

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BÜKÜLMÜŞ MOLEKÜL GEOMETRİLİ RESORSİNOL
TÜREVLERİNDE FARKLI SUBSTİTÜENTLERİN
MESOMORFİZME ETKİLERİ**

Kimyager Şeyda ATEŞ

FBE Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1 GİRİŞ 1	
2 SIVI KRİSTALLER 3	
2.1 Tarihçesi ve Gelişimi	3
2.2 Genel Bilgi	4
2.3 Mesofazı Oluşturma Şekillerine Göre Muz Şekilli Sıvı Kristaller.....	5
2.3.1 Liyotropik Sıvı Kristaller	6
2.3.2 Termotropik Sıvı Kristaller	8
2.4 Molekül Geometrilerine Göre Sıvı Kristaller.....	9
2.4.1 Kalamitik Sıvı Kristaller	9
2.4.1.1 Nematik Faz	10
2.4.1.2 Smektik Faz.....	11
2.4.1.3 Kolesterik Faz.....	12
2.4.2 Diskotik Sıvı Kristaller	13
2.4.2.1 Nematik Diskotik Faz	14
2.4.2.2 Kolumnar Diskotik Faz.....	14
2.5 Sıvı Kristallerin Kullanım Alanları	15
3 MUZ ŞEKİLLİ SIVI KRİSTALLER 17	
3.1 Tarihçesi.....	17
3.2 Genel Bilgi	19
3.3 Molekül Yapıları	21
3.3.1 “Bent-core” Ünitelerin Yapısı	21
3.3.2 Yanal Substitüentler.....	27
3.3.2.1 Flor Substitüenti	27
3.3.2.2 Diğer Substitüentler	29
3.3.3 Terminal Zincir.....	31
3.4 Banana Fazları	34
3.5 Muz Şekilli Sıvı Kristallerde Kiralite	37
3.6 Ferroelektriklik ve Antiferroelektriklik	40
4 MATERYAL 41	
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	41
4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	43
5 DENEYSEL ÇALIŞMA 44	
5.1 Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu	44

5.1.1	Tosilat Bileşiklerinin Sentezi	44
5.1.1.1	2-Metilbutil-4-metilbenzensülfonat Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	45
5.1.1.2	3,7-Dimetiloktil-4-metilbenzensülfonat Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	45
5.1.2	Etil-4-alkoksibenzoat Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	48
5.1.2.1	Etil-4-(2-metilbütoksi)benzoat Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	49
5.1.2.2	Etil-4-[(3,7-dimetiloktil)oksi]benzoat Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	50
5.1.3	4-Alkoksibenzoik asit Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	52
5.1.3.1	4-(2-metilbütoksi)benzoik asit Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	53
5.1.3.2	4-[(3,7-Dimetiloktil)oksi]benzoik asit Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	53
5.1.4	4-[(4-Alkoksi)benzoiloksi]benzaldehyd Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	56
5.1.4.1	4-[4-(2-Metilbütoksi)benzoiloksi]benzaldehyd Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	57
5.1.4.2	4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzaldehyd Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	57
5.1.5	4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asit Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	60
5.1.5.1	4-[4-(2-Metilbütoksi)benzoiloksi]benzoik asit Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	61
5.1.5.2	4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	64
5.1.6	“Bent-core” Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	67
5.1.6.1	1,3-Bis[4-(2-Metilbütoksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	69
5.1.6.2	4-Kloro-1,3-Bis[4-(2-metilbütoksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	73
5.1.6.3	4-Bromo-1,3-Bis[4-(2-metilbütoksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	77
5.1.6.4	4-Siyano-1,3-Bis[4-(2-metilbütoksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen Bileşiğinin sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	81
5.1.6.5	1,3-Bis[4-(3,7-Dimetiloktiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	85
5.1.6.6	4-Kloro-1,3-Bis[4-(3,7-dimetiloktiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	89
5.1.6.7	4-Bromo-1,3-Bis[4-(3,7-dimetiloktiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	93
5.1.6.8	4-Siyano-1,3-Bis[4-(3,7-dimetiloktiloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen Bileşiğinin Sentezi ve Analiz Verileri	97
5.1.6.9	1,3-Bis[4-(2-Etilhekziloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	101
5.1.6.10	4-Siyano-1,3-Bis[4-(2-Etilhekziloksibenzoiloksi)benzoiloksi]benzen	

	Bileşiminin Sentezi ve Spektroskopik Analiz Verileri	105
5.1.7	2,4-Dihidroksibenzonitril Bileşiği Sentezi.....	109
5.1.7.1	2,4-Dihidroksibenzaldoksim Bileşiği Oluşumu	110
5.1.7.2	Asetilenmiş Ara Ürün Oluşumu	110
5.1.7.2	2,4-Dihidroksibenzonitril.....	111
5.2	Sentezlenen Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi	114
6	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	128
6.1	Sentez ve Karakterizasyon	128
6.2	Mesomorfik özellikler	134
	KAYNAKLAR.....	141
	ÖZGEÇMİŞ.....	143

SİMGE LİSTESİ

I	Isotropik
K	Kristal
N	Nematik faz
N*	Kiral nematik faz
M ⁺	Moleküler iyon piki
Sm	Smektik faz
Sm*	Kiral smektik faz

KISALTMA LİSTESİ

¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
DCC	N,N'-Disikloheksilkarbodiimid
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel tarama Kalorimetresi
EA	Elemental analiz
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
LCD	Liquid Crystal Display
MS	Kütle Spektrumu
TMS	Trimetilsilan

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Katı, sıvı kristal ve isotropik sıvı yapıların gösterimi	4
Şekil 2.2	Amfifilik bileşik modeli	6
Şekil 2.3	Liyotropik sıvı kristallerde moleküllerin küre, çubuk ve misell şekilleri	6
Şekil 2.4	Çift tabakalı molekül yapısı	7
Şekil 2.5	Amfifilik molekül yapısı faz diyagramı	7
Şekil 2.6	Bir kalamitik molekül	9
Şekil 2.7	Kalamitik moleküllerde kullanılabilecek terminal ve bağlayıcı gruplar	9
Şekil 2.8	Bir nematik faz modeli	10
Şekil 2.9	Nematik fazın yatay ve dikey eksenleri	10
Şekil 2.10	Smektik A ve Smektik C molekül modeli	11
Şekil 2.11	Smektik A'dan nematik faza geçiş tekstürü	11
Şekil 2.12	Kolesterik faz ve adım uzunluğu	12
Şekil 2.13	Diskotik mesogen yapısı	13
Şekil 2.14	Nematik diskotik faz modeli	14
Şekil 2.15	Kolumnar diskotik faz modeli	14
Şekil 2.16	Kolumnar faza ait tekstür görüntüsü	15
Şekil 3.1	İlk sentezlenen muz şekilli sıvı kristal örneği	17
Şekil 3.2	"Bent-core" bileşiklerin molekül yapıları	20
Şekil 3.3	"Bent-core" bileşiklerinin genel yapısı	21
Şekil 3.4	Muz şekilli yapılarda sık kullanılan merkezi üniteler	22
Şekil 3.5	"Bent-core" yapılarında farklı merkezi üniteler	24
Şekil 3.6	Bağlayıcı grupların farklandırılması	26
Şekil 3.7	Flor substitüentinin sıvı kristal özellik üzerine etkileri	27
Şekil 3.8	Bileşik analoglarında bileşik mesofazlarının karşılaştırılması	28
Şekil 3.9	Flor substitüentinin mesofaz oluşumuna katkısı	28
Şekil 3.10	Zincir uzunluğu ve faz yapısı ilişkisi	31
Şekil 3.11	Terminal zincir ve merkezi ünite değişimlerinin etkileri	32
Şekil 3.12	Kiral mesofaz tekstürü	33
Şekil 3.13	B ₁ faz tekstürü	34
Şekil 3.14	B ₂ faz tekstür fotoğrafı	34
Şekil 3.15	B ₃ faz görüntüsü	35
Şekil 3.16	Blue faz tekstürü	35
Şekil 3.17	B ₇ fazına ait karakteristik tekstür görüntüsü	36
Şekil 3.18	"Bent-core" bileşiklerinde sağ el ve sol el sistemi	37
Şekil 3.19	"Bent-core" yapılarında tabaka düzenlenmelerinin gösterimi	38
Şekil 3.20	Tabaka sisteminde iki muhtemel kiral tabaka	39
Şekil 3.21	Polar yöne bağlı olarak FE ve AF özelliğin ortaya çıkışı	40
Şekil 5.1	Bileşik 1a'nın ¹ H-NMR spektrumu	46
Şekil 5.2	Bileşik 1b'nin ¹ H-NMR spektrumu	47
Şekil 5.3	Bileşik 2a'nın ¹ H-NMR spektrumu	50
Şekil 5.4	Bileşik 2b'nin ¹ H-NMR spektrumu	51
Şekil 5.5	Bileşik 3a'nın ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 5.6	Bileşik 3b'nin ¹ H-NMR spektrumu	55
Şekil 5.7	Bileşik 4a'nın ¹ H-NMR spektrumu	58
Şekil 5.8	Bileşik 4b'nin ¹ H-NMR spektrumu	59
Şekil 5.9	Bileşik 5a'nın ¹ H-NMR spektrumu	62
Şekil 5.10	Bileşik 5a'nın ¹³ C-NMR spektrumu	63
Şekil 5.11	Bileşik 5b'nin ¹ H-NMR spektrumu	65

Şekil 5.12 Bileşik 5b'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	66
Şekil 5.13 Bileşik 6a-H'nin ^1H -NMR spektrumu	70
Şekil 5.14 Bileşik 6a-H'nin ^{13}C -NMR spektrumu	71
Şekil 5.15 Bileşik 6a-H'nin MS spektrumu	72
Şekil 5.16 Bileşik 6a-Cl'nin ^1H -NMR spektrumu	74
Şekil 5.17 Bileşik 6a-Cl'nin ^{13}C -NMR spektrumu	75
Şekil 5.18 Bileşik 6a-Cl'nin MS spektrumu	76
Şekil 5.19 Bileşik 6a-Br'nin ^1H -NMR spektrumu	78
Şekil 5.20 Bileşik 6a-Br'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	79
Şekil 5.21 Bileşik 6a-Br'nin MS spektrumu.....	80
Şekil 5.22 Bileşik 6a-CN'nin ^1H -NMR spektrumu.....	82
Şekil 5.23 Bileşik 6a-CN'nin ^{13}C -NMR spektrumu	83
Şekil 5.24 Bileşik 6a-CN'nin MS spektrumu	84
Şekil 5.25 Bileşik 6b-H'nin ^1H -NMR spektrumu.....	86
Şekil 5.26 Bileşik 6b-H'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	87
Şekil 5.27 Bileşik 6b-H'nin MS spektrumu.....	88
Şekil 5.28 Bileşik 6b-Cl'nin ^1H -NMR spektrumu	90
Şekil 5.29 Bileşik 6b-Cl'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	91
Şekil 5.30 Bileşik 6b-Cl'nin MS spektrumu.....	92
Şekil 5.31 Bileşik 6b-Br'nin ^1H -NMR spektrumu.....	94
Şekil 5.32 Bileşik 6b-Br'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	95
Şekil 5.33 Bileşik 6b-Br'nin MS spektrumu.....	96
Şekil 5.34 Bileşik 6b-CN'nin ^1H -NMR spektrumu	98
Şekil 5.35 Bileşik 6b-CN'nin ^{13}C -NMR spektrumu	99
Şekil 5.36 Bileşik 6b-CN'nin MS spektrumu	100
Şekil 5.37 Bileşik 6c-H'nin ^1H -NMR spektrumu	102
Şekil 5.38 Bileşik 6c-H'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	103
Şekil 5.39 Bileşik 6c-H'nin MS spektrumu	104
Şekil 5.40 Bileşik 6c-H'nin ^1H -NMR spektrumu	106
Şekil 5.41 Bileşik 6c-H'nin ^{13}C -NMR spektrumu	107
Şekil 5.42 Bileşik 6c-H'nin MS spektrumu.....	108
Şekil 5.43 Bileşik 2,4-Dihidroksibenzonitril'in ^1H -NMR spektrumu	112
Şekil 5.44 Bileşik 2,4-Dihidroksibenzonitril'in ^{13}C -NMR spektrumu	113
Şekil 5.45 Bileşik 6a-H'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	116
Şekil 5.46 Bileşik 6a-Cl'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	117
Şekil 5.47 Bileşik 6a-Br'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	118
Şekil 5.48 Bileşik 6a-CN'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.....	119
Şekil 5.49 Bileşik 6b-H'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	121
Şekil 5.50 Bileşik 6b-Cl'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	122
Şekil 5.51 Bileşik 6b-Br'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	123
Şekil 5.52 Bileşik 6b-CN'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	124
Şekil 5.53 Bileşik 6c-H'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı	126
Şekil 5.54 Bileşik 6c-CN'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı.....	127

Şekil 6.1	Kalamitik ünitenin sentez şeması.....	129
Şekil 6.2	"Bent-core" bileşikler 6a-c'nin sentez şeması	130
Şekil 6.3	Bileşik 5a-c'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı	134
Şekil 6.4	Bileşik serisi 6a'nın mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı.....	135
Şekil 6.5	Bileşik 6a-CN'in soğutma sırasında, (a) 61 °C'de "blue fog" (<i>BPIII</i>) mesofazına, (b) 42 °C'de smektik mesofazına ait tekstür fotoğrafları	136
Şekil 6.6	Bileşik 6b'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı.....	137
Şekil 6.7	Bileşik 6b-CN'in soğutma sırasında, 53 °C'de nematik mesofazına ait tekstür fotoğrafı.....	137
Şekil 6.8	6b-CN'nin (a) Guinier faz modeli ve (b) X-ray kırınım diyagramı	138
Şekil 6.9	6b-CN'nin (a) Guinier faz modeli ve (b) X-ray kırınım diyagramı	139

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Schröder ve arkadaşları tarafından sentezlenen “bent-core” bileşikler ve mesofaz geçişleri	18
Çizelge 3.2 Farklı bent ünitelerin mesofaz yapısına katkısı.....	23
Çizelge 3.3 Bağlayıcı grup “Y,Y” değişimlerinin etkileri	25
Çizelge 3.4 Substitüent değişiminin mesofaz yapısına katkısı.....	29
Çizelge 3.5 4-Substitüe “bent core” molekülünde F atomunun faz davranışı üzerine etkileri	30
Çizelge 3.6 Shiff bazı grupları içeren bent core moleküllerinde bağlayıcı grupların (Z, Z') faz yapıları üzerine etkileri	33
Çizelge 4.1 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları.....	41
Çizelge 5.1 Bileşik 5a-c faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$) ^a ve entalpi (kJ mol^{-1}) ^a değerleri	114
Çizelge 5.2 6a, X = H, Cl, Br, CN bileşiklerine ait faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$) ^a ve entalpi ^a (kJ mol^{-1}) değerleri	115
Çizelge 5.3 6b, X = H, Cl, Br, CN bileşiklerine ait faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$) ^a ve entalpi ^a (kJ mol^{-1}) değerleri	120
Çizelge 5.4 6c, X= H, Cl, Br, CN bileşiklerine ait faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$) ^a ve entalpi ^a (kJ mol^{-1}) değerleri	125
Çizelge 6.1 “Bent-core” bileşiklerinin (6a), CDCl_3 ' de alınan ^1H -NMR spektrumlarında aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	132
Çizelge 6.2 “Bent-core” bileşiklerinin (6b), CDCl_3 ' de alınan ^1H -NMR spektrumlarında aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	133
Çizelge 6.3 “Bent-core” bileşiklerinin (6c), CDCl_3 ' de alınan ^1H -NMR spektrumlarında aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	133

ÖNSÖZ

Çalışmamın tüm kademelerinde desteğini esirgemeyen, bilgi birikimi ile yolumu aydınlatan, bilimsel bir çalışma yapmanın heyecanını ve gururunu yaşatan, fikirleri ve önerileri ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında emeği geçen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN'A sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

Tüm laboratuvar çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, varlığıyla güven veren Araştırma Görevlisi Sayın Hale OCAK'a, desteği ve katkılarından dolayı Sayın Öznur YAŞA'ya ve laboratuvar vaktimi geçirdiğim tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, sevgi dolu bir yuvanın sıcaklığını ve güvenini hissetmemi sağlayan ailemin tüm fertlerine, özellikle her zaman yanımda olan canım anneme ve her zaman yanımda hissettiğim, gökyüzünden beni izlediğine inandığım canım babama çok teşekkür ederim.

ÖZET

"Bent-core" mesogenlere ait polar mesofazların göstermiş oldukları çarpıcı özelliklerin 1996 yılında keşfedilmesinin ardından, bükülmüş molekül geometrilili yapılar sıvı kristal araştırmalarında oldukça önemli bir konu başlığı halini almışlardır.

Muz şekilli bileşikler, kendileri akiral yapıda olmalarına rağmen, akışkan sıvı kristal hale geçtiğinde kiral özellik gösteren ilk yapılardır. "Bent-core" moleküllerine ait mesofazlarda, polarite ve kiralitenin ortaya çıkması, moleküler yapı ve moleküller arası etkileşimlerle oldukça yakından ilgili olmaktadır.

Bu çalışmada, birbirinden bağımsız iki ünite olan; merkezi aromatik çekirdek türevleri ile farklı terminal zincirlerin bir araya getirilmesi sonucu oluşan "bent-core" molekülleri üzerine incelemeler yapılmıştır.

Bu amaçla, kiral merkez içeren kalamitik yan kolların resorsinol türevli bent üniteye bağlanması sonucu sentezlenen "bent-core" bileşiklerinin sıvı kristal davranışları incelenmiştir.

Sentezlenen resorsinol türevli "bent-core" bileşiklerinin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak tayin edilmiştir ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS). Sentezlenen yeni bileşiklerin mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM), diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve X-Ray ile aydınlatılmıştır.

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

THE EFFECTS ON MESOMORPHISM OF DIFFERENT SUBSTITUENTS IN THE GEOMETRICAL RESORSINOL DERIVATIONS OF BENT CORE MOLECULES

Since the discovery of the outstanding properties of their polar mesophases in 1996 bent-core mesogens are an important topic in the field of liquid crystal research.

Banana shaped molecules represent the first achiral molecules forming superstructural chirality in the fluid liquid crystalline state. The occurrence of polarity and chirality in the mesophases of bent-core molecules strongly depends on the molecular structure and intermolecular interactions.

In this paper, we give a survey about bent-core molecules, composed of two incompatible units, bent aromatic core derivatives and different terminal chains.

For this purpose, bent-core compounds with the calamitic side chain has chiral center added on bent unit were synthesized and liquid crystalline behavior was investigated.

The structure of the synthesized bent-core compounds which have resorcinol derivatives were characterized by using spectroscopic methods ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS). The mesomorphic properties of the obtained new compounds were investigated using polarised light optical microscopy (PM), differential scanning calorimetry (DSC) and X-Ray.

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

1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisinde, sahip olduğu ilginç özellikler ve sayısız kullanım alanı nedeniyle pek çok araştırmaya konu olan sıvı kristaller, her ne kadar sıra dışı moleküller olarak tanımlansalar da artık gündelik yaşamın bir parçası haline gelmişlerdir.

Son yıllarda, kıvrımlı yapısının yanı sıra sahip olduğu mesofaz çeşitliliği ile dikkat çeken muz şekilli moleküller, büyük bir merak uyandırarak genel sıvı kristal çalışmalarında yeni ve oldukça geniş bir konu başlığı halini almıştır. Muz şekilli moleküller kiral bir özellik göstermedikleri halde sıvı kristal mesofazlarında özel bir düzenlenme içine girerek kiraliteye sahip olurlar. Molekölün gösterdiği bu polar düzenlenme sonucu kiralitenin ortaya çıkması özellikle molekül yapısı ve molekül içi etkileşimlerle yakından ilişkilidir. "Bent-core" yapılarında kullanılan terminal zincirdeki farklılıklar ile çeşitli termal kararlılığa sahip mesofazlar elde edilebilmekte ve bağlayıcı gruplardaki değişiklikler sonucu yapıya esneklik kazandırılmaktadır. Bükülmüş molekül geometrilili bu yapılarda, sert çekirdek ünitelerinde farklı substitüentlerin kullanımı sonucu polar etkiler değişebilmekte ve substitüentin sahip olduğu özellikler sonucu değişik eğim açıları elde edilebilmektedir.

Yeni muz şekilli mesogenlerin dizaynı ve sentezini amaçlayan bu çalışmada, merkezi çekirdek ve kiral kısım içeren hareketli uç zincir ünitelerinin farklılıkları sonucu üç bileşik serisi elde edilmiştir. Hareketli uç zincir uzunluğunun ve merkezi çekirdeğin 4 pozisyonuna bağlanan substituentlerin değiştirilmesiyle ortaya çıkan yeni mesomorfik özelliklerin veya var olan özelliklerdeki değişimlerin incelenmesi amaçlanmıştır.

Altı aşama halinde gerçekleştirilen sentez çalışmasında; tosilleme reaksiyonu sonucu alkiltosilat bileşiği **1a** ve **1b** elde edilmiştir. Alkiltosilat (**1**) ve 4-Hidroksietilbenzoat'ın esterleşme reaksiyonu sonucunda Etil-4-alkiloksibenzoat bileşiği (**2a** ve **2b**) oluşmuştur. Etil-4-alkiloksibenzoat'ın NaOH ve Etanol varlığında geri soğutucu altındaki hidroliz reaksiyonu 4-Alkiloksibenzoik asit'i (**3a** ve **3b**) vermiştir. Elde edilen bu bileşiğin 4-Hidroksibenzaldehit ile verdiği esterleşme reaksiyonu ile 4-[4-Alkiloksibenzoiloksi]benzaldehit (**4a** ve **4b**) bileşiği oluşmuştur. Bileşik **4**'ün yükseltgenmesi ile 4-[4-Alkiloksibenzoiloksi]benzoik asit (**5a** ve **5b**) elde edilmiştir. Bileşik **5**'in resorsinol ile esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan "bent-core" bileşikler **6a-c** reaksiyon dizisinin son aşaması olmuştur.

Yeni sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS) ve EA ile karakterize edilmiştir. Mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM), diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve mesofaz X-ray analizi ile incelenmiştir.

2. SIVI KRİSTALLER

2.1 TARİHÇESİ VE GELİŞİMİ

1888 yılında Avustralya'lı botanikçi ve kimyager Friedrich Reinitzer, kolesterolün molekül ağırlığı ve formülünü ortaya çıkarabilmek amacıyla havuçtan ekstrakte ettiği kolesterol temelli bir bileşik üzerinde yaptığı çalışmalarda, çarpıcı sonuçlar elde etmiştir. Moleküllerin saflığını tayin edebilmek için önemli bir parametre olan erime noktasını belirlemeyi deneyen F. Reinitzer, çalışmakta olduğu kolesterilbenzoat adlı bileşiğin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu gözlemlemiştir. 145.5 °C'de eriyerek bulanık bir sıvı oluşturan katı kristal, 178.5 °C'de aniden berrak bir sıvıya dönüşmüştür. Reinitzer bu olayın maddenin safsızlığından kaynaklandığını düşünmüştür. Gerçekleştirdiği bir takım saflaştırma işlemlerinin ardından aynı verileri tekrar elde etmesi üzerine, ortaya çıkan bu durumun maddeye özgü farklı bir davranış olduğu sonucuna ulaşmıştır.

Reinitzer'in şaşırtıcı keşfinin ardından Alman fizikçi Otto Lehmann, polarize mikroskop altında yaptığı incelemelerde, bulutlu bir görünüme sahip olan ara fazın benzersiz bir düzene sahip olduğunu gözlemiştir. Buna karşın, daha yüksek sıcaklıkta ortaya çıkan berrak sıvının, tüm genel sıvı moleküllere ait karakteristik bir düzensizliğe sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Araştırmaları sonucunda Lehmann, bulanık sıvının, maddeye ait katı ve sıvı hal arasında yer alan yeni bir hal olduğunu, ayrıca hem katı hem de sıvılara ait önemli özellikleri içerdiği sonucunu elde etmiştir [1].

1922 yılında George Friedel yaptığı araştırmalar ışığında sıvı kristal fazların; nematik, smektik ve kolesterik olmak üzere üç farklı tipi olduğunu tespit etmiştir [2].

19. yy'da keşfedilen sıvı kristaller, 1960'lı yılların sonunda disiplinlerarası çalışmalara konu olmuş ve sıvı kristal ekran teknolojisinde yerini almıştır [3].

Bugün ise sıvı kristal yapılar, çağımızın en mükemmel moleküler elektronik materyalleri halini almışlardır. Halk arasında LCD olarak bilinen düz panel ekranlar; yüksek bileşimli, düşük güç isteyen ve dış etkilere karşı dayanıklı yüksek teknoloji maddelerdir (Goodby vd., 2001).

2.2 GENEL BİLGİ

Madde genellikle; katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç temel halde bulunmaktadır. Katı kristal halde molekül, sıkı istiflenmiş bir düzene sahip olmakla beraber genellikle sabit bir yönelim ve pozisyonudur. Ayrıca molekülün bu düzeninin korunmasını sağlayan güçlü kuvvetlerin etkisi nedeniyle katıları deforme etmek oldukça güç olmaktadır. Diğer taraftan, katılar gibi yönelimsel düzenin görülmediği sıvı halde, molekül daha hareketli bir özellik göstermektedir. Katı hale kıyasla daha az düzenli olmaları nedeniyle deforme edilmeleri de daha kolay olmaktadır. Maddenin gaz halinde ise, molekülün hareketliliğindeki artış moleküller arası etkilerin ortadan kalkmasıyla sonuçlanmaktadır (Sheng vd., 1975).

Katıdan sıvıya tek bir geçişin gözlemlendiği organik moleküllerin yanı sıra, katı ve sıvı hal arasında değişen sıcaklıklarda birden fazla geçiş gösteren maddeler de bilinmektedir. Mekaniksel, optiksel ve yapısal açıdan çeşitli özelliklere sahip olan bu yeni maddeler, üç boyutlu olarak düzenli katı kristal ve isotropik sıvı arasında yer aldıklarından '*sıvı kristal madde*'ler olarak adlandırılmaktadır. Meydana gelen bu yeni faz için '*mesofaz*' terimi kullanılmaktadır (Kumar, 2001).

Sıvı kristaller, isotropik sıvıların akışkanlık gibi genel özelliklerini, anisotropik katı kristallerin ise çift kırınım gibi fiziksel özelliklerini içermektedirler. Bunun sonucu olarak oluşan yapılar, termodinamik açıdan kararlı anisotropik akışkandırlar (Dierking, 2001).



Şekil 2.1 Katı kristal, sıvı kristal ve isotropik sıvı yapıların gösterimi [4].

Kristal katıların mekanik sağlamlıkları, kırılma indisleri, sertlikleri, ısı ve elektrik iletkenlikleri ölçme yönüne bağlıdır ve bu özelliklerin ölçme yönüne bağlı olarak değişmesi

anisotropi olarak adlandırılmaktadır. Kristal katıları oluşturan taneciklerin düzenli bir şekilde istiflenmesi anisotropiye yol açmaktadır.

Sıvı ve gazlarda moleküllerin istiflenmesi gelişigüzel olduğundan, bu maddelerin özellikleri ölçme yönünden bağımsızdır ve bu durum *isotropi* olarak adlandırılır (bkz. Şekil 2.1).

Belirli sıcaklıklarda, sıvı kristallerin bazı özellikleri (optik, viskozite, ısı kapasitesi vb.) ölçme yönüne göre değişir (anisotropi) ve aynı zamanda sıvı kristaller diğer isotropik sıvılar gibi akışkandırılar [5].

Sıvı kristal faz gösteren moleküller çok hassas bir düzene sahiptir ve sıcaklık değerinde meydana gelecek büyük değişiklikler sıvı kristal fazın kaybolmasına yol açmaktadır.

Eğer sıcaklık değeri çok yükselirse sıvı kristal faz ortadan kalkarak isotropik sıvı meydana gelecektir. Çoğu düşük sıcaklıklarda ise pek çok sıvı kristal materyal katıya yani anisotropik kristal hale dönüşmektedir [6].

Sıvı kristal moleküller; mesofazı oluşturma şekillerine göre ve molekül geometrilerine göre iki şekilde sınıflandırılmaktadırlar.

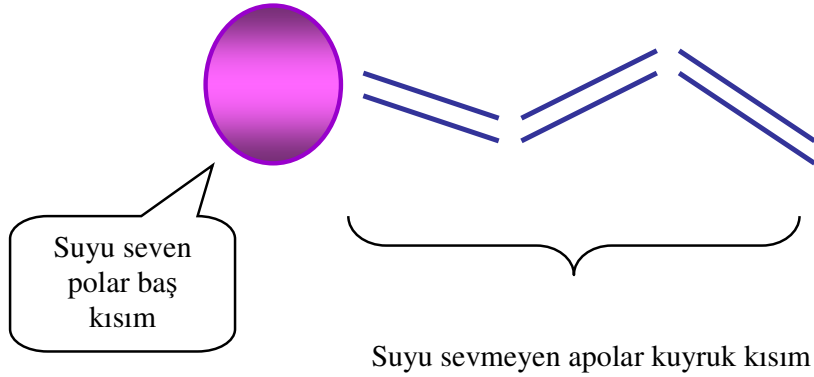
2.3 MESOFAZI OLUŞTURMA ŞEKİLLERİNE GÖRE SIVI KRİSTALLER

Sıvı kristal moleküller mesofazı oluşturma şekillerine göre iki temel sınıflandırmaya sahiptirler. Bunlar; liyotropik ve termotropik sıvı kristallerdir (Donino vd., 2003; O'hare, 1992).

Termotropik sıvı kristallerde faz geçişleri sadece sıcaklık değişimlerine bağlı olarak gerçekleşirken, çözelti yapısında bulunan liyotropik sıvı kristallerde faz geçişleri sıcaklık ve konsantrasyon değişimlerine bağlı olarak gerçekleşmektedir [7].

2.3.1 Liyotropik Sıvı Kristaller

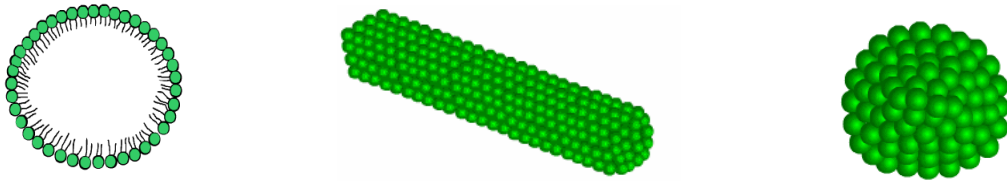
Liyotropik sıvı kristaller, çözücü etkisi sonucu oluşan sistemlerdir (Wang vd., 2007). Amfifilik bileşik olarak adlandırılan maddeler sınıfına ait olan bu moleküller; Şekil 2.2’de görüldüğü gibi genellikle iyonik yapıda olup suyu çeken polar bir baş kısım ve hidrokarbonlardan oluşup suyu iten apolar kuyruk kısım olmak üzere iki farklı bölüm ile karakterize edilmektedirler.



Şekil 2.2 Amfifilik bileşik modeli [7].

Düşük konsantrasyonlarda çözelti, suda bir baştan diğer başa kadar düzenli bir şekilde dağılmış çözünen parçacıklara benzer bir görüntüye sahip olmaktadır.

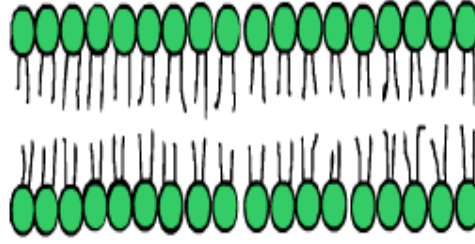
Konsantrasyon yeterli miktarda artırıldığında ise molekül, içi boş küre biçiminde, çubuk biçiminde veya misel olarak da adlandırılan disk biçiminde bir düzenlenmeye sahip olabilmektedir (bkz. Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Liyotropik sıvı kristallerde moleküllerin küre, çubuk ve misel şekilleri [7].

Çok yüksek konsantrasyonlarda bulunan molekül bir başka sıvı kristal fazına geçebilmektedir. “Çift tabakalı” olarak adlandırılan bu moleküller sandviç şeklinde düzenlenmiş iki adet

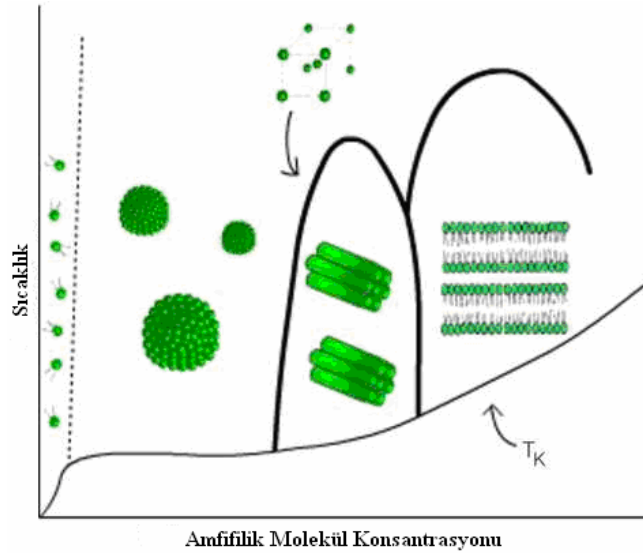
tabakaya sahiptir ve yapıyı sandviç gibi düşündüğümüzde polar kısımlar sandviğin ekmek kısmını oluştururken, apolar kısımlar sandviğin içini doldurmaktadırlar (bkz Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Çift tabakalı molekül yapısı [7].

Bu moleküller termotropik yapılarıdaki smektik sıvı kristallere benzerler. Çünkü çarşaf gibi dizilen tabakalar birbirleri üzerinden kolaylıkla kayabilirler.

Çözelti içerisinde bulunan amfifil moleküllerinden misellerin oluşmaya başladığı konsantrasyon-sıcaklık değeri Şekil 2.5’de görüldüğü gibi kesikli çizgi (kritik misel konsantrasyonu) ile gösterilmektedir. T_K ile ifade edilen Krafft sıcaklığı ise, sıvı kristal yapıların oluşmaya başladığı sıcaklık sınırını belirtmektedir.



Şekil 2.5 Amfifilik molekülün konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak molekül yapısında meydana gelen değişiklikleri gösteren faz diyagramı [7].

Liyotropik sıvı kristallere gündelik yaşamdan verilebilecek en kolay örnek sabundur. Bunun dışında liyotropik moleküller medikal alanda da kullanım alanı bulmuşlardır. Liyotropik sıvı kristal yapısı kullanılarak ince bir tabaka halinde örtülen ilaçlar oral yolla alındığı takdirde

vücudun uygun bölgesine gelmekte ve sıvı kristal zar parçalanarak ilaç ortama salınmaktadır. DNA yapısında, hücre membranlarında ve fosfolipidlerde bulunmaları nedeniyle liyotropik sıvı kristaller oldukça önemli yapılardır [7].

2.3.2 Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller, liyotropik sıvı kristallerin aksine, çözücü etkisine bağlı olmaksızın sıcaklık değerindeki değişimler sonucu meydana gelmektedirler. Yani, katı bir molekülün sıcaklığındaki artış veya sıvı bir molekülün sıcaklığındaki azalış ile madde sıvı kristal hale geçebilmektedir [8].

Termotropik sıvı kristaller, mesofazın ortaya çıkışına göre enansiyotropik ve monotropik olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

Enansiyotropik sıvı kristaller'de mesofaz katı molekülün sıcaklığının arttırılması ve sıvı molekülün sıcaklığının azaltılması gibi termal değişikliklerin her birinde ortaya çıkar. Yani faz değişimleri ve mesofaz belli sıcaklık değerleri arasında hem ısıtırken hem de soğuturken gözlemlenebilmektedir.

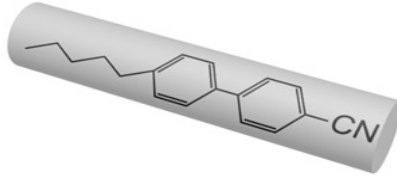
Monotropik sıvı kristaller'de mesofaz, sadece sıvı haldeki maddenin soğutulması sonucu meydana gelir, ısıtma sırasında mesofaz gözlenmemektedir (Donino vd., 2003; Espiret vd., 1992).

Bölüm 2.4'de termotropik sıvı kristallerin molekül geometrilerine göre sınıflandırılmaları verilmiştir.

2.4 MOLEKÜL GEOMETRİLERİNE GÖRE SIVI KRİSTALLER

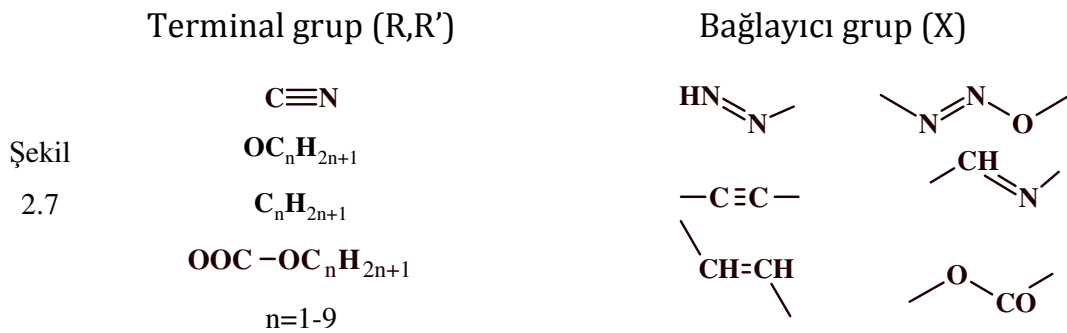
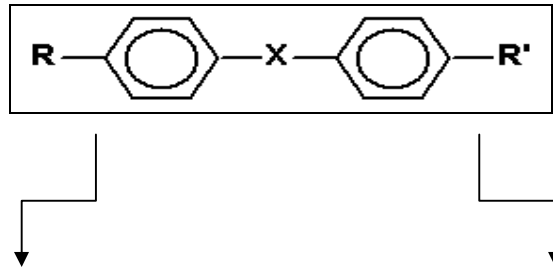
2.4.1 Kalamitik Sıvı Kristaller

Tipik bir kalamitik (çubuksu) mesogende, anisotropiden sorumlu olan sert bir çekirdek ünitesi ile sıvı kristal moleküllere dengeleyici etkiyi ve sağlamlığı sağlayan esnek yan zincirler bir arada bulunmaktadır [19] (bkz Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Kalamitik molekül geometrisine sahip örnek bir molekül [8].

Sert çekirdek çoğunlukla aromatik olabildiği gibi alisiklik yapılar da tercih edilebilmektedir. Polar uç kısımlar yine oldukça yaygın yapılar arasında olmaktadır. Merkezi çekirdek ünitesi ve yan zincirlerin niteliklerine göre molekülün fiziksel özelliklerinde çeşitlilik sağlanabilmekte ve spesifik özelliklere sahip moleküller dizayn edilebilmektedir [9] (bkz Şekil 2.7). Moleküllerin sahip olduğu yönelim, moleküler eksen boyunca uzanan bir moleküler *direktör* ile ifade edilmektedir (Elliott, 2005).

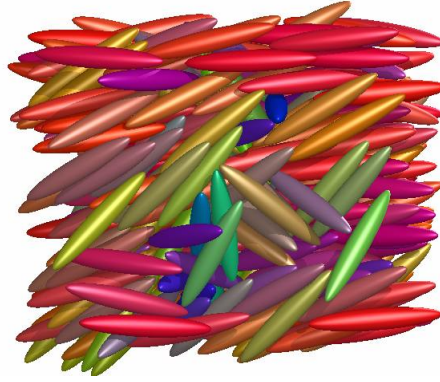


Kalamitik moleküllerde kullanılabilecek

terminal ve bağlayıcı gruplar [6].

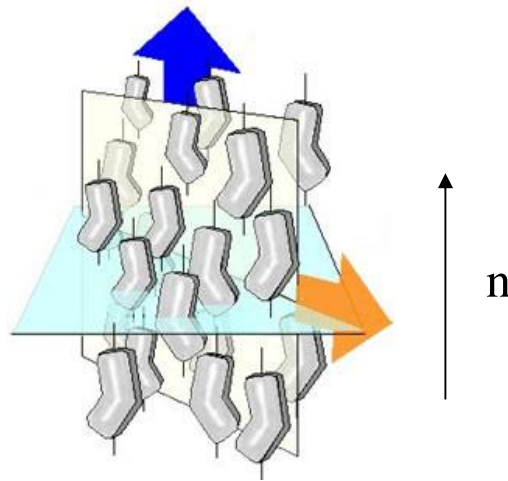
2.4.1.1 Nematik Faz

Moleküllerde konumsal düzenlenmenin olmadığı ancak Şekil 2.8’de görüldüğü gibi yönelimsel bir düzenin var olduğu nematik faz, sıvı kristallerin en sık rastlanan tipidir. Nematikler, isotropik sıvılarla benzer akışkanlığa sahiptirler ve bunun sonucu olarak viskozitesi en düşük mesofazdır [10].



Şekil 2.8 Bir nematik faz modeli [11].

Nematik kelimesi yunancadan (νημα) türetilmiş olup "iplik/ipliksi" anlamına gelmektedir. Molekülün en uygun yönelimi uzun eksenleri boyunca olup, tercih edilen bu yöne, "*direktör eksen*" adı verilmekte ve kısaca "*n*" ile ifade edilmektedir. Özellikle sıvı kristal (LCD) ekranlarda oldukça kullanışlı materyallerdir [10] (bkz Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Nematik fazın dikey ve yatay eksenleri [12].

2.4.1.2 Smektik Faz

Smektik faza sahip sıvı kristal moleküller, yönelimsel bir düzen gösterdikleri gibi nematik fazdan farklı olarak pozisyonel bir düzene de sahiptirler. Smektik faza sahip bu tarz yapılar, "*smektik düzlem*" adı verilen tabakalar halinde bulunmaktadır. Düşük sıcaklıkta tabakalar arasındaki etkileşimler zayıf olduğundan, smektik faza ait bu tabakalar birbirleri üzerinde kayabilmektedirler (Domenici vd., 2006).

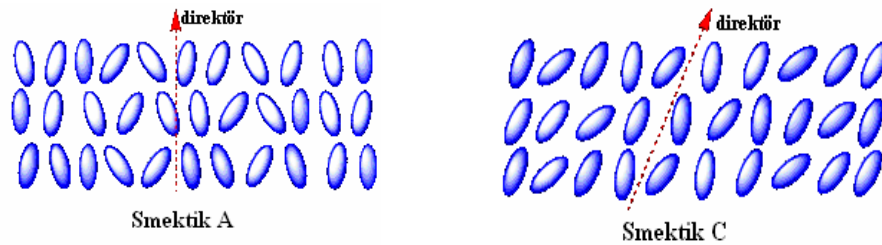
Nematik faza göre daha düşük sıcaklıklarda ortaya çıkan bu faza ait tabakaların, birbirleri üzerinde kayabilmesi özelliğinden dolayı smektik kelimesi, sabun anlamına gelen yunanca bir kelimeden ($\alpha\mu\eta\mu\sigma$) türetilmiştir [10].

Smektik mesofazın birden fazla çeşidi bulunmaktadır.

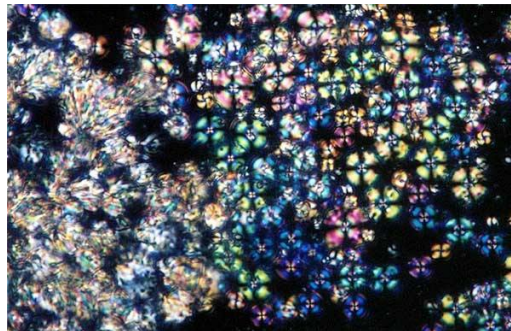
Smektik A: Moleküller smektik düzen içinde dikey olarak yönelmişlerdir ve tabakalar arasında yönelimsel düzen bulunmamaktadır (bkz Şekil 2.10). Şekil 2.11’de smektik A mesofazından nematik mesofazına geçiş görülmektedir.

Smektik B: Smektik düzen içinde dikey olarak yönelim söz konusu olmaktadır. Moleküller tabakalar içinde hekzagonal ağlar şeklinde yerleşmektedirler.

Smektik C: Smektik A gibi yerleşmişlerdir. Ancak moleküller tabakalar arasında eğimli yönelmektedirler [7] (bkz Şekil 2.10).



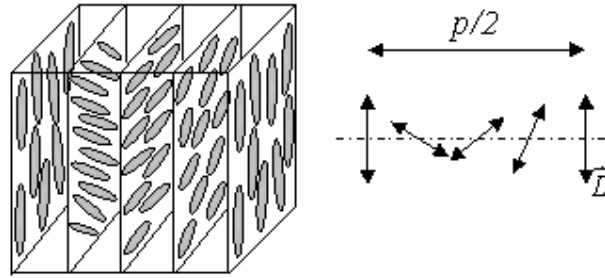
Şekil 2.10 Smektik A ve Smektik C molekül modeli [13].



Şekil 2.11 Smektik A' dan nematik faza geçiş tekstür görüntüsü [14].

2.4.1.3 Kolesterik Faz

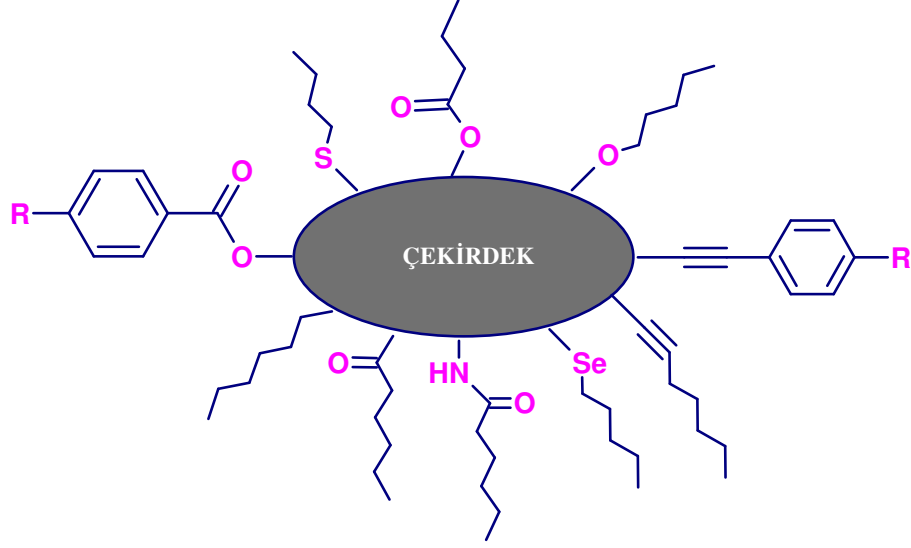
Kiral merkez içeren nematik faz formundaki moleküllere kolesterik (kiral nematik, N^*) faz adı verilmektedir. İlk kez kolesterilasetat bileşiğinden elde edilen bu faz yapısında, nematik düzen mevcuttur. Ancak tercih edilen yön sabit olmamakta ve molekülde bir baştan diğer başa heliks oluşturacak şekilde dönüş hareketi yapmaktadır. Bu rotasyon eksenini "*direktör normal*i" olarak adlandırılır. Direktör rotasyonunun 360° 'yi tamamlaması sonucu ortaya çıkan mesafeye "*kiral adım uzaklığı*" adı verilir [10] (bkz Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Kolesterik faz ve adım uzunluğu [10].

2.4.2 Diskotik Sıvı Kristaller

Diskotik sıvı kristal molekülleri genellikle, düz ve sert çekirdek ünitesi ile çekirdeğin etrafını saran esnek yan zincirleri içeren sistemlerden oluşmaktadırlar. Esnek zincirler çekirdek ünitesine; ester, benzoat, alkin gibi farklı bağlayıcı gruplar yardımıyla bağlanmaktadır [15]. Şekil 2.13’de bir diskotik mesogenin moleküler yapısı görülmektedir.



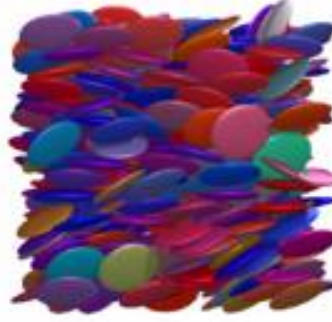
Şekil 2.13 Diskotik mesogen yapısı (Wang, 2007).

Kullanılan çekirdek molekülü ise çoğunlukla; benzen, naftalen, trifenilen gibi aromatik hidrokarbon yapılarıdır. Molekülün disk şeklindeki geometrisini sağlamak için, simetrik bir çekirdek ünitesi ile uygun uzunlukta yan zincirler kullanılmaktadır (Wang, 2007).

Diskotik sıvı kristaller; tek boyutlu iletkenler, fotoiletkenler, ışık yayan diyotlar, fotovoltaiik güneş pilleri gibi uygulamalara sahiptirler (Wang, 2007).

2.4.2.1 Nematik Diskotik Faz

Nematik faz gösteren diskotik sıvı kristaller, kalamitik mesogenlere benzer şekilde sadece yönelimsel bir düzene sahiptirler (bkz Şekil 2.14) ve bu yapılarda konumsal bir düzenlenme görülmemektedir. Diskotik nematik faza, kalamitik nematik faza oranla daha az rastlanmaktadır [9].



Şekil 2.14 Nematik diskotik faz modeli [11].

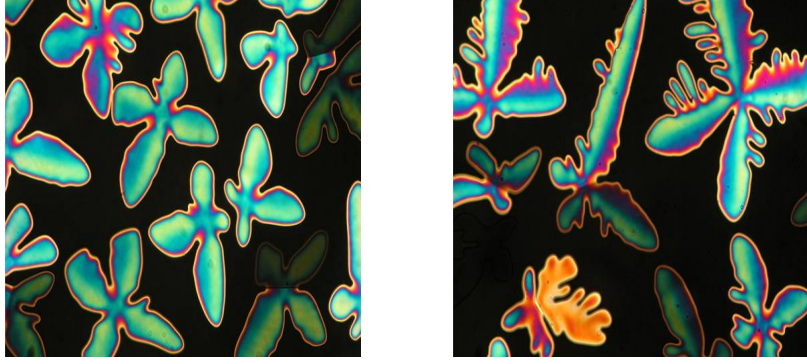
2.4.2.2 Kolumnar Diskotik Faz

Kolumnar diskotik faz, kalamitik smektik faza benzer özellik göstermektedir [9]. Yan zincirlerin etrafını sardığı çekirdek molekülüleri üst üste dizilerek kolonları meydana getirmektedir. Bu kolonlar çeşitli yollarla düzenlenebilmekte, örneğin hekzagonal (bkz Şekil 2.15) veya rectangular kafesler meydana getirebilmektedirler.



Şekil 2.15 Kolumnar diskotik faz modeli [16].

Diskotik sıvı kristallerin büyük çoğunluğu, aromatik çekirdek üniteleri arasındaki güçlü π - π etkileşimleri nedeniyle kolumnar faz halinde bulunmaktadır [9]. Şekil 2.16'da DNA oligomer yapısına ait ilginç kolumnar faz tekstürü görülmektedir.



Şekil 2.16 Kolumnar faza ait tekstür görüntüsü (DNA oligomer) [17].

2.5 SIVI KRİSTALLERİN KULLANIM ALANLARI

Saf maddelerin büyüleyici bir hali olan sıvı kristal fazlar, moleküler ve supramoleküler düzeyde hareketlilik ile düzenliliğin kombinasyonu sonucu ortaya çıkmaktadırlar. Bu benzersiz kombinasyonun oluşturduğu sıvı kristal materyaller, çeşitli uygulama alanlarında oldukça büyük öneme sahiptirler (Tschierske, 2001).

