

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

**4-SİYANO REZORSİNOL MERKEZİ ÜNİTELİ ASİMETRİK MUZ ŞEKİLLİ  
MESOGENLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE MESOMORFİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**SEVGİ NURAY**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANA BİLİM DALI  
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. BELKİS BİLGİN-ERAN**

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

**4-SİYANO REZORSİNOL MERKEZİ ÜNİTELİ ASİMETRİK MUZ ŞEKİLLİ  
MESOGENLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE MESOMORFİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**SEVGİ NURAY**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANA BİLİM DALI  
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. BELKİS BİLGİN-ERAN**

## ÖNSÖZ

---

Tez çalışmamın her aşamasında manevi desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, ilgi ve desteğini eksik etmeyen, karakteri, sabrı ve başarısı ile bana örnek olan kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince bilgi, görüş ve deneyimlerini paylaşan, her türlü sıkıntıda destek olan, göstermiş oldukları ilgili ve güvenlerinden dolayı çok değerli hocalarım Yard. Doç. Dr. Hale OCAK ve Dr. Dilek GÜZELLER-COŞKUN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Okul yaşamım süresince her an yanımda olan, yardımlarını ve sevgisini eksik etmeyen canım arkadaşım Bilgesu Onur SUCU'ya, sevinçleri, zorlukları beraber aştığımız, beraber öğrenip beraber büyüdüğümüz sevgili çalışma arkadaşlarım Yüksek Kimyager Gürkan KARANLIK ve Fulya ÇELİKEL'e, laboratuvar çalışmalarında beraber çalıştığım Hande KARABUĞA, Büşra HANTAL, İrem KAZEZYILMAZ, Ahmet ÇETİNKAYA ve Selvi KARAVELİOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini ve sevgisini eksik etmeyen, başarılarımın mimarı çok sevdiğim aileme çok teşekkür eder minnetimi sunarım.

Ağustos, 2013

Sevgi NURAY

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vi
KISALTMA LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti .....	1
1.2 Tezin Amacı .....	2
1.3 Hipotez .....	4
<b>BÖLÜM 2</b>	
SIVI KRİSTALLER.....	5
2.1 Sıvı Kristal Tarihçesi .....	5
2.2 Genel Bilgi.....	7
2.2.1 Sıvı Kristallerde Kullanılan Bazı Terimler .....	9
2.2.2 Sıvı Kristallerin Kullanım Alanları .....	9
2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması .....	10
2.3.1 Kalamitik Sıvı Kristaller.....	12
2.3.2 Diskotik Sıvı Kristaller.....	15
2.3.3 Kiral Sıvı Kristaller .....	17
<b>BÖLÜM 3</b>	

MUZ ŞEKİLLİ ("BENT-CORE") SIVI KRİSTALLER .....	22
3.1 Tarihçesi .....	22
3.2 Muz Şekli Sıvı Kristal Nedir? .....	23
3.3 Muz Şekli Sıvı Kristal Fazları.....	25
3.3 Muz Şekli Mesogenleri Etkileyen Faktörler .....	32
3.4 Muz Şekli Sıvı Kristallerde Kiralite .....	37
BÖLÜM 4	
ASİMETRİK "BENT-CORE" SIVI KRİSTALLER .....	40
BÖLÜM 5	
MATERYAL.....	44
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	44
5.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler .....	47
5.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR):.....	47
5.2.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR): .....	47
5.2.3 Polarizasyon Mikroskobu (PM):.....	47
5.2.4 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC):.....	48
BÖLÜM 6	
SENTEZ VE KARAKTERİZASYON	
6.1 Sentez ve Karakterizasyon.....	49
6.1.1 Kalamitik Karboksilik Asitlerin Sentezi.....	49
6.1.1.1 (S)-3,7-Dimetiloktanol Bileşiğinin Sentezi: .....	51
6.1.1.2 (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (2) Bileşiğinin Sentezi:.....	52
6.1.1.3 (S)-2-Metilbutil-4-metilbensülfonat (3) Bileşiğinin Sentezi: .....	53
6.1.1.4 Etil 4-Alkiloksibenzoat Bileşiklerinin Sentezi .....	54
6.1.1.4.1 Düz Zincirli Etil 4-Alkiloksibenzoat Bileşikleri (4a-d).....	54
6.1.1.4.2 Dallanmış Zincirli Etil-4-Alkiloksibenzoat Bileşiklerinin Sentezi .....	57
6.1.1.5 Alkiloksibenzoikasit (5a-f) Bileşiklerinin Sentezi.....	59
6.1.1.6 4-[4-(alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (6a-f) Bileşiklerinin Sentezi.....	63
6.1.1.7 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik Asit Bileşiklerinin Sentezi.....	70
6.1.1.8 4-Benziloksi-2-Hidroksibenzonitril Bileşiğinin Sentezi:.....	80
6.1.1.9 4-Hidroksi-2-{4-[4-(alkiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (11e ve 11f)Bileşiklerinin Sentezi.....	83
6.1.1.10 Mesogenik "Bent-Core" Moleküllerin Sentezi.....	96
6.2 Asimetrik "Bent-Core" Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi.....	123
6.2.1 Kalamitik Yan Üniteler .....	123
6.2.1.1 Düz Terminal Zincirli Lineer Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri .....	123
6.2.1.2 Dallanmış Terminal Zincirli Lineer Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri	127
6.2.3 Yeni Siyano Rezorsinol Türevi Kiral Muz Şekli Moleküllerin Mesomorfik Özellikleri.....	129
6.2.3.1 (S)-2-Metilbutiloksi Terminal Zincire Sahip Muz Şekli Bileşikler.....	129
6.2.3.2 (S)-3,7-Dimetiloktiloksi Terminal Zincire Sahip Muz Şekli Bileşikler	132

## BÖLÜM 7

SONUÇ VE TARTIŞMA.....	135
7.1 Sentez ve Karakterizasyon.....	135
7.1.1 Lineer Sert Çekirdek Üniteleri.....	136
7.1.2 Merkezi Çekirdek Ünitesi:.....	143
7.1.3 Yeni Bükülmüş Molekül Geometrilili Sıvı Kristaller: .....	144
7.2 Mesomorfik Özellikler .....	154

## BÖLÜM 8

SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	157
8.1 Merkezi Rezorsinol Çekirdeğine Güçlü Polar Grubun Girişi:.....	157
8.2 Simetrik olmayan (Non-symmetric) moleküler yapı: .....	159
8.3 Kiral Uç Grup Etkisi: .....	160
KAYNAKLAR.....	165
ÖZGEÇMİŞ.....	168

## SİMGE LİSTESİ

---

Ch	Kolesterik faz
Col <sub>h</sub>	Hekzagonal kolumnar faz
Col <sub>ob</sub>	Oblik kolumnar faz
Col <sub>r</sub>	Rektangular kolumnar faz
DL	Diskotik lamelar faz
Iso	İsotropik
K	Kristal
LC	Liquid Crystal
LCol	Lamelar kolumnar faz
LD	Lamelar diskotik faz
n	Yönlendirici vektör
N	Nematik faz
N*	Kiral nematik faz
Ncol	Kolumnar nematik faz
ND	Diskotik kolumnar faz
Sm	Smektik faz
Sm*	Kiral smektik faz
B	Banana faz

## KISALTMA LİSTESİ

---

<sup>13</sup> C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
CDCl <sub>3</sub>	Dötero Kloroform
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetri
EtOH	Etanol
<sup>1</sup> H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
IR	Infrared
LCD	Liquid Crystal Display
p-Tos	p-Toluensulfonik Asid
TLC	Thin Layer Chromatography
t-BuOH	Tersiyer Butanol
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diklorometan
THF	Tetrahidrofuran
MeOH	Metanol



	Sayfa
Şekil 2. 1 Stearin bileşiğinin yapısı. ....	5
Şekil 2. 2 Kolesterilbenzoat ve Kolesterilasetat'ın moleküler yapıları.....	6
Şekil 2. 3 Lehmann'ın polarizasyon mikroskobu.....	6
Şekil 2. 4 Katı, sıvı kristal ve sıvılarda moleküllerin düzenlenmesi. ....	8
Şekil 2. 5 Sıcaklık değişimi ile gerçekleşen düzenlenmeler ve ara fazlar. ....	8
Şekil 2. 6 Sıvı kristallerin genel sınıflandırılması. ....	10
Şekil 2. 7 Sabunlarda misel oluşumu. ....	11
Şekil 2. 8 Fosfolipidlerde visel oluşumu. ....	11
Şekil 2. 9 Kalamitik sıvı kristallerin genel gösterimi. ....	12
Şekil 2. 10 Nematik fazdaki moleküllerin düzenlenmesi ve nematik faz tekstürü. ....	13
Şekil 2. 11 Sıcaklık değişimi ile moleküllerin düzenlenmesi, smektik ve nematik faz tekstürleri.....	14
Şekil 2. 12 Diskotik mesofaz tekstürü ve bu mesofazı sergileyen bileşik örneği. ....	15
Şekil 2. 13 (A) Ftalosiyanın disk yapısı; (B) 4-n-Heptil-N-(4-n-pentiloksi)benziliden kalamitik yapısı.....	16
Şekil 2. 14 Diskotik sıvı kristallerin mesofaz çeşitleri. ....	16
Şekil 2. 15 Lamelar fazlarda (a) $D_L$ , (b) $L_D$ ve (c) $L_{Col}$ düzenlenme. ....	17
Şekil 2. 16 Kiral nematik fazda heliks düzenlenmeleri.....	18
Şekil 2. 17 Heliks oluşturacak şekilde düzenlenmeler sonucunda oluşan kiral nematik faz tekstürleri. ....	19
Şekil 2. 18 Kiral nematik fazda moleküllerin dönmesi sonucu heliks oluşumu. ....	19
Şekil 2. 19 Kiral smektik fazda moleküllerin dönmesi sonucu heliks oluşumu.....	20
Şekil 2. 20 Kiral smektik fazda ferroelektriklik ve moleküllerin istiflenmesi. ....	21
Şekil 2. 21 Kiral nematik diskotik fazın heliks yapısı. ....	21
Şekil 3. 1 Bis-[4-(4-alkiloksifenilazo)fenil]jizofталat.....	22
Şekil 3. 2 1,3-Fenilen bis{4-[4-alkil(oksi)feniliminometil]benzoat} [29]. ....	23
Şekil 3. 3 "Bent-core" molekülünün genel yapısı [30]. ....	23
Şekil 3. 4 "Bent-core" sıvı kristallerin yapısının şematik gösterimi.....	24
Şekil 3. 5 $B_1$ mesofazı (K ? $B_4$ 143.6 $B_3$ 159.1 $B_1$ 173.4 Iso) gösteren bir örnek bir bileşik. ....	25
Şekil 3. 6 $B_1$ mesofazına ait bir tekstür görüntüsü.....	26
Şekil 3. 7 $B_1$ fazında moleküllerin istiflenmesi. ....	26
Şekil 3. 8 $B_2$ mesofazına ait bir tekstür görüntüsü.....	27
Şekil 3. 9 $B_3$ mesofazına ait bir tekstür görüntüsü.....	27
Şekil 3. 10 $B_4$ mesofazına ait bir tekstür görüntüsü.....	28
Şekil 3. 11 $B_5$ mesofazının gözlendiği "bent-core" bileşiği.....	28
Şekil 3. 12 $B_5$ fazına ait X-Ray modeli.....	29
Şekil 3. 13 $B_6$ mesofazının (K 134 $B_1$ 142 $B_6$ 148 Iso) gözlendiği "bent-core" bileşiği. ....	29
Şekil 3. 14 $B_6$ mesofazına ait bir tekstür görüntüsü.....	29
Şekil 3. 15 $B_6$ fazında moleküllerin paketlenmesi. ....	30
Şekil 3. 16 $B_7$ mesofazının (K 116 $B_7$ 177 Iso) gözlendiği "bent-core" bileşiği.....	30

Şekil 3. 17 B <sub>7</sub> mesofazına ait bir tekstür görüntüsü.....	31
Şekil 3. 18 B <sub>8</sub> mesofazının (K 173.5 Sm <sub>0</sub> 180 Sm <sub>1</sub> 183.5 Iso) gözleendiği "bent-core" bileşiği. ....	31
Şekil 3. 19 B <sub>8</sub> mesofazına ait bir tekstür görüntüsü.....	32
Şekil 3. 20 Kalamitik ve "bent-core" moleküllerin ve smektik tabakalardaki dizilimlerinin karşılaştırılması. ....	37
Şekil 3. 21 (a) "Bent-core" molekülü ve C <sup>+</sup> , C <sup>-</sup> kiral konformasyonları ve C <sup>0</sup> akiral modelleri, (b) ve (c) moleküllerin düzenlenmesi. ....	38
Şekil 3. 22 Moleküllerin smektik tabakalarda olası düzenlenmeleri [32]. ....	38
Şekil 6. 1 Karboksilik asit bileşikleri <b>7a-f</b> 'nin sentez şeması.....	50
Şekil 6. 2 Bileşik 6a'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	67
Şekil 6. 3 Bileşik 6b'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	67
Şekil 6. 4 Bileşik 6c'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	68
Şekil 6. 5 Bileşik 6d'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	68
Şekil 6. 6 Bileşik 6e'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	69
Şekil 6. 7 Bileşik 6f'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	69
Şekil 6. 8 Bileşik 7a'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	74
Şekil 6. 9 Bileşik 7a'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	74
Şekil 6. 10 Bileşik 7b'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	75
Şekil 6. 11 Bileşik 7b'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	75
Şekil 6. 12 Bileşik 7c'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	76
Şekil 6. 13 Bileşik 7c'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	76
Şekil 6. 14 Bileşik 7d'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	77
Şekil 6. 15 Bileşik 7d'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	77
Şekil 6. 16 Bileşik 7e'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	78
Şekil 6. 17 Bileşik 7e'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	78
Şekil 6. 18 Bileşik 7f'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	79
Şekil 6. 19 Bileşik 7f'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	79
Şekil 6. 20 Bileşik 10'un <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	82
Şekil 6. 21 Bileşik 12e ve 12f'nin sentez şeması. ....	83
Şekil 6. 22 Bileşik 11e'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	86
Şekil 6. 23 Bileşik 11f'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	88
Şekil 6. 24 Bileşik 12e'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	91
Şekil 6. 25 Bileşik 12e'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	92
Şekil 6. 26 Bileşik 12f'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	94
Şekil 6. 27 Bileşik 12f'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	95
Şekil 6. 28 "Bent-Core" molekülleri 13 ve 14'ün sentez şeması. ....	96
Şekil 6. 29 Bileşik 13a'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	99
Şekil 6. 30 Bileşik 13a'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	100
Şekil 6. 31 Bileşik 13b'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	102
Şekil 6. 32 Bileşik 13b'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	103

Şekil 6. 33 Bileşik 13c'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	105
Şekil 6. 34 Bileşik 13c'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	106
Şekil 6. 35 Bileşik 13d'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	108
Şekil 6. 36 Bileşik 13d'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	109
Şekil 6. 37 Bileşik 14a'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	112
Şekil 6. 38 Bileşik 14a'nın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	113
Şekil 6. 39 Bileşik 14b'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	115
Şekil 6. 40 Bileşik 14b'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	116
Şekil 6. 41 Bileşik 14c'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	118
Şekil 6. 42 Bileşik 14c'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	119
Şekil 6. 43 Bileşik 14d'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	121
Şekil 6. 44 Bileşik 14d'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	122
Şekil 6. 45 Soğutma sırasında Bileşik 7a'nın 221 °C'deki N mesofaz tekstürü. ....	125
Şekil 6. 46 Soğutma sırasında Bileşik 7b'nin; (a) 141 °C'deki SmA, (b) 226 °C'de N mesofaz tekstürü. ....	125
Şekil 6. 47 Soğutma sırasında Bileşik 7c'nin; (a) 162 °C'deki SmA, (b) 207 °C'de N mesofaz tekstürü. ....	126
Şekil 6. 48 Soğutma sırasında Bileşik 7d'nin; (a) 161 °C'deki SmC, (b) 203 °C'de N mesofaz tekstürü. ....	126
Şekil 6. 49 Bileşik 7e'nin DSC termogramı ve 201 °C'deki kolesterik mesofaz tekstürü. ....	128
Şekil 6. 50 Bileşik 7f'nin (2. Isıtma) DSC termogramı ve 136 °C'deki SmC, 190 °C'deki N mesofaz tekstürleri. ....	128
Şekil 6. 51 Bileşik 13a'nın (2. ısıtma) DSC termogramı ve 100°C'deki kiral nematik (N*) mesofaz tekstürü. ....	130
Şekil 6. 52 Bileşik 13b'nin (2. ısıtma) DSC termogramı ve 93 °C'deki kiral nematik (N*) mesofaz tekstürü. ....	130
Şekil 6. 53 Bileşik 13c'nin (2. ısıtma) DSC termogramı ve 104 °C'deki kiral nematik (N*) mesofaz tekstürü. ....	131
Şekil 6. 54 Bileşik 13d'nin (2. ısıtma) DSC termogramı ve 101 °C'deki kiral nematik (N*) mesofaz tekstürü. ....	131
Şekil 6. 55 Bileşik 14a'nın (2. ısıtma) DSC termogramı ve 79 °C'deki kiral nematik (N*) mesofaz tekstürü. ....	133
Şekil 6. 56 Bileşik 14b'nin (2. ısıtma) DSC termogramı ve 94 °C'deki kiral nematik (N*) mesofaz tekstürü. ....	133
Şekil 6. 57 Bileşik 14c'nin (2. ısıtma) DSC termogramı ve 86 °C'deki kiral nematik (N*) mesofaz tekstürü. ....	134
Şekil 6. 58 Bileşik 14d'nin (2. ısıtma) DSC termogramı ve 93 °C'deki kiral nematik (N*) mesofaz tekstürü. ....	134
Şekil 7. 1 Alkiloksi terminal zincirli lineer ünitelerin (7a-d) sentez şeması. ....	136
Şekil 7. 2 (S)-2-Metilbutoksi terminal zincirli lineer ünitenin (7e) sentez şeması. ....	137

Şekil 7. 3 (S)-3,7-Dimetiloktiloksi terminal zincirli lineer ünite 7f'nin sentez şeması... 138	138
Şekil 7. 4 Bileşik 6f'nin (a); 7f'nin (b) FT-IR spektrumu..... 142	142
Şekil 7. 5 Merkezi çekirdek ünitesi Bileşik 10'un sentez şeması..... 143	143
Şekil 7. 6 Yeni "bent-core" mesogen serisi Bileşik 13a-d ve 14a-d'nin sentez şeması. 145	145
Şekil 7. 7 Bileşik 11f'nin (a); 12f'nin (b) FT-IR spektrumu..... 147	147
Şekil 7. 8 Bileşik 7a-f'de terminal zincirdeki değişimin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.154	154
Şekil 7. 9 Bileşik 13a-d'de terminal zincirdeki değişimin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisini gösteren bar diyagramı. .... 155	155
Şekil 7. 10 Bileşik 14a-d'de terminal zincirdeki değişimin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisini gösteren bar diyagramı. .... 156	156
Şekil 8. 1 Bileşik 13a-d ve non-süstitüe analogu Bileşik A'nın [55] mesomorfik özelliklerinin karşılaştırılmasını gösteren bar diyagramı..... 159	159
Şekil 8. 2 Bileşik 14c ve simetrik analogu B [44] bileşiğinin molekül yapısı ve geçiş sıcaklıkları. .... 160	160
Şekil 8.3 Bileşik 13a ve 14b'nin iki ucunda da kiral zincir içeren analogları Bileşik C ve D ile mesomorfik özelliklerinin karşılaştırılmasını gösteren bar diyagramı. .... 161	161

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1 Merkezi birimin mesomorfizme etkisi.....	33
Çizelge 3. 2 Terminal zincirin mesomorfizme etkisi [5]. .....	34
Çizelge 3. 3 Bağlayıcı ünitelerin mesomorfizme etkisi [37]. .....	35
Çizelge 3. 4 Merkezi ünite üzerindeki yan süstitüentlerin mesofaza etkisi [38]. .....	36
Çizelge 3. 5 Kiral grubun mesofaza etkisi.....	39
Çizelge 4. 1 Asimetrik bent-core bileşğinde terminal zincir değişiminin mesofaza etkisi. .....	41
Çizelge 4. 2 Terminal zincir değişimi ile asimetrik ve simetrik bent-core yapılar ve mesofaza etkisi.....	42
Çizelge 5. 1 Deneyleler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları. ....	44
Çizelge 6.1 Bileşik <b>7a-d</b> 'nin faz geçiş sıcaklıkları <sup>a</sup> (°C); K: kristal, N: nematik, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz. ....	124
Çizelge 6. 2 Bileşik <b>7e</b> ve <b>7f</b> ' nin faz geçiş sıcaklıkları <sup>a</sup> (°C) ve entalpi <sup>a</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> ) değerleri; K: kristal, N*: kolesterik, SmC: smektik C, N: nematik ve Iso: isotropik mesofaz.....	127
Çizelge 6. 3 Kiral "bent-core" bileşikleri 13a-d'nin faz geçiş sıcaklıkları <sup>a</sup> (°C) ve entalpi <sup>a</sup> (kJ/mol) değerleri; K: kristal N*: kiral nematik ve Iso: isotropik mesofaz. ....	129
Çizelge 6. 4 Kiral "bent-core" bileşikleri 14a-d'nin faz geçiş sıcaklıkları <sup>a</sup> (°C) ve entalpi <sup>a</sup> (kJ/mol) değerleri; K: kristal N*: kiral nematik ve Iso: isotropik mesofaz. ....	132
Çizelge 7. 1 Bileşik 6a-f'nin CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. ....	139
Çizelge 7. 2 Bileşik 7a-f'nin CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. ....	140
Çizelge 7. 3 Bileşik 11e, 11f, 12e ve 12f'nin CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. ....	146
Çizelge 7. 4 (S)-2-Metilbutiloksi terminal zincirli "bent-core" bileşikleri 13a-d'nin CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. ....	148

Çizelge 7.5 (S)-2-Metilbutiloksi terminal zincirli "bent-core" bileşikleri 13a-d'nin CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>13</sup> C-NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. ....	150
Çizelge 7. 6 (S)-3,7-Dimetilbutiloksi terminal zincirli bent-core bileşikleri 14a-d'nin CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. ....	151
Çizelge 7. 7 (S)-3,7-Dimetilbutiloksi terminal zincirli "bent-core" bileşikleri 14a-d'nin CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>13</sup> C-NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri. ....	152

---

**4-SİYANO RESORSİNOL MERKEZİ ÜNİTELİ ASİMETRİK MUZ ŞEKİLLİ  
MESOGENLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE MESOMORFİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Sevgi NURAY

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN

Eş Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hale OCAK

Bükülmüş çekirdekli veya muz şekilli moleküller yeni tipte mesofazlar oluşturmaları nedeniyle, termotropik sıvı kristallerin farklı ve yeni bir sınıfı olarak temsil edilmektedir. Bükülmüş çekirdekli sıvı kristallerin dikkat çekici özelliği, moleküler kiralite olmaksızın polar düzen oluşturabilmeleridir.

Bükülmüş çekirdekli moleküllerde yapı-özellik ilişkisi polar düzen ve kiralitenin gelişimi ve mesofaz sistemi için önemli bir faktördür. Bükülmüş çekirdekli moleküllerde mesofazın oluşumu, çubuksu moleküllerdekinden daha fazla yapısal değişikliklere bağlıdır. Merkezi çekirdek ünitesi kadar uç zincirlerin ve bağlayıcı grupların da çeşitliliği mesomorfizmde dikkat çekici değişimlere sebep olabilir. Muz şekilli moleküller için uç zincirler, belirli faz yapısının ortaya çıkışında önemli rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, 4-siyanorezorsinol merkezi üniteli (S)-2-metilbutoksi ve (S)-3,7-dimetiloktiloksi sübstitüe fenilbenzoat tipi çubuksu ünitelerin moleküler yapının bir yanında yer aldığı simetrik olmayan bükülmüş çekirdekli bileşiklerin dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada başlıca hedef, alkoksi uç zincirin, moleküler kiralitenin ve moleküler yapıdaki asimetrikliğin, 4-siyanorezorsinol türevi bükülmüş mesogenlerin mesomorfik özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılmasıdır.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle (IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$ ) karakterize edilmiştir. Mesomorfik özellikler polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile araştırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Muz şekilli sıvı kristaller, 4-siyanorezorsinol, moleküler kiralite.



**THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF  
MESOMORPHIC PROPERTIES OF ASSYMMETRIC BANANA-SHAPED  
MESOGENS WITH 4-CYANO RESORCINOL CENTRAL UNIT**

Sevgi NURAY

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN

Co-Advisor: Assist Prof. Dr. Hale OCAK

"Bent-core" or banana-shaped molecules represent a distinct and novel class of thermotropic liquid crystals as they form new types of mesophases. The remarkable behaviour of "bent-core" liquid crystalline materials is the formation of polar order without molecular chirality.

The structure-property relationship in "bent-core" molecules is an important factor for the system of the mesophase and development of polar order and chirality. The formation of the mesophase in "bent-core" molecules much more depends on structural variations than in calamitic compounds. The variation of the central cores as well as the diversity of the terminal units and linking groups can cause a considerable change of the mesomorphism. Terminal chains play a significant role in the emergence of particular phase structures for banana-shaped mesogens.

In this study, the design, synthesis and characterization of 4-cyanoresorcinol central unit based non-symmetric "bent-core" compounds with a (S)-2-methylbutoxy and (S)-3,7-dimethyloctyloxy substituted phenylbenzoate based rod-like unit attached to one of the two sides of the molecular structure have been carried out. The main focus in this

study is the investigation of the effect of length of alkoxy terminal chain, molecular chirality and the non-symmetry in molecular structure on the mesomorphic properties of "bent-core" mesogens derived from 4-cyanoresorcinol. The structures of synthesized compounds have been characterized by spectroscopic methods (IR,  $^1\text{H}$ -NMR and  $^{13}\text{C}$ -NMR). The mesomorphic properties have been investigated using polarized optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC).

**Keywords:** Banana-shaped liquid crystals, 4-cyanoresorcinol, molecular chirality.

#### 1.1 Literatür Özeti

Sıvı kristaller, düzen ve hareketliliğin bir arada bulunduğu, farklı molekül geometrilerine sahip, alışılmamış özellikler sergileyen bileşiklerdir. Sıvı kristaller, katı ve sıvı faz arasında bir ara bir form olarak tanımlandıklarından dolayı *ara faz* ya da *mesofaz* olarak bilinirler. Termodinamik olarak kararlı materyallerdir. Termotropik sıvı kristallerin en önemli kullanım alanları elektro-optik ekranlar, sıcaklık sensörleri ve seçici-yansıtıcı pigmentlerdir [1].

Son yıllarda keşfedilen "bent-core" moleküller, sahip oldukları olağandışı polar ve kiral özellikleri nedeniyle, sıvı kristal dünyasında büyük ilgi uyandıran termotropik sıvı kristallerin yeni bir sınıfıdır. İlk "bent-core" sıvı kristallerin sentezi 19. yy.'ın başında gerçekleştirilmiştir. Fakat bu moleküllerin sergilediği ilginç mesofazlar ve elektriksel davranışların ilk kez Niori tarafından 1996 yılında rapor edilmesiyle, "bent-core" moleküller dikkat çekici hale gelmiştir [2].

Bükülmüş molekül geometrileri nedeniyle "bent-core" moleküllerin uzun moleküler eksenleri etrafındaki dönüşü engellenmiştir. Bunun sonucu olarak "bent-core" moleküller, bilinen klasik sıvı kristal fazlarından farklı fazlar sergilerler. Günümüzde "B" mesofazları olarak isimlendirilen sekiz farklı "bent-core" mesofazı belirlenmiş ve moleküler modellemesi yapılmıştır [3].

"Bent-core" moleküllerde polar düzenin sağlanabilmesi için belirli bir molekül uzunluğu ve eğim açısı gereklidir. "Bent-core" sıvı kristallerin sentezinde, yapı-mesogenite ilişkisine daha derinlemesine bakıldığında, mesofazı etkileyen birçok farklı etken olduğu

anlaşılır. Mesofaz davranışında halka sayısı, bağlantı gruplarının çeşidi ve bağlantı yönü, sübstitüentin çeşidi ve pozisyonu ile terminal zincirlerin cinsi ve uzunluğu etkili rol oynar [4].

Literatür çalışmalarında "bent-core" moleküllerde hem fiziksel karakterizasyon kolaylığı, hem de uygulanabilirlik açısından sıvı kristal özellik kaybolmadan geçiş sıcaklıklarının düşürülmesinin hedeflendiği görülmektedir [5,6,7]. Son yıllarda yapı-mesogenite araştırmalarında geçiş sıcaklıklarının asimetric yapılar ile sağlandığı gözlenmiştir. Bu şekilde, düşük erime noktalı ve ayrıca polar faz sergileyebilen "bent-core" bileşiklerinin sentezlenmesinde oldukça başarılı olunmuştur. Ayrıca asimetriclik, mesofaz aralığının genişliğinde de etkili rol oynar [8].

"Bent-core" moleküllerde bükülmüş merkezi ünite, kalamitik yan ünite veya terminal zincirlerde -CN, -F, Cl, Br vb. atomlar veya küçük gruplar sübstitüe olabilir. Merkezi ünite üzerindeki sübstitüentlerin hacmi, polaritesi ve pozisyonu mesofaz çeşidi üzerinde farklı etkiler göstermektedir. Sübstitüentler, "bent-core" ünitesindeki bükülme açısını değiştirerek istiflenmeyi etkiler ve kararlı mesofaz oluşumunu sağlarlar. CN sübstitüenti büyük hacimli olup, yüksek polariteye sahip olduğundan daha düzenli bir mesofaz oluşumuna yardımcı olur. Kalamitik yan ünite üzerindeki halkalara bağlı yan sübstitüentler ise genellikle geçiş sıcaklıklarını etkilerler [3].

"Bent-core" sıvı kristallerinde terminal pozisyondaki hidrokarbon zincirlerindeki karbon sayısı, mesofaz yapısının aydınlatılmasında önemli bir role sahiptir. Zincir uzunluğundaki artış genellikle faz geçiş sıcaklıklarının düşürülmesine yardımcı olur. Ayrıca zincirlerdeki dallanma da düşük erime noktasının elde edilmesinde büyük öneme sahiptir [9].

## **1.2 Tezin Amacı**

Sıvı kristaller, önemli elektrooptiksel özelliklerinden dolayı uygulamalar için elverişli materyallerdir. Sıvı kristallerde bu özelliklerin ortaya çıkışına ve keşfine neden olan en büyük etken; bu bileşiklerin moleküler yapılarında kullanılan kiral ünitelerin varlığıdır [10]. Moleküler şekilleri nedeniyle "bent-core" moleküller olarak adlandırılan termotropik sıvı kristallerin bu grubu; moleküler yapılarında kiral ünite içermemelerine

rağmen süperyapısal kiralite göstermeleri ve makroskobik polar düzen nedeniyle, optiksel uygulamalar, bilgi depolama sistemleri ve sıvı kristal göstergeler (LCD) gibi teknolojik uygulamalarda kullanımına olanak sağlamaktadır [11].

Yeni "bent-core" sıvı kristal bileşiklerin dizaynı, sentezi, karakterizasyonu ve mesomorfik özelliklerinin incelenmesini amaçlayan bu çalışmada; merkezi ünite olarak 4-siyanorezorsinol çekirdeği, bağlantı grupları olarak ise yapıya kimyasal kararlılık kazandıracığı düşünülen ester grupları seçilmiştir. Tasarlanan "bent-core" bileşikleri 4 açıdan incelenmiştir:

1. Terminal zincir uzunluğundaki sistematik değişimin mesomorfik davranışlar üzerine etkisi,
2. Terminal zincirde kiral ünitenin varlığının mesomorfik özellikler üzerine etkisi,
3. Bükülmüş molekül geometrisinde asimetric yapının mesomorfizm ve geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi,
4. Merkezi birim üzerinde uygun pozisyonda yer alan polar ve hacimli süstitüentin (CN) mesomorfizme etkisi.

Bu çalışmada, yanal süstitüent olarak merkezi ünitenin 4-pozisyonunda polar ve hacimli yapıdaki CN grubunun kullanıldığı, moleküler kiralitenin (S)-2-metilbutil ve (S)-3,7-dimetiloktil zincirleriyle sağlandığı ve farklı alkil gruplarının terminal pozisyonda yer aldığı yeni asimetric "bent-core" bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak **13a-d** "bent-core" serisi için 5 aşamada sentezlenen 4-[4-(S)-2-metilbutoksibenziloksi]benzoikasit (**7e**) kalamitik yan ünitesi ile 3 aşamada sentezlenmiş olan merkezi ünite 4-benziloksi-2-hidroksibenzonitril'in (**10**) DCC ve DMAP katalizörlüğündeki esterleşme reaksiyonu sonucu Bileşik **11e**, **14a-d** "bent-core" serisi için 6 aşamada sentezlenen 4-[4-(S)-3,7-dimetiloktiloksibenziloksi]benzoikasit (**7f**) kalamitik yan ünitesi ile merkezi ünitenin (**10**) esterleşme reaksiyonu sonucu Bileşik **11f** sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin (**11e** ve **11f**) H<sub>2</sub> atmosferinde ve Pd/C katalizörlüğünde, "deprotection" reaksiyonu sonucu Bileşik **12e** ve **12f** elde edilmiştir. Bileşik **12e** ve **12f**'nin son olarak 4 aşamada sentezlenen 4-(4-alkiloksibenziloksi)benzoik asit (**7a-d**) bileşikleri ile esterleşmesi sonucu hedeflenen "bent-core" bileşiklerine ulaşılmıştır.

Sentezlenen tüm "bent-core" bileşikleri, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmış ve etanolden kristallendirilmiştir.

Yeni "bent-core" mesogenlerin yapıları klasik spektroskopik metodlar ( $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$ ) ile aydınlatılmış ve bileşiklerin mesomorfik özellikleri, polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile incelenmiştir.

### 1.3 Hipotez

Sıvı kristal araştırmalarında genellikle hedeflenen, mesofaz tipi ve kimyasal yapı arasındaki ilişkiyi bulmaktır. Mesomorfizmi belirleyen ana moleküler faktörler; mesogenik çekirdeğin şekli, çekirdeğin anisotropisi ve moleküler yapının esnekliğidir. [12]. "Bent-core" bileşiklerde mesomorfik özellikler yapısal özelliklere kalamitik bileşiklerden daha fazla bağlıdır ve bu nedenle yapı-mesogenite arasındaki bağlantıyı anlamak son derece önemlidir. Bu ilişkiyi incelemek için sistematik yapısal değişikliklerin yapıldığı sıvı kristal serilerinin sentezi gereklidir.

Yapılan literatür çalışmaları sonucunda, tasarlanan yeni "bent-core" sıvı kristallerde,

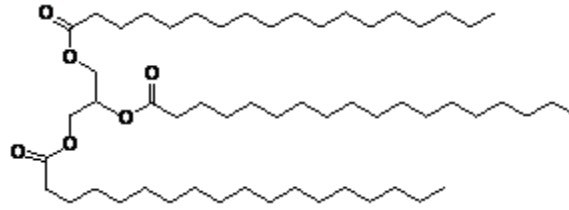
1. Terminal zincirde kullanılacak kiral ünitenin varlığı ile kiral mesofaz oluşumunun destekleneceği,
2. Terminal zincirlerin karbon sayısının sistematik olarak artırılması ile geçiş sıcaklıklarının düşürülebileceği,
3. Bükülmüş molekül geometrisinde asimetric yapının geçiş sıcaklıklarını düşürebileceği ve mesofaz aralığını genişletebileceği,
4. Merkezi üniteye yer alan polar ve hacimli siyano süstitüentinin "bent-core" bükülme açısını değiştirerek istiflenmede olumlu etki gösterebileceği ve bunun sonucunda kararlı mesofaz oluşturabileceği düşünülmüştür.

## BÖLÜM 2

### SIVI KRİSTALLER

#### 2.1 Sıvı Kristal Tarihçesi

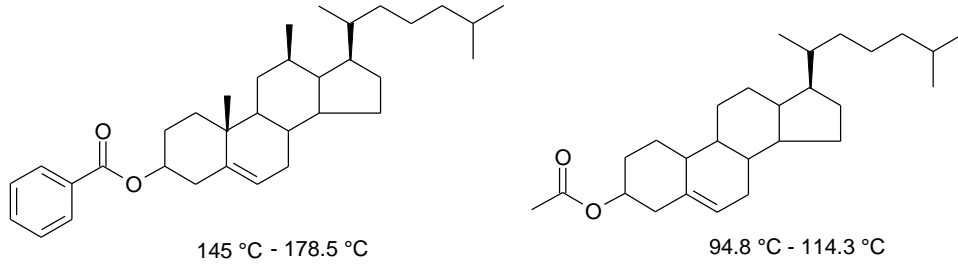
Sıvı kristallerin keşfi 100 yıl öncesine dayanmaktadır. İlk olarak 1850 yılında, W. Heintz adlı araştırmacı Stearin maddesinin (bkz. Şekil 2.1) 52 °C'deki katı halinden 58 °C'ye ısıtıldığında bulanık bir sıvıya dönüştüğünü, sıcaklık 62.5 °C'ye ulaştığında ise berrak bir görünüm aldığını gözlemlemiştir. 1870'lerde ise biyologlar, biyolojik sıvı maddelerin (miyelin gibi) yalnızca kristallerde bulunabilecek bir özellik olan anisotropik davranış gösterdiğini öne sürmüşlerdir. Bu nedenle bilimin sıvı kristallerle tanışması sadece bir gözlem ve varsayım aşamasında kalmıştır [13].



Şekil 2. 1 Stearin bileşiğinin yapısı.

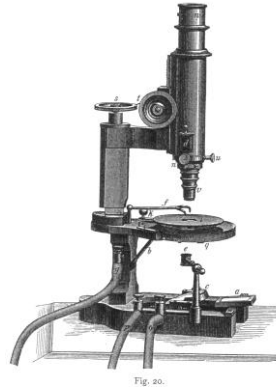
Ayrıntılı incelemeler; 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer'in, doğal ve hayvansal ürünlerde bulunan kolesteril benzoat ve kolesteril asetat bileşikleri (bkz. Şekil 2.2) üzerine yaptığı çalışmalar sırasında, bu bileşiklerin eriyik hallerinin renkli oluşumlar olduklarını fark etmesiyle başlamıştır. Reinitzer, bu kolesterol esterlerinin iki tane belirgin erime noktasına sahip olduklarını tespit etmiş ve kolesteril benzoatın 145 °C'de bulanık sıvı hale geçtiğini, 178.5 °C'de ise berrak bir hal aldığını gözlemlemiştir.

Yaptığı soğutma işlemi sırasında da Reinitzer bu bileşiğin, renkli bir davranış gösterdiğini gözlemlemiştir.



Şekil 2. 2 Kolesterolbenzoat ve Kolesterolasetat'ın moleküler yapıları.

Bunun üzerine Reinitzer, üzerinde çalıştığı örnekleri Alman fizikçi Otto Lehmann'a göndererek ayrıntılı incelenmesini talep etmiştir. Lehmann gelen bu örnekleri polarizasyon mikroskobunda (bkz. Şekil 2.3) incelemiş ve bu maddelerin, sıvılar gibi akışkan olduklarını fakat katılar gibi optik özelliklere sahip olduklarını tespit etmiştir. Gözlemlediği bu düzenli opak fazın, hem katıların hem de sıvıların özelliklerini paylaştığına emin olduktan sonra bu tür bileşikler "sıvı kristaller" olarak adlandırmıştır [14].



Şekil 2. 3 Lehmann'ın polarizasyon mikroskobu [15].

1889 yılında Fittig ve Politis, sentezledikleri bileşiğin 225 °C ve 235 °C sıcaklıkları arasında bulanık görünümlü bir sıvı olduğunu keşfetmişlerdir [12].

1890 yılında Gattermann ve Ritschke, azoksi bileşikler ve izomerleri üzerine yaptıkları araştırmalarda, sentezledikleri "4,4-di-n-alkiloksibenzen" homolog serisinin ısıtma sırasında birkaç farklı değişim gösterdiğini gözlemleyerek, incelemesi için Lehmann'a



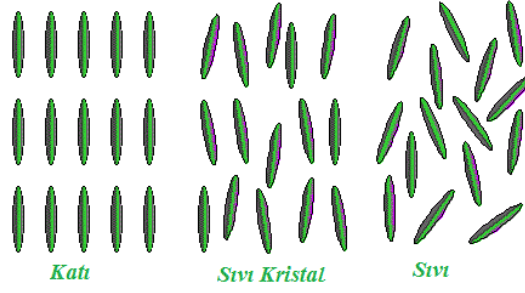
göndermişler ve incelemeler sonucunda bu bileşiklerin kimyasal olarak saf oldukları belirlenmiştir [12].

1901 yılında Van Romburgh, H-bağı içeren ilk sıvı kristal bileşik olan 4-metoksi-sinamikasit bileşiğinin, 169 °C'de opak sıvı olduğunu ve 185 °C'de berrak sıvı hale geldiğini bulmuştur[12].

Tüm bu çalışmalara rağmen, 1888 yılındaki keşfinin ardından yaklaşık 15 yıl boyunca, bu bileşiklerin moleküler yapıları ve sıvı kristal faz oluşumları arasında herhangi bir ilişki bulunamamıştır. İlk kez Halle Üniversite'sinden Daniel Vorländer'in bu konu üzerine yaptığı çalışmalar sonucu, sıvı kristal kimyasında moleküler yapının rolü kanıtlanmıştır. Vorländer, önceden belirlediği molekül şekillerinin sistematik sentezleri üzerinden, sıvı kristallerin olağanüstü özelliklerini araştıran ilk kimyagerdir. Vorländer ve grubu, azo- ve azoksi-benzoikasit türevlerini içeren çalışmaları sırasında, iki erime noktasına (114.5 °C ve 122.5 °C) sahip olan dietil-4,4-azoksibenzoat bileşiğini elde etmişlerdir. Bu bileşik, Vorländer'in laboratuvarında sentezlenen ilk sıvı kristal olmuştur. Yapılan bu çalışmalar, sıvı kristalin davranışının ve molekül yapısının sistematik araştırılmasının temelini oluşturmuştur. Azoksibenzoat homolog serisinden sadece etil türevi sıvı kristal özellik göstermesine rağmen, azoksisinamat türevlerinden metilden-hekzadesil serisine kadar tüm bileşiklerin sıvı kristal özellik gösterdiği gözlenmiştir. İlk homolog sıvı kristal serisi olarak literatürlerde yer alan bu çalışmaların yanı sıra benzen türevlerinde o-, m- ve p- etkileşimlerini ve serilerde yan süstitüent eklenmeleri ile karşılaştırmalar yapılarak sıvı kristal özellikleri incelenmiştir [12].

## **2.2 Genel Bilgi**

Sıvı kristal ismi; kristal katı ve amorf sıvı arasında kümeleşen bir ara basamak anlamına gelmektedir (bkz. Şekil 2.4). Bu duruma sahip olan madde; sıvıların akışkanlık özelliğini ve katı kristal halin bazı karakteristik fiziksel özelliklerini üzerinde taşıyan bir maddedir [14].



Şekil 2. 4 Katı, sıvı kristal ve sıvılarda moleküllerin düzenlenmesi.

Sıvı kristaller, şimdiye dek bulunan eşsiz moleküllerdir. Bu maddeler gelenekselmiş katı kristal ve sıvı fazlar dışında ara fazlar gösterirler (bkz. Şekil 2.5). Maddeler katı haldeyken molekülleri birbirine çok yakın ve aralarında hareket edemeyecek şekilde düzenlenmişlerdir. Bu yapı, düzgün bir şekilde yönelmiş moleküllerden oluşan düzenli bir yapıdır. Kristal katı molekülleri her bir birim kafeste belirli geometrik şekle ve yönetime sahiptir. Sıvı molekülleri, birbirlerine yakın düzenlendikleri halde belirli pozisyona sahip değildir ve birbirleri arasında rahatça hareket edebilirler. Sıvı kristal haldeki moleküller ise, sıvılar ve katılar arasında bir düzene sahiptirler. Neticede fiziksel akışkanlık yönünden sıvılara, optik özelliklere sahip olduklarından dolayı ise katılara benzerler ve elektriksel geçirgenlik, kırılma indisi, elastiklik ve viskozite özelliklerine sahip olduklarından dolayı anizotropiktirler [16].



Şekil 2. 5 Sıcaklık değişimi ile gerçekleşen düzenlenmeler ve ara fazlar.

### 2.2.1 Sıvı Kristallerde Kullanılan Bazı Terimler

Bir katının bütün fiziksel özellikleri (sağlamlık, kırılma indisi, sertlik, iletkenlik vs.) ölçülecek olan özelliklerin ölçme yönüne bağlıdır, yani her noktasında ve her ölçme yönünde aynı değerlere ulaşılmaz. Bu tür maddelere '**anisotropik**' maddeler denir. Sıvılar ve gazlarda ise bu tür özellikler ölçme yönüne bağlı olarak değişim göstermez. Bu tür maddeler '**isotropik**' maddelerdir [17, 18].

Katı fazdaki konumdan mesofaz konumuna geçtiği andaki sıcaklık değeri '**erime noktası**', mesofaz konumundan sıvı faz konumuna geçtiği andaki sıcaklık değeri ise '**berraklaşma noktası**' olarak adlandırılır [17, 18].

Sıvı kristal bileşikler alışılmışın dışında bir faz gösterdiklerinden '**mesogen**' olarak bilinirler ve gösterdikleri bu faz '**mesofaz**' olarak adlandırılır (Bong Sze Hao, 2011). Eğer mesogen birden fazla mesofaz gösteriyorsa o molekülde '**polimorfizm**'den bahsedilir [17, 18].

Sıvı kristal molekülün mesofazının tanımlanması amacıyla polarizasyon mikroskobu altında yapılan incelemelerde, mesofaz sıcaklık aralığında ortaya çıkan motifler '**tekstür**' olarak isimlendirilir [13].

### 2.2.2 Sıvı Kristallerin Kullanım Alanları

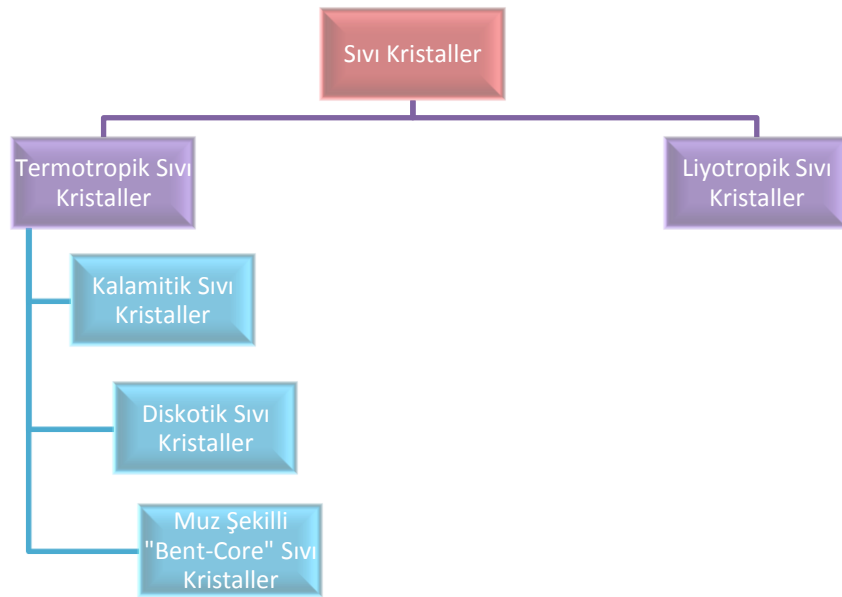
Sıvı kristallerin kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Sıvı kristaller buldukları manyetik ve elektriksel şartlar altında çift kırınım özelliğine sahiptirler ve bu özellikleri ile gösterge aygıtlarına sahip *hesap makinesi, kol saati, fotoğraf makinesi, elektronik saatler, televizyon ve bilgisayar ekranları* gibi çeşitli cihazlarda kullanılırlar [19].
2. Isıya dayanıklılık ve sıcaklıkla renk değiştirme yetenekleri ile *termometrelerde ve renk değiştiren yüzüklerde* termokromik sıvı kristaller kullanılmaktadır [20, 21].
3. Elektriksel alanda uğradıkları çeşitli değişik yönelimsel yetenekleri ve elektriksel alanda da renk değiştirme yetenekleri ile *pil şarj göstergelerinde* kullanılırlar. Yine aynı özelliklerinden yararlanılarak *akıllı pencerelerde*, dışarıdan görünürlük ya da matlık sağlamak amacıyla kullanılırlar [22].

4. Güçlü moleküllerarası etkileşimler yardımı ile paralel olarak konumlanarak sertlik sağlayan polimer yapılı sıvı kristaller de *kask ve çelik yelek yapımında* kullanılmaktadır [19].
5. Ayrıca *tıptaki sıcaklık haritalarında* (liyotropik sıvı kristal yapısı kullanılarak ince bir tabaka halinde örtülen ilaçlar oral yolla alındığında vücudun uygun bölgesine gelir ve sıvı kristal zar parçalanarak ilaç ortama salınır.), *hologramlarda, radyo frekansı yakalamada, madde gerginlik testlerinde* ve gelişmekte olan *nanoteknolojide* kullanılmaktadır [23].

### 2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

1922 yılında L. Gattermann yaptığı araştırmalar sonucunda sıvı kristallerin elektrik alan altında çeşitli yönelime uğradığı ve her bir maddenin farklı bir moleküler düzene sahip olduğu neticesine ulaşmıştır. Bunun sonucunda sıvı kristaller, Şekil 2.6'da görüldüğü gibi sınıflandırılmıştır.



Şekil 2. 6 Sıvı kristallerin genel sınıflandırılması.

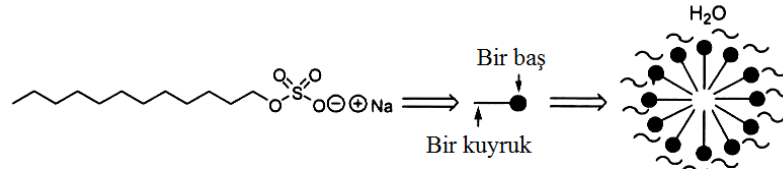
Ayrıca moleküler kiralite içeren sıvı kristaller, kiral mesofazlar gösterirler. Bunlar; kiral nematik, kiral smektik ve kiral diskotik nematik olmak üzere üç sınıfta incelenir [24].

Sıvı kristaller mesofaz oluşumuna göre genel olarak 2'ye ayrılırlar;

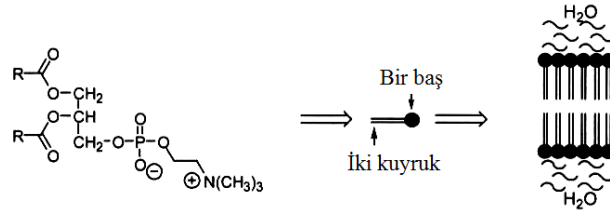
- ✓ liyotropik sıvı kristaller,
- ✓ termotropik sıvı kristaller.

### a) Liyotropik Sıvı Kristaller

*Liyotropik sıvı kristaller*, uygun çözücü varlığında gözlenir. İki komponentli sistemlerdir, yani bir amfifil grup ve bu grubun bir çözücü içerisinde çözülmüş olarak bulunduğu sistemlerdir. Bu mesofazlar konsantrasyon ve çözücüye bağlı olarak değişirler. Amfifil bileşikler hidrofilik polar baş ve hidrofobik kuyruk olarak iki temel parça ile karakterize edilirler. Örnek olarak sabunlar ve hücre membranlarını oluşturan fosfolipidler verilebilir (bkz. Şekil 2.7 ve Şekil 2.8) [25].



Şekil 2. 7 Sabunlarda misel oluşumu.



Şekil 2. 8 Fosfolipidlerde visel oluşumu.

### b) Termotropik Sıvı Kristaller

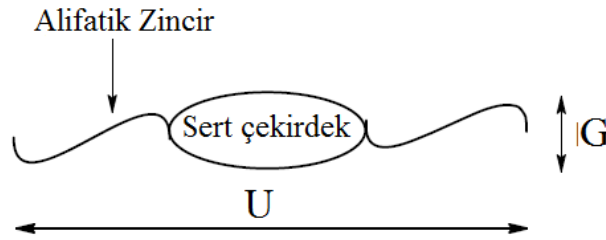
Tek fiziksel değişken sıcaklıkken normal atmosfer basıncı altında mesofaz gösteren bileşikler **termotropik sıvı kristal** olarak bilinir [16]. Yani termotropik sıvı kristaller sıcaklık değişimi esnasında gözlenir. Bir sert çekirdek (genellikle aromatik) ve esnek yan birimden (genelde alifatik grup) oluştuklarından dolayı termotropik sıvı kristaller, genellikle kalamitik ve diskotik olarak iki sınıfa ayrılırlar [25]. Termotropik faz oluşum özelliğine göre de enansiyotropik ve monotropik olarak adlandırılır. *Enansiyotropik sıvı kristallerde* mesofaz, hem katı molekülün ısıtılması ve hem de sıvı molekülün soğutulması sırasında ortaya çıkar. *Monotropik sıvı kristallerde* ise mesofaz, sadece sıvı

molekülün soğutulması sonucu meydana gelir. Enansiyotropik sıvı kristal fazları termodinamik olarak kararlı iken, monotropik sıvı kristal fazları termodinamik olarak kararsızdır [17, 18].

**Amfotropik sıvı kristaller** ise; hem liyotropik hem de termotropik sıvı kristal özelliklerini taşıyan bileşiklerdir [14].

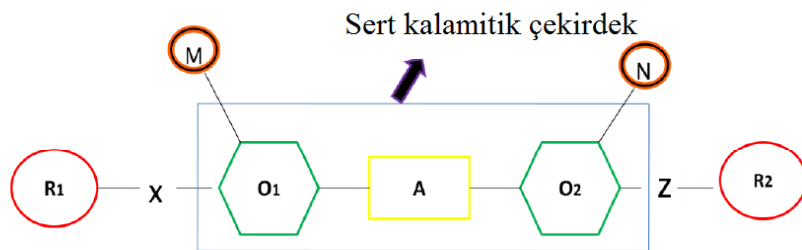
### 2.3.1 Kalamitik Sıvı Kristaller

Kalamitik ya da çubuksu sıvı kristaller Şekil 2.9’da görüldüğü gibi uzun moleküler şekle sahip mesomorfik bileşiklerdir. Yapının anisotropisinden, moleküler uzunluğun moleküler genişlikten daha büyük olması sorumludur.



Şekil 2. 9 Kalamitik sıvı kristallerin genel gösterimi.

Ayrıntılı olarak incelenirse;



R1 ve R2: Terminal Birimler (CH<sub>3</sub>, CN, F gibi)

O1 ve O2: Halka Yapıları (Aromatik, heteroaromatik, alisiklik vb. yapılı)

X, A ve Z: Bağlantı Grupları (Ester, imin gibi)

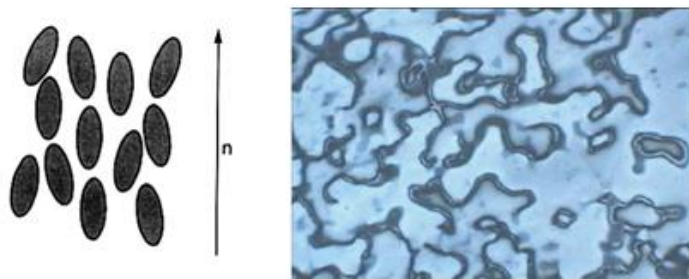
M ve N: Yan Sübstitüentler (Hidrojen, halojen gibi)

Her bir farklı yapısal birim farklı çeşitte sıvı kristal faz oluşturabilir. Bir kalamitik mesofaz sert bir çekirdek biriminin bağlantı birimleri ile halkalı yapılarla bağlanarak oluşturulur. Schiff bazları (-CH=N-), diazo ve azoksi (-N=N-) birimleri, nitro (-NO-) ve ester (-CO<sub>2</sub>-) gibi köprü bağları kullanılarak aromatik birimler optimize edilebilir. Bu bağlantı gruplarının yanında stilben (-C=C-), asetilen (-C≡C-) ve diasetilen (-C≡C-C≡C-) gruplarının kullanıldığı da gözlenmiştir. Çekirdek biriminin sertliği doğrusal olarak eklenen halkalı sistemler (O1 ve O2) ile sağlanır. Genelde terminal birimler direkt olarak X ve Z birimleri ile çekirdeğe bağlanırlar [14].

Kalamitik sıvı kristallerde genellikle iki tür mesofaz gözlenir [14]:

### **Nematik Faz:**

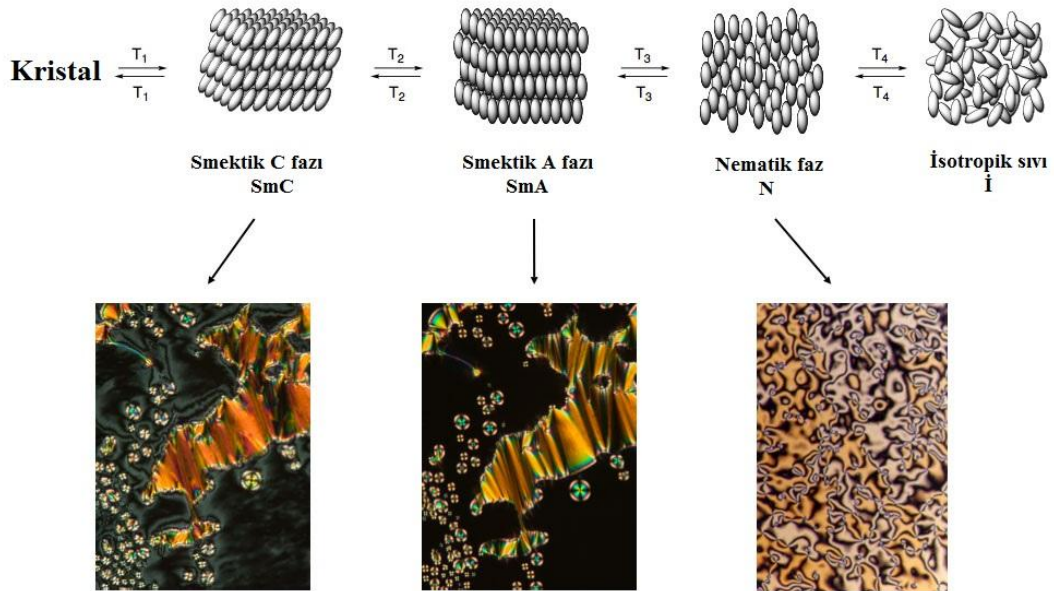
Nematik faza sahip moleküller polarizasyon mikroskobu ile incelendiğinde, bu moleküllerin tekstürlerinin ipliksi görüntüye sahip oldukları görülmektedir ve bu nedenle nematik ismi, Yunanca ipliksi anlamına gelen "nematos" sözcüğünden türetilmiştir [26]. En az düzene sahip mesofaz çeşidi olup, moleküller sadece yönelimsel düzene sahiptir. Uzun moleküller eksen genel olarak tek bir seçilmiş yön doğrultusunu (n, direktör) gösterir [25]. Moleküller serbestçe hareket edebilirler ve kütle merkezi sıvılardaki gibi gelişigüzel dağılmıştır fakat bir yönlendirici (n) boyunca yönelmiş konumdadırlar. Çoğu nematik tek eksenlidir ve bir ekseni diğer eşit olan eksenlerden büyüktür. Nematik sıvı kristaller akışkanlıkları nedeniyle isotropik sıvı kristallere benzerler fakat manyetik alan altında ya da elektrik alanda kolaylıkla yönlendirilir. Optik özelliklere sahip olduklarından sıvı kristal ekranlarda kullanılırlar. Şekil 2.10'da nematik fazda moleküller düzenlenme ve sergilenen tekstürlere bir örnek verilmiştir [25].



Şekil 2. 10 Nematik fazdaki moleküllerin düzenlenmesi ve nematik faz tekstürü.

## Smektik Faz:

Yönelimsel düzene ek olarak pozisyonel düzene de sahip olan sıvı kristal fazıdır. Moleküller tabakalar oluşturacak şekilde yerleşirler [25]. Smektik kelimesi Yunan kelimesi olan sabun'dan (smectos) ileri gelmektedir. Çünkü bu sıvı kristal çeşidi ilk olarak amonyum ve alkali sabunlarda gözlenmiştir. Genellikle bu faz nematik fazdan daha düşük sıcaklıkta gözlenir ve faz sırasında oluşan tabakalar sabundaki gibi birbirleri üzerinden kayabilirler. Smektik mesofaz, nematik mesofazdan daha düzenli bir mesofaz yapısıdır. Düzenin artması smektik durumun nematik faza göre daha fazla anisotropik faza (katı) benzediği anlamına gelir (bkz. Şekil 2.11) [27].



Şekil 2. 11 Sıcaklık değişimi ile moleküllerin düzenlenmesi, smektik ve nematik faz tekstürleri.

Farklı pozisyonel ve yönelimsel dereceye sahip olması sonucunda birçok smektik sıvı kristal çeşidi bulunmaktadır. Smektik fazlar içinde en önemli olanlar smektik A, smektik B ve smektik C fazlarıdır (bkz. Şekil 2.11). Smektik A fazında tabakalar n direktörüne düşey olarak yönelmişken smektik C fazında tabakalar belirgin bir eğilme açısı ile düzenlenirler. Smektik B mesofaz çeşidinde ise moleküller, smektik düzlem içinde dikey olarak yönelmişlerdir. Ayrıca moleküller, tabakalar içinde hegzagonal biçimli ağlar şeklinde yerleşmişlerdir. Hegzagonal ağ şeklindeki yerleşimden dolayı smektik B mesofazı, smektik A fazına göre daha düzenlidir [27].

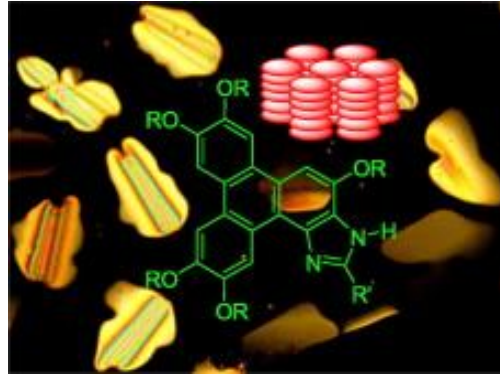


Smektik A, B ve C mesofazlarına ait moleküler düzenlenmeler ve fan şekilli tekstürler Şekil 2.11’de gösterilmiştir.

Ayrıca smektik B fazının analogları olarak sayılan **smektik F** ve **smektik I** fazları mevcuttur. Bu fazlarda da moleküller smektik B mesofazındaki gibi düzlem içinde hegzagonal ağ oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Fakat smektik B’den farklı olarak smektik C mesofazında olduğu gibi smektik düzlemin normaline göre belirli bir açıda düzenlenirler [17].

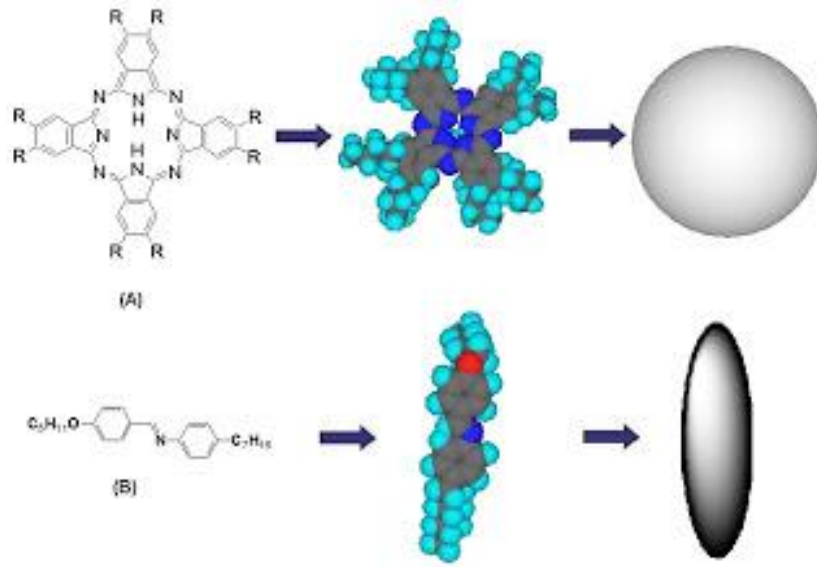
### 2.3.2 Diskotik Sıvı Kristaller

1977 yılında, ikinci bir tip olan disk şekilli sıvı kristaller bulunmuştur. Diskotik bileşiklerin ilk serisi olan heksasüstitüe benzen bileşikleri farklı bir mesofaz sergilemiştir (bkz. Şekil 2.12).



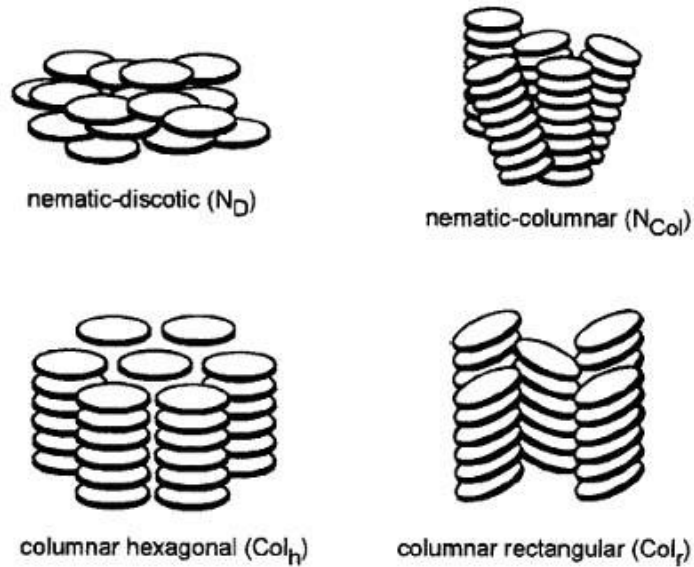
Şekil 2. 12 Diskotik mesofaz tekstürü ve bu mesofazı sergileyen bileşik örneği.

Diskotik sıvı kristaller; kalamitik sıvı kristallere benzeyen aromatik bir sert çekirdek etrafında çevrilmiş olan oynak bir çevreden; genellikle hareketli zincirlerden (genelde 4, 6 ya da 8 karbonlu) oluşmuştur. Diskotik mesogenlerin dizaynında (bkz. Şekil 2.13); sert çekirdeğin çapı, esnek yan zincirlerin türü ve uzunluğu, mesomorfik özelliklerin oluşması ve kararlılığın sağlanması açısından önemlidir. Kalamitik mesogenlerde olduğu gibi, yan zincir ve çekirdeklerdeki farklılaşma molekülün fiziksel özelliklerini etkiler. Diskotik sıvı kristal moleküller; uzunluk, diskin yüksekliği ve genişliği, çapları bakımından büyük farklılıklar gösterebilirler ve bu durum anisotropiye neden olur [17].



Şekil 2. 13 (A) Ftalosiyanın disk yapısı; (B) 4-n-Heptil-N-(4-n-pentiloksi)benziden kalamitik yapısı.

Diskotik sıvı kristaller yönlenme ve kombinasyona bağlı olarak nematik diskotik ve kolumnar şeklinde (bkz. Şekil 2.14) ikiye ayrılır [27].



Şekil 2. 14 Diskotik sıvı kristallerin mesofaz çeşitleri.

### Nematik Diskotik Faz:

Diskotik nematik faz  $N_D$  olarak simgelenir. Yönelme düzeni bakımından diskotik sıvı kristallerin nematik fazları, kalamitik mesogenlerle benzerlik gösterir, buna rağmen tekstürleri birbirinden oldukça farklıdır ve kesinlikle birbirlerine karışmazlar. Moleküller

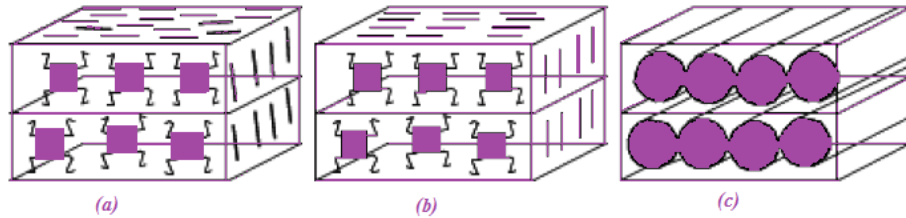
aynı yöne doğru yönelmiştir fakat konumsal düzen yoktur. Diskotik fazların en basit formu olan  $N_D$  fazı (bkz. Şekil 2.14) kalamitik analogları gibi daha az düzenli ve daha akışkandır. Nematik diskotik faza, kolumnar fazdan daha az rastlanır [28].

### Kolumnar Faz:

Bu mesofaz oldukça düzenlidir. Diskotik moleküllerin her biri kolon oluşturacak şekilde üst üste istiflenme eğilimindedir. Mesofaz çeşitleri ise bu kolonların düzenlenme türlerine göre farklı isimler alır. Bu mesofazlar hekzagonal ( $Col_h$ ), dik açılı rektangular ( $Col_r$ ) ve eğik açılı oblik ( $Col_{ob}$ ) olarak adlandırılır (bkz. Şekil 2.14) [17].

Kolumnar nematik fazda ( $N_{Col}$ ) diskotik moleküller kısa kolonlar oluşturacak şekilde dizilirler ve bu kolonlar nematik bir düzenlenme gösterir.  $N_{Col}$  fazı (bkz. Şekil 2.14),  $N_D$  fazına göre daha düzenli, diğer kolumnar fazlara göre ise daha düzensizdir [17].

Nematik olarak düzenlenmenin dışında diskotik moleküller smektik tabakalar halinde de istiflenebilirler (bkz. Şekil 2.15). Bu tabakalı faz *diskotik lamelar* ( $D_L$ ), *lamelar diskotik* ( $L_D$ ) ve *lamelar kolumnar* ( $L_{Col}$ ) olarak isimlendirilmiştir [17].



Şekil 2. 15 Lamelar fazlarda (a)  $D_L$ , (b)  $L_D$  ve (c)  $L_{Col}$  düzenlenme.

### 2.3.3 Kiral Sıvı Kristaller

Kiral terimi, kendisinin rotasyonla elde edilemeyen bir ayna görüntüsünü oluşturabilen veya bu ayna görüntüsüne sahip olan cisimleri, özellikle molekülleri tanımlamak için kullanılır. Kimyada bu moleküllere *enantiyomer* veya *enantiyomerizm* ya da *kiralite özelliği gösterir* denir. İotropik bir solvent içinde kiral maddeler eşit konsantrasyonda bulunduğunda, sonuçta oluşan çözeltideki optik çevirme yetileri birbirine eşit fakat zıt yöndedir.

Sıvı kristal dünyasında ise kolesterol türevleri olarak adlandırılan sıvı kristaller, Pasteur'un 1848 yılında temelini attığı kiralite teriminden çok sonra bulunmuştur.

Enantiyomer sıvı kristal fazlar eşit ölçülebilir özelliklere sahiplerdir (erime noktası, kırılma noktası) fakat kiral özellikleri (optik çevirme, heliks adımı ya da polarizasyon davranışları) birbirlerinin tam tersidir.

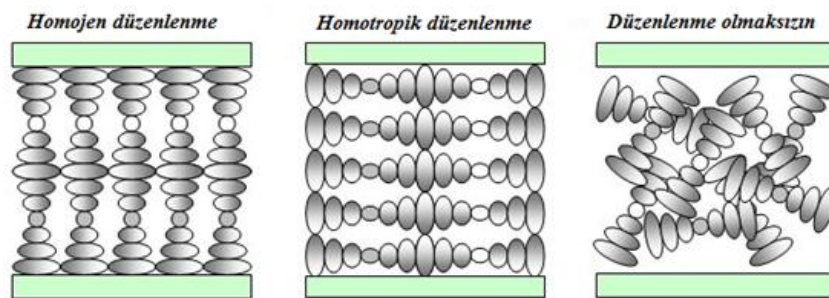
Moleküler kiralite sıvı kristallerde önemli bir faktördür. Moleküllerin parçaları heliks formu göstererek mesofaz oluştururlar. Yakın zamana kadar, sıvı kristal fazda kiral ya da polar bir yapı sağlamanın yerine, moleküler yapının içerisinde kiral birimin eklenmesi genel bir kural olarak görülmekteydi. 1996'da Niori ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, akiral muz şekilli sıvı kristallerin polar "switching" özellik gösterdiklerini ispatlamışlardır [3].

Kiral sıvı kristaller; kiral nematik (Kolesterik) faz, kiral smektik faz ve kiral nematik diskotik faz olmak üzere genellikle üç çeşit kiral mesofaz gösterirler.

#### **Kiral Nematik Faz:**

Nematik fazın bir çeşidi olan kiral nematik faz (kolesterik faz olarak da bilinir) en temel kiral mesofazdır. Moleküllerin düzeni ve yerleşimi (sadece yönelimsel düzeni) nematik faza benzer ve buna ek olarak heliks oluşturmak üzere bir doğrultu etrafında paketlenirler. Oluşacak heliks yapısı molekülün konfigürasyonuna (R ya da S enantiyomer) bağlıdır [25].

Kiral nematik faz, ilk olarak Reinitzer tarafından 1888 yılında kolesterol türevlerinin incelenmesi sırasında gözlenmiş ve kolesterik faz olarak adlandırılmıştır. Kiral moleküllerin varlığı, doğrultu etrafında bir dönüşü neden olmakta ve bu dolanma şekil 2.16'daki gibi çeşitli heliks düzenlenmelerini oluşturmaktadır [28].



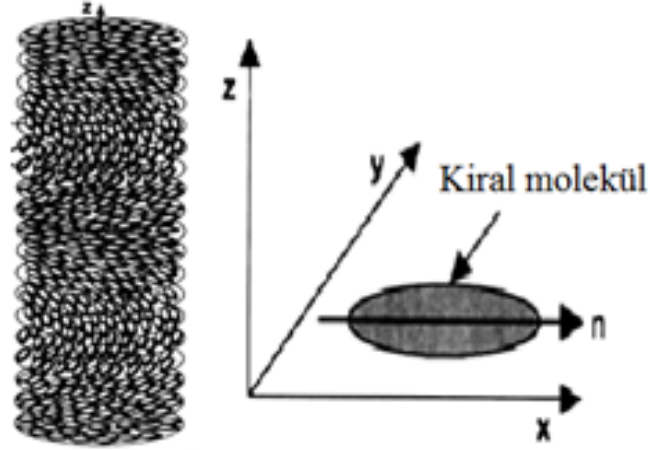
Şekil 2. 16 Kiral nematik fazda heliks düzenlenmeleri.

Homojen düzenlenmeye sahip bir bileşğin polarizasyon mikroskopundaki tekstür görüntüsü "gradyan", uzatılmış heliks yapısındaki sıvı kristal bileşğin "parmak izi" ve gelişigüzel düzenlenen bileşğin ise "konik" tekstür olarak yorumlanır (bkz. Şekil 2.17).



Şekil 2. 17 Heliks oluşturacak şekilde düzenlenmeler sonucunda oluşan kiral nematik faz tekstürleri.

Fazın ölçek uzunluğu *adım* olarak tanımlanmaktadır ve bu uzunluk moleküllerin tam bir dönüş esnasında aralarında oluşan mesafedir. Bu faz polar bir faz değildir. Nematik fazın aksine kiral nematik fazda moleküller heliks eksenine boyunca sıralanırlar (bkz. Şekil 2.18) [28].



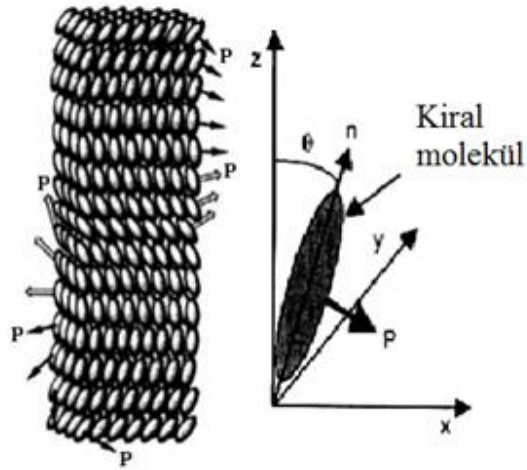
Şekil 2. 18 Kiral nematik fazda moleküllerin dönmesi sonucu heliks oluşumu.

Kiral nematik faz, eğer doğal kiral materyallerin faz dönüşümlü (heliks) istiflenmeyi tercih ederek mesofaz oluşturmasıyla elde edilmişse, kolesterik faz olarak isimlendirilir. Bunun dışında kiral nematik mesofaz, bir nematik faza düşük konsantrasyonda kiral

özelliğe sahip bir madde eklendiğinde de ortaya çıkabilir. Kiral katkı maddesinin konsantrasyonunun arttırılması ile kiral fazın dönüşüm gücünün arttırılması ve daha kısa adım uzunluğu elde edilmesi sağlanabilir [28].

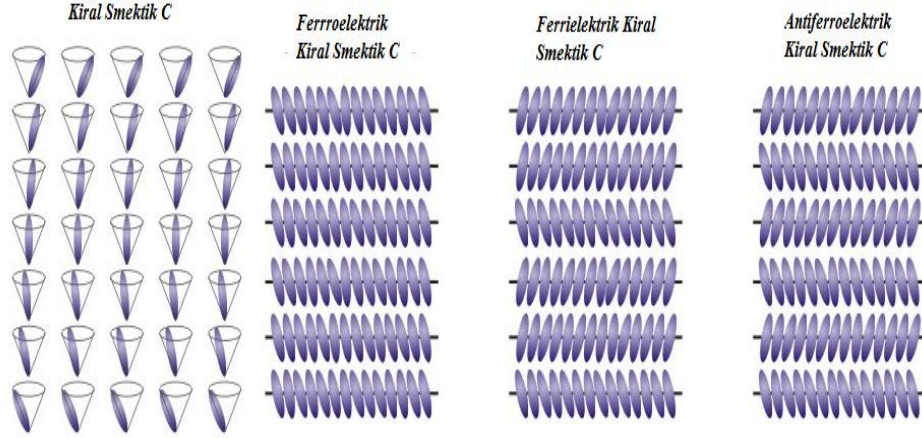
### Kiral Smektik Faz:

Kiral smektik faz enantiyomer olarak saf (ya da en azından bir enantiyomer konsantrasyonunun diğerinden fazla olduğu) molekülleri kapsar. Bunlar yapılarında temel olarak kirallik içeren ve heliks oluşturarak tabakalar oluşturabilen moleküllerdir (bkz. Şekil 2.19). Kiral nematik fazdan farklı olarak heliks eksenine ek olarak tabaka normaline de faz oluşumunda etkindir. En önemli kiral smektik faz *kiral smektik C fazıdır* ( $SmC^*$ ) [26].



Şekil 2. 19 Kiral smektik fazda moleküllerin dönmesi sonucu heliks oluşumu.

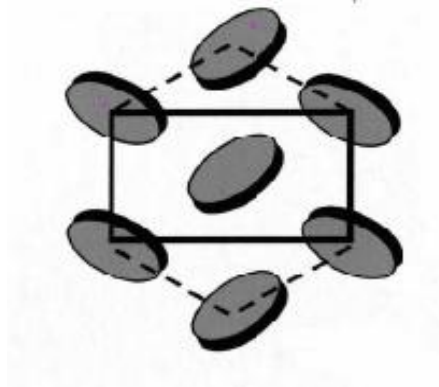
Smektik  $C^*$  sıvı kristaller, ferroelektrik ve hızlı çevrilme özelliklerine sahiptirler (bkz. Şekil 2.20) [26].



Şekil 2. 20 Kiral smektik fazda ferroelektriklik ve moleküllerin istiflenmesi.

### Kiral Nematik Diskotik Faz:

Diskotik sistemler, diskotik çekirdeğin çevresini saran birimlerin bir ya da daha fazlasının içine bir kiral birimin bağlanması sonucunda kiral yapılabilir. Kiral nematik diskotik faz ( $N_D^*$ ) olarak adlandırılan bu kiral mesofaz türü de heliksel yapıya sahiptir (bkz. Şekil 2.21) [27].



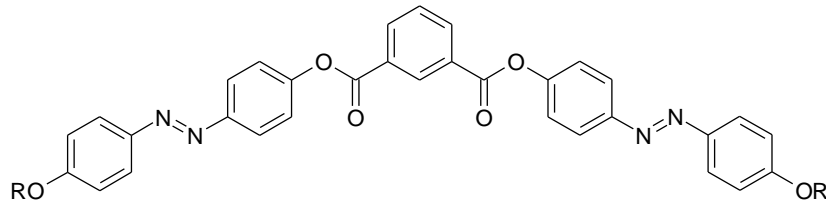
Şekil 2. 21 Kiral nematik diskotik fazın heliks yapısı.



## MUZ ŞEKİLLİ ("BENT-CORE") SIVI KRİSTALLER

## 3.1 Tarihçesi

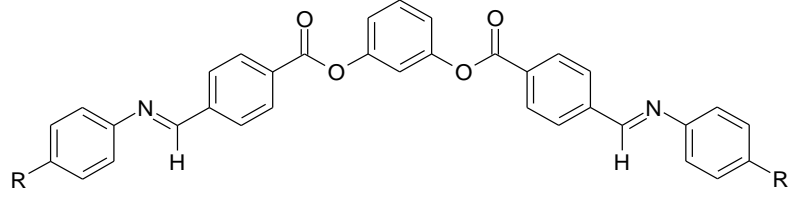
İlk "bent-core" molekülünün sentezi 1925 yılındaki Schröter ve Vorländer'in beş halkalı biesterler üzerine yaptıkları çalışmaya dayanmaktadır. Çalışma sırasında sentezledikleri izoftalat bileşiğinin (bkz. Şekil 3.1) 250 °C üzerinde mesofaz yapısı aydınlatılmayan bir davranış sergilediği görülmüş ve bu çalışma ile Vorländer'in daha önce öngördüğü sıvı kristalliğin sert lineer çekirdek ünitesi olmadan da sağlanabileceği hipotezi doğrulanmıştır [2].



Şekil 3. 1 Bis-[4-(4-alkiloksifenilazo)fenil]izoftalat

1994 yılında Matsunaga ve çalışma arkadaşları, Vorländer'in molekülüne benzer yapıda bir homolog seri sentezlemişlerdir (bkz. Şekil 3.2). Sentezledikleri homolog serilerden n=1-6 terminal zincirli olanlar termodinamik olarak kararlı fan tekstüre sahip smektik faz, n=8-16 terminal zincire sahip bileşikler ise bu faza ek olarak farklı bir kararlı mesofaz sergilemiştir. Yüksek sıcaklıktaki bu smektik fazı smektik C fazı olarak adlandırmışlardır ve X-Ray ölçümleri ile smektik tabakalardaki bükülmüş çekirdekli bileşiklerin düzenlenmesini incelemişlerdir [2].





$$I : R = C_nH_{2n+1} \quad (n: 1-16)$$

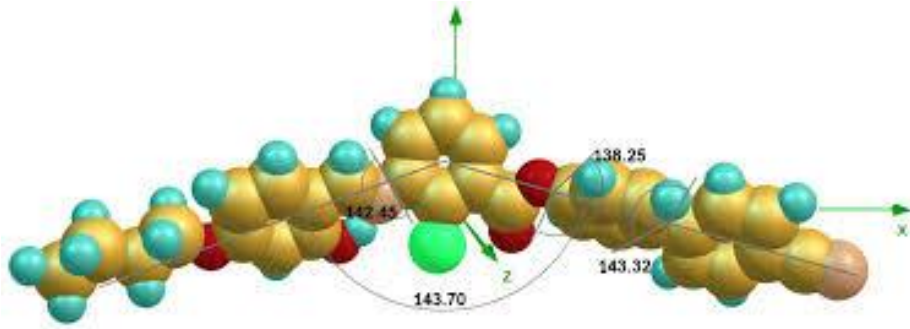
$$II : R = OC_nH_{2n+1} \quad (n: 1-16)$$

Şekil 3. 2 1,3-Fenilen bis{4-[4-alkil(oksi)feniliminometil]benzoat} [29].

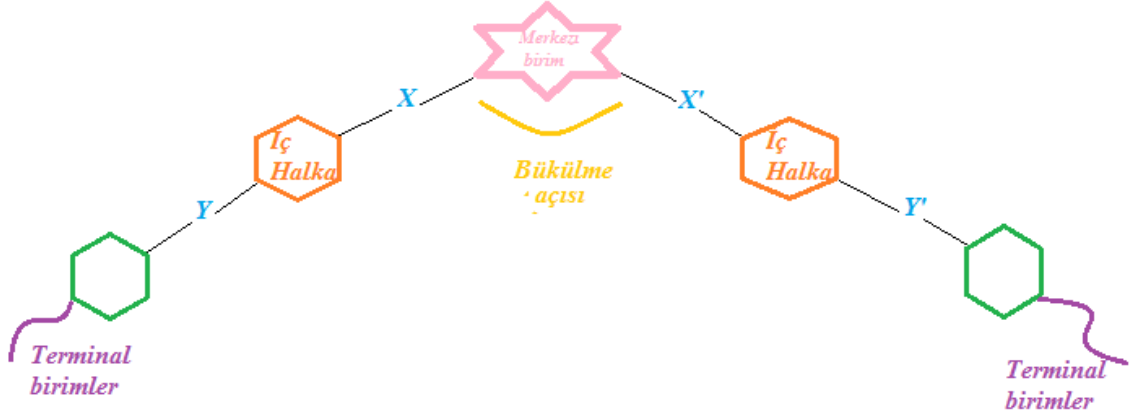
1996 yılında Niori'nin 1,3-fenilen bis[4-(4-alkilfeniliminometil)benzoat bileşikleri üzerine yaptığı çalışmada, bu bileşiklerin mesofaz oluşumu esnasında ferroelektrik özelliğe sahip oldukları gözlenmiştir. Sentezlenen bileşiğin iki farklı smektik faza sahip olduğu ve yüksek sıcaklıkta gözlenen smektik fazın ferroelektrik özellik taşıdığı belirlenmiştir [2]. Bunun üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır.

### 3.2 Muz Şekilli Sıvı Kristal Nedir?

Muz şekilli sıvı kristaller, açılmalı bir merkezi çekirdek, iki sert lineer çekirdek ve iki terminal zincirin birleştirilmesi ile oluşturulur. Bu bileşikler, yapılarındaki kıvrılmadan dolayı muz şekilli sıvı kristaller ismini almışlardır ve ayrıca bükülmüş yapılı sıvı kristaller "bent-core" olarak da bilinmektedirler (bkz. Şekil 3.3).



Şekil 3. 3 "Bent-core" molekülünün genel yapısı [30].



Şekil 3. 4 "Bent-core" sıvı kristal yapısının şematik gösterimi.

Muz şekilli mesogenlerin en temel özelliğini oluşturan bağlanma açısı, molekülün kimyasal yapısına bağlı olarak,  $105^\circ$  ve  $140^\circ$  arasında değişebilir (bkz. Şekil 3.4). Bağlanma açıları bu limitlerin dışında olan moleküller çoğunlukla polar olmayan mesofazlar gösterirler. Bağlanma açısının değiştirilmesi 6 üyeli yerine 5 üyeli heterosiklikler kullanılarak ya da merkez sert çekirdek birimine substitüentler eklenerek sağlanabilir [10].

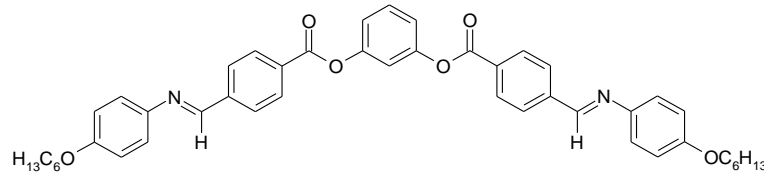
Mesogenik gruplar çoğunlukla, aralarında çeşitli bağlantı grupları (Y, Y') bulunan ve aromatik halkaların bağlanması ve terminal zincirlerin eklenmesi sonucu elde edilen kalamitik moleküllerden oluşur [31]. Sert birimlerin uzunluğu (halkaların sayısı) ve merkez birime bağlanma açısı, polar düzenlenen mesofazların oluşumu için çok önemlidir (Reddy ve Tschierske, 2006 [10]). Polar düzenlenmeleri elde etmek için gerekli olan minimum halka sayısı 4 (iki kalamitik mesogenin sert çekirdek etrafında dimerleşmesi) ya da 5 (sert çekirdekli mesogen)'dir [10]. Artan halka sayısı ile geçiş sıcaklıklarının da arttığı görülmüştür [32].

### 3.3 Muz Şekilli Sıvı Kristal Fazları

Muz şekilli sıvı kristallerin gösterdikleri smektik fazlar klasik smektik fazlarla karıştırılmayan formdaki bir grup özel fazlardır ve "B fazları" olarak adlandırılırlar. Birçok simetrik ve asimetrik muz şekilli sıvı kristal sentezlenmiş ve bu bileşiklerin göstermiş oldukları fazlar B<sub>1</sub>'den B<sub>8</sub>'e kadar sınıflandırılmıştır. Mesofaz oluşumu kalamitik mesofazlardaki gibi bileşiklerin yapısal varyasyonlarına bağlıdır [33].

#### B<sub>1</sub> Fazı

B<sub>1</sub> mesofazını gösteren ilk bileşik Sekine ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. X-Ray ölçümlerine dayanarak bu bileşiğin mesofazının engellenmiş bir antifaz yapısına sahip olduğu tartışılmış fakat 1998 yılında Watanabe'nin yaptığı X-Ray çalışması sonucunda bu fazın iki boyutlu dikdörtgensel örgü (kafes) yapısında olduğu bulunmuştur [34].



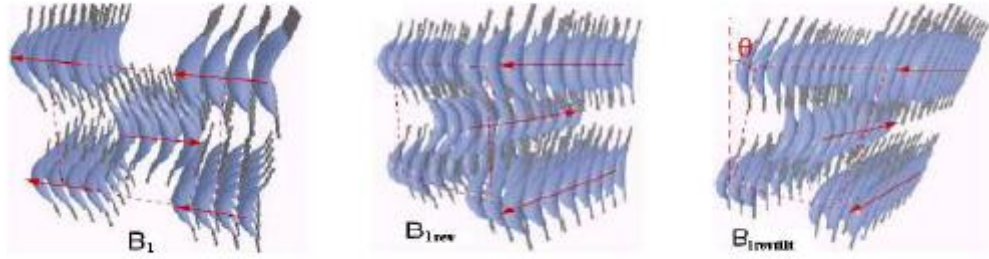
Şekil 3. 5 B<sub>1</sub> mesofazı (K ? B<sub>4</sub> 143.6 B<sub>3</sub> 159.1 B<sub>1</sub> 173.4 Iso) gösteren bir örnek bir bileşik.

B<sub>1</sub> mesofazı genelde kısa terminal zincire sahip "bent-core" bileşiklerinde gözlenmektedir. Bir homolog seride genelde artan zincir uzunluğu ile ortaya çıkan mesofaz, polar olmayan B<sub>6</sub> fazı ve polar B<sub>2</sub> fazı arasında değişim gösterir. İso tropik fazdan yavaş soğutma esnasında B<sub>1</sub> fazı dallanmış motif olarak gözlenir (bkz Şekil 3.6) ve bu görüntü sonunda mozaik tekstürüne dönüşür. Bazen bu mesofaz kendisini küresel motiflerle de göstermektedir. Bu fazda tekstürel değişimler çok düşüktür. B<sub>1</sub> fazından B<sub>2</sub> fazına değişim çok nadir olarak çok az sistemde gözlenmiştir. Yayımlanan dört makalenin iki tanesinde bu değişimin hem ısıtma hem soğutma esnasında gözlendiği, diğer ikisinde ise sadece soğutma esnasında gözlendiği belirtilmiştir. Shen'e göre dönüşüm esnasında B<sub>1</sub> fazının mozaik tekstürü Schlieren tekstürüne döner [34].



Şekil 3. 6  $B_1$  mesofazına ait bir tekstür görüntüsü.

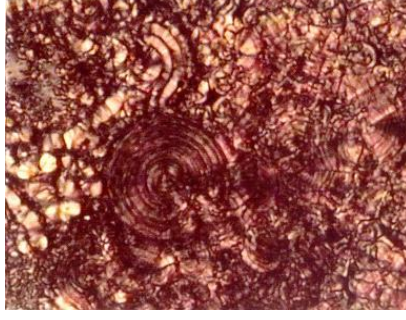
$B_1$  mesofazına sahip moleküller, elektrik alan altında hiçbir değişiklik göstermezler. Çünkü moleküllerin yönelimleri kısıtlanmıştır.  $B_1$  fazları moleküllerin yönelimlerine göre sınıflandırılırlar:  $B_1$ ,  $B_{1rev}$ ,  $B_{1revtilt}$  (bkz. Şekil 3.7) [34].



Şekil 3. 7  $B_1$  fazında moleküllerin istiflenmeleri.

## **$B_2$ Fazı**

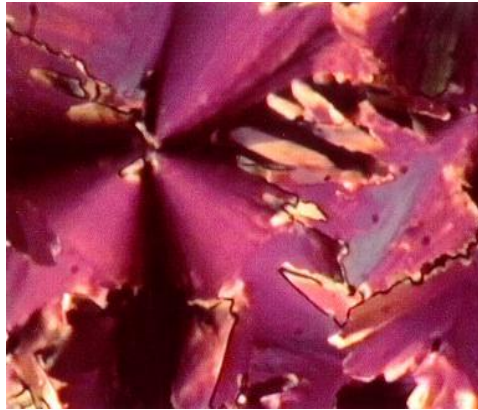
$B_2$  fazı sıkça gözlenen ve en geniş olarak çalışılan "banana" mesofazıdır. Bu mesofaz ilk olarak Niori tarafından gözlenmiştir. Genellikle uzun terminal birime sahip "bent-core" bileşiklerde gözlenir ve çok çeşitli tekstürlere sahiptirler. Parmak izi ya da saçak (püskül) motifi, Schlieren ve merkezi-koni tekstürleri gözlenir (bkz Şekil 3.8). Bu mesofazın X-Ray görüntüsü tabakalı yansımalarından oluşur [34].



Şekil 3. 8 B<sub>2</sub> mesofazına ait bir tekstür görüntüsü.

### **B<sub>3</sub> Fazı**

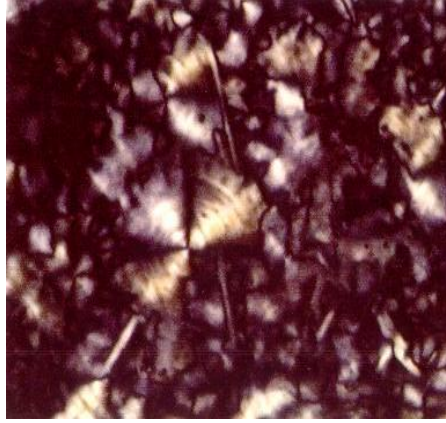
B<sub>3</sub> fazı sıcaklık olarak B<sub>2</sub> fazına yakın değerlerde ve B<sub>4</sub> faz sıcaklığının alt değerinde gözlenmektedir. B<sub>2</sub> fazından hızlı soğutma sırasında B<sub>3</sub> fazında herhangi bir tekstür değişimi gözlenmez. Fakat yavaş soğutma esnasında, oluşan motiflerin kırılması ile zayıf olarak bir değişim gözlenir (bkz. Şekil 3.9). Temelde B<sub>3</sub> fazı, yüksek-düzenli smektik faz olarak karakterize edilir [34].



Şekil 3. 9 B<sub>3</sub> mesofazına ait bir tekstür görüntüsü.

### **B<sub>4</sub> Fazı**

İlk olarak 1996 yılında sentezlenen bir bileşikte gözlenmiştir. Çalışmalar sonucunda bu fazın geleneksel bir katı kristal olmadığı fakat yine de alışılmış bir sıvı kristal olmadığı anlaşılmıştır. Yaklaşık 40 Å kalınlıklı tabakalardan ve bu tabakaların negatif bir açı ile sarmal oluşturması sonucu oluşur [35]. B<sub>2</sub> ya da B<sub>3</sub> fazının sıcaklık değeri olarak üzerinde gözlenir. Bu mesofaz çapraz polarize ışık altında koyu mavi alanlar olarak gözlenirler (bkz. Şekil 3.10). Bu mesofaz ayrıca smektik blue faz olarak da adlandırılır çünkü bu fazda mavi renk karakteristiktir [34].

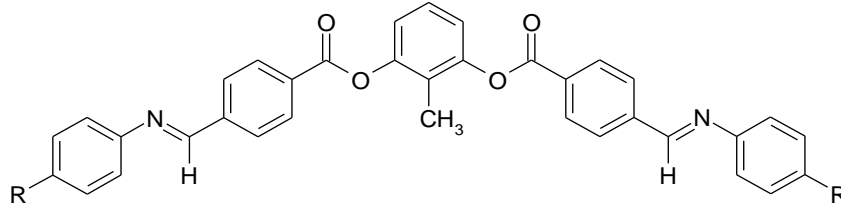


Şekil 3. 10 B<sub>4</sub> mesofazına ait bir tekstür görüntüsü.

### B<sub>5</sub> Fazı

Bu faz ilk olarak 2-metilrezorsinol'den türetilen "bent-core" molaküllerde ortaya çıkmış ve şimdiye dek sadece birkaç bileşikte gözlenmiştir (bkz. Şekil 3.11).

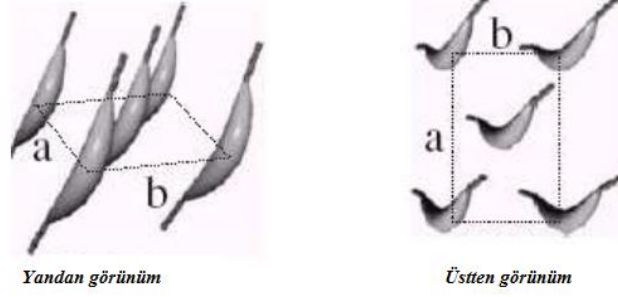
B<sub>5</sub> fazı B<sub>2</sub> fazının altındaki sıcaklıklarda gözlenir. Dönüşüm entalpisi küçük ve geçiş esnasındaki tekstür değişimleri çok azdır [34].



Şekil 3. 11 B<sub>5</sub> mesofazının gözlendiği "bent-core" bileşiği.

Bileşik (R: C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> )	Faz Dönüşümleri (°C)
n=8	K 161 B <sub>5</sub> 165 B <sub>2</sub> 172 Iso
n=9	K 157 B <sub>5</sub> 163 B <sub>2</sub> 168 Iso
n=10	K 153 B <sub>5</sub> 158 B <sub>2</sub> 167 Iso

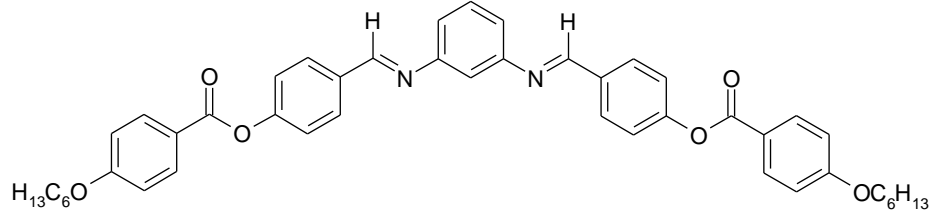
X-Ray görüntüsüne göre B<sub>5</sub> fazına sahip moleküllerin tabakalı olarak düzenlendiği tespit edilmiştir. Moleküler paketlenmesi Şekil 3.12 'deki gibidir:



Şekil 3. 12 B<sub>5</sub> fazında moleküllerin düzenlenmesi.

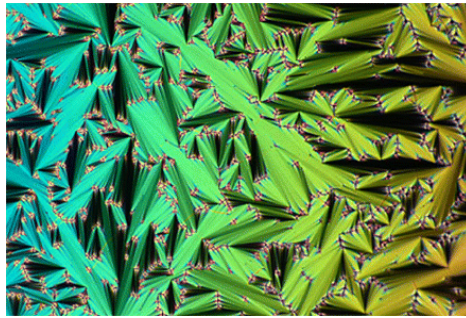
### B<sub>6</sub> Fazı

İlk olarak 1998 yılında sentezlenen bir bileşikte (bkz. Şekil 3.13) gözlenen B<sub>6</sub> fazı SmA<sub>c</sub>, SmC<sub>c</sub> ya da SmC<sub>int</sub> olarak simgelenir [34].



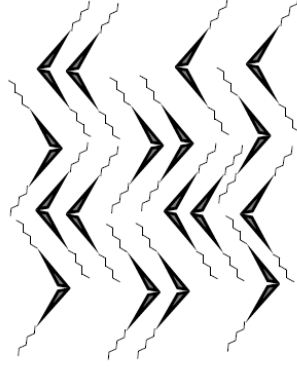
Şekil 3. 13 B<sub>6</sub> mesofazının (K 134 B<sub>1</sub> 142 B<sub>6</sub> 148 Iso) gözlendiği "bent-core" bileşiği.

Smektik A fazı gibi fan şekilli tekstüre sahiptir (bkz. Şekil 3.14). Bazen Schlieren tekstürü de gözlenebilmektedir. Şekil 3.14'deki gibi bazı bileşiklerde B<sub>6</sub> fazı B<sub>1</sub> fazı ile geçiş halinde gözlenmektedir [34].



Şekil 3. 14 B<sub>6</sub> mesofazına ait bir tekstür görüntüsü.

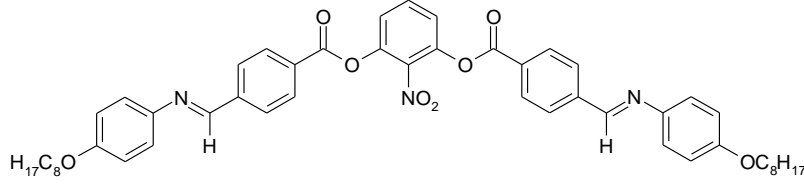
Bazı homolog serilerde zincir uzunluğuna bağlı olarak sırasıyla B<sub>6</sub>, B<sub>1</sub> ve B<sub>2</sub> faz geçişleri halinde faz değişimleri gözlenmektedir. Aromatik çekirdeklerin paketlenmede tutunmasından ötürü (bkz. Şekil 3.15) sadece kısa zincirler boşlukları doldurabilirler ve bu nedenle B<sub>6</sub> fazı kısa alkil zincirli ve az üyeli serilerde gözlenmektedir [34].



Şekil 3. 15 B<sub>6</sub> fazında moleküllerin paketlenmesi.

### B<sub>7</sub> Fazı

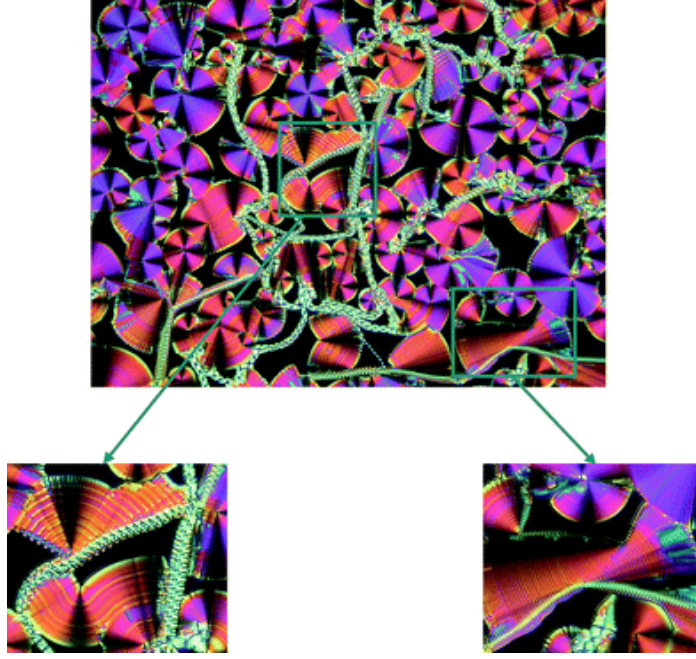
İlk olarak 2-nitrorezorsinol'den elde edilen bir bileşikte (bkz. Şekil 3.16) gözlenen B<sub>7</sub> fazı, daha sonraları 2-siyanorezorsinol ve 5-flororezorsinol türevi bileşiklerde de ortaya çıkmıştır.



Şekil 3. 16 B<sub>7</sub> mesofazının (K 116 B<sub>7</sub> 177 Iso) gözlendiği "bent-core" bileşiği.

B fazlarından en güzel ve etkileyici tekstür B<sub>7</sub> fazına aittir. İotropik fazdan yavaş soğutma ile oluşan helezon tekstürleri B<sub>7</sub> fazı için karakteristiktir ve telefon kablolarına benzetilir. Buna ek olarak iplik görünümlü tekstürlere, miyelinik görünümlü, eşit aralıklı halkalı görünümlü, yaprak ve fan görünümlü tekstürlere de sahiptir (bkz. Şekil 3.17). Dönüşlü iplik görünümünün kiraliteden kaynaklandığı ileri sürülür [34].

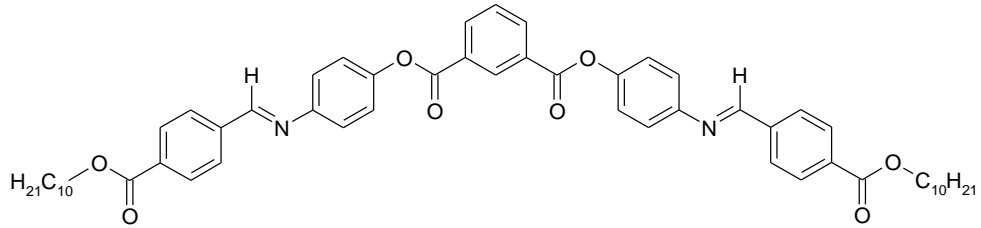




Şekil 3. 17 B<sub>7</sub> mesofazına ait bir tekstür görüntüsü.

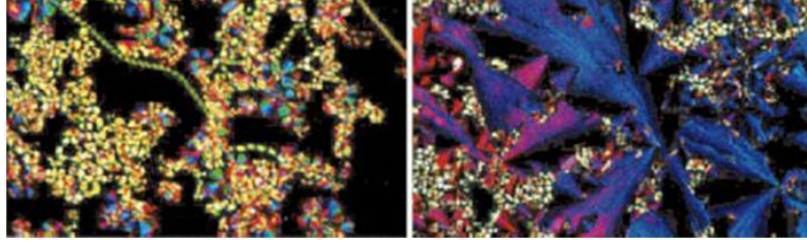
### B<sub>8</sub> Fazı

2001 yılında Bedel ve çalışma arkadaşları tarafından n-alkil karboksilat terminal birimli izoftalik asitten türetilen "bent-core" bileşikler sentezlenmiştir. 10 karbon atomu içeren homolog serisinde (bkz. Şekil 3.18) yüksek sıcaklıklarda gözlenen Sm<sub>1</sub> fazında antiferroelektrik davranış ve molekül düzenlenmesinde çift tabakalı bir yapı gözlenmiştir [34].



Şekil 3. 18 B<sub>8</sub> mesofazının (K 173.5 Sm<sub>0</sub> 180 Sm<sub>1</sub> 183.5 Iso) gözlendiği "bent-core" bileşiği.

Bu fazda gözlenen tekstür diğer B fazlarından farklıdır (bkz. Şekil 3.19). Yeni yapıya sahip bu mesofaz önce  $B_8$  ile sembolize edilmiş fakat sonra  $Sm_0$  ve  $Sm_1$  olarak adlandırılmıştır [35].



Şekil 3. 19  $B_8$  mesofazına ait bir tekstür görüntüsü.

### 3.3 Muz Şekilli Mesogenleri Etkileyen Faktörler

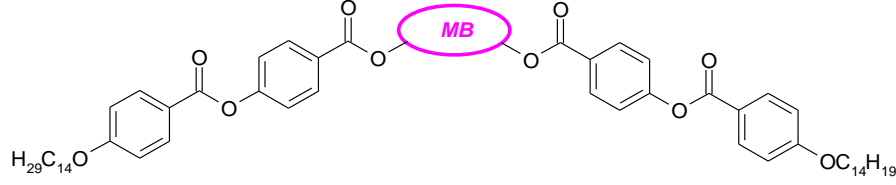
Son yıllarda, muz şekilli sıvı kristalleri oluşturan dört temel parçanın farkedilmesiyle elde edilen bileşiklerin mesomorfik özellikleri ve geçiş sıcaklıklarındaki etkileri üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Mesofaz dönüşümleri, kalamitik fazlardaki gibi bileşiklerin yapısal çeşitliliğine göre değişir. Mesofaz davranışı halka sayısı ile oldukça ilişkilidir. Moleküllerin şekilleri, bağlantı gruplarının pozisyonu ve yönü, terminal zincirlerin uzunluğu ve yan süstituentlerle mesofaz değişimi sağlanmaktadır [36].

#### a) Merkezi Ünite (Çekirdek) Etkisi

Merkezi ünite olarak en çok rezorsinol ve türevleri (1 ve 3 süstitüe) kullanılmaktadır. Sonradan 3,4-disüstitüe bifenil merkezi ünitesinin "bent-core" bileşikleri için uygun yapı kalıplarını oluşturduğu kanıtlanmıştır. Yeni merkezi ünite bulma girişimleri önceden beri çalışılmakta ancak bunlardan çok azı, kararlı B-fazlarını göstermektedir. Merkezi alkin zincirlerine birkaç esnek ünite bağlanması ile iki mesogenik birimin birbirlerine bağlanması ile de "bent-core" bileşiği elde edilebilmektedir fakat bu bileşikler bir aromatik merkezin gösterdiği gibi banana faz göstermezler [9].

Çizelge 3.1'de, merkezi birimin mesomorfizme etkisi görülmektedir.

Çizelge 3. 1 Merkezi birimin mesomorfizme etkisi.



Bileşik I-VII

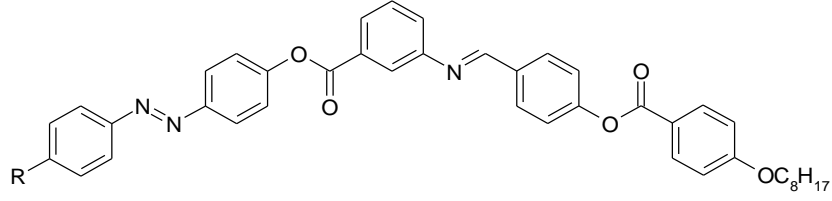
Bileşik	Merkezi Birim	Faz Geçişleri (°C)
I	Fenil	K 105 SmCP <sub>A</sub> 119 Iso
II	Naftalen	K 122 SmCP <sub>A</sub> 162 Iso
III	Bifenil	K 158 SmCP <sub>A</sub> 202 Iso
IV	Terfenil	K 137 Col <sub>r</sub> 208 Iso
V	Toluen	K 136 Col <sub>r</sub> 204 Iso
VI	Fenil-S-Fenil	K 150 Col <sub>r</sub> 156 Iso
VII	Fenil-CH <sub>2</sub> -Fenil	K 110 SmCP <sub>A</sub> 162 Iso

Genel olarak sert merkezi birimin (MB) sayısındaki artış (fenil < bifenil < naftalen < m-terfenil) geçiş sıcaklığını da arttırmakta ve kolumnar fazın (Col) kararlılığını etkilemektedir (bkz. Çizelge 3.1) [10].

#### b) Terminal Birim

Muz şekilli sıvı kristallerde terminal birim olarak en çok alkil ve alkioksi zincirleri kullanılır ve bu zincirlerin uzunluğu ve türüne göre mesofazlar değişir. Normalde sert çekirdek tek başına sıvı kristal faz oluşumunda etkili değildir. Yapıdaki esneklik düşük erime noktasına ve mesofaz yapısında kararlı bir düzenlenmeye yardımcı olur. Terminal üniteler, polar olmayan birimlerle (CH<sub>3</sub>) ya da polar gruplarla (CN, F, CF<sub>3</sub>) dallandırılırlar. Tasarlanan bu yapı, genellikle moleküle kirallik katmak için kullanılır [5].

Çizelge 3. 2 Terminal zincirlerin mesomorfizme etkisi [5].



**Bileşik VIII-XVII**

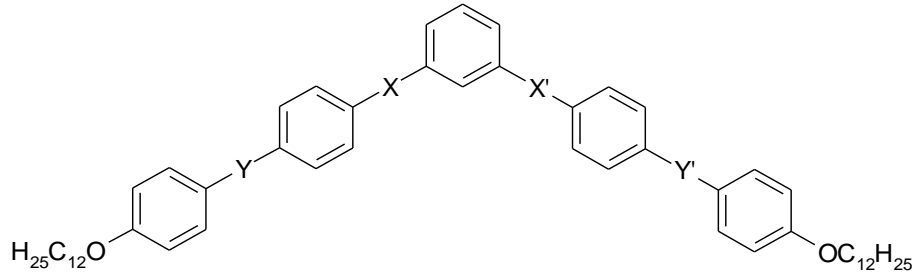
Bileşik	R	Faz Geçişleri (°C)
VIII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	K 145.8 Iso
IX	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 142.1 Iso
X	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	K 140.5 Iso
XI	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 131.0 B <sub>1</sub> 136.4 Iso
XII	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	K 124.0 B <sub>2</sub> 135.9 Iso
XIII	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	K 151.3 B <sub>1</sub> 158.4 Iso
XIV	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 146.9 B <sub>1</sub> 157.2 Iso
XV	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	K 138.6 B <sub>1</sub> 153.4 Iso
XVI	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 134.5 B <sub>1</sub> 147.0 Iso
XVII	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	K 125.4 B <sub>2</sub> 142.8 Iso

Çizelge 3.2'de, OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> ve R değişken terminal zincirlerine sahip "bent-core" bileşiklerindeki terminal birimin (R) zincir uzunluğunun mesofaza etkisi görülmektedir. R grubu alkil ya da alkiloksi olarak çeşitlendirilmiştir. Terminal zincirin alkil ya da alkiloksi oluşu bu bileşikte mesofaz çeşidini etkilememiştir. Alkil zincirine sahip olan bileşikler alkoksi zincirli bileşiklerden daha düşük geçiş sıcaklıklarına sahiptir. Bütün bileşikler erimeden önce bir ya da daha fazla kristal-kristal geçişi sergilemiştir. Mesofaz aralıkları alkiloksi zincirli bileşiklerde daha geniştir. Alkiloksi zincirli bileşiklerde erime noktası ve berraklaşma noktası, R zincirinin uzunluğunun artışı ile düşmüştür [5].

### c) Bağlayıcı Ünite

Bağlayıcı ünitenin yeri ve yönü etkilidir. Esterler ve ester kombinasyonları ve imin grupları en sık kullanılan bağlantı gruplarıdır. Ayrıca "bent-core" moleküllerinin her bir kanadında farklı bağlantı gruplarının kullanılmasıyla elde edilen asimetrik bileşiklerle de değişik fazlar sağlanabilmektedir [9]. Sıvı kristalin kimyasal kararlılığı en çok merkez bağlantı grubuna bağlıdır. Schiff bazlı sıvı kristaller ester, azo ve azoksi bileşiklerine nazaran daha az karardır fakat bunlar neme, sıcaklık değişimine ve UV radyasyona daha duyarlıdır. Merkez bağlantılı olmayan sıvı kristaller genellikle daha dayanıklıdır [26]. Çizelge 3.3'de, bağlayıcı ünitelerin mesomorfizme etkisi görülmektedir.

Çizelge 3. 3 Bağlayıcı ünitelerin mesomorfizme etkisi [37].



Bileşik XIII-XXIII

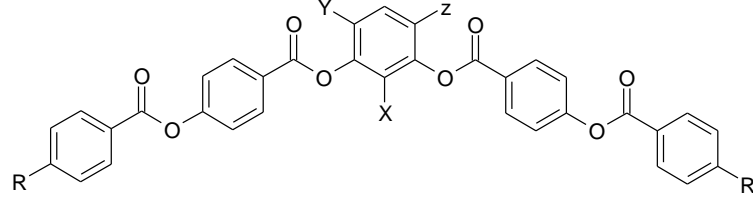
Bileşik	X	X'	Y	Y'	Faz Geçişleri (°C)
XVIII	COO	COO	OOC	OOC	K 109 SmC 119 Iso
XIX	COO	OOC	COO	OOC	K 157 Iso
XX	OOC	COO	OOC	COO	K 157 Col 162 Iso
XXI	OOC	OOC	COO	COO	K 191 Col 189 Iso
XXII	COO	COO	COO	COO	K 105 Col 140 Iso
XXIII	COO	COO	COO	OOC	K 120 SmC 112 Iso

Görüldüğü üzere, izomerik bileşiklerin sıcaklıkla birlikte davranışları farklıdır. Çizelge 3.3'de belirtilen altı bileşiğin erime noktaları 105 °C ile 191 °C arasında, berraklaşma noktaları da 112 °C ile 189 °C arasında değişmektedir. Çizelge 3.3, mesofaz kararlılığının ester bağlantı grubunun yönüne bağlı olduğunu göstermektedir [37].

#### d) Yan Sübstitüent

Muz şekilli bileşiklerde yan sübstitüentler en çok aromatik halkalar üzerinde yer alır (R. Achten vd., 2004). Ayrıca terminal üniteler de genellikle küçük polar sübstitüentlerle (CN, F, NCS, NO<sub>2</sub> gibi) çeşitlendirilir. Çizelge 3.4'de, merkezi ünite üzerindeki yan sübstitüentlerin mesofaza etkisi görülmektedir.

Çizelge 3. 4 Merkezi ünite üzerindeki yan sübstitüentlerin mesofaza etkisi [38].



R:  $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$

**Bileşik XXIV-XXXI**

Bileşik	X	Y	Z	Faz Geçişleri (°C)
XXIV (deseniloksi)	H	H	H	K 97.0 Iso
XXV (undeseniloksi)	H	H	H	K (98.0 B2) 101.0 Iso
XXVI (deseniloksi)	H	Cl	H	K (47.0 SmC) 67.6 N 73.5 Iso
XXVII (undeseniloksi)	H	Cl	H	K (44.0 SmC) 74.0 N 81.0 Iso
XXVIII (deseniloksi)	CH <sub>3</sub>	H	H	K 110.0 Iso
XXIX (undeseniloksi)	CH <sub>3</sub>	H	H	K 112.0 Iso
XXX (deseniloksi)	D	Cl	D	K (47.0 SmC) 67.6 N 73.5 Iso
XXXI (undeseniloksi)	D	Cl	D	K (44.0 SmC) 74.0 N 81.0 Iso

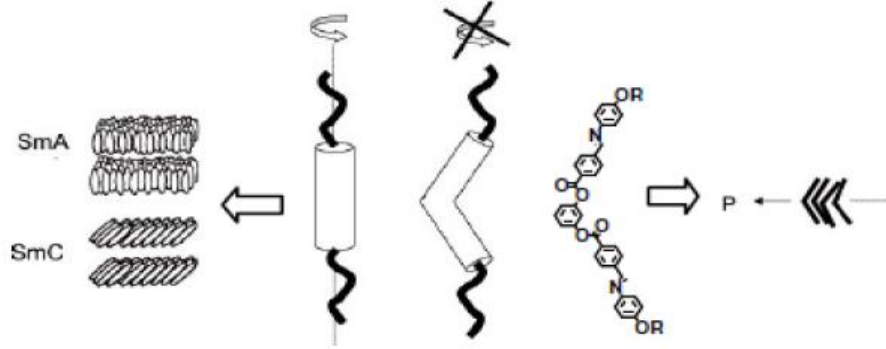
Benzen halkası üzerindeki Cl atomu kendi hacminden ötürü molekül istiflenmesinde smektik tabakalar oluşmasına yardımcı olmaktadır. Doymamış terminal zincirlerden

dolayı doymuş zincir analoglarına göre daha düşük sıcaklık aralığında nematik faz gösterir [38].

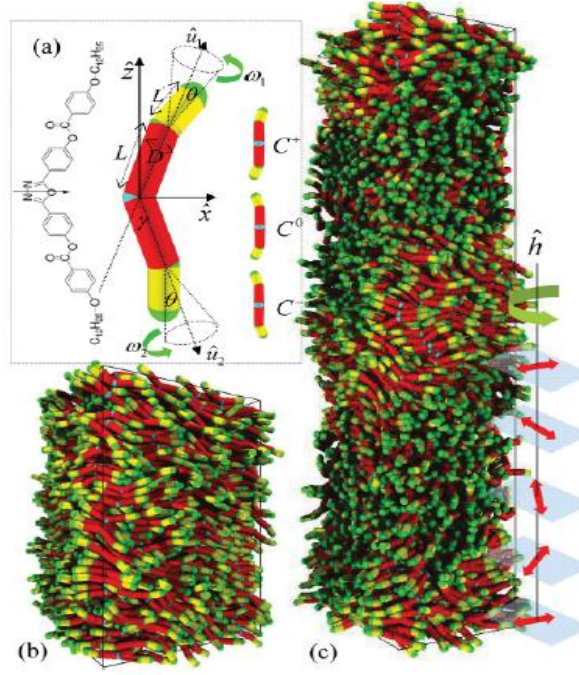
### 3.4 Muz Şekilli Sıvı Kristallerde Kiralite

1990'ların sonunda "bent-core" mesogen ya da "banana" fazlar olarak adlandırılan yeni bir sıvı kristal sınıfı keşfedilmiştir. Bu mesofaz çeşidi akiral yapıda olduğu halde polar ve kiral özelliklere (antiferroelektrik, ferroelektrik) sahiptir [3].

Normalde akiral olan bu sıvı kristallerin en büyük özelliği molekülün kendisinin akiraliteyi bozmasıdır. Bu bileşiklerin, bükülmüş molekül yapılarından dolayı hareketleri sınırlandırılır (bkz Şekil 3.20) ve bu sınırlanmadan dolayı smektik tabakalarında kiraliteyi sağlayacak bir paketlenme gösterirler (bkz. Şekil 3.21). Muz şekilli ("bent-core") sıvı kristaller kiral karbon içermediği halde ferroelektrik ve antiferroelektrik özellik gösterebilen ilk sıvı kristaller olarak nitelendirilmişlerdir [3].

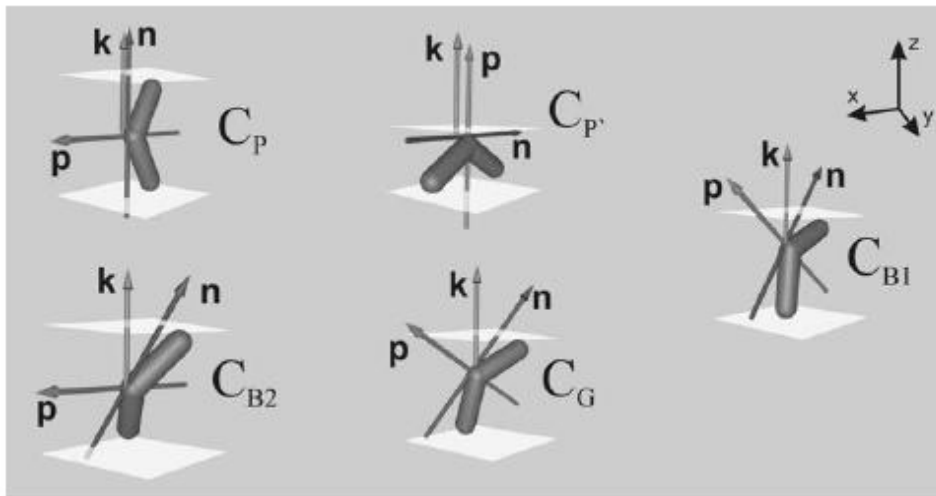


Şekil 3. 20 Kalamitik ve "bent-core" moleküllerin ve smektik tabakalardaki dizilimlerinin karşılaştırılması.



Şekil 3. 21 (a) "Bent-core" molekülü ve  $C^+$ ,  $C^-$  kiral konformasyonları ve  $C^0$  akiral modelleri, (b) ve (c) moleküllerin düzenlenmesi.

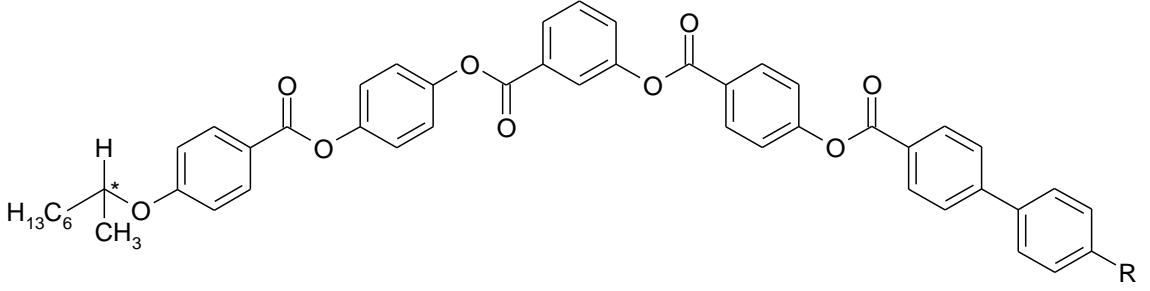
$C_{B2}$  ve  $C_G$  fazları kiraldir. Ayrıca  $C_{B2}$  fazı ya  $B_2$  fazı ya da SmCP fazı olarak adlandırılmıştır.  $C_{B2}$  yani  $B_2$  fazındaki moleküller akiraldir fakat mesofaz yapısı sonucunda kiralite gösterirler. Tanımlanan  $p$ ,  $n$ ,  $k$  vektörleri aynı düzlem üzerinde tanımlanmıştır (bkz. Şekil 3.14). " $[n \times k] \cdot p = q \neq 0$ " eşitliğine uyum gösteren her mesofaz çeşidi kiral yapı gösterir.  $q = 0$  ise mesofaz akiral,  $q > 0$  ve  $q < 0$  olduğu durumlarda da mesofaz kiral yapı göstermektedir [32]. Çizelge 3.5'de kiral grubun mesofaza etkisi görülmektedir.



Şekil 3. 22 Moleküllerin smektik tabakalarda olası düzenlenmeleri [32].



Çizelge 3. 5 Kiral grubun mesofaza etkisi.



Bileşik XXXII-XXXV

Bileşik	n	Faz Geçişleri (°C)
XXXII	10	K 117.0 SmC* 124.5 SmA 125.0 TGB <sub>A</sub> 125.7 N* 126.0 Iso
XXXIII	11	K 120.0 SmC* 126.9 SmA 127.2 TGB <sub>A</sub> 127.9 Iso
XXXIV	12	K 122.5 SmC* 127.9 SmA 128.3 TGB <sub>A</sub> 128.6 Iso
XXXV	14	K 122.5 SmC* 129.8 TGB <sub>A</sub> 130.0 Iso

Çizelge 3.5'e göre **XXXII** bileşiği soğutma esnasında tipik kolesterik faz olan planar tekstür göstermiştir ve ayrıca ferroelektrik davranış sergilediği elektrooptik çalışmalar ile kanıtlanmıştır.

### ASİMETRİK "BENT-CORE" SIVI KRİSTALLER

Muz şekilli sıvı kristallerde yapıyı oluşturan birimlerde yapılan küçük farklılıkların, mesomorfik özelliklerde belirgin değişikliklere sebep olduğu, son yıllarda yapı-mesogenite üzerine yapılan çalışmalarda sık sık rapor edilmiştir. Sıvı kristal literatüründe "bent-core" bileşikleri üzerine yapılan çalışmalar genellikle simetrik bileşikler hakkındadır. Fakat son zamanlarda, özellikle ayna düzleminden yoksun olan asimetrik "bent-core" bileşikleri ile ilgili çalışmalar artmıştır. Bu bileşikler için kullanılan asimetrik terimi kiralite ile karıştırılmamalıdır [9].

Muz şekilli sıvı kristaller için asimetrik yapı 4 yolla elde edilmektedir [9]:

- ✓ Asimetrik olarak süstitüelenmiş merkezi birimler ile,
- ✓ İki farklı terminal birim (grup ya da zincir) kullanılarak,
- ✓ Kanatlarda farklı polar süstitüentler kullanılarak,
- ✓ Farklı bağlantı grupları ya da farklı yönlere sahip gruplar ile.

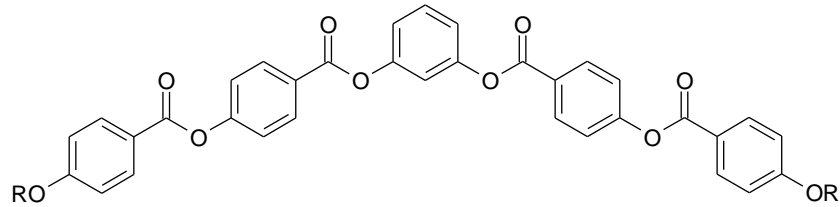
Asimetrik "bent-core" bileşikler antiferroelektrik "switching" özellik gösterdikleri için önemlidirler ve bu özelliklerinden dolayı optik aletlerde kullanılmaktadırlar.

Farklı asimetrik "bent-core" mesogenlerin sentezindeki amaç, yapıda gerçekleştirilen değişikliklerin sıvı kristallerin kararlı B fazlarını daha düşük erime noktalarında ortaya çıkmasının sağlanmasıdır [9].

Moleküler yapıya bağlı olarak bu bileşikler polar olmayan smektik fazların yanı sıra (kalamitik sıvı kristallerde karakteristiktir) polar smektik faz da gösterebilirler ("bent-core" mesogenler için karakteristiktir) [9].

Fenil üniteli bileşiklerin bütün asimetrik serileri simetrik serilerinden daha düşük erime sıcaklıklarına sahiptir. Para pozisyonundan dallandırılmış bifenil üniteli bileşiğin serisinde ise en kısa terminal birime sahip bileşik en düşük erime noktasına sahip olmuştur [9].

Çizelge 4. 1 Asimetrik bent-core bileşiğinde terminal zincir değişiminin mesofaza etkisi.



$$R = -C_mH_{2m+1}$$

**Bileşik XXXVI-XLI**

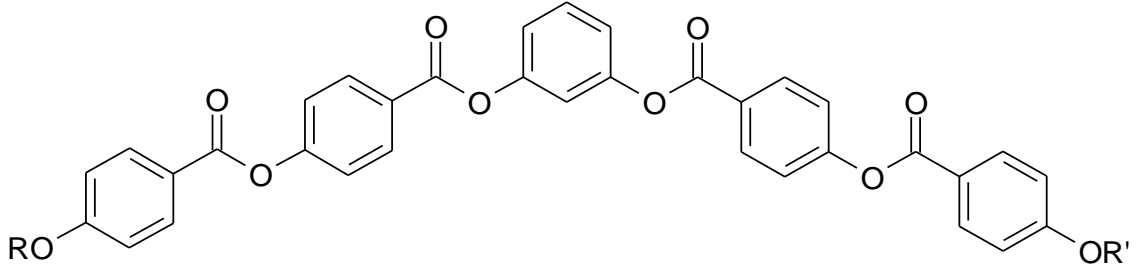
Seriler	R'
m-Fenil-11	...
m-Fenil-11a	...
m-Fenil-10	...
m-Fenil-10a	...

Bileşik	m	Seri	Faz Geçişleri (°C)
XXXVI	8	Fenil-11	K 104 B <sub>1</sub> 107 Iso
XXXVII	10	Fenil-11	K 98 B <sub>2</sub> 111 Iso
XXXVIII	11	Fenil-11	K 104 B <sub>2</sub> 113 Iso
XXXIX	12	Fenil-11	K 99 B <sub>2</sub> 113 Iso
XL	14	Fenil-11	K 90 B <sub>2</sub> 115 Iso
XLI	16	Fenil-11	K 90 B <sub>2</sub> 115 Iso

Bütün **Fenil-11** serisi enansiyotropik B fazı göstermiştir ve sadece **XXXVI** bileşiği kolumnar B<sub>1</sub> fazı göstermiştir. Diğer uzun karbonlu seriler ise B<sub>2</sub> fazı sergilemiştir. B<sub>1</sub> ve B<sub>2</sub> fazı arasındaki geçişler terminal birim uzunluğunun artışı ile sağlanmıştır. M sayısının

artışı ile berraklaşma noktası **XXXVI** bileşiği 104 °C iken **XLI**'da 115 °C'ye kadar yükselmiştir. M sayısının artışı ile ayrıca erime noktası da düşmüştür [9].

Çizelge 4. 2 Terminal zincir değişimi ile asimetrik ve simetrik bent-core yapılar ve mesofaza etkisi.



Bileşik	m	n	Faz Geçişleri (°C)
<b>XLII</b>	8	8	K 121 B <sub>1</sub> ? Iso
<b>XLIII</b>	12	12	K 104 B <sub>2</sub> 115 Iso
<b>XLIV</b>	16	16	K 108 B <sub>2</sub> 120 Iso
<b>XLV</b>	8	11	K 104 B <sub>1</sub> 107 Iso
<b>XLVI</b>	8	12	K 103 (B <sub>1</sub> ) 102.5 Iso
<b>XLVII</b>	11	12	K 99 B <sub>2</sub> 113 Iso
<b>XLVIII</b>	8	16	K 91 B <sub>2</sub> 107 Iso
<b>XLIX</b>	11	16	K 90 B <sub>2</sub> 115 Iso
<b>L</b>	12	16	K 90 B <sub>2</sub> 115 Iso

Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi, bileşikler sıvı kristal özellik göstermiş ve bileşik **XLVI** haricindeki tüm seri enansiyotropik davranış sergilemiştir.

Kısa homolog olan Bileşik **XLII** kolumnar banana fazı (B<sub>1</sub>) sergilemiştir ve bu faz sıvı fazdan soğutma esnasında mozaik tekstürü ile kanıtlanmıştır. Bu tekstür ayrıca **XLV** ve **XLVI** bileşiklerinde de gözlenmiştir.

B<sub>2</sub> fazı yalnızca yeterli uzunlukta ve esneklikte zincirler bağlandığında B<sub>1</sub> fazını baskılayarak onun yerini alabilmektedir. Ayrıca sert aromatik çekirdeğin büyüklüğüne bağlı olarak B<sub>2</sub> fazını oluşturabilecek zincir uzunluğu artmaktadır.

Asimetrik bileşik olan **XLVI** monotropik davranışa sahip bileşik ile m=10 n=10 bileşiğinin karşılaştırılması ile asimetrikliğin etkisi incelenmiştir. Her iki bileşik de terminal

biriminde toplamda 20 C atomu içermektedir fakat mesomorfik davranışları birbirlerinden tamamen farklıdır. Simetrik olan bileşik B<sub>2</sub> fazı sergilemesine karşın asimetrik yapıya sahip bileşik B<sub>1</sub> fazı göstermiştir. Ayrıca simetrik olan bileşik çok küçük sıcaklık aralığında B<sub>1</sub> ve B<sub>2</sub> fazlarını aynı anda göstermektedir. Görünen o ki bu serinin termotropik özellikleri sadece terminal birimdeki toplam C sayısı ile belirlenmemektedir [9].

Asimetrik bileşikler genellikle daha geniş mesofaz aralığına sahip olmaktadır. Çizelge 4.2'ye bakıldığında iki farklı terminal birime sahip alkoksi zincirli bileşikler daha geniş mesofaz aralığına sahip olduğu görülmektedir. Mesofaz aralığının geniş olması erime noktasındaki düşüşler ile sağlanmıştır. Terminal birimdeki zincirlerin C sayılarının farklılaştırılması erime noktalarında düşüşe sebep olmuştur [9].

## BÖLÜM 5

### MATERYAL

#### 5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları Çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 5. 1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları.

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Aseton	Teknik	-
Benziklorür	Merck	8.01809
Dietileter	Teknik	-
Difosforpentaoksit	Merck	100540
Diklorometan	Teknik	-
N,N-Dimetilformamid (DMF)	Merck	103053
N,N'-Disikloheksilkarbodiimid (DCC)	Merck	802954

Çizelge 5.1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları (devam).

<b>Madde Adı</b>	<b>Firma Adı</b>	<b>Katalog Numarası</b>
Etil alkol	Teknik	-
Etil asetat	Teknik	-
Etil 4-Hidroksibenzoat	Merck	100887
Butanon	Teknik	-
p-TosCl	Merck	808326
DMAP	Alfa Aesar	A10807
n-Hekzan	Teknik	-
NaClO <sub>2</sub>	Fluka	71390
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	Merck	A617749543
Rezorsinol	Merck	8.22303.0250
t-Butanol	Merck	822264
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	Merck	8.01603
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br	Merck	8.01969
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Br	Merck	801676
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> Br	Merck	8.03268
4-Hidroksibenzaldehid	Merck	804536
Asetikanhidrit	Merck	1.00041.1000

Çizelge 5.1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları (devam).

<b>Madde Adı</b>	<b>Firma Adı</b>	<b>Katalog Numarası</b>
Hidrobromik asit	Merck	10034
Hidroklorik asit	Teknik	-
Kloroform	Teknik	-
Magnezyum sülfat	Merck	106067
Metanol	Teknik	-
(S)-(-)-2-Metil-1-butanol	Fluka	65980
Palladyum karbon (%10)	Alfa-Aesar	A12012
Piridin (extra dry)	Acros Organics	364420010
Potasyum karbonat	Merck	104924
Seasand extra pure	Merck	107711
NH <sub>2</sub> OH.HCl	Aldrich	5470-11-1
NaClO <sub>2</sub>	Aldrich	7758-19-2
Silicajel 60	Merck	109385
Silicajel 60 F254 TLC	Merck	M105554
(S)-(-)-β-Sitronellol	Aldrich	W509205
Sodyum hidroksit	Merck	106498
Sodyum klorür	Teknik	-



Çizelge 5.1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları (devam).

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Sülfürik asit	Merck	100713
Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat	Sigma-Aldrich	155837
Toluen (extra dry)	Acros Organics	364410010

## 5.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Sentezlenen tüm bileşiklerin DSC ölçümleri Martin-Luther Üniversitesi'nde (Halle-Wittenberg, Almanya) yapılmıştır. Bileşiklerin NMR analizleri YTÜ ve Martin-Luther Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiş, polarizasyon mikroskobu ile ilgili çalışmalar Yıldız Teknik Üniversitesi'nde yapılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları aşağıda verilen analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır:

### 5.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR):

$^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları, kloroform-D ( $\text{CDCl}_3$ ) içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile, Varian Unity 400 (Martin-Luther Üniversitesi, Halle-Wittenberg, Almanya) ve Bruker Avance III 500 (Yıldız Teknik Üniversitesi) spektrometreleri kullanılarak alınmıştır.

### 5.2.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR):

Sentezlenen yeni mesogenlerden ve başlangıç maddelerinden seçilen örnek bileşiklerin FTIR spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvarı'nda alınmıştır.

### 5.2.3 Polarizasyon Mikroskobu (PM):

Sentezlenen yeni mesogenlerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda "Leitz Laborlux 12 Pol" polarizasyon mikroskobu, "Leica

DFC295" dijital kamera ve "Linkam TMS93" sıcaklık kontrollü "Linkam TMS 600" ve "Mettler Toledo FP82HT" ısıtma plakaları kullanılarak incelenmiştir.

#### **5.2.4 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC):**

Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri "Perkin-Elmer DSC 7" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 °C min<sup>-1</sup>) elde edilmiştir.

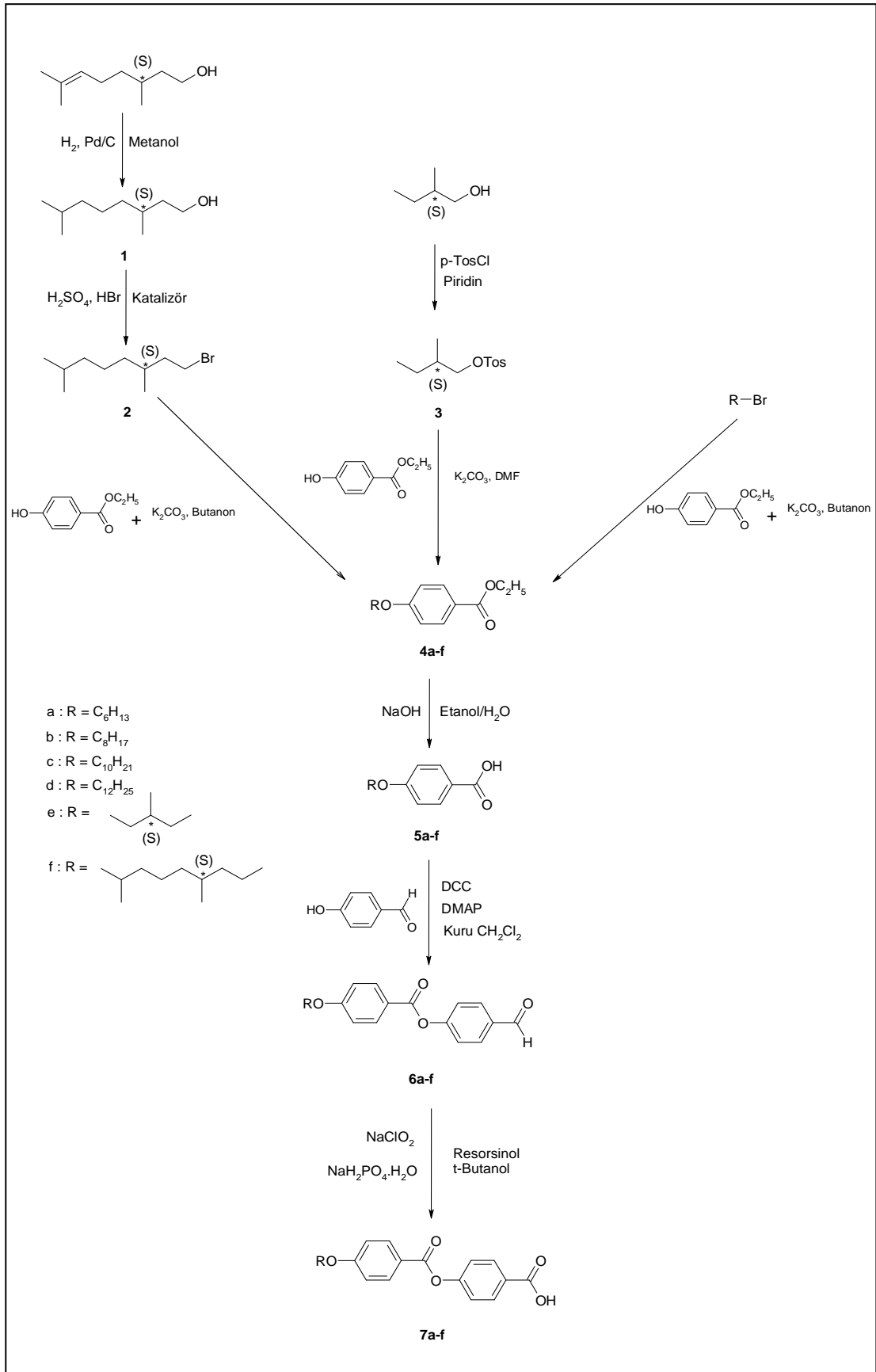
### DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 6.1 Sentez ve Karakterizasyon

##### 6.1.1 Kalamitik Karboksilik Asitlerin Sentezi

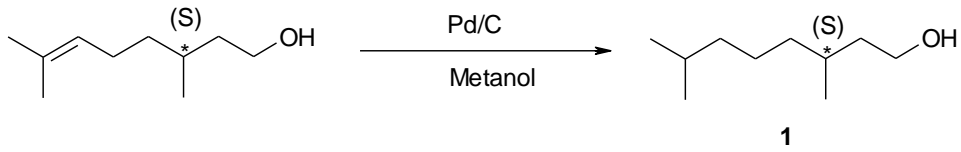
Yeni mesogenik "bent-core" bileşiklerinin lineer yan ünitelerini oluşturan karboksilik asit türevlerinin eldesi Şekil 6.1'de verilen sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Karboksilik asit bileşikleri **7a-f** ve başlangıç maddelerinin yapısı  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.



Şekil 6. 1 Karboksilik asit bileşikleri **7a-f**'nin sentez şeması.

### 6.1.1.1 (S)-3,7-Dimetiloktanol Bileşğinin Sentezi [39] (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O; 158.29 g/mol):



#### Reaktifler:

32 mmol (S)-(-)-β-sitronellol

0.3 g Pd/C (% 10 Pd)

75 ml Metanol

#### Yöntem:

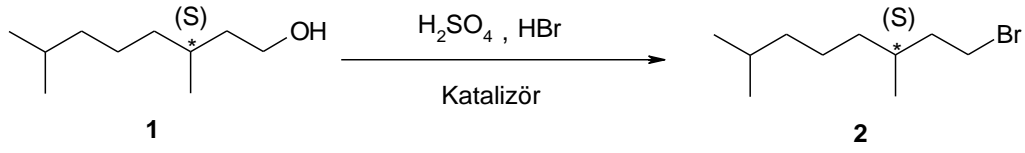
(S)-3,7-Dimetiloktanol'ün sentezi için (S)-(-)-β-sitronellol metanol içerisinde çözülür ve argon gazı altında içerisine 0.3 g Pd/C (% 10 Pd) eklenir. Reaksiyon karışımı, H<sub>2</sub> atmosferi altında, 4 bar basınçta ve 40 °C'de 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl<sub>3</sub>) ile kontrol edilir. Elde edilen karışımdaki katalizörün, süzgeç kağıdından süzülerek ortamdan uzaklaştırılması sağlanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan) ile saflaştırılır.

**Verim:** 4.01 g (% 80), renksiz sıvı.

Bileşik **1**' in yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3.69-3.59 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.66-1.64 (m; 1H, CH), 1.61-1.45, 1.39-1.06 (2m; 9H, CH, 4 CH<sub>2</sub>), 0.86 (d; J ≈ 6.4 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.84 (d; J ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH<sub>3</sub>).

**6.1.1.2 (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (2) Bileşiminin Sentezi** [40] ( $C_{10}H_{21}Br$ ; 221.18 g/mol):



**Reaktifler:**

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

3.5 ml  $H_2SO_4$

23 ml HBr (% 48)

0.35 g Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat

**Yöntem:**

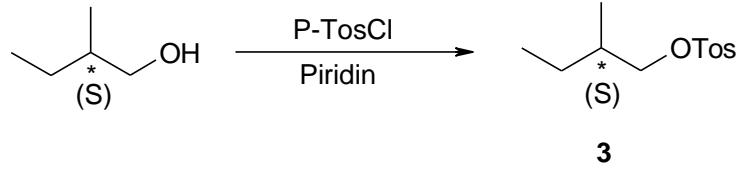
(S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (2) bileşiminin sentezi için; (S)-3,7-dimetiloktanol (1) üzerine 23 ml HBr (% 48) ve 3.5 ml  $H_2SO_4$  eklendikten sonra, Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat ilave edilerek geri soğutucu altında 25 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC ( $CHCl_3$ ) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür,  $CHCl_3$  ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kloroformda çözülür ve doymuş NaCl çözeltisi ile üç kez ekstrakte edilir. Toplanan organik faz susuz  $MgSO_4$  üzerinden kurutulur ve çözücü vakum altında buharlaştırılır. Ham ürün kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan).

**Verim:** 2.2 g (% 60), renksiz sıvı.

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

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.47-3.35 (m, 2H,  $CH_2Br$ ), 1.90-1.83 (m, 1H, CH), 1.69-1.45, 1.31-1.09 (2m; 9H, CH, 4  $CH_2$ ), 0.88-0.84 (m; 9H, 3  $CH_3$ ).

**6.1.1.3 (S)-2-Metilbutil-4-metilbenzensülfonat (3) Bileşiminin Sentezi [41] (C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S; 242.33g/mol):**



**Reaktifler:**

80 mmol (S)-2-Metil-1-butanol

96 mmol p-Toluensulfonil klorür

100 ml Piridin

**Yöntem:**

(S)-2-Metilbutil-4-metilbenzensülfonat'ın (**3**) sentezi için, (S)-2-Metil-1-butanol'ün piridin içindeki çözeltisi buz banyosuna alınır ve üzerine 0 °C'de kısım kısım p-toluensulfonil klorür eklenerek 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl<sub>3</sub>) ile kontrol edilir. Elde edilen madde beher içindeki buzlu su karışımına dökülerek, HCl çözeltisi ile karışımın pH'ı 7'ye ayarlanır. Karışım üç kez dietel eter ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş sodyum korür çözeltisi ile yıkanarak, susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulur ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

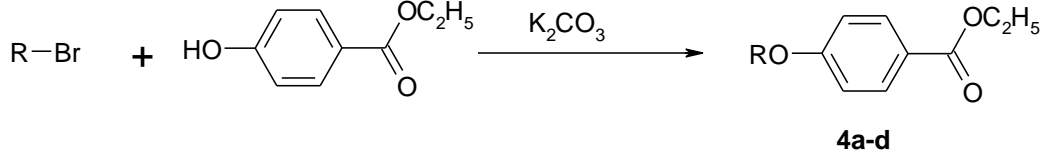
**Verim:** 14.36 g (% 74), sarı yağimsı sıvı.

Bileşik **3**'ün yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.75 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 3.85, 3.79 (2dd, her biri *J* ≈ 9.3 Hz ve *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.42 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.72-1.61 (m; 1H, CH), 1.41-1.30, 1.17-1.06 (2m; 2H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (d, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.80 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 6.1.1.4 Etil 4-Alkiloksibenzoat Bileşiklerinin Sentezi

##### 6.1.1.4.1 Düz Zincirli Etil 4-Alkiloksibenzoat Bileşikleri (4a-d)



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

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

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

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

#### Reaktifler:

10 mmol Alkilbromür

7 mmol Etil-4-hidroksi benzoat

10 mmol Potasyum karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

60 ml Butanon

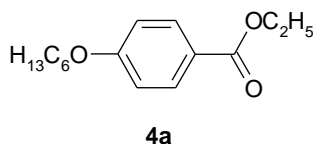
#### Yöntem:

Etil-4-(alkiloksi)benzoat bileşiklerinin sentezi için butanon içerisinde çözünen alkilbromür, Etil-4-hidroksibenzoat ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> argon atmosferinde 12 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl<sub>3</sub>) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CHCl<sub>3</sub> ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (10:1)).

Bileşik **4a-d**'nin yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.



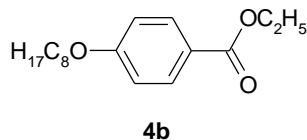
**Etil-4-heksiloksibenzoat (4a)** [42] (C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>: 250.24g/mol):



**Verim:** 1.5 g (% 95), renksiz sıvı.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH<sub>2</sub>), 3.99 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.81-1.74 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.47-1.43 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.33-1.31 (m; 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

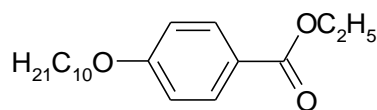
**Etil-4-oktiloksibenzoat (4b)** [42] (C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>: 278.39 g/mol):



**Verim:** 1.8 g (% 99), renksiz sıvı.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH<sub>2</sub>), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.74 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49-1.40 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (t, *J* ≈ 7.2 Hz; 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.33-1.27 (m; 8H, 4 CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, *J* ≈ 6.2 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**Etil-4-desiloksibenzoat (4c)** [42] (C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>; 306,46 g/mol):

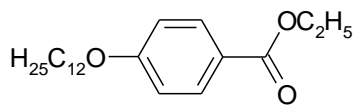


**4c**

**Verim:** 1.9 g (% 97), renksiz sıvı.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH<sub>2</sub>), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.74 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.47-1.40 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (t, *J* ≈ 7.2 Hz; 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.33-1.26 (m; 12H, 6 CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**Etil-4-dodesiloksibenzoat (4d)** [42] (C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>; 334.50 g/mol):



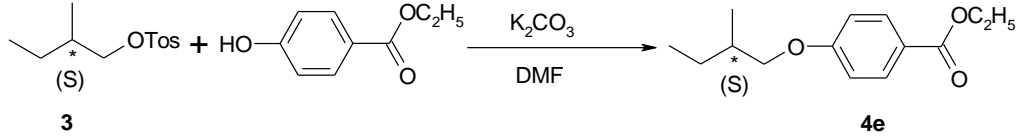
**4d**

**Verim:** 2.1 g (% 95), renksiz sıvı.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH<sub>2</sub>), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.81-1.74 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.46-1.40 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.33-1.20 (m; 16H, 8 CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 6.1.1.4.2 Dallanmış Zincirli Etil-4-Alkiloksibenzoat Bileşiklerinin Sentezi

**Etil-4-(S)-2-metilbutiloksibenzoat (4e)** [43] (C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>; 236.31 g/mol):



#### Reaktifler:

60 mmol (S)-2-Metilbutiltosilat (**3**)

20 mmol Etil-4-hidroksibenzoat

30 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

70 ml DMF

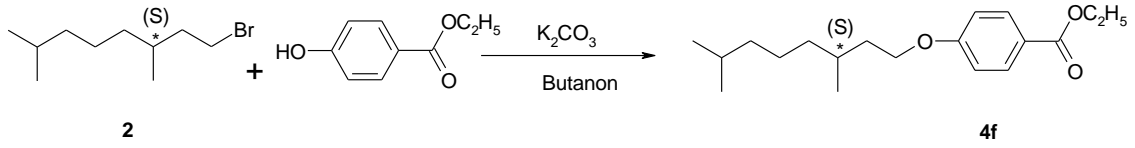
#### Yöntem:

Etil-4-((S)-2-Metilbutiloksi)benzoat'ın (**4e**) sentezi için (S)-2-metilbutiltosilat (**3**), DMF içerisinde çözülür ve Etil-4-hidroksibenzoat ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edilir. Argon atmosferinde, 12 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl<sub>3</sub>) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, DMF ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımı ile uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1)).

**Verim:** 6.8 g (% 48), sarı sıvı.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH<sub>2</sub>), 3.85, 3.76 (2dd, her biri *J* ≈ 9.0 Hz ve *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.89-1.83 (m; 1H, CH), 1.60-1.52, 1.30-1.23 (2m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.00 (d, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.93 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**Etil 4-(S)3,7-dimetiloktiloksibenzoat (4f)** [44] (C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>; 306.44 g/mol):



#### Reaktifler:

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

7 mmol Etil-4-hidroksibenzoat

10 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

70 ml Butanon

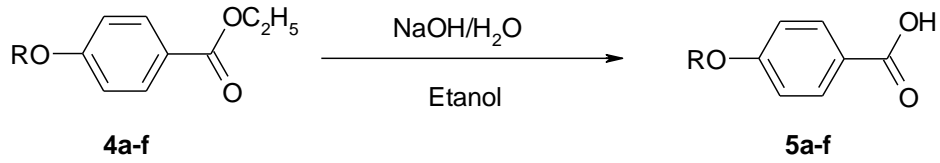
#### Yöntem:

Etil-4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)benzoat'ın (**4f**) sentezi için (S)-1-bromo-3,7-dimetiloktan (**2**), Etil-4-hidroksibenzoat ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> butanon içerisinde çözülür ve argon atmosferinde, geri soğutucu altında 12 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl<sub>3</sub>) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CHCl<sub>3</sub> ile yıkanır, çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımı ile uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (10:1)).

**Verim:** 1.92 g (% 95), sarı yağimsı sıvı.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.00 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.35 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, COOCH<sub>2</sub>), 4.07-4.02 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.82 (m; 1H, CH), 1.72-1.50, 1.36-1.17 (2m; 9H, CH, 4 CH<sub>2</sub>), 1.38 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.96 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 6H, 2 CH<sub>3</sub>).

### 6.1.1.5 Alkiloksibenzoik asit (5a-f) Bileşiklerinin Sentezi

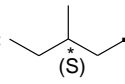


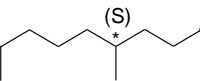
**a:** R= -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

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

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

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

**e:** R= 

**f:** R= 

#### Reaktifler

7 mmol Etil-4-(alkiloksi)benzoat bileşiği (**4a-f**)

14 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

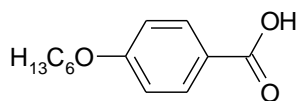
40 ml Etanol

#### Yöntem

Alkiloksibenzoik asit bileşiklerinin sentezi için uygun Etil-4-(alkiloksi)benzoat (**4a-f**) etanolde çözülür ve üzerine 10 N NaOH çözeltisi ilave edilerek geri soğutucu altında 12 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl<sub>3</sub>) ile kontrol edilir. Sıcak çözelti suya dökülür ve % 10'luk HCl çözeltisi ile karışımın pH'ı 1-2 civarına ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozeden süzülür ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **5a-f**'nin yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır.

**Hekziloksibenzoik asit (5a)** [45] (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>; 222.28 g/mol):

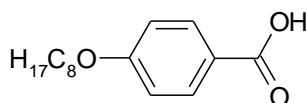


**5a**

**Verim:** 1.1 g (% 70), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.02 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.00 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.83-1.76 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.47-1.42 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.31 (m; 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**Oktiloksibenzoik asit (5b)** [45] (C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>; 250.34 g/mol):

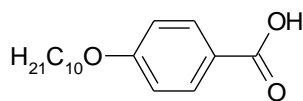


**5b**

**Verim:** 1.2 g (% 72), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.02 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 4.00 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.82-1.75 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.44-1.41 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.33-1.27 (m; 8H, 4 CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**Desiloksibenzoik asit (5c)** [45] (C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>; 278.39 g/mol):

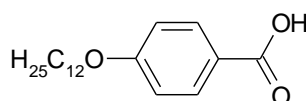


**5c**

**Verim:** 1.4 g (% 70), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.03 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.00 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.83-1.76 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.48-1.41 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36-1.24 (m; 12H, 6 CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**Dodesiloksibenzoik asit (5d)** [46] (C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>; 306.45 g/mol):

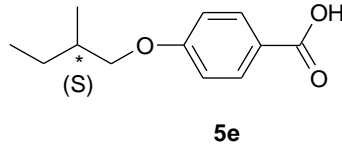


**5d**

**Verim:** 1.8 g (% 84), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.02 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.00 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.82-1.75 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.48-1.41 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.32-1.18 (m; 16H, 8 CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

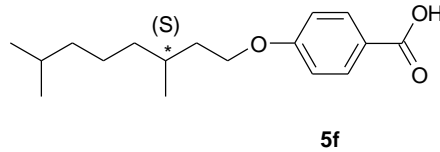
**(S) -2-Metilbutiloksibenzoikasıit (5e)** [47] (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>; 208.257 g/mol):



**Verim:** 1.3 g (% 90), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.02 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.87, 3.79 (2dd, her biri *J* ≈ 9.0 Hz ve *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.92-1.83 (m; 1H, CH), 1.59-1.50, 1.33-1.21 (2m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.01 (d, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.94 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**((S)-3,7-Dimetil oktiloksi)benzoikasıit (5f)** [44] (C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>; 278.39 g/mol):

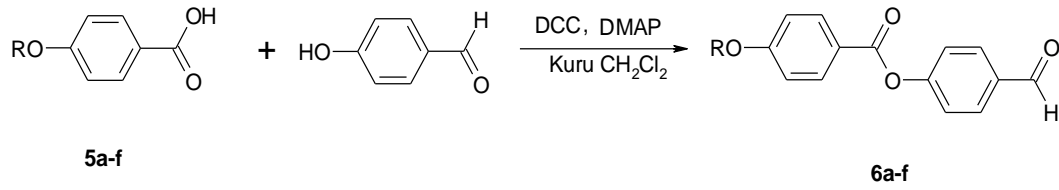


**Verim:** 3.2 g (% 86), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.02 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-CH), 6.91 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-CH), 4.07-4.01 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.79 (m; H, CH), 1.70-1.11 (2m; 9H, CH, 4 CH<sub>2</sub>), 0.9 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.85 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH<sub>3</sub>).



### 6.1.1.6 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (6a-f) Bileşiklerinin Sentezi

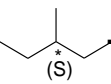


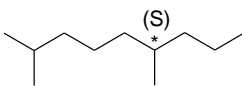
**a:** R= -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

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

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

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

**e:** R= 

**f:** R= 

#### Reaktifler

20 mmol 4-(Alkiloksi)benzoikasıit (**5a-f**)

22 mmol 4-Hidroksibenzaldehit

25 mmol DCC

1.86 mmol DMAP

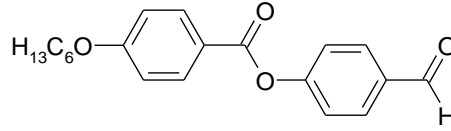
160 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

#### Yöntem

4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**6a-f**) bileşiklerinin sentezi için uygun 4-(alkiloksi)benzoikasıit (**5a-f**) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözülerek üzerine 4-hidroksibenzaldehit, DCC ve DMAP ilave edilir ve argon atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl<sub>3</sub>) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, CHCl<sub>3</sub>).

Bileşik **6a-f'**'nin yapısı  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 6.2-6.7).

**4-[4-(Hekziloksi)benzoiloksi]benzaldehit (6a)** [48] ( $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ ; 326.39 g/mol):

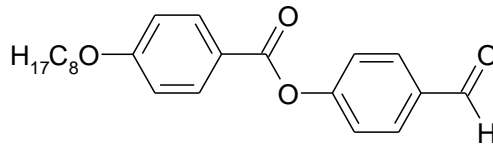


**6a**

**Verim:** 4.5 g (% 70), beyaz kristal.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d,  $J \approx 8.9$  Hz; 2 Ar-H), 7.95 (d,  $J \approx 8.5$  Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d,  $J \approx 8.5$  Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d,  $J \approx 8.9$  Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t,  $J \approx 6.5$  Hz; 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.83-1.78 (m; 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.49-1.45 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37-1.32 (m; 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 0.91 (t,  $J \approx 7.2$  Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**4-[4-(Oktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (6b)** [48] ( $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$ ; 354.46 g/mol):

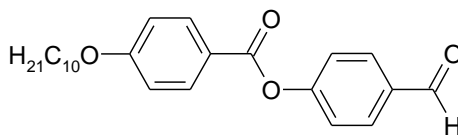


**6b**

**Verim:** 4.8 g (% 68), beyaz kristal.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d,  $J \approx 8.9$  Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d,  $J \approx 8.5$  Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d,  $J \approx 8.5$  Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d,  $J \approx 8.9$  Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t,  $J \approx 6.5$  Hz; 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.83-1.78 (m; 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.49-1.43 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38-1.24 (m; 8H, 4  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t,  $J \approx 7.0$  Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**4-[4-(Desiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (6c)** [48] (C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>; 382.50 g/mol):

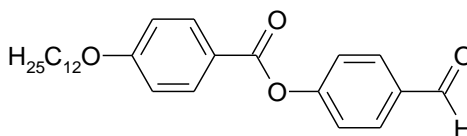


**6c**

**Verim:** 4.9 g (% 65), beyaz kristal.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.83-1.73 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.52-1.43 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.35-1.20 (m; 12H, 6 CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**4-[4-(Dodesiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (6d)** [48] (C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>; 410.55 g/mol)

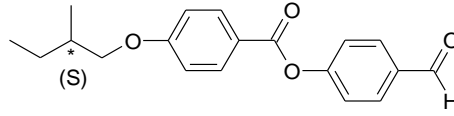


**6d**

**Verim:** 4.17 g (% 51), beyaz kristal.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 10.00 (s; CHO), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.55-1.42 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.16 (m; 16H, 8 CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**4-[4-((S)-2-Metilbutiloksi)benzoiloksi]benzaldehit [49]** (C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>; 312.36 g/mol):

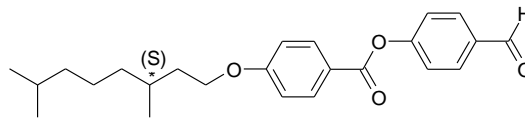


**6e**

**Verim:** 6.2 g (% 99), beyaz kristal.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 10.00 (s; 1H, CHO), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.95 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.90, 3.82 (2dd, her biri *J* ≈ 9.1 Hz ve *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.94-1.85 (m; 1H, CH), 1.61-1.52, 1.34-1.22 (2m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.03 (d, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.96 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

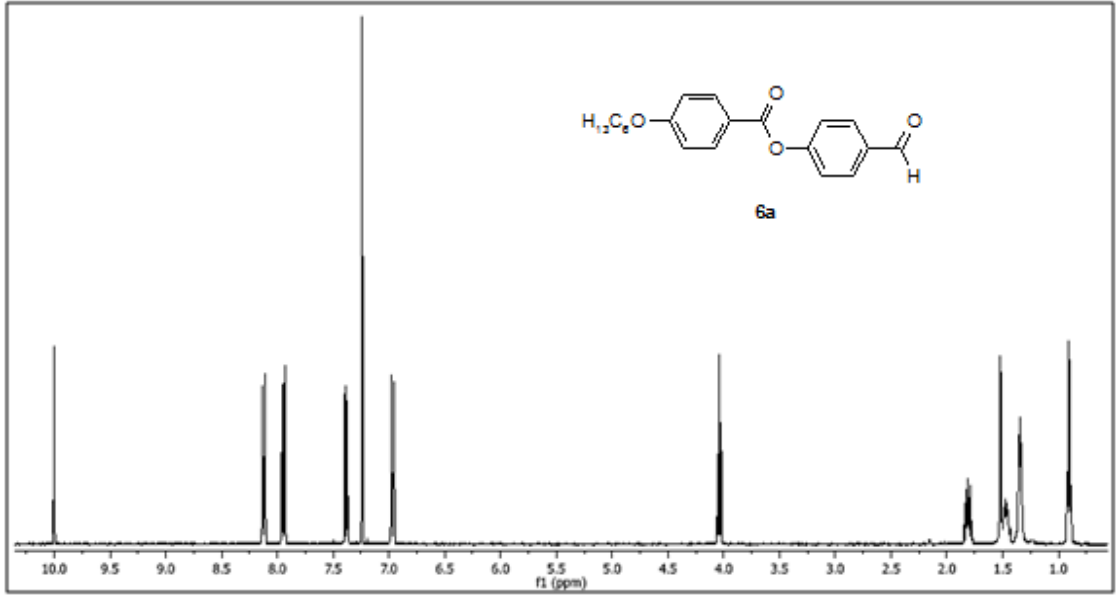
**4-[4-((S)-3,7-Dimetil oktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (6f)** [50] (C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>; 382.5 g/mol):



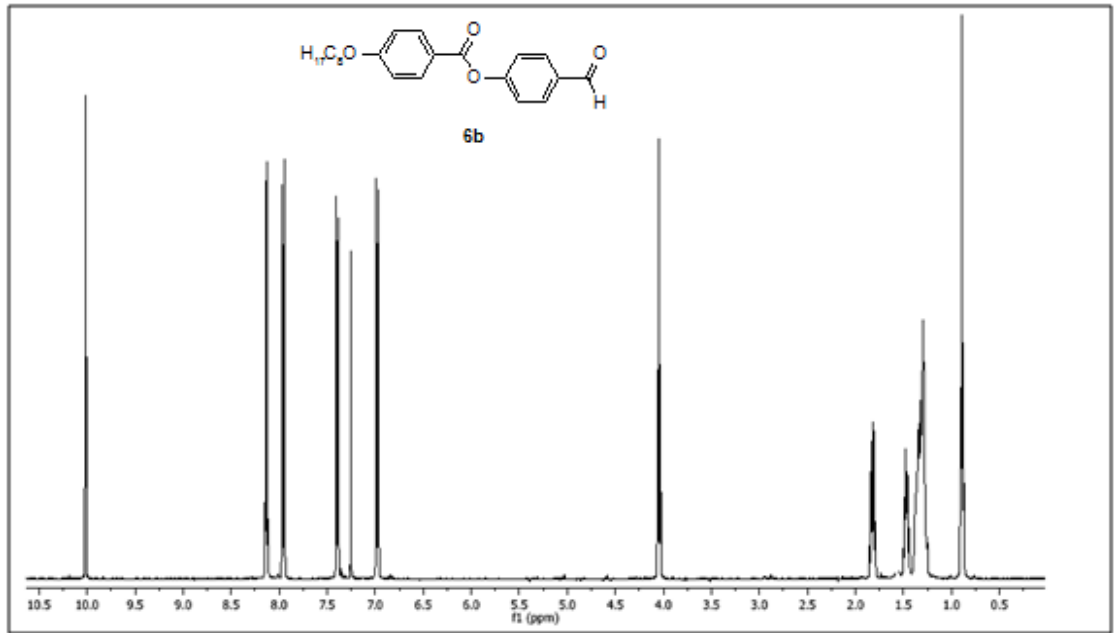
**6f**

**Verim:** 6.5 g (% 85), beyaz kristal.

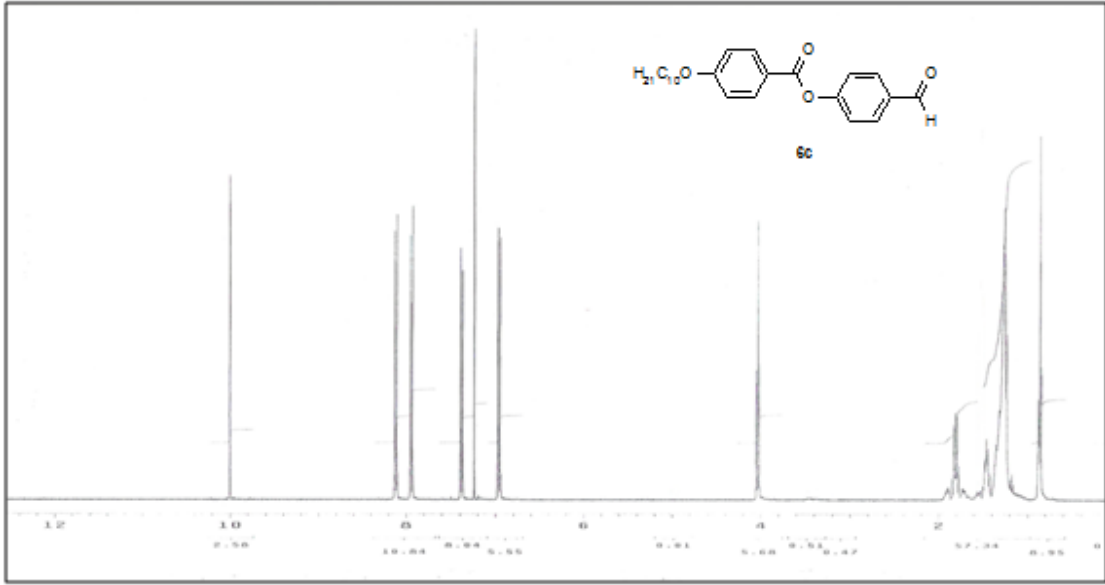
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 10.00 (s; OCH), 8.12 (d; *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-CH), 7.94 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-CH), 7.38 (d; *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-CH), 6.96 (d; *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-CH), 4.10-4.04 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.89-1.81 (m; H, CH), 1.70-1.47, 1.37-1.12 (2m; 9H, CH, 4 CH<sub>2</sub>), 0.93 (d; *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.85 (d; *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH<sub>3</sub>).



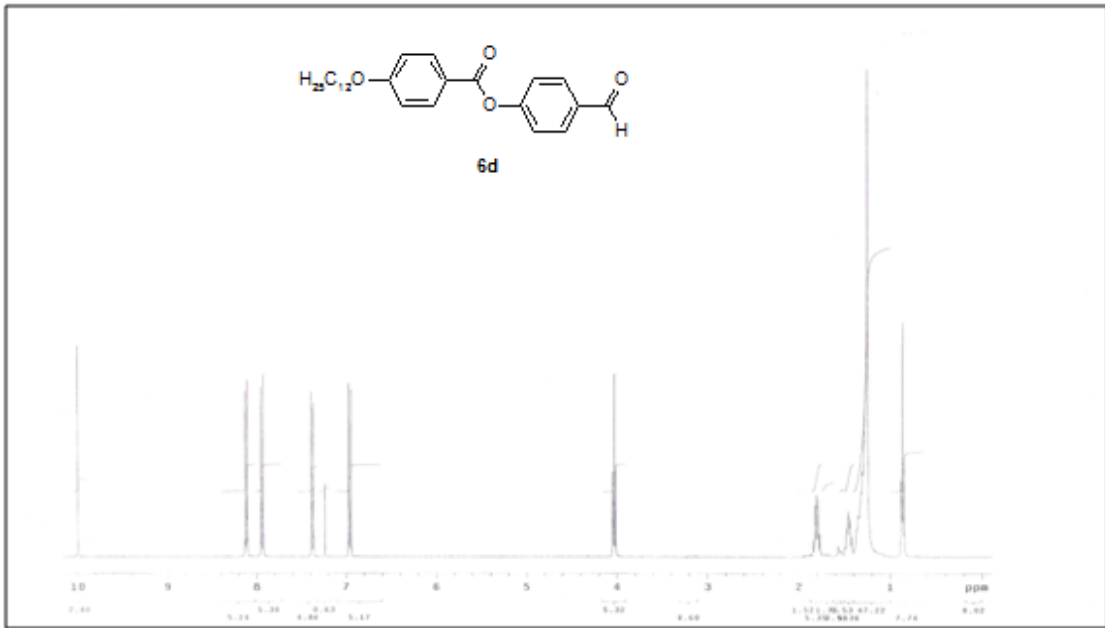
Şekil 6. 2 Bileşik **6a**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



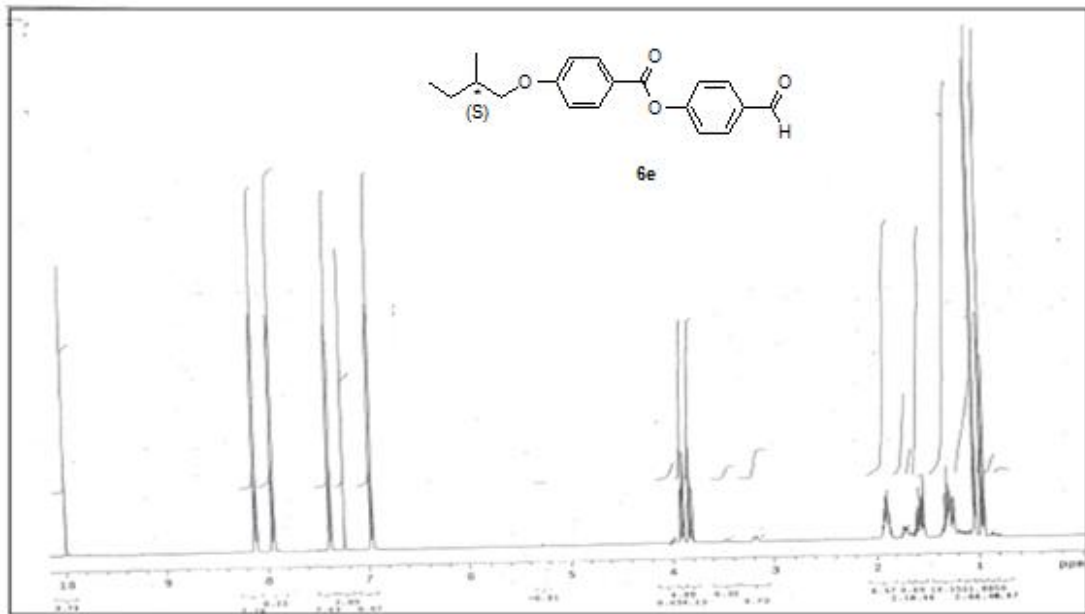
Şekil 6. 3 Bileşik **6b**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



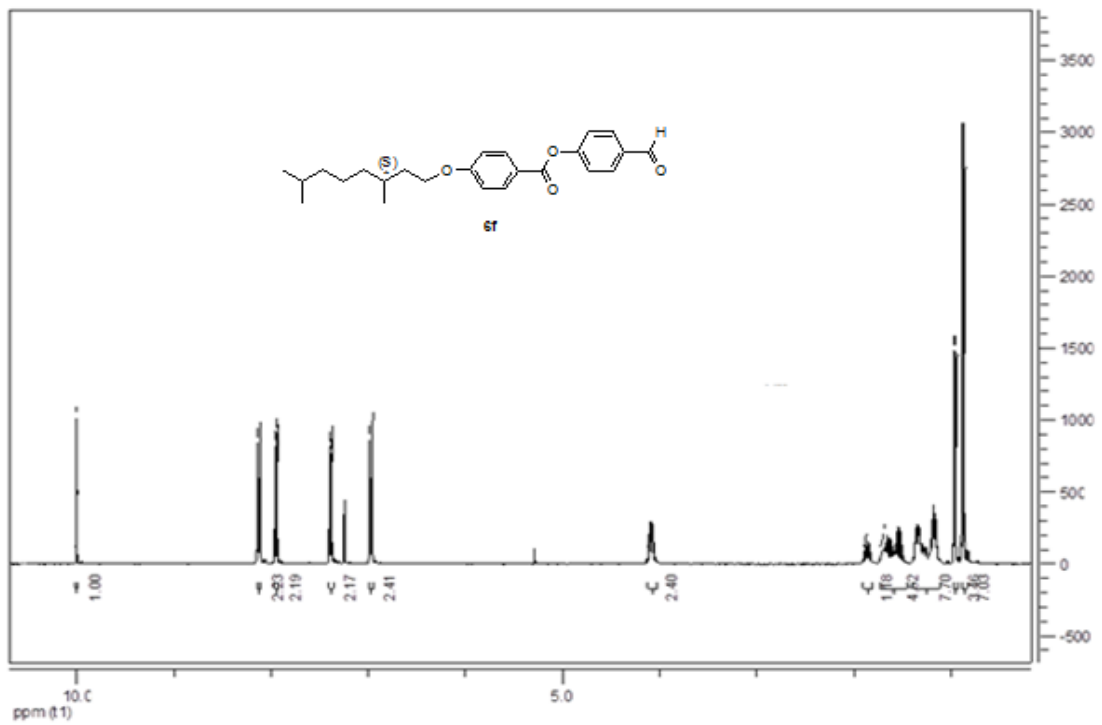
Şekil 6. 4 Bileşik **6c**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 6. 5 Bileşik **6d**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

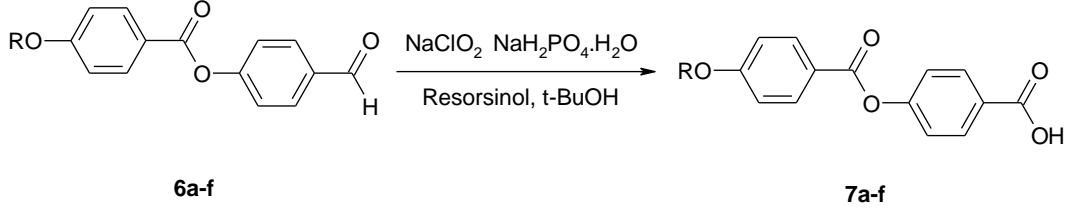


Şekil 6. 6 Bileşik **6e**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 6. 7 Bileşik **6f**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

### 6.1.1.7 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik Asit Bileşiklerinin Sentezi



#### Reaktifler

10 mmol 4-[4-(alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**6a-f**)

13mmol Rezorsinol

58mmol NaClO<sub>2</sub>

30 mmol NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O

80 ml t-BuOH

30 ml H<sub>2</sub>O

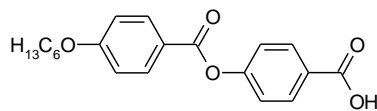
#### Yöntem

4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**7e-f**) bileşiklerinin sentezi için uygun 4-[4-(alkiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (**6e-f**) bileşikği t-BuOH'de çözülür ve üzerine rezorsinol eklenir. NaClO<sub>2</sub> ve NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O reaktiflerinin sudaki çözeltileri hazırlanır ve reaksiyon karışımına 15 dakikalık periyot boyunca damlatma hunisi yardımıyla ilave edilerek 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl<sub>3</sub>) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı suya dökülerek, HCl çözeltisi ilavesiyle karışımın pH'ı 2-3 civarına ayarlanır. Çöken beyaz kalıntı krozeden süzülür ve ürün etanolden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **7a-f**'nin yapısı <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 6.8-6.19).



**4-[4-(Hekziloksi)benzoiloksi]benzoik Asit (7a)** [54] (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>; 342.39 g/mol):



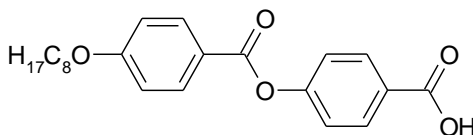
7a

**Verim:** 2.5 g (% 74), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.85-1.78 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49-1.46 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.32 (m; 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 0.91 (t; *J* ≈ 7.1 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 169.81 (s; COOH), 163.80 (s; COO), 163.79, 155.48, 126.42, 121.02 (4s; 4 Ar-C), 132.38, 131.82, 121.97, 114.44 (4d; 8 Ar-CH), 68.44 (t; OCH<sub>2</sub>), 31.58, 29.10, 25.69, 22.61 (4t; 4 CH<sub>2</sub>), 14.03 (q; CH<sub>3</sub>).

**4-[4-(Oktiloksi)benzoiloksi]benzoik Asit (7b)** [54] (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>; 370.44 g/mol):



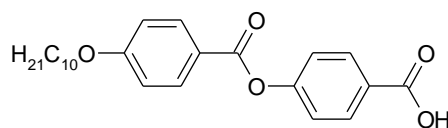
7b

**Verim:** 2.8 g (% 76), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.84-1.77 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.48-1.43 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.34-1.24 (m; 8H, 4 CH<sub>2</sub>), 0.88 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 169.85 (s; COOH), 164.18 (s; COO), 163.76, 155.49, 126.50, 121.02 (4s; 4 Ar-C), 132.36, 131.82, 121.96, 114.45 (4d; 8 Ar-CH), 68.50 (t; OCH<sub>2</sub>), 31.93, 29.45, 29.34, 29.24, 26.13, 22.79 (6t; 6 CH<sub>2</sub>), 14.22 (q; CH<sub>3</sub>).

**4-[4-(Desiloksi)benzoiloksi]benzoik Asit (7c)** [9] (C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>; 398.50 g/mol):



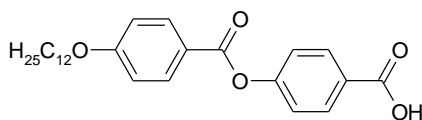
**7c**

**Verim:** 3.10 g (% 79), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t; *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.84-1.78 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49-1.43 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.35-1.24 (m; 12H, 6 CH<sub>2</sub>), 0.87 (t; *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 169.82 (s; COOH), 164.32 (s; COO), 163.83, 155.50, 126.51, 120.97 (4s; 4 Ar-C), 132.41, 131.85, 121.99, 114.42 (4d; 8 Ar-CH), 68.40 (t; OCH<sub>2</sub>), 31.89, 29.55, 29.54, 29.35, 29.31, 29.09, 25.98, 22.67 (8t; 8 CH<sub>2</sub>), 14.10 (q; CH<sub>3</sub>).

**4-[4-(Dodesiloksi)benzoiloksi]benzoik Asit (7d)** [55] (C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>; 426.55 g/mol):



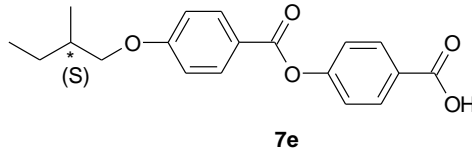
**7d**

**Verim:** 3.25 g (% 77), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t; *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.85-1.77 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.43 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.35-1.19 (m; 16H, 8 CH<sub>2</sub>), 0.87 (t; *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 169.86 (s; COOH), 164.14 (s; COO), 163.71, 155.43, 126.44, 120.97 (4s; 4 Ar-C), 132.31, 131.77, 121.92, 114.40 (4d; 8 Ar-CH), 68.45 (t; OCH<sub>2</sub>), 32.00, 29.80, 29.74, 29.71, 29.67, 29.64, 29.44, 29.19, 26.08, 22.78 (10t; 10 CH<sub>2</sub>), 14.20 (q; CH<sub>3</sub>).

**4-[4-((S)-2-Metilbutiloksi)benzoiloksi]benzoikasıit Bileşğinin Sentezi [47] (C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>; 328.36 g/mol):**

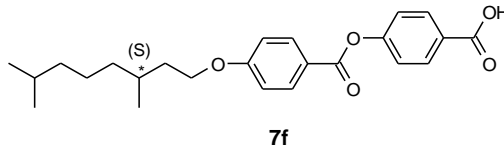


**Verim:** 3.2 g (% 97), Beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.16 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.90, 3.82 (2dd, her biri *J* ≈ 9.1 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.94-1.85 (m; 1H, CH), 1.61-1.52, 1.35- 1.24 (2m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.03 (d, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.95 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 169.96 (s; COOH), 164.35 (s; CO), 163.97, 155.37, 126.84, 120.97 (4s; 4 Ar-C), 132.39, 131.80, 121.94, 114.43 (4d; 8 Ar-CH), 73.16 (t; OCH<sub>2</sub>), 34.63 (d; CH), 26.08 (t; CH<sub>2</sub>), 16.47, 11.28 (2q; 2 CH<sub>3</sub>).

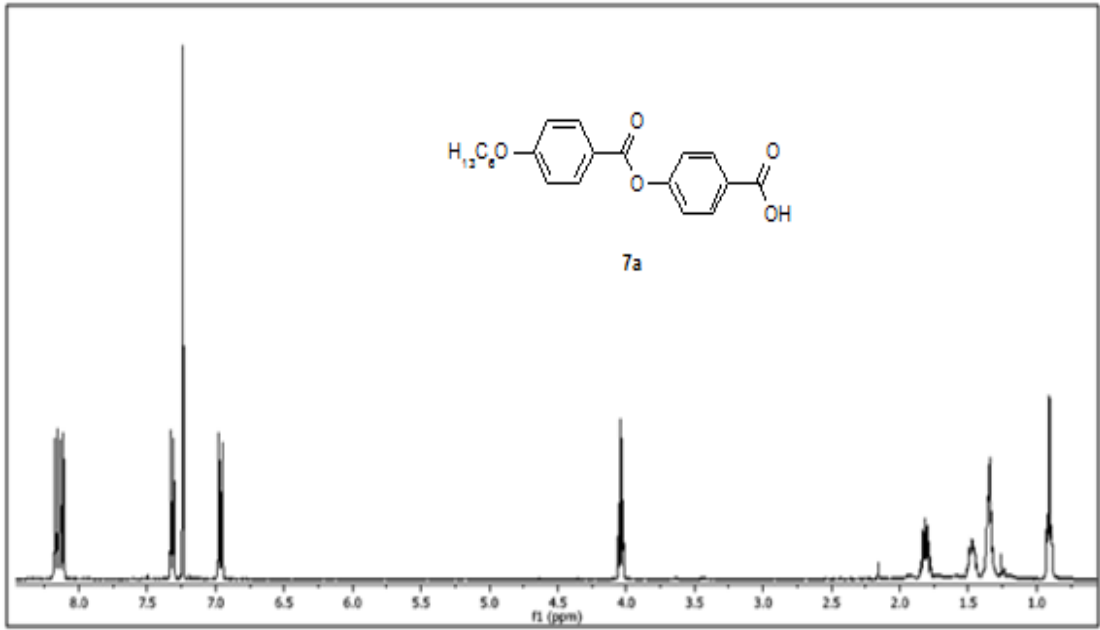
**4-[4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoikasıit (7f) [47] (C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>; 398.5 g/mol):**



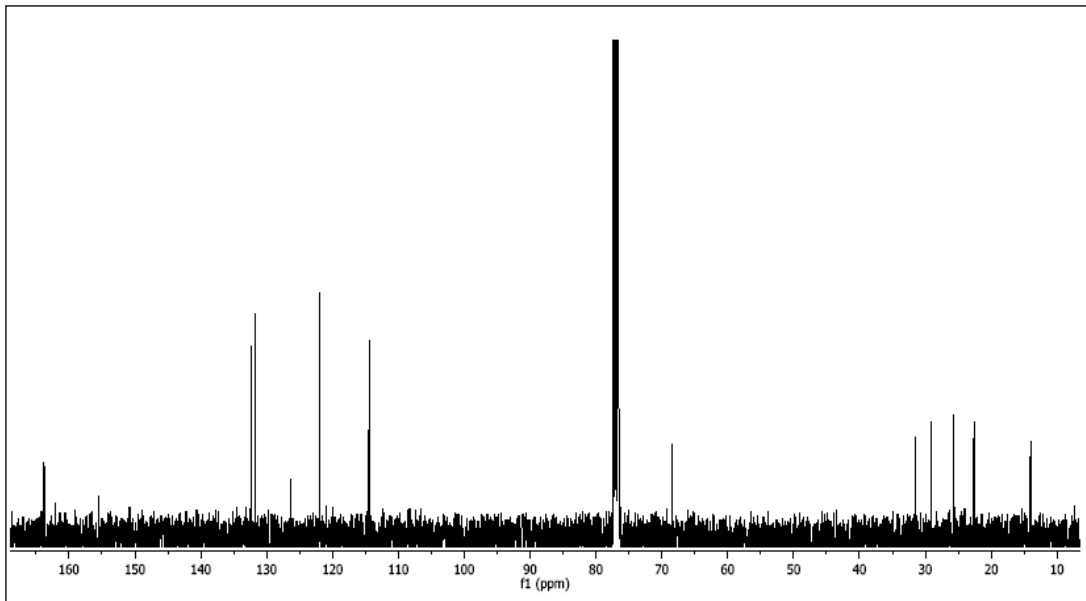
**Verim:** 1.8 g (% 46), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.16 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.10-4.05 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.88-1.81 (m; 1H, CH), 1.72-1.49, 1.35-1.13 (2m; 9H, CH, 4 CH<sub>2</sub>), 0.95 (d, *J* ≈ 6.4 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH<sub>3</sub>).

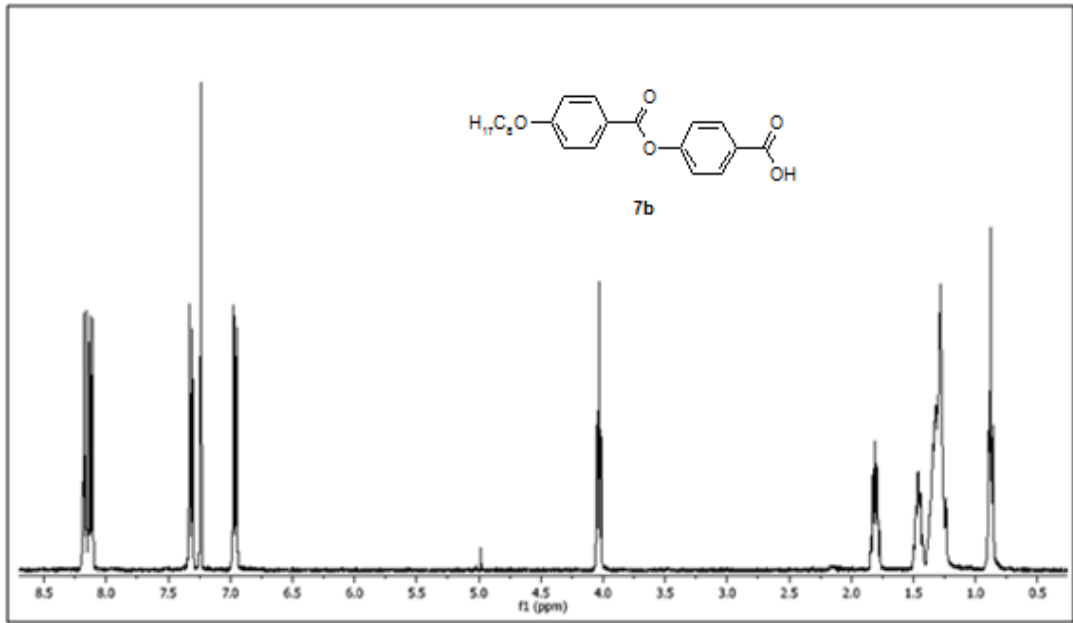
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 169.08 (s; COOH), 164.15 (s; CO), 163.67, 155.36, 126.39, 120.96 (4s; 4 Ar-C), 132.31, 131.74, 121.91, 114.39 (4d; 8 Ar-CH), 66.79 (t; OCH<sub>2</sub>), 39.31 (t; CH<sub>2</sub>), 37.35, 36.09 (2d; 2 CH), 29.96, 28.06, 24.75 (3t; 3 CH<sub>2</sub>), 22.78, 22.69, 19.76 (3q; 3 CH<sub>3</sub>).



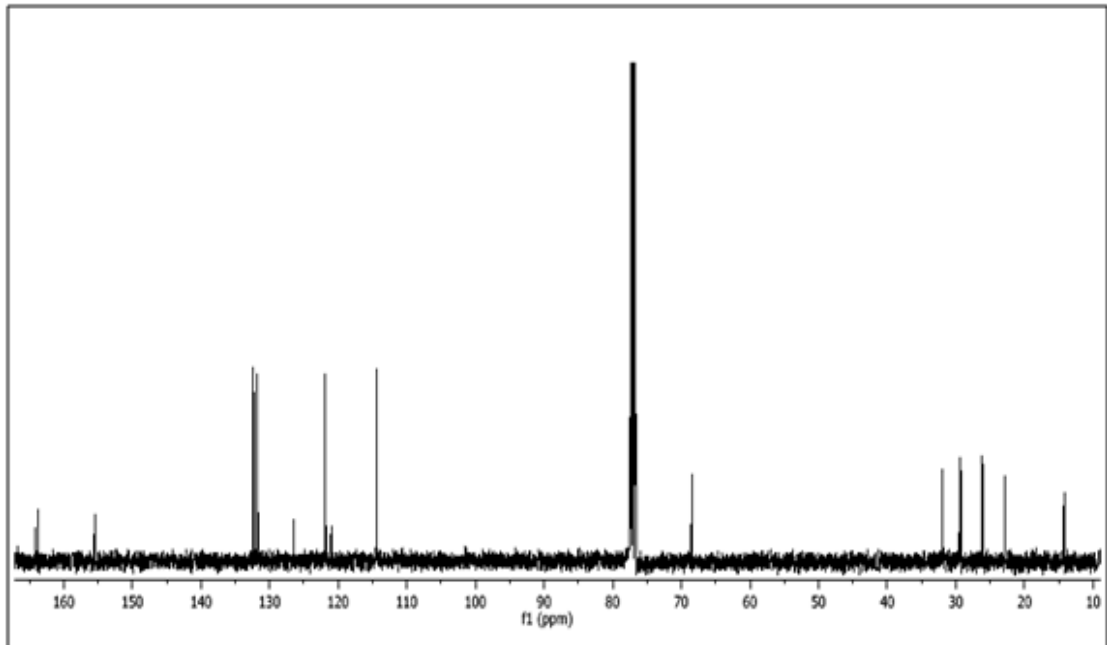
Şekil 6. 8 Bileşik 7a'nın <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



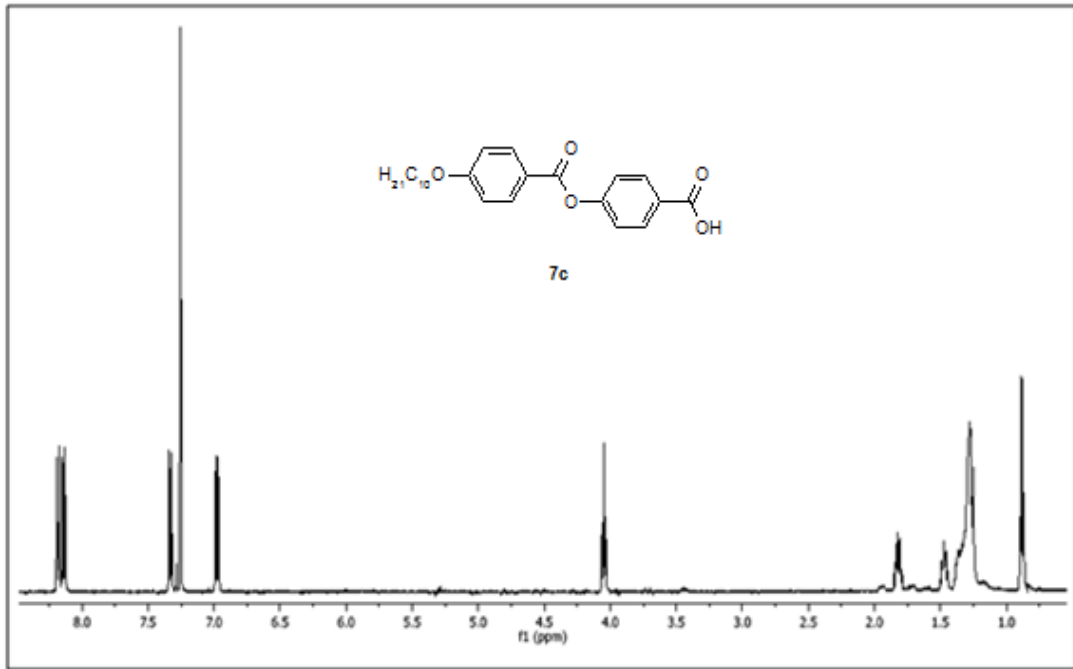
Şekil 6. 9 Bileşik 7a'nın <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.



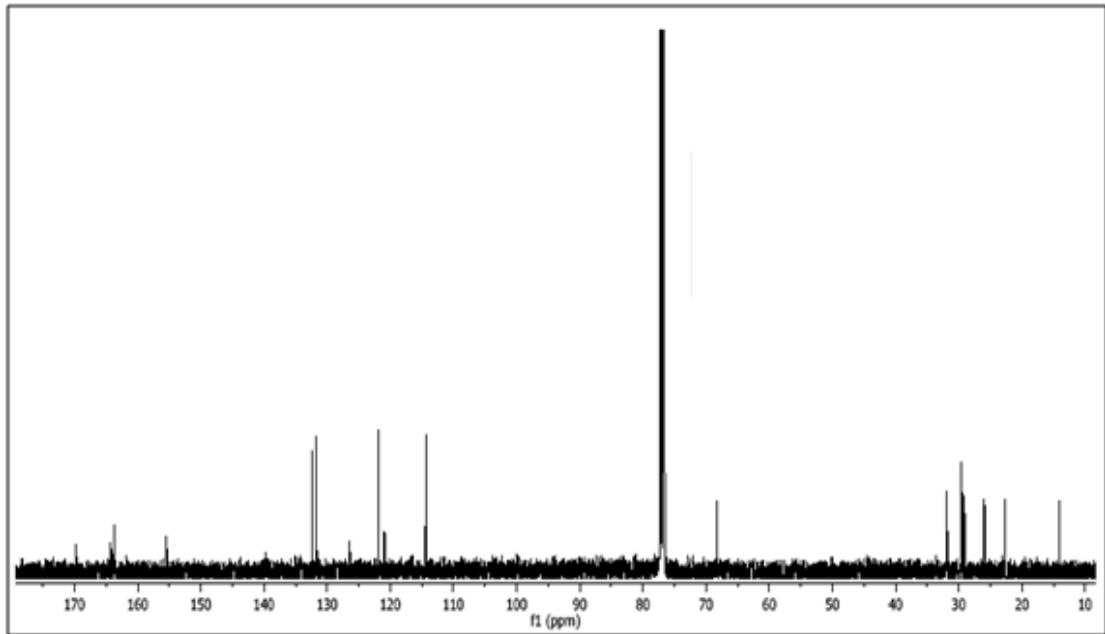
Şekil 6. 10 Bileşik **7b**'nin  $^1H$ -NMR spektrumu.



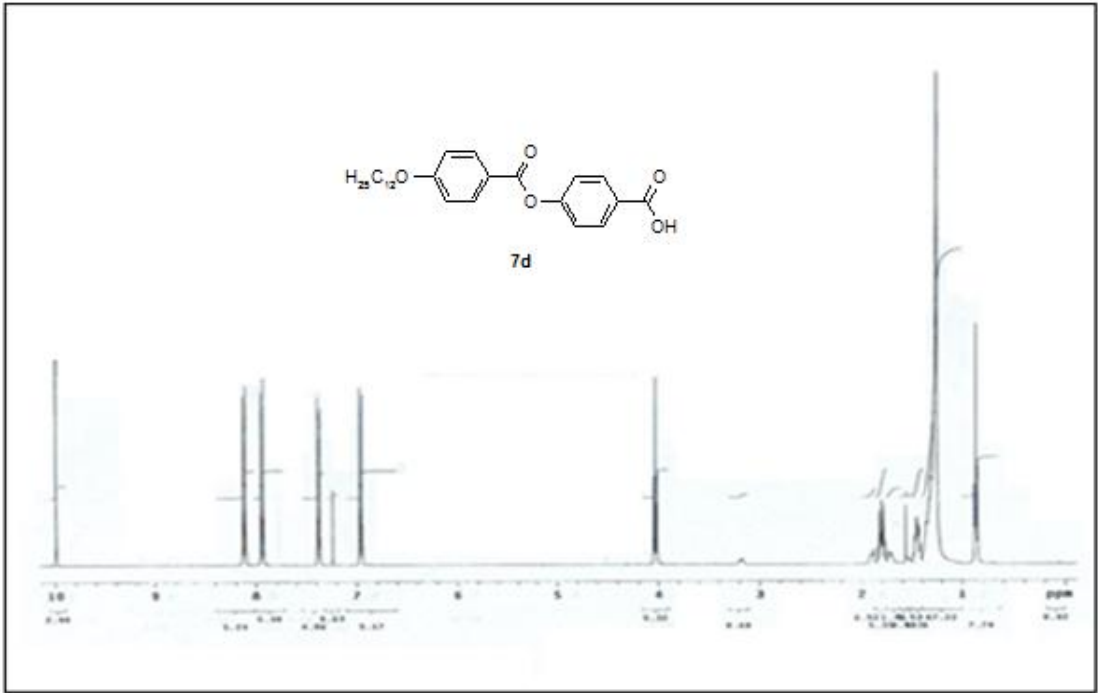
Şekil 6. 11 Bileşik **7b**'nin  $^{13}C$ -NMR spektrumu.



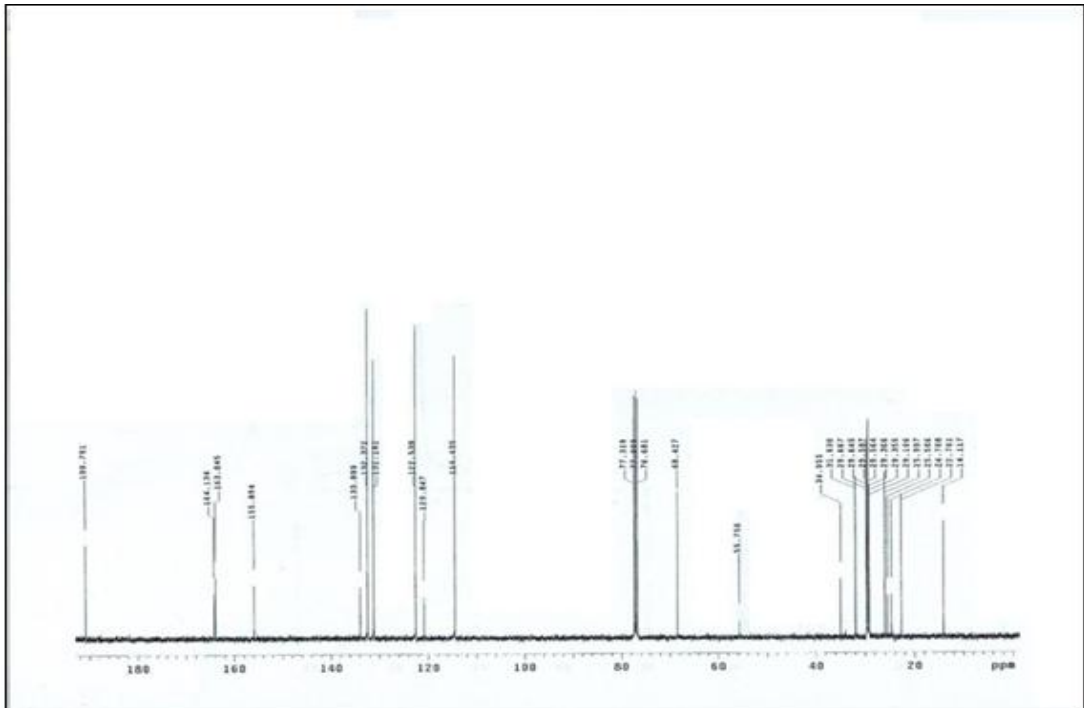
Şekil 6. 12 Bileşik **7c**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



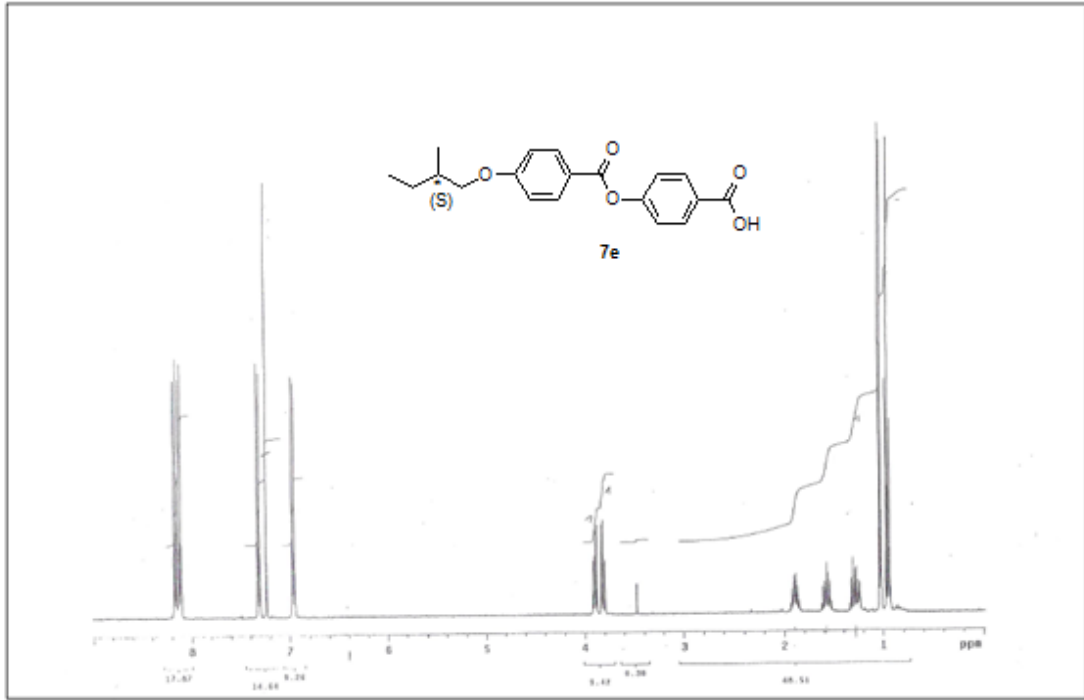
Şekil 6. 13 Bileşik **7c**'nin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.



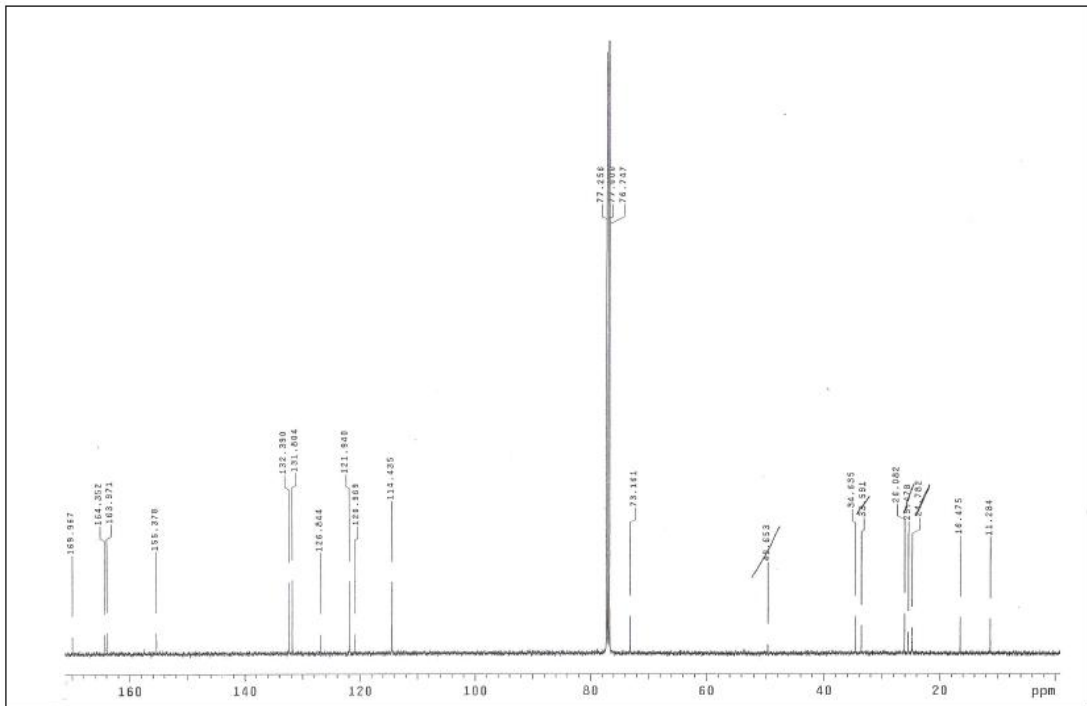
Şekil 6. 14 Bileşik **7d**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 6. 15 Bileşik **7d**'nin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

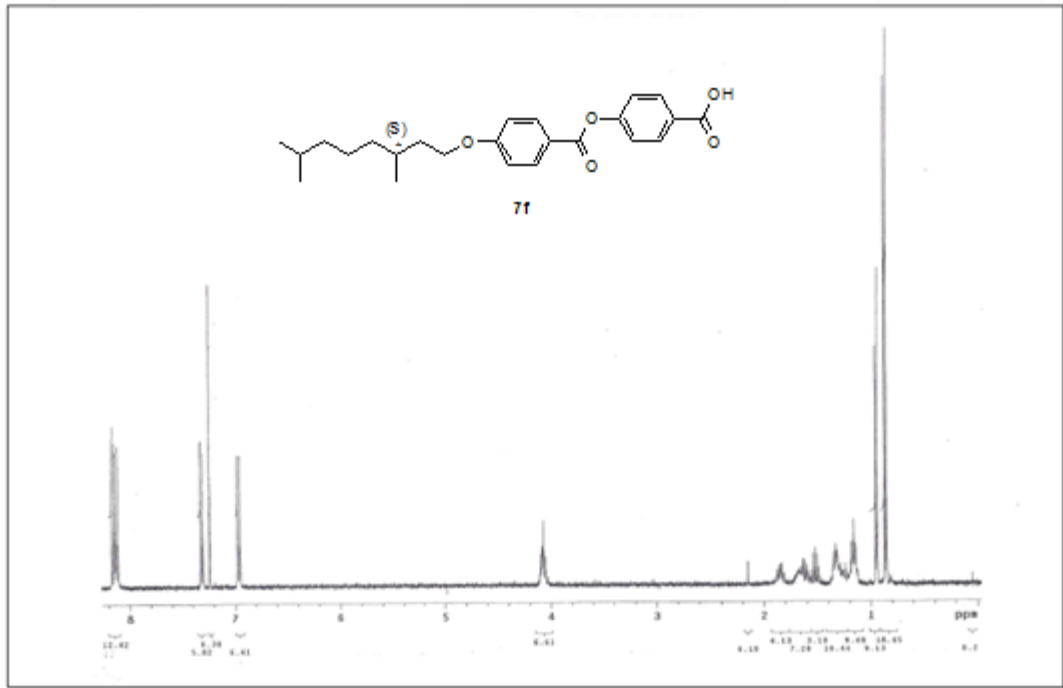


Şekil 6. 16 Bileşik **7e**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

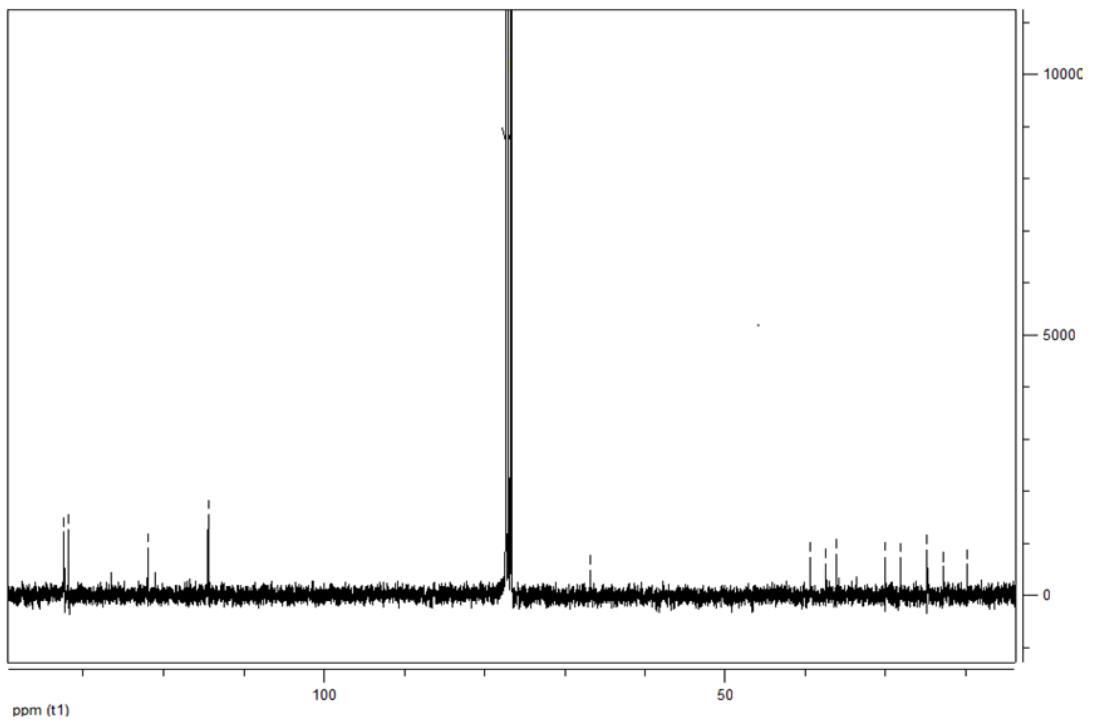


Şekil 6. 17 Bileşik **7e**'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.





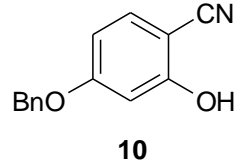
Şekil 6. 18 Bileşik **7f**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



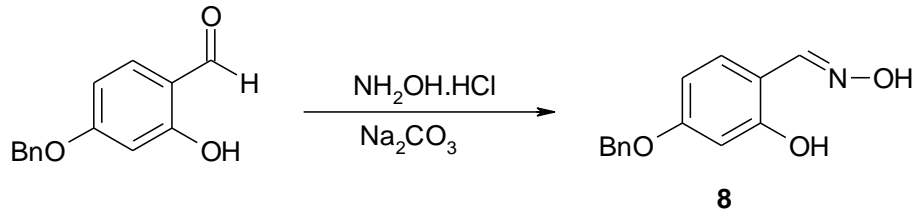
Şekil 6. 19 Bileşik **7f**'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.

**6.1.1.8 4-Benziloksi-2-Hidroksibenzonitril Bileşiminin Sentezi** [53] ( $C_{14}H_{10}ON$ ; 208.23 g/mol):

Muz şekilli bileşiklerin merkezi birimini oluşturan Bileşik **10**'un eldesi üç aşamada gerçekleştirilmiştir:



**A) 4-Benziloksi-2-Hidroksibenzaldoksim oluşumu:**



#### Reaktifler

11 mmol 4-Benziloksi-2-hidroksibenzaldehit

16.5 mmol  $NH_2OH.HCl$

16.5 mmol  $Na_2CO_3$

8 ml Etanol

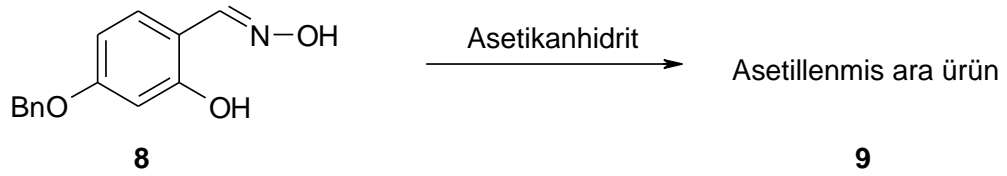
10 ml  $H_2O$

#### Yöntem

4-Benziloksi-2-hidroksibenzaldoksim (**8**) bileşiminin sentezi için 4-benziloksi-2-hidroksi benzaldehit'in 8 ml etanoldeki çözeltisine, sırasıyla  $NH_2OH.HCl$  ve  $Na_2CO_3$ 'ün sulu çözeltileri damla damla eklenerek karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC ( $CHCl_3$ ) ile kontrol edilir. Elde edilen ham ürün sudan kristallendirilir. Oluşan iğnemsiz kristaller krozeden süzülerek kurutulur.

**Verim:** 1.78 g (% 66), kahverengi iğnemsiz kristal.

## B) Asetillenmiş ara ürün oluşumu:



### Reaktifler

7.1 mmol 4-Benziloksi-2-hidroksibenzaldoksim (**8**)

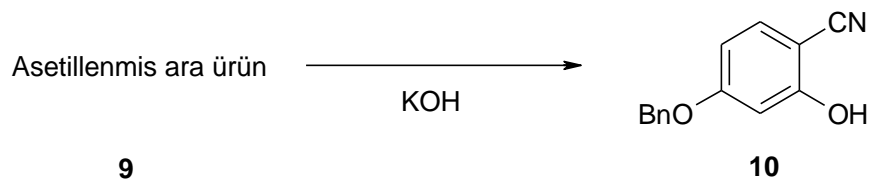
7 ml Asetikanhidrit

### Yöntem

Elde edilen 4-benziloksi-2-hidroksibenzaldoksim (**8**) asetik anhidrit içerisinde çözülür ve reaksiyon karışımı 3 saat geri soğutucuda karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilir. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur ve ürün etanolden kristallendirilir. ***Bu elde edilen ürün asetillenmiş ara üründür.***

**Verim:** 1.78 g (% 66) kahverengi katı.

## C) 2,4-Dihidroksibenzonitril oluşumu:



### Reaktifler

6.8 mmol Asetillenmiş ara ürün

20.2 mmol KOH

5.5 ml H<sub>2</sub>O

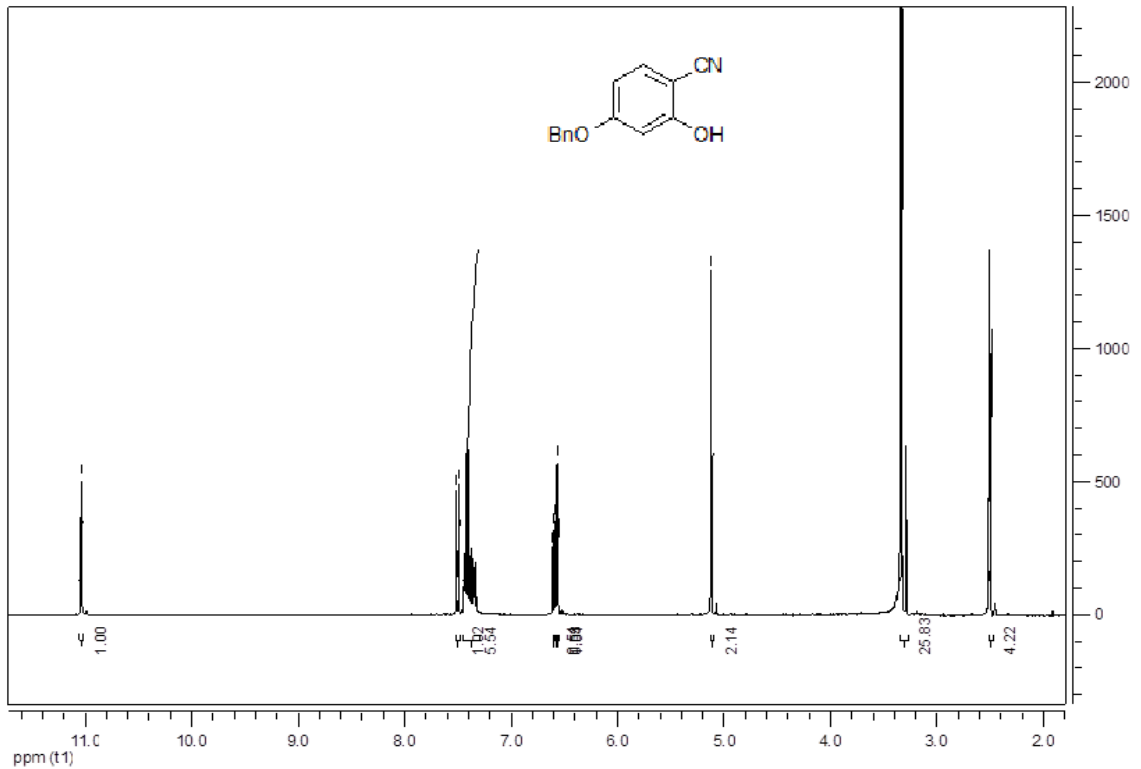
## Yöntem

Asetillenmiş ara ürünün üzerine yavaş yavaş sulu KOH (20.26 mmol KOH, 5.5 ml H<sub>2</sub>O) çözeltisi ilave edilir ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 5 gün karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl<sub>3</sub>) ile kontrol edilir. Elde edilen çözeltiye pH'ı 2 olana kadar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (% 20'lik) ilave edilir ve karışım etil asetat ile ekstrakte edilir, birleştirilen organik fazlar susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulur ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Bileşik **10**'un yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 6.20).

**Verim:** 1.13 g (% 74), açık kahverengi kristal.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 11.03 (s; OH), 7.49 (d; *J* ≈ 8.6 Hz; 1 Ar-H), 7.43-7.30 (m; 5 Ar-H), 6.58 (dd; *J* ≈ 8.6 Hz, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 6.55 (d; *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 5.11 (s; 2H, OCH<sub>2</sub>).

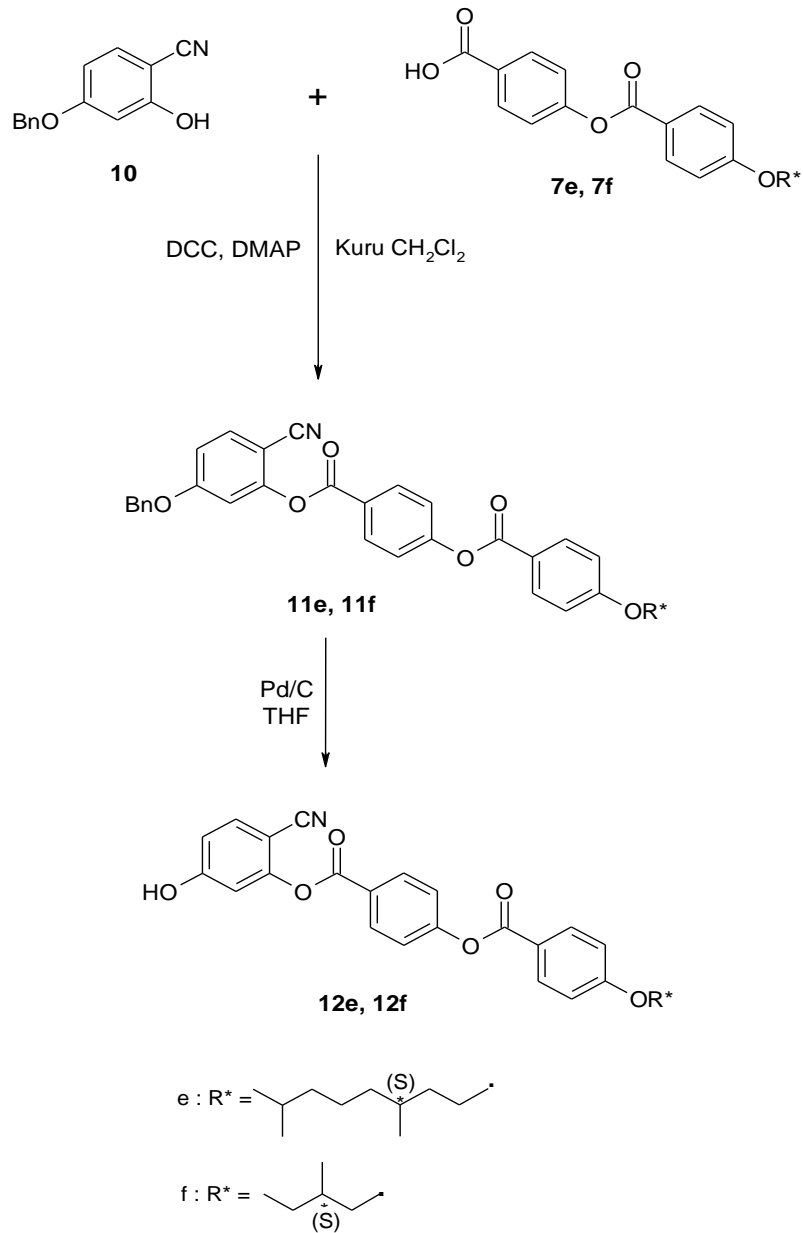


Şekil 6. 20 Bileşik **10**'un <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

### 6.1.1.9 4-Hidroksi-2-[4-[4-(alkiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzonitril Bileşiklerinin Sentezi

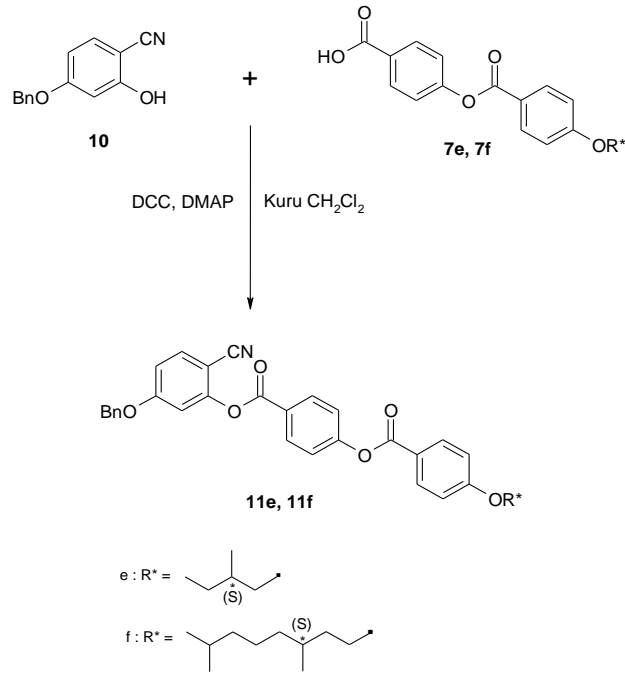
Asimetrik muz şekilli sıvı kristalleri oluşturabilmek amacıyla sentezlenen ara ürün Benzonitril türevleri **12e** ve **12f**'nin eldesi Şekil 6.21'de verilen sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bileşik **11e**, **11f**, **12e** ve **12f**'nin yapısı  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 6.22 - 6.25).



Şekil 6. 21 Bileşik **12e** ve **12f**'nin sentez şeması.

### 6.1.1.9.1 4-Benziloksi-2-{4-[4-(alkiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (**11e** ve **11f**) Bileşiklerinin Sentezi



#### Reaktifler

5 mmol 4-[4-Alkiloksi]benzoiloksi]benzoikasit (**7e** ve **7f**)

5.5 mmol 4-Benziloksi-2-hidroksibenzonitril (**10**)

6.2 mmol DCC

0.5 mmol DMAP

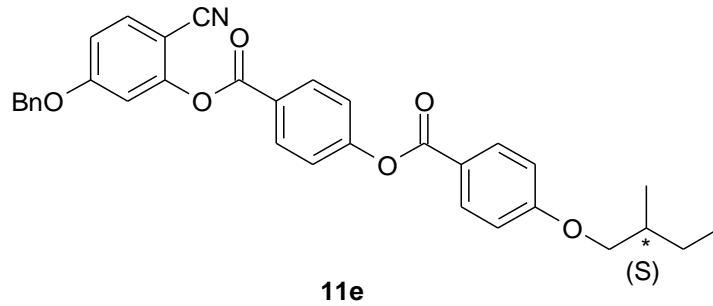
60 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

#### Yöntem

4-Benziloksi-2-{4-[4-(alkiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (**11e** ve **11f**) bileşiklerinin sentezi için 4-[4-(alkiloksi)benzoiloksi]benzoikasit (**7e** ve **7f**) diklorometan içerisinde çözülür ve üzerine 4-benziloksi-2-hidroksi benzonitril, DCC ve DMAP ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında, argon atmosferinde 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl<sub>3</sub>) ile kontrol edilir. Karışım silikajel üzerinden süzülür, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcı yardımı ile uçurulur ve ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, CHCl<sub>3</sub>).

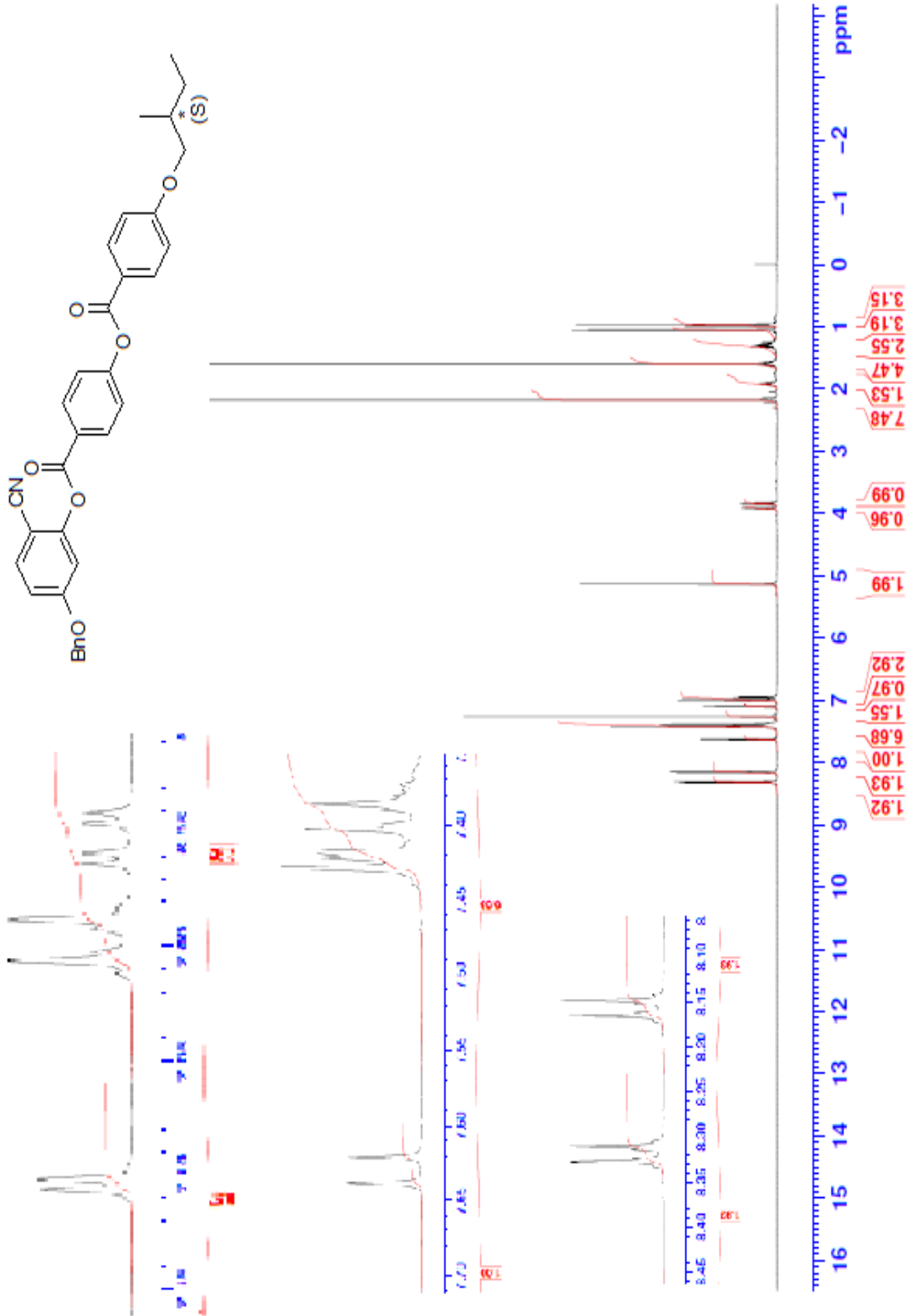
**4-Benziloksi-2-{4-[4-((S)-2-Metilbutiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (11e)**

[54] (C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>N; 535.58 g/mol):



**Verim:** 1.97 g (% 73), beyaz kristal.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.32 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.63 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 1 Ar-H), 7.42-7.36 (m; 5H, 5 Ar-H), 7.39 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H) 7.10 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 6.99 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 5.13 (s; 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 ve 3.84 (2dd, her biri *J* ≈ 8.9 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.95-1.88 (m; 1H, CH), 1.33-1.25 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.97 (t, *J* ≈ 7.4 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

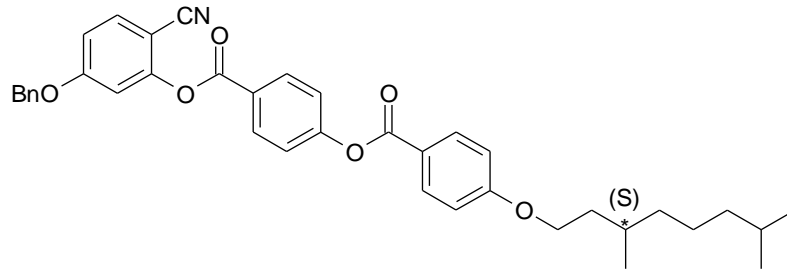


Şekil 6. 22 Bileşik **11e'**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



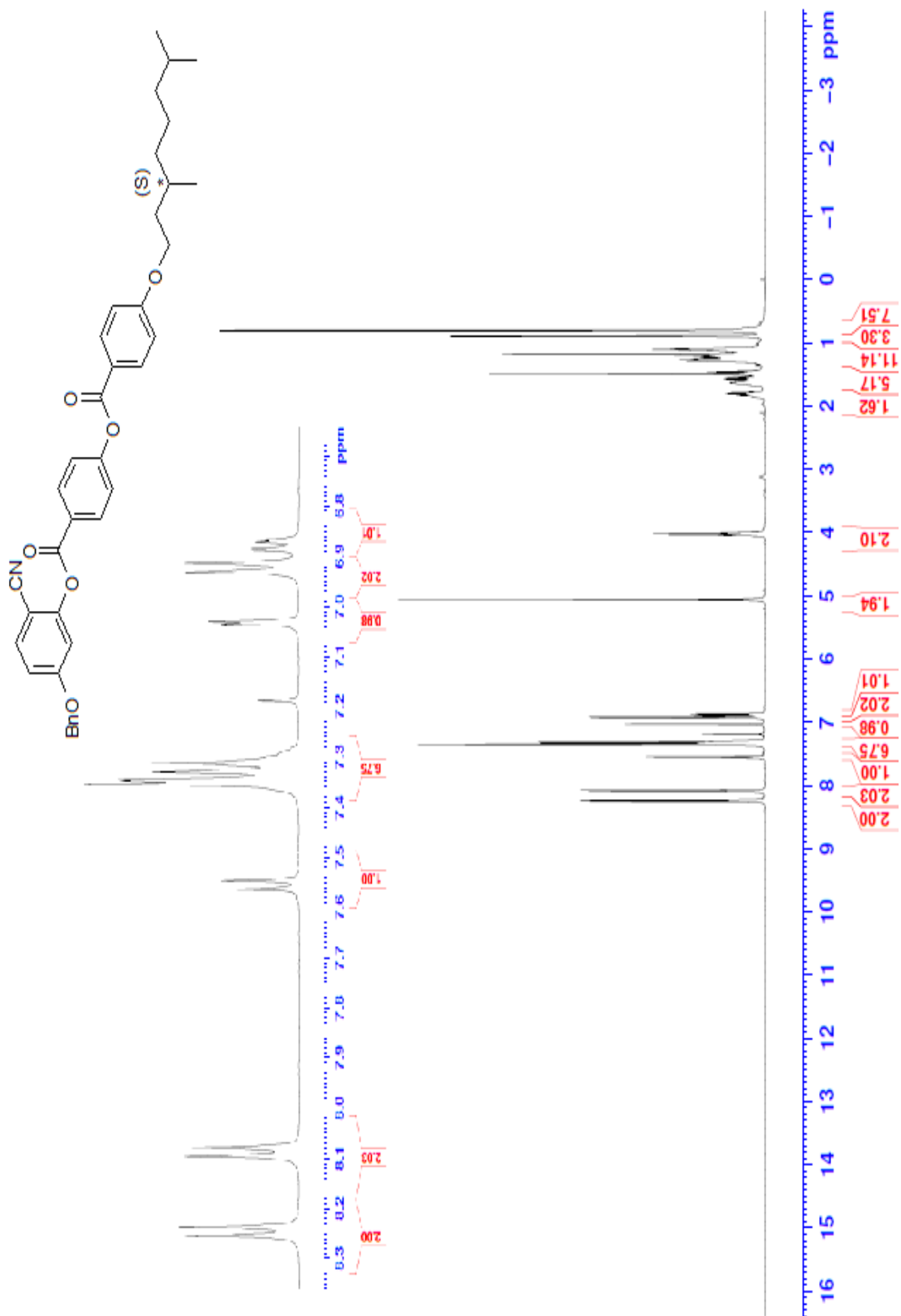
**4-Benziloksi-2-{4-[4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (11f)**

[44] (C<sub>38</sub>H<sub>39</sub>O<sub>6</sub>; 605.722 g/mol):



**Verim:** 2.44 g (% 80), beyaz kristal.

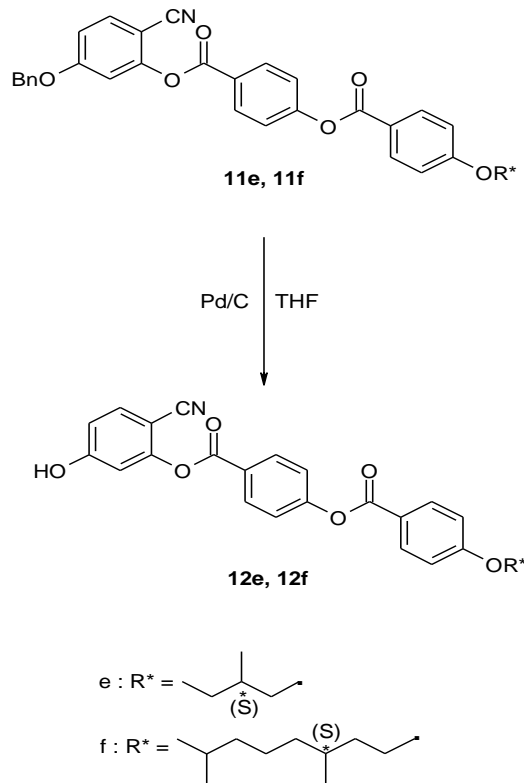
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.24 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 8.08 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.55 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 1 Ar-H), 7.35-7.34 (m; 5H, 5 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.03 (d, *J* = 2.1 Hz; 1 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.87 (dd, *J* ≈ 8.6 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 5.06 (s; 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.06-3.98 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.85-1.77 (m; 1H, CH), 1.67-1.44, 1.36-1.07 (2m; 9H, CH, 4 CH<sub>2</sub>), 0.89 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.81 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 6H, 2 CH<sub>3</sub>).



Şekil 6. 23 Bileşik **11f**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

### 6.1.1.9.2 4-Hidroksi-2-{4-[4-(alkiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (12e ve 12f)

#### Bileşiklerinin Sentezi



#### Reaktifler

1.8 mmol 4-Benziloksi-2-{4-[4-(alkiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (**11e** ve **11f**)

0.3 g Pd/C (% 10 Pd)

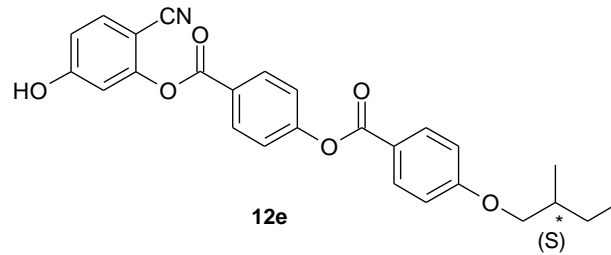
40 ml THF

#### Yöntem

4-Hidroksi-2-{4-[4-(alkiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril bileşiklerinin (**12e** ve **12f**) sentezi için 4-benziloksi-2-{4-[4-(alkiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (**11e** ve **11f**) THF içerisinde çözülür ve argon atmosferinde Pd/C (% 10 Pd) eklenir. Reaksiyon karışımı H<sub>2</sub> atmosferi altında, 4 bar basınçta ve 40 °C'de 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl<sub>3</sub>) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımındaki katalizör, süzgeç kağıdından süzülerek ortamdaki uzaklaştırılır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan) ile saflaştırılır.

**4-Hidroksi-2-{4-[4-((S)-2-Metilbutiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (12e) [54]**

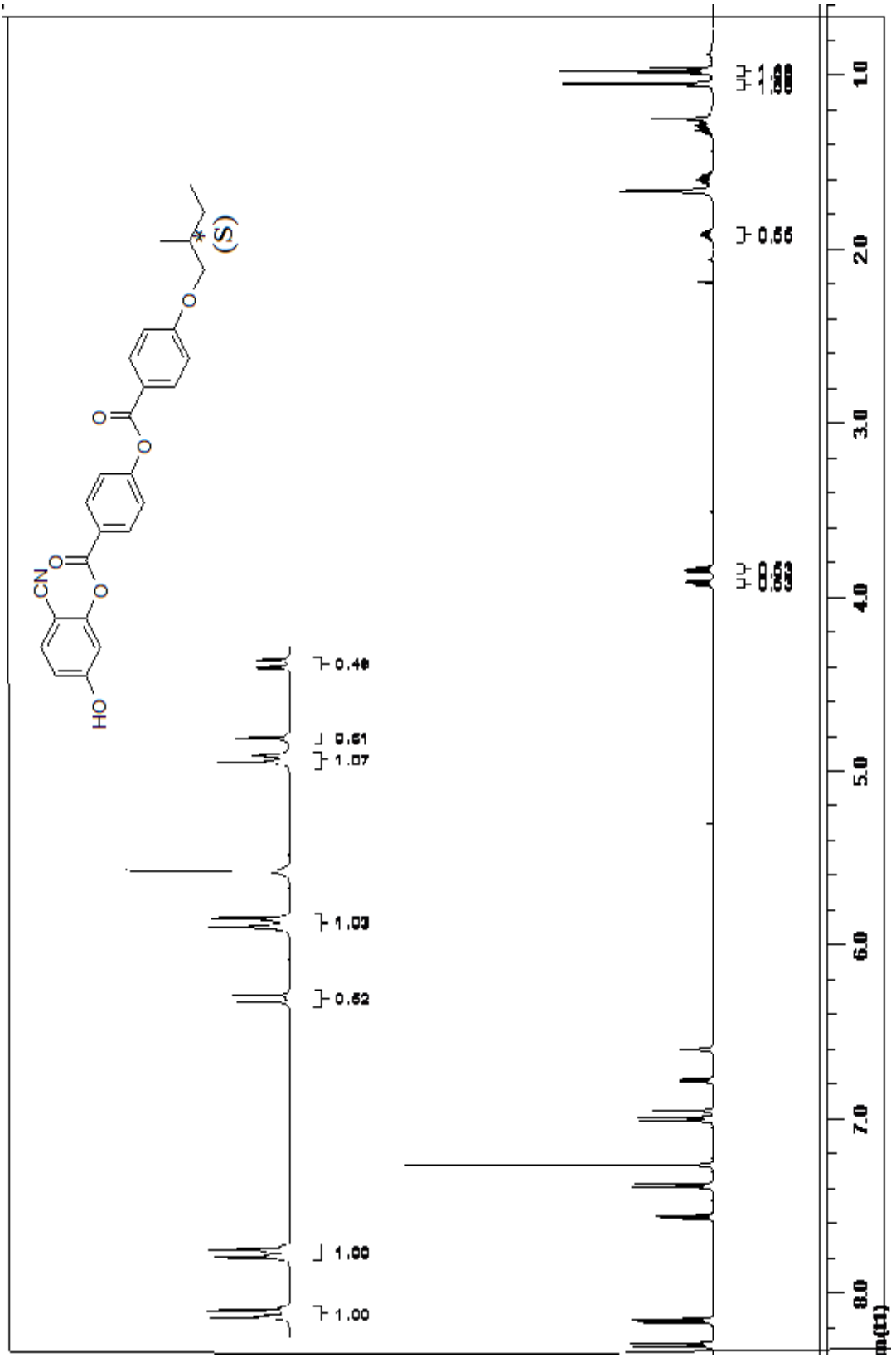
(C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N; 445.5 g/mol):



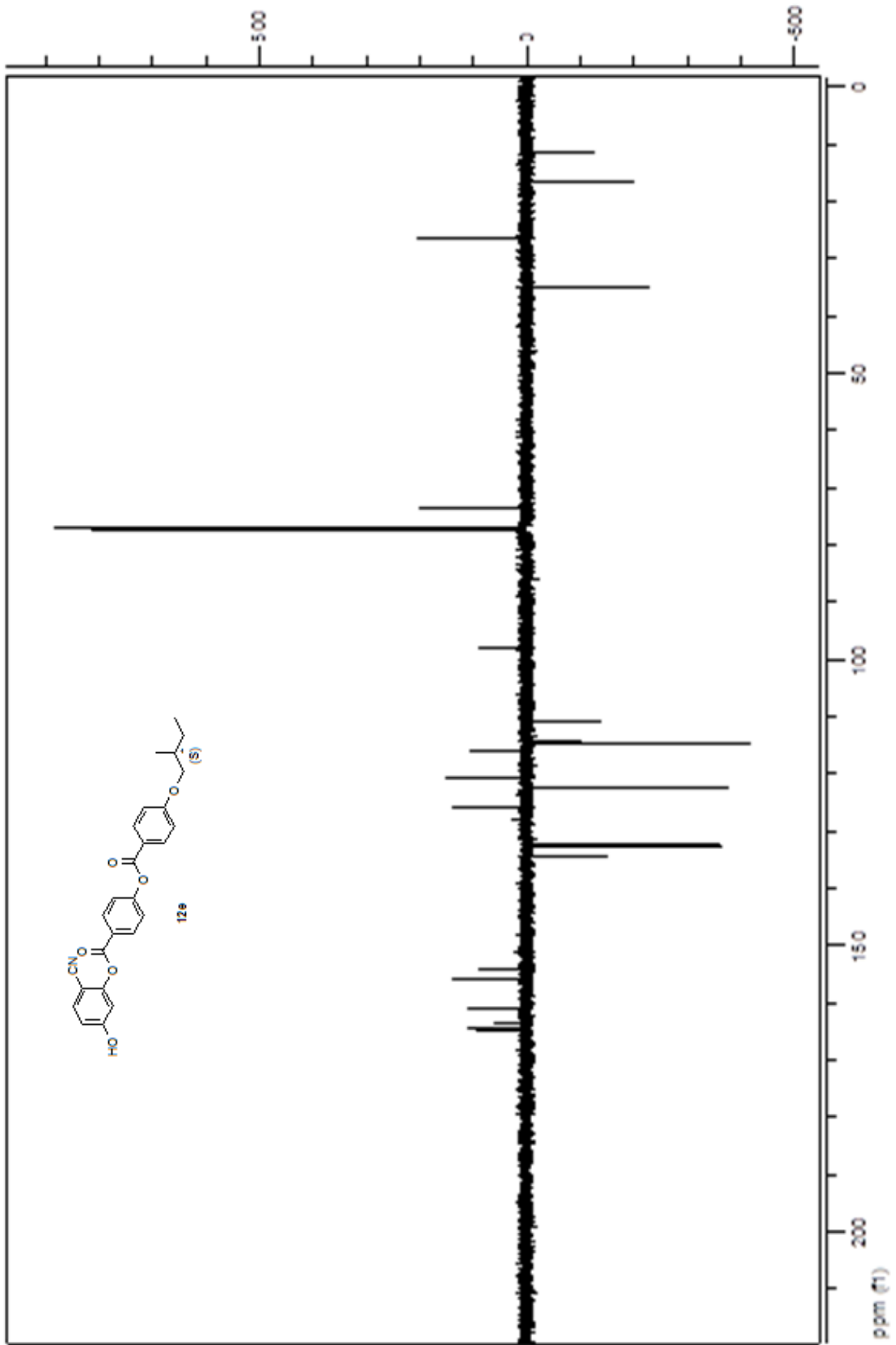
**Verim:** 0.77 g (% 97), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.29 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.56 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 1 Ar-H), 7.38 (d; *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 6.78 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 3.92 ve 3.84 (2dd, her biri *J* ≈ 8.9 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.95-1.88 (m; 1H, CH), 1.33-1.25 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.97 (t, *J* ≈ 7.4 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 164.66, 164.14, (2s; 2 CO), 163.34, 161.01, 155.86, 153.97, 153.94, 125.60, 120.59 (7s; 7 Ar-C), 134.43, 132.53, 132.49, 132.15, 122.37, 114.55, 114.54 (7d; 11 Ar-CH) 115.69 (s; CN), 73.18 (t; OCH<sub>2</sub>), 34.61 (d; CH), 26.06 (t; CH<sub>2</sub>), 34.61, 16.45 (2q; 2 CH<sub>3</sub>).



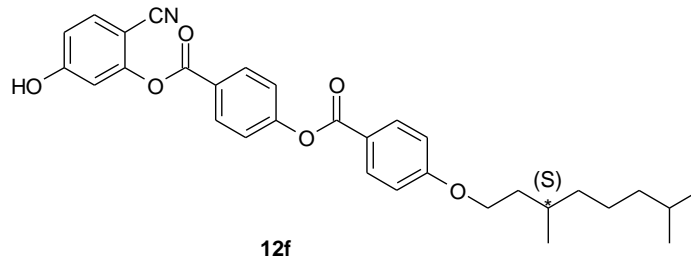
Şekil 6. 24 Bileşik 12e'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



Şekil 6. 25 Bileşik **12e**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

**4-Hidroksi-2-{4-[4- ((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (12f)**

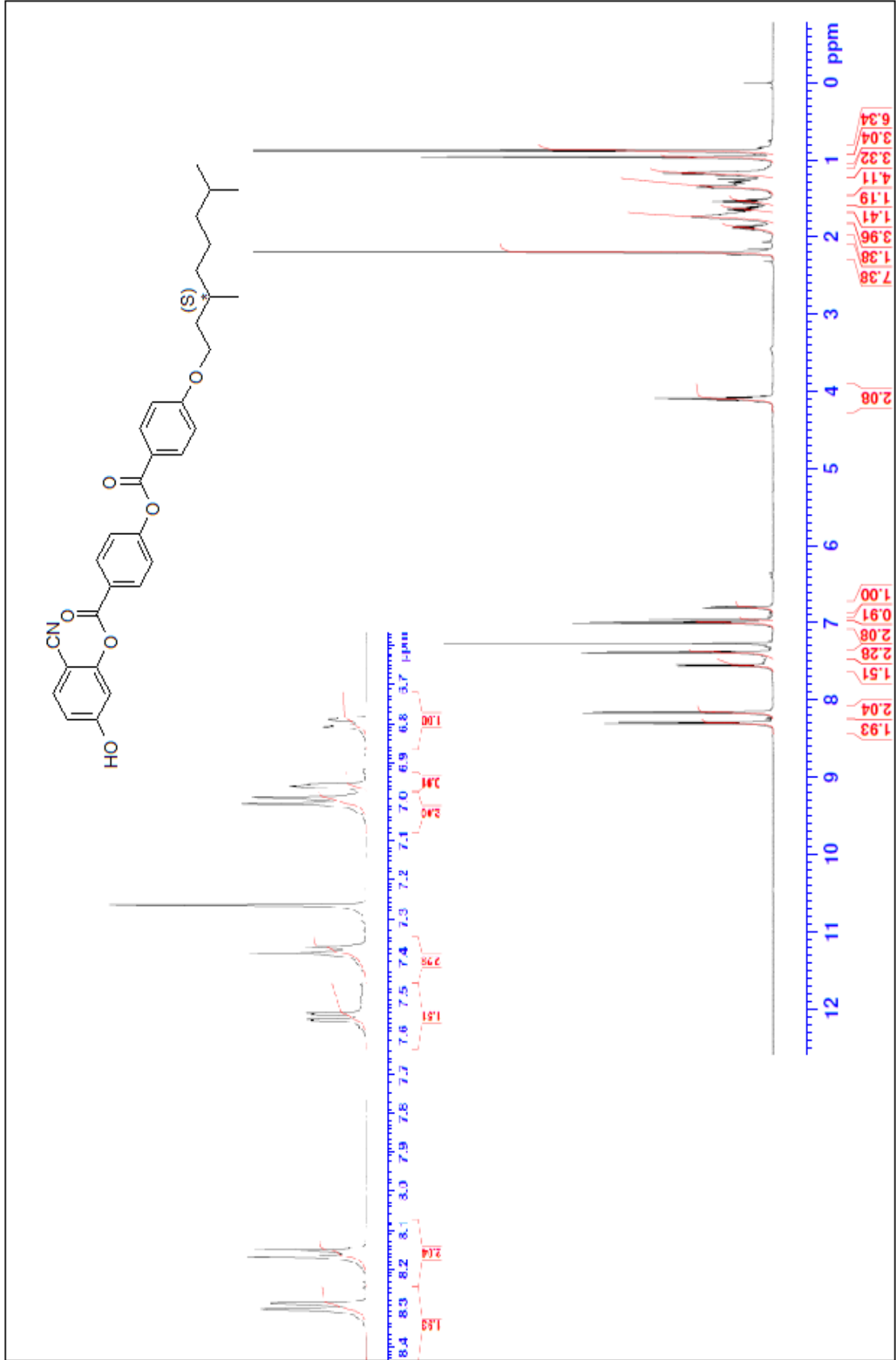
[44] (C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>; 515.59 g/mol):



**Verim:** 0.87 g (% 90), beyaz kristal.

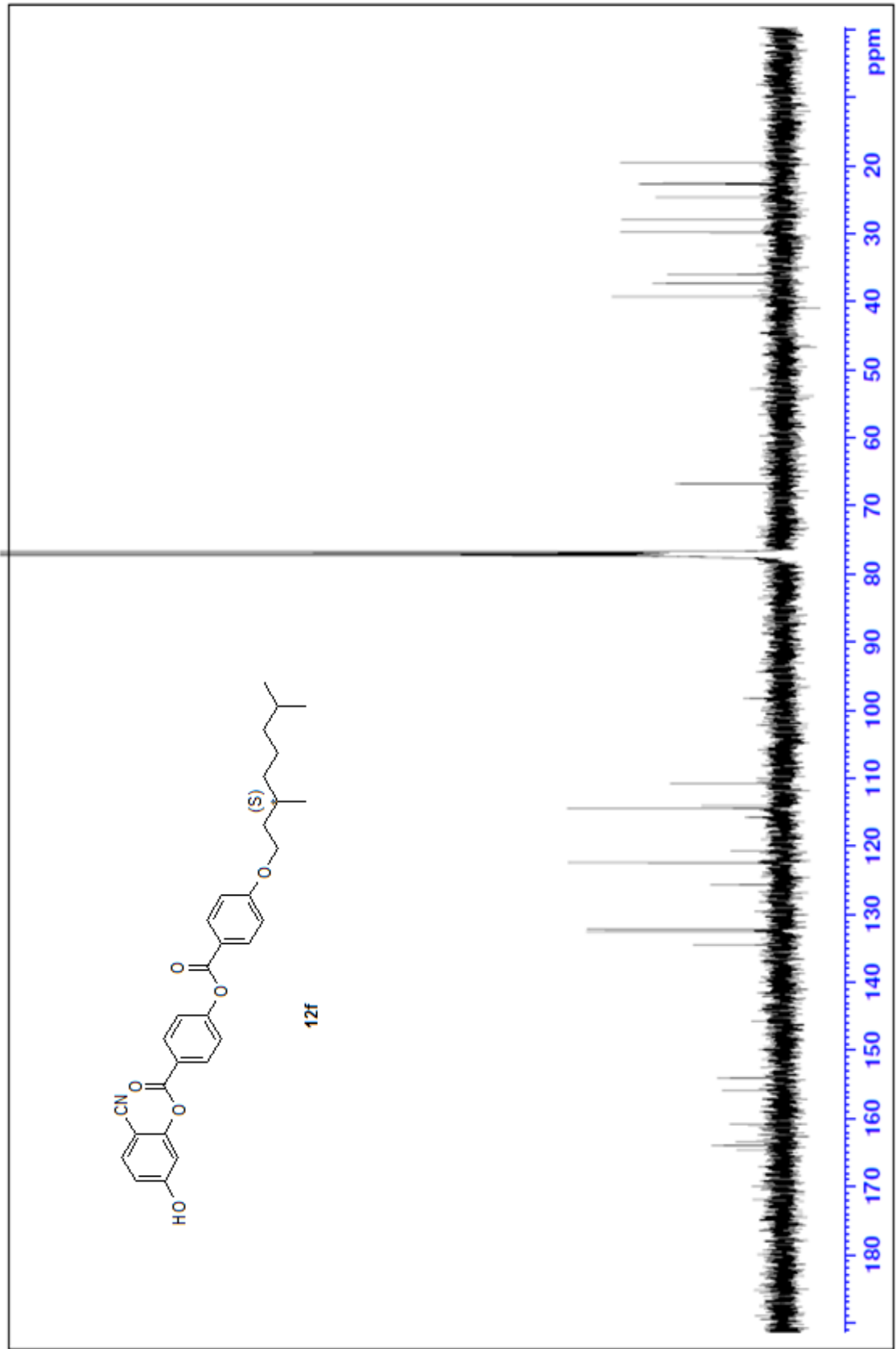
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.29 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.16 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.55 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 1 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d; *J* ≈ 2.1 Hz, 1-Ar-H), 6.79 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 4.13-4.05 (m; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.92-1.84 (m; 1H, CH), 1.80-1.1.50, 1.43-1.13 (2m; 9H, CH, 4 CH<sub>2</sub>), 0.98 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 164.57, 163.95, (2s; 2 CO), 163.31, 160.87, 155.91, 154.04, 153.45, 125.62, 120.72 (7s; 7 Ar-C), 134.51, 132.53, 132.52, 132.25, 122.40, 114.50, 114.40 (7d; 11 Ar-CH) 114.51 (s; CN), 66.77 (t; OCH<sub>2</sub>), 29.93, 27.99 (2d; 2 CH), 39.23, 37.26, 35.99, 24.66 (4t; 4 CH<sub>2</sub>), 22.72, 22.62, 19.65 (3q; 3 CH<sub>3</sub>).



Şekil 6. 26 Bileşik **12f**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

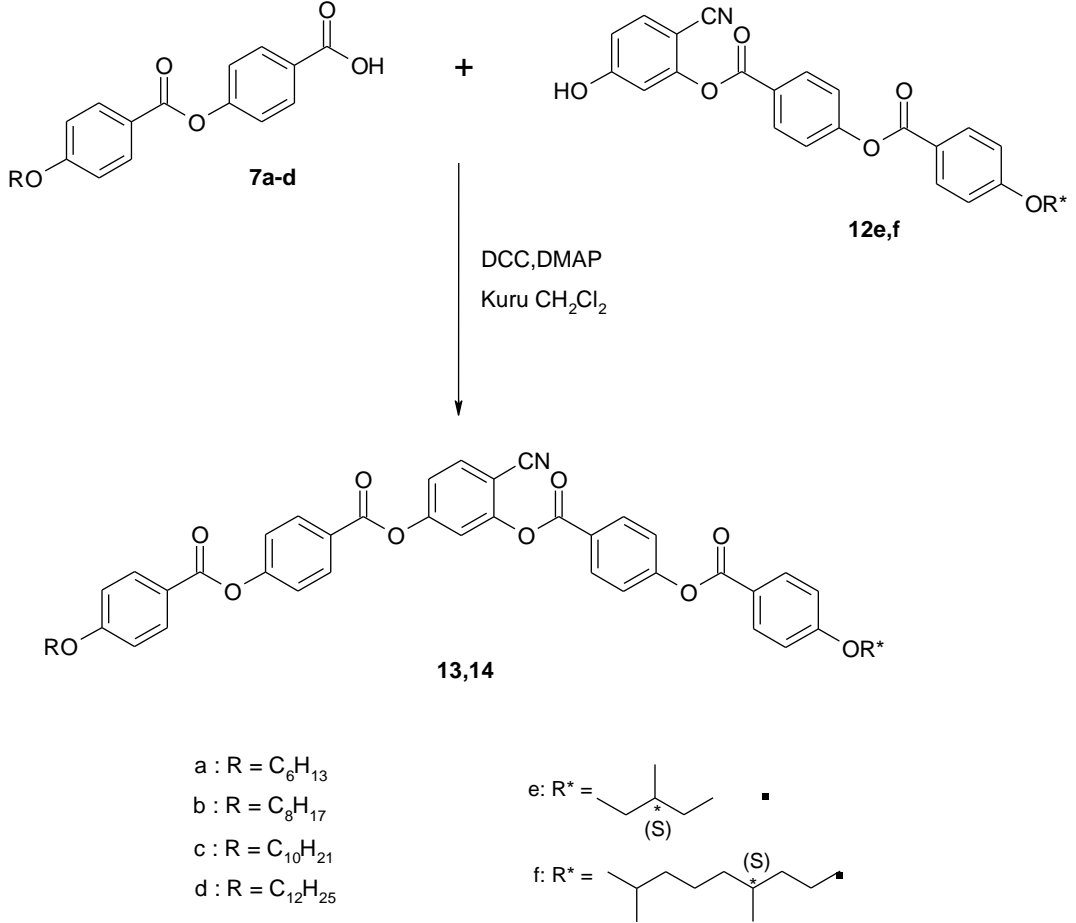




Şekil 6. 27 Bileşik **12f**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

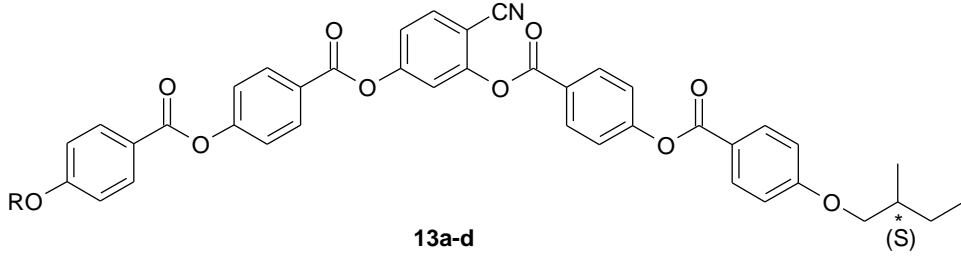
### 6.1.1.10 Mesogenik "Bent-Core" Moleküllerin Sentezi

Siyanorezorsinol merkezi birim içeren asimetrik bent-core bileşikleri **13a-d** ve **14a-d'**'nin sentezi Şekil 6.28'de verilen sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. 28 "Bent-Core" molekülleri **13** ve **14'**ün sentez şeması.

### 6.1.1.10.1 (S) -2-Metilbutiloksi Terminal Zincirli "Bent-Core" Bileşikleri



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

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

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

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

#### Reaktifler

1.2 mmol 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoikasit (**7a-d**)

1.3 mmol 4-Hidroksi-2-{4-[4-((S)-2-metilbutiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (**12e**)

1.4 mmol DCC

0.1 mmol DMAP

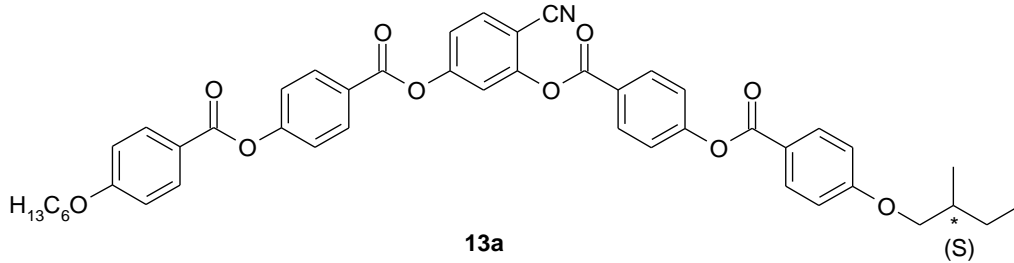
50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

#### Yöntem

Yeni muz şekilli asimetrik siyanorezorsinol serisi **13a-d**'nin sentezi için uygun 4-[4-(alkiloksi)benzoiloksi]benzoikasit (**7a-d**) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözülerek, üzerine 4-hidroksi-2-{4-[4-((S)-2-metilbutiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (**12e**), DCC ve DMAP ilave edilir ve oda sıcaklığında argon gazı altında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl<sub>3</sub>) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülerek CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, CHCl<sub>3</sub>).

Yeni Bileşik **13a-d**'nin yapısı <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 6.29 – 6.36).

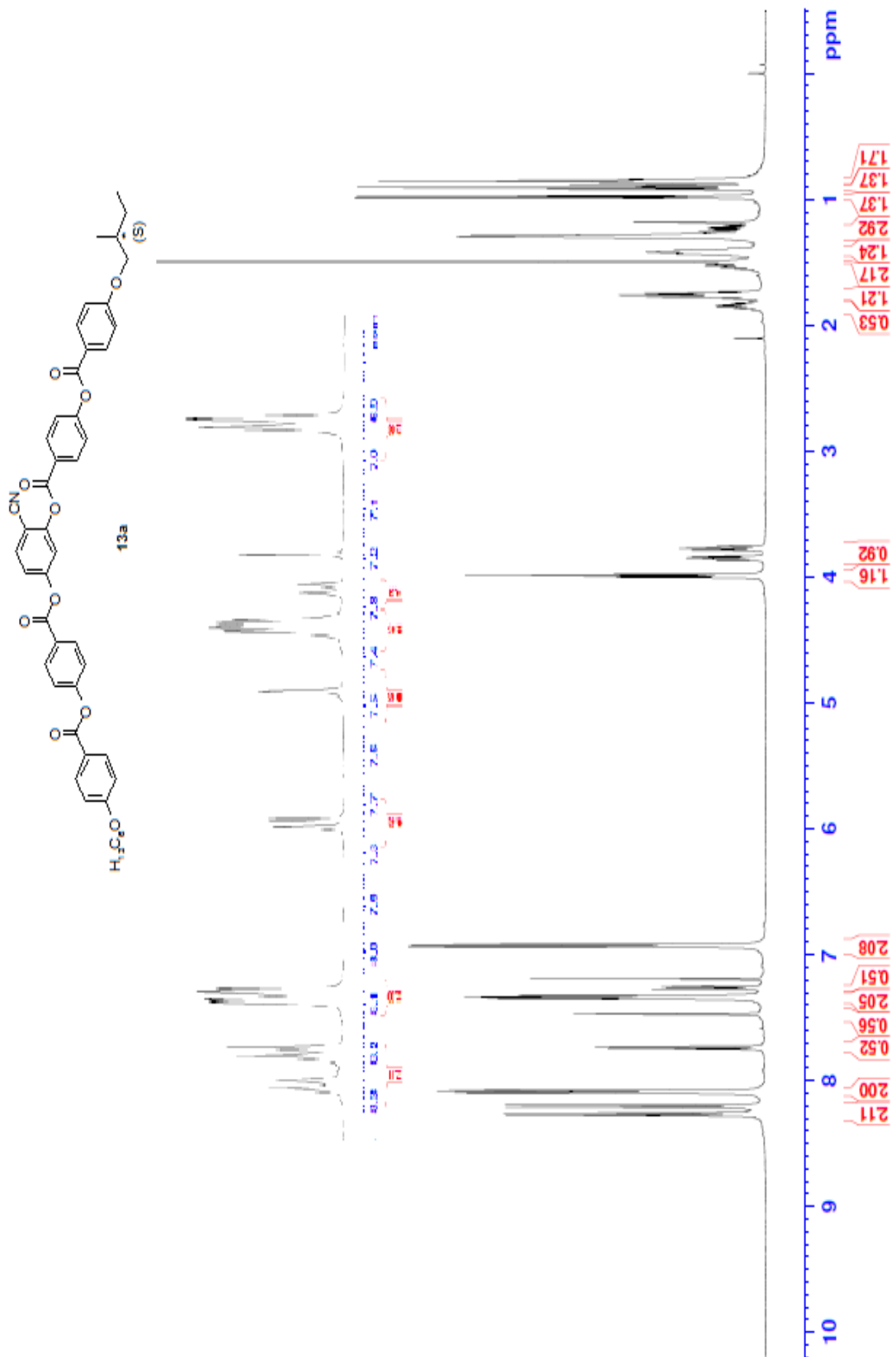
**4-{4-[4-(Hekziloksi)benzoioksi]benzoioksi}-2-{4-[4-((S)-2-metilbutiloksi)benzoioksi]benzoioksi}benzonitril (13a)** (C<sub>46</sub>H<sub>43</sub>O<sub>10</sub>N; 787.68 g/mol):



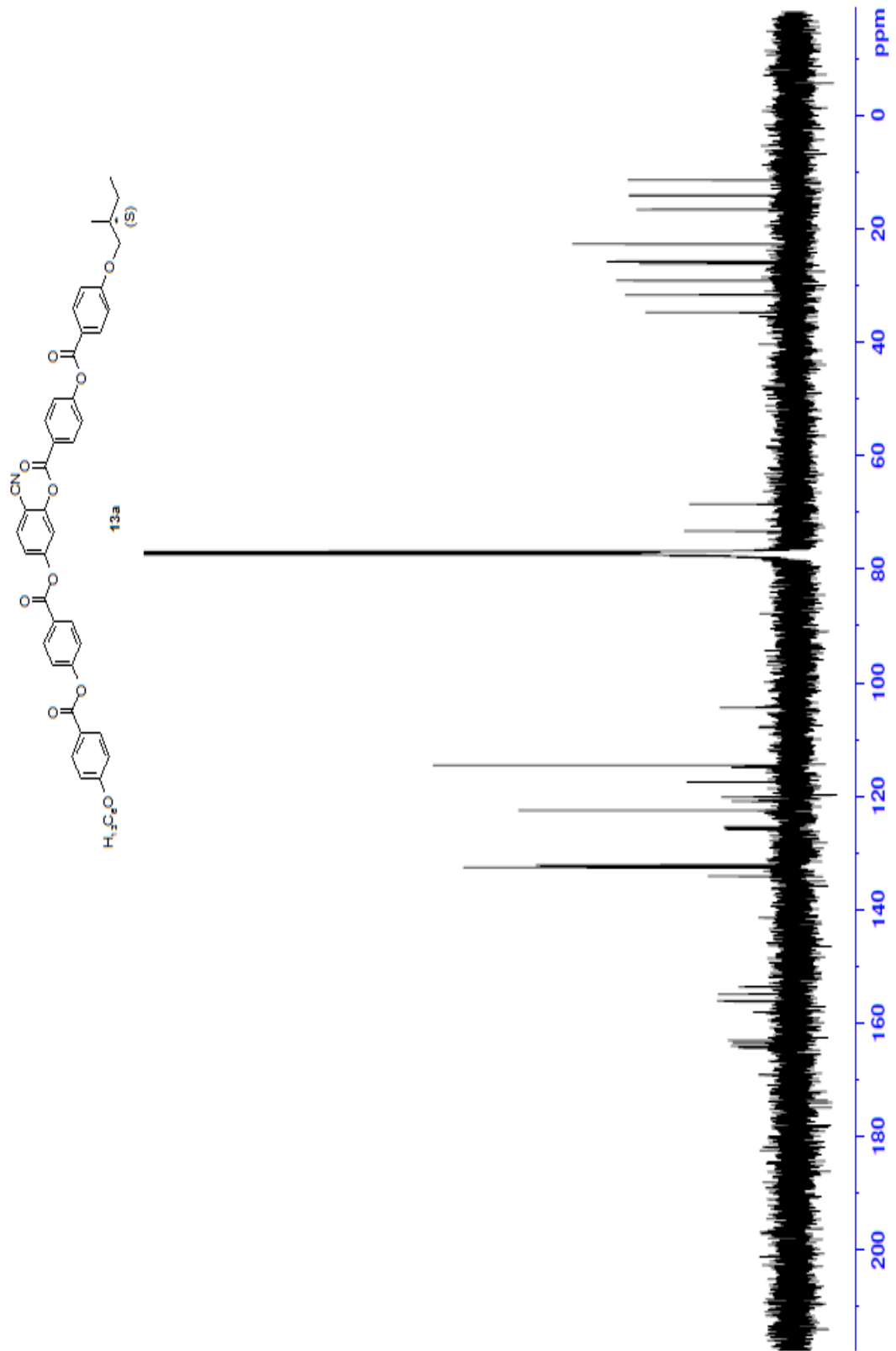
**Verim:** 0.36 g (% 38), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.26 (d, *J* = 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.2 (d, *J* = 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.08 (d, *J* = 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.07 (d, *J* = 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.73 (d, *J* = 8.6 Hz; 1 Ar-H), 7.47 (d, *J* = 2.1 Hz; 1 Ar-H), 7.33 (d, *J* = 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* = 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.25 (dd, *J* = 8.6 Hz ve *J* = 2.1 Hz; 1 Ar-H), 6.92 (d, *J* = 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* = 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.99 (t, *J* = 6.5 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 ve 3.85 (2dd, her biri *J* = 8.9 Hz ve *J* = 6.1 Hz; 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.82 (m; H, CH), 1.79-1.73 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.56-1.39 (m; 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 1.32-1.18 (m; 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 0.98 (d, *J* = 6.7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, *J* = 7.4 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.85 (t, *J* = 6.9 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 164.26, 164.22, 163.91, 163.32 (4s; 4 CO), 164.25, 162.93, 156.07, 155.93, 154.80, 153.48, 125.71, 125.33, 120.80, 120.76, 104.28 (11s; 11 Ar-C), 133.99, 132.47, 132.45, 132.28, 132.03, 122.43, 122.37, 120.06, 117.44, 114.48, 114.47 (11d; 19 Ar-CH), 114.80 (s; CN), 73.18, 68.42 (t; 2 OCH<sub>2</sub>), 34.64 (m; CH), 31.55, 29.06, 26.09, 25.66, 22.60 (5t; 5 CH<sub>2</sub>), 16.50, 14.04, 11.32 (3q; 3CH<sub>3</sub>).

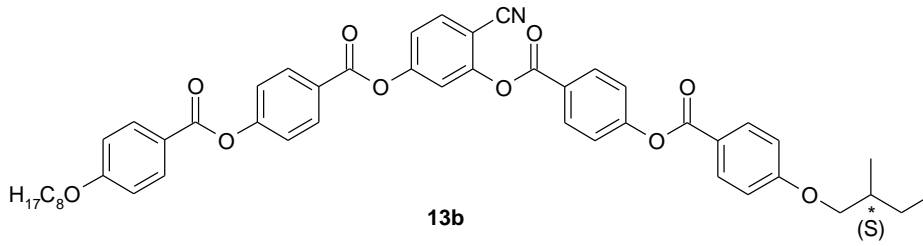


Şekil 6. 29 Bileşik **13a**'nın <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 6. 30 Bileşik **13a**'nın <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

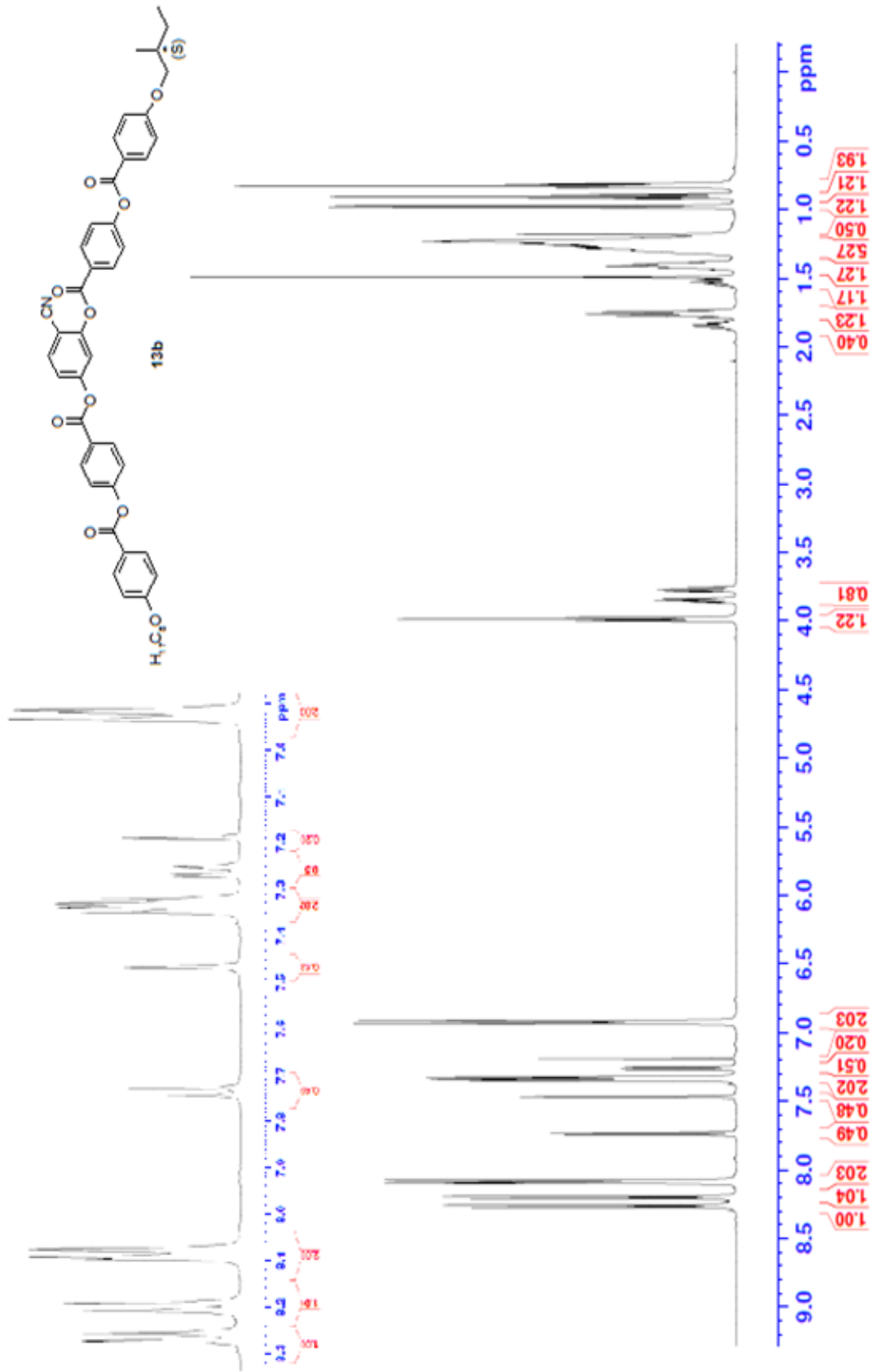
**4-{4-[4-(Oktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-2-{4-[4-((S)-2-metilbutiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (13b)** (C<sub>48</sub>H<sub>47</sub>O<sub>10</sub>N; 815.73 g/mol):



**Verim:** 0.34 g (% 35), beyaz kristal.

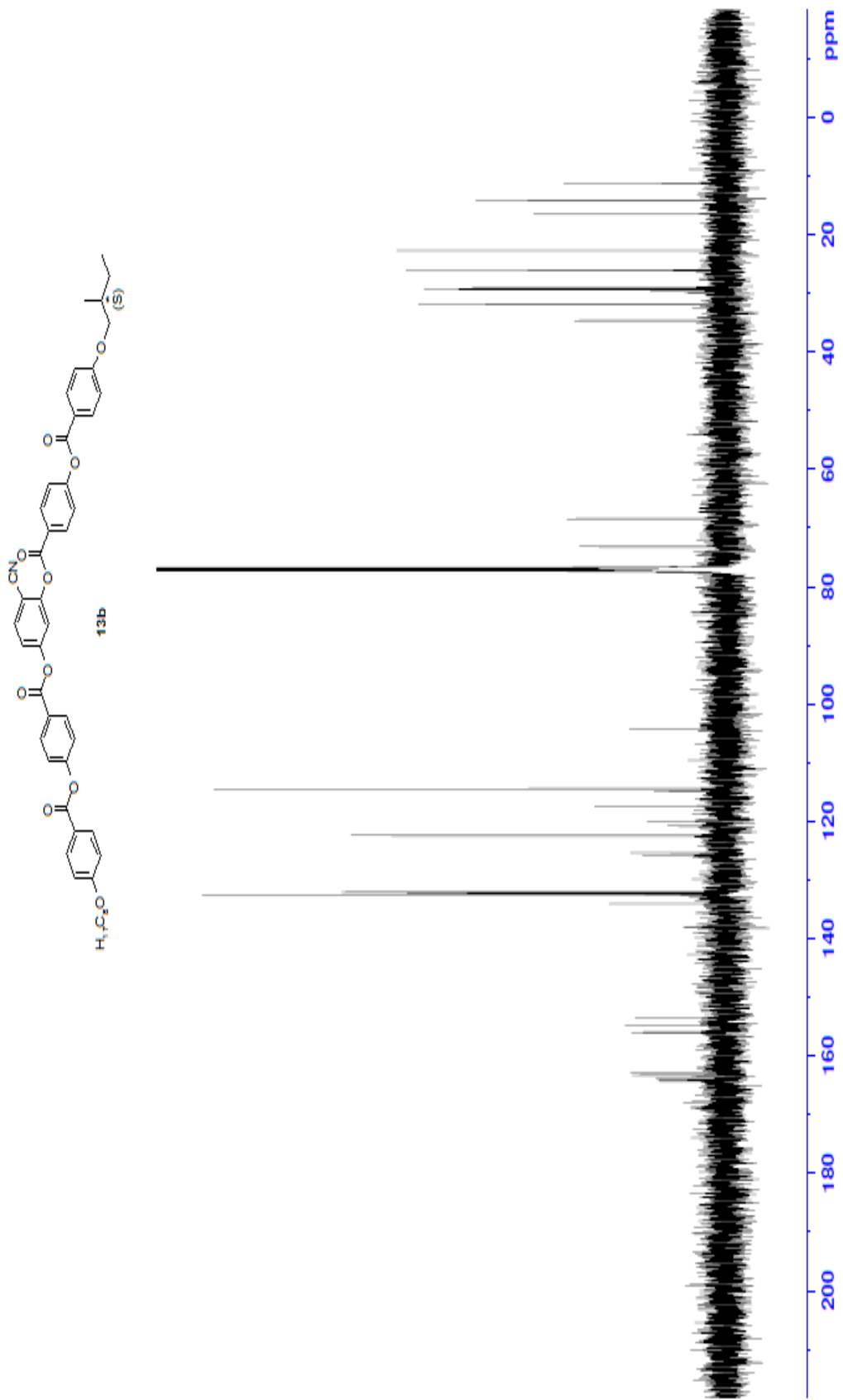
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.26 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.19 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.08 (2d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.73 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 1 Ar-H), 7.46 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 7.33 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.26 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 ve 3.85 (2dd, her biri *J* ≈ 8.9 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.81 (m; 1H, CH), 1.78-1.73, 1.56-1.48, 1.44-1.38 (3m; 6H, 3 CH<sub>2</sub>), 1.32-1.18 (m; 8H, 4 CH<sub>2</sub>), 0.98 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, *J* ≈ 7.4 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.82 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 164.27, 164.22, 163.91, 163.32 (4s; 4 CO), 164.25, 162.94, 156.07, 155.92, 154.79, 153.47, 125.71, 125.32, 120.81, 120.78, 104.27 (11s; 11 Ar-C), 134.01, 132.47, 132.45, 132.29, 132.04, 122.44, 122.39, 120.08, 117.45, 114.46, 114.45 (11d; 19 Ar-CH), 114.82 (s; CN), 73.17, 68.42 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 34.64 (CH), 31.82, 29.34, 29.24, 29.09, 26.09, 26.00, 22.68 (7t; 7 CH<sub>2</sub>), 16.51, 14.13, 11.33 (3q; 3 CH<sub>3</sub>).



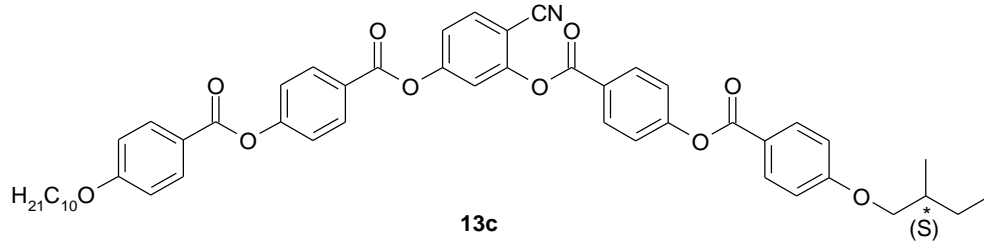
Şekil 6. 31 Bileşik **13b**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.





Şekil 6. 32 Bileşik **13b**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

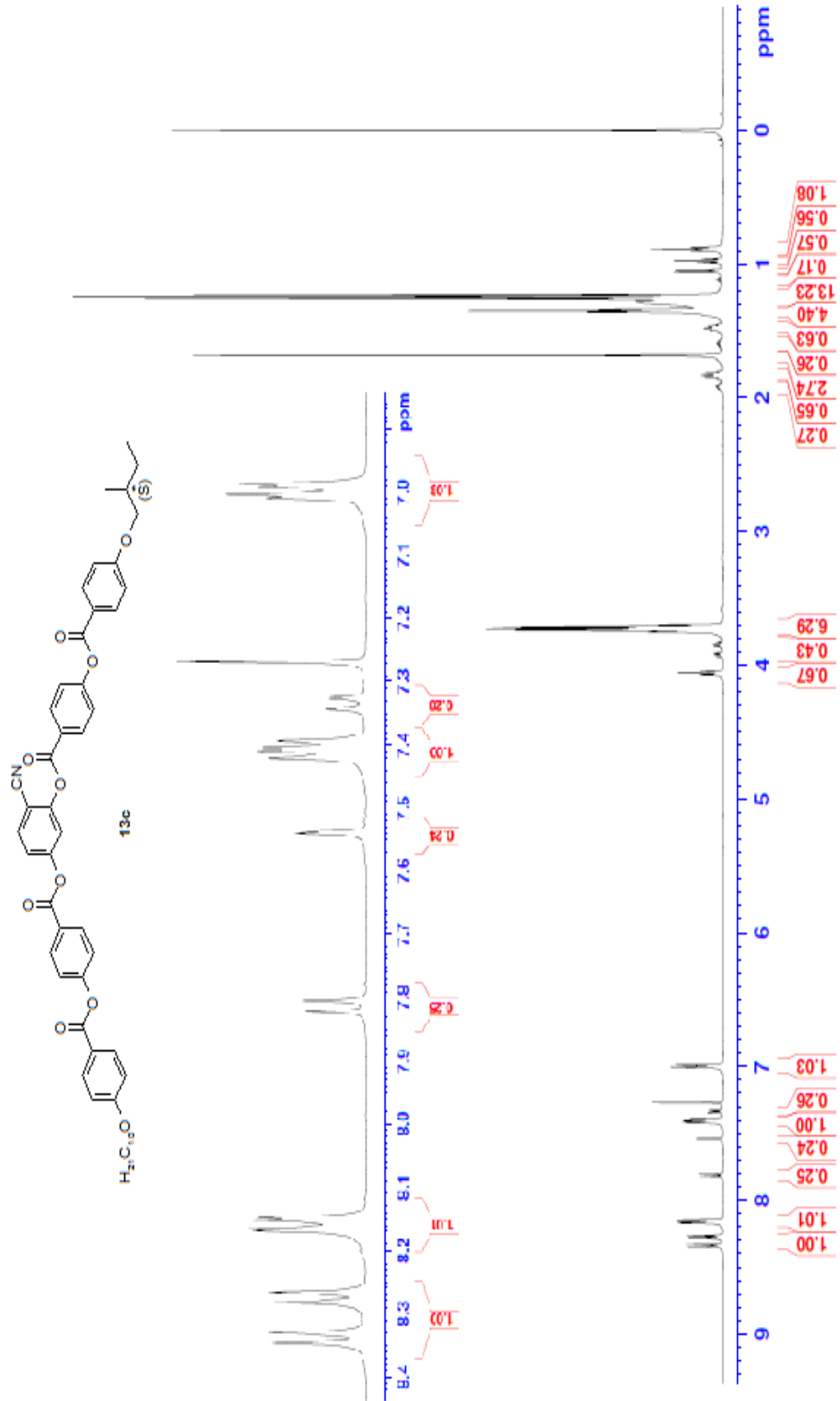
**4-{4-[4-(Desiloksi)benzoioksi]benzoioksi}-2-{4-[4-((S)-2-metilbutiloksi)benzoioksi]benzoioksi}benzonitril (13c)** (C<sub>50</sub>H<sub>51</sub>O<sub>10</sub>N; 843.791 g/mol):



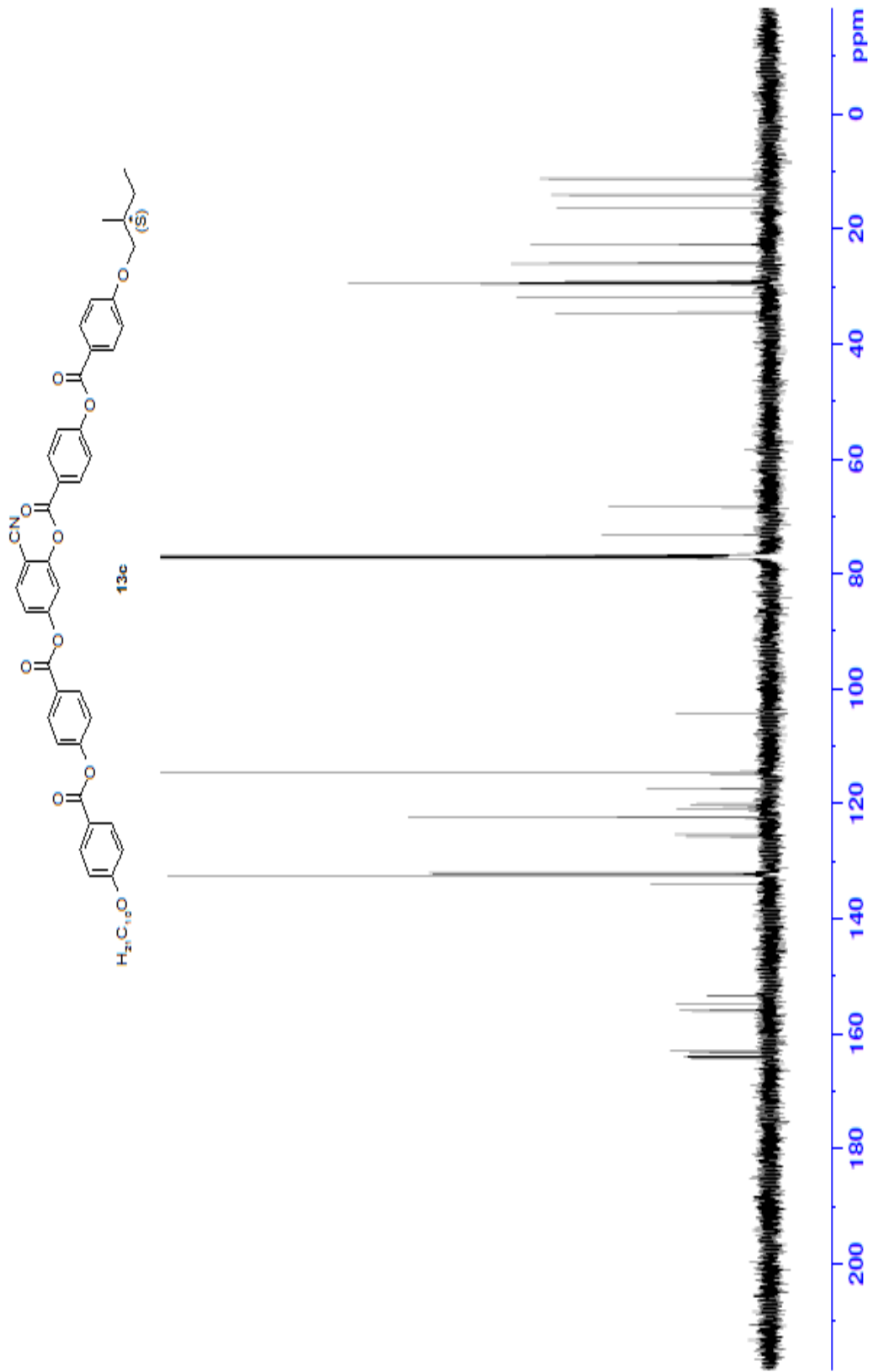
**Verim:** 0.39 g (% 39), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.30 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 8.27 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 8.16 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.81 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 1 Ar-H), 7.53 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 7.42 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.41 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.33 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 7.00 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.05 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.92 ve 3.84 (2dd, her biri *J* ≈ 8.9 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.95-1.89 (m; 1H, CH), 1.86-1.80 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.51-1.45 (m; 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 1.38-1.20 (m; 12H, 6 CH<sub>2</sub>), 1.05 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.97 (t, *J* ≈ 7.4 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 164.27, 164.02, 163.88, 163.32 (4s; 4 CO), 164.23, 162.94, 156.05, 155.90, 154.78, 153.46, 125.69, 125.30, 120.81, 120.79, 104.27 (11s; 11 Ar-C), 134.00, 132.47, 132.46, 132.28, 132.03, 122.43, 122.38, 120.08, 117.44, 114.47, 114.45 (11d; 19 Ar-CH), 114.80 (s; CN), 73.16, 68.41 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 34.63 (m; CH), 31.90, 29.70, 29.55, 29.36, 29.32, 29.07, 26.07, 25.98, 22.69 (9t; 9 CH<sub>2</sub>), 16.50, 14.15, 11.33 (3q; 3 CH<sub>3</sub>).

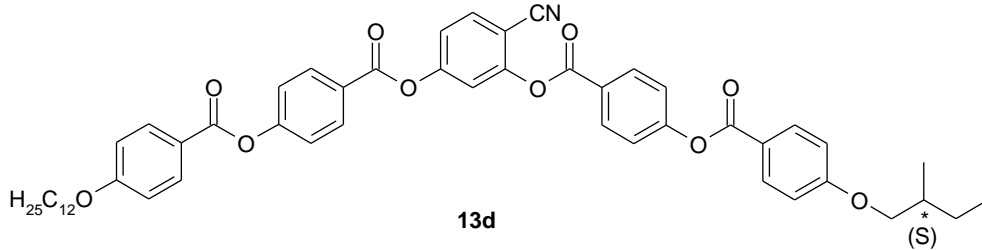


Şekil 6. 33 Bileşik **13c**'nin  $^1H$ -NMR spektrumu.



Şekil 6. 34 Bileşik **13c**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

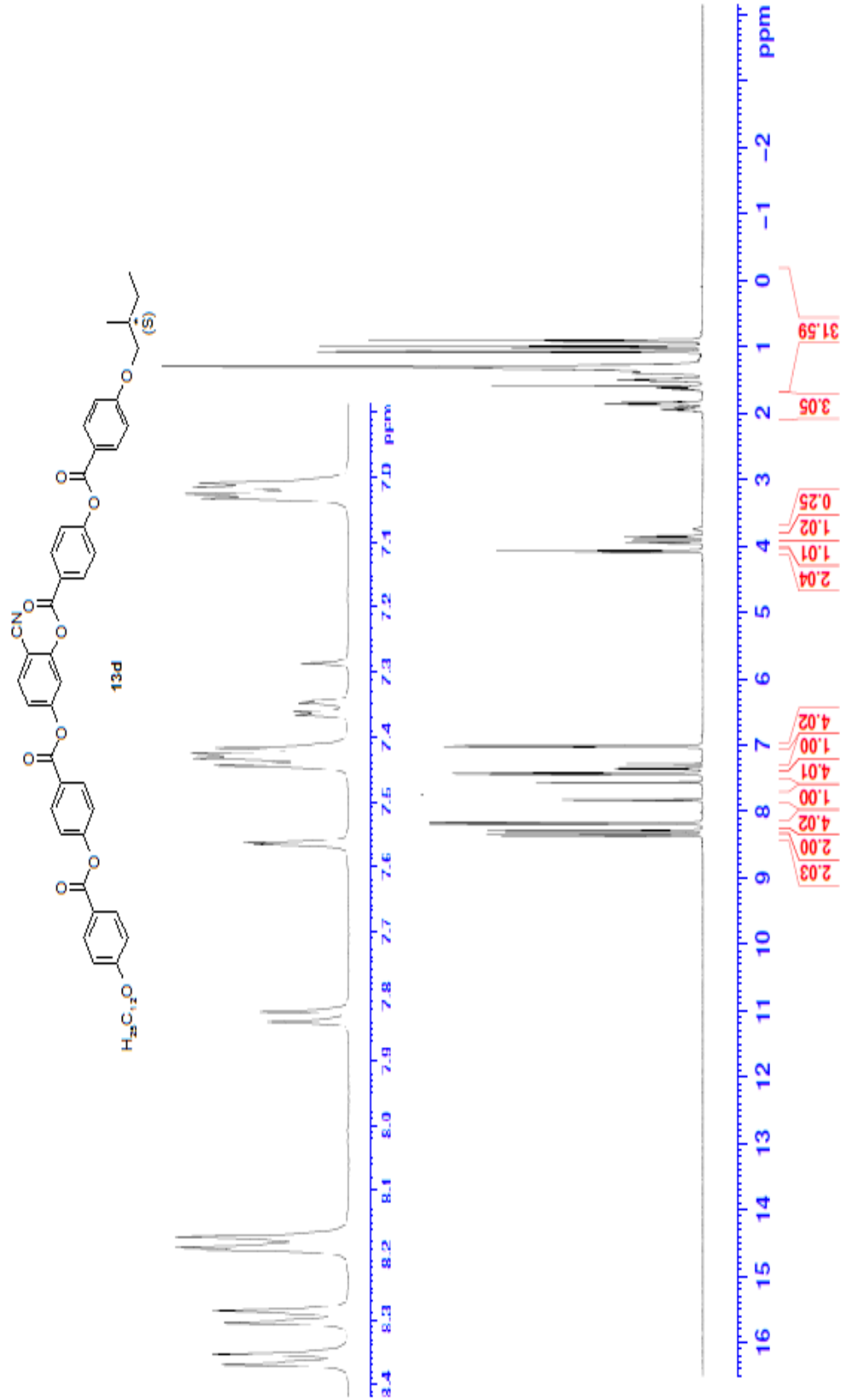
**4-{4-[4-(Dodesiloksi)benzoioksi]benzoioksi}-2-{4-[4-((S)-2-metilbutiloksi)benzoioksi]benzoioksi}benzonitril (13d)** (C<sub>52</sub>H<sub>55</sub>O<sub>10</sub>N; 871.844 g/mol):



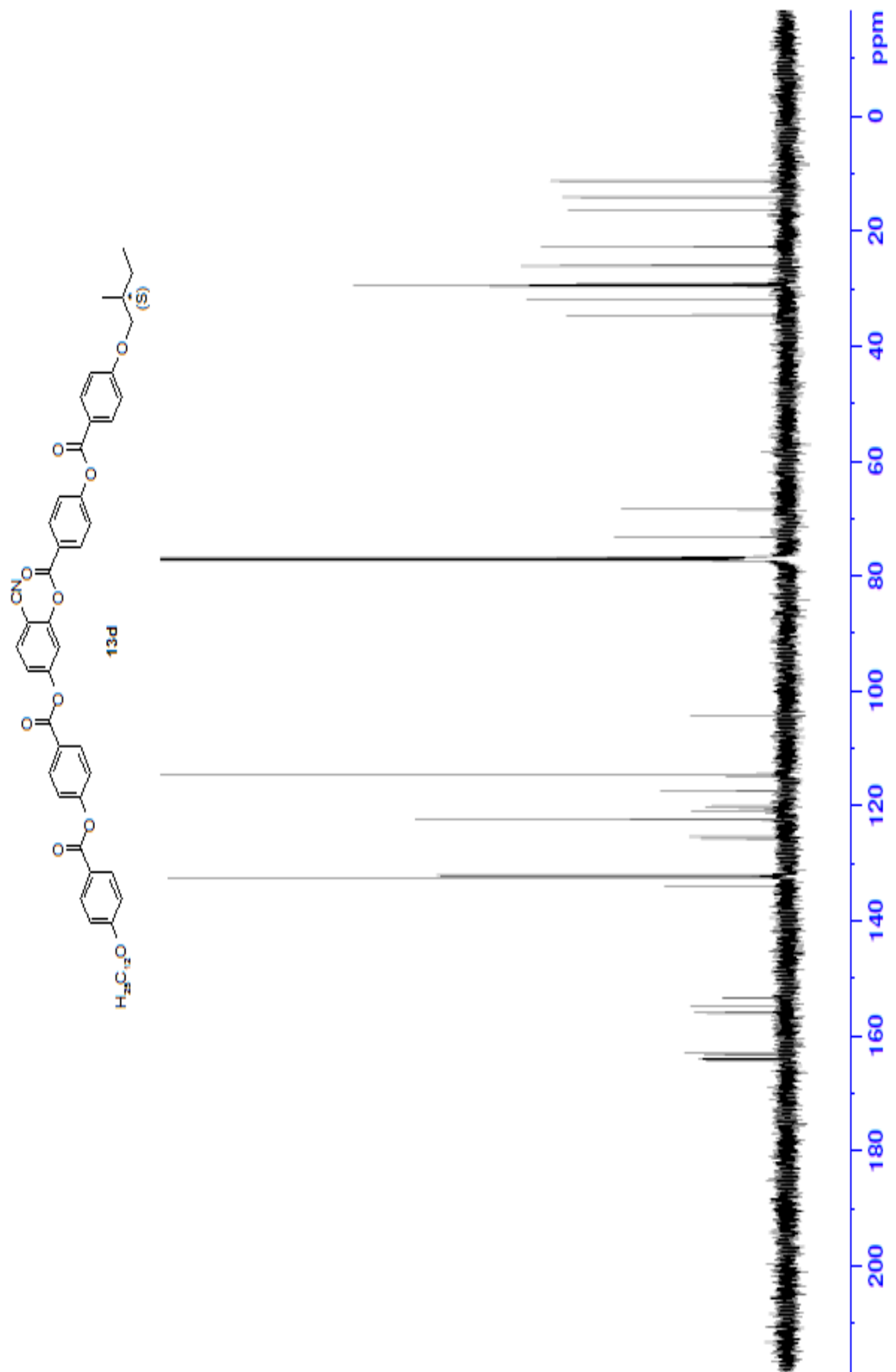
**Verim:** 0.29 g (% 28), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.36 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.29 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.18 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.17 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.83 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 1 Ar-H), 7.56 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 7.43 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.42 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.35 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 7.02 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.01 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 4.08 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.94, 3.86 (2dd, *J* ≈ 8.9 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 1.98-1.94 (m; 1H, CH), 1.88-1.82 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.66-1.58 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.47 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.25 (m; 16H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.07 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.97 (t, *J* ≈ 7.4 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.91 (t, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 164.26, 164.04, 163.92, 163.32 (4s; 4 CO), 164.22, 162.94, 156.07, 155.92, 154.79, 153.43, 125.71, 125.32, 120.81, 120.79, 104.27 (11s; 11 Ar-C), 134.00, 132.47, 134.46, 132.29, 132.04, 122.44, 122.38, 120.08, 117.44, 114.46, 114.45 (11d; 19 Ar-CH), 114.82 (CN), 73.17, 68.42 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 34.64 (m; CH), 31.94, 29.68, 29.65, 29.61, 29.57, 29.37, 29.36, 29.09, 26.09, 25.99, 22.71 (11t; 11 CH<sub>2</sub>), 16.50, 14.15, 11.33 (3q; 3 CH<sub>3</sub>).

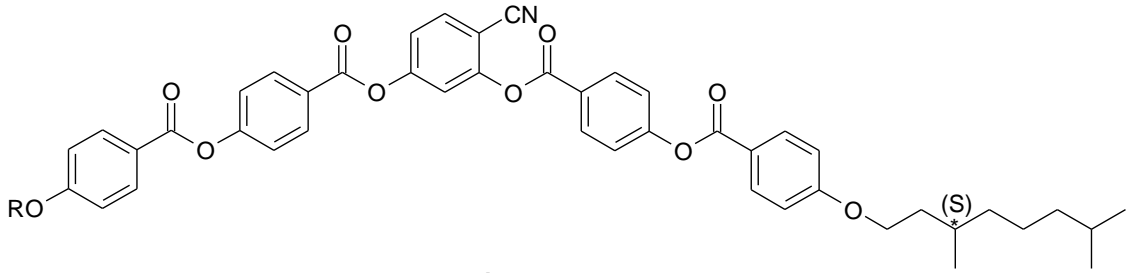


Şekil 6. 35 Bileşik **13d**'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



Şekil 6. 36 Bileşik **13d**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

### 6.1.1.10.2 (S)-3,7-Dimetiloktiloksi Terminal Zincirli "Bent-Core" Bileşikleri



**14a-d**

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

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

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

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

#### Reaktifler

1.3 mmol 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoikasit (**7a-d**)

1.4 mmol 4-Hidroksi-2-{4-[4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (**12f**)

1.6 mmol DCC

0.1 mmol DMAP

50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

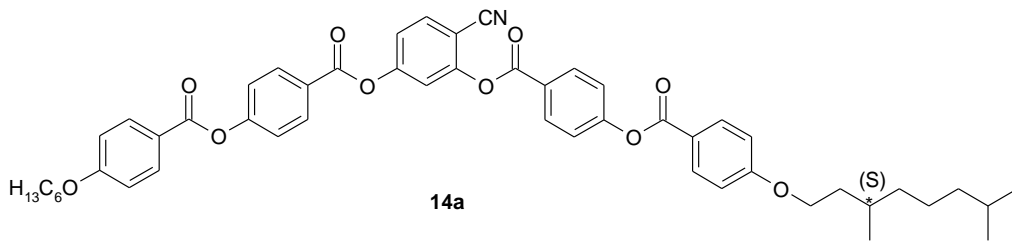
#### Yöntem

Yeni muz şekilli asimetrik siyanorezorsinol serisi **14a-d**'nin sentezi için uygun 4-[4-(alkiloksi)benzoiloksi]benzoikasit (**7a-d**) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözülerek, üzerine 4-hidroksi-2-{4-[4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (**12f**), DCC ve DMAP ilave edilir. Oda sıcaklığında argon gazı altında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl<sub>3</sub>) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülerek CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, CHCl<sub>3</sub>).

Yeni Bileşik **14a-d**'nin yapısı <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (bkz. Şekil 6.37-6.44).



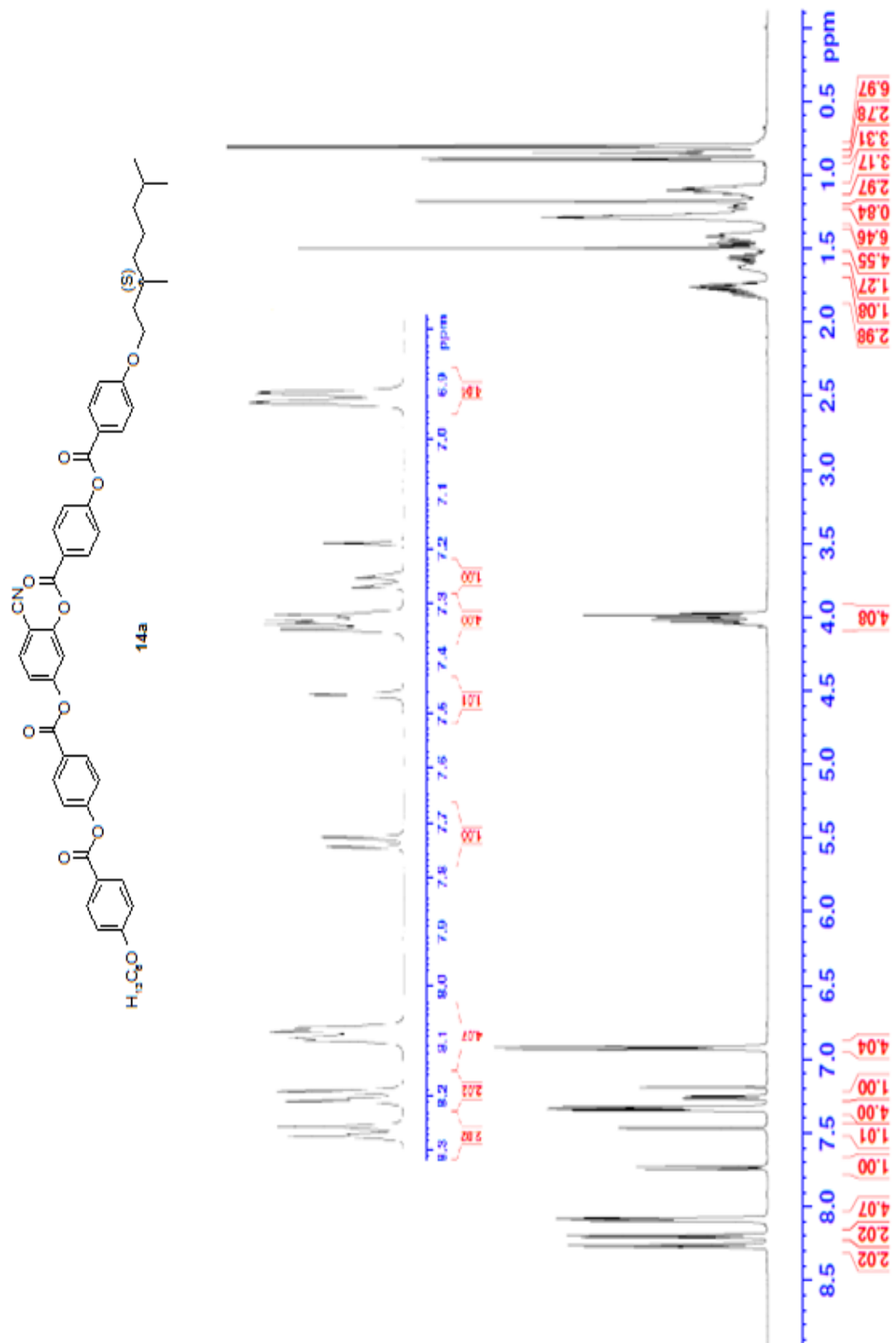
**4-{4-[4-(Hekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-2-{4-[4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (14a)** C<sub>51</sub>H<sub>53</sub>O<sub>10</sub>N; 843.98 g/mol):



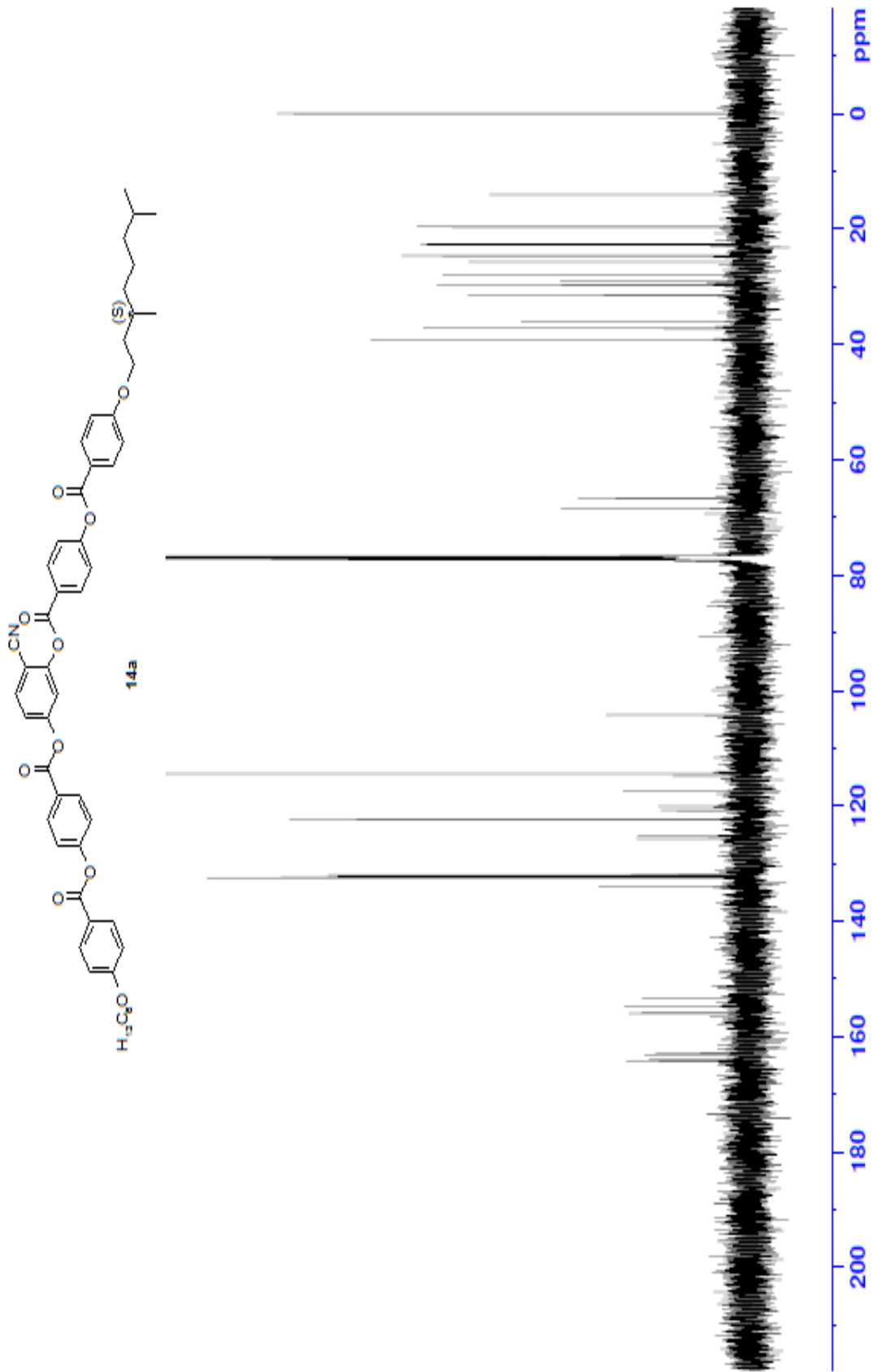
**Verim:** 0.38 g (% 34), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.26 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.19 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.09 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.73 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 1 Ar-H), 7.46 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 7.33 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.25 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 6.92 (2d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 4.06-3.97 (m; 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 1.83-1.73 (m; H, CH), 1.67-1.38 (m; 3H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.34-1.06 (m; 14H, 7 CH<sub>2</sub>), 0.88 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.85 (t, *J* ≈ 7.0 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.80 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 6H, 2 CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 164.24, 163.89, 163.83, 162.92 (4s; 4 CO), 164.20, 163.30, 156.04, 155.89, 154.77, 153.45, 125.68, 125.30, 120.82, 120.76, 104.24 (11s; 11 Ar-C), 133.99, 132.47, 132.45, 132.27, 132.02, 122.42, 122.37, 120.06, 117.43, 114.43, 114.42 (11d; 19 Ar-CH) 114.80 (s; CN), 68.39, 66.72 (2d; 2 OCH<sub>2</sub>), 29.80, 27.97 (2d; 2 CH), 39.21, 37.24, 35.97, 31.54, 29.04, 25.65, 24.65, 22.71 (8t; 8 CH<sub>2</sub>), 22.61, 22.59, 19.64, 14.04 (4q; 4 CH<sub>3</sub>).

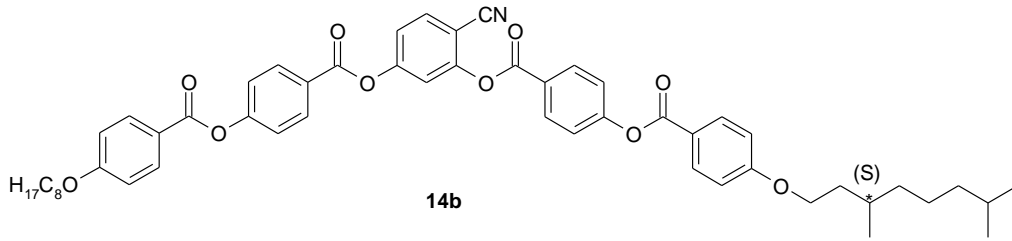


Şekil 6. 37 Bileşik **14a**'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



Şekil 6. 38 Bileşik **14a**'nın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

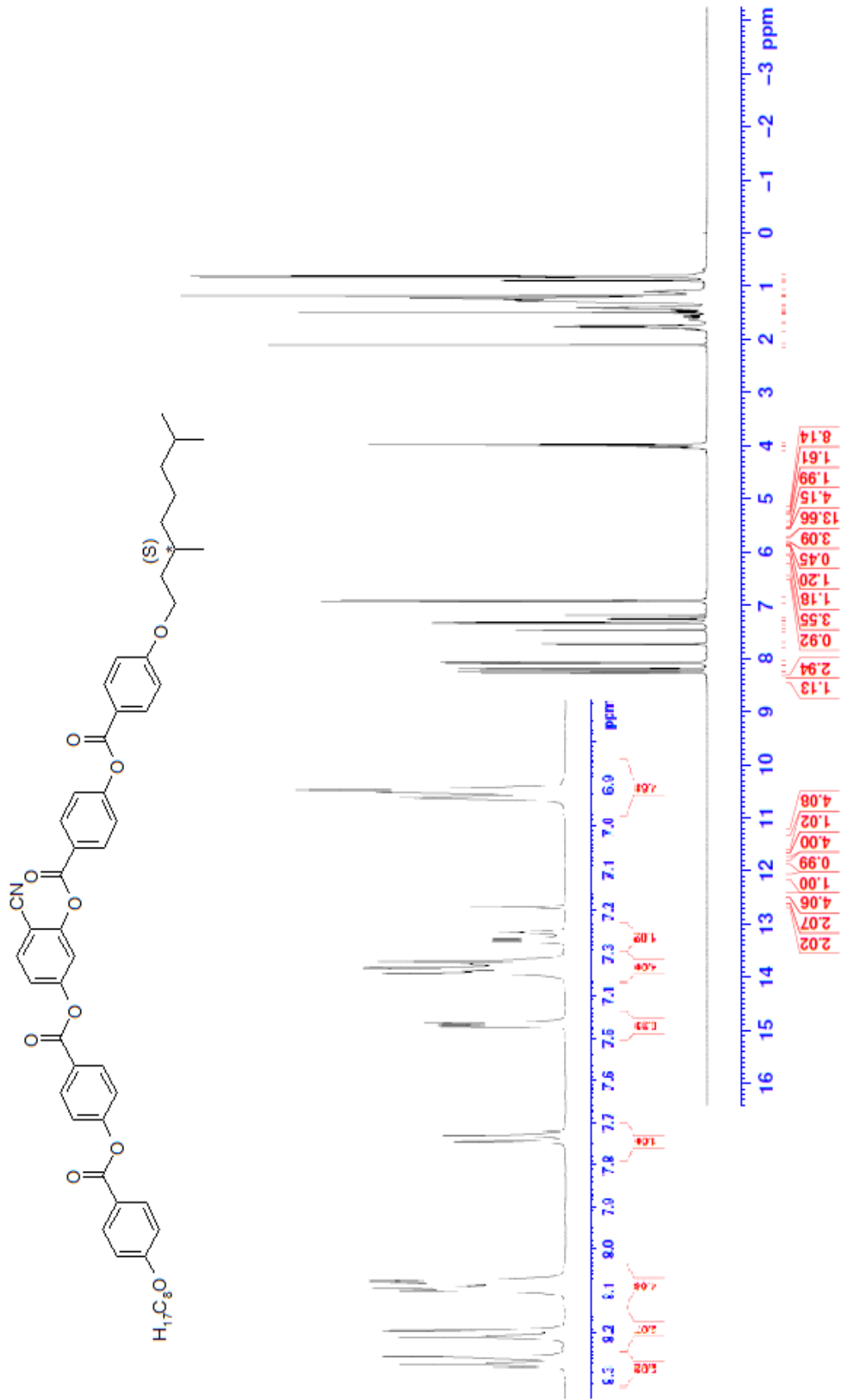
**4-{4-[4-(Oktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-2-{4-[4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}benzonitril (14b)** (C<sub>53</sub>H<sub>57</sub>O<sub>10</sub>N, 872.035 g/mol):



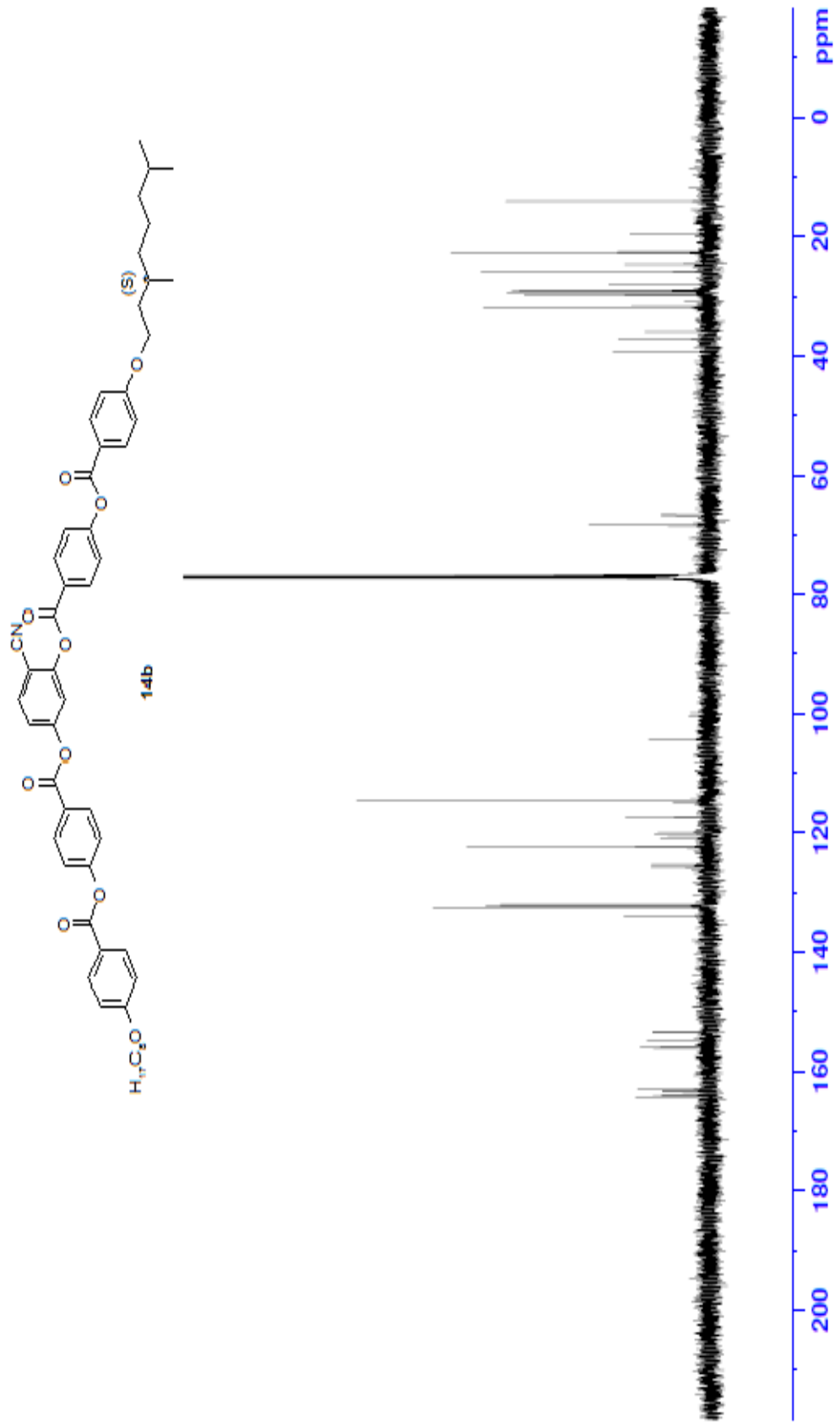
**Verim:** 0.36 g (% 32), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.26 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.19 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.09 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.08 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.73 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 1 Ar-H), 7.46 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 7.33 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.25 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 6.92 (2d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 4.06-3.97 (m; 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 1.83-1.73 (m; 3H; CH, CH<sub>2</sub>), 1.64-1.52 (m; 1H, CH), 1.48-1.38 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.34-1.07 (m; 16H, 8 CH<sub>2</sub>), 0.89 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.84-0.80 (m; 9H, 3 CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 164.26, 163.91, 163.88, 162.94 (4s; 4 CO), 164.21, 163.32, 156.06, 155.92, 154.79, 153.48, 125.71, 125.32, 120.84, 120.79, 104.27 (11s; 11 Ar-C), 134.00, 132.49, 132.47, 132.29, 132.04, 122.43, 122.38, 120.07, 117.44, 114.46, 114.45 (11d; 19 Ar-CH) 114.88 (s; CN), 68.42, 66.75 (2d; 2 OCH<sub>2</sub>), 29.83, 27.99 (2d; 2 CH), 39.23, 37.27, 35.99 31.82, 29.72, 29.34, 29.24, 29.09, 26.00, 22.73 (10t; 10 CH<sub>2</sub>), 22.68, 22.63, 19.66, 14.13 (4q; 4 CH<sub>3</sub>).



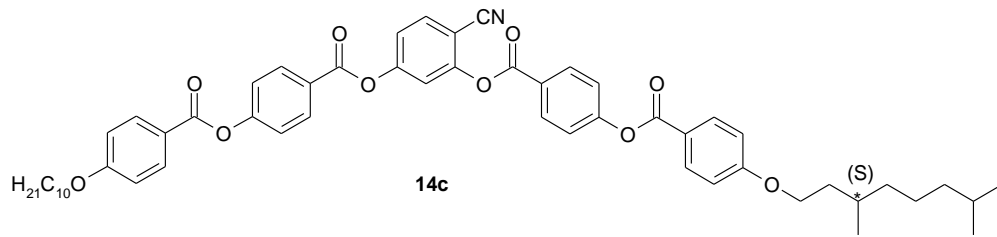
Şekil 6. 39 Bileşik **14b**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 6. 40 Bileşik **14b**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

**4-{4-[4-(Desiloksi)benzoioksi]benzoioksi}-2-{4-[4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)**

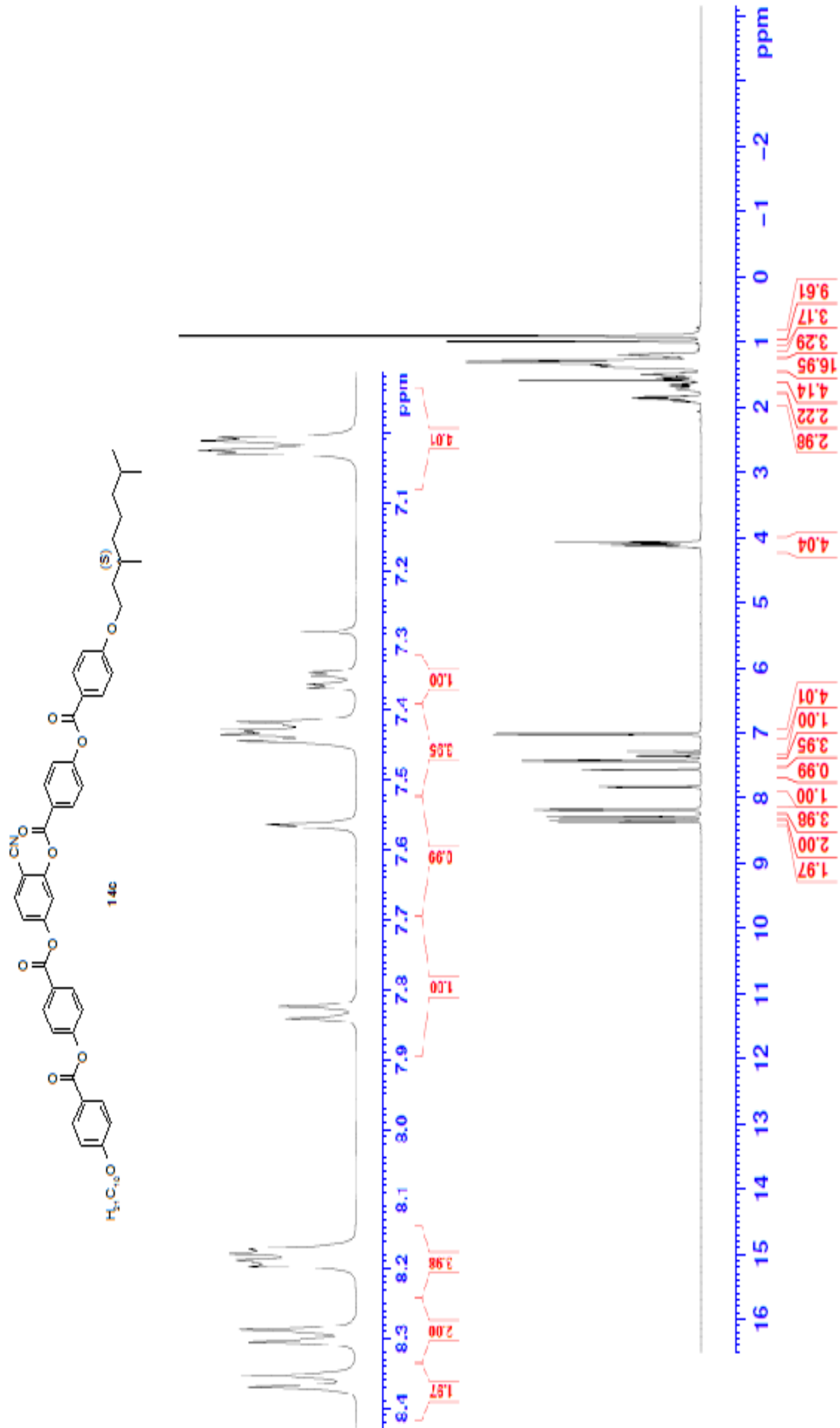
**benzoioksi]benzoioksi]benzonitril (14c)** (C<sub>55</sub>H<sub>61</sub>O<sub>10</sub>N; 896.08g/mol):



**Verim:** 0.41 g (% 36), beyaz kristal.

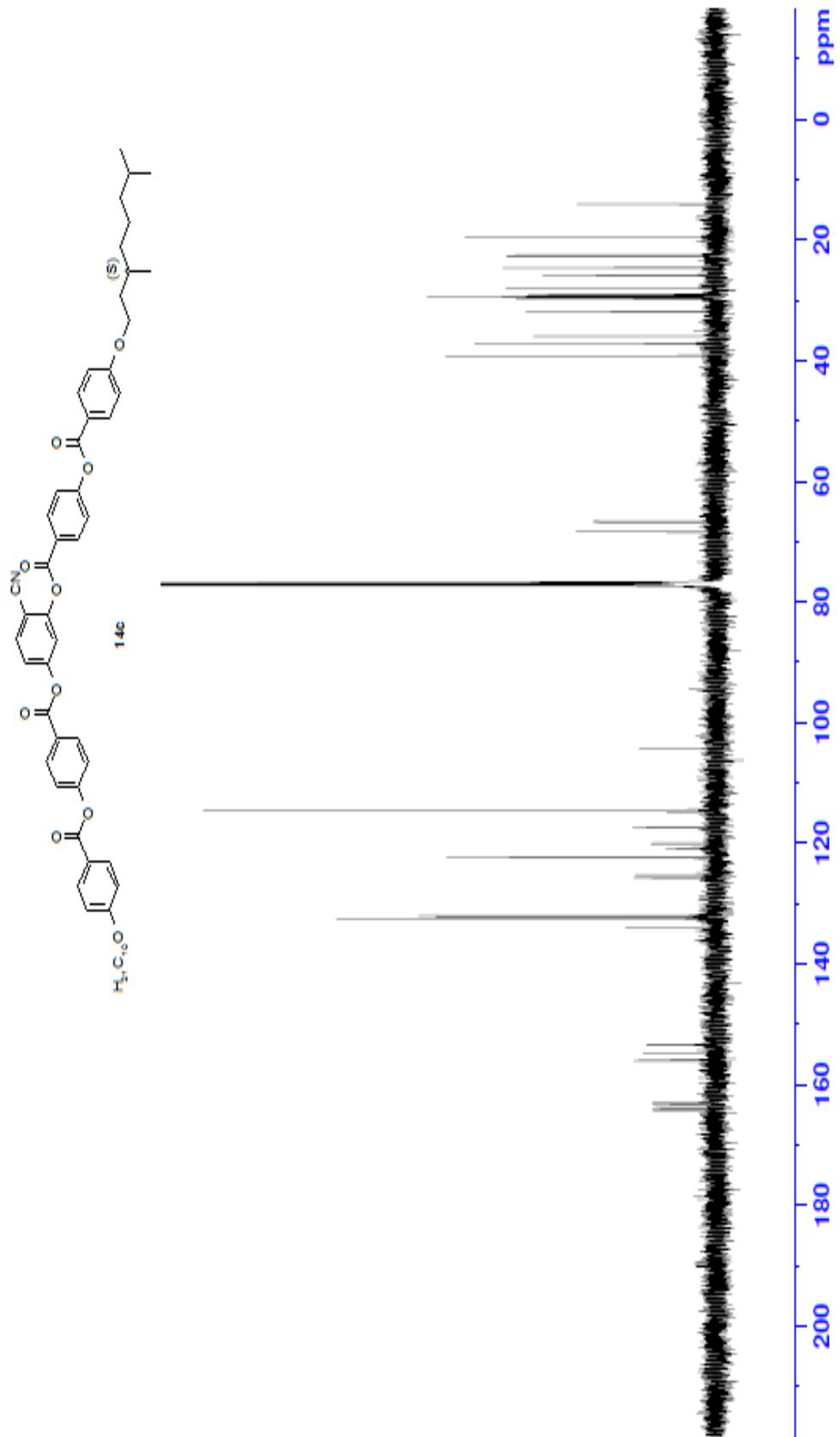
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.36 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.29 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.18 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.17 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.83 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 1 Ar-H), 7.56 (d, *J* ≈ 2.0 Hz; 1 Ar-H), 7.43 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.42 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.35 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz ve *J* ≈ 2.0 Hz; 1 Ar-H), 7.02 (2d, *J* ≈ 8.8 Hz; 4 Ar-H), 4.14-4.06 (m; 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 1.93-1.82 (m; 3H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.47 (m; 5H, CH, 2 CH<sub>2</sub>), 1.41-1.17 (m; 18H, 9 CH<sub>2</sub>), 0.99 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.92-0.90 (m; 9H, 3 CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 164.25, 163.92, 163.86, 162.93 (4s; 4 CO), 164.21, 163.32, 156.07, 155.93, 154.80, 153.48, 125.71, 125.33, 120.86, 120.79, 104.27 (11s; 11 Ar-C), 134.00, 132.48, 132.47, 132.29, 132.04, 122.43, 122.38, 120.07, 117.44, 114.46, 114.45 (11d; 19 Ar-CH) 114.81 (s; CN), 68.42, 66.75 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 29.83, 27.99 (2d; 2 CH), 39.23, 37.27, 35.99 31.91, 29.57, 29.37, 29.33, 29.09, 27.99, 25.99, 24.67, 22.72 (12t; 12 CH<sub>2</sub>), 22.70, 22.62, 19.66, 14.14 (4q; 4 CH<sub>3</sub>).



Şekil 6. 41 Bileşik **14c**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

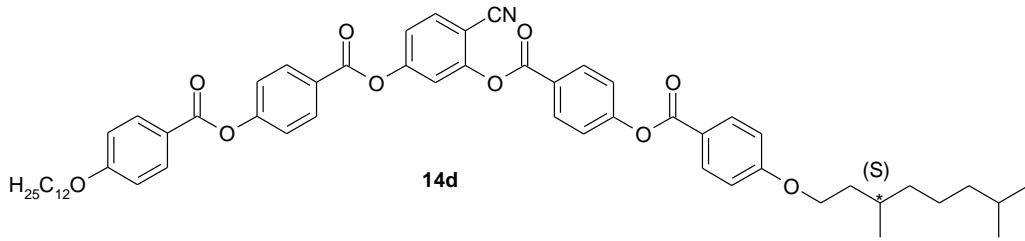




Şekil 6. 42 Bileşik **14c**'nin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

**4-{4-[4-(Dodesiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi}-2-{4-[4-((S)-3,7-dimetiloktiloksi)**

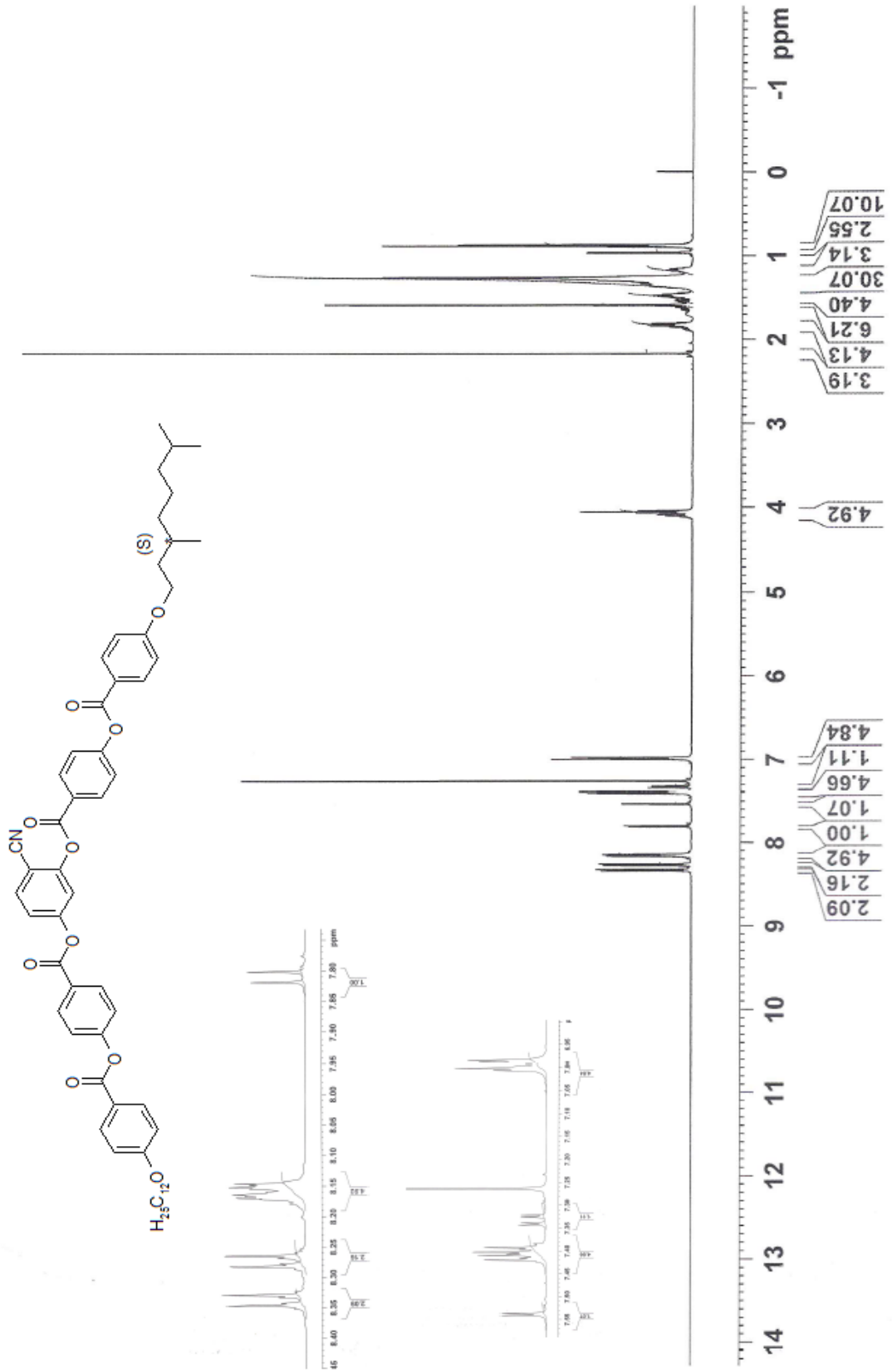
**benzoiloksi]benzoiloksi]benzonitril (14d)** (C<sub>57</sub>H<sub>35</sub>O<sub>10</sub>N; 924.14g/mol):



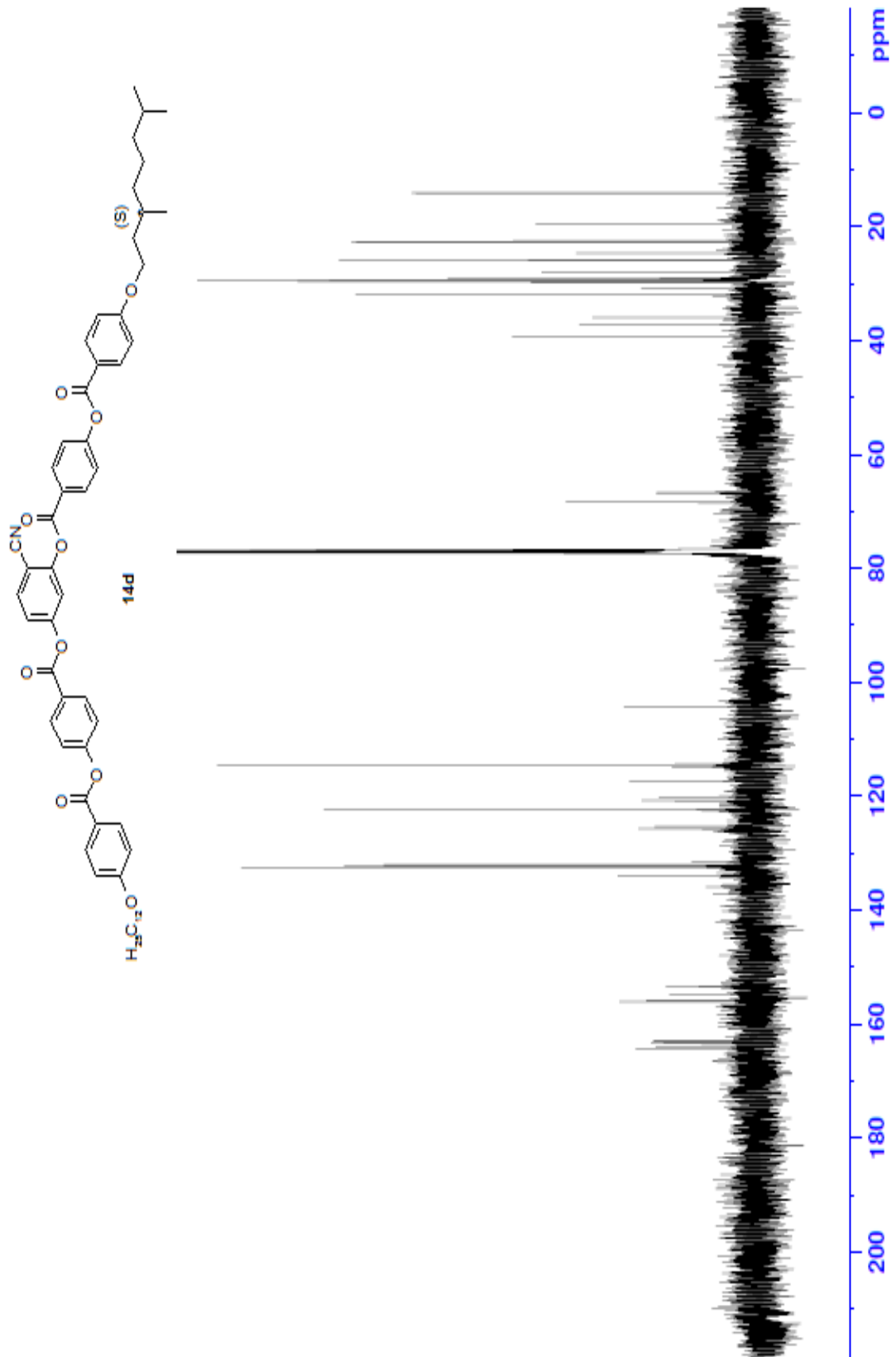
**Verim:** 0.31 g (% 26), beyaz kristal.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.33 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.27 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.16 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.81 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 1 Ar-H), 7.53 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 7.41 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.40 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.33 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 6.99 (2d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 4.18-4.04 (m; 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 1.91-1.78 (m; 4H, 2CH, CH<sub>2</sub>), 1.68-1.45 (m; 8H, 4 CH<sub>2</sub>), 1.39-1.14 (m; 18H, 9 CH<sub>2</sub>), 0.96 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 0.89-0.87 (m; 9H, 3 CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 164.27, 163.89, 163.33, 162.94 (4s; 4 CO), 164.23, 163.32, 156.06, 155.92, 154.79, 153.47, 125.71, 125.32, 120.83, 120.77, 104.27 (11s; 11 Ar-C), 134.01, 132.49, 132.47, 132.30, 132.05, 122.44, 122.39, 120.09, 117.45, 114.46, 114.45 (11d; 19 Ar-CH) 114.83 (s; CN), 68.41, 66.75 (2t; 2 OCH<sub>2</sub>), 29.82, 27.99 (2d; 2 CH), 39.23, 37.26, 35.99, 31.94, 30.98, 29.68, 29.66, 29.61, 29.58, 29.38, 29.37 29.09, 25.99, 24.68 (14t; 14 CH<sub>2</sub>), 22.72, 22.63, 19.66, 14.16 (4q; 4 CH<sub>3</sub>).



Şekil 6. 43 Bileşik **14d'** nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 6. 44 Bileşik **14d**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

## 6.2 Asimetrik "Bent-Core" Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi

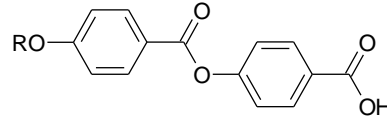
Siyano rezorsinol merkezi üniteli asimetrik kiral sıvı kristallerin ve muz yapısını oluşturmak için sentezlenen kalamitik lineer ünitelerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda "Leitz Laborlux 12 Pol" polarizasyon mikroskobu, "Leica DFC295" dijital kamera, "Linkam TMS93" sıcaklık kontrollü "Linkam TMS 600" ve "Mettler Toledo FP82HT" ısıtma plakaları kullanılarak incelenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri "Perkin-Elmer DSC-7" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 K min<sup>-1</sup>) elde edilmiştir.

### 6.2.1 Kalamitik Yan Üniteler

#### 6.2.1.1 Düz Terminal Zincirli Lineer Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri

4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asit **7a-d**'nin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, Polarizasyon Mikroskobu ve sıcaklık kontrollü ısıtıcı tablada incelenmiştir. Daha önce rapor edilen Bileşik **7a-d**'nin geçiş sıcaklıklarının literatür ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Kalamitik molekül geometrisine sahip Bileşik **7a-d** enansiyotropik sıvı kristal özellik göstermektedir. Mesogenik Bileşik **7a-d**'nin belirlenen geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Bileşik **7a-d**'nin faz geçiş sıcaklıkları<sup>a</sup> (°C); K: kristal, N: nematik, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.



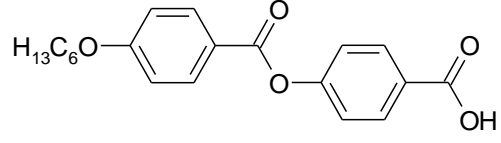
**7a-d**

BİLEŞİK	R	T °C
<b>7a<sup>b</sup></b>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<i>K 130 N 232 Iso</i>
<b>7b<sup>b</sup></b>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	<i>K 128 SmA 191 N 222 Iso</i>
<b>7c<sup>b</sup></b>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	<i>K 133 SmA 204 N 218 Iso</i>
<b>7d<sup>b</sup></b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	<i>K 120 SmC 182 N 213 Iso</i>

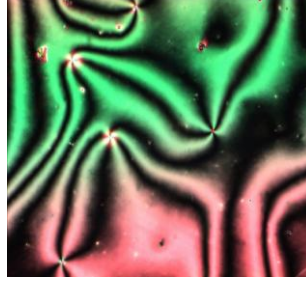
<sup>a</sup>Geçiş sıcaklıkları polarizasyon mikroskobu ile belirlenmiştir.

<sup>b</sup>Kozmik, V., Kuchar, M., Svoboda, S., Novotna, V., Glogarova, M., Baumeister, U., Diele, S. ve Pelzl, G., (2005), Liquid Crystals, 32(9):1151-1160.

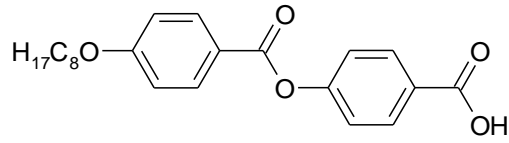
Düz terminal zincirli kalamitik yan ünite **7a-d**'nin soğutma sırasında polarizasyon mikroskobu altındaki mesofaz tekstürleri Şekil 6.45-6.48'de verilmiştir.



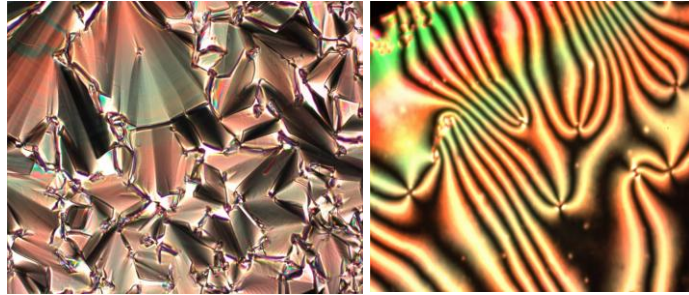
**7a**



Şekil 6. 45 Soğutma sırasında Bileşik **7a**'nın 221 °C'deki N mesofaz tekstürü.



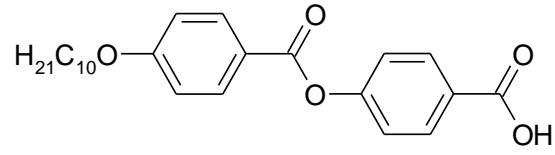
**7b**



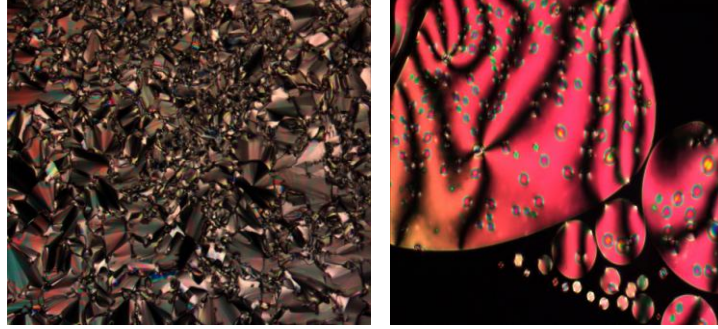
(a)

(b)

Şekil 6. 46 Soğutma sırasında Bileşik **7b**'nin; (a) 141 °C'deki SmA, (b) 226 °C'de N mesofaz tekstürü.



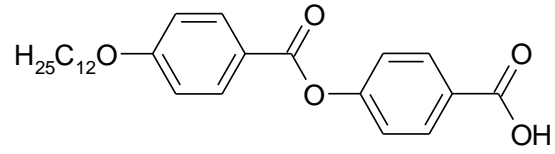
**7c**



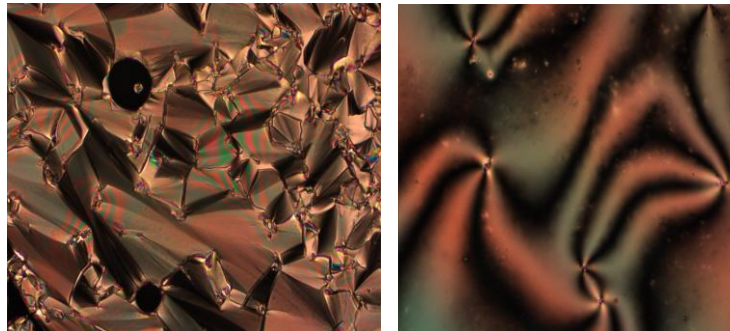
(a)

(b)

Şekil 6. 47 Soğutma sırasında Bileşik **7c**'nin; (a) 162 °C'deki SmA, (b) 207 °C'de N mesofaz tekstürü.



**7d**



(a)

(b)

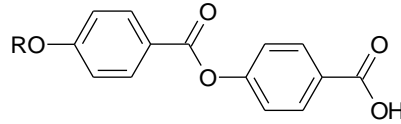
Şekil 6. 48 Soğutma sırasında Bileşik **7d**'nin; (a) 161 °C'deki SmC, (b) 203 °C'de N mesofaz tekstürü.



### 6.2.1.2 Dallanmış Terminal Zincirli Lineer Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri

(S)-2-Metilbutiloksi ve (S)-3,7-dimetiloktiloksi kiral terminal ünitelerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, Polarizasyon Mikroskobu ve sıcaklık kontrollü ısıtıcı tablada incelenmiştir. Bileşik **7e** ve **7f**'nin faz geçiş sıcaklıklarının ve entalpilerinin daha önce raporlanan literatür çalışmaları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. İncelemeler sonucunda Bileşik **7e** ve **7f** enansiyotropik sıvı kristal özellik gösterdikleri belirlenmiştir. Mesogenik Bileşik **7e** ve **7f**'nin belirlenen geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6. 2 Bileşik **7e** ve **7f** nin faz geçiş sıcaklıkları<sup>a</sup> (°C) ve entalpi<sup>a</sup> (kJ mol<sup>-1</sup>) değerleri; K: kristal, N\*: kolesterik, SmC: smektik C, N: nematik ve Iso: isotropik mesofaz.



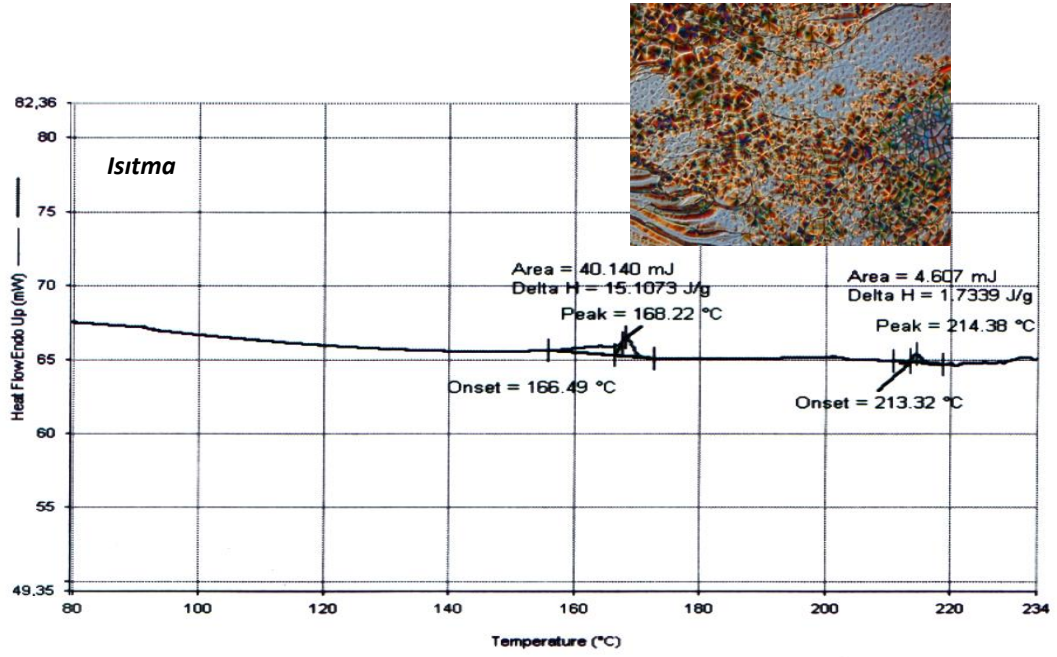
**7e, 7f**

BİLEŞİK	R	T °C ( $\Delta H$ kJ/mol)
<b>7e</b>		K 168.2 (5.0) N* 214.4 (0.6) Iso
<b>7f<sup>b</sup></b>		K 98.7 (6.6) SmC 168.7 (3.4) N 197.4 (3.0) Iso

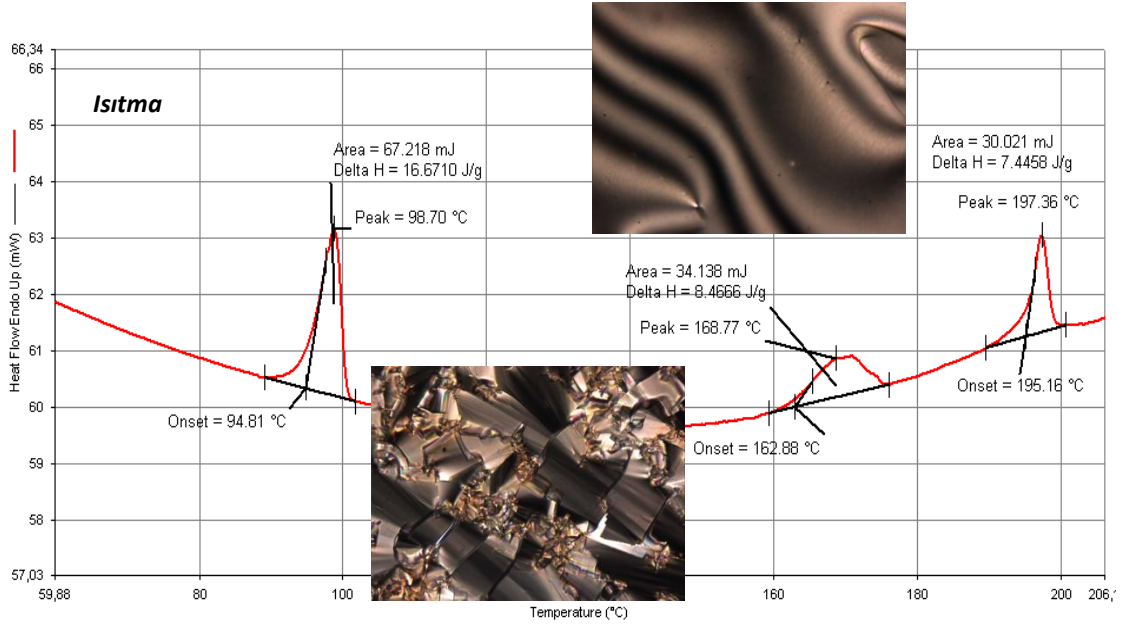
<sup>a</sup>DSC, Perkin Elmer-7, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.

<sup>b</sup>Ocak, H., Bilgin-Eran B., Prehm M. vd., (2011), Soft Matter,7:8266

Bileşik **7e** ve **7f** nin DSC termogramları ve soğutma sırasındaki polarizasyon mikroskobu altında göstermiş olduğu mesofaz tekstürleri Şekil 6.49 ve Şekil 6.50'de verilmiştir.



Şekil 6. 49 Bileşik **7e'** nin (2. ısıtma) DSC termogramı ve 201 °C'deki kolesterik mesofaz tekstürü.



Şekil 6. 50 Bileşik **7f'** nin (2. ısıtma) DSC termogramı ve 136 °C'deki SmC, 190 °C'deki N mesofaz tekstürleri.

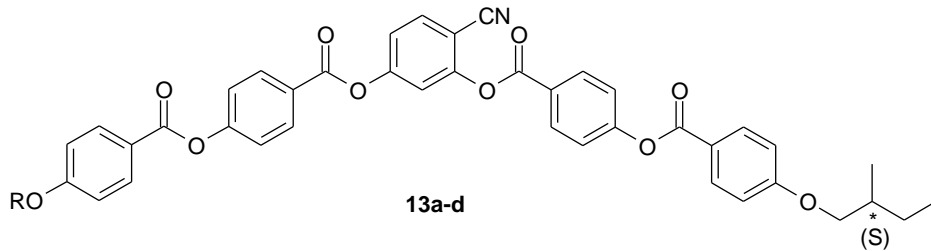
### 6.2.3 Yeni Siyano Rezorsinol Türevi Kiral Muz Şekli Moleküllerin Mesomorfik Özellikleri

Beş halkalı asimetrik "bent-core" mesogenlerde, terminal grup olarak bir tarafında 2 farklı dallanmış zincir, diğer tarafında 4 farklı düz zincir ve siyano sübtitüe rezorsinol merkezi çekirdeği kullanılarak bükülmüş molekül geometrili yeni bileşik serisi **13a-d** ve **14a-d** sentezlenmiştir.

#### 6.2.3.1 (S)-2-Metilbutiloksi Terminal Zincire Sahip Muz Şekli Bileşikler

Dallanmış kısa terminal zincire sahip "bent-core" moleküllerinin mesomorfik özellikleri, Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi ile incelenmiştir. Bileşik **13a-d**'nin enansiyotropik sıvı kristal özelliğe sahip olduğu ve kiral nematik mesofaz gösterdiği belirlenmiştir. Çizelge 6.3'te Bileşik **13a-d**'nin geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri verilmiştir.

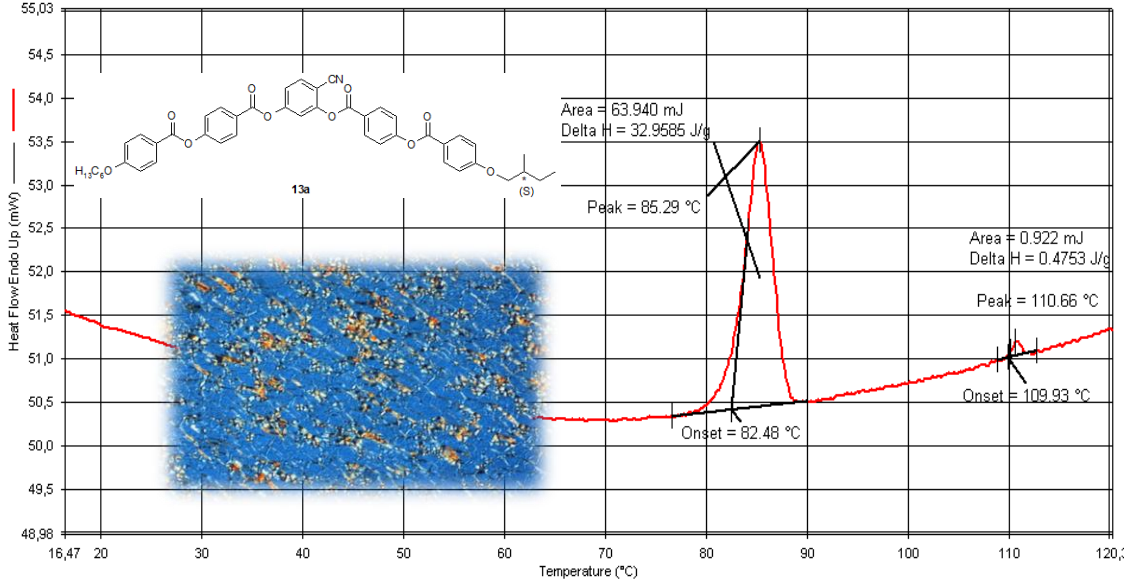
Çizelge 6. 3 Kiral "bent-core" bileşikleri **13a-d**'nin faz geçiş sıcaklıkları<sup>a</sup> (°C) ve entalpi<sup>a</sup> (kJ/mol) değerleri; K: kristal N\*: kiral nematik ve Iso: isotropik mesofaz.



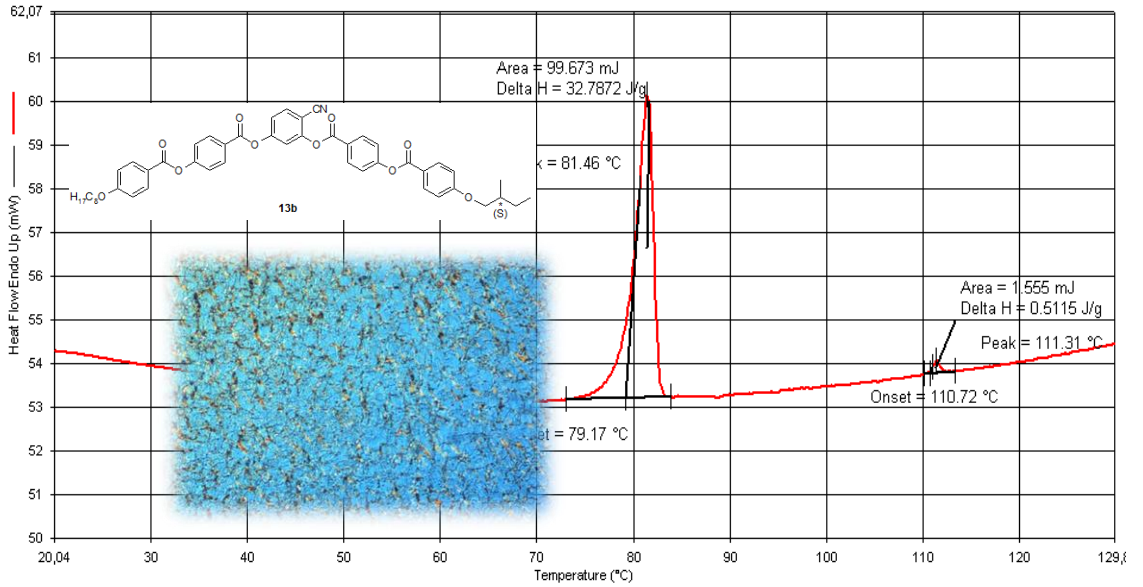
BİLEŞİK	R	T °C (ΔH kJ/mol)
<b>13a</b>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 89 (25.9) N* 111 (0.3) Iso
<b>13b</b>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	K 81 (26.7) N* 111 (0.4) Iso
<b>13c</b>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 82 (30.7) N* 112 (0.4) Iso
<b>13d</b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	K 81 (44.5) N* 106 (0.7) Iso

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

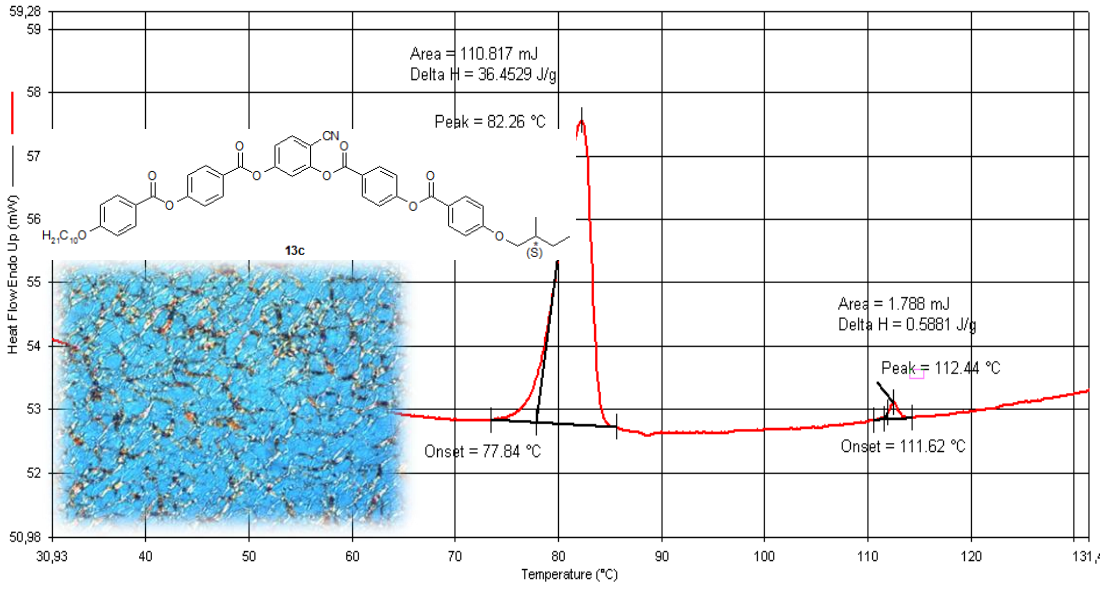
Bileşik **13a-d**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramları ve soğutma sırasında polarizasyon mikroskopunda gözlenen mesofaz tekstürleri Şekil 6.51-6.54'de verilmiştir.



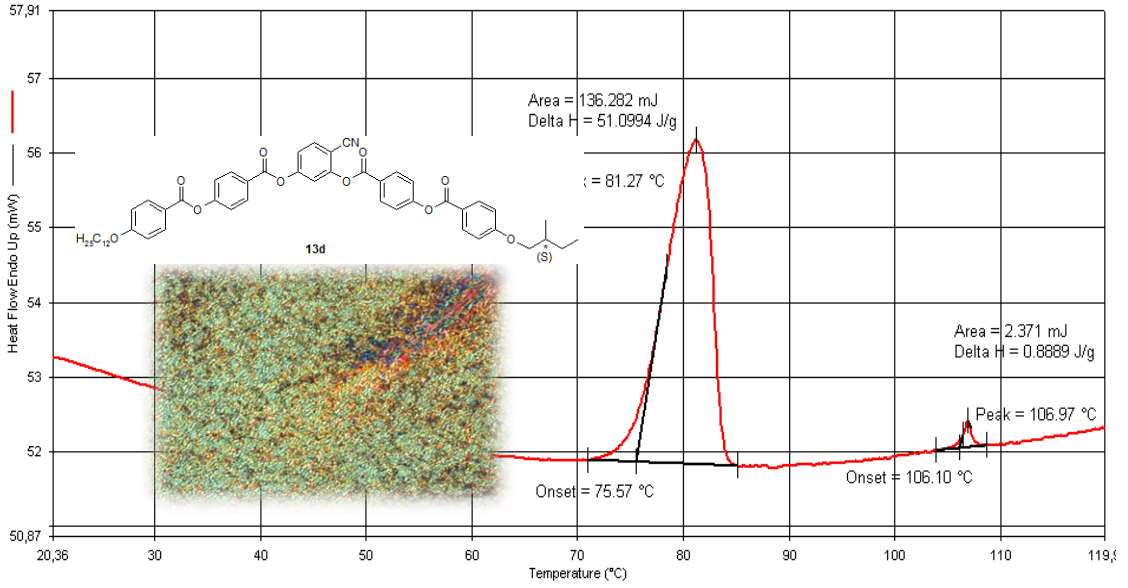
Şekil 6. 51 Bileşik **13a**'nın (2. ısıtma) DSC termogramı ve 100°C'deki kiral nematik (N\*) mesofaz tekstürü.



Şekil 6. 52 Bileşik **13b**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı ve 93 °C'deki kiral nematik (N\*) mesofaz tekstürü.



Şekil 6. 53 Bileşik **13c**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı ve 104 °C'deki kiral nematik (N\*) mesofaz tekstürü.

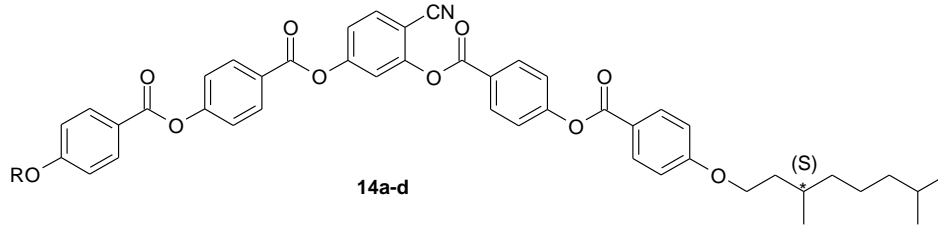


Şekil 6. 54 Bileşik **13d**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı ve 101 °C'deki kiral nematik (N\*) mesofaz tekstürü.

### 6.2.3.2 (S)-3,7-Dimetiloktiloksi Terminal Zincire Sahip Muz Şekli Bileşikler

Bükülmüş molekül geometrisine sahip asimetrik muz şekilli sıvı kristal yapısına kiral terminal zincirin etkisini incelemek amacıyla sentezlenen yeni bileşik serisi **14a-d**'nin Polarizasyon Mikroskobu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi incelemeleri sonucunda, tüm serinin enansiyotropik mesomorfizm gösterdiği belirlenmiştir. Çizelge 6.4'te Bileşik **14a-d**'nin geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri verilmiştir.

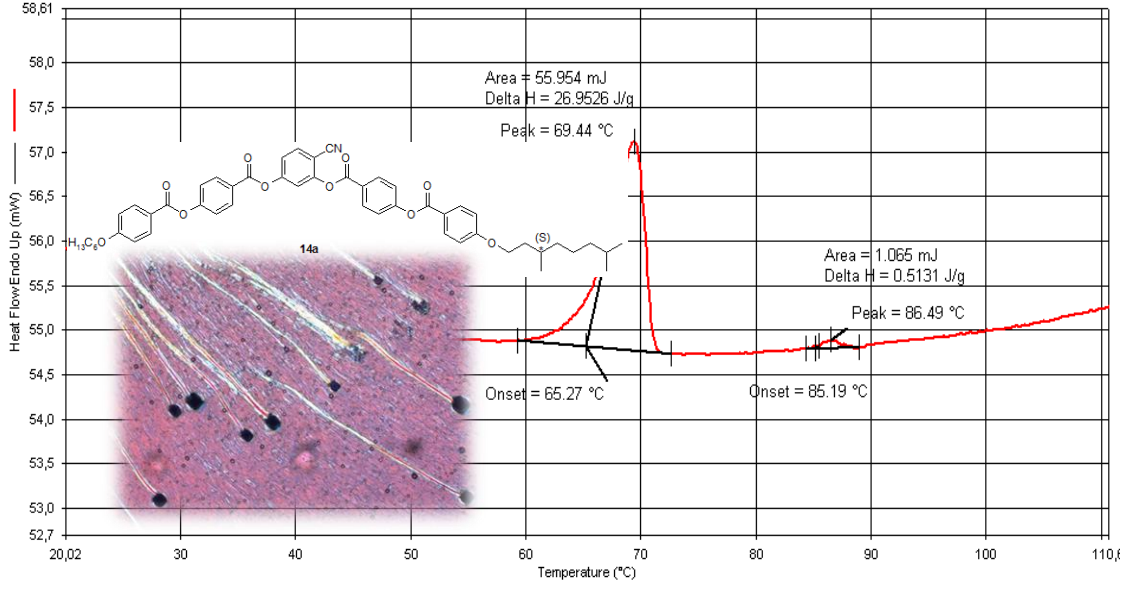
Çizelge 6. 4 Kiral "bent-core" bileşikleri **14a-d**'nin faz geçiş sıcaklıkları<sup>a</sup> (°C) ve entalpi<sup>a</sup> (kJ/mol) değerleri; K: kristal N\*: kiral nematik ve Iso: isotropik mesofaz.



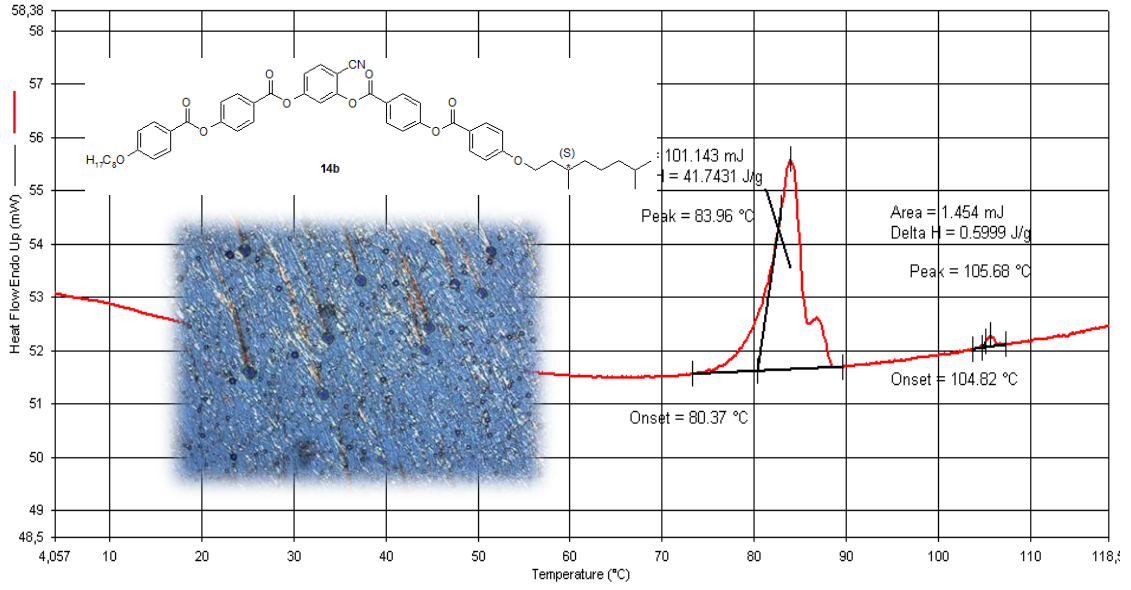
BİLEŞİK	R	T °C ( $\Delta H$ kJ/mol)
<b>14a</b>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	K 69 (22.7) N* 86 (0.4) Iso
<b>14b</b>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	K 83 (41.6) N* 105 (0.5) Iso
<b>14c</b>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	K 69 (25.3) N* 95 (0.6) Iso
<b>14d</b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	K 73 (33.5) N* 109 (0.6) Iso

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

Bileşik **14a-d**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramları ve soğutma sırasında polarizasyon mikroskobunda gözlenen mesofaz tekstürleri Şekil 6.55-6.58'de verilmiştir.

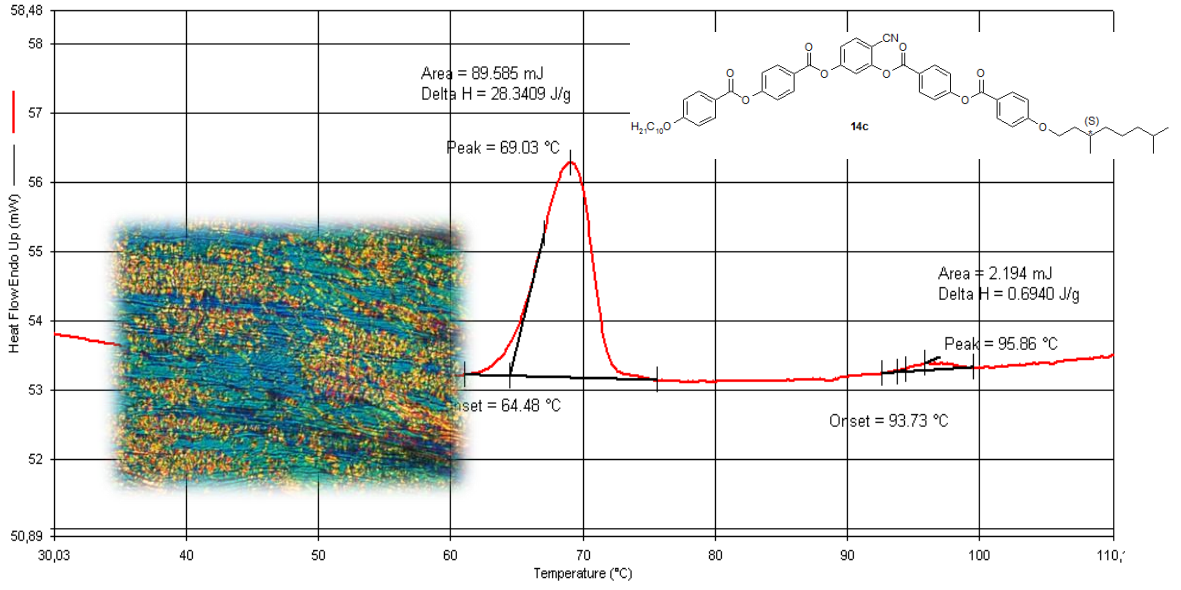


Şekil 6. 55 Bileşik **14a**'nın (2. ısıtma) DSC termogramı ve 79 °C'deki kiral nematik (N\*) mesofaz tekstürü.

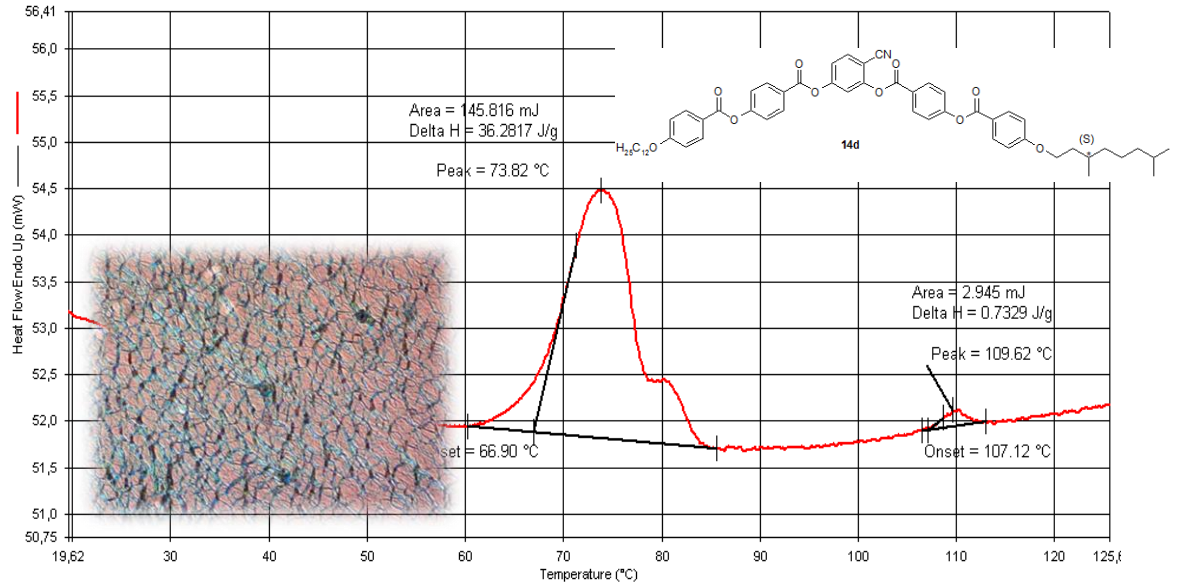


Şekil 6. 56 Bileşik **14b**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı ve 94 °C'deki kiral nematik (N\*) mesofaz tekstürü.





Şekil 6. 57 Bileşik **14c**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı ve 86 °C'deki kiral nematik (N\*) mesofaz tekstürü.



Şekil 6. 58 Bileşik **14d**'nin (2. ısıtma) DSC termogramı ve 93 °C'deki kiral nematik (N\*) mesofaz tekstürü.



### SONUÇ VE TARTIŞMA

#### 7.1 Sentez ve Karakterizasyon

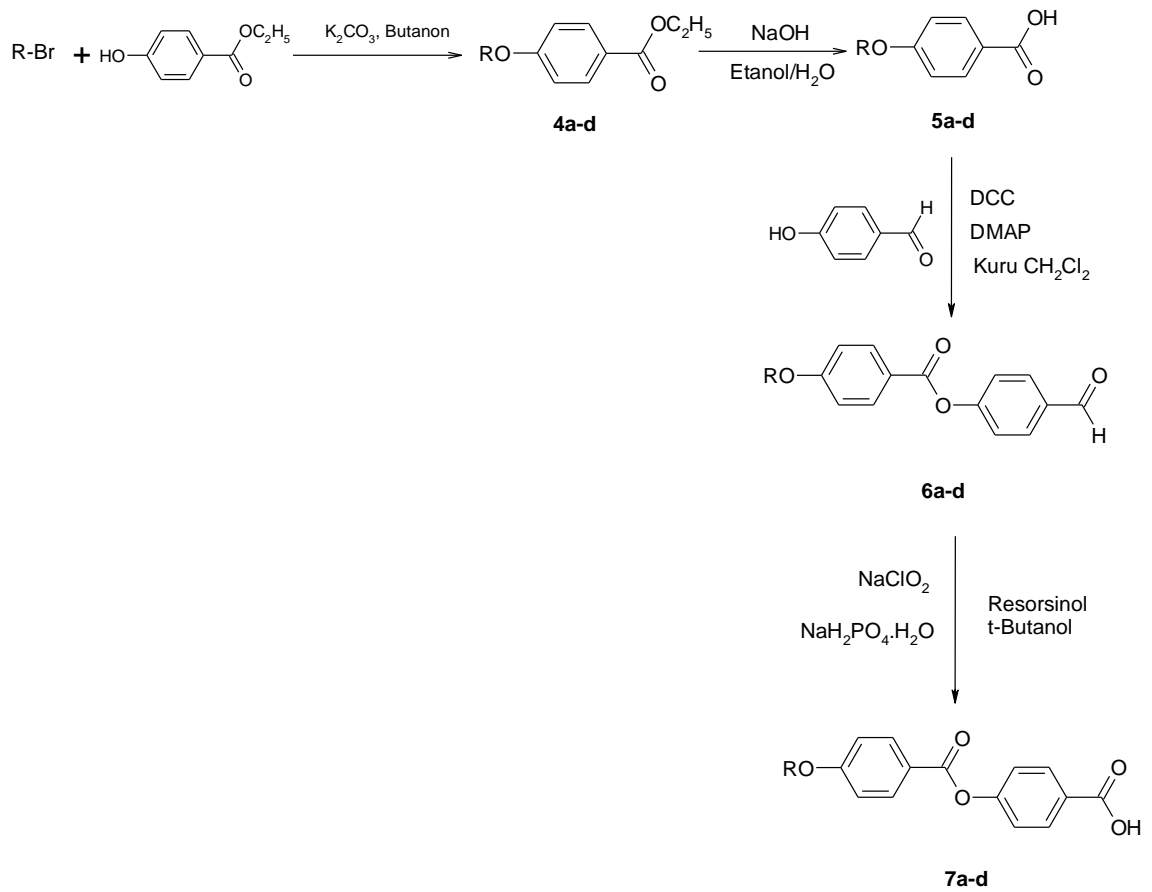
Yeni bükülmüş molekül geometrili mesogenlerin dizaynı, sentezi ve karakterizasyonunu amaçlayan bu çalışmada, lineer yan ünitelerde yer alan kiral terminal zincirin ve hareketli düz zincirlerin farklılandırılması sonucu iki seri bileşik elde edilmiştir. Farklı uzunluklarda kiral merkez içeren hareketli uç zincirlere sahip yan üniteler ester bağları yardımı ile "bent-core" bileşiklere bağlanmış ve elde edilen yapılardaki mesomorfik değişimler incelenmiştir. Ayrıca polar siyano grubunun asimetric muz şekilli molekül davranışındaki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapıları IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kullanılarak karakterize edilmiş, mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile incelenmiştir. Karakterizasyon ile ilgili veriler deneysel bölümde ayrıntılı olarak sunulmuştur. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisinde dir.

Merkezi siyano rezorsinol ünitesi içeren asimetric yeni "banana-shaped" bileşiklerin eldesi için gerçekleştirilen genel sentez aşamaları Şekil 7.1-7.3, 7.5,7.6'da sunulmuştur.

### 7.1.1 Lineer Sert Çekirdek Üniteleri

#### 1) Düz Terminal Zincirli Lineer Ünite:

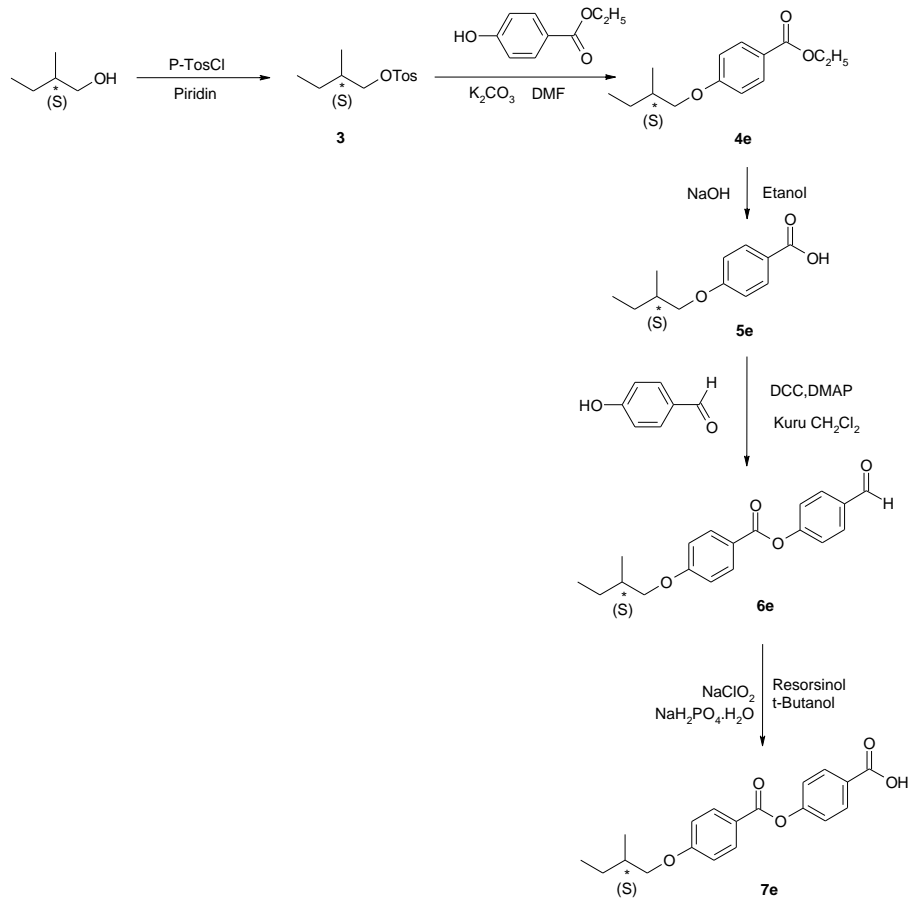
Düz alkiloksi terminal birimi taşıyan lineer çekirdek ünitesi dört aşamalı bir reaksiyon dizisi ile sentezlenmiştir (bkz. Şekil 7.1). Uygun alkil bromür ile ve Etil-4-hidroksibenzoat'ın eterleşme reaksiyonu sonucunda, Bileşik **4a-d** elde edilmiştir. Bileşik **4a-d**'nin NaOH ve etanol varlığında geri soğutucu altındaki hidroliz reaksiyonu sonucunda, Bileşik **5a-d** oluşmuş ve bu bileşiklerin 4-hidroksibenzaldehit ile verdiği esterleşme reaksiyonu sonucu, Bileşik **6a-d** sentezlenmiştir. Lineer çekirdek ünitenin son aşamasında Bileşik **6a-d**'nin yükseltgenmesi sonucunda Bileşik **7a-d** elde edilmiştir.



Şekil 7. 1 Alkiloksi terminal zincirli lineer ünitelerin (**7a-d**) sentez şeması.

## 2) (S)-2-Metilbutoksi Terminal Zincirli Lineer Ünite:

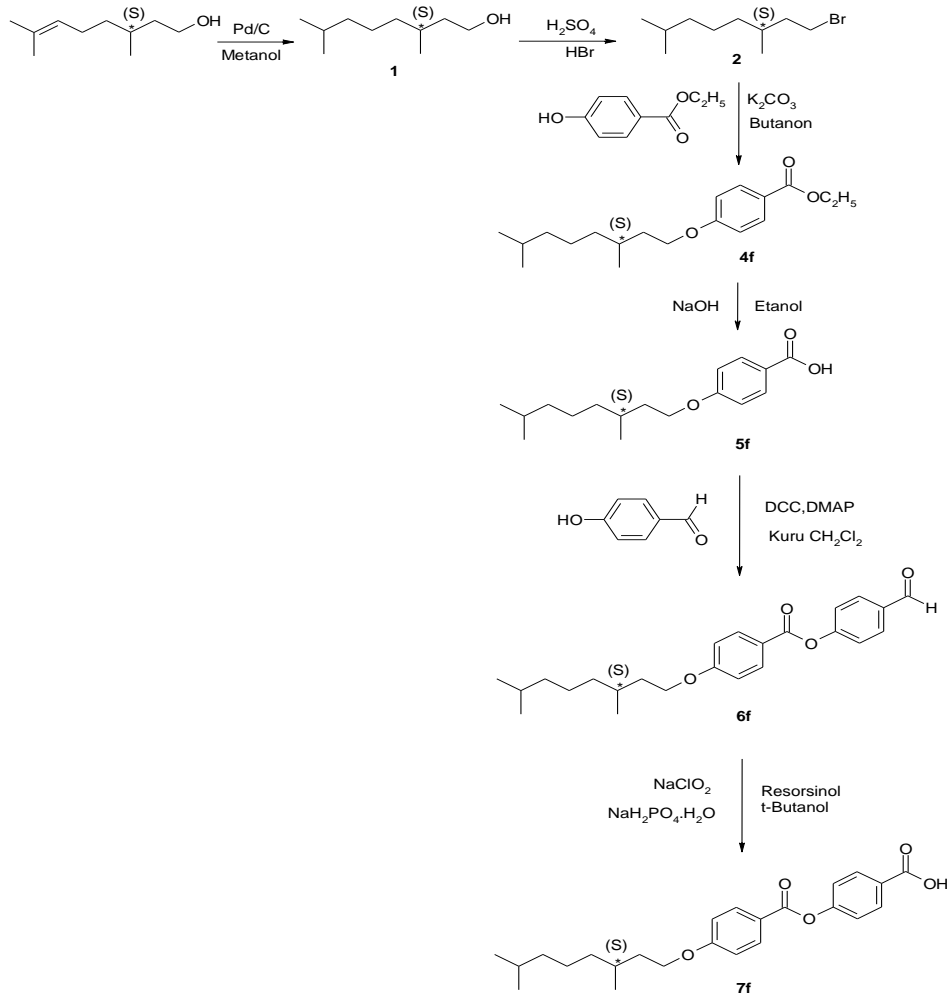
(S)-2-Metilbutoksi terminal birimi taşıyan lineer çekirdek ünitesi beş aşamalı bir reaksiyon dizisi ile sentezlenmiştir (bkz. Şekil 7.2). Nükleofilik sübstitüsyonu gerçekleştirmek için öncelikle (S)-2-metilbutanol, p-TosCl ile muamele edilerek Bileşik **3** oluşturulmuştur. Bileşik **3** ve Etil-4-hidroksibenzoat'ın Williamson Eter reaksiyonu sonucunda Bileşik **4e** elde edilmiştir. Bileşik **4e**'nin NaOH ve etanol varlığında geri soğutucu altındaki hidrolizi sonucu, Bileşik **5e** oluşmuştur. Bu bileşiğin 4-hidroksibenzaldehit ile verdiği esterleşme reaksiyonu, Bileşik **6e**'nin eldesini sağlamıştır. Lineer çekirdek ünitesi Bileşik **7e**, Bileşik **6e**'nin yükseltgenmesi sonucu elde edilmiştir.



Şekil 7. 2 (S)-2-Metilbutoksi terminal zincirli lineer ünitenin (**7e**) sentez şeması.

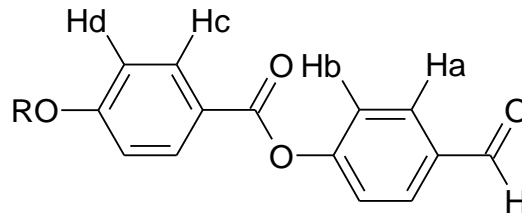
### 3) (S)-3,7-Dimetiloktiloksi Terminal Zincirli Linear Ünite:

(S)-3,7-Dimetiloktiloksi terminal birimi taşıyan linear çekirdek ünitesi altı aşamalı bir reaksiyon dizisi ile sentezlenmiştir (bkz. Şekil 7.3). İlk olarak (S)-(-)- $\beta$ -sitronellool bileşiği  $H_2$  gazı altında, argon atmosferinde indirgenerek Bileşik **1**'i oluşturmuştur. Bileşik **1**'in  $H_2SO_4$  ve HBr ile geri soğutucu altındaki reaksiyonu ile Bileşik **2** sentezlenmiş ve Bileşik **2**'nin ve Etil-4-hidroksibenzoat'ın eterleşme reaksiyonu sonucunda Bileşik **4f** elde edilmiştir. Bileşik **4f**'nin NaOH ve etanol varlığında geri soğutucu altındaki hidrolizi sonucu oluşan Bileşik **5f**'nin 4-hidroksibenzaldehit ile esterleşme reaksiyonu sonucu Bileşik **6f** sentezlenmiştir. Linear çekirdek ünitesi Bileşik **7f**'nin sentezi Bileşik **6f**'nin yükseltgenmesiyle gerçekleşmiştir.

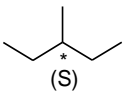
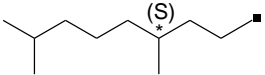


Yeni tasarlanan "bent-core" sıvı kristalleri elde edebilmek amacıyla sentezlenen Bileşik **6a-f** ve **7a-f**'nin yapıları <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile uyum içerisindedir. Farklı terminal zincirlere sahip kalamitik aldehit **6a-f** ve asit **7a-f**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 7.1 ve 7.2'de verilmiştir.

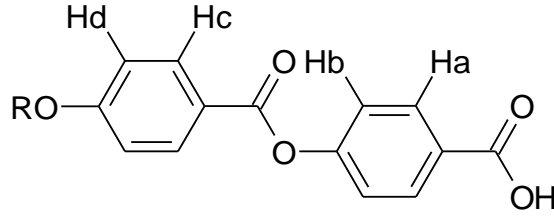
Çizelge 7. 1 Bileşik **6a-f**'nin CDCl<sub>3</sub>'de alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



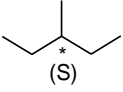
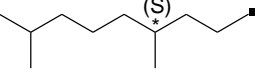
**6a-f**

Bileşik	R	HCO	$\delta_{\text{aromatik H}}$	$\delta_{\text{OCH}_2}$
<b>6a</b>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	s; 10.00	d; 8.12 (Ha), 7.95 (Hc), 7.38 (Hb), 6.97 (Hd)	t; 4.04
<b>6b</b>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	s; 10.00	d; 8.12 (Ha), 7.94 (Hc), 7.38 (Hb), 6.96 (Hd)	t; 4.03
<b>6c</b>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	s; 10.00	d; 8.12 (Ha), 7.94 (Hc), 7.38 (Hb), 6.96 (Hd)	t; 4.04
<b>6d</b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	s; 10.00	d; 8.12 (Ha), 7.94 (Hc), 7.38 (Hb), 6.96 (Hd)	t; 4.04
<b>6e</b>		s; 10.00	d; 8.12 (Ha), 7.95 (Hc), 7.38 (Hb), 6.97 (Hd)	2dd; 3.90, 3.82
<b>6f</b>		s; 10.00	d; 8.12 (Ha), 7.94 (Hc), 7.38 (Hb), 6.96 (Hd)	m; 4.10-4.05

Çizelge 7. 2 Bileşik **7a-f**'nin CDCl<sub>3</sub>'de alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

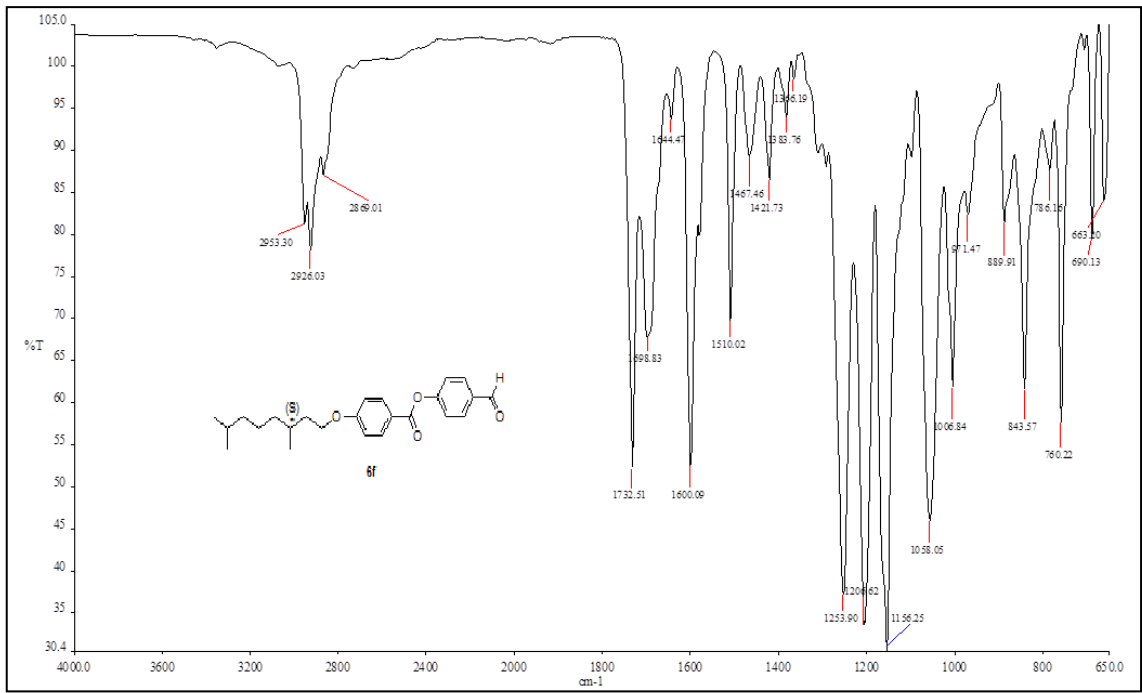


**7a-f**

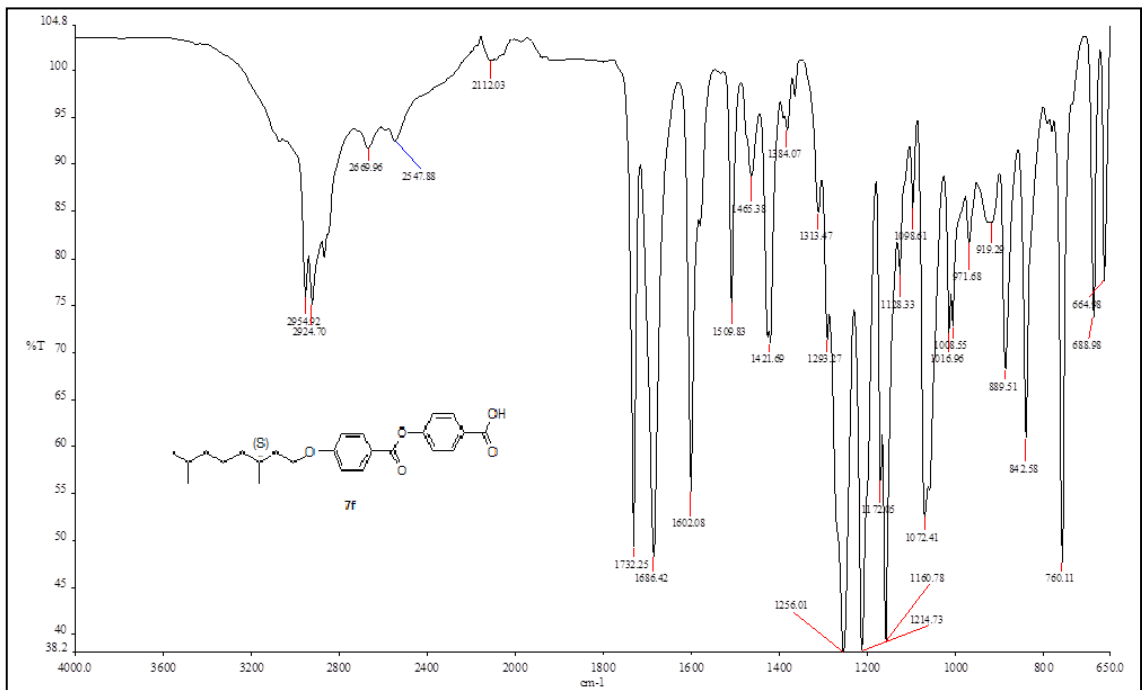
Bileşik	R	$\delta_{\text{aromatik H}}$	$\delta_{\text{OCH}_2}$
<b>7a</b>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	d; 8.17 (Ha), 8.12 (Hc), 7.32 (Hb), 6.97 (Hd)	t; 6.6
<b>7b</b>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	d; 8.17 (Ha), 8.12 (Hc), 7.32 (Hb), 6.96 (Hd)	t; 6.5
<b>7c</b>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	d; 8.17 (Ha), 8.12 (Hc), 7.32 (Hb), 6.96 (Hd)	t; 6.6
<b>7d</b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	d; 8.17 (Ha), 8.12 (Hc), 7.32 (Hb), 6.96 (Hd)	t; 6.5
<b>7e</b>		d; 8.16 (Ha), 8.12 (Hc), 7.31 (Hb), 6.97 (Hd)	2dd; 3.90, 3.82
<b>7f</b>		d; 8.16 (Ha), 8.13 (Hc), 7.32 (Hb), 6.97 (Hd)	m; 4.10-4.05

Çizelge 7.1 ve 7.2'de görüldüğü gibi, Bileşik **6a-f**'de aromatik halkada yer alan aldehit grubunun yükseltgenmesi sonucu oluşan asit grubu aromatik protonların rezonans olduğu kimyasal çevrenin değişimine sebep olmuştur. Bileşik **6a-d**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 10 ppm'de gözlemlenen HCO protonunun Bileşik **7a-d**'nin H-NMR spektrumunda kaybolması reaksiyonun gerçekleştiğinin göstergesidir.

Asimetrik "bent-core" sıvı kristalleri elde etmek amacıyla tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen kalamitik yan ünitelerin arasından örnek olarak seçilen Bileşik **6f** ve **7f**'nin infrared spektrumları incelendiğinde, her iki bileşikte  $3000\text{ cm}^{-1}$ 'in hemen üzerinde aromatik gruba ait C-H gerilme bantları ve  $2953\text{ cm}^{-1}$  ve  $2869\text{ cm}^{-1}$  civarlarında ise alifatik gruba ait C-H gerilme bantları görülmektedir. Karbonil grubuna ait gerilme titreşimi, Bileşik **6f**'de ester grubu için  $1732$  ve aldehit grubu için  $1698\text{ cm}^{-1}$  de ve Bileşik **7f**'de ester grubu için  $1732$  ve asit grubu için  $1686\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. Her iki bileşikte de beklenildiği gibi,  $1602\text{ cm}^{-1}$  ve  $1509\text{ cm}^{-1}$  de aromatik gruplara ait C=C gerilme titreşimleri ve  $1420\text{ cm}^{-1}$  civarlarında alifatik gruplara ait C-H eğilme titreşimleri görülmektedir (bkz. Şekil 7.4). Karboksilik asit **7f**'de  $3300\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  civarında geniş O-H gerilim bandı yapıyı doğrulamaktadır.



(a)



(b)

Şekil 7. 4 Bileşik **6f**'nin (a); **7f**'nin (b) FT-IR spektrumu.

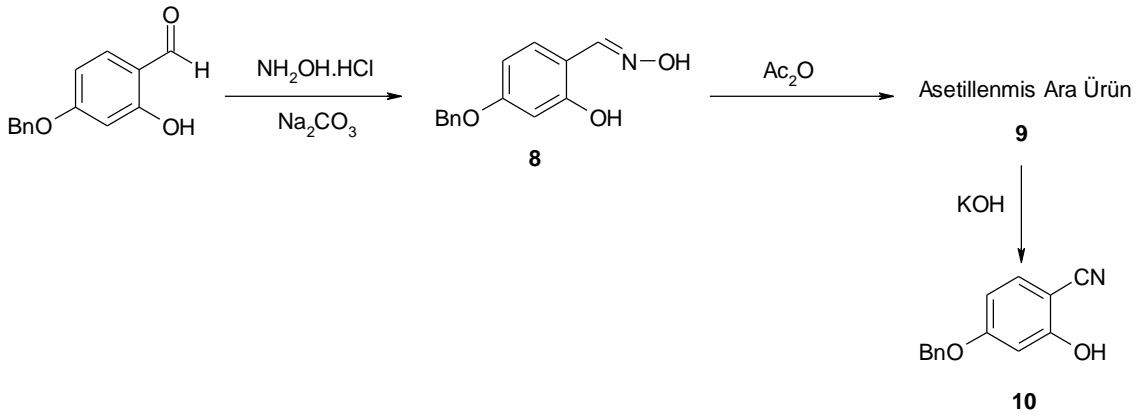


### 7.1.2 Merkezi Çekirdek Ünitesi:

Siyanorezorsinolden türetilmiş çekirdek ünitesinin sentezi Şekil 7.5’de gösterilen sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çekirdek ünitesi üç aşamalı bir reaksiyon dizisi ile sentezlenmiştir. İlk olarak  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ’ün sulu çözeltileri ile oda sıcaklığında reaksiyonu sonucunda Bileşik **8** elde edilmiştir. Bileşik **8**’in asetikanhidrit ile geri soğutucu altında reaksiyonu sonucu Bileşik **9** oluşmuştur. Son aşamada, **9** nolu ara ürün ile  $\text{KOH}$  sulu çözeltisinin oda sıcaklığındaki reaksiyonu sonucunda Bileşik **10** sentezlenmiştir.

Bileşik **10** ve başlangıç maddelerinin yapıları  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir.

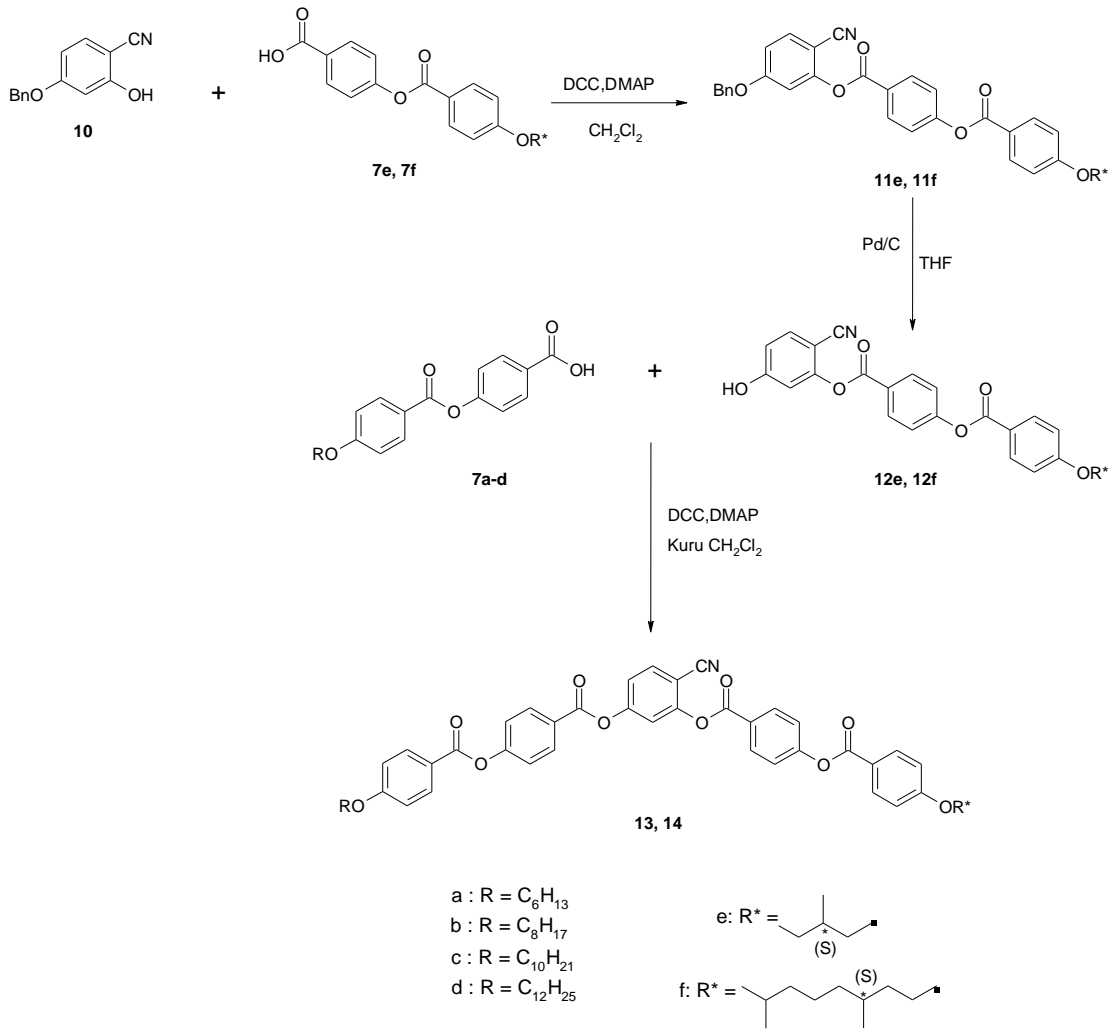


Şekil 7. 5 Merkezi çekirdek ünitesi Bileşik **10**’un sentez şeması.

### 7.1.3 Yeni Bükülmüş Molekül Geometrilili Sıvı Kristaller:

Muz şekilli siyanorezorsinol merkezi üniteli iki yeni sıvı kristal serisinin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bileşik **13a-d**'de (S)-2-Metilbutiloksi terminal zinciri, Bileşik **14a-d**'de (S)-3,7-Dimetiloktiloksi terminal zinciri kullanılarak farklılaştırılan asimetrik "bent-core" bileşikleri elde edilmiştir.

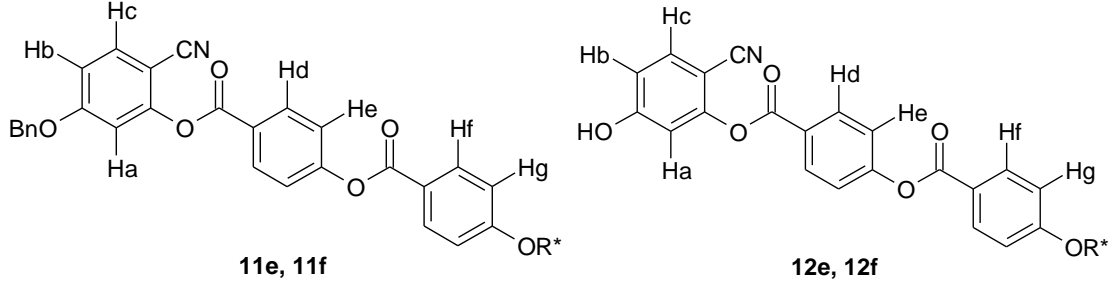
Bileşik **13** ve **14** üç aşamalı bir reaksiyon dizisiyle sentezlenmiştir (bkz. Şekil 7.6). İlk aşamada lineer sert çekirdek ünitelerinin merkezi çekirdek ünitesi ile esterleşme reaksiyonları sonucunda Bileşik **11** elde edilmiştir. Bu bileşiklerin katalitik indirgenme koşulları altındaki "deprotection" reaksiyonu sonucunda benzil grubu uzaklaştırılarak Bileşik **12** oluşturulmuştur. Sentezin son aşamasında, Bileşik **12**'nin lineer sert çekirdek üniteleri (**7**) ile esterifikasyonu, yeni "bent-core" bileşikleri **13a-d** ve **14a-d**'nin eldesini sağlamıştır.



Şekil 7. 6 Yeni "bent-core" mesogen serisi Bileşik **13a-d** ve **14a-d**'nin sentez şeması.

Bükülmüş molekül geometrisini oluşturmak amacıyla sentezlenen ara ürünler Bileşik **11** ve **12**'nin yapıları <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bileşik **11** ve **12**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 7.3'te verilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir.

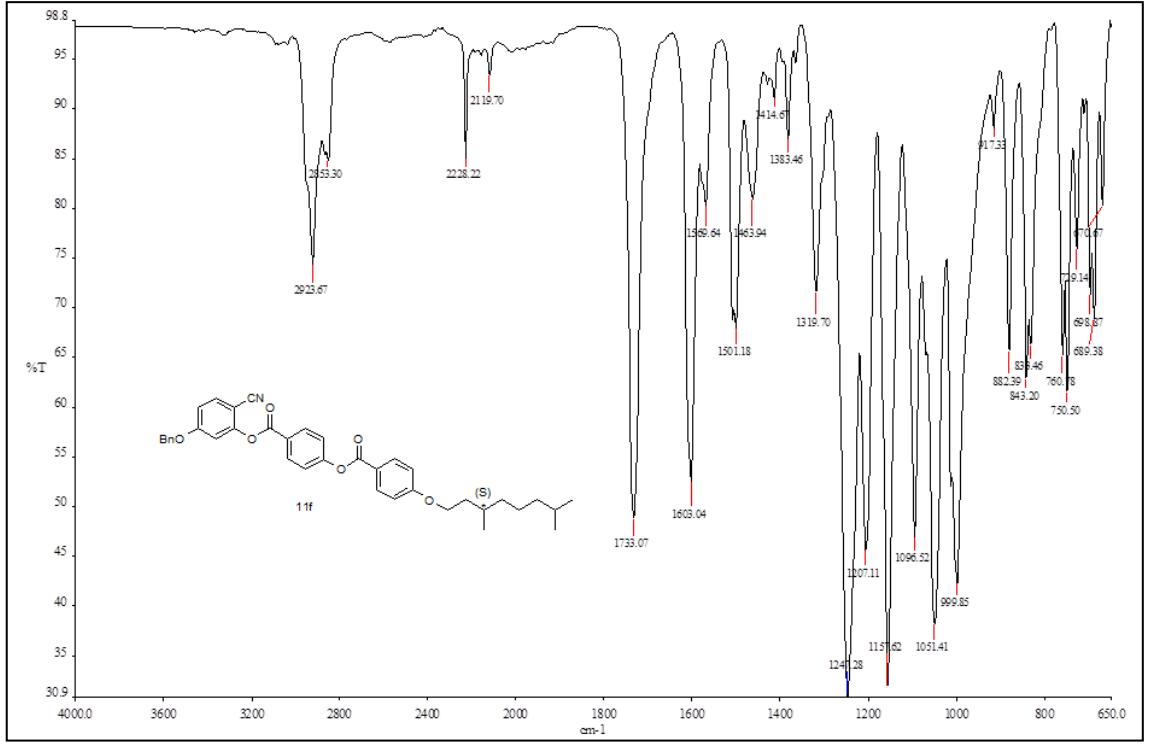
Çizelge 7. 3 Bileşik **11e**, **11f**, **12e** ve **12f**'nin CDCl<sub>3</sub>'de alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



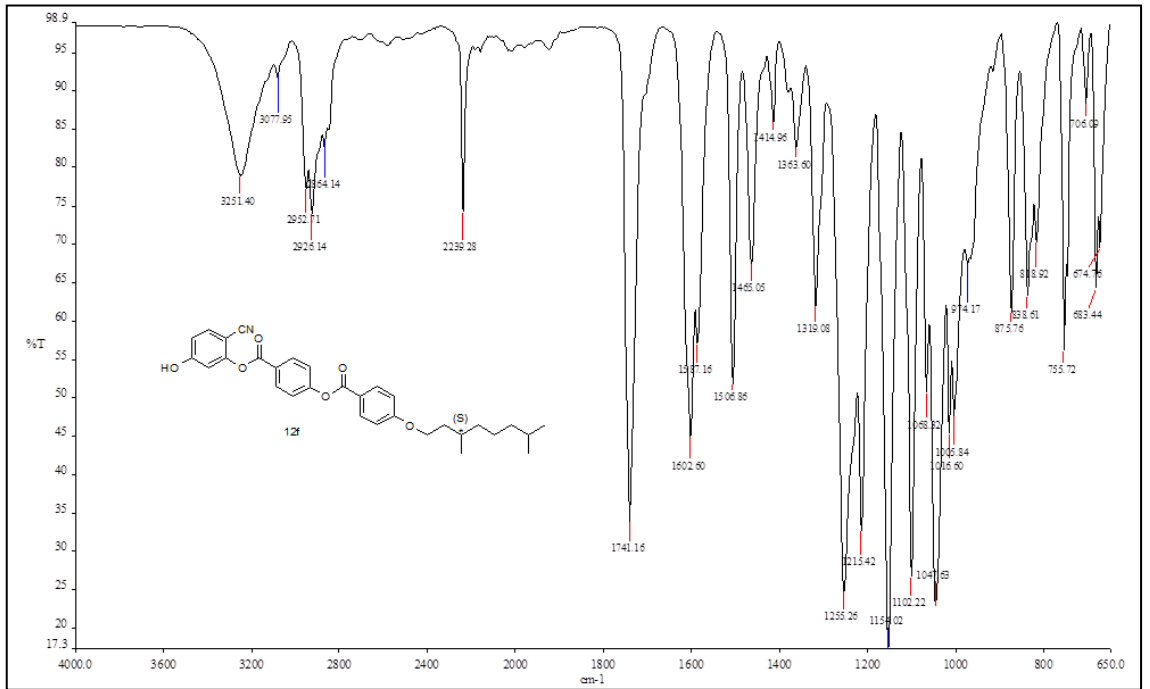
Bileşik	Rezorsinol çekirdeğine ait $\delta_{\text{arom.H}}$	Lineer üniteye ait $\delta_{\text{arom.H}}$	Benzilik $\delta_{\text{OCH}_2}$	$\delta_{\alpha\text{-CH}_2}$
<b>11e</b>	d, 7.63(Hc); d, 7.10(Ha); dd, 6.95 (Hb)	d, 8.32 (Hd); d, 8.15 (Hf); m, 7.42-7.36; d, 7.39 (He); d, 6.99 (Hg)	s, 5.13	2dd, 3.92 ve 3.84
<b>11f</b>	d, 7.55 (Hc); d, 7.03(Ha); dd, 6.87 (Hb)	d, 8.24 (Hd); d, 8.08 (Hf); m, 7.35-7.34; d, 7.32 (He); d, 6.92 (Hg)	s, 5.06	m, 4.06-3.98
<b>12e</b>	d, 7.56 (Hc); d, 6.95 (Ha); dd, 6.78 (Hb)	d, 8.29 (Hd); 8.15 (Hf); 7.38 (He); 7.00 (Hg)	-	2dd, 3.92 ve 3.84
<b>12f</b>	d, 7.55(Hc); d, 6.9 (Ha); dd, 6.79 (Hb)	d, 8.29 (Hd); 8.16 (Hf); 7.38 (He); 6.99 (Hg)	-	m, 4.13-4.05

Bileşik **11**'in "deprotection" reaksiyonu sonucunda benzil grubunun uzaklaştırılması ile elde edilen Bileşik **12**'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda benzil grubuna ait 7.42-7.34 ppm civarında *multiplet* olarak gözlemlenen aromatik protonların ve 5.13-5.06 ppm civarında *singlet* olarak rezonans olan benzylik OCH<sub>2</sub> grubunun kaybolması reaksiyonun gerçekleştiğinin göstergesidir.

Aynı şekilde Şekil 7.7'de örnek olarak sunulan Bileşik **11f** ve **12f**'nin infrared spektrumları karşılaştırıldığında, Bileşik **11f**'de gözlenmeyen ve Bileşik **12f**'de 3251 cm<sup>-1</sup> de ortaya çıkan O-H gerilim bandı reaksiyonun oluşumunun ispatıdır.



(a)



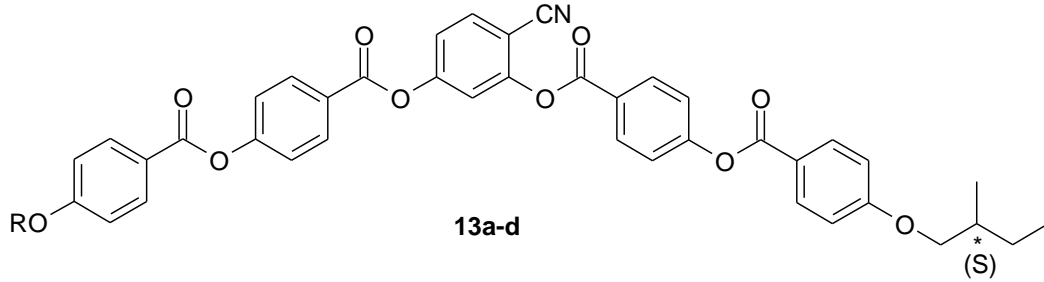
(b)

Şekil 7. 7 Bileşik **11f**'nin (a); **12f**'nin (b) FT-IR spektrumu.

Yeni tasarlanan asimetrik "bent-core" bileşikleri **13a-d** ve **14a-d**'nin yapı karakterizasyonu spektroskopik yöntemler ( $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$ ) ile

gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisinde. Farklı terminal zincirlere sahip bileşiklerin yapılarının  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma değerleri Çizelge 7.4 – 7.7’de verilmiştir.

Çizelge 7. 4 (S)-2-Metilbutiloksi terminal zincirli "bent-core" bileşikleri **13a-d**'nin  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



Bileşik	R	Rezorsinol çekirdeğine ait $\delta_{\text{arom.H}}$	Lineer üniteye ait $\delta_{\text{arom.H}}$	$\delta_{\text{OCH}_2}$ , $\delta_{\alpha\text{-CH}_2}$
<b>13a</b>	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	d, 7.73; d, 7.47; dd, 7.25	d, 8.26; d, 8.20; d, 8.08; d, 8.07; d, 7.33; d, 7.32; d, 6.92; d, 6.91	t, 3.99 dd, 3.92 ve 3.85
<b>13b</b>	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	d, 7.73; d, 7.46; dd, 7.26	d, 8.26; d, 8.19; 2d, 8.08; d, 7.43; d, 7.33; d, 7.32; d, 6.92; d, 6.91	t, 3.98 dd, 3.92 ve 3.85
<b>13c</b>	$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	d, 7.81; d, 7.53; dd, 7.33	d, 8.30; d, 8.27; d, 8.16; d, 8.15; d, 7.42; d, 7.42; d, 7.00; d, 6.99	t, 4.05 dd, 3.92 ve 3.84
<b>13d</b>	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	d, 7.83; d, 7.56; dd, 7.35	d, 8.36; d, 8.29; d, 8.19; d, 8.17; d, 7.43; d, 7.42; d, 7.02; d, 7.01	t, 4.08 dd, 3.94, 3.86

Merkezi çekirdeğin 4-pozisyonuna siyano grubunun substitüe olması, siyano grubunun elektronegativitesi nedeniyle, beklenildiği gibi özellikle merkezi çekirdekteki aromatik H'lerin aşağı alanda rezonans olmasına sebep olmuştur.

Hareketli terminal zincirin uzunluğundaki değişimler, beklenildiği gibi aromatik pikler üzerinde etkili olmamıştır. Deneysel kısımda bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarına ait veriler ayrıntılı olarak verilmiştir.

Bükülmüş molekül geometrili mesogen **13a-d**'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri Çizelge 7.5'de sunulmuştur.

Çizelge 7. 5 (S)-2-Metilbutiloksi terminal zincirli "bent-core" bileşikleri **13a-d**'nin  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

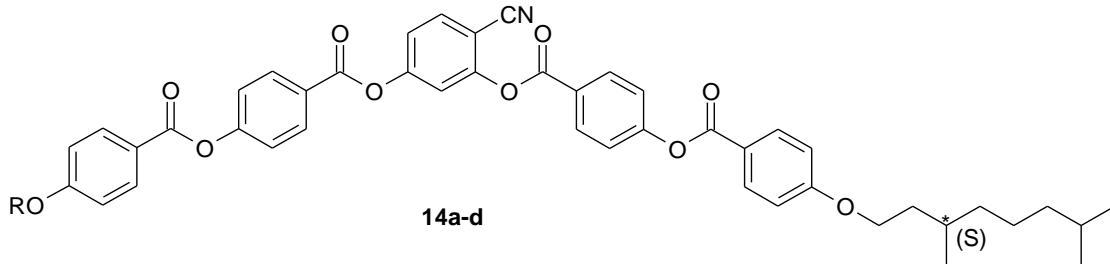
Bileşik	R	C=O	CN	Aromatik C	Aromatik CH	OCH <sub>2</sub>
<b>13a</b>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	164.26, 164.22, 163.91, 163.32	114.80	164.25, 162.93, 156.07, 155.93, 154.80, 153.48, 125.71, 125.33, 120.80, 120.76, 104.28	133.99, 132.47, 132.45, 132.28, 132.03, 122.43, 122.37, 120.06, 117.44, 114.48, 114.47	2t; 73.17, 68.42
<b>13b</b>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	164.27, 164.22, 163.91, 163.32	114.82	164.25, 162.94, 156.07, 155.92, 154.79, 153.47, 125.71, 125.32, 120.81, 120.78, 104.27	134.01, 132.47, 132.45, 132.29, 132.04, 122.44, 122.39, 120.08, 117.45, 114.46, 114.45	2t; 73.17, 68.42
<b>13c</b>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	164.27, 164.02, 163.88, 163.32	114.80	164.23, 162.94, 156.05, 155.90, 154.78, 153.46, 125.69, 125.30, 120.81, 120.79, 104.27	134.00, 132.47, 132.46, 132.28, 132.03, 122.43, 122.38, 120.08, 117.44, 114.47, 114.45	2t; 73.16, 68.42
<b>13d</b>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	164.26, 164.04, 163.92, 163.32	114.82	164.22, 162.94, 156.07, 155.92, 154.79, 153.43, 125.71, 125.32, 120.81, 120.79, 104.27	134.00, 132.47, 134.46, 132.29, 132.04, 122.44, 122.38, 120.08, 117.44, 114.46, 114.45	2t; 73.17, 68.42

Çizelge 7.5'de kalamitik sert çekirdeği oluşturan aromatik ünitelere ait karbonların, bunları birbirine bağlayan karbonil gruplarının, CN ve OCH<sub>2</sub> karbonlarının kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Spektrumlarda yapıya ait karbonların kimyasal kayma değerleri beklenen yapı ile uyum içerisindedir.



Bileşik serisi 13a-d ile sadece dallanmış terminal zincir farklılığı olan mesogen 14a-d'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri Çizelge 7.6'da verilmiştir.

Çizelge 7. 6 (S)-3,7-Dimetilbutiloksi terminal zincirli bent-core bileşikleri **14a-d**'nin  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



Bileşik	R	Rezorsinol çekirdeğine ait $\delta_{\text{arom.H}}$	Lineer üniteye ait $\delta_{\text{arom.H}}$	$\delta_{\text{OCH}_2}$ , $\delta_{\alpha\text{-CH}_2}$
<b>14a</b>	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	d, 7.73; d, 7.46; dd, 7.25	d, 8.26; d, 8.19; d, 8.09; d, 8.08; d, 7.33; d, 7.32 2d, 6.92	m, 4.06- 3.97
<b>14b</b>	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	d, 7.73; d, 7.46; dd, 7.25	d, 8.26; d, 8.19; d, 8.09; d, 8.08; d, 7.33; d, 7.32; 2d, 6.92	m, 4.06- 3.97
<b>14c</b>	- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	d, 7.83; d, 7.56; dd, 7.35	d, 8.36; d, 8.29; d, 8.18; d, 8.17; d, 7.43; d, 7.42; 2d, 7.02	m, 4.14- 4.06
<b>14d</b>	- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	d, 7.81; d, 7.53; dd, 7.33	d, 8.33; d, 8.27; d, 8.16; d, 8.15; d, 7.41; d, 7.40; 2d, 6.99	m, 4.18- 4.04

Çizelge 7.6'da rezorsinol merkezi çekirdeği ve kalamitik sert çekirdeği oluşturan aromatik ünitelere ait protonların ve  $\text{OCH}_2$  protonlarının kimyasal kayma değerleri verilmiştir. Spektrumlarda gözlemlenen yapıya ait protonların kimyasal kayma

değerleri ve spin-spin etkileşimleri sonucu ortaya çıkan yarılmalar, beklenen yapı ile uyum içerisinde dir.

Muz şekilli mesogen **14a-d**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri Çizelge 7.7'de sunulmuştur.

Çizelge 7. 7 (S)-3,7-Dimetilbutiloksi terminal zincirli "bent-core" bileşikleri **14a-d**'nin  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

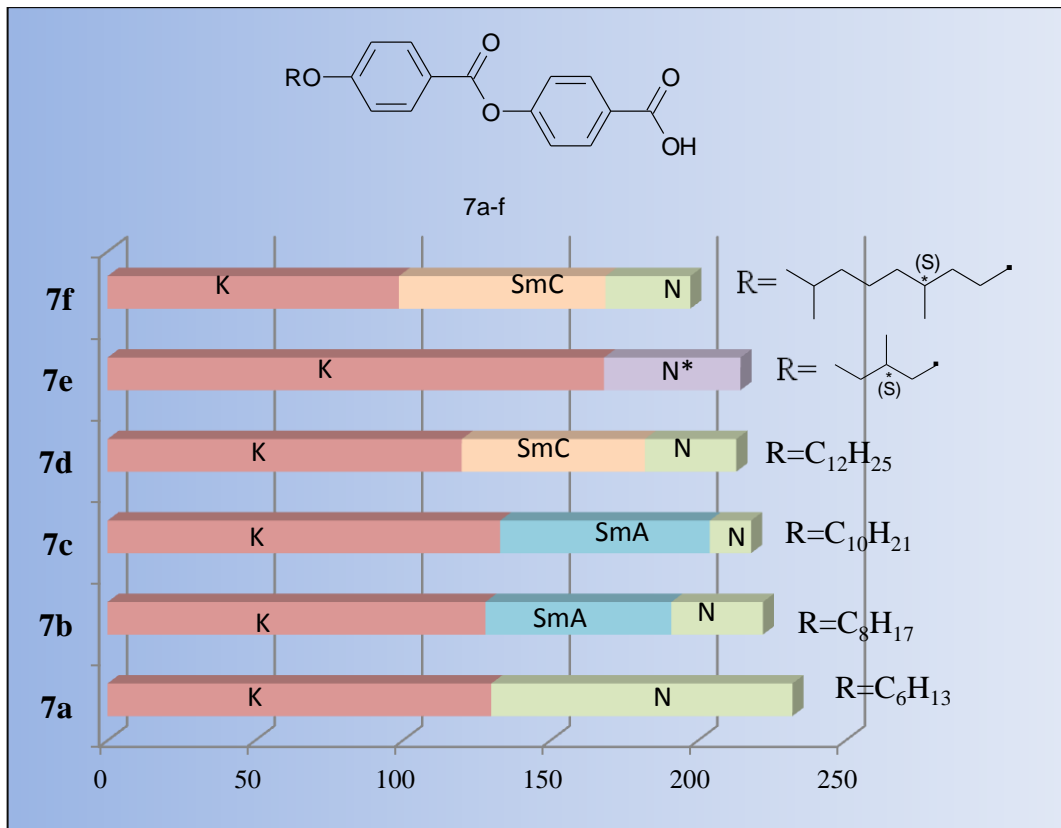
Bileşik	R	C=O	CN	Aromatik C	Aromatik CH	OCH <sub>2</sub>
<b>14a</b>	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	164.24, 163.89, 163.83, 162.92	114.80	164.20, 163.30, 156.04, 155.89, 154.77, 153.45, 125.68, 125.30, 120.82, 120.76, 104.24	133.99, 132.47, 132.45, 132.27, 132.02, 122.42, 122.37, 120.06, 117.43, 114.43, 114.42	2t; 68.39, 66.72
<b>14b</b>	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	164.26, 163.91, 163.88, 162.94	114.88	164.25, 162.94, 156.07, 155.92, 154.79, 153.47, 125.71, 125.32, 120.81, 120.78, 104.27	134.01, 132.47, 132.45, 132.29, 132.04, 122.44, 122.39, 120.08, 117.45, 114.46, 114.45	2t; 68.42, 66.75
<b>14c</b>	- C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	164.27, 164.02, 163.88, 163.32	114.80	164.21, 163.32, 156.06, 155.92, 154.79, 153.48, 125.71, 125.32, 120.84, 120.79, 104.27	134.00, 132.49, 132.47, 132.29, 132.04, 122.43, 122.38, 120.07, 117.44, 114.46, 114.45	2t; 68.40, 66.75
<b>14d</b>	- C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	164.25, 163.92, 163.86, 162.93	114.81	134.00, 132.48, 132.47, 132.29, 132.04, 122.43, 122.38, 120.07, 117.44, 114.46, 114.45	164.21, 163.32, 156.07, 155.93, 154.80, 153.48, 125.71, 125.33, 120.86, 120.79, 104.27	2t; 68.42, 66.75

Sonuç olarak; terminal zincirlerin mesogenite üzerindeki etkisini incelemek amacıyla sentezlenen Bileşik **13a-d** ve Bileşik **14a-d**'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında bükülmüş molekül geometrili bileşiklerin aromatik iskeletinde yer alan protonların kimyasal çevreleri özdeş veya benzerdir, kimyasal kayma farklılıkları beklenildiği gibi yan zincirlerin protonlarında gözlenmiştir. Mesogenite üzerinde önemli etkisi olan polar CN grubu <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 114 ppm civarında gözlenmiştir.

## 7.2 Mesomorfik Özellikler

### 7.2.1 Lineer Kalamitik Ünitelerin Mesomorfik Özellikleri

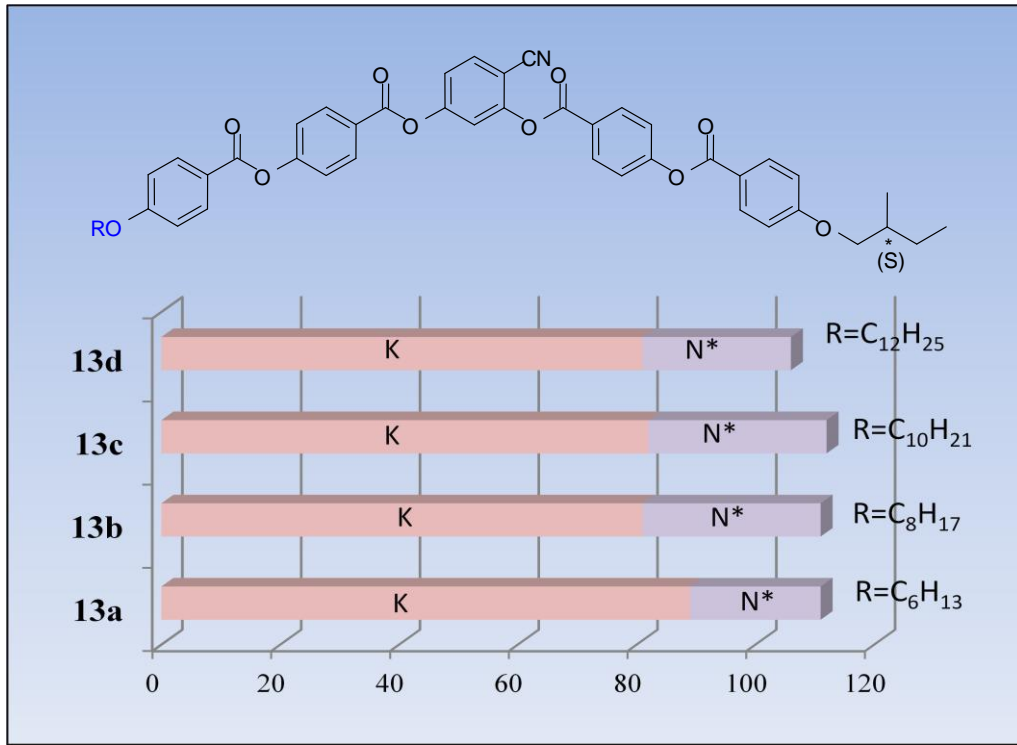
Kapsamlı literatür araştırmaları sonucu tasarlanan "bent-core" mesogenlerin lineer kalamitik üniteleri Bileşik **7a-f**'nin polarizasyon mikroskobunda incelenmesi sonucunda, sıvı kristal özelliğe sahip oldukları ve enansiyotropik mesofaz gösterdikleri belirlenmiştir. Alkil sübtitüe karboksilik asitlerden heksiloksi terminal zincirine sahip Bileşik **7a** nematik faz gösterirken, zincir uzunluğu arttıkça daha kararlı olan tabakalı fazlar, SmA veya SmC mesofazı ortaya çıkmıştır. Kalamitik yapıya kiral (S)-2-metilbutoksi zincirin girişi ile kiral nematik faz ortaya çıkarken, (S)-3,7-dimetiloktiloksi zincirinin bağlanması sonucunda polarlık tekrar bozularak tabakalı SmC mesofazı ve isotropik sıvıdan önce nematik faz gözlenmiştir. Çubuksu molekül yapısında kiral grupların varlığı, beklenildiği gibi berraklaşma noktasında düşüşe sebep olmuştur. Bileşik **7a-f**'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 7.8'de sunulmuştur.



Şekil 7. 8 Bileşik **7a-f**'de terminal zincirdeki değişimin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi.

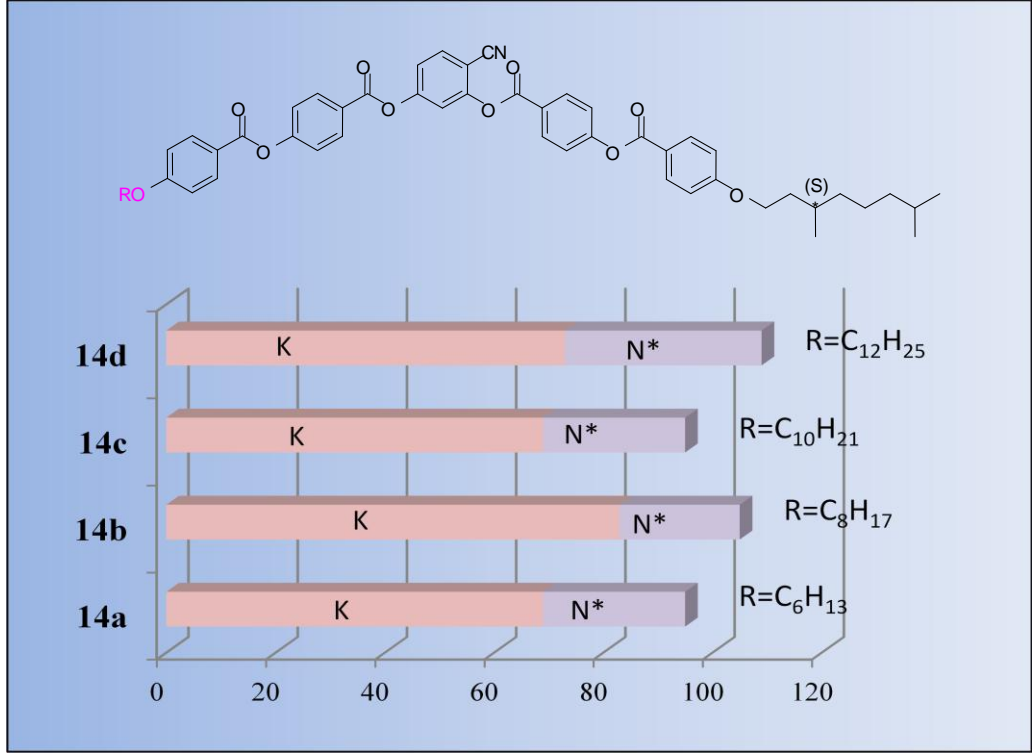
### 7.2.2 "Bent-Core" Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

4-Siyano rezorsinol merkezi ünitesi içeren ve çekirdeğin iki tarafındaki çubuksu lineer ünitelerin bir ucunda kiral grubun, diğerinde ise akiral homolog zincirin yer aldığı asimetrik muz şekilli moleküller üzerine Polarizasyon Mikroskopu ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi ile yapılan mesomorfik incelemeler sonucunda her iki bileşik serisinin de geniş bir mesomorfik sıcaklık aralığında enansiyotropik kiral nematik faz (N\*) sergilediği belirlenmiştir. Bileşik **13a-d** ve **14a-d**'nin mesofaz geçişlerini gösteren bar diyagramı Şekil 7.9 ve Şekil 7.10'da sunulmuştur.



Şekil 7. 9 Bileşik **13a-d**'de terminal zincirdeki değişimin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisini gösteren bar diyagramı.

İzotropik fazın soğutulması sırasında tipik kiral nematik (N\*) mesofaz gösteren Bileşik **13a-d**'de terminal birimdeki zincir uzunluğunun artması sonucu geçiş sıcaklıklarında düşüş, mesofaz aralığında artış gözlenmiştir.



Şekil 7. 10 Bileşik **14a-d**'de terminal zincirdeki değişimin geçiş sıcaklıkları üzerine etkisini gösteren bar diyagramı.

İki analog seri Bileşik **13** ve **14** karşılaştırıldığında dallanmış zincir uzunluğunun artışı mesofaz türünde bir farklılık meydana getirmezken, beklenildiği gibi erime noktalarında düşüşe sebep olmuştur.

## BÖLÜM 8

---

### SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Ester bağlantı grupları ile oluşturulmuş beş halkalı "bent-core" moleküllerde, merkezi çekirdekte polar siyano grubunun varlığının, kiral terminal zincirlerin ve asimetrik yapının mesogenite üzerine etkilerini araştırmak amacıyla tasarlanan bükülmüş molekül geometrili iki yeni sıvı kristal serisinin, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Her iki bileşik serisinin geniş bir mesomorfik sıcaklık aralığında enansiyotropik kiral nematik faz (N\*) sergilediği gözlenmiştir.

Günümüzde renk-sıcaklık ilişkisinin kullanıldığı termokromik aygıt uygulamalarında yer alan sıvı kristal materyaller kiral nematik faza (N\*) sahiptir. Bu alanda kullanılan kiral nematik sıvı kristal malzemeler genellikle -30 °C ile 120 °C arasında geçiş sıcaklıklarına sahiptir. Tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen ve geniş bir sıcaklık aralığında kiral nematik mesofaz gösteren materyallerin, uygulamalar açısından elverişli mesofaz özelliklerine sahip olması dikkat çekicidir.

Tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen moleküllerin dizaynında kapsamlı bir literatür çalışması yapılarak aşağıdaki üç temel unsur göz önüne alınmıştır.

#### 8.1 Merkezi Rezorsinol Çekirdeğine Güçlü Polar Grubun Girişi:

Literatür çalışmaları merkezi rezorsinol çekirdeğinde polar grubun varlığı veya yokluğu, pozisyonu ve türünün sıvı kristal özellikleri üzerinde baskın rol oynadığını göstermektedir [44, 53, 32] Merkezi çekirdeğe bağlanan süstitüentler, moleküler yapıdaki iki lineer ünite arasındaki eğim açısını (bending angle) değiştirmekte ve

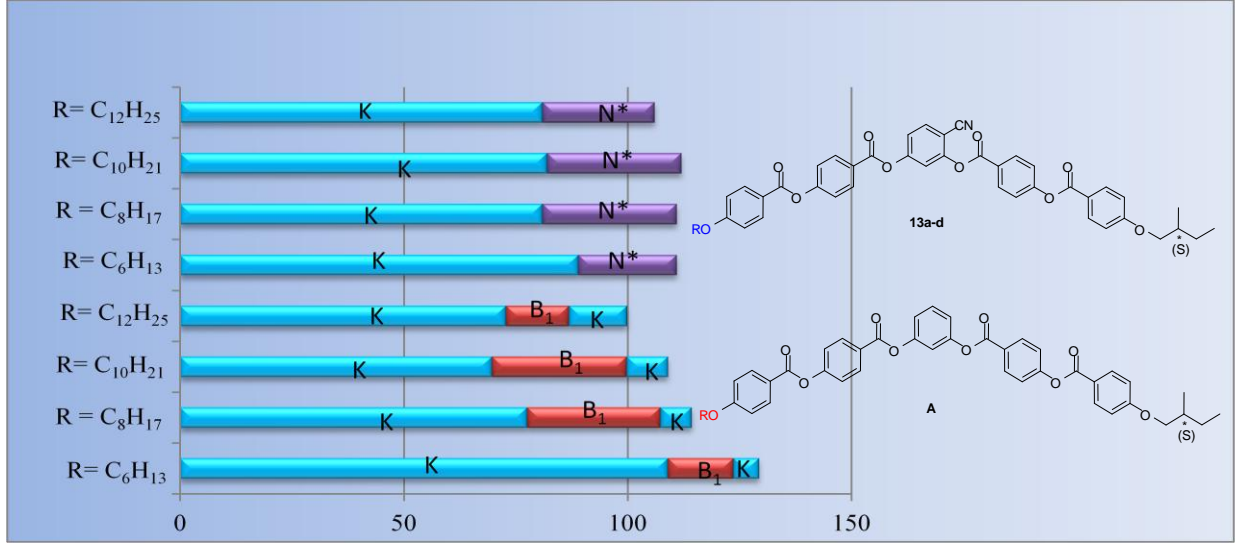
dolayısıyla moleküler konformasyonu etkilemektedir. Literatürlerde muz şekilli moleküller için ideal eğim açısı 110-140° arasında verilmektedir.

Terminal pozisyonunda kiral dallanmış zincirler içeren rezorsinol merkezi üniteli simetrik muz şekilli bileşikler üzerine grubumuzun yaptığı çalışmada [44] merkezi çekirdeği 4-siyano sübstitüe olan bileşiklerde kiral mesofazlar gözlemlenirken, merkezi rezorsinol çekirdeği sübstitüe olmayan veya bu çekirdeğin 4-pozisyonunda halojenin yer aldığı (Br, Cl) bileşiklerin sıvı kristal özellik göstermediği görülmüştür. Bu sonuçlar rezorsinol çekirdeğinin 4-pozisyonundaki sübstitüsyonun, sadece eğim açısının değişmesinin mesomorfik özellikler üzerinde tek faktör olamayacağını ve sübstitüentin polar karakterinin ve hacimsel büyüklüğünün de sıvı kristal özellikler üzerinde baskın rol oynadığını göstermiştir. Diğer yandan CN grubunun çekirdeğe bağlandığı pozisyon da önemlidir. Literatürde siyano, metil, metoksi gibi grupların rezorsinol merkezi ünitenin 5-pozisyonuna girişinin mesofaz oluşumunu önlediği rapor edilmiştir [32, 44].

Tez çalışması kapsamında sentezlenen 4-siyano rezorsinol merkezi üniteye sahip dallanmış terminal zincir içeren asimetrik muz şekilli bileşikler **13a-d** ve **14a-d'** nin tümü sıvı kristal özellik göstermektedir.

Bileşik **13a-d**, merkezi rezorsinol çekirdeğinde sübstitüsyon bulunmayan analogları Bileşik **A** [55] ile karşılaştırıldığında (bkz. Şekil 8.1), 4-pozisyonunda CN grubunun varlığının, mesofaz kararlılığı ve tipinin belirlenmesinde güçlü bir etkiye sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bileşik **A** serisinde monotropik olarak gözlemlenen mesofaz, yapıya siyano grubunun girişiyle moleküllerin enansiyotropik kiral nematik fazda istiflenmesine sebep olmuştur.





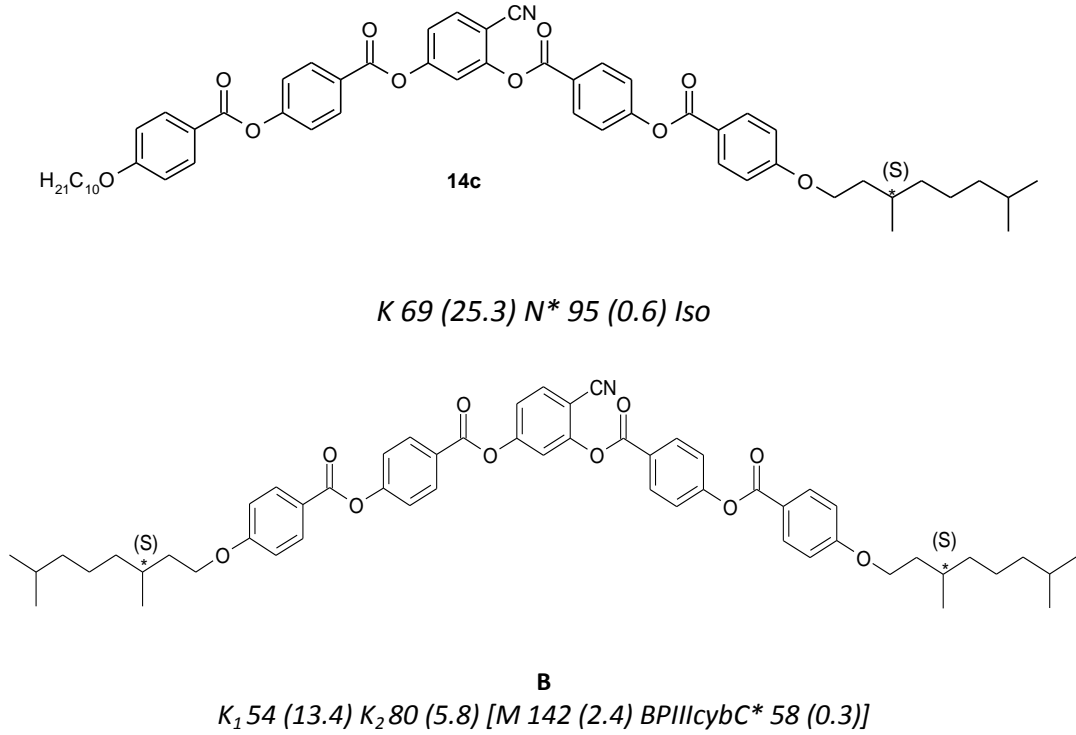
Şekil 8. 1 Bileşik **13a-d** ve non-sübstitüe analogu Bileşik **A**'nın [55] mesomorfik özelliklerinin karşılaştırılmasını gösteren bar diyagramı.

## 8.2 Simetrik olmayan (Non-symmetric) moleküler yapı:

Literatür çalışmalarında muz şekilli moleküllerde hem fiziksel karakterizasyon kolaylığı, hem de uygulanabilirlik açısından mesofaz özelliğini yitirmeden geçiş sıcaklıklarının düşürülmesinin hedeflendiği görülmektedir [5, 6, 7]. Geçiş sıcaklıkları "non-simetrik" moleküler yapı ile düşürülebilmektedir. Molekülde asimetri; i) "bent" molekülün iki yanındaki lineer ünitelere ait aromatik halkalara sübstitüent girişiyle, ii) farklı uzunlukta ve türde zincir girişiyle [56, 38, 9] iii) molekülün iki yanında farklı bağlantı grubunun [33, 36, 57] kullanımıyla mümkün olmaktadır.

Tez çalışması kapsamında sentezlenen 4-siyano rezorsinol merkezi üniteye sahip dallanmış terminal zincir içeren asimetric muz şekilli moleküllerde non-simetri, molekülün her iki yanında yer alan lineer ünitelerin terminal pozisyonunda farklı uzunluk ve türde zincir kullanımıyla sağlanmıştır.

Literatürde yer alan 4-siyano rezorsinol çekirdeğe sahip (S)-3,7-Dimetiloktiloksi terminal zincirli simetrik molekül (**B**) ile bir ucunda (S)-3,7-Dimetiloktiloksi zincirine sahip ve diğer uçta dallanmış zincirle aynı sayıda C atomu içeren terminal zincire (OC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>) sahip non-simetrik Bileşik **14c**'nin mesomorfik özellikleri karşılaştırıldığında; yapıya non-simetrinin girişiyle erime noktasının oldukça düştüğü ve mesofaz kararlılığında etkili olduğu gözlenmiştir (bkz. Şekil 8.2).



Şekil 8. 2 Bileşik **14c** ve simetrik analogu **B** [44] bileşiğinin molekül yapısı ve geçiş sıcaklıkları.

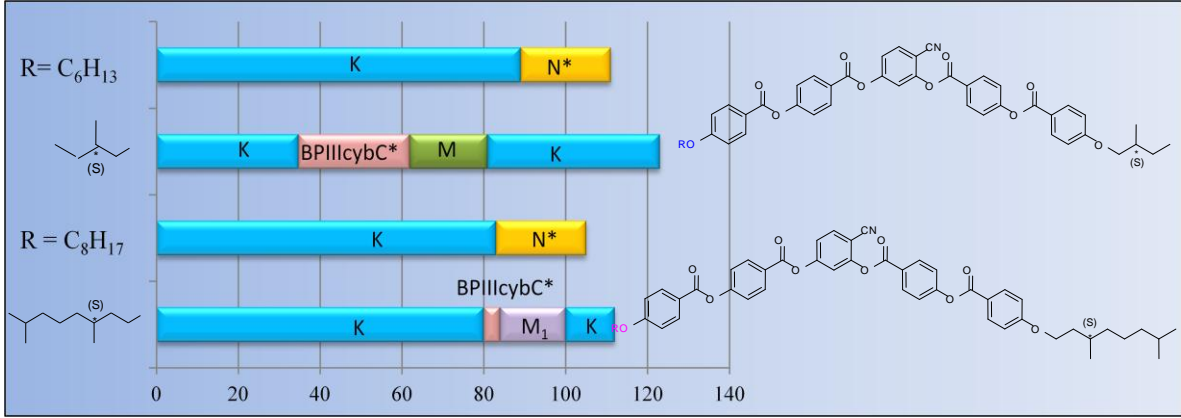
### 8.3 Kiral Uç Grup Etkisi:

Çubuksu molekül geometrisine sahip bileşiklerde moleküler kiralitenin yapıya dahil edilmesi sonucu, elde edilen kiral mesofazların günümüz teknolojinin özünü oluşturması ve araştırmacıların yeni teknolojilere yönelik sıvı kristal alanındaki yeni arayışları, kiralitenin bent yapıya dahil edilmesini çekici hale getirmiştir.

Muz şekilli moleküllerin her iki ucuna ya da bir ucuna moleküler kiralitenin girişiyle kiral nematik faz, kiral smektik faz, ve twist grain boundary (TGB) fazların sergilendiği daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir [44, 58, 59].

Tez çalışması kapsamında sentezlenen Bileşik **13a-d** ve **14a-d'**de (S)-2-Metilbutiloksi ve (S)-3,7-Dimetiloktiloksi kiral ünitesi terminal grup olarak yapıda yer almaktadır. Literatürde yer alan (S)-2-Metilbutiloksi ve (S)-3,7-Dimetiloktiloksi terminal zincirli simetrik moleküller ve mesomorfik özellikleri Şekil 8.3'te verilmiştir. Simetrik **C** ve **D** bileşiklerinde N\* mesofaz gözlenmemiş, sadece eğimli smektik kümelerden oluşan

isotropik blue faz ortaya çıkmıştır. Blue faz güçlü moleküler kiralitenin hakim olduğu moleküler yapılarda ortaya çıkan ve oldukça nadir görülen bir mesofazdır.



Şekil 8.3 Bileşik **13a** ve **14b**'nin iki ucunda da kiral zincir içeren analogları Bileşik **C** ve **D** ile mesomorfik özelliklerinin karşılaştırılmasını gösteren bar diyagramı.

Yapılan literatür incelemeleri ve karşılaştırmaları sonucunda Bileşik **13a-d** ve **14a-d**'nin polimorfizm göstermemesi ve sadece N\* mesofaz sergilemesinin yapıya dahil edilen kiral ünitelerin yeterince güçlü kiral etki sağlamaması ile bağlantılı olduğu düşünülmektedir. Fakat elde edilen geniş kiral nematik mesofaz (N\*) aralığı uygulamalar için aranan bir özelliktir.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Jakli, A., Chien, L.-C., Krueker, D., Wirth, I., Sawade, H. ve Heppke, G., (2002). "Electro-Optical Devices from Banana-Shaped Liquid Crystals", *W.O.*, 02: 34861.
- [2] Shen, D., Pegenau, A., Diele, S., Wirth, I. ve Tschierske, C., (2000). "Molecular Design of Nonchiral Bent-Core Liquid Crystals with Antiferroelectric Properties", *J. Am. Chem. Soc.*, 122(8): 1593-1601.
- [3] Reddy, R., Sadashiva, B.K. ve Baumeister, U., (2005). "Liquid Crystalline Properties of Unsymmetrical Bent-Core Compounds Containing Chiral Moieties", *J. Mater. Chem.*, 15: 3303-3316.
- [4] Kovalenko, L., Schröder, M.J., Reddy, R., Diele, S., Pelzl, G. ve Weissflog, W., (2005). "Unusual Mesomorphic Behaviour of New Bent-Core Mesogens Derived from 4-Cynaoresorcinol", *Liquid Crystals*, 32: 857-865.
- [5] Prasad, V., Kang, S.W. ve Kumar, S., (2003). "Novel Examples of Achiral Bent-Core Azo Compounds Exhibiting B<sub>1</sub> and Anticlinic-Antiferroelectric B<sub>2</sub> Mosphases", *J. Mater. Chem.*, 13: 1259-1264.
- [6] Gomola, K., Guo, L., Dhara, S., Shimbo, Y., Gorecka, E., Pocięcha, S., Mieczkowski J., ve Takezoe, H., (2009). "Synthesis an Characterization of Novel Asymmetric Bent-Core Mesogens Exhibiting Polar Smectic Phases", *Liquid Crystals*, 19: 4240-4247.
- [7] Bubnov, A., Novotna, V., Damian, P., Kaspar, M., Pcięcha, D., Hamplova V., Galli, G. ve Glagorova M., (2011). "A Liquid Crystalline Co-Polysiloxane with Asymetric Bent Side Chains", *Macromol.Chem.Phys.*, 212: 191–197.
- [8] Maksimenko, S.I., Gorecka, N. ve Kondratyeva, R.V., (2010). "Synthesis an Mesomorphic Properties of Unsymetric Banana-Shaped 1,3-Dihydrobenzene Esters", *Liquid Crystals*, 37: 93-99.
- [9] Achten, R., Cuypers, R., Giesbers, M., Koudijs A., Marcelis A. ve Sudhölter J.-R., (2004). "Asymmetric Banana-Shaped Liquid Crystals with Two Different Terminal Alkoxy Chains", *Liquid Crystals*, 31: 1167-1174.

- [10] Reddy A.R. ve Tschierske, C., (2006). "Bent-Core Liquid Crystals: Polar Order, Superstructural Chirality and Spontaneous Desymetrisation in Soft Matter Systems", *J. Mater. Chem.*, 16: 907-961.
- [11] Madhusudana N.V., (2001). "Recent Advances in Thermotropic Liquid Crystals", *Current Science*, 80: 8.
- [12] Demus D., (2001). "One Century Liquid Crystal Chemistry: From Vorländer's Rods to Disk, Stars and Dendrites", *Journal Molecular Crystals And Liquid Crystals*, 364: 25-91.
- [13] Kekler, H. ve Hatz, R., (1980), *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim.
- [14] Xin, K.K., (2011). *Synthesis and Characterization of Mesogenic Schiff Base ether P-N-(dimethylamino)benzylidene-P-Alkyloxyanilines*, Bachelor of Science, Universiti Tunku Abdul Rahman, Utar.
- [15] *History of Liquid Crystals*, [http://www.personal.soton.ac.uk/tim/crystals that flow/homepage.htm](http://www.personal.soton.ac.uk/tim/crystals%20that%20flow/homepage.htm), 25 Temmuz 2013.
- [16] Hao, B.S., (2011). *Synthesis and Characterization of Schiff Base Liquid Crystals Possessing Dialkylamino Terminal Unit*, Bachelor of Science, Universiti Tunku Abdul Rahman, Utar.
- [17] Donino, B., Guillion, D., Deschenaux, R. ve Bruce D.W., (2003). *Comprehensive Coordinaton Chemistry II*, Oxford, Chapter 7.9, 357-627.
- [18] Espiret, P., (1992). *Coord. Chem. Rev.*, 117: 215. 18
- [19] *The World of Liquid Crystals*, <http://invsee.asu.edu/nmodules/liquidmod/welcome.html>, 15 Nisan 2013.
- [20] *American Thermal Instrument*, <http://www.americanthermal.com/liquid-crystal-thermometer.html>, 15 Nisan 2013.
- [21] *How Stuff Works*, <http://entertainment.howstuffworks.com/question443.htm> 15 Nisan 2013.
- [22] *Live Large in This Smart Home*, <http://www.cnet.com.au/hometheatre/0,239025963,339271238-3s,00.htm> 15 Nisan 2013.
- [23] *Nanoteknoloji*, <http://www.scribd.com/doc/52589017/nanoteknoloji> 15 Nisan 2013.
- [24] Sage, I., (1990). *Ullmann's Encyclopedia*, A 15. 24
- [25] Tiong, H.S., (2006). *Synthesis and Characterization of Some Calamitic Liquid Crystals Consisting of Cholesterol, Rod-like Imine and Biphenyl-4-Carboxylate Components*, Doctoral Thesis, Universiti Sains Malaysia, Pulau Pinang, Malaysia.
- [26] Shing, G.Y., (2011). *Synthesis and Characterization Smectic and Nematic Phases in 4-(Dimethylamino)benzylidene-4'-alkanoxyanilines*, Bachelor of Science (Hons) Chemistry, Universiti Tunku Abdul Rahman, Kampar, Perak, Malaysia.

- [27] Collings, P.J. ve Hird, M., (2001). Introduction to Liquid Crystals, Taylor& Francis, London.
- [28] CMMPE, <http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/lcintro2.html>, 15 Mayıs 2013
- [29] Akutagawa, T.; Matsunaga, Y.; Yashuhara, K. " Mesomorphic behaviour of 1,3-phenylene bis[4-(4-alkoxyphenyliminomethyl)benzoates and related compounds", Liq.Cryst. 1994, 17: 659-666.
- [30] Upadhyaya K., Gude, V., Mohiuddin G. Ve Nandiraju V.S.R., "A New Family of Four-Ring Bent-Core Nematic Liquid Crystals With Highly Polar Transverse and End Groups", (2013). Beilstein Journal of Organic Chem., 9: 26-35
- [31] Nádas, H., (2004), "Bent-Core Mesogens-Substituent Effect and Phase Behavior", PhD Thesis, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg.
- [32] Weissflog, W., Nadas, H., Dunemann, U., Pelzl, G., Diele, S., Eremin, A. ve Kresse, H., (2001), "Influence of Lateral Substituents on the Mesophase Behavior of Banana-Shaped Mesogens", J. Mater. Chem., 11: 2748-2758.
- [33] Balamurugan, S., Kannan, P., Yadupati, K. ve Roy, A., (2011). "Electro-optical switching studies on 1,3 phenylene based banana Shaped Liquid Crystals", Journal of Molecular Structure, 1001:118–124
- [34] Umadevi, S., (2006). Liquid Crystals of Some Compounds Composed of Bent-Core Molecules: Synthesis and Characterization, Doctoral Thesis, Rmana Research Institute, India.
- [35] Walba, D. M., (2003), "Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerates", Topics in Stereochemistry, Materials-Chirality, 24:457-518.
- [36] Balamurugan S., Kannan, P., Yadupati K. Ve Roy A.,(2011). "Electro-optical investigations and Effect of Assymetry in Bent-Core Liquid Crystals", Liquid Crystals, 38 (9): 2011, 1199–1207
- [37] Weissflog, W., Naumann, G., Kosata, B., Schröder, M. W., Eremin, A., Diele, S., Vakhovskaya, Z., Kresse, H., Friedemann, R., Krishnan, S. A. R. ve Pelzl, G., (2005), "Ten isomeric five-ring bent-core mesogens: the influence of the carboxyl connecting groups on the mesophase behaviour", J. Mater. Chem., 15: 4328-4337.
- [38] Á. Buka, N. Éber, K. Fodor-Csorba, A. Jáklí and P. Salamon, "Physical Properties of a Bent-Core Nematic Liquid Crystal and its Mixtures with Calamitic Molecules", Phase Transitions Phase Transitions, 85 (10): 872-887
- [39] Eidenschink, R., Escher, C., Geelhaar, T., Hittich, R., Kurmeier, H. A., Pauluth, D. ve Waechtler, A., (1987). "Optically active compounds having at least two chiral centers, for smectic liquid-crystal phases", PCT Int. Appl., 8705018 A2 19870827.
- [40] Cohen, N., Scott, C. G., Neukom, C., Lopresti, R. J., Weber, G. ve Saucy, G., (1981). "Total synthesis of all eight stereoisomers of  $\alpha$ -tocopheryl acetate. Determination of their diastereoisomeric and enantiomeric purity by gas chromatography", Helvetica Chimica Acta, 64(4): 1158-73.

- [41] Otterholm, B., Nilsson, M., Lagerwall, S. T. ve Skarp, K., (1987), "Properties of Some Broad Band Chiral Smectic C Materials", *Liquid Crystals*, 2 (6): 757-768.
- [42] Tantrawong, S., Styring, P. ve Goodby, J. W., (1993), "Discotic Mesomorphism in Oxovanadium (V) Complexes Possessing Four Alkyl Substituents", *J. Mater. Chem.*, 3(12): 1209-1216.
- [43] Slaney, A. J., McDonnell, D. G., Samra, A. K., Stanley, M., Goodby, J. W., Hird, M., Cross, S. J., Dong, C. ve Minter, V., (1995), "Liquid Crystal Compounds, Mixtures, and Devices", *PCT Int. Appl.*, WO 95\18848.
- [44] Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Prehm, M., Schymura, S., Lagerwall, P.F. ve Tschierske, C., (2011). "Effects of Chain Branching and Chirality on Liquid Crystalline Phases of Bent-Core Molecules: Blue Phases, de Vries Transitions and Switching of Diastereomeric States", *Soft Matter*, 7: 8266–8280
- [45] Jongen, L., Goderis, B., Dolbunya, I. ve Binnemans, I., (2003), "Influence of the Chain Length on the Thermal Behaviour of Lanthanide III 4-Alkoxybenzoates", *Chem. Mater.*, 15: 212-217.
- [46] Balamurugan, R. Ve Kannan P., (2010). "Photoisomerization Behavior of Bisbenzylidene and 1,3,4 Oxadiazole-Based Liquid Crystalline Polyesters", *J. Applied Polymer Science*, 116: 1902-1912.
- [47] Roman, M., Kaeding-Koppers, A. ve Zugenmaier, P., (2008), "Mixed-dimer formation in binary systems of 4-substituted benzoic acids and structure considerations", *Can. J. Chem.*, 86: 525-532.
- [48] Šepelj, M., Lesac, A., Baumeister, U., Diele, S., Nguyen, H. L. ve Bruce, D. W., (2007), "Intercalated liquid-crystalline phases formed by symmetric dimers with an  $\alpha,\omega$ -diiminoalkylene spacer", *J. Mater. Chem.*, 17: 1154-1165.
- [49] Xie, Minggui; Qin, Jun; Hu, Zilun; Zhao, Huaming. (1992), "Synthesis of diaza crown ether chiral liquid crystal", *Chinese Chemical Letters*, 3 (10), 775-8.
- [50] Alanso, I., Folcia, C. L., Rosario de la Fuente, M., Gimeno, N., Barberá, J., Serrano, J. L. ve Ros, M. B., (2009), "Terminal Chains as a Tool to Modulate the Properties of Bent-Core Liquid Crystals", *Chemistry of Materials*, 21: 4620-4630.
- [51] Wang, A., (2007). "Discotic Liquid Crystal Phases", Department of Chemistry, University of Alabama.
- [52] Chen, X., Tennetti, K. K., Li, C. Y., Bai, Y., Wan, X., Fan, X., Zhou, Q. F., Rong, L. ve Hsiao, B. S., (2007), "Side-Chain Liquid Crystalline Poly(meth)acrylates with Bent-Core Mesogens", *Macromolecules*, 40: 840-848.
- [53] Keith, C., Lehmann, A., Baumeister, U., Prehm, M. ve Tschierske, C., (2010). "Nematic Phases of Bent-Core Mesogens", *Soft Matter*, 6: 1704–1721
- [54] H. Ocak, DAAD araştırma bursu kapsamındaki, henüz yayınlanmamış sonuçlar, (2011).
- [55] Yaşa-Şahin, Ö., (2010). "Bükülmüş Molekül Geometrilili Sıvı Kristal Bileşiklerin Tasarımı, Sentezi ve Karakterizasyonu", Yıldız Teknik Üniversitesi.

- [56] Achten, R., Koudijs, A., Giesbers M., Marcelis, A.T.M. ve Sudhölter, J.R. (2005). "Non-symmetric Bent-Core Mesogens with One Terminal vinyl Group", *Liquid Crystals*, 32 (3): 277-285
- [57] Kozmik V., Horcic M., Svoboda J., Novotna V. Ve Pociecha, D., (2012). "3-Aminophenol Based Bent-Shaped Liquid Crystals with an Amide Linking Group", *Liquid Crystals*,. 39 (8): 943–955
- [58] Liao G., Shashikala I., Yelamaggad C.V., Rao Shankar D.S., Prasad S.K. ve Jákli A.J. (2006). "Ferroelectricity of a Bent-Core Material Cholesteryl Terminal Chain", *Physical Review*, E 73: 051701, 2006
- [59] Yelamaggad, C.V., Shashikala S., Liao, G., Rao, D.S., Prasad, S.K., Li, Q. Ve Jakli A., (2006). "Blue Phase, Smectic Fluids and Unprecedented Sequences in Liquid Crystal Dimers", *Chem. Mater.*, 18: 6100-6102



## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Sevgi Nuray  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 11.10.1988 Eyüp  
**Yabancı Dili** : İngilizce, Sırpça, Almanca  
**E-posta** : sevginuray@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Organik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lise	Fen Bilimleri	Çemberlitaş Kız Lisesi (Y.D.A.)	2006

### İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011	Yıldız Teknik Üniversitesi	Asistan Öğrenci

