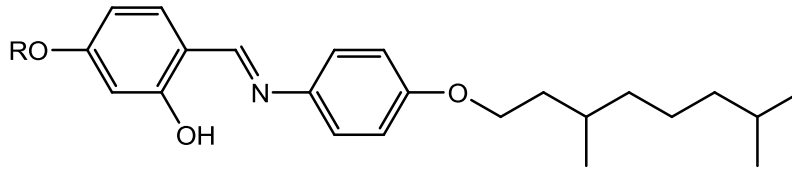
## 5.2 Sıvı Kristal Özelliklerin İncelenmesi

### 5.2.1 4-(3,7-Dimetiloktiloksi)anilin Türevi Salisilaldiminlerin Mesomorfik Özellikleri

3,7-Dimetiloktiloksi dallanmış zincirini içeren Salisilaldimin Bileşikleri **9a-f**'nin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, Leitz Laborlux 12 Pol Polarizasyon Mikroskobu ve Linkam TMS 93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcı tabla kullanılarak belirlenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Perkin-Elmer DSC-7 diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin<sup>-1</sup>) elde edilmiştir.

Salisilaldimin **9a-f**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Salisilaldimin Bileşikleri **9a-f**'nin faz geçiş sıcaklıkları<sup>a</sup> (°C) ve entalpi<sup>a</sup> (kJ mol<sup>-1</sup>) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.

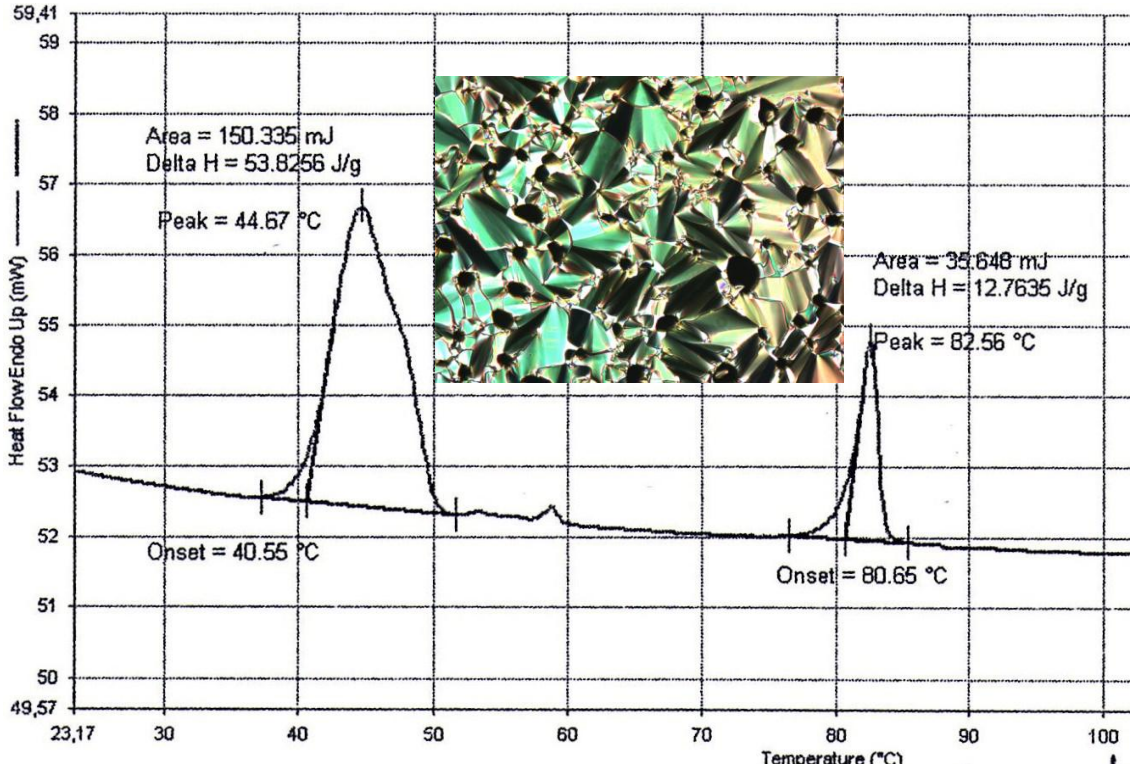


Bileşik	R	T °C ( $\Delta H$ kJ/mol)
<b>9a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 44.7 (24.4) SmC 82.6 (5.8) Iso
<b>9b</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	K 45.0 (1.4) SmC 86.5 (7.3) Iso
<b>9c</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 34.3 (25.0) SmC 87.6 (7.9) Iso
<b>9d</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	K 61.2 (53.9) SmC 86.2 (9.4) Iso
<b>9e</b>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	K 51.4 (47.5) SmC 85.2 (9.0) Iso
<b>9f</b>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	K 58.7 (52.1) SmC 82.6 (8.6) Iso

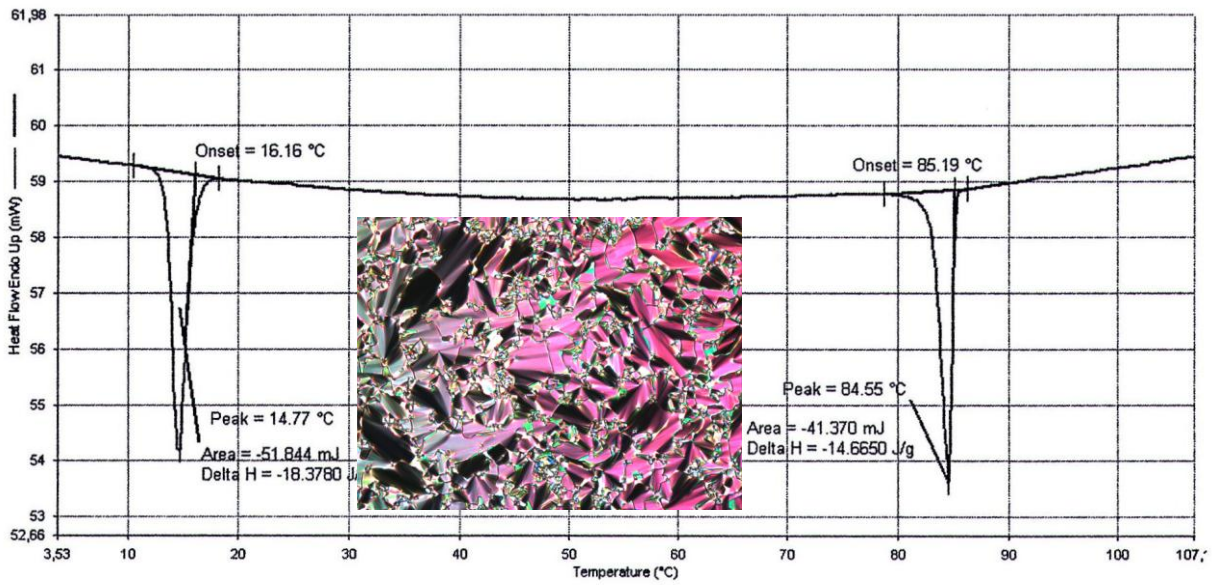
<sup>a</sup>Erime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min<sup>-1</sup> oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.

Enansiyotropik mesomorfizm gösteren Salisilaldimin Bileşikleri **9a-f**'nin soğutma sırasındaki mesofaz tekstürleri ve DSC termogramları Şekil 5.94-Şekil 5.99'da verilmiştir.

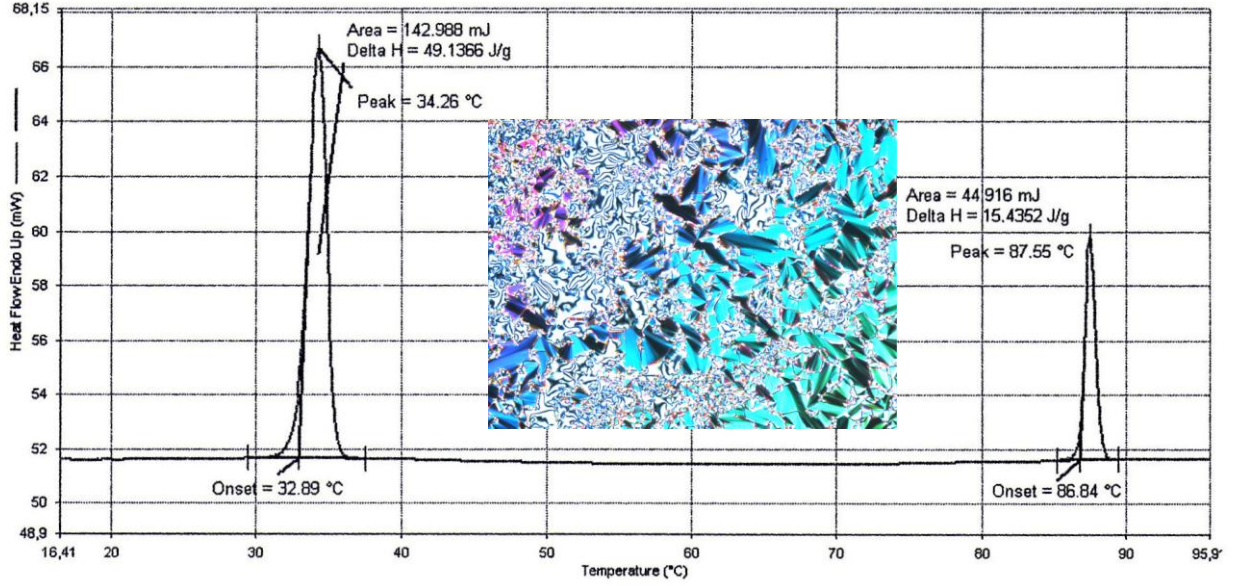




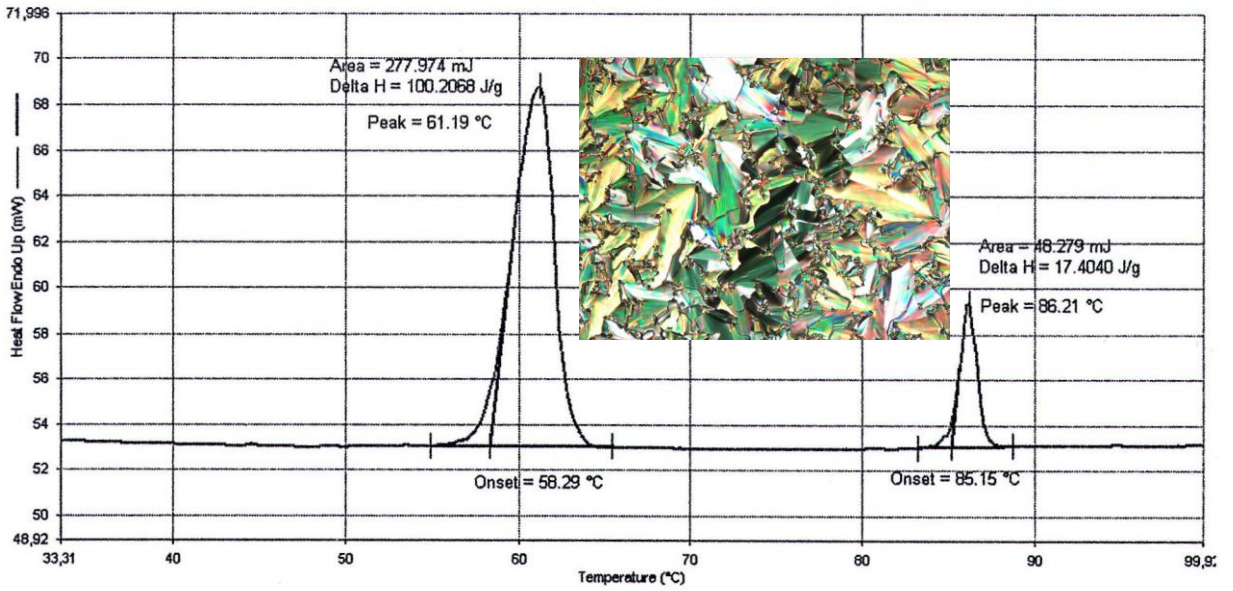
Şekil 5.94 Bileşik **9a**'nın DSC termogramı (ısıtma) ve 76 °C'de SmC mesofaz tekstürü.



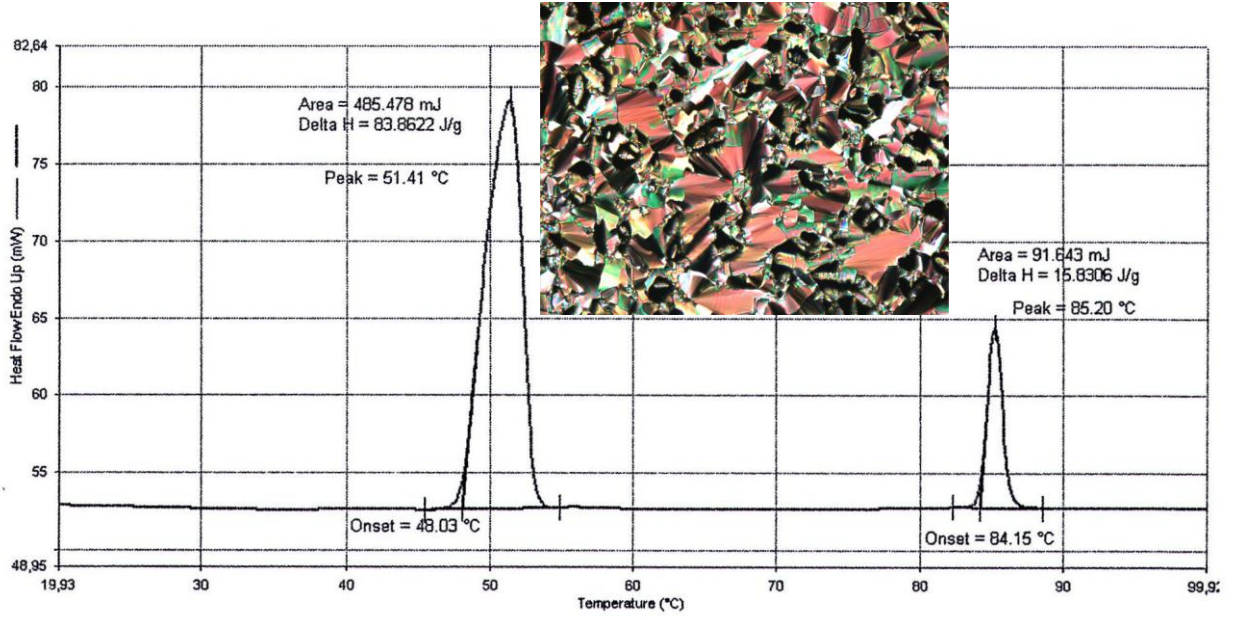
Şekil 5.95 Bileşik **9b**'nin DSC termogramı (soğutma) ve 79 °C'de SmC mesofaz tekstürü.