- *Kol saatleri, hesap makineleri, elektronik masa saatleri, fotoğraf makineleri, bilgisayar ve televizyon ekranları*

Bu tür cihazların çalışma ilkeleri, birbirleriyle aynı hizada bulunacak şekilde sıraya dizilmiş çubuksu şekle sahip moleküllerin bir elektrik alan ya da magnetik alan etkisiyle yönelimindeki değişimine dayanmaktadır [6].

- *Sıvı kristal termometreler*

İnce ve esnek bir film yüzeyine, ısıya duyarlı ve farklı sıcaklıklarda renk değiştiren *termokromik sıvı kristal* materyallerin uygulanması sonucu ortaya çıkmışlardır.

Heliksel yönelim gösteren ve tabakalar halinde düzenlenmiş kolesterik moleküllerin yapısında sıcaklık değişimleri sonucu eğilmeler, bükülmeler meydana gelmektedir. Molekül yapısında meydana gelen bu değişimler sonucu maddenin absorpladığı ve yansıttığı ışının dalga boyu da

değişime uğramaktadır. Işının dalga boyunun görünür bölgeye ait dalga boylarına denk düşmesi sonucu gözle fark edilir renk değişimi oluşmaktadır [18].

- *Renk değiştiren yüzükler*

'Mood rings' adı ile bilinen ve vücut ısısında oluşan değişiklik sonucu renk değiştiren yüzükler, sıvı kristal termometreler ile aynı prensipte çalışmaktadırlar [19].

- *Kask ve çelik yelek yapımı*

Çok güçlü moleküllerarası etkileşimlerle birbirlerine paralel olarak yönelen uzun zincirli sert polimer moleküllerin ortaya çıkardığı materyaller, mermilerin çarpmalarına karşı yeterli dayanıklılığı sağlamaktadır [6].

- *Pil test bantları*

Piller için şarj göstergeleridirler. Çalışma prensipleri sıvı kristal termometrelerle aynı olmaktadır. Sistemden elektrik akımı geçmesi sonucu tabakaların yöneliminde bir farklılaşma meydana gelmekte ve bu nedenle renklerde değişim ortaya çıkmaktadır [6].

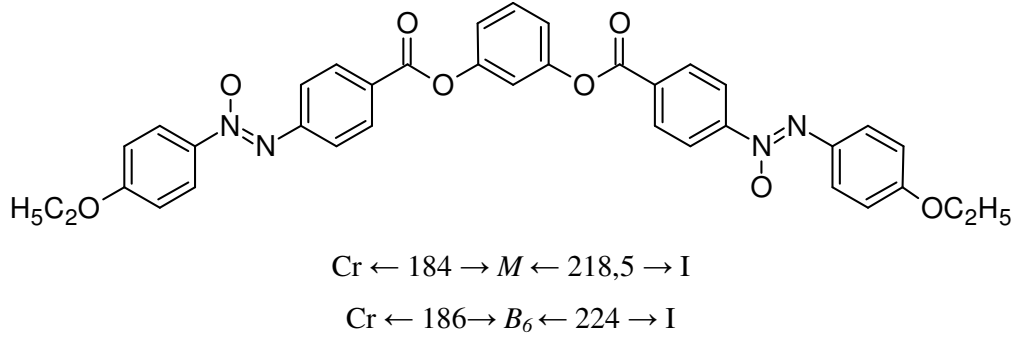
- *Sıvı kristal pencereler*

2005 yılında üretilmeye başlanan sıvı kristal pencere teknolojisi ile tek bir düğmeye dokunarak kişisel gizliliğinizi garanti altına almak mümkün hale gelmiştir. Pencerenin kontrolünden sorumlu düğme 'on' konumunda iken dışarı net bir şekilde görülmektedir. Camlar ışığı geçirir, yani aktif durumdadırlar. Düğme 'off' konumuna getirildiğinde ise camlar mat bir görünüme sahip olmakta ve pencereden bakıldığında dışarı ya da içeriğin görülmesi engellenmiş olmaktadır [20].

3. MUZ ŞEKLİ SIVI KRİSTALLER

3.1 TARİHÇESİ

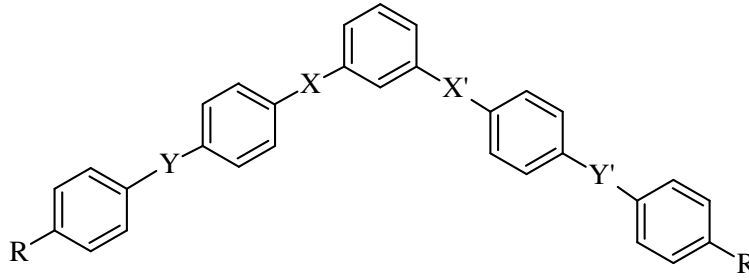
20. yy'ın başlarında kıvrımlı yapıya sahip çeşitli mesogenler sentezlenmiş olmasına rağmen, muz şekilli sıvı kristallere özgü nitelikler ilk kez 1996 yılında keşfedilmiştir. Bu döneme kadar moleküllere ait değişik özellikler fark edilememiştir (Achten vd., 2005). Vorländer araştırma grubu tarafından 1929 yılında sentezlenen ve aslında ilk sentezlenen muz şekilli sıvı kristallerden biri olan Şekil 3.1'de görülen bileşik 2001 yılında yeniden incelendiğinde B₆ fazına sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.1 İlk sentezlenen muz şekilli sıvı kristal örneği.

1925 yılında Schröder tarafından sentezlenen ve 250 °C üzerinde mesofaz yapısına sahip olan beş halkalı moleküller ilk muz şekilli sıvı kristal çalışmalarına örnektir (bkz. Çizelge 3.1). Fakat o yıllarda bu bileşiklerin mesofaz tipleri belirlenememiştir (Achten, 2006; Pelzl vd., 1999).

Çizelge 3.1 Schröder ve arkadaşları tarafından sentezlenen "bent-core" bileşikler ve mesofaz geçişleri.



R	Y	X	X'	Y'	Faz Davranışı (°C)
CH ₃ O	N=N	OOC	COO	N=N	K 259 <i>M</i> 266 Iso
C ₂ H ₅ O	N=N	OOC	COO	N=N	K 252 <i>M</i> 256 Iso
C ₄ H ₉	N=N	OOC	COO	N=N	K 196 Iso

90'lı yılların ortalarında, eğimli smektik faz gösteren kiral bileşiklerde ferroelektrik ve antiferroelektrik özellikleri keşfedilmiştir. Gennes tarafından varlığı tahmini olarak belirlenen triklilik simetriye sahip smektik fazın (SmC_G) deneysel olarak ispatlanması Jakli tarafından gerçekleştirilmiştir (Achten, 2006; Pelzl vd., 1999).

Akiral maddelerde "switching" davranışı moleküllerin polar tabakalarda düzenlenmesinin sağlanması ile Prost tarafından gözlenmiştir. Akiral moleküle ait smektik fazda ferroelektrik özelliğin deneysel ispatı 1992 yılında polifilik bileşiklerde gerçekleştirilmiş ve ardından ferroelektrik "switching" davranışı gösteren muz şekilli akiral moleküllerin smektik faza sahip oldukları ilk kez 1996 yılında Niori tarafından ileri sürülmüştür. Daha sonraları bu bileşiğin aslında antiferroelektrik "switching" davranışına sahip olduğu belirlenmiştir (Achten, 2006; Pelzl vd., 1999).

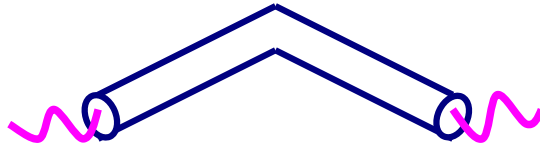
3.2 GENEL BİLGİ

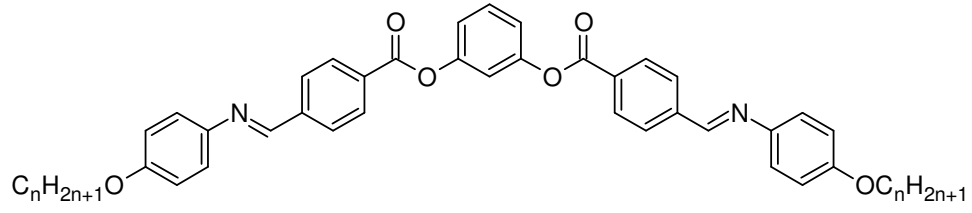
1996 yılında Niori tarafından deneysel olarak varlığı kanıtlanan ve "bent-core" ya da muz şekilli sıvı kristaller olarak adlandırılan moleküller, lineer yapı yerine sert merkezi bir ünite

içeren kıvrımlı yapıya sahiptirler. Moleküller, kiral bir özellik göstermedikleri halde sıvı kristal mesofazlarında kiral özellik ve polar düzenlenme göstermektedirler. Moleküllerin sahip olduğu bu polar düzenlenme ve kiralitenin ortaya çıkışıyla, muz şekilli moleküller büyük bir merak uyandırarak, sıvı kristal çalışmalarında oldukça geniş, yeni bir konu başlığı halini almıştır (Tschierske ve Reddy, 2005). Şekil 3.2’de görüldüğü gibi muz şekilli sıvı kristallerin üç temel tipi bulunmaktadır:

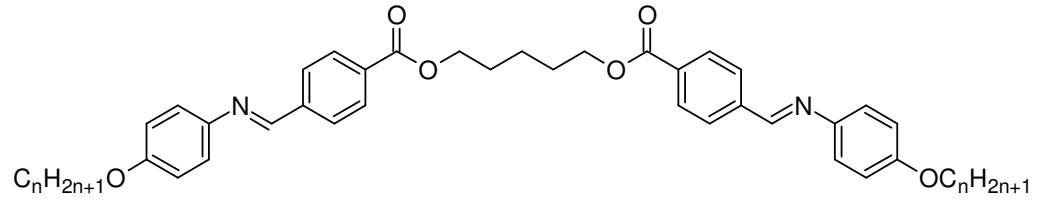
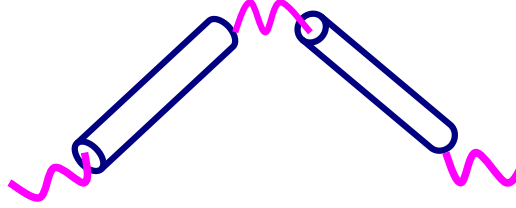
- i. Oldukça sert, moleküle kıvrımlı bir yapı kazandıran, aromatik merkezi ünite (resorsinol ve türevleri olabilir) içerenler (Şekil 3.2a).
- ii. Tek sayılı, siklik olmayan, esnek üniteler içeren mesogenik dimerler (Şekil 3.2b).
- iii. Merkezi aromatik ünitenin meta pozisyonuna bağlanan alkil zincirinin bulunduğu hockey-stick moleküller (Şekil 3.2c).

Muz şekilli sıvı kristaller 1999 yılından sonra gelişme göstermeye başlamıştır. Son yıllarda ise yapılan genel çalışmalar üzerine bazı özel şekilleri de ortaya çıkmıştır (Tschierske ve Reddy, 2005).

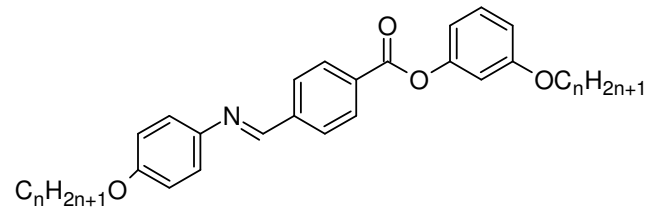
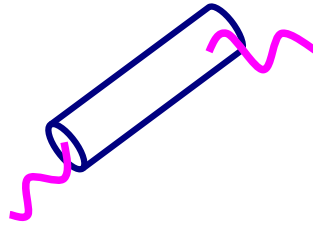




(a)



(b)



(c)

Şekil 3.2 "Bent- core" bileşiklerin molekül yapıları.

3.3 "BENT-CORE" MOLEKÜL YAPILARI

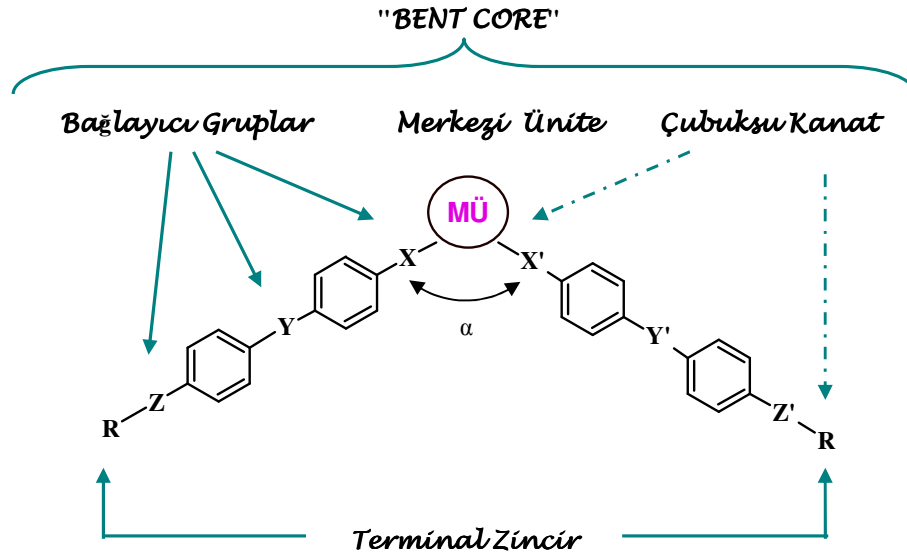
3.3.1 Merkezi Çekirdek ve Bağlayıcı Gruplar

Muz şekilli sıvı kristallere ait mesofazlarda polarite ve kiralitenin ortaya çıkması molekül yapılarına ve moleküller arası etkileşimlere bağlıdır. Daha önce de belirtildiği gibi, muz şekilli sıvı kristal moleküllerin üç temel tipi bulunmaktadır.

Oldukça sert bir yapı gösteren merkezi ünite (MÜ) içeren muz şekilli sıvı kristallerde, 1,3-disubstitüe benzen halkası, 2,6-disubstitüe piridin halkası, 2,7-disubstitüenaftalen ve 1,3'-disubstitüe bifenil üniteleri bent ünite olarak sıklıkla kullanılmaktadır.

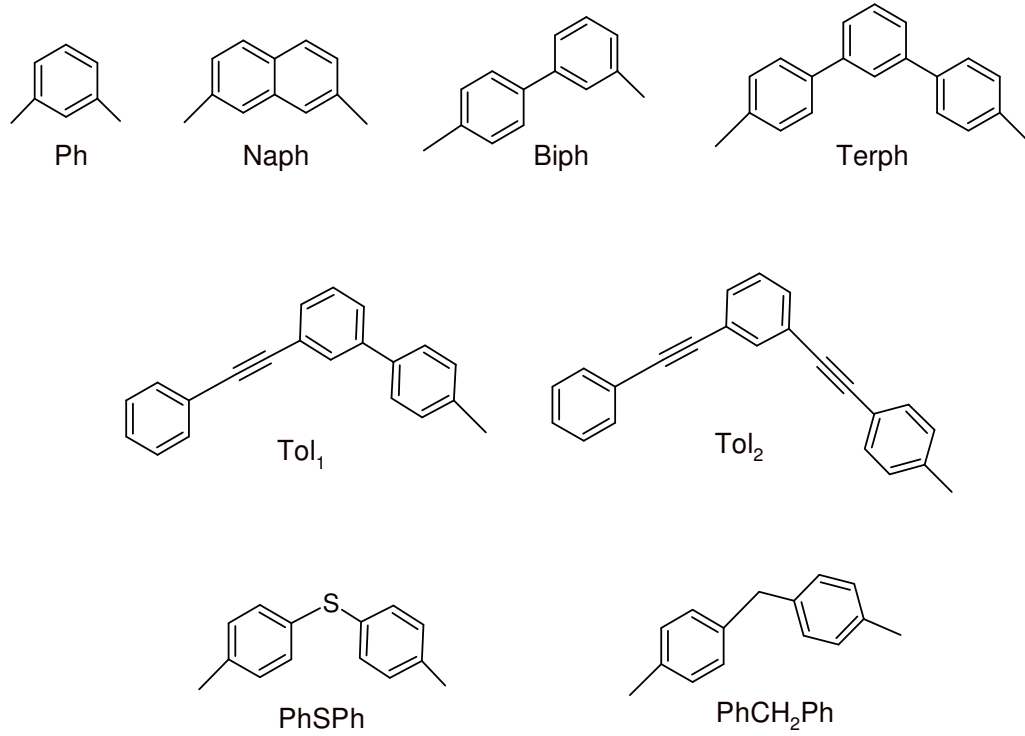
Diğer taraftan sıvı kristal dimerler olarak adlandırılan, iki çubuksu aromatik çekirdeğin birbirine; tek sayılı, yapıya kıvrım veren, esnek non-siklik ünitelerle bağlandığı moleküllere ise daha az rastlanılmaktadır. Bu tarz yapılarda, oldukça kısa ve aynı zamanda moleküle kıvrımlı bir özellik katan bağlayıcı ünite olarak CH₂, CO, S, CH₂OOC vb. atom ya da atom grupları kullanılmaktadır (Tschierske ve Reddy, 2005).

Muz şekilli sıvı kristallerde; merkezi ünite, çubuksu yan zincir (kanat) ve bağlayıcı gruplarla (X, X') birlikte bulunmaktadır (Tschierske ve Reddy, 2005; Nädasi, 2004). Bu moleküllerde bağlanma açısı α (iki çubuksu kanat arasındaki açı) yaklaşık 120°'dir. Ancak iki çubuksu kanat ile merkezi bent üniteyi birbirine bağlayan komşu bağlayıcı üniteler (X, X') yapıya esneklik kazandırabilmektedir. Bağlayıcı gruplar genellikle; CH₂O, ester grupları, Schiff bazı grupları, çifte bağlar, üçlü bağlar olabilmektedir (bkz. Şekil 3.3).



Şekil 3.3 "Bent-core" bileşiklerinin genel yapısı.

"Bent-core" molekülün uzunluğu ve α açısı mesofazdaki polar düzenlenme açısından oldukça önemlidir. Muz şekilli bileşiklerde polar düzenlenmenin elde edilebilmesi için önerilen halka sayısı minimum dört ya da beş iken, hockey-stick molekül için ise üç fenil halkası yeterli olmaktadır. Şekil 3.4'de en çok kullanılan merkezi ünite örnekleri verilmektedir.

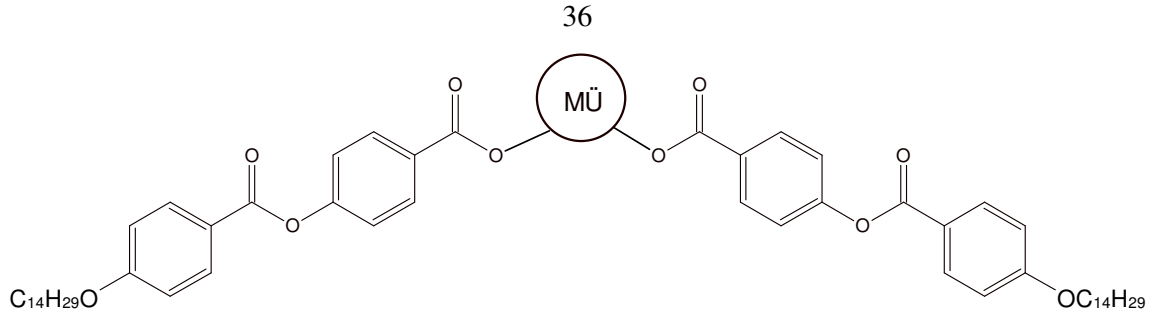


Şekil 3.4 Muz şekilli yapılarda sık kullanılan merkezi üniteler.

Çoğu kez non-lineer substitüe altı üyeli aromatik (benzen) ya da heteroaromatik (piridin) halkalar merkezi ünite olarak kullanılmaktadır.

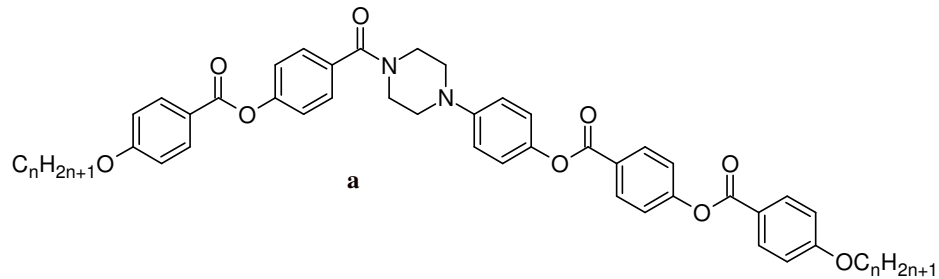
Çizelge 3.2’de görüldüğü gibi; üç aromatik halka içeren merkezi üniteler ve 2,7-disubstitüe naftalen türevleri ile yüksek termal kararlılığa sahip mesofazlar ortaya çıkmaktadır. Buna karşın, daha az simetrik olan bifenil türevleri ile daha geniş mesomorfik alan aralığı elde etmek mümkün olabilmektedir. Genel olarak; sert merkezi ünitenin (MÜ) sayısındaki artış (fenil < bifenil < naftalen < m-terfenil < Tol₁ < Tol₂) geçiş sıcaklığını arttırmakta ve kolumnar fazın (Col_r) kararlılığını etkilemektedir. Söz konusu bileşiklerde terminal zincir uzunluğu arttıkça kolumnar faz oluşumu engellenirken, polar smektik faz meydana gelmektedir (Tschierske ve Reddy, 2005).

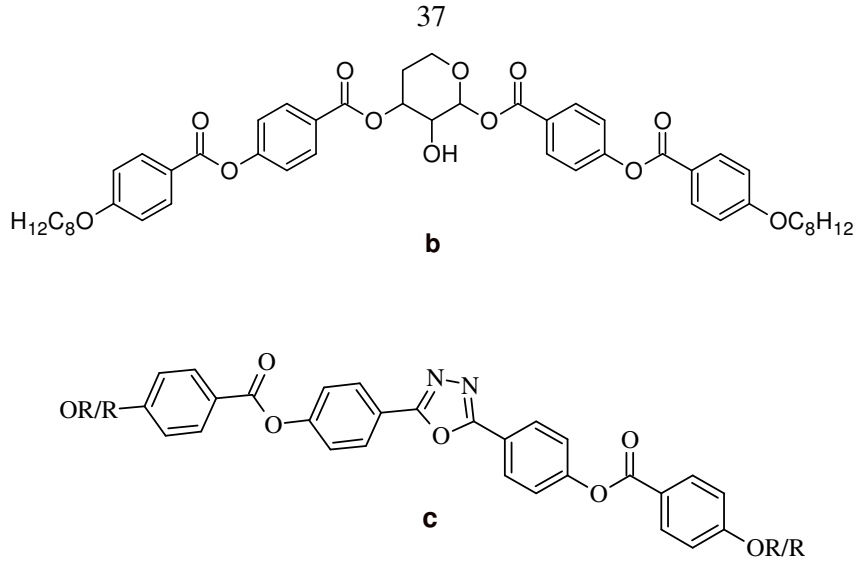
Çizelge 3.2 Farklı merkezi ünitelerin mesofaz yapısına katkısı.



MÜ		FAZ GEÇİŞİ (°C)				
Ph	K	105	$SmCP_A$	119	Iso	
Naph	K	122	$SmCP_A^{[*]}$	173	Iso	
Biph	K	85	$SmCP_A$	162	Iso	
Terph	K	158	$SmCP_A$	202	Iso	
Tol ₁	K	137	Col_r	208	Iso	
Tol ₂	K	136	Col_r	204	Iso	
PhSPh	K	150	Col_r	156	Iso	
PhCH ₂ Ph	K	110	$SmCP_A^{[*]}$	162	Iso	

Literatürde sert merkezi kısım olarak non-aromatik (alisiklik ve heteroalisiklik) üniteleri kapsayan, altı üyeli piperazinler (Şekil 3.5a) ve tetrahidropiranlar (Şekil 3.5b) gibi, sadece birkaç molekül bulunmaktadır. 1,3,4-oksadiazol türevleri (Şekil 3.5c), 1,3-oksazol ve 1,2,4-oksadiazoller, geniş α açısı nedeniyle kalamitik mesogenler ve muz şekilli sıvı kristaller arasındaki sınırda bulunan yapılar meydana getiren, beş üyeli aromatik halkalara örnek olarak gösterilmektedir (bkz. Şekil 3.5).





Şekil 3.5 "Bent-core" yapılarında farklı merkezi üniteler.

Molekülün kimyasal yapısına bağlı olarak bağlanma açısı (α), 105° ve 140° arasında değişen değerlere sahiptir. Bu açısal değerler arasında, muz şekilli sıvı kristallere ait tipik özellikler ortaya çıkmaktadır. Belirtilen limitlerin dışındaki açılara sahip moleküller ise, çoğu kez polar olmayan mesofazlar göstermektedir.

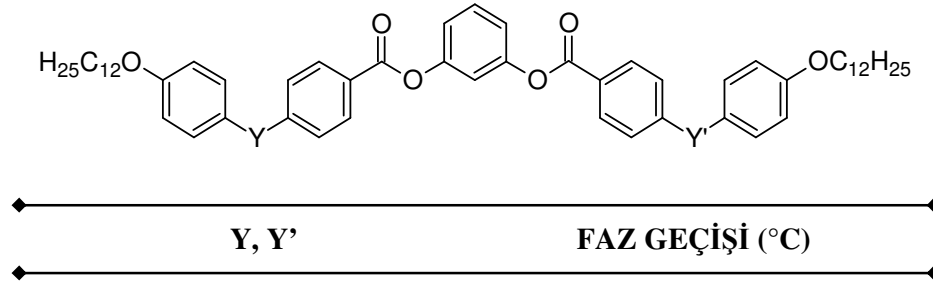
Altı üyeli merkezi üniteler yerine beş üyeli heterohalkalı yapılar kullanılarak α açısı değiştirilebileceği gibi bağlayıcı grupların (X, X') konformasyonunu etkileyen ve yine bu bağlayıcı gruplara yakın pozisyonlardan yapıya bağlanan substitüentler de kullanılmaktadır.

Muz şekilli moleküllerde, çubuksu kanat yapısını içeren bağlayıcı grup (Y, Y') olarak ise sıklıkla Schiff bazı üniteleri (azometin üniteleri) kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda yalnızca ester bağları kullanılarak bir araya getirilen moleküller elde edilmiş (ilk kez bifenil türevleri denenmiştir) ve kimyasal kararlılığı arttırması nedeniyle bu bağlar daha fazla tercih edilmeye başlanmıştır. Daha sonraları ise, Schiff bazı üniteleri yerini $H_2C=CH_2$ çifte bağlar (stilbenler) ve $HC\equiv CH$ üçlü bağlar da (tolanlar) kullanılmıştır.

Genellikle, Schiff bazı türevlerini içeren bileşikler, ester yapıları ile bir araya getirilen bileşiklere oranla daha geniş polimorfik mesofazlara sahiptir (bkz. Çizelge 3.3).

Ayrıca, yanal substitüent içermeyen stilben türevleri, çok yüksek geçiş sıcaklıkları göstermeleri nedeniyle, mesofazları gerektiği gibi incelenememiştir. Bu dezavantaj, erime noktasını düşüren yanal substitüentler ile ortadan kaldırılabilir.

Çizelge 3.3 Bağlayıcı grup "Y,Y'" değişimlerinin etkileri.

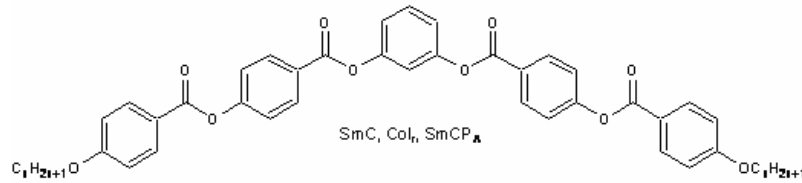


N=CH, CH=N	K	? B_4	139 B_3	152 SmCP_A	174	Iso
COO, OOC	K		106	SmCP_A	117	Iso
COS, SOC	K		109	SmCP_A	114	Iso
CH=HC, CH=HC	K		183	LC	>200	

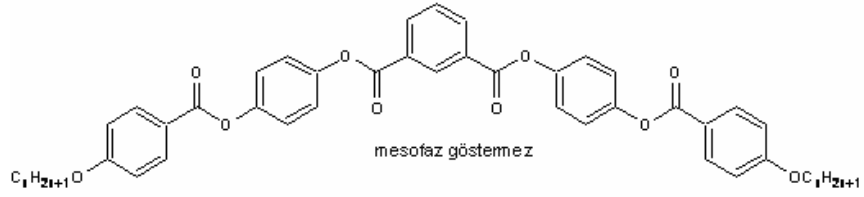
Genel olarak, en az bir ester, eter ya da yariesnek diğer bağlayıcı gruplara sahip olmayan sert "bent-core" moleküller sıvı kristal mesofaz göstermemektedir. Yani, "bent-core" molekülünün esneklik derecesi, molekülün kristal hale geçmesini önleyip sıvı kristal faza ait düzenlenme göstermesine yol açmalı ve bu düzeni koruyabilecek seviyede olmalıdır.

Bağlayıcı ünitelerin (X, X'-Y, Y') yönlerinin sıvı kristal özellikler üzerine çarpıcı etkileri ester tipli bileşiklerin izomerik serilerinde görülmektedir (bkz Şekil 3.6).

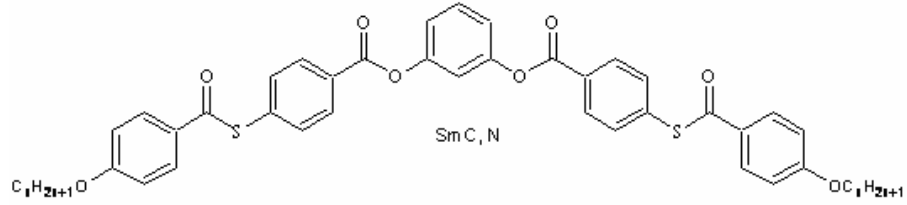
Tiyoesterle bağlanan yapılar (X=COO, X'=OCO, Y=COS, Y'=SCO) benzer şekilde mesofaz göstermektedir. Şekil 3.6 **II'** de görüldüğü gibi, merkezi fenil halkası ile merkezi üniteye komşu diğer fenil halkası arasında bulunan bağlayıcı ester gruplarının (X, X') yönündeki değişim yapıdaki sıvı kristal davranışı tamamen yok etmiştir. Bununla beraber benzer tiyoester içeren bileşikler (Şekil 3.6 **III**) sadece apolar SmC faz ve nematik faz göstermektedir. Buna karşın, en dıştaki fenil halkasını yapıya bağlayan ester grupların (Y, Y') yönlerindeki değişimin sonucu olarak FE (USmCP_{FE}) ve AF (USmCP_{AF}) polar smektik fazlar ortaya çıkmıştır. Tüm COO gruplarının aynı yönde bulunduğu noktada ise farklı kolumnar fazlar ve FE "switching" polar smektik faz ortaya çıkmıştır (bkz. Şekil 3.6).



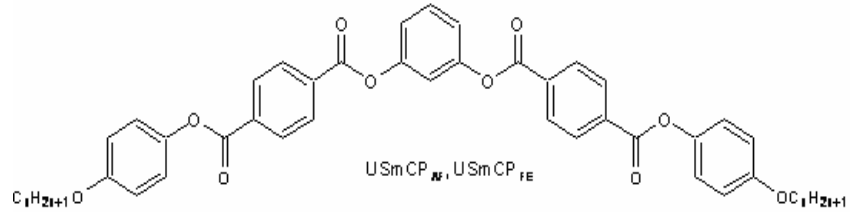
39



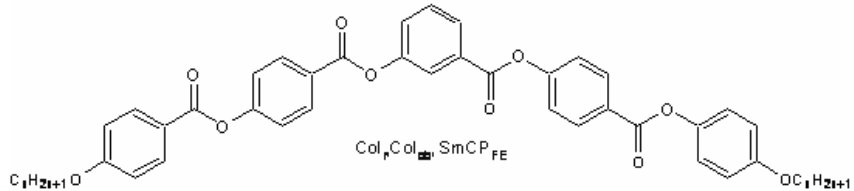
II



III



IV



V

Şekil 3.6 Bağlayıcı grupların farklandırılması.

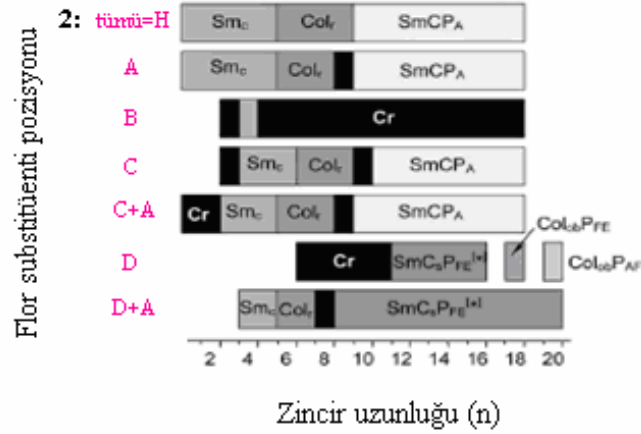
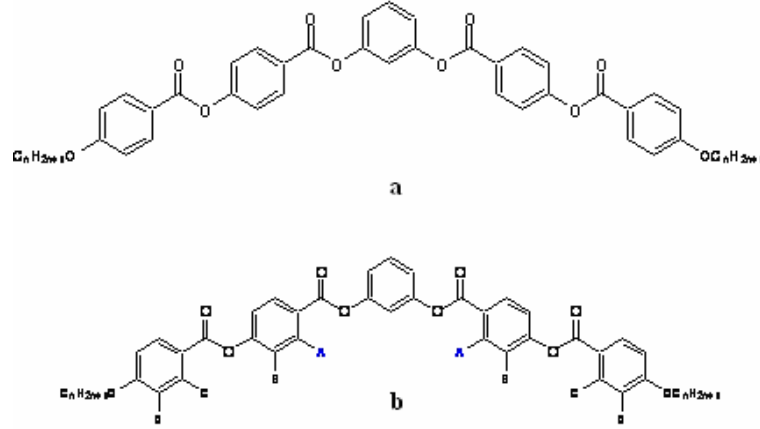
3.3.2 Yanal Substitüentler

3.3.2.1 Flor Substitüenti

Halojen atomları, özellikle flor, yanar substitüent olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Flor substitüentinin, "bent-core" mesogenlerin özellikleri üzerine çok çeşitli etkileri bulunmaktadır.

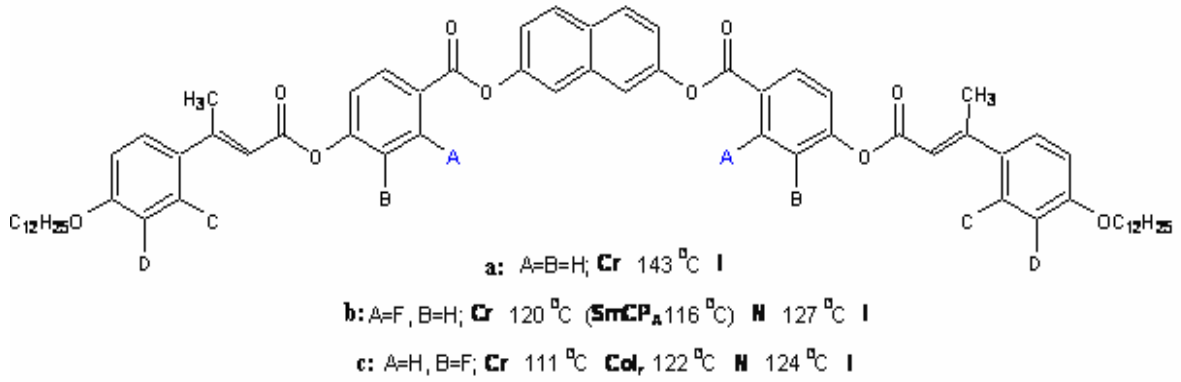
Flor (1.47 Å), hidrojen (1.2 Å) atomuna göre daha geniş bir atom çapına sahip olduğundan sterik etkiler nedeniyle moleküller arası etkileşimde değişim meydana getirmektedir. Ayrıca

bu substitüentin elektronegativitesi yine moleküllerarası etkileşimler üzerinde oldukça güçlü etkilere sahiptir. Şekil 3.7’de aromatik çekirdek ünitesi olarak resorsinol türevli fenilbenzoat yapısına sahip (Şekil 3.7a) ve A-D = en az bir tanesi flor substitüenti içeren (Şekil 3.7b) bileşiklerde flor substitüentinin sıvı kristal özellikler üzerine etkileri görülmektedir.



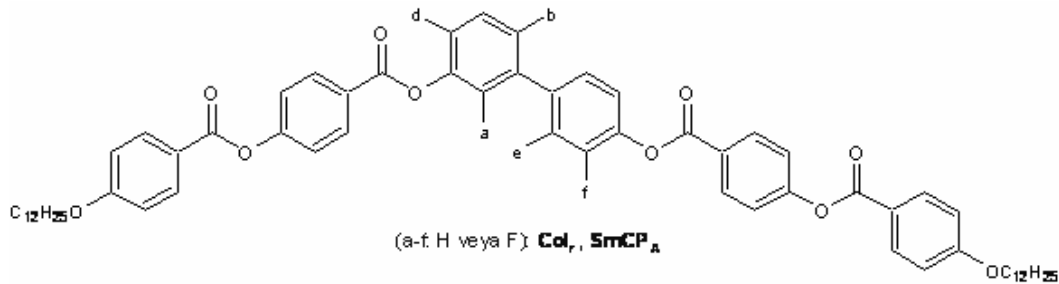
Şekil 3.7 Flor substitüentinin sıvı kristal özellikler üzerine etkileri.

Ayrıca flor substitüenti, non-mesogenik moleküllerde, erime noktasında düşüş meydana getirerek sıvı kristal fazın ortaya çıkmasına sebep olabilmektedir. Şekil 3.8’de mesogenik olmayan **a** bileşiği ile flor substitüentli içeren mesogenik bileşikler **b**, **c**’nin karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 3.8 "Bent-core" bileşiklerinde yanıl substitüentlerin mesofaz yapılarına etkisi.

"Bent-core" molekülüne bağılı olan substitüentin pozisyonu, sterik nedenlerle mesofaz yapısı üzerinde etkili olabilmektedir. Merkezi bent ünitedeki flor substitüenti, mesofaz tipini tek başına önemli ölçüde etkilememektedir. Örneğin, merkezi bifenil ünitesindeki bütün pozisyonlarda bir ile üç flor atomu içeren tüm analogları (bkz Şekil 3.9), substitüent bulundurmıyan formundaki gibi SmCP_A ve Col_r faz göstermektedir.



Şekil 3.9 Flor substitüentinin mesofaz oluşumuna etkisi.

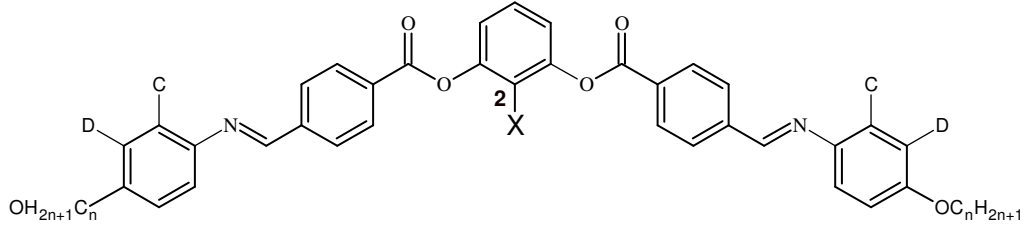
3.3.2.2 Diğer Substitüentler

Diğer halojen substitüentlerinin (Cl, Br, I) etkileri üzerine daha az çalışılmış olup, Cl substitüentinin etkisinin genellikle flor atomu ile benzer özellikler gösterdiği görülmüştür.

Daha hacimli bir yapıya sahip I, NO₂, CN gibi substitüentler de mesofaz yapılarını oluşturmakta önemli etkilere sahiptir. Çizelge 3.4'de "bent-core" bileşiğine ait merkezi

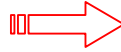
ünitede, substitüent değişiminin mesofaz yapısı üzerine etkileri görülmektedir (Tschierske ve Reddy, 2005).

Çizelge 3.4 Substitüent değişiminin mesofaz yapısına katkısı (Tschierske ve Reddy, 2005).



X	n	C, D	FAZ GEÇİŞİ (°C)					
NO ₂	12	H, H	K	88	B ₇	173	Iso	
NO ₂	12	F, H	K	88	B ₇	156	Iso	
NO ₂	12	H, F	K	?	B ₇	168	Iso	
NO ₂	8	H, Cl	K	117	B ₇	148	Iso	
CN	12	H, H	K	160	B ₇	192	Iso	

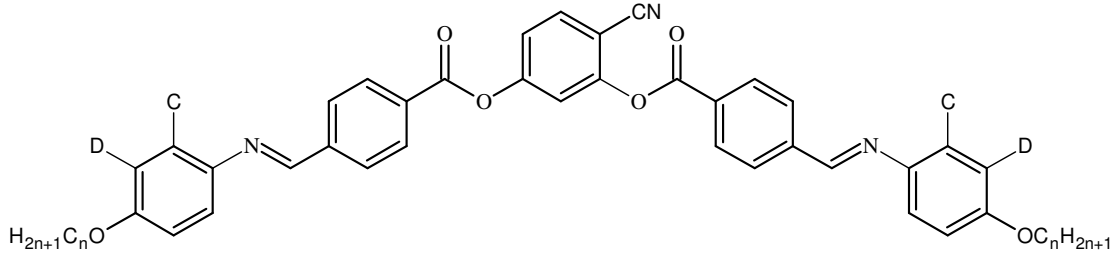
2 pozisyonunda NO₂ ve CN içeren bileşikler heliksel ipliksi görünümü ile karakterize edilen B₇ fazını göstermektedir.



Çizelge

3.5’de görüldüğü gibi, CN grubunun merkezi çekirdeğin 4-pozisyonunda bulunan H atomu ile yer değiştirmesi sonucu, sıcaklığa bağlı olarak, non-polar smektik fazdan (yüksek sıcaklıkta) polar smektik faza (düşük sıcaklıkta) geçiş gözlenmiştir. CN grubunun 5 pozisyonunda olduğu durumda ise mesomorfik bir yapı görülmemiştir.

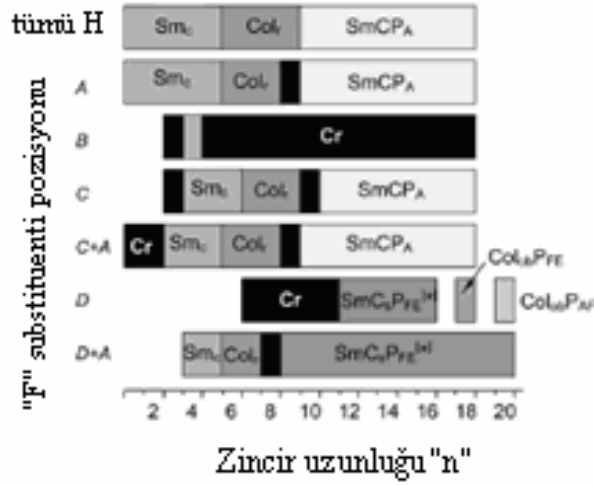
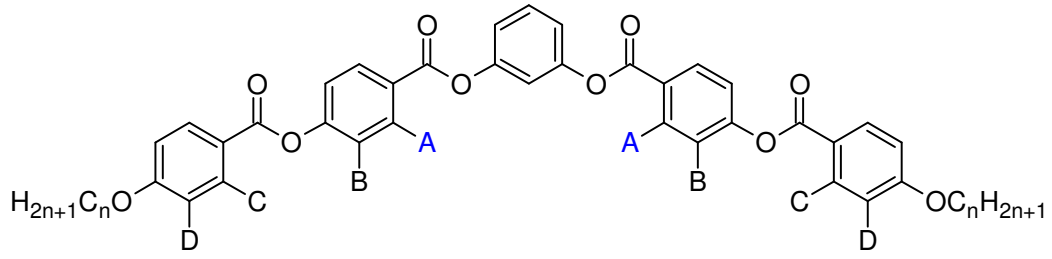
Çizelge 3.5 4-Substitüe "bent core" molekülünde F atomunun faz davranışı üzerine etkileri (Tschierske ve Reddy, 2005).



n	C, D	FAZ GEÇİŞİ (°C)							
12	H, H	K	65	<i>SmCP_A</i>	122	<i>SmC</i>	141	<i>SmA</i>	188 I
12	F, H	K	94	<i>SmC</i>	126	<i>SmA</i>	142	I	
12	H, F	K	75	<i>SmCP_A</i>	129	<i>SmC</i>	133	<i>SmA</i>	182 I
8	H, Cl	K	73	<i>SmAP_A</i>	145	<i>SmA</i>	176	I	
6	H, F	K	122	(<i>SmCP_A</i> 103)	<i>SmC</i>	133	<i>SmA</i>	156	
			N	165	I				

3.3.3 Terminal Zincir

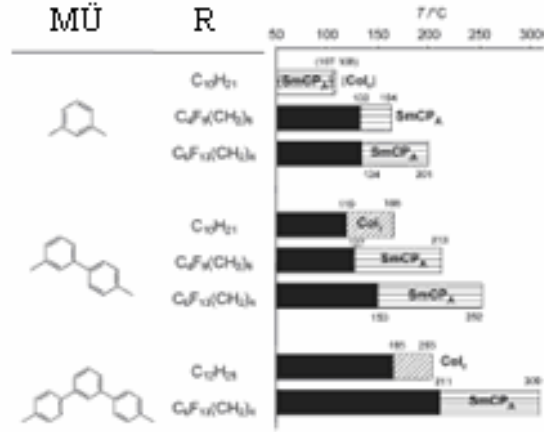
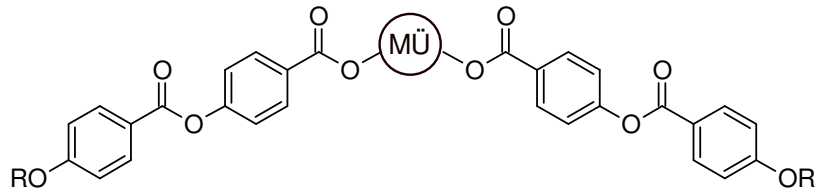
"Bent-core" molekülünün uç pozisyonunda bulunan hidrokarbon zincirinin uzunluğu faz yapılarını belirlemede önemli bir role sahiptir. Şekil 3.10'da görülen, *SmC* – *Col_r* – *SmP_A* arasındaki faz geçişleri, genel olarak zincir uzunluğundaki artışla elde edilmektedir.



Şekil 3.10 Zincir uzunluğu ve faz yapısı ilişkisi.

Zincirin esnekliğini arttıran cis yapısındaki çifte bağlar, berraklaşma sıcaklığında büyük miktarda azalma meydana getirmemekte, ama camsı polar smektik fazda bulunan "bent-core" mesogenlerin oluşumundaki başlıca etken olan, erime noktasında düşüş meydana getirmektedir. Bununla beraber, zincirin dallanmış yapıda olması da düşük erime noktasına yol açmada oldukça önemli bir faktör olmaktadır (Tschierske ve Reddy, 2005).

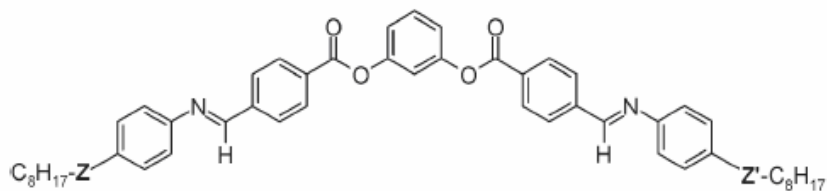
Sterik etkiler, bent ünitelerin bağlanmasını engellemekte ve sıcaklık artışı ile polar SmCP_A fazdan non-polar SmA faza geçişe yol açabilmektedir. Perflorlanmış zincirler (R_F), SmCP_A mesofazını kararlı hale getirmekte ama aynı zamanda erime noktasını arttırmakta ve alkil zincirlerine göre uzayda daha fazla yer kaplamaktadır (bkz Şekil 3.11).



Şekil 3.11 Terminal zincir ve merkezi ünite değişimlerinin etkileri.

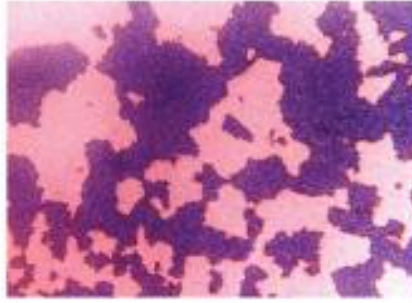
Terminal zincirlerin yapısının yanında, bu zincileri "bent-core" molekülüyle birleştiren bağlayıcı ünitelerin (Z, Z') de ayrı bir etkisi bulunmaktadır (bkz. Çizelge 3.6). Sentezlerinin kolaylığı nedeniyle çoğu kez eter grupları kullanılmaktadır. Literatürde alkil zincirlerinin direkt olarak "bent-core" molekülüne bağlı olduğu yapılar daha az incelenmiştir.

Çizelge 3.6 Schiff bazı grupları içeren "bent core" moleküllerinde bağlayıcı grupların (Z, Z') faz yapıları üzerine etkileri.



Z, Z'	FAZ GEÇİŞLERİ (°C)								
O	K	105	B_4^*	155	B_3	162	$SmCP_A$	170	Iso
Tekli Bağ	K	72	B_3	140	$SmCP_A$		158	Iso	
S	K	124	B_3	143	B_7		149	Iso	

Çizelge 3.6 incelendiğinde; alkil zincirli bileşiklerde, geçiş sıcaklıklarında düşüş meydana gelmesine rağmen, B_3 ve $SmCP_A$ fazlarının oluştuğu gözlenmektedir. Buna karşın, kiral süperyapı gösteren B_4^* fazı tamamen ortadan kalkmaktadır. Bu durumda ortaya çıkan soru; oksijen atomlarının süperyapı oluşumunda nasıl bir önem taşıdığı olmaktadır. Aynı zamanda tiyoeter köprüleri (Z, Z'=S) yalnızca elektrik alan uygulandıktan sonra kiral süperyapı gösteren mesofazların oluşumuna yol açabilmektedir (bkz. Şekil 3.12).



Şekil 3.12 Kiral mesofaz tekstürü.

Bu yapıları ek olarak B_7 tipi fazlar olarak bilinen heliksel iplikli görünüme sahip mesofazlar da görülebilmektedir. Ayrıca ester grupları da FE "switching" mesofazın oluşumuna yol açmaktadır. Bununla beraber, tiyoester ve ester bağlayıcı grupları, orto pozisyonunda bulunan yanal flor substitüentleri ile benzer etkilere sahip olabilmektedir.

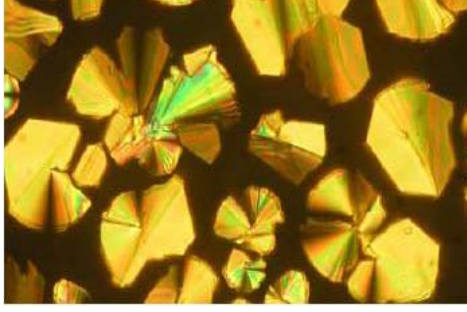
3.4 BANANA FAZLARI

B_1 FAZI

B_1 fazı, dikdörtgen şeklindeki Col_r (kolumnar rektangular) mesofazı olarak kabul edilmektedir. Genellikle kısa terminal zincir içeren bileşiklerde bu faza rastlanmaktadır.

