

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİDİN ESASLI KİRAL KALAMİTİK SIVI KRİSTALLER

Deniz VARDAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN

Eş Danışman

Doç. Dr. Hale OCAK

Aralık, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİDİN ESASLI KİRAL KALAMİTİK SIVI KRİSTALLER

Deniz VARDAR tarafından hazırlanan tez çalışması 20.12.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Doç. Dr. Hale OCAK

Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Metin TÜLÜ, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL, Üye

İstanbul Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Piridin Esaslı Kiral Kalamitik Sıvı Kristaller başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Deniz VARDAR

İmza



Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun 116Z465 numaralı projesi ile desteklenmiştir.



*Aileme
ve
dostlarına*

TEŞEKKÜR

Tüm çalışmalarım boyunca bana hep yol gösteren, güler yüzünü hiç eksik etmeyen, motive eden, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, bilimsel bakış açısının nasıl olması gerektiğini anlamamı sağlayan, kendisini örnek aldığım çok değerli hocam Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte her zaman bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren, yardımlarını hiçbir zaman esirgeyemeyen, her türlü sıkıntıda destek olan, çok saygıdeğer hocam Doç. Dr. Hale OCAK'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında aynı laboratuvarı paylaştığımız Öğr. Gör. Dr. Gürkan KARANLIK, Arş. Gör. Ceren CAN'a ve bana hep destek olan arkadaşlarım Yüksek Kimyager Aykun ÖZKONSTANYAN, Kimyager Büşra YILDIZ ve Kimyager Merve GÜNDOĞDU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Her sürecimde yanımda olan, bana destek ve moral veren canım dostum Hekim Zeynep ÖZKAN'a, üniversite hayatım boyunca hep birlikte olduğum, çok güzel anılar biriktirdiğim canım dostum Kimyager Özge MUTLU, Ayşen GEDİKOĞLU, Nur AKARÇAY ve Yüksek Kimyager Yavuz Selim TOKSÖZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmaya 116Z465 numaralı araştırma projesi kapsamındaki desteğinden ötürü TÜBİTAK'a tekrar teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni maddi, manevi her konuda destekleyen, arkamda olan, eğitimime büyük katkılarda bulunan, çok sevdiğim canım anneme ve babama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deniz VARDAR

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
TABLO LİSTESİ	xvi
ÖZET	xviii
ABSTRACT	xx
1 Giriş	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	3
2 Sıvı Kristaller	5
2.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi.....	5
2.2 Sıvı Kristaller Hakkında Genel Bilgi.....	6
2.2.1 Sıvı Kristallerin Terminolojisi.....	8
2.2.2 Sıvı Kristallerin Kullanım Alanları.....	9
2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması.....	10
2.3.1 Mesofazı Oluşturma Şekline Göre Sıvı Kristaller.....	10
2.3.2 Molekül Geometrilerine Göre Sıvı Kristaller ve Mesofazları.....	12
3 Kalamitik (Çubuksu) Sıvı Kristaller	17
3.1 Kalamitik Moleküller Hakkında Genel Bilgi.....	17
3.2 Kalamitik Moleküllerin Mesofazları.....	18
3.2.1 Nematik Mesofaz (N).....	18

3.2.2	Smektik Mesofazlar (Sm).....	19
3.2.3	Kiral Kalamitik Sıvı Kristaller ve Fazları.....	21
3.3	Kalamitik Moleküllerde Yapı-Mesogenite İlişkisi.....	24
3.3.1	Merkezi Üniteler.....	24
3.3.2	Bağlayıcı Gruplar.....	28
3.3.3	Yandan Gelen Sübstitüentler.....	29
3.3.4	Terminal Sübstitüentler.....	31
3.4	Heteroatom İçeren Kalamitik Sıvı Kristaller.....	36
4	Materyal	40
4.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	40
4.2	Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler.....	43
4.2.1	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	43
4.2.2	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR).....	43
4.2.3	Polarizasyon Mikroskobu (PM).....	43
4.2.4	Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC).....	43
4.2.5	Kütle Spektroskopisi (MS).....	43
4.2.6	Elemental Analiz (EA).....	44
5	Deneysel Çalışma	45
5.1	Sentez ve Karakterizasyon.....	45
5.1.1	Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Karboksilik Asitlerin Sentezi	45
5.1.2	4-Alkiloksifenil-4'hidroksi benzoat Bileşiklerinin Sentezi	66
5.1.3	Polar Uçlu Kiral Kalamitik Bileşiklerin Sentezi.....	91
5.1.4	Cross-Coupling (Suzuki Coupling) Reaksiyonu ile Elde Edilen Yeni Kalamitik Mesogenlerin Sentezi.....	117
5.2	Mesomorfik Özellikler.....	142

5.2.1	Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Ester Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri.....	142
5.2.2	4-Alkiloksifenil 4'-(benziloksi/hidroksi)benzoat Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri.....	145
5.2.3	Polar Uçlu Kiral Kalamitik Bileşiklerin Mesomorfik Özellikleri.....	146
5.2.4	Cross-Coupling (Suzuki Coupling) Reaksiyonu ile Elde Edilen Yeni Kalamitik Mesogenlerin Mesomorfik Özellikleri.....	153
6	Sonuçlar ve Tartışma	161
6.1	Sentez ve Karakterizasyon	161
6.2	Mesomorfik Özellikler.....	175
6.2.1	Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Esterlerin Mesomorfik Özellikleri..	175
6.2.2	4-Alkiloksifenil 4'-(benziloksi/hidroksi)benzoat Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri.....	176
6.2.3	Polar Uçlu Kiral Kalamitik Bileşiklerin Mesomorfik Özellikleri.....	177
6.2.4	Cross-Coupling Reaksiyonu ile Elde Edilen Yeni Kalamitik Mesogenlerin Mesomorfik Özellikleri.....	178
7	Sonuç ve Öneriler	179
	Kaynakça	181
	Tezden Üretilmiş Yayınlar	186

SİMGE LİSTESİ

d	Dublet
d	Mesofaz tabakaları arasındaki uzaklık
α	Eğim açısı
δ	Kimyasal kayma değeri
Iso	İsotropik
J	Jiromanyetik sayı
K	Kristal
m	Multiplet
M	Bilinmeyen faz
n	Yönlendirici vektör
N	Nematik faz
N* (Ch)	Kiral nematik (kolesterik) faz
N _{Col}	Nematik kolumnar faz
N _D	Nematik diskotik faz
s	Singlet
Sm	Smektik faz
Sm*	Kiral smektik faz
SmA	Smektik A fazı
SmC	Smektik C fazı
SmC*	Kiral smektik C fazı
t	Triplet
q	Kuartet

KISALTMA LİSTESİ

Ar	Aromatik
APT	Attached Proton Test
BnCl	Benzilchlorür
¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
CDCl ₃	Dötero Kloroform
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
CHCl ₃	Kloroform
DCC	N,N'-Disikloheksilkarbodiimid
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
EtOH	Etanol
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
IR	Infrared
K ₂ CO ₃	Potasyum Karbonat
LCD	Liquid Crystal Display
MeOH	Metanol
MgSO ₄	Magnezyum Sülfat
Na ₂ SO ₄	Sodyum Sülfat
p-TosCl	p-Toluen Sülfonil Klorür
THF	Tetrahidrofuran
TLC	Thin Layer Chromatography
TMS	Tetrametilsilan

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Kolesteril benzoat molekülünün yapısı.....	5
Şekil 2.2	Katı, sıvı kristal ve sıvı fazda moleküllerin düzenlenmeleri	7
Şekil 2.3	Bir sıvı kristalin DSC termogramı.....	8
Şekil 2.4	Bazı sıvı kristallerin tekstür görüntüleri	9
Şekil 2.5	Sıvı kristallerin sınıflandırılması.....	10
Şekil 2.6	Sabunlarda misel oluşumu	11
Şekil 2.7	Fosfolipidlerde visel oluşumu.....	11
Şekil 2.8	Molekül geometrilerine göre sıvı kristallerin şematik gösterimi	12
Şekil 2.9	a) Diskotik sıvı kristal moleküllerinin genel yapıları b) Diskotik sıvı kristallere örnek bir molekül	13
Şekil 2.10	Nematik diskotik ve kolumnar diskotik mesofazların şekilsel gösterimleri.....	14
Şekil 2.11	“Bent-core” sıvı kristallerin şematik gösterimi	15
Şekil 2.12	Örnek bir “bent-core” molekülü.....	15
Şekil 2.13	4-Amino-1, 2, 4-triazol bileşiğinin tekstür görüntüsü.....	16
Şekil 3.1	Kalamitik sıvı kristallerin şematik gösterimi.....	17
Şekil 3.2	Örnek bir kalamitik molekül	18
Şekil 3.3	Nematik mesofazda moleküllerin yönelimsel düzeni ve nematik mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü.....	19
Şekil 3.4	Smektik A mesofazında moleküllerin yönelimsel düzeni ve SmA mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü.....	20
Şekil 3.5	Smektik B mesofazında moleküllerin yönelimsel düzeni ve SmB mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü.....	20
Şekil 3.6	Smektik C mesofazında moleküllerin yönelimsel düzeni ve SmC mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü.....	21
Şekil 3.7	Kiral nematik (kolesterik) mesofazda moleküllerin yönelimsel dizilimi ve N* mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü	22
Şekil 3.8	Örnek “blue faz” tekstür görüntüleri.....	22
Şekil 3.9	Kiral smektik C (SmC*) fazının heliks yapısı ve SmC* mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü	23
Şekil 3.10	Kalamitik moleküllerde sıklıkla kullanılan merkezi üniteler	25
Şekil 5.1	Piridin esaslı kalamitik bifenil karboksilik asitler olan Bileşik 4 ve 6'nın sentez şeması	45

Şekil 5.2	Bileşik 1'in ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	47
Şekil 5.3	Bileşik 2'nin ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	49
Şekil 5.4	Bileşik 3'ün ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	52
Şekil 5.5	Bileşik 3'ün ¹³ C-NMR (CDCl ₃) spektrumu	53
Şekil 5.6	Bileşik 3'ün FT-IR spektrumu	53
Şekil 5.7	Bileşik 4'ün ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	56
Şekil 5.8	Bileşik 4'ün ¹³ C-NMR (CDCl ₃) spektrumu	57
Şekil 5.9	Bileşik 4'ün FT-IR spektrumu	47
Şekil 5.10	Bileşik 5'in ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	60
Şekil 5.11	Bileşik 5'in ¹³ C-NMR (CDCl ₃) spektrumu	61
Şekil 5.12	Bileşik 5'in FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 5.13	Bileşik 6'nın ¹ H-NMR (DMSO-d ₆) spektrumu.....	64
Şekil 5.14	Bileşik 6'nın ¹³ C-NMR (APT) (DMSO-d ₆) spektrumu	65
Şekil 5.15	Bileşik 6'nın FT-IR spektrumu	64
Şekil 5.16	4-Alkiloksifenil-4'-hidroksi benzoat bileşiklerinin (15a, b) sentez şeması.....	66
Şekil 5.17	Bileşik 7'nin ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	68
Şekil 5.18	Bileşik 8'in ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	70
Şekil 5.19	Bileşik 9'un ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	72
Şekil 5.20	Bileşik 10a'nın ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	75
Şekil 5.21	Bileşik 10b'nin ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	75
Şekil 5.22	Bileşik 11a'nın ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	78
Şekil 5.23	Bileşik 11a'nın ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	78
Şekil 5.24	Bileşik 12'nin ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	80
Şekil 5.25	Bileşik 13'ün ¹ H-NMR (DMSO-d ₆) spektrumu.....	82
Şekil 5.26	Bileşik 14a'nın ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	85
Şekil 5.27	Bileşik 14b'nin ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	85
Şekil 5.28	Bileşik 15a'nın ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	88
Şekil 5.29	Bileşik 15a'nın ¹³ C-NMR (CDCl ₃) spektrumu	88
Şekil 5.30	Bileşik 15b'nin ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	90
Şekil 5.31	Bileşik 15b'nin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) spektrumu	90
Şekil 5.32	Polar uçlu kiral kalamitik bileşiklerin (17, 19 ve 20) sentez şeması ...	91

Şekil 5.33	Bileşik 16'nın ¹ H-NMR (DMSO-d ₆) spektrumu	93
Şekil 5.34	Bileşik 17a'nın ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	96
Şekil 5.35	Bileşik 17a'nın ¹³ C-NMR (APT) (CDCl ₃) spektrumu	97
Şekil 5.36	Bileşik 17a'nın FT-IR spektrumu	97
Şekil 5.37	Bileşik 17b'nin ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	99
Şekil 5.38	Bileşik 17b'nin ¹³ C-NMR (APT) (CDCl ₃) spektrumu	100
Şekil 5.39	Bileşik 17b'nin FT-IR spektrumu.....	100
Şekil 5.40	Bileşik 18'in ¹ H-NMR (DMSO-d ₆) spektrumu.....	102
Şekil 5.41	Bileşik 19a'nın ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	105
Şekil 5.42	Bileşik 19a'nın ¹³ C-NMR (APT) (CDCl ₃) spektrumu	105
Şekil 5.43	Bileşik 19a'nın FT-IR spektrumu	106
Şekil 5.44	Bileşik 19a'nın MS spektrumu	106
Şekil 5.45	Bileşik 19b'nin ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	108
Şekil 5.46	Bileşik 19b'nin ¹³ C-NMR (APT) (CDCl ₃) spektrumu	108
Şekil 5.47	Bileşik 19b'nin FT-IR spektrumu.....	109
Şekil 5.48	Bileşik 19b'nin MS spektrumu	109
Şekil 5.49	Bileşik 20a'nın ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	112
Şekil 5.50	Bileşik 20a'nın ¹³ C-NMR (CDCl ₃) spektrumu	113
Şekil 5.51	Bileşik 20a'nın FT-IR spektrumu	113
Şekil 5.52	Bileşik 20b'nin ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	115
Şekil 5.53	Bileşik 20b'nin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) spektrumu	116
Şekil 5.54	Bileşik 20b'nin FT-IR spektrumu.....	116
Şekil 5.55	Cross-coupling (Suzuki coupling) reaksiyonu ile elde edilen yeni kalamitik mesogenlerin (21-22-23a,b) sentez şeması.....	117
Şekil 5.56	Bileşik 21a'nın ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	121
Şekil 5.57	Bileşik 21a'nın ¹³ C-NMR (APT) (CDCl ₃) spektrumu	122
Şekil 5.58	Bileşik 21a'nın FT-IR spektrumu	122
Şekil 5.59	Bileşik 21b'nin ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	124
Şekil 5.60	Bileşik 21b'nin ¹³ C-NMR (APT) (CDCl ₃) spektrumu	125
Şekil 5.61	Bileşik 21b'nin FT-IR spektrumu.....	125
Şekil 5.62	Bileşik 22a'nın ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	129
Şekil 5.63	Bileşik 22a'nın ¹³ C-NMR (APT) (CDCl ₃) spektrumu	129

Şekil 5.64	Bileşik 22a'nın FT-IR spektrumu	130
Şekil 5.65	Bileşik 22a'nın MS spektrumu	130
Şekil 5.66	Bileşik 22b'nin ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	132
Şekil 5.67	Bileşik 22b'nin ¹³ C-NMR (APT) (CDCl ₃) spektrumu	132
Şekil 5.68	Bileşik 22b'nin FT-IR spektrumu	133
Şekil 5.69	Bileşik 22b'nin MS spektrumu	133
Şekil 5.70	Bileşik 23a'nın ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	137
Şekil 5.71	Bileşik 23a'nın ¹³ C-NMR (APT) (CDCl ₃) spektrumu	138
Şekil 5.72	Bileşik 23a'nın FT-IR spektrumu	138
Şekil 5.73	Bileşik 23b'nin ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	140
Şekil 5.74	Bileşik 23b'nin ¹³ C-NMR (APT) (CDCl ₃) spektrumu	141
Şekil 5.75	Bileşik 23b'nin FT-IR spektrumu	141
Şekil 5.76	Bileşik 3'ün ısıtma-soğutma DSC termogramları ve mesofaz tekstürü	143
Şekil 5.77	Bileşik 5'in ısıtma-soğutma DSC termogramları ve mesofaz tekstürü.....	143
Şekil 5.78	Bileşik 17a'nın ısıtma-soğutma DSC termogramları ve kristal görüntüsü.....	148
Şekil 5.79	Bileşik 17b'nin ısıtma-soğutma DSC termogramları ve mesofaz tekstürü	149
Şekil 5.80	Bileşik 19a'nın ısıtma-soğutma DSC termogramları ve soğutma sırasındaki mesofaz tekstürleri.....	150
Şekil 5.81	Bileşik 19b'nin ısıtma-soğutma DSC termogramları ve mesofaz tekstürü	151
Şekil 5.82	Bileşik 20a'nın soğutma sırasında; 48 °C'deki kristal görüntüsü	152
Şekil 5.83	Bileşik 20b'nin soğutma sırasında; 39 °C'deki kristal görüntüsü.....	152
Şekil 5.84	Bileşik 21a'nın ısıtma sırasında; 205 °C'de M ₁ mesofaz tekstürü.....	155
Şekil 5.85	Bileşik 21b'nin ısıtma DSC termogramı ve soğutma sırasında 142 °C'de mesofaz tekstürü.....	156
Şekil 5.86	Bileşik 22a'nın ısıtma-soğutma DSC termogramları ve soğutma sırasındaki mesofaz tekstürleri.....	157
Şekil 5.87	Bileşik 22b'nin ısıtma-soğutma DSC termogramları ve soğutma sırasındaki mesofaz tekstürleri.....	158
Şekil 5.88	Bileşik 23a'nın ısıtma-soğutma DSC termogramları ve soğutma sırasındaki mesofaz tekstürleri.....	159

Şekil 5.89	Bileşik 23b'nin ısıtma-soğutma DSC termogramları ve soğutma sırasındaki mesofaz tekstürü	160
Şekil 6.1	Piridin esaslı kalamitik bifenil karboksilik asit Bileşik 4 ve 6'nın sentez şeması.....	162
Şekil 6.2	4-Alkiloksifenil 4'-hidroksi benzoat (15) bileşiklerinin sentez şeması.....	163
Şekil 6.3	Piridin esaslı çok halkalı kalamitik mesogenler için denenen ilk sentez şeması.....	165
Şekil 6.4	Polar uçlu kiral kalamitik Bileşik 17, 19, 20'nin sentez şeması	166
Şekil 6.5	Cross-coupling (Suzuki coupling) reaksiyonu ile elde edilen yeni kalamitik mesogenler Bileşik 21-23'ün sentez şeması	166
Şekil 6.6	Bileşik 19a'nın MS spekturumu	173
Şekil 6.7	Bileşik 19b'nin MS spekturumu	173
Şekil 6.8	Bileşik 22a'nın MS spekturumu	174
Şekil 6.9	Bileşik 22b'nin MS spekturumu	174
Şekil 6.10	Piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşikleri 3 ve 5'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı	175
Şekil 6.11	4-Alkiloksifenil 4'-(benziloksi/hidroksi)benzoat 14 ve 15'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı	176
Şekil 6.12	Polar uçlu kiral kalamitik bileşikler 17, 19 ve 20'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı	177
Şekil 6.13	Piridin esaslı çok halkalı yeni kalamitik bileşik 21-23'ün mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.....	178

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	Kalamitik moleküllerin merkezi ünitesindeki halka sayısı artışının erime noktasındaki artışın gözlenmesi.....	26
Tablo 3.2	Kalamitik moleküllerin merkezi ünitesindeki aromatik halkalarda heteroatom varlığının mesomorfizme etkisi.....	27
Tablo 3.3	Bağlayıcı grup varlığının mesomorfizme olan etkisi.....	28
Tablo 3.4	Bağlayıcı grup farklılığının mesomorfizme olan etkisi.....	29
Tablo 3.5	Merkezi ünite üzerindeki aromatik halkada yanıl süstitüentin mesogeniteye etkisi.....	30
Tablo 3.6	Merkezi ünite üzerindeki aromatik halkada yandan gelen polar grupların mesomorfizme etkisi.....	30
Tablo 3.7	Terminal süstitüentlerde alifatik hidrokarbon zincirindeki karbon sayısının etkisi.....	32
Tablo 3.8	Terminal zincirdeki polar uç gruplarının faz geçiş sıcaklıklarına ve mesofaz türüne etkisi.....	33
Tablo 3.9	Polar uç gruplarının mesomorfizme olan etkisi.....	33
Tablo 3.10	Ester bağlantı yönünün ve polar uç süstitüentlerin mesomorfizme olan etkisi.....	34
Tablo 3.11	Bağlayıcı grup ve polar uç grup etkisi.....	35
Tablo 3.12	Alifatik uç grubun uzunluğunun ve polar uç grup farklılığının mesomorfizme etkisi.....	35
Tablo 3.13	Merkezi ünite üzerindeki heteroatom varlığının faz geçiş sıcaklıklarına ve mesofaz türüne etkisi.....	37
Tablo 3.14	Heteroatom içeren bifenil yapılarında faz geçiş sıcaklıklarının ve mesofaz türünün incelenmesi.....	38
Tablo 3.15	Piridin halkası içeren kalamitik bileşiklerde azotun ve pozisyonunun faz geçiş sıcaklıklarına ve mesofaz türüne etkisi.....	39
Tablo 4.1	Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları.....	40
Tablo 5.1	Piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşiklerinin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri.....	146
Tablo 5.2	Bileşik 14a, b ve 15a, b'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve mesofazları (kJ mol ⁻¹) değerleri.....	149

Tablo 5.3	Polar uçlu kiral kalamitik bileşikler 17a, b, 19a, b ve 20a, b'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi ^a (kJ mol ⁻¹) değerleri.....	151
Tablo 5.4	Bileşik 21a,b, 22a,b, 23 a,b'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi (kJ mol ⁻¹) değerleri	158
Tablo 6.1	Üç halkalı kalamitik Bileşik 17 ve 19'un CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	171
Tablo 6.2	Üç halkalı kalamitik Bileşik 17 ve 19'un CDCl ₃ 'de alınan ¹³ C-NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	172
Tablo 6.3	İki halkalı kalamitik Bileşik 20'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların ve karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	173
Tablo 6.4	Bileşik 21 ve 22'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	174
Tablo 6.5	Bileşik 21 ve 22'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹³ C-NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	175
Tablo 6.6	Bileşik 23a ve 23b'nin CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumlarında yapı için önemli proton ve karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	176

Piridin Esaslı Kiral Kalamitik Sıvı Kristaller

Deniz VARDAR

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN

Eş-Danışman: Doç Dr. Hale OCAK

Sıvı kristaller (LC), özellikle sensör, gösterge (LCD), optik ve biyoaktif malzemeler gibi modern teknolojik uygulamaların özünü oluşturmaktadır. Sıvı kristallerde molekül yapısı, yapıdaki fonksiyonel gruplar ve heliksel süper yapılara neden olan kiralite, teknolojide istenen mesomorfik davranışın ortaya çıkışında önemli rol oynamaktadır. En yaygın kullanılan kalamitik (çubuksu) sıvı kristallerin yapısı, temel olarak sert aromatik çekirdeklerden ve esnek alkil uç zincirlerinden oluşur. Bu tip mesogenlerde bağlantı grupları, sert çekirdek ünitesi ve yan zincirlerde yapılan küçük değişiklikler, moleküler düzenlenmede dikkat çekici değişimlere neden olmaktadır.

Kalamitik moleküllerde heteroatomun aromatik halkaya girişi, sayısı ve pozisyonu, polarize edilebilirliği ve bazende molekülün geometrik şeklini etkiler ve bunun sonucu olarak, mesofazın tipi, faz geçiş sıcaklıkları, dielektrik gibi mesogenlerin

fiziksel özelliklerini değiştirilebilir. Bu amaçla, çubuksu molekül geometrisini oluşturan sert çekirdekte piridin halkası kullanılarak, ilginç mesomorfik davranışlar hedeflenmiştir. Tez çalışmasında, piridin esaslı kalamitik mesogenlerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, esnek kiral ve/veya düz uç zincirlere sahip ester bağlayıcı gruplarla birleştirilen iki, üç ve dört aromatik çekirdekten oluşan piridin türevi yeni mesogenik bileşikler sentezlenmiştir. Yeni kalamitik moleküller, spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS, EA) karakterize edilerek mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristal, çubuksu moleküller, kiralite, piridin esaslı ekirdek.



Pyridine Based Chiral Calamitic Liquid Crystals

Deniz VARDAR

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Advisor: Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN

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

Liquid crystals (LC) especially represent the essence of modern technological applications such as sensors, display (LCD), optic and bioactive materials. In liquid crystals, the molecular structure, the functional groups in structure and chirality which gives rise to the helical super structures play a significant role in the occurrence of the mesomorphic behaviour which is desired in technology. The structure of calamitic liquid crystals which are widely used is basically composed of rigid aromatic cores and flexible terminal alkyl chains. In this type of mesogens, the slight changes in linking groups, rigid aromatic core and side chains give rise to drastic difference on molecular arrangement.

In calamitic liquid crystals, the introduction of heteroatom into aromatic ring, the number and position of heteroatoms affect the polarizability and the geometric shape of molecule in some cases and as a result of this, it changes physical properties

such as mesophase type, phase transition temperatures and dielectric properties. In this respect, the interesting mesomorphic behaviours are aimed by using pyridine ring in rigid core which composes the rod-like molecule geometry.

In the study of thesis, the design, synthesis and characterization of pyridine based calamitic mesogens have been carried out. For this purpose, pyridine derivative new mesogenic compounds which carry flexible chiral and/or straight terminal chains and are composed of two, three and four aromatic cores to were linked with ester linking groups have been synthesized. New calamitic molecules were characterized by spectroscopic methods (IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS, EA) and their mesomorphic properties were investigated by polarized optical microscopy (PM) and differential scanning calorimetry (DSC).

Keywords: Liquid crystal, calamitic molecules, chirality, pyridine based core.

1.1 Literatür Özeti

Maddenin hem kristal katı kadar düzenli, hem de sıvı kadar akışkanlık özelliğini bir arada bulunduran sıvı kristaller, ileri organik malzemeler olup gösterge teknolojisinde, organik yarıiletkenlerde, çeşitli sensörlerde, biyoaktif malzemelerde ve optiksel aygıt uygulamalarında geniş kullanım alanına sahiptirler [1]. Bu uygulamaların arkasındaki temel prensip, elektrik ya da magnetik alan gibi dış uyarıcılarla sıvı kristallerin yönelimlerinin kontrol edilebilmesidir [2].

Sıvı kristallerde yapı-mesogenite ilişkisini anlamak için yapılan çalışmalar, sıvı kristal moleküllerin tasarımında önemli iyileştirmelere yol açmıştır. Farklı molekül geometrili sıvı kristaller sınıfı içerisinde, çubuksu (kalamitik) sıvı kristaller, basit moleküler yapısı ve elektrik ve magnetik alan gibi dış uyarıcı etkilere hassas olmaları sayesinde yoğun olarak araştırılan ve uygulamada yer alan mesogenlerdir [3]. Kalamitik moleküllerde uç ünitelerin çeşitlendirilmesiyle (uç zincirlerin türü ve uzunluğunun değişimi, kiralitenin varlığı veya polar grup kullanımı vb.) sıvı kristal özelliklerde büyük değişimler oluşturulabilmektedir [4]. Kalamitik yapılar, genellikle çekirdeğin uç pozisyonlarında esnek zincirin bulunduğu merkezi ünitelerden oluşur. Bu merkezi üniteler yapıya sertlik ve kimyasal olarak kararlılık kazandırır. Bu yapısal sertlik, birbirlerine direkt olarak veya bağlayıcı gruplarla bağlanan çeşitli halka yapılarıyla oluşturulur [5]. Kalamitik moleküllerde heteroatomun aromatik halkaya girişi, sayısı ve pozisyonu, polarize edilebilirliği ve bazende molekülün geometrik şeklini etkiler ve bunun sonucu olarak, mesofazın tipi, faz geçiş sıcaklıkları, dielektrik gibi mesogenlerin fiziksel özelliklerini değiştirebilir.

Bir çubuksu sıvı kristal molekül tasarımında, molekülün uzunluğunu belirleyen aromatik halkaların sayısı, bu birimlerin bağlanmasında kullanılan bağlayıcı ünitelerin türü, polar süstitüentlerin aromatik çekirdeklerde varlığı ve uçlardaki

esnek alifatik zincirlerin türü, mesofaz çeşitliliğini ve türünü belirleyen önemli faktörlerdir [5].

Kalamitik molekülde en çok kullanılan terminal gruplar uzun alkil ve alkiloksi zincirleridir. Bunlar molekülde bulunan sert çekirdek ünitesine esneklik özelliği sağlayarak molekülün erime noktasının düşmesinde önemli rol oynamakla birlikte mesofaz oluşumuna da büyük katkılar sağlamaktadır. Ayrıca yapıda bulunan herhangi bir polar uç grup (siyano veya halojen vb.) ise yüksek polariteye sahip olduğundan daha düzenli bir mesofaz oluşumuna yardımcı olur ve moleküler istiflenmeye katkı sağlayarak mesofazda olumlu sonuçlara yol açabilmektedir [6].

Kiral sıvı kristaller; mesofazları ve teknolojik uygulamaları nedeniyle ilgi çekici araştırma konularından biridir. Kiral smektiklerin sahip olduğu polar düzenlenme sayesinde, mikrosaniye aralığında çevrilme davranışı göstermeleri bu materyalleri yüksek çözünürlüklü ekranlarda ve elektro-optiksel aygıtlarda kullanımlarını mümkün kılmaktadır [7].

Sıvı kristallerde, molekülde kiral bir merkezin varlığı; direktör alanının bir iç heliksel yapısının oluşması ve kendiliğinden polarizasyon sergilemesine ve bunun sonucunda mesofazlarda eşsiz özelliklerin ortaya çıkmasına neden olabilir. Kiral merkez, merkezi sert çekirdek üzerine kiral bir segment olarak terminal zincirlere ve esnek bağlayıcı üniteler üzerine yerleştirilebilir [8]. Kiral merkez içeren bir zincirin moleküler yapıya girişiyle, moleküllerin eksenleri boyunca heliksel bir düzenlenme ortaya çıkmaktadır ve bu durum uygulamalarda aranan özelliklere sahip olabilecek sıvı kristal malzemelerin eldesinde başvurulan başlıca yollardan biridir [9].

Tez çalışmasında, piridin esaslı kalamitik mesogenlerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, esnek kiral ve/veya düz uç zincirlere sahip ester bağlayıcı gruplarla birleştirilen iki, üç ve dört aromatik çekirdekten oluşan piridin türevi yeni moleküller sentezlenmiştir. Polar uç gruba sahip çubuksu bileşikler de elde edilerek yapı-mesogenite etkisi incelenmiştir. Yeni bileşikler spektroskopik yöntemlerle karakterize edilerek mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile incelenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Sıvı kristal özelliğe sahip olabilecek yeni moleküllerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonunu amaçlayan tez çalışmasında, piridin esaslı yeni çubuksu mesogenlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan çubuksu molekül geometrili bileşiklerde yapı-mesogenite ilişkisini incelemek amacıyla yapısal farklandırmalar yapılmıştır. Bu mesogenik seriler 6 açıdan incelenmiştir:

1. Terminal grubun uzunluğunun mesomorfik özellikler üzerine etkisi,
2. İki farklı kiral zincirin mesofaz davranışına etkisi,
3. Çubuksu sert çekirdekte bulunan aromatik halka sayısının mesomorfik özellikler üzerine etkisi,
4. Piridin halkasının sert çekirdek ünitesine girişinin mesogeniteye etkisi,
5. Merkezi çekirdekte yer alan heterohalkada azot pozisyonunun farklılığının mesomorfik özellikler üzerine etkisi,
6. Polar uç grupların (-Br ve -Cl) güçlü elektronegatifliği ve polaritesinin sıvı kristal davranışlara etkisi.

Geniş termal aralıkta mesofaz gösterebilecek ve molekülde gerçekleştirilecek çeşitlendirmelerle teknik uygulamalarda istenilen fiziksel özellikleri karşılayabilecek moleküllerin sentezinin hedeflendiği çalışmada, elde edilen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu spektroskopik ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS, FT-IR) ve EA yöntemleriyle gerçekleştirilmiş, sıvı kristal özellikleri Polarizasyon Mikroskopu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ile araştırılmıştır.

1.3 Hipotez

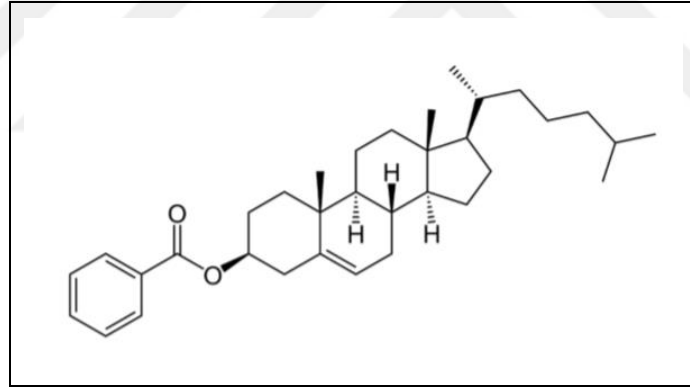
Sıvı kristallerde yapı-mesogenite ilişkisi mesomorfizmi doğrudan etkilediğinden sıvı kristaller için molekül tasarımı oldukça önemli bir role sahiptir. Bu sebeple en uygun sıvı kristal tasarımının bir sistematığe oturturulması ve uygulama alanındaki optimizasyonun sağlanması için çalışılmaktadır. Molekül yapısındaki terminal grupların uzunluğu, dallanmış olup olmamaları, kiralite barındırıp barındırmamaları, bağlayıcı grupların türü, merkezi ünitenin yapısı, molekül yapısında herhangi bir heteroatomun varlığı gibi etkenler farklı mesogenik sonuçlar

oluşturmaktadır. Yapılan literatür araştırmalarının bir sonucu olarak, dizayn edilen yeni sıvı kristallerde,

1. Terminal grubun farklılığının sıvı kristalin geçiş sıcaklıklarında değişimlere neden olacağı,
2. Kiral terminal grupların mesomorfime olumlu etkisi olacağı,
3. Piridin esaslı bifenil merkezi üniteye sahip bileşiklerde, bifenil ünitesinin ve kararlı ester bağından dolayı, tabakalı düzene sahip smektik mesofazların gözleneceği,
3. Polar uç grupların mesogeniteyi etkileyeceği,
4. Merkezi çekirdek ünitesinde bir heteroatomun varlığının mesofaz kararlılığının arttıracadı düşünölmüştür.

2.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi

Sıvı kristaller ilk olarak kendisini 1888 yılında, Prag'daki Alman Teknik Üniversitesi'nde botanikçi olan Friedrich Reinitzer'in yapıları o zamanlar tam olarak aydınlatılamamış olan kolesterol türevlerinin üzerinde çalıştığı sıralarda, kolesteril benzoat bileşiğinin erime noktasındaki ilginç durum ile göstermiştir (bkz. Şekil 2.1) [1]. Reinitzer, kolesteril benzoat bileşiğinin erime noktasının 145.5 °C olduğunu görmüş, ancak 178.5 °C'de sanki ikinci bir erime noktası olduğunu gözlemlemiştir. Reinitzer, iki erime noktası arasındaki sıcaklıkta bileşiğin süt gibi bulanık bir sıvı olduğunu, 178.5 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda ise berrak olduğunu farketmiştir [10].



Şekil 2.1 Kolesteril benzoat molekülünün yapısı.

Tüm bu gelişmeler yaşanırken aynı tarihlerde fizik profesörü olan Otto Lehmann çeşitli maddelerin optik özelliklerini incelemek için polarizasyon mikroskopunu geliştirme konusunda çalışmaktadır. Bunun üzerine Reinitzer, Lehmann ile iletişime geçerek elde ettiği kolesteril benzoat maddesinden çeşitli örnekleri ona yollamıştır. Lehmann bu bileşiği polarize ışık altında incelediğinde faz geçişi sırasında mor, mavi gibi renkli görünümünün elde edildiğini ve kendi maddeleri ile Reinitzer'in gönderdiği maddelerin sıcaklık değişimi ile benzer özellikler gösterdiği sonucuna varmıştır. Bunun üzerine Lehmann bu özellikleri gösteren maddeler için ilk olarak

"yumuşak kristal", sonra ise "akışkan kristal" terimlerini kullanmaya başlar. Daha sonraları ise bu ara fazların hem sıvı hem de katı halin özelliklerini göstermesi nedeniyle "sıvı kristal" terimi kullanılmaya başlanmıştır [6].

Reinitzer ve Lehmann'ın yaptığı bilimsel çalışmalar sonucunda keşfedilen sıvı kristallerin adlandırılması konusu ilk günlerden itibaren tartışmalara yol açmıştır. Hatta bir dizi tanınmış bilim adamı tarafından sıvı kristal terimine ve varlığına şiddetle karşı çıkmıştır. Ancak 20. yüzyılın başlarında pek çok madde sentezlenip özellikleri incelendiğinde sıvı kristaller kabul görmeye başlamıştır [11].

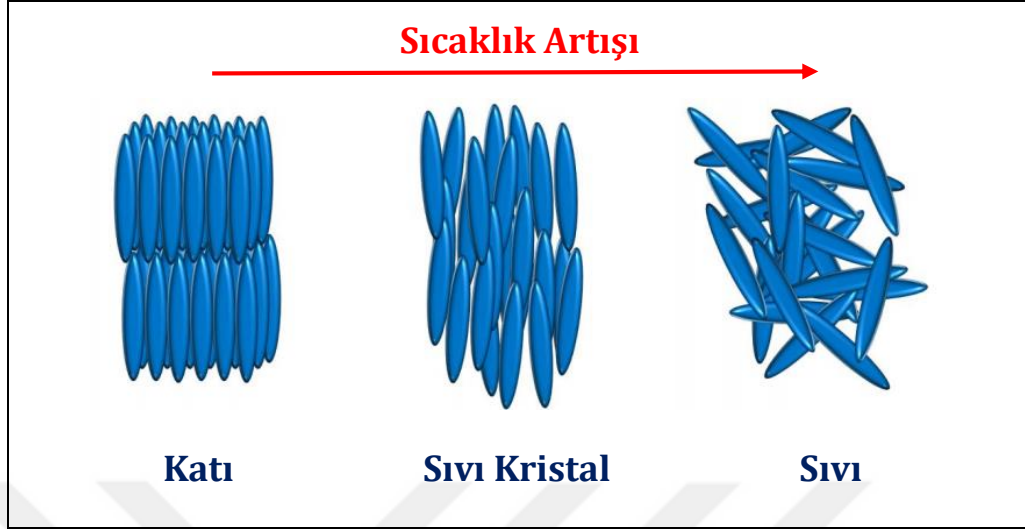
Savaş yılları diğer bazı bilimsel çalışmalar gibi sıvı kristal alanındaki çalışmalarında duraklamasına sebep olmuştur. 1960'larda ise ABD'de Glenn Brown Üniversitesi'nde Sıvı Kristal Enstitüsü'nün kurulması, SSCB'de Chistyakov ve İngiltere'de George Gray'ın çalışmaları sıvı kristal çalışmalarının tekrar aktif hale gelmesini sağlamıştır [12].

1960'ların sonlarından itibaren, sıvı kristallerin çeşitli uygulamalarda kullanımının olabileceğinin farkedilmesiyle sıvı kristallere büyük ilgi oluşmaya başlamıştır. 1970'lerin sonu 1980'lerin başlarında sıvı kristal ekran (LCD) endüstrisinde önemli gelişmeler yaşanmaya başlanmıştır [12].

2.2 Sıvı Kristaller Hakkında Genel Bilgi

Doğadaki maddeler, atomların veya moleküllerin hareketliliğine bağlı olarak, maddenin halleri olarak gruplandırılmıştır. Çoğu madde katı, sıvı ve gaz halleri olmak üzere üç farklı halde bulunur. Bu üç kategori çok iyi tanımlanmış gibi görünse de, farklı haller arasındaki sınırlar her zaman açık değildir. Bilinen üç durumun yanı sıra çok sayıda ara fazlar mevcuttur. Bunlardan biri ise katı ve sıvı faz arasındadır. Bu yapılar, katılardaki gibi yönelimsel pozisyon ve düzlemlerini korurken sıvılardaki gibi akışkan olup hareket edebilir. Bu tür özellikleri gösteren ara hale "sıvı kristal" denir. Sıvı kristaller katı ve sıvı faz arasındaki bazı maddelerde gözlenebilen bir ara fazdır. Başka bir deyişle sıvı kristallere, anisotropik ve düzenli yönelmiş sıvılardır diyebiliriz. Sıvı kristal fazı her madde için geçerli değildir. Sadece moleküler düzen olarak uygun materyaller sıvı kristal faz gösterebilmektedir. Bu nedenle sıvı kristaller için katı, sıvı, gaz ve plazma fazları gibi

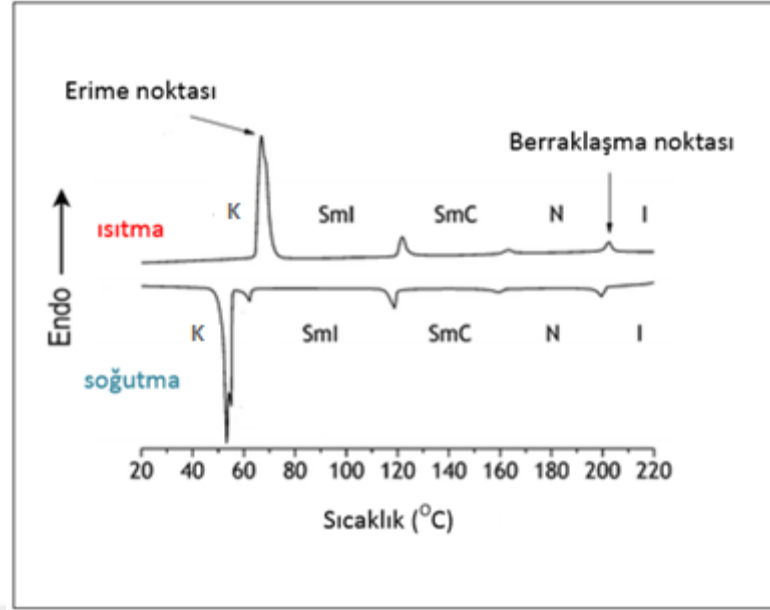
maddenin bir hali değil, bazı maddeler için bir ara fazdır denir [6]. Şekil 2.2’de katı, sıvı kristal ve sıvı halde moleküllerin düzenlenmeleri verilmiştir.



Şekil 2.2 Katı, sıvı kristal ve sıvı fazda moleküllerin düzenlenmeleri [13].

Maddenin sıvı kristal halinde moleküllerarası kuvvetler katı haline göre daha zayıftır. Bu yüzden bazı yönlerde gelişigüzel, bazı yönlerde ise düzenli bir molekül düzenlenme oluşturur. Moleküller hala tabakalar halindedir fakat her tabakada gelişigüzel dizilmişlerdir. Tabakalar içinde moleküller hatta tabakalar birbiri üzerinden kayabilmektedirler. İşte bu durum sıvı kristallere hareketlilik ve sıvıların karakteristiği olan akışkanlık özelliğini kazandırmış olur [6].

Sıvı kristallerin yapı tayininde ve karakterizasyonunda üç temel yöntem kullanılır. Bunların ilki olan Polarizasyon Mikroskobu (PM), sıvı kristallerin polarize ışığı kırması özelliği sayesinde mesofaz türlerinin aydınlatılmasında ve sıcaklık kontrolü ile fazlar arasındaki geçiş sıcaklığının belirlenmesinde kullanılır. İkinci yöntem olan Diferansiyel Tarama Kalorimetresinde (DSC) fazlar arasındaki geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri daha kesin olarak hesaplanır. Şekil 2.3’de bir sıvı kristalin DSC termogramı örnek olarak verilmiştir. Son olarak X-ışını kristalografisi (XRD) ile mesofazların üç boyutlu yapıları hakkında bilgiler edinilir.



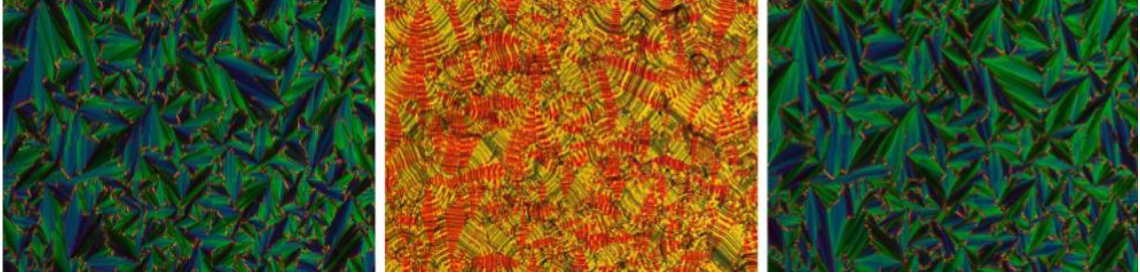
Şekil 2.3 Bir sıvı kristalin DSC termogramı [14].

2.2.1 Sıvı Kristallerin Terminolojisi

Sıvı kristal fazları **mesofaz**, bu fazları gösteren maddeler ise **mesogen** olarak adlandırılır. **Anisotropi** kavramı ise, maddenin özelliklerinin (kırılma indisi, sertlik, mekanik sağlamlık, ısı ve elektrik iletkenliği) ölçme yönüne yani moleküllerin pozisyonuna bağlı olmasıdır. Kristal katılardaki taneciklerin düzeni, anisotropiye yol açmaktadır. Sıvı ve gazlarda ise, tanecikler gelişigüzel dağıldığından maddenin bu özellikleri ölçme yönünden bağımsızdır. Bu duruma ise **isotropi** denmektedir [9]. Sıvı kristaller ise katıların anisotropik özelliğine sahip olup sıvıların da akışkanlık özelliğini taşımaktadır. Bu yüzden bu ara faza termodinamik açıdan farklı “anisotropik akışkanlar” denmektedir. Ayrıca maddenin kristal fazdan mesofaza geçiş sıcaklığına **erime noktası**, maddenin mesofazdan isotropik faza geçiş sıcaklığına ise **berraklaşma noktası** denilmektedir [15].

Bir maddenin, katı ve isotropik fazlar arasında birden fazla mesofaz gösterme özelliği **polimorfizm**, bu özelliği gösteren maddeler ise **polimorfiz** (polimesomorfiz) olarak adlandırılır.

Polarizasyon mikroskopunda gözlenen motifler ise **tekstür** olarak adlandırılır. Tekstürler, mesofazın tanınmasına olanak sağladığından sıvı kristaller açısından vazgeçilmez verileri oluşturmaktadır. Şekil 2.4'de bazı sıvı kristal tekstürleri örnek olarak verilmiştir.



Şekil 2.4 Bazı sıvı kristallerin tekstür görüntüleri [16].

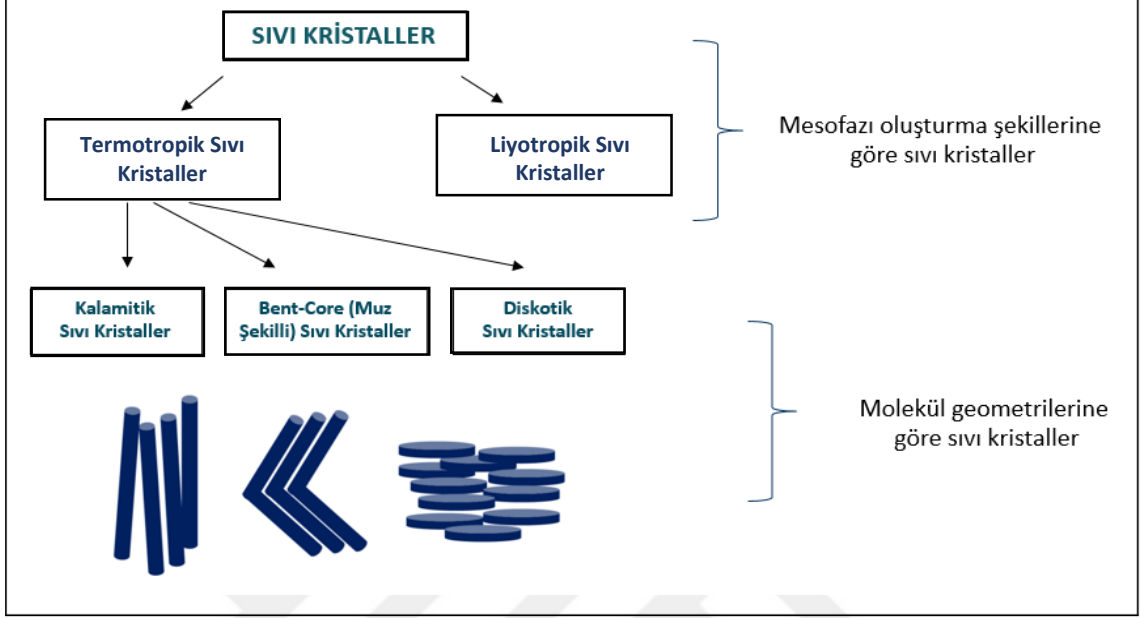
2.2.2 Sıvı Kristallerin Kullanım Alanları

Sıvı kristallerin bilimin birçok alanına önemli katkı sağlaması, bu malzemelerin kullanım alanlarındaki yelpazenin genişlemesine sebep olmuştur. Sıvı kristaller buldukları manyetik ve elektriksel şartlar altında çift kırınım özelliğine sahip olduklarından gösterge aygıtlarına sahip hesap makinesi, kol saati, fotoğraf makinesi, elektronik saatler, televizyon ve bilgisayar ekranları gibi çeşitli cihazlarda kullanılırlar. Aynı zamanda ısıya dayanıklılık ve sıcaklıkla renk değiştirme yetenekleri ile termometrelerde termokromik sıvı kristaller kullanılmaktadır. Elektriksel alanda uğradıkları çeşitli değişik yönelimsel yetenekleri ve elektriksel alanda da renk değiştirme yetenekleri ile pil şarj göstergelerinde, akıllı pencerelerde, dışarıdan görünürlük ya da matlık sağlamak amacıyla kullanılırlar [17].

Güçlü moleküllerarası etkileşimler yardımı ile paralel olarak konumlanarak sertlik sağlayan polimer yapılı sıvı kristaller de kask ve çelik yelek yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca tıptaki sıcaklık haritalarında (liyotropik sıvı kristal yapısı kullanılarak ince bir tabaka halinde örtülen ilaçlar ağız yoluyla alındığında vücudun ilgili bölgesine gelir ve sıvı kristal zar parçalanarak ilaç salınımı hedeflendiği şekilde yapılmış olur), hologramlarda, radyo frekansı yakalamada, madde gerginlik testlerinde ve nanoteknolojik uygulamalarda da sıvı kristal kullanımını görmek mümkündür [17]

2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller genel olarak Şekil 2.5'de görüldüğü gibi mesofazı oluşturma şekline ve molekül geometrilerine iki gruba ayrılır [18].



Şekil 2.5 Sıvı kristallerin sınıflandırılması

2.3.1 Mesofazı Oluşturma Şekillerine Göre Sıvı Kristaller

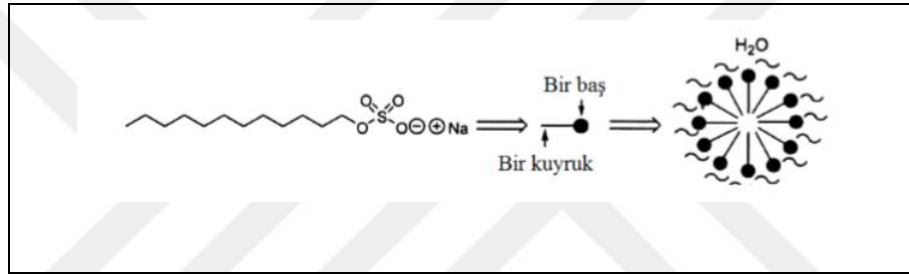
Sıvı kristaller, mesofazı oluşturma şekline göre termotropik ve liyotropik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Sıcaklık etkisi ile mesofaz oluşturanlar “termotropik sıvı kristaller” ve çözücü ve sıcaklık etkisiyle mesofaz oluşturanlar “liyotropik sıvı kristaller” olarak adlandırılır.

Termotropik sıvı kristalleri, mesofazın ortaya çıkmasına bağlı olarak enansiyotropik ve monotropik sıvı kristaller olarak iki grupta toplanır. Enansiyotropik sıvı kristallerde mesofaz hem katının sıcaklığının arttırılmasıyla ve hem de sıvının sıcaklığının düşürülmesiyle ortaya çıkar. Yani faz değişimleri ve mesofaz oluşumu hem ısıtma hem de soğutma sırasında gözlemlenebilmektedir. Bu durum yapının termodinamik olarak kararlı olmasını sağlar [18].

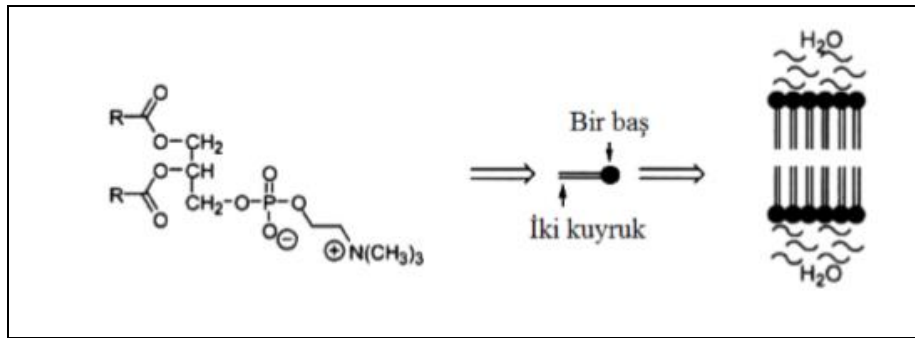
Monotropik sıvı kristallerde ise mesofaz sadece sıvı maddenin sıcaklığının düşürülmesiyle elde edilir. Yani bu grupta yer alan sıvı kristaller termodinamik açıdan kararsızlardır.

Liyotropik sıvı kristaller, uygun çözücü ile karıştırıldığı zaman sıvı kristal hale geçen moleküllerdir. Çözeltinin konsantrasyonu sıvı kristal faza geçiş için önemlidir. Liyotropik sıvı kristaller, bir ucunda hidrofilik ve bir ucunda hidrofobik kısmın bir arada olduğu yapılardır. Amfifil madde olan liyotropik sıvı kristaller uygun çözücülerde mesofaz oluşturabilirler. Bunlara en güzel örnek sabun (bkz. Şekil 2.6) ve fosfolipidlerdir (bkz. Şekil 2.7). Mesofaz şekilleri, konsantrasyon, çözücü ve sıcaklığa bağlı olarak değişiklik gösterir. Amfifil maddeler iki temel kısımdan oluşmaktadır. Bunlar hidrofilik polar baş kısım ve hidrofobik kuyruk kısımlardır [18].

Hem sıcaklığın etkisiyle, hem de çözücü etkisiyle sıvı kristal fazın ortaya çıktığı moleküllere ise “amfotropik sıvı kristaller” denir [18].



Şekil 2.6 Sabunlarda misel oluşumu [19].



Şekil 2.7 Fosfolipidlerde visel oluşumu [19].

2.3.2 Molekül Geometrilerine Göre Sıvı Kristaller ve Mesofazları

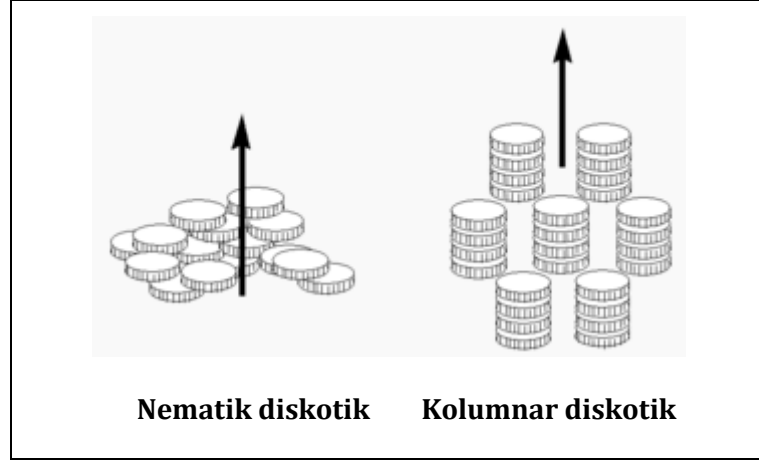
Sıvı kristaller molekül geometrilerine göre üç sınıfta toplanmaktadır. Bunlar diskotik (disk şeklinde) molekül geometrili sıvı kristaller, bükülmüş (muz şekilli veya "bent-core") molekül geometrili sıvı kristaller ve kalamitik (çubuksu) molekül geometrili sıvı kristallerdir (bkz. Şekil 2.8) [6]. Kalamitik molekül geometrisine sahip olan sıvı kristaller, Bölüm 3'te detaylı olarak anlatılacaktır.



Şekil 2.8 Molekül geometrilerine göre sıvı kristallerin şematik gösterimi [13].

2.3.2.1 Diskotik Sıvı Kristaller ve Mesofazları

Kalamitik sıvı kristallerden sonra en büyük grubu oluşturan diskotik sıvı kristaldir. Diskotik sıvı kristallerin yapıları 1977'de Chandrasekhar ve Billard tarafından keşfedilmiştir. Yapıları disk şeklinde olan ve bir moleküler ekseni diğer iki eksene göre çok daha kısa olan bu tür moleküllere diskotik sıvı kristaller denilmektedir. Yapıları genel olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; merkezde bulunan düz, sert çekirdek ünitesi ve çekirdek ünitesinin çevresine direkt veya fonksiyonel gruplar ile bağlı olan esnek yan zincirlerdir. Bunlara kısaca hekzasüstitüe benzen türevleri de diyebiliriz (bkz. Şekil 2.9) [20].

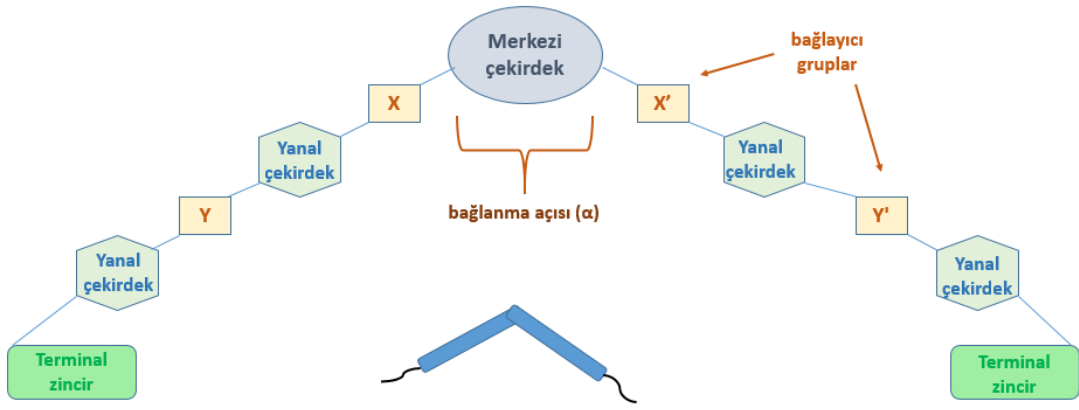


Şekil 2.10 Nematik diskotik ve kolumnar diskotik mesofazların şekilsel gösterimleri [23].

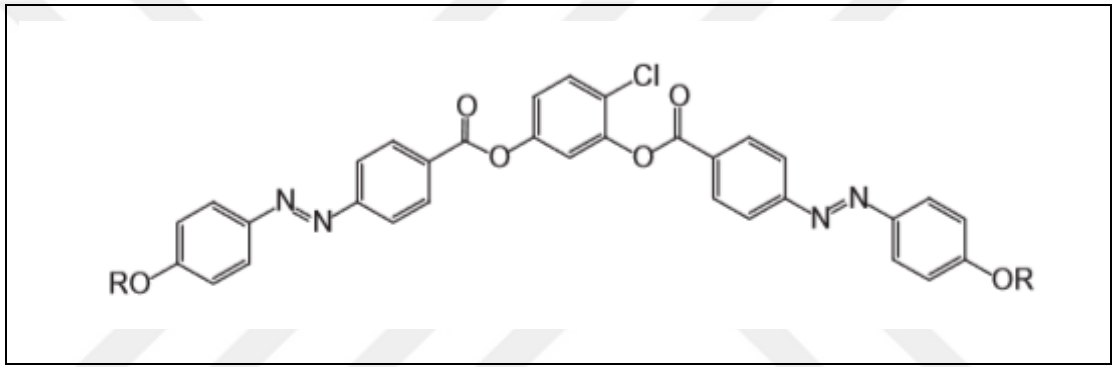
2.3.2.2 "Bent-Core" Sıvı Kristaller ve Mesofazları

Muz şekilli moleküller ilk kez Vorländer tarafından 1930'larda bulunmuştur. "Bent-core" (muz şekilli) moleküller, sert bir merkezi çekirdeğe bağlı iki kalamitik yan ünite ve bunlara bağlanmış yan zincirlerden oluşmuştur. Yani merkezi çekirdeğe meta pozisyonunda bağlanan farklı hacimli substitüentler ile elde edilirler [24]. Bu mesogenlerin tipik özelliklerini oluşturan bağlanma açısı (α), molekülün kimyasal yapısına bağlı olarak 105° ve 140° arasında değişebilir [6] Şekil 2.11'de "bent-core" sıvı kristallerin şematik gösterimi verilmiştir.

"Bent-core" moleküllerde mesomorfizm molekülde merkezi ünitenin 1,3-disubstitüe benzen, 2,6-disubstitüe piridin, 2,7-disubstitüe naftalen ya da 3,4-disubstitüe bifenil halkasını içerdiği durumlarda sıklıkla gözlenir. Bu gibi durumlarda yaklaşık 120° lik bir bükülme açısı oluşur ve bu açı polar mesofazın oluşmasına neden olan sıkı paketlenmenin meydana gelebilmesi için en ideal durum olarak düşünülür [6]. Şekil 2.12'de örnek bir "bent-core" molekülü görülmektedir.



Şekil 2.11 “Bent-core” sıvı kristallerin şematik gösterimi.

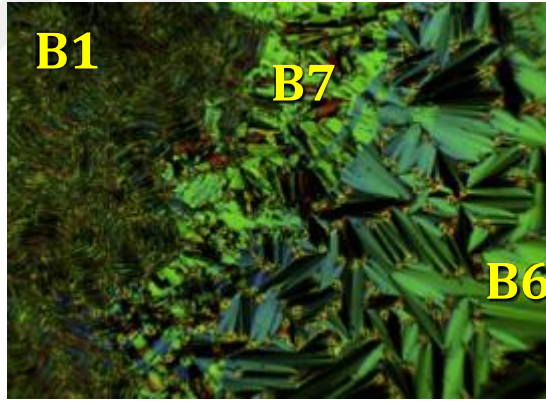


Şekil 2.12 Örnek bir “bent-core” molekülü [25].

Muz şekilli sıvı kristaller, kiral karbon içermemelerine rağmen, elektro-optik çevrilme (switching) davranışı gösterebilme özelliğine sahip mesogenlerdir. En önemli özellikleri ise polarlıklarıdır. Polar olmaları, moleküllerin simetrik düzlem içerisinde özel bir bükülme açısı ekseninde yönlenerak birbirlerine yakın olarak istiflenmesiyle anlatılabilir. Muz şekilli sıvı kristallerin ilginç elektro-optik özellikleri nedeniyle uygulama alanları oldukça geniştir [26].

Muz şekilli sıvı kristallerin mesofazları genel olarak ‘B’ harfi yanına bir sayıyla ifade edilir. Buradaki ‘B’ harfi ‘banana’ veya ‘bent’ kelimelerinin baş harfleridir. B₁’den B₇’ye kadar olan bu fazlar, daha sonraları keşfedilen B₈ fazıyla birlikte “banana fazları” olarak adlandırılır. Bu yapıların sergiledikleri mesofazlar kalamitik mesogenlere göre farklıdır. Bu mesofazlar hakkında kısaca bilgi vermek gerekirse; B₁ fazı kolumnar yapısından dolayı kolumnar (Col) faz olarak nitelendirilmektedir. Yani diskotik sıvı kristallerdeki kolumnar fazına benzer

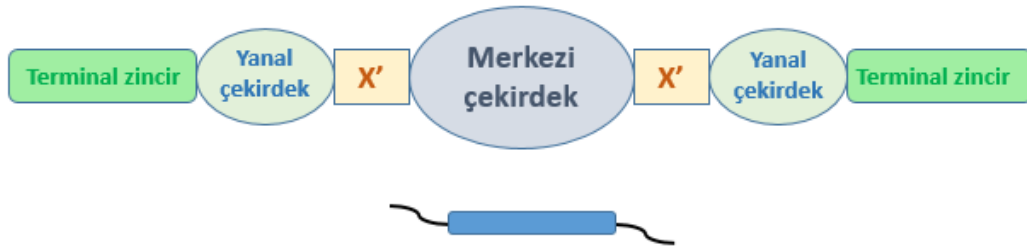
tekstürlere sahiptirler [26]. B₂ fazı polar smektik C (SmC) fazı olarak da bilinmektedir. Yani eğimli smektik fazdır. Polar "switching" davranışı da sergilemektedir [26]. B₃ fazı çoğu zaman B₂ ile B₄ fazları arasında çıkar. B₂ fazının hızlı soğutulmasıyla elde edilen tekstür B₂ fazına benzemektedir [27]. B₄ fazındaki moleküller heliksel düzenlenmeye sahiptirler ve en karakteristik özelliği yoğun mavi renge sahip olmalarıdır. B₃ fazının soğutulmasıyla elde edilir. "Bent-core" sistemlerde en düşük sıcaklıklarda görülür [28]. B₅ fazı B₂ fazının altında ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda entalpisi düşüktür. Ferroelektrik ve antiferroelektrik özellik gösteren çok sayıda alt fazı bulunmaktadır [26]. B₆ fazı tipik olarak çok kısa terminal zincirlere sahip muz şekilli sıvı kristaller ortaya çıkar. SmC_c, Sm_{int} veya Sm_c gibi sembollerle de ifade edilir. Bazen, B₁ fazının daha yukarı sıcaklık aralıklarında da gözlemlenebilir [28]. B₇ fazı polar SmC fazlarından birisidir. Tüm mesofazlar içinde en etkileyici tekstüre sahip faz olarak bilinir [26]. B₈ fazı ise 2001 yılında Bedel ve grubu tarafından keşfedilmiştir ve antiferroelektrik davranış sergilemektedir [26]. Şekil 2.13'de üç farklı B fazına sahip (B₁, B₆ ve B₇) 4-Amino-1,2,4-triazol bileşiğinin tekstür görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.13 4-Amino-1,2,4-triazol bileşiğinin tekstür görüntüsü [29].

3.1 Kalamitik Moleküller Hakkında Genel Bilgi

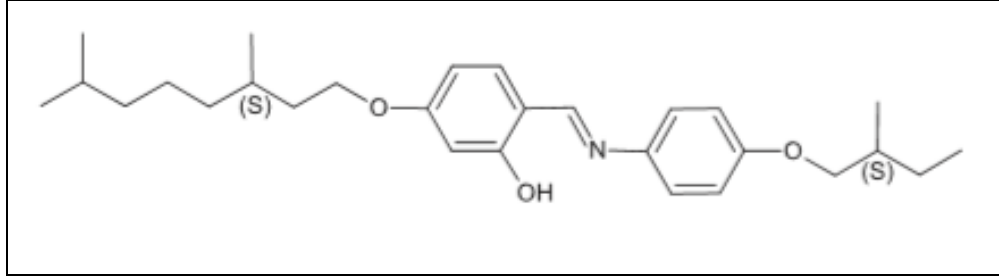
Sıvı kristal mesofazların oluşmasını sağlayan en yaygın molekül tipi çubuk şeklinde olan kalamitik sıvı kristallerdir ve sıvı kristallerin en geniş sınıfını oluşturmaktadır. Genel molekül yapıları aşağıda verilen Şekil 3.1'deki şematik gösterimle ile açıklanabilir.



Şekil 3.1 Kalamitik sıvı kristallerinin şematik gösterimi.

Burada merkezi çekirdek olarak kullanılan aromatik yapılar mesofaz kararlılığını sağlar ve mesogenin sert çekirdek kısmını oluşturarak moleküler istiflenmeye neden olur. Ayrıca yanıl çekirdek olarak adlandırılan küçük aromatik halkalar da en sık tercih edilen yapılardır. Şekil 3.1'de X' ile ifade edilen başlıca bağlayıcı gruplar $-HC=CH-$, $-C\equiv C-$, $-HC=N-$, $-N=N-$ ve $-COO-$ dir. Halkalar arasında bulunan küçük bağlayıcı kimyasal gruplar, molekülün uzunluğunu arttırmayı sağlar ve moleküle doğrusallık ve esneklik kazandırır. Terminal zincirler ise moleküler hareketliliği sağlayan uç gruplardır ve gerektiğinde bunlar kiral bir merkez veya polar bir grup içerebilir. Bu uç gruplar birbirleriyle aynı veya farklı seçilebilmektedir. Terminal zincirler yapıda hareketliliği ve esnekliği sağlayarak erime noktasını düşürür. Erime noktasının düşürülmesi ise sıvı kristal mesogenlerin uygulama alanlarında yer almasını sağlayacak önemli faktördür. Terminal zincirler genellikle çeşitli alkil grupları ve alkoksi gruplarıdır. Bunlara ek olarak kendilerini aromatik halkalarda dallanma olarak gösteren yanıl süstitüentler elektron yoğunluğunu artırır ve

yapıda bir polariteye yol açarak istenilen durumu yaratmaktadır. En çok kullanılan yanal süstitüentler polar gruplardır (-F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂) [6]. Şekil 3.2’de örnek bir kalamitik molekül görülmektedir.