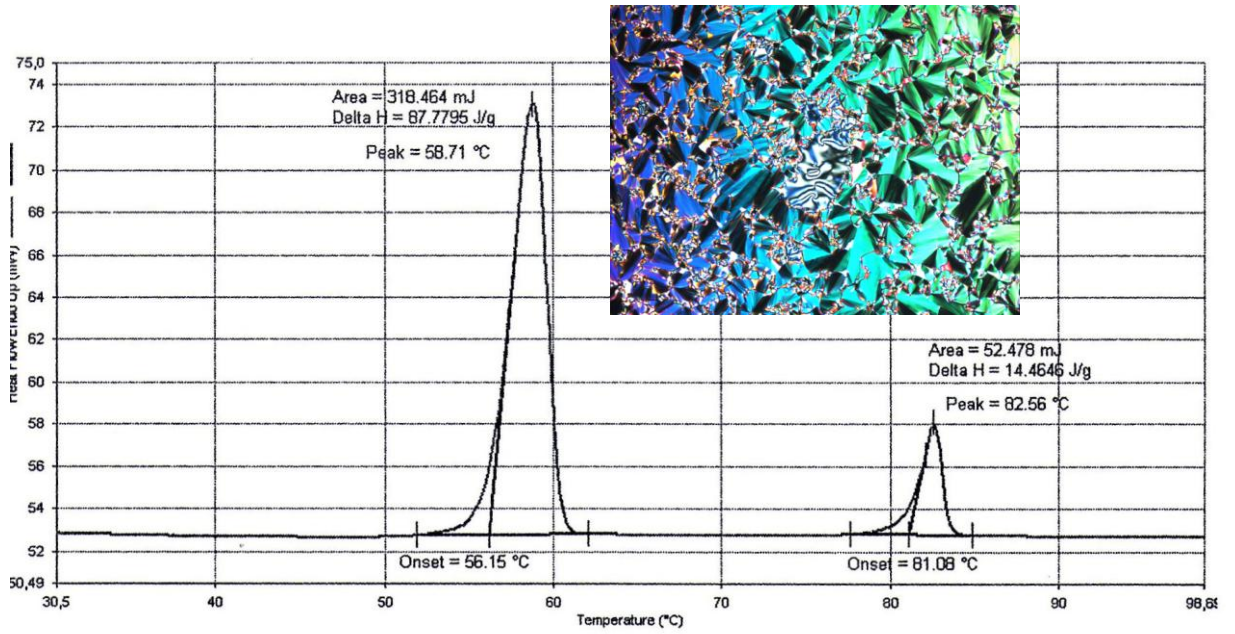
Şekil 5.96 Bileşik **9c**'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 81 °C'de SmC mesofaz tekstürü.



Şekil 5.97 Bileşik **9d**'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 75 °C'de SmC mesofaz tekstürü.



Şekil 5.98 Bileşik **9e**'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 72 °C'de SmC mesofaz tekstürü.

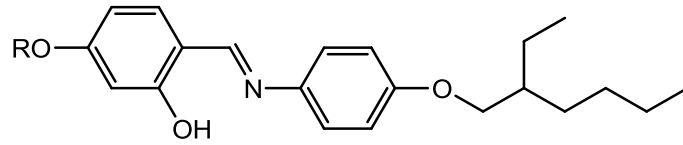


Şekil 5.99 Bileşik **9f**'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 69 °C'de SmC mesofaz tekstürü.

### 5.2.2 4-(2-Etilhekziloksi)anilin Türevi Salisilaldiminlerin Mesomorfik Özellikleri

2-Etilhekziloksi dallanmış zincirini içeren Salisilaldimin Bileşikleri **10a-f**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Bileşik **10a-f**'nin mesomorfik özellik göstermediği saptanmıştır.

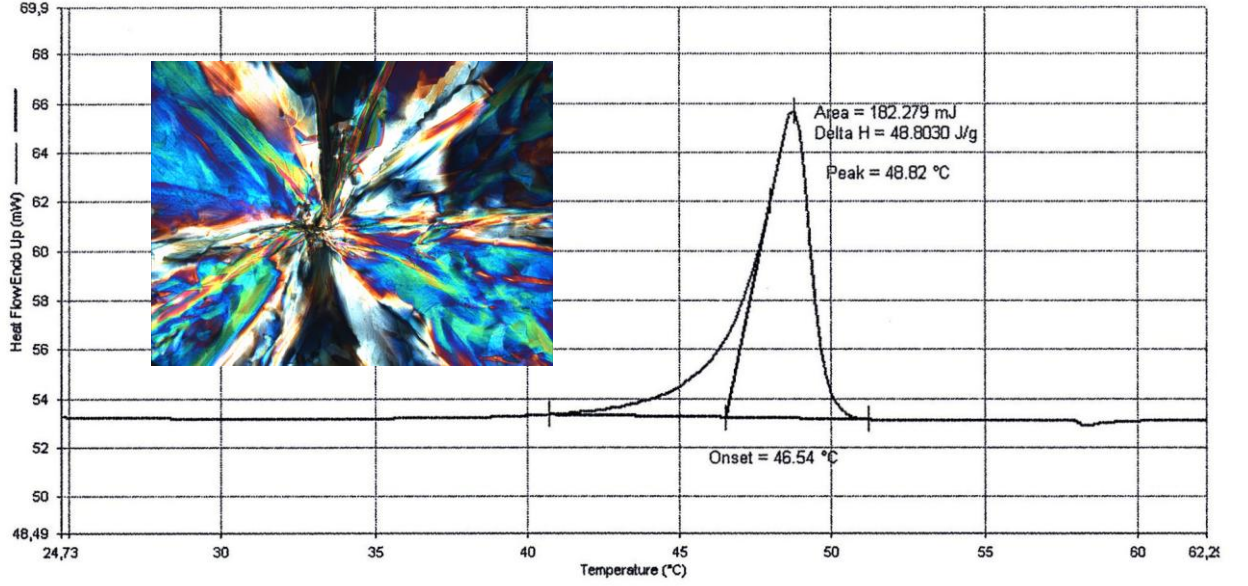
Çizelge 5.2 Salisilaldimin Bileşikleri **10a-f**'nin faz geçiş sıcaklıkları<sup>a</sup> (°C) ve entalpi<sup>a</sup> (kJ mol<sup>-1</sup>) değerleri: K: kristal ve Iso: isotropik mesofaz.



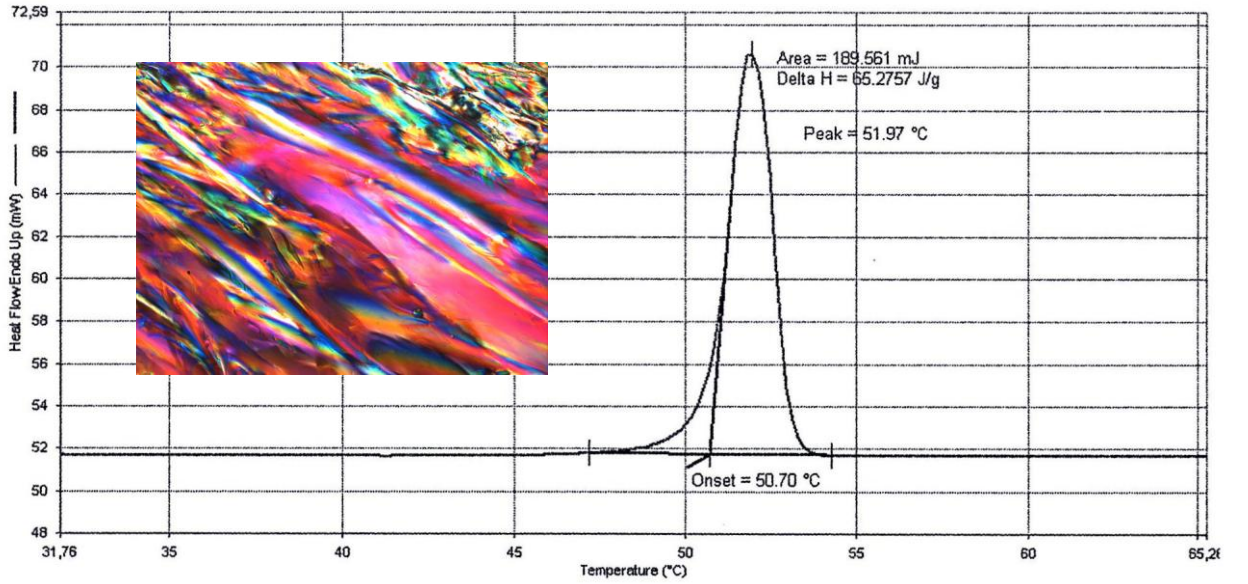
Bileşik	R	T °C ( $\Delta H$ kJ/mol)
<b>10a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 48.8 (20.8) Iso
<b>10b</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	K 52.0 (29.6) Iso
<b>10c</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 56.9 (41.8) Iso
<b>10d</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	K 54.1 (37.5) Iso
<b>10e</b>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	K 61.7 (46.7) Iso
<b>10f</b>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	K 57.6 (63.4) Iso

<sup>a</sup>Erime prosesleri için 10.0 °C min<sup>-1</sup> oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir.

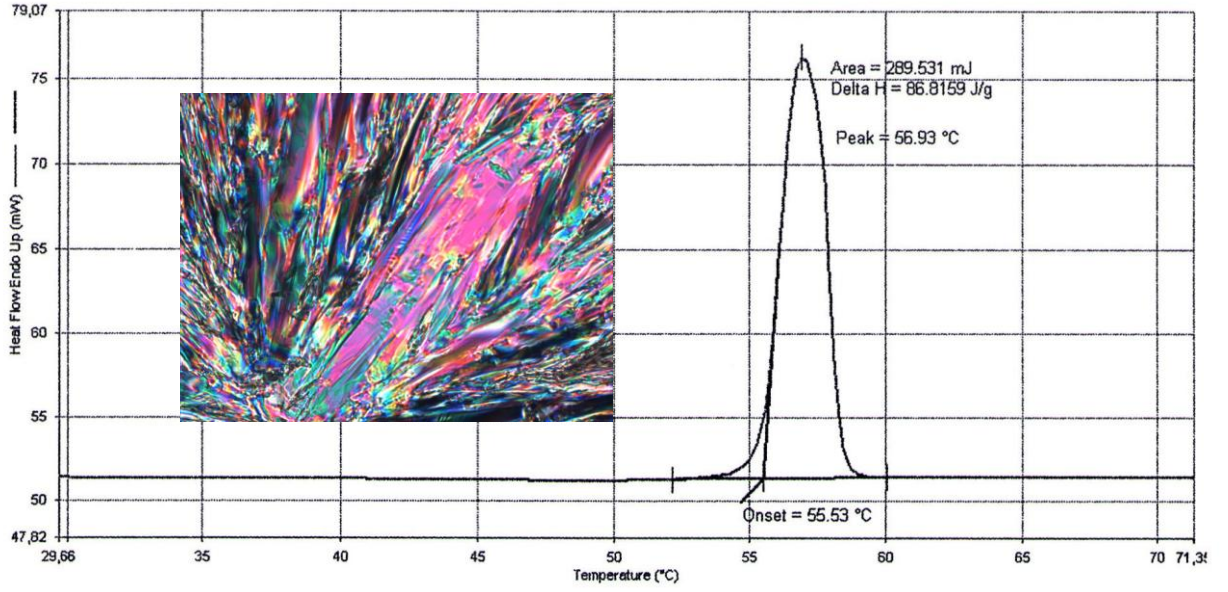
Salisilaldimin Bileşikleri **10a-f**'nin soğutma sırasındaki kristal fotoğrafları ve DSC termogramları Şekil 5.100-Şekil 5.105'de verilmiştir.



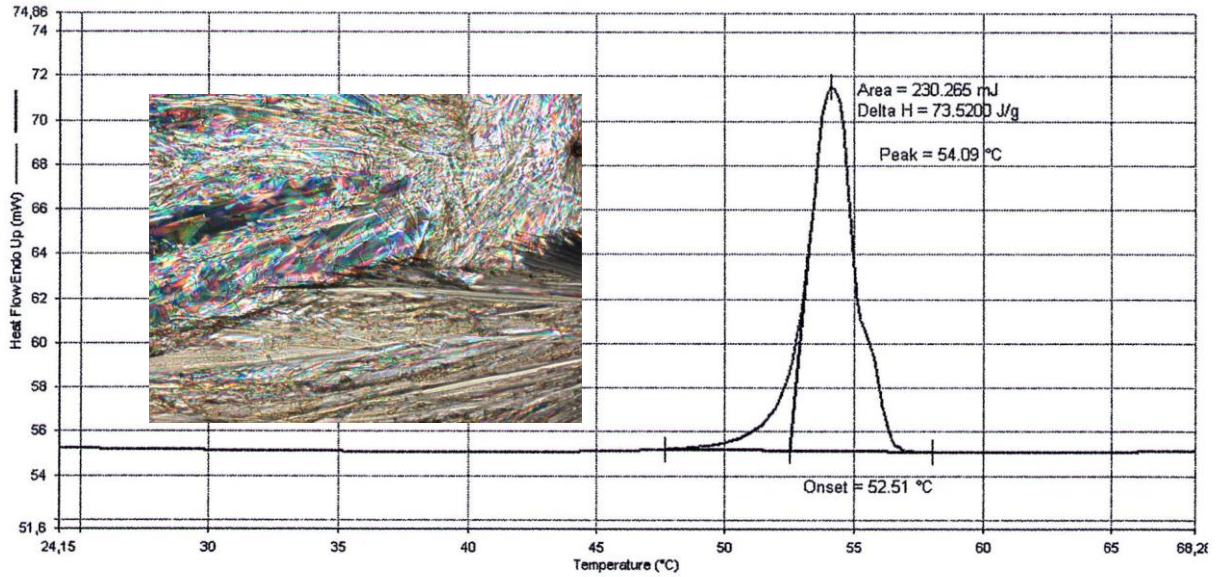
Şekil 5.100 Bileşik **10a**'nın DSC termogramı (ısıtma) ve 29 °C'de kristal fotoğrafı.



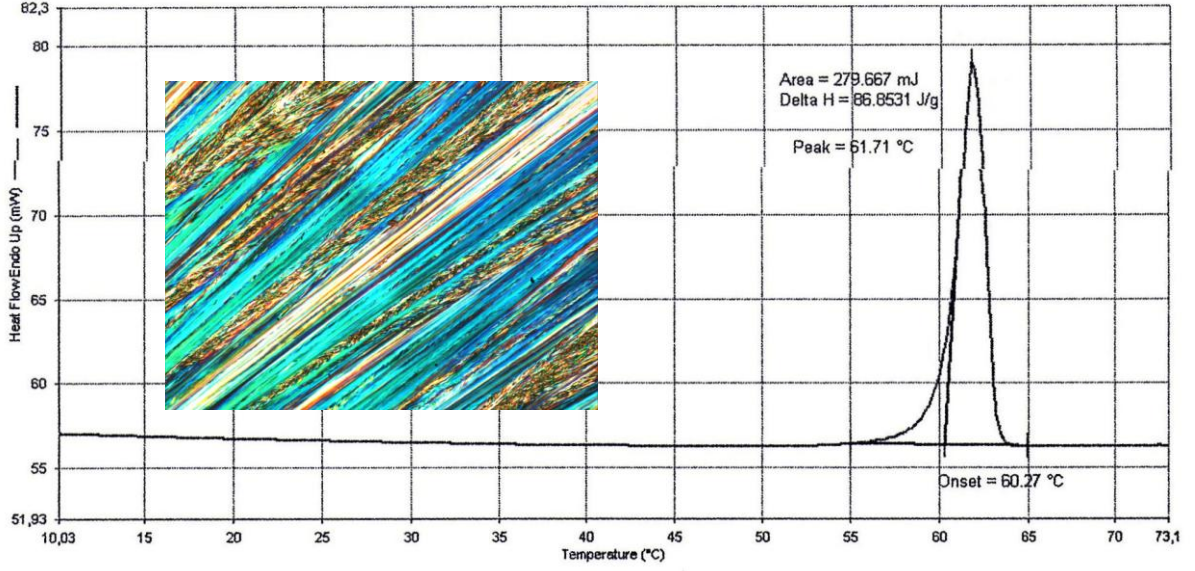
Şekil 5.101 Bileşik **10b**'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 34 °C'de kristal fotoğrafı.