Polarize mikroskop (PM) altında incelendiğinde, B_1 fazının isotropik sıvıdan soğutulması sonucu, küçük parçaların birleşmesi ile oluşan mozaik benzeri bir görüntüye sahip olduğu

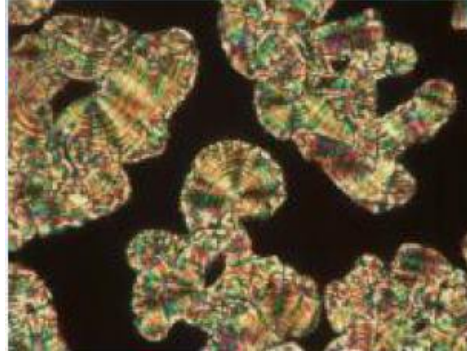
görülmüştür. Bu faza ait tekstür fotoğrafı Şekil 3.13'de görülmektedir (Cropff, 2006; Tschierske ve Dantlgraber, 2003).



Şekil 3.13 B₁ faz tekstürü (Cropff, 2006).

B₂ FAZI

Polar düzene sahip, eğimli smektik mesofazıdır. Yapısının tamamen açıklanması 1997 yılında Link tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu faz tipi, rasemik ve homojen bir şekilde kiral alanlardan meydana gelebilmektedir (bkz Şekil 3.14). Aynı zamanda polar "switching" davranışı bulunmaktadır (Cropff, 2006; Watanabe, 2002).



Şekil 3.14 B₂ faz tekstür fotoğrafı (Marcerou, 2002).

B₃ FAZI

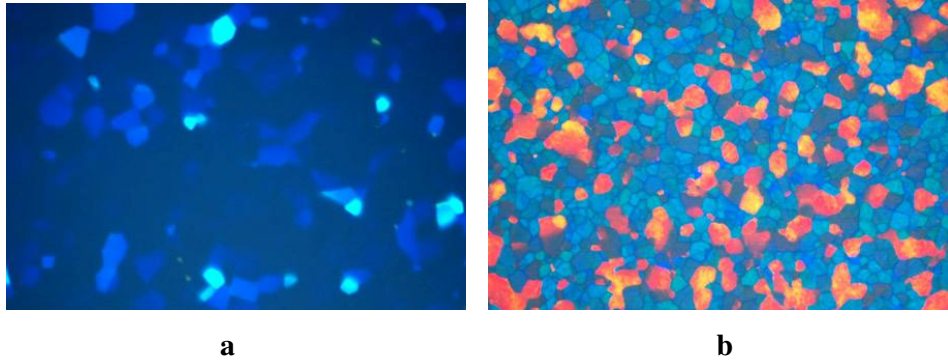
B₃ fazı, polar "switching" davranışı göstermeyen, eğimli ve ince tabakalar şeklinde sıralanmış kristal fazıdır (bkz Şekil 3.15). Önceleri, SmX₂ veya HexB₆ olarak adlandırılmıştır. B₃ fazının kristal karakteri nedeniyle, muz şekilli sıvı kristallere ait sınıflandırmada bu adlandırma dikkate alınmamaktadır (Cropff, 2006).



Şekil 3.15 B₃ faz görüntüsü.

B₄ FAZI

Bu faz yapısı da, B₃ fazında olduğu gibi kristal fazdır ve gerçek bir mesofaz olarak dikkate alınmayabilir. B₄ fazındaki molekül helikal bir düzene sahip olmaktadır ve en önemli karakteristik özelliği Şekil 3.16a, b’de görüldüğü gibi sahip olduğu yoğun mavi renktir.



Şekil 3.16 Blue faz tekstürü (sıcaklık a’dan b’ye arttırılmaktadır) [21].

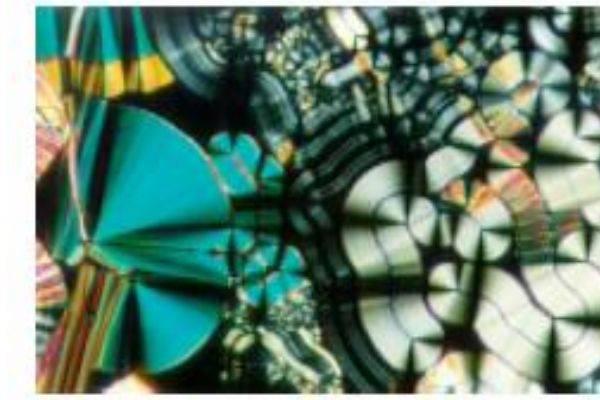
Düşük sıcaklıklarda B₄ fazındaki bazı banana yapıları önemli ölçüde ışığı yansıtma özelliğine sahiptir. Polarizatörler arasında mavi rengi yansıtan bu moleküllerin kristal yapıda olmasına rağmen bu tarz bir özellik göstermesi henüz cevaplanamamış bir sorudur (Cropff, 2006).

B₅ FAZI

B₅ fazı ilk kez, merkezi çekirdek ünitesinin 2 pozisyonunda substitüe CH₃ grubu bulunan muz şekilli bileşiklerde bulunmuştur. Bu faz yapısı, B₂ fazı gösteren bileşiğin soğutulması sonucu ortaya çıkmaktadır (Cropff, 2006).

B₇ FAZI

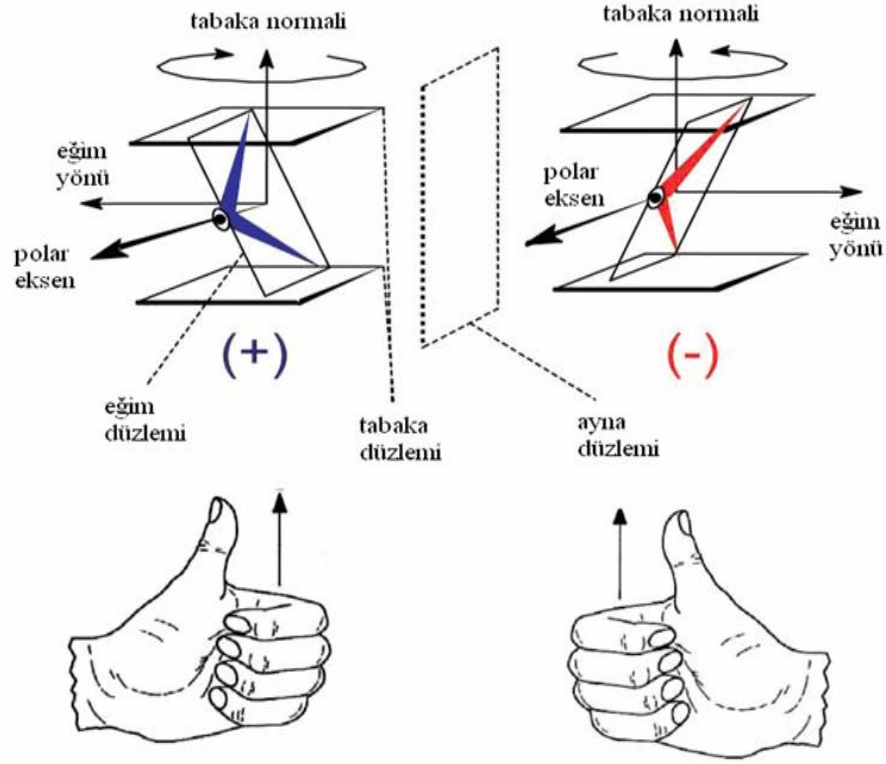
B₇ fazı alışılmışın dışında görülmeye değer tekstür görüntüleri nedeniyle oldukça dikkat çekmektedir (bkz Şekil 3.17). Özellikle ipliksi heliks oluşturan modeller, koni şekilleri, yapraksı veya dama şeklinde ortaya çıkan görüntüler bu faz tipinin en çarpıcı özelliği olmaktadır (Cropff, 2006; Fodor-Csorba vd., 2004).



Şekil 3.17 B₇ fazına ait karakteristik tekstür görüntüsü (Pelzl vd., 1999).

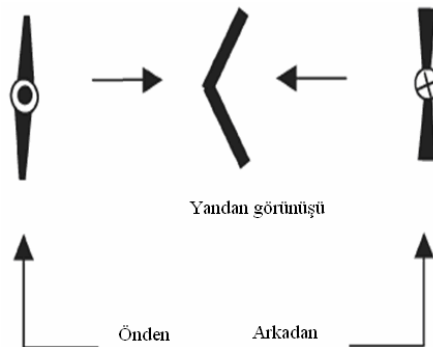
3.5 MUZ ŞEKLİLİ SIVI KRİSTALLERDE KİRALİTE

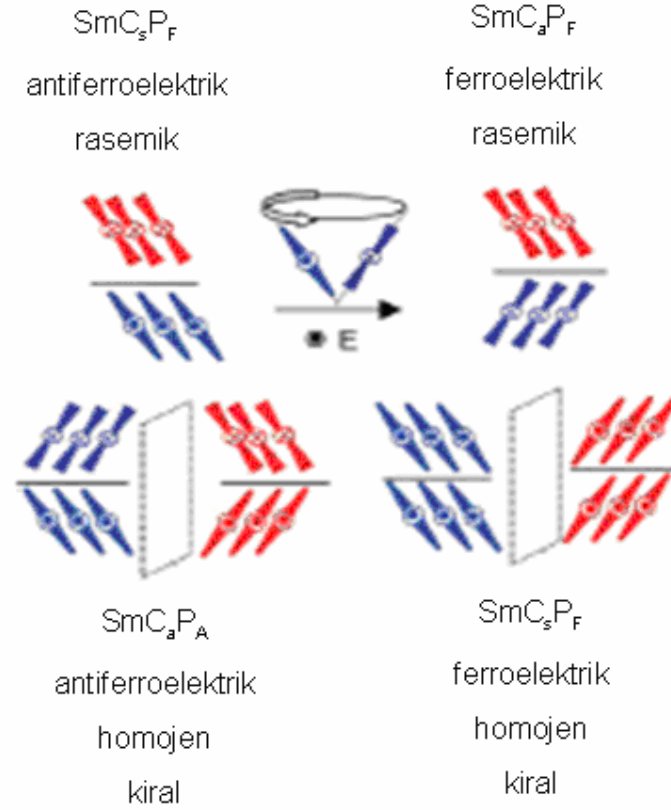
Muz şekilli moleküller, akışkan sıvı kristal halde süper yapılu kiraliteye sahip ilk akiral yapılarıdır. Kiralite, polar tabakalar içeren moleküllerin eğimli düzenlenişi nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Bu yapılanış sonucunda; tabaka normali, eğim yönü ve polar eksen, sağ el ile sol el kuralını içeren kiral bir sistemi ifade etmektedir (bkz. Şekil 3.18).



Şekil 3.18 "Bent-core" bileşiklerinde sağ el ve sol el sistemi (Tschierske ve Reddy, 2005).

Polarizasyon yönünün veya eğim yönünün değiştirilmesi sonucu tabakaların kiral yapısında değişim meydana gelmektedir. Şekil 3.19'da görüldüğü gibi tabakaların dört farklı kombinasyonu söz konusu olmaktadır.





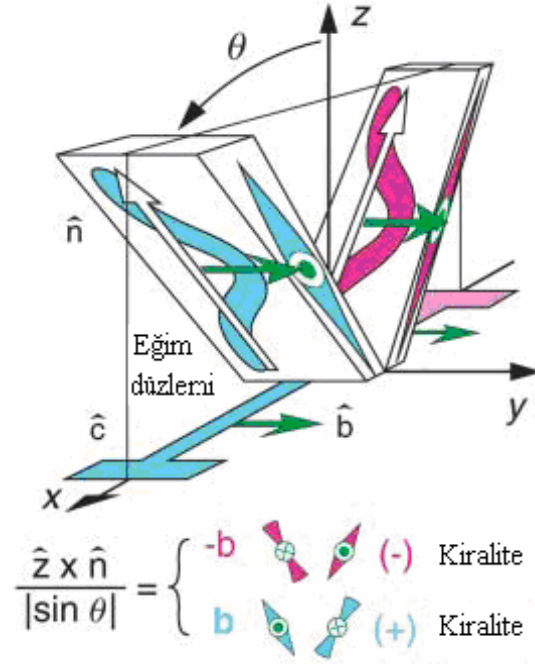
Şekil 3.19 "Bent-core" yapılarında tabaka düzenlenmelerinin gösterimi.

SmC_aP_A ve SmC_sP_F fazlarında tüm tabakalar aynı kiral özelliğe sahiptir. Bu faz yapıları homojen olarak kiraldır ve enansiyomer halinde oluşmaktadırlar. SmC_sP_A ve SmC_aP_F yapıları ise rasemik karışım meydana getirmektedirler (Tschierske ve Reddy, 2005).

"Switching" işlemi boyunca rotasyon, bir koni oluşturacak şekilde meydana gelmektedir. Bu sırada polar yön ve eğim yönü aynı anda değişirken kiralite özelliği korunur. Bir diğer ifadeyle; "switching" özelliği elektrik alan altında, iki kiral hal olan SmC_aP_A ve SmC_sP_F veya iki rasemik hal olan SmC_sP_A ve SmC_aP_F arasında ortaya çıkmaktadır (Tschierske ve Reddy, 2005).

Şekil 3.20'de görüldüğü gibi, smektik bir tabakada, z eksenı boyunca uzanan bir tabaka normalı ve y eksenine paralel uzanan bir polar eksen 'b' tanımlanmaktadır. İki muhtemel kiral

tabaka yapısı, pozitif (mavi) veya negatif (kırmızı) x eksenı boyunca uzanan ve θ açısı kadar eğimli olarak bulunan direktör ' $\hat{n}$ ' ile ifade edilmektedir (Goodby vd, 2001).

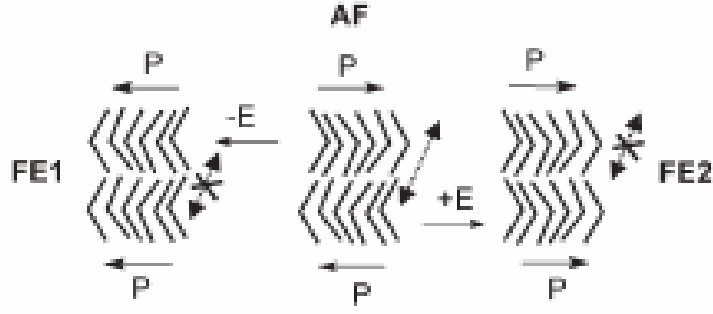


Şekil 3.20 Tabaka sisteminde iki muhtemel kiral tabaka.

3.6 FERROELEKTRİKLİK VE ANTİFERROELEKTRİKLİK

Polar smektik tabakalar, iki farklı özellik göstermektedirler. Bitişik tabakalarda polar düzenin yönüne bağlı olarak (bkz. Şekil 3.21), her bir polar yön birbirine paralel bulunuyorsa ferroelektrik (FE) veya antiparalel bulunuyorsa antiferroelektrik (AF) tanımlaması ortaya çıkmaktadır.

Ferroelektrik hal (SmP_F) makroskopik polar yapı gösterirken, antiferroelektrik (SmP_A) makroskopik apolar yapı göstermektedir ve ferroelektrik hale göre çok daha kararlıdır.



Şekil 3.21 Polar yöne bağlı olarak FE ve AF özelliğın ortaya çıkışı.

"Bent-core" moleküllerde AF halde sinklinik düzen söz konusu olmaktadır, örneğın alkıl zincirleri paralel dizilmektedirler. FE hal ise, antiklinik bir düzen göstermektedir (Tschierske ve Reddy, 2005).

4. MATERYAL

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

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

Kullanılan Madde	Firma Adı	Katalog Numarası
------------------	-----------	------------------

Aseton	Teknik	
Asetik anhidrit	Merck	100041
4-Bromoresorsinol	Aldrich	B80607
Dietileter	Teknik	
2,4-Dihidroksibenzaldehit	ABCR	A12868
Diklorometan	Merck	106049
4-Dimetilaminopridin (DMAP)	Merck	820499
Dimetilformamit (DMF)	Merck	103034
N,N'-Disikloheksilkarbodiimit (DCC)	Merck	802954
Etilalkol	Teknik	
Etilasetat	Teknik	
Etanol (%96)	Merck	100971
n-Hekzan	Teknik	
Hidroklorikasit	Teknik	
4-Hidroksibenzaldehit	Merck	804536
4-Hidroksi etilbenzoat	α -Aesar	A13172
Hidroksiaminklorür	α -Aesar	A15398
Kloroform	Teknik	
Kloroform	Merck	822265
4-Klororesorsinol	Merck	818706
Kullanılan Madde	Firma Adı	Katalog Numarası
Magnezyumsülfat	Merck	106067
Metanol	Teknik	
(S)-2-Metilbutanol	Fluka	806031
p-Tosil klorür	Merck	808326
Piridin	Merck	822301
Potasyumhidroksit	Merck	105032

Potasyumkarbonat	Merck	104928
Resorsinol	Merck	107590
Seasand extra pure	Merck	107711
Silika gel 60	Merck	109385
Sodyumhidrojenfosfat monohidrat	Merck	106349
Sodyumhidroksit	Teknik	
Sodyumkarbonat	Teknik	
Sodyumklorit	Fluka	71390
Sodyum sülfat	Merck	106649
Sülfürikasid	Teknik	
Ter-butıl alkol	Merck	822264

4.2 Kullanılan Cihaz ve Gereçler

Sentezlenen tüm başlangıç maddeleri ve ürünlerin yapıları nükleer manyetik rezonans (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) spektrumları, kloroform-D (CDCl_3) içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile, Varian Unity 400 ve Varian Gemini 200 spektrometreleri kullanılarak alınmıştır. Mikro analizler (EA) için Leco CHNS-932 Elemental Analiz Cihazı kullanılmıştır. Kütle spektrumları (MS), Varian MAT 711 veya Inctectra GmbH, AMD 402 spektrometreleri ile elde edilmiştir. Kütle spektrumları molekül ağırlıkları 1000'e kadar olan moleküller için alınmıştır.

Sıvı kristal özellikleri, Leitz Laborlux 12 Pol Polarizasyon Mikroskobu ve Linkam TMS93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcılı tabla kullanılarak incelenmiş ve diferansiyel

tarama kalorimetresinde (Perkin-Elmer DSC-7) alınan DSC (Diferansiyel Termal Analiz) termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 K min⁻¹) ile belirlenmiştir.

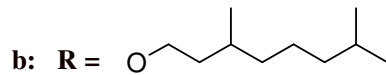
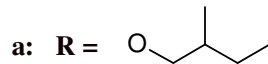
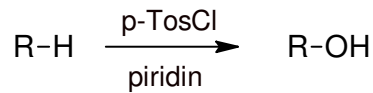
Mesofaz X-ray incelemeleri Cu K α ışıma kullanılarak yapılmıştır (ışın Guinier cihazı için quartz monokromatör ile ve detektör alanı için bir Ni filtre tarafından tek dalga boyuna getirilmiştir). Toz örneklerin kapiler tüpler (çap:1mm) içerisine yerleştirilmesiyle Guinier goniometresi (HUBER Diffractionstechnik, Germany) kullanılarak kırınım modelleri alınmış ve bir Guinier film kamera kullanılarak bu modeller kaydedilmiştir. Düzenlenmiş örneklerin X-ray modelleri bir alan detektör ile (HI-STAR, Siemens) saptanmıştır.

Tüm bileşiklerin NMR, MS, EA spektrumları, DSC termogramları ve X-ray analizleri Martin-Luther Üniversitesi'nde (Halle-Wittenberg, Almanya) alınmıştır. Polarizasyon mikroskobu ile yapılan çalışmalar YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 SENTEZİ VE KARAKTERİZASYON

5.1.1 Dallanmış Alkiltosilat Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:80 mmol Dallanmış alkol (**R-H**)

96 mmol p-TosCl

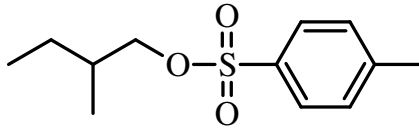
100 ml Piridin

Buz banyosu içerisindeki balonda alkol ve piridin karıştırılır. Reaksiyon karışımı 5 °C'nin altına soğutulur. Kısım kısım p-TosCl eklenir. P-TosCl ilavesi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Ürün oluşumu TLC (H:EA / 5:1) ile kontrol edilir.

Elde edilen madde beher içindeki buzlu suya dökülür ve HCl çözeltisi ilavesi ile pH 7'ye ayarlanır. Karışım 3 kez dietil eter ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır, susuz MgSO₄ üzerinden kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen **1a** ve **1b**'nin bileşik yapısı ¹H-NMR spektrofotometrik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.1 ve 5.2).

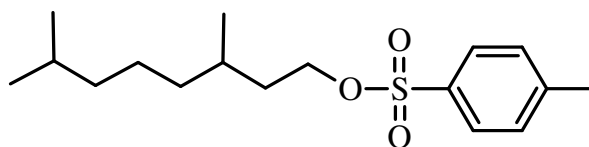
5.1.1.1 (S)-2-Metilbutil-4-metilbensensülfonat (1a) (Otterholm vd., 1987)
(C₁₂H₁₈O₃S; 242.34 g/mol) :

**1a**

Verim: 13.03 g (% 70) sarı renkli sıvı.

¹H NMR : δ (ppm) = 7.76 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 3.86, 3.83 (2dd, $J \approx 6.4$ Hz, $J \approx 9.3$ Hz; OCH₂), 2.43 (s; 3 benzilik H), 1.73-1.65 (m; CH), 1.42-1.32, 1.23-1.07 (2m; CH₂), 0.86 (d, $J \approx 6.8$ Hz; CH₃), 0.81 (t, $J \approx 7.5$ Hz; CH₃).

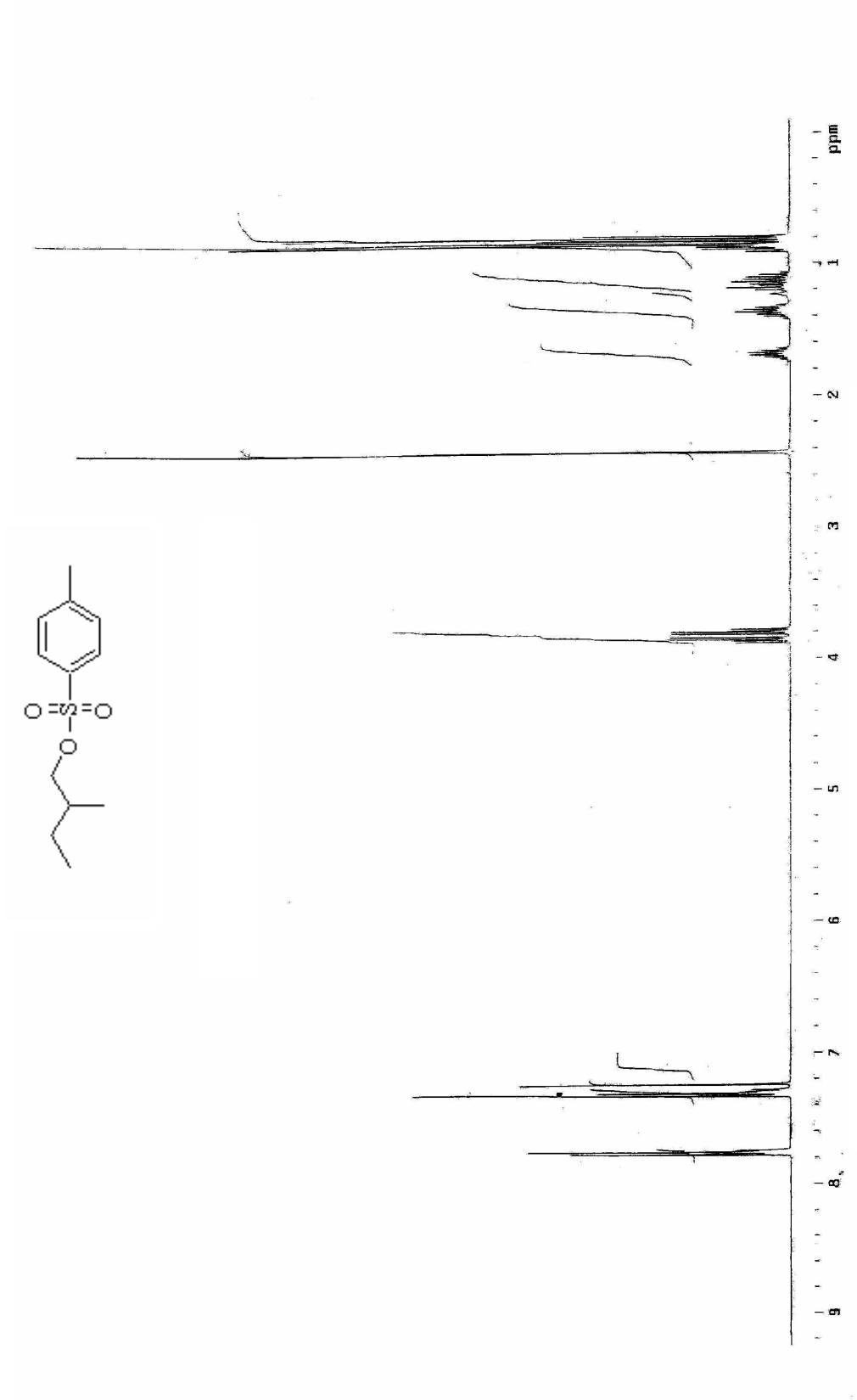
5.1.1.2 3,7-Dimetiloktil-4-metilbensensülfonat (1b) (Yelamagdad vd., 2003)
(C₁₇H₂₈O₃S; 312.47 g/mol) :



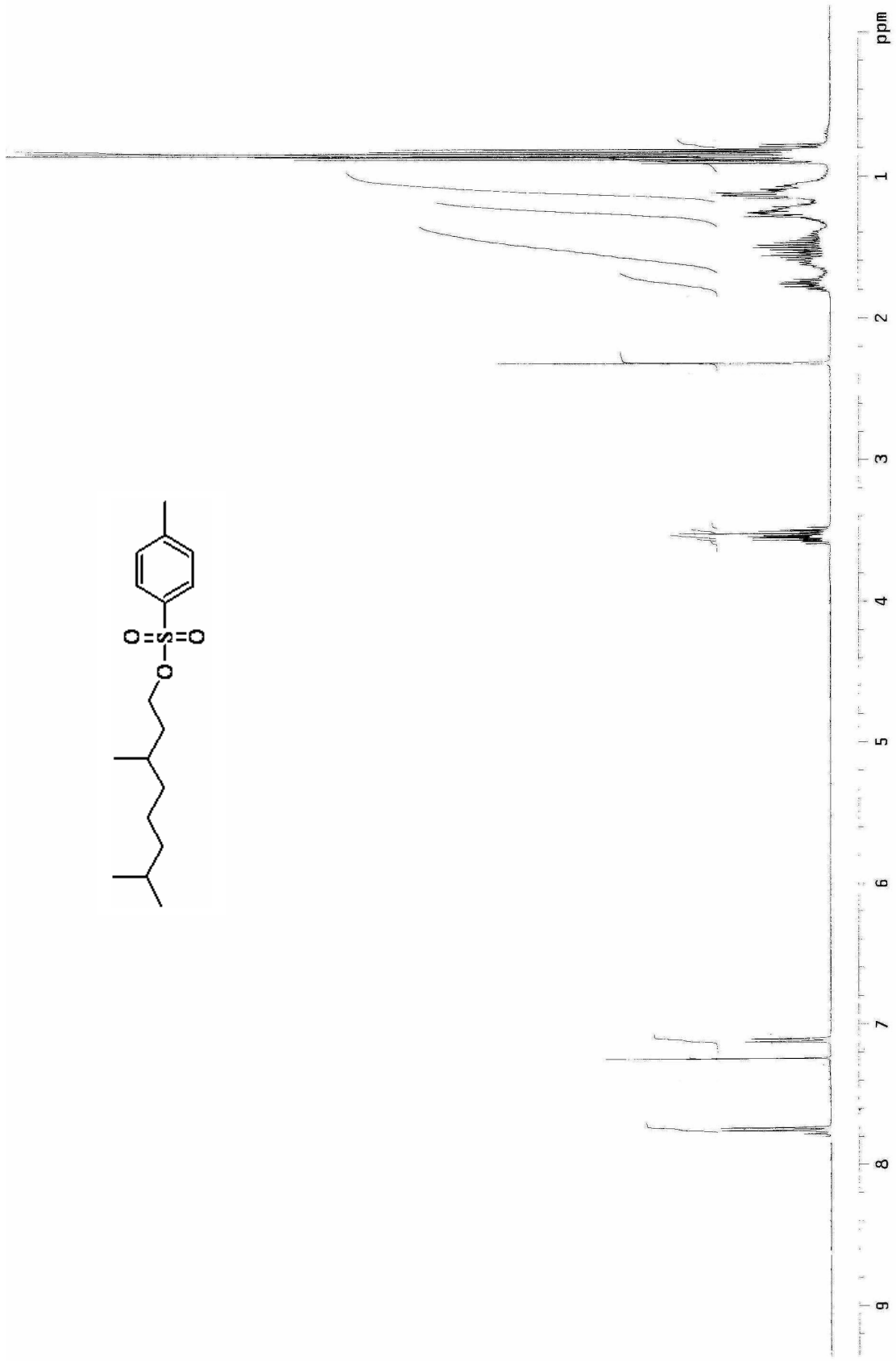
1b

Verim: 8.02 g (% 32) sarı renkli sıvı.

¹H NMR : δ (ppm) = 7.74 (d, $J \approx 8.1$ Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, $J \approx 8.1$ Hz; 2 Ar-H), 3.59-3.48 (m; OCH₂), 2.43 (s; 3 benzilik H), 1.94-1.73 (m; OCH₂-CH₂), 1.65-1.41, 1.26-1.11 (2m; 2 CH, 3 CH₂), 0.93 (d, $J \approx 6.4$ Hz; CH₃), 0.86 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 2 CH₃).

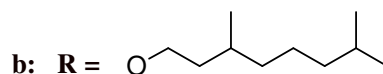
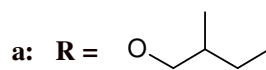
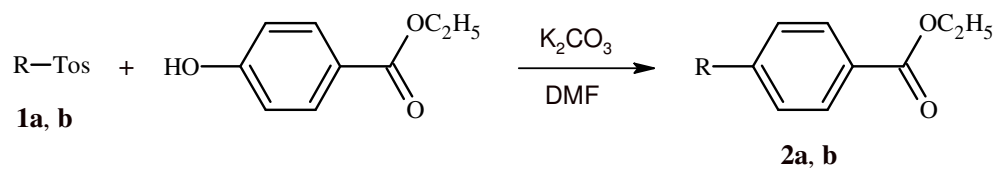


Şekil 5.1 Bileşik **1a**'nın ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.2 Bileşik **1b**'nin ¹H-NMR spektrumu.

5.1.2 Etil-4-alkoksibenzoat Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

48 mmol Etil-4-hidroksibenzoat

53 mmol Dallanmış alkil tosilat (**1a, b**)

53 mmol K₂CO₃

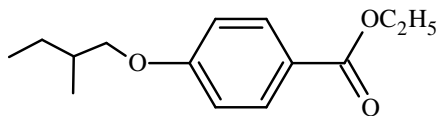
180 ml DMF

İki boyunlu balonda, sırası ile dallanmış alkil tosilat (**1a, b**), etil-4-hidroksibenzoat ve K₂CO₃, DMF’de çözülerek 150 °C’de Ar atmosferinde geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA / 5:1) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür ve döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uçurulur.

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

Bileşik **2a** ve **2b**’nin yapısı ¹H-NMR spektrofotometrik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.3 ve 5.4).

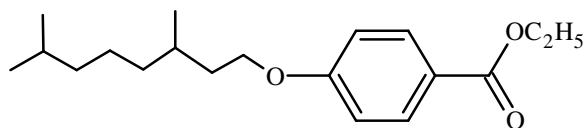
5.1.2.1 Etil-4-((S)-2-metilbütoksi)benzoat (2a) (Goodby vd., 1995)
(C₁₄H₂₀O₃; 236,31 g/mol):

**2a**

Verim: 7.14 g (% 62) açık sarı renkli sıvı.

¹H NMR: δ (ppm) = 7.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, $J \approx 7.1$ Hz; CH₂), 3.85, 3.76 (2dd, $J \approx 6.5$ Hz, $J \approx 9.0$ Hz; OCH₂), 1.89-1.84 (m; CH), 1.60-1.52, 1.30-1.24 (2m; CH₂), 1.36 (t, $J \approx 7.2$ Hz; CH₃), 1.00 (d, $J \approx 6.9$ Hz; CH₃), 0.93 (t, $J \approx 7.5$ Hz; CH₃).

5.1.2.2 Etil-4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoat (2b) (C₁₉H₃₀O₃; 306,44 g/mol):

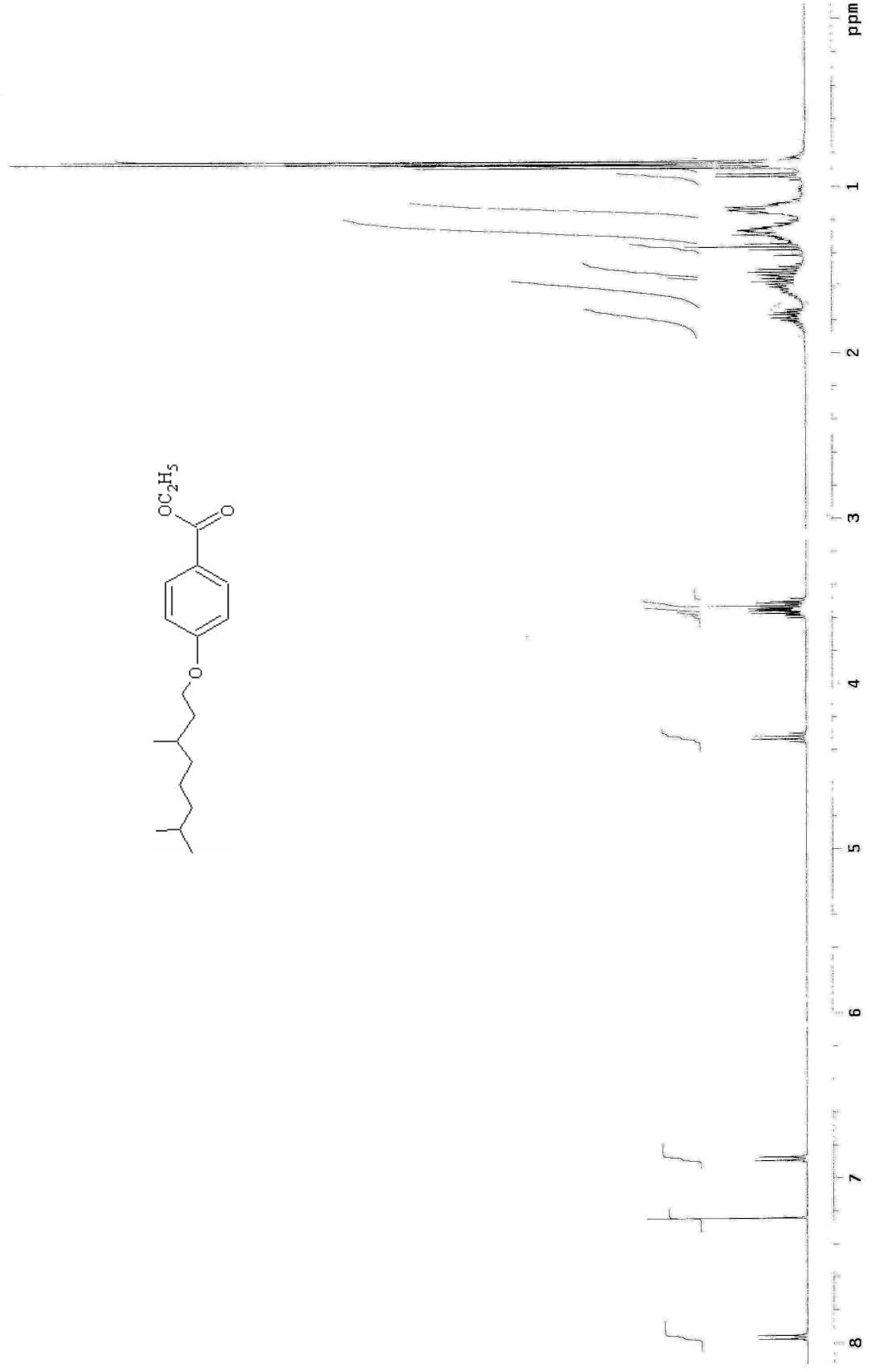
**2b**

Verim: 7.10 g (% 79) sarımsı sıvı.

¹H NMR: δ (ppm) = 7.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.32 (q, $J \approx 7.1$ Hz; CH₂), 3.60-3.48 (m; OCH₂), 1.89-1.80 (m; OCH₂-CH₂), 1.75-1.55 (m; 2 CH), 1.51 (t, $J \approx 6.8$ Hz; CH₃), 1.27-1.12 (m; 3 CH₂), 0.93 (d, $J \approx 6.4$ Hz; CH₃), 0.86 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 2 CH₃).

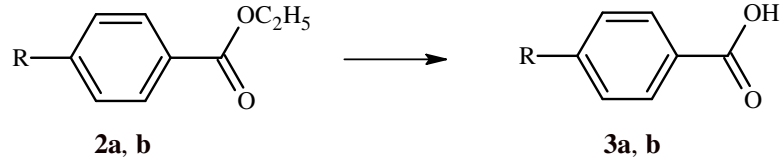


Şekil 5.3 Bileşik **2a**'nın ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.4 Bileşik 2b'nin ¹H-NMR spektrumu.

5.1.3 4-Alkoksibenzoikasit Bileşiklerinin Sentezi

**Reaktifler:**

48 mmol Etil-4-alkoksibenzoat (**2a, b**)

53 ml EtOH

53 mmol NaOH

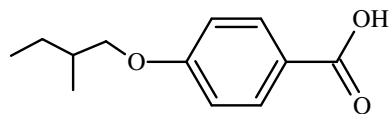
İki boyunlu balonda, Bileşik **2** ve destile etanolde çözünmüş NaOH karıştırılır, geri soğutucu altında 78 °C’de 6 saat kaynatılır. Reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir.

Elde edilen ham ürün suya dökülerek % 37’lik HCl ilavesi ile pH’ı 1-2 civarına ayarlanır ve krozeden süzülerek kurumaya bırakılır.

Saflaştırma: Ham ürün EtOH’den kristallendirilir.

Bileşik **3a** ve **3b**’nin yapısı ¹H-NMR spektrofotometrik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.5 ve 5.6).

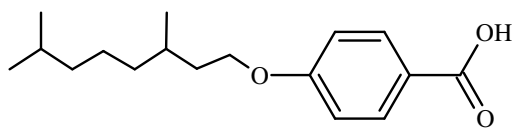
5.1.3.1 4-((S)-2-Metilbütoksi)benzoikasit (3a) (Zugenmaier vd., 2007)
(C₁₂H₁₆O₃; 208,26 g/mol):

**3a**

Verim: 2.08 g (% 67) beyaz renkli kristal.

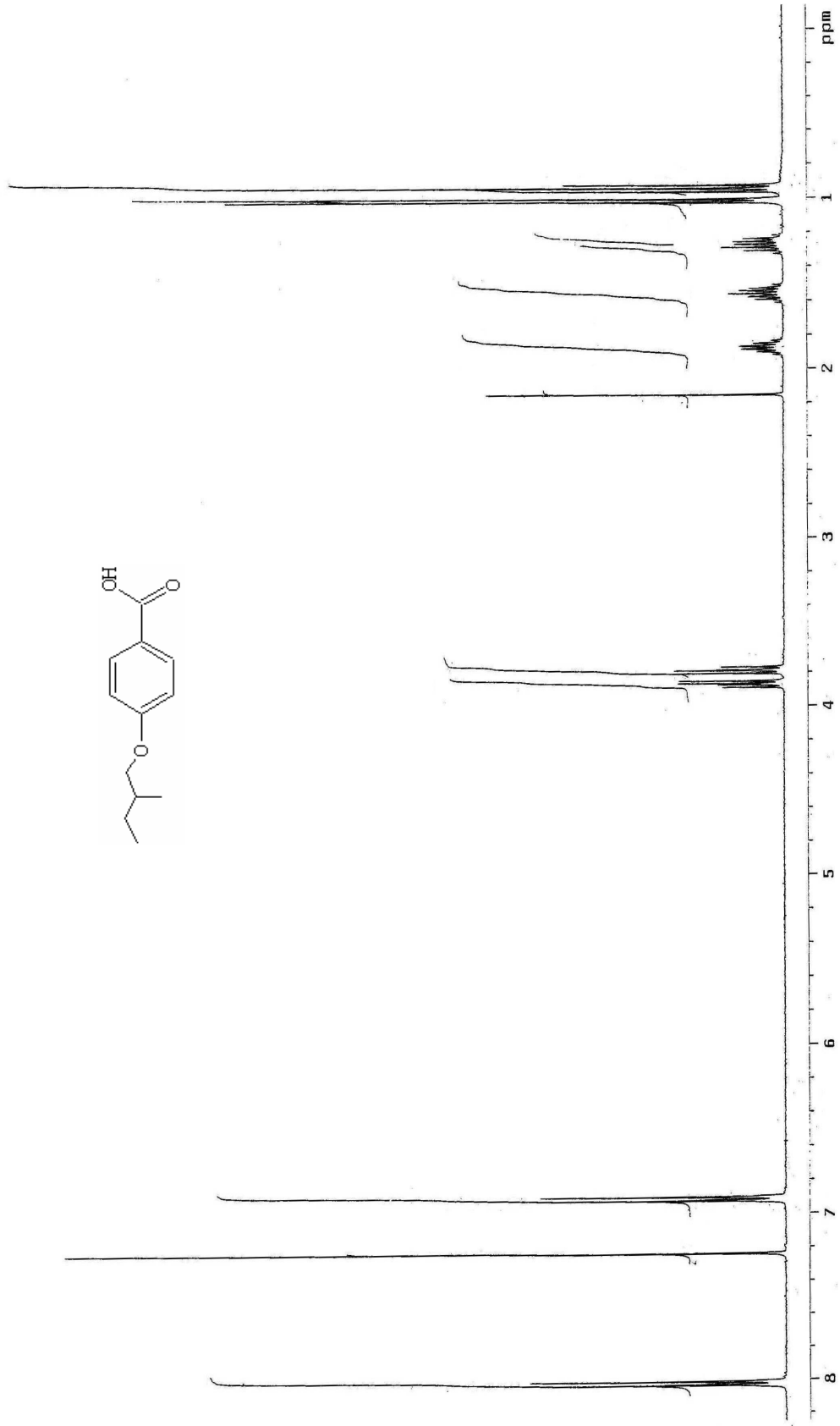
¹H NMR: δ (ppm) = 8.02 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 3.87, 3.79 (2dd, $J \approx 6.5$ Hz, $J \approx 9.0$ Hz; OCH₂), 1.92-1.84 (m; CH), 1.59-1.51, 1.33-1.22 (2m; CH₂), 1.10 (d, $J \approx 6.9$ Hz; CH₃), 0.94 (t, $J \approx 7.5$ Hz; CH₃).

5.1.3.2 4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoikasit (3b) (Olcamoto vd., 2000)
(C₁₇H₂₆O₃; 278,39 g/mol):

**3b**

Verim: 6.261 gr (% 97) beyaz renkli kristal.

¹H NMR: δ (ppm) = 8.03 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.91 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.1-4.02 (m; OCH₂), 1.89-1.80 (m; OCH₂-CH₂), 1.63-1.49, 1.33-1.12 (2m; 2 CH, 3 CH₂), 0.93 (d, $J \approx 6.5$ Hz; CH₃), 0.85 (d, $J \approx 6.5$ Hz; 2 CH₃).

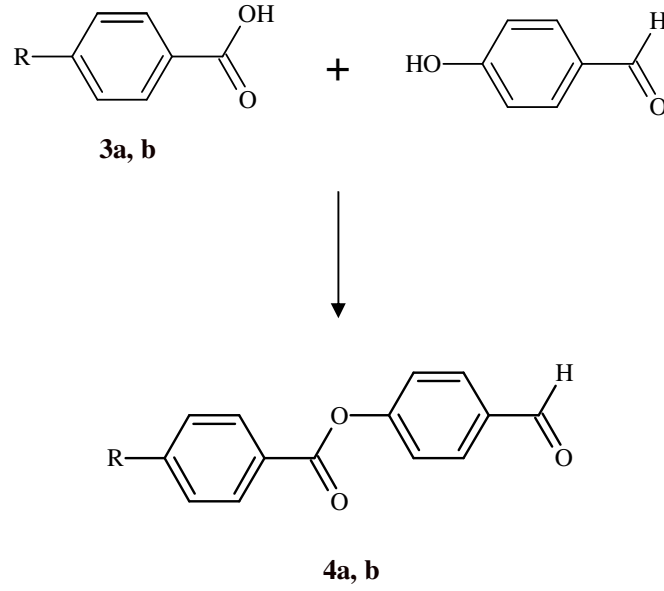


Şekil 5.5 Bileşik 3a'nın ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.6 Bileşik **3b**'nin ^1H -NMR spektrumu.

5.1.4 4-(4-Alkoksibenzoiloksi)benzaldehit Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

21 mmol 4-Alkoksibenzoikası (3a, b)

23 mmol 4-Hidroksibenzaldehit

26.25 mmol DCC

2 mmol DMAP

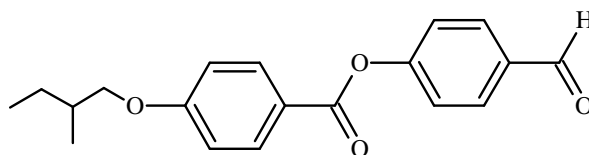
175 ml CH₂Cl₂

Bileşik 3, CH₂Cl₂'de çözülerek üzerine 4-hidroksibenzaldehid, DCC ve DMAP ilave edilir ve oda sıcaklığında Ar atmosferi altında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Saflaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, CHCl₃).

Bileşik 4a ve 4b'nin yapısı ¹H-NMR spektrofotometrik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.7 ve 5.8).

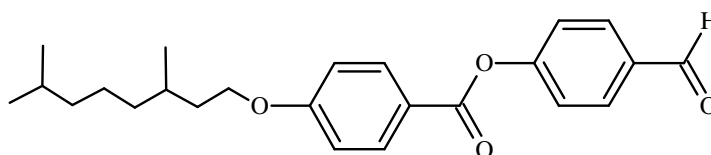
5.1.4.1 4-[4-((S)-2-Metilbütoksi)benzoiloksi]benzaldehit (4a) (Hiroyoshi vd.; 1990)
(C₁₉H₂₀O₄; 312,36 g/mol):

**4a**

Verim: 2,81 gr (%90) beyaz renkli kristal.

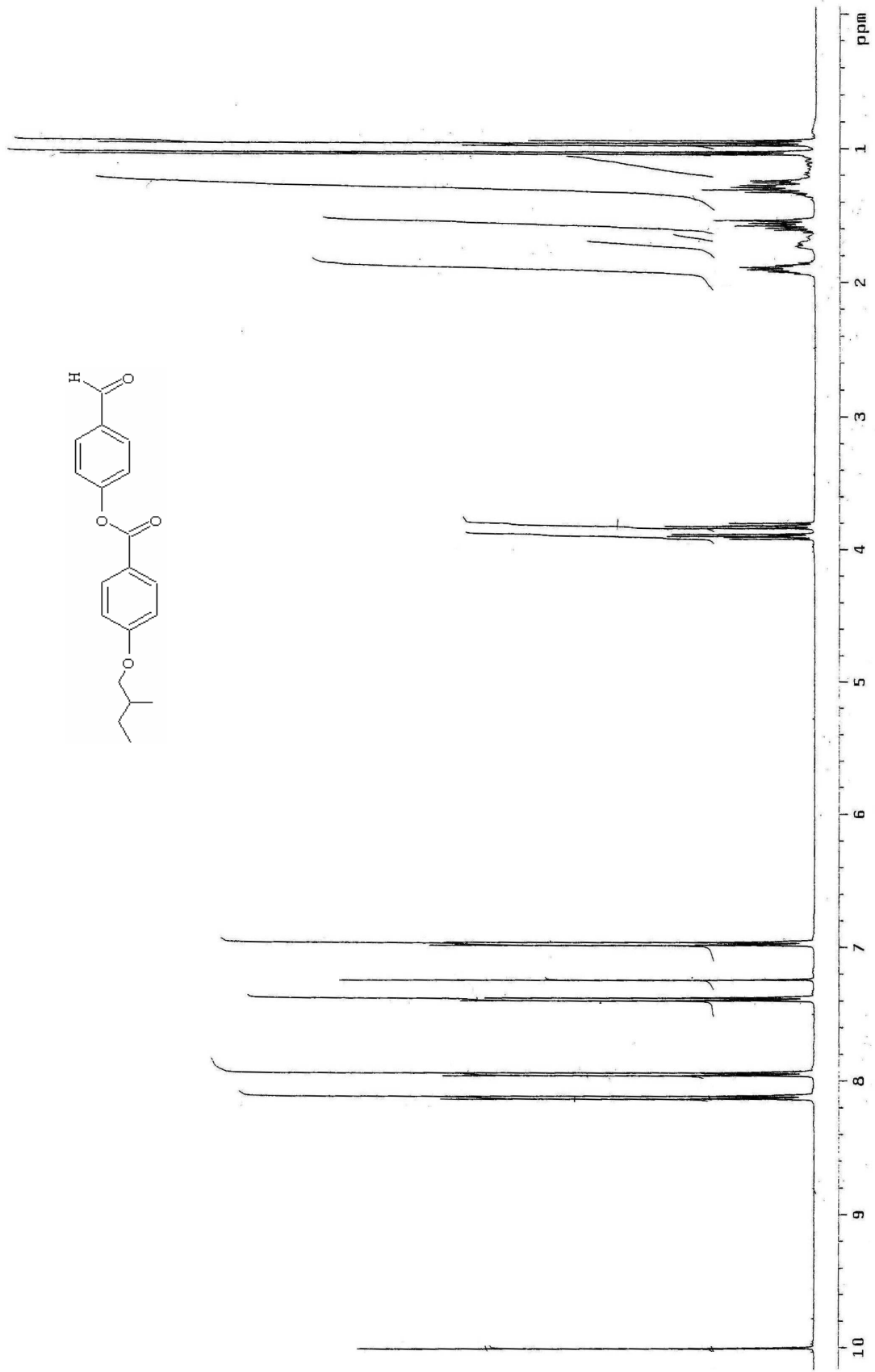
¹H NMR: δ (ppm) = 10.0 (s, CHO), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 3.90, 3.82 (2dd, $J = 6.5$ Hz, $J \approx 9.0$ Hz; OCH₂), 1.94-1.86 (m; CH), 1.61-1.52, 1.34-1.23 (2m; CH₂), 1.03 (d, $J \approx 6.8$ Hz; CH₃), 0.96 (t, $J \approx 7.5$ Hz; CH₃).

5.1.4.2 4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzaldehit (4b) (C₂₄H₃₀O₄; 382,49 g/mol):

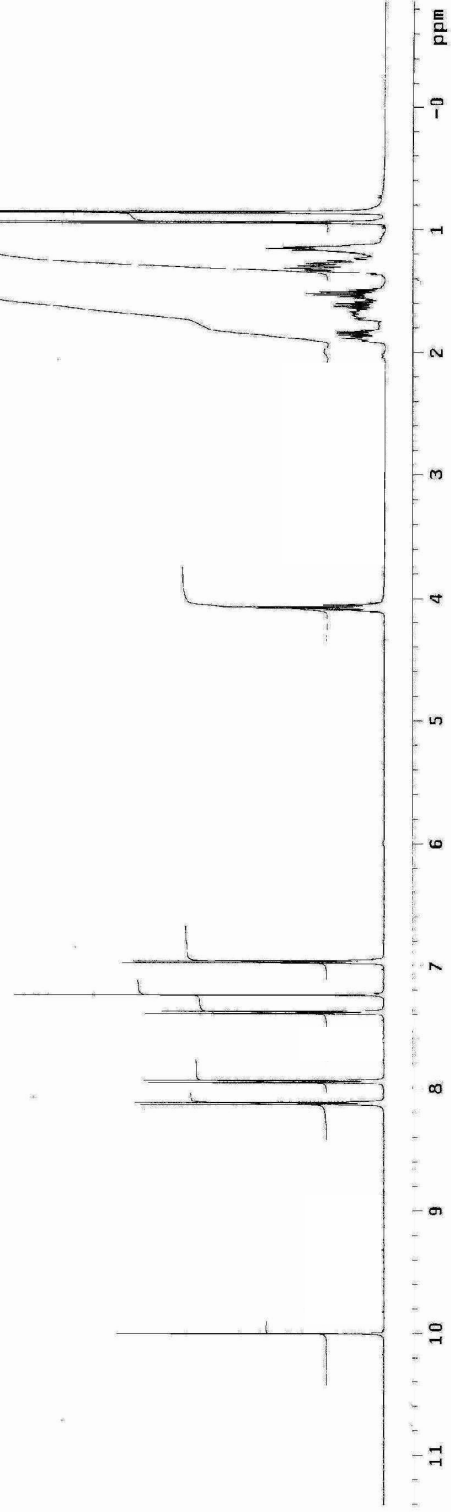
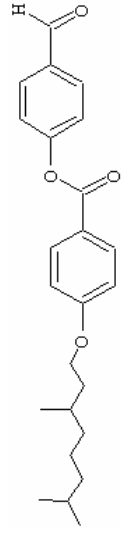
**4b**

Verim: 4,177 gr (% 75) beyaz renkli kristal.

¹H NMR: = 10.0 (s, CHO), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.94 (d, $J \approx 8.4$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.4$ Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.10-4.05 (m; OCH₂), 1.88-1.83 (m; OCH₂-CH₂), 1.70-1.49, 1.35-1.12 (2m; 2 CH, 3 CH₂), 0.94 (d, $J \approx 6.5$ Hz; CH₃), 0.86 (d, $J \approx 6.5$ Hz; 2 CH₃).

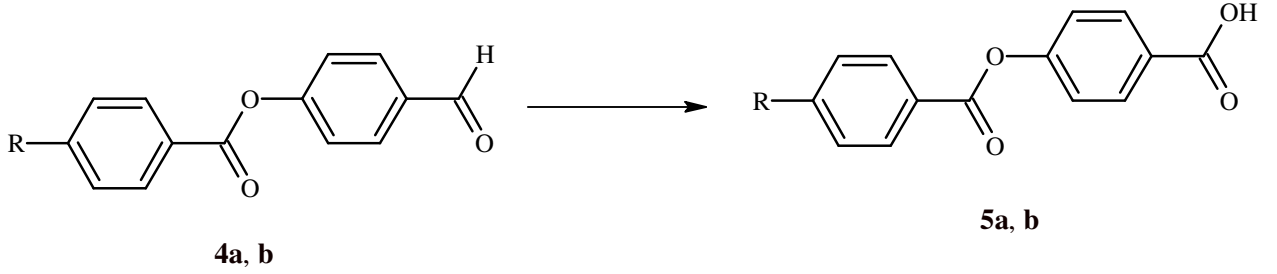


Şekil 5.7 Bileşik **4a**'nın ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.8 Bileşik **4b**'nin ^1H -NMR spektrumu.

5.1.5 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik Asit Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

15.5 mmol 4-(4-Alkoksibenzoiloksi)benzaldehit (**4a, b**)

2.20 g Resorsinol

300 ml *tert*-Butanol

89.6 mmol NaClO₂

46.5 mmol NaH₂PO₄

85 ml H₂O

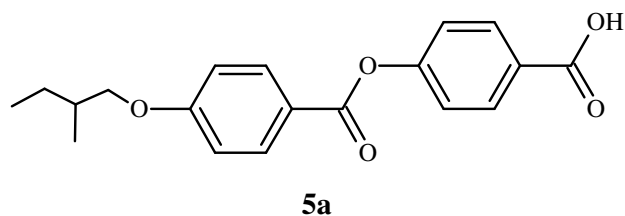
250 ml H₂O (saf)

4-(4-Alkoksibenzoiloksi)benzaldehit (**4**) ve resorsinol, *tert*-Butanol'de çözülür. 85 mL suda çözülerek hazırlanan NaClO₂ ve NaH₂PO₄.H₂O çözeltisi 10 dakikadan daha uzun bir zamanda *tert*-Butanol çözeltisine damla damla ilave edilir. Açık sarı reaksiyon karışımı, azot atmosferinde oda sıcaklığında bir gece karıştırılır. Uçucu komponentler vakum altında alınır ve kalıntı 250 ml suda çözülür. Çözeltinin pH'ı 1M HCl eklenerek 3'e getirilir. Beyaz kısım izole edilir, su ve hekzan ile yıkanır. Daha sonra açık havada kurutulur.

Bileşik **5**'in yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrofotometrik yöntemleri ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.9-5.12).

5.1.5.1 4-[4-((S)-2-Metilbütoksi)benzoiloksi]benzoik Asit (**5a**) (Yingyong, 2001)

(C₁₉H₂₀O₅; 328.36 g/mol):



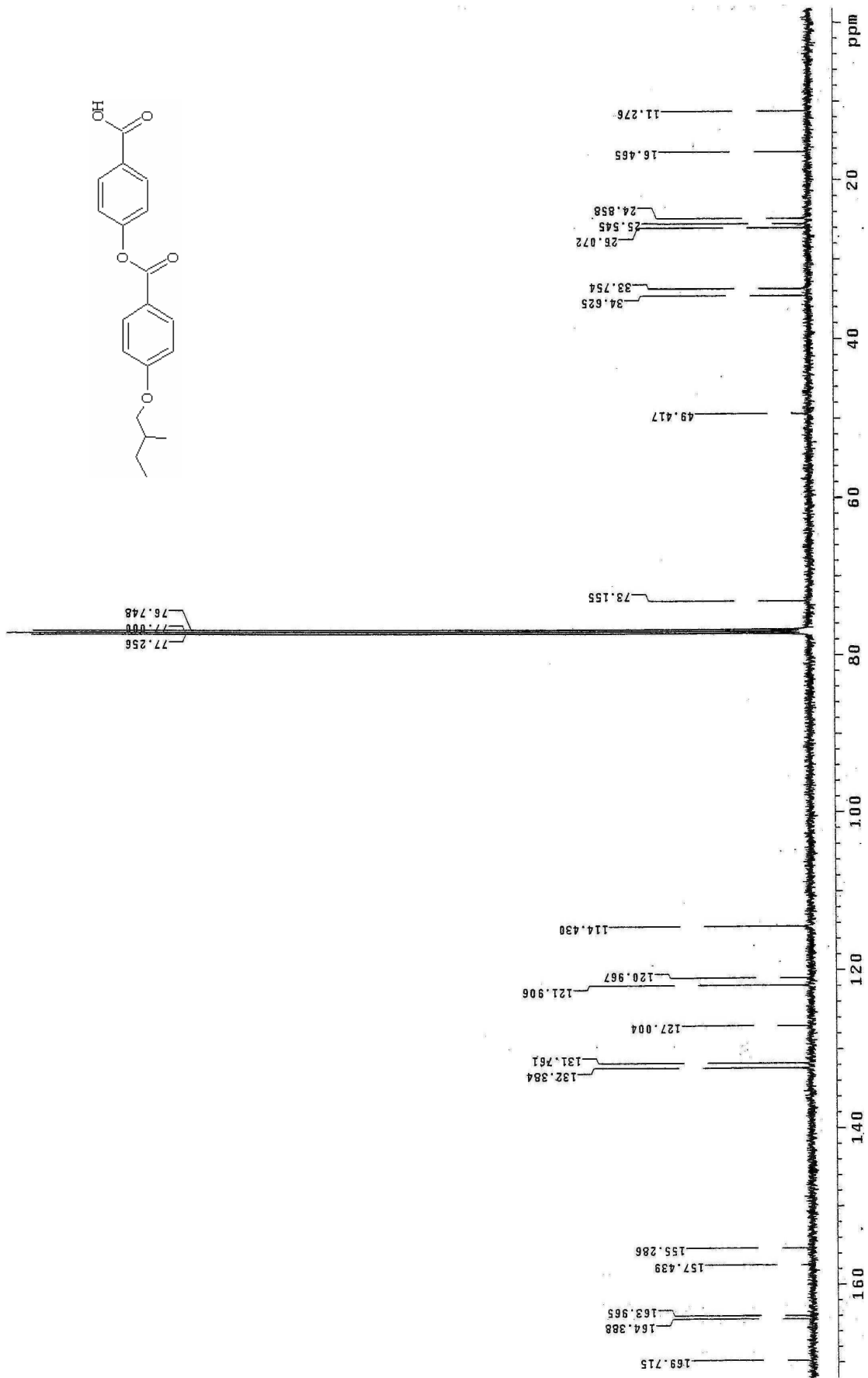
Verim: 2.71 g (% 91) açık krem renkli kristal.

^1H NMR: δ (ppm) = 8.17 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 3.89, 3.82 (2dd, $J = 6.5$ Hz, $J \approx 9.0$ Hz; OCH_2), 1.93-1.85 (m; CH), 1.63-1.52, 1.34-1.24 (2m; CH_2), 1.02 (d, $J \approx 6.8$ Hz; CH_3), 0.95 (t, $J \approx 7.4$ Hz; CH_3).

^{13}C NMR: δ (ppm) = 169.72 (s; COOH), 164.39 (s; CO), 163.97, 155.29, 127.00, 120.97 (4s; 4 Ar-C), 132.38, 131.76, 121.91, 114.43 (4d; 8 Ar-CH), 73.16 (t; OCH_2), 34.63 (d; CH), 26.07 (t; CH_2), 16.47, 11.28 (2q; 2 CH_3).

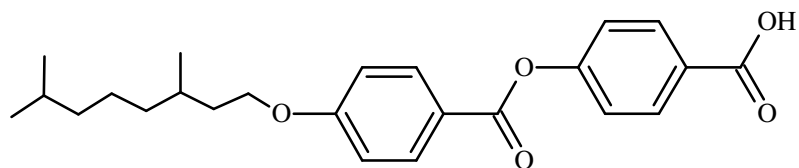


Şekil 5.9 Bileşik **5a**'nın ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5.10 Bileşik **5a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu.

5.1.5.2 4-[4-(3,7-Dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik Asit (5b) (C₂₄H₃₀O₅; 398.49 g/mol) :

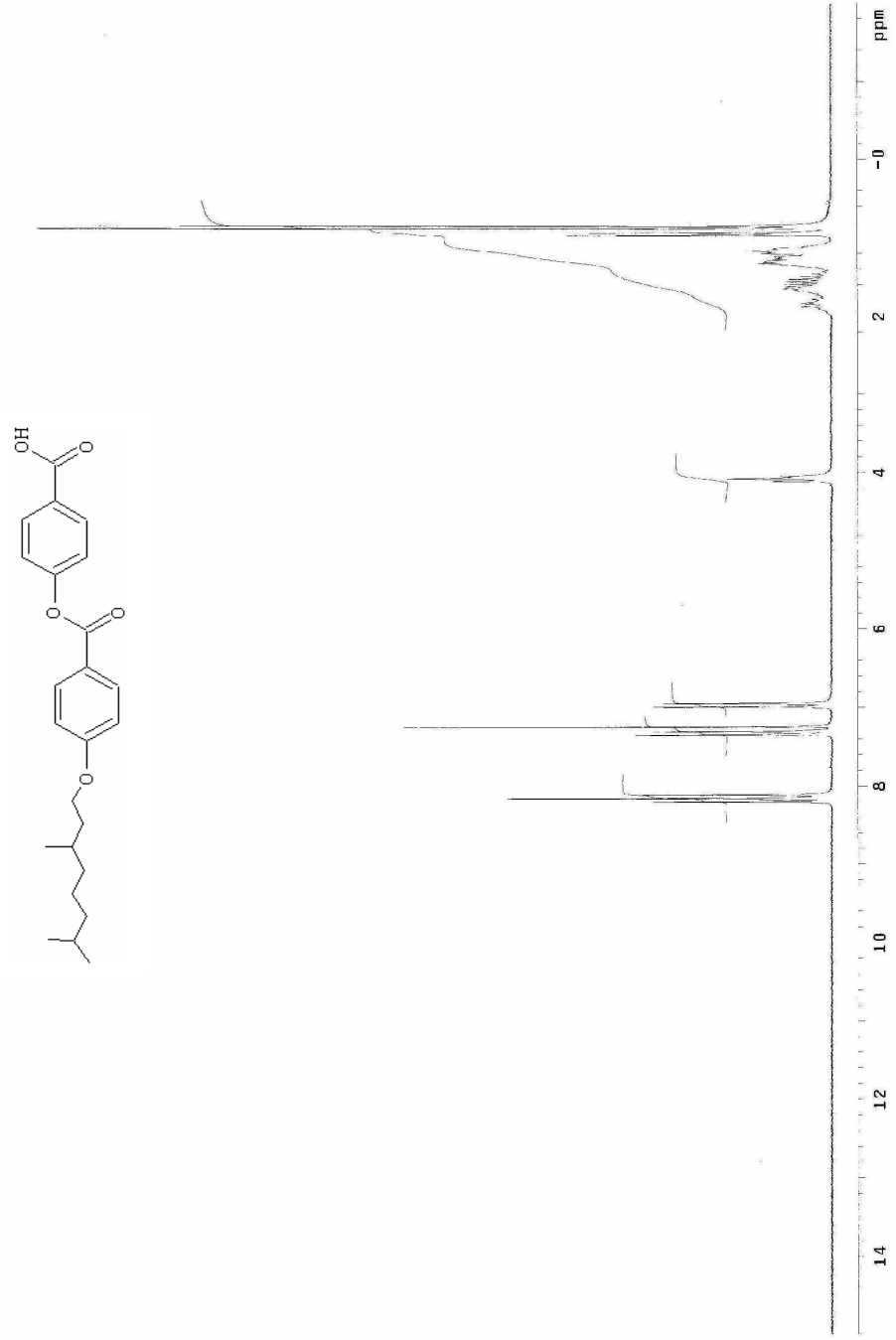


5b

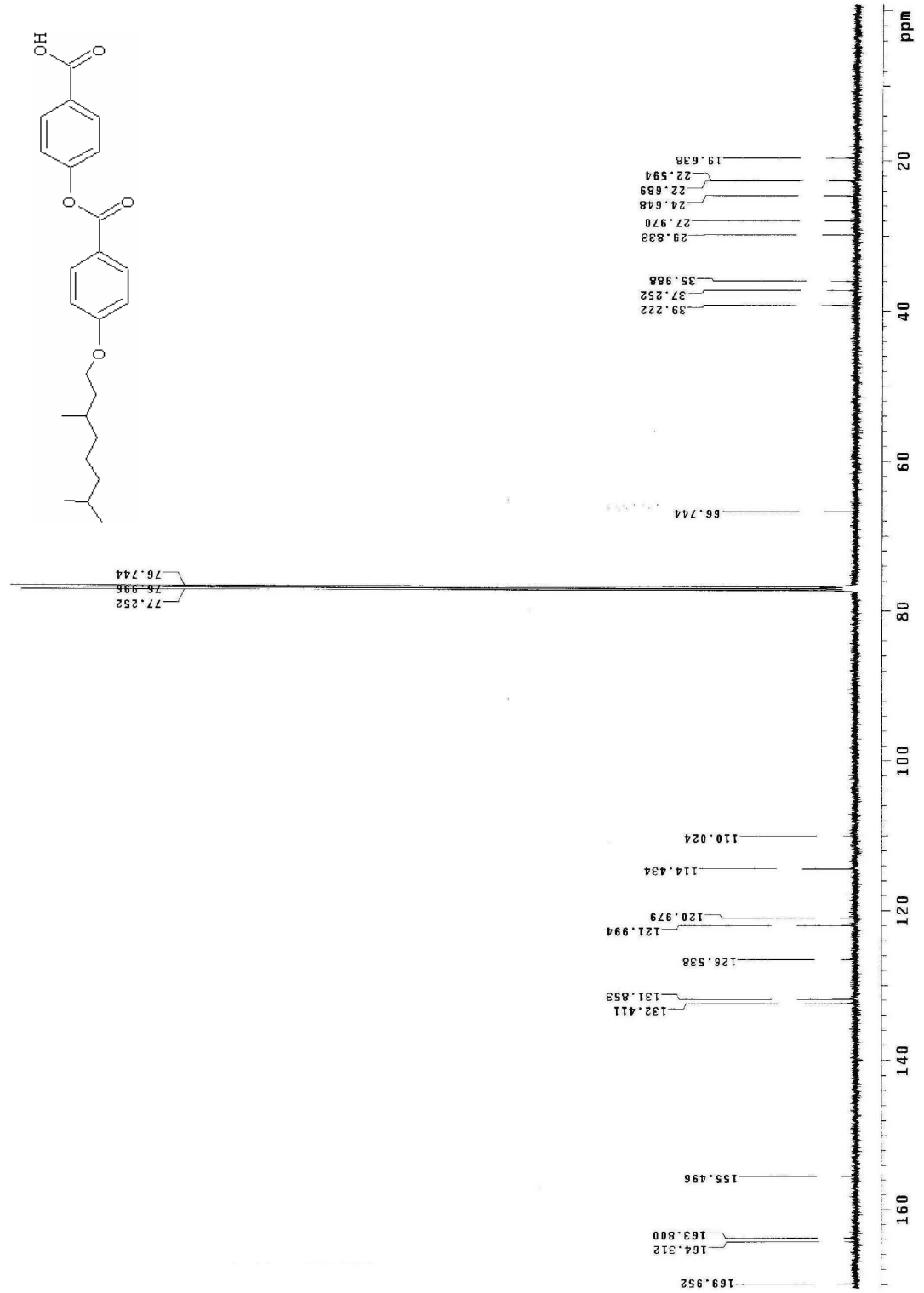
Verim: 3.84 g (% 88) krem renkli kristal.

¹H NMR: δ (ppm) = 8.16 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.32 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.11-4.07 (m; OCH₂), 1.91-1.82 (m; OCH₂-CH₂), 1.67-1.46, 1.33-1.14 (2m; 2 CH, 3 CH₂), 0.95 (d, $J \approx 6.2$ Hz; CH₃), 0.86 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 2 CH₃).

¹³C NMR: δ (ppm) = 169.95 (s; COOH), 164.31 (s; CO), 163.80, 155.49, 126.53, 120.97 (4s; 4 Ar-C), 132.41, 131.85, 121.99, 114.43 (4d; 8 Ar-CH), 66.744 (t; OCH₂), 39.22 (t; CH₂), 37.25, 35.98 (2d; 2 CH), 29.83, 27.97, 24.64 (3t; 3 CH₂), 22.68, 22.59, 19.63 (3q; 3 CH₃).

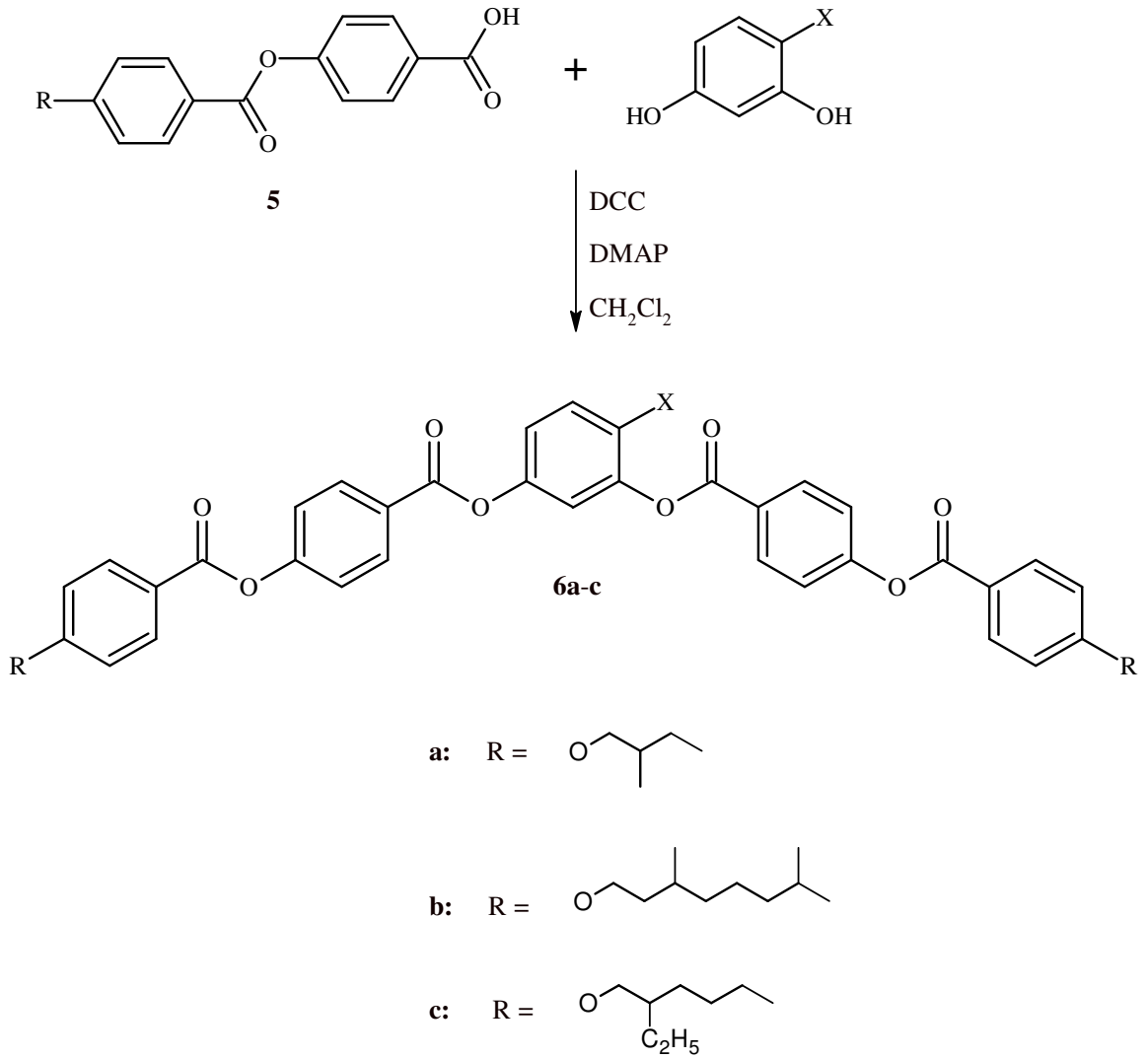


Şekil 5.11 Bileşik **5b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 5.12 Bileşik **5b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

5.1.6 "Bent-core" Bileşiklerinin Sentezi



X = H, Cl, Br, CN

Bileşik **6a-c**'nin eldesi için, 2 mmol 4-[4-(Alkiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**5**) ve 1 mmol ilgili resorsinol bileşiği (X= H, Cl, Br, CN) 20 ml CH₂Cl₂'da çözülerek katalitik miktarda

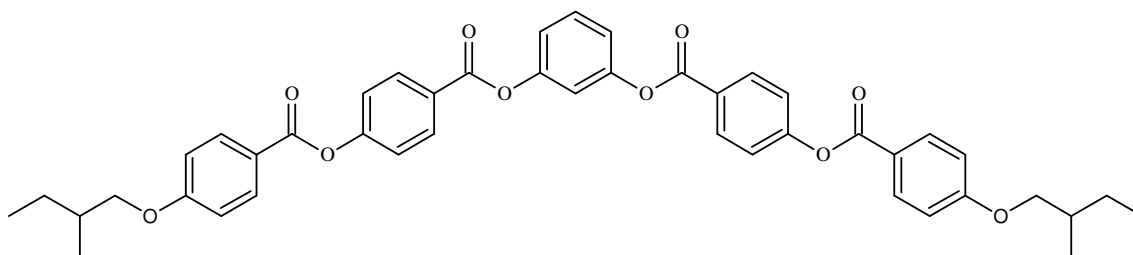
DMAPI eklenir. Reaksiyon karışımına 10 ml CH₂Cl₂ içinde çözülmüş DCC ilave edilerek 2 saat Ar atmosferi altında oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA / 2:1) ile kontrol edilerek tayin edilir. Çökelti süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Saflaştırma: Ham ürün kristallendirme (DMF - Etanol) ile saflaştırılır.

Sentezlenen **6a-c** bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS spektrofotometrik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır.

5.1.6.1 1,3-Bis[4-[4-((S)-2-metilbütoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (**6a-H**)

(C₄₄H₄₂O₁₀; 730.80 g/mol):

**Reaktifler:**

2 mmol 4-[4-((S)-2-Metilbütoksi)benzoiloksi]benzoik asit (**5a**)

1 mmol Resorsinol

2 mmol DCC

0.4 mmol DMAP

30 ml CH₂Cl₂

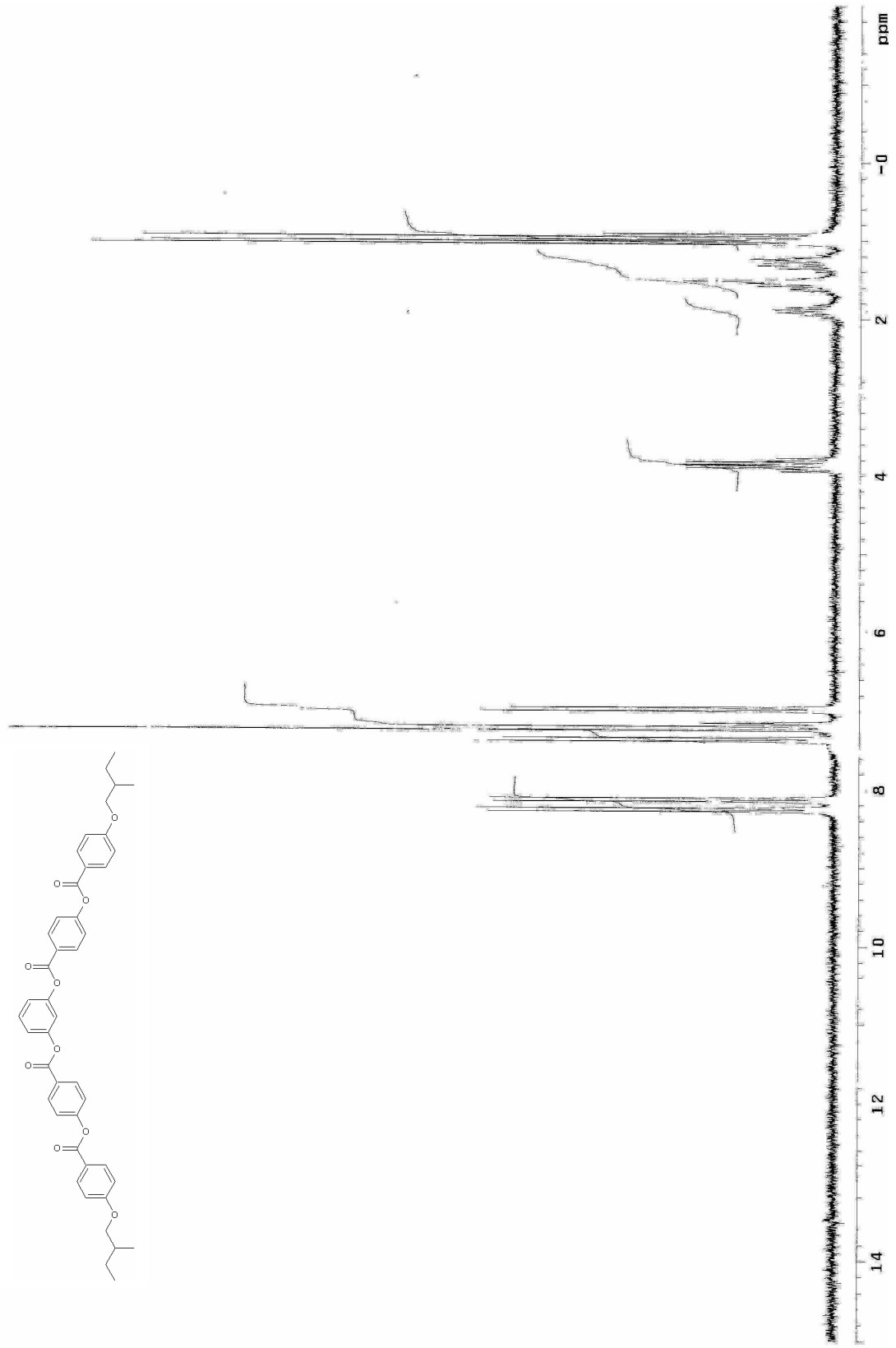
Verim: 0.46 g (% 62) beyaz renkli kristal.

¹H NMR: δ (ppm) = 8.26 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 8.13 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.48 (dd, $J \approx 8.3$ Hz, $J \approx 8.3$ Hz, 1 Ar-H), 7.36 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.19-7.15 (m; 3 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 3.90, 3.82 (2dd, $J \approx 6.5$ Hz, $J \approx 9.0$ Hz; OCH₂), 1.95-1.82 (m; CH), 1.65-1.52, 1.40-1.24 (2m; CH₂), 1.03 (d, $J \approx 6.9$ Hz; CH₃), 0.96 (t, $J \approx 7.5$ Hz; CH₃).

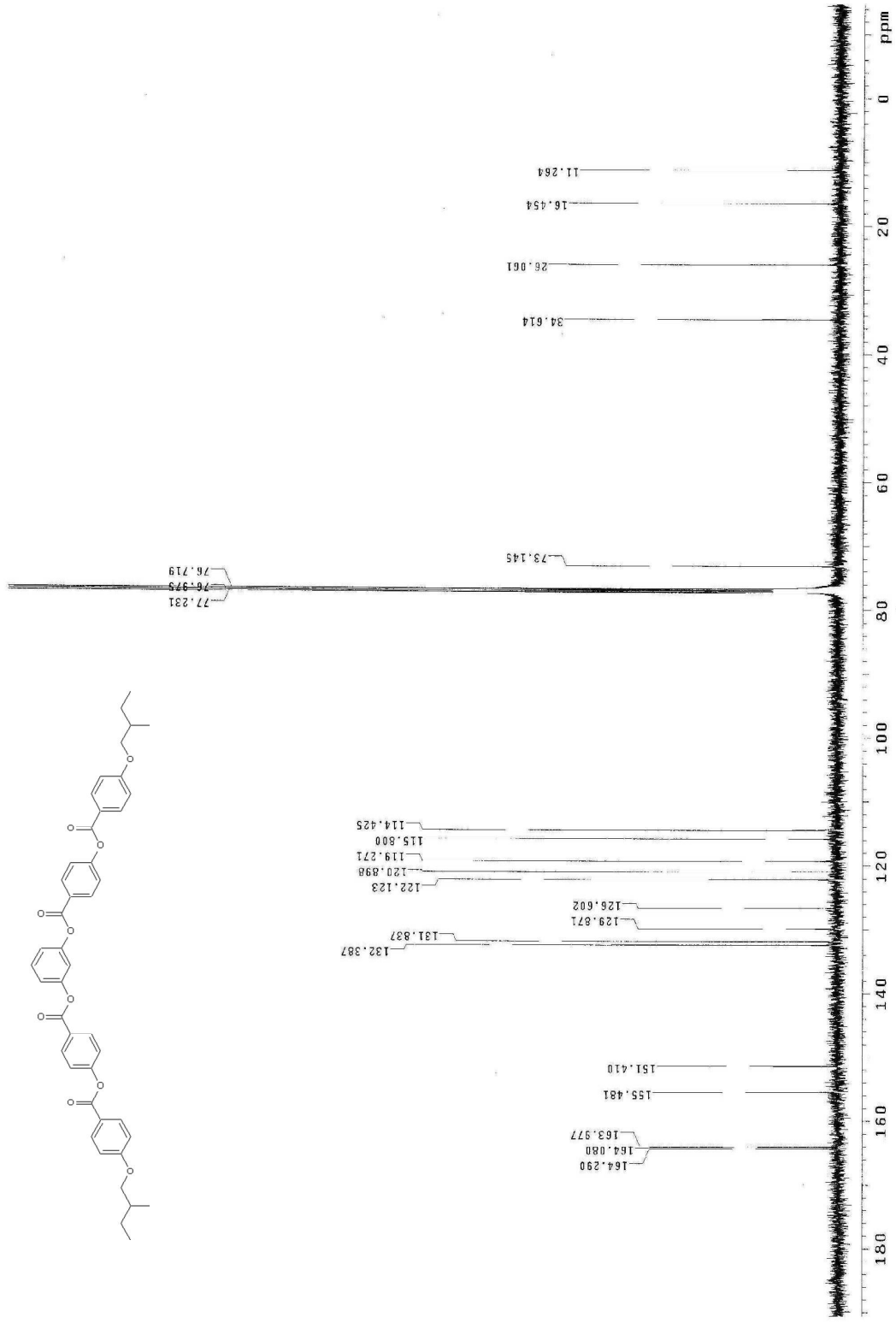
¹³C NMR: δ (ppm) = 164.17, 163.36 (2s; 4 CO), 163.24, 155.10, 151.36, 127.07, 120.28 (5s; 10 Ar-C), 132.59, 132.03, 130.05, 122.33, 119.92, 116.94, 114.65 (7d; 20 Ar-CH), 73.61 (t; 2 OCH₂), 35.07 (d; 2 CH), 26.06 (t; 2 CH₂), 16.04, 11.15 (2q; 4 CH₃).

MS: m/z = 311 (10) [M^+ -C₂₅H₂₂O₆], 191 (100) [C₁₂H₁₅O₂], 121 (60) [C₇H₄O₂].

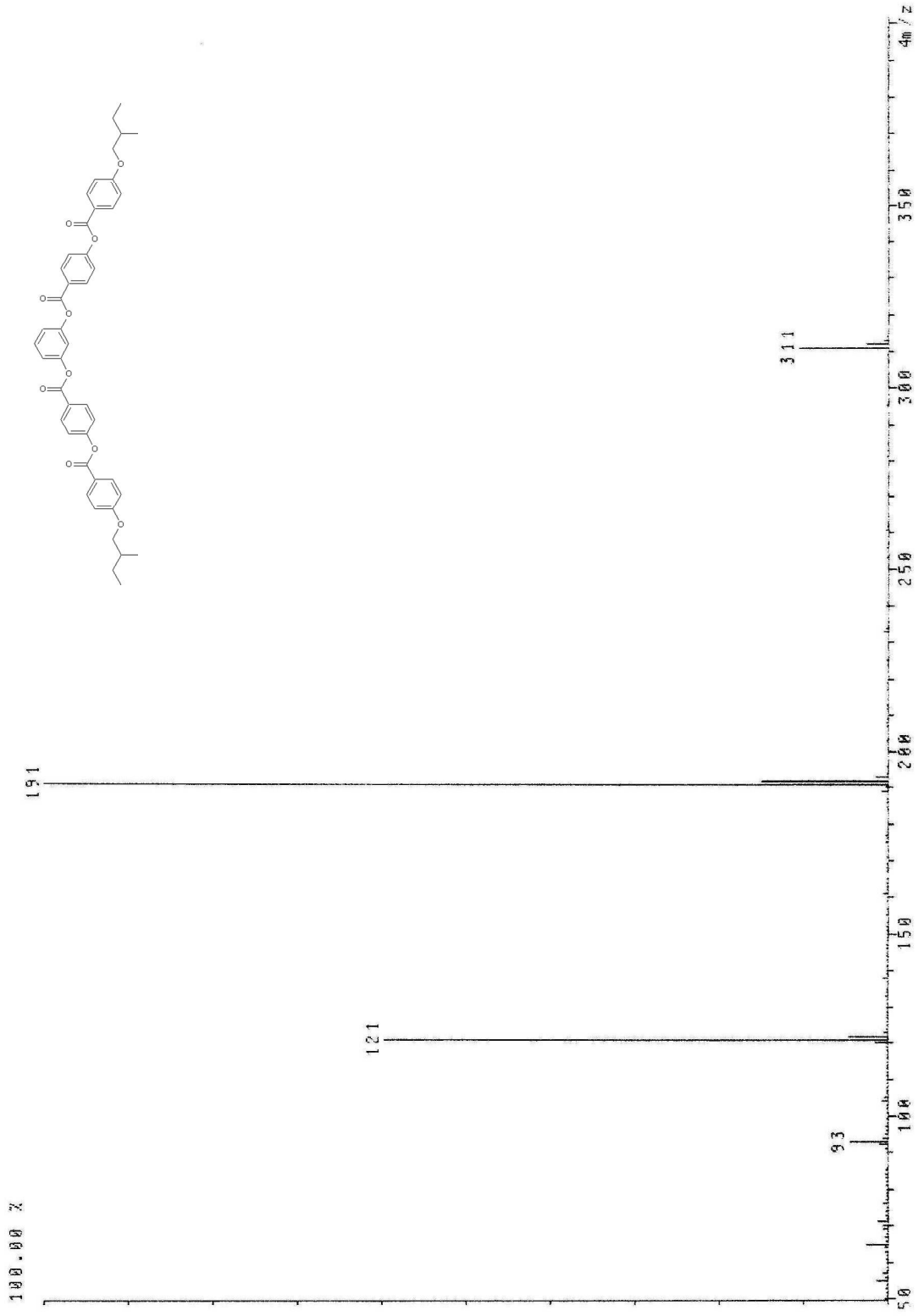
EA: Hesaplanan: C %72.31, H %5.79; bulunan: C%72.05, H %5.52.



Şekil 5.13 Bileşik **6a-H**'nin ^1H -NMR spektrumu.



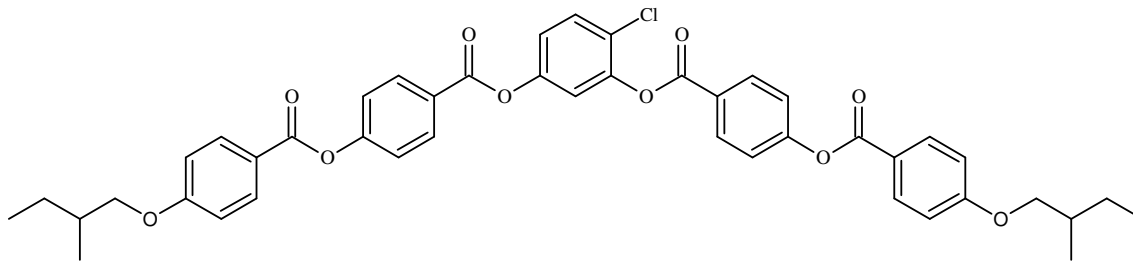
Şekil 5.14 Bileşik 6a-H'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.15 Bileşik **6a-H**'nin MS spektrumu.

5.1.6.2 4-Kloro-1,3-bis[4-[4-((S)-2-metilbütoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6a-Cl)

(C₄₄H₄₁ClO₁₀; 765.24 g/mol):



Reaktifler:

2 mmol 4-[4-((S)-2-Metilbütoksi)benzoiloksi]benzoik asit (**5a**)

1 mmol 4-Klororesorsinol

2 mmol DCC

0.4 mmol DMAP

30 ml CH₂Cl₂

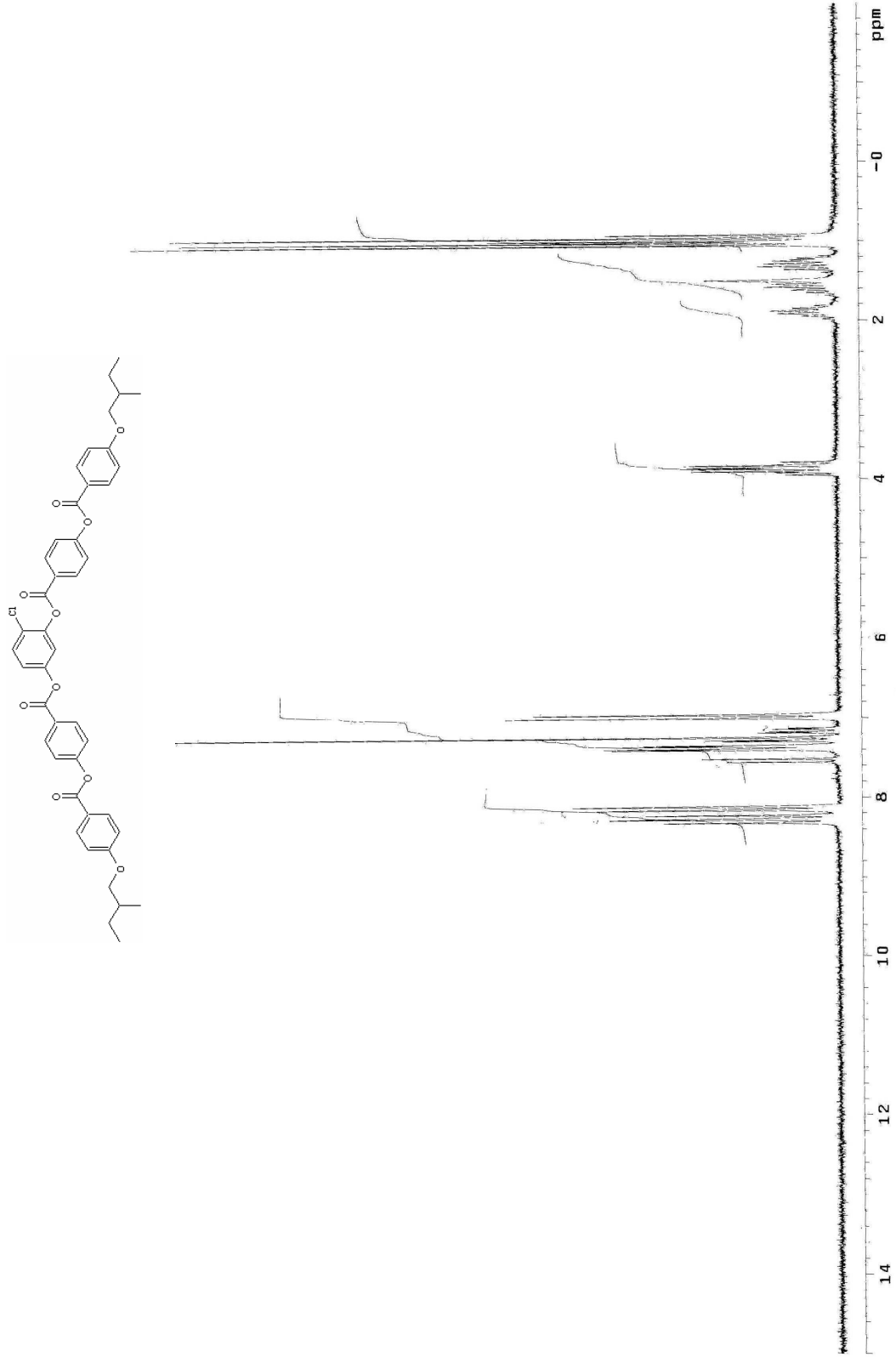
Verim: 0.40 g (% 52) beyaz renkli kristal.

¹H NMR: δ (ppm) = 8.29 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.53 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 1 Ar-H), 7.39 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.35 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.28 (d, *J* ≈ 2.6 Hz; 1 Ar-H), 7.16 (dd, *J* ≈ 8.7 Hz, *J* ≈ 2.6 Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 3.89, 3.84 (2dd, *J* ≈ 6.5 Hz, *J* ≈ 9.0 Hz; OCH₂), 1.92 -1.82 (m; CH), 1.65-1.54, 1.36-1.24 (2m; 2 CH₂), 1.65-1.54, 1.36-1.24 (2m; CH₂), 1.03 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; CH₃), 0.96 (t, *J* ≈ 7.4 Hz; CH₃).

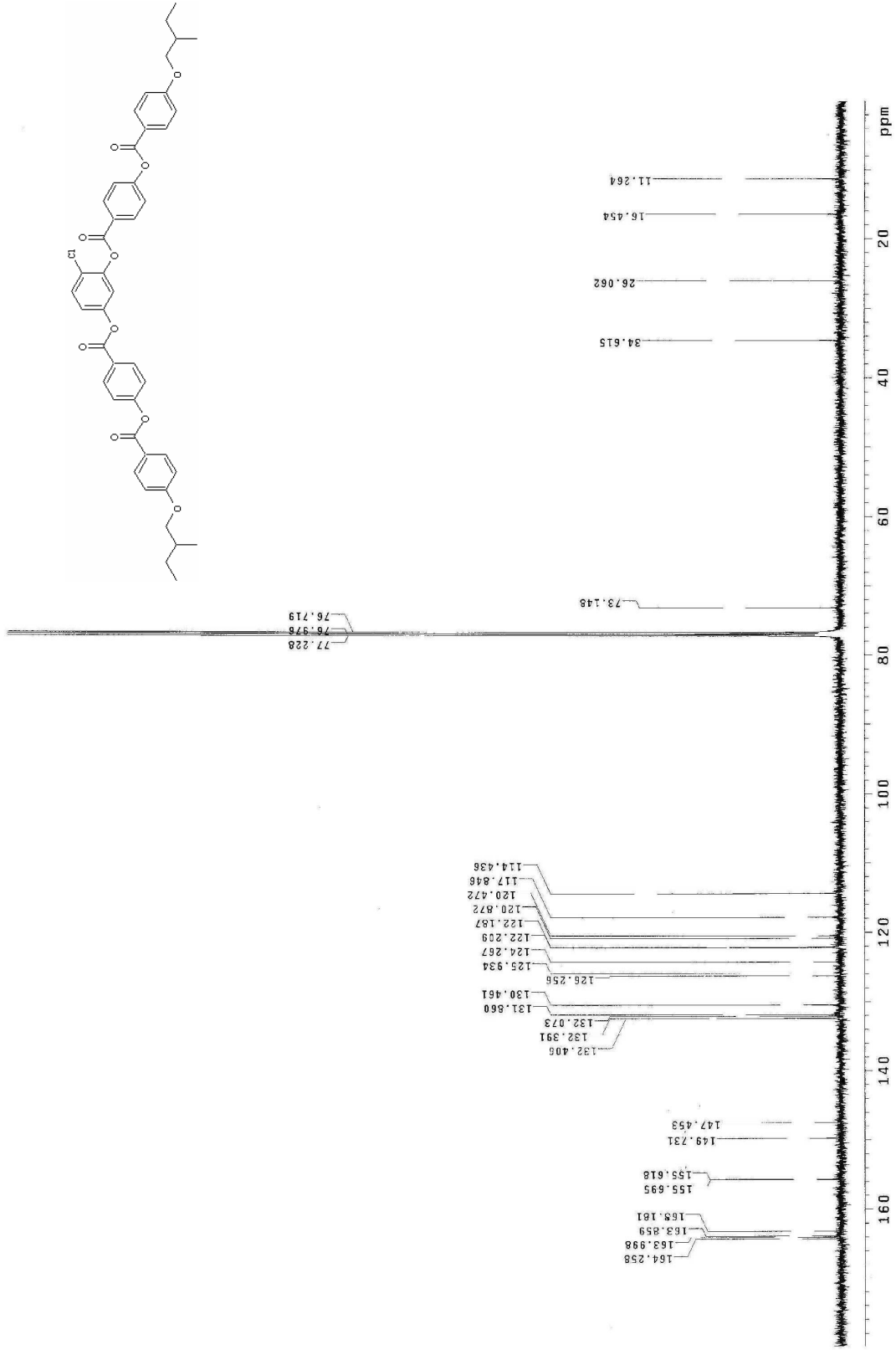
¹³C NMR: δ (ppm) = 164.25, 163.99, 163.86 (3s; 4 CO), 163.18, 155.69, 155.61, 149.73, 147.45, 126.25, 125.93, 124.26, 120.87, 120.86 (10s; 11 Ar-C), 132.40, 132.39, 132.07, 131.86, 130.46, 122.20, 122.18, 120.47, 117.84, 114.43 (10d; 19 Ar-CH), 73.14 (t; 2 OCH₂), 34.61 (d; 2 CH), 26.06 (t; 2 CH₂), 16.45, 11.26 (2q; 4 CH₃).

MS: m/z = 311 (10) [M⁺-C₂₅H₂₂O₆], 191 (100) [C₁₂H₁₅O₂], 121 (60) [C₇H₄O₂].

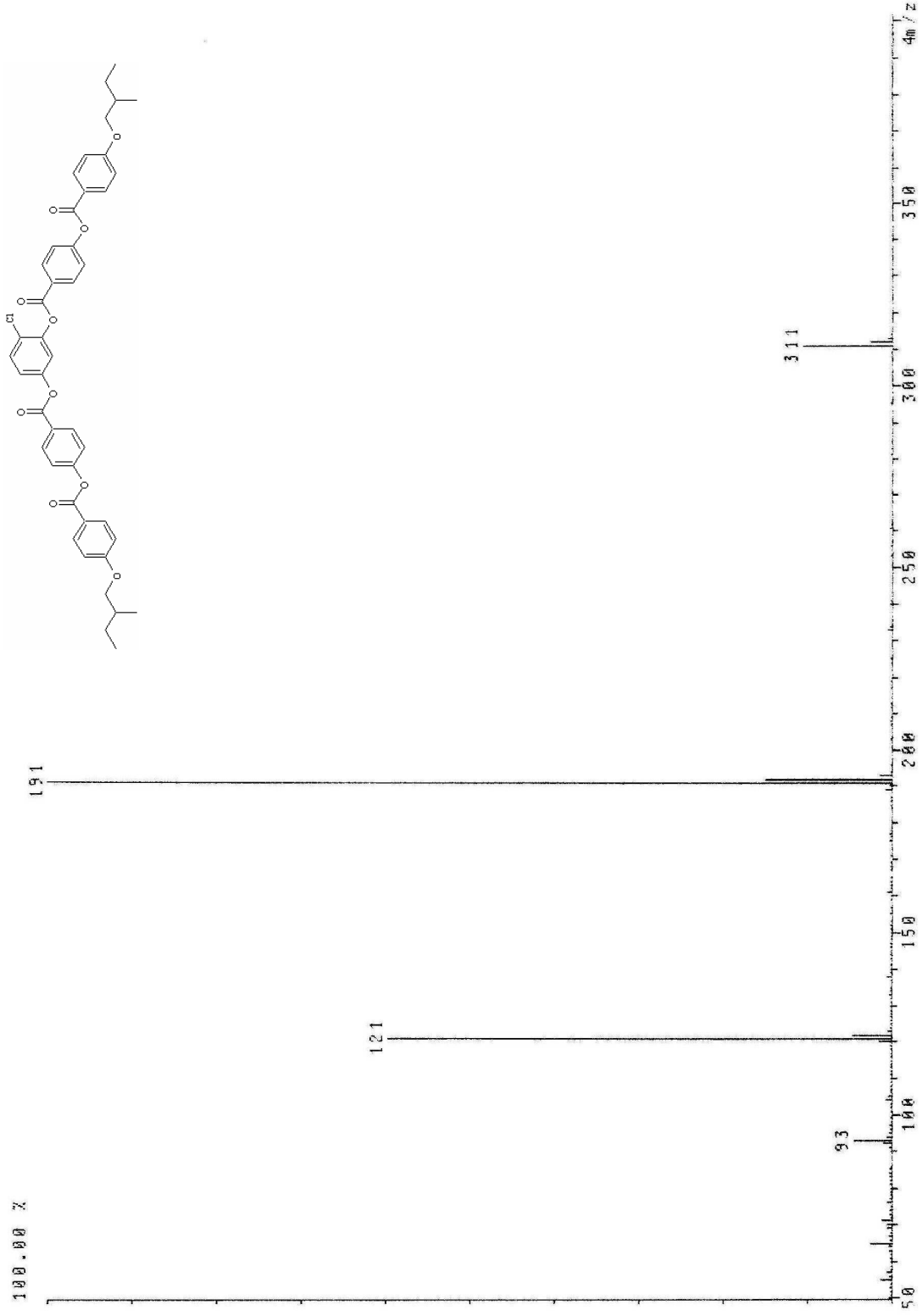
EA: Hesaplanan: C %69.05, H %5.40; bulunan: C%68.76, H %5.33.