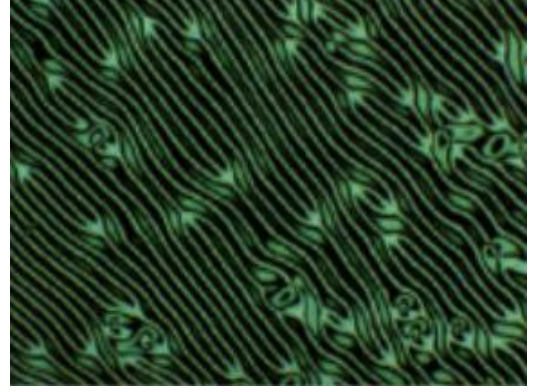
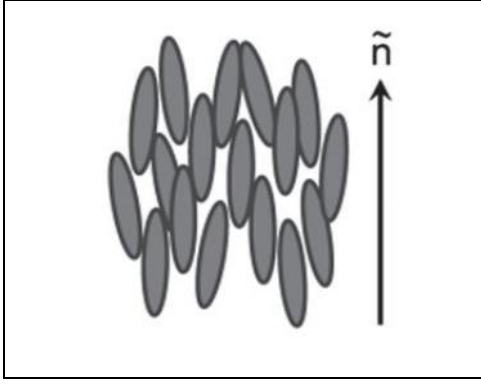
Şekil 3.2 Örnek bir kalamitik molekül [30].

3.2 Kalamitik Moleküllerin Mesofazları

Kalamitik mesogenlerin mesofazları üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar; nematik mesofaz, smektik mesofaz ve kiral kalamitik sıvı kristal mesofazlarıdır [31].

3.2.1 Nematik Mesofaz (N)

Nematik kelimesi Yunanca’da iplikli anlamına gelen “nematos” sözcüğünden türemiştir. Nematik mesofaza sahip bir sıvı kristal polarizasyon mikroskopunda incelendiğinde tekstürlerinin iplikli görüntü vermesinden dolayı “nematik” ismini almıştır [32]. Nematik sıvı kristal faz hem kalamitik hem de diskotik moleküller tarafından oluşturulabilmektedir. Bu mesofazda moleküller sadece tercihli yönelimsel düzene sahiptir. Yani burada pozisyonel bir düzenden söz etmek mümkün değildir ve viskozitesi en düşük olan mesofaz türüdür. Bu nedenle yüksek akışkanlığa sahip olduklarından isotropik sıvılara en çok benzeyen mesofazdır [33]. Şekil 3.3’de nematik mesofazda moleküllerin yönelimsel düzeni ve örnek nematik tekstür görüntüsü verilmiştir.

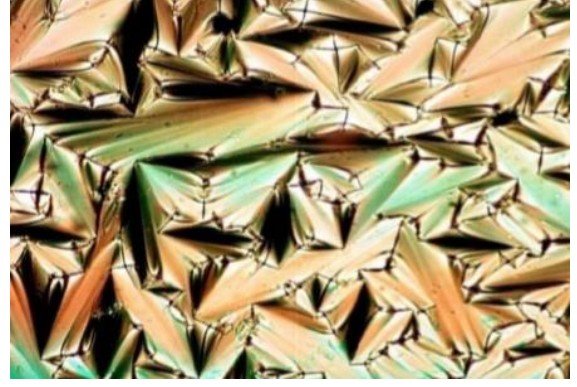
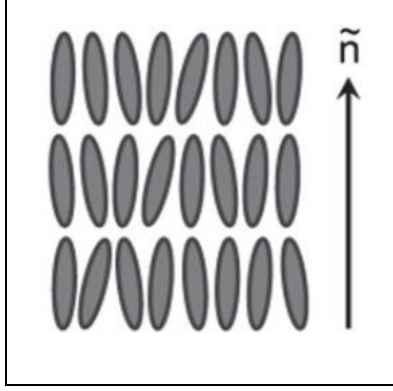


Şekil 3.3 Nematik mesofazda moleküllerin yönelimsel düzeni [34] ve nematik mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü [35].

3.2.2 Smektik Mesofaz (Sm)

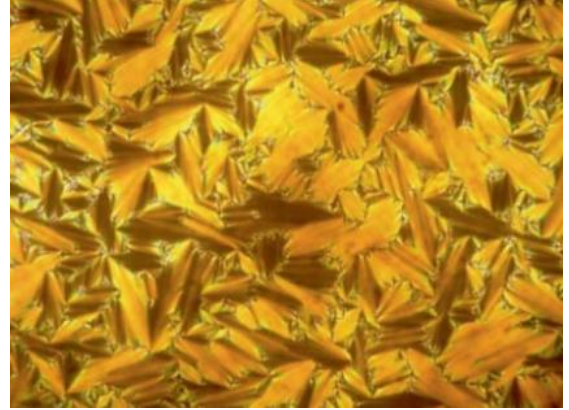
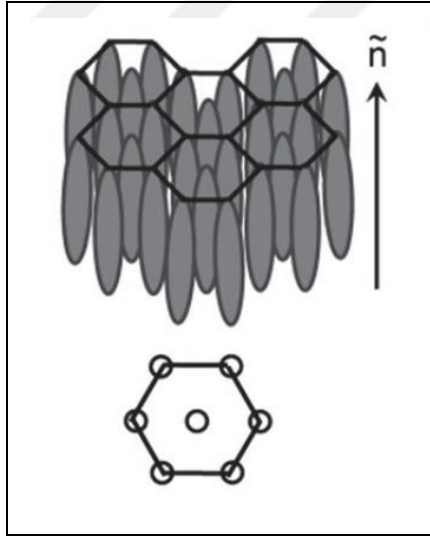
Smektik kelimesi Yunanca'da sabun anlamına gelen "smectos" sözcüğünden türemiştir. Bu faz nematik faza göre daha düzenlidir. Burada hem pozisyonel düzen hem de yönelimsel bir düzen mevcuttur [36]. Tek bir çeşit nematik faz mevcutken birçok çeşit smektik faz vardır. Smektik fazlar, moleküllerin tabaka normaline göre eğimli olup olmadıklarına göre de sınıflandırılabilir. Smektik fazların sayıları tam olarak bilinmemekle birlikte üç önemli alt grubu vardır. Bunlar; smektik A (SmA), smektik B (SmB) ve smektik C (SmC) fazlarıdır [37].

Smektik A mesofazında bileşiği oluşturan moleküller eğimli değildir ve tabakalarda konumsal bir düzenden bahsedilemez, ancak her tabaka arası uzaklık eşittir. Smektik A mesofazına, soğutma sırasında nematik fazdan geçilebilir ya da doğrudan isotropik halin soğutulmasıyla smektik A fazı ortaya çıkabilir. Genel olarak polarizasyon mikroskopunda görünüşü yelpaze tekstürü şeklindedir. Bunun sebebi tabakalı olmasından kaynaklanmaktadır [6]. Şekil 3.4'de SmA mesofazda moleküllerin yönelimsel düzeni ve SmA mesofazının örnek bir tekstür görüntüsü verilmiştir.



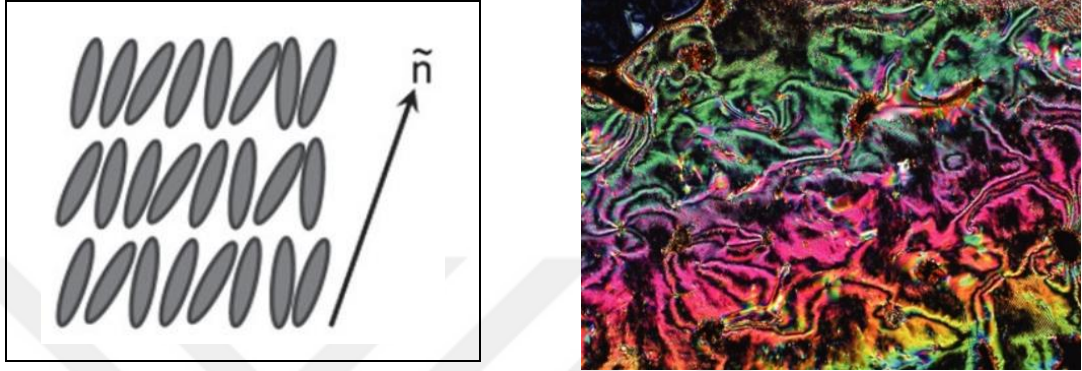
Şekil 3.4 Smektik A mesofazında moleküllerin yönelimsel düzeni [34] ve SmA mesofazının örnek bir tekstür görüntüsü [38].

Smektik B mesofazında moleküller tabaka içerisinde hegzagonal ağlar şeklinde yerleştiklerinden bu faz Smektik A'ya göre daha düzenlidir. Başka bir deyişle SmB mesofazında yakın paketlenmiş altıgen tabakalar çift katlı bir istiflenme dizisine sahiptir [6]. Şekil 3.5'de Smektik B mesofazında moleküllerin yönelimsel düzeni ve SmB mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.5 Smektik B mesofazında moleküllerin yönelimsel düzeni [34] ve SmB mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü [39].

Smektik C mesofazı, Smektik A mesofaza benzerdir. Aralarındaki tek fark smektik A fazı dik açılı iken, smektik C fazı eğik olarak düzenlenir. Smektik C fazının farkı moleküllerin tabaka normaline eğimli olarak yönlenmiş olmasından kaynaklanır. Smektik mesofazlar içerisinde en düzenli olan SmC fazıdır [6]. Şekil 3.6'da Smektik C mesofazında moleküllerin yönelimsel düzeni ve SmC mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü verilmiştir.

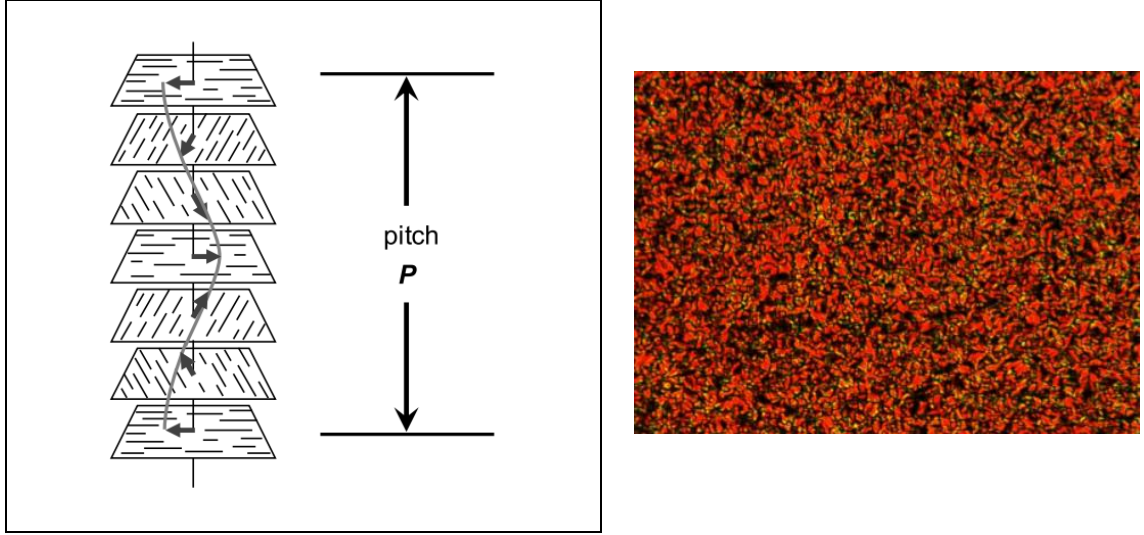


Şekil 3.6 Smektik C mesofazında moleküllerin yönelimsel düzeni [34] ve SmC mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü [40].

3.2.3 Kiral Kalamitik Sıvı Kristaller ve Fazları

3.2.3.1 Kiral Nematik (Kolesterik) Faz (N^*)

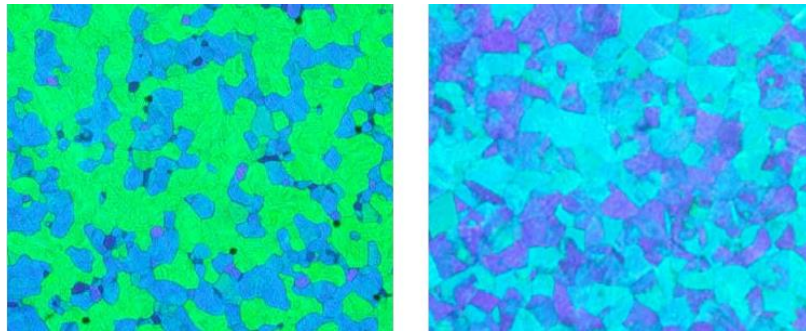
1988'de Avusturyalı botanikçi Reinitzer tarafından keşfedilen ilk termotropik sıvı kristal olan kolesterol benzoat bileşiği kiral nematik faz göstermektedir. Bu mesofaz türü ilk olarak kolesterol türevlerinde ortaya çıktığından kiral nematik faza kolesterik faz da denmektedir. Kiral nematik bir faz, kiral bir materyalin küçük miktarının yapıya eklenmesiyle oluşturulabilir. Kiral nematik faz, nematik faza benzer, ancak burada bileşiği oluşturan moleküllerin asimetrisi, direktörün belli belirsiz ve kademeli bir dönüşüne sebep olur. Bu direktör dönüşü, sıcaklığa bağımlı bir adıma (pitch) sahip bir heliksi tanımlar. Pitch, yönlendiricinin bir heliks boyunca tam dönüş yapabilmesi için gerekli mesafe olarak tanımlanır. Bu mesafe genellikle sıcaklık arttıkça azalmaktadır [6]. Şekil 3.7'de kiral nematik (kolesterik) mesofazında moleküllerin dizilimi ve N^* mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.7 Kiral nematik (kolesterik) mesofazda moleküllerin dizilimi [41] ve N* mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü [42].

3.2.3.2 Blue (Mavi) Faz

Blue (mavi) faz, kiral nematik faz ile isotropik sıvı faz arasında kendini gösteren bir fazdır. İlk olarak 1956'da Gray bu mesofazı "Blue Faz" olarak adlandırmıştır. Bu faz oldukça akışkan olup, polarize ışığı seçici yansıtmasından dolayı karakteristik bir yoğun mavi renge sahip tekstürler verir. Çok dar sıcaklık aralığında, yalnızca birkaç Kelvin'de gözlemlenebilmektedir. Bu mesofaza sahip sıvı kristal mesogenlerin dar sıcaklık aralığına sahip olmaları uygulama alanlarında zorluklara sebep olmaktadır [43]. Fakat son zamanlarda mavi fazın gösterdiği faz aralığının 60 K'den fazla olduğu sıvı kristaller de rapor edilmiştir [44]. Şekil 3.8'de "blue faz" tekstür görüntülerine örnekler verilmiştir.



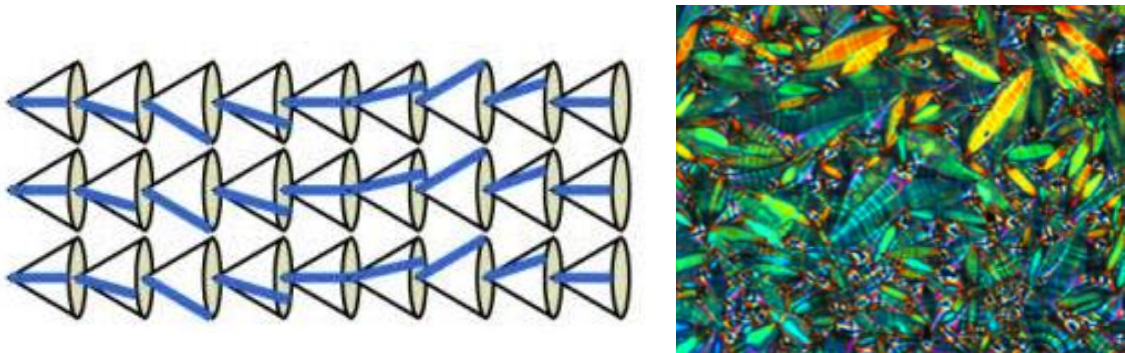
Şekil 3.8 Örnek "blue faz" tekstür görüntüleri [45].

3.2.3.3 Kiral Smektik A (SmA*)

Kiral smektik A mesofazı kiral olmayan haline oldukça benzer özelliklere sahiptir. Bundan dolayı iki mesofaz tipini birbirlerinden ayırt etmek oldukça zordur. Kiral smektik A mesofaza geçerken gözlenen dielektrik ve elektrooptik özellikler sebebiyle oldukça ilgi çekicidir ve geniş uygulama alanına sahiptir. Ayrıca SmA* mesofazına nadiren rastlanılmaktadır. SmC* ve SmA* mesofaz tipleri birbirlerine oldukça benzer özellikte olup ikisi de ferroelektrik özellik gösterirler [45]. Moleküler düzenlenmeleri kiral smektik C gibi eğimli değil, düz olmasına karşın elektroklinik (EC) etkiye sahip olması ilginçtir. Elektrokliniklik, kiral smektik A fazında meydana gelen ve küçük bir manyetik alan etkisinde bile kiral smektik C fazının gösterdiği dönme (switching) hızından 100 kat daha hızlı olan bir etkidir. Bu durum da bu mesofaza sahip mesojenlerin teknolojik alanda kullanımlarına katkı sağlamaktadır [46].

3.2.3.4 Kiral Smektik C (SmC*)

Kiral smektik C fazı, smektik C fazının kiral analogudur. Smektik C fazının molekülleri kiral olduğunda, faz yapısı temel olarak aynıdır. Ancak moleküler kiralite, moleküler eğimin yönünde önemsiz ve kademeli bir değişime neden olur. Bu durum yapının heliks şeklinde olmasını sağlar [47]. Şekil 3.9'da SmC* mesofazının heliks yapısı ve SmC* mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.9 Kiral Smektik C (SmC*) fazının heliks yapısı [45] ve SmC* mesofazına örnek bir tekstür görüntüsü [47].

SmC* fazı ferroelektrik özellik gösterebilmektedir. Bu özellik teknolojik kullanım alanını için bir temel oluşturmaktadır. Sıvı kristallerde ferroelektrik özellik ilk olarak kiral smektik C (SmC*) mesofazında gözlemlenmiştir. Yapıdaki moleküler kiralite ve bunun sonucunda meydana gelen heliksel düzenlenmeden ötürü kendiliğinden polarizasyon meydana getirdiği rapor edilmiştir. Ancak, sıvı kristal moleküllerin ferroelektrik özellikler göstermesi kiralitenin değil, polar düzenlenmelerin bir sonucudur. Tüm bu gelişmeler ferroelektrik özellik gösteren bileşiklerin elektro-optik uygulamalarda kullanılabilmesi düşüncesini yaratmış ve optikçe aktif sıvı kristallere olan ilgiyi oldukça arttırmıştır [48].

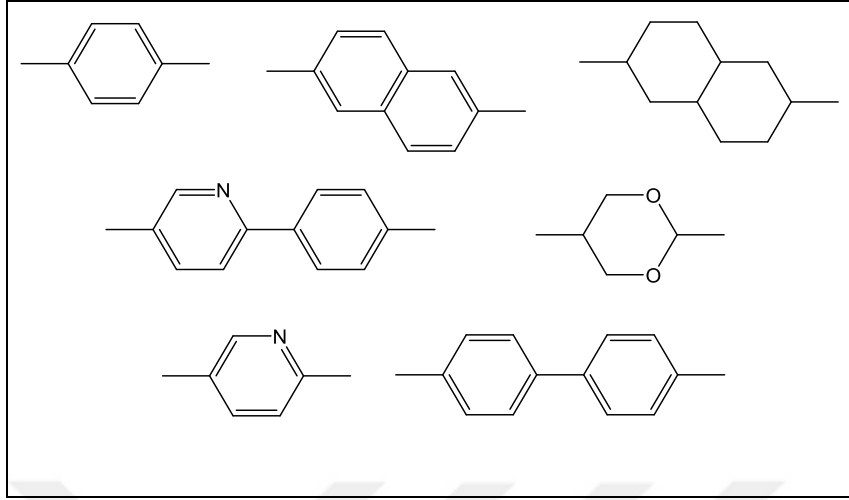
3.3 Kalamitik Moleküllerde Yapı-Mesogenite İlişkisi

Kalamitik sıvı kristallerin genel molekül yapısını dört kısımda inceleyebiliriz. Bunlardan ilki yapıda sertliği sağlayan merkezi ünitelerdir. Yapıda erime noktasını arttırarak moleküler istiflenmeyi sağlamaktadır. İkincisi molekülü uzatmayı sağlayan ve merkezi üniteleri birbirine bağlayan bağlayıcı gruplardır. Üçüncü grup olan yandan gelen süstitüentler istiflenmeyi olumlu yönde etkiler ve genellikle metil, siyano, halojenlerden tercih edilirler. Son kısım ise terminal süstitüentlerdir. Genellikle alkil grupları tercih edilir, yapıdaki esnekliği sağlar ve merkezi ünitenin oldukça arttırdığı erime noktasını düşürmeyi sağlayarak sıvı kristal moleküllerin uygulama alanlarındaki potansiyellerine katkı sağlarlar [6].

3.3.1 Merkezi Üniteler

Sıvı kristal moleküllerin merkezi üniteleri yapısal kararlılığı ve sertliği sağlar. Bu kararlı yapı aromatik çekirdeklerle sağlanmaktadır. Bu üniteler genellikle birbirine bağlanmış lineer halkalı yapılardır. Bir çok kalamitik mesogen iki ya da daha çok aromatik halkadan oluşmaktadır ve aromatik halkaların sayısı mesomorfizmi etkilemektedir. 1,4-fenil, 2,6-naftalen ve bifeniller en sık tercih edilen çekirdek üniteleridir. Ayrıca sıvı kristal moleküllerin aromatik halkalar üzerinde yer alabilecek ve mesomorfize katkı sağlayabilecek yanıl süstitüentler de kabul görmektedir [6].

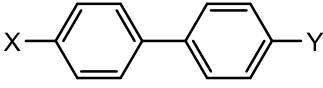
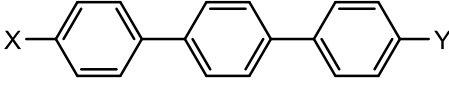
Şekil 3.10'da sıvı kristal kalamitik moleküllerde sıklıkla kullanılan merkezi üniteler verilmiştir.



Şekil 3.10 Kalamitik moleküllerde sıklıkla kullanılan merkezi üniteler.

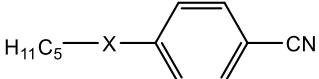





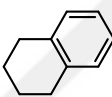
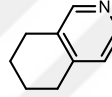
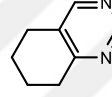
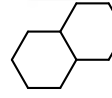
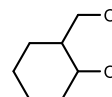
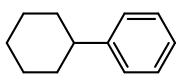
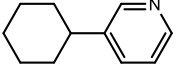
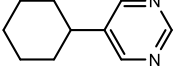
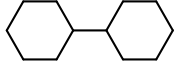
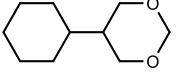
Daha az sıklıkla da olsa alisiklik halka yapıları da kalamitik sıvı kristallerde kullanılmaktadır [6]. Mesogenik çubuksu molekül yapılarındaki anisotropi, merkezi üniteler tarafından oluşturulur. Bu yapılar molekülün erime noktasını artırır ve yapıya termodinamik açıdan kararlılık sağlar. Merkezi ünitelerin sayesinde artan erime noktası ve oluşan sertlik yapıdaki esnek alifatik zincirler olan terminal sübstüentlerle dengelenerek mesogen oluşumu sağlanmaktadır [49]. Bu konudaki çalışmalara Byron ve arkadaşları tarafından yayınlanan makalede [50] Tablo 3.1'de görülen molekül yapıları ve özellikleri örnek olarak verilebilir. Burada aromatik halka sayının artmasıyla mesogenin hem erime hem de berraklaşma noktasının arttığı ve mesofaz çeşitliliğine neden olduğu rapor edilmiştir.

Tablo 3.1 Kalamitik moleküllerin merkezi ünitesindeki halka sayısı artışının erime noktasına etkisi [50].

		
X	Y	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
C_5H_{11}	C_5H_{11}	K 26 Sm 47.6 Sm 52.2 I
$C_5H_{11}CO$	COC_5H_{11}	K 165 I
		
X	Y	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
C_5H_{11}	C_5H_{11}	K 192 Sm 213 I
$C_5H_{11}CO$	COC_5H_{11}	K 236 Sm 267 I

Kalamitik yapıların merkezi aromatik halkalarında heteroatom varlığı genellikle tercih edilen bir durumdur. Heteroatomların kalamitik mesogenlere dahil edilmesi mesofazların oluşumunu belirgin olarak etkileyebilir. Örneğin; piridin halkasının merkezi üniteye dahil edilmesiyle azot heteroatomunun varlığı polarize edilebilirliğini ve bazende molekülün geometrik şeklini büyük ölçüde değiştirebilmektedir [51]. Böylelikle mesofazın tipi ve faz geçiş sıcaklıkları değişmiş olur. Bir alkoksi uç grup ve ester bağlama birimleri içeren piridin esaslı kalamitik mesogenler daha karmaşık mesomorfik davranış yani polimorfizm sergileyebilirler [52]. Aşağıdaki verilen Tablo 3.2’de merkezi üniteye dahil edilen heteroatom varlığının mesofaz türüne ve faz geçiş sıcaklıklarına olan etkisini görmekteyiz. Merkezi üniteye dahil edilen heteroatom varlığının faz geçiş sıcaklıklarını arttırdığı ve mesofaz çeşitliliğine sebebiyet verdiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, aromatik halka sayısının ve bu aromatik halkaların birbirlerine göre olan pozisyonlarının da mesomorfizme etkisi saptanmıştır.

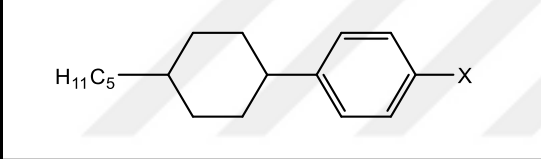
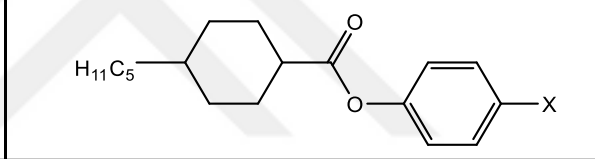
Tablo 3.2 Kalamitik moleküllerin merkezi ünitesindeki aromatik halkalarda heteroatom varlığının mesomorfizme etkisi [53].

	
X	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
	K 22.5 N 35 I
	K 33.6 N 43.5 I
	K 71 N (52) I
	K 30 N 55 I
	K 56 N (49) I
	K 79.5 N 108.6 I
	K 96.2 N 98 I
	K 98 X 114 I
	K 72.8 N 125.1 I
	K 87 N (85) I
	K 96 N 222 I
	K 124 N 228 I
	K 100.5 N 231 I
	K 53.8 SmA 60.3 N 234.4 I
	K 87 N 222.1 I

3.3.2 Bağlayıcı Gruplar

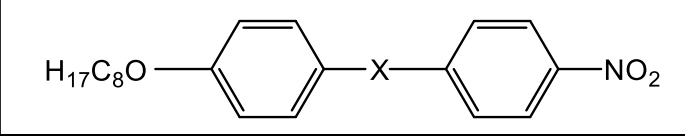
Sıvı kristal moleküllerdeki bağlantı grupları sert çekirdek ünitelerinin yarattığı sertliği elimine etmek, yapıya esneklik kazandırmak, molekülü uzatmak ve mesofaz yapısını kararlı kılmak için kullanılır. Molekül yapısındaki bağlantı grupları faz geçiş sıcaklıklarını ve molekülün fiziksel özelliklerini etkilemektedir. En sık kullanılan bağlantı grupları; esterler (-COO-), iminler (Schiff bazı; -HC=N-), azo yapıları (-N=N), asetilen ve etilendir. Bunların içinde sıvı kristal moleküllerde en çok tercih edilen bağlayıcı grup esterlerdir. Çünkü esterler, kolay sentezlenir, oldukça kararlıdır ve düşük erime noktalarına sahiptir. Tüm bu özellikler de mesofaz oluşumuna büyük katkı sağlamaktadır. Ayrıca ester grubu polar bir yapı olduğundan moleküllerin tabakalı bir biçimde paketlenmesini sağlamaktadır [6]. Sıvı kristallerde bağlayıcı grupların etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalara örnekler Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.3 Bağlayıcı grup varlığının mesomorfizme olan etkisi [49].

			
X	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)	X	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
COC ₂ H ₅	K 56.6 N 69 I	COC ₂ H ₅	K 84.9 SmA (74.5) N 105.8 I
C ₂ H ₅	K 5.5 I	C ₂ H ₅	K 42 N (29) I

Tablo 3.3 incelendiğinde merkezi üniteler arasında ester bağlayıcı grubunun girmesiyle faz geçiş sıcaklıklarının arttığı, mesofaz türünün nematik fazdan smektik faza geçtiği, moleküllerin daha düzenli istiflenebildiğini ve esnek ester gruplarıyla molekülün hareketlilik kazanarak nematik mesofaz gösterdiği gözlenmiştir.

Tablo 3.4 Bağlayıcı grup farklılığının mesomorfizme olan etkisi [54].

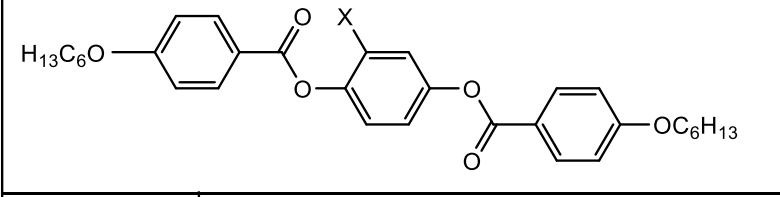
	
X	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
COO	K ₂ 47.5 K ₁ 50.4 SmA 61.4 N 68.1 I
OOC	K 64 SmA 71 N 73.2
N=N	K 91 SmA 99 N 100 I
CH=N	K 92.1 SmA (83.4) N (85.5) I
N=CH	K 63.4 Sm 76.2 N 85.4 II

Petrov ve arkadaşlarının çalışmasında bağlayıcı grupların mesomorfizme etkisi incelenmiştir. Tablo 3.4 incelendiğinde bağlayıcı grupların çubuksu geometride hareketliliği sağlayarak moleküler istiflenmede etkin rol oynadığı gözlemlenmiştir.

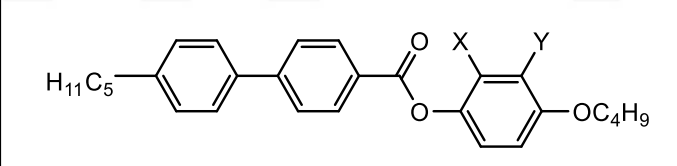
3.3.2 Yandan Gelen Sübstitüentler

Sıvı kristal moleküllerdeki yanıl sübstitüentler çekirdek üniteleri üzerinde yani genellikle aromatik halkalar üzerinde bulunabileceği gibi terminal ve bağlayıcı grup üzerinde de bulunabilirler [55]. En çok kullanılan yanıl sübstitüentler -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂, -CH₃'dir. Kalamitik yapılarda çekirdeklere bağlı yanıl sübstitüentlerin yapısı, polaritesi ve konumu mesofaz yapısını etkilemektedir. Molekülün yan kısımlarında olan sübstitüentler ise molekülün uzunluğunu arttırarak istiflenmeyi bozar ve sıvı kristal mesofaz kararlılığını azaltır. Bu durum negatif gibi gözükse de aslında sıvı kristallerin kullanım alanlarında çeşitli avantajlar sağlar [56]. Yandan gelen sübstitüentlerin mesogenlerin mesofaz özelliklerine etkisini incelemek amacıyla Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da literatürden örnekler verilmiştir. Yapılan çalışmalarda polar yanıl sübstitüentlerin mesomorfizm üzerine etkisi olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3.5 Merkezi üitedeki aromatik halkada yanal süstitüentin mesogeniteye etkisi [54].

	
X	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
H	K 121 N 211.5 I
NO ₂	K 89 N 154 I
CN	K 85 N 164 I
Cl	K 82.5 N 179 I
Br	K 97 N 163 I
CH ₃	K 87.8 N 171.8 I

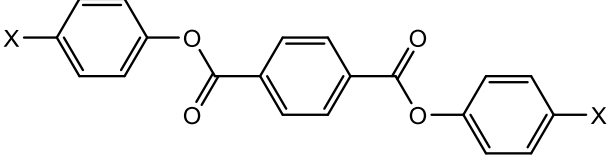
Tablo 3.6 Merkezi üitedeki aromatik halkada yandan gelen polar grupların mesomorfizme etkisi [54].

		
X	Y	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
H	H	K 116 Sm 154 N 205 I
NO ₂	NO ₂	K 103 N 134 I
CN	CN	K 150.8 N 153.6 I

3.3.3 Terminal Sübstitüentler

Terminal sübstitüentler olarak kullanılan alkil zincirleri sıvı kristal mesogenlerin yapısında mutlaka bulunur. Yapıdaki sertliği dengeleyerek yapıya esneklik ve hareketlilik özelliği kazandırır. Yani yapıda erime noktasını düşürerek düzenlenmeyi sağlamaktadırlar. Esnek yan zincirler genellikle alkil (C_nH_{2n+1}) grupları ve alkiloksi (OC_nH_{2n+1}) gruplarıdır. Bunların dışında florlanmış alkil ve alkiloksi grupları, halojenler, siyano ve nitro gibi polar yapılar da kullanılmaktadır [57]. Özellikle siyano ve nitro grupları yüksek polariteye sahip olduklarından molekülün berraklaşma noktasını arttırmaktadır. Seçilen terminal zincirler doymuş, doymamış ve dallanmış formlarda bulunabilir [58]. Dallanmış alkil ve alkiloksi zincirleri genellikle kiral mesogenleri yapıya dahil etmek için kullanılır. Alifatik zincirlerde karbon sayısındaki artış geçiş sıcaklıklarını arttırarak mesofazlarda nematik fazdan smektik faza geçişi ile sonuçlanmaktadır. Kısa alifatik zincir kullanımlarında mesofaz gözlemlenemeyebilmektedir. Aşağıda verilen Tablo 3.7'de alifatik hidrokarbon zincirindeki karbon sayısının, Tablo 3.8 ve Tablo 3.9'da terminal zincirdeki polar uç gruplarının faz geçiş sıcaklıklarına ve mesafaz türüne olan etkisini incelemek için literatürden örnekler verilmiştir.

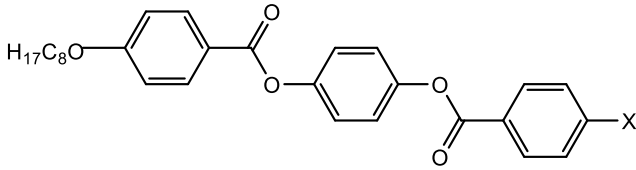
Tablo 3.7 Terminal sübstütientlerde alifatik hidrokarbon zincirindeki karbon sayısının etkisi [59].

	
X	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
OCH ₃	K 143 N 243 I
OC ₂ H ₅	K 141 N 244 I
OC ₃ H ₇	K 137 N 214 I
OC ₄ H ₉	K 107 SmA 156 N 209 I
OC ₅ H ₁₁	K ₂ 85 K ₁ 101 SmB 105 SmA 173 N 193 I
OC ₆ H ₁₃	K ₂ 86 K ₁ 97 Sm 98 SmB 108 SmA 181 N 188 I
OC ₇ H ₁₅	K ₂ 77 K ₁ 95 Sm 96 SmB 107 SmC 111 SmA 180 I
OC ₈ H ₁₇	K ₂ 73 K ₁ 91 Sm 93 SmB 111 SmC 119 SmA 179 I
CH ₃	K 177.7 N 193.5 I
C ₂ H ₅	K 111.8 N 161.1 I
C ₃ H ₇	K 116 N 173.5 I
C ₄ H ₉	K 92.6 SmB (82) SmA 108.2 N 151 I
C ₅ H ₁₁	K 95.3 SmB (92.1) SmA 128.8 N 153.6 I
C ₆ H ₁₃	K 74.3 SmB 106.7 SmA 138.5 N 142.4 I
C ₇ H ₁₅	K 69.6 SmB 111.1 SmA 142.3 I
C ₈ H ₁₇	K 70.8 SmB 114.8 SmA 139.6 I

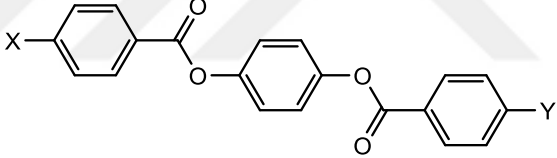
Terminal sübstütientlerdeki alifatik karbon sayısı arttıkça erime ve berraklaşma noktalarında düşüşe ve yapıya esneklik kazandırdığından mesofaz çeşitliliğine neden olduğunu görmekteyiz.

Tablo 3.8'de verilen ve Petrov ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada çubuksu molekül yapısı için polar uç gruplardan siyano, nitro ve triflorokarbonun polimorfizme sebep olduğu gözlenmiştir. Tablo 3.9'da kalamitik molekül geometrisinde iki uç polar sübstütientin mesomorfik özelliklerine etkisi özetlenmiştir.

Tablo3.8 Terminal zincirdeki polar uç gruplarının faz geçiş sıcaklıklarına ve mesofaz türüne olan etkisi [59].

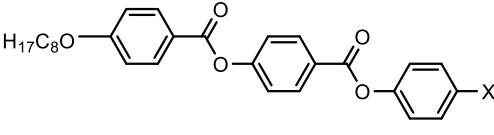
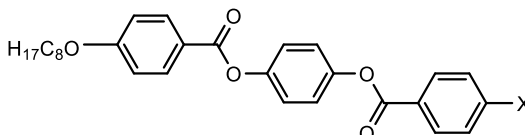
	
X	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
H	K 117 N 142 I
NO ₂	K 165 SmA 239 N 246 I
CN	K 140 SmA 193 N 255 I
F	K 122 N 193 I
Cl	K 168 N 217 I
Br	K 175 N 217 I
CF ₃	K 190 SmA 212 I
OCF ₃	K 149 SmA 203 N 209 I
CH ₃	K 102 N 199 I
OCH ₃	K 124 N 224 I

Tablo 3.9 Polar uç grupların mesomorfizme olan etkisi [54].

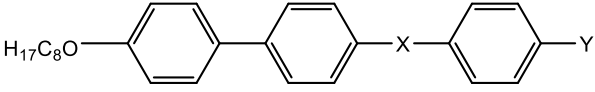
		
X	Y	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
NO ₂	NO ₂	K 262 N 281 I
Cl	Cl	K 226 N 246 I
CN	CN	K 331.5 N 353.5 I
Br	Br	K 255 Sm (125.5) N (252) I
F	F	K 210 I
CF ₃	CF ₃	K 174 Sm 221 I
OCF ₃	OCF ₃	K 135 Sm 162 N 193 I
CH ₃	CH ₃	K 231.5 N 236 I
OCH ₃	OCH ₃	K 222 N 300 I
NH ₂	NH ₂	K 323 N > 350 bozunma

Petrov ve arkadaşlarının rapor ettiği çalışmaların sonuçları Tablo 3.10'da özetlemiş olup ester bağlayıcı grubunun yönünün ve polar uç farklılığının mesomorfizme olan etkisi görülmektedir. Tablo 3.11'de ise bağlayıcı grup ve polar uç grup farklılıkları yapı-mesogenite ilişkisi incelenmiştir.

Tablo 3.10 Ester bağlantı yönünün ve polar uç süstituentlerin mesomorfizme olan etkisi [54, 60].

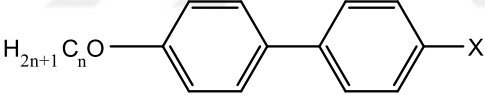
					
X	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)		X	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)	
CN	K 116 N 229 I		CN	K 140 SmA 193 N 255 I	
NO ₂	K 114 SmA 210 N 224 I		NO ₂	K 165 SmA 239 N 246 I	
OCF ₃	K 122 SmA 216 I		OCF ₃	K 149 SmA 203 N 209 I	
F	K 120 SmA 176 N 185 I		F	K 122 N 193 I	
			H	K 117 N 142 I	
			Cl	K 168 N 217 I	
			Br	K 175 N 217 I	
			CF ₃	K 190 SmA 212 I	
			CH ₃	K 102 N 199 I	
			OCH ₃	K 124 N 224 I	

Tablo 3.11 Bağlayıcı grup ve polar uç grup etkisi [54].

		
X	Y	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
COO	NO ₂	K 105 SmA 198 N 213 I
OOC	NO ₂	K 123.5 SmA 197 N 221 I
OCH ₂	NO ₂	K 108 SmG 114 SmA 154 N 162 I
COO	CN	K 114 N 227.5 I
OOC	CN	K 128 SmC (123) SmA 159 N 236 I
OCH ₂	CN	K 129 SmG (119) N 117 I

Tablo 3.12’de sunulan çalışmada terminal uç gruptaki terminal zincir uzunluğunun ve polar uç grup değişiminin mesofaz türüne olan etkisi görülmektedir.

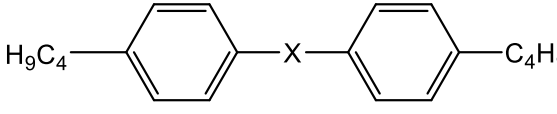
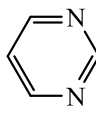
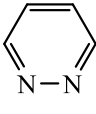
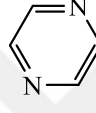
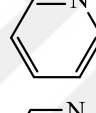
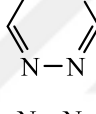
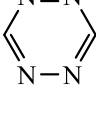
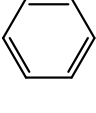
Tablo 3.12 Alifatik uç grubun uzunluğunun ve polar uç grup farklılığının mesomorfizme etkisi [61].

					
n	X	K	SmA	N	Iso
6	NO ₂	* 67.6	- -	* 35.0	*
6	CN	* 58.0	- -	* 75.5	*
8	NO ₂	* 49.2	* 50.2	* 52.6	*
8	CN	* 54.5	* 67.2	* 81.0	*

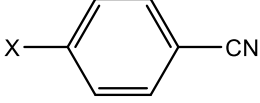
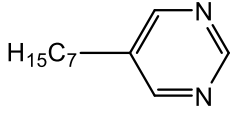
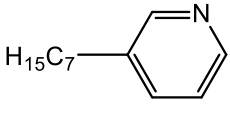
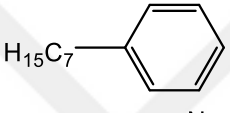
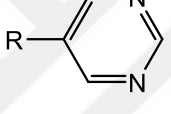
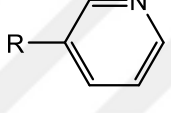
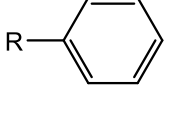
3.4 Heteroatom İçeren Kalamitik Sıvı Kristaller

Sıvı kristal sistemlerinde genellikle heteroatom olarak N, O ve S atomlarının bulunduğu görülmektedir. Kalamitik yapıda elektronegatif atomların varlığı, molekülün polarizlenebilmesinde ve geometrik şeklinde etkin rol oynamaktadır. Heteroatomlar nedeniyle çubuksu mesogenlerin faz geçiş sıcaklıkları, mesofaz çeşit ve dielektrik özellikleri etkilenebilir. Ayrıca, heteroatomlar molekülün dipol moment sabitinin büyüklüğünü ve yönünü etkilediklerinden, mesogenin dielektrik anisotropisinin işaretini ve büyüklüğünü de etkilerler. Heteroatomların kalamitik moleküllere girişi genellikle sert çekirdek ünitesindeki halkalar sayesinde olur. Sıvı kristal yapılarında azot atomunun varlığı polarizasyon ve mesomorfik özellikler açısından önemlidir [62]. Piridin halkası ilginç sıvı kristal davranışları oluşturmak amacıyla sıklıkla çubuksu molekülü yapısında sert çekirdek ünitesinde kullanılır [52]. Alkoksi uç grup ve ester bağlantı grupları içeren piridin esaslı kalamitik mesogenlerin karmaşık mesomorfik davranışlar sergilediği gözlenmiştir. Kalamitik moleküllerde heteroatomun aromatik halkaya dahil edilmesi, sayısı ve pozisyonu, mesofazın tipi, faz geçiş sıcaklıkları ve dielektrik özellikler gibi mesogenlerin fiziksel özelliklerini etkiler. Bu amaçla, kalamitik moleküllerde merkezi ünitede piridin halkası kullanılarak, ilginç mesomorfik davranışların ortaya çıkarılması söz konusudur. Tablo 3.13, 3.14 ve 3.15'de kalamitik moleküllerde heteroatom varlığının mesomorfik özellikler üzerine etkisine ilişkin literatr rnekleri verilmiştir.

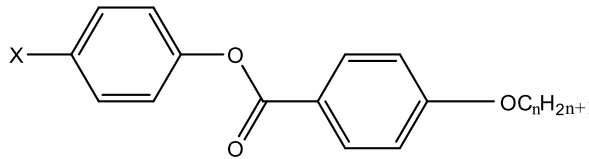
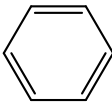
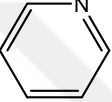

Tablo3.13 Merkezi ünite de heteroatom varlığının faz geçiş sıcaklıklarına ve mesofaz türüne etkisi [51].

	
X	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
	K 118 SmA 186 I
	K 205 Sm 213 N 219 I
	K 161.3 SmC 166.4 N 181.9 I
	K 161 Sm 198 I
	K 155 N 182 I
	K 170 N 172 I
	K 208 Sm 218 I

Tablo3.14 Heteroatom içeren bifenil yapılarında faz geçiş sıcaklıklarının ve mesofaz türünün incelenmesi [51].

	
X	Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C)
	K 45 N 51 I
	K 30.9 N 47 I
	K 28.5 N 42 I
	N 51 I
	N 44.1 I
	N 39 I

Tablo3.15 Piridin halkası içeren kalamitik bileşiklerde azotun ve pozisyonunun faz geçiş sıcaklıklarına ve mesofaz türüne etkisi [52].

			
X	Erime Noktası (n= 4-10, 12, 14)	SmA (n= 8, 10 ,12, 14)	N (n= 4, 5, 6)
	127	108.1	137.7
	130	-	114.5
	114.5	124.6	112.3

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4. 1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları.

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Asetik anhidrit	Merck	822278
Aseton	Teknik	-
Benzilklorür	Merck	801809
4-Benziloksifenol	Alfa Aesar	A14843
1-Bromododekan	Merck	801676
4-bromofenol	Alfa Aesar	A14873
n-BuLi çözeltisi (1.6 M / hekzan)	Alfa Aesar	L13559
2-Butanon	Teknik	-
Dietileter	Teknik	-
Diklorometan	Teknik	-
4-Dimetilaminopiridin (DMAP)	Merck	820499

1,2-Dimetoksietan (etilen glikol dimetil eter)	Merck	800856
N,N'-Disikloheksilkarbodiimid (DCC)	Merck	802954
Etil alkol	Merck	100983
Etil asetat	Teknik	-
Etil 4-Hidroksibenzoat	Alfa Aesar	A13172
n-Hekzan	Teknik	-
Hidrobromik asit	Merck	100307
Hidroklorik asit	Teknik	-
Kloroform	Teknik	-
Magnezyum sülfat	Merck	106067
Metanol	Teknik	-
Metil-5-bromopiridin 2-karboksilat	ABCR	AB174808
(S)-(-)-2-Metil-1-butanol	Fluka	65980
Metil-6-kloropiridin 3-karboksilat	Aldrich	631175
NH ₂ OH.HCl	Aldrich	5470-11-1
Palladyum karbon (%10)	Alfa-Aesar	A12012
Piridin (extra dry)	Acros Organics	364420010
Potasyum hidroksit	Teknik	-
Potasyum karbonat	Merck	104928

Seasand extra pure	Merck	107711
Silicajel 60	Merck	109385
Silicajel 60 F254 TLC	Merck	M105554
(S)-(-)- β -Sitronellol	Aldrich	W509205
Sodyum bikarbonat	Merck	106329
Sodyum hidroksit	Merck	106462
Sodyum karbonat	Merck	106392
Sodyum klorür	Teknik	-
Sodyum sülfat	Merck	106649
Sülfürik asit	Merck	100713
Tetra-N-butilamonyumhidrojensülfat	Sigma-Aldrich	155837
Tetrahidrofuran (THF)	Merck	818114
Tetrahidrofuran (THF)	Riedel de Hæn	33709
Tetrakis(trifenil)fosfin palladium (0) Pd(PPh ₃) ₄	Aldrich	216666
Trimetilborat	Alfa-Aesar	B20215
Toluen (extra dry)	Merck	108325
p-Toluen sülfonil klorür	Merck	808326

4.2 Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler

Sentezlenen bütün bileşiklerin NMR analizleri, FT-IR, DSC, EA, MS ölçümleri ve PM ile yapılan incelemeler Yıldız Teknik Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları aşağıda verilen analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır:

4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları, kloroform-D (CDCl₃) ve DMSO-d₆ içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile, Bruker Avance III 500 (YTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Tekstil Laboratuvarı) spektrometresi kullanılarak alınmıştır.

4.2.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Sentezlenen yeni moleküllerin Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları, Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvarı'nda "Perkin Elmer Spektrum One" spektroskopisinde çekilmiştir.

4.2.3 Polarizasyon Mikroskobu (PM)

Sentezlenen yeni mesogenlerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda "Leica DM2700-P" polarizasyon mikroskobu, "Leica DMC2900" dijital kamera ve "Linkam TMS93" sıcaklık kontrollü "Linkam TMS 600" ve "Mettler Toledo FP82HT" ısıtma tablaları kullanılarak incelenmiştir.

4.2.4 Diferansiyel Tarama Kalorimetri (DSC)

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

4.2.5 Kütle Spektroskopisi (MS)

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

4.2.6 Elemental Analiz (EA)

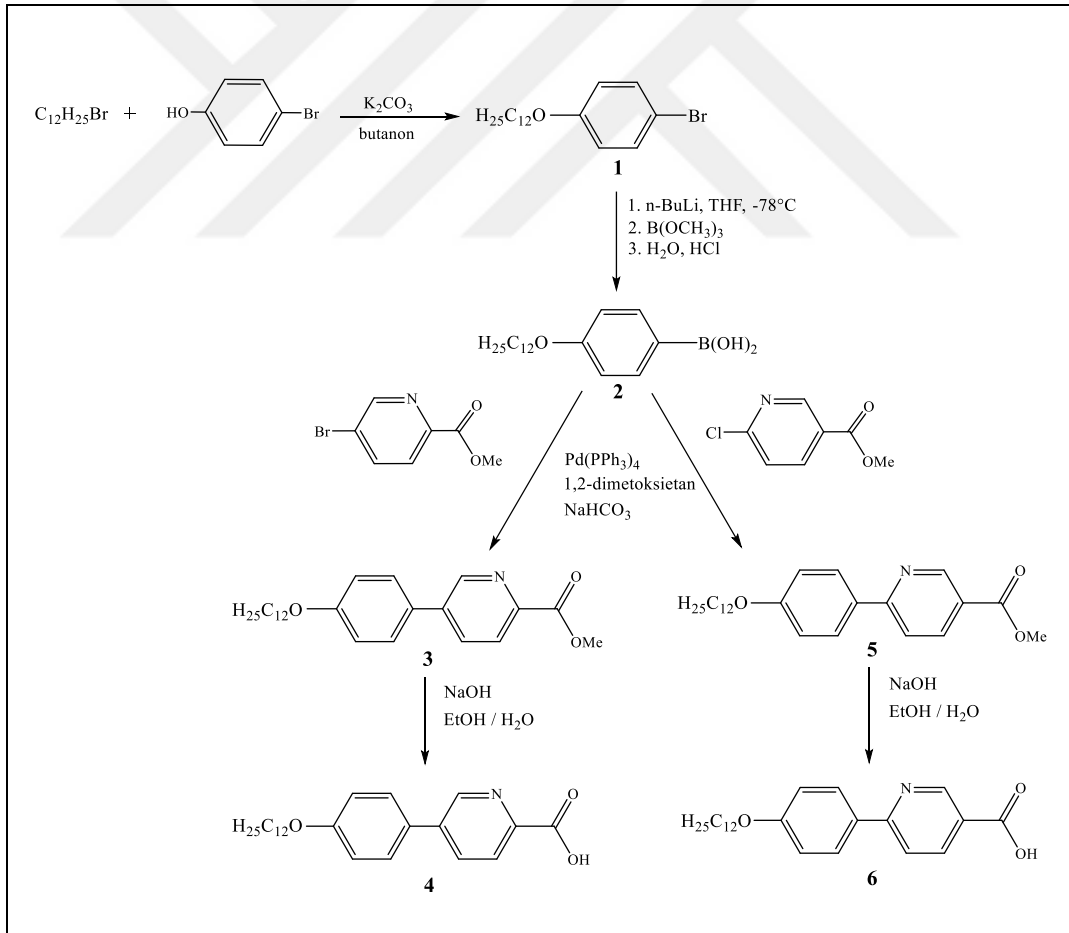
Sentezlenen moleküllerin elemental analizleri, Yıldız Teknik Üniversitesi'nde yer alan "Thermo Fischer Scientific Flash EA 1112 Series" cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



5.1 Sentez ve Karakterizasyon

5.1.1 Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Karboksilik Asitlerin Sentezi

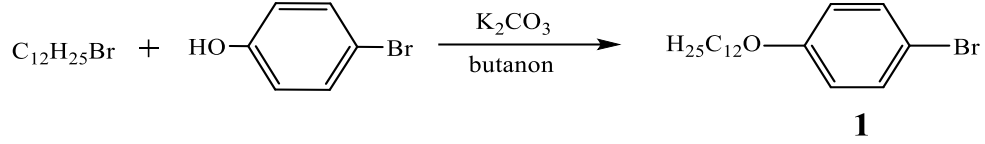
Piridin esaslı bifenil karboksilik asit olan Bileşik 4 ve Bileşik 6'nın sentezi, Şekil 5.1'de gösterilen sentez yolu kullanılarak yapılmıştır. Ara basamaklarda sentezlenen bileşiklerin yapıları $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemi ile Bileşik 4 ve 6'nın yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik yöntemleri, FT-IR ve EA kullanılarak aydınlatılmıştır.



Şekil 5.1 Piridin esaslı kalamitik bifenil karboksilik asitler olan Bileşik 4 ve 6'nın sentez şeması.

5.1.1.1 1-Bromo-4-dodesiloksi benzen (1) Bileşiminin Sentezi [63]

(C₁₈H₂₉OBr; 341.33 g/mol)



Reaktifler:

180 mmol 1-Bromododekan

120 mmol 4-Bromofenol

180 mmol K₂CO₃

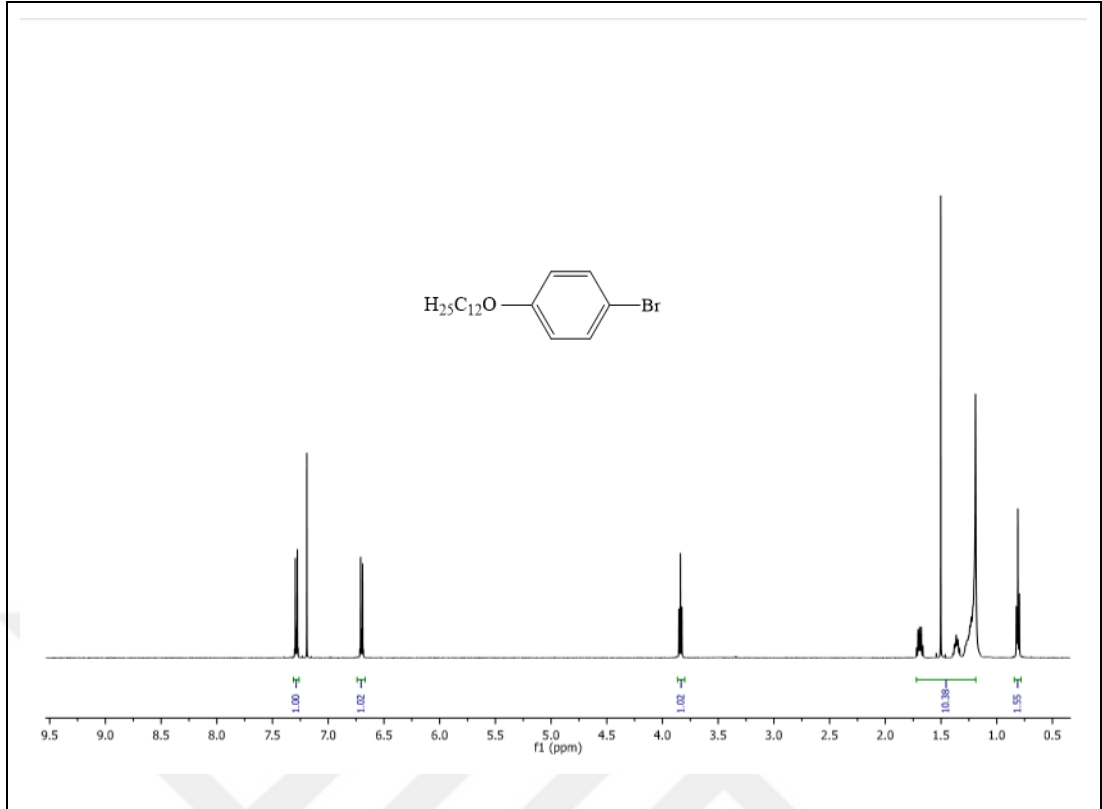
60 mL Bütanon

1-Bromo-4-dodesiloksi benzen (1) bileşiminin sentezi için, 180 mmol 1-Bromo dodekan, 120 mmol 4-Bromofenol ve 180 mmol K₂CO₃, 60 mL bütanon içerisinde çözülerek argon atmosferinde ve geri soğutucu altında 15 saat kaynatılır. Reaksiyon bitimi TLC (CHCl₃) ile kontrol edilerek reaksiyon karışımı kloroform ile alınır, silikajel üzerinden süzülür ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücüsü uçurulur. Elde edilen ham ürünün saflaştırılması kolon kromatografisi ile gerçekleştirilir (Silikajel 60, CHCl₃).

Verim: 32.7 g (% 80), beyaz kristal.

Bileşik 1'in yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.2).

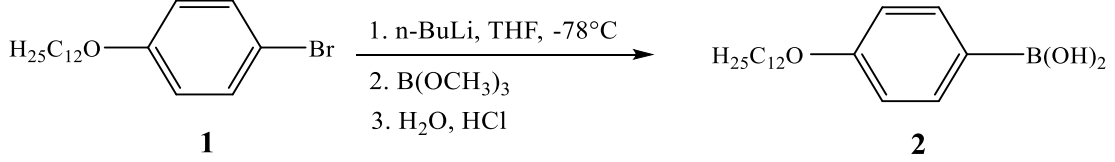
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.28 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 2 Ar-H), 6.70 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 2 Ar-H), 3.84 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.73 – 1.18 (m; 20H, 10CH₂), 0.81 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃).



Şekil 5.2 Bileşik 1'in $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu.

5.1.1.2 4-Dodesiloksibenzen boranik asit (2) Bileşiminin Sentezi [63]

(C₁₈H₃₁O₃B; 306.25 g/mol)



Reaktifler:

60 mmol 1-Bromo-4-dodesiloksioksi benzen (1)

66 mmol n-BuLi

120 mmol B(OCH₃)₃

160 mL kuru THF

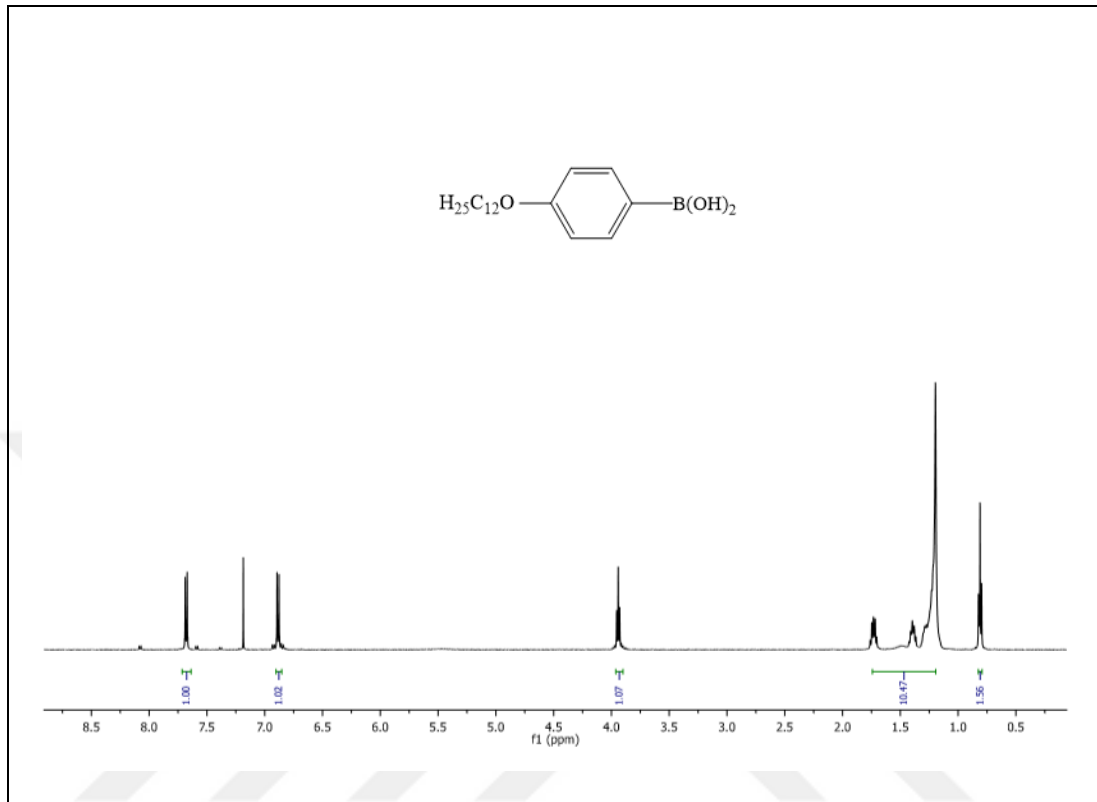
80 mL %10 HCl çözeltisi

4-Dodesiloksibenzen boranik asit (2) bileşiminin sentezi için; argon atmosferi altında 60 mmol 1-Bromo-4-dodesiloksioksi benzen (1) bileşiği sıvı N₂ ile sağlanan -78 °C'lik sıcaklıkta 160 mL kuru THF içerisinde çözülür. Ardından ortama n-BuLi'un hekzandaki çözeltisi (1.6 M) septumdan yavaşça verilir ve ekleme gerçekleştiğinde karışım limon sarısı rengini alır. Reaksiyon 1 saat karıştıktan sonra, 120 mmol B(OCH₃)₃ septumdan reaksiyon ortamına hızlıca damlatılır. Reaksiyon karışımı 1 saat daha karıştıktan sonra, 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakılır. Daha sonra %10'luk 80 mL HCl çözeltisi eklenir ve 2 saat daha karıştırılır. Çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uçurulur ve kalıntı 3 kez dietileter ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır ve susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ürünün saflaştırılması birkaç kez toluen ile kristallendirilerek olur.

Verim: 3.67 g (%20), beyaz kristal.

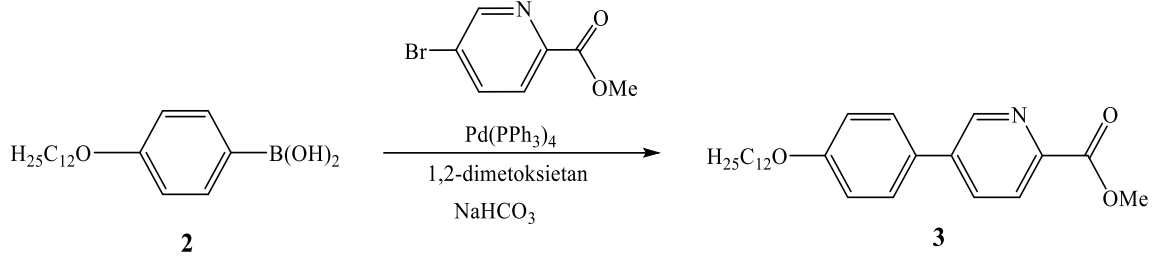
Bileşik 2'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.3).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.68 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 6.88 (d, $J \approx 8.6$ Hz; 2 Ar-H), 3.94 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 1.76-1.20 (m; 20H, 10 CH_2), 0.81 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 3H, CH_3).



Şekil 5.3 Bileşik 2'nin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu.

5.1.1.3 Metil 5-(4-dodesiloksifenil)piridin-2-karboksilat (3) Bileşiğinin Sentezi [63] (C₂₅H₃₅O₃N; 397.55 g/mol)



Reaktifler:

6 mmol 4-Dodesiloksibenzen boranik asit (2)

6 mmol Metil 5-bromopiridin-2-karboksilat

0.26 mmol Pd(PPh₃)₄

20 mL 1,2-Dimetoksietan

9 mL doymuş NaHCO₃ çözeltisi

Metil 5-(4-dodesiloksifenil)piridin 2-karboksilat (3) bileşiğinin sentezi için, argon atmosferi altında 6 mmol 4-Dodesiloksibenzen boranik asit (2), ticari olarak satılan 6 mmol Metil 5-bromopiridin-2-karboksilat ve 0.26 mmol Pd(PPh₃)₄, 20 mL 1,2-Dimetoksietan içerisinde çözülür ve üzerine 9 mL doymuş NaHCO₃ çözeltisi eklenerek reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Reaksiyon bitimi TLC ile (H:EA/3:1) ile kontrol edilerek çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen karışım 3 kez CHCl₃ ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Katalizörü ortamdan uzaklaştırmak için kalıntı kloroformda çözülerek silikajel üzerinden süzülür. Döner buharlaştırıcıda çözücü uçurulduktan sonra elde edilen ürünün saflaştırılması kolon kromatografisi ile yapılır (Silikajel 60, H:EA/3:1).

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

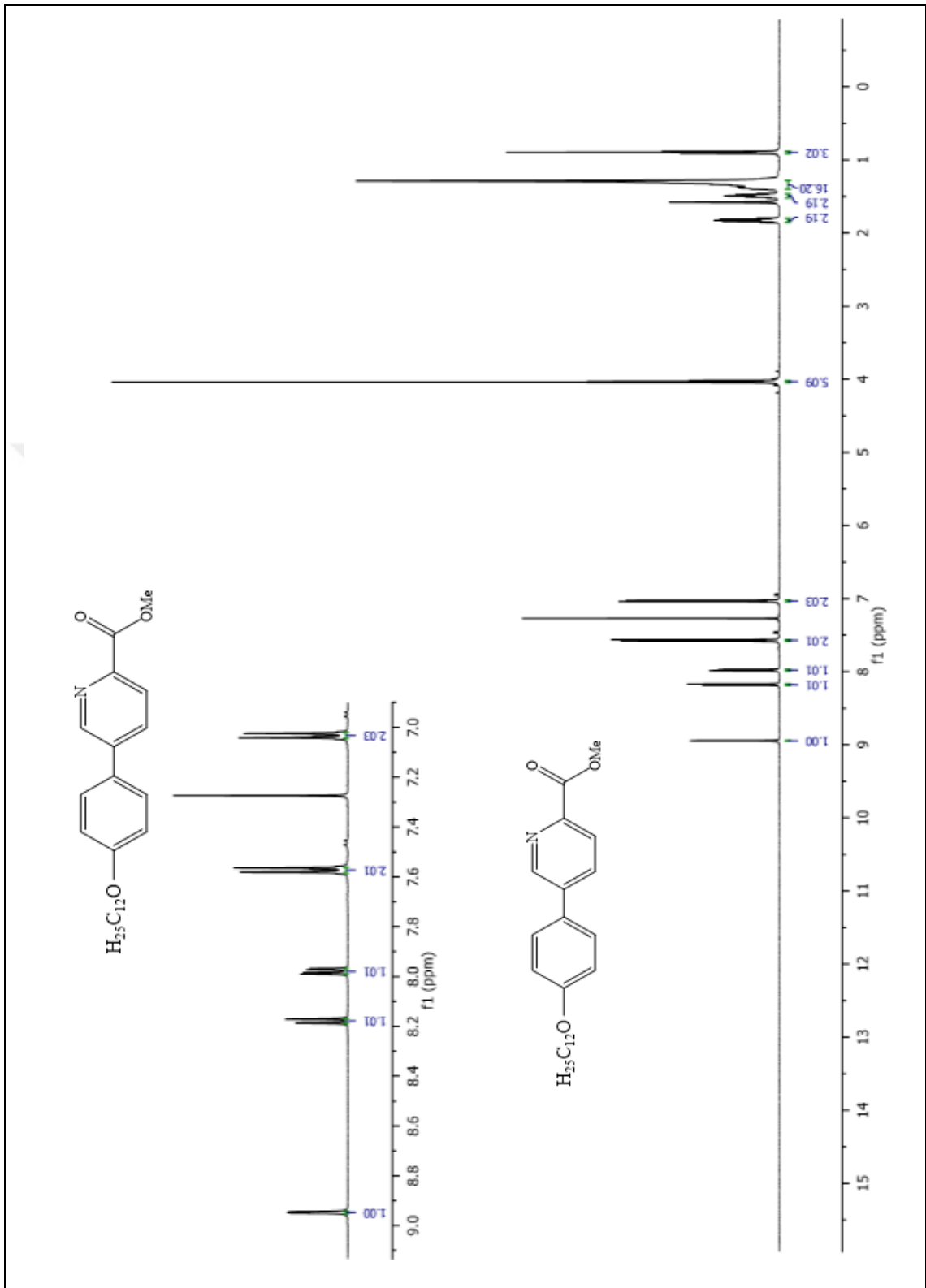
Bileşik 3'ün yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.4-5.6).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.95 (d, $J \approx 2.3$ Hz; 1 Ar-H), 8.18 (d, $J \approx 8.2$ Hz; 1 Ar-H), 7.98 (dd, $J \approx 8.2$ Hz ve $J \approx 2.3$ Hz; 1 Ar-H), 7.57 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.03 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 4.04-4.02 (m; 5H, OCH_2 ve OCH_3), 1.86-1.80 (m; 2H, CH_2), 1.52-1.46 (m; 2H, CH_2), 1.40-1.29 (m; 16H, 8 CH_2), 0.90 (t, $J \approx 6.9$ Hz; 3H, CH_3).