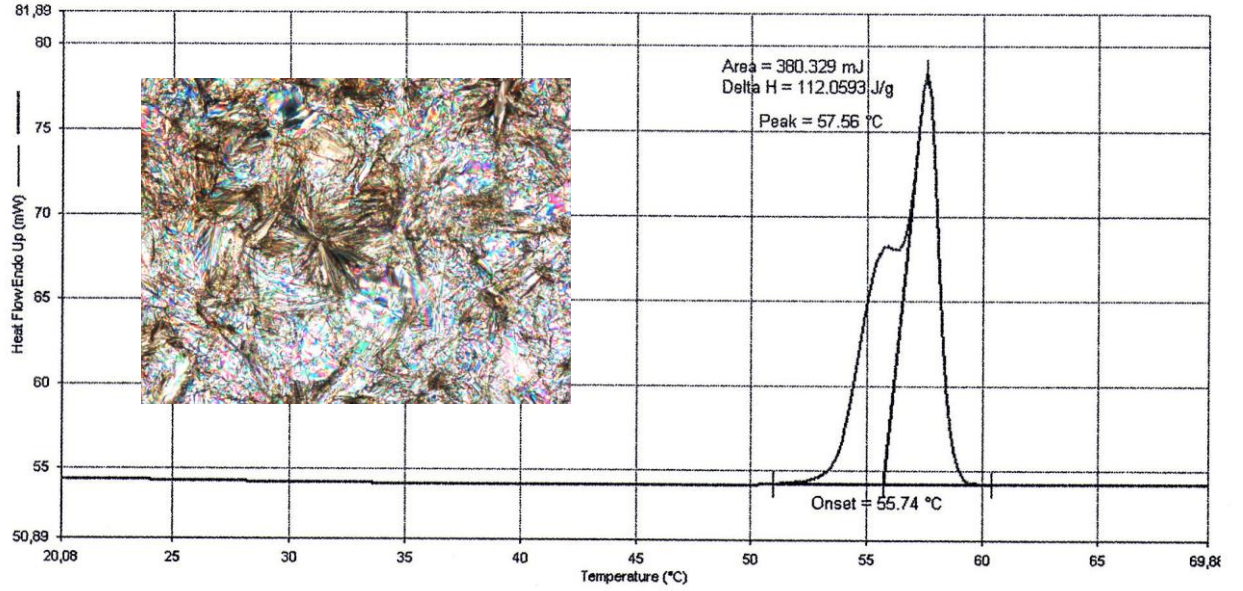
Şekil 5.102 Bileşik **10c**'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 41 °C'de kristal fotoğrafı.



Şekil 5.103 Bileşik **10d**'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 43 °C'de kristal fotoğrafı.



Şekil 5.104 Bileşik **10e**'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 46 °C'de kristal fotoğrafı.

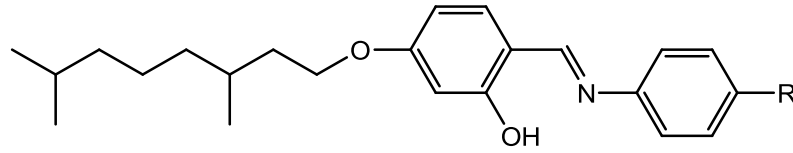


Şekil 5.105 Bileşik **10f**'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 40 °C'de kristal fotoğrafı.

### 5.2.3 Dallanmış Zincir İçeren Salisilaldehit Türevi Salisilaldiminlerin Mesomorfik Özellikleri

Dallanmış zincir içeren Salisilaldehit türevi Salisilaldimin Bileşikleri **11** ve **12**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Salisilaldimin Bileşikleri **11a**, **11d**, **12a** ve **12d**'nin faz geçiş sıcaklıkları<sup>a</sup> (°C) ve entalpi<sup>a</sup> (kJ mol<sup>-1</sup>) değerleri: K: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.

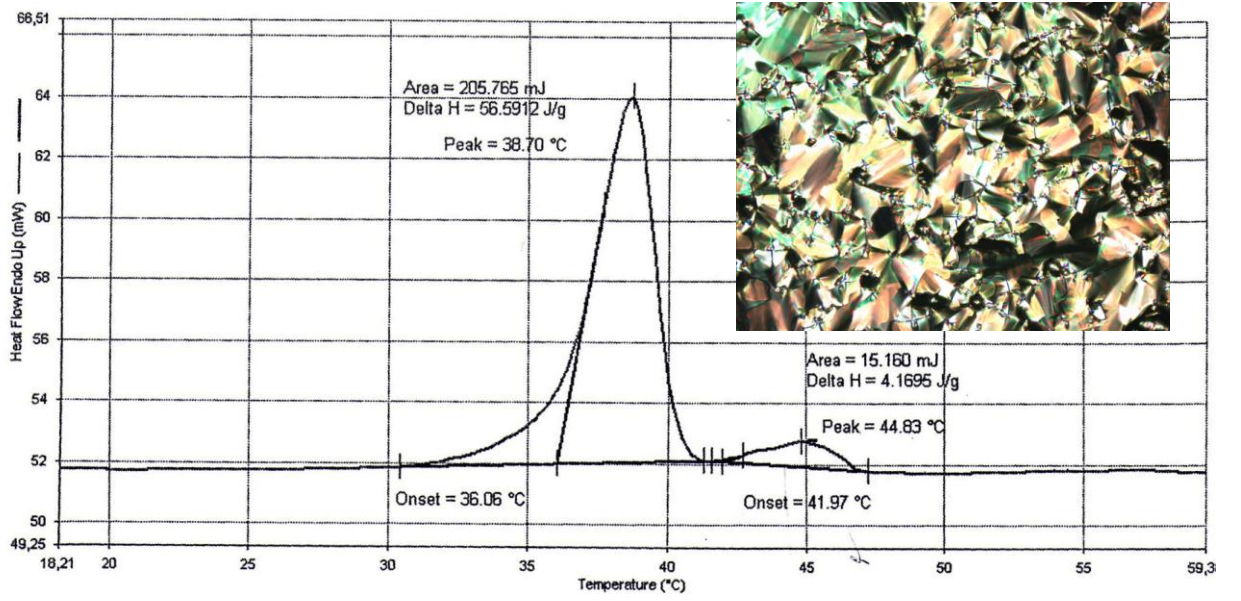


Bileşik	R	T °C ( $\Delta H$ kJ/mol)
<b>11a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 38.7 (24.8) SmC 44.8 (1.8) Iso
<b>11d</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	K 50.3 (41.9) SmC 56.4 (1.8) Iso
<b>12a</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 39.4 (8.3) SmC 92.7 (6.4) Iso
<b>12d</b>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	K 53.3 (30.7) SmC 92.0 (8.8) Iso

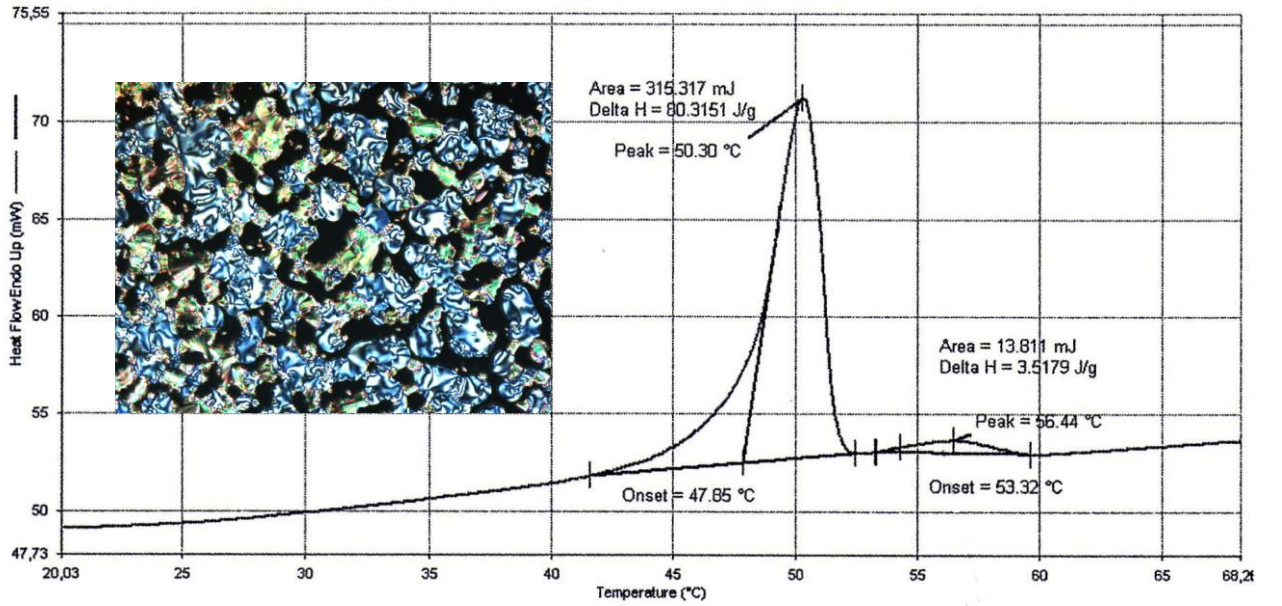
<sup>a</sup>Erime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min<sup>-1</sup> oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.

Enansiyotropik mesomorfizm gösteren Salisilaldimin Bileşikleri **11**, **12**'nin soğutma sırasındaki mesofaz tekstürleri ve DSC termogramları Şekil 5.106-Şekil 5.109'da verilmiştir.

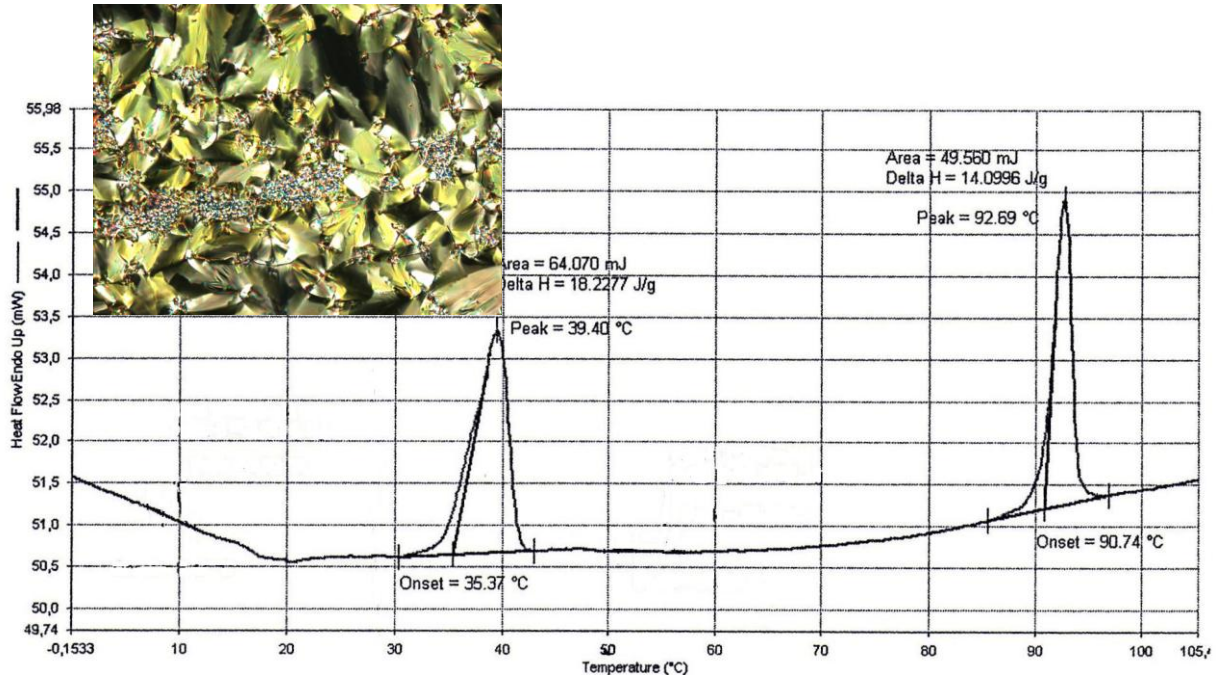




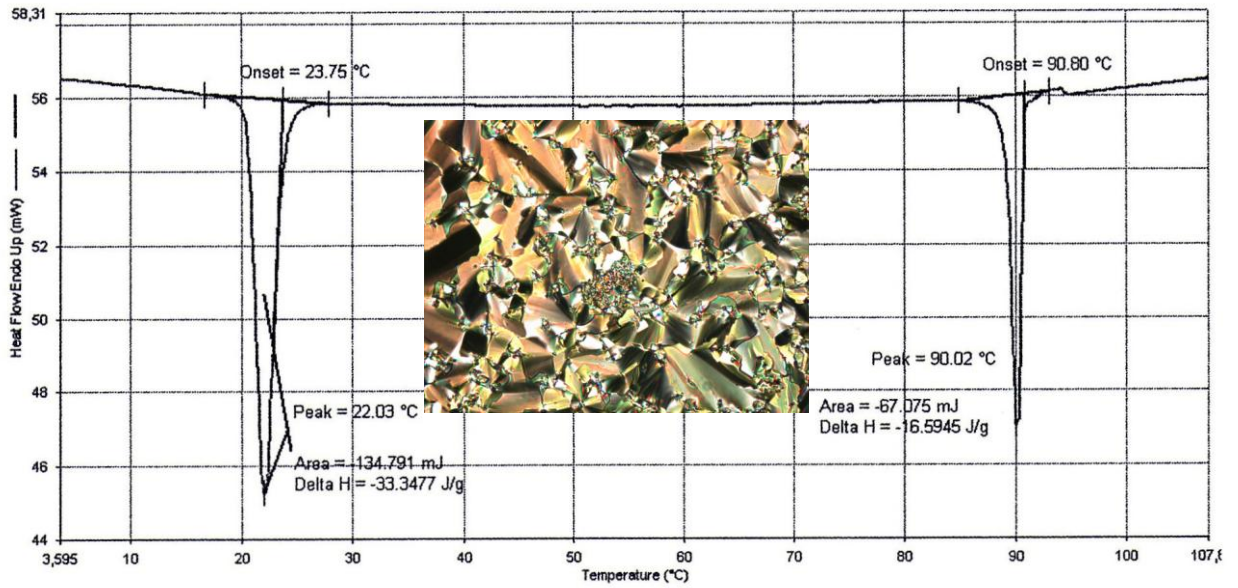
Şekil 5.106 Bileşik **11a**'nın DSC termogramı (ısıtma) ve 41 °C'de SmC mesofaz tekstürü.



Şekil 5.107 Bileşik **11d**'nin DSC termogramı (ısıtma) ve 52 °C'de SmC mesofaz tekstürü.



Şekil 5.108 Bileşik **12a**'nın DSC termogramı (ısıtma) ve 88 °C'de SmC mesofaz tekstürü.

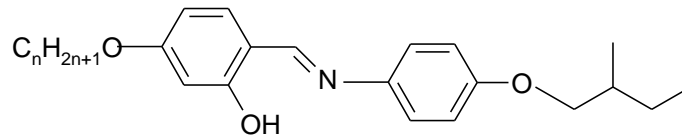


Şekil 5.109 Bileşik **12d**'nin DSC termogramı (soğutma) ve 83 °C'de SmC mesofaz tekstürü.

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sıvı kristallerin kendiliğinden düzenlenme özellikleri yanında, kiraliteye de sahip olmaları, elektriksel ve optiksel davranışlarında üstünlükler ve yenilikler sağlamıştır. Sıvı kristal göstergelerde (LCD), hafıza sistemlerinin dizaynında, sensörlerde ve nano-yapılı maddeler gibi farklı yapı ve sistemlerde kullanılan sıvı kristal malzemelerde kiralitenin varlığı teknolojik açıdan avantajlar getirmiştir (Tejedor vd., 2006). Kiral nematik faz gösteren materyaller, ışığın sıcaklığa bağlı olarak seçici yansıtılması özelliğinden ötürü termokromik termometrelerde ve ısıya duyarlı sensörlerde kullanım alanına sahiptir. SmC fazının kendiliğinden polarizasyona sahip olmasından dolayı, bu fazı gösteren bileşiklerin elektronik ve fiziksel özellikleri elektriksel alanda değişmektedir. Bu nedenle SmC mesofazı gösteren bileşikler, elektroaktif malzemeler ve elektro-optik göstergeler için kullanılabilme potansiyeline sahip eşsiz malzemelerdir (Varga vd., 1999).