Şekil 5.16 Bileşik 6a-Cl'nin ¹H-NMR spektrumu.



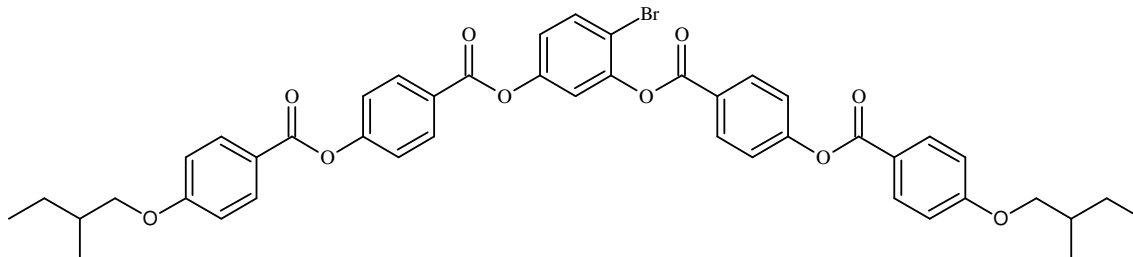
Şekil 5.17 Bileşik 6a-Cl'nin ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.18 Bileşik 6a-Cl'nin MS spektrumu.

5.1.6.3 4-Bromo-1,3-bis[4-[4-((S)-2-metilbütoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6a-Br)

(C₄₄H₄₁BrO₁₀; 809.69 g/mol):



Reaktifler:

2 mmol 4-[4-((S)-2-Metilbütoksi)benzoiloksi]benzoik asit (**5a**)

1 mmol 4-Bromoresorsinol

2 mmol DCC

0.4 mmol DMAP

30 ml CH₂Cl₂

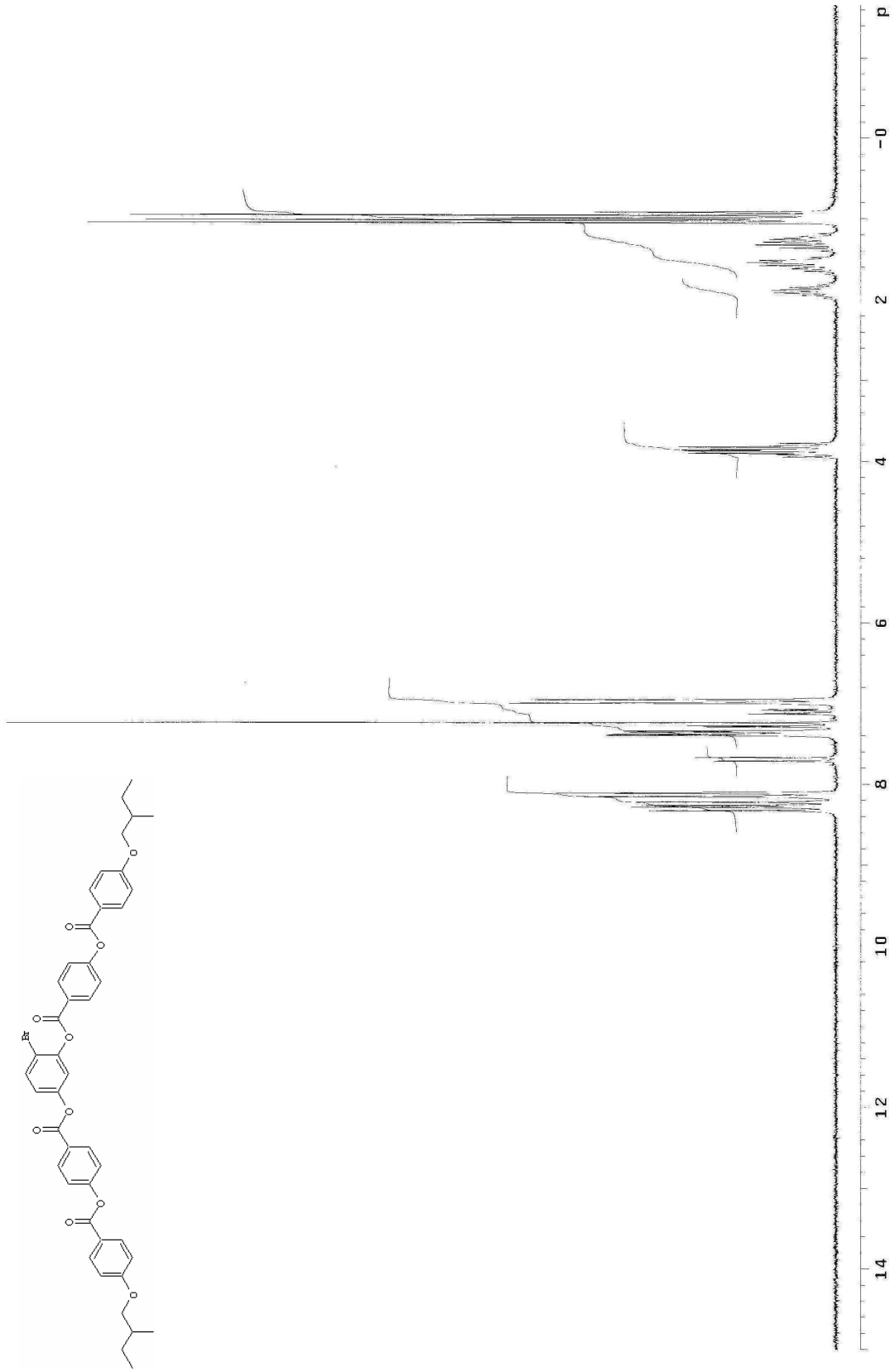
Verim: 0.39 g (% 49) beyaz renkli kristal.

¹H NMR: δ (ppm) = 8.30 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.11 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.69 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 1 Ar-H), 7.39 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.35 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.28 (d, *J* ≈ 2.6 Hz; 1 Ar-H), 7.10 (dd, *J* ≈ 8.7 Hz, *J* ≈ 2.6 Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 3.89, 3.84 (2dd, *J* ≈ 6.5 Hz, *J* ≈ 9.0 Hz; OCH₂), 1.98-1.82 (m; CH), 1.65-1.52, 1.36-1.24 (2m; CH₂), 1.03 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; CH₃), 0.96 (t, *J* ≈ 7.4 Hz; CH₃).

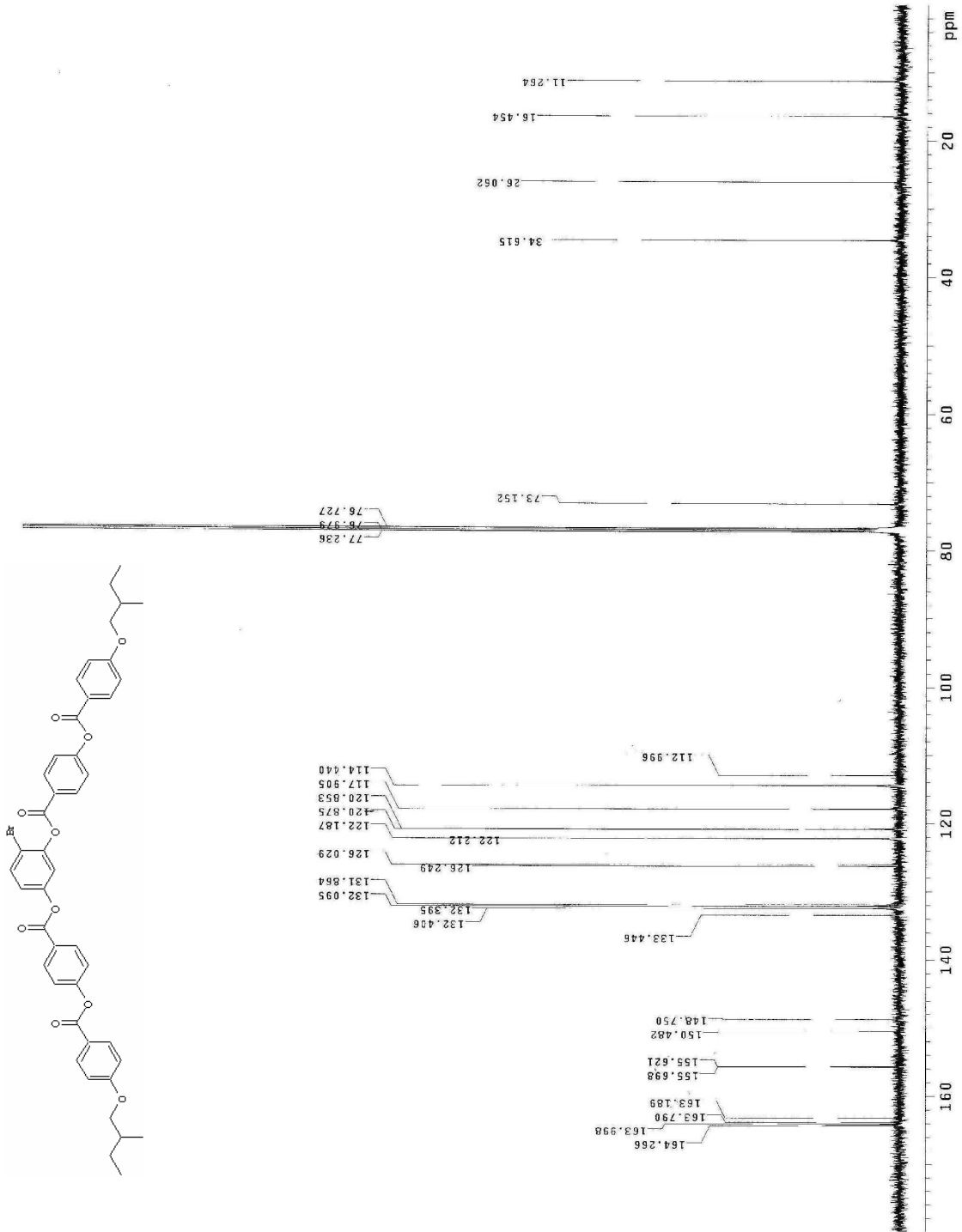
¹³C NMR: δ (ppm) = 164.26, 163.99, 163.79 (3s; 4 CO), 163.18, 155.69, 155.62, 150.48, 148.75, 128.71, 126.24, 126.02, 120.87, 120.85 (10s; 11 Ar-C), 133.44, 132.40, 132.39, 132.09, 131.86, 122.21, 122.18, 120.48, 117.90, 114.44 (10d; 19 Ar-CH), 73.15 (t; 2 OCH₂), 34.61 (d; 2 CH), 26.06 (t; 2 CH₂), 16.45, 11.26 (2q; 4 CH₃).

MS: *m/z* = 311 (10) [M⁺-C₂₅H₂₂O₆], 191 (100) [C₁₂H₁₅O₂], 121 (60) [C₇H₄O₂].

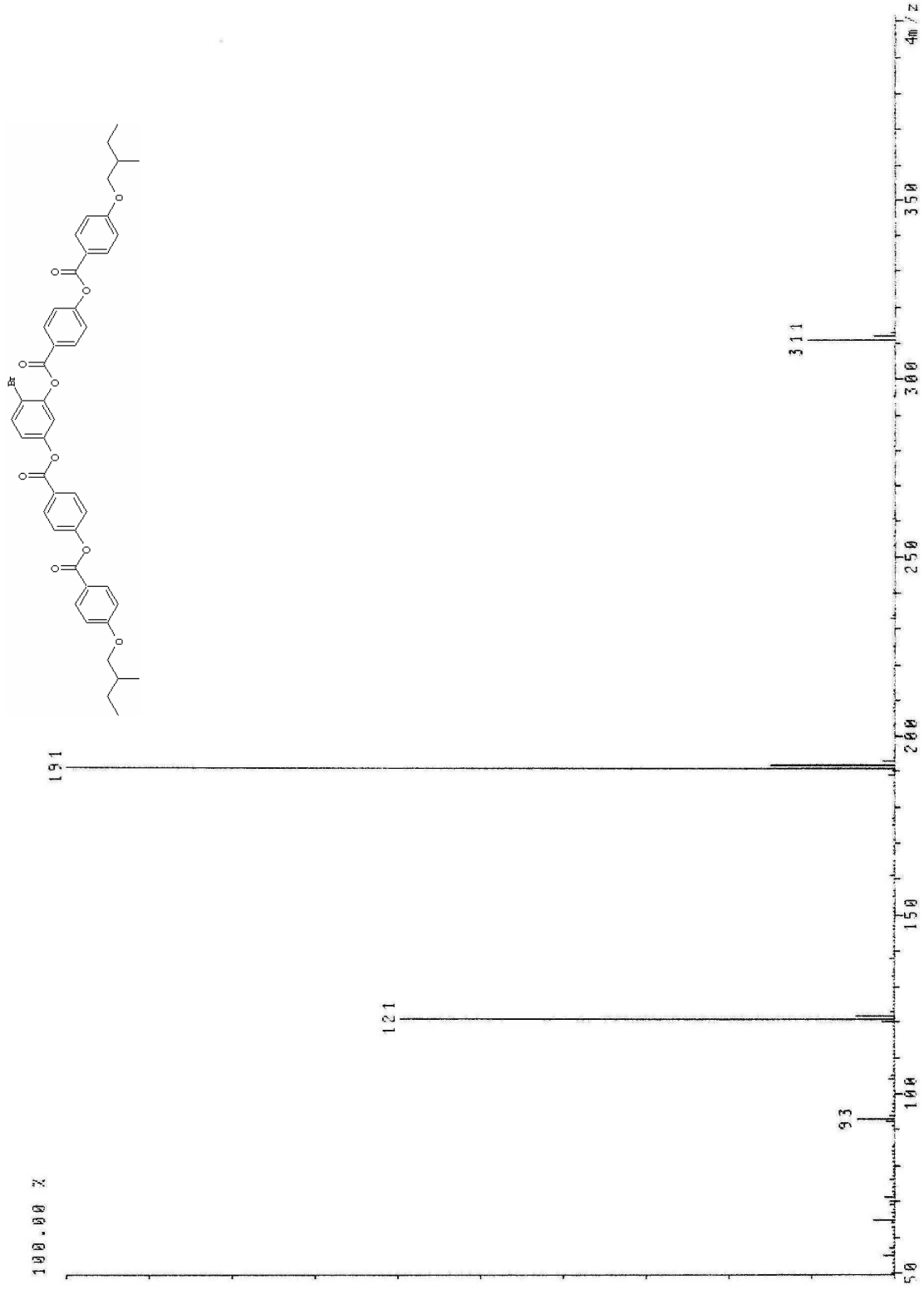
EA: Hesaplanan: C %65.26, H %5.10; bulunan: C%65.11, H %5.07.



Şekil 5.19 Bileşik **6a-Br**'nin ^1H -NMR spektrumu.



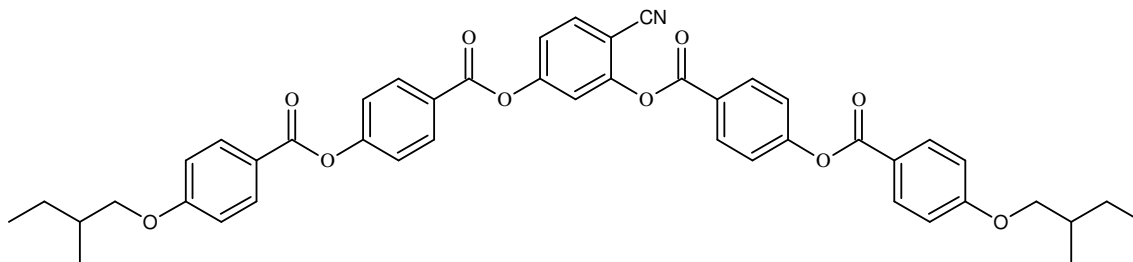
Şekil 5.20 Bileşik **6a-Br**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.21 Bileşik **6a-Br**'nin MS spektrumu.

5.1.6.4 4-Siyano-1,3-bis[4-[4-((S)-2-metilbütoksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6a-CN)

(C₄₅H₄₁NO₁₀; 755.81 g/mol):



Reaktifler:

2 mmol 4-[4-((S)-2-Metilbütoksi)benzoiloksi]benzoik asit (**5a**)

1 mmol 4-Siyanoresorsinol

2 mmol DCC

0.4 mmol DMAP

30 ml CH₂Cl₂

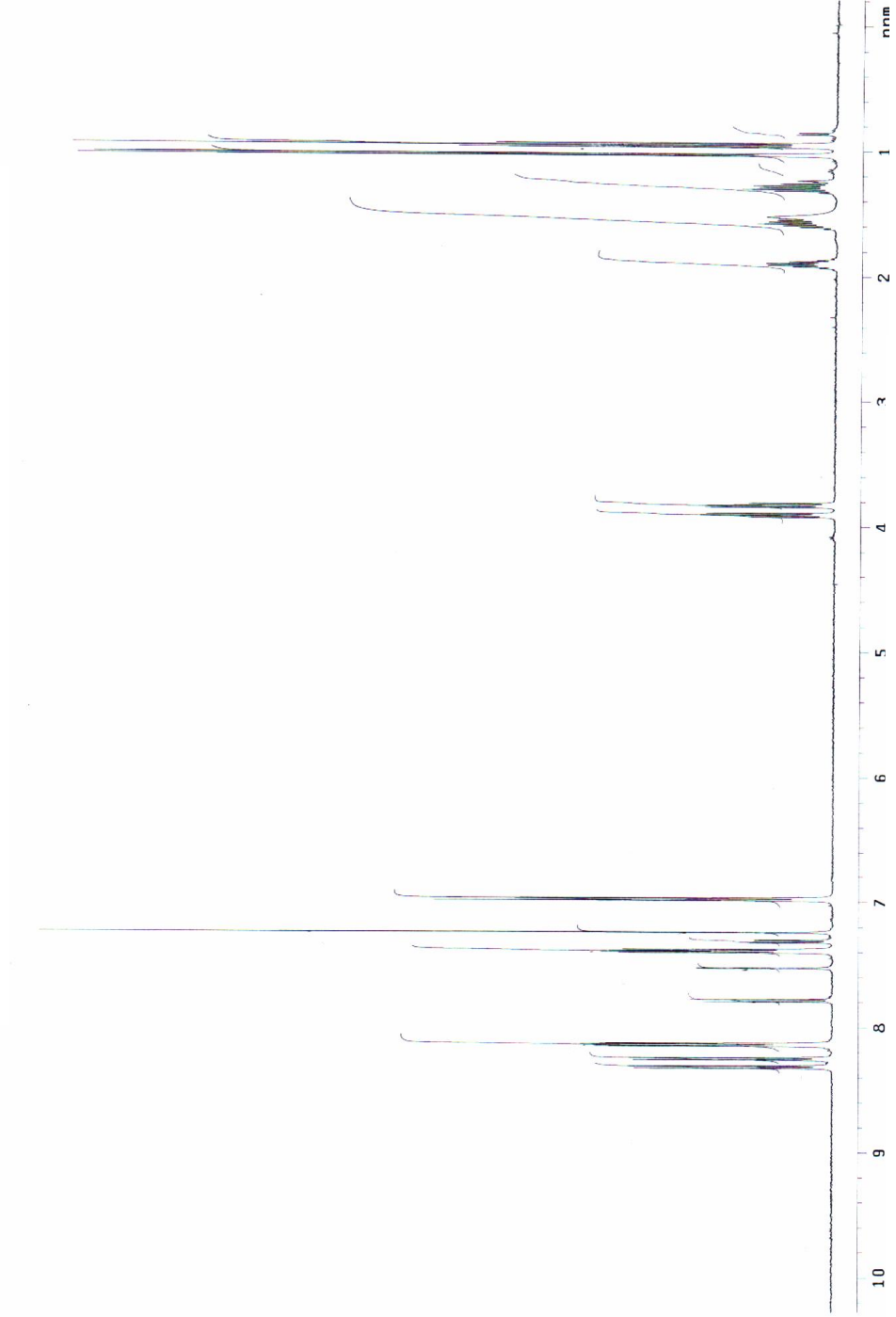
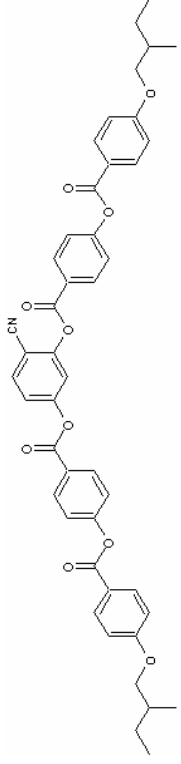
Verim: 0.45 g (% 59.5) beyaz renkli kristal.

¹H NMR: δ (ppm) = 8.32 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.25 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 4 Ar-H), 7.78 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 1 Ar-H), 7.52 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 7.39 (d, *J* ≈ 8.79 Hz; 2 Ar-H), 7.31 (dd, *J* ≈ 8.6 Hz, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 6.98 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 4 Ar-H), 3.91, 3.82 (2dd, *J* ≈ 6.4 Hz, *J* ≈ 9.0 Hz; OCH₂), 1.93-1.87 (m; CH), 1.60-1.52, 1.33-1.26 (2m; CH₂), 1.03 (d, *J* ≈ 6.9 Hz; CH₃), 0.96 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; CH₃).

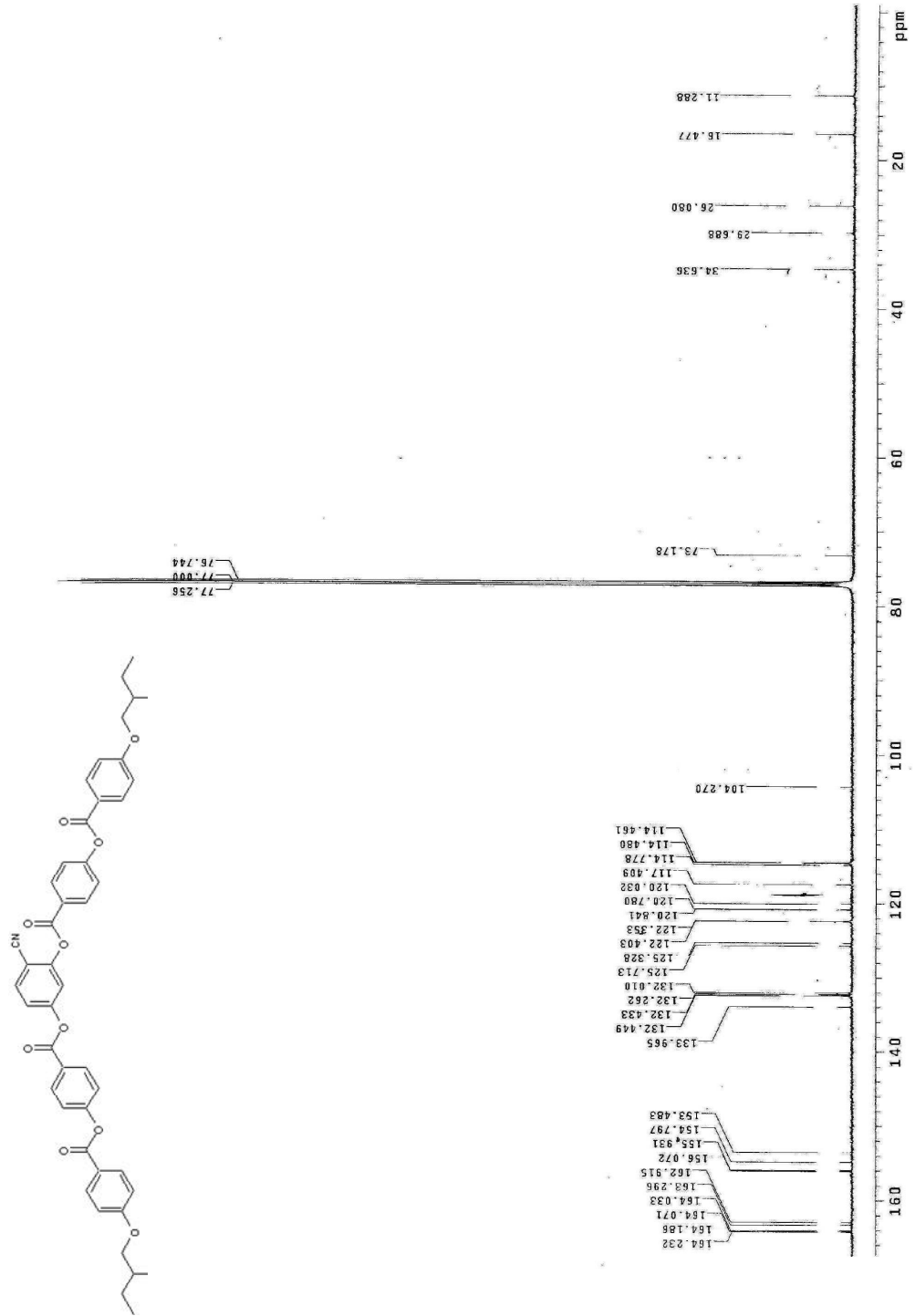
¹³C NMR: δ (ppm) = 164.23, 164.07, 164.03, 162.91 (4s; 4 CO), 163.29, 156.07, 155.93, 154.79, 153.48, 125.71, 125.32, 120.84, 120.78, 104.27 (10s; 11 Ar-C), 133.96, 132.44, 132.43, 132.26, 132.01, 122.40, 122.35, 120.03, 117.40, 114.48 (10d; 19 Ar-CH), 114.77 (s; CN), 73.17 (t; 2 OCH₂), 34.63 (d; 2 CH), 26.08 (t; 2 CH₂), 16.47, 11.28 (2q; 4 CH₃).

MS: *m/z* = 311 (10) [M⁺-C₂₅H₂₂O₆], 191 (100) [C₁₂H₁₅O₂], 121 (60) [C₇H₄O₂].

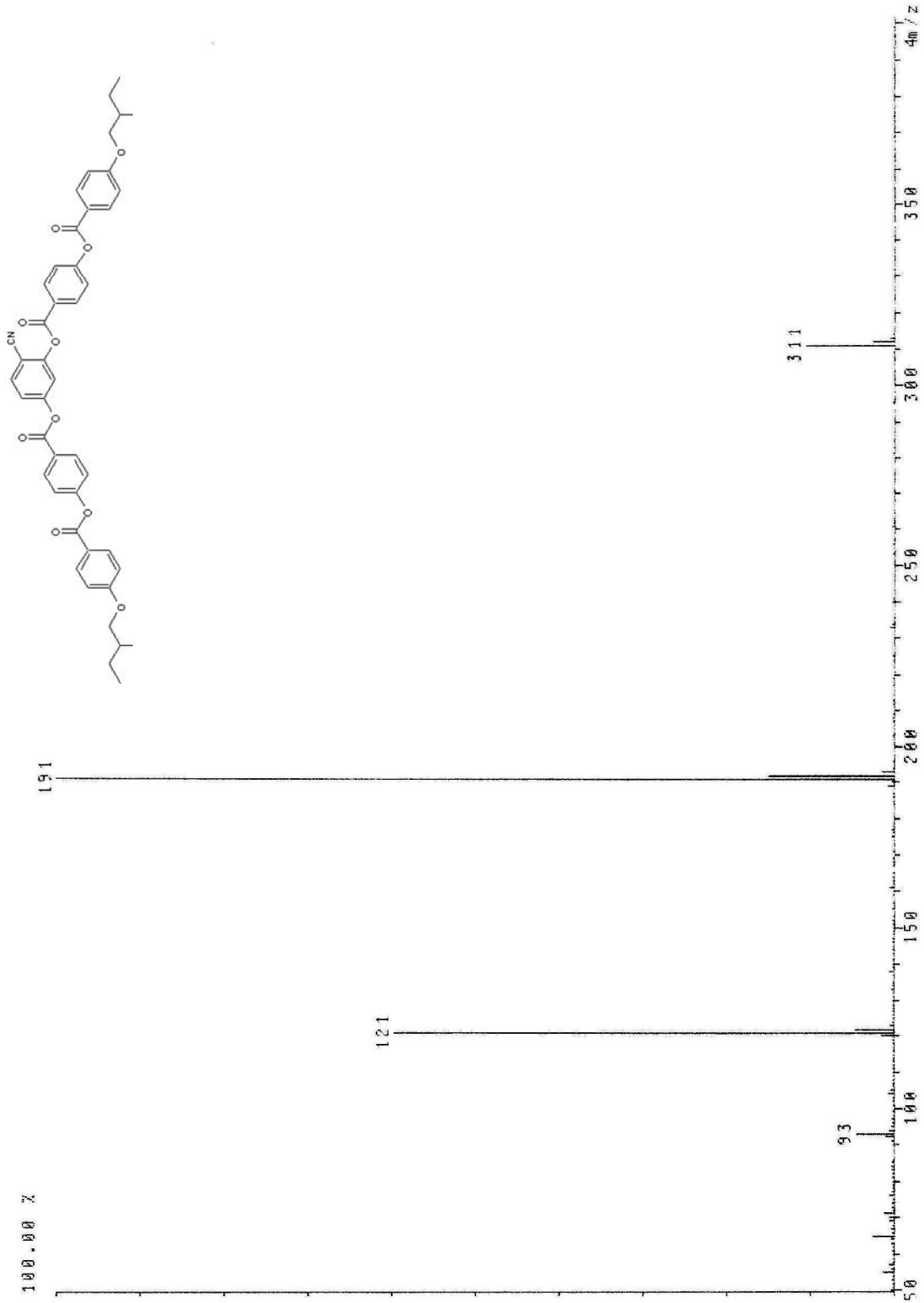
EA: Hesaplanan: C %71.50, H %5.46, N %1.85; bulunan: C%71.25, H %5.48, N %1.67.



Şekil 5.22 Bileşik 6a-CN'nin ¹H-NMR spektrumu.



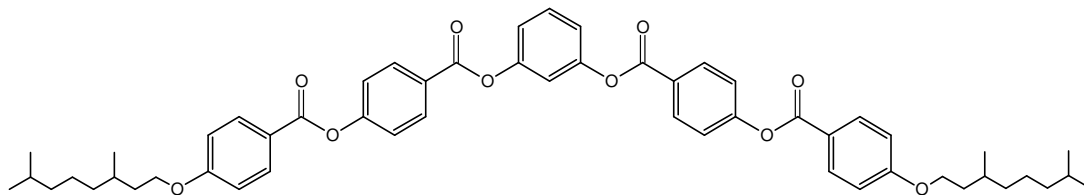
Şekil 5.23 Bileşik 6a-CN'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.24 Bileşik 6a-CN'nin MS spektrumu.

5.1.6.5 1,3-Bis[4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6b-H)

(C₅₄H₆₂O₁₀; 871.06 g/mol):

**Reaktifler:**

2 mmol 4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**5b**)

1 mmol Resorsinol

2 mmol DCC

0.4 mmol DMAP

30 ml CH₂Cl₂

Verim: 0.49 g (%57) beyaz renkli kristal.

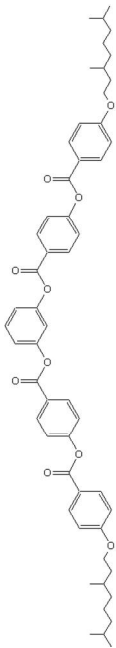
¹H NMR: δ (ppm) = 8.27 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 8.15 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.49 (dd, $J \approx 8.2$ Hz, $J \approx 8.2$ Hz; 1 Ar-H), 7.37 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.19-7.17 (m; 3 Ar-H), 6.98 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.13-4.05 (m; OCH₂), 1.89-1.85 (m; OCH₂-CH₂), 1.69-1.51, 1.36-1.15 (2m; 2 CH, 3 CH₂), 0.96 (d, $J \approx 6.6$ Hz; CH₃), 0.88 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 2 CH₃)

¹³C NMR: δ (ppm) = 164.27, 164.06 (2s; 4 CO), 163.87, 155.46, 151.40, 126.60, 120.93 (5s; 10 Ar-C), 132.37, 131.82, 129.85, 122.11, 119.25, 115.78, 114.41 (7d; 20 Ar-CH), 66.72 (t; OCH₂), 39.19 (t; CH₂), 37.22, 35.96 (2d; 2 CH), 29.80, 27.94, 24.62 (3t; 3 CH₂), 22.66, 22.56, 19.61 (3q; 3 CH₃)

MS: m/z = 381 (7) [M^+ -C₃₀H₃₃O₆], 261 (100) [C₁₇H₂₁O₂], 121 (50) [C₇H₄O₂].

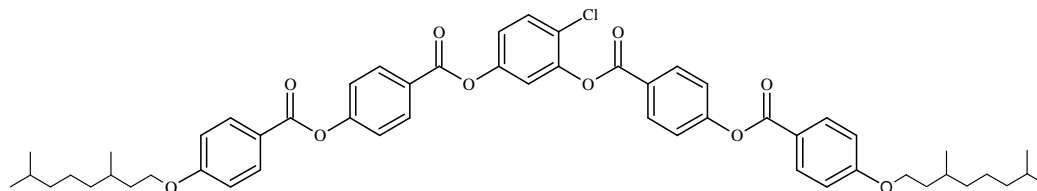
EA: Hesaplanan: C %74.45, H %7.17; bulunan: C%74.20, H %7.13.

Şekil 5.25 Bileşik **6b-H**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 5.26 Bileşik **6b-H'**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

5.1.6.6 4-Kloro-1,3-bis[4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6b-Cl)
(C₅₄H₆₁ClO₁₀; 905.51 g/mol):

**Reaktifler:**

2 mmol 4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**5b**)

1 mmol 4-Klororesorsinol

2 mmol DCC

0.4 mmol DMAP

30 ml CH₂Cl₂

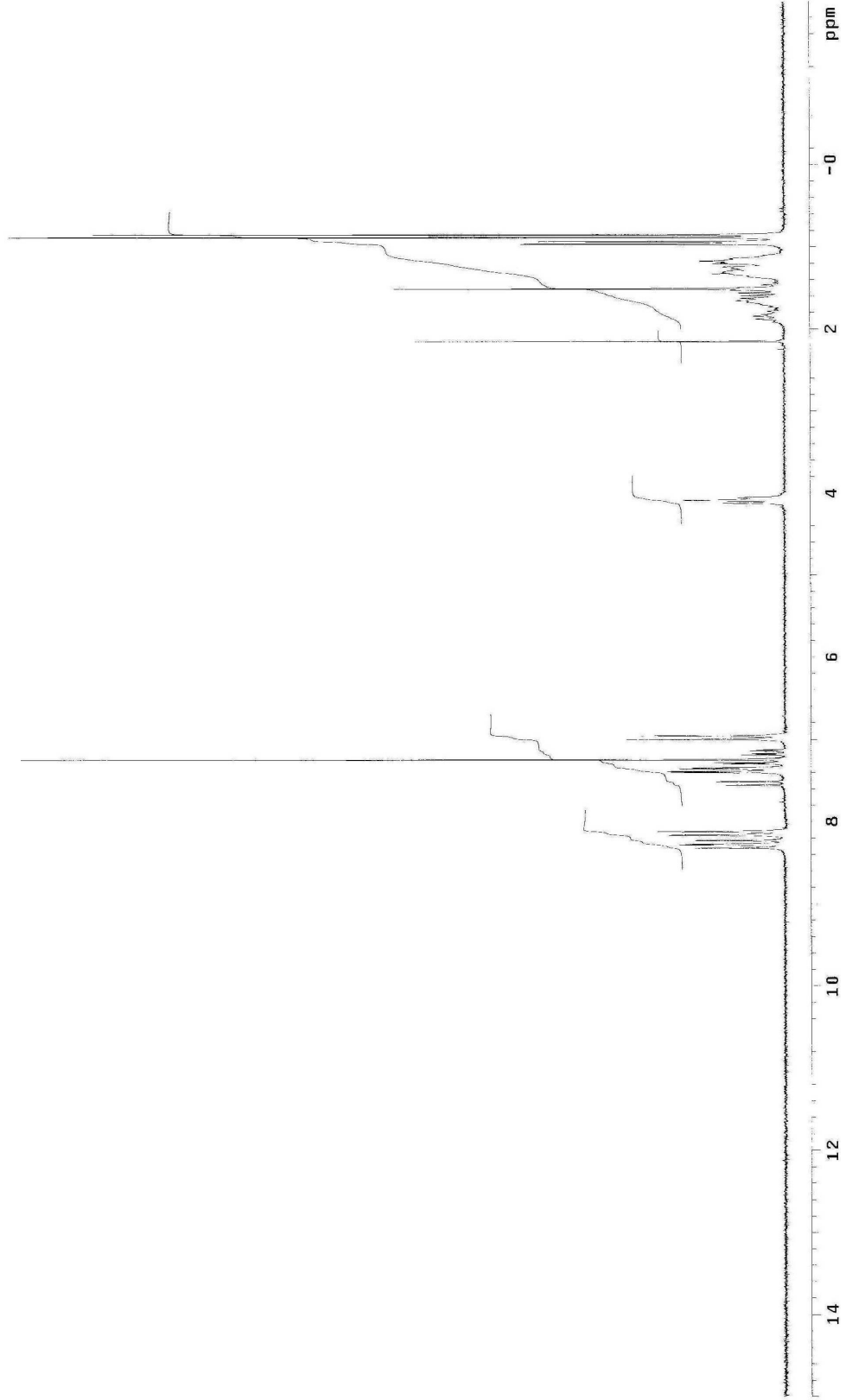
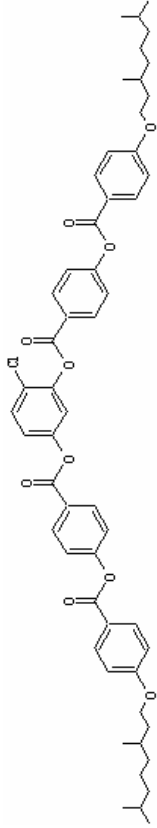
Verim: 0.52 g (%58) beyaz renkli kristal.

¹H NMR: δ (ppm) = 8.30 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.25 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.55 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.39 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.34 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.28 (d, $J \approx 2.5$ Hz; 1 Ar-H), 7.16 (dd, $J \approx 8.7$ Hz, $J \approx 2.5$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.11-4.05 (m; OCH₂), 1.88-1.79 (m; OCH₂-CH₂), 1.65-1.46, 1.33-1.17 (2m; 2 CH, 3 CH₂), 0.95 (d, $J \approx 6.4$ Hz; CH₃), 0.86 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 2 CH₃).

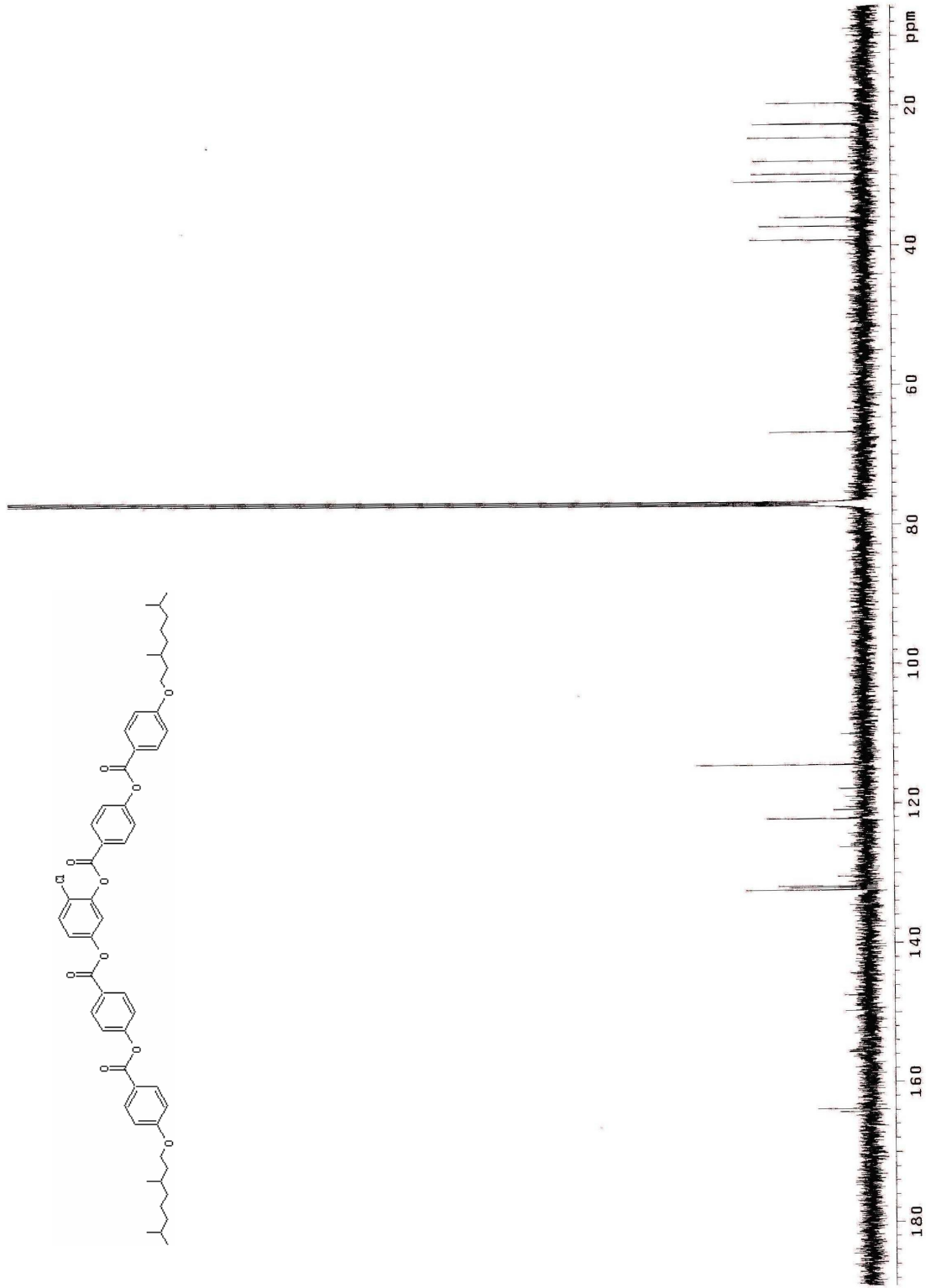
¹³C NMR: δ (ppm) = 164.25, 163.99, 163.85 (3s; 4 CO), 163.18, 155.69, 155.61, 149.73, 147.45, 126.25, 125.93, 124.26, 120.87, 120.86 (10s; 11 Ar-C), 132.40, 132.39, 132.07, 131.86, 130.46, 122.20, 122.18, 120.47, 117.84, 114.43 (10d; 19 Ar-CH), 66.72 (t; OCH₂), 39.22 (t; CH₂), 37.25, 35.99 (2d; 2 CH), 29.83, 27.97, 24.65 (3t; 3 CH₂), 22.69, 22.59, 19.64 (3q; 3 CH₃).

MS: m/z = 381 (7) [M⁺-C₃₀H₃₃O₆], 261 (100) [C₁₇H₂₁O₂], 121 (50) [C₇H₄O₂].

EA: Hesaplanan: C %73.11, H %6.94; bulunan: C%72.85, H %6.71.



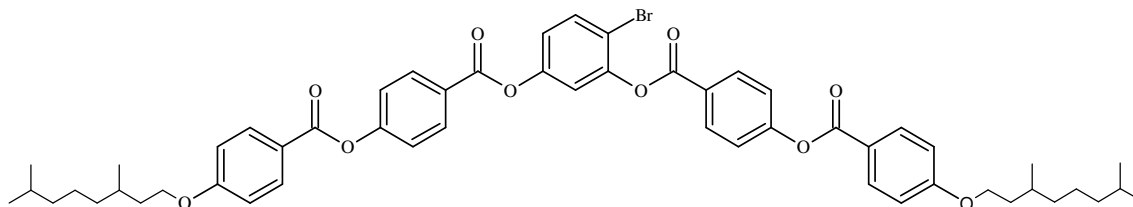
Şekil 5.28 Bileşik **6b-Cl**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 5.29 Bileşik **6b-Cl**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.

Şekil 5.30 Bileşik **6b-Cl'**'nin MS spektrumu.

5.1.6.7 4-Bromo-1,3-bis[4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6b-Br) ($C_{54}H_{61}BrO_{10}$; 949.96 g/mol):



Reaktifler:

2 mmol 4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**5b**)

1 mmol 4-Bromoresorsinol

2 mmol DCC

0.4 mmol DMAP

30 ml CH_2Cl_2

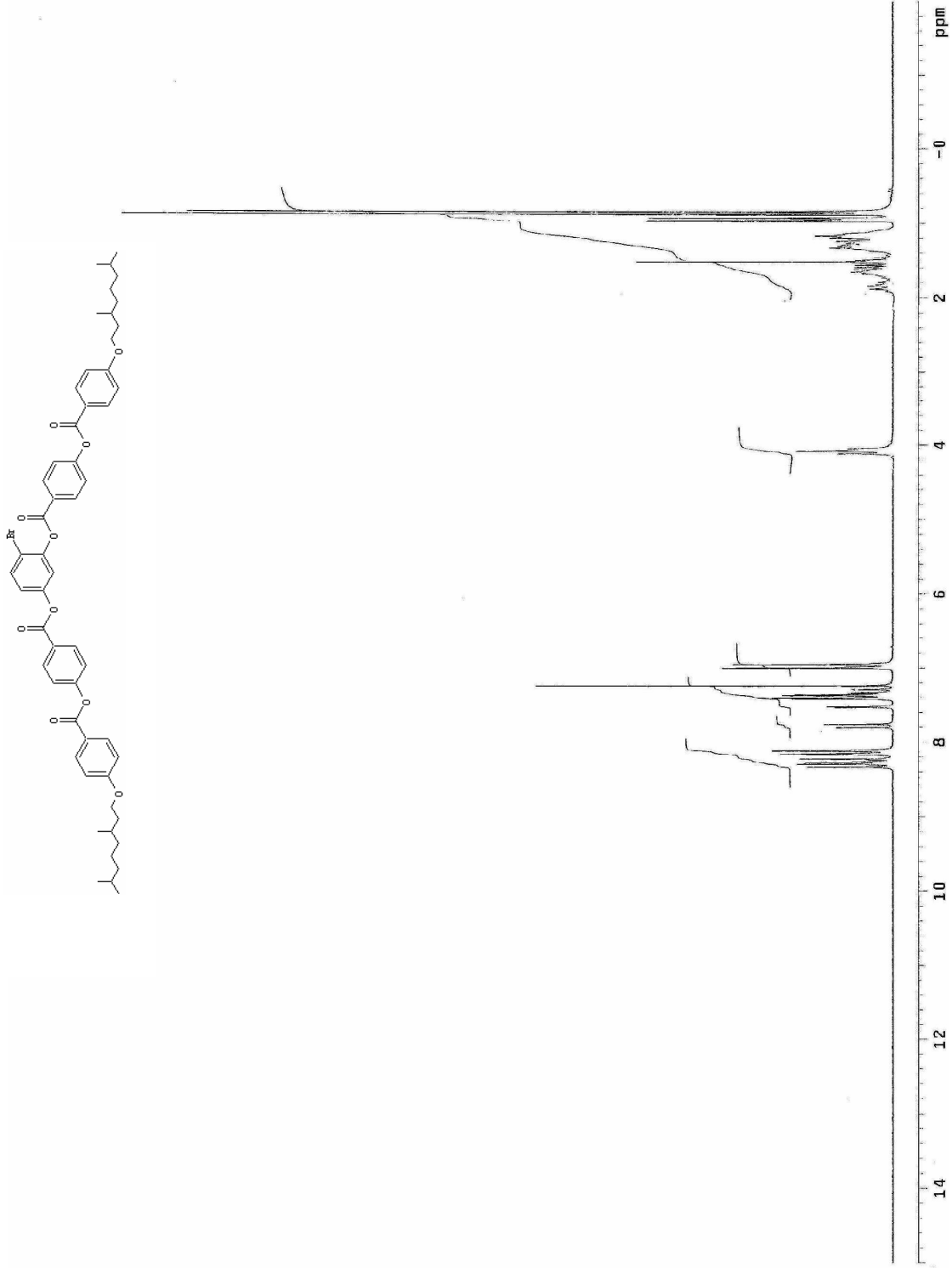
Verim: 0.58 gr (% 61) beyaz renkli kristal.

1H NMR: 8.30 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 7.69 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.39 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.35 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.28 (d, $J \approx 2.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.10 (dd, $J \approx 2.7$ Hz, $J \approx 8.7$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 4 Ar-H), 4.11-4.05 (m; OCH_2), 1.88-1.79 (m; OCH_2-CH_2), 1.65-1.46, 1.33-1.17 (2m; 2 CH, 3 CH_2), 0.95 (d, $J \approx 6.2$ Hz; CH_3), 0.86 (d, $J \approx 6.4$ Hz; 2 CH_3).

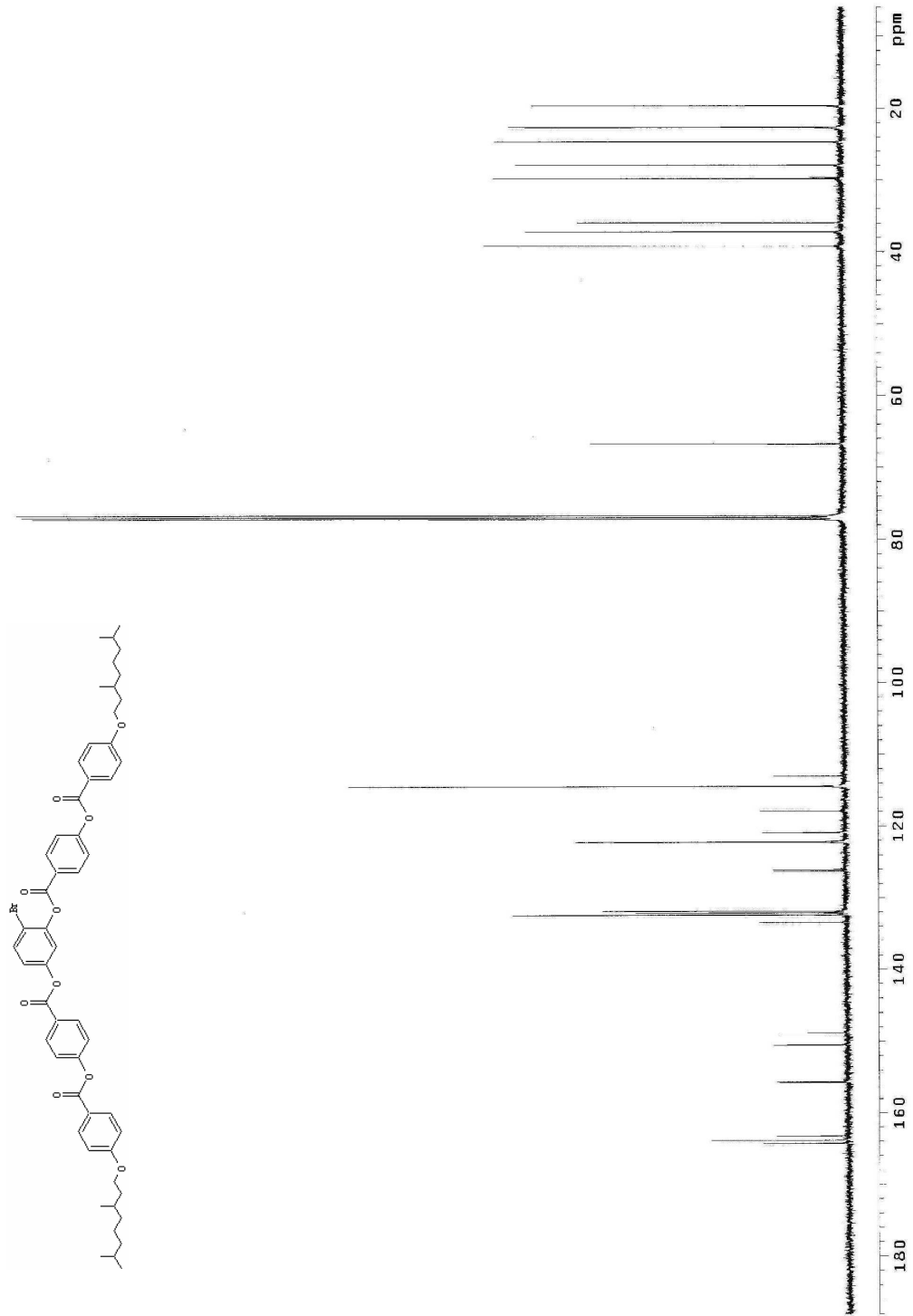
^{13}C NMR: δ (ppm) = 164.24, 163.81, 163.78 (3s; 4 CO), 163.18, 155.69, 155.61, 150.48, 148.75, 128.71, 126.25, 126.03, 120.91, 120.89 (10s; 11 Ar-C), 133.44, 132.42, 132.41, 132.10, 131.86, 122.21, 122.18, 120.84, 117.90, 114.93 (10d; 19 Ar-CH), 66.73 (t; OCH_2), 39.20 (t; CH_2), 37.23, 35.97 (d; 2 CH), 29.81, 24.95, 24.62 (3t; 3 CH_2), 22.67, 22.57, 19.62 (3q; 3 CH_3).

MS: m/z = 381 (7) [$M^+ - C_{30}H_{33}O_6$], 261 (100) [$C_{17}H_{21}O_2$], 121 (50) [$C_7H_4O_2$].

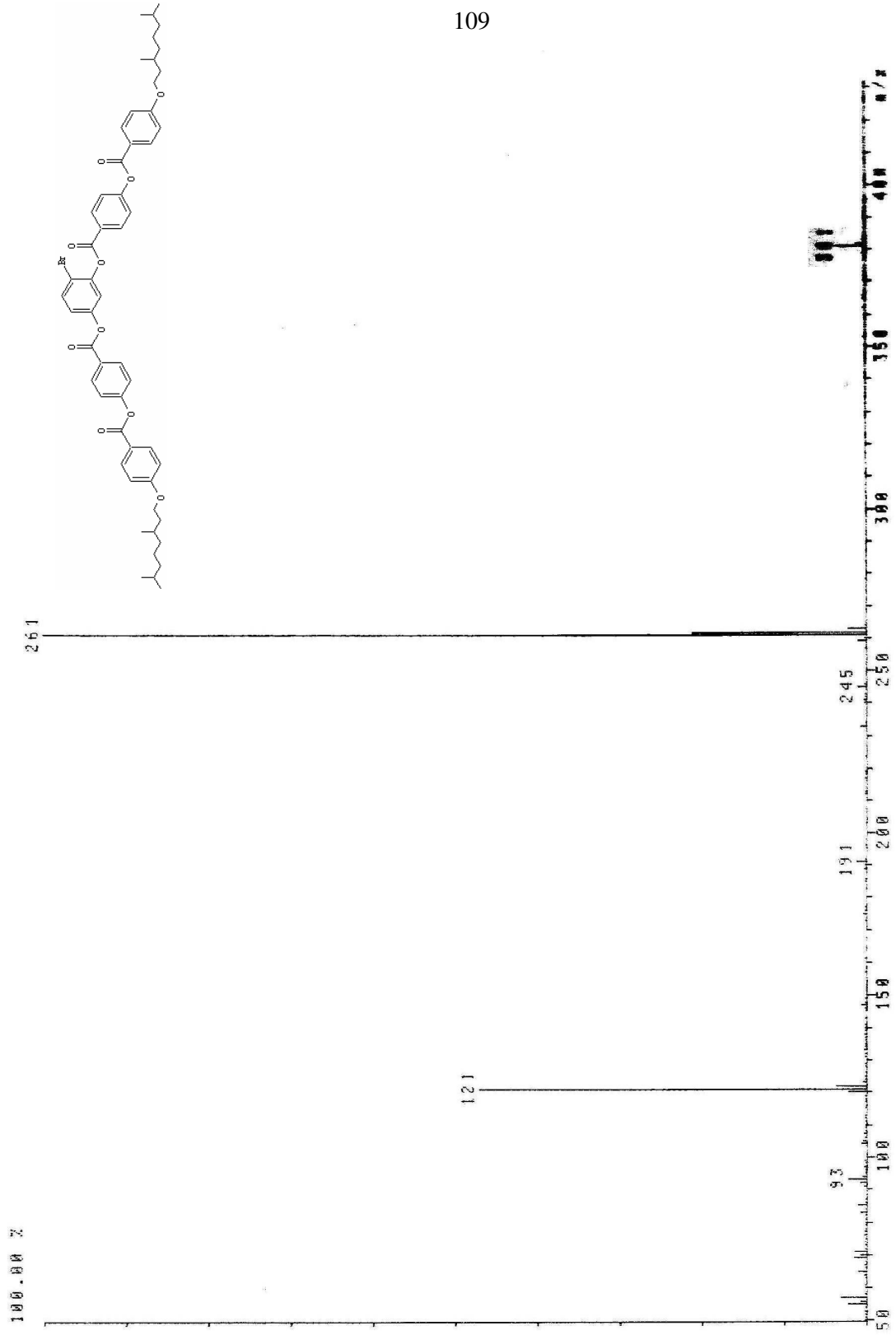
EA: Hesaplanan: C %68.27, H %6.47; bulunan: C%68.06, H %6.45.



Şekil 5.31 Bileşik **6b-Br**'nin ^1H -NMR spektrumu.

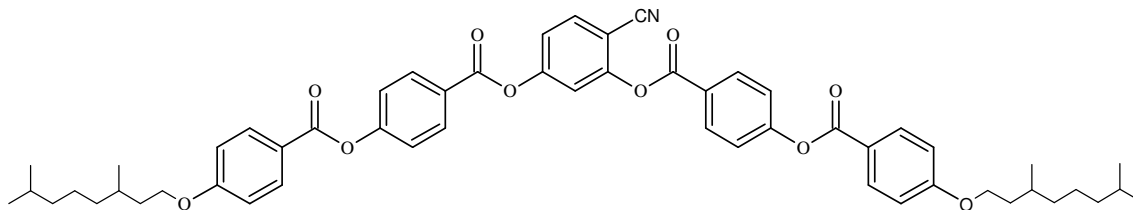


Şekil 5.32 Bileşik **6b-Br**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.33 Bileşik 6b-Br'nin MS spektrumu.

5.1.6.8 4-Siyano-1,3-bis[4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6b-CN) ($C_{55}H_{61}NO_{10}$; 896.07 g/mol):

**Reaktifler:**

2 mmol 4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoik asit (**5b**)

1 mmol 4-Siyanoresorsinol

2 mmol DCC

0.4 mmol DMAP

30 ml CH₂Cl₂

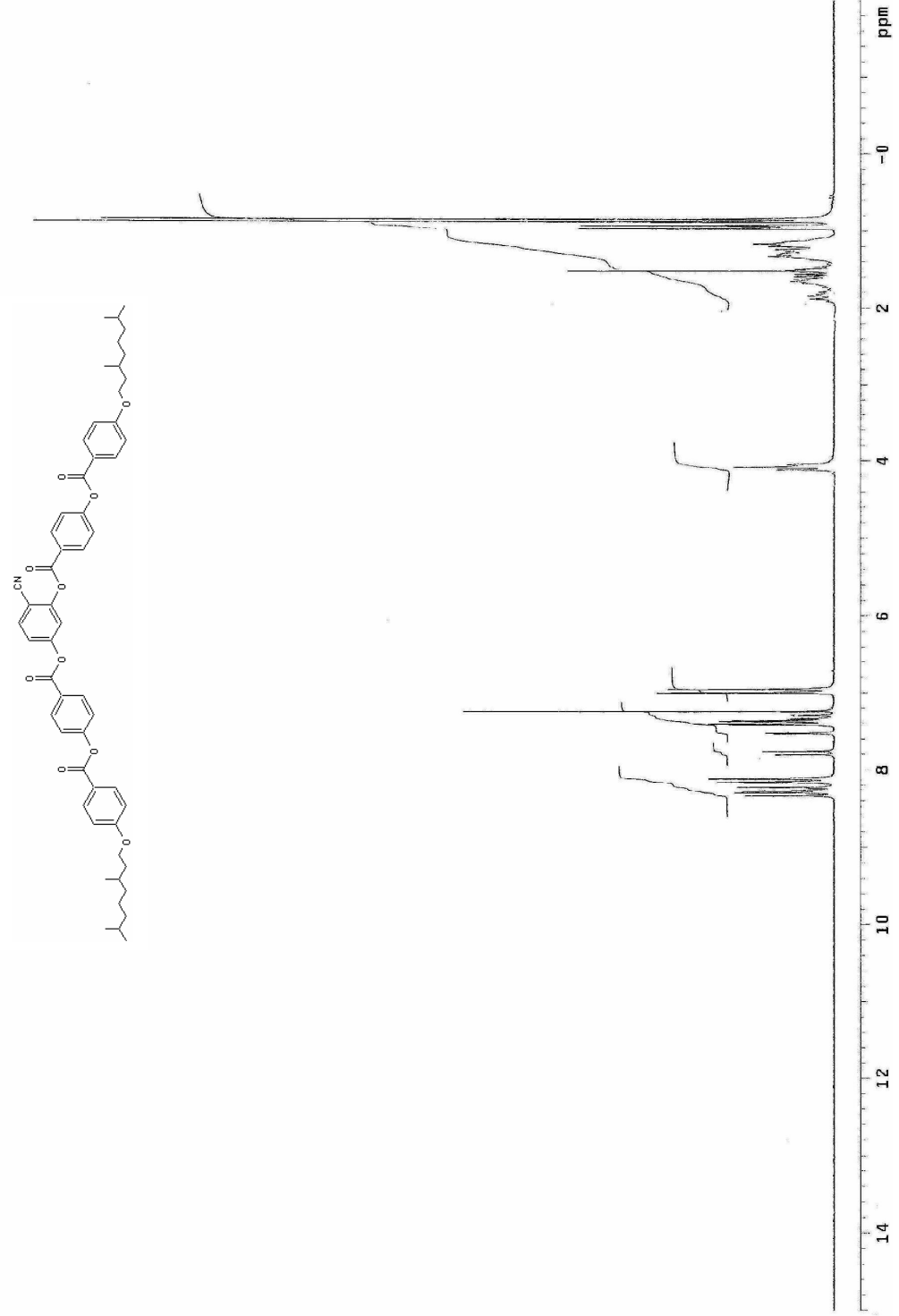
Verim: 0.39 g (% 44) beyaz renkli kristal.

¹H NMR: δ (ppm) = 8.31 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.25 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.14 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 7.78 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 1 Ar-H), 7.52 (d, $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H), 7.39 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.30 (dd, $J \approx 2.2$ Hz, $J \approx 8.7$ Hz; 1 Ar-H), 6.97 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 4 Ar-H), 4.12-4.05 (m; OCH₂), 1.88-1.79 (m; OCH₂-CH₂), 1.67-1.46, 1.27-1.14 (2m; 2 CH, 3 CH₂), 0.95 (d, $J \approx 6.2$ Hz; CH₃), 0.86 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 2 CH₃).

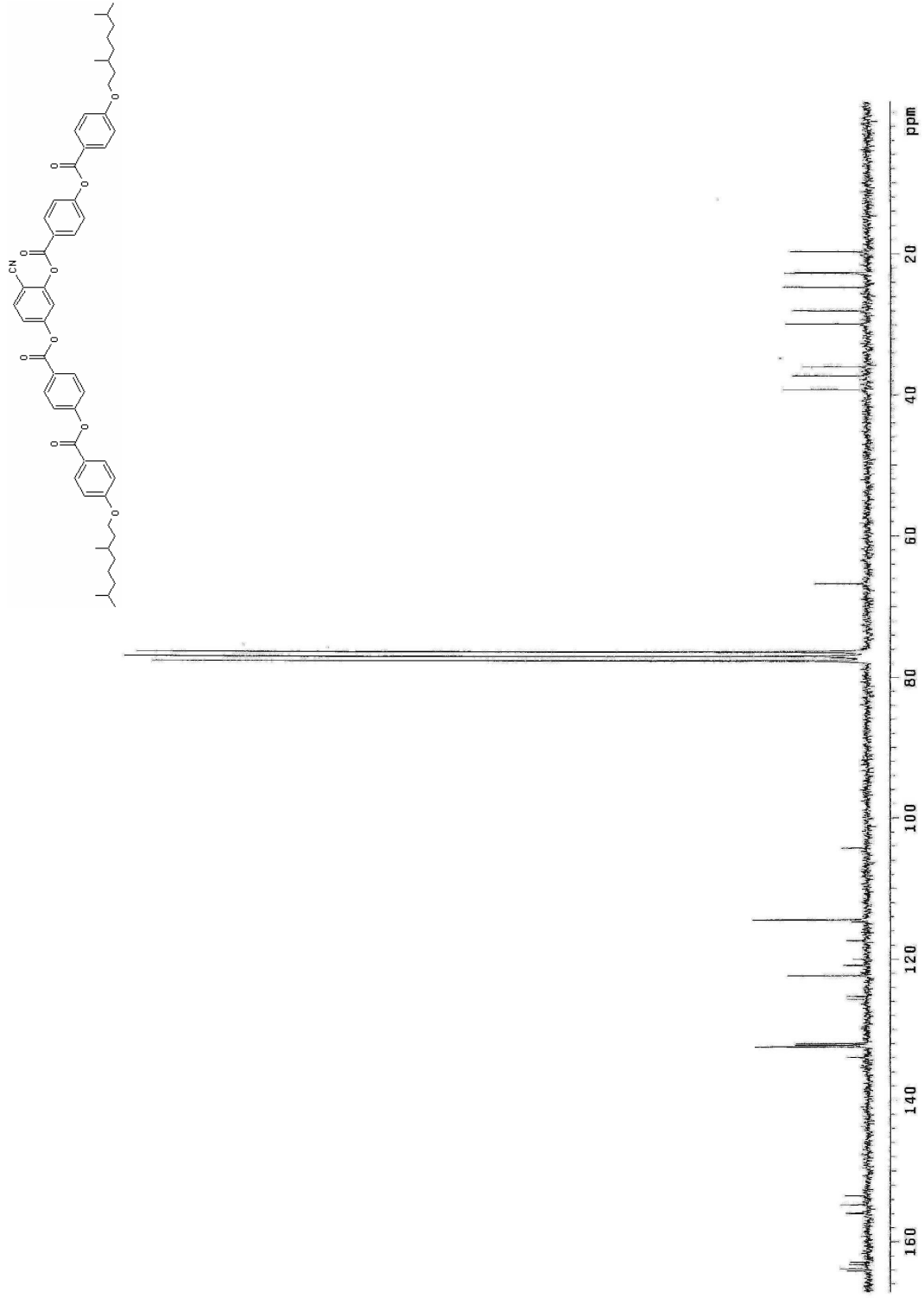
¹³C NMR: δ (ppm) = 164.13, 163.81, 163.25, 162.86 (4s; 4 CO), 163.16, 156.03, 155.89, 154.76, 153.45, 125.70, 125.32, 120.87, 120.81, 104.26 (10s; 11 Ar-C), 133.92, 132.42, 132.41, 132.22, 131.97, 122.37, 122.32, 120.00, 117.39, 114.45 (10d; 19 Ar-CH), 114.75 (s; CN), 66.72 (t; OCH₂), 39.19 (t; CH₂), 37.22, 35.95 (d; 2 CH), 29.80, 24.94, 24.61 (t; 3 CH₂), 22.66, 22.56, 19.61 (q; 3 CH₃).

MS: m/z = 381 (7) [M⁺-C₃₀H₃₃O₆], 261 (100) [C₁₇H₂₁O₂], 121 (50) [C₇H₄O₂].

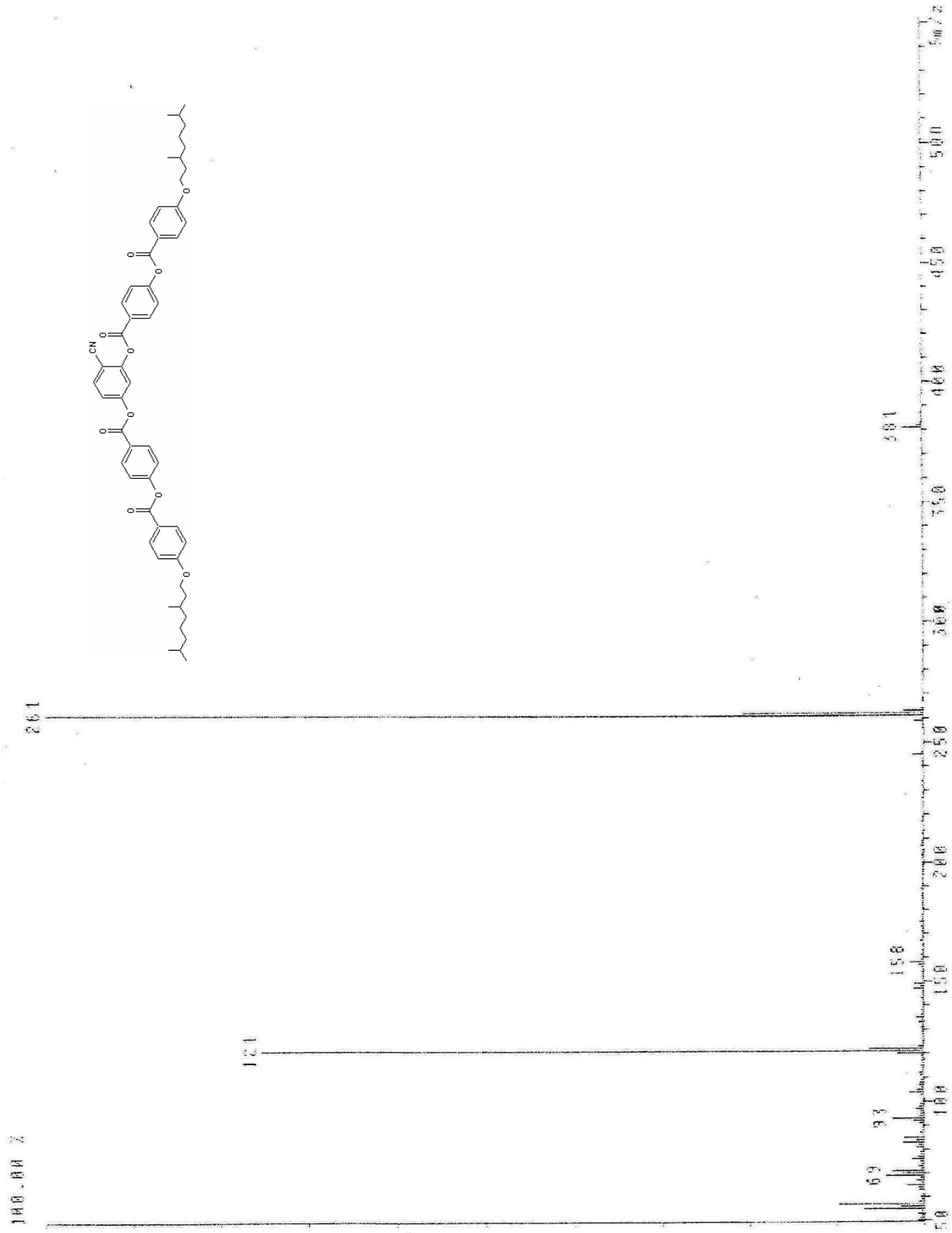
EA: Hesaplanan: C %73.72, H %6.86, N %1.56; bulunan: C%73.45, H %6.86, N %1.39.



Şekil 5.34 Bileşik **6b-CN**'nin ^1H -NMR spektrumu.

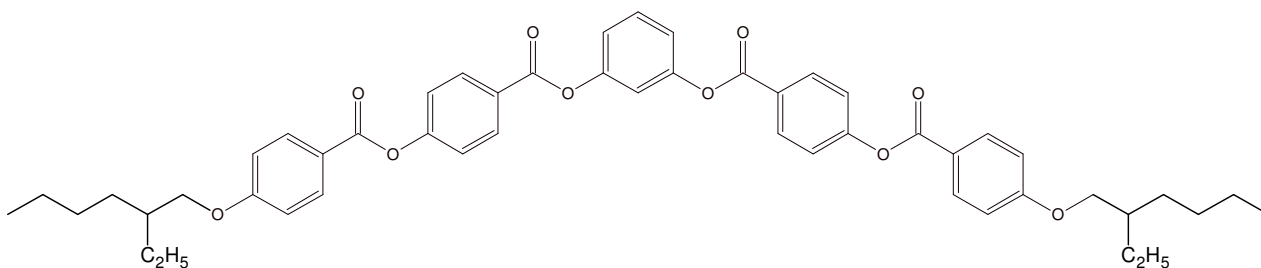


Şekil 5.35 Bileşik **6b-CN**'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.36 Bileşik 6b-CN'nin MS spektrumu.

**5.1.6.9 1,3-Bis[4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6c-H) (C₅₀H₅₄O₁₀;
814.96 g/mol):**



Reaktifler:

2 mmol 4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi] benzoik asid

1 mmol Resorsinol

2 mmol DCC

0,4 mmol DMAP

30 ml CH₂Cl₂,

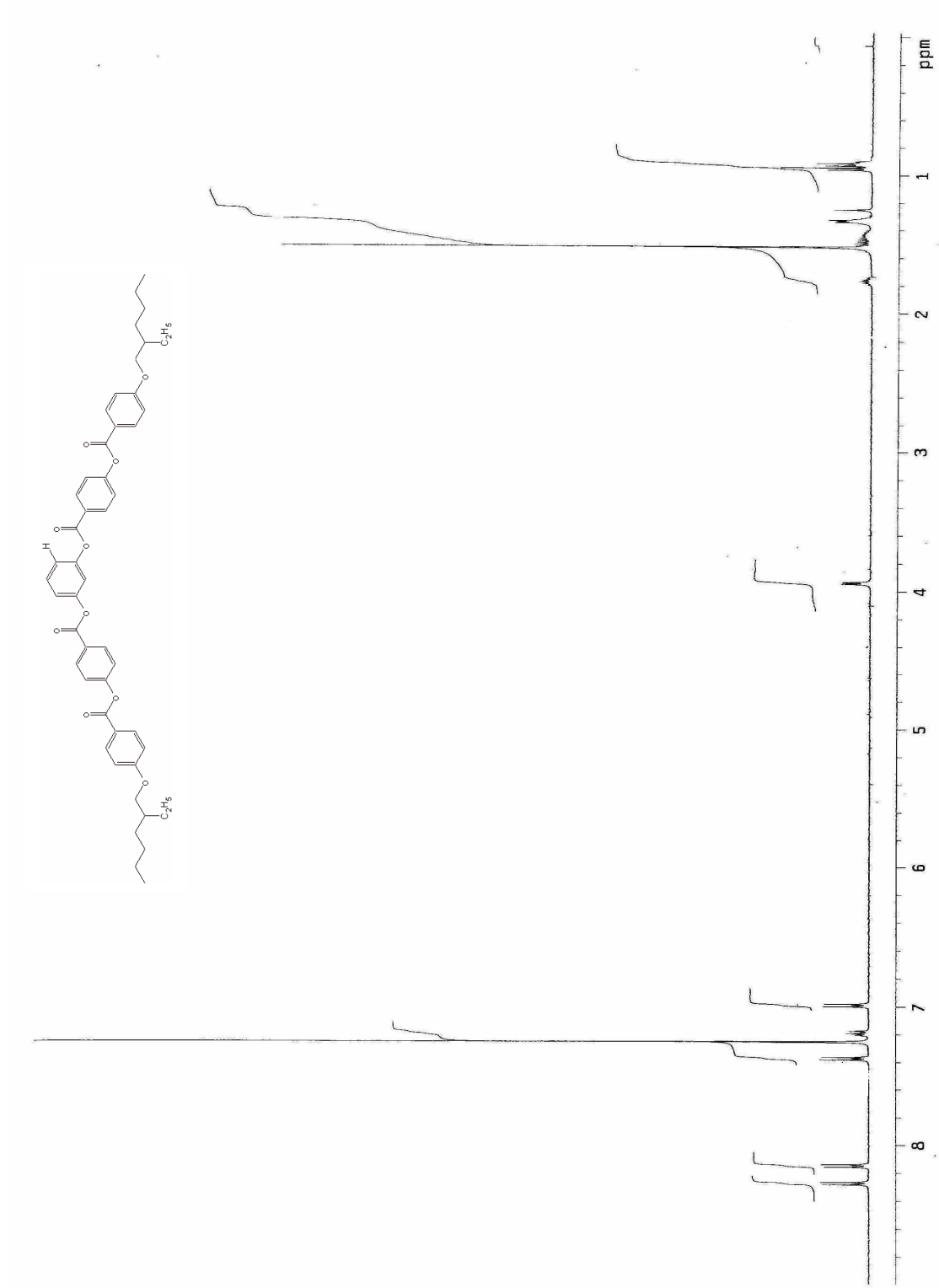
Verim: 0.58 g (%35) beyaz renkli kristal.

¹H NMR: δ (ppm) = 8.27 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 Ar-H), 8.15 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 7.49 (dd, *J* ≈ 8.1 Hz, *J* ≈ 8.1 Hz; 1 Ar-H), 7.37 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 4 Ar-H), 7.20-7.16 (m; 3 Ar-H), 6.99 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 3.95-3.93 (m; OCH₂), 1.78-1.76 (m; CH), 1.51-1.33 (m; 4 CH₂), 0.96-0.91 (m; 2 CH₃).

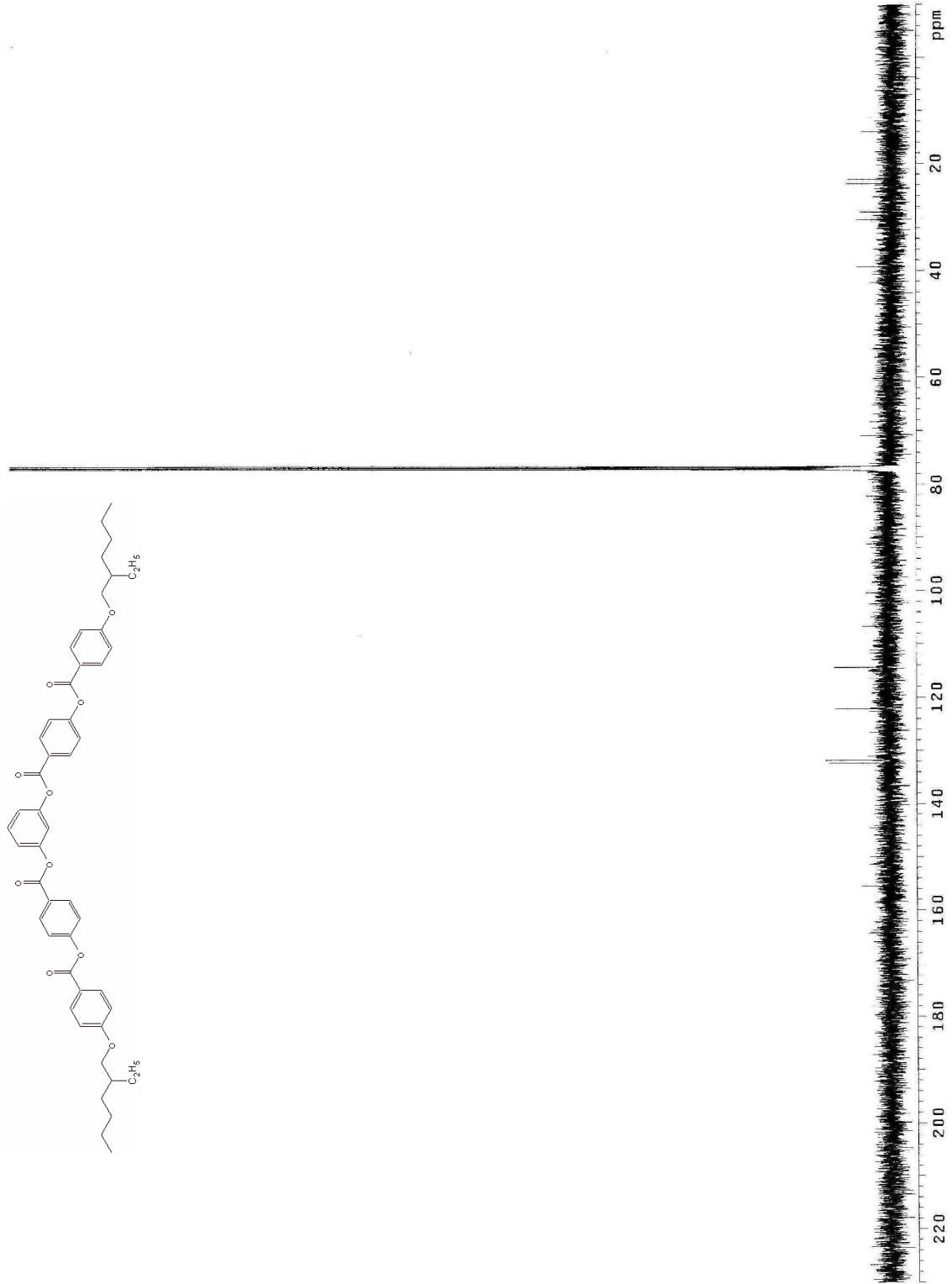
¹³C NMR: δ (ppm) = 164.05, 163.72 (s; 4 CO), 163.64, 155.48, 152.16, 127.35, 120.85 (5s; 10 Ar-C), 132.38, 131.83, 130.72, 122.12, 119.59, 116.25, 114.43 (7d; 20 Ar-CH), 70.85 (t; OCH₂), 39.27 (d; CH), 38.10, 30.45, 29.04, 28.60 (4t; 4 CH₂), 23.80, 22.98 (2q; 2 CH₃).

EA: Hesaplanan: C %73.68, H %6.68; bulunan: C%73.48, H %6.66.

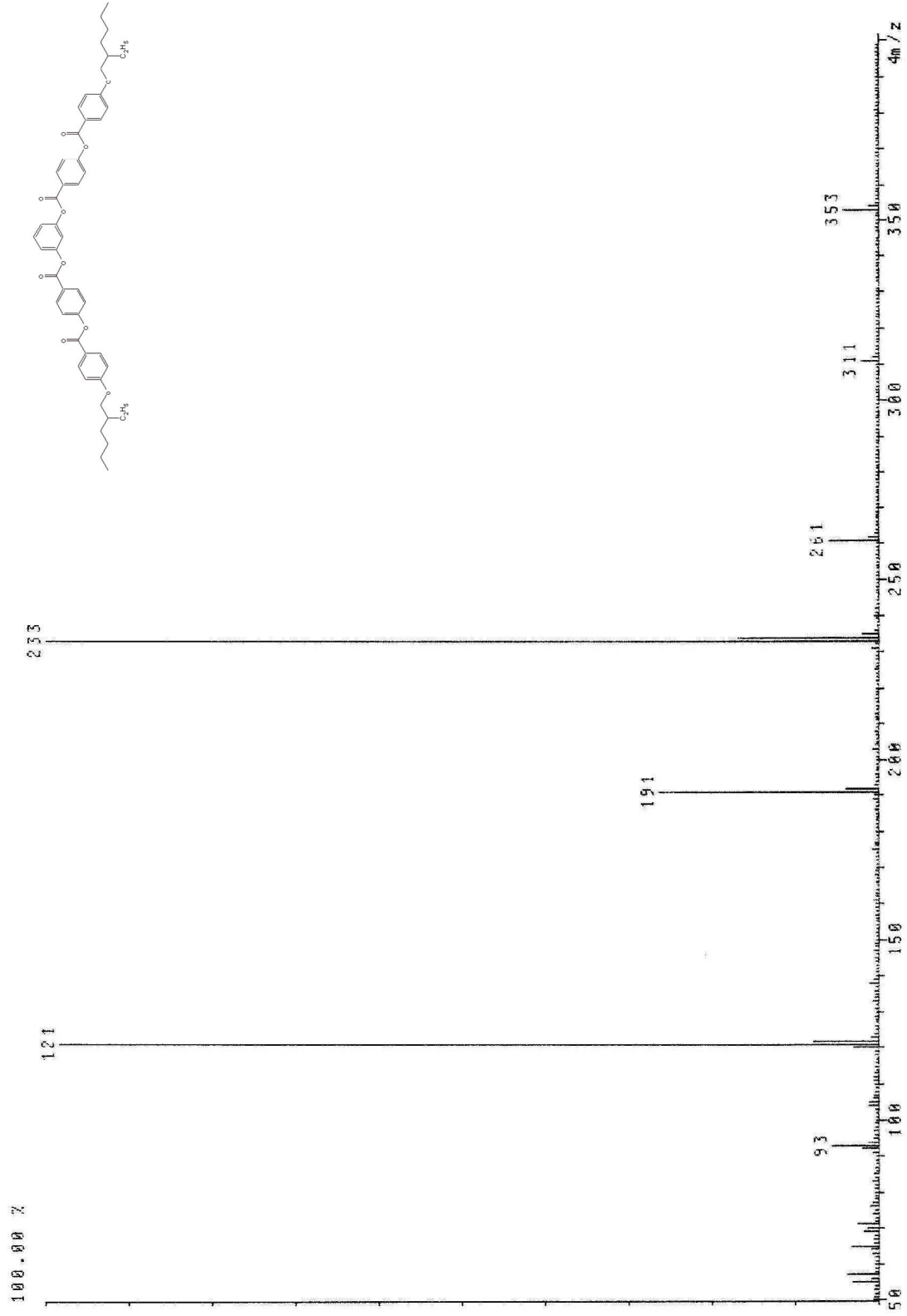
MS: m/z = 233 (100) [M⁺-C₃₅H₃₃O₈], 121 (100) [C₇H₄O₂].



Şekil 5.37 Bileşik **6c-H**'nin 1H -NMR spektrumu.



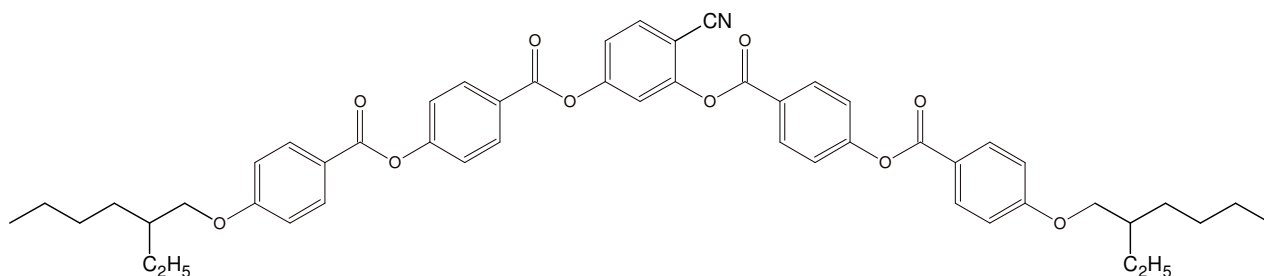
Şekil 5.38 Bileşik 6c-H'nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.39 Bileşik 6c-H'nin MS spektrumu.

5.1.6.10 4-Siyano-1,3-bis[4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoiloksi]benzen (6c-CN)

(C₅₁H₅₃NO₁₀; 839.97 g/mol):



Reaktifler:

2 mmol 4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi] benzoik asid

1 mmol 4-Siyanoresorsinol

2 mmol DCC

0,4 mmol DMAP

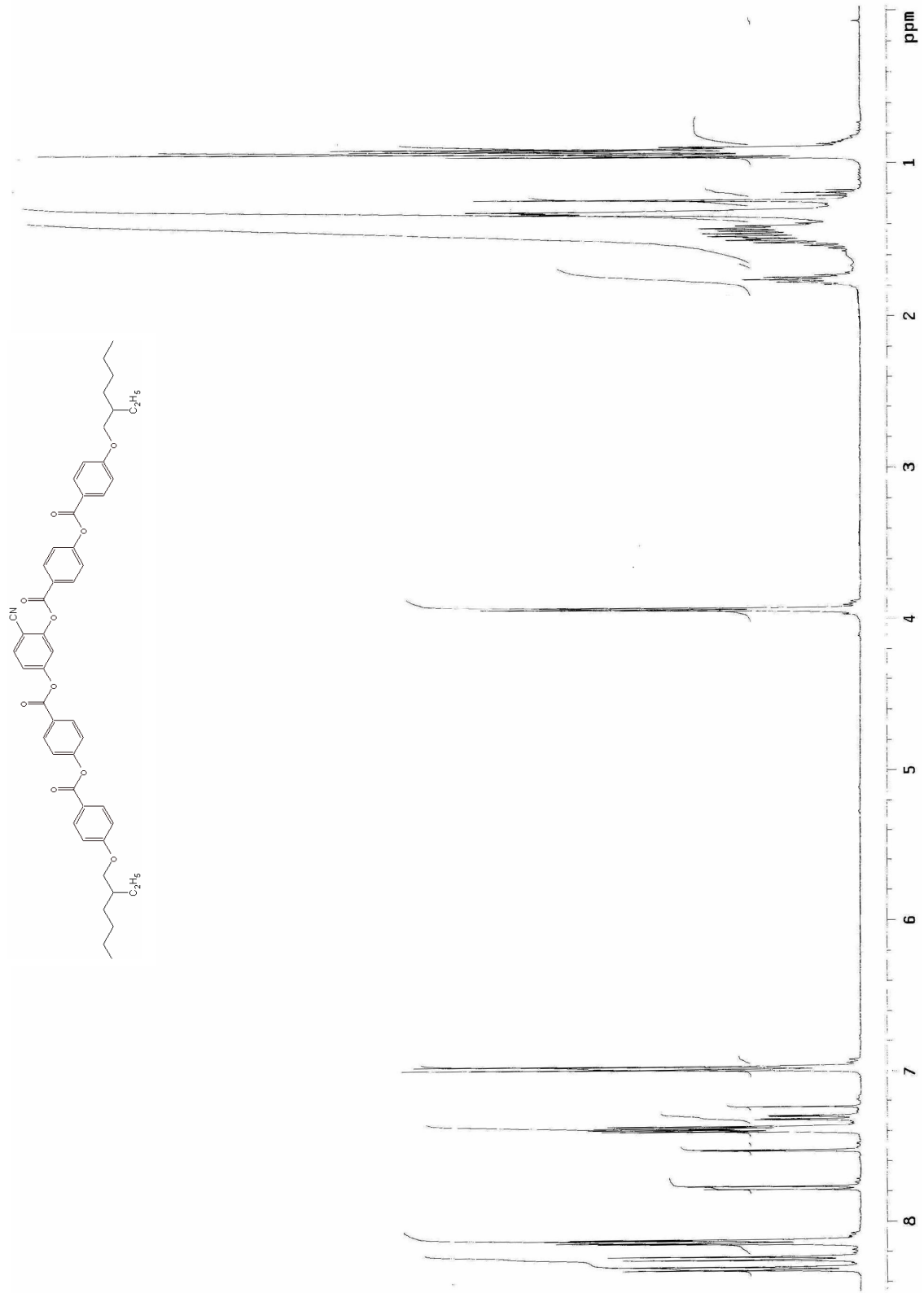
30 ml CH₂Cl₂

Verim: 0.17 g (%10) yağimsı.

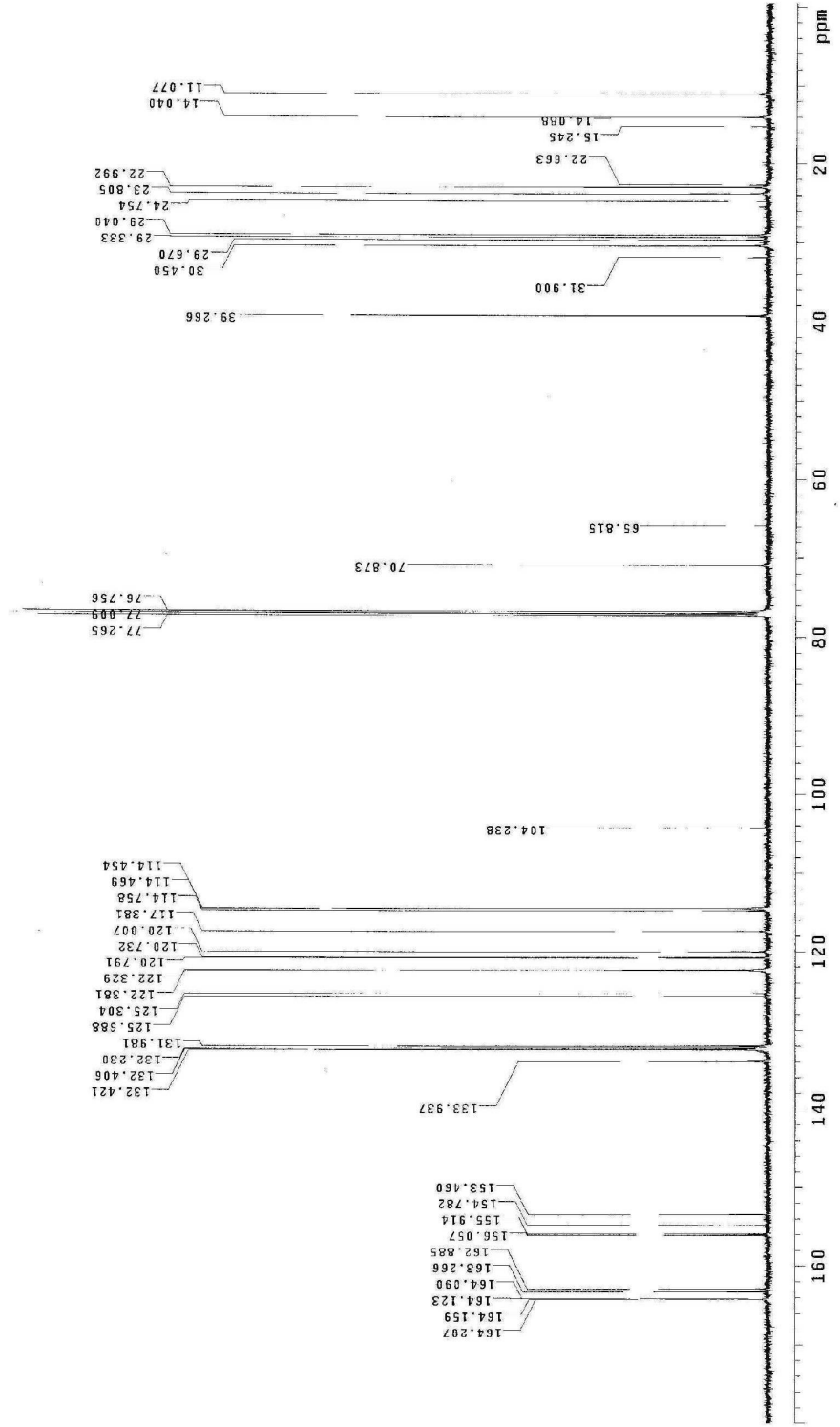
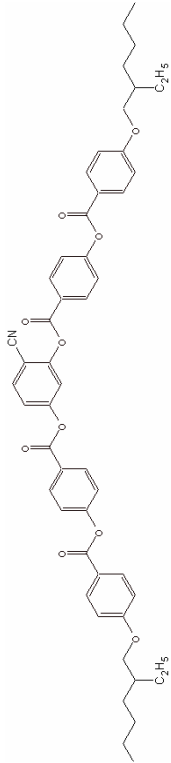
¹H NMR: δ (ppm) = 8.31 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.24 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 8.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.77 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 1 Ar-H), 7.52 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 7.39 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.38 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.30 (dd, *J* ≈ 8.5 Hz, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 6.98 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 4 Ar-H), 3.96-3.90 (m; OCH₂), 1.79-1.73 (m; CH), 1.55-1.30 (m; 4 CH₂), 0.96-0.89 (m; 2 CH₃).

¹³C NMR: δ (ppm) = 164.15, 164.12, 163.09, 162.88 (4s; 4 CO), 163.26, 156.05, 155.91, 154.78, 153.46, 125.68, 125.30, 120.79, 120.73, 104.23 (10s; 11 Ar-C), 133.93, 132.42, 132.40, 132.23, 131.98, 122.38, 122.32, 120.00, 117.38, 114.45 (10d; 19 Ar-CH), 114.75 (s; CN), 70.87 (t; OCH₂), 39.26 (d; CH), 30.45, 29.67, 29.33, 29.04 (4t; 4 CH₂), 23.80, 22.99 (2q; 2 CH₃).

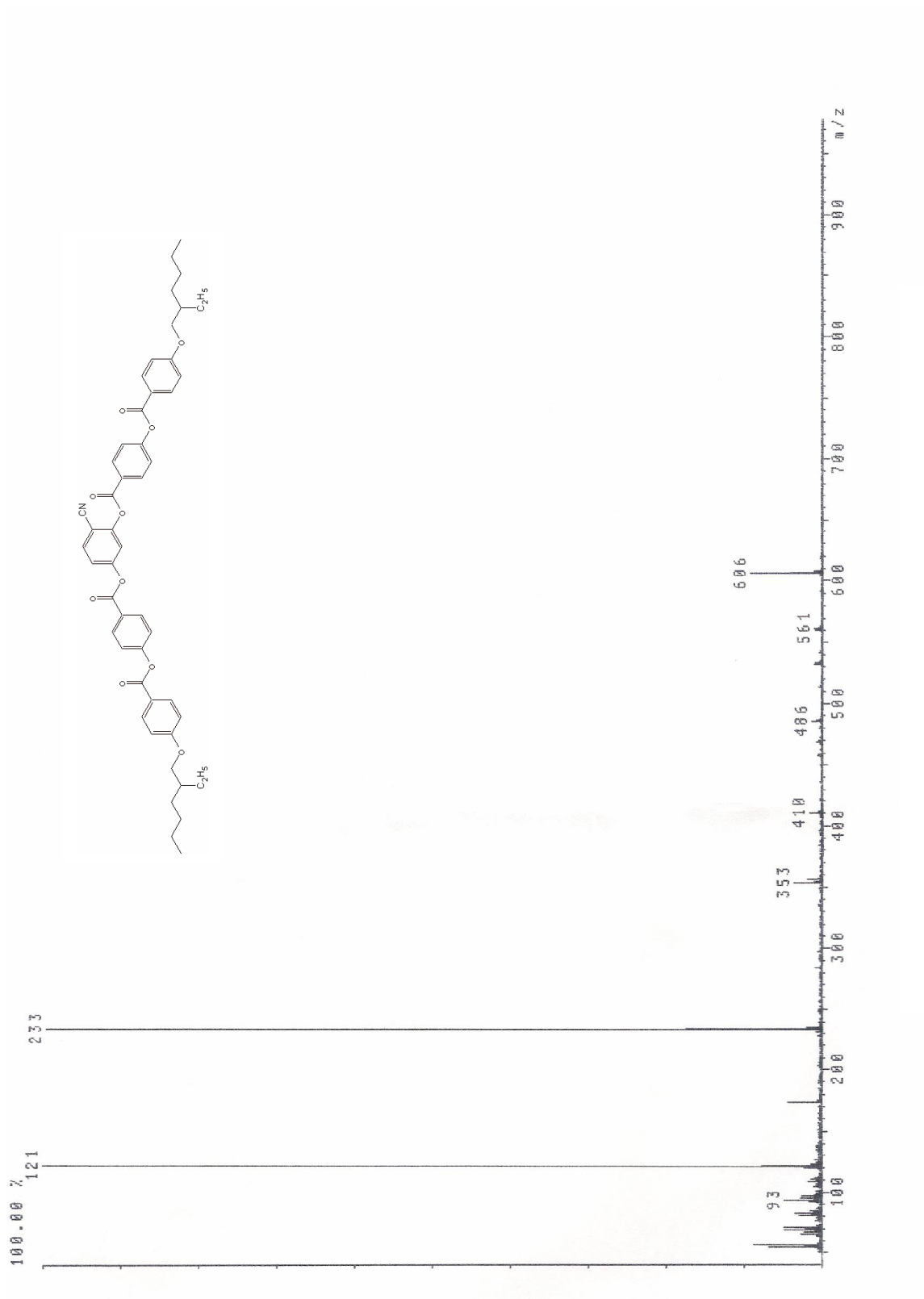
MS: m/z = 606 (6) [M⁺-C₁₅H₂₁O₂], 233 (100) [C₁₅H₂₁O₂], 121 (100) [C₇H₄O₂].



Şekil 5.40 Bileşik **6c-CN**'nin ^1H -NMR spektrumu.

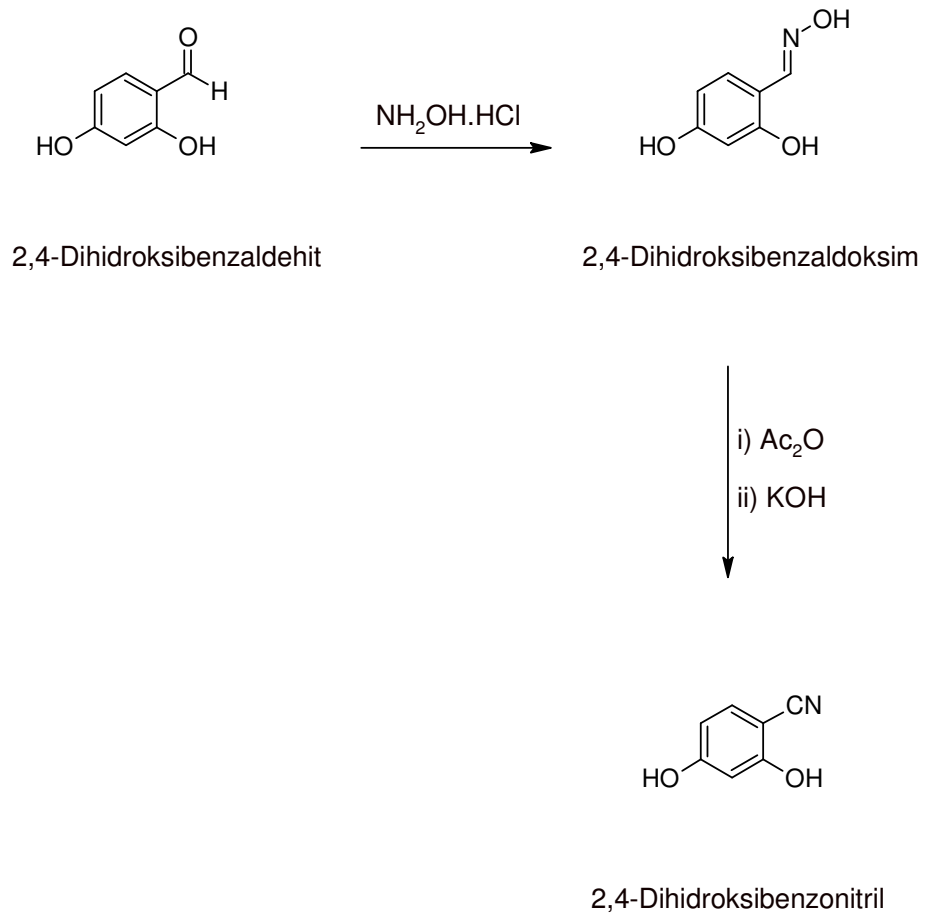


Şekil 5.41 Bileşik 6c-CN'nin ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.42 Bileşik 6c-CN'nin MS spektrumu.

5.1.7 2,4-Dihidroksibenzonitril (Pelzl vd.; 2001) ($C_7H_5NO_2$; 135.1 g/mol):



5.1.7.1 2,4-Dihidroksibenzaldoksim Oluşumu:

2,4-Dihidrokdibenzaldehit'in etanoldeki çözeltisine, hidroksilaminklorürün sulu konsantre çözeltisi yavaşça eklenip, üzerine $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'nun konsantre çözeltisi damla damla katılır. Bu işlemin ardından oluşan kristaller süzülerek ayrılır.

Reaktifler:

0.02 mol (2.76 g) 2,4-Dihidrokdibenzaldehit

0.03 mol (2.08 g) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$

7,5 ml etanol

1.06 gr Na_2CO_3 (1.8 ml sudaki çözeltisi)

Erime Noktası: 190 - 192 °C

Verim: 1.82 g (% 66) krem renkli kristal.

5.1.7.2 Asetilenmiş ara ürün oluşumu:

2,4-Dihidroksibenzaldoksim, asetik anhidritte çözülür ve 3 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Çözelti ısındıkça turuncu bir renk meydana gelir. nu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilir. Döner buharlaştırıcı yardımı ile çözücüsü uçurulur.

Reaktifler:

11.5 mmol (1.76 g) 2,4-Dihidroksibenzaldoksim

7.15 ml Asetik anhidrit

Saflaştırma: Kristallendirme (etanol veya metanol) işlemi ile saflaştırma yapılır. Elde edilenler hekzan ile yıkanarak süzülür.

Erime Noktası: 85 °C

Verim: 1.25 g (% 60) bej renkli camsı iğne kristaller.

5.1.7.3 2,4-Dihidroksibenzonitril oluşumu:

Ara ürünün sulu KOH çözeltisi ile muamele edilmesinin ardından oluşan ekzotermik reaksiyon sonucu elde edilen turuncu çözelti 3 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon bitimi TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilir.

Elde edilen çözeltiye pH'ı 2 olana kadar H₂SO₄ (% 20' lik) ilave edilir. Etilasetat ile 5 kez ekstraksiyon işleminin gerçekleştirilmesinin ardından çözelti MgSO₄ üzerinden kurutulur. Döner buharlaştırıcı ile çözücüsü uçurulur.

Reaktifler:

6.43 mmol (1.25 g) asetilenmiş ara ürün

1.20 gr KOH (6.28 ml suda çözüldü)

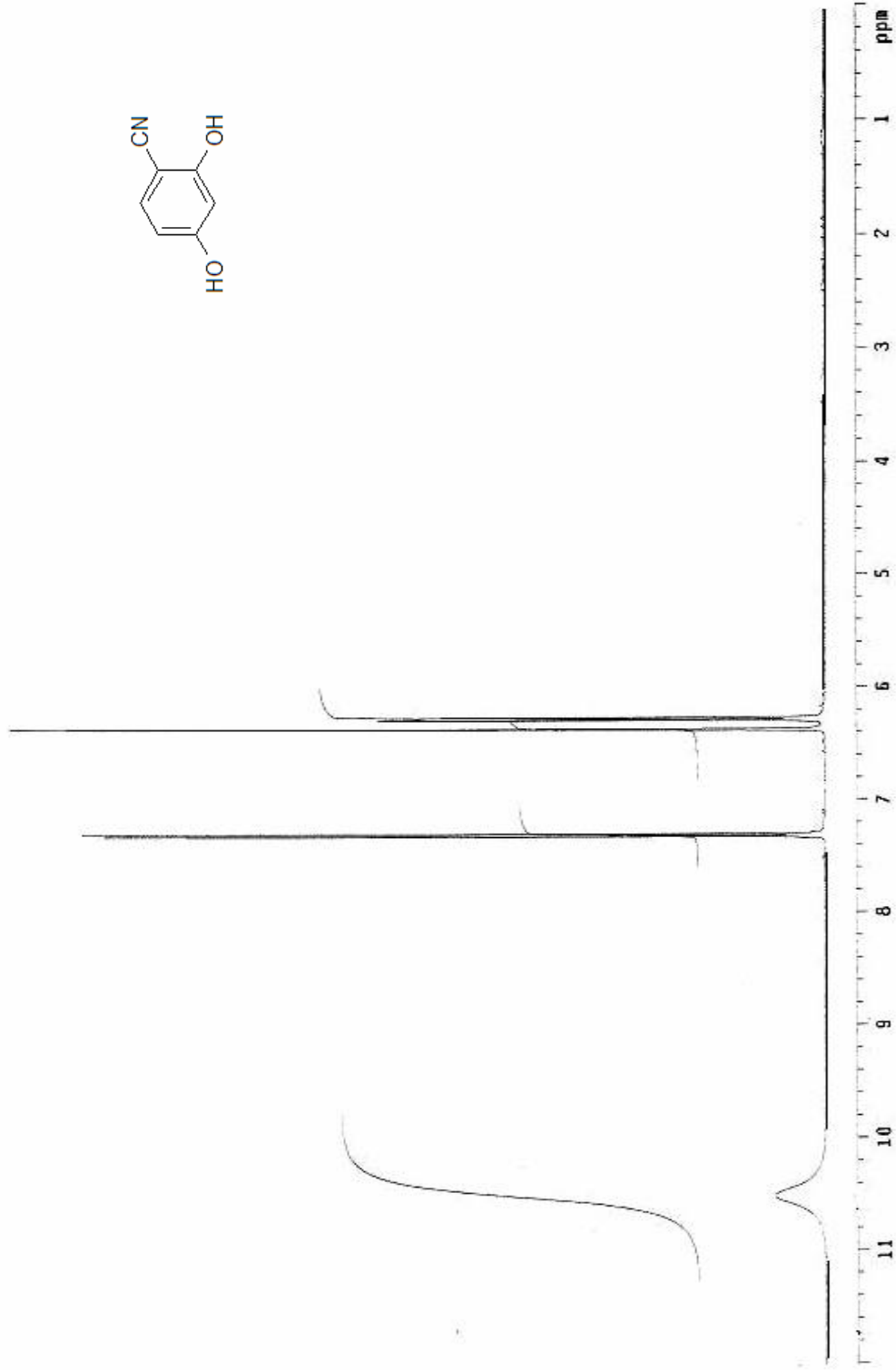
Saflaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, EA:H/20:1).

Erime Noktası: 174-175.5 °C

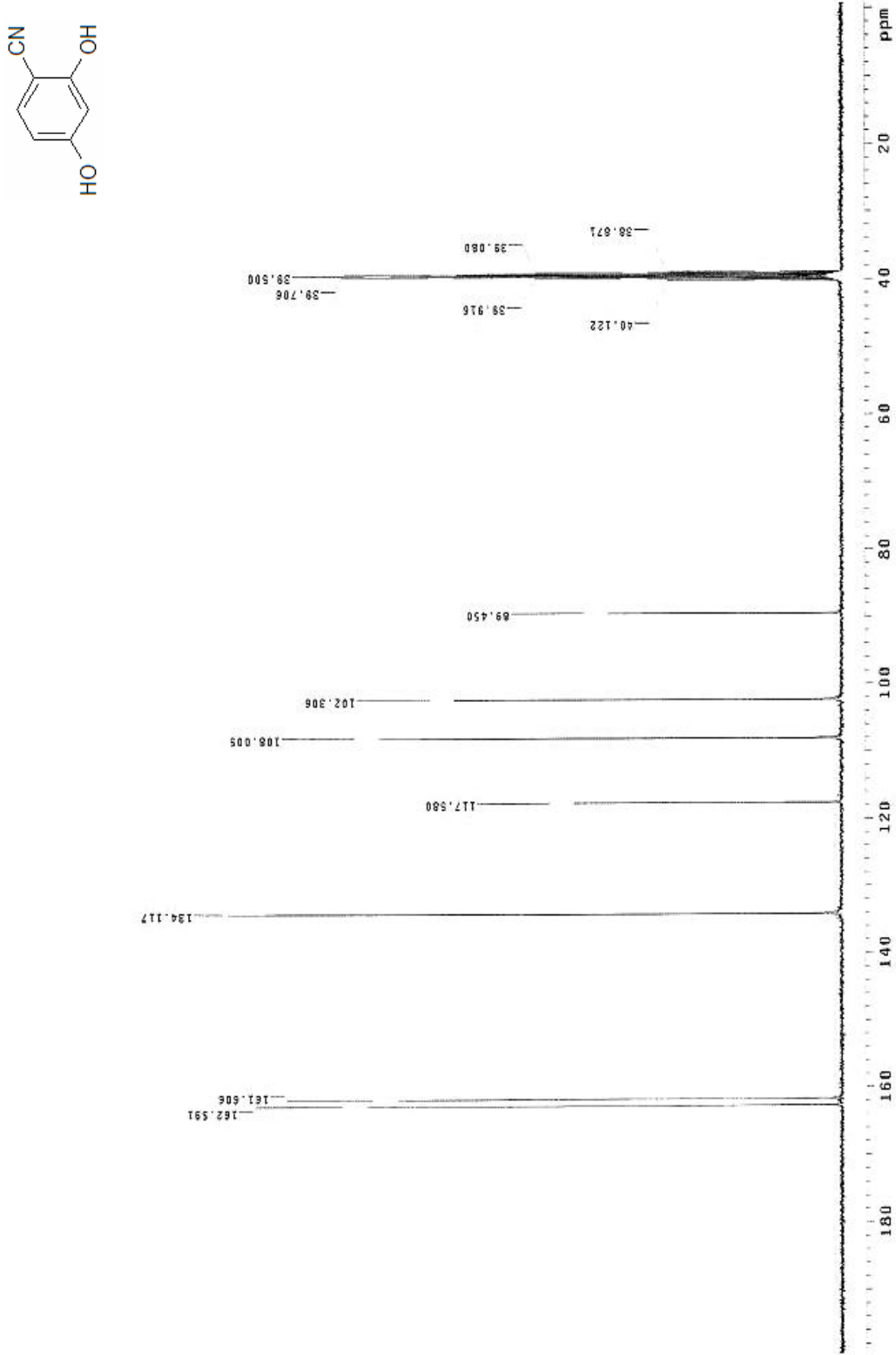
Verim: 4.56 mmol (% 71) bej renkli kristaller.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.51 (s, OH), 7.31 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 1 Ar-H), 6.37 (d, $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H), 6.28 (dd, $J \approx 8.5$ Hz, $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H).

¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 162.59, 161.61, 89.45 (3s; 3 Ar-C), 134.12, 108.00, 102.31 (3d; 3Ar-CH), 117.58 (s, CN).



Şekil 5.43 2,4-Dihidroksibenzonitril'in ¹H-NMR spektrumu.

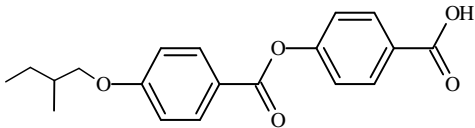
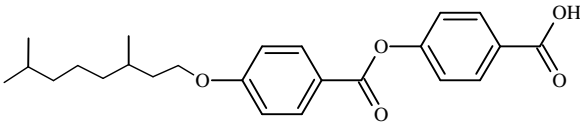
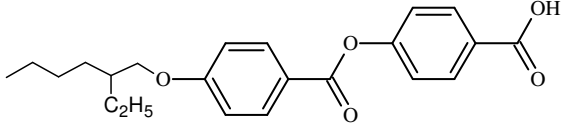


Şekil 5.44 2,4-Dihidroksibenzonitril'in ¹³C-NMR spektrumu.

5.2 SİMETRİK "BENT-CORE" BİLEŞİKLERİN SIVI KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Dallanmış zincir içeren "bent-core" bileşikleri **6a-c**'nin sentezinde kullanılan kalamitik ünitelerin (**5a-c**) optik polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Bileşik **5a-c** faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$)^a ve entalpi (kJ mol^{-1})^a değerleri: K: kristal, N*: kiral nematik, Sm: smektik, N: nematik, Iso: isotropik mesofaz.

BİLEŞİK	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI
 5a [1]	K 168.2 (5.0) N* 214.4 (0.6) Iso
 5b	K 140.0 SmC 178.0 N 213.0 Iso ^b
 5c [2]	K ₁ 109.2 (15.2) K ₂ 140.2 (11.1) N 162.2 (1.7) Iso

^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10 K min⁻¹ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.

^bPolarizasyon Mikroskobu ile incelenmiştir.

[1] Yingyon, 2001; Bileşik **5a**'ya ait mesomorfik özellikleri tez çalışması sırasında incelenmiştir. Literatürün içeriğine ulaşılammıştır.

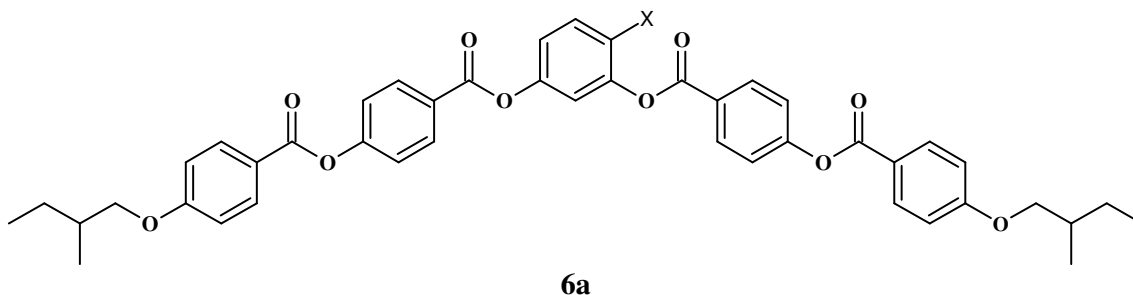
[2] Ocak, H., Bilgin-Eran, B., yayınlanmamış sonuçlar.

Beş halkalı "bent-core" bileşiklerinde, terminal grup olarak 3 farklı dallanmış zincir ve merkezi çekirdekte 3 farklı polar grup kullanılarak bükülmüş molekül geometrilili yeni bileşikler (**6a-b**, X = H, Cl, Br, CN; **6c**, X = H, CN) sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin optik polarizasyon

mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 5.2-5.4’de verilmiştir.

Merkezi çekirdeğin 4 pozisyonuna Cl, Br ve CN substitüentlerinin girmesi ile bu substitüentlerin hacimlerindeki artışa bağlı olarak erime noktalarında düşüş gözlenmiştir. **6a-CN** bileşiğinde monotropik olarak "*blue fog*" faz ortaya çıkarken, **6b-CN** bileşiğinde *nematik faz* enansiyotropik olarak gözlemlenmiştir.

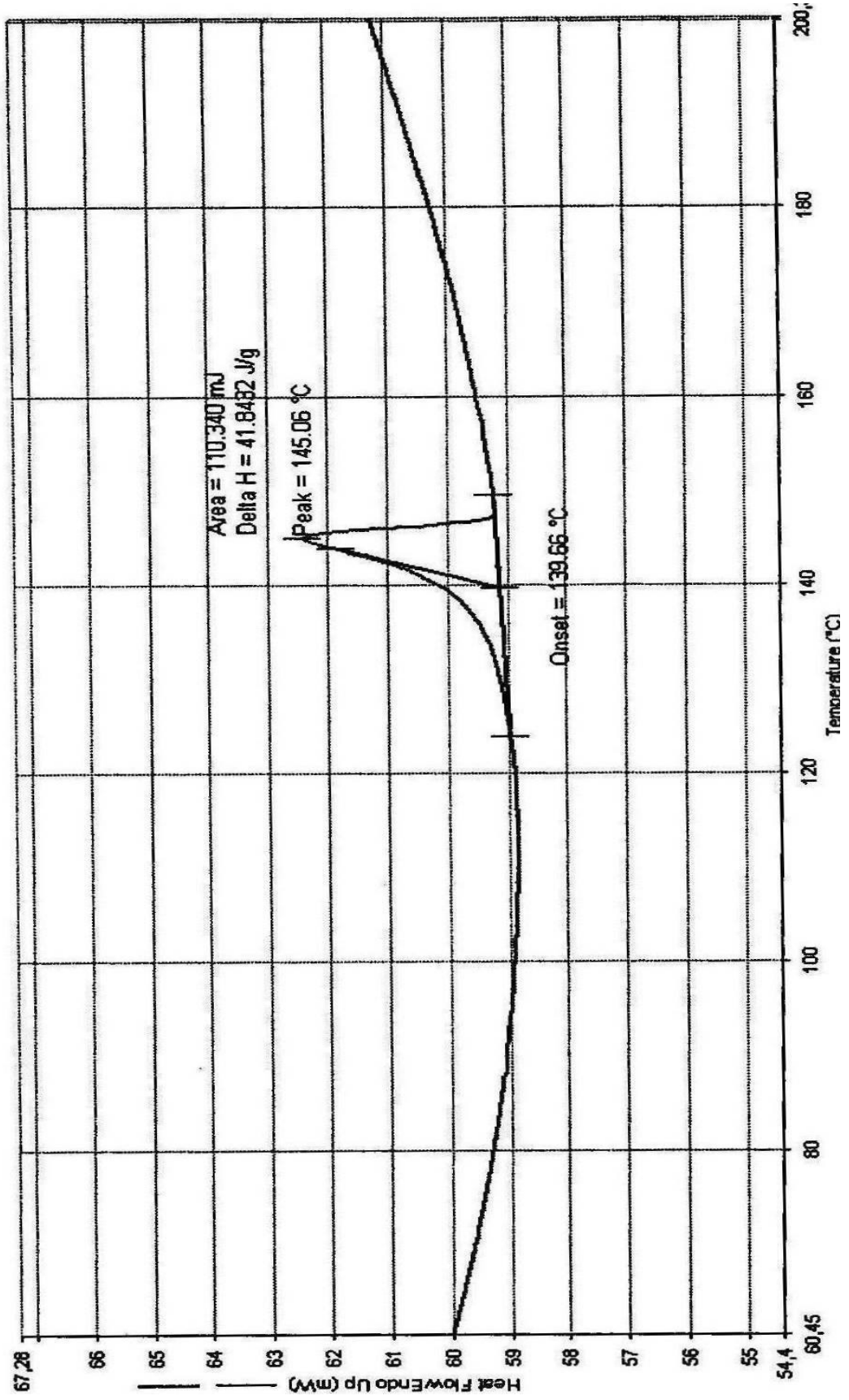
Çizelge 5.2 Bileşik **6a** serisine ait faz geçiş sıcaklıkları (°C)^a ve entalpi (kJ mol⁻¹)^a değerleri: K: kristal, BP: blue faz, SmX: smektik, Iso: isotropik mesofaz.



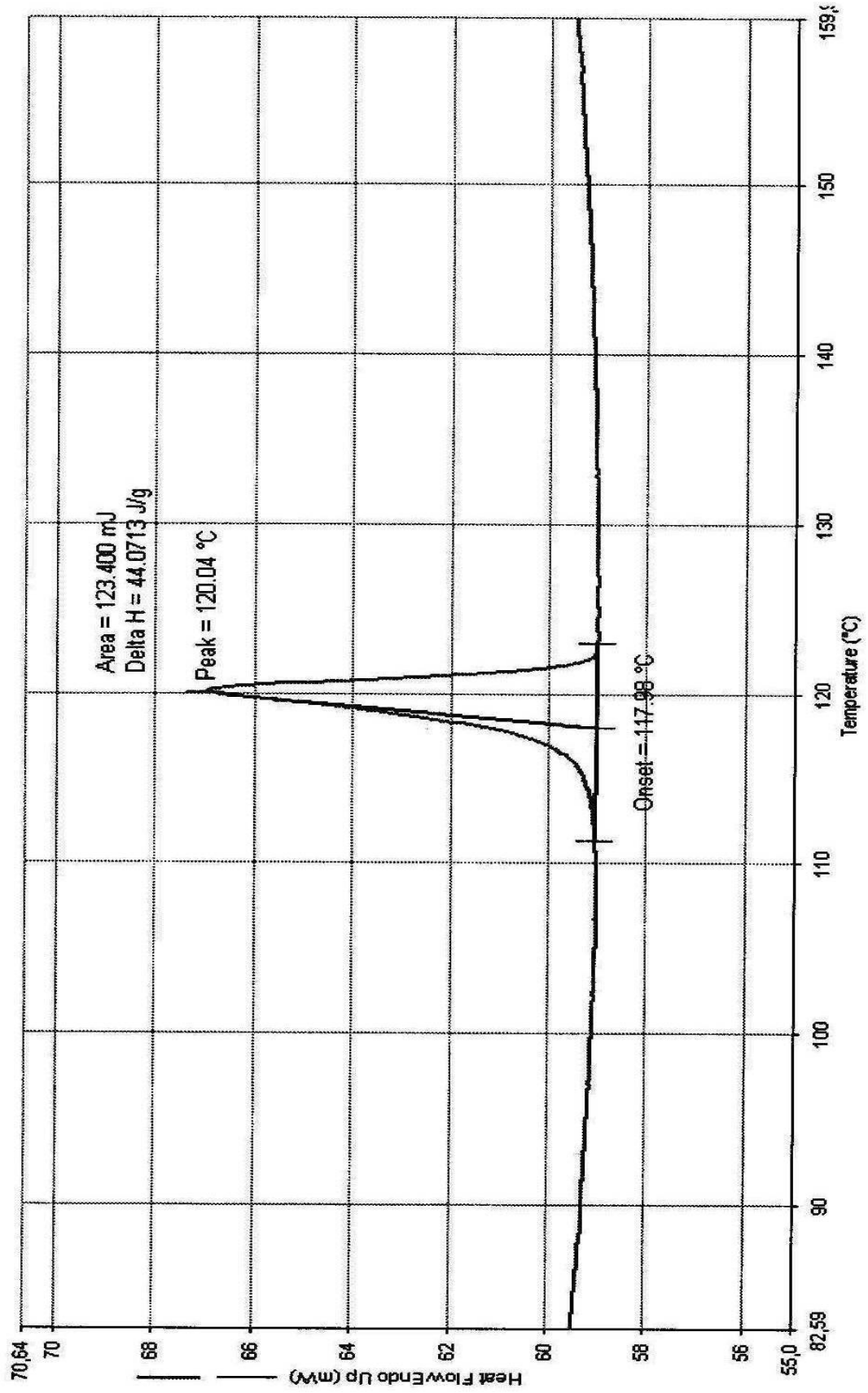
BİLEŞİK	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI
6a-H	K 145.1 (30.6) Iso
6a-Cl	K 120.0 (33.7) Iso
6a-Br	K 109.1 (31.6) Iso
6a-CN	K {44.9 (0.7) <i>SmX</i> 62.6 (0.3) <i>BPIII</i> } 87.4 (22.6) Iso

^aErime ve “clear” (berraklaşma noktası) prosesleri için 10 K min⁻¹ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde. Monotropik faz geçişleri {} içerisinde.

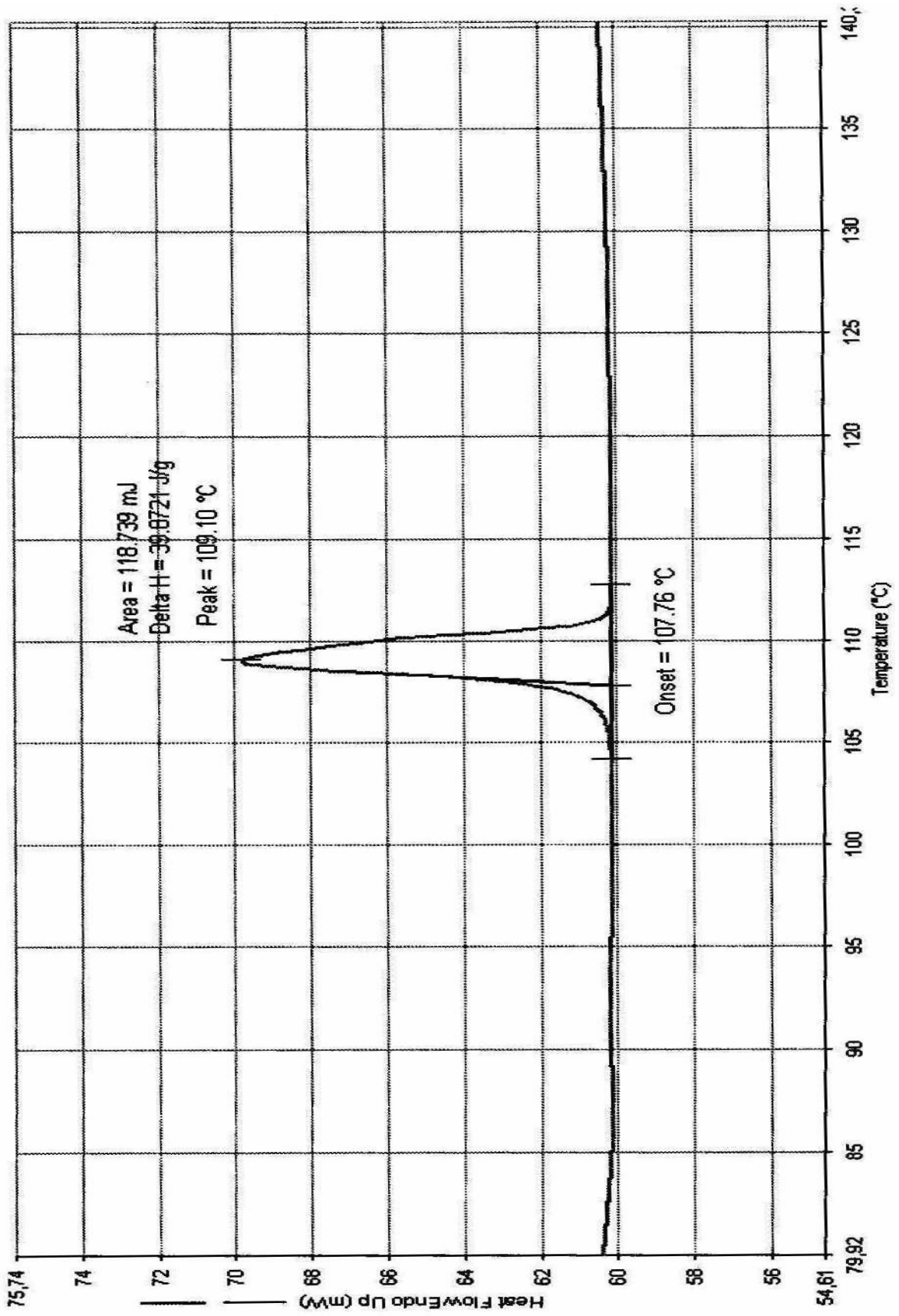
Bileşik **6a-H**, **6a-Cl**, **6a-Br**, **6a-CN**’nin DSC termogramları sırasıyla Şekil 5.45-5.48’de verilmiştir.



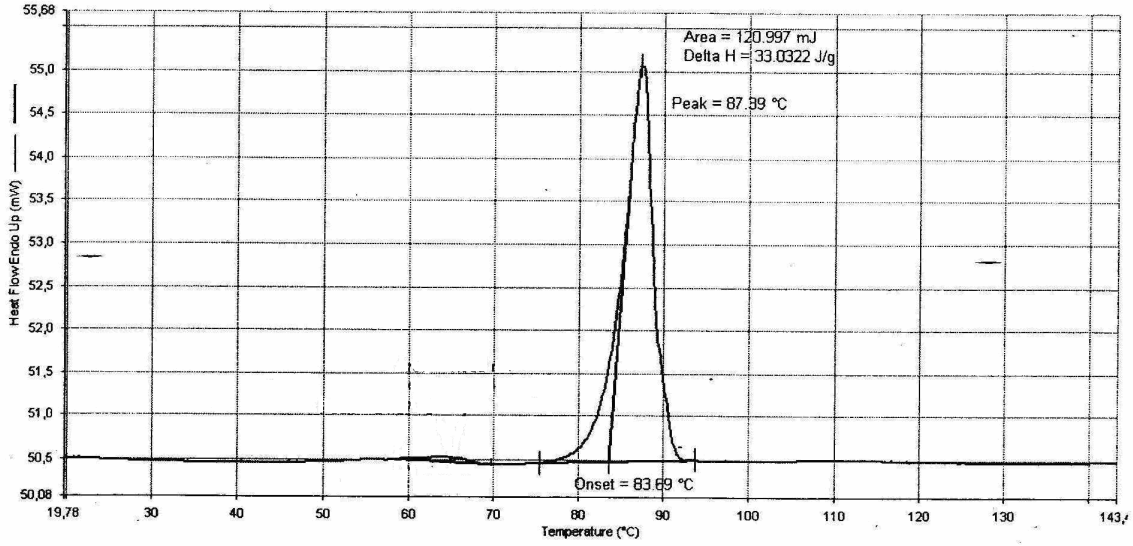
Şekil 5.45 Bileşik **6a-H**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10 K min⁻¹).



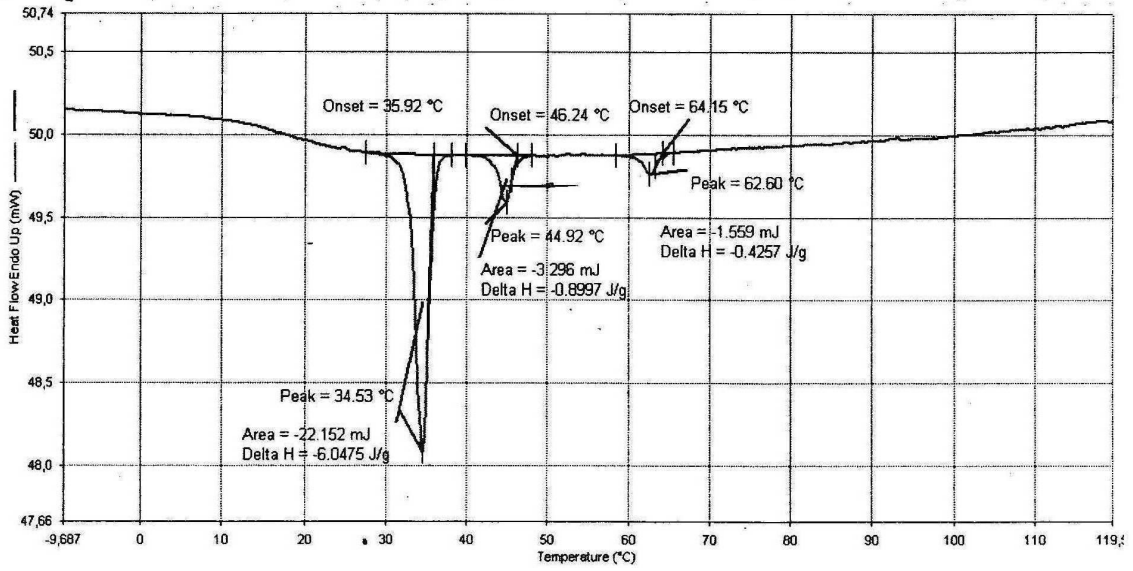
Şekil 5.46 Bileşik **6a-Cl**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10 K min⁻¹).



Şekil 5.47 Bileşik **6a-Br**'nin 1stma sıradaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10 K min⁻¹).



(a)

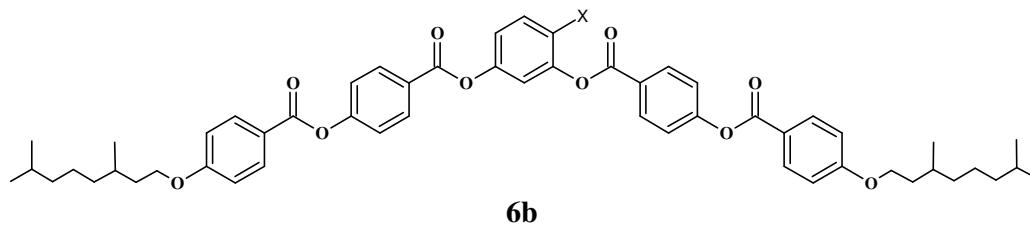


(b)

Şekil 5.48 **6a-CN** bileşiğine ait DSC termogramları (a) ısıtma (2. ısıtma; 10 K min⁻¹); (b) soğutma (2. soğutma; 10 K min⁻¹).

Dallanmış uzun zincirli **6b** serisinin polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri Çizelge 5.3'de özetlenmiştir.

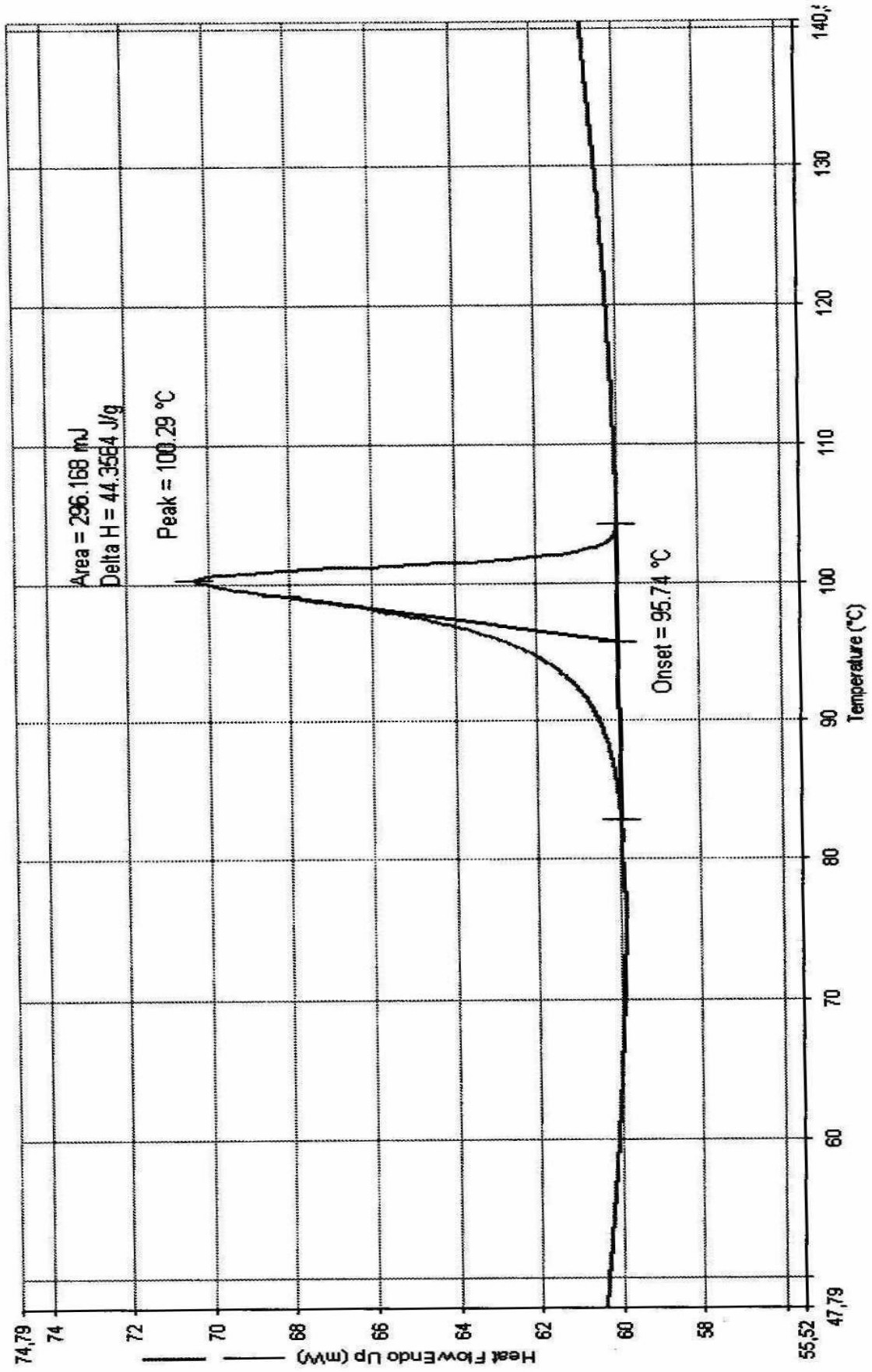
Çizelge 5.3 Bileşik **6b** serisine ait faz geçiş sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$)^a ve entalpi (kJ mol^{-1})^a değerleri: K: kristal, N: nematik, Iso: isotropik mesofaz.



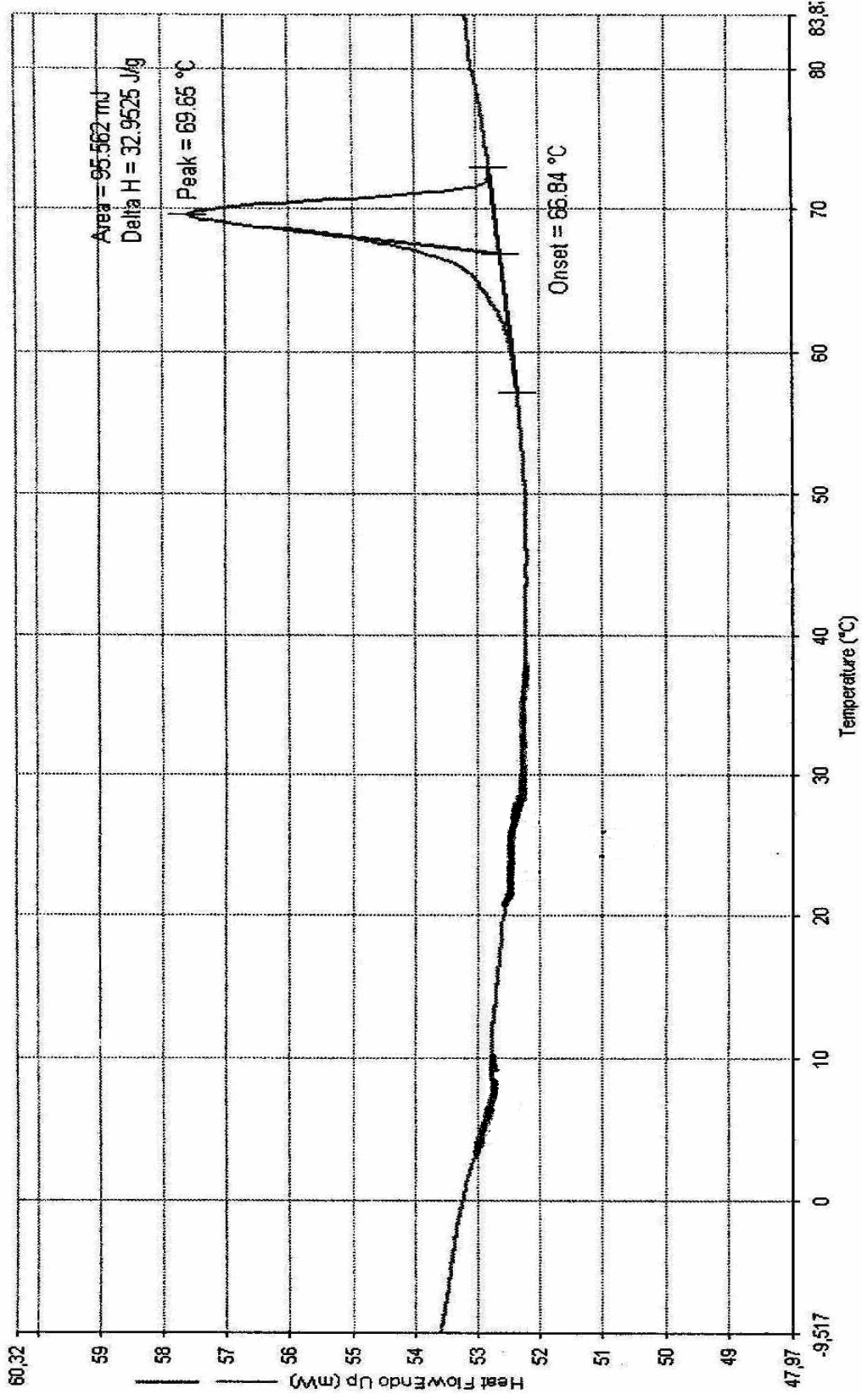
BİLEŞİK	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI
6b-H	K 100.3 (38.6) Iso
6b-Cl	K 69.6 (29.8) Iso
6b-Br	K 65.2 (14.6) Iso
6b-CN	K 45.3 (10.6) N 59.7 (0.4) Iso

^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10 K min^{-1} oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.

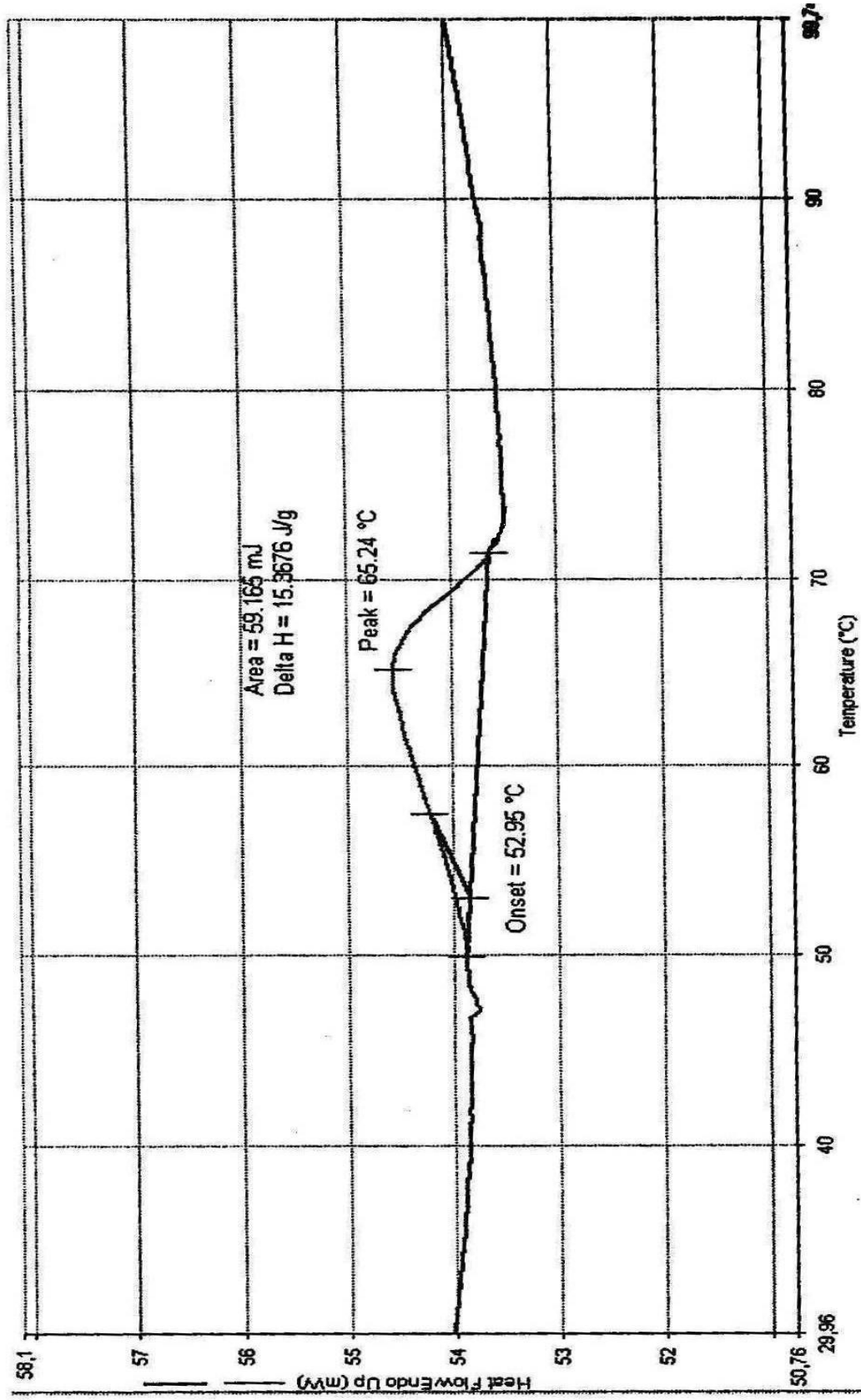
Bileşik **6b-H**, **6b-Cl**, **6b-Br**, **6b-CN**'nin DSC termogramları sırasıyla Şekil 5.49-5.52'de verilmiştir.



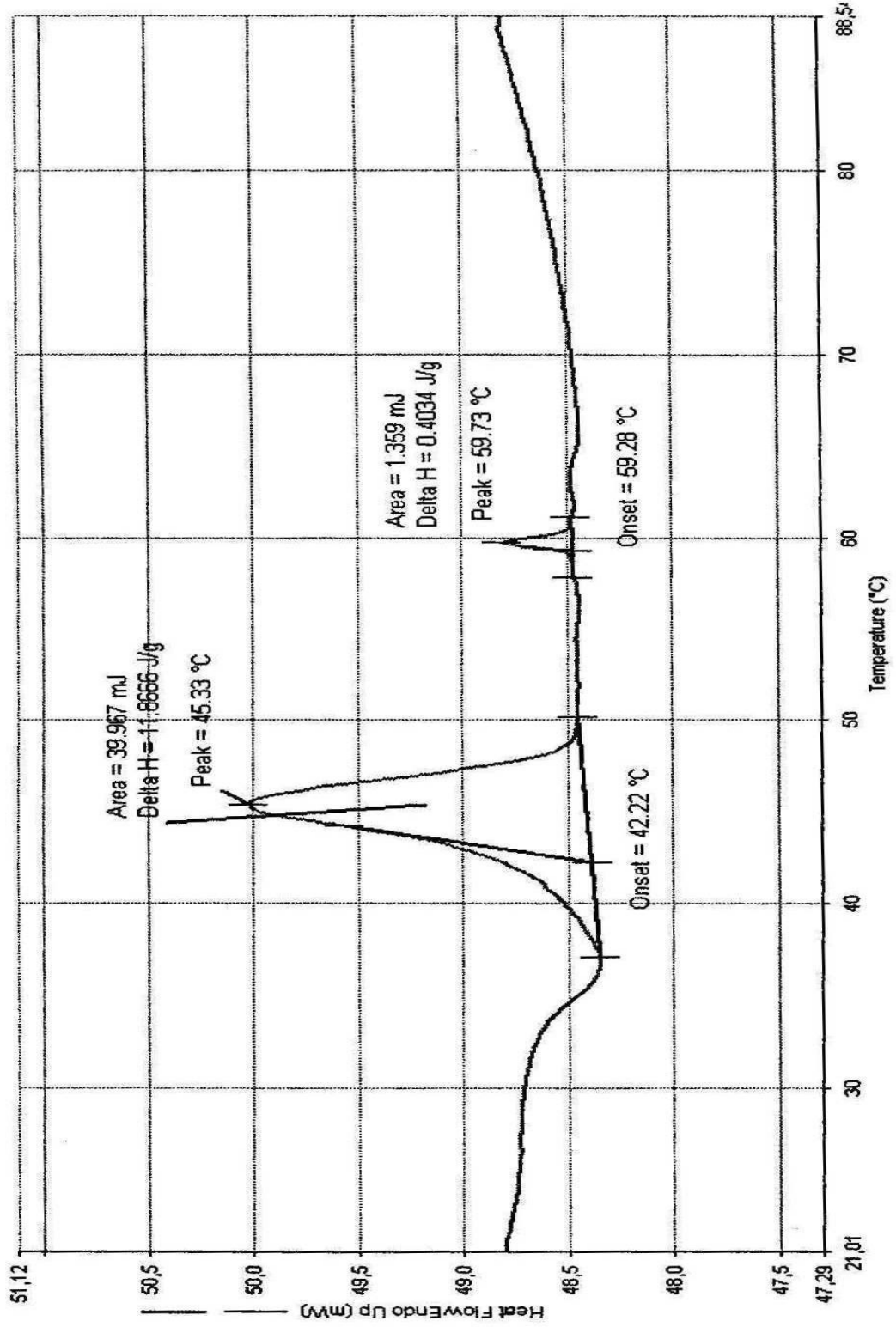
Şekil 5.49 Bileşik **6b-H**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10 K min⁻¹).



Şekil 5.50 Bileşik **6b-Cl**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10 K min⁻¹).



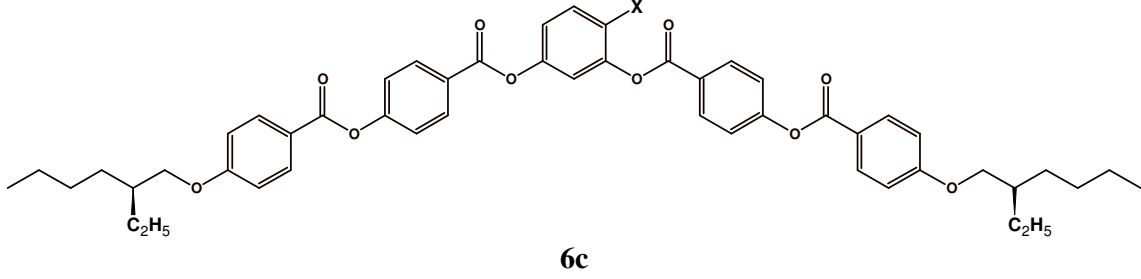
Şekil 5.51 Bileşik **6b-Br**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10 K min⁻¹).



Şekil 5.52 Bileşik **6b-CN**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10 K min⁻¹).

2-Etilhekzil substitüe "bent-core" bileşikleri **6c-H** ve **6c-CN**'nin termal davranışları Çizelge 5.4'de sunulmuştur.

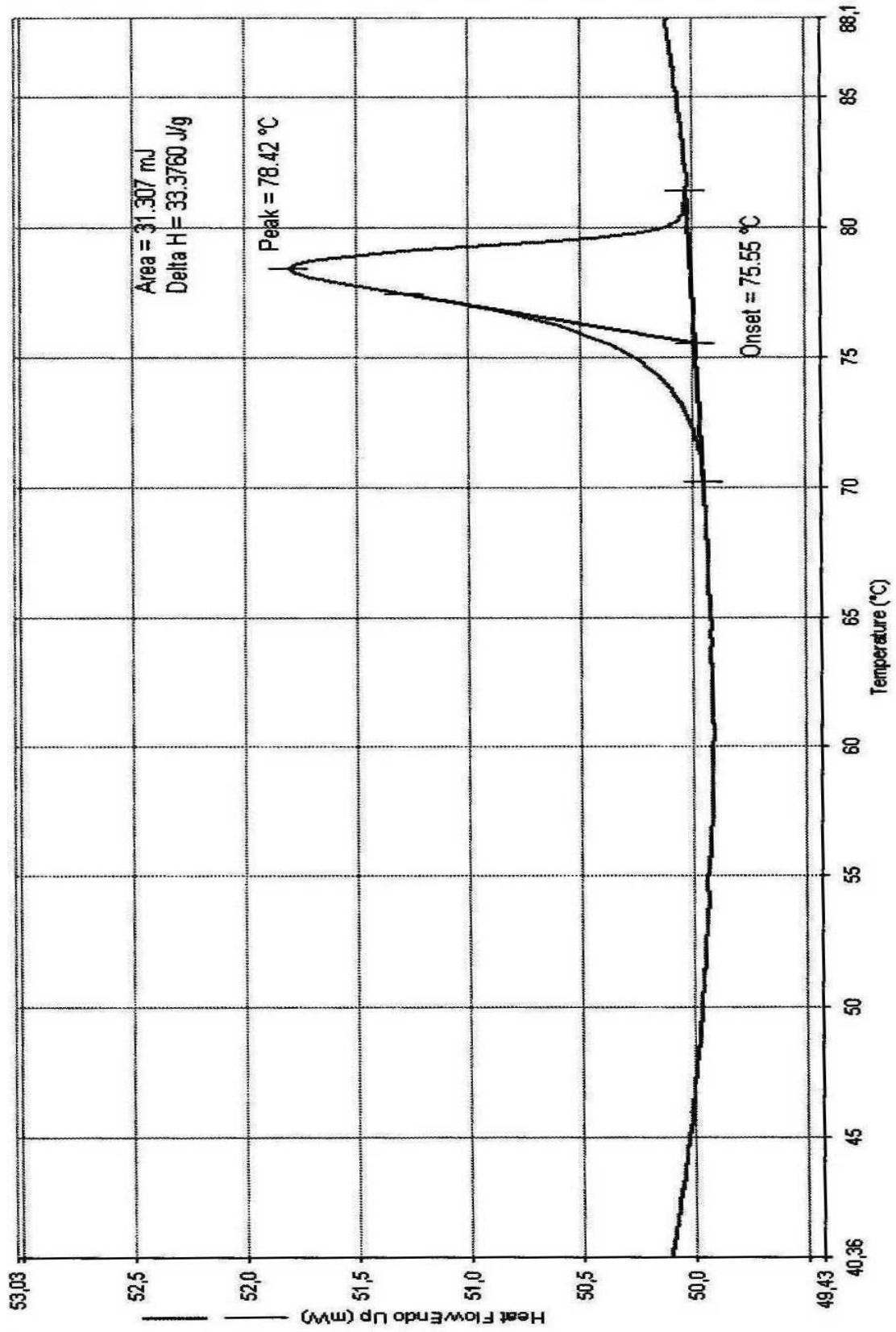
Çizelge 5.4 Bileşik **6c** serisine ait faz geçiş sıcaklıkları (°C)^a ve entalpi (kJ mol⁻¹)^a değerleri: K: kristal, N: nematik faz, Iso: isotropik mesofaz.



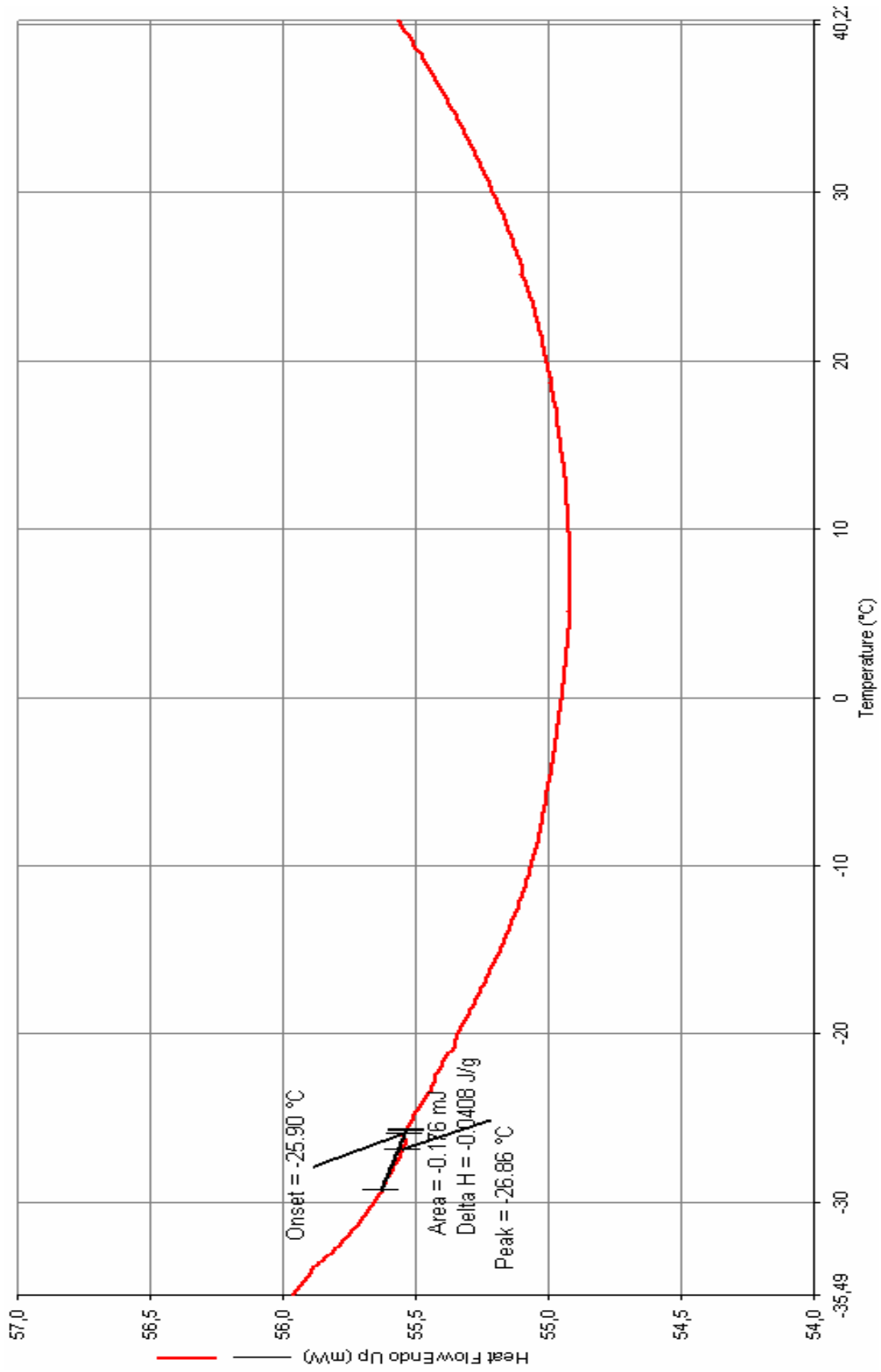
BİLEŞİK	FAZ GEÇİŞ SICAKLIKLARI
6c-H	K 78.4 (27.2) Iso
6c-CN	Sıvı (e.n.< -20 °C)

^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 0C min⁻¹ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde

Bileşik **6c-H** ve **6c-CN**'nin DSC termogramları sırasıyla Şekil 5.53, 5.54'de verilmiştir.



Şekil 5.53 Bileşik **6c-H**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10 K min⁻¹).



Şekil 5.54 Bileşik **6c-CN**'nin ısıtma sırasındaki DSC termogramı (2. ısıtma; 10 K min⁻¹).

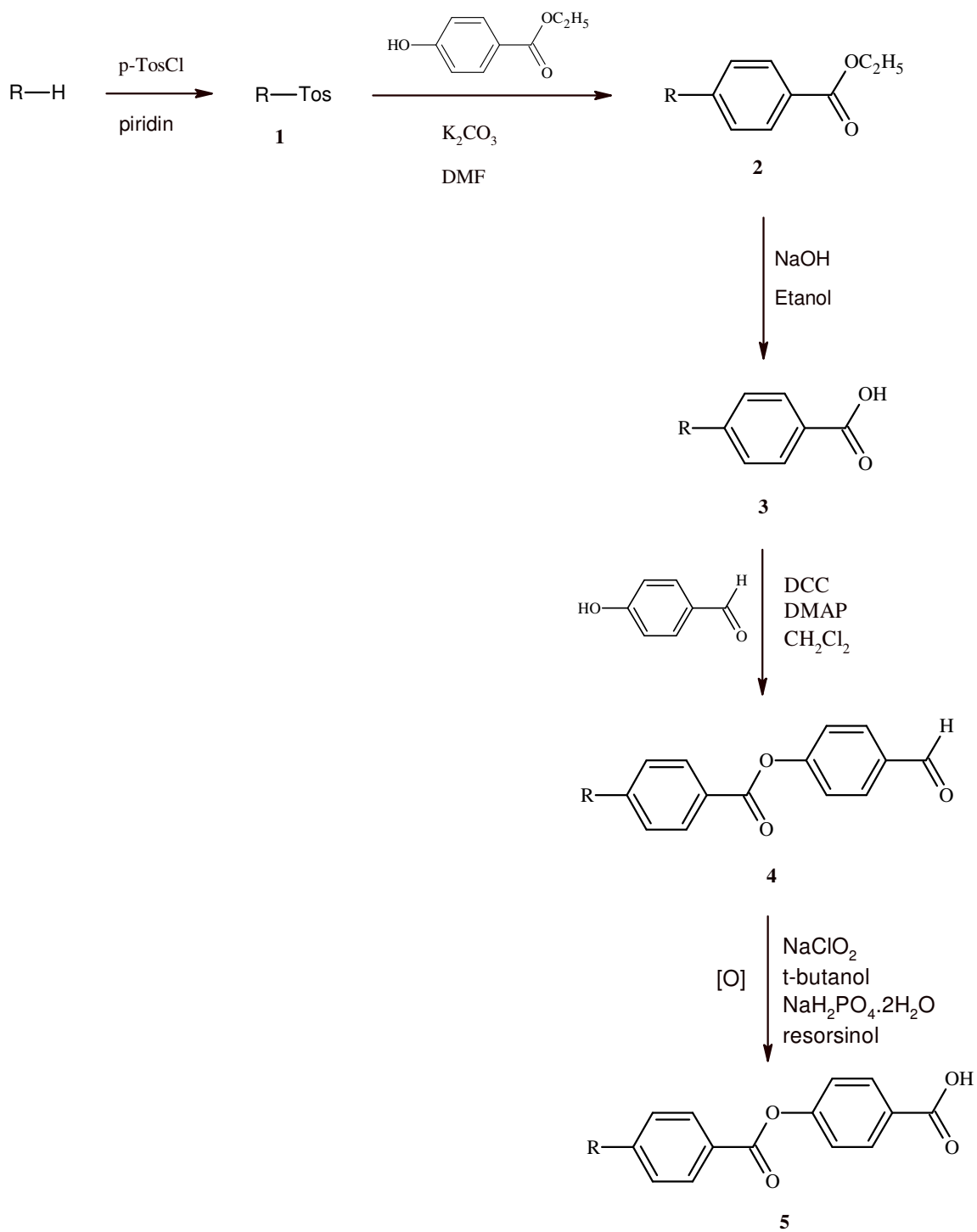
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 SENTEZ VE KARAKTERİZASYON

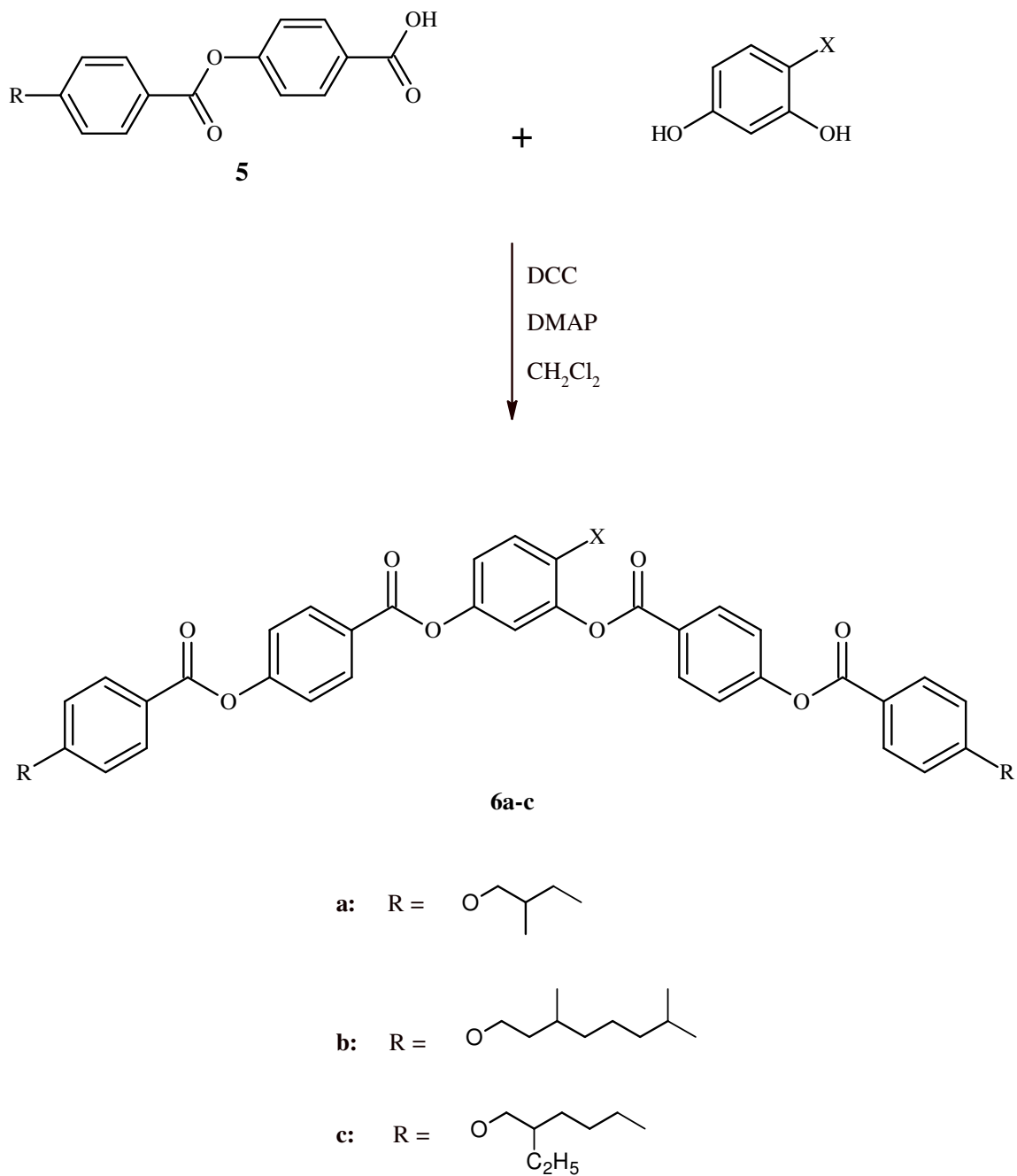
Yeni muz şekilli mesogenlerin dizaynı ve sentezini amaçlayan bu çalışmada, terminal zincir ve merkezi resorsinol ünitesinin farkedandırılması sonucu üç seri bileşik elde edilmiştir. Farklı uzunluklarda kiral merkez içeren hareketli uç zincirlere sahip yan kollar ester bağları yardımı ile "bent-core" bileşiklere bağlanmış ve elde edilen yapılarıdaki mesomorfik değişimler incelenmiştir. Ayrıca kıvrımlı yapıya sahip mesogenlerin merkezi ünitesine 4-pozisyonundan bağlanan değişik substitüentlerin etkisi ile ortaya çıkan yeni özelliklerin veya var olan özelliklerdeki değişimlerin incelenmesi amaçlanmıştır.

"Bent-core" bileşikleri **6a-c** ve bu bileşiklerin farkedandırılmış resorsinol üniteleri içeren türevlerinin sentezi Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de belirtilen aşamalardan oluşmaktadır. Verilen reaksiyon dizisinin ilk aşamasında tosilleme reaksiyonu sonucu alkiltosilat bileşikleri **1a** ve **1b** elde edilmiştir. Alkiltosilat bileşiği **1** ve 4-Hidroksietilbenzoat'ın esterleşme reaksiyonu sonucunda Etil-4-alkiloksibenzoat bileşiği (**2a** ve **2b**) oluşmuştur. Etil-4-alkiloksibenzoat'ın NaOH ve Etanol varlığında geri soğutucu altındaki hidroliz reaksiyonu 4-Alkiloksibenzoik asit'i (**3a** ve **3b**) vermiştir. Elde edilen bu bileşiğin 4-Hidroksibenzaldehit ile verdiği esterleşme reaksiyonu ile 4-[4-Alkiloksibenzoiloksi]benzaldehyt (**4a** ve **4b**) bileşiği oluşmuştur. Bileşik **4**'ün yükseltgenmesi ile 4-[4-Alkiloksibenzoiloksi]benzoik asit (**5a** ve **5b**) elde edilmiştir. Bileşik **5**'in resorsinol ile esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan "bent-core" bileşikleri **6a-c** reaksiyon dizisinin son aşaması olmuştur.

Yeni sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS) ve EA ile karakterize edilmiştir, ilgili veriler deneysel bölümde sunulmuştur. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisinde.



Şekil. 6.1 Kalamitik ünitenin sentez şeması (Bileşik **1-5**).



X = H, Cl, Br, CN

Şekil 6.2 "Bent-core" bileşikler **6a-c**'nin sentez şeması.

Çizelge 6.1-6.3'de görülen bükülmüş molekül geometrili simetrik **6a-c**, X = H bileşiklerinde, molekülde simetri söz konusu olduğu için kimyasal çevresi aynı protonların sayısı fazladır,

aromatik bölgede daha az sayıda pik ortaya çıkmıştır. Cl, Br ve CN süstitüentlerinin merkezi çekirdeğe bağlanmasıyla simetrik yapı bozulmuştur ve merkezi çekirdek üzerindeki üç aromatik protonun kimyasal kayma değerlerinde süstitüentin elektron çekici veya verici olmasına bağlı olarak belirgin farklılığa sebep olmuştur (Çizelge 6.1-6.3).

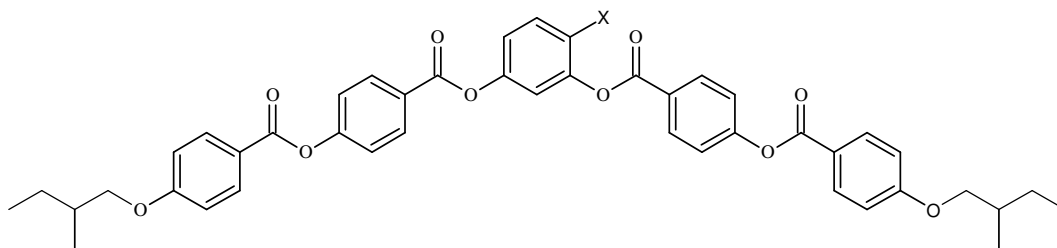
Merkezi çekirdekte süstitüent içermeyen bileşiklerde (**6a-c**; X = H), kalamitik yan üniteye ait aromatik H'ler 8.27 ppm civarında dublet olarak rezonans olurken, bent ünitenin 4-pozisyonuna polar bir süstitüentin bağlanması sonucu simetrisinin de bozulmasıyla 8.30 ve 8.25 ppm civarında iki dublet olarak ortaya çıkmıştır.

Merkezi çekirdeğin 4-pozisyonunda Cl ve Br süstitüe bileşiklerin (**6a** ve **6b**) ¹H-NMR spektrumlarında, aromatik bölgedeki H'ler kimyasal kayma değerleri açısından benzerlik göstermektedirler. İncelenen **6a** ve **6b** bileşiklerinde merkezi çekirdeğe ait süstitüentlerin orto- ve meta-pozisyonunda bulunan protonlar, Cl ve Br atomlarının elektronegativitelerinin farklı olmasından dolayı farklı kimyasal kayma değerlerine sahiptirler. Cl süstitüe **6a** ve **6b** bileşiklerinde, sırasıyla 7.53 ve 7.55 ppm'de dublet olarak ortaya çıkan pik, Br süstitüe **6a** ve **6b** bileşiklerinde 7.69 ppm'de görülmektedir. Br varlığı ≈ 0.16 ppm aşağı alana kaymaya neden olmaktadır. Benzer şekilde Cl süstitüe **6a** ve **6b** bileşiklerinde 7.16 ppm'de dubletin dubleti olarak görülen pik, Br süstitüe **6a** ve **6b** bileşiklerinde ≈ 0.06 ppm yukarı alana kayarak 7.10 ppm'de ortaya çıkmıştır. Merkezi çekirdeğin 4-pozisyonuna CN grubunun süstitüe olması, CN 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.

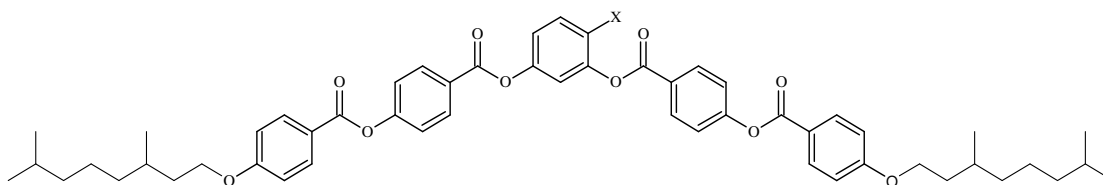
Deneysel kısımda bileşiklerin ¹H-NMR spektrumlarına ait veriler ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 6.1 "Bent-core" bileşikleri **6a**'nın CDCl₃' de alınan ¹H NMR spektrumlarında aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



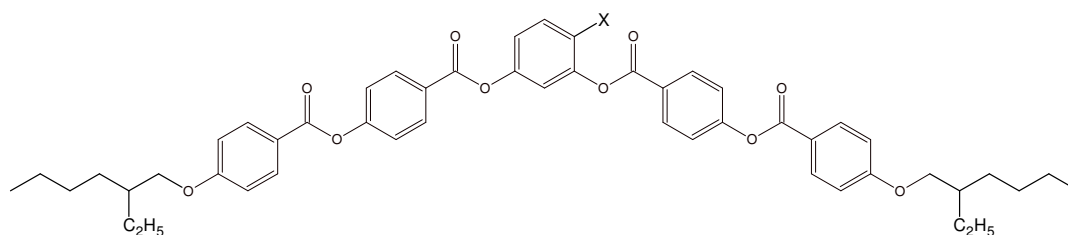
Bileşik	Aromatik Pikler
6a-H	8.26 (d), 8.13 (d), 7.48 (dd), 7.36 (d), 7.19-7.15 (m), 6.97 (d)
6a-Cl	8.29 (d), 8.24 (d), 8.14 (d), 7.53 (d), 7.39 (d), 7.35 (d), 7.28 (d), 7.16 (dd), 6.97 (d)
6a-Br	8.30 (d), 8.24 (d), 8.15 (d), 8.11 (d), 7.69 (d), 7.39 (d), 7.35 (d), 7.28 (d), 7.10 (dd), 6.97 (d)
6a-CN	8.32 (d), 8.25 (d), 8.14 (d), 7.78 (d), 7.52 (d), 7.39 (d), 7.31 (dd), 6.98 (d)

Çizelge 6.2 "Bent-core" bileşikleri **6b**'nin CDCl₃' de alınan ¹H-NMR spektrumlarında aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



Bileşik	Aromatik Pikler
6b-H	8.27 (d), 8.15 (d), 7.49 (dd), 7.37 (d), 7.19-7.17 (m), 6.98 (d).
6b-Cl	8.30 (d), 8.25 (d), 8.14 (d), 7.55 (d), 7.39 (d), 7.34 (d), 7.28 (d), 7.16 (dd), 6.97 (d).
6b-Br	8.30 (d), 8.24 (d), 8.14 (d), 7.69 (d), 7.39 (d), 7.35 (d), 7.28 (d), 7.10 (dd), 6.97 (d).
6b-CN	8.31 (d), 8.25 (d), 8.14 (d), 7.78 (d), 7.52 (d), 7.39 (d), 7.38 (d), 7.30 (dd), 6.97 (d).

Çizelge 6.3 "Bent-core" bileşikleri **6c**'nin CDCl_3 ' de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında aromatik protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

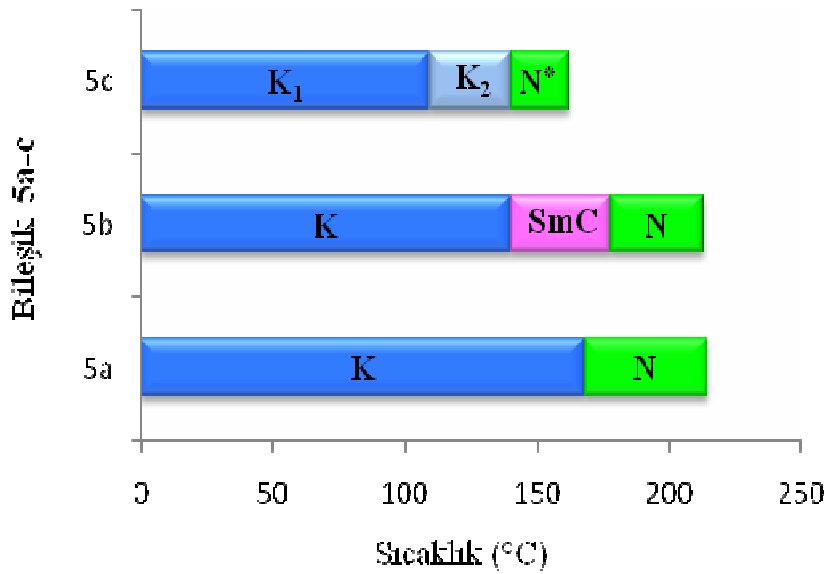


Bileşik	Aromatik Pikler
6c-H	8.27 (d), 8.15 (d), 7.49 (t), 7.37 (d), 7.20-7.16 (m), 6.99 (d).
6c-CN	8.31 (d), 8.24 (d), 8.13 (d), 8.12 (d), 7.77 (d), 7.52 (d), 7.39 (d), 7.30 (dd), 6.98 (d).

6.2 MESOMORFİK ÖZELLİKLER

Yeni sentezlenen bileşikler üzerine Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ile yapılan incelemeler sonucunda "bent-core" bileşiklerinin mesomorfik özellikleri aydınlatılmıştır.

"Bent- core" bileşik sentezi için elde edilen kalamitik yan ünitelerin PM ve DSC incelemeleri sonucunda her üç bileşiğin de (**5a-c**) sıvı kristal özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Sentezi ilk olarak Yingyong tarafından gerçekleştirilen bileşik **5a**'nın mesomorfik özelliklerine literatürde rastlanmamıştır. Kalamitik molekül geometrisine sahip **5a-c**'nin isotropik sıvıdan soğutulmaları sırasında nematik mesofaz ortaya çıkmıştır. Bileşik **5b**'de nematik fazın altında SmC mesofazı da gözlenmiştir. Bileşiklerin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.3'de sunulmuştur.

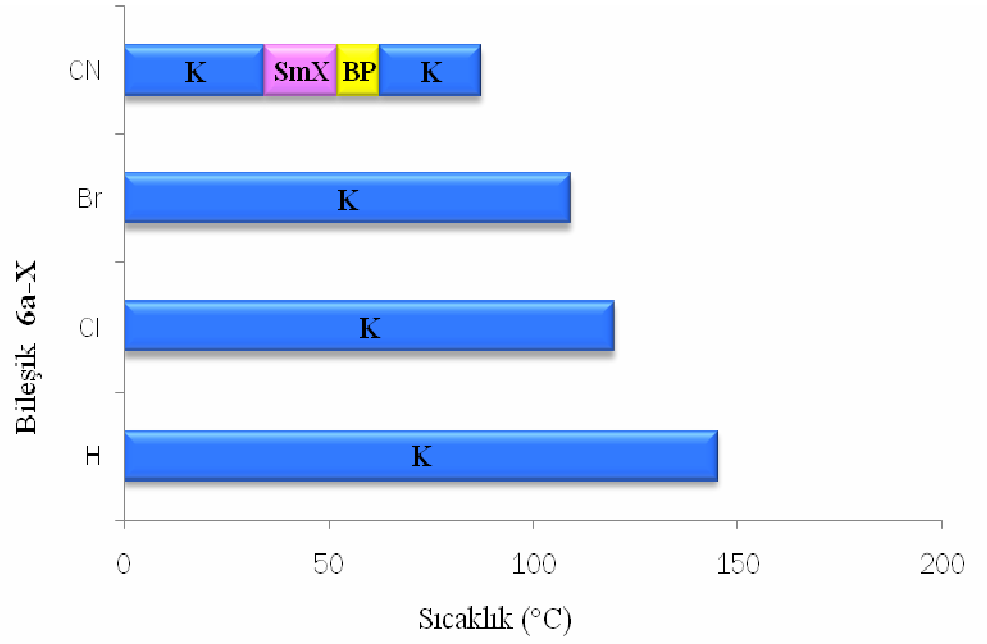


Şekil 6.3 Bileşik **5a-c**'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı.

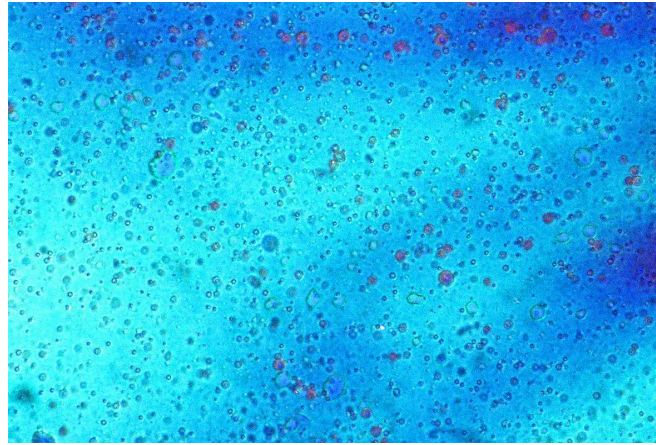
Dallanmış terminal zincir ve merkezi resorsinol ünitesinin farklılandırılmaları sonucu üç farklı seri "bent-core" bileşiklerinden, kısa kiral terminal zincir içeren bileşiklerin (**6a**, X = H, Cl, Br, CN) incelenmesi sonucu, **6a-CN** bileşiğinin monotropik mesomorfizme sahip olduğu görülmüştür. İsootropik sıvının kademeli olarak soğutulması sonucu geniş olmayan bir termal aralıkta blue faz ortaya çıkmıştır. Hacimli halojen atomlarının (Br, Cl) substitüent olarak kullanıldığı "bent-core" yapılarında, muz şekilli molekül geometrisi bozulmuş ve yapının herhangi bir mesofaz özelliğine sahip olması engellenmiştir.

Ancak yüksek elektronegativiteye sahip CN grubunun etkisi ile muz şekilli moleküller bir arada tutulmuş ve sıvı kristal mesofazı oluşturacak düzenlenmeyi sağlamışlardır. Moleküllerin bu şekilde istiflenmesi sıvı kristal literatüründe nadir olarak gözlemlenen blue fazın ortaya

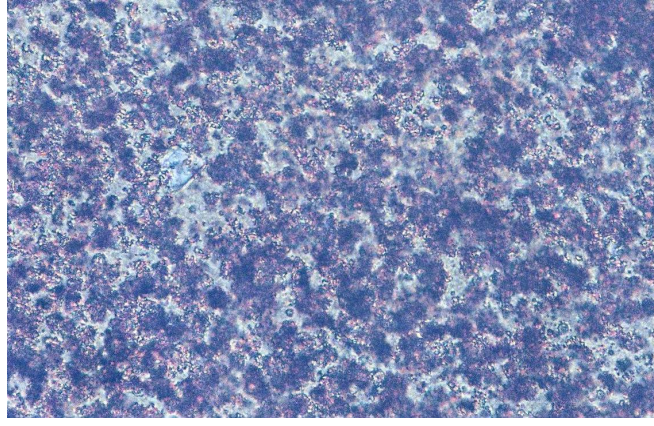
ıkmasına sebep olmuştur. Bileşik **6a-CN**'nin isotropik sıvıdan soğutulması sırasında blue fazın altında smektik bir mesofaz gözlenmiştir. Fazların monotropik olarak ortaya çıkması mesafaz X-ray incelemelerinin yapılmasını engellemiştir. Bileşik serisi **6a**'nın mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.4'de görölmektedir. Şekil 6.5'de blue faz gösteren **6a-CN** bileşiğinin mesofaz tekstürü sunulmuştur.



Şekil 6.4 Bileşik serisi **6a**'nın mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı.



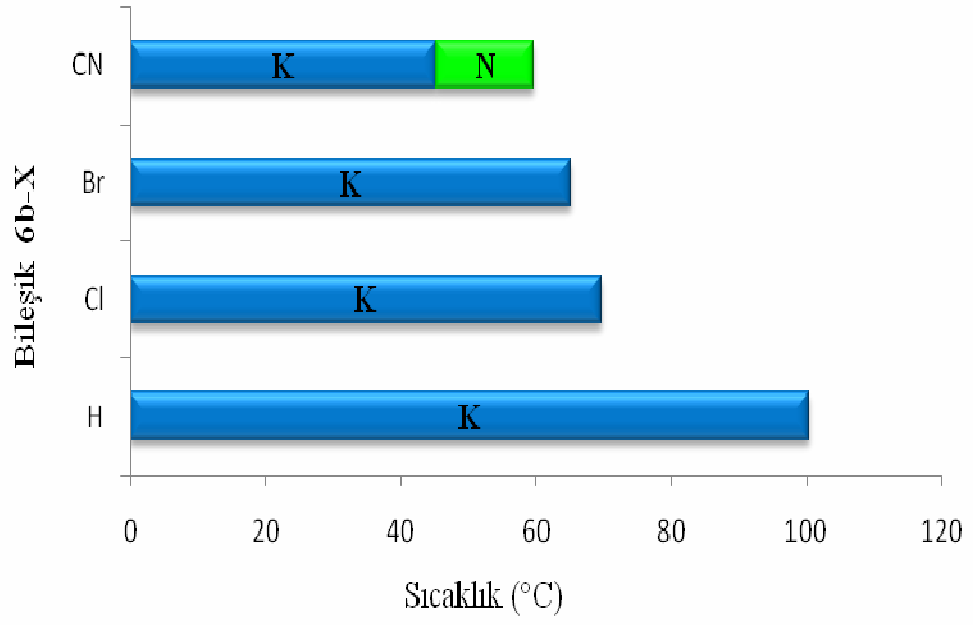
(a)



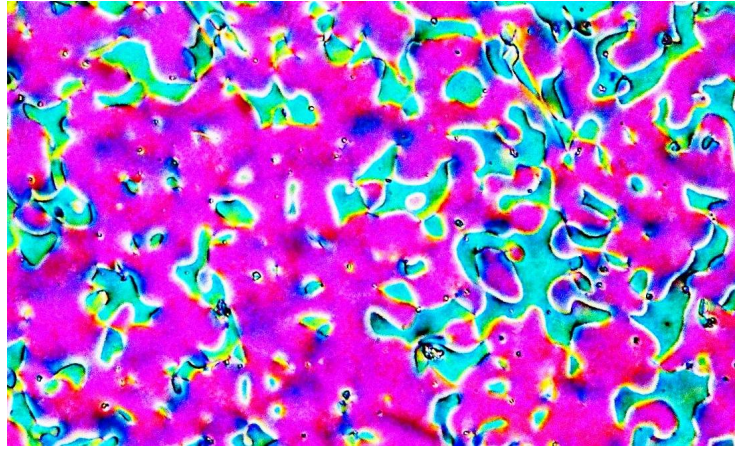
(b)

Şekil 6.5 Bileşik **6a-CN**'in soğutma sırasında, (a) 61 °C'de "blue fog" (*BP_{III}*) mesofazına, (b) 42 °C'de smektik mesofazına ait tekstür fotoğrafları.

"Bent-core" bileşiklerde yapıya kısa kiral terminal zincir yerine, dallanmış daha uzun terminal zincirin girmesi ile elde edilen **6b-H**, **6b-Cl**, **6b-Br** bileşiklerinde mesomorfik özelliğin değişmediği fakat **6b-CN** bileşiğinin enansiyotropik mesofaz gösterdiği gözlenmiştir. Kademeli olarak anisotropik katının ısıtılması ve isotropik sıvının soğutulması sırasında nematik faz ortaya çıkmıştır. Nematik faz "bent-core" yapılarında nadir gözlemlenen (Weissflog vd., 2001; Weissflog vd., 2004) ve uygulamalarda istenen bir mesofazdır. Seri **6b**'ye ait geçiş sıcaklıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.6'da sunulmuştur. Şekil 6.7'de **6b-CN**'nin nematik fazına ait mesofaz tekstürü görülmektedir.

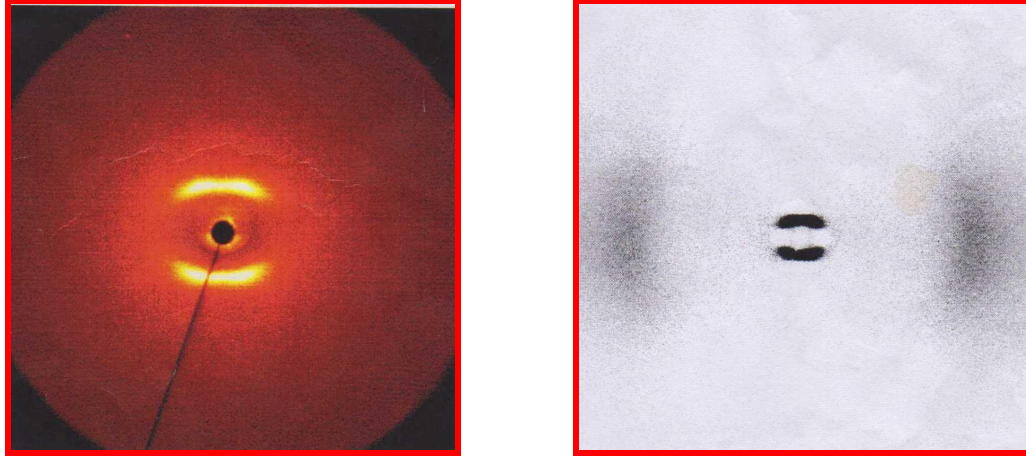


Şekil 6.6 Bileşik **6b**'nin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı.

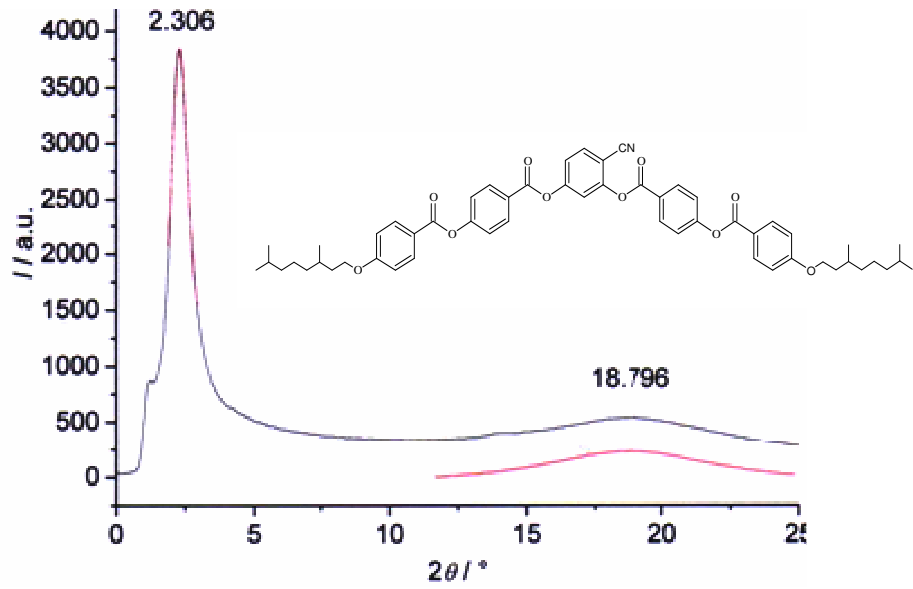


Şekil 6.7 Bileşik **6b-CN**'in soğutma sırasında, 53 °C'de nematik mesofazına ait tekstür fotoğrafı.

Mesogenik **6b-CN** bileşiği üzerine yapılan mesofaz X-ray incelemeleri, nematik mesofazı doğrulamıştır. Şekil 6.8'de **6b-CN**'nin X-ray kırınım diyagramı ve Guinier faz modeli görülmektedir.



(a)

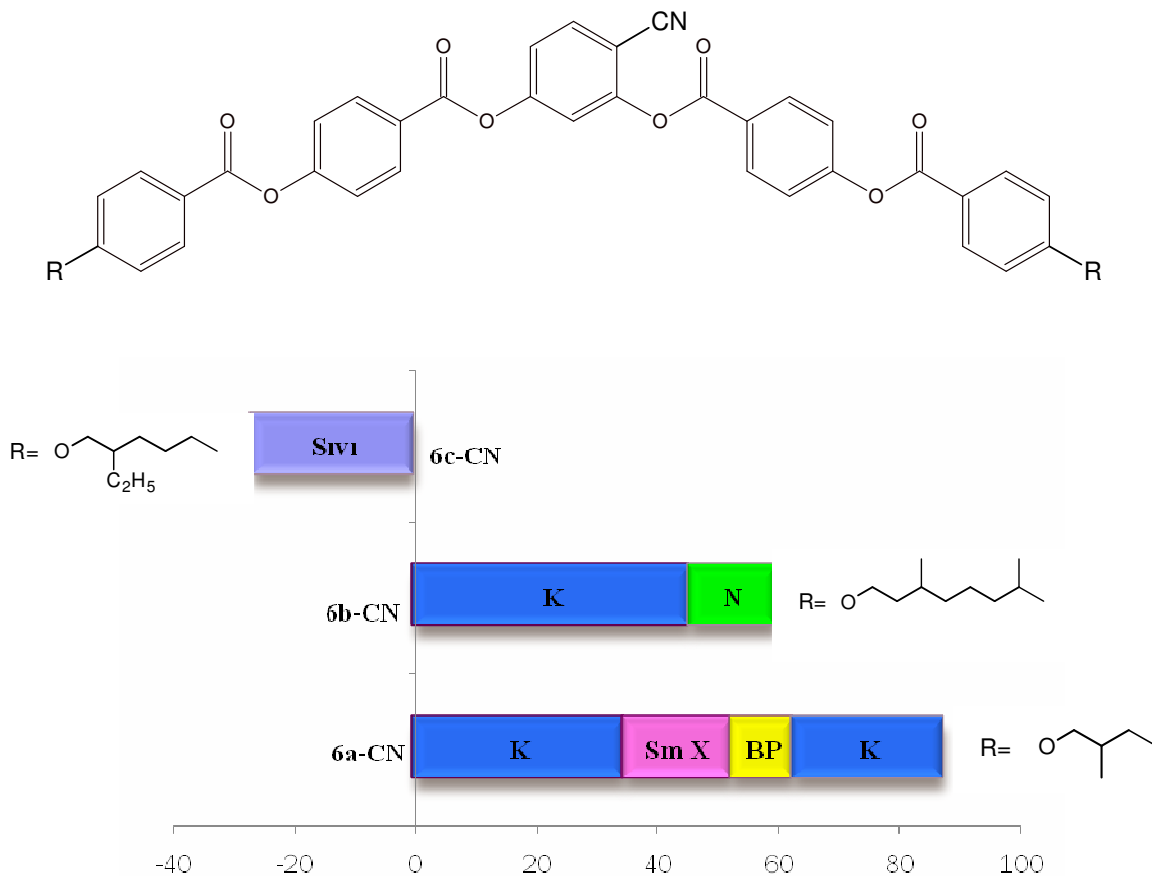


(b)

Şekil 6.8 **6b-CN**'nin (a) Guinier faz modeli ve (b) X-ray kırınım diyagramı.

2-Etilhekzil substitüe "bent-core" serisi **6c**, CN substitüe analoglarında dallanmış terminal zincirin mesomorfik özellikler üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla sentezlenmiştir. **6c-H** bileşiğinin PM ve DSC incelemelerinde analogları gibi mesomorfik özelliğe rastlanmamıştır. Bileşik 6c-CN'in ise -20 °C'nin altında eriyerek viskoz bir sıvı oluşturduğu görülmüştür.

Merkezi çekirdeğin 4-pozisyonunda CN grubuna sahip **6a-CN**, **6b-CN** ve **6c-CN** bileşiklerine ait geçiş sıcaklıklarını ve mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.9'da sunulmuştur. Mesomorfizmin ortaya çıkışında terminal zincirin uzunluğu, dallanmanın pozisyonu ve yeri önemli derecede rol oynamaktadır.



Şekil 6.9 **6a-c**'nin CN içeren analoglarına ait bar diyagramı.

Bükülmüş molekül geometrili bileşiklerin sahip oldukları substitüentin hacmindeki artış, tabakaların düzgün ve sıkı istiflenmesini önlediğinden molekülün erime sıcaklığında düşüş meydana getirmektedir (Lee vd., 2000). Bu veri ile paralel olarak, yeni sentezlenen **6a-c** bileşiklerinde substitüent hacmindeki artışa bağlı olarak erime sıcaklığında düşüş gözlenmiştir.

Geçiş sıcaklıklarındaki değişimlerin zincir uzunluğuna bağlı olduğuna yönelik bir genelleme yapabilmek için sistematik olarak sentezlenen bileşikler kendi aralarında incelenmelidir (Weissflog vd., 2001). Buna bağlı olarak **6a** ve **6b** serileri kendi aralarında incelendiğinde; terminal zincirin uzunluğundaki artışın erime sıcaklığında belirgin bir düşüşe sebep olduğu görülmektedir.

Muz şekilli bileşiklerde $\approx 120^\circ$ olması gereken eğim açısı; Br, Cl gibi elektronegatif atomların bent üniteye dahi olmaları ile bu değerin üzerine çıkmaktadır. Dolayısıyla molekülün kıvrımlı geometrisi bozularak, çubuksu molekül yapısına kaymaya başlamaktadır. Cl ve Br atomlarının elektronegativiteleri, tabakaların mesofaz oluşturacak şekilde istiflenmesi için yeterli olmadığından mesomorfik özelliğe rastlanmamıştır. Bu bileşiklerde kullanılan dallanmış terminal zincirin uzunluğu incelenen **6a, b** (X= H, Cl, Br) maddelerinde sıvı kristal özelliğın ortaya çıkması için yeterli olmamıştır. CN grubu içeren bent moleküllerde ise, α açısı aynı etki ile artış gösterirken, bu grubun Cl ve Br atomlarına göre daha yüksek elektron çekici özellikte olması, tabakalar arası elektrostatik etkilerin daha baskın hale gelmesine sebep olmaktadır. Sonuç olarak, oluşan sistemde moleküller arası çekim artmakta ve mesofaz oluşturacak şekilde istiflenmeye uğrayan molekül mesomorfik özelliğe sahip olmaktadır.

KAYNAKLAR

- Goodby, J.W., Bruce, D.W., Hird, M., Imrie, C., Neal, M., (2001), *J. Mater. Chem.*, 11:2631-2636.
- Priestley, E.B., Wojtowicz, P.J., Sheng, P., "Introduction To Liquid Crystals", (1975).
- Kumar, S., "Liquid crystals: Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions", Cambridge University Pres, (2001).
- Dierking, I., "Crystallisation of A Bent-Core Liquid Crystal Mesogen", (2001).
- Wang, A., "Discotic Liquid Crystal Phases", Department of Chemistry, University of Alabama (2007).
- Elliott, J., "Modelling of Liquid Crystalline Polymer Processing", (2005).
- Domenici, V., Geppi, M., Veracini, C. A., "NMR in Chiral and Achiral Smectic Phases: Structure, Orientational Order and Dynamics", (2007).
- Donino, B., Guillion, D., Deschenaux, Bruce, D.W., (2003), *Comprehensive Coordination Chemistry II* Eds. McCleverty, J.A., Meyer, T.J., Pergamon, Oxford.
- Espiret, P. Vd., (1992), *Coord. Chem. Rev.* 117:215
- Pelzl, G., Diele, S., Weissflog, W., (1999), *Adv. Mater.*, 11, No.9.
- Achten, R., Koudijs, A., Giesbers, M., Marcelis, A.T.M., Sudhölter, E.J.R., (2005), *Liquid Crystals*, 32:277-285.
- Achten, R., Koudijs, A., Giesbers, M., Marcelis, A.T.M., Sudhölter, E.J.R., (2005), "Liquid Crystalline Siloxane Oligomers with Banana Shaped Mesogens", 33. Arbeitstagung Flüssigkristalle, 2005, Paderborn.
- Achten, R., "Banana Shaped Liquid Crystals", Wageningen University, (2006).
- Reddy, R.A. ve Tschierske, C., (2006), *J. Mater. Chem.*, 16:907-961.
- Tschierske, C., *J. Mater. Chem.*, (2001), 11:2647-2671.
- Weissflog, W., Nadasi, H., Dunemann, U., Pelzl, G., Diele, S., Eremin, A., Kresse, H., (2001), *J. Mater. Chem.*, 11:2748-27589
- Weissflog, W., Sokolowski, S., Dehne, H., Das, B., Grande, S., Schröder, M., Eremin, A., Diele, S., Pelzl, G., Kresse, H., "Chiral ordering in the nematic and an optically isotropic mesophase of bent-core mesogens with a halogen substituent at the central core", (2004).
- Lee, C.K., Kwon, S.S., Chien, L.C., (2000), *Bull. Korean Chem. Soc.* 21, No.11.
- O'hare, D., Bruce, D.W., (1992), *Inorganic Materials*, Wiley.
- Fodor-Csorba, K., Vajda, A., Galli, G., Jakli, A., Demus, D., Holly, S., Baitz, E.G., (2002), *Macromol. Chem.*, 14:2499-2506.
- Nàdasi, H., PhD-Thesis, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 2004.

Niwaro, H., Nakata, M., Link, D. R., Takazoe, H., Watanabe, J., Tokyo Institute of Technology, Boulder Banana Workshop Archive, 2002.

Pelzl, G., Diele, S., Jäkl, A., Lischka, C., Wirth, I., Weissflog, W., (1999), *Liq. Cryst.*, 26, 135.

Marcerou, J. P., Achard, M. F., Bedel, J., Nguyen, H. T., Rouillon, J. C., Centre de Recherches Paul Pascal Bordeaux I University, Boulder Banana Workshop Archive, 2002.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] http://nobelprize.org/educational_games/physics/liquid_crystals/history/
- [2] <http://lct.informaworld.com/slct/title~db=all~tab=bookreviews~content=t713681230?id=0>
- [3] http://www.inamori-f.or.jp/laureates/k21_a_george/img/wksab_e.pdf
- [4] <http://liquidcrystals.co.uk/>
- [5] Filiz tez
- [6] <http://invsee.asu.edu/nmodules/liquidmod/welcome.html>
- [7] <http://plc.cwru.edu/>
- [8]: <http://dept.kent.edu/spie/liquidcrystals/maintypes.html>
- [9]http://home.arcor.de/stefan._lange/uni/in_rep_html/node2.html#SECTION00021000000000000000
- [10] <http://www.physik.tu-berlin.de/institute/OI/lc/lcs.html>
- [11] http://www.sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/Nematic_phase
- [12] <http://focus.aps.org/story/v13/st16>
- [13] <http://chirality.swarthmore.edu/LiqCrysRes/Description.htm>
- [14] http://commons.wikimedia.org/wiki/Liquid_crystal
- [15]http://www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/DisplayHTMLArticleforfree.cfm?JournalCode=CS&Year=2006&ManuscriptID=b506619k&Iss=1
- [16] <http://www.rsc.org/ej/CC/2009/b816624b/b816624b-f2.gif>
- [17] http://www.nanohedron.com/gallery_aprilmay.html
- [18] <http://www.americanthermal.com/liquid-crystal-thermometer.html>
- [19] <http://entertainment.howstuffworks.com/question443.htm>
- [20] <http://www.cnet.com.au/hometheatre/0,239025963,339271238-3s,00.htm>
- [21] <http://dept.kent.edu/spie/liquidcrystals/textures2.html>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 24.08.1984

Doğum yeri İstanbul

Lise 1998-2001 Şişli Kurtuluş Lisesi

Lisans 2002-2007 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2007-2009 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı