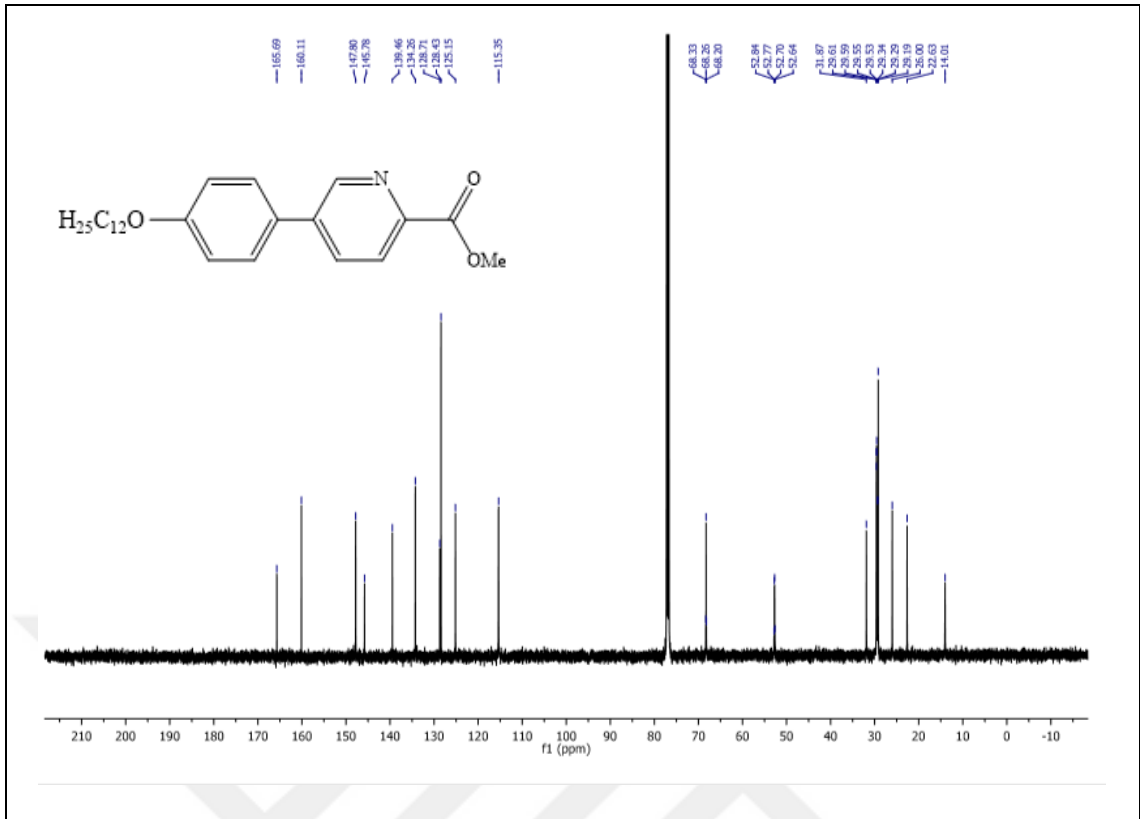
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 165.69 (COO), 160.11, 145.78, 139.46, 128.71 (4s; 4 Ar-C), 147.79, 134.26, 128.43, 125.15, 115.35 (5d; 7 Ar-CH), 68.26 (t; OCH_2), 52.74 (q; OCH_3), 31.87, 29.60, 29.58, 29.54, 29.53, 29.33, 29.29, 29.18, 25.99, 22.63 (10t; 10 CH_2), 14.01 (q; CH_3).

FT-IR: γ (cm^{-1}) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, $-\text{CH}_2$ gerilmesi), 1712 ($\text{C}=\text{O}$ gerilimi), 1596-1515 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

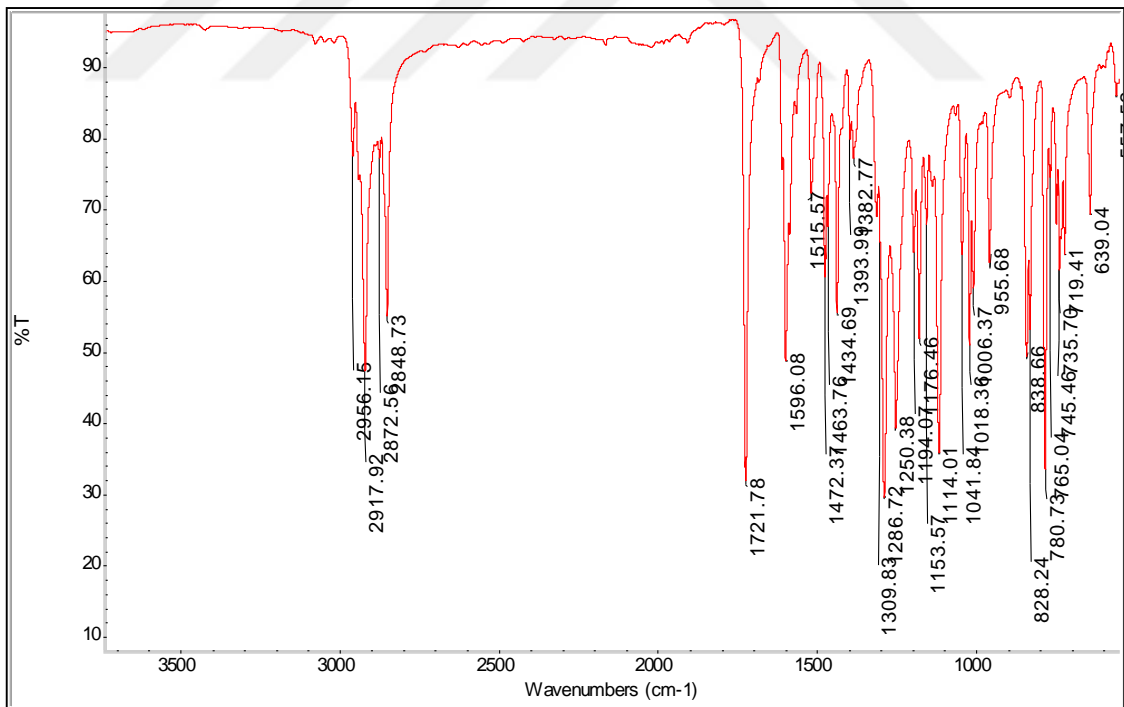
EA: Hesaplanan (%): C, 75.52; H, 8.89; N, 3.52. Bulunan (%): C, 75.15; H, 8.55; N, 3.26.



Şekil 5.4 Bileşik 3'ün $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu.

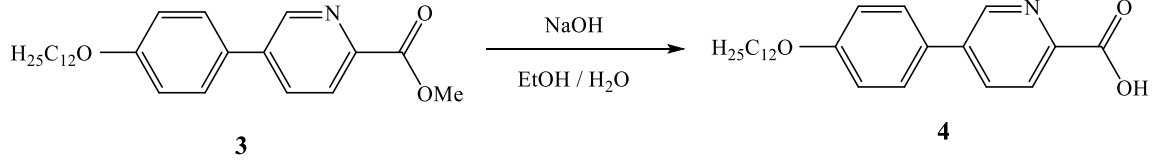


Şekil 5.5 Bileşik 3'ün $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) spektrumu.



Şekil 5.6 Bileşik 3'ün FT-IR spektrumu.

5.1.1.4 5-(4-Dodesiloksifenil)piridin-2-karboksilik asit (4) Bileşiminin Sentezi [63] (C₂₄H₃₃O₃N; 383.52 g/mol)



Reaktifler:

2.17 mmol Metil 5-(4-dodesiloksifenil)piridin 2-karboksilat (3)

4.34 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

5 mL EtOH

5-(4-Dodesiloksifenil)piridin-2-karboksilik asit (4) bileşiminin sentezi için, 2.17 mmol Metil 5-(4-dodesiloksifenil)piridin-2-karboksilat (3) 5 mL EtOH'de çözülür ve üzerine NaOH çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında 80 °C'de 2-3 saat kaynatılır. Reaksiyon bitimi TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı saf suya dökülür ve % 10'luk HCl eklenerek pH'ı 1-2 civarına ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozeden süzülür, hekzanla yıkanır ve EtOH üzerinden kristallendirilir.

Verim: 0.58 g (% 70), beyaz kristal.

Bileşik 4'ün yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.7-5.9).

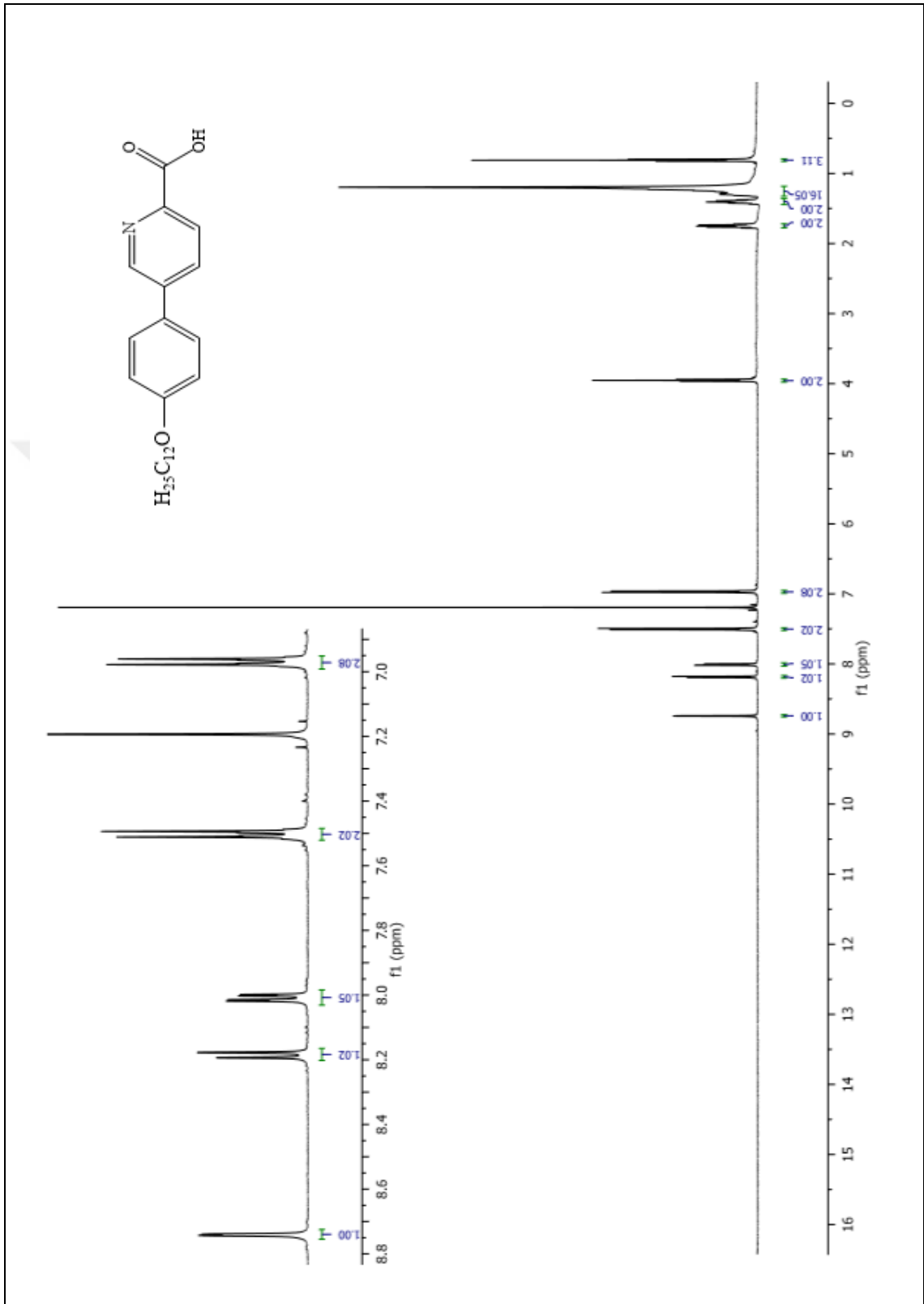
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 8.74 (d, *J* ≈ 1.6 Hz; 1 Ar-H), 8.19 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 1 Ar-H), 8.01 (dd, *J* ≈ 8.1 ve *J* ≈ 2.2 Hz; 1 Ar-H), 7.50 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 3.95 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.82 – 1.68 (m; 2H, CH₂), 1.45–1.34 (m; 2H, CH₂), 1.30–1.12 (m; 16H, 8CH₂), 0.81 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 160.32 (COOH), 152.38, 143.87, 140.69, 128.10 (4s; 4 Ar-C), 146.14, 135.63, 128.54, 123.82, 115.43 (5d; 5 Ar-CH), 68.26 (t; OCH₂), 31.92, 29.66, 29.64, 29.60, 29.58, 29.38, 29.35, 29.18, 26.02, 22.69, (10t; 10 CH₂), 14.12 (q; CH₃).

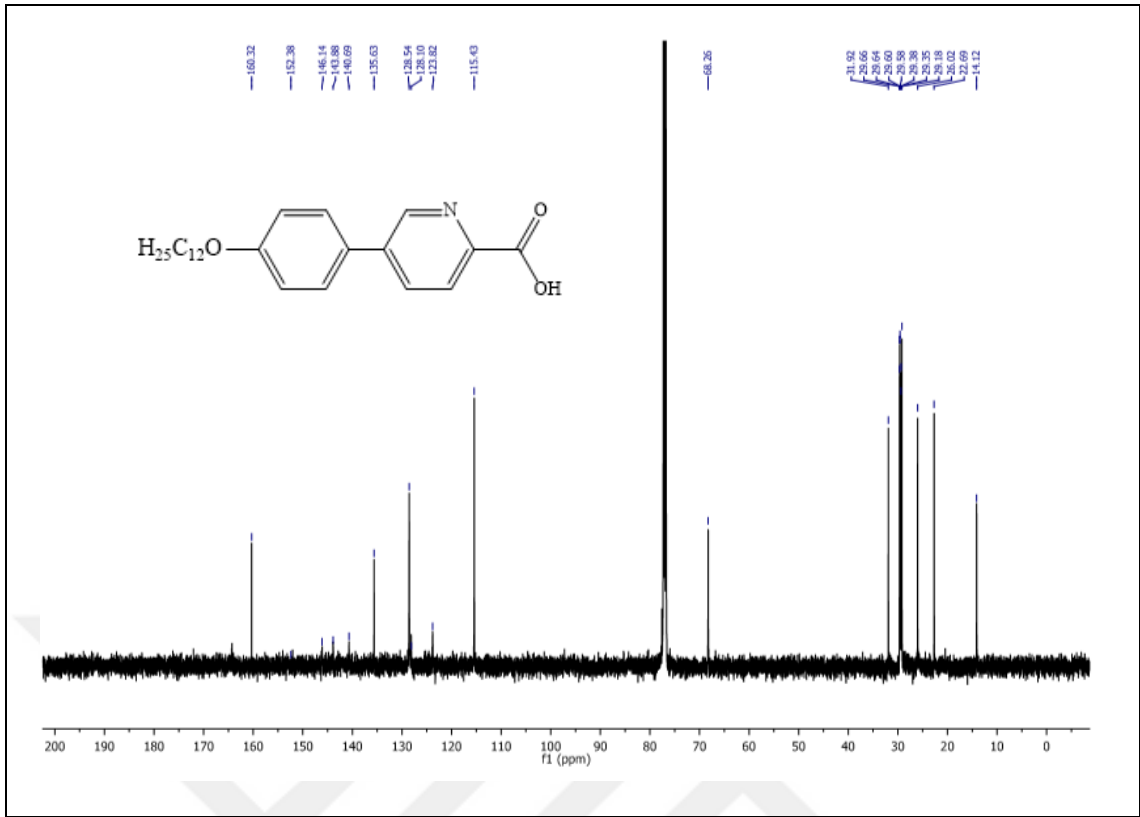
FT-IR: γ (cm^{-1}) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, -CH₂ gerilmesi), 1693 (C=O gerilimi), 1606-1518 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

EA: Hesaplanan (%): C, 75.16; H, 8.69; N, 3.65. Bulunan (%): C, 74.86; H, 7.46; N, 3.35.

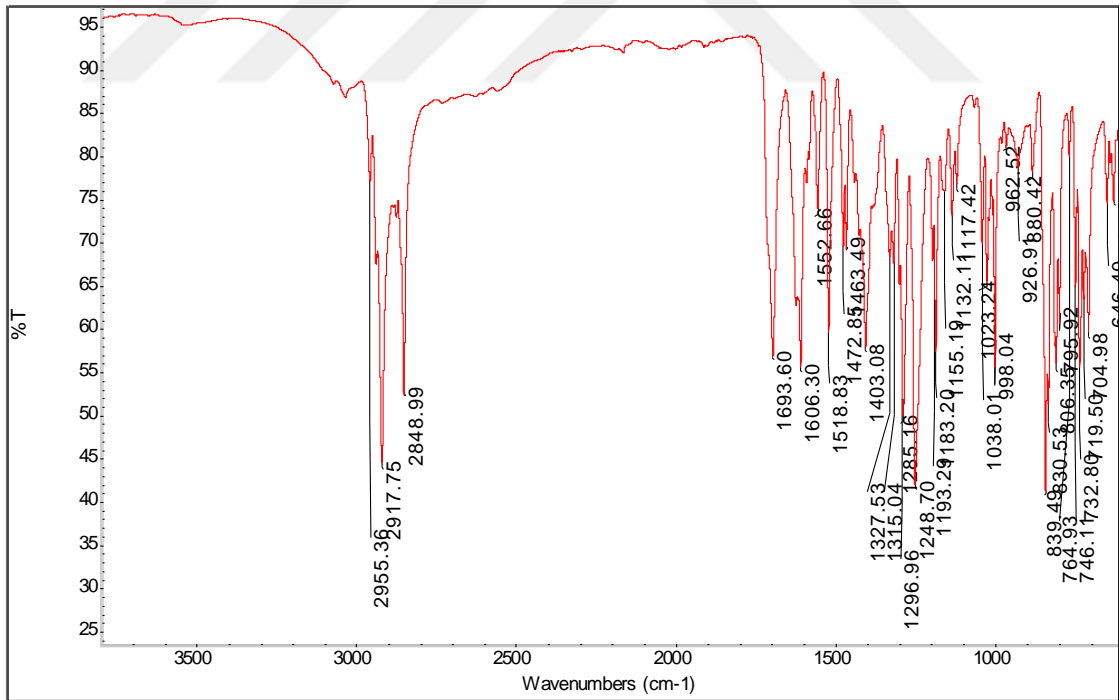




Şekil 5.7 Bileşik 4'ün $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu.

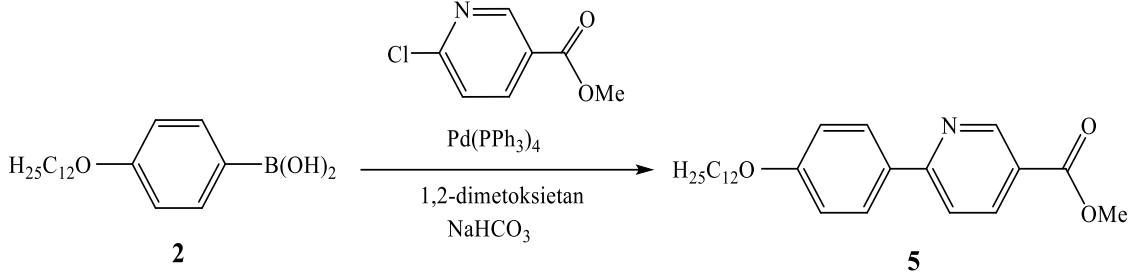


Şekil 5.8 Bileşik 4'ün $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) spektrumu.



Şekil 5.9 Bileşik 4'ün FT-IR spektrumu.

5.1.1.5 Metil 6-(4-dodesiloksifenil)piridin-3-karboksilat (5) Bileşiğinin Sentezi (C₂₅H₃₅O₃N; 397.55 g/mol)



Reaktifler:

6 mmol 4-Dodesiloksibenzen boranik asit (2)

6 mmol Metil 6-kloropiridin 3-karboksilat

0.26 mmol Pd(PPh₃)₄

20 mL 1,2-Dimetoksietan

9 mL doymuş NaHCO₃ çözeltisi

Metil 6-(4-dodesiloksifenil)piridin 3-karboksilat (5) bileşiğinin sentezi için, argon atmosferi altında 6 mmol 4-Dodesiloksibenzen boranik asit (2), ticari olarak satılan 6 mmol Metil-6-kloropiridin 3-karboksilat ve 0.26 mmol Pd(PPh₃)₄, 20 mL 1,2-Dimetoksietan içerisinde çözülür ve üzerine 9 mL doymuş NaHCO₃ çözeltisi ilave edilerek reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC ile (H:EA/3:1) ile kontrol edilir. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen karışım 3 kez CHCl₃ ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ortamdan katalizörü uzaklaştırmak için kalıntı kloroformda çözülür ve silikajel üzerinden süzülür. Döner buharlaştırıcıda çözücü uçurulduktan sonra elde edilen ürünün saflaştırılması kolon kromatografisi ile yapılır (Silikajel 60, H:EA/3:1).

Verim: 0.96 g (% 42), beyaz kristal.

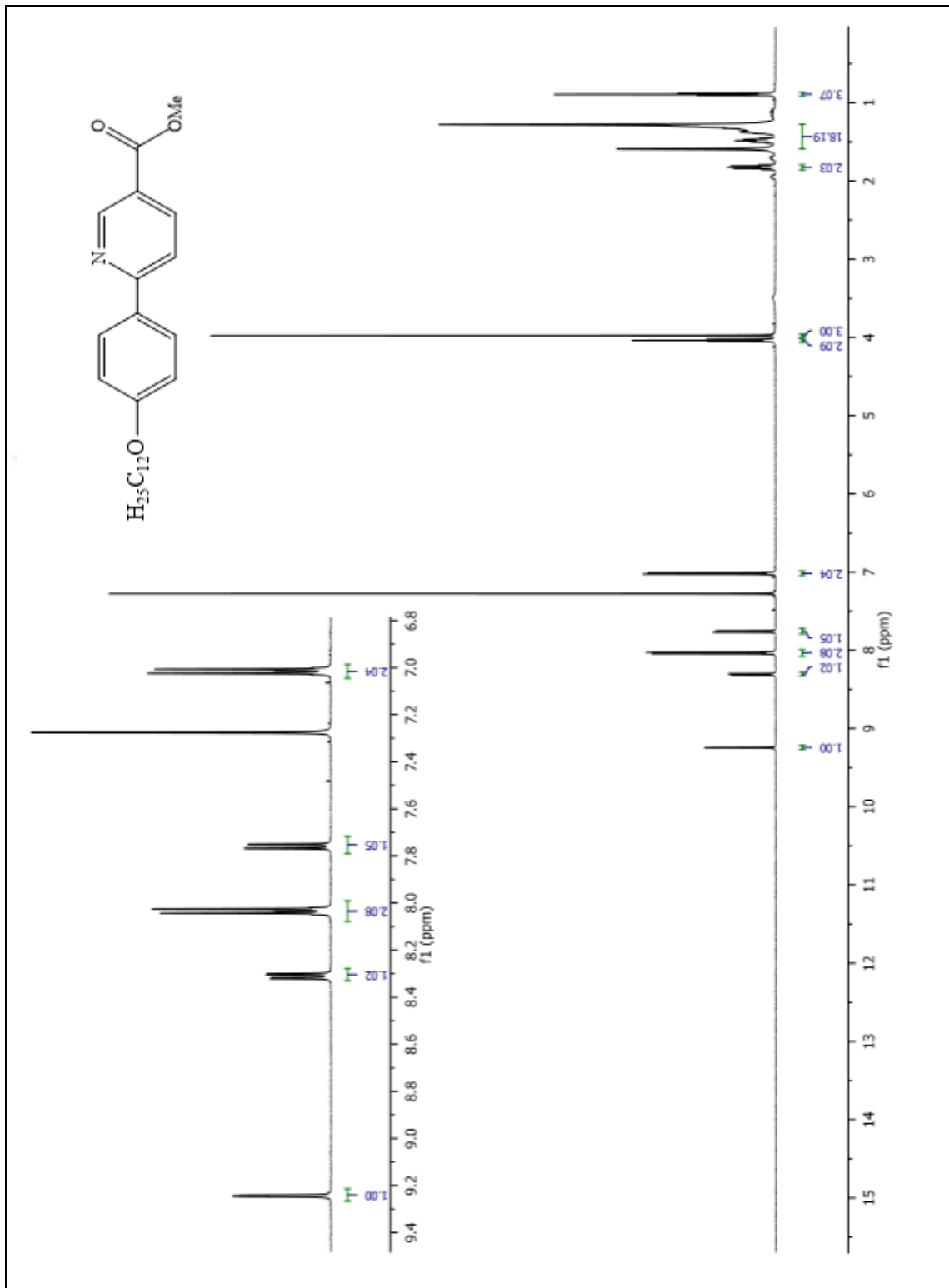
Bileşik 5'in yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.10-5.12).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm)= 9.24 (d, $J \approx 2.1$ Hz; 1 Ar-H), 8.31 (dd, $J \approx 8.4$ ve $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H), 8.03 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.76 (d, $J \approx 8.4$ Hz; 1 Ar-H), 7.02 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 4.04 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH_2), 3.98 (s; 3H, OCH_3), 1.86–1.77 (m; 2H, CH_2), 1.61–1.25 (m; 18H, 9 CH_2), 0.89 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 3H, CH_3).

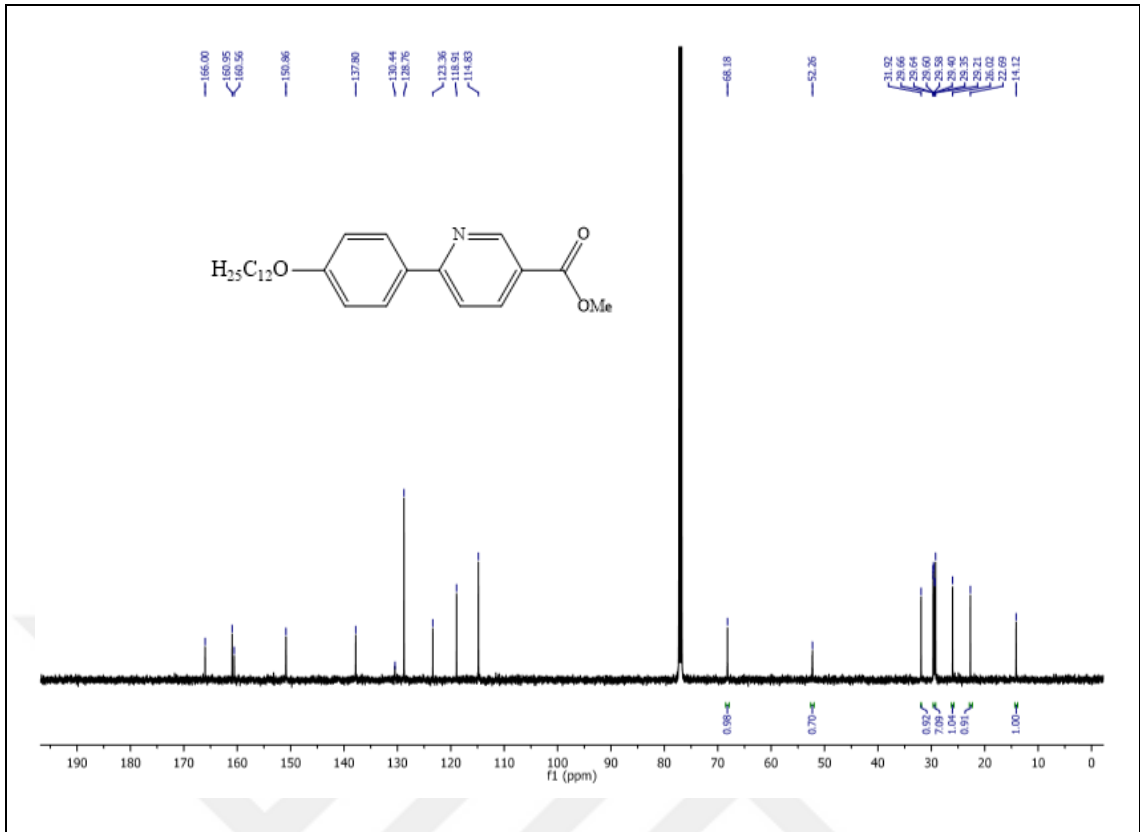
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 166.00 (COO), 160.95, 160.56, 130.44, 123.36 (4s; 4 Ar-C), 150.86, 137.80, 128.76, 118.91, 114.83 (5d; 5 Ar-CH), 68.18 (t; OCH_2), 52.26 (q; OCH_3), 31.92 (t; CH_2), 29.66, 29.64, 29.60, 29.58, 29.40, 29.35, 29.21, 26.02, 22.69 (9t; 10 CH_2), 14.12 (q; CH_3).

FT-IR: γ (cm^{-1}) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, - CH_2 gerilmesi), 1721 ($\text{C}=\text{O}$ gerilimi), 1596-1515 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

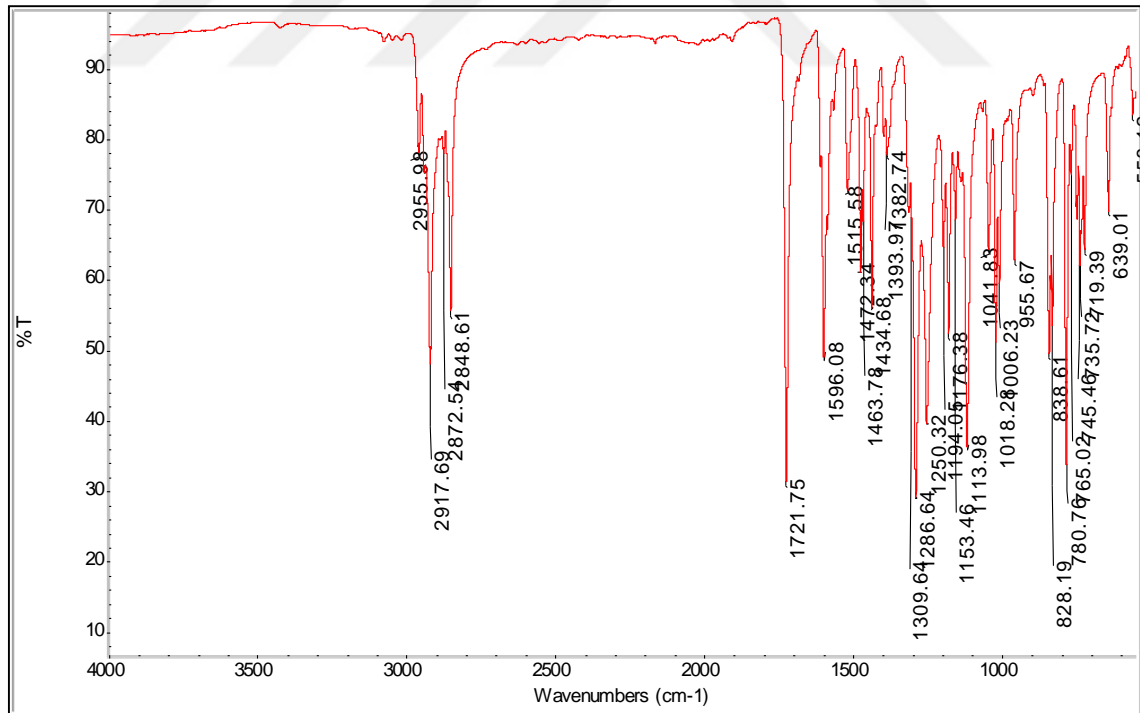
EA: Hesaplanan (%): C, 75.52; H, 8.89; N, 3.52. Bulunan (%): C, 75.35; H, 9.04; N, 3.13.



Şekil 5.10 Bileşik 5'in $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu.

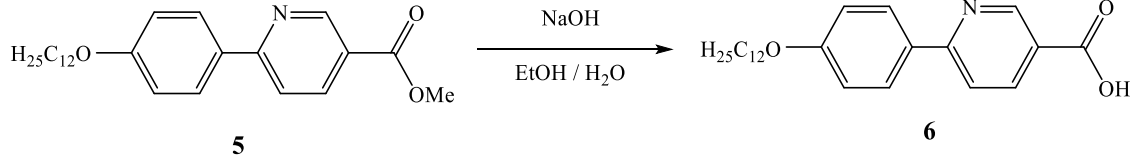


Şekil 5.11 Bileşik 5'in $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) spektrumu.



Şekil 5.12 Bileşik 5'in FT-IR spektrumu.

5.1.1.6 6-(4-Dodesiloksifenil)piridin 3-karboksilik asit (6) Bileşiğinin Sentezi (C₂₄H₃₃O₃N; 383.52 g/mol)



Reaktifler:

2.17 mmol Metil 6-(4-dodesiloksifenil)piridin 3-karboksilat (5)

4.34 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

5 mL EtOH

6-(4-dodesiloksifenil)piridin 3-karboksilik asit (6) bileşiğinin sentezi için, 2.17 mmol Metil 6-(4-dodesiloksifenil)piridin 3-karboksilat (5) 5 mL EtOH'de çözülür ve üzerine NaOH çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında 80 °C'de 2-3 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Sıcak çözelti suya dökülür ve % 10'luk HCl ilavesi ile pH'ı 1-2 civarına ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozeden süzülür, hekzanla yıkanır ve EtOH üzerinden kristallendirilir.

Verim: 0.66 g (% 80), beyaz kristal.

Bileşik 6'nın yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR (APT) ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.13-5.15).

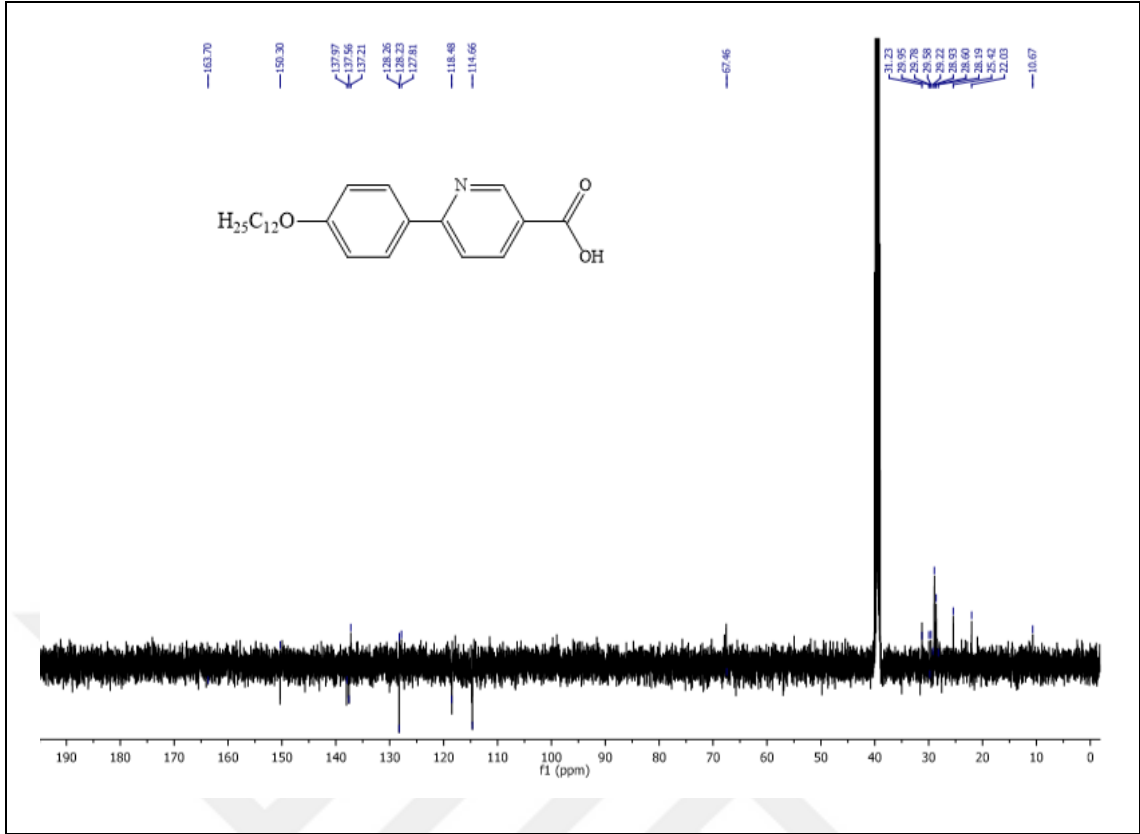
¹H NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 9.02 (geniş s; 1 Ar-H), 8.19 (d, *J* ≈ 8.1 Hz; 1 Ar-H), 8.06 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.88 (d, *J* ≈ 8.1 Hz; 1 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 4.03 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 2H, OCH₂), 1.80–1.67 (m; 2H, CH₂), 1.48–1.37 (m; 2H, CH₂), 1.35–1.15 (m; 16H, 8CH₂), 0.85 (t, *J* ≈ 6.9 Hz; 3H, CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, DMSO): δ (ppm) = 163.70 (COOH), 137.97, 137.56, 128.23, 127.81 (4s; 4 Ar-C), 150.30, 137.21, 128.26, 118.48, 114.66 (5d; Ar-CH), 67.46 (t; OCH₂), 31.23, 29.95, 29.78, 29.58, 29.22, 28.93, 28.60, 28.19, 25.42, 22.03 (10t; 10 CH₂), 10.67 (q; CH₃).

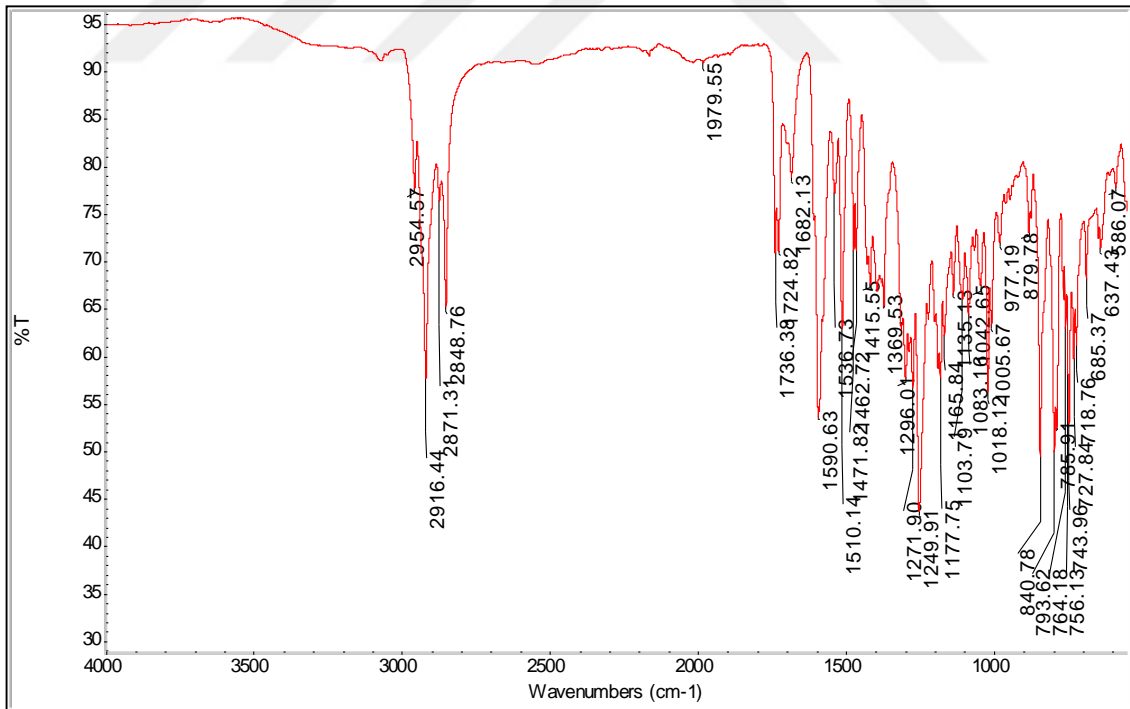
FT-IR: γ (cm^{-1}) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, -CH₂ gerilmesi), 1736 (C=O gerilimi), 1590-1510 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

EA: Hesaplanan (%): C, 75.16; H, 8.69; N, 3.65. Bulunan (%): C, 74.81; H, 8.42; N, 3.38.





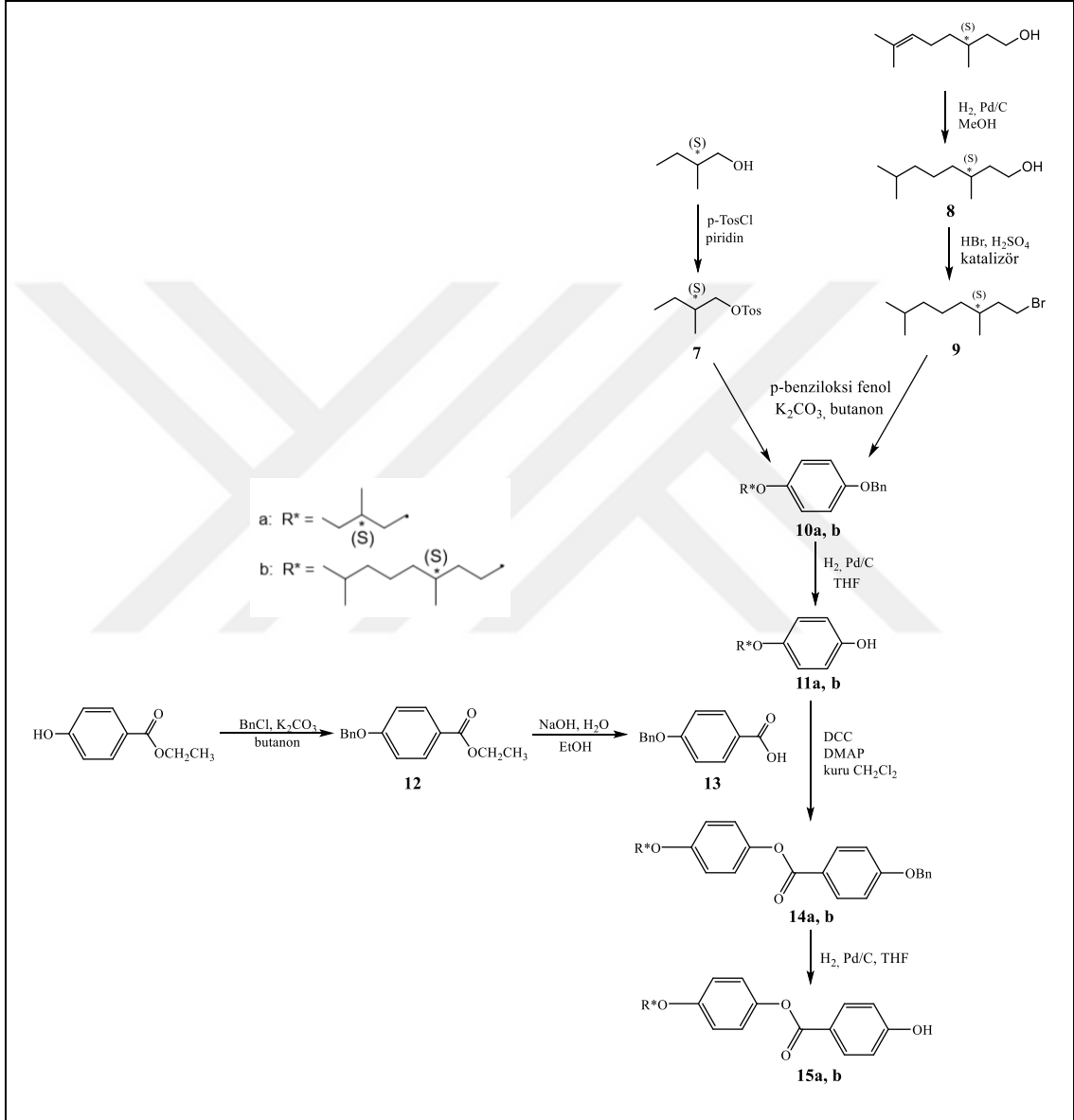
Şekil 5.14 Bileşik 6'nın ¹³C-NMR (APT) (DMSO-d₆) spektrumu.



Şekil 5.15 Bileşik 6'nın FT-IR spektrumu.

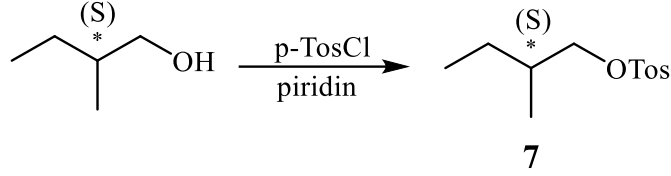
5.1.2 4-Alkiloksifenil-4'-hidroksi benzoat Bileşiklerinin Sentezi

Kiral kalamitik sıvı kristal moleküllerinin sentezi için gerekli olan fenol türevlerinin eldesi, Şekil 5.16'da verilen sentez yolu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kiral kalamitik bileşikler **15a, b** ve ara ürünlerin yapısı (**7-14**) $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.



Şekil 5.16 4-Alkiloksifenil-4'-hidroksi benzoat bileşiklerinin (**15a,b**) sentez şeması.

5.1.2.1 (S)-2-Metilbütıl-4-metilbenzensülfonat (7) Bileşığının Sentezi [64]
(C₁₂H₁₈O₃S; 242.33 g/mol)



Reaktifler:

190 mmol (S)-2-Metilbütanol

228 mmol p-Toluen sülfonil klorür (Tos-Cl)

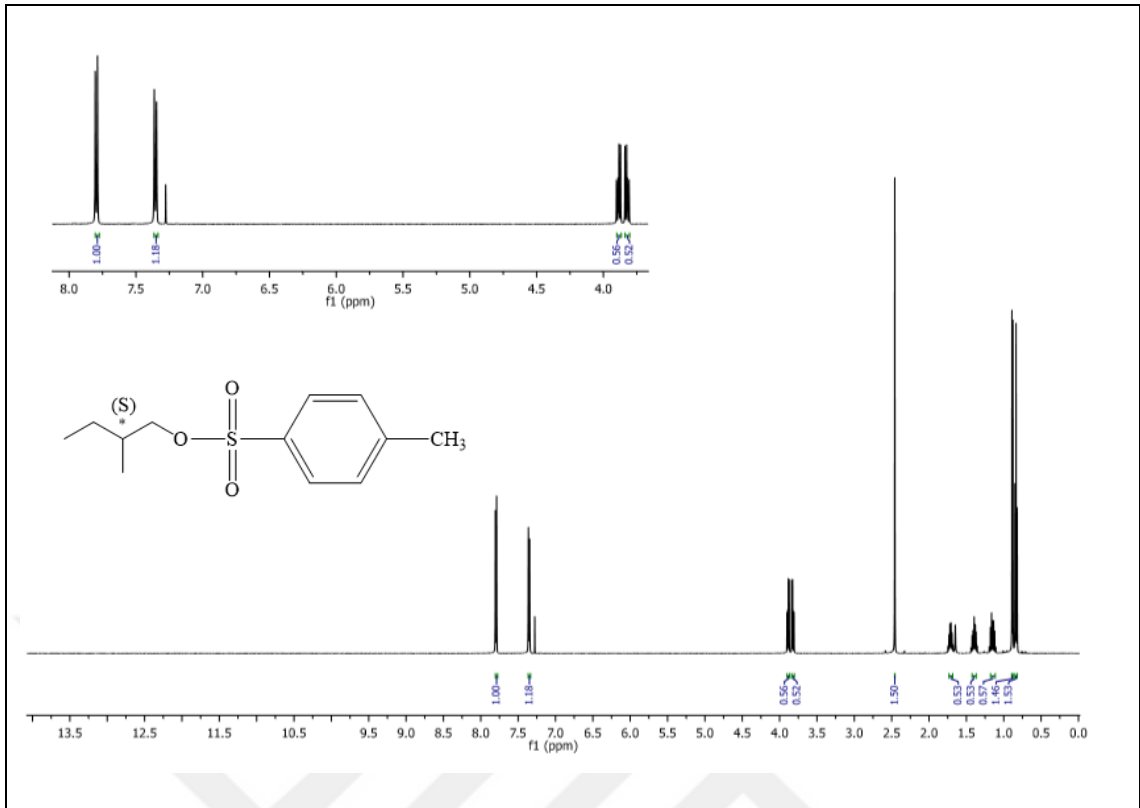
200 mL kuru piridin

(S)-2-Metil-4-metilbenzensülfonat (7) bileşığının sentezi için, 190 mmol (S)-2-Metilbütanolün 200 mL kuru piridin içerisindeki çözeltisi buz banyosuna alınır ve üzerine 0 °C'de yavaş yavaş 228 mmol p-Toluen sülfonil klorür eklenir. Reaksiyon karışımı 7 gün oda sıcaklığında karışmaya bırakılır. Elde edilen madde beher içerisindeki buzlu su karışımına dökülerek HCl çözeltisi ile karışımın pH'ı 7'ye ayarlanır. Karışım üç kez dietil eter ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Son olarak çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uçurulur.

Verim: 27.8 g (% 60.5), açık sarı sıvı.

Bileşik 7'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.17).

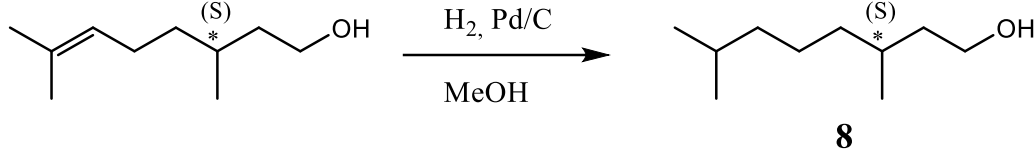
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.80 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 7.35 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 2 Ar-H), 3.89, 3.82 (2dd, *J* ≈ 9.4 Hz ve *J* ≈ 6.4 Hz; 2H, OCH₂), 2.46 (s; 3H, CH₃), 1.77–1.67 (m; 1H, CH), 1.46–1.34, 1.20–1.10 (2m; 2H, CH₂), 0.88 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃), 0.84 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH₃).



Şekil 5.17 Bileşik 7'nin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu.

5.1.2.2 (S)-3,7-Dimetiloktanol (8) Bileşiminin Sentezi [65]

(C₁₀H₂₂O; 158.28 g/mol)



Reaktifler:

33 mmol (S)-(-)-β-sitronellol

Pd/C katalizörü (% 10 Pd)

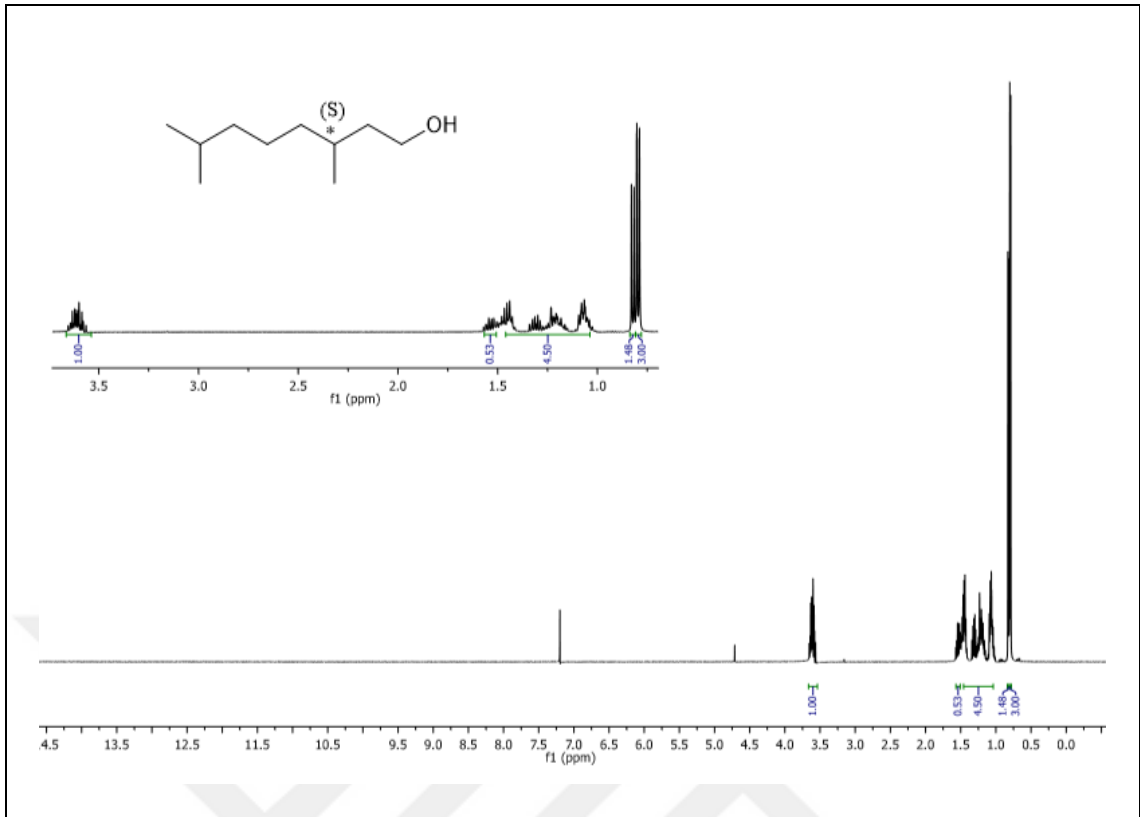
75 mL MeOH

(S)-3,7-Dimetiloktanol (8) bileşiminin sentezi için, 33 mmol (S)-(-)-β-sitronellol metanolde çözülür. Argon atmosferi altında katalitik miktar Pd/C katalizörü eklenerek reaksiyon karışımından H₂ gazı geçirilir. Reaksiyon karışımı H₂ atmosferinde 40 °C'de ve 5 bar basınçta 25 saat karışmaya bırakılır. Reaksiyon bitimi TLC (H:EA/5:1) ile kontrol edilir. Elde edilen karışımındaki katalizörü uzaklaştırmak için silikajelden süzme işlemi yapılır ve daha sonra metanol ile yıkanır. Döner buharlaştırıcıda uçurulan çözücünün ardından elde edilen ham ürünün saflaştırılması kolon kromatografisi ile gerçekleştirilir (Silikajel 60, Hekzan).

Verim: 4.96 g (% 95), açık sarı yağimsı sıvı.

Bileşik 8'in yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.18).

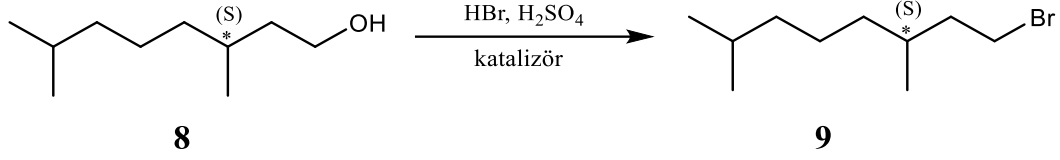
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 3.68–3.53 (m; 2H, OCH₂), 1.57–1.51 (m; 1H, CH), 1.46–1.03 (m; 9H, CH, 4CH₂), 0.82 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.80 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2CH₃).



Şekil 5.18 Bileşik 8'in $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu.

5.1.2.3 (*S*)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (**9**) Bileşiğinin Sentezi [66]

(C₁₀H₂₁Br; 221.18 g/mol)



Reaktifler:

31.2 mmol (*S*)-3,7-Dimetiloktanol (**8**)

3.5 mL H₂SO₄

23 mL % 48'lik HBr

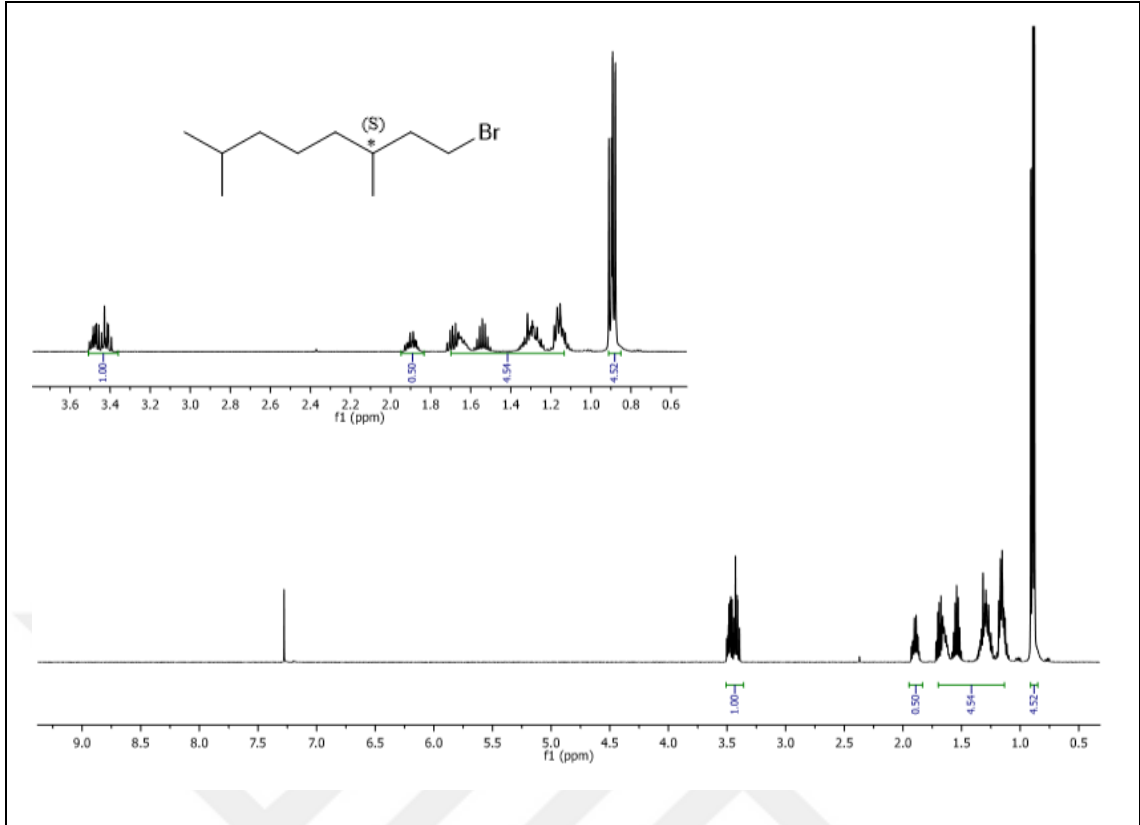
0.35 g Tetra-N-bütilamonyumhidrojensülfat

(*S*)-1-Bromo-3,7-dimetiloktanol (**9**) bileşiğinin sentezi için, 31.2 mmol (*S*)-3,7-Dimetiloktanol (**8**) üzerine 3.5 mL H₂SO₄ ve 23 mL %48'lik HBr eklenir. Reaksiyon karışımına 0.35 g Tetra-N-bütilamonyumhidrojensülfat katalizörü eklenerek geri soğutucu altında 25 saat kaynatılır. Reaksiyon bitiminin TLC (H:EA/5:1) ile kontrol edilmesinin ardından ham ürün hekzan ile alınarak silikajel üzerinden süzülür. Hekzan döner buharkalştırıcı yardımıyla uçurulur. Ham ürün kloroformda çözülür ve doymuş NaCl çözeltisi ile 3 kez ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar MgSO₄ üzerinden kurutulur ve çözücüsü vakum altında uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, Hekzan).

Verim: 5.18 g (% 75), açık sarı kıvamlı sıvı.

Bileşik **9**'un yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.19).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.51–3.38 (m; 2H, CH₂Br), 1.94–1.85 (m; 1H, CH), 1.72–1.13 (m; 9H, CH, 4CH₂), 0.94–0.85 (m; 9H, 3CH₃).

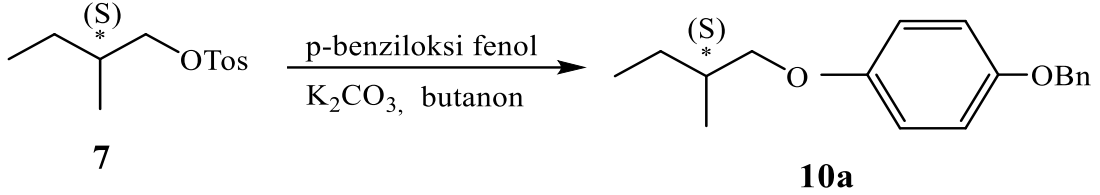


Şekil 5.19 Bileşik 9'un $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu.

5.1.2.4 Alkil-4-benziloksifenil eter Bileşiklerinin Sentezi (10a, b)

(S)-2-Metilbütül-4-benziloksifenil Eter (10a) Bileşiğinin Sentezi [67]

(C₁₈H₂₂O₂; 270.37 g/mol)



Reaktifler:

115 mmol (S)-2-Metilbütül-4-metilbensensülfonat (7)

77 mmol 4-Benziloksifenol

77 mmol K₂CO₃

70 mL Bütanon

(S)-2-Metilbütül-4-benziloksifenil eter (10a) bileşiğinin sentezi için, 115 mmol (S)-2-Metilbütül-4-metilbensensülfonat (7), 77 mmol 4-Benziloksifenol ve 77 mmol K₂CO₃ bütanonda çözümlenerek argon atmosferi altında 40 saat kaynatılır. Reaksiyon bitimi TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Karışım kloroform ile yıkanarak silikajel üzerinden süzülür, çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, CHCl₃).

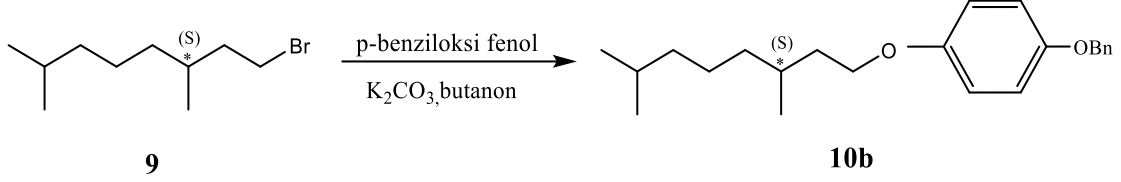
Verim: 12.7 g (% 61), açık sarı viskoz sıvı.

Bileşik 10a'nın yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.20).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.48–7.31 (m; 5 Ar-H), 6.92 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 6.85 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 5.04 (s; 2H, OCH₂), 3.79, 3.70 (2dd, *J* ≈ 9.0 Hz ve *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.90–1.80 (m; 1H, CH), 1.62–1.53, 1.31–1.22 (2m; 2H, CH₂), 1.02 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃), 0.96 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH₃).

(S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (**10b**) Bileşiğinin Sentezi [68]

(C₂₃H₃₂O₂; 340.50 g /mol)



Reaktifler:

11.44 mmol (S)-3,7-Dimetiloktilbromür (**9**)

7.62 mmol 4-Benziloksifenol

11.44 mmol K₂CO₃

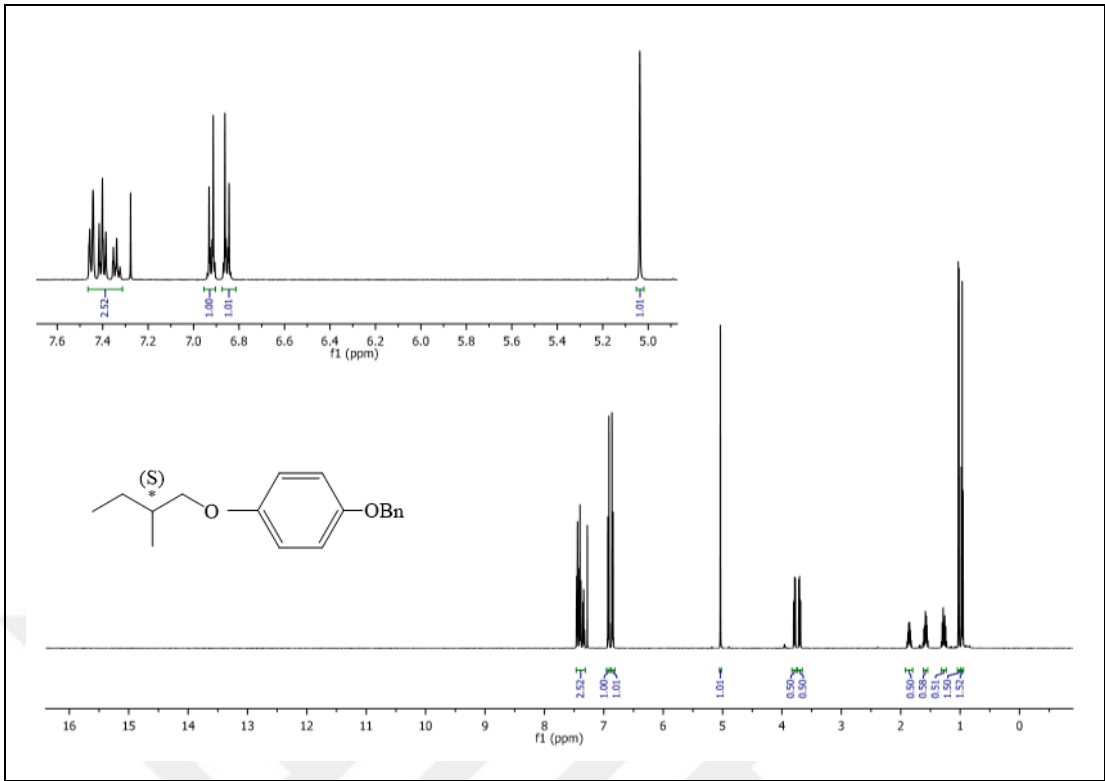
70 mL Bütanon

(S)-3,7-Dimetiloktil-4-benziloksifenil eter (**10b**) bileşiğinin sentezi için, 11.44 mmol (S)-1-Bromo-3,7-dimetiloktan (**9**), 7.62 mmol 4-Benziloksifenol ve 11.44 mmol K₂CO₃, bütanon içerisinde çözülerek argon atmosferinde ve geri soğutucu altında 15 saat kaynatılır. Reaksiyon bitimi TLC (H:EA/10:1) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve döner buharlaştırıcıda çözücüsü uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, H:EA/10:1)

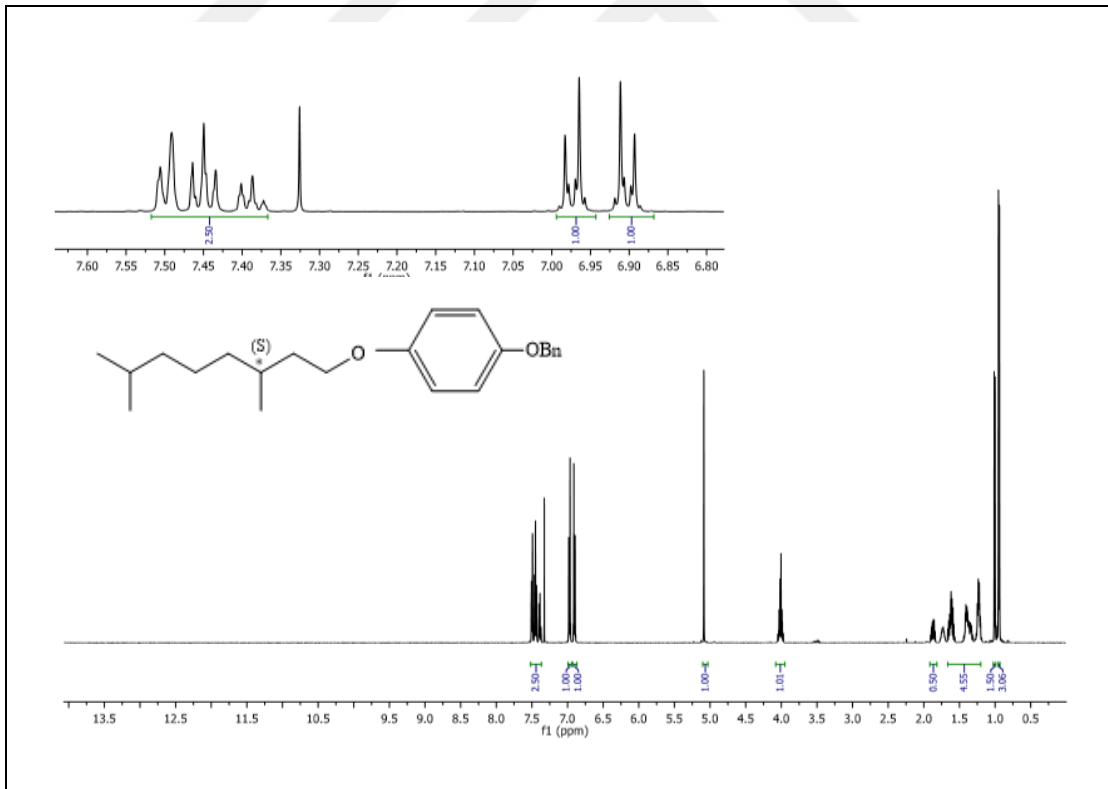
Verim: 2.28 g (% 88), sarı sıvı.

Bileşik **10b**'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.21).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.51–7.37 (m; 5 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 6.90 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 5.09 (s; 2H, OCH₂), 4.06–3.95 (m; 2H, OCH₂), 1.92–1.81 (m; 1H, CH), 1.66–1.20 (m; 9H, CH, 4CH₂), 1.01 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.95 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2CH₃).

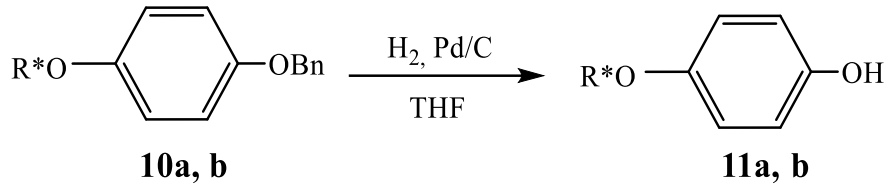


Şekil 5.20 Bileşik 10a'nın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu.



Şekil 5.21 Bileşik 10b'nin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu.

5.1.2.5 4-Alkiloksifenol (11a, b) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

10 mmol Alkil-4-benziloksifenil eter (**10a, b**)

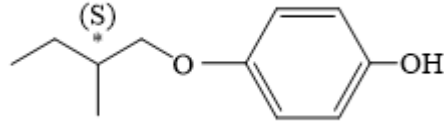
Katalitik miktar Pd/C (%10 Pd)

70 mL THF

4-(Alkiloksi)fenol (**11a, b**) bileşiklerinin sentezi için, 10 mmol Alkil-4-benziloksifenil eter (**10a, b**) bileşiği 70 mL THF içerisinde çözülür ve argon atmosferi altında katalitik miktar Pd/C (%10 Pd) ilave edilir. Reaksiyon karışımı, H₂ atmosferinde, 40 °C'de ve 5 bar basınçta 15 saat karıştırılır. TLC (CHCl₃) kontrolü ile reaksiyon sonlandırılır. Katalizör karışımdan süzgeç kağıdı üzerinden süzülerek uzaklaştırılır ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, CHCl₃).

Sentezlenen Bileşik **11a, b**'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.22 ve Şekil 5.23).

4-((S)-2-Metilbütüloksi)fenol (11a) (C₁₁H₁₆O₂; 180.24 g/mol)

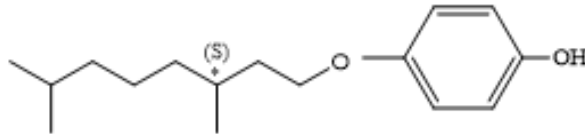


11a

Verim: 1.08 g (% 60), açık sarı viskoz sıvı.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.85 (d, *J* ≈ 9.2 Hz; 2 Ar-H), 6.82 (d, *J* ≈ 9.2 Hz; 2 Ar-H), 3.83, 3.74 (2dd, *J* ≈ 9.0 Hz ve *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.93–1.86 (m; 1H, CH), 1.66–1.58, 1.36–1.27 (2m; 2H, CH₂), 1.07 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃), 1.01 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH₃).

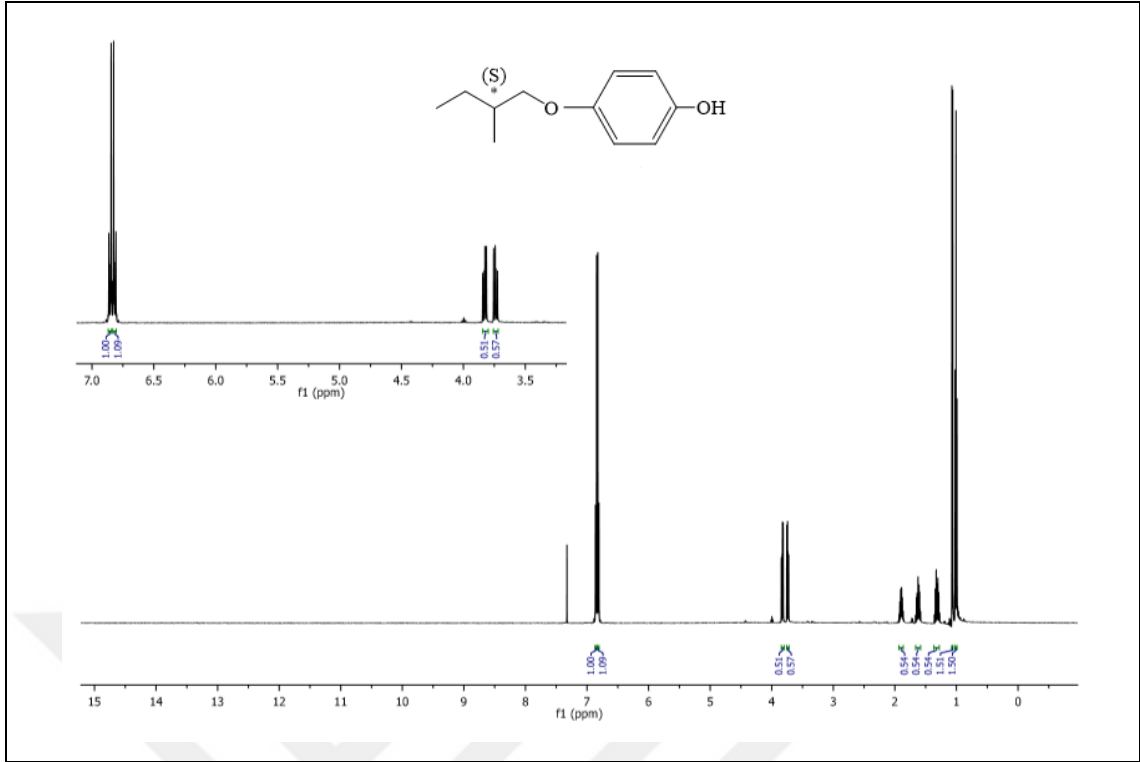
4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenol (11b) (C₁₆H₂₆O₂; 250.38 g/mol) [69]



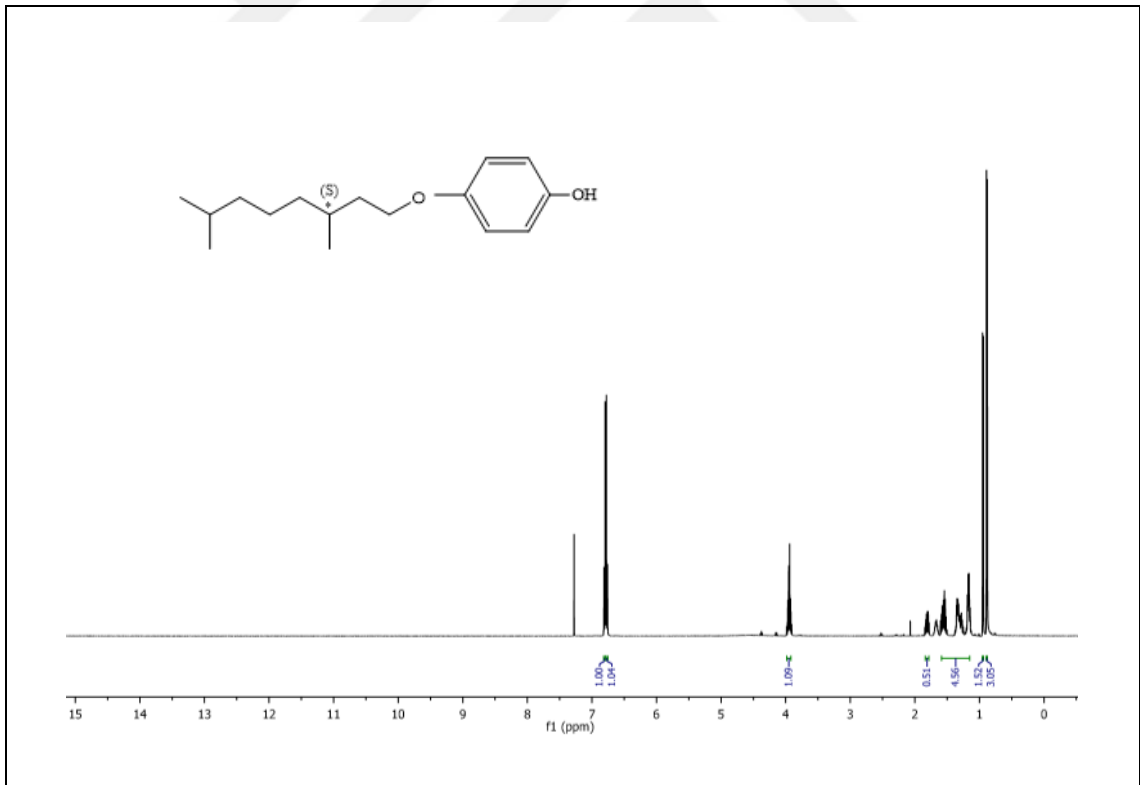
11b

Verim: 0.38 g (% 95), viskoz açık sarı sıvı.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.77 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.73 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 3.96-3.88 (m; 2H, OCH₂), 1.85-1.68 (m; 1H, CH), 1.66-1.45, 1.39-1.06 (2m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.91 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.86 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2 CH₃).



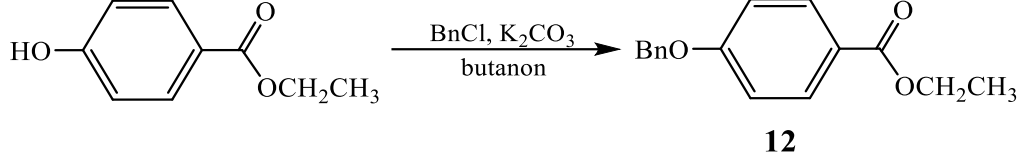
Şekil 5.22 Bileşik 11a'nın ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.



Şekil 5.23 Bileşik 11b'nin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.

5.1.2.6 Etil 4-benziloksibenzoat (12) Bileşiminin Sentezi [70]

(C₁₆H₁₆O₃; 256.30 g/mol)



Reaktifler:

38.8 mmol Etil 4-hidroksibenzoat

58.2 mmol Benzilklorür

58.2 mmol K₂CO₃

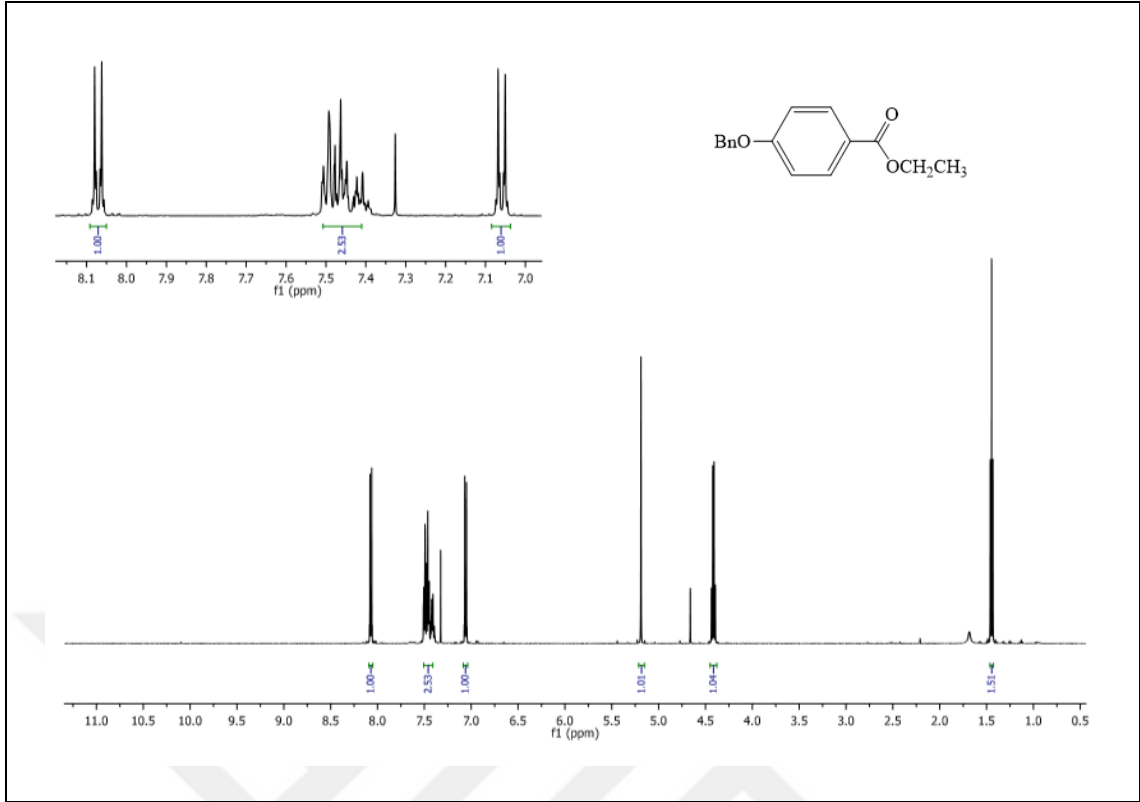
70 mL Bütanon

Etil 4-benziloksibenzoat (12) bileşiminin sentezi için, 38.8 mmol Etil 4-hidroksibenzoat, 58.2 mmol Benzilklorür ve 58.2 mmol K₂CO₃ bütanonda çözülerek argon atmosferinde ve geri soğutucu altında 150 °C'de 12 saat kaynatılır. Reaksiyon bitimi TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Elde edilen karışım silikajel üzerinden süzülür, kloroform ile yıkanır ve çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır (Silikajel 60, CHCl₃).

Verim: 8.45 g (% 85), beyaz kristal.

Bileşik 12'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.24).

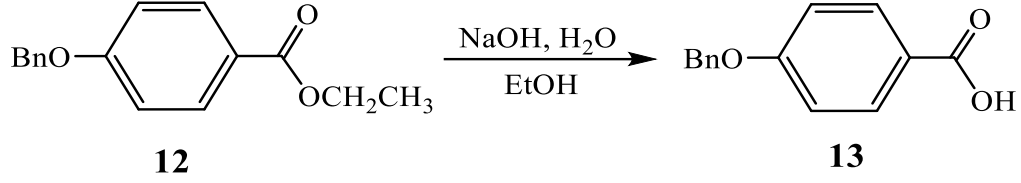
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.07 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.52–7.39 (m; 5 Ar-H), 7.06 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 5.19 (s; 2H, OCH₂), 4.42 (q, *J* ≈ 7.1 Hz; 2H, OCH₂CH₃), 1.45 (t, *J* ≈ 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃).



Şekil 5.24 Bileşik 12'nin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu.

5.1.2.7 4-Benziloksibenzoik asit (**13**) Bileşiminin Sentezi [71]

(C₁₄H₁₂O₃; 228.25 g/mol)



Reaktifler:

20 mmol Etil 4-benziloksibenzoat (**12**)

60 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

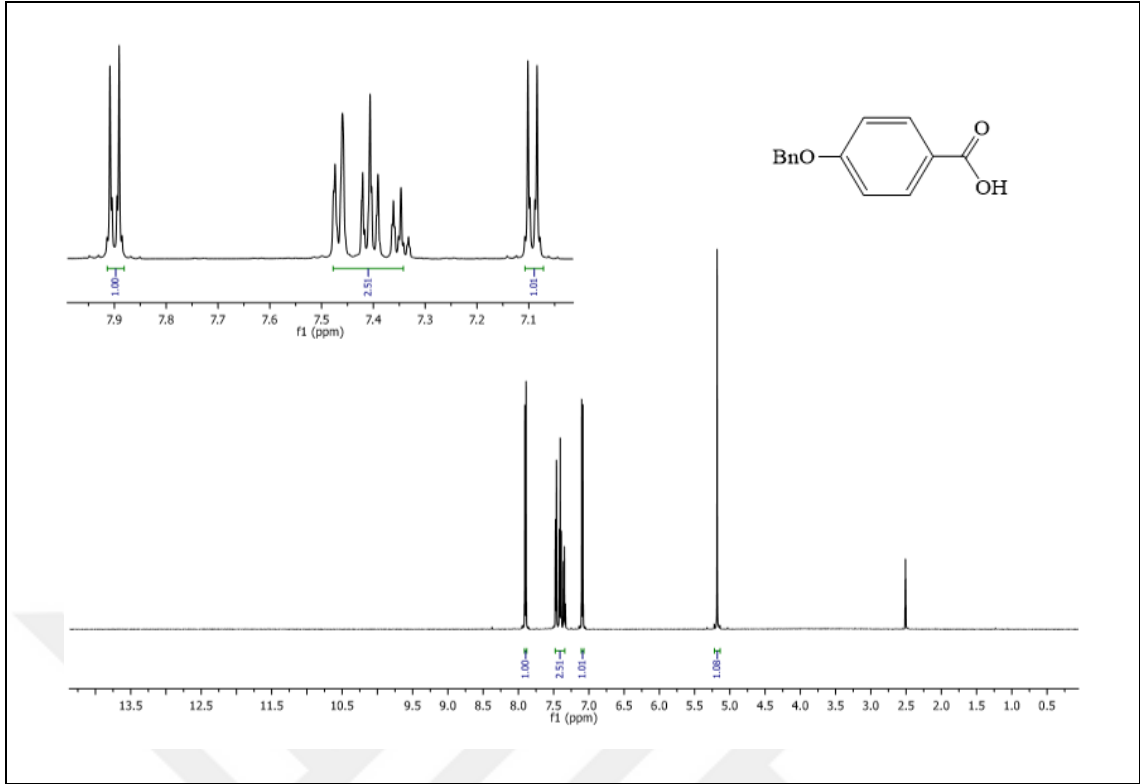
60 mL Etanol

4-Benziloksibenzoik asit (**13**) bileşiminin sentezi için, 20 mmol Etil 4-benziloksibenzoat (**12**), 60 mL etanolde çözülür ve üzerine 60 mmol 10N NaOH çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında 12 saat kaynatılarak reaksiyon TLC (CHCl₃) kontrolü ile sonlanır. Sıcak reaksiyon çözeltisi suya dökülür ve 1N HCl eklenerek pH'ı 1-2 arasına ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozeden süzülür ve etanolden kristallendirilir.

Verim: 3.79 g (% 83), beyaz kristal.

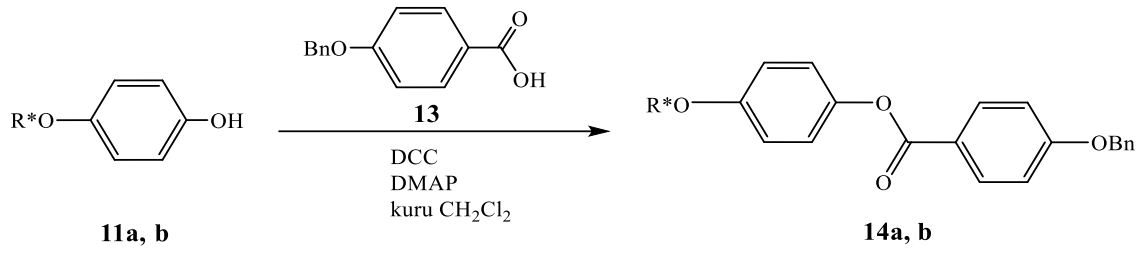
Bileşik **13**'ün yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.25).

¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.90 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.48 – 7.34 (m; 5 Ar-H), 7.09 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 5.18 (s; 2H, OCH₂).



Şekil 5.25 Bileşik 13'ün ¹H-NMR (DMSO-d₆) spektrumu.

5.1.2.8 4-(Alkiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**14a, b**) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

6.41 mmol 4-Benziloksibenzoik asit (**13**)

7.13 mmol 4-(Alkiloksi)fenol (**11a, b**)

10.7 mmol DCC

0.57 mmol DMAP

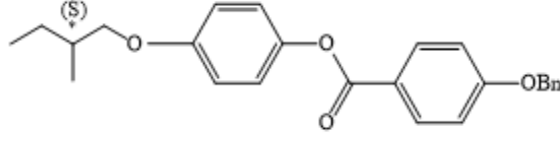
50 mL kuru CH₂Cl₂

4-(Alkiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**14a, b**) bileşiklerinin sentezi için, 6.41 mmol 4-Benziloksibenzoik asit (**13**) ve 7.13 mmol 4-(Alkiloksi)fenol (**11a, b**), 50 mL CH₂Cl₂'de çözülerek, üzerine 10.7 mmol DCC ve 0.57 mmol DMAP eklenir ve argon atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon bitimi TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücüsü uzaklaştırılır. Ham ürünün saflaştırılması kolon kromatografisi (Silikajel 60, CHCl₃) ve ardından etanol ile kristallendirilerek gerçekleştirilir.

Sentezlenen Bileşik **14a, b**'nin yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.26 ve Şekil 5.27).

4-((*S*)-2-Metilbütüloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (14a) Bileşiğinin Sentezi

(C₂₅H₂₆O₄; 390.47 g/mol)

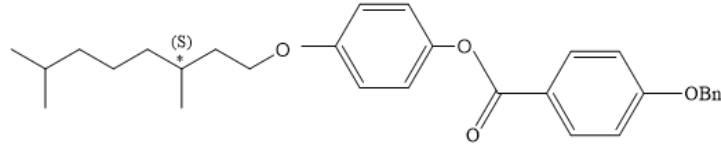


14a

Verim: 1.60 g (% 81), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8.21 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.53-7.40 (m; 5 Ar-H), 7.16 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.12 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 5.23 (s; 2H, OCH₂), 3.89, 3.80 (2dd, *J* ≈ 9.0 Hz ve *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 1.97–1.90 (m; 1H, CH), 1.69–1.63, 1.39–1.31 (2m; 2H, CH₂), 1.09 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃), 1.02 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH₃).

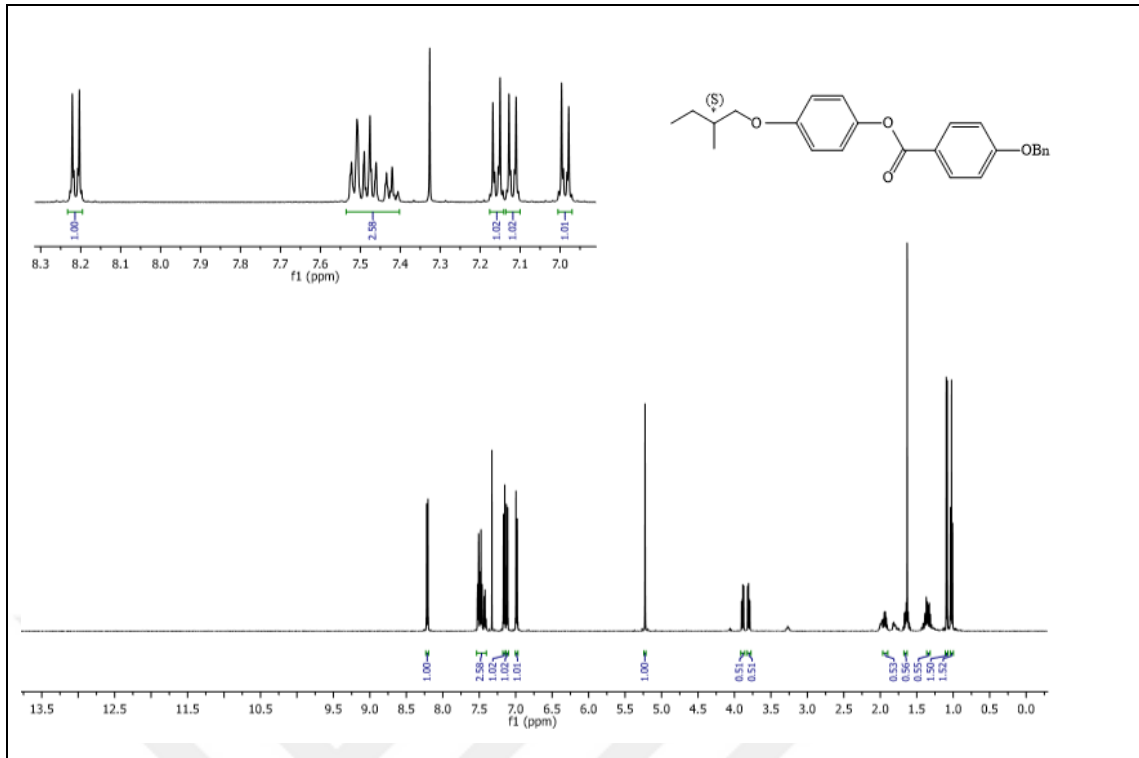
4-((*S*)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (14b) Bileşiğinin Sentezi [72] (C₃₀H₃₆O₄; 460,61 g/mol)



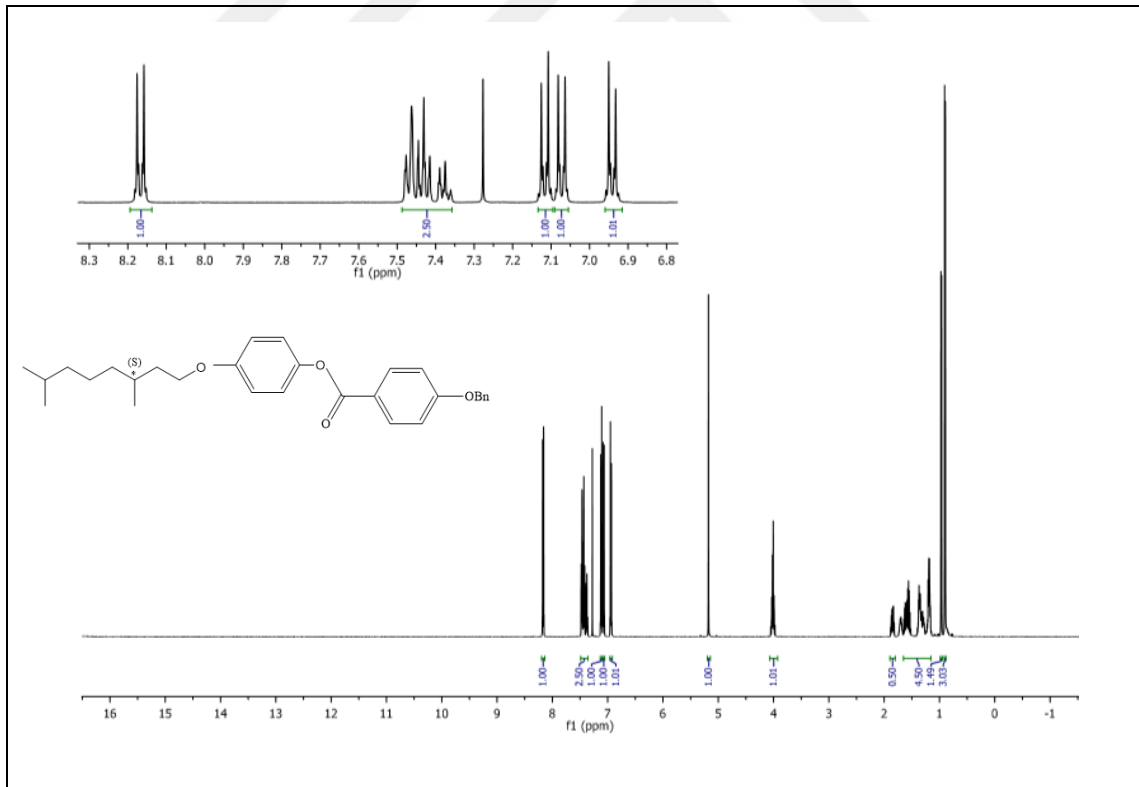
14b

Verim: 1.59 g (% 54), beyaz kristal.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 8.17 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.49–7.36 (m; 5 Ar-H), 7.12 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 7.07 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 6.94 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 5.18 (s; 2H, OCH₂), 4.05–3.97 (m; 2H, OCH₂), 1.89–1.81 (m; 1H, CH), 1.65–1.16 (m; 9H, CH, 4CH₂), 0.97 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.90 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2CH₃).

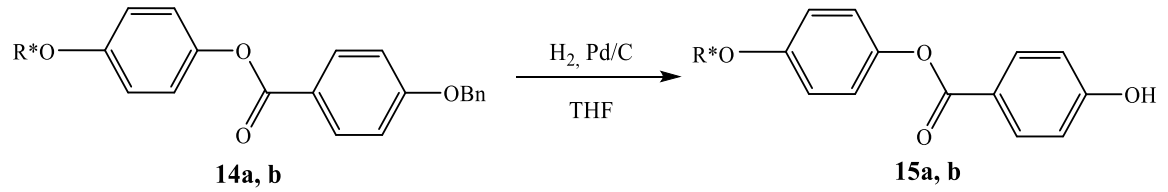


Şekil 5.26 Bileşik 14a'nın ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.



Şekil 5.27 Bileşik 14b'nin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.

5.1.2.9 4-Alkiloksifenil 4-hidroksibenzoat (**15a, b**) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

1.54 mmol 4-(Alkiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**14a, b**)

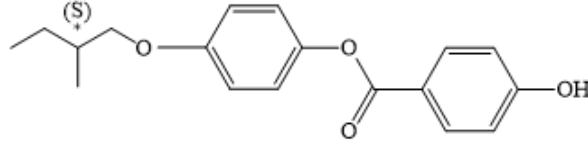
Katalitik miktar Pd/C (%10 Pd)

50 mL kuru THF

4-(Alkiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (**15a, b**) bileşiklerinin sentezi için, 1.54 mmol 4-(Alkiloksi)fenil 4-benziloksibenzoat (**14a, b**) 50 mL THF'de çözülür ve argon atmosferi altında katalitik miktar Pd/C (% 10 Pd) eklenir. Reaksiyon karışımı H₂ atmosferi altında, 40 °C'de ve 5 bar basınçta 8 saat karıştırılır. Reaksiyon bitimi TLC (CHCl₃) ile kontrol edilir. Elde edilen karışımdaki katalizör, süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırılır ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücüsü uzaklaştırılır. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, CHCl₃) ve ardından hekzan ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen Bileşik **15a, b**'nin yapısı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.28-5.31).

4-((S)-2-Metilbütüloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (15a) Bileşğinin Sentezi
(C₁₈H₂₀O₄; 300.35 g/mol)

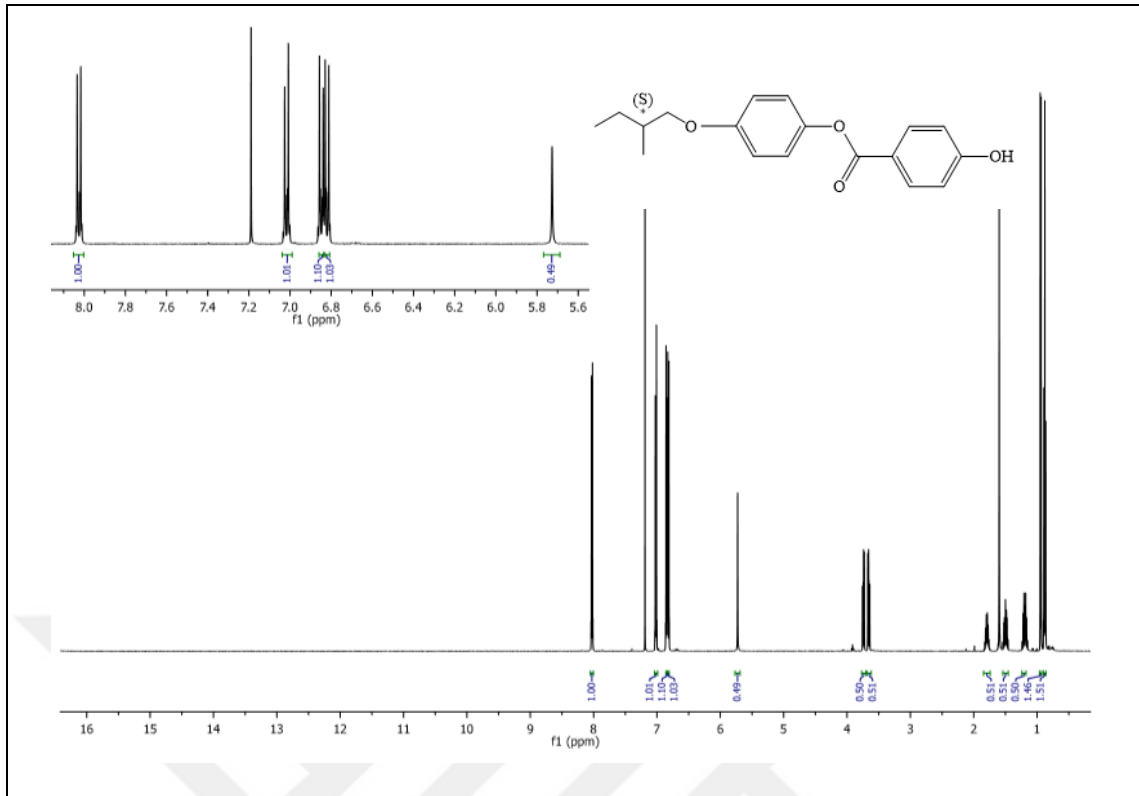


15a

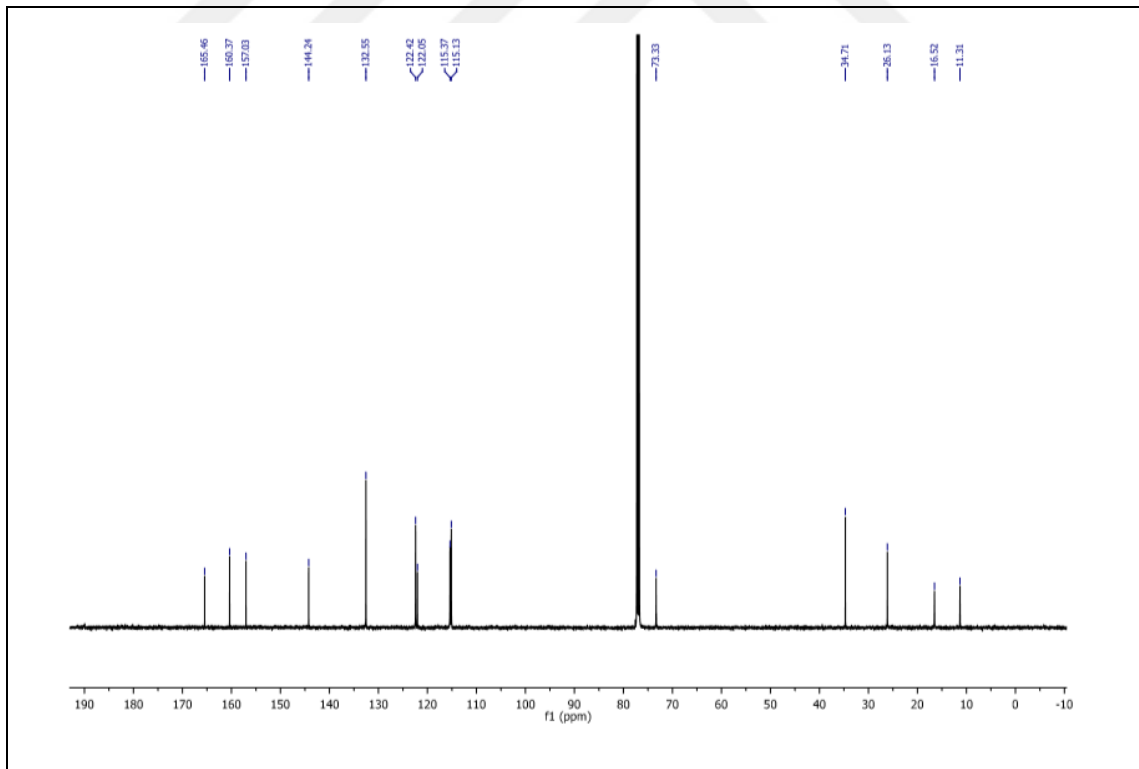
Verim: 0.34 g (%75), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.03 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.02 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.89 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.85 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.73 (s; 1H, OH), 3.74, 3.66 (2dd, $J \approx 9.0$ Hz ve $J \approx 6.6$ Hz; 2H, OCH₂), 1.83–1.76 (m; 1H, CH), 1.54–1.45, 1.24–1.17 (2m; 2H, CH₂), 0.94 (d, $J \approx 6.7$ Hz; 3H, CH₃), 0.88 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.46 (s; CO), 160.37, 157.03, 144.24, 122.05 (4s; 4 Ar-C), 132.55, 122.42, 115.37, 115.13 (4d; 8 Ar-CH), 73.33 (t; OCH₂), 34.71 (t; CH₂), 26.13 (d; CH), 16.52, 11.31 (2q; 2 CH₃).

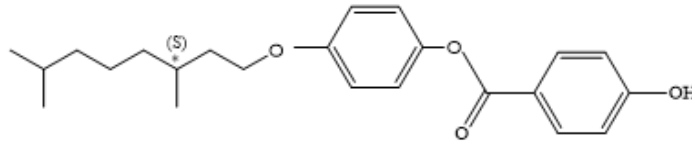


Şekil 5.28 Bileşik 15a'nın ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.



Şekil 5.29 Bileşik 15a'nın ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumu.

4-((S)-3,7-Dimetiloktiloksi)fenil 4-hidroksibenzoat (15b) Bileşğinin Sentezi
[68] (C₂₃H₃₀O₄; 370.49 g/mol)

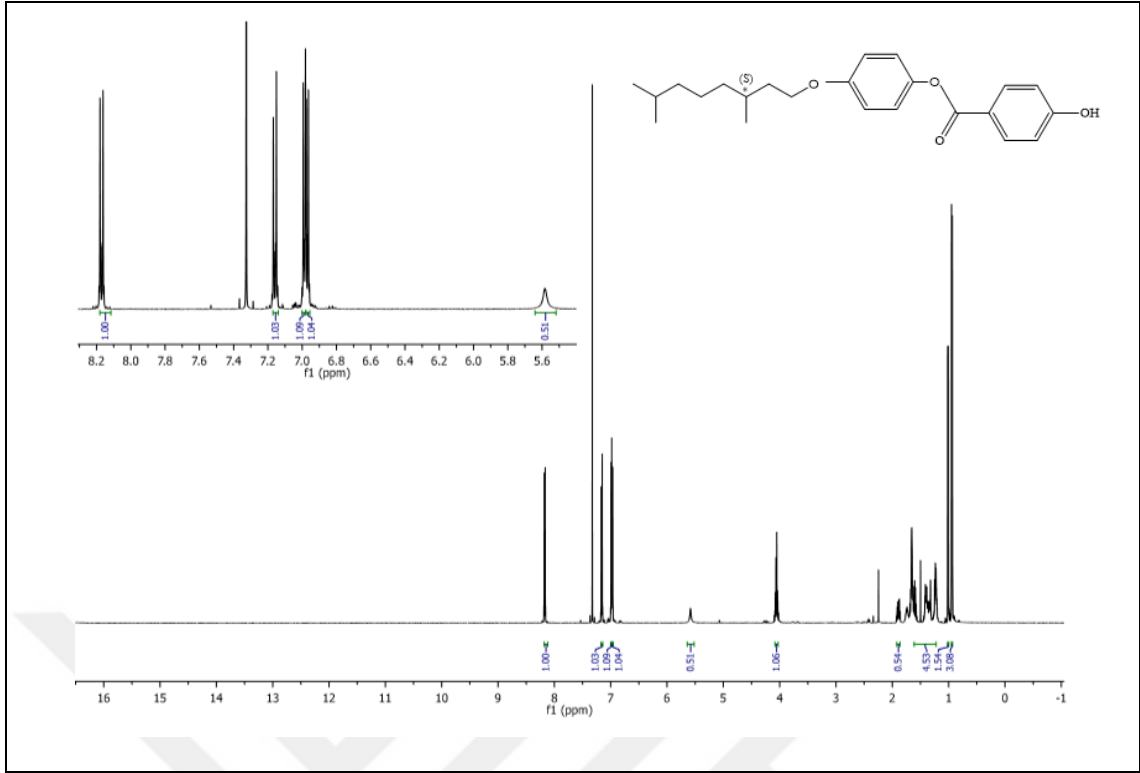


15b

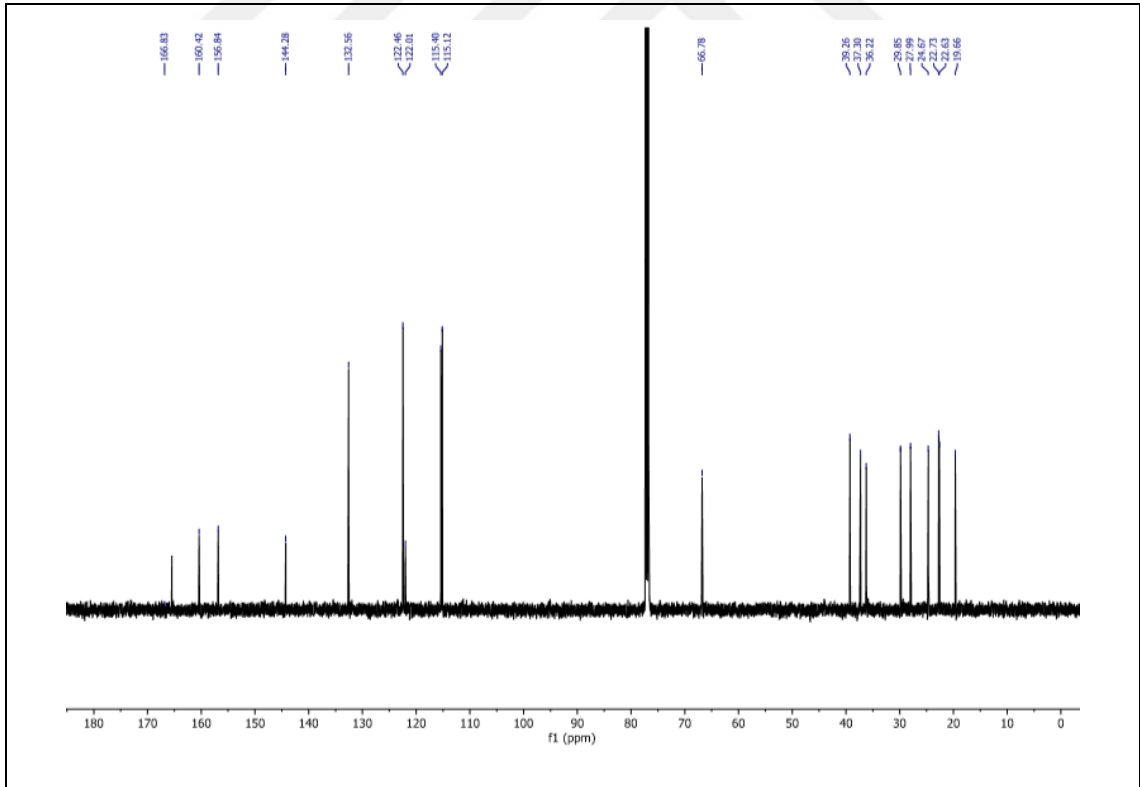
Verim: 0.53 g (% 93), beyaz kristal.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.16 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.99 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 5.58 (s; 1H, OH), 4.10–3.99 (m; 2H, OCH₂), 1.93–1.85 (m; 1H, CH), 1.65–1.22 (m; 9H, CH, 4CH₂), 1.01 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.94 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.00 (s; CO), 160.53, 156.84, 144.97, 121.92 (4s; 4 Ar-C), 132.56, 123.39, 116.24, 115.12 (4d; 8 Ar-CH), 64.61 (t; OCH₂), 40.34, 37.30, 36.22, 24.67 (4t; 4 CH₂), 31.12, 25.54 (2d; 2 CH), 22.73, 22.63, 18.94 (3q; 3 CH₃).



Şekil 5.30 Bileşik 15b'nin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.

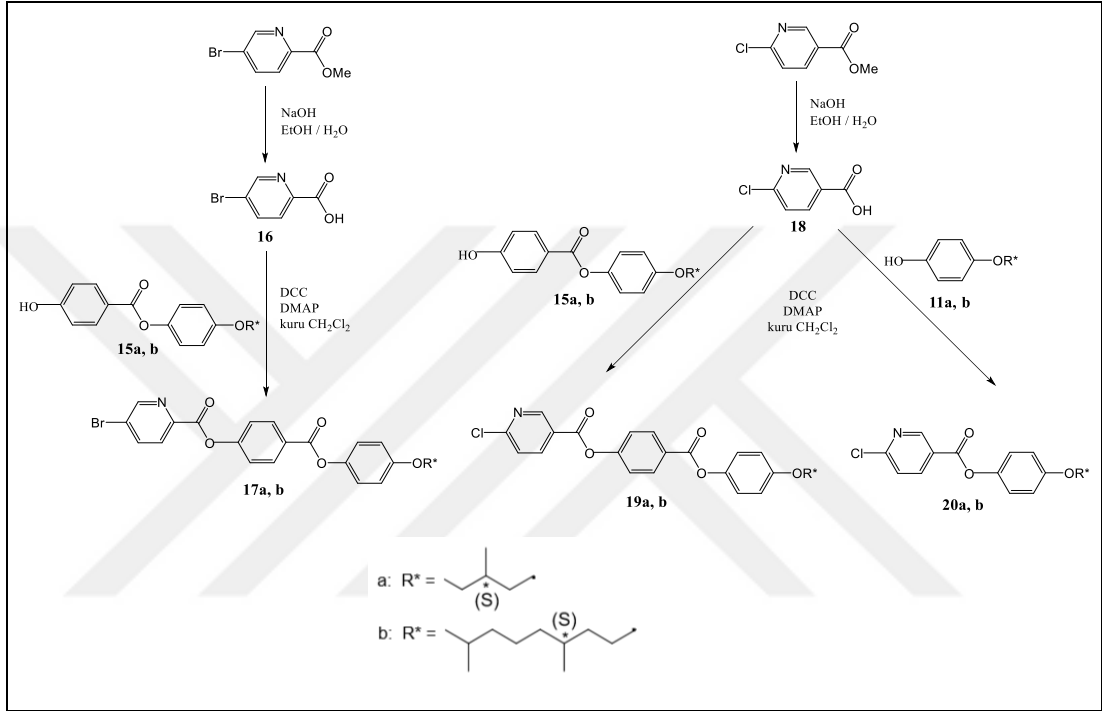


Şekil 5.31 Bileşik 15b'nin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumu.

5.1.3 Polar Uçlu Kiral Kalamitik Bileşiklerin Sentezi

Polar uçlu kirale kalamitik Bileşik **17a, b** (-Br) ve Bileşik **19a, b** ve **20a, b**'nin (-Cl) sentezi, Şekil 5.32'de gösterilen sentez yolu kullanılarak yapılmıştır.

Ara basamaklarda sentezlenen bileşiklerin yapıları $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemi ile hedef moleküllerin yapısı $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ (APT) spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

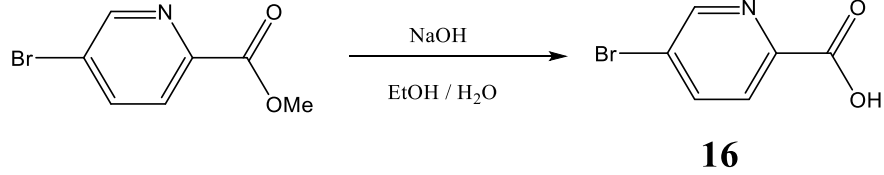


Şekil 5.32 Polar uçlu kirale kalamitik bileşiklerin (**17**, **19** ve **20**) sentez şeması.

5.1.3.1 Brom Uçlu Piridin Esaslı Üç Halkalı Kalamitik Mesogenlerin Sentezi

i) 5-Bromopiridin-2-karboksilik asit (**16**) Bileşiğinin Sentezi

(C₆H₄O₂NBr; 202.01 g/mol)



Reaktifler:

20 mmol Metil 5-bromopiridin 2-karboksilat

60 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

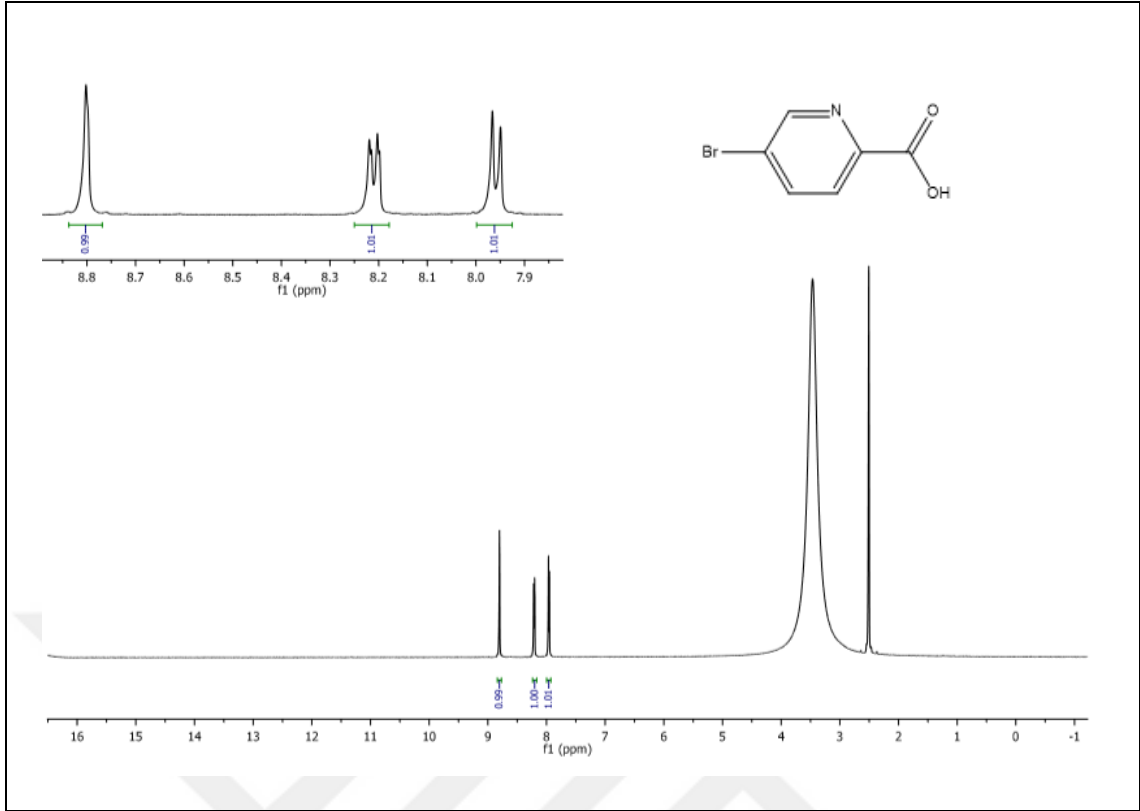
60 mL Etanol

5-Bromopiridin 2-karboksilik asit (**16**) bileşiğinin sentezi için, 20 mmol Metil 5-bromopiridin 2-karboksilat , 60 mL etanolde çözülür ve üzerine 60 mmol 10N NaOH çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında 12 saat kaynatılarak reaksiyon TLC (CHCl₃) kontrolü ile sonlandırılır. Sıcak reaksiyon çözeltisi suya dökülür ve 1N HCl ilavesi ile pH'ı 1-2 arasına ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozeden süzülür ve etanolden kristallendirilir.

Verim: 3.5 g (% 87), beyaz kristal.

Bileşik **16**'nın yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.33).

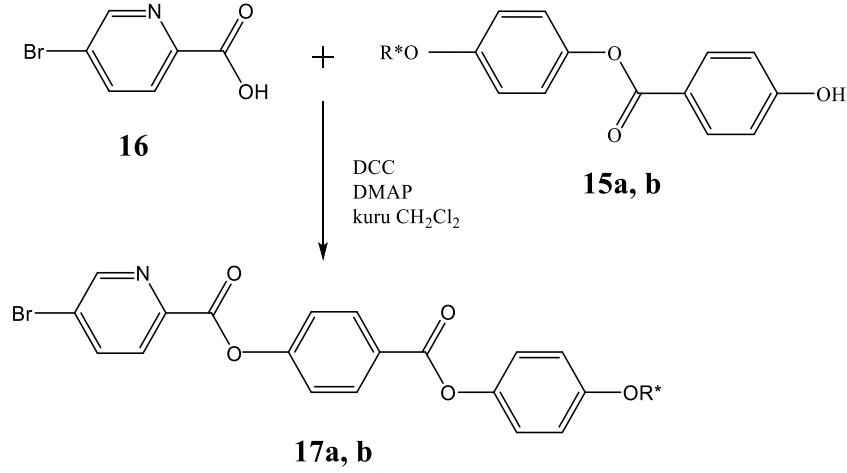
¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= 8.80 (geniş s; 1 Ar-H), 8.21 (dd, *J* ≈ 8.3 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 7.96 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 1 Ar-H).



Şekil 5.33 Bileşik 16'nın ¹H-NMR (DMSO-d₆) spektrumu.

ii) [(Alkiloksi)fenoksikarbonil]fenil 5-bromopiridin-2-karboksilat (17a,b)

Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

1.5 mmol 4-Alkiloksifenil-4-hidroksibenzoat (**15a, b**)

1.5 mmol 5-Bromopiridin-2-karboksilik asit (**16**)

2.5 mmol DCC

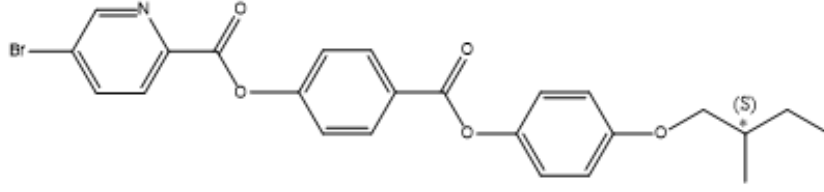
0.12 mmol DMAP

20 mL kuru CH_2Cl_2

Bileşik **17a** ve **17b**'nin sentezi, 1.5 mmol 5-Bromopiridin 2-karboksilik asit (**16**) ve 1.5 mmol 4-Alkiloksifenil 4-hidroksibenzoat (**15a, b**), 20 mL CH_2Cl_2 'de çözülüp üzerine 2.5 mmol DCC ve 0.12 mmol DMAP eklenerek argon atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon TLC (H:EA/3:1) ile kontrol edilerek izlenir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH_2Cl_2 ile yıkanır ve vakum altında döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücüsü uzaklaştırılır. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, H:EA/3:1) ve ardından etanol ile yıkanarak saflaştırılır.

Sentezlenen Bileşik **17a** ve **17b**'nin yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ (APT) ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.34-5.39).

**((S)-2-Metilbütüloksi)fenoksikarbonil]fenil 5-bromopiridin-2-karboksilat
(17a) Bileşiğinin Sentezi (C₂₄H₂₂O₅NBr, 484.34 g/mol)**



17a

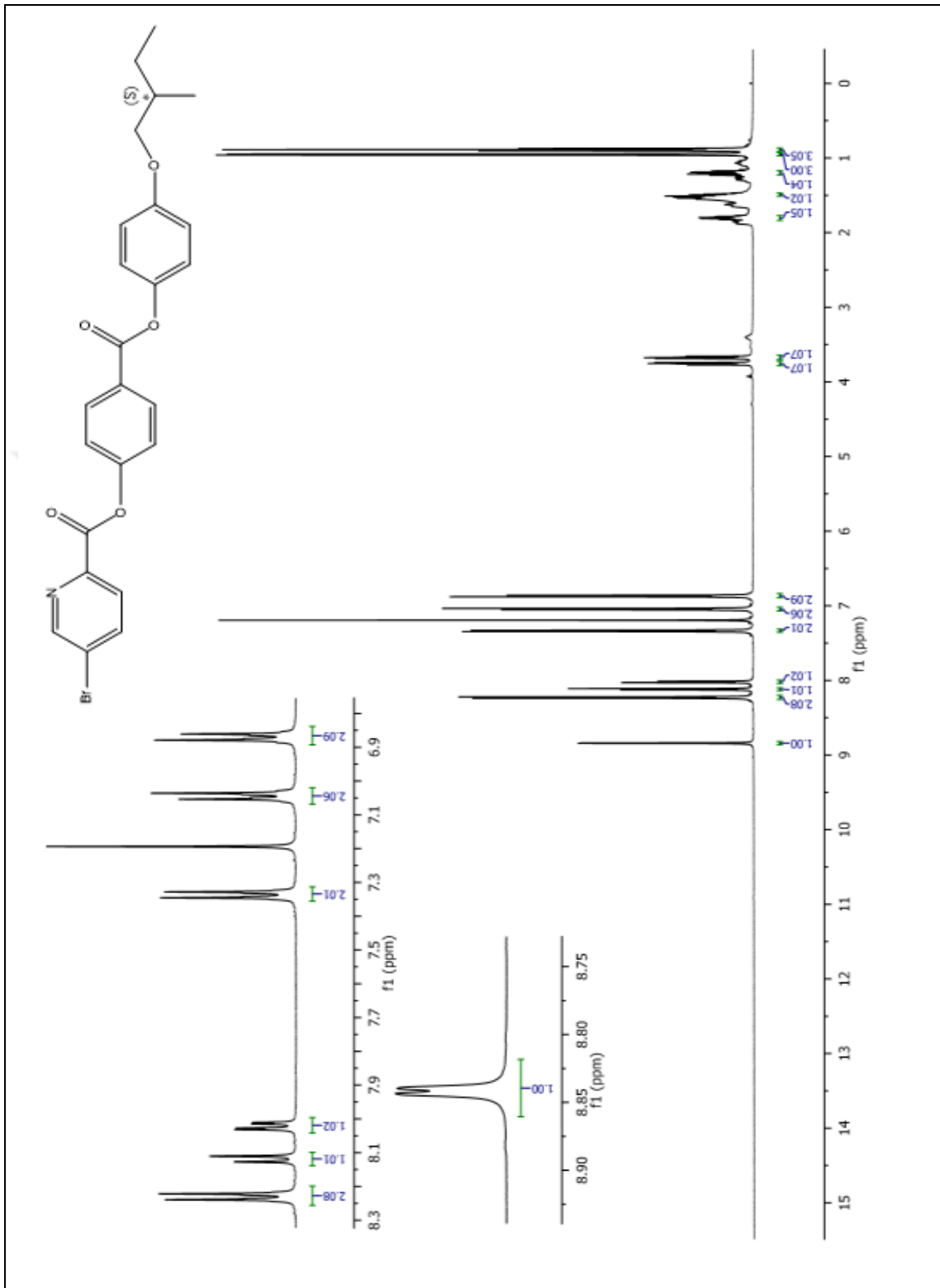
Verim: 0.25 g (%35), beyaz kristal.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 8.84 (d, $J \approx 1.9$ Hz; 1 Ar-H), 8.23 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, $J \approx 8.3$ Hz; 1 Ar-H), 8.02 (dd, $J \approx 8.3$ ve $J \approx 2.3$ Hz; 1 Ar-H), 7.34 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 7.04 (d, $J \approx 9.0$ Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, $J \approx 9.0$ Hz; 2 Ar-H), 3.76, 3.67 (2dd, $J \approx 8.9$ ve $J \approx 6.0$ Hz; 2H, OCH₂), 1.81-1.77 (m; 1H, CH), 1.57-1.46, 1.24-1.16 (2m; 2H, CH₂), 0.95 (d, $J \approx 6.7$ Hz; 3H, CH₃), 0.89 (t, $J \approx 7.5$ Hz; 3H, CH₃).

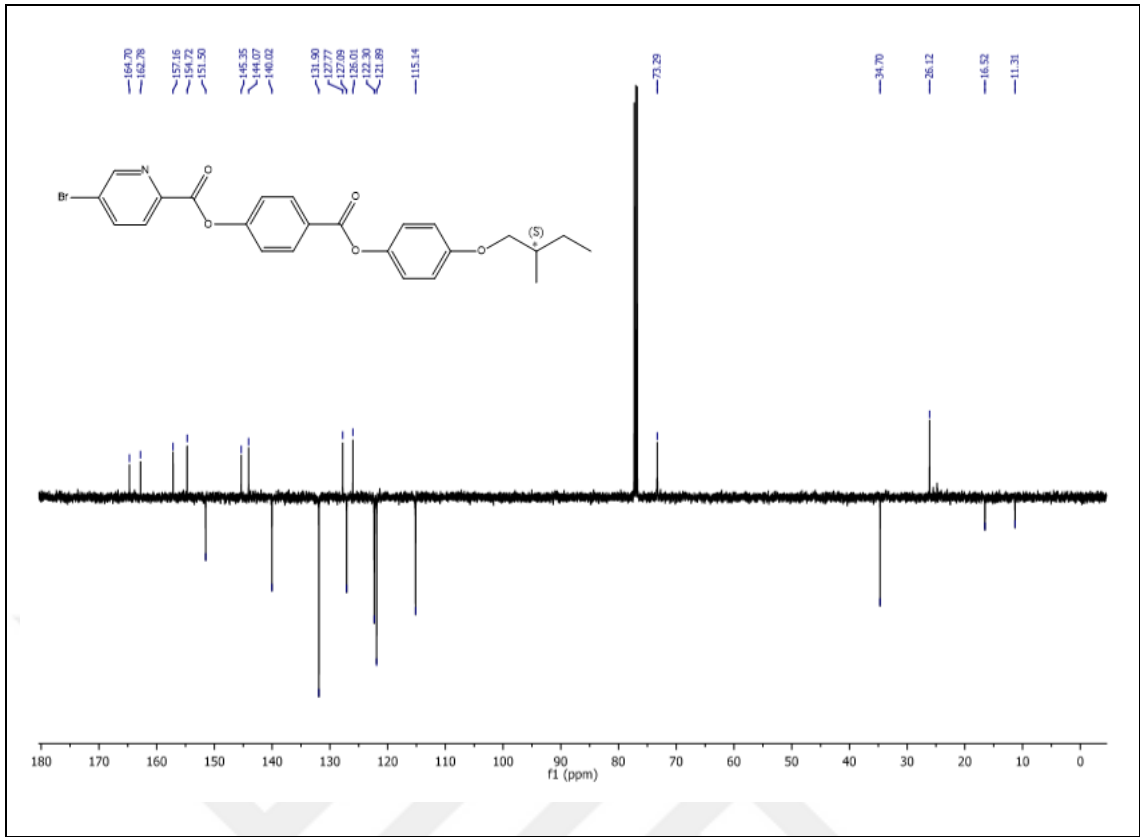
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.70, 162.78 (2s; COO), 157.16, 154.72, 145.35, 144.07, 127.77, 126.01 (6s; 6 Ar-C), 151.50, 140.02, 131.90, 127.09, 122.30, 121.89, 115.14 (7d, 11 Ar-CH), 73.29 (t; OCH₂), 34.70 (d; CH), 26.12 (t; CH₂), 16.52, 11.31 (2q; 2 CH₃).

FT-IR: γ (cm⁻¹) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, -CH₂ gerilmesi), 1758 ve 1735 (C=O gerilmeleri), 1603-1505 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

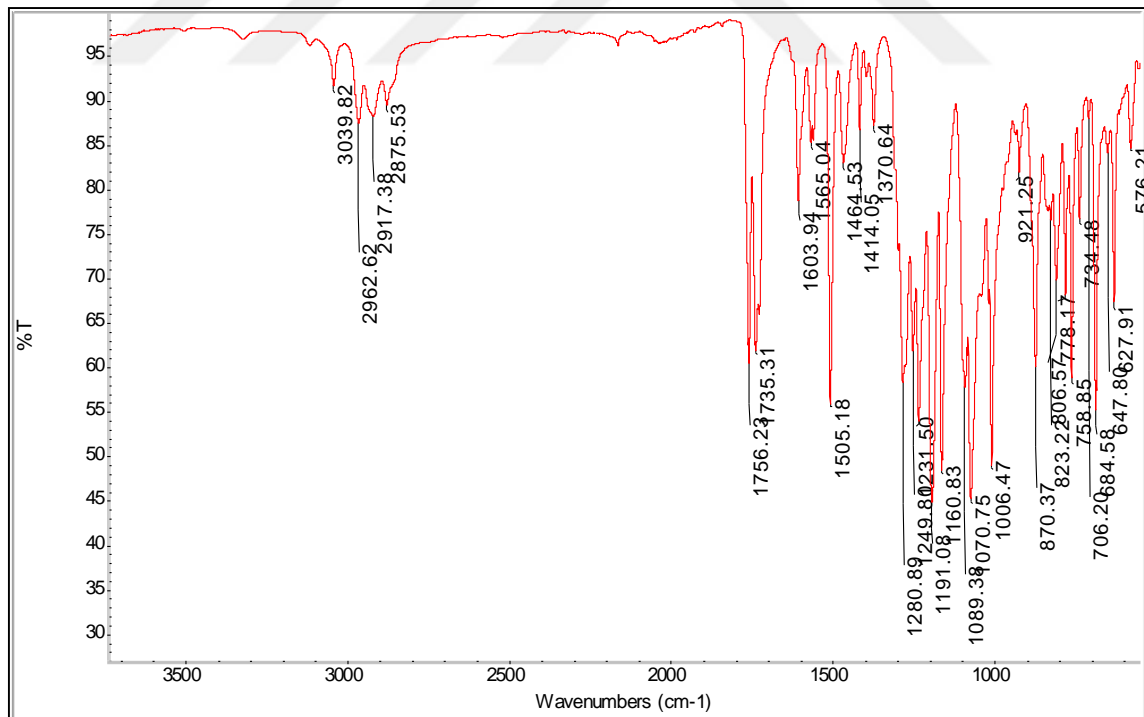
EA: Hesaplanan (%): C, 59.51; H, 4.59; N, 2.89. Bulunan (%): C, 59.23; H, 4.91; N, 3.03.



Şekil 5.34 Bileşik **17a'**'nin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu.

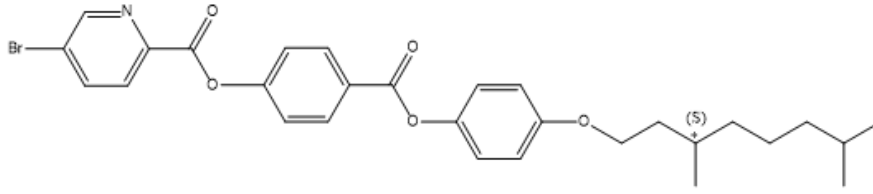


Şekil 5.35 Bileşik 17a'nın ¹³C-NMR (APT) (CDCl₃) spektrumu.



Şekil 5.36 Bileşik 17a'nın FT-IR spektrumu.

[[*(S)*-3,7-Dimetil bütüloksi]fenoksikarbonil]fenil 5-bromopiridin-2-karboksilat (17b) Bileşiğinin Sentezi (C₂₉H₃₂O₅NBr; 554.47 g/mol)



17b

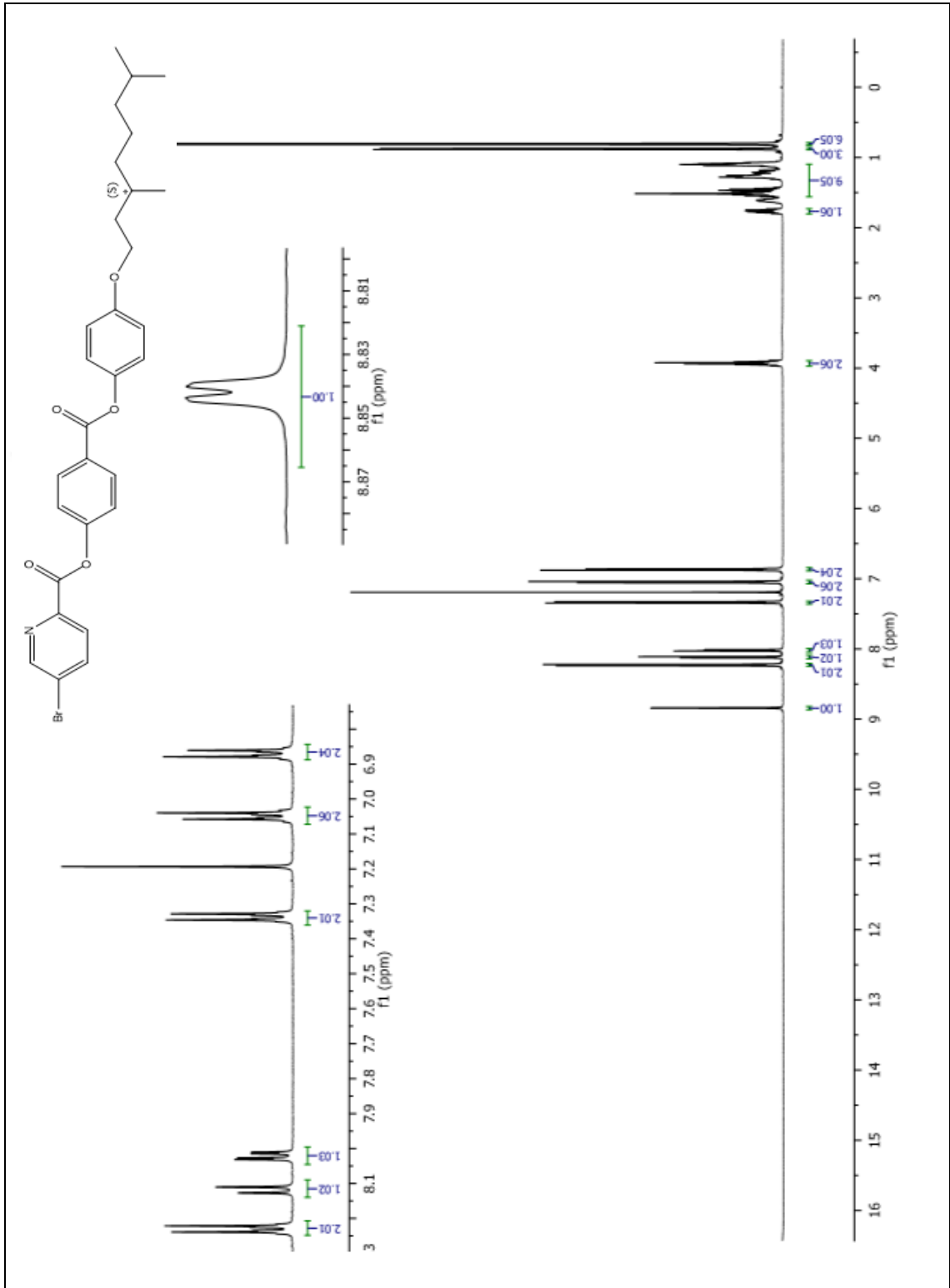
Verim: 0.29 g (%34), beyaz kristal.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.84 (d, *J* ≈ 1.8 Hz; 1 Ar-H), 8.23 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 1 Ar-H), 8.02 (dd, *J* ≈ 8.3 ve *J* ≈ 2.3 Hz; 1 Ar-H), 7.34 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.05 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 3.98–3.86 (m; 2H, OCH₂), 1.81–1.70 (m; 1H, CH), 1.57 1.08 (m; 9H, CH, 4CH₂), 0.88 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.81 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 6H, 2CH₃).

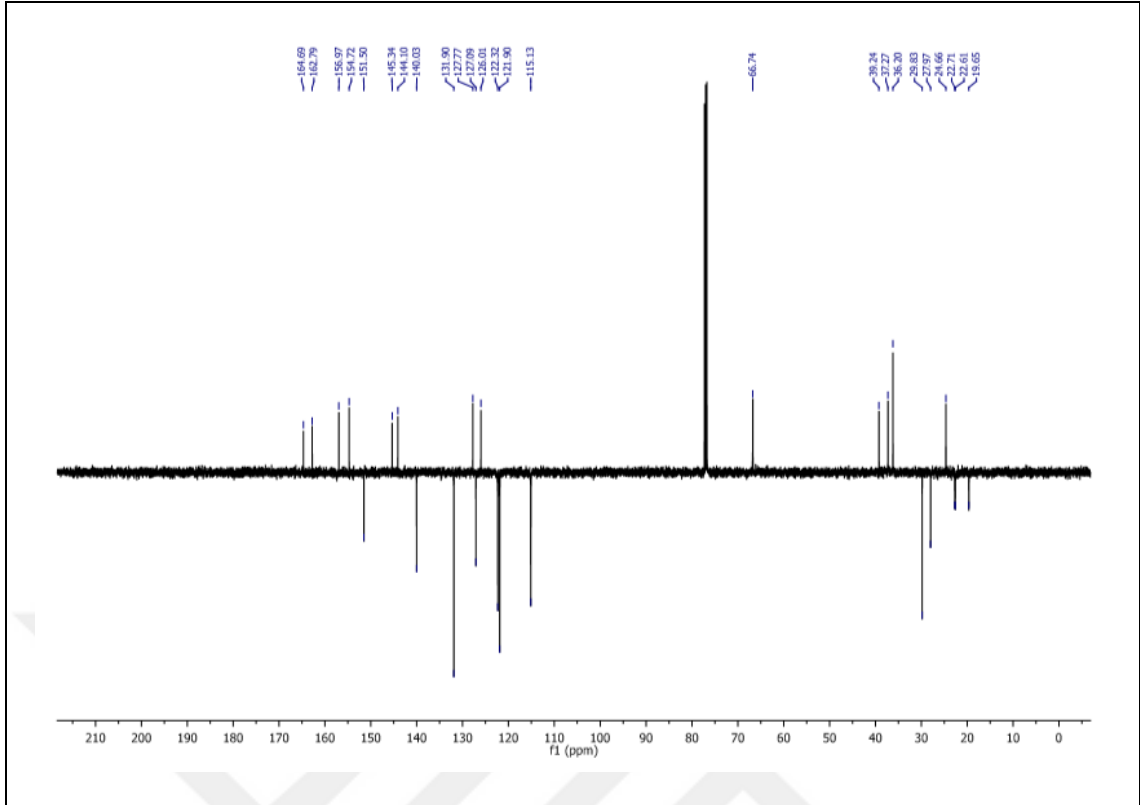
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 164.69, 162.79 (2s; COO), 156.97, 154.72, 145.34, 144.10, 127.77, 126.01 (6s; 6 Ar-C), 151.50, 140.03, 131.90, 127.09, 122.32, 121.90, 115.13 (7d; 11 Ar-CH), 66.74 (t; OCH₂), 39.24, 37.27, 36.20, 24.66 (4t; 4 CH₂), 29.83, 27.97 (2d; 2 CH), 22.71, 22.61, 19.64 (3q; 3 CH₃).

FT-IR: γ (cm⁻¹) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, -CH₂ gerilmesi), 1734 (2 C=O gerilmesi), 1593-1506 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

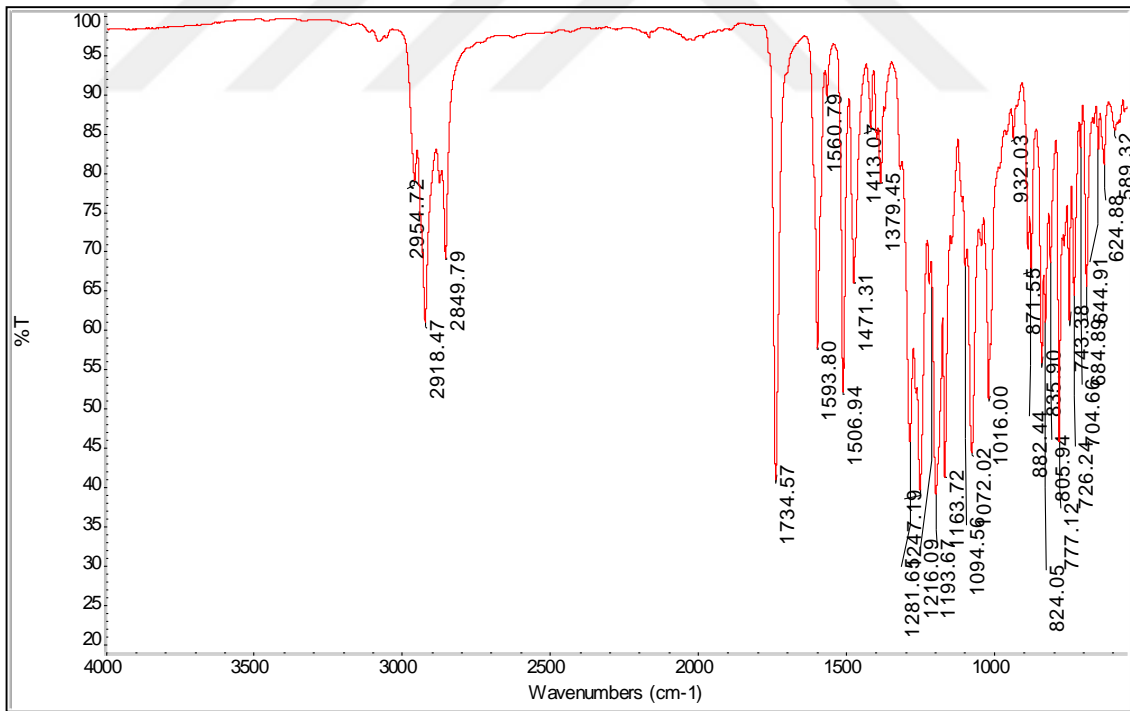
EA: Hesaplanan (%): C, 62.81; H, 5.83; N, 2.52. Bulunan (%): C, 63.13; H, 5.90; N, 2.21.



Şekil 5.37 Bileşik 17b'nin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.



Şekil 5.38 Bileşik 17b'nin ^{13}C -NMR (APT) (CDCl_3) spektrumu.

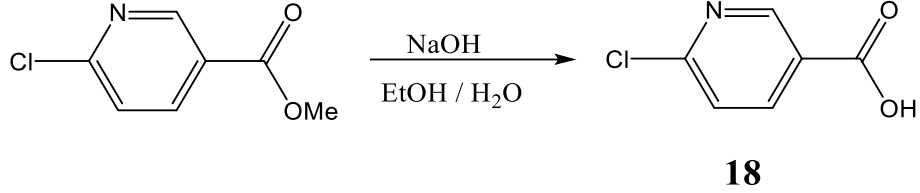


Şekil 5.39 Bileşik 17b'nin FT-IR spektrumu.

5.1.3.2 Klor Uçlu Piridin Esaslı Üç Halkalı Kalamitik Mesogenlerin Sentezi

i) 6-Kloropiridin-3-karboksilik asit (**18**) Bileşiğinin Sentezi

(C₆H₄O₂NCl; 157.55 g/mol)



Reaktifler:

20 mmol Metil 6-kloropiridin-3-karboksilat

60 mmol NaOH (10 N çözeltisi)

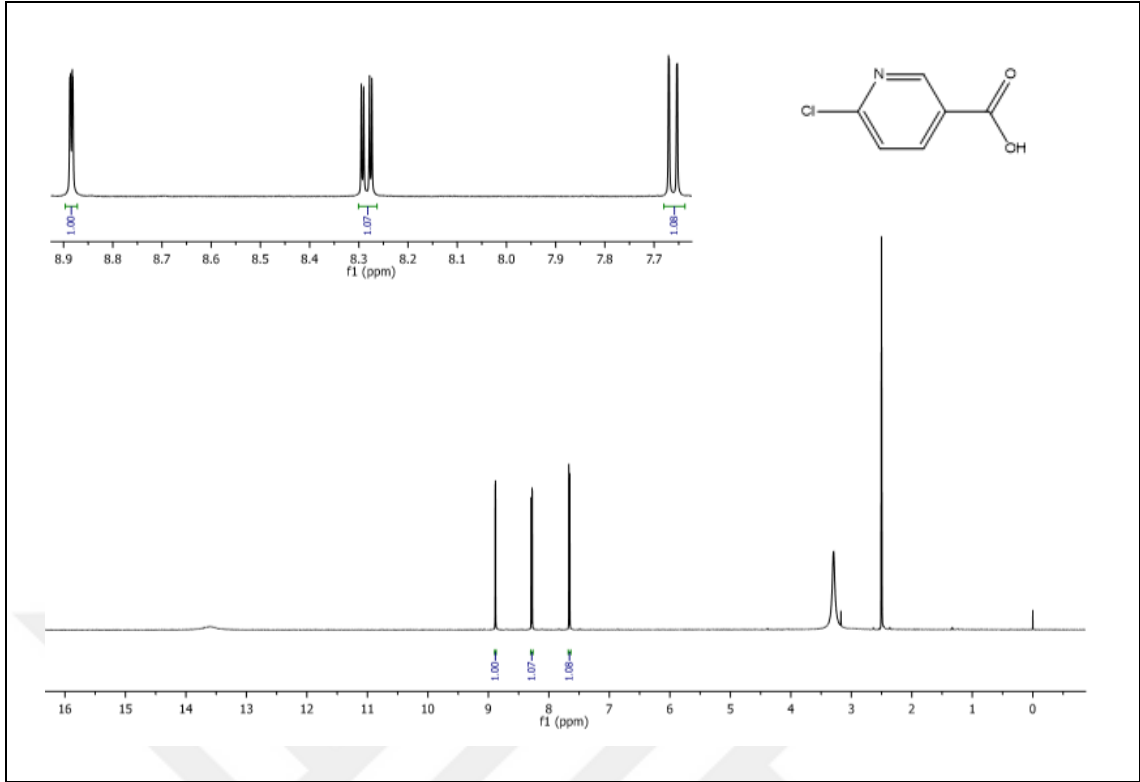
60 mL Etanol

6-Kloropiridin 3-karboksilik asit (**18**) bileşiğinin sentezi için, 20 mmol Metil 6-kloropiridin 3-karboksilat 60 mL etanolde çözülür ve üzerine 60 mmol 10N NaOH çözeltisi eklenerek geri soğutucu altında 12 saat kaynatılarak reaksiyon sonucu TLC (CHCl₃) ile kontrolü ile sonlandırılır. Sıcak reaksiyon çözeltisi suya dökülür ve 1N HCl ilavesi ile pH'ı 1-2 arasına ayarlanır. Elde edilen ham ürün krozeden süzülür ve etanolden kristallendirilir.

Verim: 3.5 g (% 85), beyaz kristal.

Bileşik **18**'in yapısı ¹H-NMR spektroskopik yöntemi ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.40).

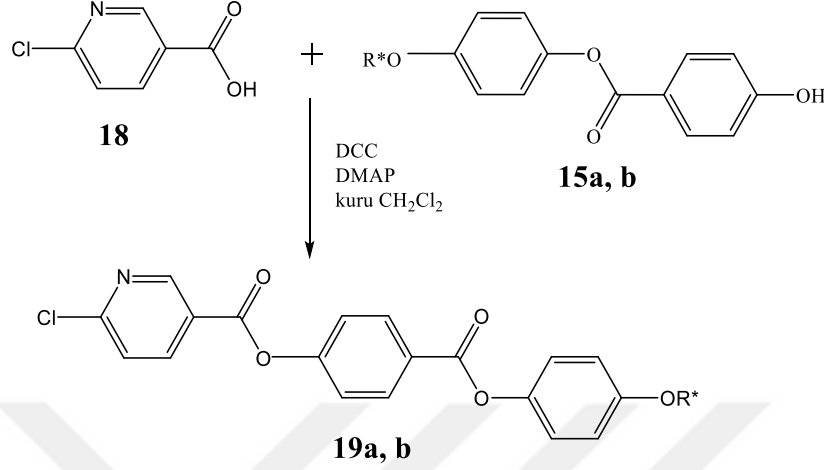
¹H NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 8.88 (d, *J* ≈ 2.4 Hz; 1 Ar-H), 8.28 (dd, *J* ≈ 8.3 Hz ve *J* ≈ 2.4 Hz; 1 Ar-H), 7.66 (d, *J* ≈ 8.3Hz; 1 Ar-H).



Şekil 5.40 Bileşik 18'in $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) spektrumu.

ii) [4-Alkiloksifenoksi karbonil]fenil-6-bromopiridin-3-karboksilat (19a,b)

Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

1.5 mmol 6-Kloropiridin-3-karboksilik asit (**18**)

1.5 mmol 4-Alkiloksifenil -4-hidroksibenzoat (**15a, b**)

2.5 mmol DCC

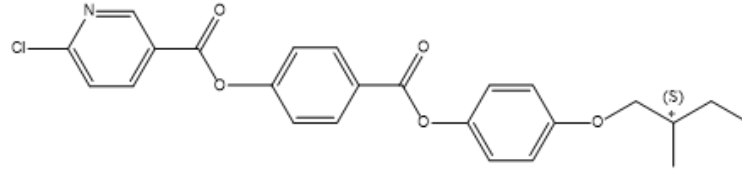
0.12 mmol DMAP

20 mL kuru CH_2Cl_2

Bileşik **19a** ve **19b**'nin sentezi bileşiklerinin sentezi, 1.5 mmol 6-Kloropiridin 3-karboksilik asit (**18**) ve 1.5 mmol 4-Alkiloksifenil 4-hidroksibenzoat (**15a, b**), 20 mL CH_2Cl_2 'de çözülerek, üzerine 2.5 mmol DCC ve 0.12 mmol DMAP eklenerek argon atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon TLC (H:EA/3:1) ile kontrol edilerek izlenir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH_2Cl_2 ile yıkanır ve vakum altında döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücüsü uzaklaştırılır. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, H:EA/3:1) ve ardından etanol ile yıkanarak saflaştırılır.

Sentezlenen Bileşik **19a** ve **19b**'nin yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ (APT), FT-IR ve MS spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.41-5.48).

**[(*S*)-2-Metil bütüloksi]fenoksikarbonil]fenil 6-kloropiridin-3-karboksilat
(19a) (C₂₄H₂₂O₅NCl; 439.89 g/mol)**



19a

Verim: 0.3 g (% 45), beyaz kristal.

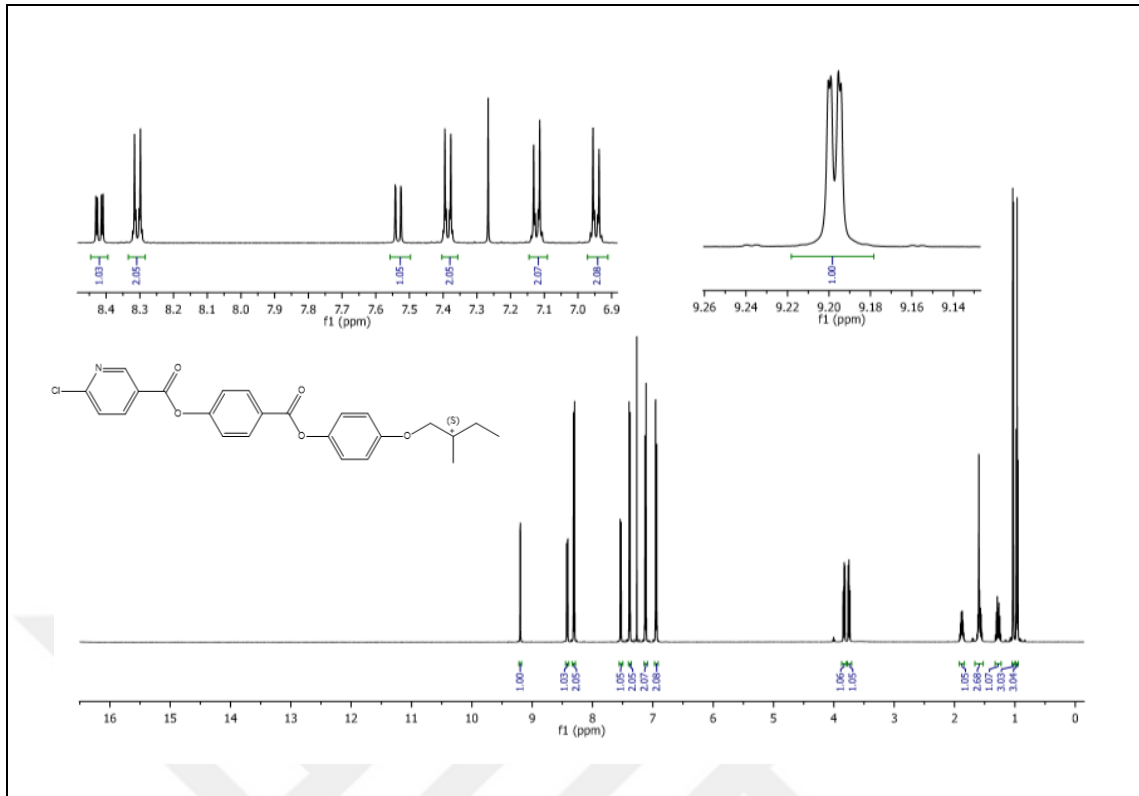
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.20 (d, *J* ≈ 2.4 Hz; 1 Ar-H), 8.42 (dd, *J* ≈ 8.3 Hz ve *J* ≈ 2.4 Hz; 1 Ar-H), 8.31 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.53 (d, *J* ≈ 8.3 Hz; 1 Ar-H), 7.39 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.12 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 3.83, 3.75 (2dd, *J* ≈ 8.9 Hz ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH₂), 1.93 – 1.82 (m; 1H, CH), 1.66–1.50, 1.35–1.23 (2m; 2H, CH₂), 1.03 (d, *J* ≈ 6.7 Hz; 3H, CH₃), 0.96 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 3H, CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.64, 162.54 (2s; COO), 157.19, 156.72, 154.27, 144.04, 127.85, 124.13 (6s; 6 Ar-C), 151.72, 140.09, 131.94, 124.54, 122.29, 121.76, 115.15 (7d; 11 Ar-CH), 73.30 (t; OCH₂), 34.71 (d; CH), 26.12 (t; CH₂), 16.52, 11.31 (2q; 2 CH₃).

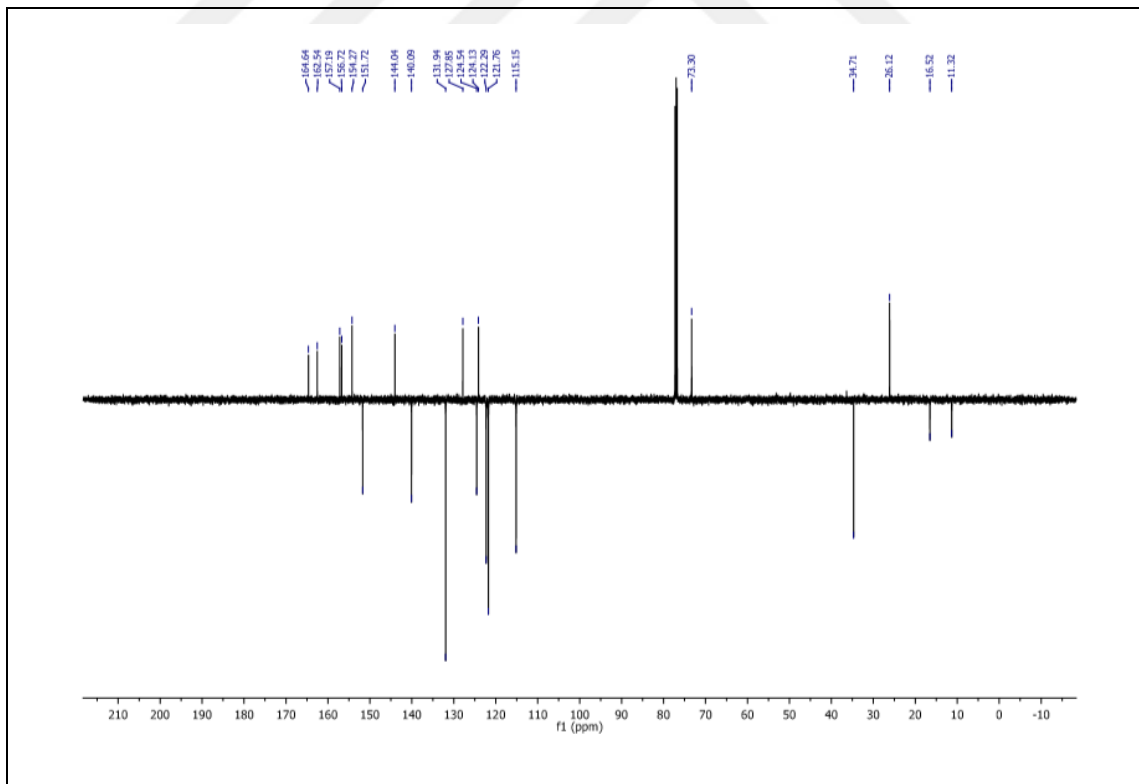
FT-IR: γ (cm⁻¹) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, -CH₂ gerilmesi), 1738 ve 1712 (C=O gerilmeleri), 1605-1507 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

EA: Hesaplanan (%): C, 65.52; H, 5.05; N, 3.18. Bulunan (%): C, 65.66; H, 5.16; N, 2.97.

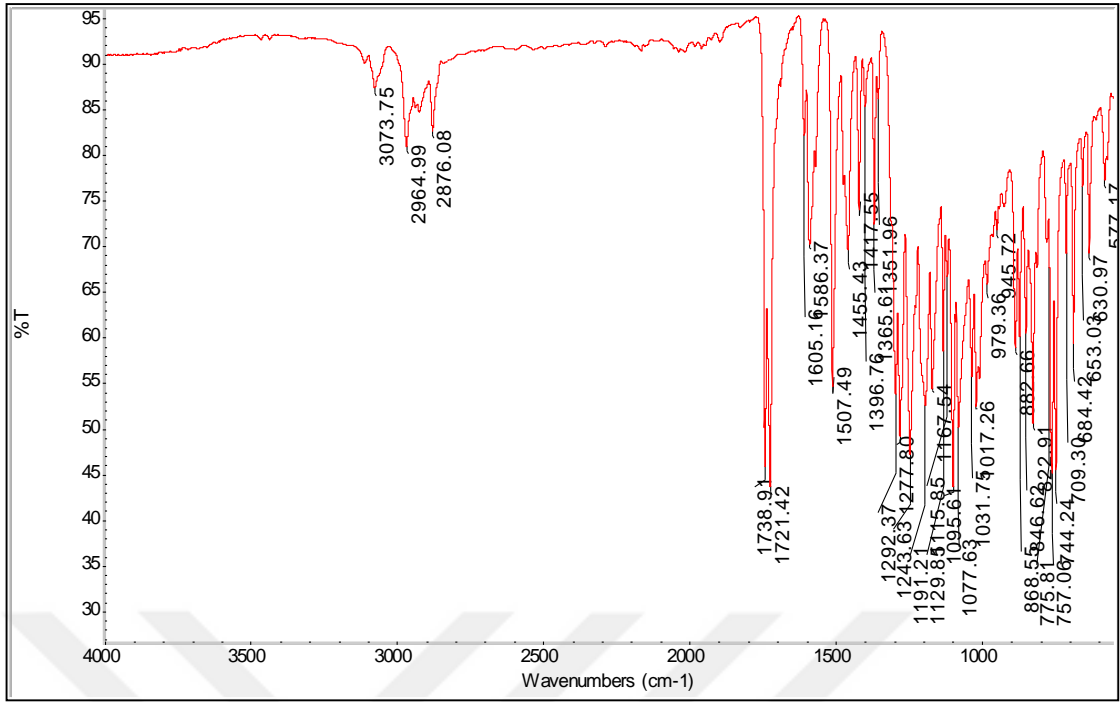
MS (ESI) (+): m/z (%) = 440 (100) [M⁺], 260 (87) [M⁺-C₁₁H₁₅O₂], 140 (25) [C₆H₃NOCl].



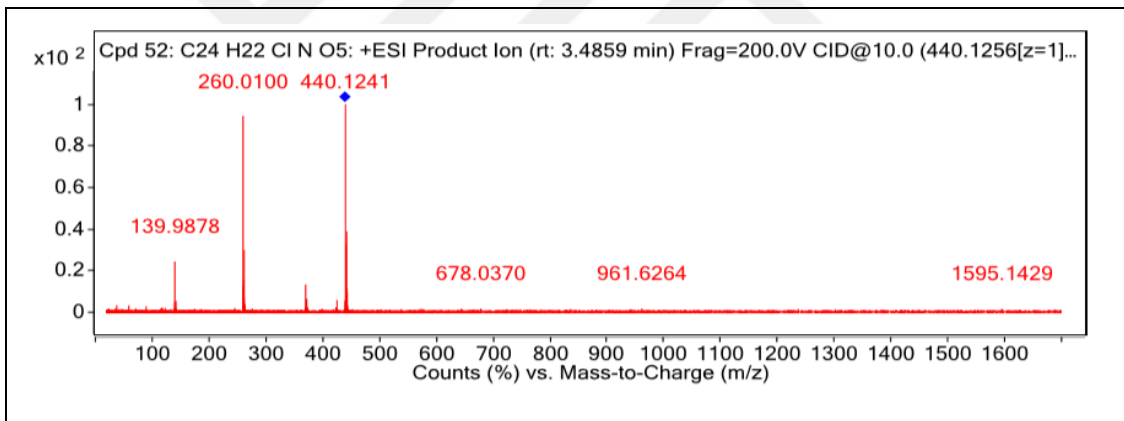
Şekil 5.41 Bileşik 19a'nın ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.



Şekil 5.42 Bileşik 19a'nın ¹³C-NMR (APT) (CDCl₃) spektrumu.

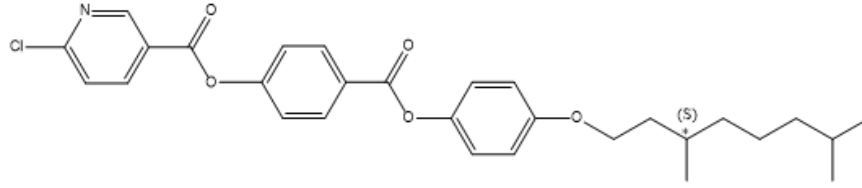


Şekil 5.43 Bileşik 19a'nın FT-IR spektrumu.



Şekil 5.44 Bileşik 19a'nın MS spektrumu.

**[[*(S)*-3,7-Dimetilbütiloksi]fenoksikarbonil]fenil 6-kloropiridin-3-karboksilat
(19b) Bileşiğinin Sentezi (C₂₉H₃₂O₅NCl; 510.02 g/mol)**



19b

Verim: 0.34 g (%45), beyaz kristal.

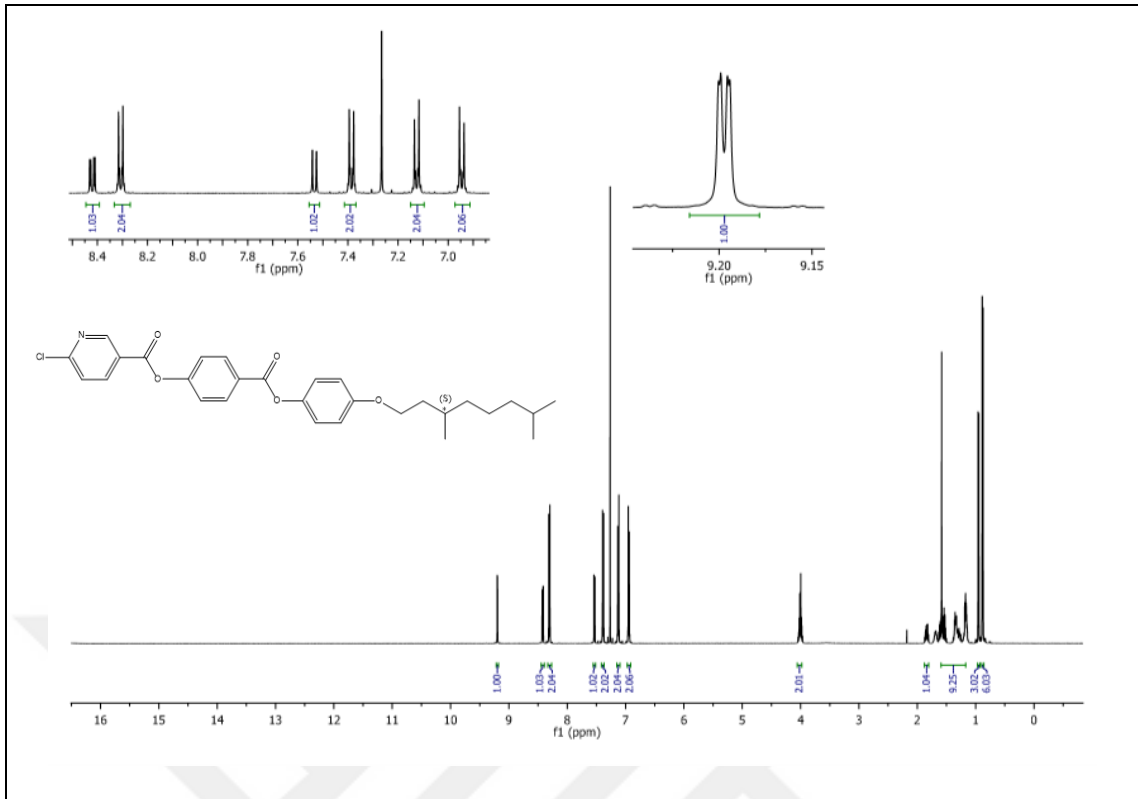
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ(ppm)= 9.20 (d, *J* ≈ 2.4; 1 Ar-H), 8.42 (dd, *J* ≈ 8.3 Hz ve *J* ≈ 2.4 Hz; 1 Ar-H), 8.31 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.53 (d, *J* ≈ 8.3; 1 Ar-H), 7.39 (d, *J* ≈ 8.8 Hz; 2 Ar-H), 7.13 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 9.0 Hz; 2 Ar-H), 4.09–3.89 (m; 2H, OCH₂), 1.88-1.78 (m; 1H, CH), 1.65 – 1.13 (m; 9H, CH, 4 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.88 (d, *J* ≈ 6.1 Hz; 6H, 2 CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.64, 162.55 (2s; COO), 156.99, 156.67, 154.26, 144.05, 127.84, 124.12 (6s; 6 Ar-C), 151.73, 140.10, 131.95, 124.55, 122.31, 121.77, 115.13 (7s; 11 Ar-CH), 66.73 (t; OCH₂), 39.24, 37.27, 36.19, 24.66 (4t; 4 CH₂), 29.82, 27.98 (2d; 2 CH), 22.72, 22.64, 19.64 (3q; 3 CH₃).

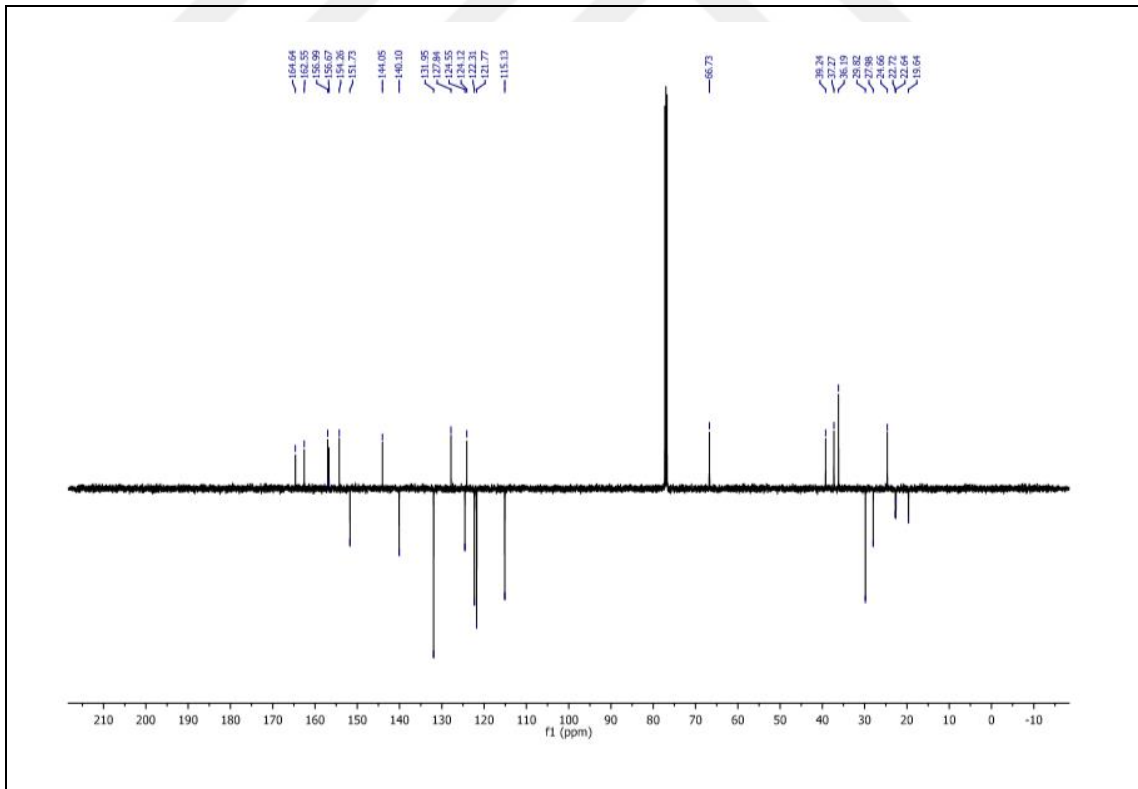
FT-IR: γ (cm⁻¹) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, -CH₂ gerilmesi), 1736 ve 1724 (C=O gerilmeleri), 1605-1507 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

EA: Hesaplanan (%): C, 68.29; H, 6.32; N, 2.74. Bulunan (%): C, 68.00; H, 6.30; N, 2.70.

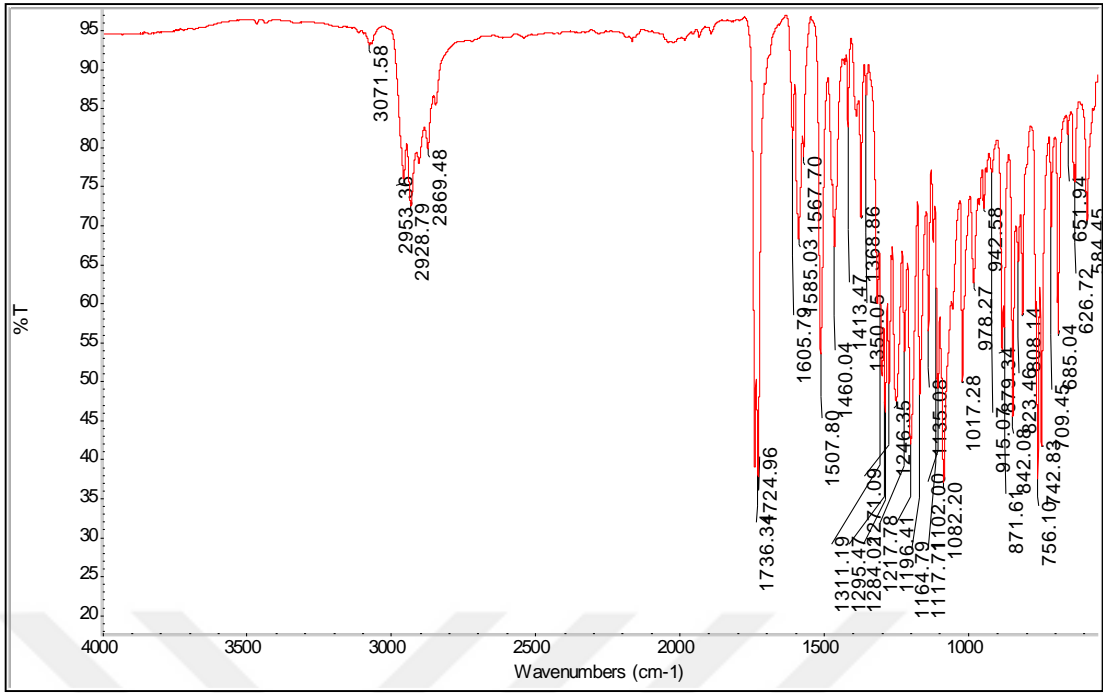
MS (ESI) (+): m/z (%) = 512 (18) [M⁺⁺2H], 260 (100) [M⁺-C₁₆H₂₅O₂], 140 (65) [C₆H₃NOCl].



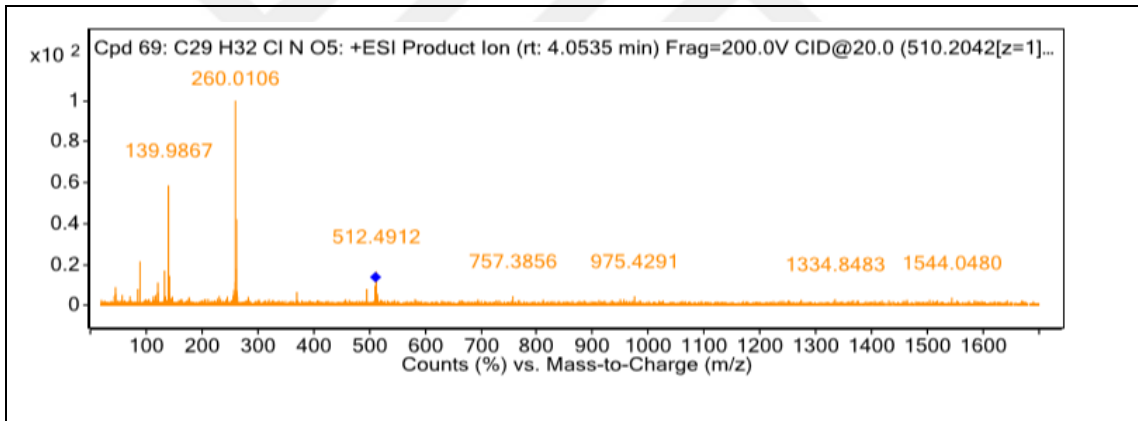
5.45 Bileşik 19b'nin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.



5.46 Bileşik 19b'nin ¹³C-NMR (APT) (CDCl₃) spektrumu.



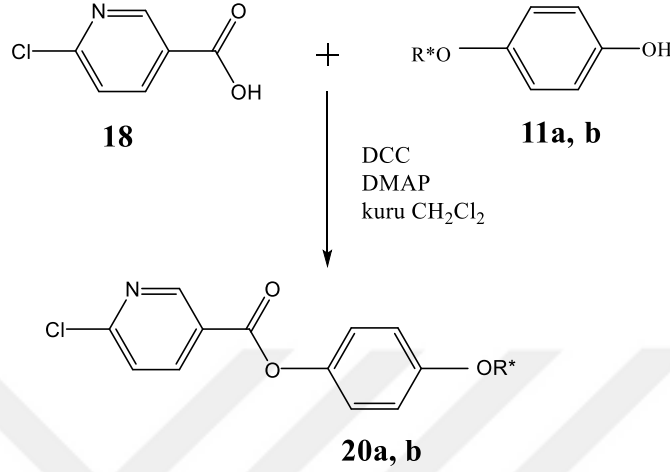
5.47 Bileşik 19b'nin FT-IR spektrumu.



Şekil 5.48 Bileşik 19b'nin MS spektrumu.

5.1.3.3 Klor Uçlu Piridin Esaslı İki Halkalı Kalamitik Mesogenlerin Sentezi

4-Alkiloksifenil 6-kloropiridin-3-karboksilat (20a,b) Bileşiklerinin Sentezi



Reaktifler:

1.5 mmol 6-Kloropiridin-3-karboksilik asit (**18**)

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

2.5 mmol DCC

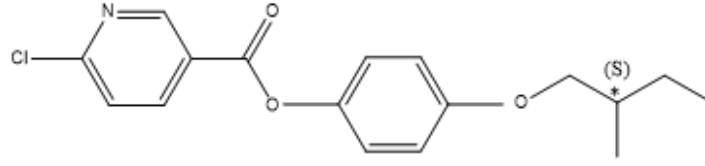
0.12 mmol DMAP

20 mL kuru CH₂Cl₂

Bileşik **20a** ve **20b**'nin sentezi, 1.5 mmol 6-Kloropiridin 3-karboksilik asit (**18**) ve 1.5 mmol 4-Alkiloksifenol (**11a,b**), 20 mL CH₂Cl₂'de çözülerek, üzerine 2.5 mmol DCC ve 0.12 mmol DMAP eklenerek argon atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon TLC (H:EA/3:1) ile kontrol edilerek izlenir. Reaksiyon karışımı silikajel üzerinden süzülür, CH₂Cl₂ ile yıkanır ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücüsü uzaklaştırılır. Ham ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, H:EA/3:1) ve ardından etanol ile yıkanarak saflaştırılır.

Sentezlenen Bileşik **20a** ve **20b**'nin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR (APT), FT-IR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.49-5.54).

4-((S)-2-Metilbütüloksi)fenil 6-kloropiridin-3-karboksilat (20a) Bileşiğinin Sentezi (C₁₇H₁₈O₃NCl; 319.78 g/mol)



20a

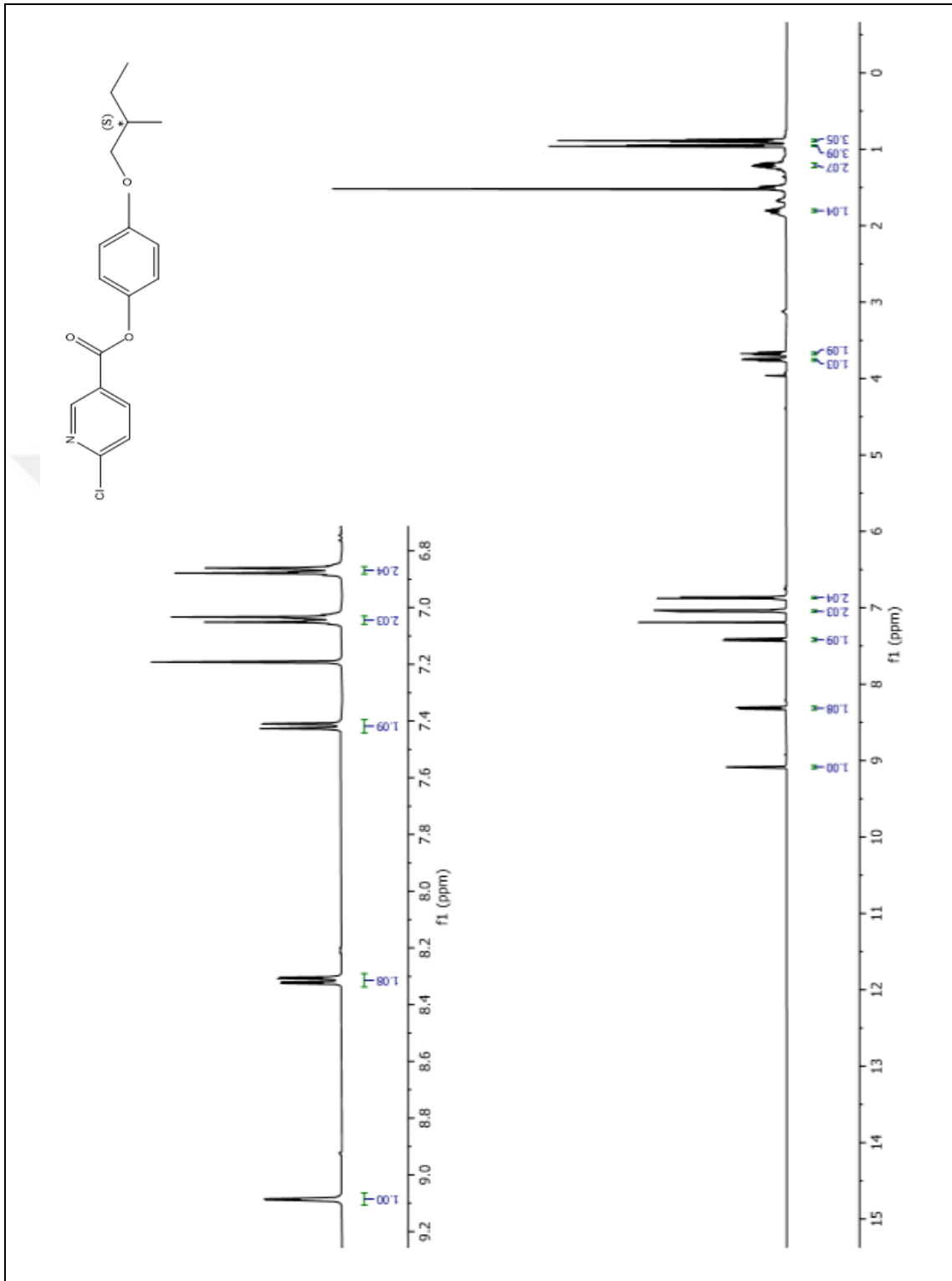
Verim: 0.46 g (% 48), beyaz kristal.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 9.09 (d, *J* ≈ 2.4 Hz, 1 Ar-H), 8.31 (dd, *J* ≈ 8.3 ve *J* ≈ 2.4 Hz, 1 Ar-H), 7.42 (d, *J* ≈ 8.3 Hz, 1 Ar-H), 7.04 (d, *J* ≈ 9.0 Hz, 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 9.0 Hz, 2 Ar-H), 3.75, 3.67 (2dd, *J* ≈ 8.9 ve *J* ≈ 6.0 Hz; 2H, OCH₂), 1.83–1.78 (m; 1H, CH), 1.24–1.18 (2m; 2H, CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.7 Hz, 3H, CH₃), 0.89 (t, *J* ≈ 7.4 Hz, 3H, CH₃).

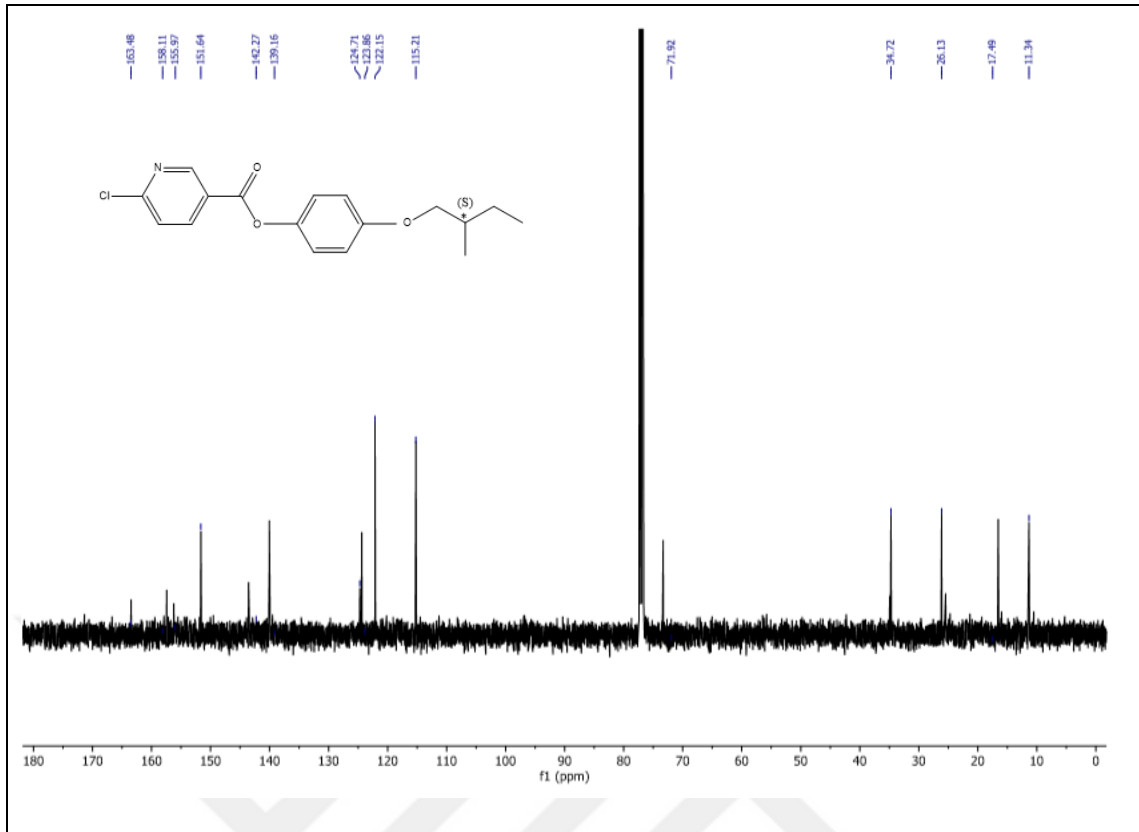
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 163.48 (s; COO), 158.11, 155.97, 142.27, 124.71 (4s; 4 Ar-C), 151.64, 139.19, 124.86, 122.15, 115.21 (5d; 7 Ar-CH), 71.92 (t; OCH₂), 34.72 (d; CH), 26.13 (t; CH₂), 17.49, 11.34 (2q; 2 CH₃).

FT-IR: γ (cm⁻¹) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, -CH₂ gerilmesi), 1728 (C=O gerilimi), 1583-1504 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

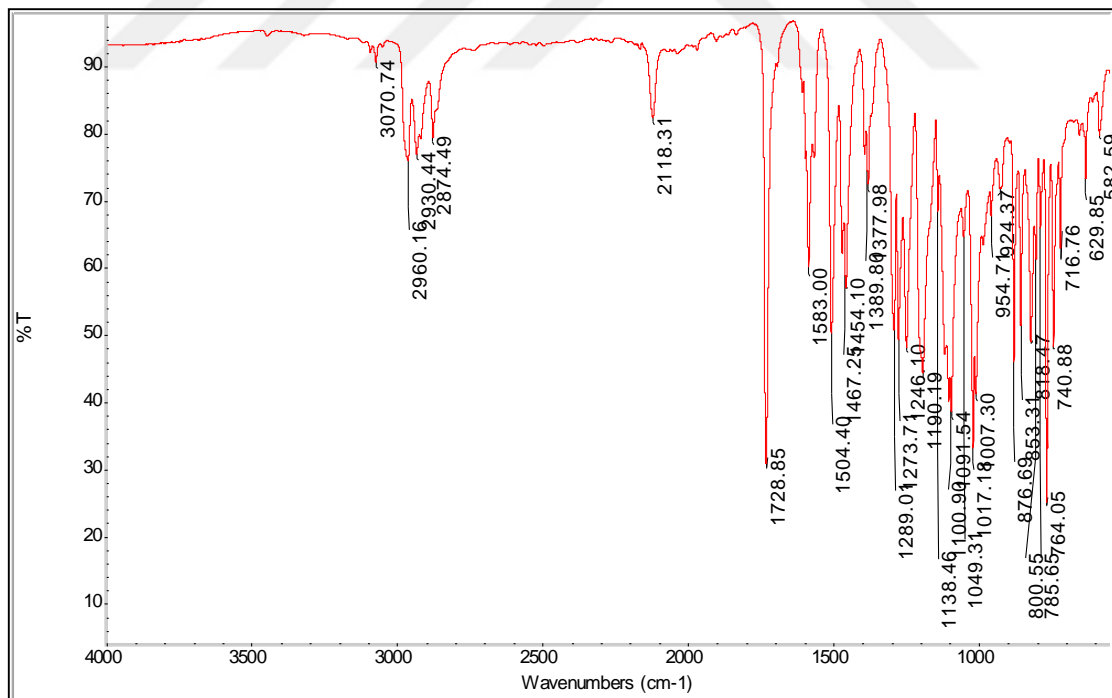
EA: Hesaplanan (%): C, 63.85; H, 5.68; N, 4.37. Bulunan (%): C, 64.12; H, 5.91; N, 4.17.



5.49 Bileşik 20a'nın ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.



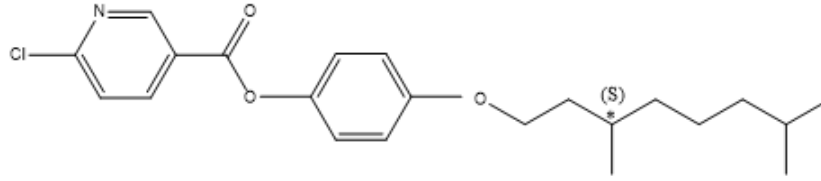
5.50 Bileşik 20a'nın ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumu.



5.51 Bileşik 20a'nın FT-IR spektrumu.

4-((S)-3,7-Dimetilbütüloksi)fenil 6-kloropiridin-3-karboksilat (20b)

Bileşinin Sentezi (C₂₂H₂₈O₃NCl; 389.91 g/mol)



20b

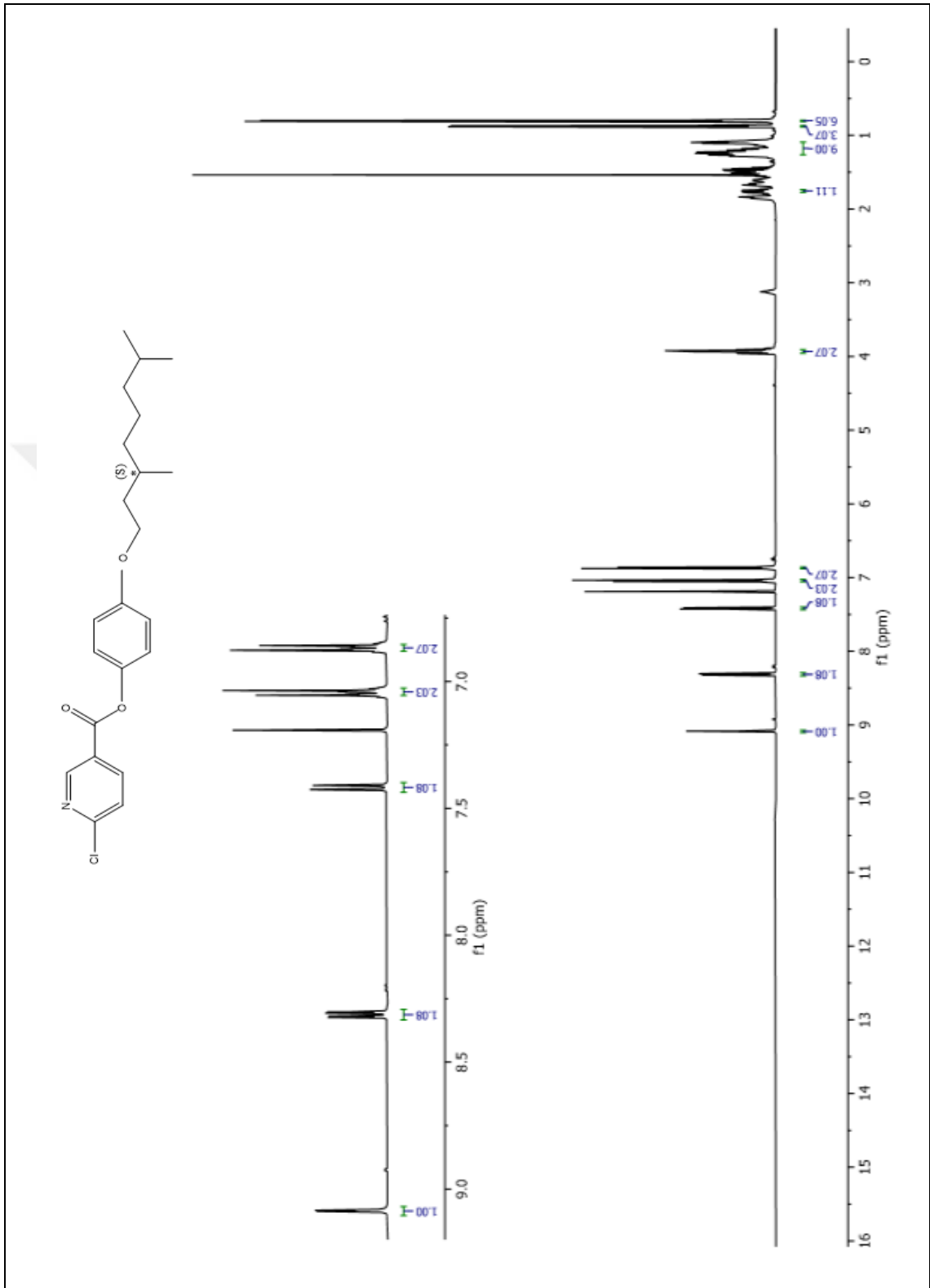
Verim: 0.57 g (%60), beyaz kristal.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 9.08 (d, *J* ≈ 2.4 Hz, 1 Ar-H), 8.31 (dd, *J* ≈ 8.3 ve *J* ≈ 2.4 Hz; 1 Ar-H), 7.42 (d, *J* ≈ 8.3 Hz, 1 Ar-H), 7.05 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 9.1 Hz; 2 Ar-H), 3.93-3.89 (m; 2H, OCH₂), 1.79–1.70 (m; 1H, CH), 1.31–1.08 (m; 9H, CH, 4CH₂), 0.88 (d, *J* ≈ 6.6 Hz, 3H, CH₃), 0.80 (d, *J* ≈ 6.1 Hz, 6H, 2CH₃).

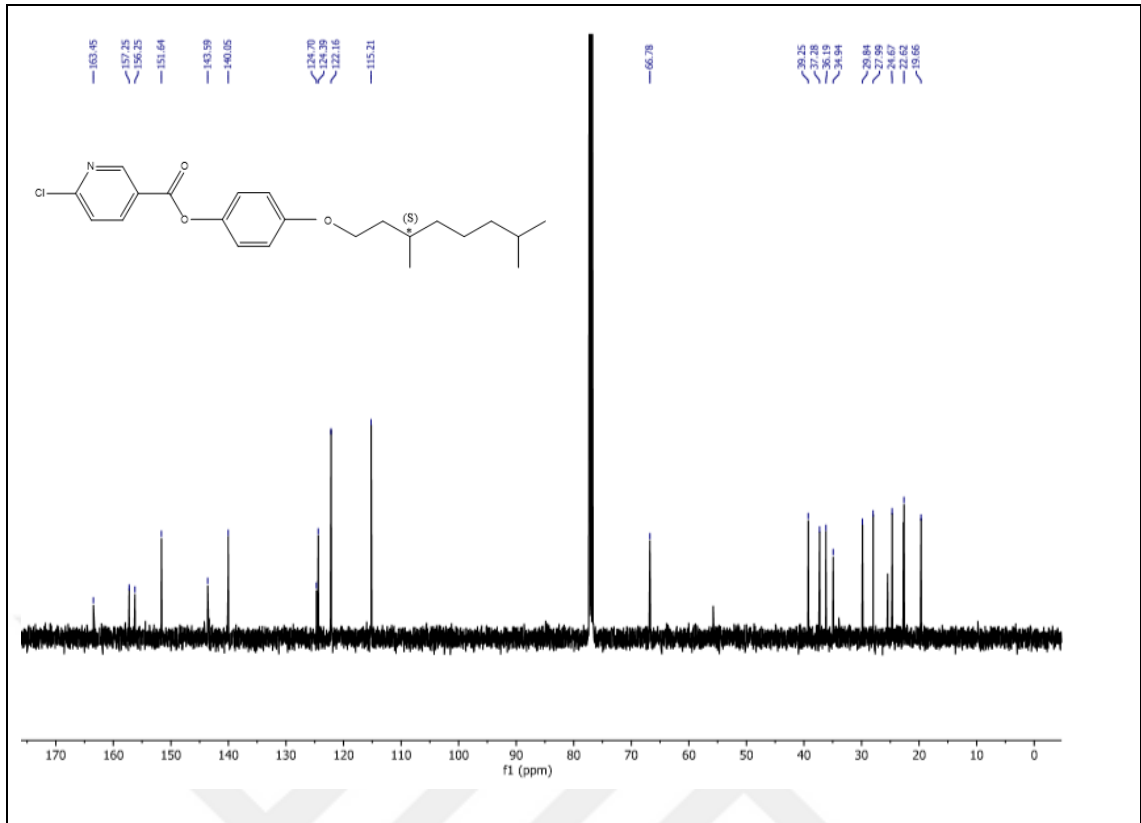
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 163.45 (s; COO), 157.25, 156.25, 143.59, 124.70 (4s; 4 Ar-C), 151.64, 140.05, 124.39, 122.16, 115.21 (5d; 7 Ar-CH), 66.78 (t; OCH₂), 39.25, 37.28, 36.19, 34.94 (4t; 4CH₂), 29.84, 27.99 (2d; 2CH) 24.67, 22.62, 19.66 (3q; 3CH₃).

FT-IR: γ (cm⁻¹) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, -CH₂ gerilmesi), 1713 (C=O gerilimi), 1586-1507 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

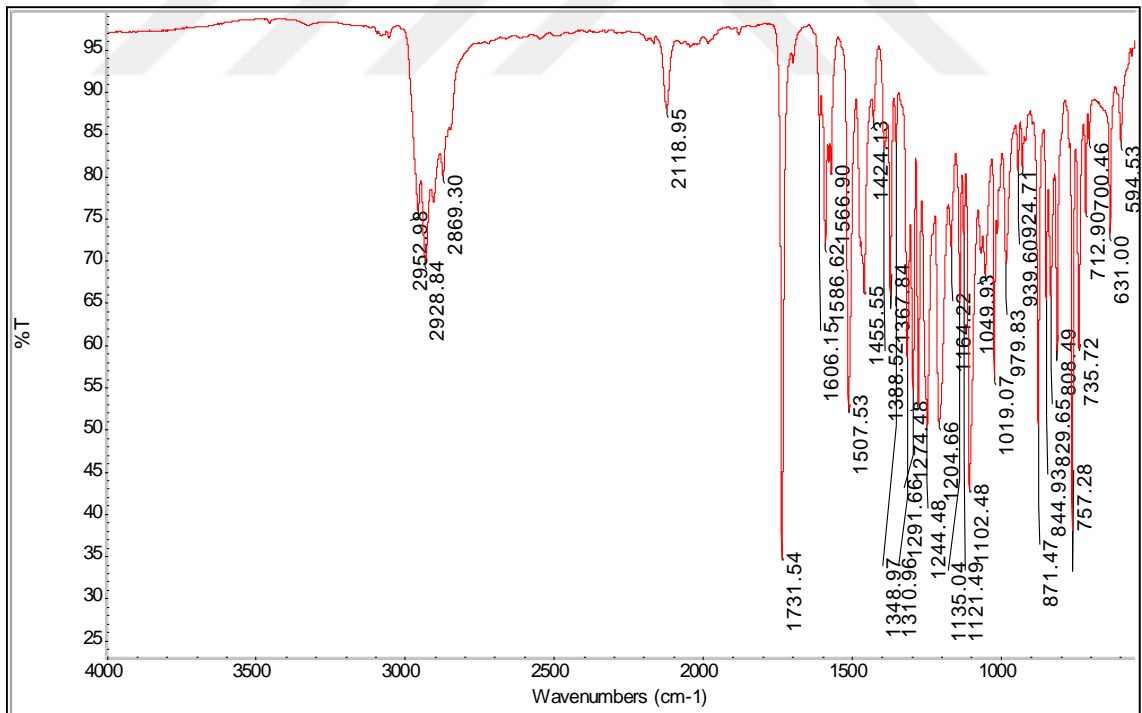
EA: Hesaplanan (%): C, 67.76; H, 7.25; N, 3.59. Bulunan (%): C, 67.74; H, 7.27; N, 3.48.



5.52 Bileşik 20b'nin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) spektrumu.

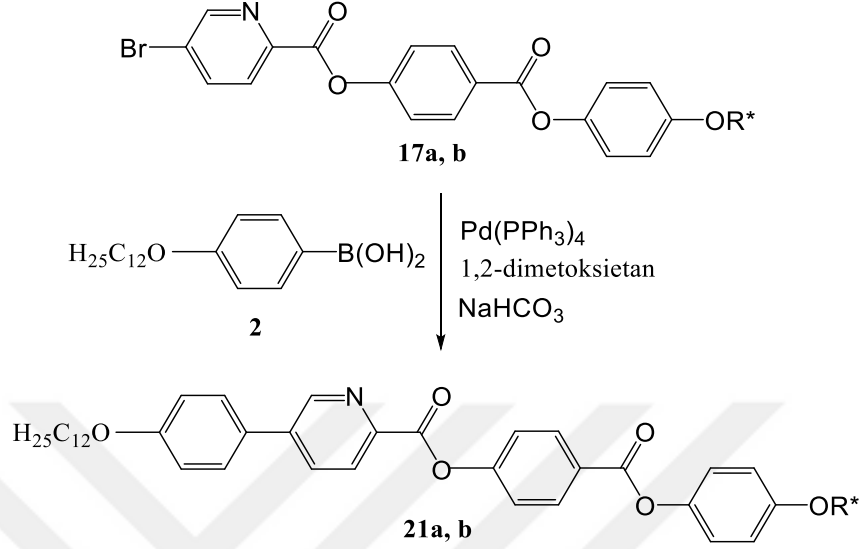


5.53 Bileşik 20b'nin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumu.



5.54 Bileşik 20b'nin FT-IR spektrumu.

5.1.4.1 Piridin-2-karboksilik asit Türevi Dört Halkalı Kalamitik Mesogenerin (21a, b) Sentezi



Reaktifler:

0.5 mmol [(Alkiloksi)fenoksi karbonil] fenil 5-bromopiridin-3-karboksilat (**17a,b**)

0.5 mmol 4-Dodesiloksibenzen boranik asit (**2**)

0.022 mmol Pd(PPh₃)₄

10 mL 1,2-Dimetoksietan

0.75 mL doymuş NaHCO₃ çözeltisi

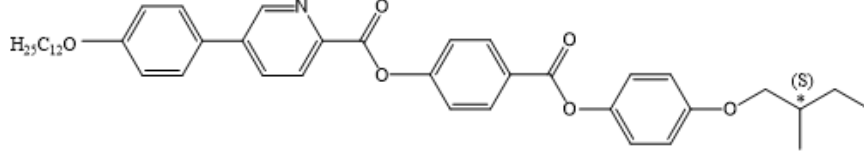
Bileşik **21a** ve **21b**'nin sentezi için; argon atmosferi altında 0.5 mmol 4-Dodesiloksibenzen boranik asit (**2**), 0.5 mmol [(Alkiloksi)fenoksi karbonil] fenil 5-bromopiridin-3-karboksilat (**17a,b**) ve 0.022 mmol Pd(PPh₃)₄, 10 mL 1,2-Dimetoksietan içerisinde çözülür ve üzerine 0.75 mL doymuş NaHCO₃ çözeltisi ilave edilerek reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 2.5 saat kaynatılır. Reaksiyon TLC ile (H:EA/3:1) kontrol edilerek izlenir. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen karışım 3 kez CHCl₃ ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Çözücü döner

buharlaştırıcıda uğurur. Ortamdan katalizörü uzaklaştırmak için kalıntı kloroformda çözüür ve silikajel üzerinden süzüür. Döner buharlaştırıcıda çözücü uçurulduktan sonra elde edilen ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, H:EA/3:1) ile saflaştırılır.

Sentezlenen Bileşik **21a** ve **21b**'nin yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR (APT), FT-IR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.56-5.61).



[[*(S)*-2-Metilbütüloksi]fenoksikarbonil]fenil 5-(4-dodesiloksifenil)piridin-2-karboksilat (21a) Bileşiğinin Sentezi (C₄₂H₅₁O₆N; 665.86 g/mol)



21a

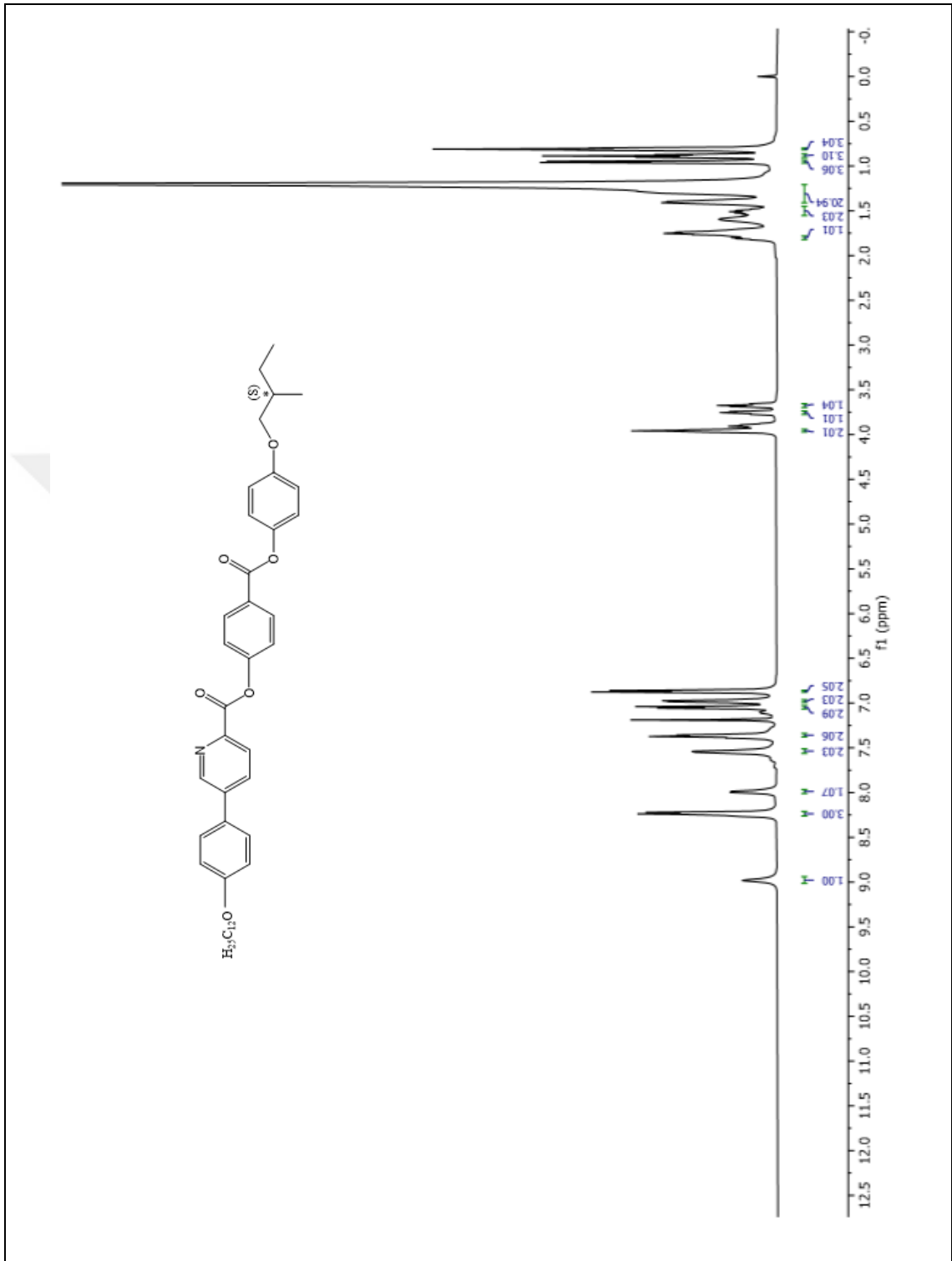
Verim: 0.20 g (% 20), beyaz kristal.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 8.98 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 8.29-8.20 (m; 3 Ar-H), 7.99 (dd, *J* ≈ 7.8 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 7.55 (d, *J* ≈ 7.8 Hz, 2 Ar-H), 7.36 (d, *J* ≈ 8.4 Hz, 2 Ar-H), 7.05 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2 Ar-H), 6.98 (d, *J* ≈ 7.8 Hz, 2 Ar-H), 6.87 (d, *J* ≈ 8.4 Hz, 2 Ar-H), 3.96 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 3.76-3.67 (2m; 2H, OCH₂), 1.85–1.72 (m; 1H, CH), 1.56–1.43 (m; 2H, CH₂), 1.40–1.22 (m; 20H, 10CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.8 Hz, 3H, CH₃), 0.89 (t, *J* ≈ 7.5 Hz, 3H, CH₃), 0.81 (t, *J* ≈ 6.7 Hz, 3H, CH₃).

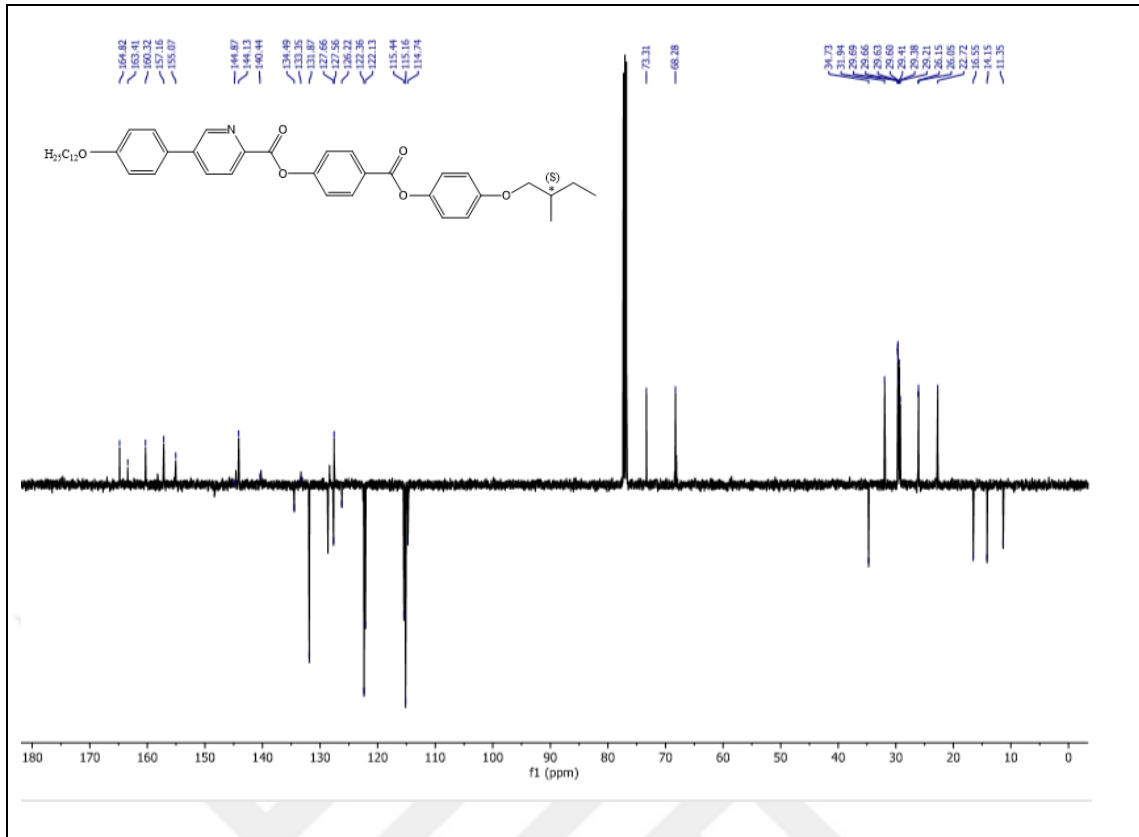
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 164.82, 163.41 (s; 2COO), 160.32, 157.16, 155.07, 144.87, 144.13, 140.44, 133.35, 127.56 (8s; 8 Ar-C), 134.49, 131.87, 127.66, 126.22, 122.36, 122.13, 115.44, 115.16, 114.74 (9d; 15 Ar-CH), 73.31, 68.28 (2t; 2 OCH₂) 34.73, 31.94, 29.69, 29.66, 29.63, 29.60, 29.41, 29.38, 29.21, 26.15, 26.05 (11t; 11 CH₂), 22.72, 16.55, 14.15, 11.35 (4q; 4CH₃).

FT-IR: γ (cm⁻¹) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900.-2800 (-CH, -CH₂ gerilmesi), 1713 ve 1735 (C=O gerilmeleri), 1605-1505 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

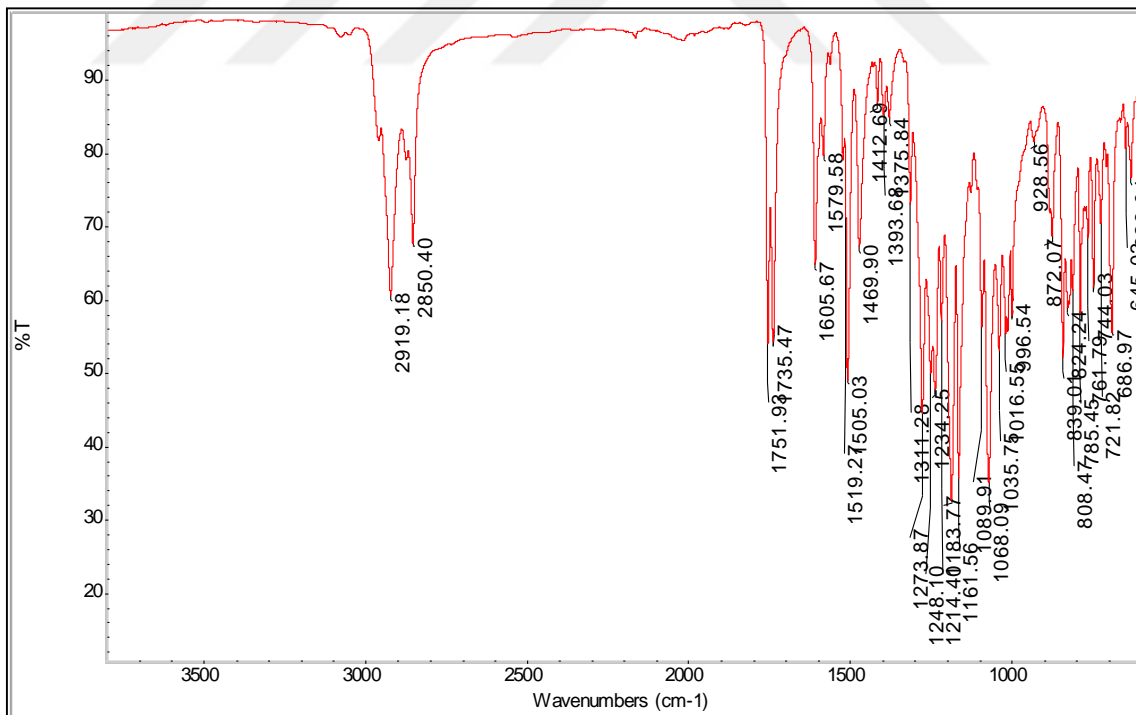
EA: Hesaplanan (%): C, 75.75; H, 7.73; N, 2.10. Bulunan (%): C, 75.43; H, 7.42; N, 1.76.



5.56 Bileşik 21a'nın ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.

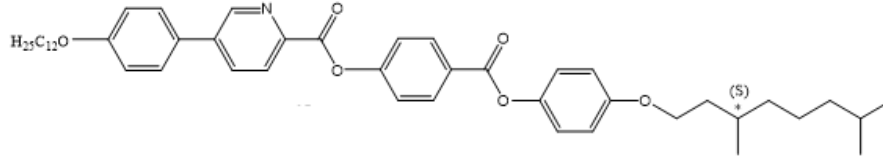


5.57 Bileşik 21a'nın ^{13}C -NMR (APT) ($CDCl_3$) spektrumu.



5.58 Bileşik 21a'nın FT-IR spektrumu.

[[*(S)*-3,7-Dimetilbütiloksi]fenoksikarbonil]fenil 5-(4-dodesiloksifenil) piridin-2-karboksilat (21b) Bileşiminin Sentezi (C₄₇H₆₁O₆N; 735.99 g/mol)



21b

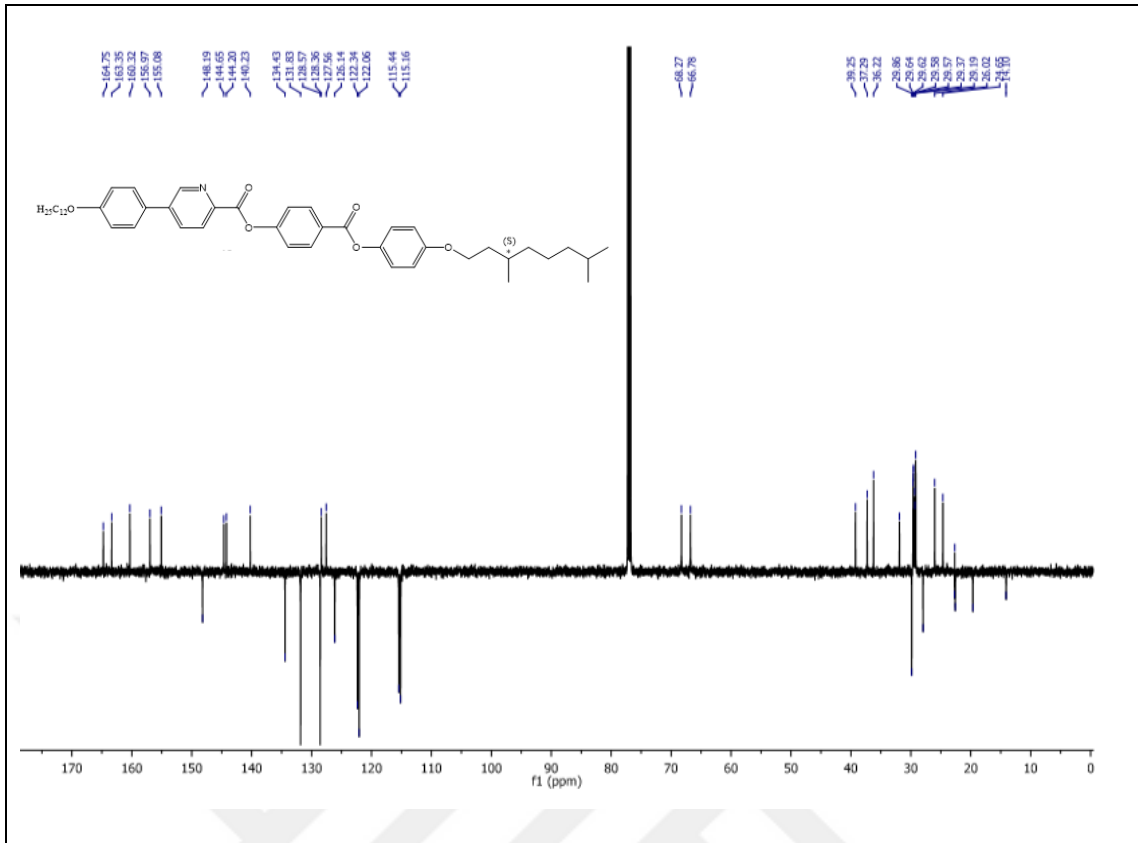
Verim: 0.15 g (% 29), beyaz kristal.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.41 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 8.46 (d, *J* ≈ 8.4 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 8.31 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 8.08 (dd, *J* ≈ 8.4 Hz; 1 Ar-H), 7.84 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2 Ar-H), 7.41 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 8.9 Hz, 2 Ar-H), 4.12–3.94 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.88–1.83 (m; 1H, CH), 1.54–1.47 (m; 3H, CH₂, CH), 1.44–1.15 (m; 26H, 13 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.6 Hz; 3H, CH₃), 0.92–0.84 (m; 9H, 3 CH₃).

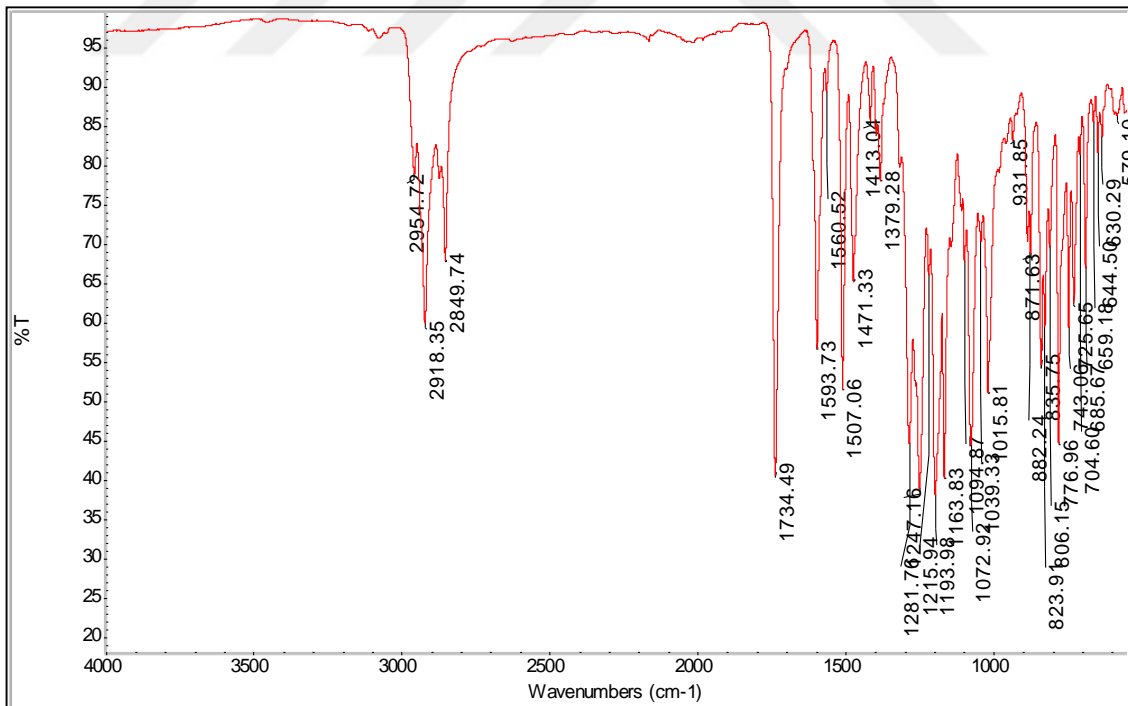
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.75, 163.35 (s; 2 COO), 160.32, 156.97, 155.08, 144.65, 144.20, 140.23, 128.36, 127.56 (8s; 8 Ar-C), 148.19, 134.43, 131.83, 128.57, 126.14, 122.34, 122.06, 115.44, 115.16 (9d; 15 Ar-CH), 68.27, 66.78 (2t; 2 OCH₂), 39.25, 37.29, 36.22, 31.91, 29.64, 29.62, 29.58, 29.57, 29.37, 29.33, 29.19, 26.02, 24.65, 22.70 (14t; 14 CH₂), 29.86, 27.97 (2d; 2 CH), 22.67, 22.60, 19.65, 14.10 (4q; 4 CH₃).

FT-IR: γ (cm⁻¹) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, -CH₂ gerilmesi), 1734 (2C=O gerilimi), 1593-1507 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

EA: Hesaplanan (%): C, 76.70; H, 8.37; N, 1.90. Bulunan (%): C, 76.41; H, 8.09; N, 2.19.

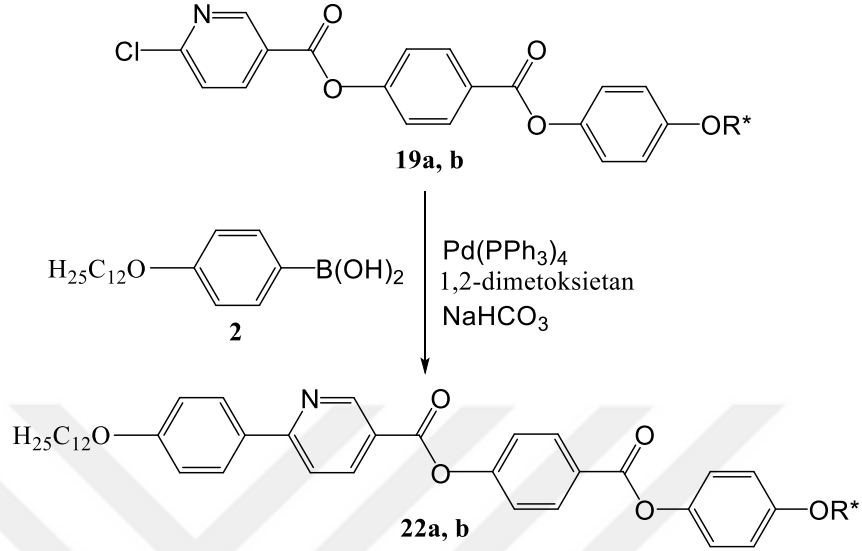


5.60 Bileşik 21b'nin ¹³C-NMR (APT) (CDCl₃) spektrumu.



5.61 Bileşik 21b'nin FT-IR spektrumu.

5.1.4.2 Piridin-3-karboksilik asit Türevi Dört Halkalı Kalamitik Mesogenlerin (22a, b) Sentezi



Reaktifler:

0.5 mmol [(Alkiloksi)fenoksikarbonil]fenil 6-kloropiridin-3-karboksilat (**19a, b**)

0.5 mmol 4-Dodesiloksibenzen boranik asit (**2**)

0.022 mmol $\text{Pd(PPh}_3)_4$

10 mL 1,2-Dimetoksietan

0.75 mL doymuş NaHCO_3 çözeltisi

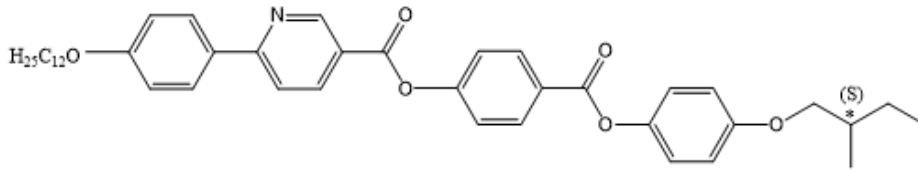
Bileşik **22a** ve **22b**'nin sentezi için; argon atmosferi altında 0.5 mmol 4-Dodesiloksibenzen boranik asit (**2**), 0.5 mmol [(Alkiloksi)fenoksikarbonil]fenil 6-kloropiridin-3-karboksilat (**19a, b**) ve 0.022 mmol $\text{Pd(PPh}_3)_4$, 10 mL 1,2-Dimetoksietan içerisinde çözülür ve üzerine 0.75 mL doymuş NaHCO_3 çözeltisi ilave edilerek reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 2.5 saat kaynatılır. Reaksiyon TLC ile (H:EA/3:1) kontrol edilerek izlenir. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen karışım 3 kez CHCl_3 ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır ve Na_2SO_4 üzerinden

kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ortamdan katalizörü uzaklaştırmak için kalıntı kloroformda çözülür ve silikajel üzerinden süzülür. Döner buharlaştırıcıda çözücü uçurulduktan sonra elde edilen ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, H:EA/3:1) ile saflaştırılır.

Sentezlenen Bileşik **22a** ve **22b**'nin yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ (APT), MS, FT-IR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.62-69).



[[*(S)*-2-Metilbütiloksi]fenoksikarbonil]fenil 6-(4-dodesiloksifenil)piridin-3-karboksilat (22a) Bileşiğinin Sentezi (C₄₂H₅₁O₆N; 665.86 g/mol)



22a

Verim: 0.16 g (% 33), beyaz kristal.

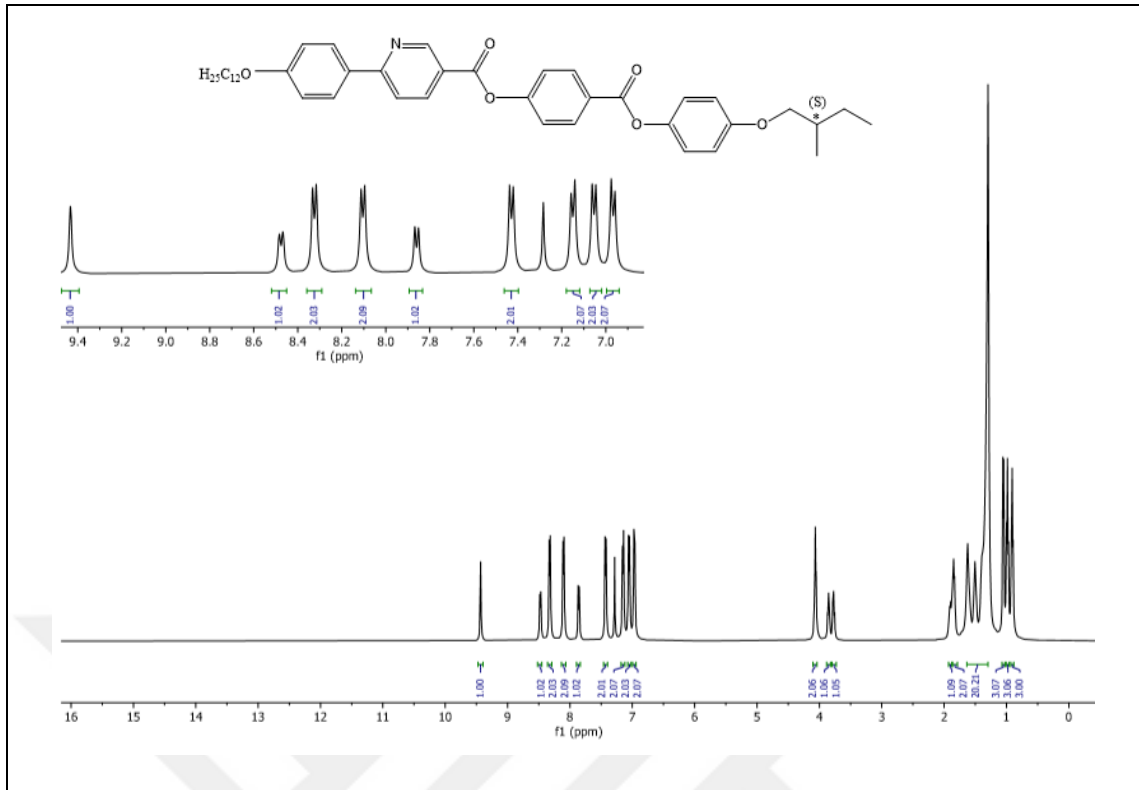
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 9.43 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 8.48 (dd, *J* ≈ 8.4 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1Ar-H), 8.32 (d, *J* ≈ 8.5 Hz, 2 Ar-H), 8.10 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.86 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 1 Ar-H), 7.43 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.15 (d, *J* ≈ 8.5 Hz, 2 Ar-H), 7.05 (d, *J* ≈ 8.5 Hz, 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 4.07 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 3.85-3.77 (2m; 2H, OCH₂), 1.95-1.88 (m; 1H, CH), 1.89-1.78 (m; 2H, CH₂), 1.63-1.31 (m; 20H, 10CH₂), 1.05 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.98 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃), 0.91 (t, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) : δ (ppm)= 164.79, 163.56 (s; 2COO), 161.36, 161.29, 157.18, 154.71, 144.11, 130.13, 129.00, 127.54 (8s; 8 Ar-C), 151.43, 138.45, 131.89, 130.05, 122.35, 121.95, 119.10, 115.16, 114.95 (9d; 15 Ar-CH), 73.32, 68.24 (2t; 2OCH₂), 34.74 (d; 1 CH), 31.94, 29.69, 29.66, 29.63, 29.60, 29.42, 29.38, 29.22, 26.15, 26.05, 22.72 (11t; 11 CH₂), 16.56, 14.16, 11.35 (3q; 3 CH₃).

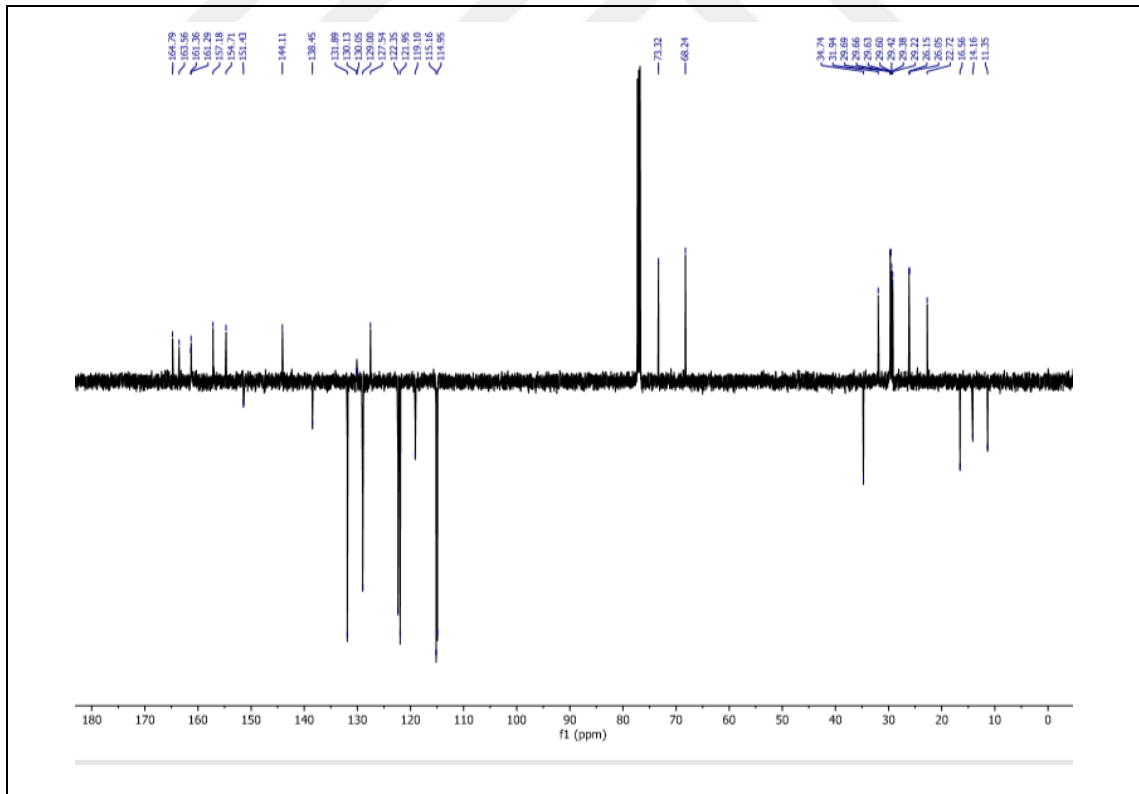
FT-IR: γ (cm⁻¹) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, -CH₂ gerilmesi), 1732 (2C=O gerilimi), 1593-1505 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

EA: Hesaplanan (%): C, 75.75; H, 7.73; N, 2.10. Bulunan (%): C, 75.47; H, 7.38; N, 1.81.

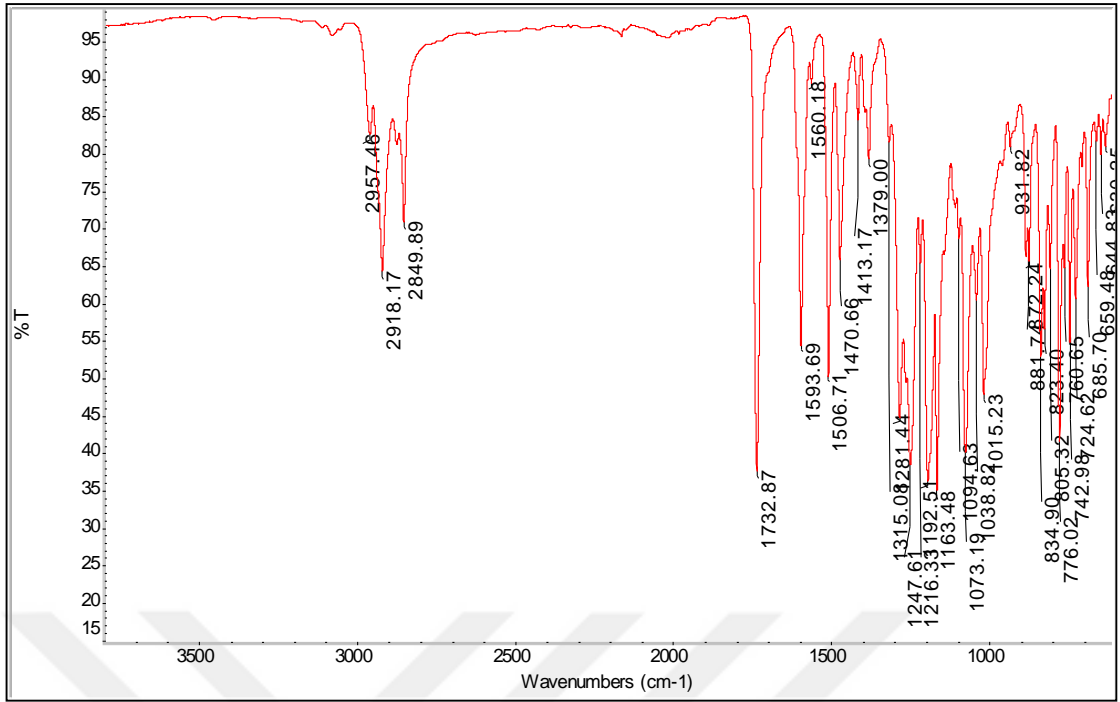
MS (ESI) (+): m/z (%) = 666 (100) [M⁺], 498 (81) [M⁺-C₁₂H₂₅], 366 (70) [M⁺-C₁₈H₁₉O₄].



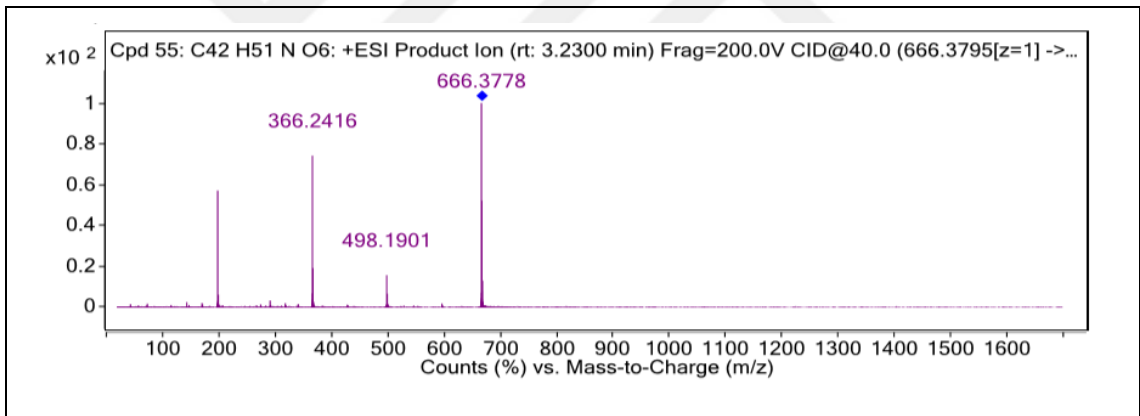
5.62 Bileşik 22a'nın ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.



5.63 Bileşik 22a'nın ¹³C-NMR (APT) (CDCl₃) spektrumu.

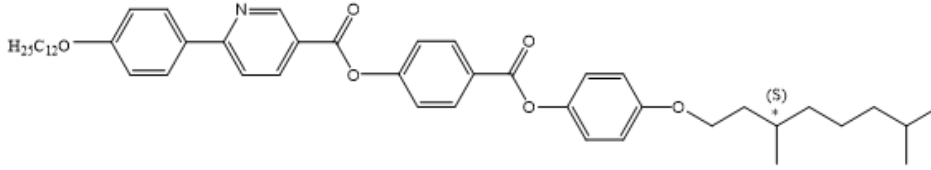


5.64 Bileşik 22a'nın FT-IR spektrumu.



5.65 Bileşik 22a'nın MS spektrumu.

[[*(S)*-3,7-Dimetilbütüloksi]fenoksikarbonil]fenil 6-(4-dodesiloksifenil) piridin-3-karboksilat (22b) Bileşiminin Sentezi (C₄₇H₆₁O₆N; 735.99 g/mol)



22b

Verim: 0.07 g (% 19), beyaz 131ristal.

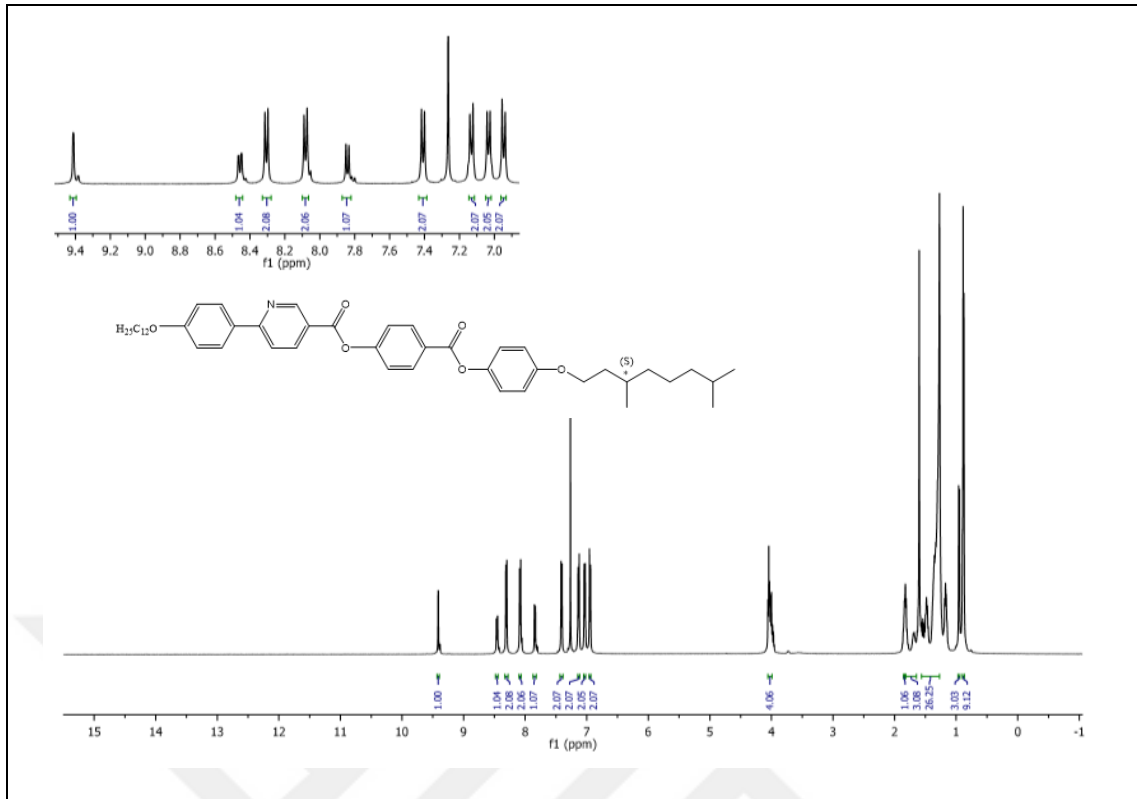
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.40 (d, *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 8.46 (dd, *J* ≈ 8.4 Hz ve *J* ≈ 2.1 Hz; 1 Ar-H), 8.31 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 8.07 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 7.83 (d, *J* ≈ 8.4 Hz; 1 Ar-H), 7.41 (d, *J* ≈ 8.6 Hz; 2 Ar-H), 7.13 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 7.03 (d, *J* ≈ 8.7 Hz; 2 Ar-H), 6.95 (d, *J* ≈ 8.9 Hz; 2 Ar-H), 4.05-3.97 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.93-1.86 (m; 1H, CH), 1.84-1.62 (m; 3H, CH₂, CH), 1.48-1.16 (m; 26H, 13 CH₂), 0.95 (d, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.89-0.78 (m; 9H, 3CH₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.77, 163.60 (s; 2 COO), 161.43, 161.21, 156.96, 154.70, 144.11, 130.21, 127.49, 122.34 (8s; 8 Ar-C), 151.52, 138.34, 131.87, 128.94, 122.29, 121.94, 119.02, 115.12, 114.89 (9d; 15 Ar-CH), 68.20, 66.73 (2t; 2 OCH₂), 39.24, 37.28, 36.20, 31.92, 29.67, 29.64, 26.60, 29.58, 29.40, 29.36, 29.20, 26.02, 24.66, 22.73 (14t; 14 CH₂), 29.83, 27.98 (2d; 2 CH), 22.70, 22.61, 19.65, 14.14 (4q; 4 CH₃).

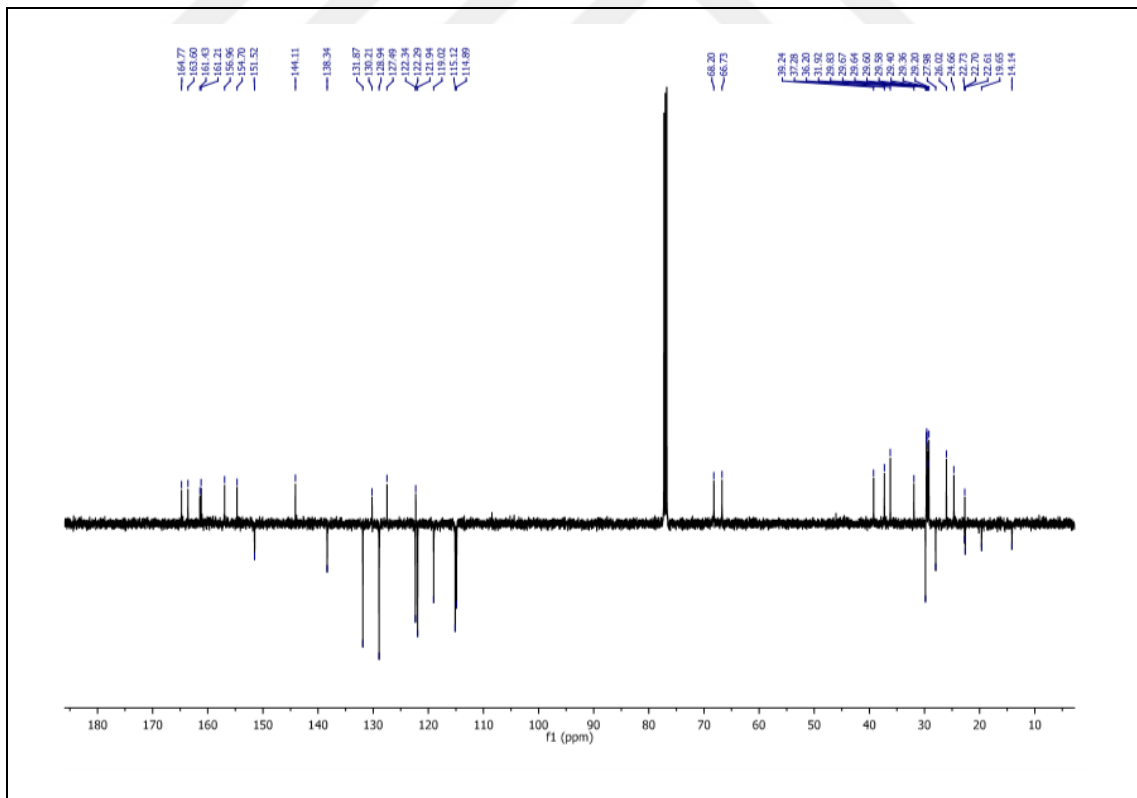
FT-IR: γ (cm⁻¹) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, -CH₂ gerilmesi), 1734 (2C=O gerilimi), 1593-1507 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

EA: Hesaplanan (%): C, 76.70; H, 8.37; N, 1.90. Bulunan (%): C, 76.40; H, 8.54; N, 1.89.

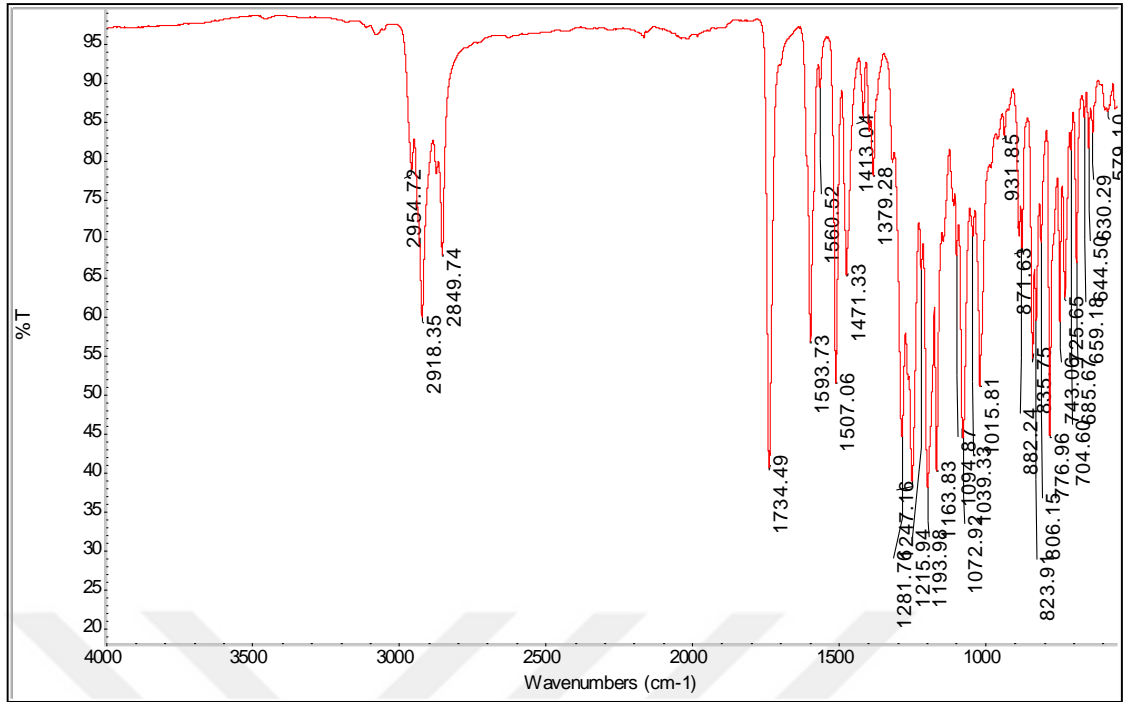
MS (ESI) (+): m/z (%) = 736 (100) [M⁺], 366 (35) [M⁺-C₂₃H₂₉O₄], 198 (20) [C₁₂H₇NO₂].



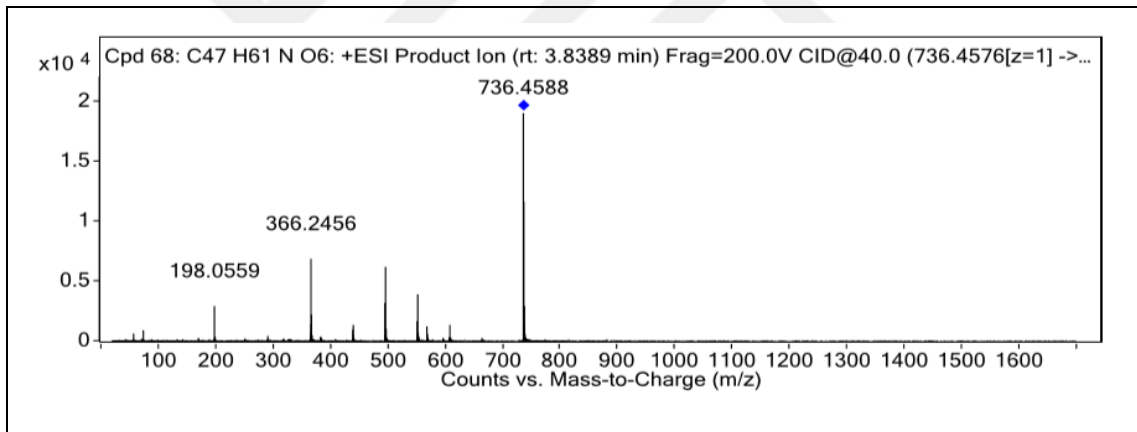
5.66 Bileşik 22b'nin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.



5.67 Bileşik 22b'nin ¹³C-NMR (APT) (CDCl₃) spektrumu.

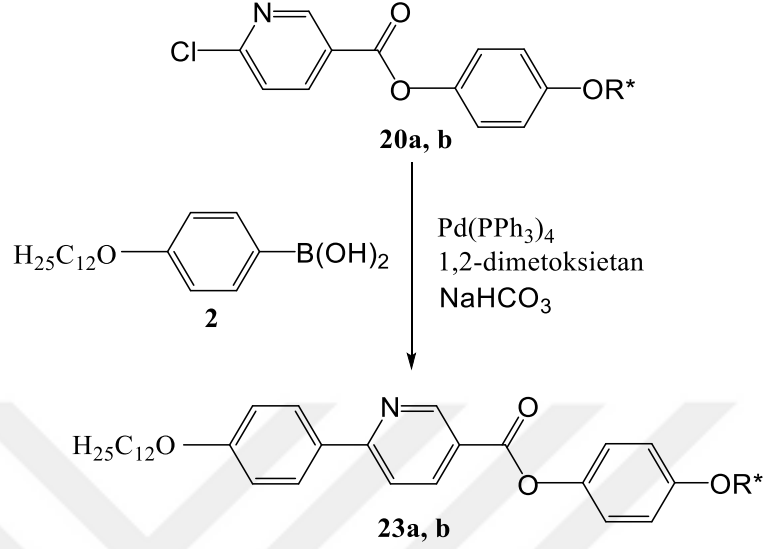


5.68 Bileşik 22b'nin FT-IR spektrumu.



5.69 Bileşik 22b'nin MS spektrumu.

5.1.4.3 Piridin-3-karboksilik asit Türevi Üç Halkalı Kalamitik Mesogenlerin (23a,b) Sentezi



Reaktifler:

0.5 mmol [(Alkiloksi)fenil] 6-kloropiridin-3-karboksilat (**20a, b**)

0.5 mmol 4-Dodesiloksibenzen boranik asit (**2**)

0.022 mmol Pd(PPh₃)₄

10 mL 1,2-Dimetoksietan

0.75 mL doymuş NaHCO₃ çözeltisi

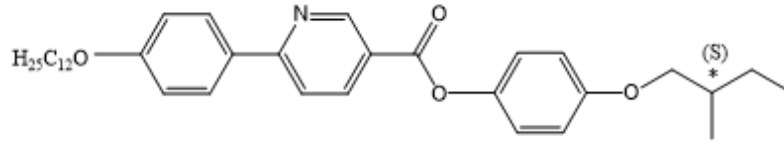
Bileşik **23a** ve **23b**'nin sentezi için; argon atmosferi altında 0.5 mmol 4-Dodesiloksibenzen boranik asit (**2**), 0.5 mmol [(Alkiloksi)fenoksi] 6-kloropiridin-3-karboksilat (**20a, b**) ve 0.022 mmol Pd(PPh₃)₄, 10 mL 1,2-Dimetoksietan içerisinde çözülür ve üzerine 0.75 mL doymuş NaHCO₃ çözeltisi ilave edilerek reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 2.5 saat kaynatılır. Reaksiyon TLC ile (H:EA/3:1) ile kristal edilerek izlenir. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Elde edilen karışım 3 kez CHCl₃ ile ekstrakte edilir. Birleştirilen kristal fazlar doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır ve Na₂SO₄ üzerinden kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ortamdan katalizörü uzaklaştırmak için kalıntı kloroformda çözülür ve

silikajel üzerinden süzülür. Döner buharlaştırıcıda çözücü uçurulduktan sonra elde edilen ürün kolon kromatografisi (Silikajel 60, H:EA/3:1) ile saflaştırılır.

Sentezlenen Bileşik **23a** ve **23b**'nin yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ (APT), FT-IR spektroskopik yöntemleri ve EA ile aydınlatılmıştır (bkz. Şekil 5.70-5.75).



**((S)-2-Metilbütüloksi)fenil 6-(4-dodesiloksifenil)piridin-3-karboksilat
(23a,b) Bileşiğinin Sentezi (C₃₅H₄₇O₄N; 545.75 g/mol)**



23a

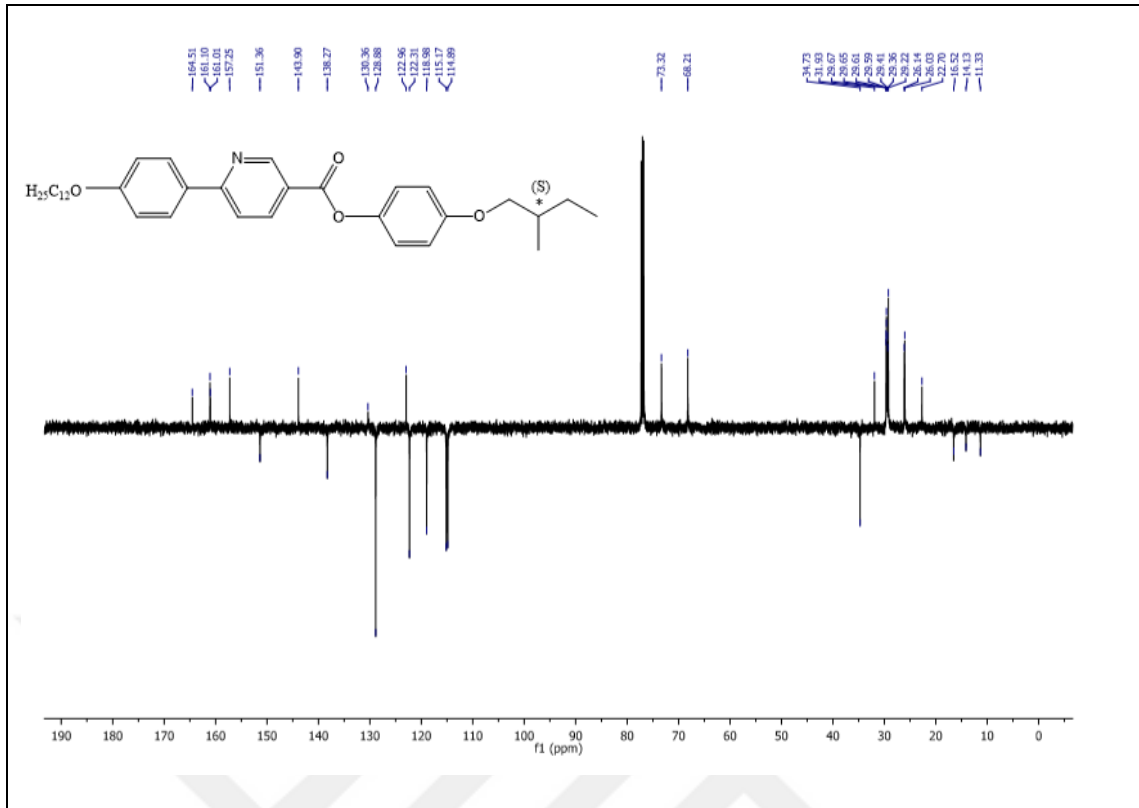
Verim: 0.22 g (% 57), beyaz kristal.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 9.41 (d, *J* ≈ 2.0 Hz; 1 Ar-H), 8.48 (dd, *J* ≈ 8.3 ve *J* ≈ 2.0 Hz; 1 Ar-H), 8.10 (d, *J* ≈ 8.5 Hz; 2 Ar-H), 7.84 (d, *J* ≈ 8.3 Hz, 1 Ar-H), 7.16 (d, *J* ≈ 9.0 Hz, 2 Ar-H), 7.05 (d, *J* ≈ 8.5 Hz, 2 Ar-H), 6.97 (d, *J* ≈ 9.0 Hz, 2 Ar-H), 4.06 (t, *J* ≈ 6.6 Hz; 2H, OCH₂), 3.85-3.77 (2m; 2H, OCH₂), 1.93-1.88 (m; 1H, CH), 1.87-1.82 (m; 2H, CH₂), 1.65-1.29 (m; 20H, 10 CH₂), 1.05 (d, *J* ≈ 6.8 Hz; 3H, CH₃), 0.98 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃), 0.91 (t, *J* ≈ 6.5 Hz; 3H, CH₃).

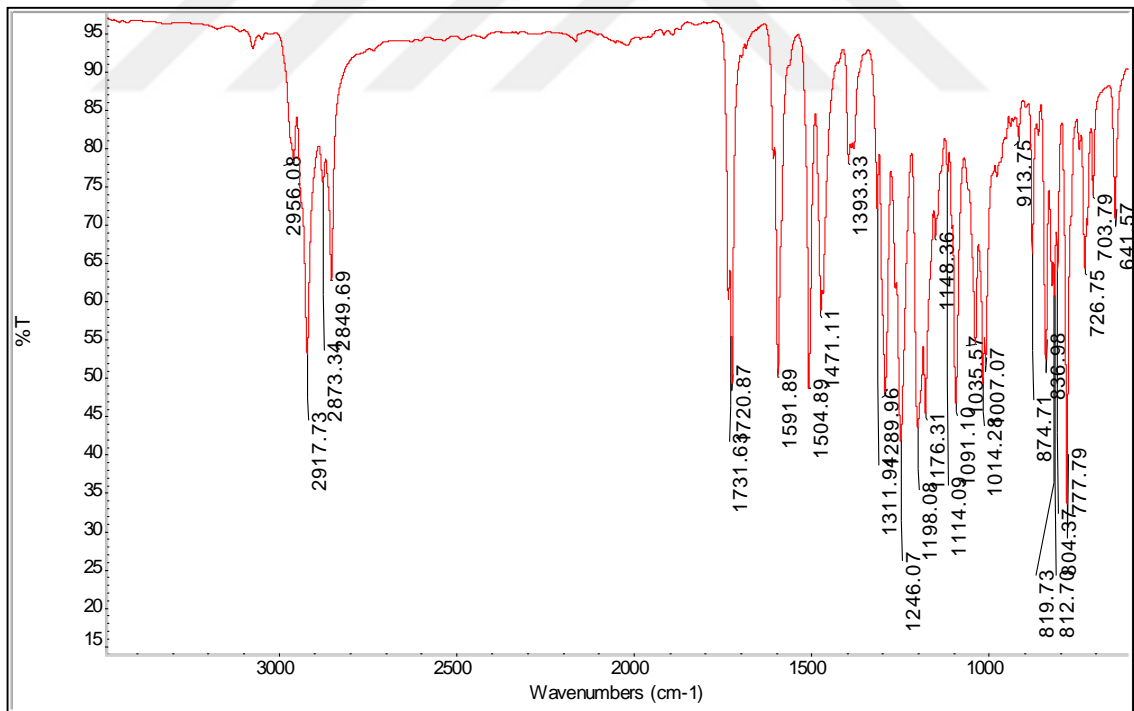
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.51 (s; COO), 161.10, 161.01, 157.25, 143.90, 130.36, 122.96 (6s; 6 Ar-C), 151.36, 138.27, 128.88, 122.31, 118.98, 115.17, 114.89 (7d; 11 Ar-CH), 73.32, 68.21 (2t; 2 OCH₂), 34.73 (d; CH), 31.93, 29.67, 29.65, 29.61, 29.59, 29.41, 29.36, 29.22, 26.14, 26.03, 22.70 (11t; 11 CH₂), 16.52, 14.13, 11.33 (3q; 3 CH₃)

FT-IR: γ (cm⁻¹) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, -CH₂ gerilmesi), 1713 ve 1702 (2C=O gerilimi), 1591-1504 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

EA: Hesaplanan (%): C, 77.02; H, 8.70; N, 2.56. Bulunan (%): C, 76.71; H, 8.37; N, 2,24.

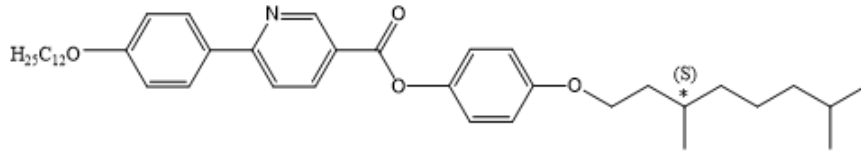


5.71 Bileşik 23a'nın ¹³C-NMR (APT) (CDCl₃) spektrumu.



5.72 Bileşik 23a'nın FT-IR spektrumu.

**((S)-3,7-Dimetil bütiloksi)fenil 6-(4-dodesiloksifenil)piridin-3-karboksilat
(23b) Bileşiğinin Sentezi (C₄₀H₅₇O₄N; 615.88 g/mol)**



23b

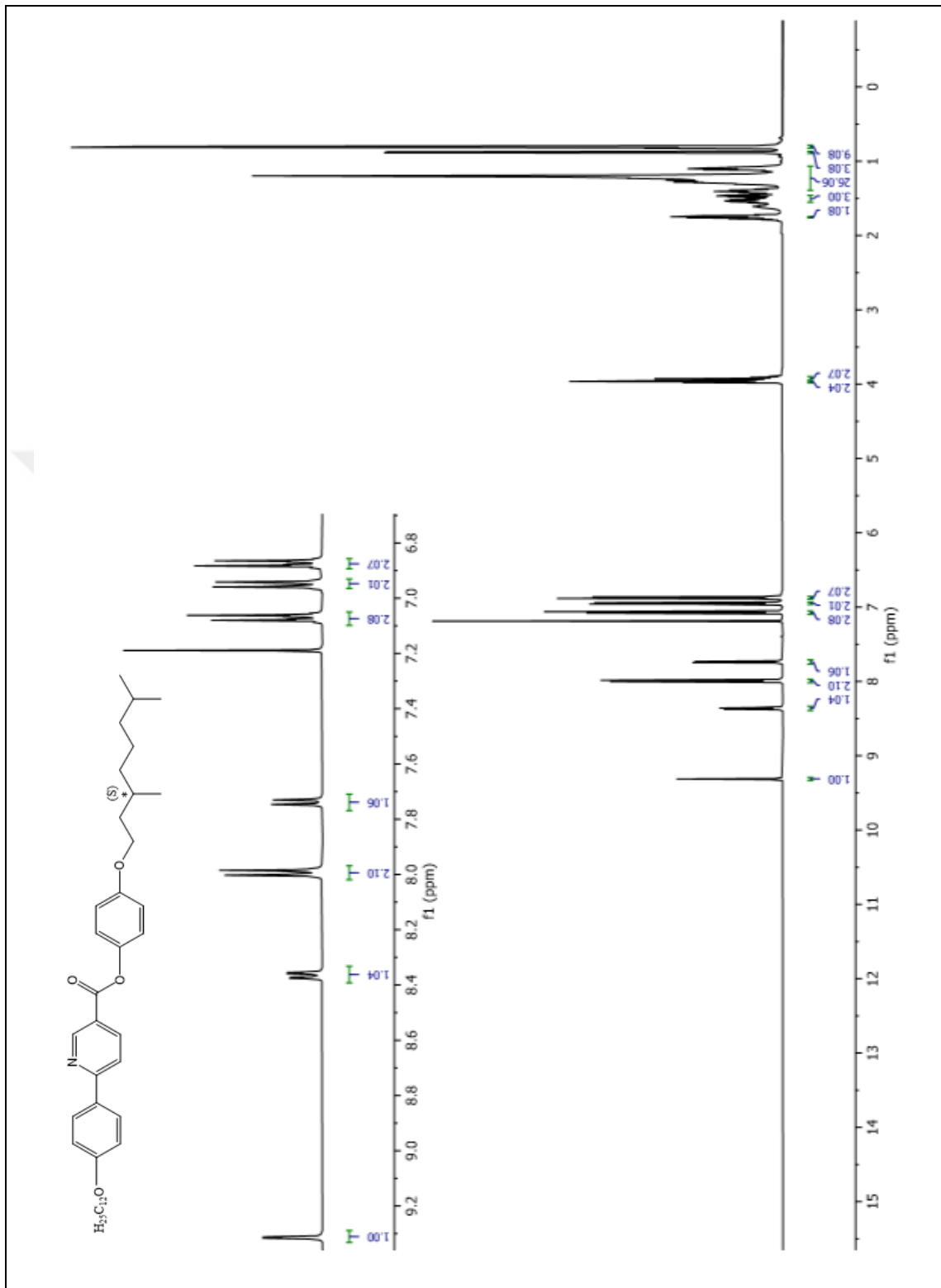
Verim: 0.18 g (% 36), beyaz kristal.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ (ppm)= 9.32 (d, $J \approx 2.2$ Hz; 1 Ar-H), 8.37 (dd, $J \approx 8.4$ ve $J \approx 2.2$ Hz, 1 Ar-H), 7.99 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.74 (d, $J \approx 8.4$ Hz, 1 Ar-H), 7.07 (d, $J \approx 8.9$ Hz, 2 Ar-H), 6.95 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 6.87 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 3.96-3.93 (m; 4H, 2 OCH₂), 1.78-1.73 (m; 1H, CH), 1.55-1.46 (m; 3H, CH, CH₂), 1.40-1.07 (m; 26H, 13 CH₂), 0.88 (d, $J \approx 6.6$ Hz; 3H, CH₃), 0.81 (m; 9H, 3CH₃).

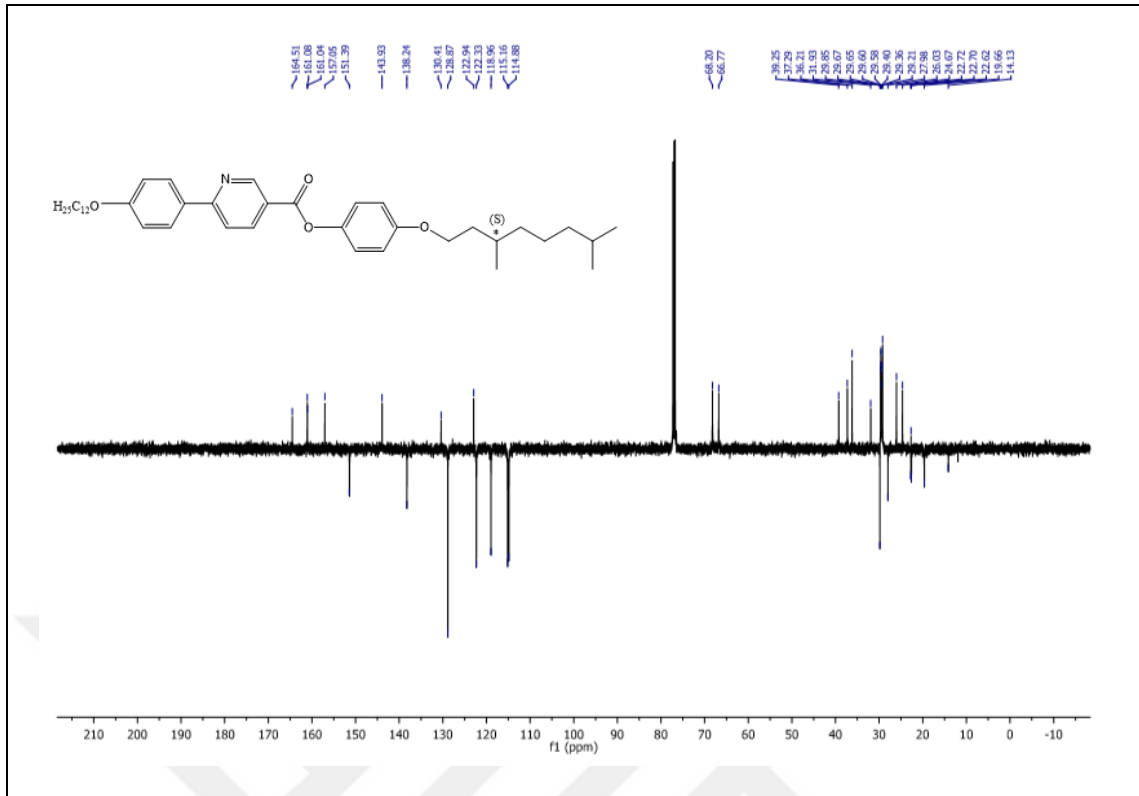
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.51 (s; COO), 161.08, 161.04, 157.05, 143.93, 130.41, 122.94 (6s; 6 Ar-C), 151.39, 138.24, 128.87, 122.33, 118.96, 115.16, 114.88 (7d; 11 Ar-CH), 68.20, 66.77 (2t; 2OCH₂), 39.25, 37.29, 36.21, 31.93, 29.67, 29.65, 29.60, 29.58, 29.40, 29.36, 29.21, 26.03, 24.67, 22.72 (14t; 14 CH₂), 29.85, 27.98 (2d; 2 CH), 22.70, 22.62, 19.66, 14.13 (4q; 4CH₃).

FT-IR: γ (cm⁻¹) = 3000 (Ar-CH gerilmesi), 2900-2800 (-CH, -CH₂ gerilmesi), 1731 ve 1722 (2C=O gerilimi), 1592-1506 (Ar-C=C gerilmeleri), 1400 (-CH eğilmesi).

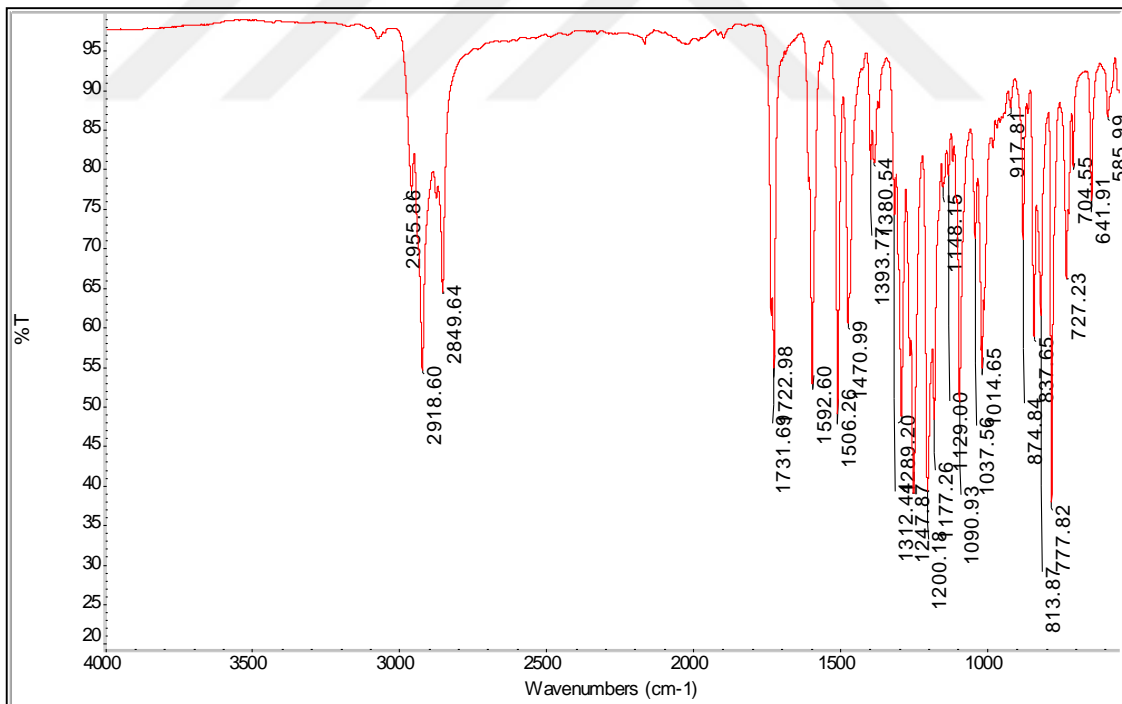
EA: Hesaplanan (%): C, 78.00; H, 9.35; N, 2.27. Bulunan (%): C, 77.67; H, 9.02; N, 1.89.



5.73 Bileşik 23b'nin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu.



5.74 Bileşik 23b'nin ¹³C-NMR (APT) (CDCl₃) spektrumu.



5.75 Bileşik 23b'nin FT-IR spektrumu.

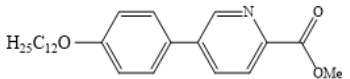
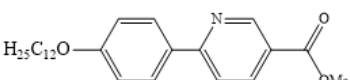
5.2 Mesomorfik Özellikler

Tez kapsamında sentezlenen sıvı kristal moleküllerin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda "Leitz Laborlux 12 Pol" polarizasyon mikroskobu, "Leica DFC295" dijital kamera, "Linkam TMS93" sıcaklık kontrollü "Linkam TMS 600" ve "Mettler Toledo FP82HT" ısıtma tablaları kullanılarak incelenmiştir. Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri "Perkin-Elmer Pyris 6 DSC" diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek belirlenmiştir.

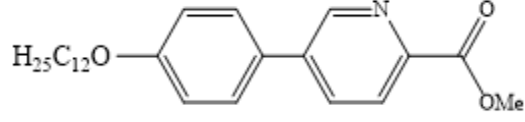
5.2.1 Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Ester Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

Metil 5-(4-dodesiloksifenil)piridin-2-karboksilat (**3**) ve Metil 6-(4-dodesiloksifenil)piridin-3-karboksilat (**5**) bileşiklerinin mesomorfik özellikleri incelendiğinde enansiyotropik sıvı kristal özelliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Bileşik **3** ve Bileşik **5**'in polarizasyon mikroskobu ve DSC ile belirlenen faz geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Tablo 5.1'de, isotropik fazdan soğutulmaları sırasında gözlemlenen mesofaz tekstürleri ve 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma ile alınan DSC termogramları Şekil 5.76-5.77'de verilmiştir.

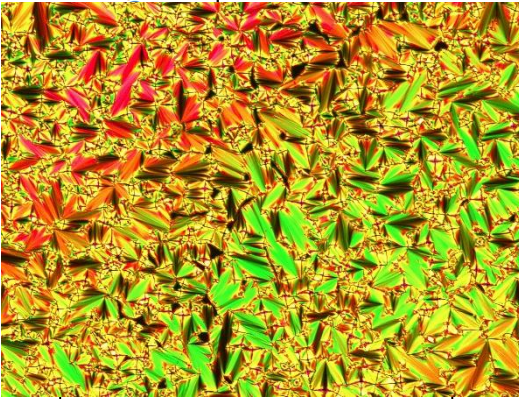
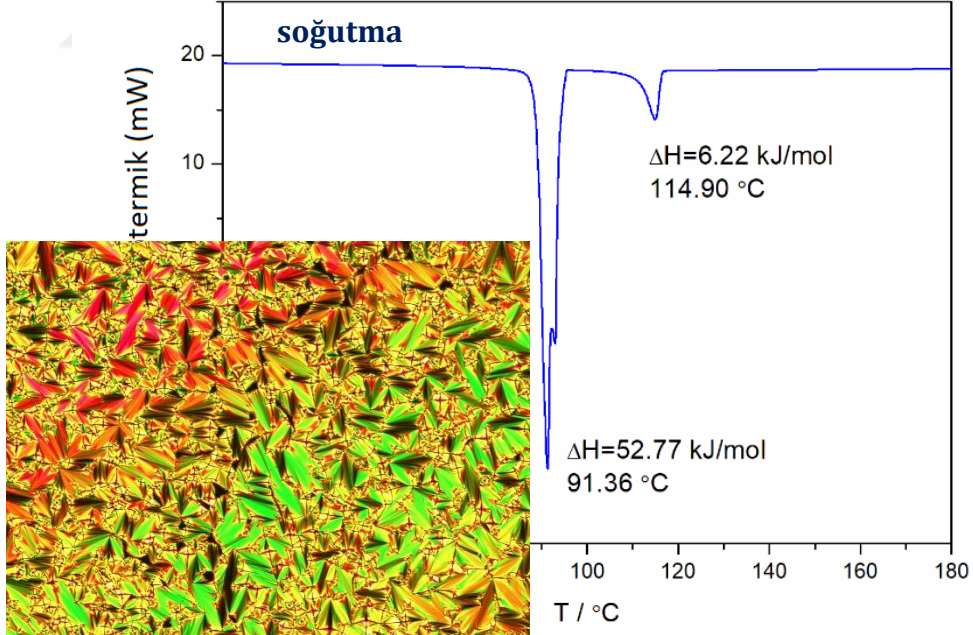
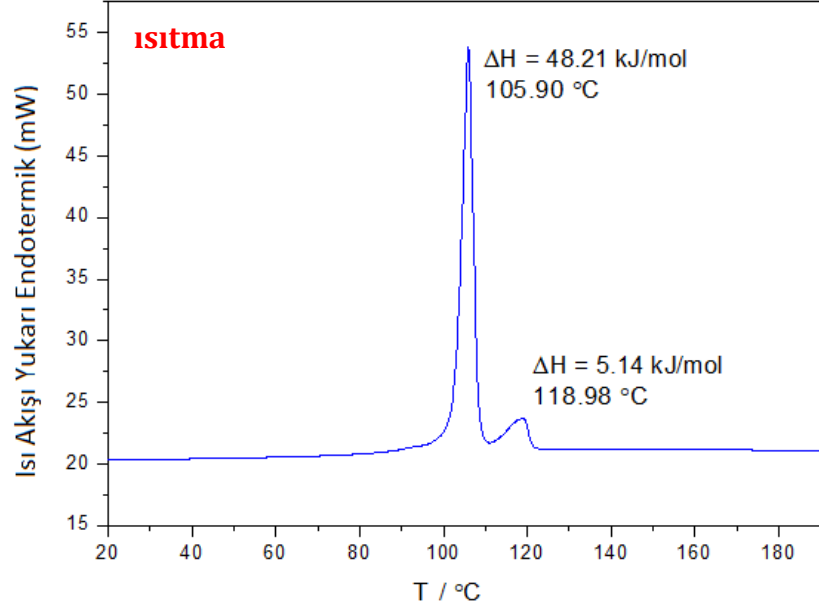
Tablo 5.1 Piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşiklerinin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ mol⁻¹) değerleri; K: Kristal, Sm: Smektik, Iso: İsootropik.

Bileşik	T (°C) [ΔH kJ/mol]
3: 	<i>Isıtma:</i> K 105.90 [48.21] SmA 118.98 [5.14] Iso <i>Soğutma:</i> Iso 114.90 [6.22] SmA 91.36 [52.77] K
5: 	<i>Isıtma:</i> K1 119.55 [3.89] K2 126.01 [32.63] Iso <i>Soğutma:</i> Iso 117.26 [2.36] SmA 113.66 [49.88] K

^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min⁻¹ oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler köşeli parantez [...] içerisinde.

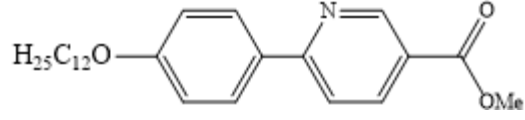


Bileşik 3

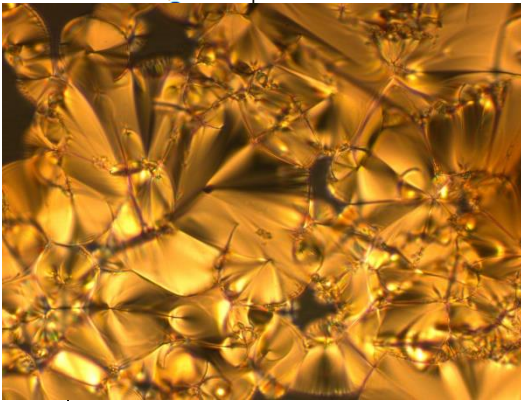
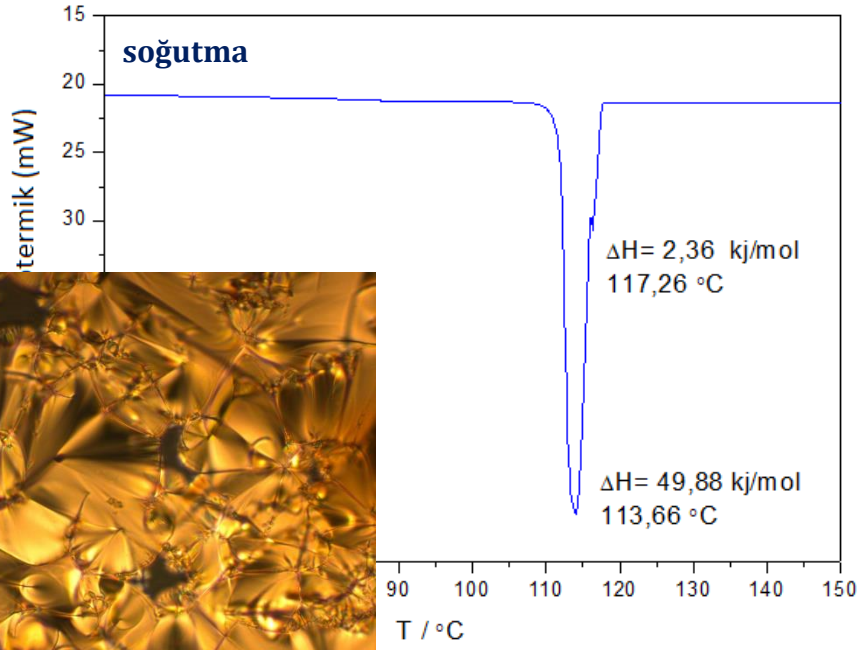
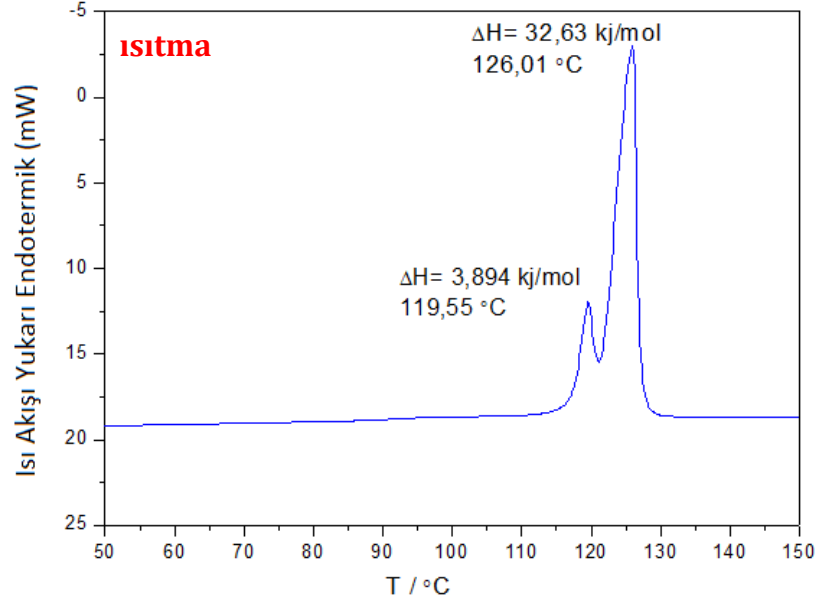


111 °C'de SmA mesofazı

Şekil 5.76 Bileşik 3'ün ısıtma-soğutma DSC termogramları ve mesofaz tekstürü.



Bileşik 5



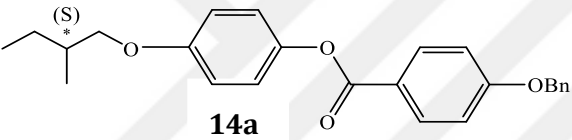
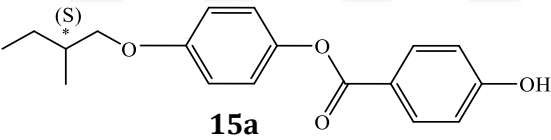
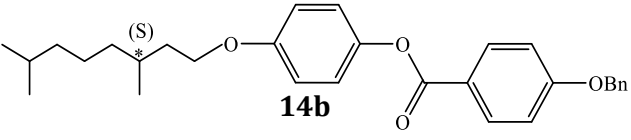
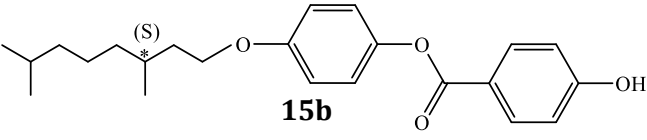
114 °C'de SmA mesofazı

Şekil 5.77 Bileşik 5'in ısıtma-soğutma DSC termogramları ve mesofaz tekstürü.

5.2.2 4-Alkiloksifenil-4'-(benziloksi/hidroksi)benzoat Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

Kiral yan zincir içeren kalamitik Bileşik **14a,b** ve **15a,b** POM altında incelendiğinde soğutma sırasında (*S*)-3,7-Dimetiloktil zincirine sahip Bileşik **14b**'nin tabakalı moleküler bir düzende istiflenerek smektik A mesofazının tipik 'fan shaped' tekstürünü gösterdiği gözlenmiştir. Mesofaz monotropik olup molekül yapısından benzil grubunun uzaklaşmasıyla elde edilen Bileşik **15b**'de sıvı kristal özellik kaybolmuştur. Bileşik **14a, b**'nin mesofaz oluşturacak hareketliliğe sahip olmadığı ve moleküllerin kristal düzende istiflendiği, sıvı kristal özellik göstermediği tespit edilmiştir. Bileşiklere ait geçiş sıcaklıkları Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2 Bileşik **14a, b** ve **15a, b**'nin faz geçiş sıcaklıkları (°C) ve mesofazları; K: Kristal, Sm: Smektik, Iso: İotropik.

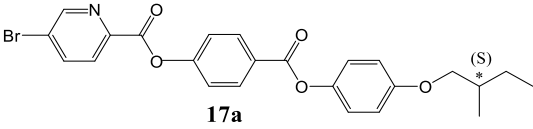
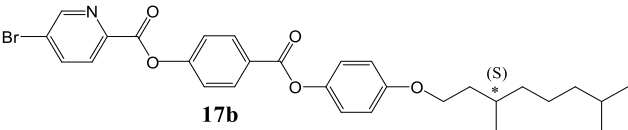
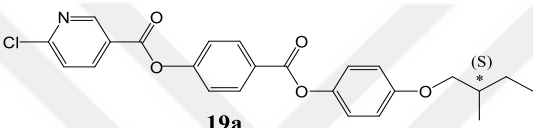
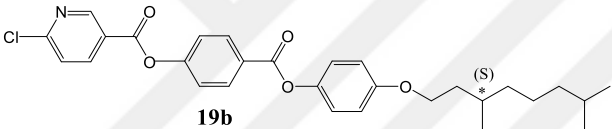
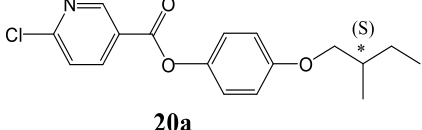
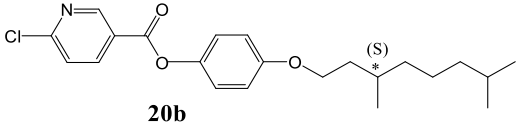
Bileşik	T (°C)
 14a	<i>K 125^b Iso</i>
 15a	<i>K 174^b Iso</i>
 14b	<i>K 106^b (SmA 83) Iso</i>
 15b	<i>K 161^b Iso</i>

^b Geçiş sıcaklıkları POM ile belirlenmiştir.

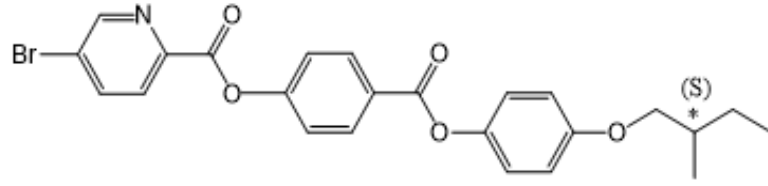
5.2.3 Polar Uçlu Kiral Kalamitik Bileşiklerin Mesomorfik Özellikleri

Polar uçlu sert çekirdek ünitesi içeren kiral kalamitik Bileşik **17b** ve **19a,b**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda sıvı kristal özelliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Çubuksu mesogenlerde hareketliliği sağlayan yan zinciri 2-Metilbütül olan Bileşik **17a**'nın kısa dallanmış zinciri moleküllerin sıvı kristal düzende istiflenmesi için yeterli olmamıştır. Kalamitik sert çekirdeği iki halkadan oluşan Bileşik **20a** ve **20b**'nin çubuksu yapısında meydana gelen kısalma mesogenitenin ortadan kaybolması ile sonuçlanmıştır. Bileşik **17a**, **20a** ve **20b** ısıtma ve soğutma sırasında kristal düzende kalmıştır. Bileşik **17**, **19** ve **20**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC ile belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Tablo 5.3'de verilmiştir. Bileşik **17a,b**, **19a,b** ve **20a,b**'nin isotropik fazdan soğutulmaları sırasında polarizasyon mikroskobunda ortaya çıkan mesofaz tekstürleri ve 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma ile alınan DSC termogramları ise Şekil 5.78-83'te verilmiştir.

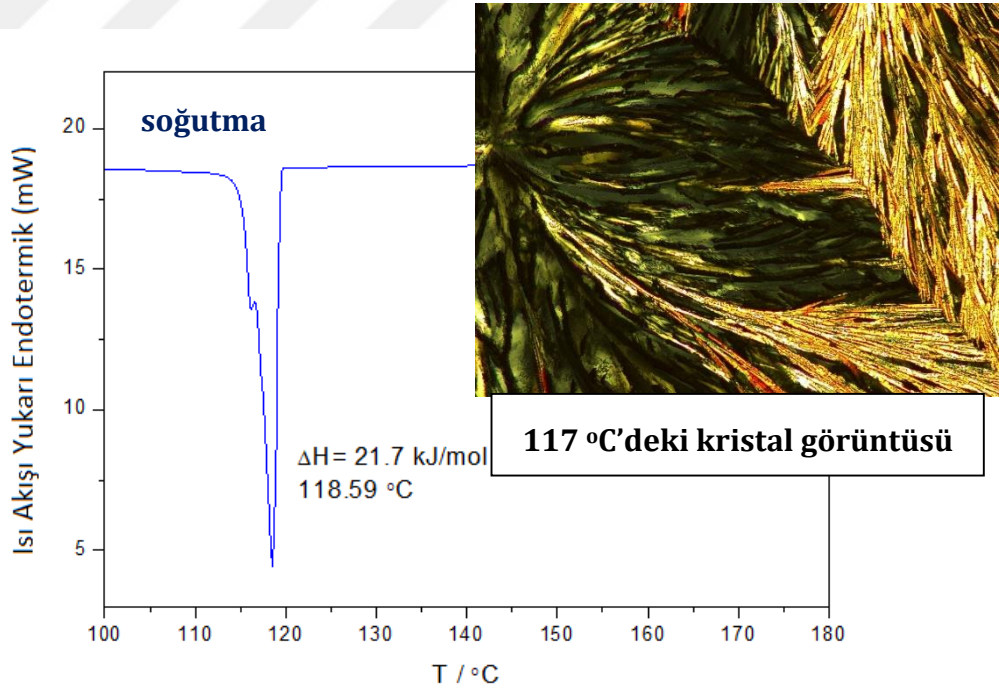
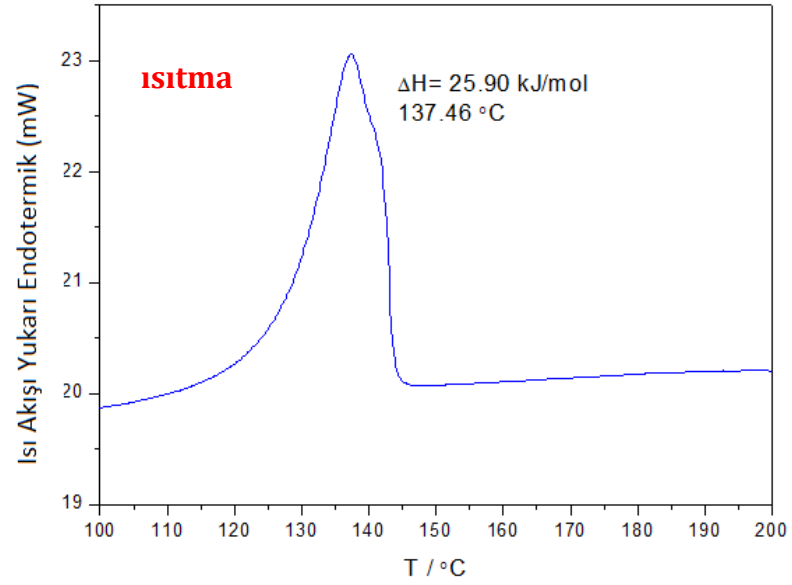
Tablo 5.3 Polar uçlu kiral kalamitik bileşikler **17a,b**, **19a,b** ve **20a,b**'nin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ mol⁻¹) değerleri; K: Kristal, Sm: Smektik, N*: Kiral nematik, Iso: İsootropik.

Bileşik	T (°C) [ΔH kJ/mol]
 <p>17a</p>	<p>Isıtma: K 137.46 [25.90] Iso</p> <p>Soğutma: Iso 118.59 [21.70] K</p>
 <p>17b</p>	<p>Isıtma: K₁ 107.02 [0.86] 130.05 K₂ [29.97] SmA 156.49 [2.40] Iso</p> <p>Soğutma: Iso 154.85 [2.42] SmA 118.04 [31.09] K₂ 101.65 [0.76] K₁</p>
 <p>19a</p>	<p>Isıtma: K 141.66 [38.10] SmA 174.46 [1.55] N* 194.15 [0.33] Iso</p> <p>Soğutma: Iso 192.47 [0.45] N* 172.18 [1.75] SmA 125.16 [36.43] K</p>
 <p>19b</p>	<p>Isıtma: K 132.55 [38.37] SmA 188.01 [4.62] Iso</p> <p>Soğutma: Iso 185.65 [4.64] SmA 120.83 [32.44] K</p>
 <p>20a</p>	<p>Isıtma: K 54.7^b Iso</p> <p>Soğutma: Iso 46^b K</p>
 <p>20b</p>	<p>Isıtma: K 70^b Iso</p> <p>Soğutma: Iso 51^b K</p>

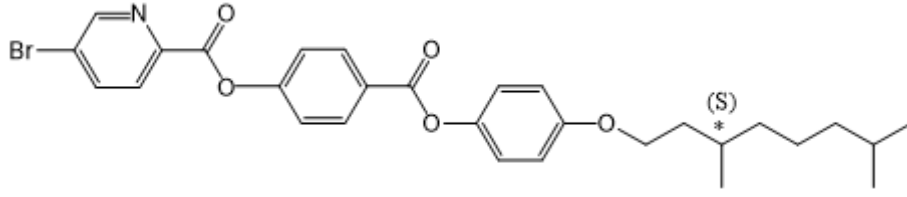
^aEriye ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min⁻¹ oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler köşeli parantez [...] içerisinde. ^bGeçiş sıcaklıkları POM ile belirlenmiştir.



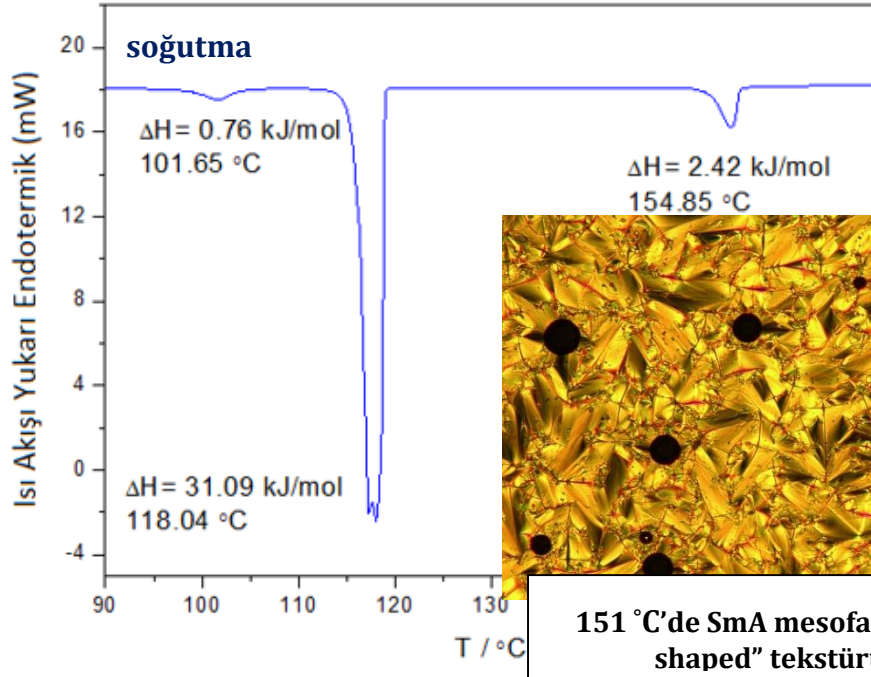
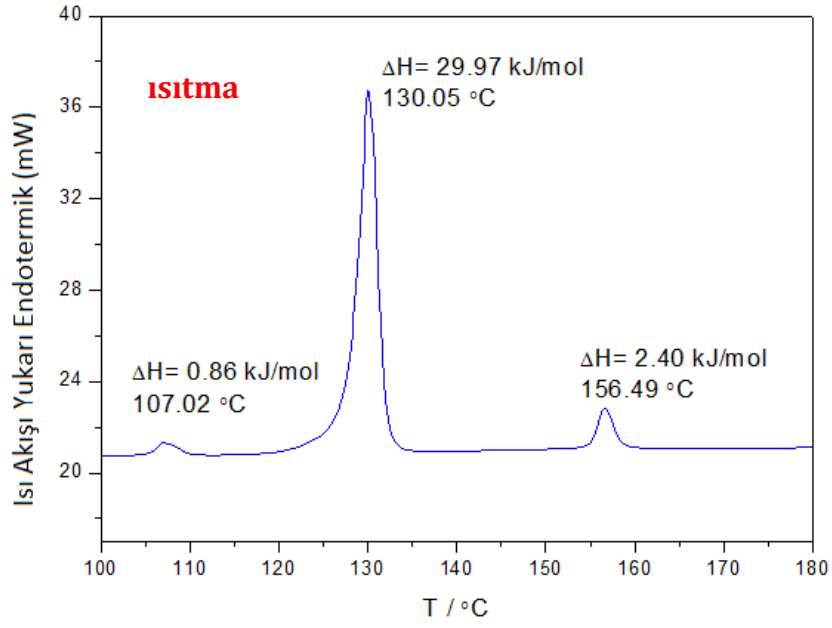
Bileşik 17a



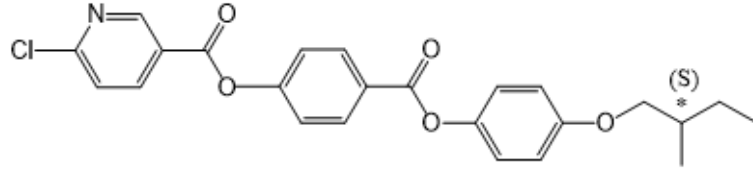
Şekil 5.78 Bileşik 17a'nın ısıtma-soğutma DSC termogramları ve kristal görüntüsü.



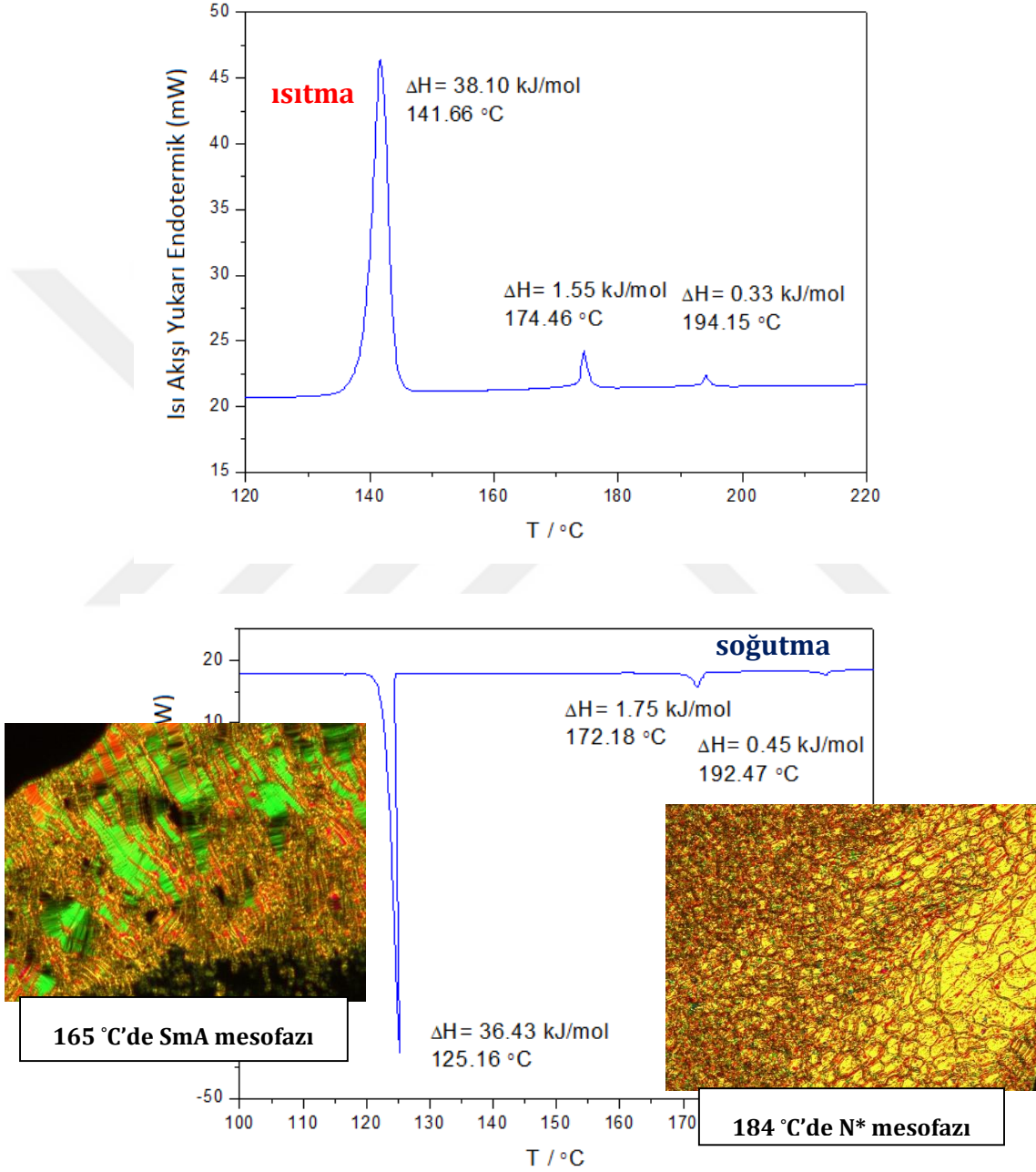
Bileşik 17b



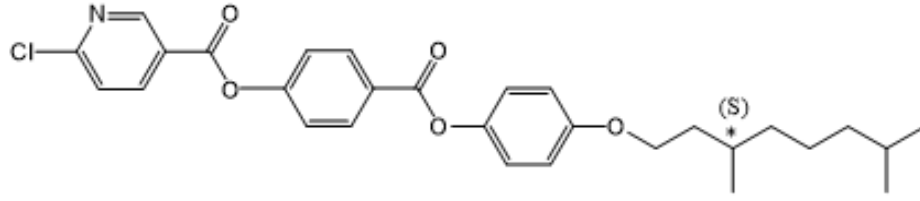
Şekil 5.79 Bileşik 17b'nin ısıtma-soğutma DSC termogramları ve mesofaz tekstürü.



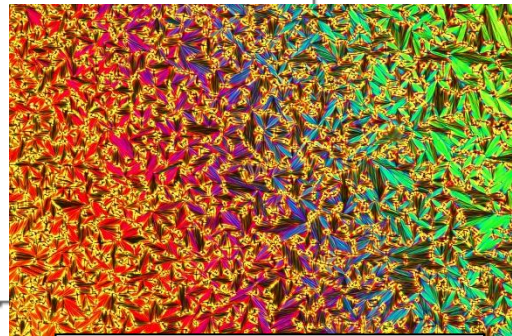
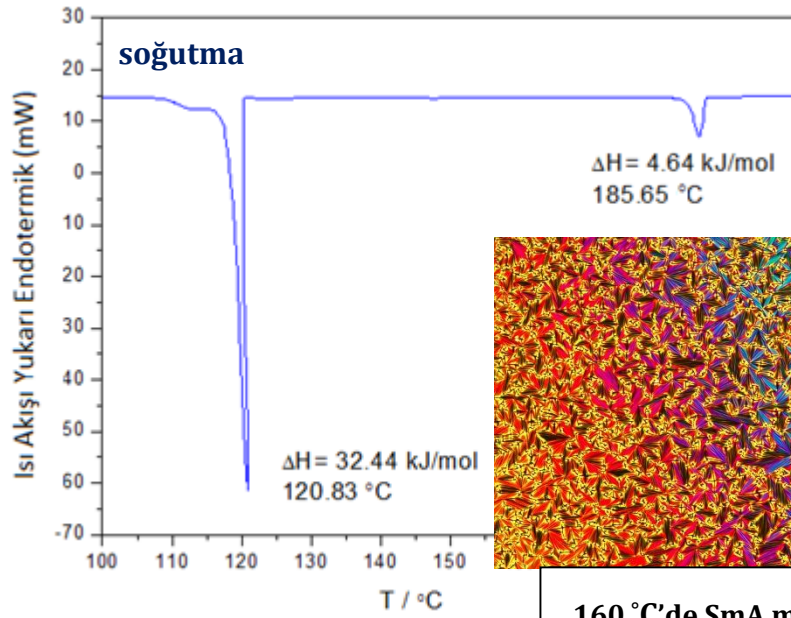
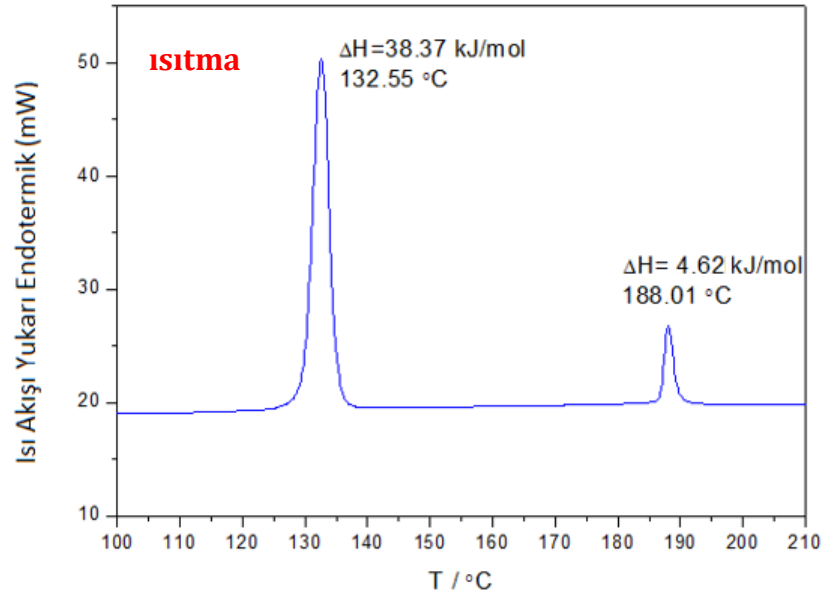
Bileşik 19a



Şekil 5.80 Bileşik 19a'nın ısıtma-soğutma DSC termogramları ve soğutma sırasındaki mesofaz tekstürleri.

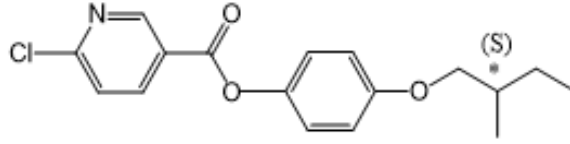


Bileşik 19b

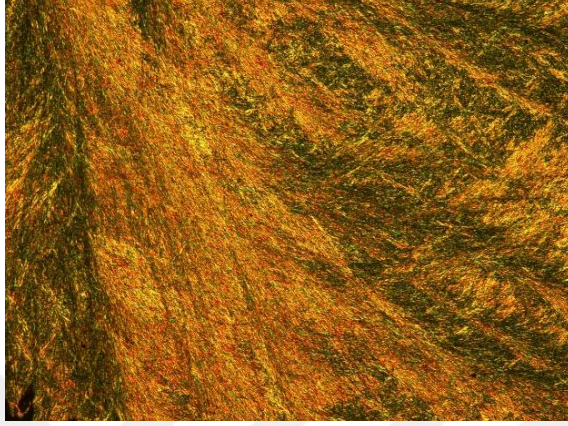


160 °C'de SmA mesofazının
"fan-shaped" tekstürü

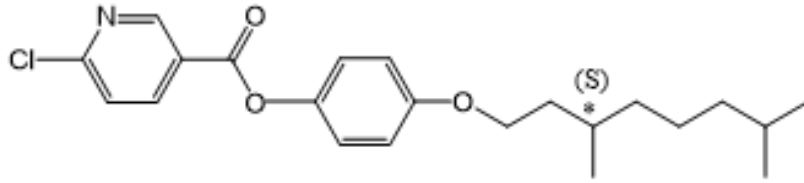
Şekil 5.81 Bileşik 19b'nin ısıtma-soğutma DSC termogramları ve mesofaz tekstürü.



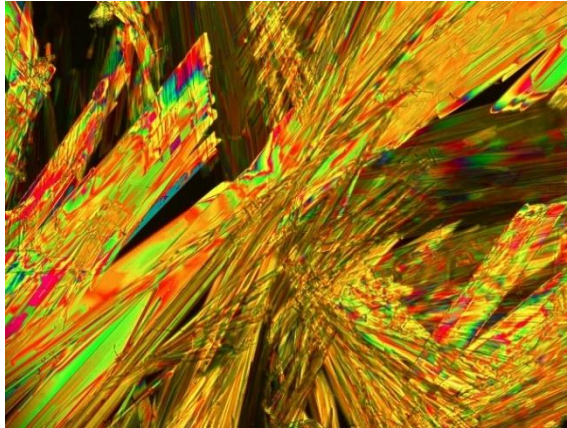
Bileşik 20a



Şekil 5.82 Bileşik 20a'nın soğutma sırasında; 48 °C'deki kristal görüntüsü.



Bileşik 20b

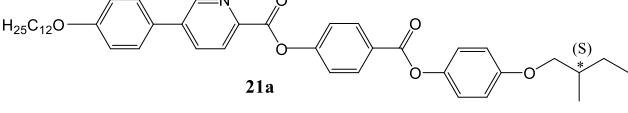
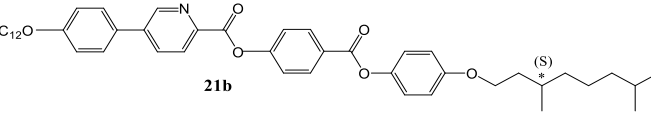
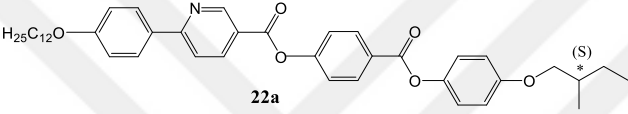
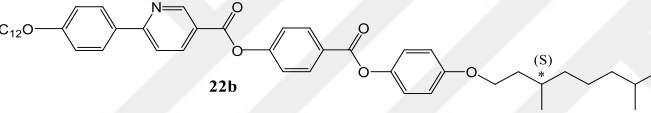
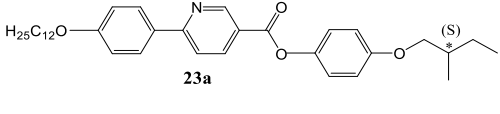
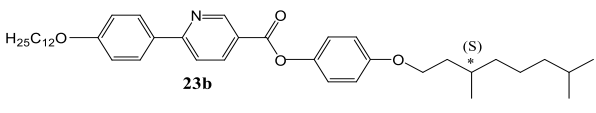


Şekil 5.83 Bileşik 20b'nin soğutma sırasında; 39 °C'deki kristal görüntüsü.

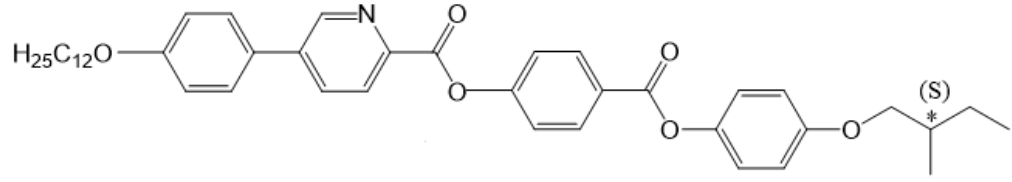
5.2.4 Cross-Coupling (Suzuki Coupling) Reaksiyonu ile Elde Edilen Yeni Kalamitik Mesogenlerin Mesomorfik Özellikleri

Polar uçlu sert çekirdek ünitesi içeren kiral kalamitik mesogenlerden Cross-coupling (Suzuki Coupling) reaksiyonu ile sentezlenen yeni kalamitik Bileşik **21a, b**, **22a, b** ve **23a, b**'nin polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda sıvı kristal özellik gösterdikleri ve enansiyotropik mesofazlara sahip oldukları belirlenmiştir. Polarizasyon mikroskobu ve DSC ile belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Tablo 5.4'de verilmiştir. Bileşik **21a, b**, **22a, b** ve **23a, b**'nin isotropik fazdan soğutulmaları sırasında polarizasyon mikroskobunda gözlenen mesofaz tekstürleri ve 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma ile alınan DSC termogramları Şekil 5.84-89'da verilmiştir.

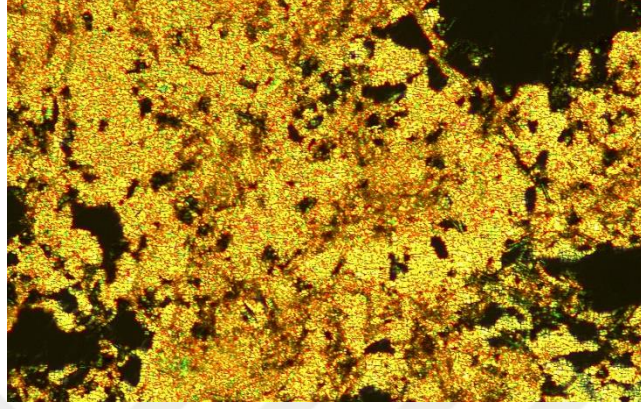
Tablo 5.4 Bileşik **21a, b**, **22a, b** ve **23a, b**'nin faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ mol⁻¹) değerleri; K: Kristal, Sm: Smektik, Sm*: Kiral smektik, M: Bilinmeyen mesofaz, N*: Kiral nematik, I: İzotropik.

Bileşik	T (°C) (ΔH kJ/mol)
 <p style="text-align: center;">21a</p>	<p>Isıtma: K 112^b M₁ 215^b Iso</p> <p>Soğutma: Iso 205^b M₁ 80^b K</p>
 <p style="text-align: center;">21b</p>	<p>Isıtma: K₁ 65.33 [8.22] K₂ 121.10 [37.35] SmC* 228.77 [9.32] Bozunma</p>
 <p style="text-align: center;">22a</p>	<p>Isıtma: K 112.65 [29.51] M₂ 122.89 [10.17] SmA 273.85 [3.30] Iso</p> <p>Soğutma: Iso 270.09 [2.71] SmA 234^b M₂ 91.72 [24.75] K</p>
 <p style="text-align: center;">22b</p>	<p>Isıtma: K 104.46 [30.88] SmC* 224.59 SmA 236.97 [3.92] Iso</p> <p>Soğutma: Iso 234.52 [3.61] SmA 222.21 SmC* 82.99 [32.92] K</p>
 <p style="text-align: center;">23a</p>	<p>Isıtma: K 102.80 [38.63] SmC* 161^b SmA 173.27 [3.64] Iso</p> <p>Soğutma: Iso 170.23 [3.43] SmA 165^b SmC* 88.35 [39.55] K</p>
 <p style="text-align: center;">23b</p>	<p>Isıtma: K 94.56 [26.38] SmC* 154.14 [2.74] Iso</p> <p>Soğutma: Iso 150.78 [2.77] SmC* 65.44 [24.74] K</p>

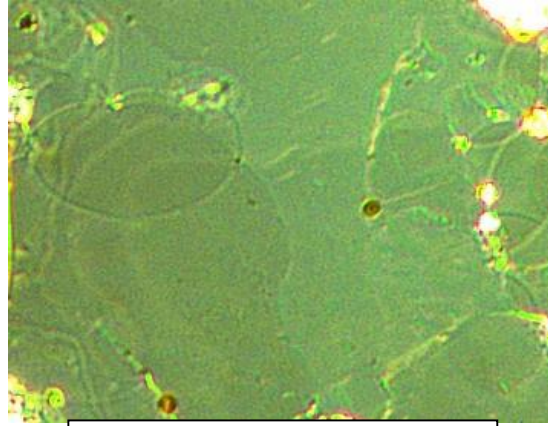
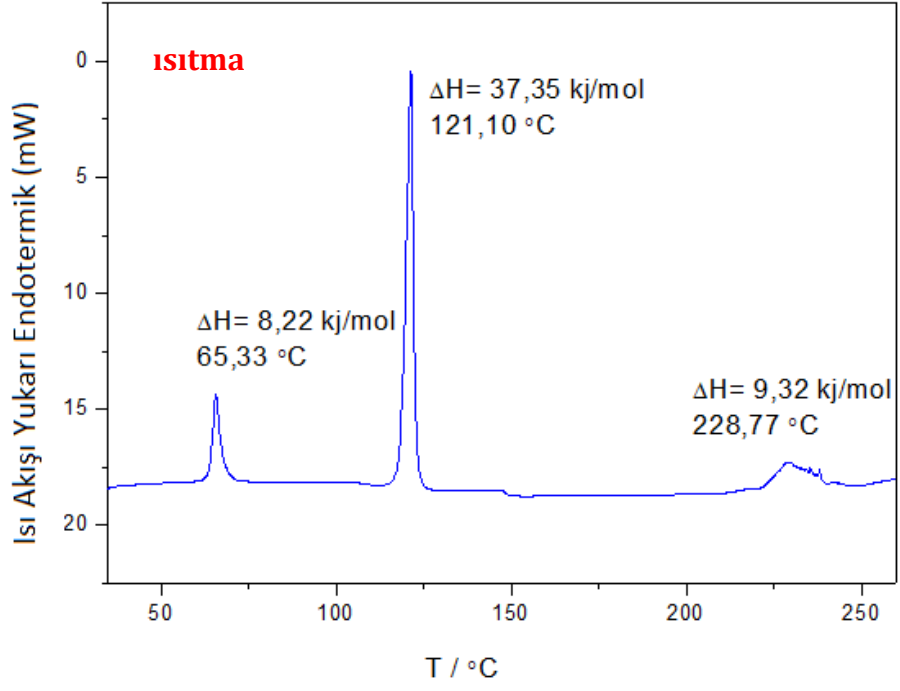
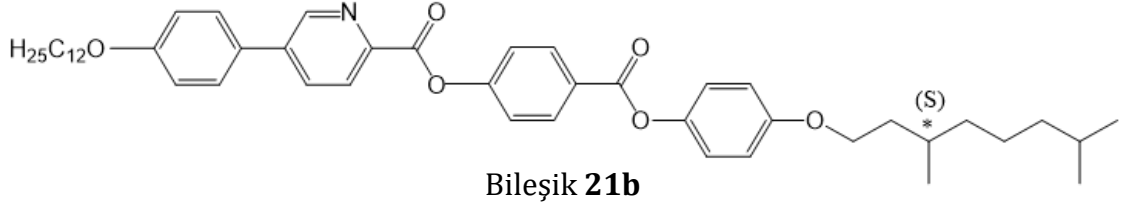
^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min⁻¹ oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler köşeli parantez [...] içerisinde. ^bGeçiş sıcaklıkları POM ile belirlenmiştir.



Bileşik 21a

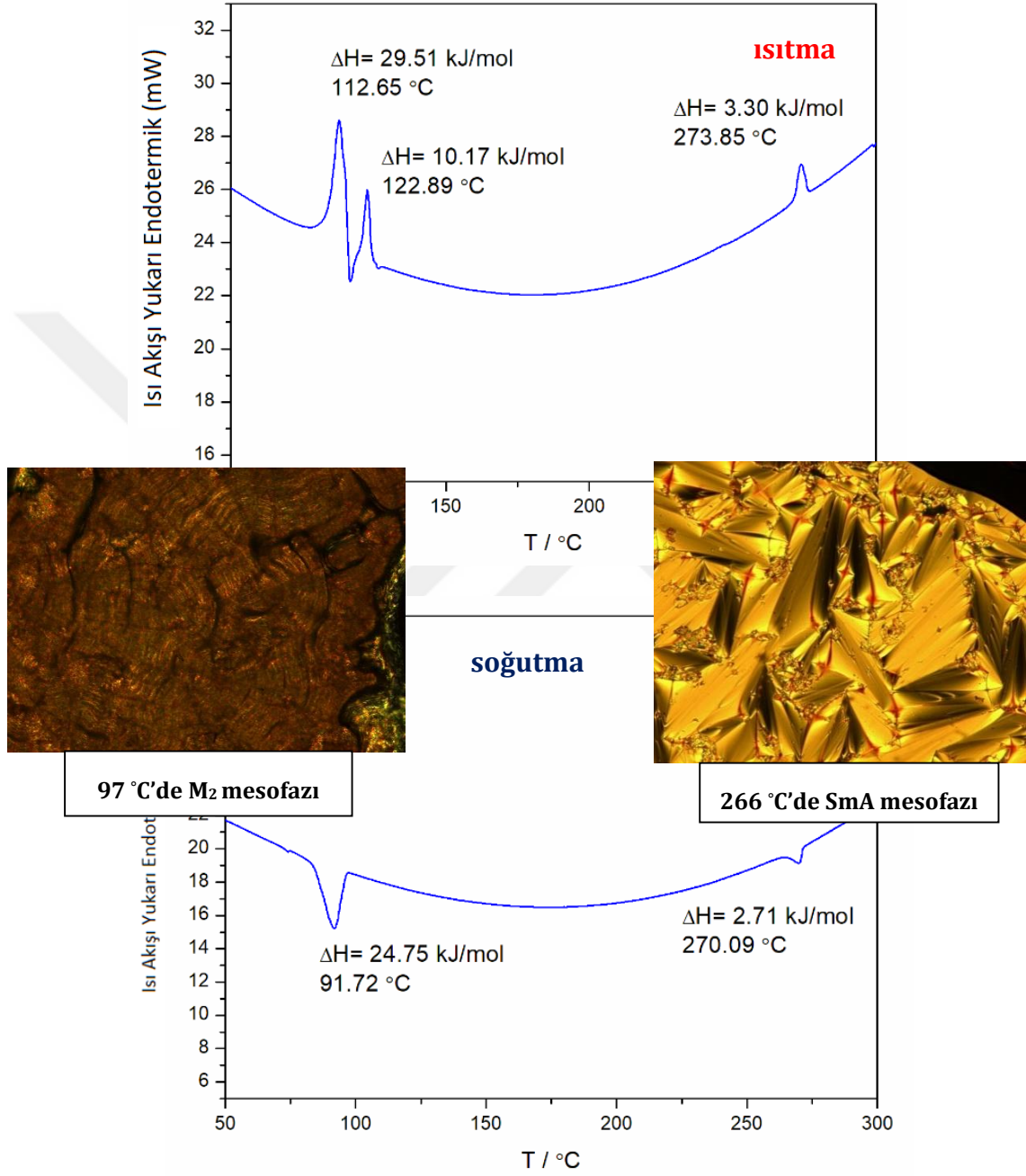
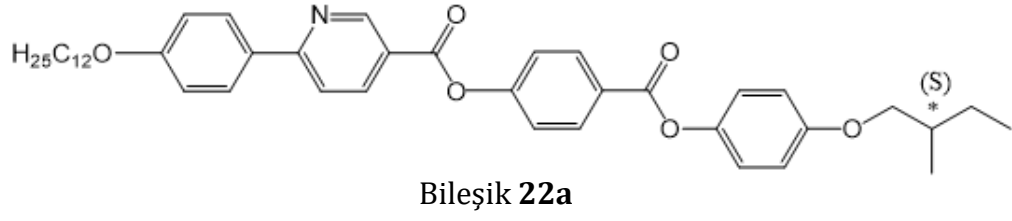


Şekil 5.84 Bileşik 21a'nın ısıtma sırasında; 205 °C'de M₁ mesofaz tekstürü.

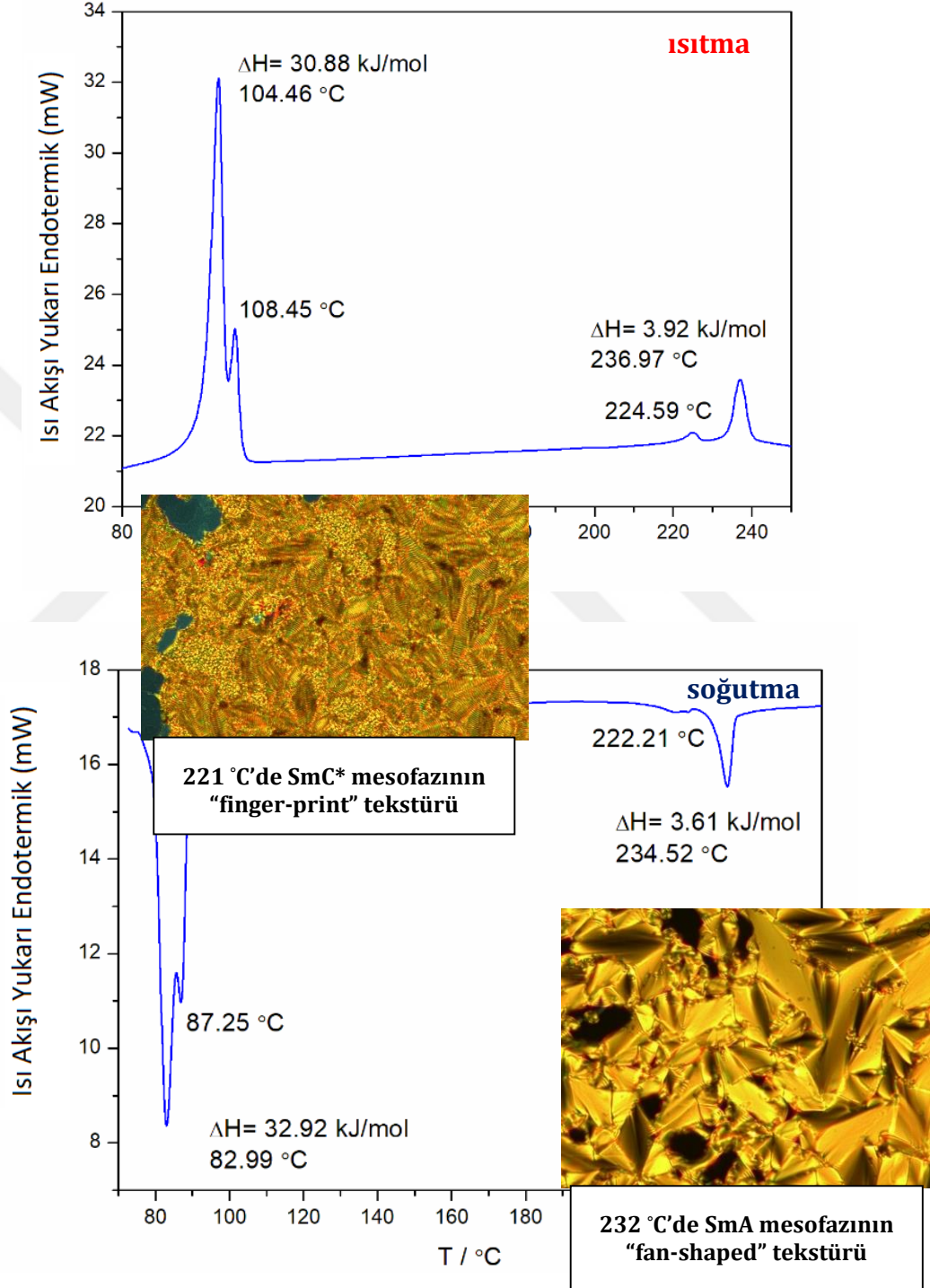
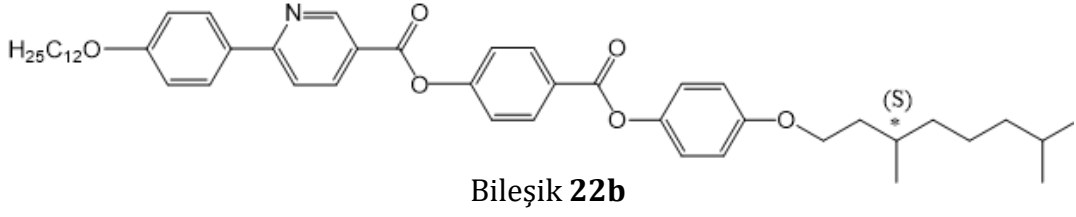


142 °C'de SmC* mesofazı

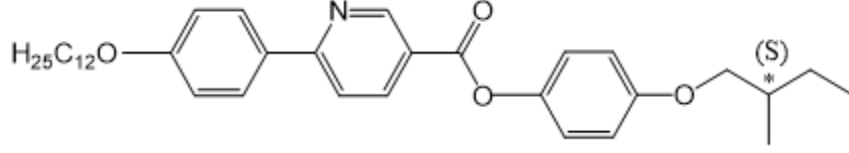
Şekil 5.85 Bileşik 21b'nin ısıtma DSC termogramı ve soğutma sırasında 142 °C'de mesofaz tekstürü.



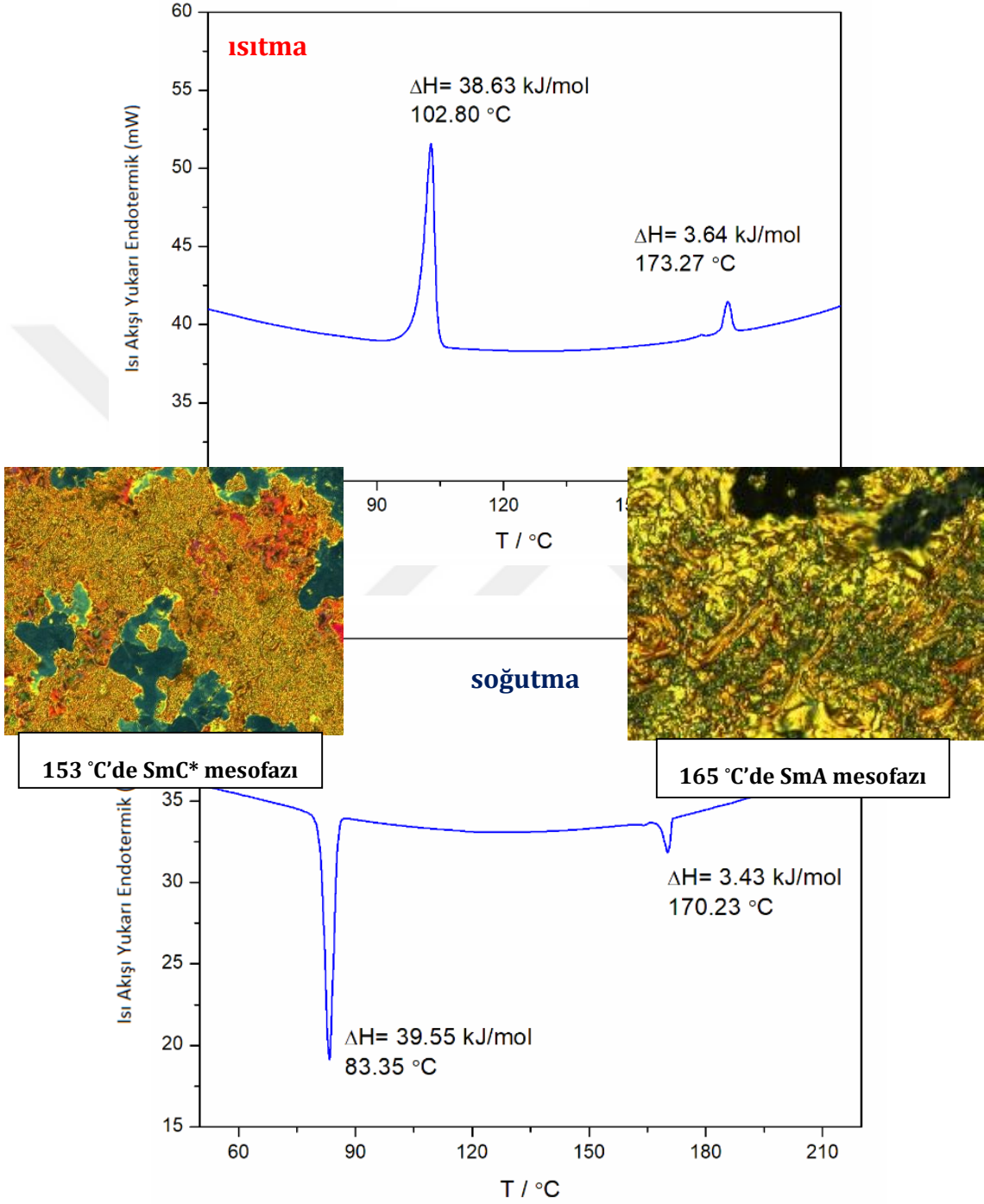
Şekil 5.86 Bileşik 22a'nın ısıtma-soğutma DSC termogramları ve soğutma sırasındaki mesofaz tekstürleri.



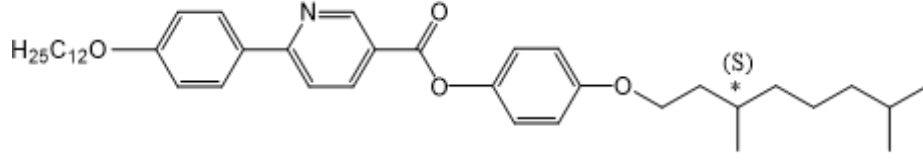
Şekil 5.87 Bileşik 22b'nin ısıtma-soğutma DSC termogramları ve soğutma sırasındaki mesofaz tekstürleri.



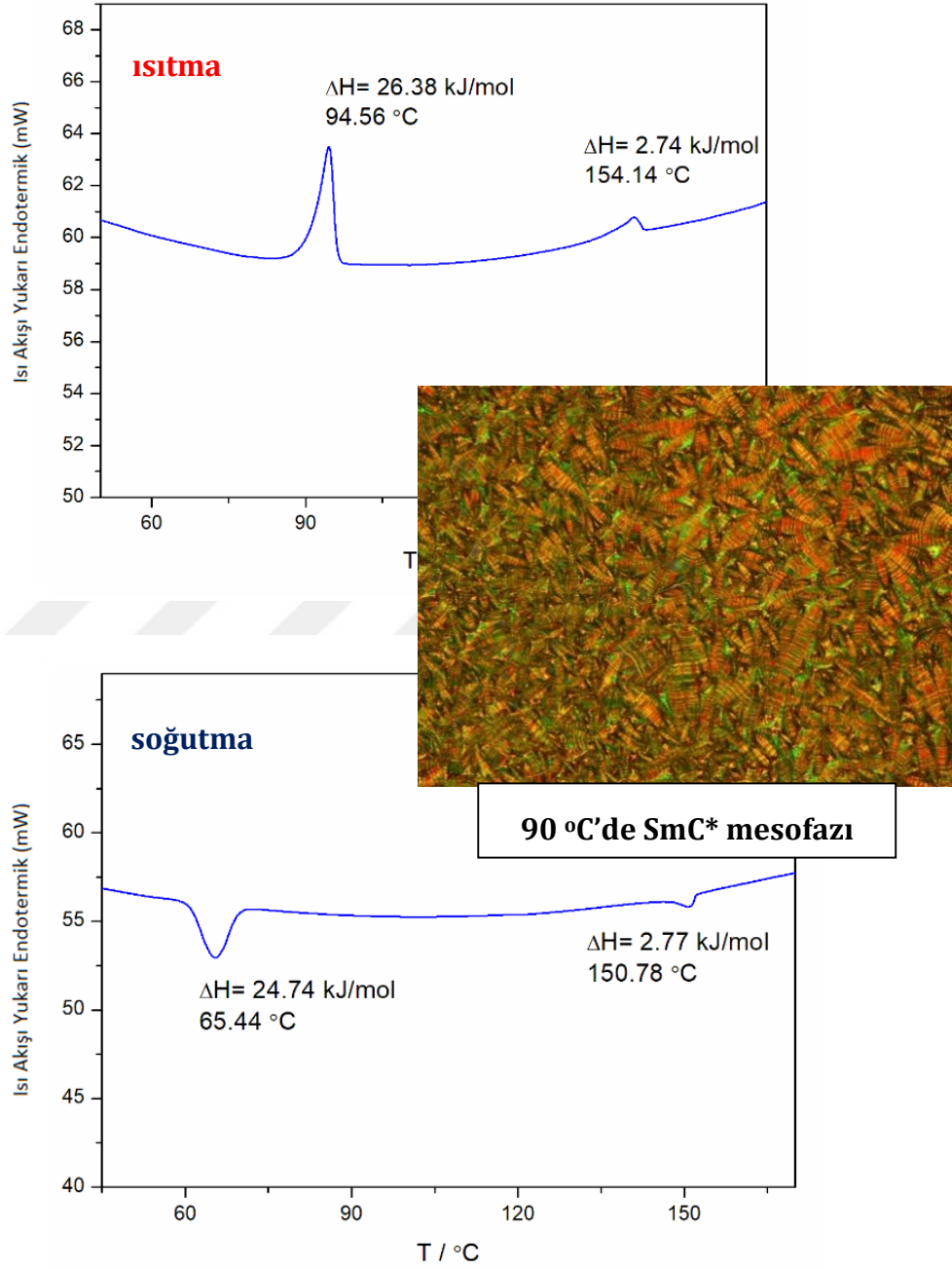
Bileşik 23a



Şekil 5.88 Bileşik 23a'nın ısıtma-soğutma DSC termogramları ve soğutma sırasındaki mesofaz tekstürleri.



Bileşik 23b



Şekil 5.89 Bileşik 23b'nin ısıtma-soğutma DSC termogramları ve soğutma sırasındaki mesofaz tekstürü.

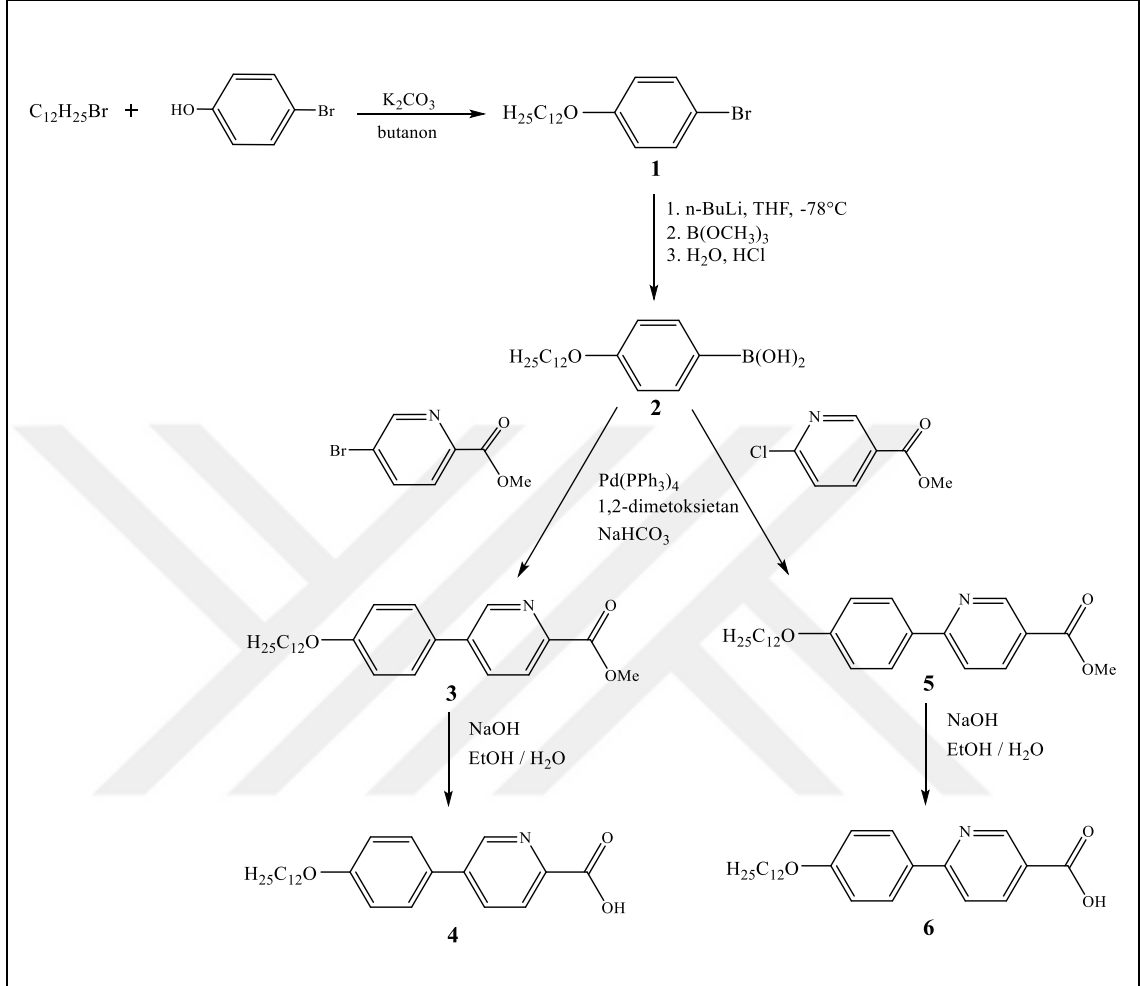
6.1 Sentez ve Karakterizasyon

Sıvı kristallerin, geniş bir yelpazede teknolojik uygulamalarda yer bulması, bu malzemelerin sahip oldukları olağandışı özelliklerindedir. Mesogenlerin yapısal özellikleri ile gösterdikleri mesofazlar arasında kurulmaya çalışılan ilişki sıvı kristal araştırmacıları için çekici ve yoğun çalışılan bir konudur. Sıvı kristal özelliklerin ortaya çıkışında, molekül geometrisi ve molekülde yer alan grupların çeşitliliği önemli rol oynamaktadır. Bu doğrultuda tez çalışmasında tasarlanan moleküllerde, kiralite ve heteroatomun varlığı, heteroatomun pozisyonunun farklandırılması, çubuksu moleküler yapıda polar uçların varlığı, sert çekirdekte halka sayısının çeşitlendirilmesi esas alınarak sentezler gerçekleştirilmiş yapısal farklılıkların mesomorfik özelliklere etkisi incelenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS, FT-IR) ve elemental analiz (EA) kullanılarak karakterize edilmiştir. Mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi ile incelenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları, kloroform-D (CDCl_3) ve DMSO-d_6 içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile Yıldız Teknik Üniversitesi'nde Bruker Avance III 500 spektrometreleri kullanılarak alınmıştır. NMR spektrumlarında yaklaşık olarak 0.05 ppm'lik bir kayma gözlenmektedir. Bunun sebebi bu cihazın kalibrasyon farkından kaynaklanmaktadır. Tez çalışmasında sentezlenen yeni kalamitik mesogenler için genel sentez şemaları Şekil 6.1-6.4'de verilmiştir.

Piridin esaslı bifenil karboksilik asitlerin eldesi için Şekil 6.1'de verilen sentez yolu izlenmiştir. Ticari olarak temin edilen 1-Bromododekan ve 4-Bromofenol bileşiklerinin eterleşme reaksiyonu 1-Bromo-4-dodesiloksibenzen (**1**) bileşiğini verir. Bu bileşiğin n-BuLi ile $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurubuz kullanılarak yapılan reaksiyonuyla 4-Dodesiloksibenzen boranik asit (**2**) bileşiği elde edilir. Ticari olarak elde edilen çekirdekler Metil 5-bromopiridin-2-karboksilat ve Metil 6-bromopiridin-3-

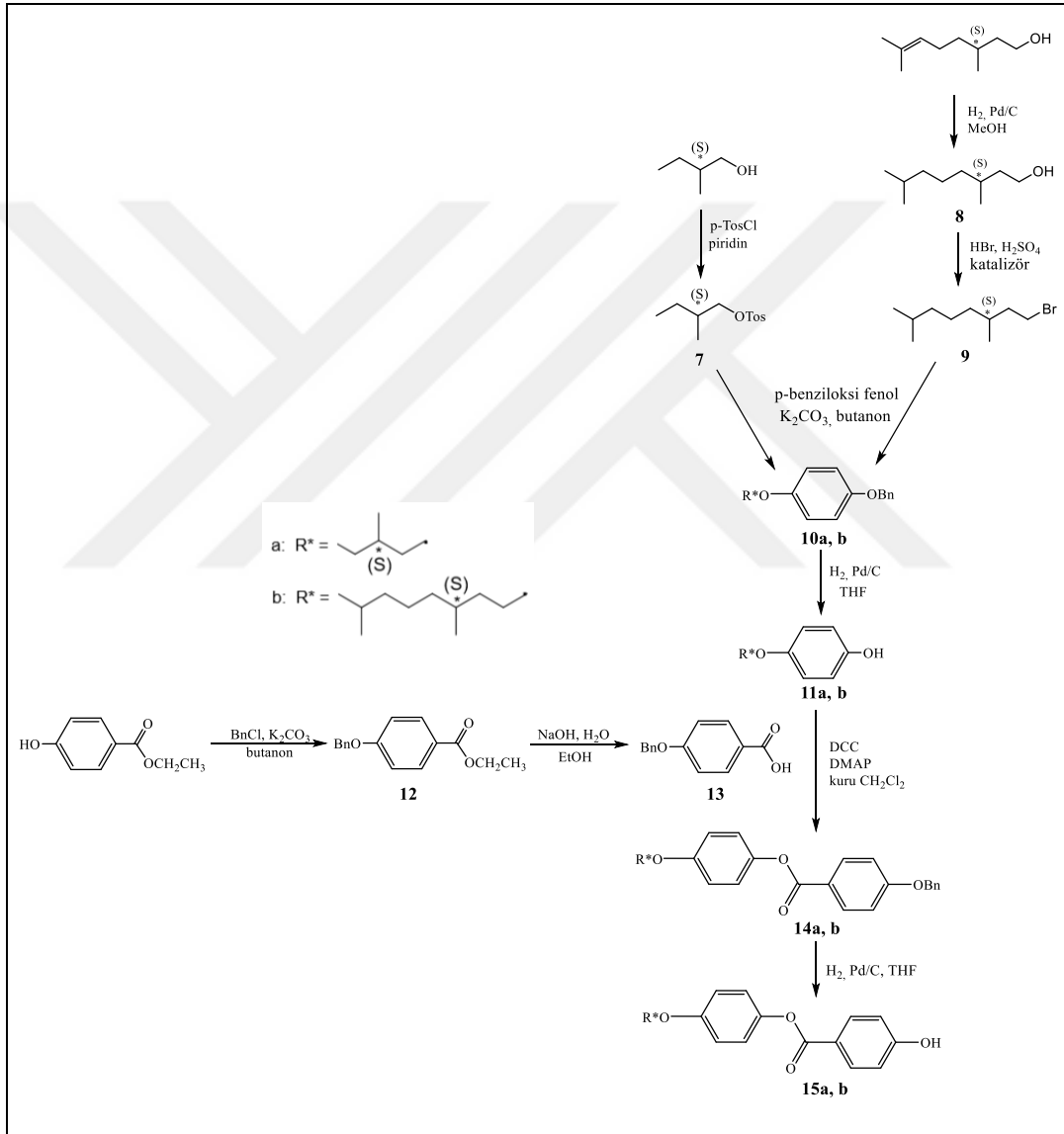
karboksilat ile Bileşik 2'nin Cross-coupling reaksiyonu sonucu piridin esaslı bifenil ester Bileşik 3 ve 5 sentezlenmiş olur. Bileşik 3 ve 5'in hidrolizi piridin esaslı bifenil karboksilik asit Bileşik 4 ve 6'yı verir (bkz. Şekil 6.1).



Şekil 6.1 Piridin esaslı kalamitik bifenil karboksilik asit Bileşik 4 ve 6'nın sentez şeması.

(*S*)-2-Metilbütil yan zincirine sahip kalamitik fenol bileşikleri **15a**'nın sentezine (*S*)-2-Metilbütanol'ün tosillenmesiyle başlanır. Dallanmış uzun zincir içeren Bileşik **15b** için (*S*)-(-)- β -sitronellol'ün Pd/C katalizörlüğündeki hidrojenasyonu ile (*S*)-3,7-Dimetiloktanol (**8**) elde edilir. (*S*)-3,7-Dimetiloktanol'ün (**8**) H_2SO_4 ile kaynatılmasıyla (*S*)-1-Bromo-3,7-Dimetiloktan (**9**) bileşiği oluşmuştur. Bileşik 7 ve 9'un 4-Benziloksifenol ile eterleşme reaksiyonları sonucu Alkil 4-benziloksifenil eter (**10a,b**) bileşikleri elde edilmiştir. Bileşik **10a** ve **10b**'nin katalitik hidrojenasyon koşulları altındaki "deprotection" reaksiyonuyla benzil grubu yapıdan uzaklaştırılarak Bileşik **11a,b**'nin sentezi tamamlanmış olur. Diğer taraftan,

Etil 4-hidroksibenzoat'ın Benzilklorür ile eterleşmesiyle Etil 4-benziloksibenzoat (**12**) bileşiği elde edilmiş ve bu bileşiğin NaOH/Etanol ile yapılan hidrolizinden 4-Benziloksibenzoik asit (**13**) sentezlenmiştir. Bileşik **11a,b** ve Bileşik **13**'ün DCC ve DMAP katalizörlüğündeki esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen Bileşik **14a,b**'nin, katalitik indirgeme koşulları altındaki "deprotection" reaksiyonu sonucunda benzil grubu uzaklaştırılarak Bileşik **15a,b**'in sentezi gerçekleştirilir (bkz. Şekil 6.2).



Şekil 6.2 4-Alkiloksifenil 4'-hidroksi benzoat (**15**) bileşiklerinin sentez şeması.

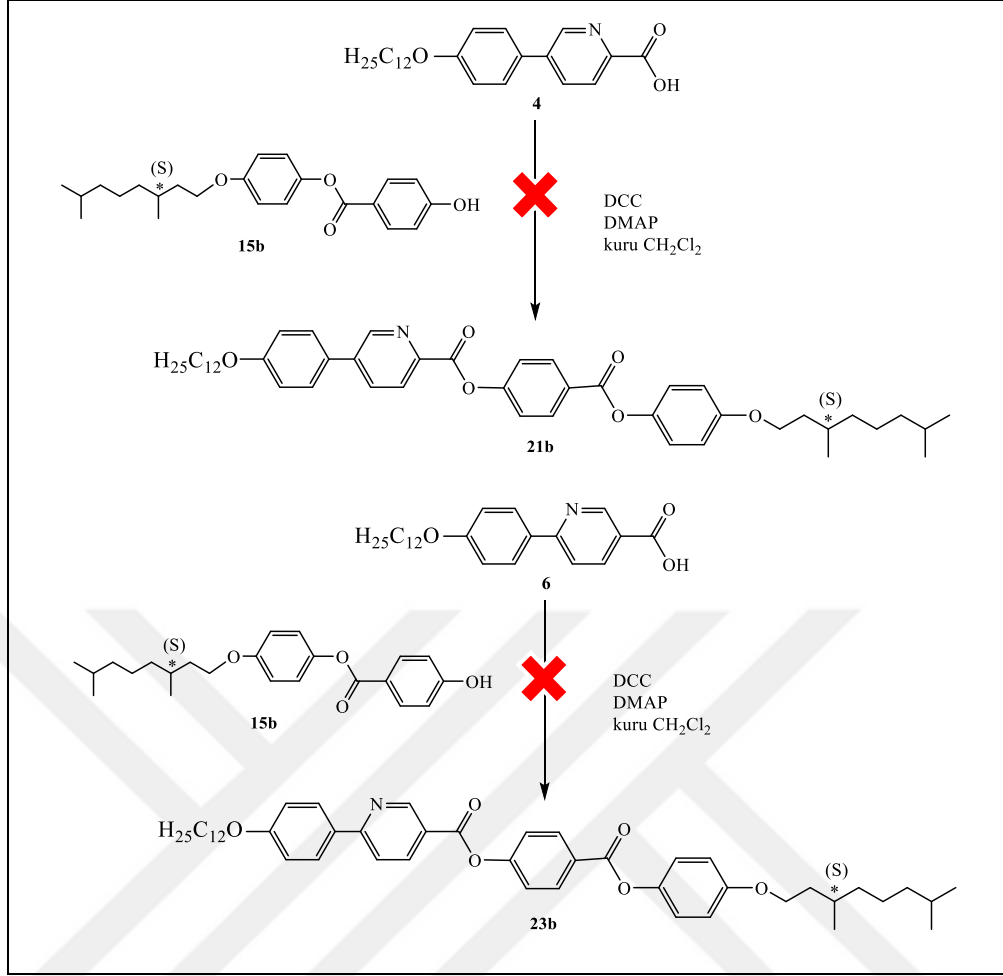
Piridin esaslı çok halkalı kalamitik mesogenlerin eldesi için çubuksu sert çekirdeğin oluşturulmasında ilk planlanan sentez yolu, ester bağlarıyla kalamitik üniteleri birleştirmek olmuştur. Bu amaçla 4-alkiloksifenil 4'-hidroksi benzoat bileşikleri ve

piridin 2-karboksilik asid türevi bifenil bileşiminin CH_2Cl_2 içerisinde DCC ve DMAP katalizörlüğünde ılımlı ortamda esterleşme reaksiyonu yapılmış, ancak reaksiyonun gerçekleşmediği gözlenmiştir. Hedef ürünlere yönelik piridin 2-karboksilik asid türevleri ile yapılan esterleşme reaksiyonlarından, farklı yöntemler ve reaksiyon şartları denenmiş olmasına rağmen olumsuz sonuç alınmıştır. Heteroatom olarak azot içeren bileşiklerin esterleşme reaksiyonlarına ait sınırlı sayıda var olan literatürlerde ayrıntılı bilgi elde edilememiştir. Şekil 6.3'de görülen Bileşik **21a** yapılan denemeler sırasında çok az miktarda elde edilmiş ve yapısı ^1H NMR ile aydınlatılmış olmasına rağmen, sentez stratejisinde değişikliğe gidilmiş ve hedef ürünlere Suzuki coupling reaksiyonuyla ulaşılması planlanmıştır.

Esterleşme reaksiyonlarının olumsuz sonuçlanmasının sebebinin;

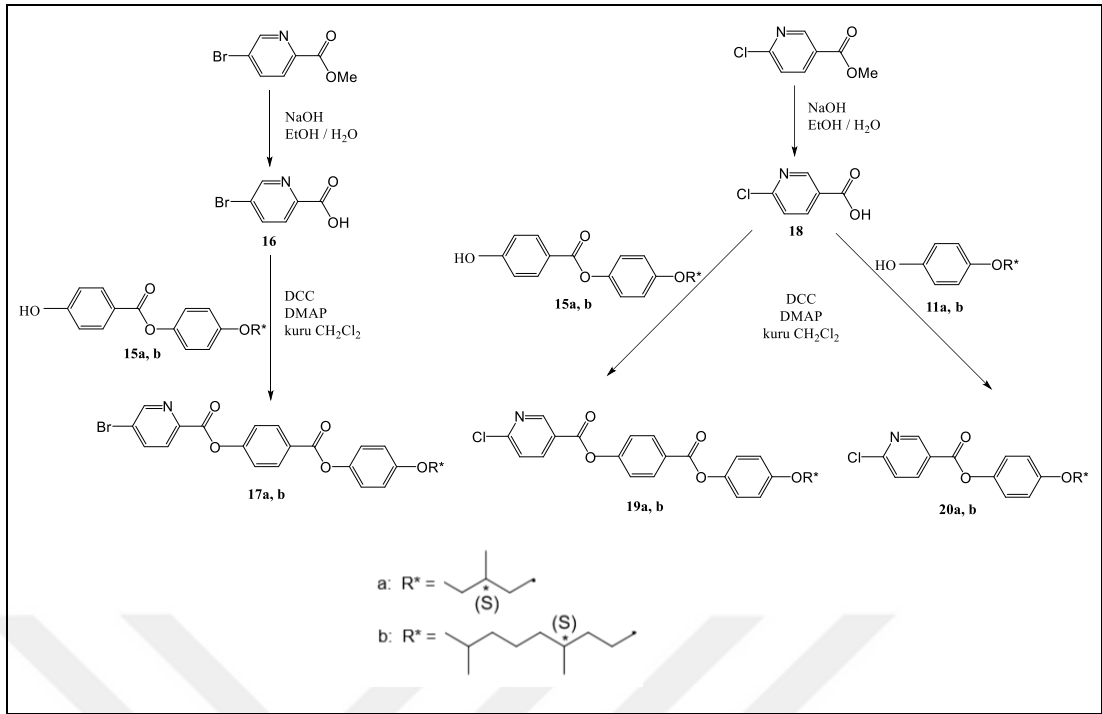
- i) bifenil karboksilik asitlerin (Bileşik **4** ve **6**) çözünürlük problemi nedeniyle reaksiyonun gerçekleşmediği düşünülmektedir.
- ii) piridin çekirdeğinde bulunun N'un ortaklanmamış elektronların protonlanması, reaksiyonun stabil bir pH'da ve organik fazda gerçekleşmesini önlediği öngörülmektedir. Reaksiyon koşullarının son derece hassas olduğu gözlenmiştir.
- iii) Esterleşme reaksiyonunda alkolün, karbonil reaksiyonuna nükleofilik sübstitüsyonunda piridin N'un halkadaki pozisyonu dikkate değer diğer önemli noktadır. Piridin azotun karbonil merkezine yakınlığı alkolün nükleofilik saldırısını güçleştirebileceği düşünülmektedir.

Yukarıdaki gözlemlerden yola çıkılarak Şekil 6.3'de görülen Bileşik **23b** için de benzer denemeler yapılmış fakat istenilen düzeyde esterifikasyon gerçekleştirilememiştir. Yapılan çoklu sentez denemeleri ve araştırmalar sonucu Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'de görülen sentez yolu tasarlanarak hedef moleküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

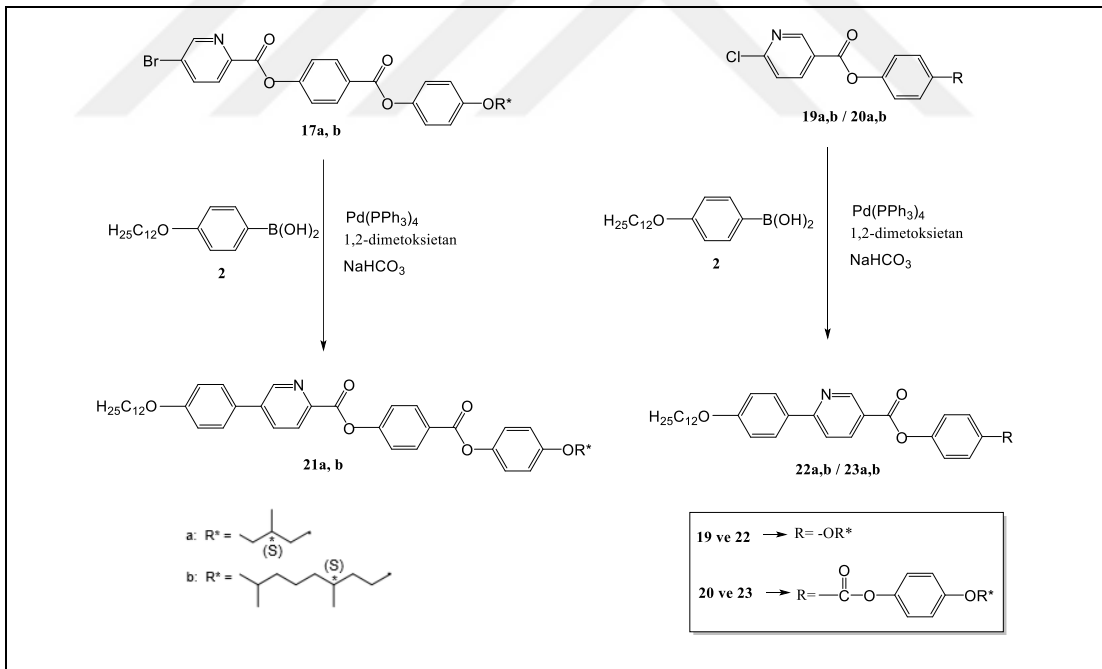


Şekil 6.3 Piridin esaslı çok halkalı kalamitik mesogenler için denenen ilk sentez şeması.

Piridin esaslı çok halkalı kalamitik mesogenlerin eldesi için sentez yolunda yapılan değişikliğinin ardından polar uçlu kalamitik mesogenlerin (**17**, **19**, **20**) sentezine ticari çekirdeklerin hidrolizi ile başlanmıştır. Elde edilen Bileşik **16** (5-bromopiridin-2-karboksilik asit) ve Bileşik **18** (6-kloropiridin-3-karboksilik asit), ilgili fenol türevleriyle (Bileşik **11** veya Bileşik **15**) DCC ve DMAP katalizörlüğünde esterleşerek hedef moleküllerin (Bileşik **17**, **19**, **20**) sentezi gerçekleştirmiştir (bkz. Şekil 6.4). İki halkalı klor uçlu kalamitik Bileşik **20a**, **b** sıvı kristal özellik göstermediğinden brom uçlu iki halkalı moleküllerin sentezi yapılmamıştır.



Şekil 6.4 Polar uçlu kiral kalamitik Bileşik **17, 19, 20**'nin sentez şeması.



Şekil 6.5 Cross-coupling (Suzuki coupling) reaksiyonu ile elde edilen yeni kalamitik mesogener Bileşik **21-23**'ün sentez şeması.

Üç veya dört halkalı sert çubuksu çekirdeğe sahip piridin esaslı yeni kiral kalamitik moleküllerin (Bileşik 21-23) sentezi Şekil 6.5'de verilen sentez yolu izlenerek gerçekleştirilmiştir. Bileşik 2'nin uygun başlangıç maddeleriyle (Bileşik 17, 19 ve 20) Cross-coupling reaksiyonu sonucu hedef bileşikler elde edilmiştir.

Yeni sentezlenen polar uçlu seri kiral kalamitik Bileşik 17, 19, 20'nin yapı tayini ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ve elementel analiz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ve elementel analiz ile uyum içerisindedir. Bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların ve karbonların kimyasal kayma değerleri Tablo 6.1, Tablo 6.2 ve Tablo 6.3'de verilmiştir. Polar uç grubun türü ve azotun pozisyonu ilgili aromatik protonların kimyasal kayma değerlerinde değişimlere sebep olmuştur.

Tablo 6.1 Üç halkalı kalamitik Bileşik 17 ve 19'un CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

Bileşik	X	Y	Z	$\delta_{\text{Aromatik H}}$	$\delta_{\text{Piridin Arom. H}}$	δ_{OCH_2}
17a	H	N	Br	d; 8.23, d; 7.34, d; 7.04, d; 6.87	d; 8.84, d; 8.12, dd; 8.02	2dd; 3.76,3.67
17b	H	N	Br	d; 8.23, d; 7.34, d; 7.05, d; 6.87	d; 8.84, d; 8.12, dd; 8.02	m; 3.98-3.86
19a	N	H	Cl	d; 8.31, d; 7.39, d; 7.12, d; 6.95	d; 9.20, dd; 8.42, d; 7.53	2dd; 3.83, 3.75
19b	N	H	Cl	d; 8.31, d; 7.39, d; 7.13, d; 6.95	d; 9.20, dd; 8.42, d; 7.53	m; 4.09-3.89

Tablo 6.2 Üç halkalı kalamitik Bileşik **17** ve **19**'un CDCl₃'de alınan ¹³C-NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

Bileşik	X	Y	Z	δ_{CO}	$\delta_{Aromatik\ C}$	$\delta_{Aromatik\ CH}$	δ_{OCH_2}
17a	H	N	Br	164.70, 162.78	157.16, 154.72, 145.35, 144.07, 127.77, 126.01	151.50, 140.02, 131.90, 127.09, 122.30, 121.89, 115.14	73.29
17b	H	N	Br	164.69, 162.79	156.97, 154.72, 145.34, 144.10, 127.77, 126.01	151.50, 140.03, 131.90, 127.09, 122.32, 121.90, 115.13	66.74
19a	N	H	Cl	164.64, 162.54	157.19, 156.72, 154.27, 144.04, 127.85, 124.13	151.72, 140.09, 131.94, 124.54, 122.29, 121.76, 115.15	73.30
19b	N	H	Cl	164.64, 162.55	156.99, 156.67, 154.26, 144.05, 127.84, 124.12	151.73, 140.10, 131.95, 124.55, 122.31, 121.77, 115.13	66.73

Tablo 6.3 İki halkalı kalamitik Bileşik **20**'nin CDCl₃'de alınan a) ¹H-NMR ve b) ¹³C-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

Tablo 6.3 a			
Bileşik	$\delta_{\text{Aromatik H}}$	$\delta_{\text{Piridin Arom. H}}$	δ_{OCH_2}
20a	d; 7.04, d; 6.87	d; 9.09, dd; 8.31, d; 7.42	2dd; 3.75, 3.67
20b	d; 7.05, d; 6.87	d; 9.08, dd; 8.31, d; 7.42	m; 3.93-3.89

Tablo 6.3 b				
Bileşik	δ_{CO}	$\delta_{\text{Aromatik C}}$	$\delta_{\text{Aromatik CH}}$	δ_{OCH_2}
20a	163.48	158.11, 155.97, 142.27, 124.71	151.64, 139.19, 124.86, 122.15, 115.21	71.92
20b	163.45	157.25, 156.25, 143.59, 124.70	151.64, 140.05, 124.39, 122.16, 115.21	66.78

Piridin esaslı çok halkalı yeni kalamitik mesogen Bileşik **21**, **22** ve **23**'ün yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ve elementel analiz kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ve elementel analiz sonuçları ile uyum içerisindedir. Yeni bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların ve karbonların kimyasal kayma değerleri Tablo 6.4, Tablo 6.5 ve Tablo 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6.4 Bileşik **21** ve **22**'nin CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

Bileşik	X	Y	$\delta_{\text{Aromatik H}}$	$\delta_{\text{Piridin Arom. H}}$	δ_{OCH_2}
21a	H	N	m; 8.29-8.20, d; 7.55, d; 7.36, d; 7.05, d; 6.98, d; 6.87	d; 8.98, m; 8.29-8.20, dd; 7.99	t; 3.96, 2m; 3.76-3.67
21b	H	N	d; 8.31, d; 7.84, d; 7.41, d; 7.13, d; 7.03, d; 6.95	d; 9.41, d; 8.46, dd; 8.08	m; 4.12-3.94
22a	N	H	d; 8.32, d; 8.10, d; 7.43, d; 7.15, d; 7.05, d; 6.97	d; 9.43, dd; 8.48, d; 7.86	t; 4.07, 2m; 3.85-3.77
22b	N	H	d; 8.31, d; 8.07, d; 7.41, d; 7.13, d; 7.03, d; 6.95	d; 9.40, dd; 8.46, d; 7.83	m; 4.05-3.97

Tablo 6.5 Bileşik **21** ve **22**'nin CDCl₃'de alınan ¹³C-NMR spektrumlarında yapı için önemli karbonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

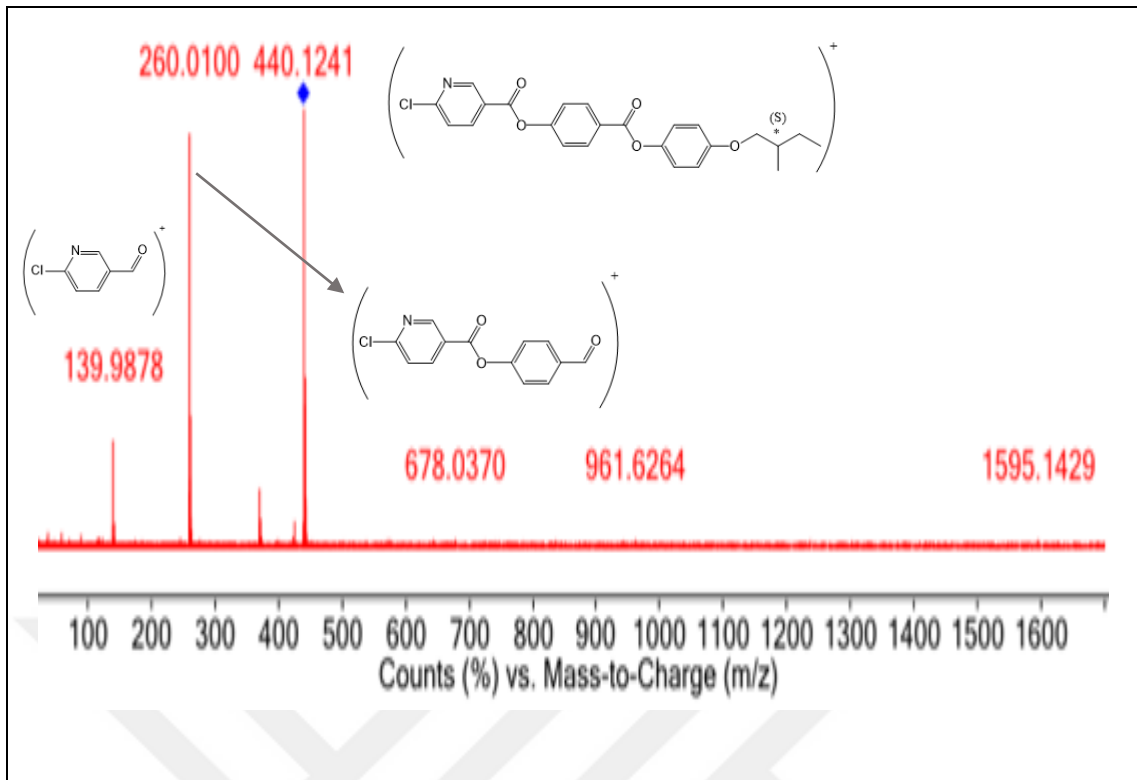
Bileşik	X	Y	δ_{CO}	$\delta_{Aromatik\ C}$	$\delta_{Aromatik\ CH}$	δ_{OCH_2}
21a	H	N	164.82, 163.41	160.32, 157.16, 155.07, 144.87, 144.13, 140.44, 133.35, 127.56	134.49, 131.87, 127.66, 126.22, 122.36, 122.13, 115.44, 115.16, 114.74	73.31, 68.28
21b	H	N	164.75, 165.35	160.32, 156.97, 155.08, 144.65, 144.20, 140.23, 128.36, 127.56	148.19, 134.43, 131.83, 128.57, 126.14, 122.34, 122.06, 115.44, 115.16	68.27, 66.78
22a	N	H	164.79, 163.56	161.36, 161.29, 157.18, 154.71, 144.11, 130.13, 129.00, 127.54,	151.43, 138.45, 131.89, 130.05, 122.35, 121.95, 119.10, 115.16, 114.95	73.32, 68.24
22b	N	H	164.77, 163.60	161.43, 161.21, 156.96, 154.70, 144.11, 130.21, 127.49, 122.34	151.52, 138.34, 131.87, 128.94, 122.29, 121.94, 119.02, 115.12, 114.89	68.20, 66.73

Tablo 6.6 Bileşik **23a** ve **23b**'nin CDCl₃'de alınan a) ¹H-NMR ve b) ¹³C-NMR spektrumlarında yapı için önemli protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

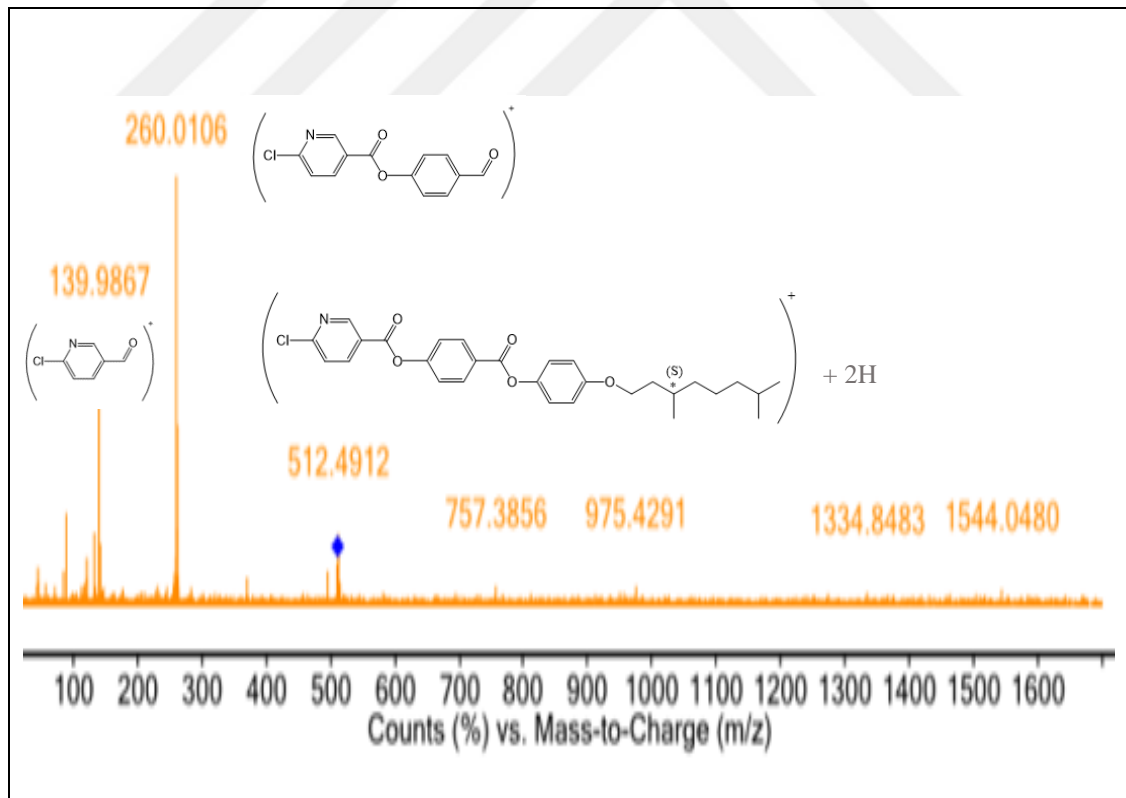
Tablo 6.6 a				
Bileşik	δ_{CO}	$\delta_{Aromatik\ C}$	$\delta_{Aromatik\ CH}$	δ_{OCH_2}
23a	164.51	161.10, 161.01, 157.25, 143.90, 130.36, 122.96	151.36, 138.27, 128.88, 122.31, 118.98, 115.17, 114.89	73.62, 68.21
23b	164.51	161.08, 161.04, 157.05, 143.93, 130.41, 122.94	151.39, 138.24, 128.87, 122.33, 118.96, 115.16, 114.88	68.20, 66.77

Tablo 6.6 b			
Bileşik	$\delta_{Aromatik\ H}$	$\delta_{Piridin\ Arom.\ H}$	δ_{OCH_2}
23a	d; 8.10, d; 7.16, d; 7.05, d; 6.97	d; 9.41, dd; 8.48, d; 7.84	t; 4.06, 2m; 3.85-3.77
23b	d; 7.99, d; 7.07, d; 6.95, d; 6.87	d; 9.32, dd; 8.37, d; 7.74	m; 3.96-3.93

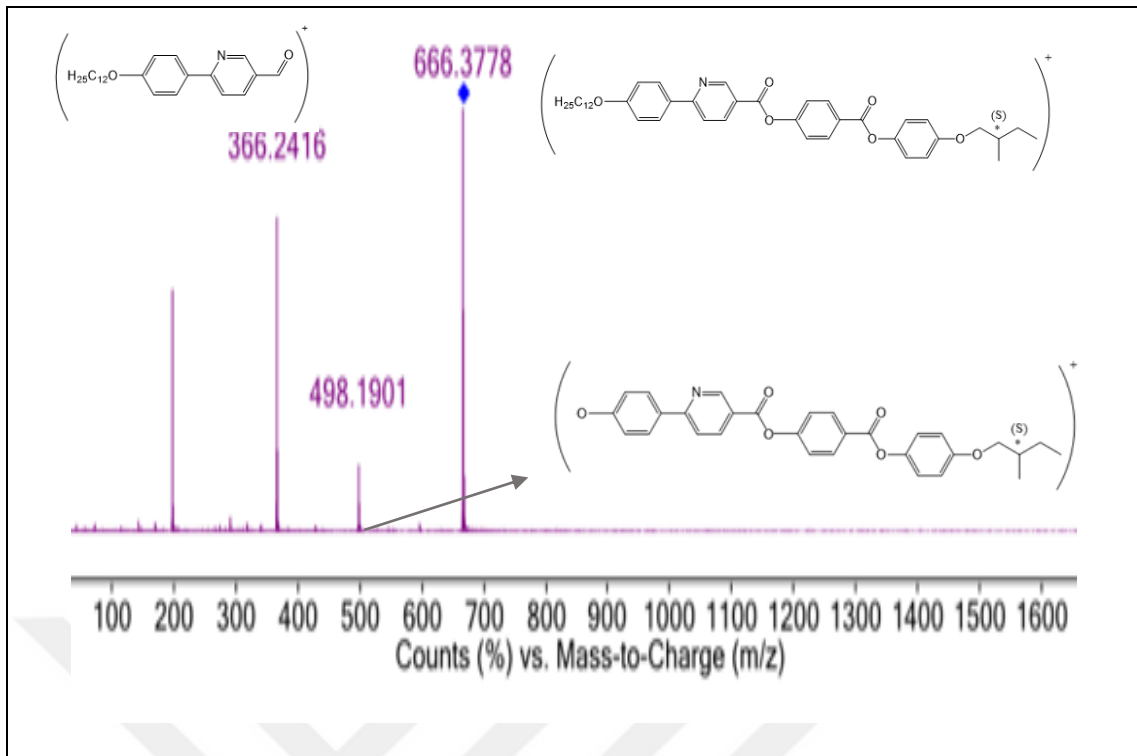
Sentezi gerçekleştirilen sıvı kristal Bileşik **19a,b** ve **22a,b**'nin yapılarının aydınlatılmasında kütle spektroskopisinden de yararlanılmış ve MS (ESI) ölçümleri sonucu moleküler iyon piki (M⁺) ve başlıca parçalanma ürünleri belirlenmiştir. MS (ESI)'den elde edilen bilgiler, bileşiklerin yapılarını doğrulamaktadır (bkz. Şekil 6.6-Şekil 6.9).



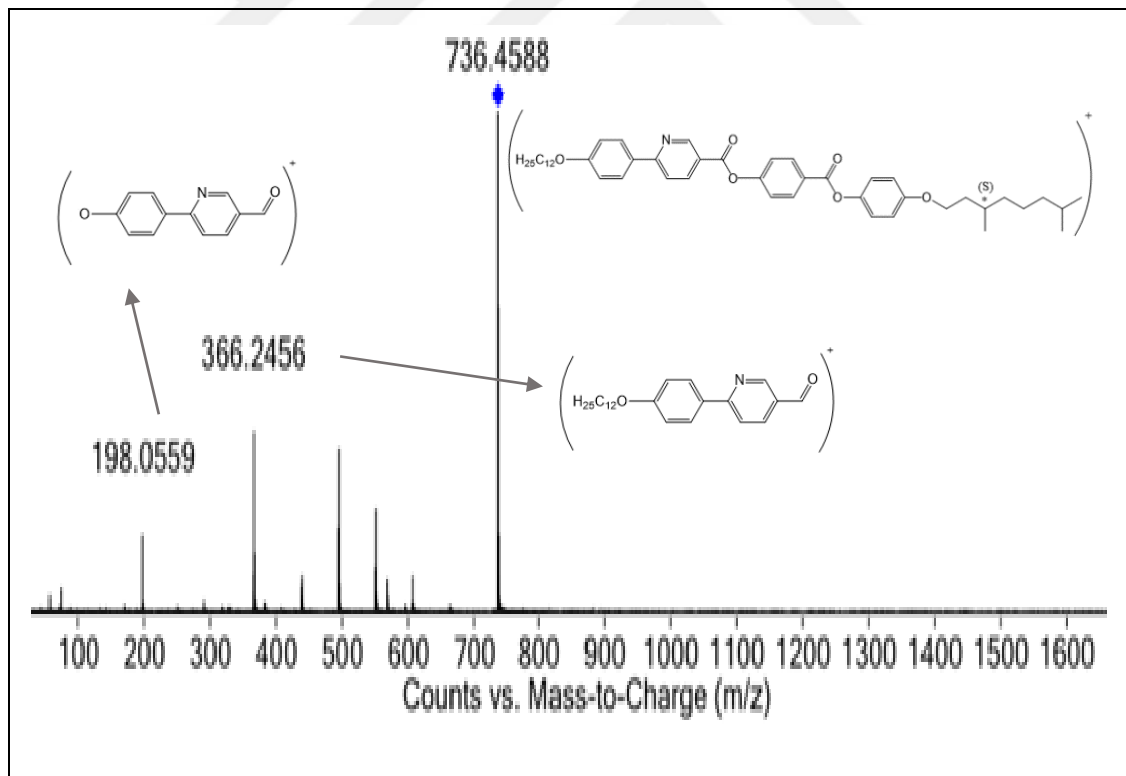
Şekil 6.6 Bileşik 19a'nın MS spektrumu.



Şekil 6.7 Bileşik 19b'nin MS spektrumu.



Şekil 6.8 Bileşik 22a'nin MS spektrumu.

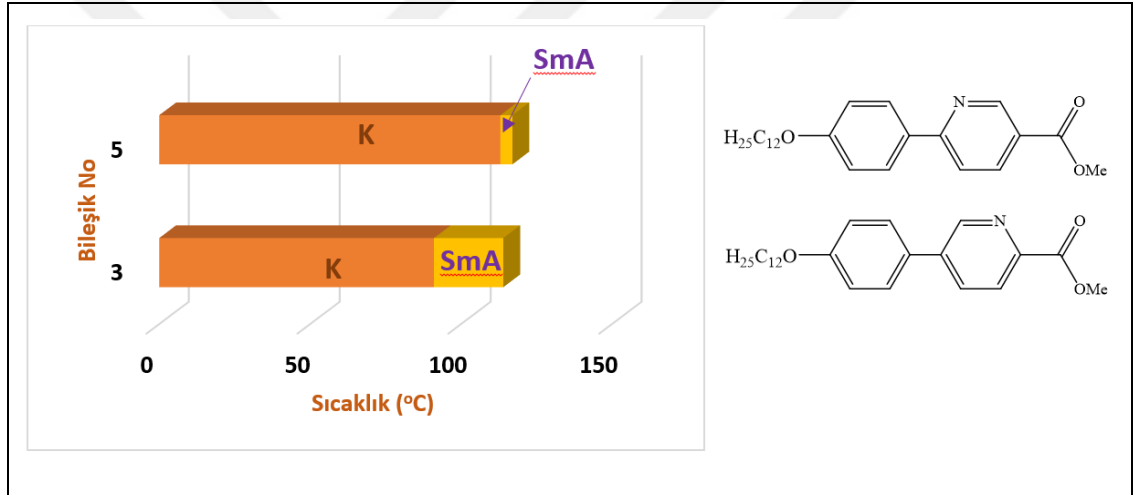


Şekil 6.9 Bileşik 22b'nin MS spektrumu.

6.2 Mesomorfik Özellikler

6.2.1 Piridin Esaslı Kalamitik Bifenil Esterlerin Mesomorfik Özellikleri

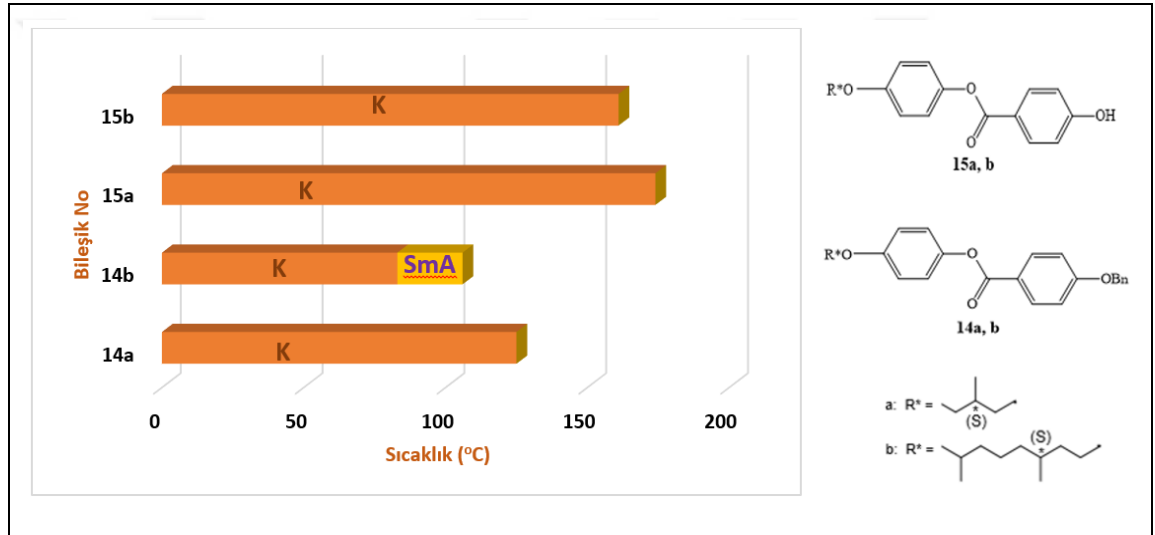
Çubuksu sert çekirdekte farklı pozisyonda azot atomuna sahip bifenil esterlerin mesomorfik özellikleri optik ve termal yöntemlerle incelendiğinde, sıvı kristal özelliğe sahip oldukları ve enansiyotropik Smektik A (SmA) mesofazı sergiledikleri gözlenmiştir. Bifenil çekirdeğinde yer alan azot atomunun pozisyonunun mesofaz türü üzerine etkisi gözlenmezken mesofaz aralığında genişleme ortaya çıkmıştır. Ester grubu ile orto pozisyonunda yer alan azotun molekül içi etkileşimlerinin moleküler istiflenmeye olumlu yönde katkı sağladığı düşünülmektedir. Piridin esaslı bifenil esterlerin (Bileşik 3 ve 5) mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.10 Piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşikleri 3 ve 5'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

6.2.2 4-Alkiloksifenil 4'-(benziloksi/hidroksi)benzoat Bileşiklerinin Mesomorfik Özellikleri

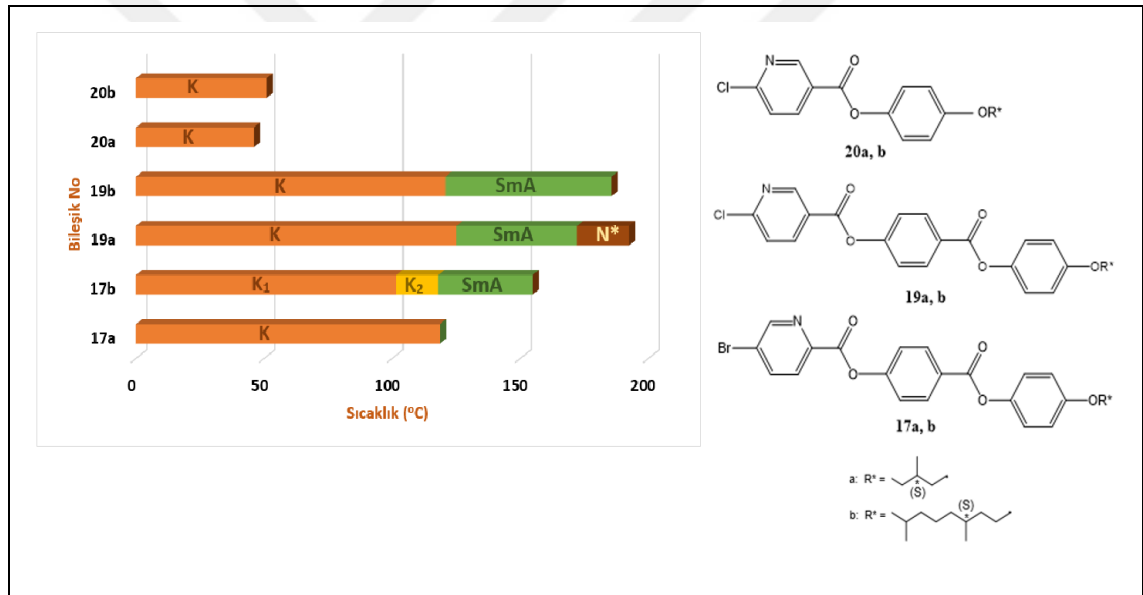
Polarizasyon Mikroskobu ile detaylı olarak incelenen uzun kiral zincire sahip Bileşik **14b**'nin soğutma sırasında sıvı kristal özellik gösterdiği, monotropik SmA mesofazı sergilediğini gözlenmiştir. Molekül yapısından benzil grubunun ayrılmasıyla edilen Bileşik **15b**'de sıvı kristal özellik kaybolmuştur. Bileşik **14a** ve Bileşik **15a**'da esnek alifatik zincirin kısa olmasına bağlı olarak mesofaz oluşturacak hareketliliğe sahip olmamaları nedeniyle moleküllerin kristal düzende istiflendiği ve sıvı kristal özellik göstermediği tespit edilmiştir. Bileşiklerin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.11'de verilmiştir.



Şekil 6.11 4-Alkiloksifenil-4'-(benziloksi/hidroksi) benzoat **14** ve **15**'in mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

6.2.3 Polar Uçlu Kiral Kalamitik Bileşiklerin Mesomorfik Özellikleri

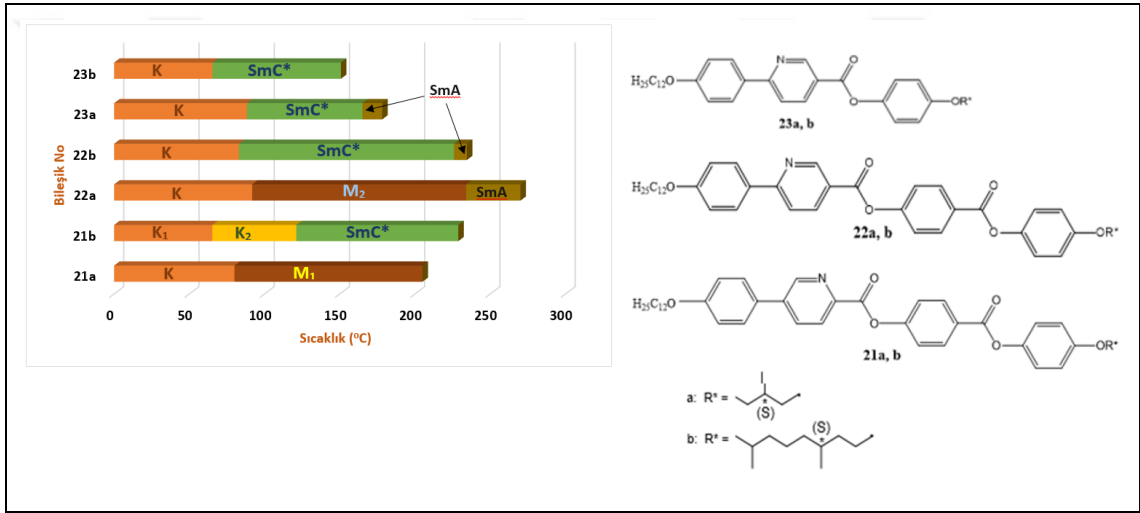
Polar uçlu kiral kalamitik Bileşik **17b** ve **19a,b**'nin, optik ve termal yöntemlerle incelenmesi sonucu sıvı kristal özelliğe sahip oldukları ve enansiyotropik mesofaz sergiledikleri belirlenmiştir. Moleküller tabakalı düzende paketlenerek smektik A mesofazı sergilemektedirler. Bileşik **19a**'da isotropik fazdan önce kiral nematik mesofaz ortaya çıkmaktadır. Bileşik **17a** ve Bileşik **20a** ve **20b**'nin sıvı kristal özellik göstermediği, moleküllerin kristal düzende istiflendiği gözlenmiştir. Kısa kiral uç zincir (2-Metilbütül) içeren Bileşik **17a**'da moleküllerin mesofaz oluşturacak şekilde istiflenmesi için yeterli hareketliğe sahip olamadığı düşünülmektedir. Kalamitik sert çekirdeği iki halkadan oluşan Bileşik **20a** ve **20b**'nin çubuksu yapısında meydana gelen kısalma nedeniyle mesogenitenin ortadan kaybolduğu öngörülmektedir. Bileşiklerin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.12'de verilmiştir.



Şekil 6.12 Polar uçlu kiral kalamitik bileşikler **17**, **19** ve **20**'nin mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

6.2.4 Cross-Coupling Reaksiyonu ile Elde Edilen Yeni Kalamitik Mesogenlerin Mesomorfik Özellikleri

Piridin esaslı çok halkalı kalamitik molekül geometrisine sahip Bileşik **21-23** optik ve termal yöntemlerle incelendiğinde, tüm bileşiklerin sıvı kristal davranış sergilediği ve enansiyotropik mesofaz gösterdikleri belirlenmiştir. Çubuksu sert çekirdekte aromatik halka sayısında artış ile mesofaz kararlılığında artışın gözlemlendiği ve moleküllerin tabalı düzende istiflendiği saptanmıştır. Tüm seri değerlendirildiğinde mesomorfik özellikler üzerinde uç zincirlerin türü ve uzunluğunun etkin rol oynadığı gözlemlenmiştir. Bileşiklerin mesofaz aralıklarını gösteren bar diyagramı Şekil 6.13’de verilmiştir.



Şekil 6.13 Piridin esaslı çok halkalı yeni kalamitik mesogenler Bileşik **21-23**'ün mesomorfik özelliklerini gösteren bar diyagramı.

Moleküler düzeyde sahip olduğu olağandışı özellikleriyle keşfedildiği günden itibaren artan bir ilgiyle araştırılan, özellikle son yıllarda çok çeşitli teknolojik uygulamalarda kendilerine genişçe yer bulan sıvı kristallerle ilgili olan tez çalışmasında; yeni sıvı kristal bileşiklerin tasarımı, sentezi, yapının aydınlatılması ve sıvı kristal davranışlarının incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında hedeflenen yeni kalamitik mesogenlerin yapı-mesogenite ilişkisini incelemek ve mesomorfik özelliklerini karşılaştırmak için yapısal üniteler farklılaştırılmıştır.

Moleküler yapısında heteroatom içeren sıvı kristaller, heteroatomların güçlü elektronegatif doğasından ötürü ilginç fiziksel özellikler sergilerler. Bu amaçla azot pozisyonu farklı piridin esaslı kalamitik bifenil karboksilik asit türevleri (Bileşik 4 ve Bileşik 6); brom ve klor olmak üzere iki farklı polar uç içeren, iki farklı kiral zincir barındıran, iki ve üç halkalı birbirlerine ester bağlarıyla bağlanmış mesogenler (Bileşik 17-19) ve son sentez basamakları cross-coupling reaksiyonu olan piridin esaslı çok halkalı yeni mesogenlerin sentezi (Bileşik 21-23) gerçekleştirilerek mesomorfik davranışlar incelenerek karşılaştırılmıştır.

Literatüre kazandırılan yeni mesogenik bileşiklerin yapıları, spektroskopik yöntemler ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR ve MS) ile karakterize edilmiş, sıvı kristal özellikleri polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile belirlenmiştir.

Yapı-mesogenite ilişkilerinin incelenmesi amacıyla tasarlanan kalamitik molekül geometrisine sahip moleküllerde, piridin halkasının sert çekirdek ünitesine girişi ve halkada azot atomunun iki farklı pozisyonunun mesomorfik özellikler üzerine etkisi incelenmiş ve elde edilen bulgular değerlendirilmiştir. Piridin esaslı kalamitik bifenil ester bileşiklerinde başlıca tabakalı düzene sahip smektik mesofazlar gözlenmiştir. Bu yapılarda mesofazın ortaya çıkışına, azot atomunun moleküllerarası etkileşim ve güçlü elektron taşıma özelliğinin neden olduğu

düşünülmektedir. Yeni bileşiklerde azot atomunun pozisyonunun farklılığı mesofaz türlerini belirgin etkilemezken, mesofaz aralıklarında değişimlere sebep olmuştur.

Piridin esaslı kalamitik moleküllerde yapıya dahil edilen polar substitüent brom ve klor atomları, sıvı kristal oluşturacak şekilde moleküler düzenlenmeye olumlu katkı sağlamıştır.

Yeni mesogenlerde terminal zincir olarak kullanılan iki farklı uzunlukta kiral zincirlerin etkisi önemli rol oynamıştır, kiralitenin mesomorfizme etkisi gözlenmiştir.

Piridin esaslı çok halkalı sıvı kristal sistemlerinde merkezi çekirdekte meydana gelen artış mesofaz kararlılığı ile sonuçlanmıştır.

Yapı-mesogenite ilişkisini incelemek ve uygulamalar için potansiyel olabilecek sıvı kristal malzemeleri elde etmek amacıyla tez çalışmasında dizaynı gerçekleştirilen yeni bileşiklerde, özellikle heteroatomun etkisi incelenmiş ve yapısal ünitelerin değiştirilmesi ile ilginç mesomorfik özellikler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan yararlanılarak, yeni moleküler yapı tasarımlarına, sentez, yapı-mesogenite, elektro-optik özellik araştırmalarına devam edilecektir.

- [1] C. Tschierske, "Development of Structural Complexity by LiquidCrystal Self-assembly," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, pp. 8828-8878, 2013.
- [2] C. Tschierske, "Liquid crystal engineering – new complex mesophase structures and their relations to polymer morphologies, nanoscale patterning and crystal engineering," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, pp. 1930-1970, 2007.
- [3] C. E. Girotto, I. H. Bechtold ve H. Gallardo, "New liquid crystals derived from thiophene connected to the 1,2,4-oxadiazole heterocycle," *Liquid Crystals*, vol. 12, no. 43, pp. 1768-1777, 2016.
- [4] C. Keith, R. A. Reddy ve C. Tschierske, "The first example of a liquid crystalline side-chain polymer with bent-core mesogenic units: ferroelectric switching and spontaneous achiral symmetry breaking in an achiral polymer," *Chem. Commun.*, vol. 7, pp. 871-873, 2005.
- [5] R. A. Reddy ve C. Tschierske, "Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, pp. 907-961, 2006.
- [6] P. J. Collings ve M. Hird, "Introduction to Liquid Crystals," 2001.
- [7] M. Kohout, A. Bubnov, J. Šturala, V. Novotná ve J. Svoboda, "Effect of alkyl chain length in the terminal ester group on mesomorphic properties of new chiral lactic acid derivatives," *Liquid Crystals*, vol. 43, no. 10, pp. 1472-1475, 2016.
- [8] H. Ocak, B. Bilgin-Eran, M. Prehm, S. Schymura, J. P. F. Lagerwall ve C. Tschierske, "Effects of chain branching and chirality on liquid crystalline phases of bent-core molecules: blue phases, de Vries transitions and switching of diastereomeric states," *Soft Matter*, vol. 7, pp. 8266-8280, 2011.
- [9] H. Ocak, M. Poppe, B. Bilgin-Eran, G. Karanlık, M. Prehm ve C. Tschierske, "Effects of molecular chirality on self-assembly and switching in liquid crystals at the cross-over between rod-like and bent shapes," *Soft Matter*, vol. 12, pp. 7405-7422, 2016.
- [10] T. Geelhaar, K. Griesar ve B. Reckmann,, "125 Years of Liquid Crystals-A Scientific Revolution in the Home," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, pp. 2-14, 2013.
- [11] D. Demus, "Plenary Lecture. One hundred years of liquid-crystal chemistry: Thermotropic liquid crystals with conventional and unconventional molecular structure," *Liquid Crystals*, vol. 5, no. 1, pp. 75-110, 1989.
- [12] H. K. Kim ve J. K. Song, "Technical Evolution of Liquid Crystal Displays," *NPG Asia Mat.*, vol. 1, pp. 29-36, 2009.
- [13] J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson ve P. Raynes, "Handbook of Liquid Crystals," 2014.

- [14] D. S. Rampon, F. S. Rodembusch, J. M. F. M. Schneider, I. H. Bechtold, P. F. B. Gonçalves, A. A. Merlo ve P. H. Schneider, "Novel selenoesters fluorescent liquid crystalline exhibiting a rich phase polymorphism," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 715-722, 2010.
- [15] M. Baron, "Definitions of Basic Terms Relating to Low-Molar-Mass and Polymer Liquid Crystals (IUPAC Recommendations)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 5, no. 73, pp. 845-895, 2001.
- [16] G. Karanlık, H. Ocak ve B. Bilgin-Eran, "Imine Based Chiral Liquid Crystals: Effect of Varying The Terminal Substituent and Orientation of Ester Linking Unit," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 275, pp. 567-577, 2019.
- [17] V. Swaminathan, "Molecular Organisation in "de Vries" Smectic Liquid Crystals: Characterisation and Theory," A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy, Department of Electronic and Electrical Engineering, The University of Dublin, 2018.
- [18] A. J. Paraskos, "Unusual Molecular Architectures in Liquid Crystals and Polymer Chemistry," Doctoral Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2004.
- [19] L. Liu, L. Shen, W. Li, F. Min ve F. Lu, "Study on the aggregation behavior of kaolinite particles in the presence of cationic, anionic and non-ionic surfactants," *Plos One*, vol. 9, pp. 1-15, 2018.
- [20] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva ve K. A. Suresh, "Liquid crystals of disc-like molecules," *Pranama*, vol. 9, pp. 471-480, 1977.
- [21] A. Gowda ve S. Kumar, "Recent Advances in Discotic Liquid Crystal-Assisted Nanoparticles," *Materials*, vol. 11, no. 382, pp. 1-18, 2018.
- [22] R. J. Bushby ve Lozman, "Discotic Liquid Crystals 25 Years on," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 7, pp. 343-354, 2002.
- [23] C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson ve K. Müllen, "From graphite molecules to columnar superstructures – an exercise in nanoscience" *J. Mater. Chem.*, vol. 14, pp. 494-504, 2014.
- [24] N. V. Madhusudana, "On Some Liquid Crystals Made of Banana-Shaped Molecules and Their Mixtures with Rod-like Molecules," *Liquid Crystals*, vol. 36, pp. 1173-1184, 2009.
- [25] M. Alaasara, M. Prehma ve C. Tschierske, "Influence of halogen substituent on the mesomorphic properties of five-ring banana-shaped molecules with azobenzene wings," *Liquid Crystals*, vol. 40, no. 5, pp. 656-668, 2013.
- [26] H. Takezoe ve Y. Takanishi, "Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, pp. 597-625, 2006.
- [27] N. V. Madhusudana, "On Some Liquid Crystals Made of Banana-Shaped Molecules and Their Mixtures with Rod-like Molecules," *Liquid Crystals*, vol. 36, pp. 1173-1184, 2009.

- [28] D. M. Walba, "Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerate," *Topics in Stereochemistry, Materials-Chirality*, vol. 24, pp. 457-518, 2003.
- [29] I. H. R. Tomi, A. H. R. Al-Daraji, Z. H. J. Al-Qaisi, D. T. A. Al-Heetimi ve A. H. J. Al-Qaisi, "Novel bent-core mesogenic of 4-amino-triazole derivatives: synthesis, characterization and liquid crystalline study," *Tetrahedron*, vol. 72, pp. 4390-4399, 2016.
- [30] P. Caglar, H. Ocak, N. Y. Canli, A. Yildiz, M. Okutan ve B. B. Eran, "The synthesis and dielectric characterization of a low temperature smectic A liquid crystal," *Mater. Res. Express*, vol. 6, pp. 1-9, 2019.
- [31] J. Arines, "Impact of Liquid Crystals in Active and Adaptive Optic," *Materials*, vol. 2, pp. 549-561, 2009.
- [32] J. Kirchhoff, "Investigations Into Complex Liquid Crystal Mixtures," *Doctoral Thesis, The Florida State University College of Arts and Sciences, Florida*, 2010.
- [33] C. Y. Ho, L. S. Wang, F. H. Lin ve J. Y. Lee, "Synthesis and mesomorphic properties of chiral smectic A phase liquid crystals of wide temperature range," *Liquid Crystals*, vol. 3, no. 38, pp. 381-390, 2011.
- [34] W. Li ve LixinWu, "Liquid crystals from star-like clusto-supramolecular macromolecules," *Polym. Int.*, vol. 63, pp. 1750-1764, 2014.
- [35] D. Andrienko, "Introduction to liquid crystals", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 267, pp. 520-541, 2018.
- [36] H. K. Bisoyi, "Synthesis and Characterization of Novel Mesogenic Materials," *Doctoral Thesis, Jawaharlal Nehru University Raman Research Institute, Bangalore*, 2009.
- [37] D. J. R. Cristaldi, S. Pennise ve F. Pulvirenti, "Liquid Crystal Displays Drivers," *Springer, Netherlands*, 2009.
- [38] H. N. Patela ve A. K. Prajapati, "Mesogenic Terminal Naphthyl Derivatives with Azomethine/Azo and Ester Central Linkages," *Gen. Chem.*, vol. 4, pp. 1-7, 2018.
- [39] N. V. S. Rao, T. D. Choudhury, M. K. Paul ve T. Francis, "Mononuclear and binuclear complexes of salicylidene Schiff bases: synthesis and mesogenic properties," *Liquid Crystals*, vol. 36, no. 4, pp. 409-423, 2009.
- [40] G. Karanlık, A. Yıldız, N. Y. Canlı, H. Ocak, M. Okutan ve B. B. Eran, "The analysis of temperature effect on frequency dependent dielectric parameters of semifluorinated liquid crystalline biphenyl carboxylic acid," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 555, pp. 85-90, 2019.
- [41] J. Satoa, K. Sugimuraa, Y. Teramoto ve Y. Nishioa, "Preparation and chiroptical properties of cellulose chlorophenylcarbamate-silica hybrids having a chiral nematic mesomorphic structure," *Polymer*, vol. 173, pp. 172-181, 2019.
- [42] H. Ocak, "Yeni Sıvı Kristal Sistemlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Mesomorfik Özelliklerinin İncelenmesi," *Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*, 2010.

- [43] T. Seideman, "The liquid-crystalline blue phases," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 53, pp. 659-705, 1990.
- [44] H. J. Coles ve M. N. Pivnenko, "Liquid crystal 'blue phases' with a wide temperature range," *Nature*, vol. 436, pp. 997-1000, 2015.
- [45] J. Yan ve S.T. Wu, "Polymer-stabilized blue phase liquid crystals: a tutorial," *Optical Materials Express*, vol. 1, no.8, pp. 1527-1535, 2011.
- [46] S. Garoff ve R. B. Meyer, "Electroclinic effect at the A-C phase change in a chiral smectic liquid crystal," *Physical Review Letters*, vol. 15, no.38, pp. 848 - 851, 1979.
- [47] T. T. Larsen ve A. Bjarklev, "Optical devices based on liquid crystal photonic bandgap fibres," *Optical Society of America*, vol. 11, no. 20, pp. 2589-2596, 2003.
- [48] J. P.F. Lagerwall ve F. Giesselmann, "Current Topics in Smectic Liquid Crystal Research," *Chem. Phys. Chem.*, vol. 7, pp. 20-45, 2006.
- [49] S. M. Yanic, F. Cakar, H. Ocak, F. Karaman, O. Cankurtaran ve B. B. Eran, "Thermodynamic Characterization of Surface and Solubility of 5-((S)-3,7-Dimethyloctyloxy)-2-[[[4(octyloxy)phenyl]imino]methyl]phenol Liquid Crystal with Some Solvents," *J. Chem. Eng.*, vol. 64, pp. 1007-1013, 2019.
- [50] V. F. Petrov, "Ketonization in Calamitic Liquid Crystals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 432, no. 1, pp. 29-45, 2005.
- [51] V. F. Petrov, "Pyrimidine as a Structural Fragment in Calamitic Liquid Crystals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 457, no. 1, pp. 121-149, 2006.
- [52] D. J. Byron, D. Lacey ve R. C. Wilson, "Properties of the Liquid Crystals Formed by Certain 4-(2'-Pyridyl)phenyl and 4(4'-Pyridyl)phenyl-nAlkoxybenzoates," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 62, pp. 103-114, 1980.
- [53] V. F. Petrov, "Nitrogen-containing fused heterocycles as the structural fragments in calamitic liquid crystals," *Liquid Crystals*, vol. 28, no. 2, pp. 217-240, 2001.
- [54] V. F. Petrov ve Y. Shimizu, "Nitro substitution in achiral calamitic liquid crystals," *Liquid Crystals*, vol. 28, no. 11, 1627-1647, 2001.
- [55] V. F. Petrov , V. A. Vinokurov ve V. V. BelyaevB, "Sulfur as a Structural Element in Calamitic Liquid Crystals. 2 Terminal, Linking, Axial and Lateral Substitutions. 3 Sulfur-Containing Rings," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 518, no. 1, pp. 40-59, 2010.
- [56] U. J. Al-Hamdani, T. E. Gassim ve H. H. Radhy, "Synthesis and Characterization of Azo Compounds and Study of the Effect of Substituents on Their Liquid Crystalline Behavior," *Molecules*, vol. 15, pp. 5620-5628, 2010.
- [57] V. F. Petrov, "Halogenation in Achiral Calamitic Liquid Crystals. II Terminal and Linking Substitutions," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 517, no. 1, pp. 27-42, 2010.
- [58] H. S. Tiong, "Synthesis and Characterization of Some Calamitic Liquid Crystals Consisting of Cholesterol, Rod-like Imine and Biphenyl-4-Carboxylate

- Components,” Doctoral Thesis, Universiti Sains Malaysia, Pulau Pinang, Malaysia, 2006.
- [59] V. F. Petrov ve Y. Shimizu, “(Iso)Thiocyanato Substitution in Calamitic Liquid Crystals,” *Afd Cq.sr. Oq. Cqsr.*, vol. 363, no. 1, pp. 107-121, 2001.
- [60] V. F. Petrov, “Alkoxylation in achiral calamitic liquid crystals,” *Liquid Crystals*, vol. 29, no. 6, pp. 805-835, 2002.
- [61] R. J. Mandle, S. J. Cowling, I. Sage, M. E. Colclough ve J. W. Goodby, “Relationship between Molecular Association and Re-entrant Phenomena in Polar Calamitic Liquid Crystals,” *J. Phys. Chem.*, vol. 119, pp. 3273–3280, 2015.
- [62] L. K. Ong, S. T. Ha, G. Y. Yeap ve H. C. Lin, “Heterocyclic pyridine-based liquid crystals: synthesis and mesomorphic properties,” *Liquid Crystals*, vol. 45, no. 11, pp. 1574–1584, 2018.
- [63] G. Karanlık, H. Ocak ve B. Bilgin-Eran, “New Pyridine Based Liquid Crystalline Esters With Different Terminal Chains,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1198, pp. 1-8, 2019.
- [64] B. Otterholm, M. Nilsson, S. T. Lagerwall ve K. Skarp, “Properties of some broad band chiral smectic C materials,” *Liq. Cryst.*, vol. 2, pp. 757-769, 1987.
- [65] R. Eidenschink, C. Escher, T. Geelhaar, R. Hittich, H. A. Kurmeier, D. Pauluth ve A. Waechtler, “Optically active compounds having at least two chiral centers, for smectic liquid-crystal phases,” *PCT Int. Appl.*, 1987.
- [66] N. Cohen, C. G. Scott, C. Neukom, R. J. Lopresti, G. Weber ve G. Saucy, “Total synthesis of all eight stereoisomers of α -tocopheryl acetate. Determination of their diastereoisomeric and enantiomeric purity by gas chromatography,” *Helvetica Chimica Acta*, vol. 4, no. 64, pp. 1158-73, 1981.
- [67] A. J. Slaney, D. G. McDonnell, A. K. Samra, M. Stanley, J. W. Goodby, M. Hird, S. J. Cross, C. Dong ve V. Minter, “Liquid crystal compounds, mixtures, and devices,” *PCT Int. Appl., US.*, vol. 6, pp. 278-298, 1995.
- [68] B. Karaağaç, “Kiral Sıvı Kristallerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Faz Davranışlarının İncelenmesi,” *Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*, 2012.
- [69] Chin, E., Goodby, J. W., “A protection-deprotection method for the synthesis of substituted benzoyloxybenzoates,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 3-4, no. 141, pp. 311-320, 1986.
- [70] S. Roddecha ve M. Anthamatten, “Synthesis and thermotropic behaviour of imidazole-terminated liquid crystals,” *Liquid Crystals*, vol. 4, no. 37, pp. 389-397, 2010.
- [71] A. Jakli, I. C. Pintre, J. L. R. Serrano, M. Blanca ve M. Fuente, “Piezoelectric and Electric-Field-Induced Properties of a Ferroelectric BentCore Liquid Crystal,” *Advanced Materials*, vol. 37, no. 21, pp. 3784-3788, 2009.
- [72] D. Güzeller, “Bükülmüş Molekül Geometrilili Asimetrik Sıvı Kristallerin Sentezi ve Karakterizasyonu,” *Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*, 2007.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: denizzvardar@hotmail.com

Konferans Bildirileri

1. D. Vardar, G. Karanlık, H. Ocak, B. Bilgin-Eran, (2019). "Chiral Calamitic Liquid Crystals With A Pyridine Based Rigid Core" 21. JCF Frühjahrssymposium & 2. European Young Chemists' Meeting, Bremen/Germany.

Projeler

1. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun 116Z465 numaralı projesi.