Daha önce grubumuzda sentezlenen ve Şekil 6.1'de molekül formülü verilen kiral salisilaldimin bileşiklerinde ilginç mesomorfik özellikler ortaya çıkmış ve bu malzemelerin, fiziksel ve optik araştırmalar ve hatta güneş pilleri için kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir (Yakuphanoglu vd., 2007; Nesrullajev ve Bilgin-Eran, 2008).

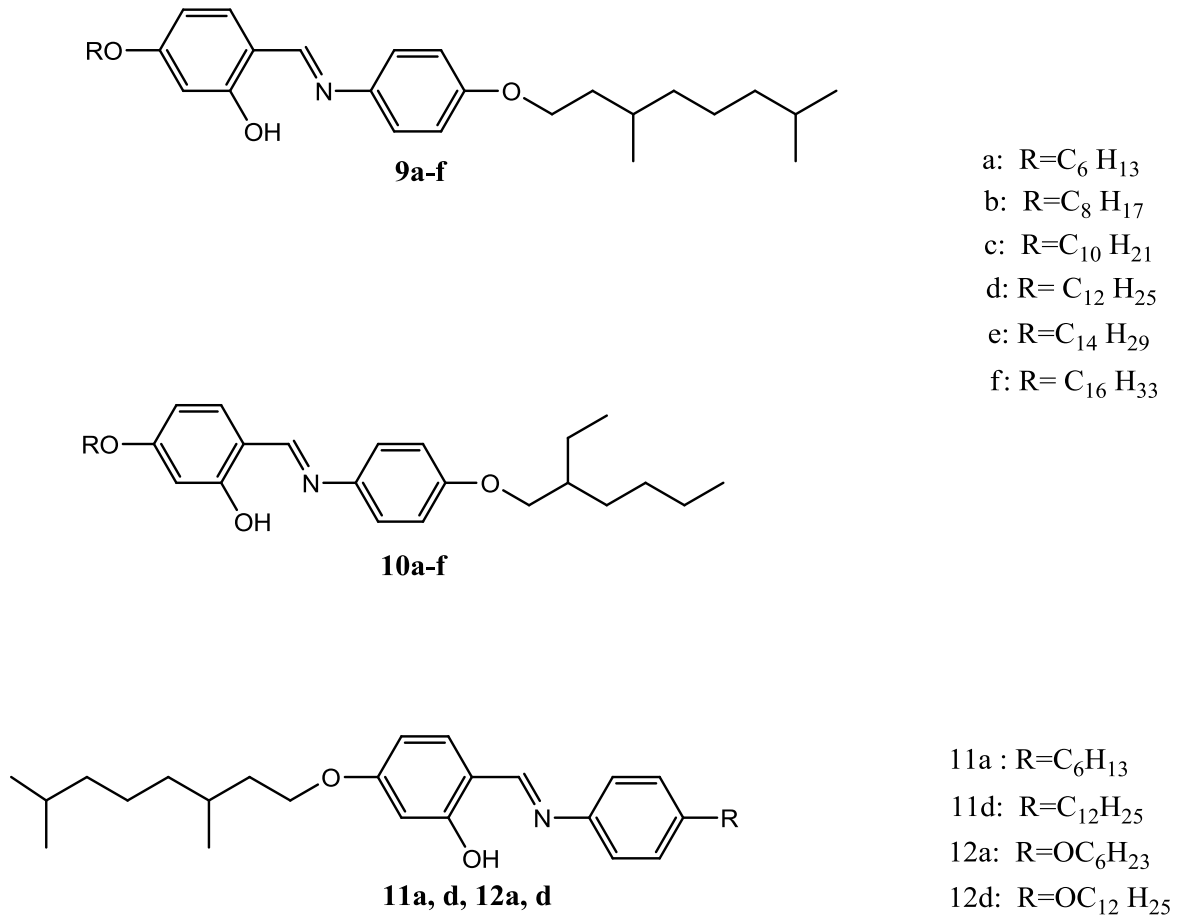


Şekil 6.1 Kiral salisilaldimin bileşiğinin genel gösterimi.

Kalamitik molekül geometrisine sahip smektik ve nematik faz gösterebilecek yeni sıvı kristal bileşiklerin dizaynı, sentezi, yapı ve mesomorfik karakterizasyonu, yapı-mesogenite ilişkisinin incelenmesinin amaçlandığı tez çalışmasında 3 seri bileşik (**9a-f**), (**10a-f**) (**11a,d** ve **12a,d**) sentezlenmiştir. Dallanmış grupların ve düz alkil terminal grupların mesogenite üzerine etkileri incelenmiştir.

## 6.1 Sentez ve Karakterizasyon

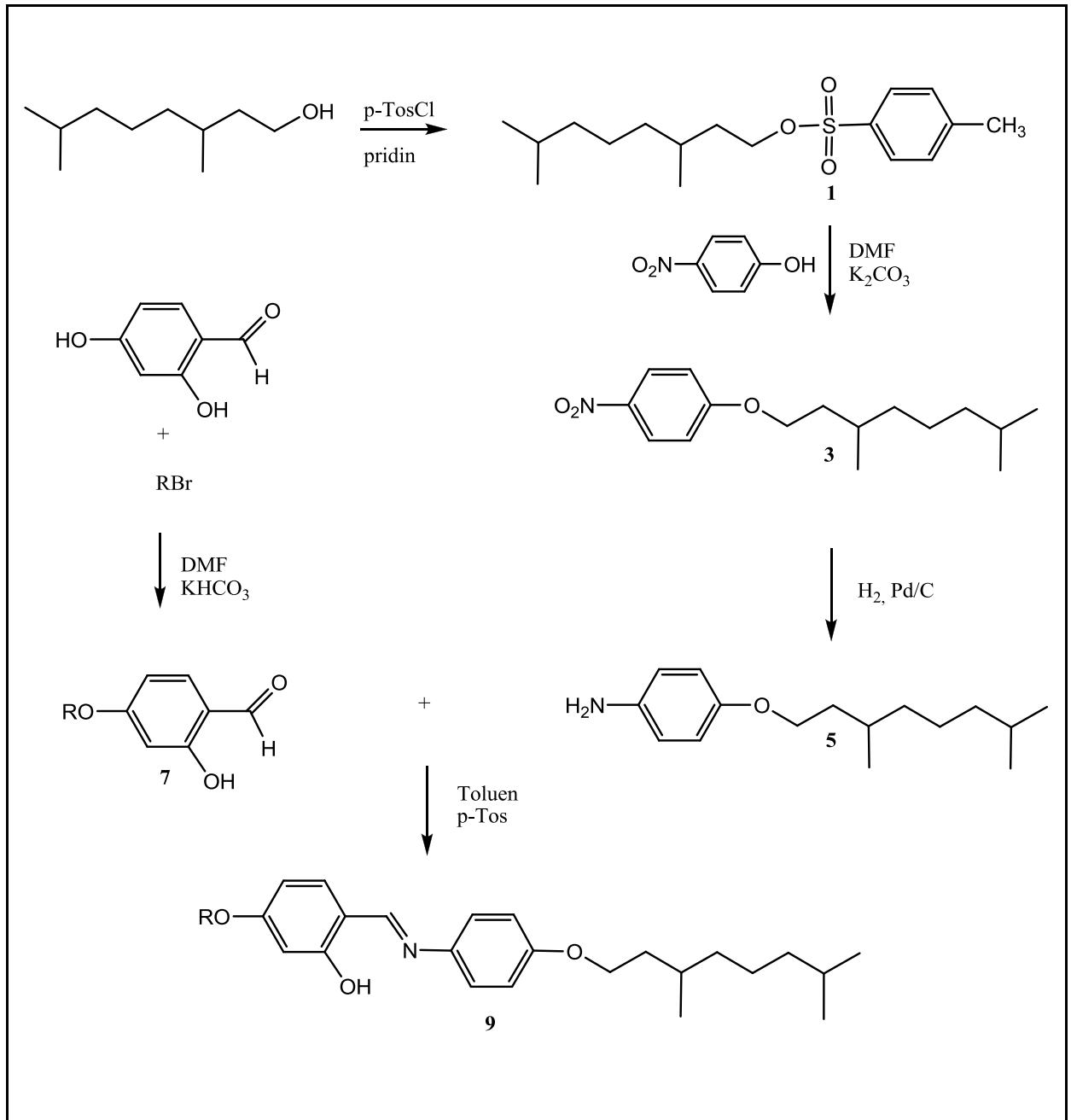
Kalamitik molekül geometrisine sahip sıvı kristallerde dallanmış zincirlerin mesomorfik özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, aşağıda molekül formülleri görülen Salisilaldimin Bileşikleri; 5-Alkoksi-2-[[[4-(3,7-dimetiloktiloksi)fenil]imino]metil]fenol (**9a-f**), 5-Alkoksi-2-[[[4-(2-etilhekziloksi)fenil]imino]metil]fenol (**10a-f**) ve 5-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-[[[4-alkiloksi-fenil]imino]metil]fenol (**11a,d** ve **12a,d**) bileşiklerinin dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve bu sıvı kristal sistemler yapı-mesogenite açısından incelenmiştir.



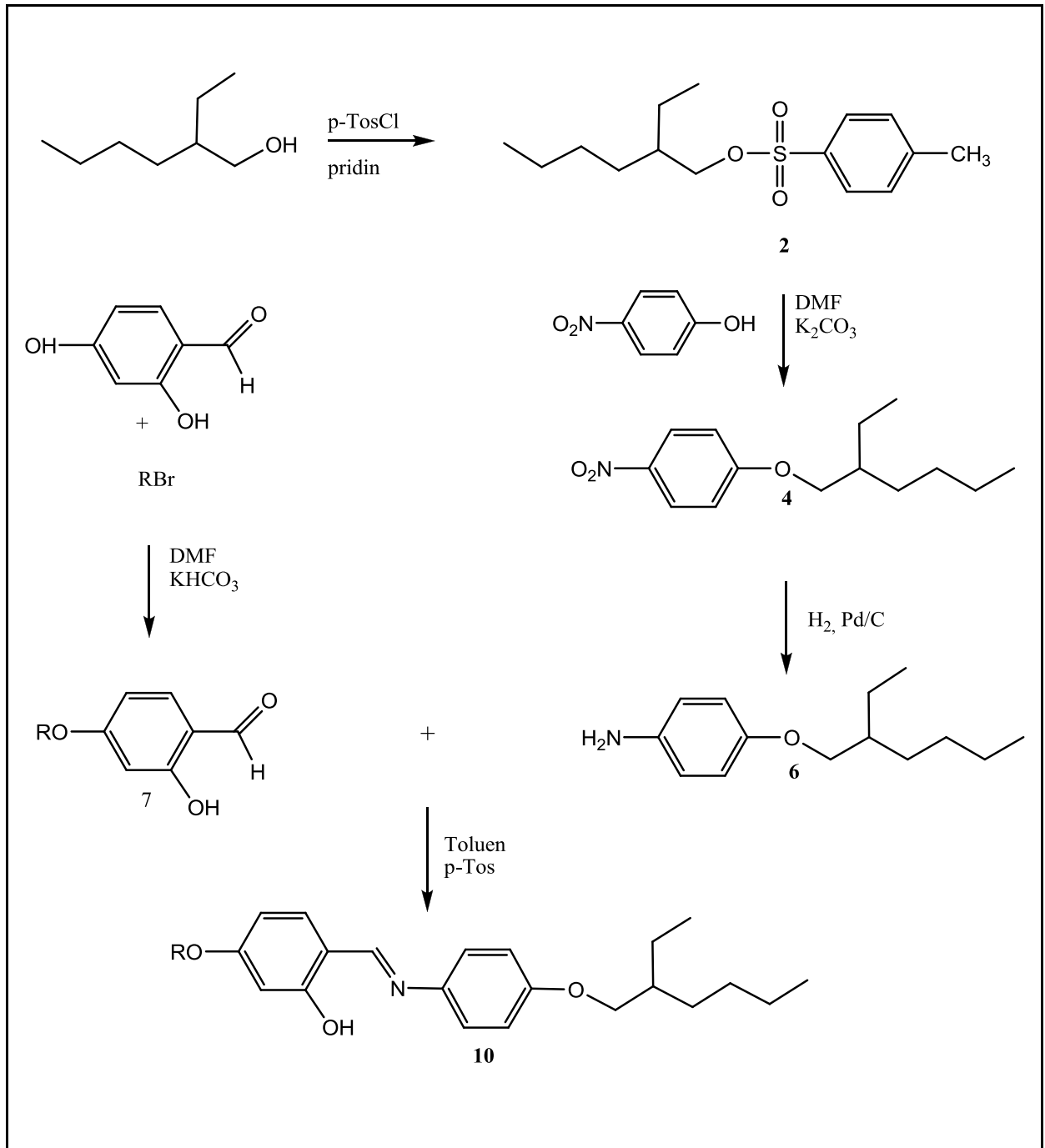
Şekil 6.2 Dallanmış zincir içeren Salisilaldimin Bileşiklerinin (**9-12**) moleküler yapıları.

Dallanmış bir grup varlığında mesomorfik özelliklerin değişimini incelemek amacıyla tasarlanan Salisilaldimin bileşikleri (**9a-f**), (**10a-f**) ve (**11**, **12**)’de dallanmış kısım 3,7-dimetiloktil ve 2-etilhekzil zincirleri sayesinde sağlanmıştır. Bu bileşiklerin eldesi için Şekil 6.3 ve Şekil 6.4’deki şemalarda görülen sentez yolu izlenmiştir. 3,7-Dimetiloktanol ve 2-Etilhekzanol’dan başlanarak sırasıyla 3,7-Dimetiloktiltosilat (**1**) ve 2-Etilhekziltosilat (**2**) elde edilmiştir. Tosilat bileşiklerinin DMF içerisinde p-Nitrofenol ile geri soğutucu altındaki reaksiyonu sonucu 4-(3,7-Dimetiloktiloksi)nitrobenzen (**3**) ve 4-(2-Etilhekziloksi)nitrobenzen (**4**) elde edilmiştir. Bileşik **3** ve **4**’ün Pd/C katalizörlüğünde indirgeme reaksiyonu sonucu sırasıyla, 4-(3,7-Dimetiloktiloksi)anilin (**5**) ve 4-(2-Etilhekziloksi)anilin (**6**) oluşmuştur. Farklı alkil gruplarına sahip aldehitler ise uygun alkilhalojenürler ile 2,4-Dihidroksibenzaldehit’in  $\text{KHCO}_3$  varlığında geri soğutucu altındaki reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. İlgili anilin (**5** ve **6**) ve 4-Alkoksi-2-hidroksibenzaldehid’in p-toluensülfonik asid katalizörlüğünde, argon atmosferi altında kondenzasyon reaksiyonu sonucu Salisilaldimin bileşikleri (**9a-f**) (**10a-f**) sentezlenmiştir. Mesogenik Salisilaldimin bileşikleri **11a, d** ve **12a, d**’nin eldesi Şekil 6.5’deki şemada görülen sentez yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada sentezlenen Salisilaldiminlerin başlangıç maddeleri olan **1**, **2**, **3**, **4**, **5** ve **6**’nın yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve ilgili veriler deneysel kısımda sunulmuştur.

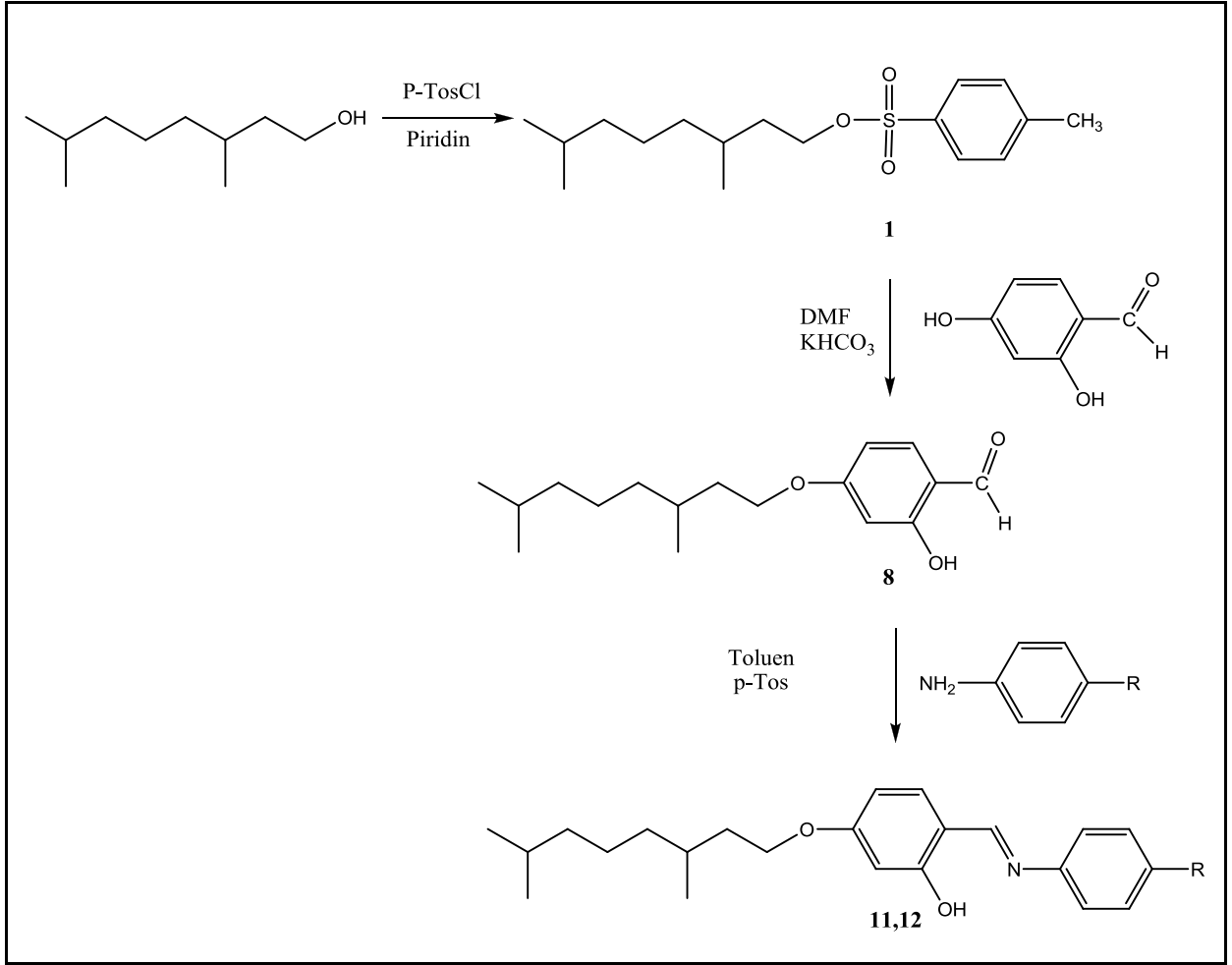
Farklı alkil çevresine sahip tüm yeni Salisilaldimin bileşiklerinin (**9a-f**) (**10a-f**) (**11a,d** ve **12a,d**) yapıları spektroskopik yöntemler (UV, IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , MS) ve Elemental Analiz ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları ve spektroskopik veriler tamamen uyum içerisinde.



Şekil 6.3 Salisilaldimin Bileşikleri **9a-f**'nin sentez şeması.



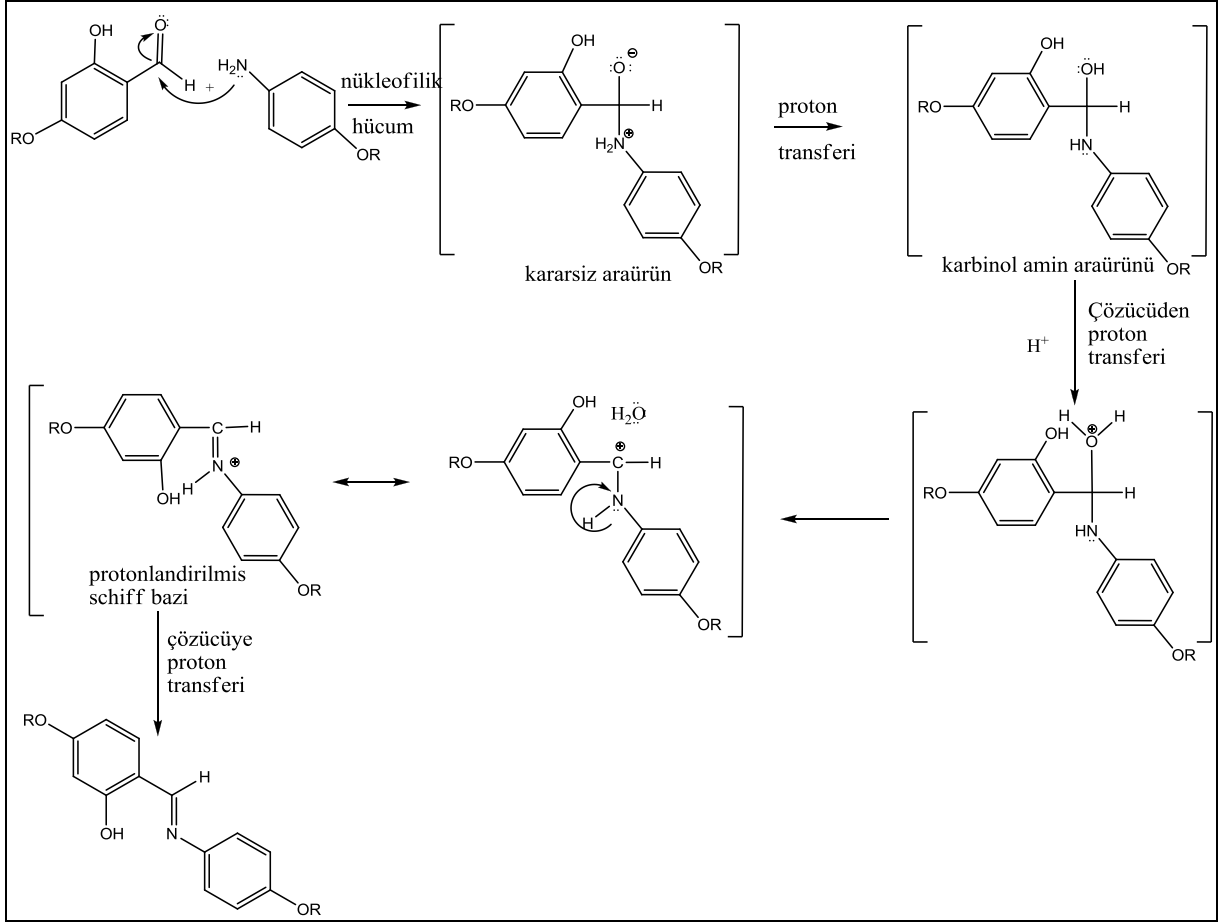
Şekil 6.4 Salisilaldimin Bileşikleri **10a-f**'nin sentez şeması.



Şekil 6.5 Salisilaldimin Bileşikleri **11a,d** ve **12a,d'** nin sentez şeması.

İlk defa 1864 yılında H. Schiff tarafından primer aminlerle ( $R-NH_2$ ) aldehit ketonların reaksiyonlarından elde edilen ve "Schiff bazları" (imin) ( $RC=NR$ ) olarak adlandırılan azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları hakkında pek çok çalışma bulunmaktadır (Solomons ve Fryhle, 2002). Bu reaksiyon nükleofilik bir katılma-ayırılma olup iki basamaklı bir işlemdir. Tez çalışmasında, 4-Alkoksibenzaldehyt'in substrat görevini üstlendiği schiff bazı sentezlerinde, aldehidin karbonil karbonundaki  $\pi$  elektronlarının mesomerik etkiyle oksijene delokalizasyonu sonucu oluşan pozitif yüklü karbon merkezine, kullanılan aminler azot atomlarında bulunan ortaklanmamış elektron çiftiyle hücum ederek nükleofilik katılmayı gerçekleştirmekte; ve bunu takiben meydana gelen üründen nükleofilik bir ayrılma ile reaksiyon tamamlanmaktadır. Reaksiyon mekanizması Şekil 6.6'da ayrıntılı olarak görülmektedir.





Şekil 6.6 Schiff bazı eldesi için kullanılan kondenzasyon reaksiyonunun mekanizması (Solomon ve Fryhle, 20002).

Yeni sentezlenen Salisilaldimin bileşiklerinin ilgili elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR) Çizelge 6.1’de görülmektedir.

Salisilaldimin bileşiklerinin (9-12) absorpsiyon bantlarınının 342-359 nm arasında olduğu gözlenmiştir. Bu değerlerin daha önce rapor edilen yapısal analogları ile uyumlu olduğu saptanmıştır (Ocak vd, 2009; Yasa-Şahin vd, 2010).

Çizelge 6.1 Salisilaldimin Bileşikleri **9a-f**, **10a-f** ve **11a,d** ve **12a,d**'nin elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR).

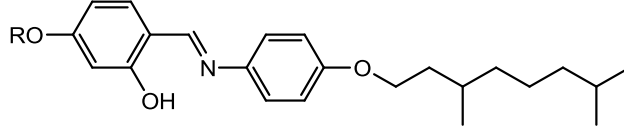
<b>Salisilaldimin Bileşikleri</b>		
	$\lambda$ (nm)	$\gamma_{C=N}$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>Seri I (9a-f)</b>	350.0-351.0	1617-1622
<b>Seri II (10a-f)</b>	348.0-359.0	1611-1624
<b>Seri III (11a,d ve 12a,d)</b>	342.0-353.0	1615-1620

Schiff bazları kolay hidrolizlenmesinden dolayı termal kararlılığı az olan maddelerdir, bu nedenle bu bileşiklerin sentezi veya saflaştırma işlemlerinde güçlüklerle karşılaşır. Schiff bazı türevi olan Bileşik **9-12** bir serbest –OH grubu olan salisilaldimin bileşiğidir ve bu nedenden dolayı –OH süstitüe olmayan analogları ile karşılaştırıldığında daha kararlı bileşiklerdir. Hidroksi hidrojeni, imin grubunun azotu ile molekül içi hidrojen köprü bağları yapar, bu molekülün ve aynı zamanda mesofazın kararlılığını artırır (Otterholm vd, 1987; Bilgin Eran vd., 2008). Molekül içi hidrojen köprü bağlarından dolayı IR spektrumunda OH bandı gözükmez.

Serrano ve çalışma grubu (Campillos, E., 1996) yeni sentezlenen **9-12** bileşiklerine benzer yapıdaki Salisilaldimin bileşiklerinde  $\gamma(C=N)$  gerilim bandının 1613-1632 cm<sup>-1</sup> frekansta olduğunu belirtmişlerdir. Bileşik **9-12**'nin IR spektrumlarında beklenen C=N gerilim bantları 1611-1624 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir. Gözlemlenen bu değerler rapor edilen yapısal analogları ile uyum içerisindedir (Ocak vd, 2009; Yasa-Şahin vd, 2010).

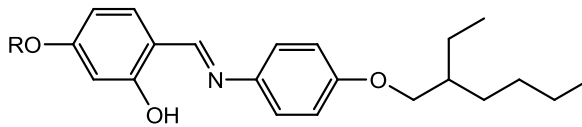
Salisilaldimin Bileşikleri **9a-f**, **10a-f**, **11a,d** ve **12a,d**'nin yapı için önemli olan <sup>1</sup>H-NMR sonuçları sırasıyla Çizelge 6.2, 6.3 ve 6.4'de görülmektedir. Bu bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki  $\delta(HC=N)$  değeri 8.47-8.51 ppm arasında gözlenmiştir. Gözlemlenen bu  $\delta(HC=N)$  kimyasal kayma değerleri, bir serbest OH grubu olan Salisilaldiminler için beklenen bir sonuçtur (Otterholm vd., 1987; Yasa-Şahin vd, 2010). (Praefcke vd, 1992; Bilgin-Eran vd, 2001)

Çizelge 6.2 Salisilaldimin Bileşikleri **9a-f**'nin  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



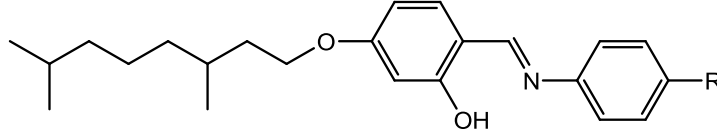
Bileşik	R	$\delta_{\text{OH}}$	$\delta_{\text{HC=N}}$	$\delta_{\text{arom.H}}$
<b>9a</b>	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	13.95	8.49	m, 7.26-7.22; d, 6.93; m, 6.56-6.46
<b>9b</b>	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	13.95	8.48	m, 7.26-7.23; d, 6.93; m, 6.62-6.47
<b>9c</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	13.95	8.48	m, 7.27-7.23; d, 6.93; m, 6.62-6.47
<b>9d</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	13.95	8.49	m, 7.26-7.23; d, 6.93; m, 6.63-6.47
<b>9e</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	13.95	8.49	m, 7.26-7.22; d, 6.93; m, 6.57-6.46
<b>9f</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	13.95	8.47	m, 7.24-7.20; d, 6.91; m, 6.63-6.43

Çizelge 6.3 Salisilaldimin Bileşikleri **10a-f**'nin  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



Bileşik	R	$\delta_{\text{OH}}$	$\delta_{\text{HC=N}}$	$\delta_{\text{arom.H}}$
<b>10a</b>	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	13.73	8.47	m, 7.24-7.20; d, 6.91; m, 6.63-6.43
<b>10b</b>	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	13.73	8.47	m, 7.24-7.20; d, 6.91; m, 6.63-6.44
<b>10c</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	13.78	8.47	m, 7.24-7.20; d, 6.91; m, 6.53-6.44
<b>10d</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	13.77	8.47	m, 7.24-7.20; d, 6.91; m, 6.53-6.44
<b>10e</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	13.69	8.49	m, 7.26-7.23; d, 6.94; m, 6.62-6.47
<b>10f</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	13.73	8.47	m, 7.26-7.20; d, 6.94; m, 6.62-6.46

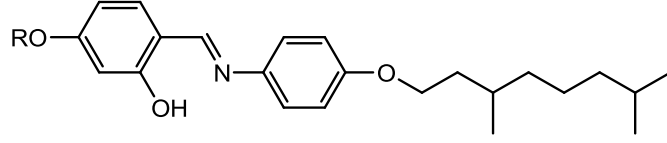
Çizelge 6.4 Salisilaldimin Bileşikleri **11a,d** ve **12a,d**'nin  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



Bileşik	R	$\delta_{\text{OH}}$	$\delta_{\text{HC=N}}$	$\delta_{\text{arom. H}}$
<b>11a</b>	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	13.85	8.51	m, 7.26-7.18; m, 6.58-6.46
<b>11d</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	13.78	8.51	m, 7.28-7.19; m, 6.62-6.47
<b>12a</b>	$\text{OC}_6\text{H}_{13}$	13.78	8.49	m, 7.25-7.22; d, 6.92; m, 6.56-6.46
<b>12d</b>	$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	13.68	8.49	m, 7.26-7.23; d, 6.93; m, 6.60-6.46

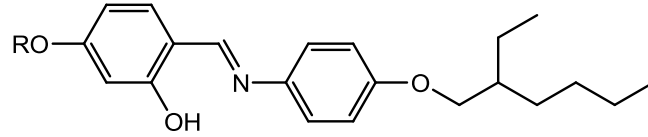
Salisilaldimin Bileşikleri **9a-f**, **10a-f**, **11a,d** ve **12a,d**'nin yapı için önemli olan  $^{13}\text{C-NMR}$  sonuçları sırasıyla Çizelge 6.5, 6.6 ve 6.7'de görülmektedir. Bu bileşiklerin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarındaki  $\delta(\text{HC=N})$  değeri 159.01-160.30 ppm arasında gözlenmiştir. Gözlemlenen bu  $\delta(\text{HC=N})$  kimyasal kayma değerleri, bir serbest OH grubu olan salisilaldiminler için beklenen bir sonuçtur (Yasa-Şahin vd, 2010).

Çizelge 6.5 Salisilaldimin Bileşikleri **9a-f**'nin  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının yapı için önemli olan kimyasal kayma (ppm) değerleri.



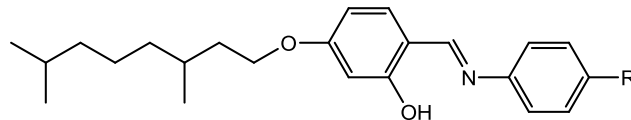
Bileşik	R	$\delta_{\text{HC=N}}$	$\delta_{\text{arom. C}}$	$\delta_{\text{OCH}_2}$
<b>9a</b>	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	159.18	s; 164.04, 163.17, 158.12, 141.18, 112.73, d; 133.37, 121.88, 115.24, 107.77, 101.63	68.31, 66.68
<b>9b</b>	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	159.02	s;164.20, 163.17, 158.26, 141.18, 113.09, d;133.58, 121.78, 115.30, 107.99, 101.62	68.41, 66.71
<b>9c</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	159.01	s;164.24, 163.17, 158.27, 141.18, 113.09, d;133.61, 121.78, 115.30, 108.09, 101.63	68.41, 66.71
<b>9d</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	158.97	s;164.23, 163.17, 158.28, 141.18, 112.28, d;133.64, 121.77, 115.30, 108.16, 101.63	68.42, 66.71
<b>9e</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	159.17	s;164.05, 163.17, 158.16, 141.18, 112.63, d;133.42, 121.83, 115.25, 107.85, 101.61	68.34, 66.68
<b>9f</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	159.17	s;164.06, 163.17, 158.17, 141.18, 113.09, d;133.40 121.85, 115.31, 107.84, 101.71	68.41, 66.80

Çizelge 6.6 Salisilaldimin Bileşikleri **10a-f**'nin  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının yapı için önemli olan kimyasal kayma (ppm) değerleri.



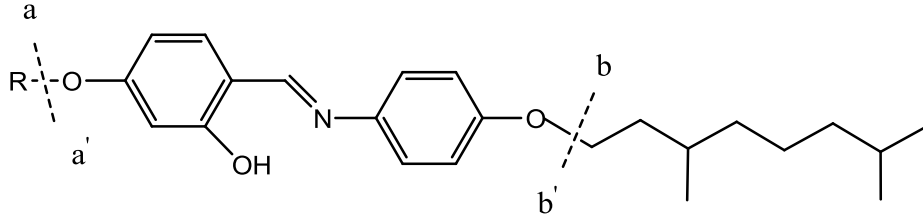
Bileşik	R	$\delta_{\text{HC=N}}$	$\delta_{\text{arom. C}}$	$\delta_{\text{OCH}_2}$
<b>10a</b>	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	159.11	s;163.97, 163.67, 158.58, 141.18, 112.79, d;133.32, 121.82, 115.31, 107.76, 101.72	71.07, 68.43
<b>10b</b>	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	159.09	s;163.99, 163.74, 158.40, 141.18, 112.74, d;133.35, 121.81, 115.32, 107.80, 101.72	71.08, 68.44
<b>10c</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	159.15	s;164.0, 163.73, 158.43, 140.40, 112.76, d;133.35, 121.83, 115.31, 107.75, 101.69	71.01, 68.38
<b>10d</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	159.12	s;163.94, 163.17, 158.37, 141.18, 112.81, d;133.30, 121.82, 115.31, 107.75, 101.72	71.07, 68.43
<b>10e</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	158.96	s;164.24, 163.17, 158.58, 141.18, 113.09, d;133.67, 121.73, 115.32, 108.09, 101.62	70.90, 68.42
<b>10f</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	159.37	s;163.68, 163.17, 158.58, 141.18, 113.09, d;133.63, 121.75, 115.31, 108.10, 101.64	70.90, 68.41

Çizelge 6.7 Salisilaldimin Bileşikleri **11a-d** ve **12a-d**'nin  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının yapı için önemli olan kimyasal kayma (ppm) değerleri.



Bileşik	R	$\delta_{\text{HC=N}}$	$\delta_{\text{arom. C}}$	$\delta_{\text{OCH}_2}$	$\delta_{\alpha\text{-CH}_2}$
<b>11a</b>	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	160.30	s;164.40, 163.17, 158.13, 141.18, 112.56, d;133.62, 129.38, 120.62, 107.94, 101.63	66.71	39.20
<b>11d</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	160.14	s;164.52, 163.17, 158.13, 141.87, 112.34, d;133.77, 129.42, 120.56, 108.16, 101.62	66.78	39.20
<b>12a</b>	$\text{OC}_6\text{H}_{13}$	159.17	s;164.02, 163.17, 158.16, 141.18, 112.65, d;133.41, 121.84, 115.23, 107.82, 101.61	66.36, 66.68	
<b>12d</b>	$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	159.03	s;164.11, 163.17, 158.25, 141.18, 112.45, d;133.55, 121.80, 115.27, 108.0, 101.65	68.38, 66.74	

Tüm yeni bileşiklerin yapı aydınlatma çalışmalarında kütle spektroskopisinden de yararlanılmış ve MS(EI) ölçümleri sonucu bileşiklerin mol pikleri ve başlıca parçalanma ürünleri saptanmıştır. Şekil 6.7’de başlıca bölünme ürünlerine örnek olarak **9a-f**’nin ortak parçalanması görülmektedir.



Şekil 6.7 Bileşik **9a-f**’de başlıca bölünme ürünleri.

Salisilaldimin Bileşikleri **9a-f**, **10a-f** ve **11a,d** ve **12a,d**’nin yapı aydınlatma çalışmaları elemental analiz ile desteklenmiştir. Bileşiklerin C, H ve N yüzde oranlarının beklenen yapıya uygun olduğu görülmüştür. Bu analizlerin sonuçları deneysel kısımda verilmiştir.

Yeni sentezlenen bileşikler, kromatografik yöntemler ve kristalizasyon ile saflaştırılmış ve bileşiklerin saflığı TLC ile kontrol edilmiştir. PM gözlemleri ve DSC sonuçları bileşiklerin saflıklarını doğrulamıştır.

## 6.2 Mesomorfik Özellikler

Kalamitik sıvı kristallerin en yaygın örnekleri olan Salisilaldimin bileşikleri genellikle termotropik mesomorfizm gösterirler. Salisilaldimin bileşikleri kolay sentezlenebilmeleri, çok değişik türlerinin metallerle kompleks (metallomesogen) oluşturabilmesi, süstitüentlerinin elektronik ve sterik etkileri ile, fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında yapı-özellik ilişkisinin daha sağlam incelenebilmesinden dolayı en çok araştırılan bileşiklerdir (Serrano, 1996; Giroud-Godquin vd, 1991).

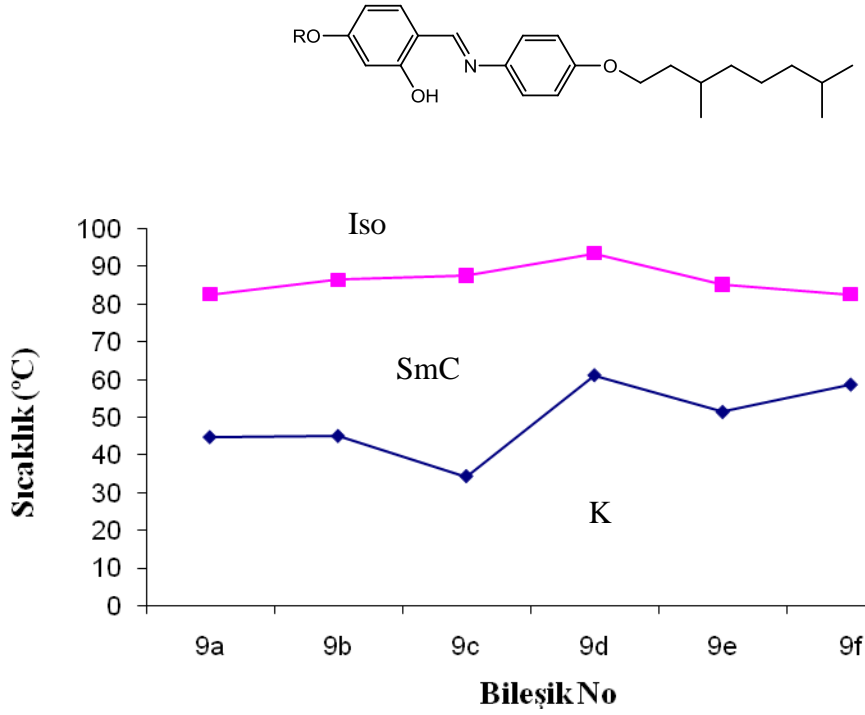
Salisilaldimin bileşiklerinde hidroksil grubunun hidrojeni, imin grubunun azotu ile molekül içi hidrojen köprü bağı yapar. Molekül içi hidrojen köprüsü; moleküler geometri (cis konformasyonunun tercih edilmesi), aromatik halkaların koplanaritesi, konjugasyon genişliği gibi moleküler özellikleri etkiler. Salisilaldimin bileşikleri OH süstitüe olmayan analogları ile karşılaştırıldığında daha kararlı bileşiklerdir. Yapılan incelemeler OH grubunun varlığının smektik faz aralığını, smektik faz kararlılığını ve berraklaşma noktasını arttırdığını göstermiştir (Bilgin Eran vd., 2008; Otterholm vd., 1987).

Salisilaldimin bileşiklerinin mesomorfik davranışlarında yapıdaki yan grupların esneklik ve uzunluğunun da etkisi vardır. Homolog bileşiklerde genellikle 'n' sayısı küçük ise mesogenik faz gözlenmez, 'n' sayısı yükseldikçe monotropik sıvı kristal faz, 'n' sayısının yeterince artması ile enansiyotropik nematik faz ve ardından smektik faz gözlenir. 'n' sayısının artışı yüksek geçiş sıcaklıklarına neden olur (Wang ve Zhou, 2004)

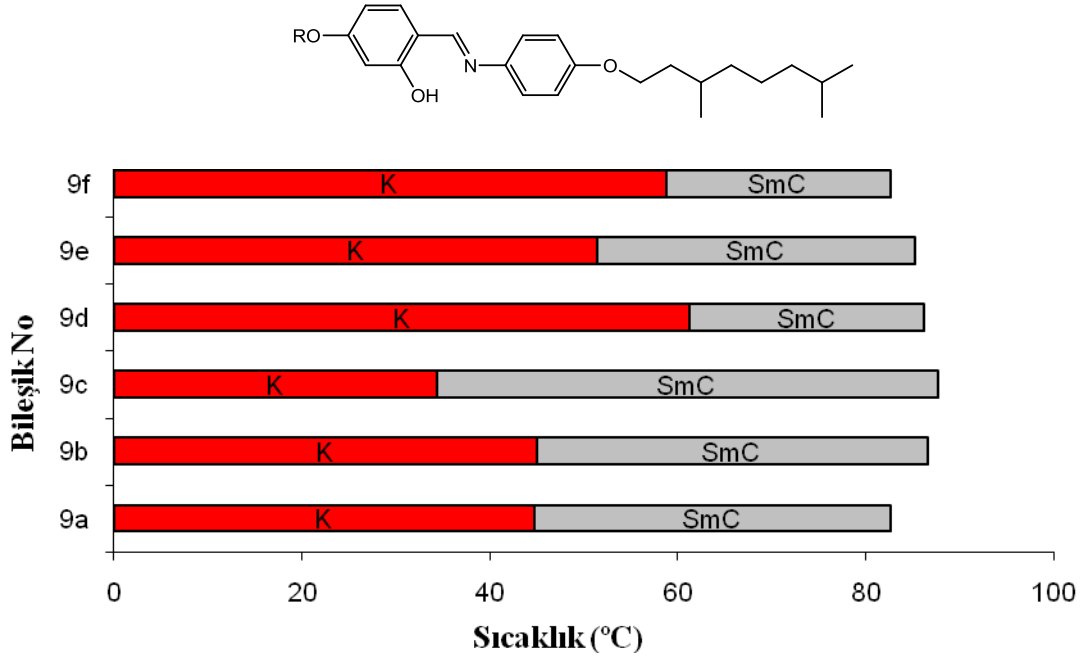
Yeni sentezlenen kalamitik molekül geometrisine sahip bileşiklerin, polarizasyon mikroskobu ve DSC ile mesomorfik özelliklerinin incelenmesi sonucunda, 5-Alkoksi-2-[[[4-(3,7-dimetiloktiloksi)fenil]imino]metil]fenol bileşikleri **9a-f**'nin termotropik sıvı kristal özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir. Bileşiklerin tümünde smektik C fazı (SmC) hem ısıtma hem soğutma sırasında yani enansiyotropik olarak ortaya çıkmıştır. Bileşiklerin isotropik sıvıdan kademeli olarak soğutulmaları sırasında "broken fan-shaped" tekstürü ve homeotropik düzenlenmenin olduğu bölgelerde "Schlieren" tekstür ortaya çıkmıştır. Yeni mesogenik materyaller **9a-f**'nin mesofaz tekstürleri ve DSC termogramları "5.2 Sıvı Kristalik Özelliklerin İncelenmesi" kısmında verilmiştir.

Smektogenik Salisilaldimin **9a-f**'nin düz alkil zincirlerinde karbon sayısının artışının geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi, çizgi diyagramı şeklinde Şekil 6.8'de sunulmuştur. Benzer karşılaştırma, mesofaz aralıklarının daha iyi görülmesi amacıyla bar diyagramları şeklinde Şekil 6.9'da verilmiştir.





Şekil 6.8 Bileşik 9a-f'nin mesofaz geçişlerini gösteren çizgi diagramı.



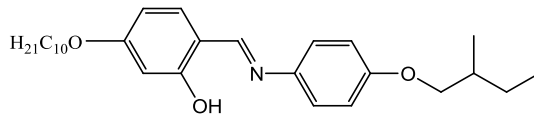
Şekil 6.9 Bileşik 9a-f'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diagramı.

3- ve 7- pozisyonlarında metil grubu içeren oktiloksi dallanmış zincirine sahip Bileşik 9a-f'nin mesomorfik davranışları incelendiğinde, desiloksi terminal zinciri içeren Bileşik 9c'de erime noktası en düşük değeri almış ve zincirlerdeki karbon sayısı artışı ile tekrar yükselmiştir. Fakat Bileşik 9c'de desiloksi ve 3,7-dimetiloktiloksi terminal zincirleri kalamitik molekül yapısında en geniş mesofaz aralığının ortaya çıkmasına sebep olmuştur.

Bileşik **9c**'de terminal zincir kombinasyonu, sıvı kristal fazında moleküllerin paketlenmesi için en ideal kalamitik molekül geometrisine sahip olmuştur. Terminal zincirdeki dallanma erime noktasını düşürürken, desiloksi zinciri çubuksu geometriyi desteklemiş ve eğimli smektik fazın düzenlenmesine katkı sağlamıştır. Bileşik **9a-f**'nin berraklaşma noktaları, erime noktalarının aksine düz zincirlerdeki artan karbon sayısı ile yükselmiş, Bileşik **9c**'de en yüksek değeri almış ve zincir uzadıkça düşüşe geçmiştir. Salisilaldimin yapısında dallanmış zincirin kullanımı erime noktasını düşürmüştür, bu uygulamalarda aranan bir özelliktir.

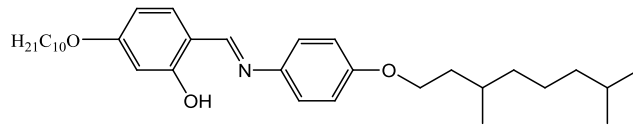
Dallanmış zincir içeren çubuksu Salisilaldimin yapıları, rasemik alkolden başlanarak elde edildiği için son ürünler de rasemik karışım halindedir. Fakat bazen rasemik karışım oranındaki küçük farklılıklar mesofaz tekstürlerinde kısmi heliks oluşumuna yol açmıştır. Tekstürde bazı bölgelerde parmak izi motifleri gözlenmiştir. Bu mesofaz davranışını karakterize edilebilmek için ayrıntılı mesomorfik incelemeler gereklidir.

Smektik mesomorfizm gösteren Bileşik **9c** ve **9d**, kısa kiral terminal zincir içeren yapısal analogları ile karşılaştırıldığında (Ocak vd., 2009; Coşkun vd., 2009 ), dallanmış zincirdeki karbon sayısının artışının, erime noktalarını düşürdüğü, mesofaz aralığının artmasına sebep olduğu ve berraklaşma noktasında bir değişime neden olmadığı gözlenmiştir (bkz. Şekil 6.10). Dallanmış zincirin uzunluğu, mesofaz türünü etkilemezken, Bileşik **9c**'nin yapısal analogunda (bkz. Şekil 6.10a) polimorfizm ortaya çıkmıştır.



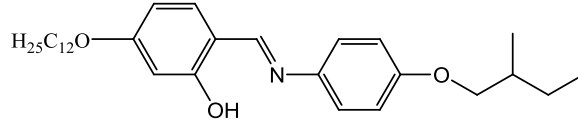
K 50 (25.0) SmC\* 84 (0.9) SmA 86 (1.0) Iso

(a)



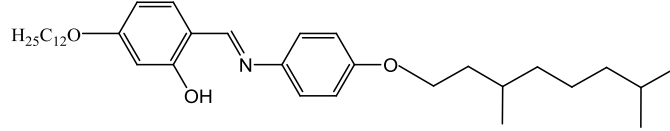
**9c**: K 34.3 (25.0) SmC 87.6 (7.9) Iso

(b)



K 76 SmC\* 87 Iso

(c)



9d: K 61.2 (53.9) SmC 86.2 (9.4) Iso

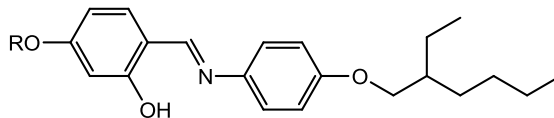
(d)

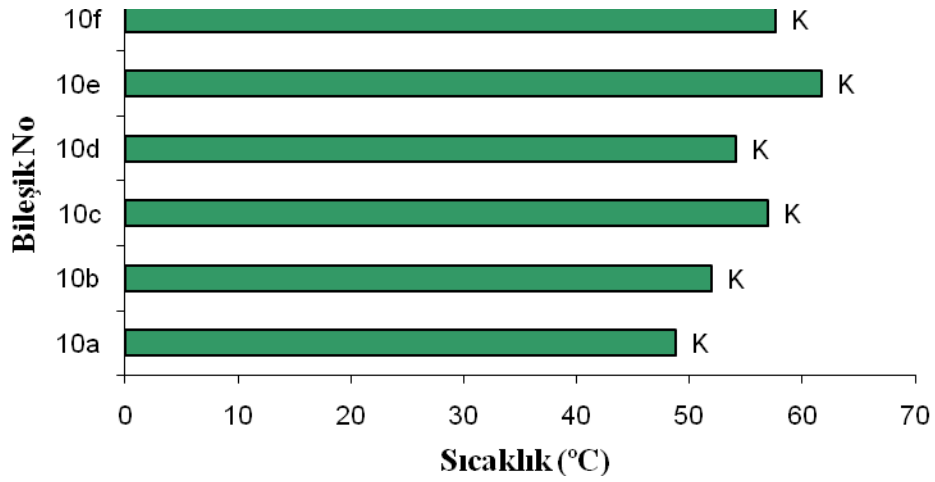
Şekil 6.10 Mesogenik Salisilaldimin **9c** ve **9d**'nin yapısal analogları.

Salisilaldimin Bileşikleri **9a-f**'nin mesomorfik özellikleri, -OH grubuna sahip olmayan imin analogları (Hsu ve Dolphin, 1977) ile karşılaştırıldığında mesofazda stabilizasyon gözlenmiştir. Bunun nedeni, Otterman ve arkadaşlarının çalışmalarında (Otterman vd, 1987) bahsedilen hidrojen köprü bağları ile açıklanmaktadır. Molekül içi hidrojen köprü bağları, moleküllerin tabakalı bir düzende paketlenmesini sağlamıştır. Salisilaldimin **9a-f**'nin, ester ve farklı alkil yan zincirlerine sahip analoglarında (Castellano vd, 1973; Barbera vd, 1988; Marcos vd, 1992) da, tabakalı yapıda düzenlenmiş mesofazlar ortaya çıkmıştır.

5-Alkoksi-2-[[[4-(2-etilhekziloksi)-fenil]imino]metil]fenol bileşikleri **10a-f**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC ile mesomorfik özelliklerinin incelenmesi sonucunda, dallanmış zincirde dallanmayı sağlayan kiral atomuna etil grubunun süstitüe olmasının mesomorfik özelliğin ortadan kaybolmasına sebep olduğu gözlenmiştir. Bileşik **9a-f** ve Bileşik **10a-f** karşılaştırıldığında, Bileşik **10** serisinde alkil zincirinin iki karbon daha kısa olduğu, kiral karbonun ikinci karbondaki yer aldığı ve dallanmış grubun metil grubuna oranla daha hacimli olan etil grubu olduğu görülmektedir. Tüm bu yapısal etkiler nedeniyle moleküllerin sıvı kristal halde paketlenmesinin engellendiği ortaya çıkmıştır.

Yeni Salisilaldimin **10a-f**'nin düz alkil zincirlerinde karbon sayısının artışının erime noktası üzerine etkisi, bar diyagramı şeklinde Şekil 6.11'de sunulmuştur.



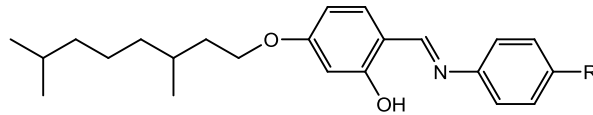


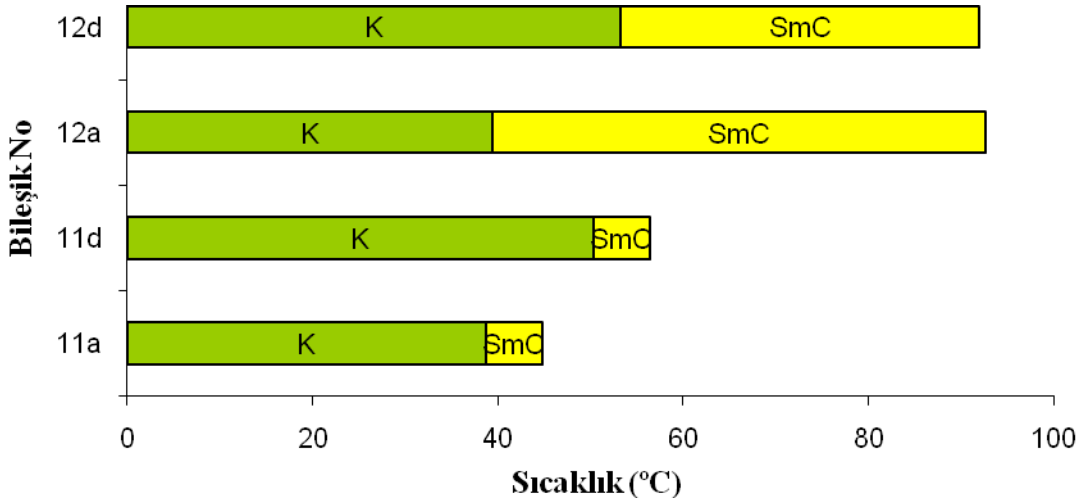
Şekil 6.11 Bileşik **10a-f**'nin düz alkil zincirlerinde karbon sayısının artmasının erime noktası üzerine etkisini gösteren bar diagramı.

Yapı-mesogenite etkisini incelemek amacıyla, kalamitik Salisilaldiminlerde dallanmış zincirin molekül yapısında yönünün değiştirilmesi planlanmıştır. Bu amaçla, Seri I (**9a-f**) ve Seri II (**10a-f**)'nin mesomorfik davranışlarından ortaya çıkan sonuçlara dayanarak Bileşik **11a,d** ve **12a,d**'nin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Yeni sentezlenen Salisilaldimin Bileşikleri **11a,d** ve **12a,d**'nin, polarizasyon mikroskobu ve DSC ile sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi sonucunda, 5-(3,7-Dimetiloktiloksi)-2-[[[4-alkiloksi-fenil]imino]metil]fenol bileşiklerinin, termotropik mesomorfizm gösterdikleri gözlenmiştir. Aldehit kısmında dallanmış zincirin yer aldığı Bileşik **11a,d** ve **12a,d**'de, enansiyotropik smektik C mesofazının ortaya çıktığı belirlenmiştir. Smektik mesofaz soğutma sırasında "broken fan-shaped" tekstürü ve homeotropik düzenlenmenin olduğu bölgelerde "Schlieren" tekstürün oluşumu ile karakterize edilmiştir. Yeni mesogenik materyaller **11a,d** ve **12a,d**'nin, mesofaz tekstürleri ve DSC termogramları "5.2 Sıvı Kristalite Zelliklerin İncelenmesi" kısmında verilmiştir.

Smektogenik Salisilaldimin **11a,d** ve **12a,d**'nin, düz alkil zincirlerinde karbon sayısının artmasının mesofaz aralıkları üzerine etkisi, bar diyagramları şeklinde Şekil 6.12'de verilmiştir.

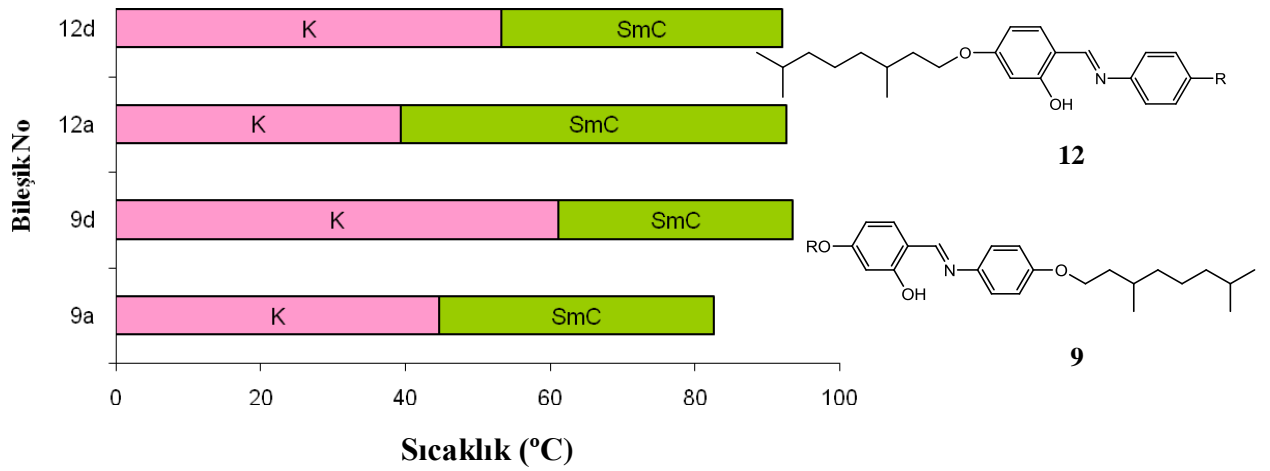




Şekil 6.12 Bileşik **11a,d** ve **12a,d**'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diagramı.

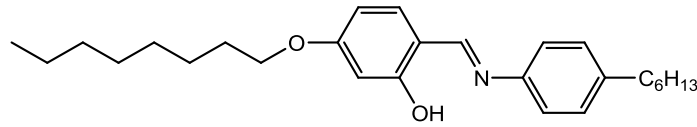
Salisilaldimin **11a,d** ve **12a,d**, mesomorfik özellikler açısından karşılaştırıldıklarında, moleküller arasındaki tek fark olan oksijen atomu (hekzil yan zinciri (**11a**) yerine hekziloksi (**12a**) zinciri, dodesil yan zinciri (**11d**) yerine dodesiloksi zinciri (**12d**), erime noktalarında bir değişikliğe sebep olmazken, mesofaz aralığının belirgin bir şekilde genişlemesine neden olmuştur. Bileşik **11a,d**'de dar bir sıcaklık aralığında gözlemlenen SmC fazı (**11a**: 6.1 °C, **11d**: 6.1 °C), Bileşik **12a,d**'de çok geniş bir sıcaklık aralığında (**12a**: 53.3 °C, **12d**: 38.7 °C) ortaya çıkmıştır. Bu durum literatürde birçok çekirdek sisteminde gözlenmektedir ve aromatik çekirdeğe bağlı olan oksijenden kaynaklanmaktadır. Kalamitik moleküllerde sert çekirdeğin uzunluğunun artması polarize olabilmeye anisotropisini artırır. Halka, oksijen ve alkil zinciri birimi arasındaki bağ açısı, halkaya daha doğrusal bir yapı sağlayan CH<sub>2</sub> ve alkil zinciri ünitesi arasındaki bağ açısından daha büyüktür (Collings ve Hird, 2001).

Bileşik **12a** ve **12d**'nin mesomorfik özellikleri, yapısal analogları **9a** ve **9d** ile karşılaştırıldığında, dallanmış zincirin Salisilaldimin molekülünde aldehit kısmında (**12**) veya anilin kısmında (**9**) yer alması mesofaz türünü değiştirmemiş, geçiş sıcaklıklarında hafif bir değişim gözlenmiştir. Bileşik **12a** ve **12d**'nin berraklaşma noktalarında küçük bir artış belirlenmiştir. Aşağıda verilen bar diyagramında (bkz. Şekil 6.13) dallanmış zincirin moleküldeki pozisyonuna göre, geçiş sıcaklıkları ve mesofaz aralığı üzerindeki etkisi görülmektedir.



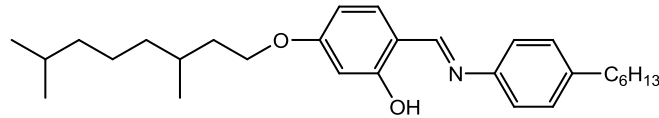
Şekil 6.13 Bileşik **9a,d** ve **12a,d**'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diagramı.

Mesogenik Salislaldimin **11a**, kalamitik çekirdeğin hareketli kısımlarında düz zincir içeren analogu (bkz. Şekil 6.14a) (Bilgin-Eran vd., 2002) ile karşılaştırıldığında, dallanmanın berraklaşma noktasını düşürerek, mesofaz aralığını daralttığı gözlenmiştir. Bileşik **11a**'nın mesomorfik özellikleri, kısa kiral zincir içeren yapısal analogu (Ocak vd., 2008) (bkz. Şekil 6.14c) ile karşılaştırıldığında ise, dallanmanın her iki bileşikte de geçiş sıcaklıklarında (zincir uzunluğu da dikkate alındığında) benzer etkiler ortaya çıkardığı, kısa kiral zincirin (S) enansiyomeri olmasından dolayı kiral Smektik C fazının oluştuğu rapor edilmiştir.



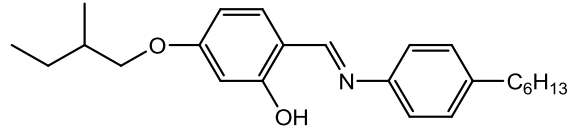
K 35.1 (30.0) SmC 81.4 (2.1) Iso

(a)



**11a:** K 38.7 (24.8) SmC 44.8 (1.8) Iso

(b)

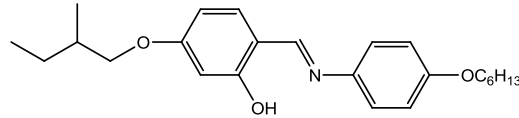


K 43.9 (21.0) SmC\* 50.4 (0.5) Iso

(c)

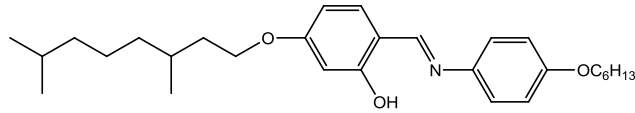
Şekil 6.14 Mesogenik Salisilaldimin **11a**'nın yapısal analogları.

Smektik mesomorfizm gösteren Bileşik **12a** ve **12d**, kısa kiral terminal zincir içeren yapısal analogları ile karşılaştırıldığında (Yazıcı, vd., 2008; Ocak vd. 2008), yukarıda bahsedilen (bkz. Şekil 6.15) mesomorfik davranışlara benzer özellikler sergilemiştir. Kısa zincirdeki (S)-enansiyomer mesofazda tabakaların heliks oluşturacak şekilde düzenlenmesini sağlarken, geçiş sıcaklıklarında belirgin bir değişiklik göstermemiştir. Şekil 6.15 ve Şekil 6.10'daki bileşikler karşılaştırıldığında, kalamitik molekülde dallanmış zincirin bulunduğu pozisyonun önemi anlaşılmaktadır. Bileşik **9** ve analoglarında erime noktalarında ve mesofaz aralığında ortaya çıkan değişim, Bileşik **12** ve yapısal analoglarında gözlenmemiştir.



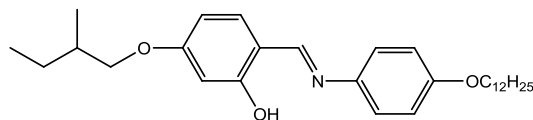
K 40.4 (9.6) SmX\* 85.6 (5.0) SmC\* 101.5 (5.1) Iso

(a)



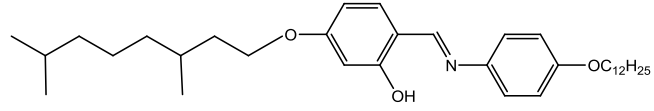
**12a**: K 39.4 (8.3) SmC 92.7 (6.4) Iso

(b)



K 68.2 (29.5) SmC\* 94.4 (3.9) Iso

(c)



**12d:** K 53.3 (30.7) SmC 92.0 (8.8) Iso

(d)

Şekil 6.15 Mesogenik Salislaldimin **12a** ve **12d**'nin yapısal analogları.



**KAYNAKLAR**

- Aiello, I., Gehedini, M., La Deda, M., Pucci, D. ve Francescangeli, O., (1999), "Synthesis, Mesomorphism, and Spectroscopic Characterization of Bis[4-(N-Alkoxy)-5-(P-N-Tetradecylphenylazo)]-Substituted (N,N'-Salicylidenediaminato)Nickel(II) Complexes", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 8: 1367-1372.
- Achten, R., Koudijs, A., Karczmarzyk, Z., Marcelis, A.T. ve Sudhölter, J.R., (2004), "Liquid Crystalline Properties of Salicylaldimine-Based Dimers: Influence of Terminal Alkyl Chain Length and Central Part Liquid Crystals", 31: 215-227.
- Arines, J., (2009), "Impact of Liquid Crystals in Active and Adaptive Optics", *Materials*, 2:549-561
- Barbera, J., Melendez, E., Serrano, J. L. ve Sierra, M. T., (1988), 85: 405-413.
- Belloni, M., (2002), "New Cores for LCs - Design and Synthesis of Novel Mesogenic Compounds", PhD Thesis, The University of Birmingham.
- Bilgin-Eran, B., Nesrullajev, A. ve Yılmaz Canlı, N., (2008), "Characterization and Investigation of the Mesogenic, Thermo-Morphologic and Thermotropic Properties of New Chiral (S)-5-Octyloxy-2-[[4-(2-Methylbutoxy)-Phenylimino(Methyl)Phenol Liquid Crystalline Compound", *Materials Chemistry and Physics*, 111:555-558.
- Bilgin-Eran, B., Singer, D. ve Praefcke, K., (2001), "Disc-Like Chiral Palladium and Platinum Complexes: Synthesis and Mesomorphic Properties", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 111-116.
- Bilgin-Eran, B., Yörür, Ç. ve Uzman, S., (2002), "Synthesis and Mesomorphic Properties of New Imines and Copper (II) Complexes", 655: 105-110.
- Billard, J., Dubois, J. C, Huutinh, N. ve Zann, A., (1978), *Nouv. J. Chim.*, 2, 535-540.
- Binnemans, K., Galyametdinov, Y. G., Rik Van, D., Bruce, D. W., Collinson, S. R., Polishckuk, P., Bickhantaev, I., Haase, W., Prosvirin, V., Tinchurina, L., Litvinow, I., Goubajdullin, A., Rackmatullin, A., Uytterhoeven, R. ve Meervelt, L. V., (2000), "Rare-earth-containing Magnetic Liquid Crystals", *J. Am. Chem. Soc.*, 122: 4335-4344.
- Castellano, J. A., Oh, C. S. ve McCaffrey, M. T., (1973), 27: 417-429.
- Castellano, J. A., Oh, Ch. S. ve Mccaffrey, (1974), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 27: 419-429
- Cheon, K. S., Telfer, S. J., Filosa, M. P., Marshall J. L., Hasan, F. B., Skyler, D. A. ve Hardin, J. M., (2008), *U.S. Pat. Appl. Publ.*
- Claramunt, R. M., Forfar, I., Cabildo, P., Lafuente, J., Barbera, J., Gimenez, R. ve Elguero, J., (1999), "Synthesis and Mesogenic Properties of Schiff Bases Derived From Aminopyrazoles", *Heterocycles*, 51: 751-763.
- Cid, J.-J., Ehli, C., Atienza-Castellanos, C., Gouloumis, A., Maya, E.-M., Vazquez, P., Torres, T., Guldi ve D. M., (2009), "Synthesis, Photophysical and Electrochemical Characterization of Phthalocyanine-Based Poly(p-phenylenevinylene) Oligomers", *Dalton Transactions*, 20: 3955-3963.

- Coates, D., (1990), in *Liquid Crystals. Applications and Uses*, Vol. 1, Chap. 3 (Ed.: Bahadur, B.), World Scientific, Singapore.
- Collings, J.P. ve Hird, M, (2001), *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor & Francis, London.
- Coşkun, S., Bilgin-Eran, B., Cankurtaran, O ve Karaman F., (2009), “Thermodynamics of The Mixture of a Liquid Crystal and a Copolymer of Dimethylsiloxane”, 1: 91-102.
- Cristaldi, D. J. R., Pennise, S. ve Pulvirenti, F., (2009), “Liquid Crystal Displays Drivers”, Siproinger, Netherlands.
- Davidson, A. J., (2004), “Flexoelectric Switching in a Bistable Nematic Device”, PhD Thesis, University of Strathclyde, Glasgow.
- Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W. Spiess, H.-W. ve Vill, V., (1998), *Handbook of Liquid Crystals*, 2A, Weinheim.
- Donino, B., Guillion, D., Deschenaux, R. ve Bruce, D.W., (2003), “Comprehensive Coordination Chemistry II”, Oxford, Chapter 7.9, 357-627.
- Elliott, J. M., Chipperfield, J. R., Clark, S., (2001), “Crossover Phase Behavior (Discotic to Calamitic) in Liquid-Crystalline Copper Complexes. Dependence on the Length and Position of Alkoxy Chains in New Polycatenar Bis[5-(Dialkoxybenzylidene)-aminotropolonato]Copper(II) Complexes”, *Inorg. Chem.*, 40: 6390-6396.
- Espinet, P., Esteruelas, M. A., Ora, L. A., Serrano, J. L. ve Sola, E., (1992), “Transition Metal Liquid Crystals: Advanced Materials within the Reach of the Coordination Chemist”, *Coord. Chem. Rev.*, 117, 215-214.
- Giroud-Godquin, A.-M. ve Maitlis, P.M, (1991), “Metallomesogens-Metals-Complexes in Organized Fluid Phases”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 375-402.
- Guittard, F., Givenchy, E. T., Geribaldi, S. ve Cambon, A., (1999), “Highly Fluorinated Thermotropic Liquid Crystals: an Update”, *J. Fluorine Chem.*, 100: 85-96.
- Güzeller D., (2007), “Metalomesogenlerde Floroalkil Zincirlerinin Mesomofik Özelliklere Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, İstanbul.
- Hird, M., Toyne, K.J., Gray, G.W., McDonnell, D.G. ve Sage, I.C., (1995), “The Relationship Between Molecular-Structure and Mesomorphic Properties of 2,2-Difluoroterphenyls and 3,2-Difluoroterphenyls Synthesized by Palladium-Catalyzed Cross-Couplings”, *Liq. Cryst.*, 18, 1,1-11.
- Hsu, Y. Y. ve Dolphin, D., (1977), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 42: 319-325
- Kloczkowski, A., Luckhurst, G.R. ve Phippen, R.W., (1998), *Liq. Cryst.*, 3, 185.
- Laschat, S., Baro, A., Steinke, N., Giesselmann, F., Hägele, C., Scalia, G. Judele, R., Kapatsina, E., Sauer, S., Schreivogel, A. ve Tosoni, M., (2007), “Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics”, *Angew. Chem Int. Ed.*, 46: 4832-4887.
- Levelut, A. M., *J. Phys. Lett.* (1979), 40, L81 – L84.
- Marcos, V. M., Serrano, J. L., Sierra, T. ve Gimenez, M. J., (1992), *Bases Angew. Chem.*

104: 11.

Marcos, M., Romero, P. ve Serrano, J. L., (1989), "Liquid-Crystal Derivatives of Transition Metals (1) – Tetracoordinated Copper (II) Complexes Derived From Schiff", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 167: 123-134.

Nesrullajev, A. ve Bilgin-Eran B., (2008), "Thermo-Morphological Properties of the Smectic C\* Mesophase in New Chiral Salicylaldimine Crystals", *Cryst. Res. Technol.*, 43, 308-313.

Nesrullazade, A. ve Yurtseven, H., (2000), "Sıvı Kristaller: Yapıları, Özellikleri, Uygulamaları", Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir.

Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Tschirske, C., Baumeister U. ve Pelzl G., (2009), "Effect of Fluorocarbon Chains on Mesomorphic Properties of Chiral Imines and their Complexes with Copper (II)", *J. Mater. Chem.*, 19, 6995-7001.

Ocak, H., Yazıcı, O., Bilgin-Eran B., Cankurtaran, O. ve Karaman F., (2008), "Synthesis and Characterization of (S)-5-(2-Methylbutoxy)-2-[[[4-Hexylphenyl]Imino]Methyl]Phenol Liquid Crystal by Inverse Gas Chromatography", *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*, 2, 303-308.

Ocak, H., Sakar D., Cakar, F., Cankurtaran Ö., Bilgin-Eran, B. ve Karaman F., (2008), "Use of Inverse Gas Chromatography for the Physicochemical Characterisation of a New Synthesised Liquid Crystal: (S)-5-(2-Methylbutoxy)-2-[[[4-Dodecyloxyphenyl]-Imino]Methyl]Phenol", 35: 1351-1358.

Otterholm, B., Nilsson, M., Lager Wall, S.T. ve Skarp, K., (1987), "Properties of Some Broad Band Chiral Smectic C Materials", *Liq. Cryst.*, 2: 757-759.

Pelzl, G., Diele S. ve Weissflog W., (1999), "Banana-Shaped Compounds - A New Field of Liquid Crystals", *Adv. Matter.*, 11: 707-724.

Praefcke, K., Singer, D., ve Gundogan, B., (1992), "Multinuclear Palladium Organyls-Novel Structures and Properties of Disk-Like Metallomesogens", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 223: 181-195.

Reddy, A.R. 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.

Serrano, J. L., (1996), "Metallomesogens", Weinheim.

Solomons, G., Fryhle C., (2000), "Organik Kimya", John Willey & Sons.

Tejedor, R. M., Millaruelo, M., Oriol, L., Serrano, J. L., Alcalá, R., Rodríguez, F. J. ve Villacampa, B., (2006), "Photoinduced Supramolecular Chirality in Side-Chain Liquid Crystalline Azopolymers", *J. Mater. Chem.*, 16: 1674-1680.

Vargha, A., Pozsgay, G.Y. ve Valentini, P., (1999), *Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng.*, 43:17-33.

Yakuphanoglu, F., Bilgin-Eran, B., Ocak, H. ve Oweimreen, G.A., (2007), "Conductance and Dielectric Anisotropy Properties of 4-Cyano-4'-Hexylbiphenyl-Salicylaldimine Compound

Composite Liquid Crystal Exhibiting Large Positive Dielectric Anisotropy”, *Physica B*, 393: 270-274.

Yaşa-Şahin, Ö., Yazıcı Ö., Karaağaç, B., Sakar, D., Cankurtaran, Ö., Bilgin-Eran, B. ve Karaman Ferdane, (2010), “A New Liquid Crystal of Considerable Value Fort the Separation of Closely Related Solvents by Gas Chromotography”, *Liquid Crystals*, 37: 1111-1118.

Yazıcı, O., Ocak, H., Cakar, F., Cankurtaran, O, Bilgin-Eran B. ve Karaman, F., (2008), “Synthesis and Thermodynamical Interactions of (S)-5-(2-Methylbutoxy)-2-[[[4-Hexyloxyphenyl]Imino]Methyl]-Phenolliiquid Crystal with Some Solvents”, 2: 366-370.

Yelamaggad, C. V., Hiremath, U. S., Nagamani, S. A., Rao, D. S. S., Prasad, S. K., Iyi, N. ve Fujita, T., (2003), “Novel Chiral Dimesogenic Bidentate Ligands and Their Cu(II) and Pd(II) Metal Complexes”, *Liquid Crystals*, 30(6): 681-690.

Wang, A., (2007), “Discotic Liquid Crystal Phases”, Literature Seminar, University of Alabama.

Weissflog, W., Murthy, S. H. N., Diele., S. ve Pelzl, G., (2006), “Relationship Between Molecular Structure and Physical Properties in Bent-core Mesogens”, *Phil: Trans. R. Soc. A*, 364: 2657-2679

Whang, X., Zhou, Q., (2004), “Liquid Craystalline Polymers”, World Scientific Publishing, Singapore.

Zaschke, H. ve Stolle. R., (1975), *Z. Chem.*, 15, 441.

### İnternet Kaynakları

[1] <http://books.google.com.tr>

[2] <http://www.graphic-lcd-module.com/blazedisplay.com/UserFiles/LCD-History.pdf>

[3] [http://nobelprize.org/educational/physics/liquid\\_crystals/history/index.html](http://nobelprize.org/educational/physics/liquid_crystals/history/index.html)

[4] [www.fizikportali.com/forum/index.php?action=dlattach;topic=1475.0](http://www.fizikportali.com/forum/index.php?action=dlattach;topic=1475.0)

[5] <http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/lcintro1.html>

[6] [http://www.ipc.uni-](http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~giesselm/AG_Giesselmann/Forschung/Fluessigkristalle/Fluessigkristalle.html)

[stuttgart.de/~giesselm/AG\\_Giesselmann/Forschung/Fluessigkristalle/Fluessigkristalle.html](http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~giesselm/AG_Giesselmann/Forschung/Fluessigkristalle/Fluessigkristalle.html)

[7] [www.bama.ua.edu/~chem/seminars/student.../s07.../wang-sem.pdf](http://www.bama.ua.edu/~chem/seminars/student.../s07.../wang-sem.pdf)

[8] <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/phase/phase.htm>

[9] <http://www.polimerler.com/sivi%20kristaller/sivi%20kristaller.htm>

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi	18.10.1977	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1991-1994	Beşiktaş Kız Lisesi
Lisans	1994-1999	Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi (İng.) Kimya Öğretmenliği
Yüksek Lisans	1999-2003	İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programı
Doktora	2004-2011	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Organik Kimya Programı

**Çalıştığı Kurumlar**

2001-Devam ediyor Beyoğlu Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi