

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ KİRAL SIVI KRİSTALİK SİSTEMLER: İMİN
MONOMERLERİ VE YAN ZİNCİR POLİMERLERİ**

Kimyager Hülya ELMALI

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN (Yıldız Teknik Üniversitesi)

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1 GİRİŞ	1
2 SIVI KRİSTALLER	3
2.1 Tarihçesi ve Gelişimi	3
2.2 Genel Bilgi	4
2.3 Termotropik Sıvı Kristaller	7
2.3.1 Kalamitik Sıvı Kristaller	8
2.3.1.1 Nematik Fazlar	10
2.3.1.2 Simektik Fazlar.....	11
2.3.2 Diskotik Sıvı Kristaller	13
3 KİRAL SIVI KRİSTALLER	15
3.1 Kiral Sıvı Kristal Bileşiklerin Yapısı.....	15
3.1.1 Birinci Grup Sıvı Kristaller	17
3.1.1.1 Azobenzen Türevleri.....	18
3.1.1.2 Azometin Türevleri.....	19
3.1.1.3 Fenil, Bifenil, Terfenil ve Pentil Bifenil Bileşikleri	19
3.1.2 İkinci Grup Sıvı Kristaller.....	20
3.1.3 Üçüncü Grup Sıvı Kristaller.....	21
3.2 Kiral Sıvı Kristal Bileşiklerin Göstermiş Olduğu Mesofazlar	22
3.2.1 Kiral Nematik (Kolesterik) Faz.....	22
3.2.2 Kiral Simektik Faz.....	22
4 SIVI KRİSTAL POLİMERLER	25
4.1 Tarihçe ve Gelişim.....	25
4.2 Genel Bilgi	26
4.3 Ana Zincir Sıvı Kristal Polimerler.....	28
4.4 Yan Zincir Sıvı Polimerler	30
4.4.1 Yan Zincir Sıvı Kristal Polimerlerde Kimyasal Yapı ile Mesogenik Özellikler Arasındaki İlişkiler	33
4.4.1.1 Ayırıcı Grubun Uzunluğunun Mesomorfik Davranışlara Olan Etkisi.....	34
4.4.1.2 Polimer Ana Zincirinin Mesomorfik Davranışlara Olan Etkisi	35
4.4.1.3 Mesogenik Birimin Mesomorfik Davranışlara Olan Etkisi	36
4.5 Yan Zincir Sıvı Kristal Polimerlerin Yapı Aydınlatılması.....	37

5	SIVI KRİSTALLER	38
5.1	Polimerizasyon Basamakları	38
5.2	Monomerler.....	41
5.3	Başlatıcılar.....	42
5.3.1	Termal Başlatıcılar.....	43
5.4	Serbest Radikal Kopolimerizasyonu.....	44
6	MATERYALLER	47
6.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	47
6.2	Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler.....	49
7	DENEYSEL ÇALIŞMA	51
7.1	Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu	51
7.1.1	(S)-2-Metilbutiltosilat Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri.....	51
7.1.2	(S)-1-(2-Metilkbutoksi)-4-nitrobenzen Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri.....	54
7.1.3	(S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	58
7.1.4	10-Undekeniltosilat Bileşiğinin Sentezlenmesi ve Spektroskopik Analizleri	62
7.1.5	4-Alkeniloksibenzaldehid Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Spektroskopik Analizleri.....	66
7.1.6	2-Hidroksi-4-(10-undekeniloksi)benzaldehyd	76
7.1.7	İmin Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri.....	80
7.1.8	Salisilaldimin Bileşiğinin Sentezi ve Spektroskopik Analizleri	93
7.1.9	Polimer Bileşiklerinin Sentezlenmesi.....	100
7.1.9.1	Homopolimerizasyon Reaksiyonları	100
7.1.9.2	Kopolimerizasyon Reaksiyonları	110
7.2	Sentezlenen Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi	117
8	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	130
8.1	Sentez ve Karakterizasyon	130
8.2	Mesomorfik Özellikler.....	138
	KAYNAKLAR.....	142
	ÖZGEÇMİŞ.....	144

SİMGE LİSTESİ

I	İsotropik
K	Kristal
n	Direktör
N	Nematik faz
N^*	Kiral nematik faz
M	Monomer
M^+	Moleküler iyon piki
R	Radikal
S	Düzen parametresi
Sm	Simektik fazı
Sm^*	Kiral simektik fazı
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı

KISALTMA LİSTESİ

AIBN	Azo-bis-isobutironitril
BPO	Benzoilperoksidin
5CB	4-Pentil-4'-siyanobifenil
¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
CDCl ₃	Dötero Kloroform
DMF	Dimetilformamid
DOBAMBC	Desiklobenziliden-p'-amino-2-metilbutilsinnamat
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetri
EA	Elementel Analiz
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
IR	Infrared
LCD	Liquid Crystal Display
MBBA	4-Metoksibenziliden-4'-butilanilin
MMA	Metil metakrilat
MS	Kütle Spekturumu
TLC	Thin Layer Chromatography
THF	Tetrahidrofur
TMS	Tetrametilsilan
UV	Ultraviyole
VIS	Visible

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Sıvı kristallerin genel gösterimi.....	4
Şekil 2.2	Düzen parametresi.....	5
Şekil 2.3	Nematik sıvı kristallerde düzen parametresinin sıcaklıkla değişimi.....	5
Şekil 2.4	Termotropik sıvı kristallerin genel gösterimi	7
Şekil 2.5	5CB ve MBBA'nın yapıları ve faz geçiş sıcaklıkları.....	8
Şekil 2.6	Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı.....	9
Şekil 2.7	Nematik mesofa gösteren iki bileşik (5CB ve PAA) ve moleküllerin nematik fazdaki düzeni gösteren model	10
Şekil 2.8	Simektik mesofazlarda moleküllerin düzeninin gösterimi	11
Şekil 2.9	Simektik A tabakaların düzenlenmesi	12
Şekil 2.10	Simektik C tabakaların düzenlenmesi.....	12
Şekil 2.11	Diskotik mesomorfizm gösteren bileşiklere örnekler	14
Şekil 2.12	Kolumnar diskotik faz.....	14
Şekil 3.1	Kiral bir amino asidin genel gösterimi.....	15
Şekil 3.2	Birinci grup kiral sıvı kristaller; kiral merkez sıvı kristal çekirdeğinin yan zincirleri üzerindedir	16
Şekil 3.3	İkinci grup kiral sıvı kristaller; kiral merkez iki sıvı kristal çekirdeği arasındaki esnek zincir üzerindedir.....	17
Şekil 3.4	Üçüncü grup sıvı kristaller; kiral merkez sıvı kristal çekirdeği üzerindedir	17
Şekil 3.5	Birinci grup bileşiklerin genel yapısı	18
Şekil 3.6	Seçilmiş azobenzen bileşikleri ve mesofaz geçişleri	18
Şekil 3.7	Azometin bileşiği ve faz geçişleri.....	19
Şekil 3.8	4-Siyonabifenil bileşikleri ve mesofaz geçişleri.....	20
Şekil 3.9	İkinci grup kiral bileşiklere örnek ve mesofaz geçişleri	21
Şekil 3.10	(R)-(+)-8-twistan türevlerin mesomorfik davranışları	21
Şekil 3.11	Kolesterik faz heliks adımı	22
Şekil 3.12	Simektik C* fazının şematik gösterimi	23
Şekil 3.13	DOBAMBC bileşiğinin yapısı ve faz geçiş sıcaklıkları.....	23
Şekil 4.1	Etilen monomerin homopolimerizasyon reaksiyonu	26
Şekil 4.2	Proteinin kondenzasyon polimerizasyonu.....	27
Şekil 4.3	Ana zincir ve yan zincir polimerlerin genel yapısı	28
Şekil 4.4	Sert (a) ve yarı-esnek (b) polimer yapılarına örnek	29
Şekil 4.5	Ana zincir polimerlerinin genel gösterimi.....	30
Şekil 4.6	Yan Zincir Polimerlerin Genel Gösterimi	31
Şekil 4.7	Yan zincir sıvı kristal polimerlerde mesogenik birime örnek.....	32
Şekil 4.8	Mesogenik birimlerin ana zincire bağlanma şekillerinin genel gösterimi	32
Şekil 4.9	Yan zincir polimerizasyonunda kullanılan gruplara örnekler	34
Şekil 5.1	Polimer zincirinin büyümesi.....	38
Şekil 5.2	Başlatıcıya zincir transferi	39
Şekil 5.3	Polimere zincir transferi	39
Şekil 5.4	Polistiren zincirinin birleşme ile sonlanması.....	40
Şekil 5.5	Polimetil metakrilat zincirlerinin bölünme ile sonlanması	40
Şekil 5.6	Monomerlerin genel gösterimi.....	41
Şekil 5.7	Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan peroksit başlatıcılar ve onların radikalik parçalanma ısıları	43
Şekil 5.8	Benzoil peroksitin ısı etkisiyle radikalik bölünmesi	43
Şekil 5.9	AIBN başlatıcısının radikalik parçalanması	44
Şekil 5.10	Kopolimerlerin şematik gösterimi	44
Şekil 5.11	Naylon-6,6'nın molekül şekli.	45
Şekil 5.12	Stiren ve metilmetakrilatın rastgele kopolimerizasyonu.....	45

Şekil 5.13	Stiren ve isoprenin kopolimerizasyonu.....	45
Şekil 5.14	Kopolimerizasyonda kullanılan başlıca kopolimerler.....	46
Şekil 7.1	Bileşik 1 'in UV spekturumu.....	52
Şekil 7.2	Bileşik 1 'in IR spekturumu.....	53
Şekil 7.3	Bileşik 2 'in UV spekturumu.....	55
Şekil 7.4	Bileşik 2 'in IR spekturumu.....	56
Şekil 7.5	Bileşik 2 'nin ¹ H-NMR spekturumu.....	57
Şekil 7.6	Bileşik 3 'ün UV spekturumu.....	59
Şekil 7.7	Bileşik 3 'ün IR spekturumu.....	60
Şekil 7.8	Bileşik 3 'ün ¹ H-NMR Spekturumu.....	61
Şekil 7.9	Bileşik 4 'ün UV spekturumu.....	63
Şekil 7.10	Bileşik 4 'ün IR spekturumu.....	64
Şekil 7.11	Bileşik 4 'ün ¹ H-NMR spekturumu.....	65
Şekil 7.12	Bileşik 5a 'nın UV spekturumu.....	69
Şekil 7.13	Bileşik 5a 'nın IR spekturumu.....	70
Şekil 7.14	Bileşik 5a 'nın ¹ H-NMR spekturumu.....	71
Şekil 7.15	Bileşik 5b 'nin UV Spekturumu.....	73
Şekil 7.16	Bileşik 5b 'nin IR Spekturumu.....	74
Şekil 7.17	Bileşik 5b 'nin ¹ H-NMR Spekturumu.....	75
Şekil 7.18	Bileşik 6 'nın UV Spekturumu.....	77
Şekil 7.19	Bileşik 6 'nın IR Spekturumu.....	78
Şekil 7.20	Bileşik 6 'nın ¹ H-NMR spekturumu.....	79
Şekil 7.21	Bileşik 7 'nin UV spekturumu.....	82
Şekil 7.22	Bileşik 7 'nin IR spekturumu.....	83
Şekil 7.23	Bileşik 7 'nin ¹ H-NMR spekturumu.....	84
Şekil 7.24	Bileşik 7 'nin ¹³ C-NMR spekturumu.....	85
Şekil 7.25	Bileşik 7 'nin MS spekturumu.....	86
Şekil 7.26	Bileşik 8 'in UV spekturumu.....	88
Şekil 7.27	Kalamitik Salisilaldimin Bileşikleri ve Polimer Sentezi.....	89
Şekil 7.28	Bileşik 8 'in ¹ H-NMR spekturumu.....	90
Şekil 7.29	Bileşik 8 'nin ¹³ C-NMR spekturumu.....	91
Şekil 7.30	Bileşik 8 'in MS spekturumu.....	92
Şekil 7.31	Bileşik 9 'un UV spekturumu.....	95
Şekil 7.32	Bileşik 9 'un IR spekturumu.....	96
Şekil 7.33	Bileşik 9 'un ¹ H-NMR spekturumu.....	97
Şekil 7.34	Bileşik 9 'un ¹³ C-NMR spekturumu.....	98
Şekil 7.35	Bileşik 9 'un MS spekturumu.....	99
Şekil 7.36	Polimer 10a₁-10₂ ¹ H-NMR spekturumu.....	103
Şekil 7.37	Bileşik 11₁-11₂ ¹ H-NMR spekturumu.....	106
Şekil 7.38	Bileşik 12₁-12₂ ¹ H-NMR spekturumu.....	109
Şekil 7.39	Bileşik 13 ¹ H-NMR spekturumu.....	112
Şekil 7.40	Bileşik 14 'nin ¹ H-NMR spekturumu.....	114
Şekil 7.41	Bileşik 15 'nin spekturumu.....	116
Şekil 7.42	Bileşik 7 'nin DSC termoğramı.....	118
Şekil 7.43	Bileşik 8 'in DSC termoğramı.....	119
Şekil 7.44	Bileşik 9 'un DSC termoğramı.....	120
Şekil 7.45	Soğutma sırasında bileşik 9 'un (a) 74 °C'de, (b) 67°C'de mesofaz tekstürleri	121
Şekil 7.46	Soğutma sırasında bileşik 12 'nin (a) 70 °C'de, (b) 68°C'de mesofaz tekstürleri.....	123
Şekil 7.47	Bileşik 10 'un DSC termoğramı.....	124
Şekil 7.48	Bileşik 11 'in DSC termoğramı.....	125

Şekil 7.49	Bileşik 12 'nin DSC termoğramı..	126
Şekil 7.50	Bileşik 13 'ün DSC termoğramı..	127
Şekil 7.51	Bileşik 14 'ün DSC termoğramları..	128
Şekil 7.52	Bileşik 15 'in DSC termoğramları..	129
Şekil 8.1	Bileşik 7-8-9 sentez şeması..	132
Şekil 8.2	İmin bileşiklerinin 7-8-9 mesofaz aralığı..	138
Şekil 8.3	Bileşik 9 'un ve a-b 'nin mesofaz aralığı..	139
Şekil 8.4	Homopolimer bileşiklerinin 10-11-12 mesofaz aralığı..	140

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1	Ayırıcı grup uzunluğunun faz geçiş sıcaklığına etkisi	35
Çizelge 4.2	Polimer ana zincirleri ve faz geçiş sıcaklıkları	36
Çizelge 5.1	Vinil monomerine bağlı fonksiyonel grupların polimerizasyon reaksiyonuna olan etkileri	41
Çizelge 6.1	Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları	47
Çizelge 7.1	İmin bileşiklerinin (7-9) faz geçiş sıcaklıkları ^a (°C) ve entalpi ^a (kJ mol ⁻¹) değerleri: K: kristal, Sm: simektik ve Iso: isotropik mesofaz	117
Çizelge 7.2	Homopolimer bileşikleri (10-13) faz geçiş sıcaklıkları ^a (°C) K: kristal, Sm: simektik ve Iso: isotropik mesofaz.....	122
Çizelge 8.1	İmin bileşikleri (7-8) ve salisilaldimin bileşiğini (9) 'un elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR)	133
Çizelge 8.2	İmin bileşiklerinin (7-8) ve salisilaldimin bileşiğinin (9), CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri	134
Çizelge 8.3	İmin bileşiklerinin (7-8) ve salisilaldimin bileşiğinin (9), CDCl ₃ 'de alınan ¹³ C-NMR spektrumlarının δ(HC=N) kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	135
Çizelge 8.4	Monomer bileşikleri (7-8-9) ve homopolimer bileşikler (10-11-12), CDCl ₃ 'de alınan ¹ H-NMR spektrumlarında δ(C=N) protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.....	136
Çizelge 8.5	Homopolimer bileşikleri (10-12), reaksiyon süreleri ve GPC analiz sonuçları	137

ÖNSÖZ

Tüm çalışmam boyunca bana içten ve yakın ilgisini esirgemeyen ve her türlü desteği gösteren, sahip olduğu bilgi , görüş ve tecrübesi ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında emeği geçen değerli hocam Sayın Doç.Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle polimer çalışmam boyunca bana yakın ilgisini, her türlü desteğini esirgemeyen bilgi ve görüşleri ile bu çalışmaya katkıda bulunan değerli hocam Doç.Dr.Yeşim GÜRSEL'e teşekkürlerimi sunarım.

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

Sentezlenen polimerlerin DSC ölçümlerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr. Ayfer SARAÇ'a ve araştırma görevlisi Cenk DENKTAŞ teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım sırasında sürekli birlikte çalıştığım ekip arkadaşım Neslihan COŞKUN'a, çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen araştırma görevlileri Sayın Çiğdem YÖRÜR'e ve Hale OCAK'a ve laboratuar zamanlarımı paylaştığım tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca ve hayatımın her aşamasında benden her türlü maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, beni yorulduğum anlarda yüreklendiren kardeşlerime ve yüksek lisans çalışmalarım boyunca tüm stres ve mutluluğumu paylaşan arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Sıvı kristal polimerler, sıvı kristal ve polimerlerin her ikisinin özelliklerinin birleştiği yapılar olması nedeniyle, bilimsel alanda gittikçe artan bir öneme sahiptir. Sıvı kristal polimerlerde anisotropik özellik mesogenik birimle sağlanmaktadır.

Kiral sıvı kristal polimerler, Ringsdorf'un ve çalışma arkadaşlarının yeni polimerik yapıya sahip yan zincir sıvı kristal polimerleri keşfetmesinden sonra pek çok çalışmaya konu olmuşlardır. Küçük molekül ağırlıklı mesogenik yapılar yan zincir sıvı kristal polimerlerde mesogenik birim olarak kullanılırlar. Kiral merkeze bağlı mesogenik yan gruplar kiral mesofaz göstermektedir. Sıvı kristaller ve sıvı kristal polimerlerin her ikisi de gösterge teknolojilerinde kullanılmaktadır.

Çalışmanın amacı, kiral imin ve salisilaldimin mesogen gruplar içeren sıvı kristal vinil monomerlerinin ve homopolimerlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılmasıdır.

Bu amaçla, kiral imin ve salisilaldimin mesogen gruplar içeren sıvı kristal vinil monomerleri sentezlenerek sıvı kristal davranışları incelenmiş ve başlatıcı olarak AIBN varlığında serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile homopolimerleri hazırlanmıştır.

Sentezlenen imin monomerlerinin ve polimerlerinin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak tayin edilmiştir (UV-VIS, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS). Polimerlerin molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen tüm imin monomerleri ve polimerlerinin termal ve mesogenik davranışları sırasıyla diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve polarizasyon mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

DSC ve PM sonuçları, sadece salisilaldimin monomeri ve onun homopolimerinin mesogenik yapıda olduğunu ve kiral simetrik C mesofazına sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Kiral Sıvı Kristal Polimerler, İmin, Yan Zincir Sıvı Kristal Homopolimer.

ABSTRACT

The research of the liquid crystal polymers has grown into field of science because liquid crystal polymers combine features of both polymer and liquid crystal. Liquid crystal polymers have been anisotropy because of mesogenic units.

Chiral liquid crystalline polymers have been the subject of many studies since 1978 when Ringsdorf and coworkers developed a new architecture for polymers entitled side chain liquid crystal polymers. The low molecular mesogenic units have been used in the side chain liquid crystal polymers. The mesogenic side groups bearing chiral centre have shown chiral mesophases. Liquid crystals and liquid crystal polymers have both been used in the display technology.

The aim of this work is the synthesis and characterization of liquid crystalline vinyl monomers having chiral imines and salysilaldimine mesogens and their homopolymers.

For this purpose, liquid crystalline vinyl monomers having chiral imines and salysilaldimine mesogens were synthesized and their liquid crystal behaviours were studied. New side chain liquid crystalline homopolymers of liquid crystalline vinyl monomers having chiral imines and salysilaldimine mesogens were prepared in the presence of AIBN as an initiator by using free radical polymerization route.

The structures of the synthesized monomers having chiral imine and salysilaldimine mesogens and their homopolymers have been characterized by using spectroscopic methods (UV-VIS, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS). The molecular weight of the polymers detected by using gel permeation chromatography (GPC) measurements. The thermal and mesogenic behaviours of the all synthesized monomers having imine and salysilaldimine mesogen and their homopolymers examined with differential scanning calorimetry (DSC) and polarization microscopy (PM) respectively. DSC and PM investigations of the monomers and homopolymers have shown that only salysilaldimine monomer and its homopolymers have been shown chiral smectic C mesophases.

Keywords: Chiral Liquid Crystalline Polymers, Imine, Side Chain Liquid Crystalline Homopolymer.

1. GİRİŞ

Sıvı kristaller alanında özellikle son yıllarda, ilgi çekici araştırmaları sıvı kristal polimerler üzerine yoğunlaşmıştır. Sıvı kristal polimerler yapılarındaki mesogenik birimin etkisiyle sıvı kristal özellik ve polimerik yapı nedeniyle çok yararlı ve çeşitli polimerik özelliklere sahip olurlar. Özellikle kiral grup içeren sıvı kristal polimerlerin göstermiş olduğu elektrikselsel ve optiksel özellikler nedeniyle pek çok uygulama alanına sahiptirler.

Sıvı kristal özelliğın ortaya çıkmasında, moleküler yapı ve molekülerin düzenlenmesi çok önemlidir. Düşük moleköl ağırlıklı sıvı kristaller özellikle yan zincir polimerlerde mesogenik birim olarak kullanılırlar ve polimer içerinde düzenlenerek polimer yapının sıvı kristal özellik göstermesini sağlarlar. Özellikle kiral bir grubun varlığında sıvı kristal sistemlerde moleküllerin düzenlenmesi değışebilir. Sıvı kristal bir molekülde kiral grup genellikle aromatik çekirdek üzerinde veya yan zincirler üzerinde yer alır. Kiral grup içeren sıvı kristal moleküllerin, mesogenik birim olarak yer aldıkları polimerler, göstermiş oldukları mesofaz yapıları nedeniyle oldukça önemlidirler. Özellikle kiral simetik C mesofazı gösteren bileşikler, sahip oldukları ferroelektirik özellikleri nedeniyle, gösterge teknolojileri için çok önemlidirler. Ayrıca kiral merkez sayesinde kazanılan özellikler diğerkullanım alanları içinde çok değerlidir.

Uygulamalarda aranan özellikleri nedeniyle, bu çalışmada kiral yan zincirlere sahip imin ve salisilaldimin bileşiklerinin dizaynı ve sentezi gerçekleştirilmiştir. Yeni bileşiklerin yan zincir ucundaki vinil grubu sayesinde, serbest radikal polimerizasyonu ile homopolimerlerinin sentezlenmesi ve metilmetakrilat monomeri ile kopolimerizasyonunun denenmesi ayrıca polimerizasyon ile bileşiklerin sahip olacakları yeni özelliklerin veya var olan özelliklerdeki değışimlerin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada polimer ana zincirine bağlanılan yan zincirlerdeki metilen sayısı değışiminin ve aynı zincir uzunluğuna sahip iki bileşikte, çekirdek üzerinde yer alan -OH grubunun mesomorfik özelliklere ve polimerik özelliklere olan etkileri incelenmiştir.

Yedi aşama halinde gerçekleştirilen sentez çalışmasında; (S)-2-Metilbutiltosilat'tan (1) başlanarak (S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (2) elde edilmiştir, bileşik 2'nin indirgenmesiyle elde edilen (S)-4-(2-metilbutoksi)anilin'in (3) ilgili 4-alkeniloksibenzaldehid (5) bileşimini ve 4-alkeniloksi-2-hidroksibenzaldehid (6) bileşimi ile asidik ortamdaki kondenzasyonu imin (7-8) ve mesogenik salisilaldimin (9) bileşimini verir. İmin ve salisilaldimin bileşiklerinin serbest radikal polimerizasyonu ile homopolimerizasyon reaksiyonu (10-12) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bileşiklerin metilmetakrilat ile

kopolimerizasyonu (**13-15**) denenmiştir.

Yeni sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (UV, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS) ile aydınlatılmış olup, mesomorfik özellikleri ısıtma/soğutma ünitesine sahip polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile incelenmiştir. Polimer bileşiklerinin karakterizasyonunda $^1\text{H-NMR}$, GPC ve DSC'den yararlanılmıştır.

2. SIVI KRİSTALLER

2.1 TARİHÇESİ VE GELİŞİMİ

On dokuzuncu yüzyılın ortalarında *Virchow*, *Mettenheimer* ve *Valentin* [1], sulu çözelti içerisinde polarize ışık altında garip davranışlar gösteren sinir liflerini bulmuşlardır. Yaptıkları bu çalışma ile ilk sıvı kristali gözlemlemiş olmalarına rağmen, bunun yeni bir faz olabileceğini düşünememişlerdir. 1877’de polarizasyon mikroskopunu keşfeden *Otto Lehmann* (Lehmann, 1889), bu mikroskop yardımıyla çeşitli maddelerin sıcaklık etkisiyle faz geçişlerini incelemiştir. İncelemelerinde, soğutma sırasında bazı maddelerin önce berrak sıvı halden bulanık sıvıya sonrada katı haline geçtiğini gözlemlemiştir. Fakat bu durumun sıvıdan katıya doğru geçişte kusurlu bir faz geçişi olduğunu düşünmüştür.

Sıvı kristallerin keşfi 1888’de Reinitzer tarafından yapılmıştır. *Reinitzer* (Reinitzer, 1888), Lehman gibi sıvıdan katıya geçişte oluşan bulanık sıvıyı gözlemlemiş ve bunun maddenin yeni bir fazı olduğu gerçeğini ilk defa öne sürmüştür. Reinitzer, kolesterilbenzoat’ı incelerken bu maddenin erime noktasında farklı davranış gösterdiğini, aslında kolesterilbenzoat’ın iki erime noktasına sahip olduğunu gözlemlemiştir. Kolesterilbenzoat, önce 145,5 °C ‘de eriyerek bulanık bir sıvı oluşturuyor ve bulanık sıvı 178,5 °C’de berrak bir hal alıyor. Reinitzer, ilk kez gizlemlediği bu bulanık sıvının maddenin yeni bir fazı olduğunu ortaya koymuş ve bu yeni fazı "*sıvı kristal*" olarak tanımlanmıştır [2].

Yirminci yüzyılın başlangıcında sıvı kristaller üzerinde birçok deneysel çalışma yapan *George Friedel*, [1] sıvı kristallerin elektrik alan içindeki yönelimini açıklayan ilk kişi olmuştur. 1922’de sıvı kristallerin, sıvı kristali oluşturan moleküllerin yönelimsel düzenine göre sınıflandırılmasını önermiştir. 1922 ve ikinci dünya savaşı yılları arasında *Oseen* ve *Zöcher* [1] tarafından sıvı kristal çalışmaları için matematiksel bir temel geliştirilmiştir.

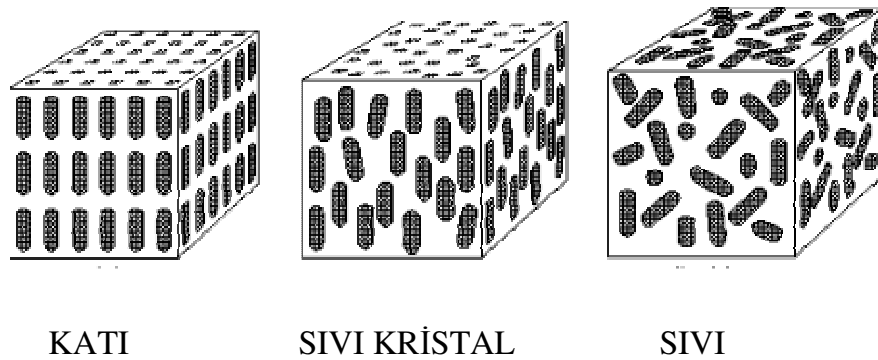
İkinci dünya savaşın başlamasından sonra pek çok bilim adamı sıvı kristallerin önemli özellikleri olduğuna inanmışlardır. 1950’lerde ABD’de *Brown*, Sovyetler Birliği’nde *Chistiakoff* ve İngiltere’de *Gray* ve *Frank* sıvı kristallere olan ilginin canlı kalmasına öncü olmuşlardır. *Maier* ve *Saupe* (W. Maier ve A. Saupe, 1960) sıvı kristallerin mikroskobik teorisini formülleştirmiş, *Frank* ve daha sonra *Leslie* ve *Ericksen* statik ve dinamik sistemler için sürem teorisini geliştirmişlerdir [1].

1968’ de RCA’li bilim adamları ilk sıvı kristal ekranı yapmışlardır. 1970’lerden itibaren sıvı kristallerin LCD (Liquid Crystal Display) olarak bilinen, yüksek içerikli düşük güçle çalışan dayanıklı düz panel göstergelerde bulunan yüksek teknolojiye sahip materyeller olarak kullanımına başlanmıştır. Özellikle minimum enerjiyle dışardan gelen uyarıcılara (magnetik, elektrik, kimyasal ya da mekaniksel) karşılık veren, nispeten güçlü polar özelliklere sahip çubuksu moleküllerin düzenlenmesiyle oluşan sıvı kristal fazların sentezlenmesine olan ilgi attırmıştır. Bunun bir sonucu olarak sıvı kristaller, son zamanlardaki elektronik materyellerin özünü oluşturmuş ve günümüzde büyük ilgi gören bir araştırma konusu haline almıştır (Goodby vd., 2001).

2.2. GENEL BİLGİ

Pek çok saf organik madde ısıtıldığında sadece *katı* → sıvı geçişi yapmaz, bunun yerine bir veya daha fazla ara faz gösterir. Katı ve sıvı fazların her ikisinin özelliğini taşıyan; katı faz düzenine ve kısmi yönelimsel düzenlerinden dolayı sıvı akışkanlığına sahip olan bu ara fazlar *sıvı kristal faz* veya yunanca ara faz anlamına gelen *mesofaz* olarak adlandırılmaktadırlar (Donino, vd., 2003; O’Hare, 1992).

Sıvı kristal bileşikler, kristal katı ve isotropik sıvı arasında bir ara özellik gösterirler. Kristal yapıdaki moleküller, boşlukta düzenli bir yerleşimdedir. Moleküllerin üç boyutlu düzende yönü ve pozisyonu belirlidir. Sıvılar bu düzene sahip değildir [3,4]. Şekil 2.1’de sıvı kristal fazın genel gösterimi görülmektedir.

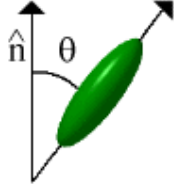


Şekil 2.1 Sıvı kristallerin genel gösterimi [4].

Sıvı kristallerle ilgili çeşitli terimler kullanılmaktadır. Sıvı kristal özellik gösteren maddelere *mesogen* denilmektedir ve bu maddeler *mesomorfizm* göstermektedir (Collings ve Hird, 2001; Donino, vd., 2003).

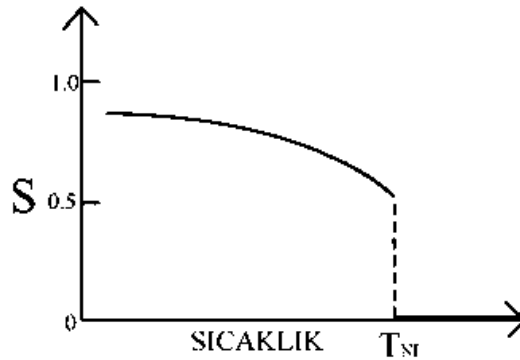
Sıvı kristal durumunun ayırt edici özelliği, moleküllerin (mesogen) **direktör 'n'** denilen ortak bir eksen boyunca yönelme eğilimleridir. Bu özellik ile sıvı kristal moleküller, kendine özgü düzeni olmayan sıvı fazdaki molekülerinden farklılık gösterirler. Katı fazdaki moleküller düzenli yapıdadırlar. Sıvı kristal moleküllerde yönelimsel düzen özelliği katı ve sıvı faz arasındadır ve bu sıvı kristal durumu ile eşanlamı kullanılan **mesogenik** durumun ilk koşuludur [1,3].

Moleküllerin yapı içinde ne kadar düzenli olduğunun ölçüsü **düzen parametresi (S)** ile tanımlanır. Genellikle düzen parametresi aşağıda gösterildiği gibi verilir [3].

$$S = (1/2) \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$


Şekil 2.2 Düzen parametresi [3].

Teta, direktör ile her molekülün uzun eksenin arasındaki açıdır. Köşeli parantez, örnekteki bütün moleküllerin ortalamasını gösterir. İsootropik sıvılarda kosinüs teriminin ortalaması sıfırdır. Bu nedenden dolayı düzen parametresi de sıfıra eşit olur. Kusursuz kristallerde düzen parametresi bire eşittir. Genel olarak düzen parametresinin değeri tam olarak sıcaklığın moleküller üzerindeki kinetik moleküler hareket etkisi nedeniyle 0,3 ve 0,9 arasındadır. Bu parametre, Şekil 2.3'de nematik sıvı kristaller için aşağıda gösterilmektedir [1,3].



Şekil 2.3 Nematik sıvı kristallerde düzen parametresinin sıcaklıkla değişimi [3].

Sıvı kristal moleküllerinin eğilimlerinin direktör boyunca yönelmesi **anisotropi** olarak bilinir [1,3]. Sıvı kristal moleküllerin yapısını açıklamak için üç farklı parametreden yararlanır:

- 1) Konumsal düzen,
- 2) Yönelimsel düzen,
- 3) Bağ yönelimsel düzeni.

Bu parametrelerden her biri sıvı kristal örneğinin hangi mertebede düzenleneceğini tanımlar. **Konumsal düzen**, moleküllerin ve molekül gruplarının birbirlerine göre konumu belirler ve ortalama molekül veya molekül gruplarının hangi mertebede geçiş simetrisini (katı maddelerin gösterdiği gibi) göstereceği ile ilgilidir. **Yönelimsel düzen**, moleküllerin direktör doğrultusunda oluşan düzenini ifade eder; moleküllerin temel uzun zincir üzerinde gösterdikleri yönelim derecesi ile ilgilidir. **Bağ yönelimsel düzen** ise zincir üzerinde yer alan düzen olmaksızın en yakın komşu moleküldeki merkezlerin zincire katılmasını tanımlar. Bu durum merkez uzunluklarına bağlı olarak uzun diziler için pek olası değildir, fakat kısa zincirler, zincir düzenine aittirler [3].

Sıvı kristal bileşikler mesofazı oluşturma şekillerine göre iki sınıfta incelenmektedir. Katı fazdan sıvı faza geçiş, sıcaklığın etkisi ile oluyor ise sıvı kristal davranışı '**termotropik**', çözücü etkisi ile gerçekleşiyor ise sıvı kristal davranışı '**liyotropik**' olarak adlandırılmaktadır (Donino, vd., 2003; O'Ohare, 1992).

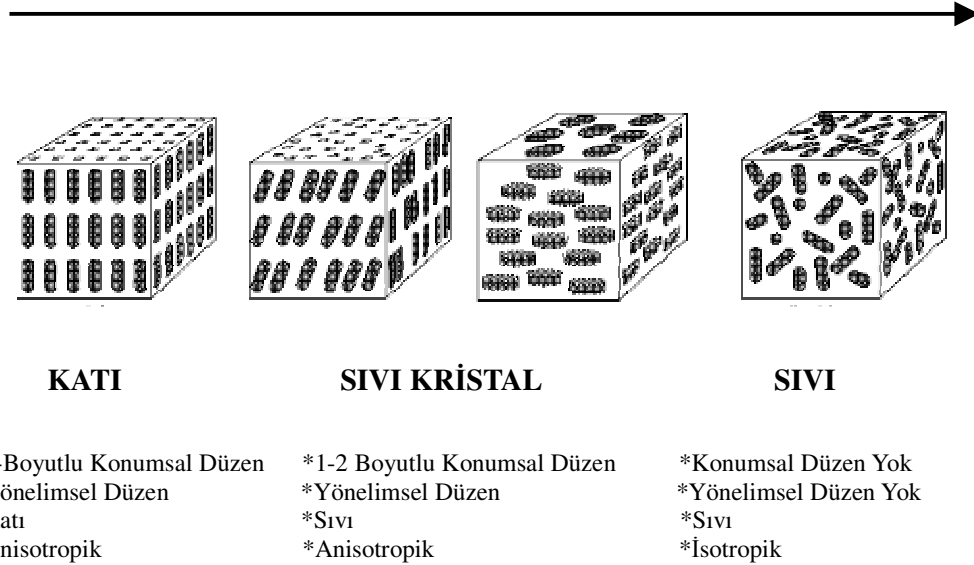
Liyotropik sıvı kristallerde mesofazın düzenlenmesi çözücü tarafından sağlanır. Bu tür moleküller için tipik örnek sabundur. Bunlar, polar hidrofilik baş grubu ve apolar hidrofobik kuyruktan oluşmuşlardır. Sıcaklık ve yüzey aktif maddenin konsantrasyonuna bağlı olarak çözücü (su gibi) ile ilgili olarak farklı tipte sıvı kristal formları oluşturabilirler. Liyotropik sıvı kristaller amfilik moleküllerden oluşmaktadırlar. Genellikle bir parçası hidrofobik veya lipofobik, diğeri ise lipofilik veya hidrofilik olarak tam zıttı bir gruptur. Anisotropi, moleküllerin farklı son gruplarından dolayı farklı çözünme özelliğine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Eğer yüzey aktif maddenin konsantrasyonu çok düşükse moleküller geliş güzel yayılırlar. Tam konsantrasyona ulaşır ulaşmaz (**kritik misel konsantrasyonu (CMC)**) amfilik moleküller, kuyruklar bir arada ve polar başları suya maruz kalacak şekilde spiral veya çubuksu düzen oluşturmak üzere bir araya gelirler. Konsantrasyonun artması ile miseller kendiliğinden örgülü yapılarına ait bağlanma düzenini kaybederler. Spiral miseller kübik düzeni tercih ederken, çubuksu miseller genellikle silindirik çubukların altıgensel düzenini gösterirler. Eğer konsantrasyon normalin üzerinde artarsa, içinde hidrofobik kuyrukların başlarının da dışarıda kaldığı sandviç şeklindeki çift tabakalı forma dönüşürler. Çift tabaka vezikül denilen 3-boyutlu boruya benzer şekle dönüşür [3].

Yaprak biçimindeki düzen amfilik olan fosfolipitler için kısmen önemlidir çünkü bu biyolojik hücre membranlarının esasıdır [3].

2.3 TERMOTROPİK SIVI KRİSTALLER

Termotropik sıvı kristallerde mesofaz ısı etkisiyle oluşur. Sıvı kristal bileşiklerin ısı etkisi ile üç boyutlu düzene sahip, anisotropik katı kristal halden düzensiz isotropik sıvıya geçişte mesofaz oluşumunu aşağıda Şekil 2.4’de gösterilmektedir [5].

SICAKLIK



Şekil 2.4 Termotropik sıvı kristallerin genel gösterimi [5].

Maddenin katı fazdan mesofaza geçiş sıcaklığı '*erime noktası*', mesofazdan isotropik sıvıya dönüştüğü sıcaklık '*berraklaşma (clear) noktası*' olarak adlandırılmaktadır (Donino, vd., 2003; Espinet vd., 1992).

Termotropik sıvı kristaller termal olarak kararlı olup olmadıklarına göre ikiye ayrılırlar. Sadece isotropik sıvının soğutulması ile oluşan termodinamik olarak kararsız mesofazlara *monotropik faz* denir. Hem katı kristalin sıcaklığının artması ile, hem de isotropik sıvının sıcaklığının düşmesi ile oluşan termodinamik olarak kararlı mesofazlara ise *enansiyotropik faz* denir. Enansiyotropik faz kristalin erime noktası ile berraklaşma noktası arasında yer alır (Donino, vd., 2003; Espinet vd., 1992).

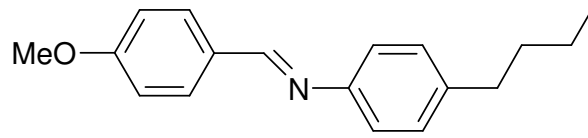
Termotropik sıvı kristaller molekül geometrilerine göre iki gruba ayrılırlar:

- 1) Kalamitik sıvı kristaller
- 2) Diskotik sıvı kristaller.

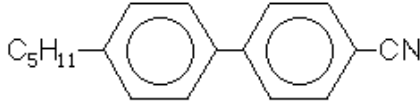
Bunlardan en geniş inceleme alanına sahip olan kalamitik sıvı kristallerdir.

2.3.1 KALAMİTİK SIVI KRİSTALLER

Kalamitik sıvı kristaller çubuksu molekül geometrisine sahip mesogenlerdir. Bu tip mesogenler ilk keşfedilen ve ticari özelliklerinden dolayı en çok araştırılan gruptur. 1969 yılında oda sıcaklığında sıvı kristal özellik gösteren ilk bileşik 4-metoksibenziliden-4'-butilanilin (MBBA) sentezlenmiştir. Daha sonra optikçe ve kimyasal olarak kararlı olan siyanobifenil bileşikler keşfedilmiş ve bunların ilki olan 4-Pentil-4'-siyanobifenil (5CB) 1973 yılında sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yapıları ve faz geçiş sıcaklıkları Şekil 2.5'de gösterilmiştir [5] (Collings ve Hird, 2001).



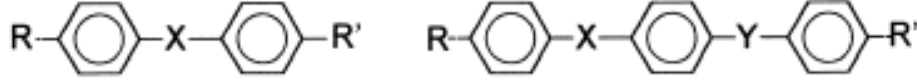
MBBA (K 22 °C N 47 °C *Iso*)



5CB (K 18 °C N 36°C *Iso*)

Şekil 2.5 5CB ve MBBA'nın yapıları ve faz geçiş sıcaklıkları [5].

Tipik kalamitik mesogenler anisotropik karakteri sağlayan sert bir çekirdek ünitesi, sıvı kristal fazdaki kararlılığı sağlayan esnek yan zincirlerden oluşur. Bu gruplar aşağıda Şekil 2.6'de gösterilmiştir (Collings ve Hird, 2001).



X, Y: Bağlantı grupları

R, R': Esnek yan zincirler

Şekil 2.6 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı (Baron ve Stepto, 2002).

Esnek Yan Zincirler:

R: Yan zincirler genellikle alkil grupları (C_nH_{2n+1}), alkiloksi grupları ($C_nH_{2n+1}O$), alkenil grupları (C_nH_{2n-1}) veya alkeniloksi ($C_nH_{2n-1}O$) gruplarından biri olabilir. Sıvı kristallerin mesofaz oluşumlarında ve faz geçişlerine yan grupların esneklik ve uzunluğunun etkisi vardır. Genellikle homolog bileşiklerde "n" sayısı küçük ise mesogenik faz gözlenemez, "n" sayısı yükseldikçe monotropik sıvı kristal faz gözlenir. "n" Sayısının yeteri kadar artması ile enansiyotropik nematik faz ve ardından simetik mesofaz gözlenir. Bileşikte yan zincirdeki "n" sayısının artması yani zincire eklenen karbon sayısının artması ile daha yüksek geçiş sıcaklıkları gözlenir (Wang ve Zhou, 2004).

R': Genellikle bu gruplar alkil, alkiloksi, siyano, nitro, isosiyanat, sülfid ve halojenürlerden (F, Cl, CF_3 ve OCF_3) biri olabilir. Bu gruplar öncelikli olarak dielektrik anisotropi ve refraktif indeks oluşumuna neden olmaktadır (Wang ve Zhou, 2004).

Eğer yan gruplardan biri kiral bir merkez ile yer değiştirmiş ise, kiral nematik ve simetik mesofazların oluşumuna neden olur. Bu durum sıvı kristal bileşiklerin pek çok fiziksel özelliğini değiştirir (Wang ve Zhou, 2004).

Aromatik Çekirdekler:

Pek çok kalamitik sıvı kristal bileşik iki veya daha çok aromatik halkadan oluşur. Bu aromatik çekirdekler çoğunlukla fenil, sikloheksan, doymamış bifeniller, terfenil veya bunların çeşitli bileşimleridir. Daha uzun çekirdek yapısı daha yüksek erime sıcaklığına neden olur (Wang ve Zhou, 2004).

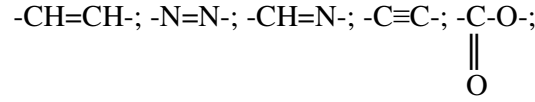
Bağlantı Grupları:

Bağlantı grupları faz geçişlerine ve fiziksel özelliklere olan etkileri nedeniyle çok önemlidirler.

Genellikle çalışılan bağlantı grupları;

- 1) Doymamış gruplar; Etilen (C_2H_4) gibi,

- 2) Esterler,
 3) İkili veya üçlü bağ içeren doymamış gruplar; sitilben, azo, Schiff bazları, asetilen veya diasetilen gibi...



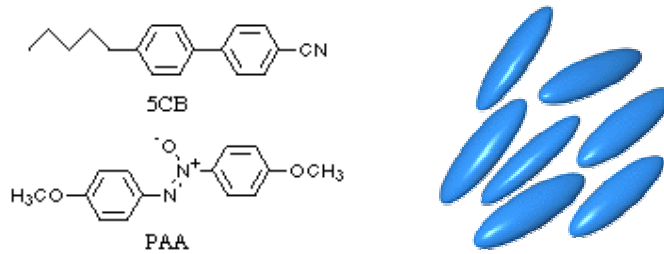
Aromatik çekirdek üzerinde 2-, 3- veya 4- pozisyonundaki hidrojen yerine siyano, floro veya kloro polar gruplarından birinin substitusyonu, sıvı kristal bileşiğin fiziksel özelliklerinin değişmesine ve yeniden düzenlenmesine neden olur. Çoğunlukla substitue olmuş aromatik çekirdek içeren bileşiklerin sıvı kristal özellikleri, substitue olmamış analoglarına oranla belirgin bir şekilde değişebilir (Wang ve Zhou, 2004).

Sıvı kristal bileşiklerin kendi kendine organize olabilmesi için gerekli olan temel öge, düzen ve hareketliliğin bileşimidir. Sıvı kristal sistemlerin hareketliliği, esnek yan zincirler olarak adlandırılan molekül yada molekül parçalarının genlik hareketiyle sağlanır. Moleküler düzen ise, yönelimsel ve pozisyonel olmak üzere iki öğeden meydana gelir. Pozisyonel düzen başlıca amfilik ve özel çekici kuvvetler etkisi ile oluşur. Bu kuvvetler moleküllerin kendi kendini düzenlemesine yardımcı olurlar (Tscheirske, 2001).

Kalamitik sıvı kristaller *Nematik* ve *Smektik* olmak üzere iki tip faz gösterirler.

2.3.1.1 Nematik Fazlar

Nematik faz (N), kalamitik sıvı kristallerin en az düzenli formudur. En basit mesofazdır. Yunanca nematos (iplik) kelimesinden türetilmiştir. Nematik sıvı kristal fazlarında moleküller konumsal düzene sahip değildirler fakat belli bir yöne yönelme eğilimindedirler. En akışkan mesofazdır ve bu özelliği ile isotropik faza en benzeyen mesofazdır (Collings ve Hird, 2001). Nematik mesofazın genel gösterimi Şekil 2.7'de görülmektedir.



Şekil 2.7 Nematik mesofa gösteren iki bileşik (5CB ve PAA) ve moleküllerin nematik fazdaki düzeni gösteren bir model [6].

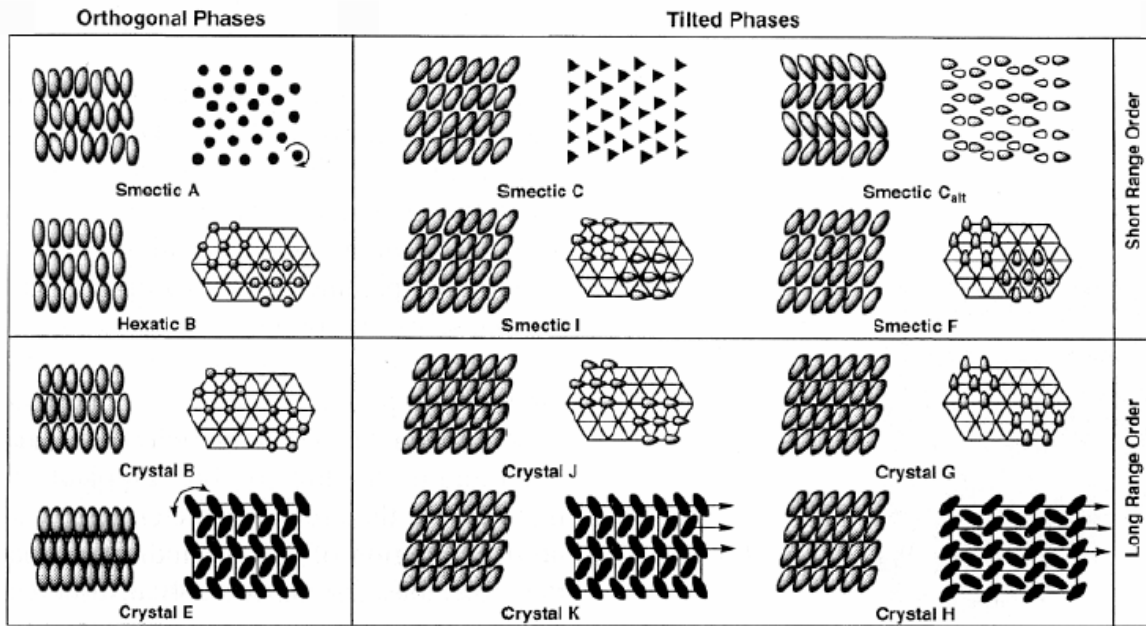
Nematik sıvı kristal mesofaz diskotik moleküllerde de meydana gelebilir. Her iki tip nematik fazda benzer optiksel tekstür gözlenmesine rağmen, bu iki nematik faz birbirleri ile karışmaz (Collings ve Hird, 2001) [6].

2.3.1.2 Simektik Fazlar

Simektik mesofaz (Sm), nematik mesofazdan daha düzenli bir mesofaz yapısıdır. Yunanca smetos (sabun) kelimesinden türetilmiştir. Simektik mesofaz, kalamitik sıvı kristal materyallerinin belirgin bir mesofazıdır. Bu fazdaki moleküller, tabakalar veya düzlemler şeklinde belirli bir doğrultuya göre yönelmişlerdir. Düzenin artması simektik durumun nematik'e göre daha fazla katıya benzediği anlamına gelir (Collings ve Hird, 2001) [6].

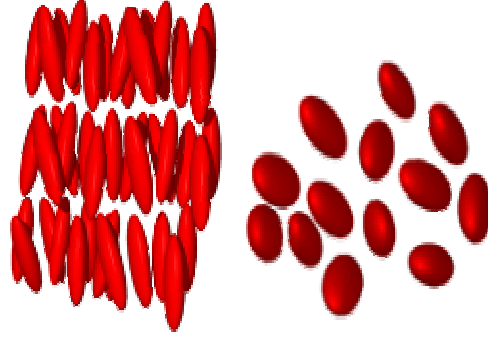
Simektik mesofazlarda moleküller birbirlerinden ve çeşitli tabakalardan etkilenirler. Bu nedenle 3-boyutlu düzen çok nadir de olsa görülür. Bu yüzden simektik fazlar, üç boyutta uzun eksenleri boyunca sıralanmış, konumsal düzene sahip, akıcılığı olmayan kristal simektikler ve daha az düzenli ve sıvı kristal olan gerçek simektik sıvı kristaller olarak sınıflandırılabilir. Simektik mesofazlarda faz geçişi düzenliden az düzenliye doğrudur (Collings ve Hird, 2001) [6].

Simektik mesofazlar, bileşiği oluşturan moleküllerin tabaka normaline göre eğimli olup olmamalarına göre sınıflandırılabilir. Şekil 2.8'de farklı simektik mesofazlardaki farklı düzenlenmeler gösterilmektedir. Alfabetik olarak 12 tane faz tanımlanmıştır. Fakat en belirgin mesofazlar A, B, C dir (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 2.8 Simektik mesofazlarda moleküllerin düzeninin gösterimi (Demus, vd., 1998)

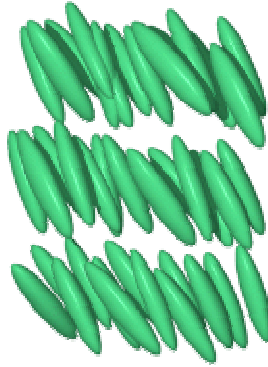
Simektik A mesofazında direktör (n) simektik düzleme dikey doğrultudadır. Tabakalar içinde belirli bir konumsal düzen yoktur (Collings ve Hird, 2001) [6]. Şekil 2.9’da simektik A tabakalarının düzenlenmesi görülmektedir.



Şekil 2.9 Simektik A tabakaların düzenlenmesi [6].

Simektik B mesofazında ise moleküller direktör doğrultusunda dikey yönelirler ayrıca moleküller tabakalar içinde altıgen oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Simektik B mesofazı simektik A’ya göre daha düzenli bir formdur (Collings ve Hird, 2001) [6].

Simektik C mesofazında moleküller simektik A mesofazındaki gibi düzenlenmiştir. Fakat moleküller direktör doğrultusuna göre belirli bir açıda yönelirler (Collings ve Hird, 2001) [6]. Şekil 2.10’da simektik C tabakaların düzenlenmesi gösterilmektedir.



Şekil 2.10 Simektik C tabakaların düzenlenmesi [6].

Hegzogonal yapıdaki simektik B mesofazının **simektik F** ve **simektik I** olmak üzere iki analogu vardır. Bu fazlarda moleküller simektik B mesofazındaki gibi düzlem içinde hegzagonal oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Fakat moleküller direktör doğrultusunda

simektik C mesofazında olduğu gibi simektik düzlemin normaline göre belirli bir açıda düzenlenirler (Collings ve Hird, 2001).

Kristal simektikler ara fazdır fakat sıvı kristal özellik göstermezler. Bu önemli ara fazlar kristal yapıdadır ve akışkan değildirler. **Kristal B** hekzagonal yapıda ve 3 boyutlu düzendedir. Kristal E fazı, sınırlı dönmesiyle herringbone-benzeri hegzagonal örgüden meydana gelir. meydana gelir. **Kristal J** ve **G** fazları kristal B fazının analogudur. **Kristal K** ve **H** fazlarında kristal E fazının eğimli analogudur (Collings ve Hird, 2001).

2.3.2 DİSKOTİK SIVI KRİSTALLER

Disk şeklindeki moleküller de sıvı kristal özellik gösterebilirler. Gennes bu ihtimalden ünlü kitabı ‘Sıvı Kristal Fiziği (Gennes,1974)’de bahsetmiştir. Bundan birkaç yıl sonra Chandrasekhar (Chandrasekhar vd.,1977) başarılı şekilde ilk diskotik sıvı kristalleri sentezlemiştir.

Diskotik sıvı kristallerde moleküller sert, düz çekirdek ünitesi ve çekirdeği çevrelemiş esnek yan zincirlerden oluşurlar. Diskotik sıvı kristallerde genellikle çekirdek ünitesi aromatiktr, trifenil veya ftalosiyonin gibi aromatik çekirdekler bunlara örnektirler. Molekülün diskotik geometrisini sağlamakta çoğunlukla simetrik çekirdek ve uygun sayıda yan zincir kullanılır. Kalamitik mesogenlerde olduğu gibi, yan zincir ve çekirdeklerdeki farklılaşma molekülün fiziksel özelliklerine büyük ölçüde etki eder. Diskotik sıvı kristal molekülleri uzunluk, diskin yüksekliği ve genişliği, çapları bakımından büyük farklılıklar gösterebilirler. Bu durum diskotik moleküllerde anisotropiye neden olur [1,6] (Baron ve Stepto, 2002).

Diskotik molekül geometrisine sahip sıvı kristaller, çoğunlukla kolumnar ve nematik diskotik fazları gösterirler. Şekil 2.11’de kolumnar faz gösteren diskotik sıvı kristallere örnekler verilmiştir.Şekil 2.12’de kolumnar diskotik fazın düzenlenmesi gösterilmektedir.



R: Alkil; alkoksi; alkanoyl....gibi gruplar.

Şekil 2.11 Diskotik mesomorfizm gösteren bileşiklere örnekler (Baron ve Stepto, 2002).



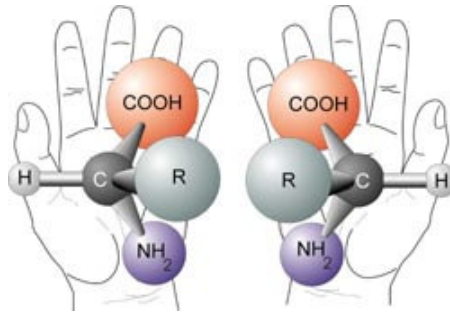
Şekil 2.12 Kolumnar Diskotik Faz [6].

3. KİRAL SIVI KRİSTALLER

3.1 KİRAL SIVI KRİSTAL BİLEŞİKLERİN YAPISI

Sıvı kristallerde kiralite, geniş, karmaşık ve önemli araştırma alanlarından biridir. Özellikle kiral mesogenlerin kullanıldığı sıvı kristal göstergelerin (Liquid Crystal Display, LCD) TV ve bilgisayar ekranlarında CRT'lerin (Catot Ray Tube) yerine kullanımının, büyüklük, güç tüketimi, ağırlık ve incelik açısından avantajlı olduğunun anlaşılması, teknolojik uygulamalar açısından kiral sıvı kristallerin önemini arttırmış ve bu konudaki araştırmaların yoğunlaşmasını sağlamıştır (Aoki vd., 2003).

Kendi ayna görüntüsü ile üst üste çakışmayan herhangi bir cisme *kiral* adı verilir. Bu Yunanca cheir "el" kelimesinden gelmektedir. Sağ ve sol eldeki durum bu moleküller için de geçerlidir. Bu bileşikler asimetrik bir merkeze sahiptirler. Bir bileşik ve o bileşiğin ayna görüntüsü olan bileşik birbirinden farklı bileşiklerdir. Birbirinin ayna görüntüsü olan bu bileşikler *enansiyomerler* olarak adlandırılırlar. Kiral bir molekülün en önemli yapısal özelliği, tetrahedral sp^3 bir karbon atomuna dört farklı grubun bağlanmış olmasıdır. Dört farklı grubun bağlanmış olduğu karbon atomuna *asimetrik karbon atomu* yada *kiral karbon atomu* adı verilir. Şekil 3.1'de kiral bir amino asidin genel gösterimi görülmektedir (Collings ve Hird, 2001; Fessenden, vd., 2001) [7].



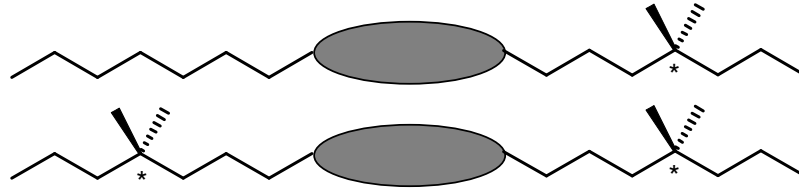
Şekil 3.1 Kiral bir amino asidin genel gösterimi [7].

Üst üste çakışmazlık yani kiralite özelliklerin dışında, enansiyomerlerin yapıları aynıdır. Bu nedenle bu bileşiklerin hemen hemen tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri aynıdır. Örneğin; saf enansiyomerlerin erime ve kaynama noktaları aynıdır. Fakat enansiyomerlerin diğer

asimetrik bileşiklerle etkileşimleri ve polarize ışık karşısında davranışları birbirinden farklıdır. Düzlem polarize ışık tek bir enantiomer içeren çözeltiden geçirilirse, ışığın polarizasyon düzlemi ya sağa ya da sola çevrilir. Düzlem polarize ışığın polarizasyon düzlemini çeviren bir bileşik optikçe aktiftir (Collings ve Hird, 2001; Fessenden, vd., 2001).

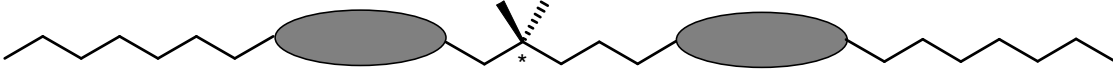
Günümüzde son dönemde yapılan sıvı kristal araştırmalarında, sıvı kristal moleküllerindeki kiralite çok önemlidir. Kiral nematik (N^*) faz ve kiral ferroelektrik simetik C^* fazı gösteren kiral materyallerin çok çeşitli uygulanma alanları vardır (Collings ve Hird, 2001).

Çok çeşitli yapıda kiral nematik sıvı kristal bileşik vardır. Kiral sıvı kristaller, çekirdeklerine ve kiral merkezlerine göre 3 grupta toplanabilirler. Birinci grup bileşiklerde kiral merkez yan zincirler üzerindedir ve bir veya daha fazla kiral yan zincir sert sıvı kristal çekirdeğine bağlanmıştır. Birinci grup materyaller en sık karşılaşılan kiral nematik sıvı kristal bileşikleridir. Çünkü diğer grup bileşiklere göre kolaylıkla ve hazır bulunan uygun kimyasal başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler (Demus vd., 1998).



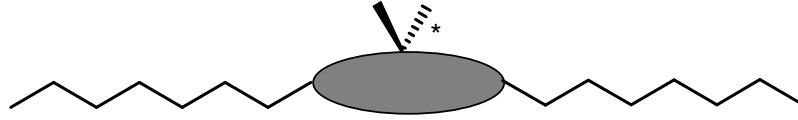
Şekil 3.2 Birinci grup kiral sıvı kristaller; kiral merkez sıvı kristal çekirdeğinin yan zincirleri üzerindedir.

İkinci grup yapıda, kiral merkez iki sıvı kristal çekirdek birimleri arasında bulunur ve yapı dimerleşmiş ya da çiftleşmiş bir moleküle benzer. Kiral merkezi taşıyan esnek zincirin uzunluğu değiştirilerek mesomorfik özelliklerde değişiklik yapılabilir. Ayrıca bu tip kiral sıvı kristallerde, polarize olabilen çekirdek birimleri (sp^2 -hibridize karbon iskeleti) apolar bir kısım (sp^3 hibridize karbon iskeleti) tarafından ayrılmıştır, bu nedenle çekirdeklerin etkin konjugasyonu önlenir ve oluşabilecek herhangi bir sıvı kristal özelliği kararsız hale gelir (Demus vd., 1998).



Şekil 3.3 İkinci grup kiral sıvı kristaller; kiral merkez iki sıvı kristal çekirdeği arasındaki esnek zincir üzerindedir.

Üçüncü ve sonucı grup yapıda kiral merkez etkili sıvı kristal çekirdeğin üzerinde bulunur. Bu materyallerde asimetri, çekirdekteki kiral bir atomla veya belirli özellikte yapıya sahip büyük moleküller ile sağlanır (Demus vd., 1998).



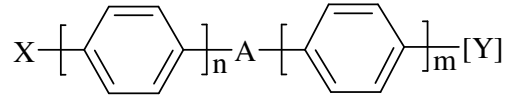
Şekil 3.4 Üçüncü grup kiral sıvı kristaller; kiral merkez sıvı kristal çekirdeği üzerindedir.

Pek çok kiral sıvı kristal bileşiğin yapısı bu üç grupta sınıflandırılabilir. Bu bileşiklerin kiral nematik veya simetrik fazları göstermeleri, araştırmalarda birinci derece önemlidir. Kiral nematik faz gösteren bazı bileşikler uygulamalarda önemli olan ferroelektrik özelliğe sahiptir (Demus vd., 1998).

3.1.1 Birinci Grup Kiral Sıvı Kristaller

Elektro-optik sanayinin gelişimi ile birlikte bu alanda kullanılan materyallere ilgi artmıştır. Özellikle uygulamalarda aranan özellikteki sıvı kristal malzemelerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Uygulamalarda kullanılan materyallerde sıklıkla karşılaşılan sorunlara karşı, kiral nematik faz gösteren bileşiklerin kullanılması, pratik ve kullanışlı çözümler sunmuştur. Son zamanlarda nematik özellik gösteren yeni kiral materyallerin arayışına gidilmiştir. Çünkü bu maddelerin yapıları ve mesofaz aralıkları uygun karışımların oluşturulmasını mümkün kılar (Demus vd., 1998).

Birinci grup olarak sınıflandırılan kiral kalamitik molekül geometrisine sahip sıvı kristal bileşikleri başlıca üç grup altında toplayabiliriz. Genel yapısı Şekil 3.5'de verilen bu materyaller, azobenzen türevleri, azometin bileşikleri (Schiff bazları) ve fenil, bifenil esterleridir (Demus vd., 1998).



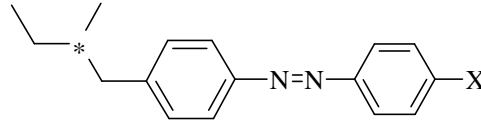
X ve Y = alkil veya alkoksi (kiral veya rasemik)
n ve m = 1 veya 2; A = (-N=N-), (-CH=N-) veya (-CO₂-)

Şekil 3.5 Birinci grup bileşiklerin genel yapısı (Demus vd., 1998).

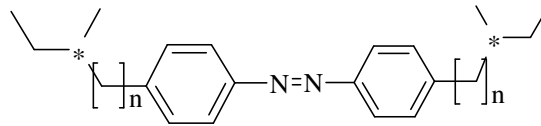
Merkezdeki bağlantı grubu, moleküllerin doğrusal yapıda olmasını sağlar, polarizasyon yapabilme yeteneğinin artmasına (aromatik halka içinde konjugasyona izin vererek) ve yapının kararlılığının sağlanmasına neden olur. Bazen merkezdeki bağlantı grubu, bazı mesogen gruplarında dayanıksızlığa neden olabilir (Demus vd., 1998).

3.1.1.1 Azobenzen Türevleri

Azo bağlantı gruplarını kullanmak sıvı kristal kimyasının en iyi bilinen konusudur. Kimya literatüründe bu sınıfa giren yüzlerce kimyasal bileşik vardır. Substitue aril, diazonyum tuzları ve uygun substitue benzoid bileşikleri azo çift bağ oluşum reaksiyonunu veren bileşiklerdir. Azobenzen bileşiklerinin genel yapısı ve özellikleri Şekil 3.6'da verilmiştir (Demus vd., 1998).



X = OC₅H₁₁; K 31.8 °C N* 65.6 °C Iso
X = OC₆H₁₃; K 35.9 °C N* 58.2 °C Iso
X = CN; K 69°C Iso



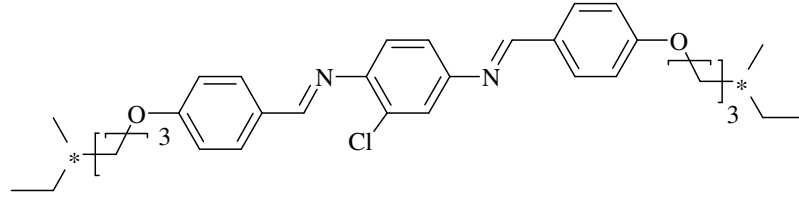
n = 0, 1, 2, 3

Şekil 3.6 Seçilmiş azobenzen bileşikleri ve mesofaz geçişleri (Hsu ve Dolphin, 1977; Demus vd., 1998).

3.1.1.2 Azometin (Schiff Bazları) Türevleri

Azometin grubu (veya Schiff bazları) azo bağlantı gruplarına benzerdir. Bu grubun mesogenlerde çok çeşitli şekilleri kullanılmıştır. Bu bileşikler ilk sentezlenen kiral nematik materyallerdir (Demus vd., 1998).

İki halkalı azometin bileşikleri diğer azometin bileşiklerine göre daha düşük termal kararlılığa sahip kiral nematik faz gösterirler. Fakat bu durum mesofaz aralığı daraldığında değişiklik gösterebilir. Buna Şekil 3.7’de gösterilen bileşikler örnektir (Demus vd., 1998).



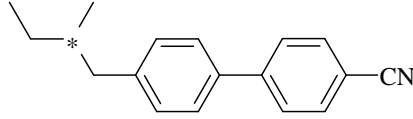
K 50 °C (SmX^* 43.5 °C) N^* 146 °C Iso

Şekil 3.7 Azometin bileşiği ve faz geçişleri (Castellano vd, 1974).

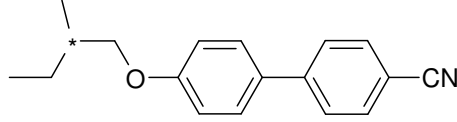
Şekil 3.7’de örneği gösterülen üç halkalı kalamitik bileşikler yüksek termal kararlılığa sahiplerdir. Kiral grup ile nematik mesofaz çok büyük oranda optik özellik kazanmıştır (Demus vd., 1998).

3.1.1.3 Fenil, Bifenil, Terfenil ve Pentil Etil Bifenil Bileşikleri

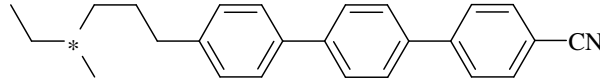
Azo ve azometin türevlerinin bazılarının çok düşük termal faz kararlılığına sahip olması nedeniyle 4-alkil-, 4-alkiloksi- ve 4-siyonobifenil bileşikleri sentezlenmiştir. Şekil 3.8’de bu yapılara örnek verilmiştir (Demus vd., 1998).



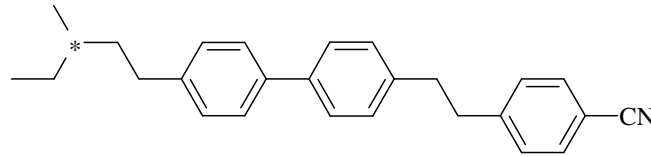
K 4 °C (*SmA** - 54°C *N** -30°C) *Iso*



K 53.5 °C (*N** 9 °C) *Iso*



K 120 °C *SmA** 163 °C *N** 186 °C *Iso*



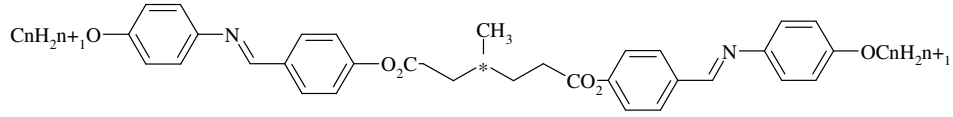
K 91.6 °C *N** 110.8 °C *Iso*

Şekil 3.8 4-Siyonabifenil bileşikleri ve mesofaz geçişleri (Gray ve Donell, 1976).

3.1.2 İkinci Grup Kiral Sıvı Kristaller

İki sıvı kristal çekirdeği taşıyan ve esnek alana sahip benzer yapıdaki akiral bileşikler günümüzde daha iyi bilinmektedir. Esnek alanın uzunluğuna bağlı olarak çok çeşitli geçiş sıcaklıkları gösterirler. Bu bileşikler genellikle simetrik mesofazlara sahiptirler (Demus vd., 1998).

Bu grup kirale materyallerin, merkezlerinde değişik uzunluktaki esnek bağlantıları nedeniyle sterik olarak hareketleri sınırlı değildir ve sıvı kristal sistemlerinde rastgele düzenlenebilirler. Bu özelliklerine rağmen bu bileşikler ilgi çekici olmaya devam etmektedir. İkinci grup bileşiklere bir örnek Şekil 3.9’da verilmiştir (Demus vd., 1998).



n = 2: *K* 156.3 °C *N** 236.6 °C *Iso*
 n = 4: *K* 154.6 °C *Sm1* 158.5 °C *Sm2* 169.3 °C *N** 210.9 °C *Iso*
 n = 6: *K* 122.8 °C *Sm1* 140.0 °C *Sm2* 174.7 °C *SmA** 190.0 °C *N** 195.5 °C *Iso*

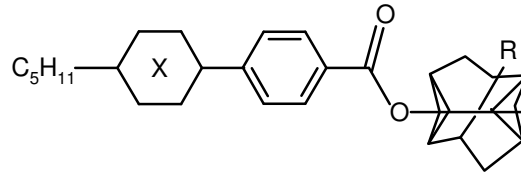
Şekil 3.9 İkinci grup kiral bileşiklere örnek ve mesofaz geçişleri (Demus vd., 1998).

3.1.3 Üçüncü Grup Kiral Sıvı Kristaller

Bu sınıftaki kiral mesogenler yapısal olarak alışılmadık ve ilginç sıvı kristal materyalleri içermektedir. Bu yapıda kiralite, çekirdekte bulunan kiral atomlardan veya çekirdeğin oluşturduğu büyük moleküler asimetriden kaynaklanır. Kiral merkezin etrafındaki gurupların etkileri kiral sistemin kararlılığını artırılabilir. Kiralitedeki bu artış çeşitli yollarla ortaya konulabilir. Örneğin heliks adım uzunluğunun kısalması ya da kendiliğinden kiral dopant polarizasyonunun artışı şeklinde olabilir (Demus vd., 1998).

Bu sınıfa giren bazı bileşikler; twistanol (trisiklo [4,4,0,0^{3,8} dekan] türevleri, sikloheksiliden etanonlar, kiral oksiranlar, kiral 1-3-dioksilan-4-on'lar, süstitüe stilben oksidleri, kiral dioksinil türevleri ve sikloheksanlardır Bu sistemlerin çoğu kiral nematik faz gösterir fakat bunların kullanım alanları bazı nedenlerden dolayı sınırlıdır. Çünkü bunların sentezi pahalıdır ve genellikle son ürün fotokimyasal ve kimyasal olarak kararsızdır (Demus vd., 1998).

Bu tip bileşiklere örnek olarak (R)-(+)-8-twistan türevlerin mesomorfik davranışları Şekil 3.10'da verilmiştir.



X: Ph; R: C₃H₇; *K* 94.2 °C *N** 119.2 °C *Iso*
 X: Ph; R: C₅H₁₁; *K* 71.8 °C *N** 126.4 °C *Iso*
 X: Ch; R: C₅H₁₁; *K* 65.0 °C *N** 124.7 °C *Iso*

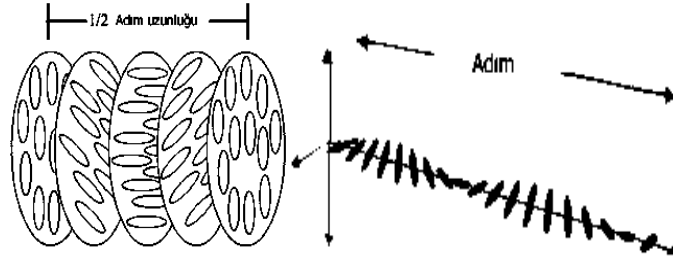
Şekil 3.10 (R)-(+)-8-twistan türevlerin mesomorfik davranışları (Demus vd., 1998).

3.2 KİRAL SIVI KRİSTAL BİLEŞİKLERİN GÖSTERDİĞİ MESOFAZLAR

3.2.1 Kiral Nematik (Kolesterik) Faz

Kiral nematik fazın gözlemlendiği ilk maddeler kolesterol türevleri olduğu için, bu faz *kolesterik faz* olarak adlandırılmıştır. Günümüzde kiral nematik faz (kolesterik fazın) gösteren çok farklı tipte kiral maddeler vardır.

Kiral nematik sıvı kristaller heliks yapısı gösterirler. Molekül içi bağlarla aralarında küçük bir açı ile sıralanmış kiral merkezler içeren tipik mesogenlerdir. Moleküller kendi içlerinde dönerek bir sarmal oluştururlar Şekil 3.11’de kiral nematik fazın genel yapısı ve heliks adımı gösterilmektedir (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 3.11 Kolesterik faz heliks adımı [3].

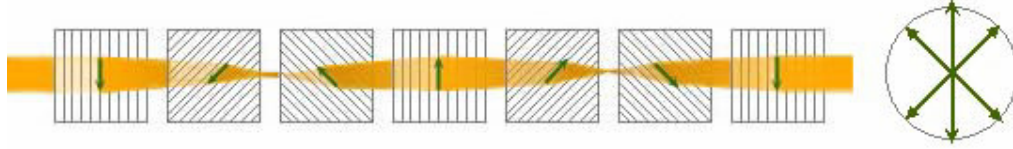
Kolesterik mesofazın önemli özelliği '*heliksel yapı*'dır. Yapı yönlenme direktörünün sarmal içindeki bir tam dönüşünde aldığı mesafe olarak tanımlanır. Heliksel yapı, heliks adım aralığına eşit, görünür bölge spektrumunda dalga boyuna denk gelen rengi seçici biçimde yansır. Heliks adım uzunluğu sıcaklığa bağlıdır. Bundan dolayı yansıtılan renkte sıcaklığa bağlıdır (Collings ve Hird, 2001) [3].

Kiral nematik fazların dairesel polarize ışığı seçimli yansıtılması, olağanüstü optiksel rotasyon, dairesel dikroizm gibi çok önemli ve ilginç optiksel özellikleri vardır (Whang ve Zhou, 2004).

3.2.2 Kiral Simektik Faz

Kiral simektik mesofazlarda simektik düzlemler direktör doğrultusunda belirli bir açıyla yönlenirler fakat kiral nematik fazdan farklı olarak tabakalar dönerek heliksel yapıyı oluştururlar. Mesofaz direktörü tabakalara paralel veya dik değildir. Bir tabakadan diğerine dönerler. Tabakadan tabakaya dereceli geçişle heliks tamamlanır. Heliks adımı kiral nematiklerde olduğu gibi sıcaklığa bağlıdır. Fakat ısının etkisi tam tersidir. Sıcaklık artıkça açı

küçülür adım boyu uzar. Isı azaldıkça eğim büyür yani adım kısalmır (Collings ve Hird, 2001) [3].

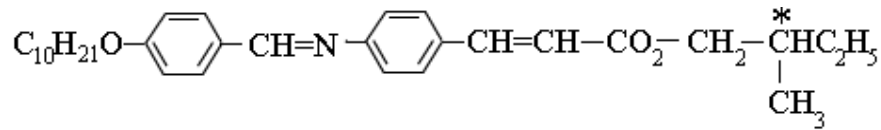


Şekil 3.12 Simektik C* fazının şematik gösterimi [3].

En sık gözlemlenen kiral simektik mesofaz, simektik C* (SmC*)'dir. Simektik C* mesofazında düzlemler direktör doğrultusunda belirli açıyla yönlenirler ve bu açının tabakadan tabakaya dönmesi ile sarmal yapı oluşur. Şekil 3.12'de Simektik C* fazının şematik gösterimi görülmektedir (Collings ve Hird, 2001) [6].

Farklı tipte kiral simektik sıvı kristal fazları vardır. Bunlara örnek olarak simektik I*, simektik F*, simektik J*, G*, K* ve H* fazları gösterilebilir. Bu fazlar bileşiği oluşturan moleküllerin moleküler kiralitesinden kaynaklanır. Hepsinde heliksel yapı korunur (Collings ve Hird, 2001).

Ferroelektirik Sıvı Kristaller: İlk kiral simektik C mesofazı gösteren bileşik 1933 yılında sentezlenmiştir. Fakat bu maddelerin ferroelektirik özellikleri 1974 yılına kadar anlaşılammıştır. Ferroelektirik sıvı kristaller ilk olarak **Meyer** tarafından 1975 yılında sentezlenmiştir. İlk düşük molekül ağırlıklı ferroelektirik özellik gösteren sıvı kristal bileşik p-desiklobenziliden-p'-amino-2-metilbutilsinamat'tır (DOBAMBC). Bileşiğin yapısı ve faz geçiş sıcaklıkları Şekil 3.13'de gösterilmiştir (Varga vd., 1999) [3].



p-Desiklobenziliden-p'-amino-2-metilbutilsinamat (**DOBAMBC**)

$K\ 76\ \text{C}^\circ$ ($SmB\ 63\ \text{C}^\circ$) $SmC^*\ 92\ \text{C}^\circ$ $SmA\ 117\ \text{C}^\circ$ Iso

Şekil 3.13 DOBAMBC bileşiğinin yapısı ve faz geçiş sıcaklıkları [6].

Kiral simetik mesofazlar içinde en ilginç olanlar kiral simetik C mesofazıdır. Özellikle kiral simetik C fazı kendiliğinden oluşan polarizasyona sahiptirler. Bu durum kiral simetik C mesofazının göstermiş olduğu ilginç ferroelektirik, antiferroelektirik ve ferrielektirik davranışlardan kaynaklanmaktadır. Bu fazı gösteren bileşiklerin elektronik ve fiziksel özellikleri elektiriksel alan içerisinde değişmektedir. Bu nedenden dolayı bu mesofazı gösteren bileşikler elektroaktif malzemeler ve elektro optik göstergeler için kullanılabilme potansiyeline sahip eşsiz malzemelerdir (Varga vd., 1999).

Ferroelektirik bir maddenin en önemli özellikleri, genellikle çok yüksek dielektirik sabite sahip olmaları, dış bir elektirik alan uygulanmadan doğal bir polarizasyona sahip olmaları, dielektirik değerlerin sıcaklığa bağlı olarak değişebilmesi, polar yapılar olmalarından kaynaklanan özellikleridir (Varga vd., 1999).

Ferroelektirik sıvı kristallerin sahip oldukları geniş alanda oluşan polarizasyon, dielektirik anisotropi, düşük molekül ağırlıklı simetik fazlara göre düşük vizkozite, ferroelektirik özelliğin çok geniş sıcaklık aralığında görülmesi özellikleri ve ısı, ışık ve iyonik etkilere karşı kararlı yapılar almaları nedeniyle pek çok kullanıma sahiptirler.

Bir sıvı kristal özellik gösteren bileşiğin ferroelektirik özelliği gösterebilmesi için en az bir asimetik karbon içermesi yani kiral bir bileşik olması, simetik mesofaz göstermesi ve uzun eksenleri boyunca dipol momente sahip olmaları gerekmektedir (Varga vd., 1999).

Ferroelektirik sıvı kristal özellik gösteren kalamitik bileşikler genellikle Schiff bazları, azo ve azoksi bileşikleri ve bifenil ve aromatik esterlerdir. İlk Sm C* mesofazı gösteren yan zincir sıvı kristal polimeri SIIIBAEV ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Varga vd., 1999). Reversal polarizasyona sahip ferroelektirik yan zincir sıvı kristal polimerlerinin (SCFLCP) sentezi ise USIIDA ve çalışma arkadaşları tarafından 1988 yılında gerçekleştirilerek mesomorfik özellikleri incelenmiştir (Varga vd., 1999).

Ferroelektirik sıvı kristaller (FLC) malzemeler flat panel gösterge teknolojisinde kullanılırlar. Onların sağlamış oldukları düşük güç tüketimi, optiksel kaliteleri, hızlı anahtarlanma zaman ve elektro optik etkileri nedeniyle çok önemlidirler. 1978'den beri kiral sıvı kristal polimerler pek çok çalışmaya konu olmuştur. Ringsdorf ve grubu polimer için yeni tasarlanmış yan zincir sıvı kristal polimerler geliştirmişlerdir (Merlo vd., 2001).

4. SIVI KRİSTAL POLİMERLER

4.1. TARİHÇE VE GELİŞİM

İnsanın günlük gereksinimleri yada uygarlık düzeni içinde yararlandığı tüm maddeler yani doğal organik ürünlerin çoğunun temelini doğal organik polimerlerden oluşturmaktadır. Organik polimerlere örnek olarak selüloz, nişasta, proteinler ve reçine gösterilebilir. Bu tür maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yılında Staudinger tarafından ileri sürülmüştür (Baysal,1981).

Sıvı kristal polimerlerin tarihçesi yirminci yüzyılın başlarına dayanmaktadır. Geçmişte sıvı kristal polimerlerin teorik açıklamasını yapmakta pek çok zorluk vardı. 1908 yılında Alman kimyager *Daniel Vorländer* ilk kez sıvı kristal fazların deneysel kurallarını (Vorländer, 1908) belirleyerek sıvı kristal bileşiklerin anlaşılmasına katkıda bulundu. Sıvı kristal fazlarda moleküller en fazla lineer olarak düzenlenirler. Bu durum sıvı kristal fazın yapısı ve moleküllerin yapısı ile açıklanabilir. Özellikle sıvı kristal çalışan Halle grubu, yapmış olduğu deneysel çalışmaları ile sıvı kristal bileşiklerin dizaynı ve sentezine ait kuralların oluşumuna büyük katkıda bulunmuşlardır. 1888'den 1908'e kadar geçen sürede keşfedilen sıvı kristal bileşiklerin sayısı 200'den azdı. Vorländer kuralları açıkladıktan sonra 15 yıl içerisinde sıvı kristal çalışmaları 2000'i aşmıştır (Whang ve Zhou, 2004).

Vorländer, 1923'de yayınladığı makalesinde sıvı kristal polimerlerin varlığını kabul etmiştir (Vorländer, 1923). Başlığı "Doğal Sonsuz Uzun Moleküller" olan makalesinde, "Nasıl oluyorda moleküller uzadıkça uzuyorlar" sorusunu sormuştur. Bundan birkaç yıl sonra sıvı kristal faz ilk olarak tütün mosaik virüsü'nün çözeltisinde keşfedilmiştir. Bu virüs yüzlerce nanometreden uzun, kararlı polimerlerdi. Diğer bir kararlı polimer örneğinde; poly(γ -benzil-L-glutamat) (PBLG)'dir. Bu maddenin çözeltisinin sıvı kristal faz özelliği 1950'de açıklanmıştır (Whang ve Zhou, 2004).

Sıvı kristal polimerlerin teorisini açıklamak için birkaç çalışma yapılmıştır. Bunlardan en önemlisi 1949 yılında fizikçi *L.Onsager*'in "Virial Büyüme" teorisidir. Diğer çalışmada kimyager *P.J.Flory*'nin 1956 yılında yapmış olduğu kafes modelidir. Onların teorileri tamamen sıvı kristal fazların sterik nedenlerini koymak üzerine kuruludular.

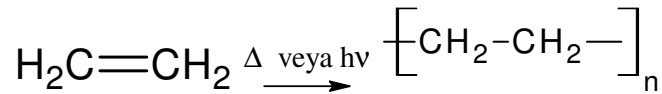
Göreceli olarak uzun kararlı çubuk yapısından oluşan sistemler kolaylıkla sıvı kristal faz gösterebileceklerini öne sürmüşlerdir (Whang ve Zhou, 2004).

1983 yılında ilk kez diskotik mesogenlerin polimerlerinin sentezlendiği bildirilmiştir. Bu çalışmadan sonra diskotik mesogenler içeren ana zincir ve yan zincir polimerleri sentezlenmiştir. Çok ilgi çekici bir şekilde düşük molekül ağırlıklı diskotik sıvı kristallerin polimerlerinin çok iyi tanımlanabilen kolumnar yapı gösterdiği belirlenmiştir (Feng ve Pan, 2001).

4.2 GENEL BİLGİ

Polimerler küçük moleküllerin birbirlerine eklenmesiyle oluşan uzun zincirli bileşiklerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere *monomer* denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise *polimerizasyon reaksiyonları* denir. Polimer zincirlerinde monomerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanırlar (Baysal, 1981).

Polimer yapısı tek bir monomerden oluşuyorsa bu tür polimerlere *homopolimer* denir. En basit polimer çeşididir. Tek monomerin katıldığı polimerizasyon reaksiyonlarına da *homopolimerizasyon reaksiyonu* denir. Homopolimerler doğrusal yapıda olabilecekleri gibi dallanabilir, yada üç boyutlu bir ağ yapısı gösterebilirler. Üç boyutlu yapının oluşabilmesi için monomerin ikiden fazla fonksiyonel grup içermesi gerekmektedir. Elmasın üç boyutlu ağ örgülü yapısı doğrusal olmayan homopolimerler için karakteristik bir örnektir (Baysal, 1981). Şekil 4.1’de doğrusal polimerlere örnek olarak etilenin homopolimerizasyonu gösterilmiştir.

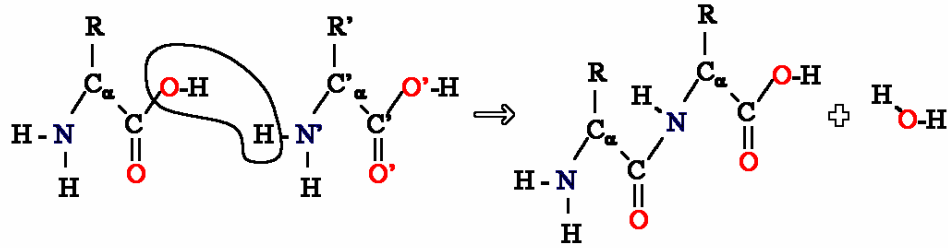


Şekil 4.1 Etilen monomerin homopolimerizasyon reaksiyonu

İki farklı monomerin birleşmesinden oluşan polimerlere *kopolimer* denir. İki farklı monomerin reaksiyona girdiği polimerizasyon reaksiyonlarına da *kopolimerizasyon reaksiyonu* denir.

Polimerik maddeler *Carothers*’ın yaptığı sınıflandırmaya göre *kondenzasyon polimerleri* ve *katılma polimerleri* olarak iki sınıfta toplanabilirler. Kondenzasyon polimerlerinde polimer kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilir. Bu polimerizasyon reaksiyonlarında iki veya daha çok monomer kondenzasyon reaksiyonu ile birbirlerine bağlanırlar. Reaksiyon sırasında genellikle su gibi küçük bir molekülün ayrılması söz konusudur. Katılma polimerlerinde monomerler zincir reaksiyonları ile doğrudan polimer yapısına girmesi ile oluşur. Zinciri

taşıyıcı grup, bir iyon (anyon yada katyon) olabileceği gibi çiftleşmemiş bir elektronu olan bulunan bir radikal de olabilir. Serbest radikaller başlatıcı denen aktif maddelerin çeşitli etkilerle parçalanması sonucu oluşurlar (Baysal, 1981)[9]. Şekil 4.2’de protein polimerinin amino asid monomerinden kondenzasyon reaksiyonuyla oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 4.2 Proteinin kondenzasyon polimerizasyonu [3].

Uygun sıcaklık, basınç ve konsantrasyon koşulları altında sıvı kristal faz gösteren polimerlere sıvı kristal polimerler denir. Polimer ve sıvı kristallerin birleşmesi ile oluşurlar. Bu malzemeler, yapısının oluşturan kısımlar nedeniyle iki açıdan incelenirler;

- 1) Sıvı kristallikleri,
- 2) Polimer özellikleri.

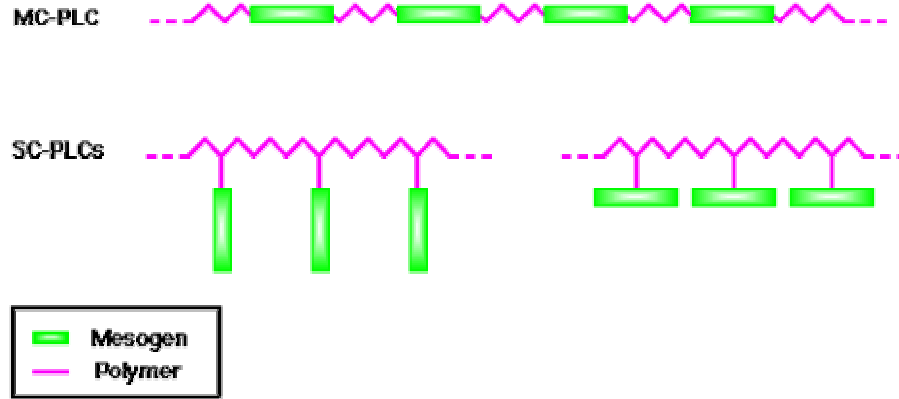
Sıvı kristal polimerler yapılarındaki mesogenik birimin etkisiyle sıvı kristal özellik ve polimerik yapı nedeniyle çok yararlı ve çeşitli polimerik özelliklere sahip olurlar (Baron ve Stepto, 2002; Whang ve Zhou, 2004) [3].

Sıvı kristal polimerler genellikle düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerden oluşturulurlar. Sıvı kristal polimerler çubuksu veya disk şeklinde, veya hem çubuk hemde disk şeklinde olabilirler. Sıvı kristal polimerler amfilik moleküllerden de oluşabilirler. Sıvı kristal polimerlerde, polimer zincirine bağlı mesogenik birimler düzenlenirler [3].

Polimerlerin mesomorfik davranışlarını etkileyen faktörler; esnek ayırıcı grup uzunluğu, düşük molekül ağırlıklı olan ve düzenli olarak ana zincirde birbirini takip eden kararlı ve esnek birimlerden oluşan mesogenik birimlerin yapılarıdır [3].

Sıvı kristal polimerler, iskelet üzerinde mesogenik birimlerin bağlanmasıyla oluşan *ana zincir sıvı kristal polimerler (MC-PLC)* veya mesogenik birimin ana zincire yan gruplarının üzerinden bağlanmasıyla oluşan *yan zincir sıvı kristal polimerler (SC-PLC)* olarak

sınıflandırılabilir. Yan zincir sıvı kristal polimerleri kombine olmuş sıvı kristal polimerler olarak da adlandırılabilirler. Şekil 4.3’de ana zincir ve yan zincir polimerlerin genel yapısı gösterilmektedir (Whang ve Zhou, 2004) [3].



Şekil 4.3 Ana zincir ve yan zincir polimerlerin genel yapısı [3].

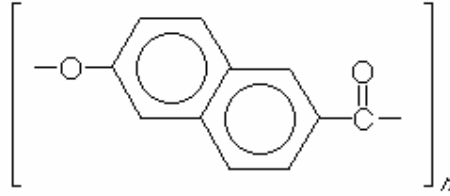
Nematik, kolesterik ve simektik mesogenlerin üçüde sıvı kristal polimerde mesogenik birim olarak kullanılabilirler. Mesogenik birim olarak en çok kullanılan sıvı kristaller, kalamitik sıvı kristallerdir.

4.3 ANA ZİNCİR SIVI KRİSTAL POLİMERLER

1956 yılında, polipeptid zincirlerinin çözelti içerisinde bir sıvı kristal mesofaz oluşturduklarının gözlenmesine rağmen ana zincir sıvı kristal polimerlerinin incelenmesine ancak 1970’lerde başlamıştır.

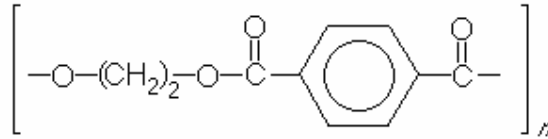
Ana zincir polimerler tekrarlanan mesogenik birimlerden oluşurlar. Monomer birimi anisotropik ve iki fonksiyonel gruba sahip olmalıdır. Örnek olarak bir ucu karboksilik asit diğer ucu amin olan monomerler verilebilir. Bu monomerler kondenzasyon reaksiyonu ile mesogenik birimlerin ardışık olarak bağlanması sonucu oluşan sıvı kristal poliamid polimerlerini oluştururlar. Ana zincir sıvı kristal polimerleri kararlı mesogenik birimlerin esnek polimer iskeleti içinde düzenlenmesi ile oluşurlar. Ana zincir sıvı kristal polimerler kendi aralarında mesogenik birimlerin birbirlerine bağlanma şekillerine göre sert ve yarı esnek polimerler olarak ikiye ayrılır. Mesogenik birimler birbirlerine doğrudan bağlanıyorsa sert polimerler elde edilir. Eğer mesogenik birimler birbirlerine uzun ve esnek

bağlarla bağlanıyorsa yarı esnek polimerler elde edilir. Ana zincir polimerlerin polimerik ve mesogenik davranışları, kararlı mesogenik bölgenin zincir içerisinde düzenlenmesiyle farklılaşır. Şekil 4.4'de sert ve yarı esnek polimerlere örnek gösterilmektedir [3] (Whang ve Zhou, 2004; Hepuzer, 2000).



PHNA Poli(hidroksinaftanoik asid)

(a)



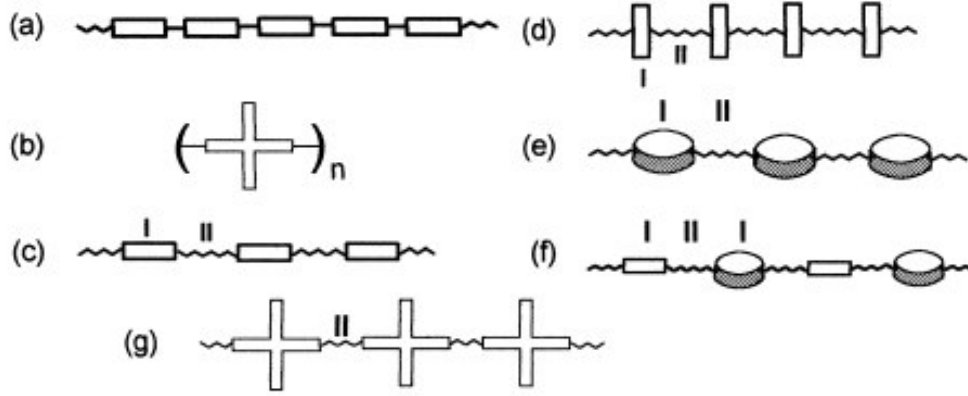
PET Poli(p-fenileneterftalat)

(b)

Şekil 4.4 Sert (a) ve yarı-esnek (b) polimer yapılarına örnek [3].

Bir polimer iskeleti boyunca yerleşen mesogenik birimler, polimerlerin sıvı kristallerdeki alışılmış yönelimsel düzene izin verirler. Bu yönelimsel düzen gösterge sıvı kristallerin karakteristik özelliğidir [3] (Whang ve Zhou, 2004; Hepuzer, 2000).

Ana zincir sıvı kristal polimerlerde ana zincire mesogenik birim doğrudan (a) veya molekül içi esnek ayırıcı gruptan (b-g) bağlanabilir. Eğer ana zincir sıvı kristal polimerlere mesogenik birimler artı şekli oluşturacak şekilde bağlanıyorsa (b) veya (g) örneğinde olduğu gibi bunlara **Kurikiform (veya yıldız) polimer sıvı kristaller** denir. Kararlı mesogenik birim genellikle sıvı kristal polimerlerde mesogenik karakterin oluşumunda etkilidir (Baron ve Stepto, 2002). Şekil 4.5'da ana zincir polimerlerin genel gösterimi görülmektedir.



I: Mesogenik birim; II: ayırıcı grup.

Şekil 4.5 Ana zincir polimerlerinin genel gösterimi (Baron ve Stepto, 2002).

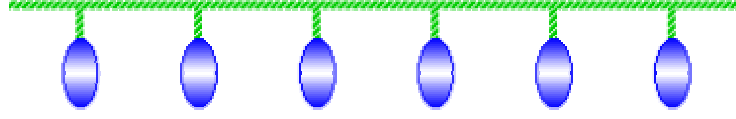
Ana zincir sıvı kristal polimerlerde ilk karakterize edilen mesogenik birim, çubuksu monomerlerdir. Bu monomerler tipik olarak çok sayıdaki sert aromatik çekirdekten oluşurlar. Aromatik çekirdekler birbirlerine genellikle imino, azo, azoksi ve metilen gibi gruplarla bağlanırlar. Ayrıca aromatik çekirdeğe F, Cl, Br, CH₃, fenil veya n-alkil grupları bağlanabilir. Mesogenik birimleri bağlamak için en sık kullanılan bağlanma yapıları ester ve eter gruplarıdır. Ayrıca amid, imin, üretan ve karbonat grupları da kullanılır. Esnek ayırıcı gruplarda genel olarak polimetilen türü alkil bileşikleridir. Aromatik çekirdek yapılarının sayısı ve yapısı hareketi kısıtlamaları nedeniyle önemlidir. Polimerdeki bu durum gösterge sıvı kristal polimerlerin özelliklerinin oluşumuna izin verir. Sıvı kristal polimerlerin oluşumu için mesogenik birim sayısı çok önemlidir [3] (Whang ve Zhou, 2004; Baron ve Stepto, 2002; Hepuzer, 2000).

4.4 YAN ZİNCİR SIVI KRİSTAL POLİMERLER

Termotropik ana zincirlerin keşfinden sonra Finkelmann ve grubu (Finkelmann, vd.,1978; Jackson, vd.,1976) ilk yan zincir sıvı kristal polimerleri tanımlamıştır.

Yan zincir sıvı kristal polimerlerde mesogenik grup ana zincir üzerinde yer almaz. Bunun yerine mesogenik birim ana zincire üzerinde bulunan gruplarla yan zincir olarak bağlanırlar. Yan zincir sıvı kristal polimerlerde, polimerlere ait en önemli özellik soğuturken camsı yapıda olmalıdır. Bu durum yan zincirin esnek zincire kısmen bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ana zincirin kimyasal yapısına bağlıdır. Pek çok sıvı kristal bileşik anisotropik camsı geçiş alanında donabilirler ve bu eşsiz bir optiksel özelliktir. Mesogenik birimde doğrusal olmayan optikçe aktif yan grupların varlığında madde

elektrik alan içerisinde yönlenebilir. Bu özellikler çok eşsiz elektrooptik özelliklerdir (Demus, vd., 1998; Baron ve Stepto,2002). Aşağıda Şekil 4.6’de yan zincir polimerlerinin genel yapısı gösterilmektedir.



Yan Zincir Sıvı Kristal Polimerler

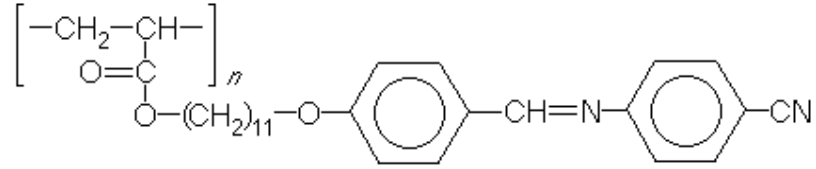
Şekil 4.6 Yan Zincir Polimerlerin Genel Gösterimi [3].

Yan zincir sıvı kristal polimerlerde, polimer zinciri içerisinde mesogenik birimlerin kimyasal düzenlenmesi ile nematik ve simektik fazların oluşmasına izin verir. Eğer mesogenik birim kiral zincir içeriyorsa kolesterik faz ve kiral simektik C* fazları görülebilir. Kiral simektik C* mesofazı gösteren yan zincir sıvı kristal polimerler ferroelektrik özellik göstermeleri nedeniyle önemlidirler (Demus, vd.,1998).

Pek çok makalede yan zincir sıvı kristal polimerlerin yapıları, ana zincir (iskelet), ayırıcı grup (esnek bağlayıcı) ve mesogenik birim (yan gruplar) olarak tanımlanır (Demus, vd., 1998; Baron ve Stepto, 2002) [3].

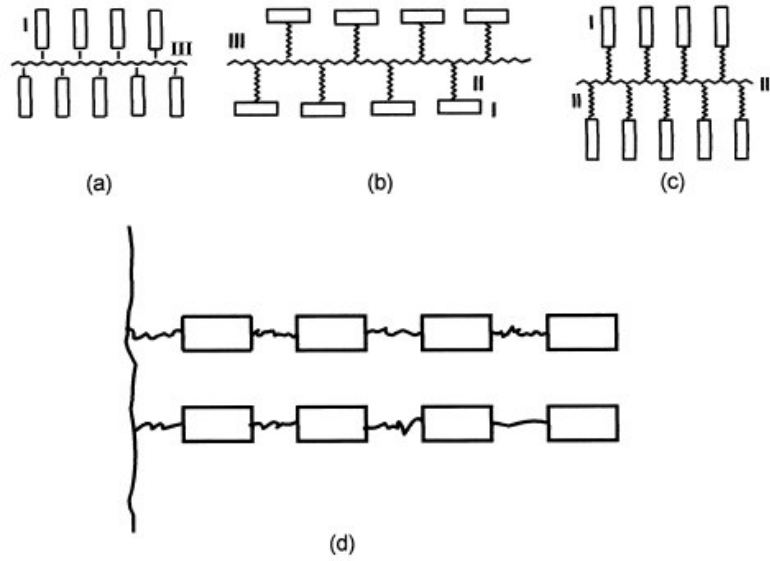
I: Mesogenik Grup; polimer zincirinde mesogenik özellik gösteren birimlerdir [Baron ve Stepto, 2002]. Yan zincir polimerizasyonunda en önemli grup mesogenik özellik gösteren birimlerdir. Genellikle, mesogenik birim olarak düşük molekül ağırlıklı sıvı kristaller kullanılır. Mesogenik birim bifenil, fenil benzoat, benzoanilin içeren yapılardan seçilir. Mesogenik birim kararlı iki veya daha çok fonksiyonel gruba sahip aromatik halkanın biri birine bağlanması ile oluşturulur. Disk şeklindeki mesogenik birimler genellikle substitue olmuş trifenilen çekirdekleri içerirler (Demus, vd., 1998) [3].

Aşağıda Şekil 4.7’de tipik tekrar ünitesinden oluşan yan zincir sıvı kristal polimer gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Yan zincir sıvı kristal polimerlerde mesogenik birime örnek [3].

Yan zincir sıvı kristal polimerlere mesogenik birimler dört farklı şekilde bağlanabilirler. Mesogenik birimin ana zincire bağlanma şekilleri Şekil 4.8'de gösterilmektedir (Baron ve Stepto, 2002).



I: Mesogenik grup, **II:** Ayırıcı Grup, **III:** Ana Zincir.

Şekil 4.8 Mesogenik birimlerin ana zincire bağlanma şekillerinin genel gösterimi (Baron ve Stepto, 2002).

(a) Bu yapıdaki yan zincir sıvı kristal polimerler, mesogenik birimin doğrudan ana zincire bağlanması ile oluşurlar.

(b) Bu yapıdaki yan zincir sıvı kristal polimerler mesogenik birimin, yan (lateral) gruplarından bir ayırıcı grup ile ana zincire bağlanması ile oluşurlar..

(c) Bu yapıdaki yan zincir sıvı kristal polimerler, mesogenik birimin ayırıcı bir grupla polimer zincirine bağlanması ile oluşurlar.

d) Bu yapıdaki yan zincir sıvı kristal polimerler, yarı esnek ana zincir sıvı kristal polimerlerin bir diğer amorf polimer zincirine gaftı (aşılması) ile oluşurlar.

Mesogenik birimin ana zincire çapraz bağlanması ile *elastomerik sıvı kristal polimerler* oluşur. Elastik özellikle mesomorfik davranışların birleşmesiyle ilginç özellikler ortaya çıkar (Demus, vd., 1998; Baron ve Stepto, 2002).

II: Ayırıcı Grup; ana zincir polimerizasyonunda mesogenik birimlerin esnek olarak bağlanmasını sağlayan moleküller veya yan zincir polimerizasyonunda mesogenik birimlerin polimer iskeleti üzerine bağlandıkları gruplardır. Tipik ayırıcı grup 3-12 arasındaki metilen içeren yapılardır. Buna rağmen daha esnek bir ayırıcı grup elde etmek amacıyla alkiloksi ve ester grupları da kullanılır. Ayırıcı gruplara örnek olarak polimetilen, poli(oksietilen) veya polisiloksan zincirleri verilebilir (Baron ve Stepto, 2002) [3].

III: Ana Zincir; yan zincir polimerizasyonunda yan grupların bağlandığı iskelet yapılarıdır. Çok sıklıkla kullanılan ana zincirler poliakrilatlar veya polimetaakrilatlar, polisiloksanlar ve polifosfozenleri içeren yapılardır. Ayrıca poli- α -kloroakrilatlar, ve etilen oksidleri içeren ana zincirlerin kullanıldığı çalışmalarda bildirilmiştir. Ana zincir yapısı polimerlerin sıvı kristal davranış göstermesinde çok önemlidir. Kararlı iskelet yapısına sahip polimerler tipik olarak yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahiptirler ve bu yapılarda sıvı kristal davranış gözlemek zordur. Polimerin ana zincir yapısının daha esnek yapıdan oluşması camsı geçiş sıcaklığın düşmesine neden olabilir [3] (Demus, vd., 1998; Baron ve Stepto, 2002).

4.4.1 YAN ZİNCİR SIVI KRİSTAL POLİMERLERDE KİMYASAL YAPI İLE MESOGENİK ÖZELLİKLER ARASINDAKİ İLİŞKİLER

Yan zincir sıvı kristal polimerlerde kimyasal yapı ile mesogenik davranışlar arasındaki ilişki pek çok parametrenin bir araya gelmesi ile oluşur (Demus, vd., 1998).

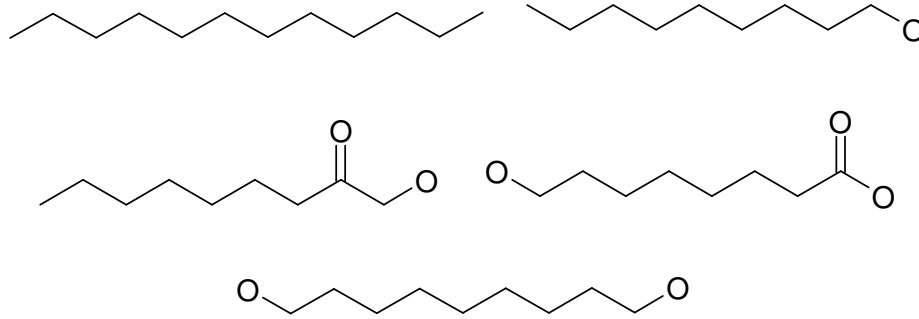
Bu parametreler;

- Polimer ana zincirinin doğal yapısı,
- Ayırıcı grubun uzunluğu ve doğal yapısı,
- Mesogenik birime ayırıcı grubun bağlanış şekli (ester, eter...),
- Mesogenik grubun yapısı (çekirdek üzerindeki substitue grupların etkisi, aromatik çekirdek yapısının iki veya daha çok aromatik çekirdekten oluşması...)

- Terminal alkil gruplarının mesogenik çekirdeğe bağlı olması,
- Terminal alkil gruplarının uzunluğu ve doğal yapısı,
- Yapıdaki kiral merkezin yeri, durumu ve sayısı ve kiral merkez yakınındaki dipol etkileşimlerdir.

4.4.1.1 Ayırıcı Grubun Uzunluğunun Mesomorfik Davranışlara Olan Etkisi

Esnek ayırıcı gruplar ile mesogenik birimler polimer ana zincire bağlanırlar. Bu nedenle ayırıcı gruplar mesofaz üzerinde oldukça etkilidirler. Şekil 4.9'da ayırıcı gruplara örnekler verilmiştir. Şekilde verilen yapılar daha uzun ve kısa olabilirler.



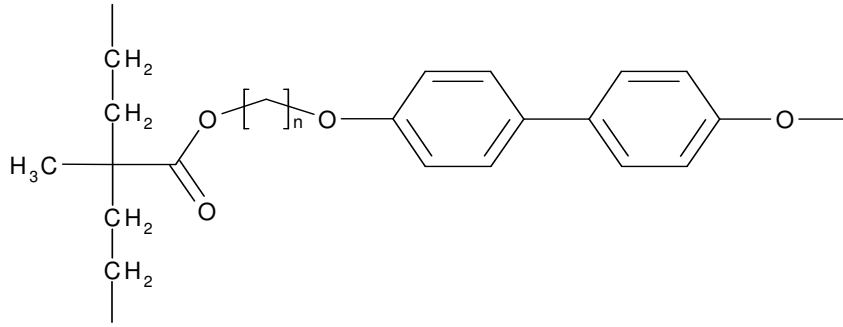
Şekil 4.9 Yan zincir polimerizasyonunda kullanılan gruplara örnekler (Collings ve Hird, 2001).

Esnek birimler genellikle metilen birimlerinden oluşurlar bu nedenle çeşitlilik ayırıcı grubun iskelete bağlandığı sonundan ve mesogenik birime bağlandığı kısmından olur.

Polimerlerde genellikle kısa ayırıcı grup ve kısa terminal alkil zinciri olduğunda genellikle nematik faz oluşur. Ayırıcı grup uzunluğu yani metilen sayısı artıkça nematik faz yerini simektik ve nematik fazın her ikisine birden bırakır. Eğer mesogenik birim ayırıcı grup olmadan polimer iskeletine bağlanıyorsa genellikle simektik faz gösterirler. Buna rağmen kısa ayırıcı gruplar genellikle nematik faz gösterirken ayırıcı gruplar uzadıkça simektik faz oluşur (Colling, Hird, 2001).

Çizelge 4.1'de ayırıcı grup uzunluğunun geçiş sıcaklıkları üzerine olan etkisi gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Ayırıcı grup uzunluğunun faz geçiş sıcaklığına etkisi (Collings ve Hird, 2001).



Bileşik Numarası	Ayırıcı Grup Zincir Uzunluğu (n)	Faz Geçiş Sıcaklıkları(°C)
1	0	Sm 255 Iso
2	2	g 120 N 152 Iso
3	6	K 119 Sm 136 Iso
4	11	g 54 SmC 87 SmA 142 Iso

Ayırıcı grubun uzunluğu polimer ana zinciri ile mesogenik birimin her ikisinin birden hareket özgürlüğünü etkiler. Ayrıca oluşacak fazın kararlılığı ve türünü yan zincir uzunluğu belirler yani mesogenik birimin yapısı ve ona bağlı terminal alkil zincirinin uzunluğu mesomorfik karakteri etkiler. Mesomorfik davranışlar ile ayırıcı bölgenin ilişkisi tüm bu faktörlerin birleşimine bağlıdır (Colling, Hird, 2001).

Ayrıca ayırıcı grubun uzunluğu sıvı kristal polimerin berraklaşma noktasını etkiler. Bu durumun nedeni metilen birimlerinin neden olduğu polimer ana zinciri ile mesogenik birimlerin yönelimleridir (Colling, Hird, 2001).

4.4.1.2 Polimer Ana Zincirinin Mesomorfik Davranışlara Olan Etkisi

Polimer ana zincirinin yapısı normal olarak oluşacak zincir yapısını etkilemez. Fakat mesogenin kararlılığını ve mesofaz aralığını belirler. Percec, ana zincirin esnekliğinin artması ile, sıvı kristal mesofazın kararlı olduğu sıcaklık aralığının da arttığını ve ayırıcı grup uzunluğunun sıvı kristal mesofaz şeklini büyük ölçüde etkilediği sonucuna varmıştır (Percec, Tomazos, 1992). Bu etki Çizelge 4.2’de verilen örnekle açıklanabilir.

Çizelge 4.2 Polimer ana zincirleri ve faz geçiş sıcaklıkları (Hepuzer, 2000).

Polimer zinciri		T _g /K	T _{N-I}	T _{S-I}	ΔT
$\left[\text{O}-\underset{\text{R}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} \right]_n$	R = R ₁	287	-	443	156
	R = R ₂	288	334	-	46
$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\text{CH}} \right]_n$	R = R ₁	308	-	397	89
	R = R ₂	320	350	-	30
$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	R = R ₁	333	-	393	60
	R = R ₂	369	394	-	25
$R_1 = \text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---O---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---CN}$					
$R_2 = \text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---O---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---C(=O)---O---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---OMe}$					

Görüldüğü gibi siloksandan metakrilat ana zincirine geçildikçe zincir esnekliğinin azalması ile oluşan mesofazların kararlı olduğu sıcaklık aralığında da ($\Delta T = (T_1 - T_g)$) azalma meydana geldiği görülmektedir (Hepuzer, 2000; Colling, Hird, 2001).

4.4.1.3 Mesogenik Birimin Mesomorfik Davranışlara Olan Etkisi

Mesogenik birimler genel olarak bifenil gruplarından veya çeşitli fonksiyonel gruplarla birbirlerine bağlanmış olan aromatik halkalardan oluşurlar. Aromatik halka sayısının artması ile mesogenik birimin uzunluğundaki artma sıvı kristal sıvı kristal mesofazın kararlı olduğu sıcaklık aralığının artmasına neden olur. Aromatik halkanın para konumundaki siyano, nitro, alkiloksi grupları ve alkil grupları polimerlerin mesofaz davranışları üzerinde etkiye sahiptirler. Para konumundaki grupların polarlığındaki azalma camsı geçiş sıcaklığının azalmasına neden olur. Bu durum polar grupların etkileşimleri sonucu yan zincirlerin daha düzenli şekilde yönlenmelerine neden olur (Hepuzer, 2000; Colling, Hird, 2001).

Mesogenik birimi oluşturan aomatik halkanın çeşitli gruplarla substitusyonu sonucu molekülün simetrisi bozulacağından sıvı kristal polimerlerin düzenlenmesi azalır (Hepuzer, 2000; Colling, Hird, 2001).

4.5 SIVI KRİSTAL POLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU

Yan zincir sıvı kristal polimerlerin yapı aydınlatılmasında;

- Termal analiz yöntemleri (DSC),
- Polarizasyon mikroskopi,
- X-Ray

Sıvı kristal polimerler düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallere göre daha yüksek vizkoziteye ve daha yüksek geçiş sıcaklıklarına sahiptirler. Bu nedenle sıvı kristal polimerlerle çalışmak düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallere göre daha zordur. Molar ağırlık dağılımları nedeniyle faz geçişleri yayvandır. Sahip oldukları yüksek vizkozite nedeniyle faz tekstürleri genellikle karakteristik değildir. Faz tekstürleri zor tanımlanır (Demus, vd., 1998).

5. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU

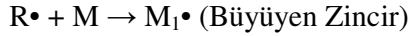
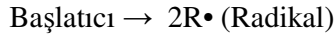
5.1 POLİMERİZASYONUN REAKSİYON BASAMAKLARI

Genel olarak serbest radikal polimerizasyonu dört basamaktan oluşur:

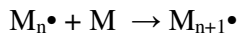
- Başlama,
- Büyüme,
- Zincir transferi,
- Sonlanma.

Başlama: Bu aşamada başlatıcı termal veya ışık etkisi ile homolitik olarak bölünerek radikalleri oluşturur. Oluşan radikal ortamda bulunan monomere atak ederek bağlanır yeni bir radikal oluşturur. Böylece polimerleşme reaksiyonu başlar.

Moleküler oksijen serbest radikal polimerizasyonunu etkiler. Moleküler oksijen vinil monomerlerinin reaksiyona girmesini engeller. Bu nedenden dolayı reaksiyonun gerçekleştiği ortam inert bir gaz geçirilerek ortamda bulunan moleküler oksijen ortamdaki uzaklaştırılır. Moleküler oksijen dolaylı olarak serbest radikal vinil polimerizasyonunu başlatabilir. Çünkü moleküler oksijen bazı monomerlerle reaksiyona girebilir [9,10] (Durmaz, 2005).



Büyüme: Reaksiyonun bu aşamasında radikalik merkeze sahip monomer yeni bir monomere saldırarak bir polimer zinciri oluşturulur. Oluşan bu radikalik merkeze sahip zincir monomere saldırarak polimer zinciri büyümeye başlar. Bu aşamada radikalik merkezin monomere saldırması defalarca tekrarlanır. Şekil 5.1’de polimer zincirinin büyümesi gösterilmektedir [3,9,10] (Durmaz, 2005).

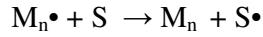
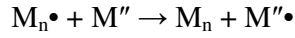


Şekil 5.1 Polimer zincirinin büyümesi [3].

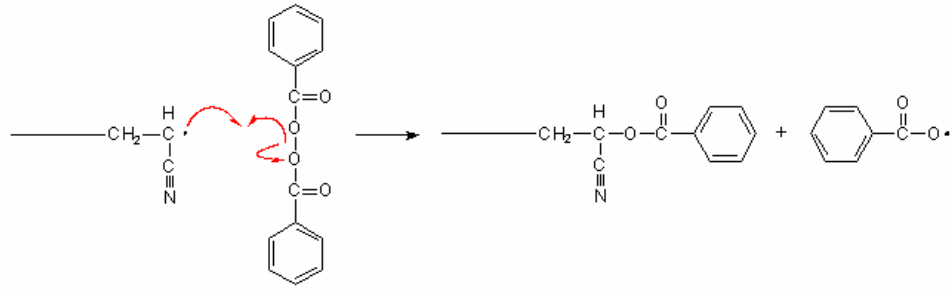
Zincir Transferi: Büyümekte olan bir zincir radikalın aktifliğinin sistemde bulunan başka bir

moleküle aktarılmasıdır. Serbest radikal polimerizasyonunun bu aşaması Flory tarafından belirlenmiştir. Radikalın transfer olduğu molekül monomer, başlatıcı, çözücü, polimer veya sistemdeki başka bir madde olabilir. Radikalın atladığı molekül doygun bir molekül ise radikale atom transfer olur [9,10] (Durmaz, 2005;Baysal, 1981). Çoğalan radikalde büyümenin sonlandığı zincire **ölü polimer** denir.

Çözücü veya Monomere Zincir Transferi;

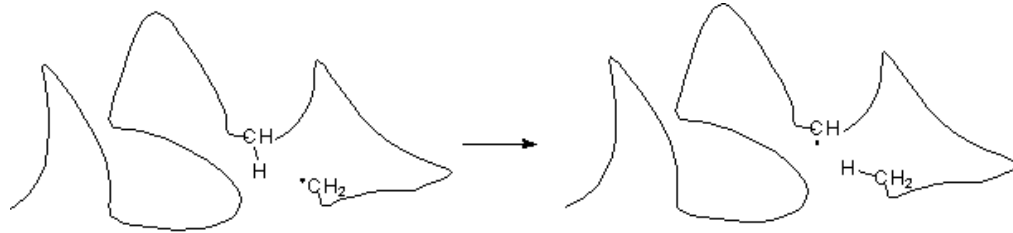


Başlatıcıya zincir transferi de olabilir. Şekil 5.2’de polimerden başlatıcıya zincir transferi gösterilmektedir.



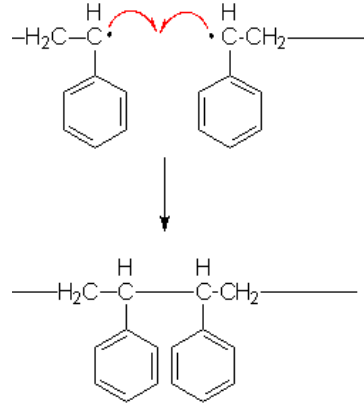
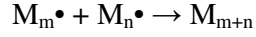
Şekil 5.2 Başlatıcıya zincir transferi [9]

Eğer polimer zincirinin radikalik sonu aynı ana zincirde veya farklı zincirdeki atoma atak ederse böylece yeni bir radikalik merkeze sahip olunur. Bu yeni radikal merkez polimerde dallanmaya neden olur. Bu reaksiyon genellikle polietilen serbest radikal polimerizasyon reaksiyonlarında meydana gelir. Şekil 5.3’de polimerden zincir transferi görülmektedir [9,10] (Durmaz, 2005).



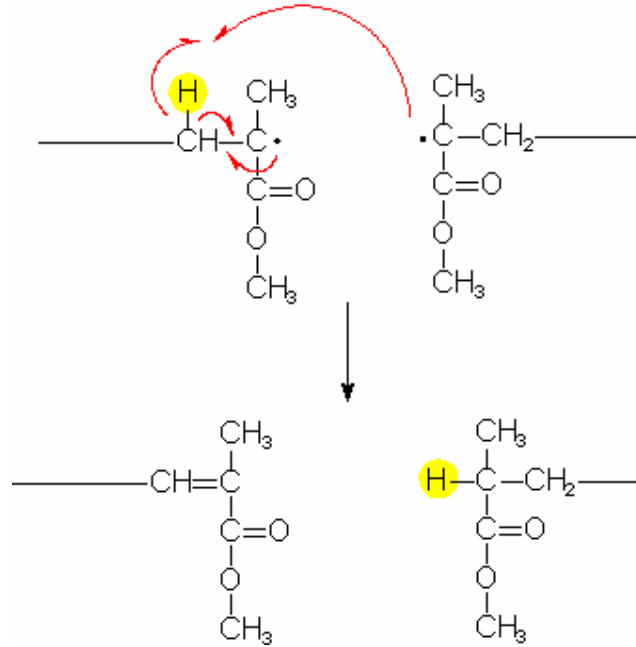
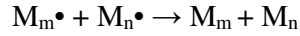
Şekil 5.3 Polimere zincir transferi [9].

Sonlanma: Büyümekte olan polimer zincirleri iki farklı yol ile sonlanabilirler. Bunlardan ilki büyümekte olan polimer zincirlerinin birleşmesiyle reaksiyonun sonlanmasıdır. Şekil 5.4’de polistiren polimer zincirinin sonlanması gösterilmektedir [9,10] (Durmaz, 2005).



Şekil 5.4 Polistiren zincirinin birleşme ile sonlanması [9].

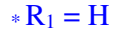
Polimer zincirinin sonlanması reaksiyonu bölüşme reaksiyonu ile de gerçekleşir. Bu reaksiyonda büyümekte olan polimer zinciri, büyümekte olan diğer bir polimer zincirinin radikaline komşu karbon atomunun hidrojenine atak eder. Polimetilmetakrilat polimer zincirinin bölüşme ile sonlanması Şekil 5.5’de gösterilmektedir



Şekil 5.5 Polimetil metakrilat zincirlerinin bölüşme ile sonlanması [9].

5.2 MONOMERLER

Serbest radikal polimerizasyonunda çoğunlukla vinil ve dien monomerler ve bunların türevleri kullanılır. Bazı monomerlerin yapıları Şekil 5.6'de gösterilmiştir. Çizelge 5.1'de vinil monomerine bağlı fonksiyonel grupların polimerizasyona olan etkisi gösterilmektedir.



Adı



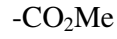
Stiren



Vinil klorür



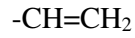
Akrilik asid



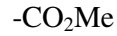
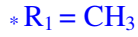
Metil akrilat (Butil,.....)



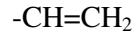
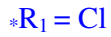
Vinil asetat



Butadien



Metil metakrilat (MMA) (Butil,.....)



2-Kloro-1,3-butadien (Neopren)

Şekil 5.6 Monomerlerin genel gösterimi [10].

Çizelge 5.1 Vinil monomerine bağlı fonksiyonel grupların polimerizasyon reaksiyonuna olan etkileri [9].

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Substitue olmamış vinil monomerleri en kolay polimerleşen monomerlerdir.
$\text{CH}_2=\text{CH}$ R	Mono substitue vinil monomerleri kolaylıkla polimerleşirler.
$\text{CH}_2=\text{C}$ R' R	1,1-Disubstitue vinil monomerleri genellikle polimerleşme reaksiyonu verirler.

$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{R} \end{array}$	1,2-Disubstitue vinil monomerleri nadiren polimerleşme reaksiyonu verirler.
$\begin{array}{c} \text{R}'' \\ \\ \text{C}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{R} \end{array}$	Trisubstitue vinil monomerleri polimerleşme reaksiyonu vermezler.
$\begin{array}{c} \text{R}'' \quad \text{R}''' \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{R} \end{array}$	Tetrasubstitue vinil monomerleri de polimerleşme reaksiyonu vermezler.

Fakat bazı tri- ve tetra- substitue floro vinil bileşikleri flor grubunun sterik etkisi ve reaktifliği nedeniyle polimerizasyon reaksiyonu verirler [2].

Bazı potansiyel monomerler serbest radikal polimerizasyon koşulları altında polimerleşme reaksiyonu vermezler. Bu tip monomerlere α -Metilstiren, maleik anhidrid ve dimetilfumarat örnek olarak gösterilebilir. Maleik anhidrid ve dimetilfumarat simetrik olarak substitue oldukları için serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleşemezler (Durmaz, 2005).

5.3 BAŞLATICILAR

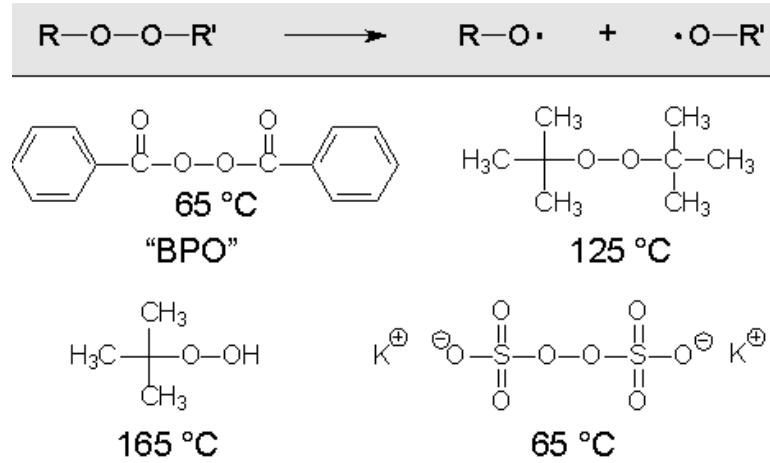
Polimerizasyon reaksiyonu yüksek aktivitedeki serbest radikaller ile vinil monomerlerinin reaksiyona girmesi ile başlar. Radikallerin oluşması genel olarak termal veya fotokimyasal bir etki sonucu molekül içi bağın homolitik bölünmesi veya redoks reaksiyonlarıyla meydana gelir. Başlatıcılar genel olarak üç sınıfa ayrılmaktadır (Durmaz, 2005) [8].

- Termal Başlatıcılar
- Foto Başlatıcılar
- Redoks Başlatıcılar

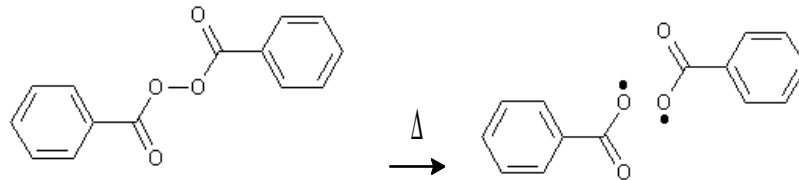
5.3.1 Termal Başlatıcılar

Termal başlatıcılar en çok kullanılan serbest radikal polimerizasyonu başlatıcılarıdır. Tüm termal başlatıcılarda radikal oluşumu molekül içi homolitik bölünme ile oluşur. Genellikle termal başlatıcı olarak azo başlatıcılar ve peroksidler kullanılır [8,9] (Durmaz, 2005).

Peroksidler: Termal başlatıcı olarak kullanılan kimyasal bileşiklerden biride peroksidlerdir. Peroksidlerde oksijenler arasındaki peroksid bağı, termal etki ile homolitik olarak ayrılması ile iki alkiloksi radikali oluşur. Oksijen radikalleri karbon radikallere göre daha kararsızdır. Bu nedenle bozularak karbon radikaline dönüşürler. Şekil 5.7’de polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan peroksid bileşikleri ve bunların radikallik parçalanma gösterdikleri sıcaklıklar verilmiştir. Şekil 5.8’de Benzoilperoksidin (BPO) ısı etkisiyle parçalanıp radikal oluşturması gösterilmektedir [8,9] (Durmaz, 2005).

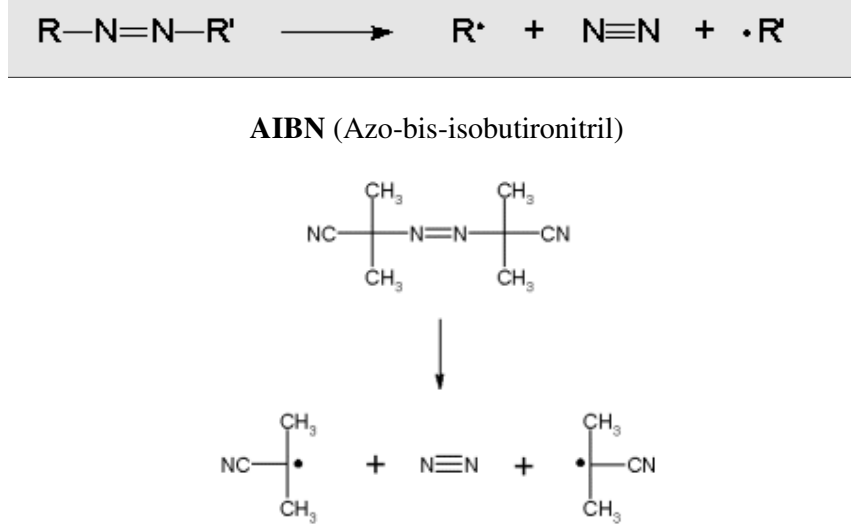


Şekil 5.7 Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan peroksid başlatıcılar ve onların radikallik parçalanma ısıları [9].



Şekil 5.8 Benzoil peroksidin ısı etkisiyle radikallik bölünmesi [9].

Azo Başlatıcılar: Azo bileşikleri ısı etkisiyle iki alkil radikale parçalanırlar bu radikalik parçalanma sırasında azot gazı çıkışı olur. Şekil 5.9'da en çok kullanılan azo başlatıcı olan ve radikalik parçalanması gösterilmiştir [8].



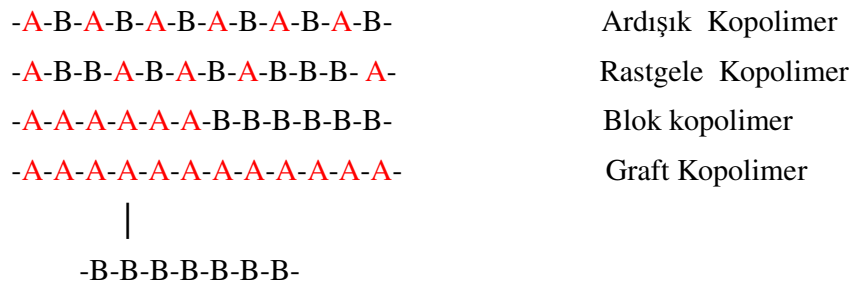
Şekil 5.9 AIBN başlatıcısının radikalik parçalanması [9].

5.4 SERBEST RADİKAL KOPOLİMERİZASYONU

Kopolimerler birden fazla monomerdan oluşmaları nedeniyle kullanım açısından çok önemli polimer çeşitleridir. Kopolimerizasyon reaksiyonu çok farklı şekilde meydana gelebilir. Kopolimerizasyon reaksiyonları, monomerlerin zincir içerisindeki düzenlenmelerine göre dört sınıfa ayrılır. Bunların şematik gösterimi Şekil 5.10'de gösterilmiştir (Baysal, 1981) [10].

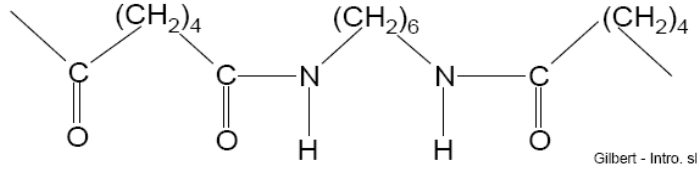
A: Monomer 1

B: Monomer 2



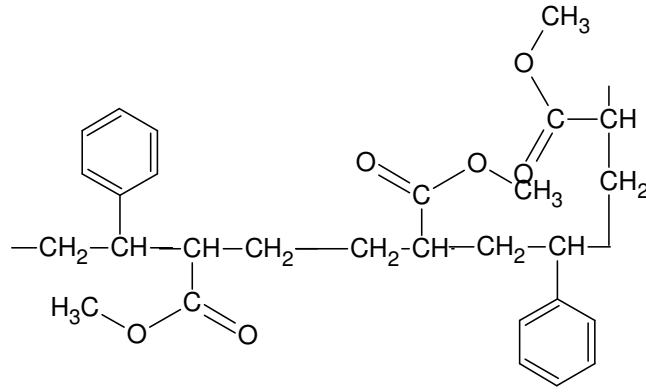
Şekil 5.10 Kopolimerlerin şematik gösterimi[10]

Ardışık kopolimerizasyona Nylon-6,6 örnek gösterilebilir. Nylon-6,6 Şekil 5.11’de gösterilmiştir.



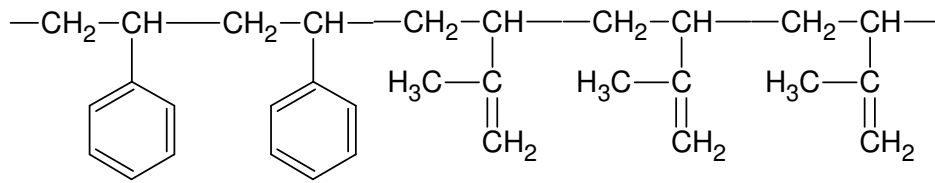
Şekil 5.11 Nylon-6,6’nın molekül şekli [10].

Rastgele kopolimerlere örnek olarak stiren ve metilmetakrilat’ın serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimerizasyonu gösterilebilir. Stiren ve metilmetakrilatın rastgele kopolimerizasyonu Şekil 5.12’de gösterilmiştir.



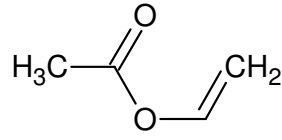
Şekil 5.12 Stiren ve metilmetakrilatın rastgele kopolimerizasyonu.

Blok kopolimerlere stiren ve isoprenin kopolimerizasyonu örnek gösterilebilir. Şekil 5.13’de stiren ve isoprenin kopolimerizasyonu gösterilmiştir. Graft kopolimerizasyonu stiren ve metilmetakrilatın kopolimerizasyonu ile elde edilebilir.

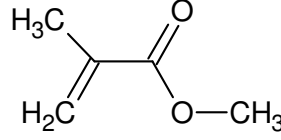


Şekil 5.13 Stiren ve isoprenin kopolimerizasyonu.

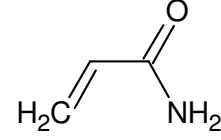
Kopolimer Türleri: Kopolimerizasyon reaksiyonunda kullanılan başlıca monomerler Şekil 5.14'de gösterilmiştir.



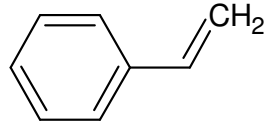
Vinilasetat



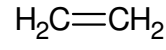
Metilmetaakrilat



Akrilamid



Stiren



Etilen

Şekil 5.14 Kopolimerizasyonda kullanılan başlıca kopolimerler.

6. MATERYAL

6.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler,firmaları ve katalog numaraları Çizelge 6.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1 Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmalar ve katalog numaraları

Kullanılan Madde	Firma Adı	Katalog Numarası
Aleminyum oksid 90 (Bazik)	Merck	101076
Aseton	Teknik	
Azo-bis-isobutironitril(AIBN)	Aldrich	A9-640-1
6- Bromo-1-hekzen (%90)	Fluka	17341
11-Bromoundec-1-en(%96)	Alfa Aesar	B21849
Dietileter	Teknik	
2,4-Dihidroksibenzaldehid	ABCR	A12868
Dimetilformamid	Merck	103034
Etil Alkol	Teknik	
Etanol (%96)	Merck	100971
Etil asetat	Teknik	
Fe Tozu	Reidel	065427
n-Hekzan	Teknik	
Hidroklorik Asid(%37)	Merck	100314
4-Hidroksibenzaldehid	Merck	804536
Kloroform	Teknik	
Kloroform	Merck	822265
Magnezyum sülfad	Merck	106067
Metanol	Teknik	

Metil metakrilat	Fluka	6420
S-(-)-2-Metil-1-butanol	Fluka	806031
4-Nitrofenol	Merck	820896
Piridin	Merck	822301
Potasyum hidrojen karbonat	Merck	4852
Potasyum karbonat	Merck	104928
Seasand extra pure	Merck	107711
Silica gel 60	Merck	109385
Sodyum bikarbonat	Teknik	
Sodyum klorür	Teknik	
Toluen	Merck	108323
p-Toluensulfonik asid	Merck	822308
p-Toluensülfonil klorür	Merck	808326
10-Undecen-1-ol	Aldrich	U200-8

6.2 KULLANILAN CİHAZLAR VE GEREÇLER

Sentezlenen ürünlerinin, polimerlerin ve başlangıç maddelerinin UV ve FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvar'ında alınmıştır.

Ürünlerin NMR (Nükleer Magnetik Rezonans), MS (Kütle) ve EA (Elementel Analiz) spektrumları Martin-Luther Üniversitesi Halle-Wittenberg (Almanya'da); polarizasyon mikroskopu ile yapılan incelemeler Yıldız Teknik Üniversitesi Sıvı Kristal Laboratuvar'ında; DSC (Diferansiyel Termal Analiz) ölçümleri ise Martin-Luther Üniversitesi'nde alınmıştır.

Başlangıç maddelerinin ve polimer bileşiklerinin ¹H-NMR (Proton Nükleer Magnetik Rezonans),GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) ve DSC (Diferansiyel Termal Analiz) spektrumları İstanbul Teknik Üniversitesi Analiz Laboratuvar'ında ve Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvar'ında; polimerlerin polarizasyon mikroskopu ile yapılan incelemeleri Yıldız Teknik Üniversitesi Sıvı Kristal Laboratuvar'ında yapılmıştır.

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

FTIR spektrumları kloroform çözeltisi ve sodyum klorür tabletleri kullanılarak Perkin emler marka FTIR spektrometresinde alınmıştır.

Ürünlerin NMR (¹H-NMR ve ¹³C-NMR) spektrumları kloroform-D (CDCl₃'da) tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak AC-200L veya Bruker 360 MHz, Bruker 90 MHz spektrometresi veya Varian VXR-400, AM-270 spektrometresi ile ölçülmüştür.

Başlangıç maddelerinin ve polimerlerin ¹H-NMR spektrumları kloroform-D (CDCl₃'da) tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak Bruker 250MHz spektrometresi ile ölçülmüştür.

Ürünlerin MS spektrumları Varian MAT 711 veya Inctectra GmbH, AMD 402 spektrometreleri ile alınmıştır.

Polimerlerin moleküler ağırlıkları belirlemek için GPC analizleri polistiren standart ve Waters ultrastirajel kolonlar kullanılarak Waters 996 gerçekleştirilmiştir.

Polimerlerin DSC termogramları Perkin-Elmer DSC kullanılarak alınmıştır.

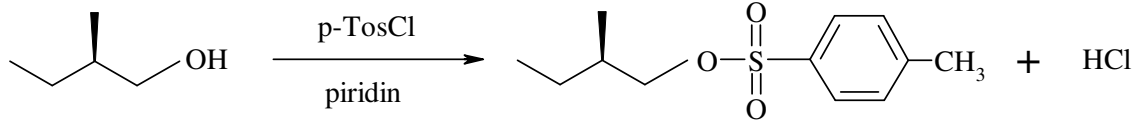
Ürünlerin ve polimerlerin sıvı kristal incelemeleri için Leitz Laborlux 12 Polarizasyon Mikroskobu ve Linkam TMS93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcı tabla Cihazları kullanılmıştır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1 BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

7.1.1 (S)-2-Metilbutiltosilat Bileşiğinin Sentezi

(S)-2-Metilbutiltosilat (**1**) (Otterholm vd.,1987) ($C_{12}H_{18}O_3S$; 242.34 g/mol):



Reaktifler: 96 mmol p-Toluensulfonil klorür
80 mmol (S)-(-)-2-metil-1-butanol
100 mL Piridin

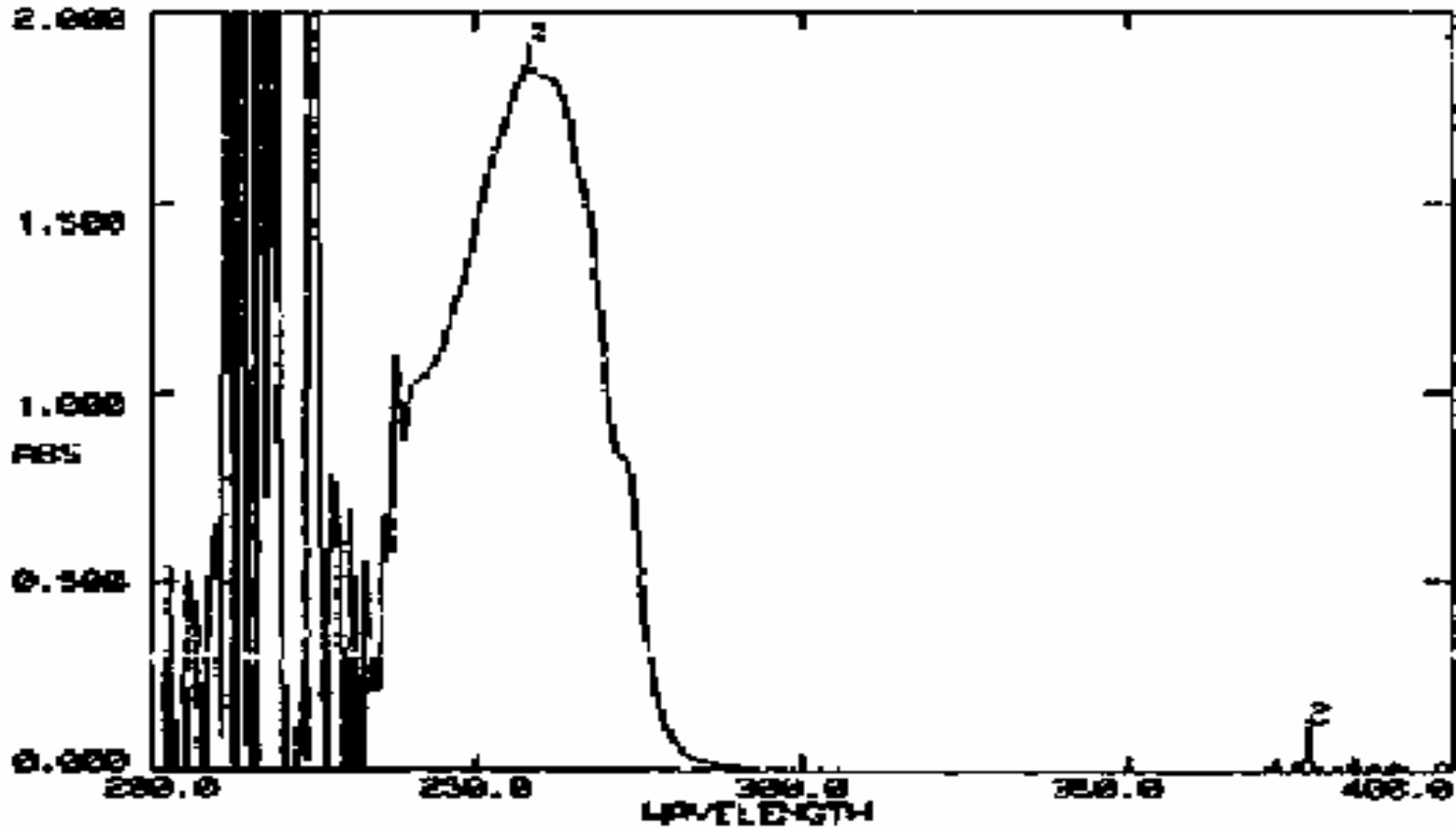
(S)-2-Metilbutiltosilat (**1**) bileşiğinin sentezi için, 80 mmol (S)-(-)-2-metil-1-butanol 100 mL piridin içerisinde çözülerek, tuz buz banyosu içerisinde ($-3-O^{\circ}C$) yerleştirilir ve kısım kısım 96 mmol p-toluensulfonil klorür eklenir, 48 saat karıştırılır. Ürün, beher içerisindeki buz-su karışımına dökülerek HCl çözeltisi ilavesi ile karışımın pH'ı 5 olarak ayarlanır. Karışım üç kez dietil eter ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş sodyum klorür çözeltisi ile yıkanarak, susuz magnezyum sülfat üzerinden kurutulur ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen (S)-2-Metilbutiltosilat (**1**) bileşiğinin yapısı UV-VIS ve FT-IR spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 6.1 – Şekil 6.2).

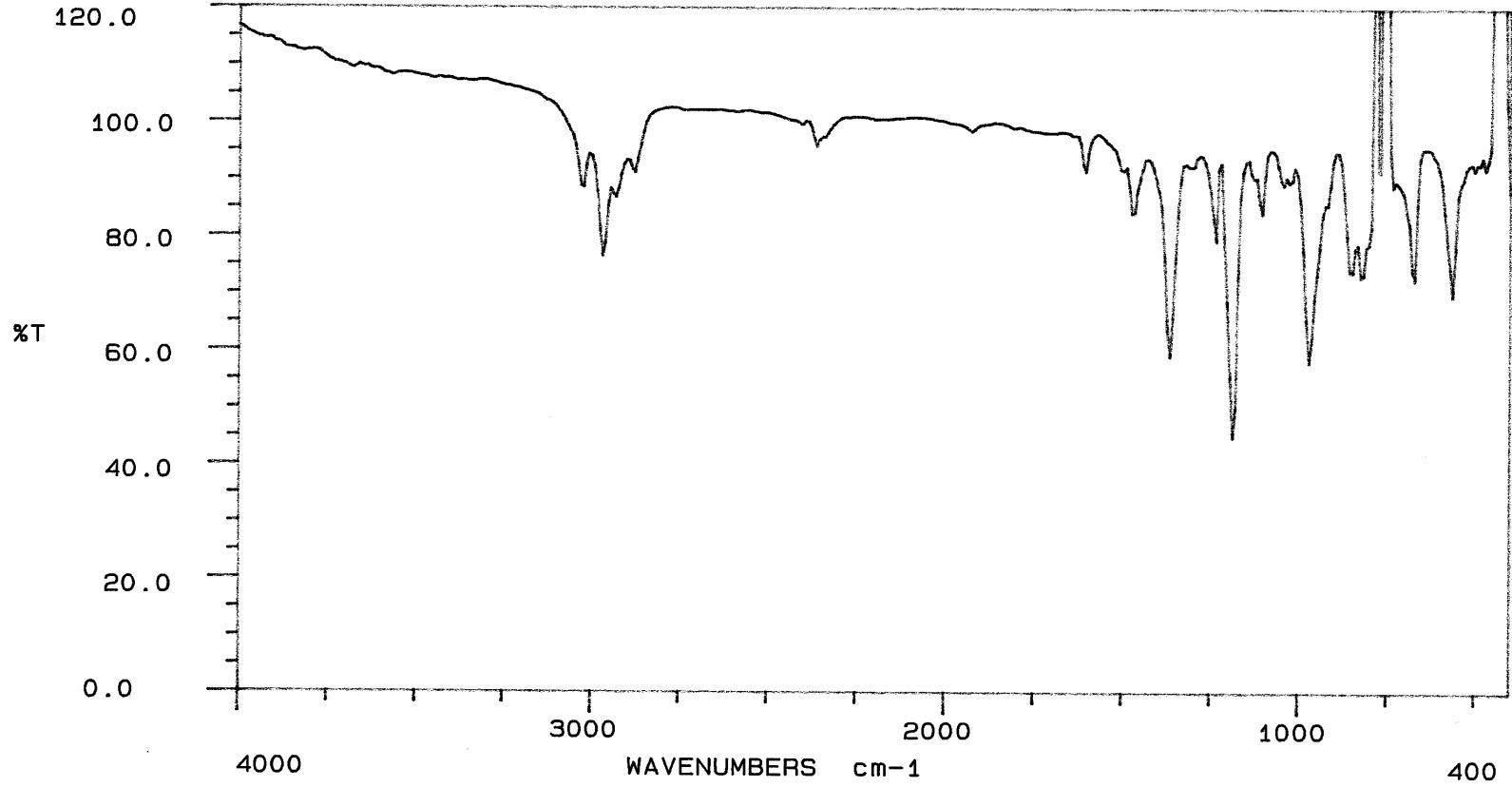
Verim: 15.60 g (%80) açık sarı sıvı

UV-VIS: λ (nm): 255.0

IR: γ (cm^{-1}) = 3029 (aromatik C-H), 2902, 2028 ($-CH_3$, $-CH_2$, $-CH$, C-H), 1150-1400 aralığında 2 pik ($ArSO_2OR$)



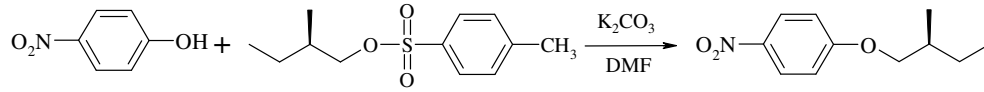
Şekil 7.1 Bileşik 1'in UV/VIS spekturumu.



Şekil 7.2 Bileşik 1'in IR spekturumu.

7.1.2 (S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen Bileşğinin Sentezi

(S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (2) (Bilgin-Eran, vd., 2001) ($C_{11}H_{15}NO_3$; 209.25 g/mol):



Reaktifler: 20 mmol p-Nitrofenol

22 mmol (S)-2-Metilbutiltosilat (1)

75 mL DMF

22 mmol K_2CO_3

(S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (2) bileşğinin sentezi için, 22 mmol (S)-2-Metilbutiltosilat (1), 22 mmol K_2CO_3 , 20 mmol p-nitrofenol, 75 mL DMF de çözülür ve 160 °C'de Ar atmosferinde geri soğutucu altında 5 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu ince tabaka kromatografisi (TLC) (H:EA/5:1) ile kontrol edilir. Karışım silikajel üzerinden kloroform yardımıyla süzülür. Kloroform döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen (S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (2) bileşğinin yapısı UV-VIS, FT-IR ve 1H -NMR spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 6.3–Şekil 6.5).

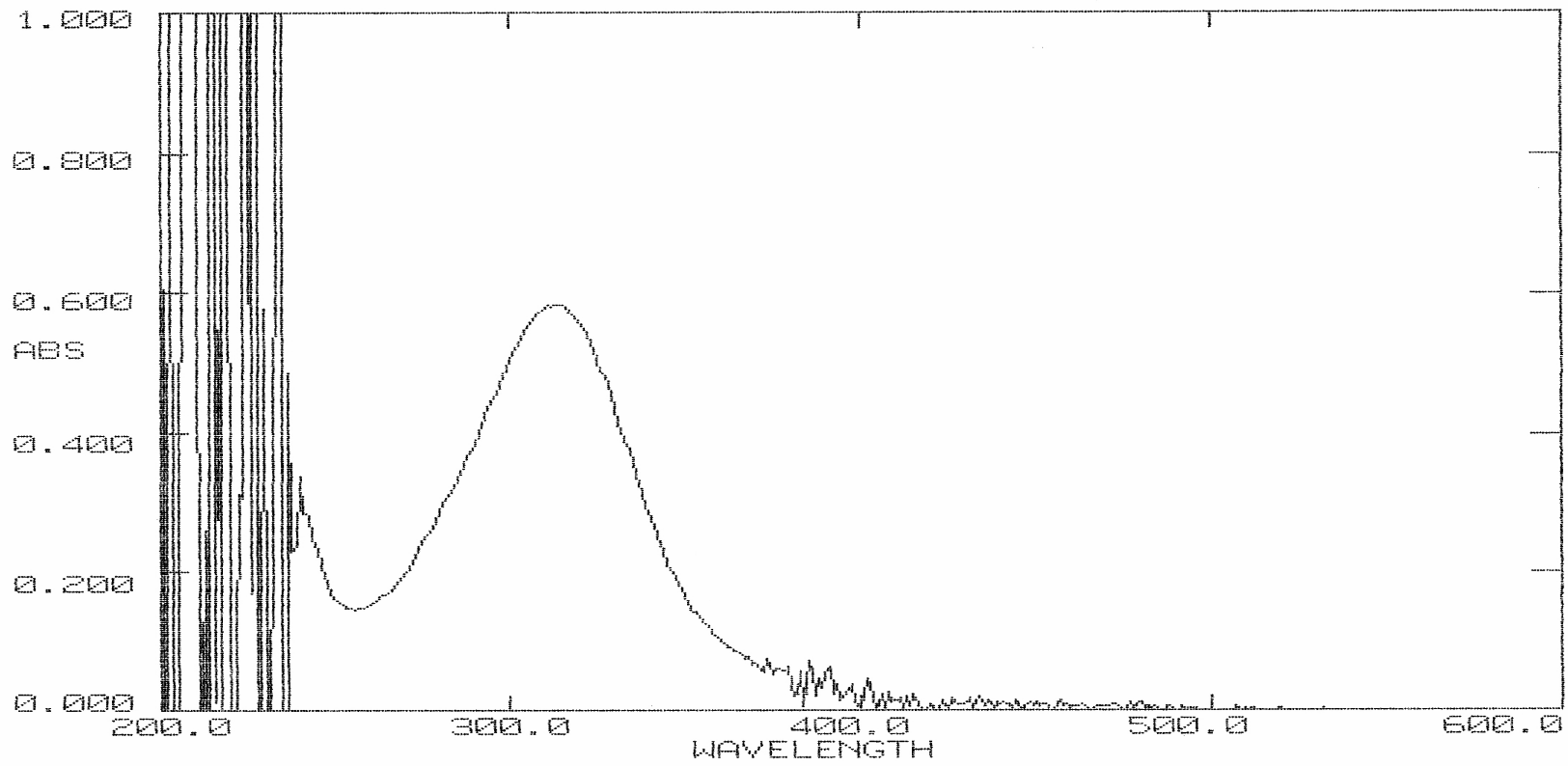
Saflaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan:Etilasetat (20:1)).

Verim: 1.82 g (%43) sarı sıvı.

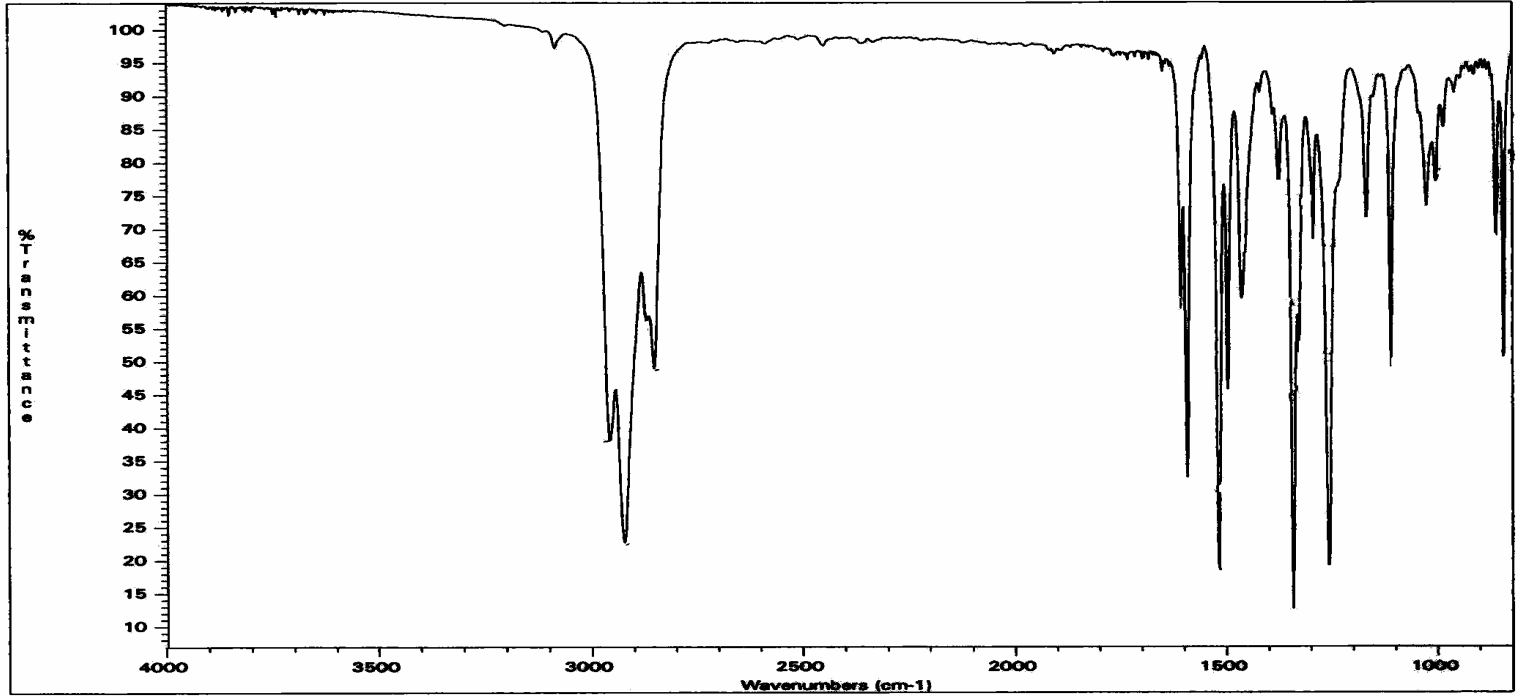
UV-VIS: $\lambda(nm)= 313.0$

IR: $\gamma=1520, 1331$ ($-NO_2$).

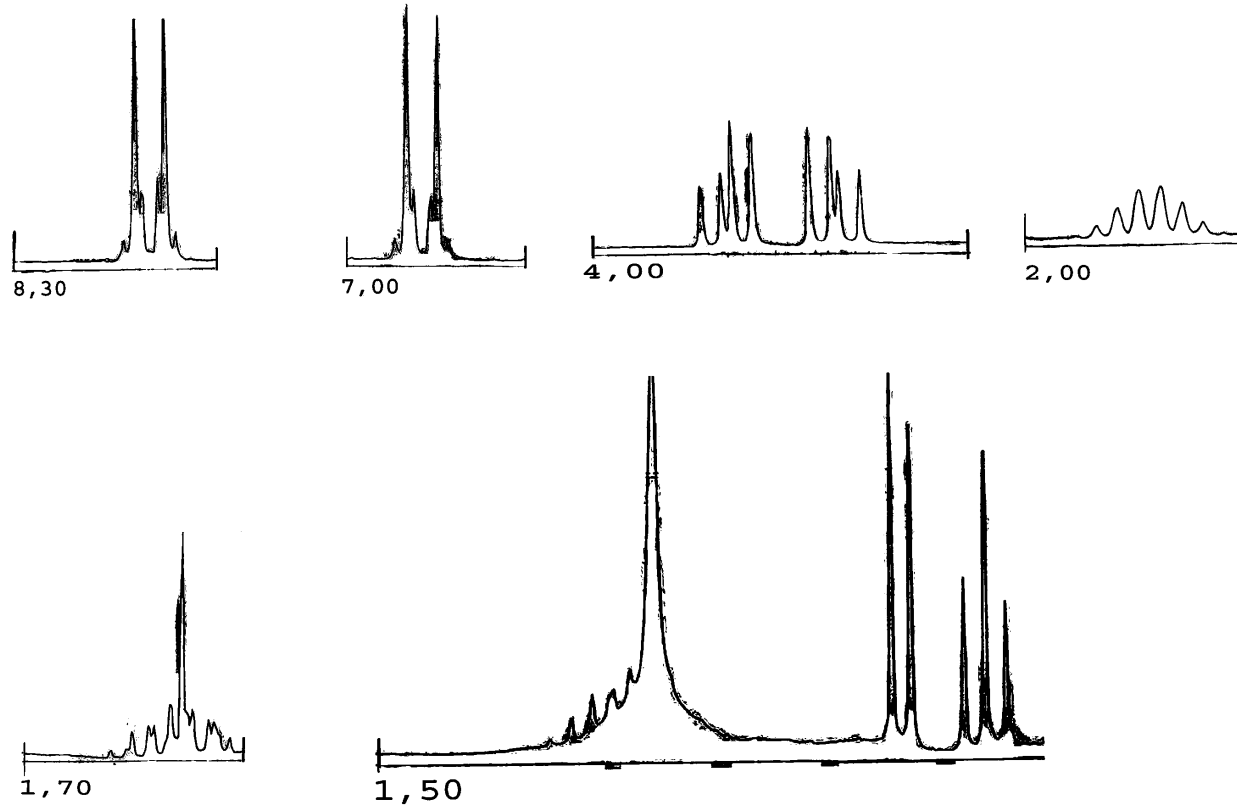
1H -NMR: $\delta = 8,19, 6,94$ (2d, $J \approx 9$ Hz; her biri için 2 aromatik H), 3,91, 3,83 (2dd, $J \approx$ her biri için 6,5 Hz ve 9 Hz; OCH_2 grubu), 1,87-1,76, 1,63–1,50, 1,29–1,18 (3 m; $-CH$, $-CH_2$), 1,04 (d, $J \approx 6,5$ Hz; CH_3), 0,86 (t, $J \approx 6,5$ Hz; CH_3)



Şekil 7.3 Bileşik 2'nin UV/VIS spektrumu.



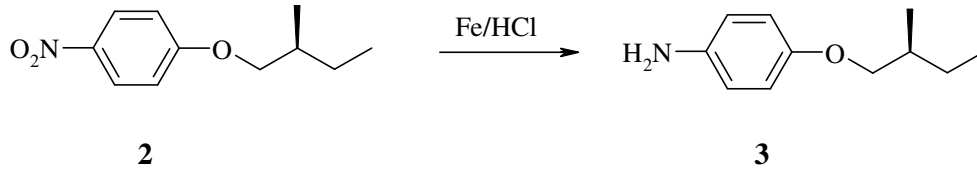
Şekil 7.4 Bileşik 2'nin IR spektrumu.



Şekil 7.5 Bileşik 2'nin $^1\text{H-NMR}$ spekturumu.

7.1.3 (S)-4-(2-metilbutoksi)-anilin Bileşığının Sentezi

(S)-4-(2-metilbutoksi)-anilin (3) (Bilgin-Eran, vd., 2001) (C₁₁H₁₇NO; 179,26 g/mol):



Reaktifler : 12 mmol (S)-1-(2-Metilbutoksi)-4-nitrobenzen (2)

66 mmol Fe tozu

0.3 mL HCl(%20)

30 mL EtOH

5 mL H₂O

13.8 mmol NaHCO₃

(S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (3) bileşığının sentezi için, 12 mmol (S)-1-(2-metil-butoksi)-4-nitrobenzen (2)'in 30 mL EtOH içerisindeki çözeltisi üzerine, 0.3 mL HCl (%20), 5 mL su ve kısım kısım Fe tozu eklenir. 110 °C'de Ar atmosferinde geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edildikten sonra, NaHCO₃ ilave edilerek 1 saat daha kaynatılmaya devam edilir. Karışım silikajel üzerinden sıcak EtOH yardımıyla süzülür ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (3) bileşığının yapısı UV-VIS, FT-IR ve ¹H-NMR spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 6.6–Şekil 6.8).

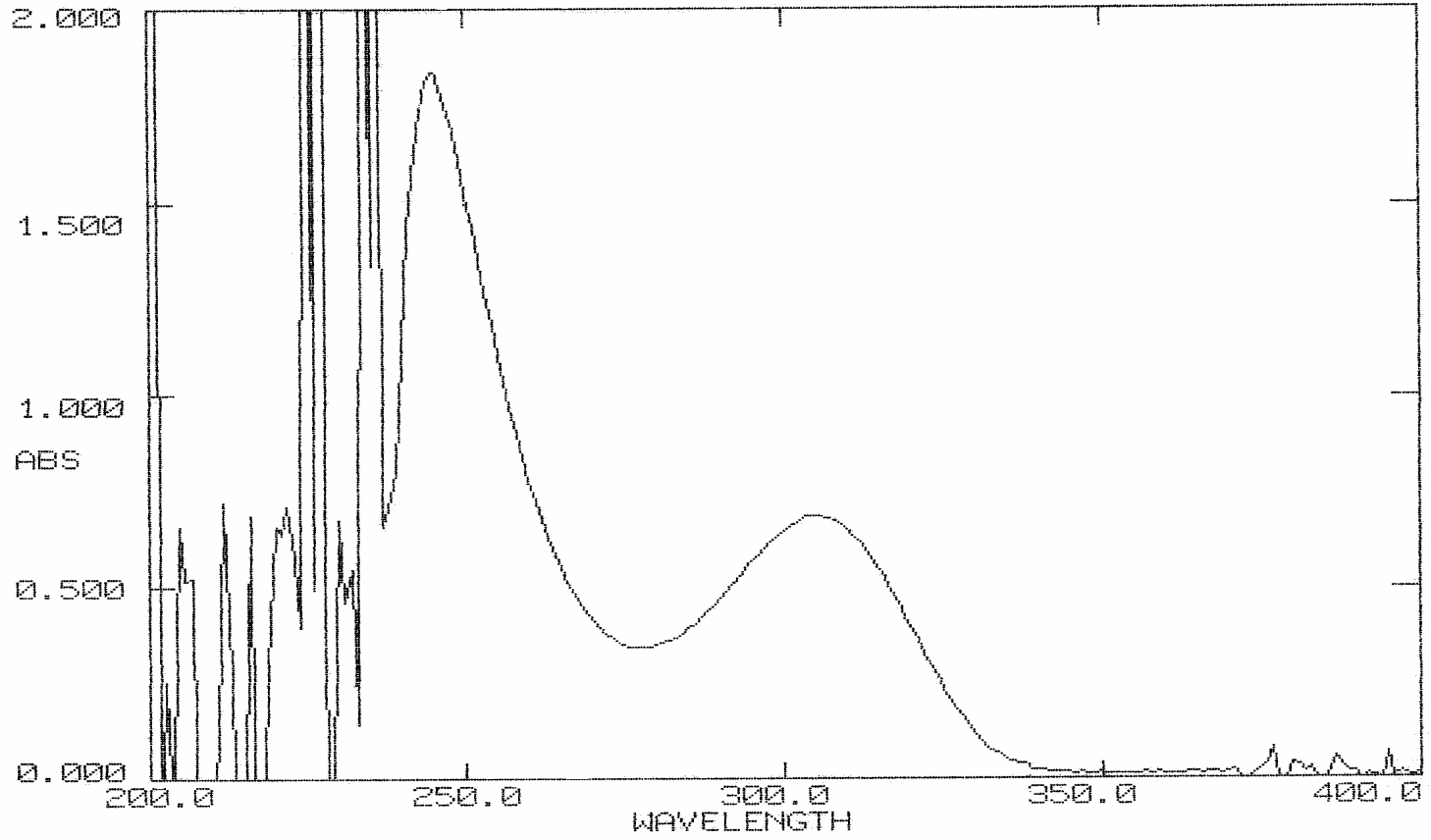
Saflaştırma : Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan:Etil Asetat (10:1)).

Verim: 1,01 g (%55) Kırmızı yağlımsı madde.

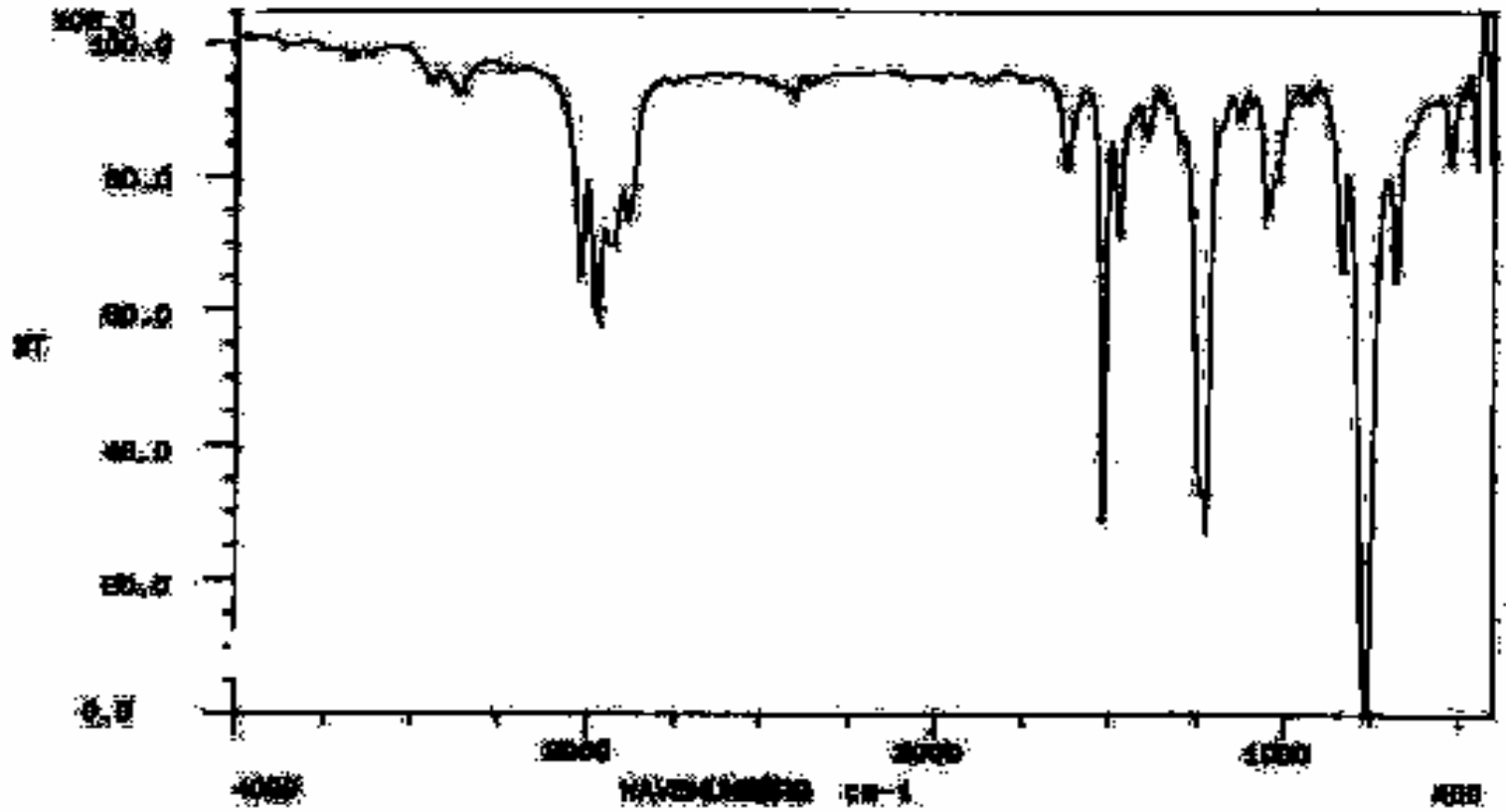
UV-VIS: λ(nm) 245,0, 306,0

IR: γ = 3439, 3361 (-NH₂).

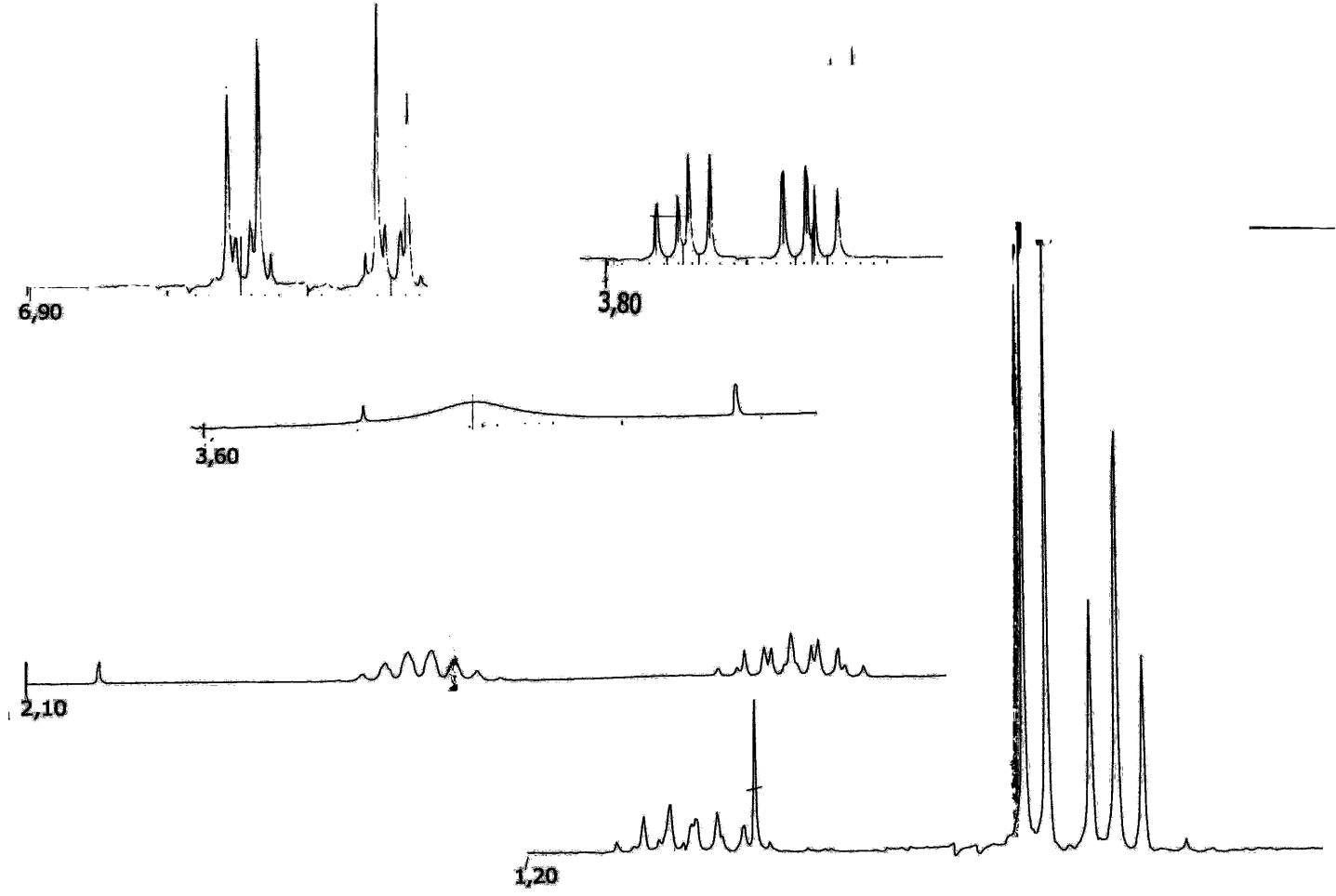
¹H-NMR: δ = 6,75, 6,64 (2d, J ≈ 9 Hz; her biri 2 aromatik H), 3,75, 3,65 (2dd, J her biri için 6,5 Hz ve 9 Hz; OCH₂ grubu), 3,41 (s, geniş; NH₂ grubu), 1,87-1,76, 1,63–1,50, 1,29–1,18 (3 m; -CH, -CH₂), 1,04 (d, J ≈ 6,5 Hz; -CH₃), 0,84 (t, J ≈ 6,5 Hz; -CH₃).



Şekil 7.6 Bileşik 3'ün UV/VIS spektrumu.

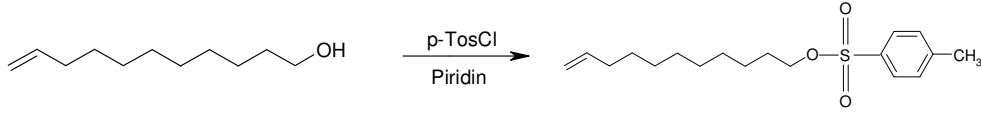


Şekil 7.7 Bileşik 3'ün IR Spektrumu.



Şekil 7.8 Bileşik 3'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

7.1.4 10-Undekeniltosilat Bileşığının Sentezlenmesi



4

Reaktifler: 32 mmol p-Toluensulfonyl klorür
 20 mmol 10-Undekenol
 100 mL Piridin

10-Undekeniltosilat bileşığının (4) sentezi için, 20 mmol 10-Undekenol'ün 100 mL piridin içerisindeki çözeltisine, tuz buz banyosu içerisinde $-3\text{-}0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kısım kısım p-Toluensulfonyl klorür eklenir ve 120 saat karıştırılır. Ürün, beher içerisindeki buz-su karışımına dökülerek, HCl çözeltisi ilavesi ile karışımın pH'ı 5 olarak ayarlanır. Karışım üç kez dietil eter ile ekstrakte edilir. Birleştirilen organik fazlar doymuş sodyum klorür çözeltisi ile yıkanarak, susuz magnezyum sülfat üzerinden kurutulur ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulur.

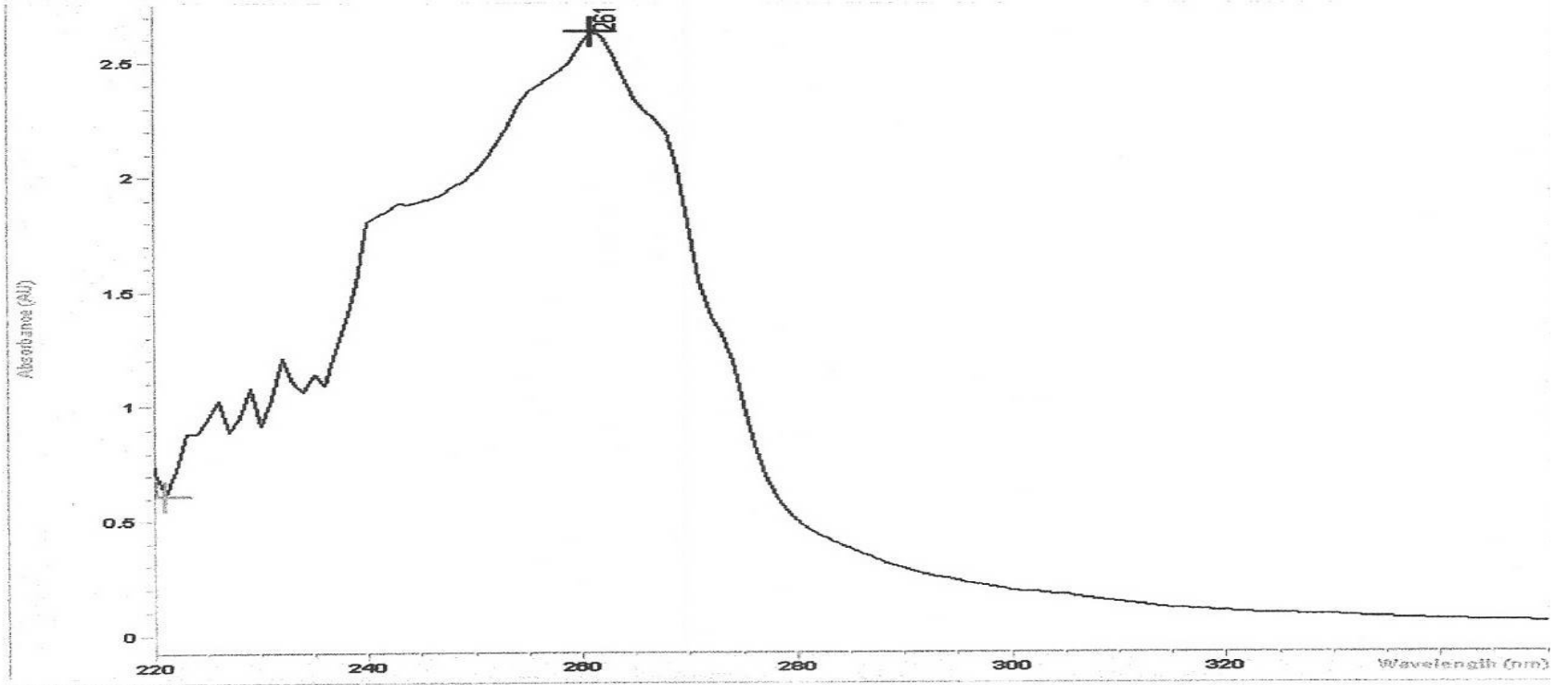
Sentezlenen 10-Undekeniltosilat bileşığının (4) yapısı UV-VIS, FT-IR spektrofotometrik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 7.9 – Şekil 7.11).

Verim: 2,92 g (%45) sarı yağimsı madde.

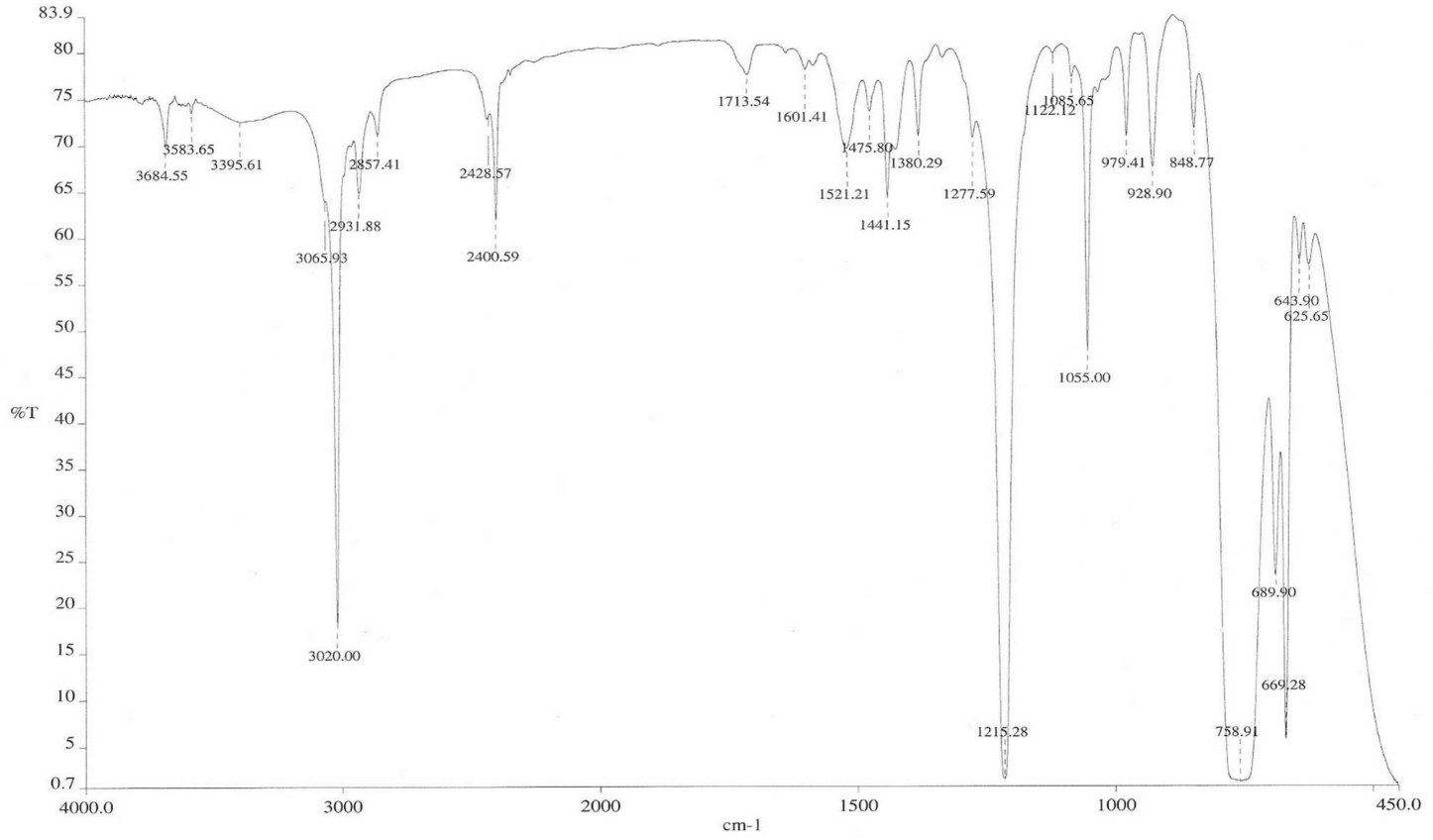
UV-VIS: $\lambda(\text{nm})= 261.1$.

IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 3065$ ($\text{CH}_2 = \text{CH}$).

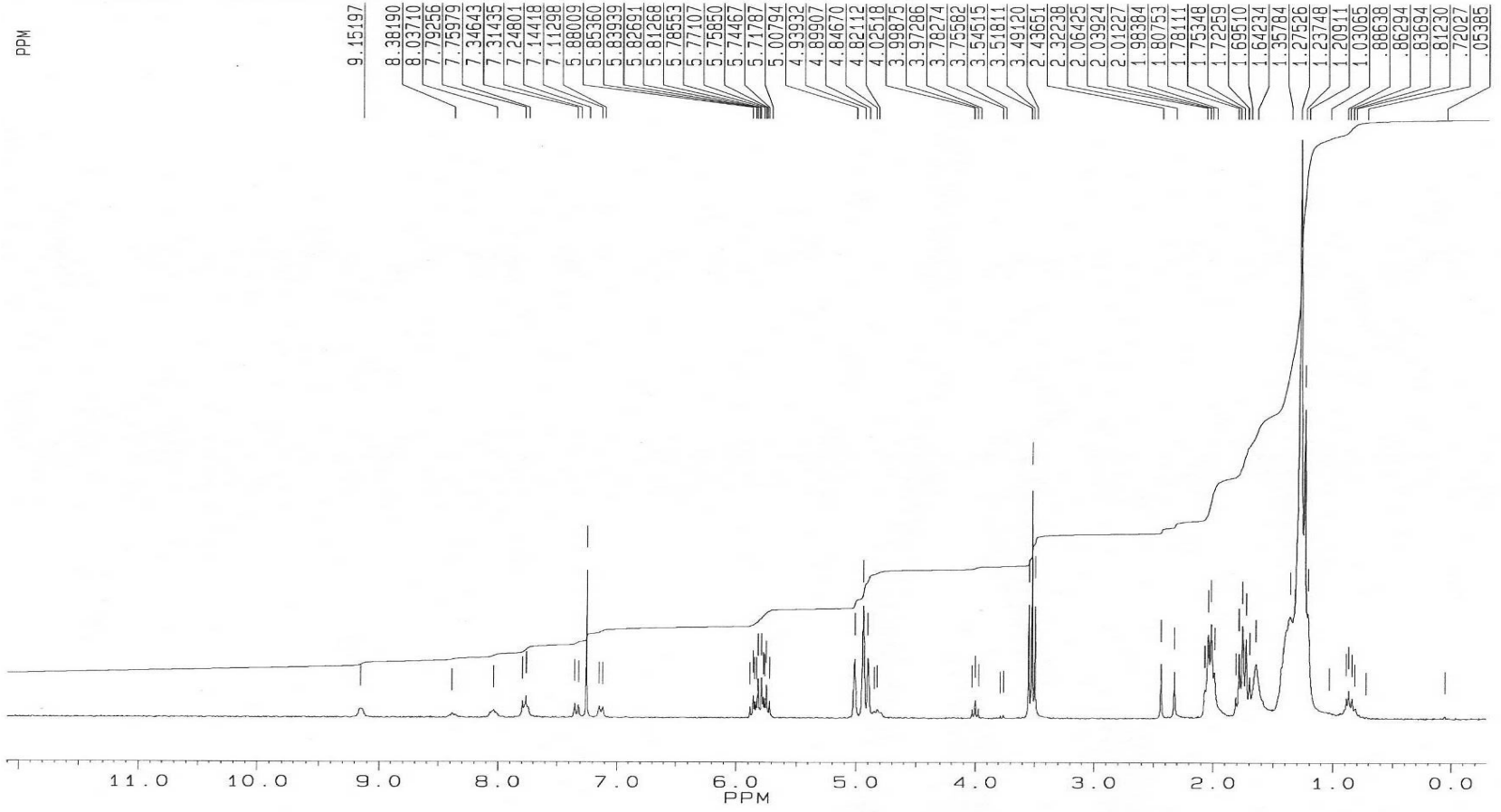
$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm)= 7.77, 7.33 (2d, $J \approx 8.2$ ve $J \approx 8.0$ Hz; 4 aromatik H), 5.88-5.72 (m; =CH), 5.01-4.82 (m; =CH₂), 3.52 (t; $J \approx 6.5$ Hz; OCH₂ grubu), 2.51 (s; CH₃), 2.06-1.21 (m; 8 -CH₂).



Şekil 7.9 Bileşik 4'ün UV/VIS spektrumu

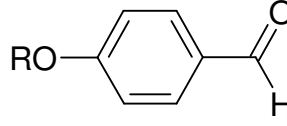


Şekil 7.10 Bileşik 4'ün IR Spekturumu.



Şekil 7.11 Bileşik 4'ün 1H-NMR Spekturumu.

7.1.5 4-Alkeniloksibenzaldehid Bileşiklerinin Sentezlenmesi



5a-5b

5a: R= $-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$

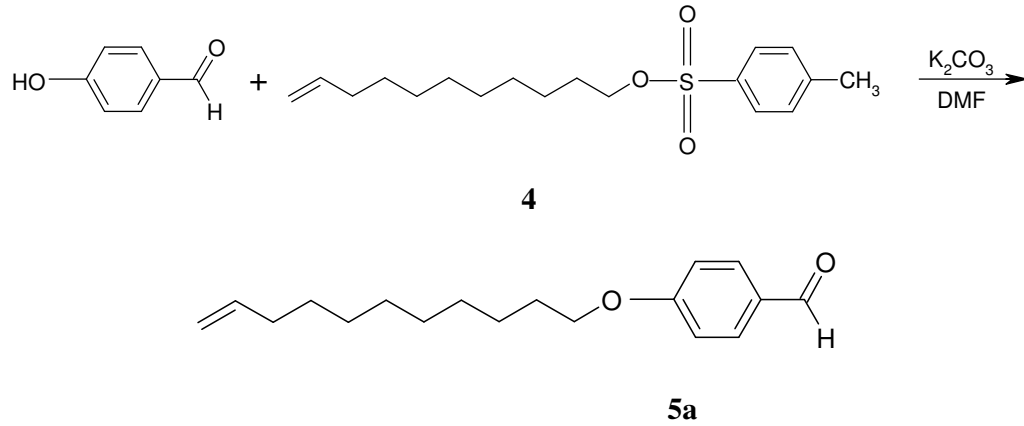
5b: R= $-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$

5a bileşiğinin sentezinde iki farklı başlangıç maddesi; 10-undekeniltosilat veya 10-undekenilbromür kullanılmıştır.

5a-5b bileşiklerinin sentezi için DMF çözeltisi içerisindeki 4-hidroksibenzaldehid üzerine K_2CO_3 ve uygun alkenil bromür veya alkeniltosilat (**5a** için) eklenerek, 160 °C'de Ar atmosferinde geri soğutucu altında 6 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/5:1) ile kontrol edilerek tayin edilir. Reaksiyon karışımı kloroform yardımıyla silikajel pasta üzerinden süzülür. Çözücüler döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen **5a-5b** bileşiklerinin yapısı UV-VIS, FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 7.12-Şekil 7.17).

2-hidroksi-4-(10-undekeniloksi)benzaldehyd (5a) (Lee, vd., 2000) ($C_{18}H_{26}O_2$; 274,404 g/mol):



I)

Reaktifler: 10 mmol 4-Hidroksibenzaldehid

11 mmol 10-Undekeniltosilat (**4**)

50 mL DMF

10 mmol K_2CO_3

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

Verim: 2.05 g (%75) sarı yağimsı madde.

II)

Reaktifler: 10 mmol 4-Hidroksibenzaldehid

10 mmol 10-Bromo-1-deken

50 mL DMF

10 mmol K_2CO_3

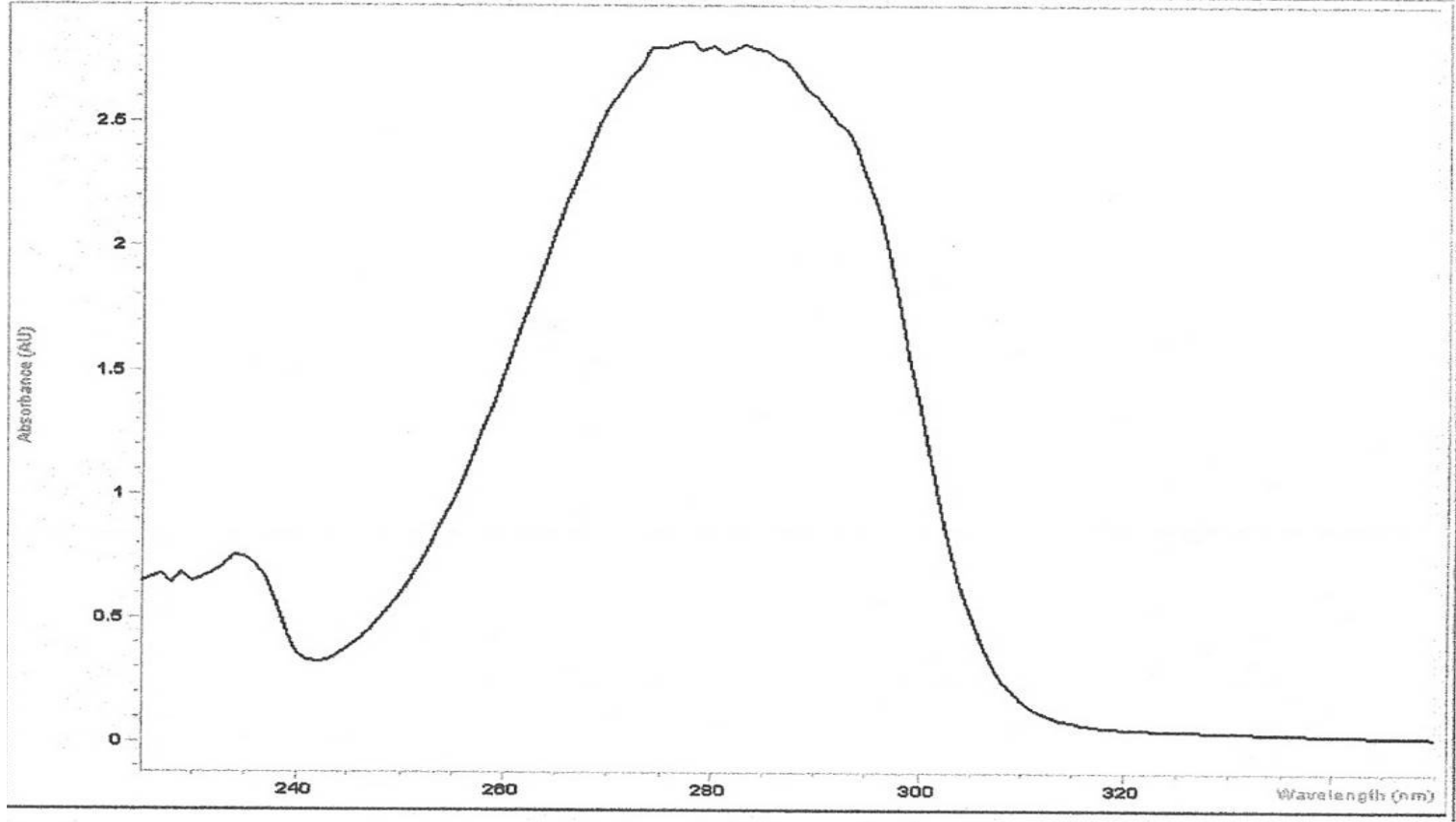
Saflaştırma : Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

Verim: 2,42 g (%88) sarı yağimsı madde.

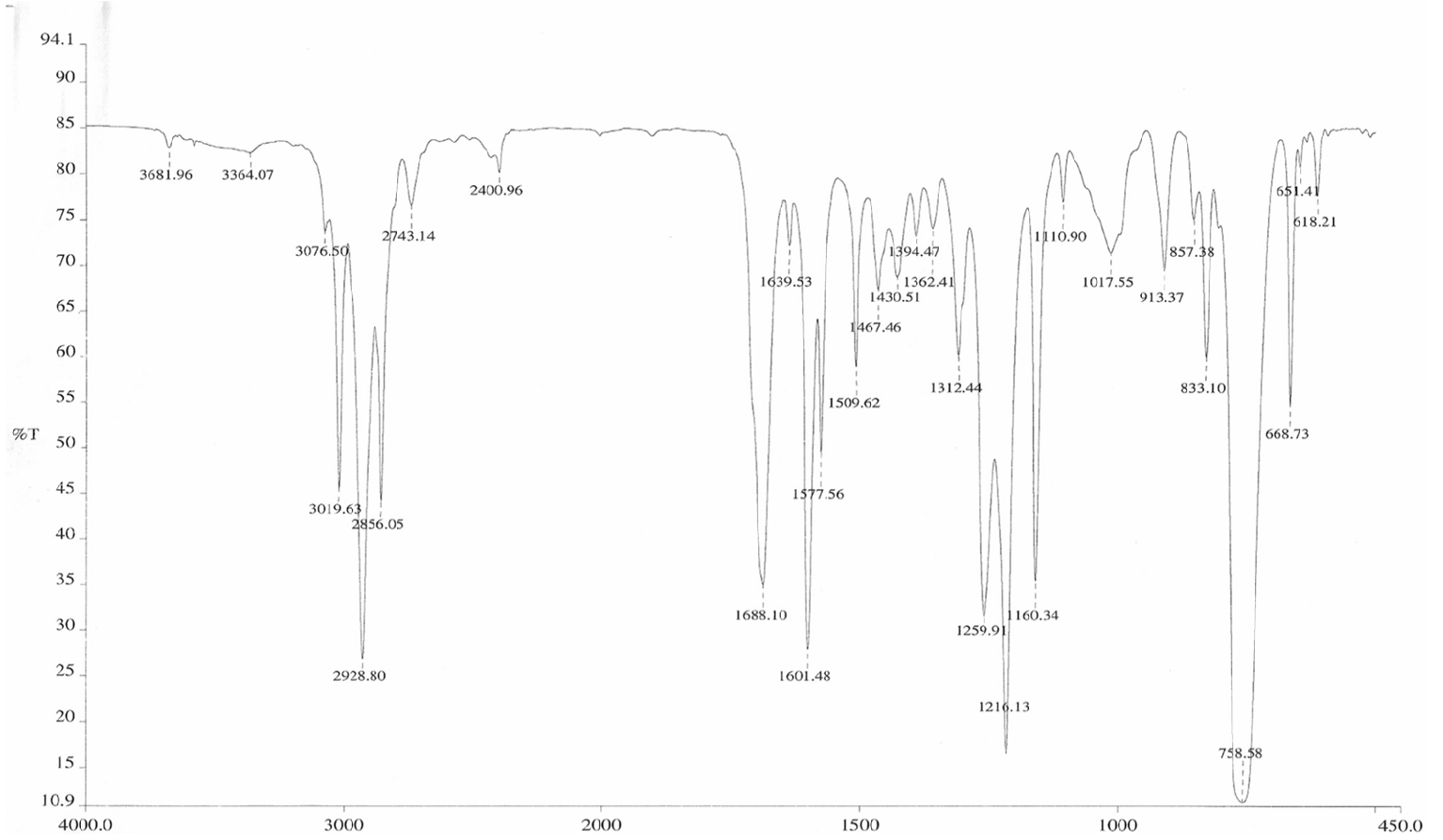
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 285.0$.

IR: $\gamma (\text{cm}^{-1}) = 3079 (\text{CH}_2=\text{CH}), 1688 (\text{C}=\text{O})$.

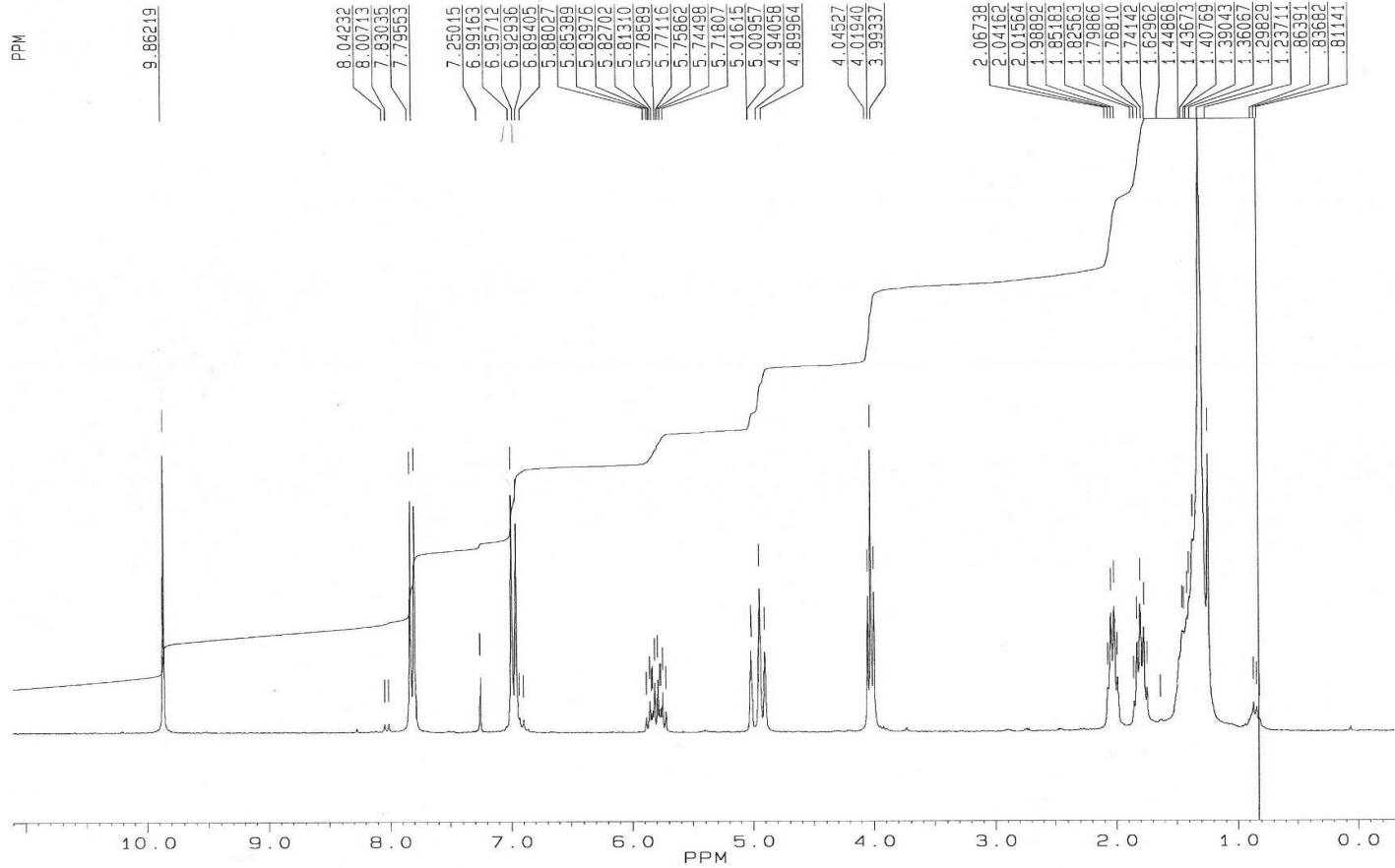
$^1\text{H-NMR}$: $\delta (\text{ppm}) = 9.86 (\text{s}; \text{HCO}), 7.81-6.97 (2\text{d}, J \approx 8.7 \text{ Hz } 4 \text{ aromatik H}), 5.88-5.72 (\text{m}; =\text{CH}, \text{ alkenik } 1 \text{ H}), 5.02-4.90 (\text{m}; =\text{CH}_2, \text{ alkenik } 2\text{H}), 4.02 (\text{t}; J \approx 6.5 \text{ Hz}, \text{OCH}_2), 2.07-1.85, 1.82-1.63, 1.36-1.24 (3\text{m}; -\text{CH}_2, 16 \text{ H})$.



Şekil 7.12 Bileşik **5a** 'nın UV/VIS spekturumu.

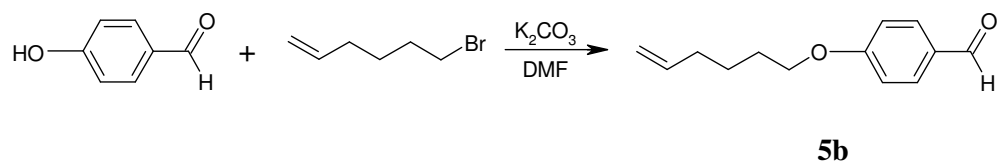


Şekil 7.13 Bileşik 5a'nın IR spekturumu.



Şekil 7.14 Bileşik 5a'nın ¹H-NMR spekturumu.

4-(5-Hekzeniloksi)benzaldehyd (5b) (C₁₃H₁₆O₂; 204.269 g/mol):



Reaktifler: 10 mmol 4-Hidroksibenzaldehid

10 mmol 5-Bromo-1-deken

50 mL DMF

10 mmol K₂CO₃

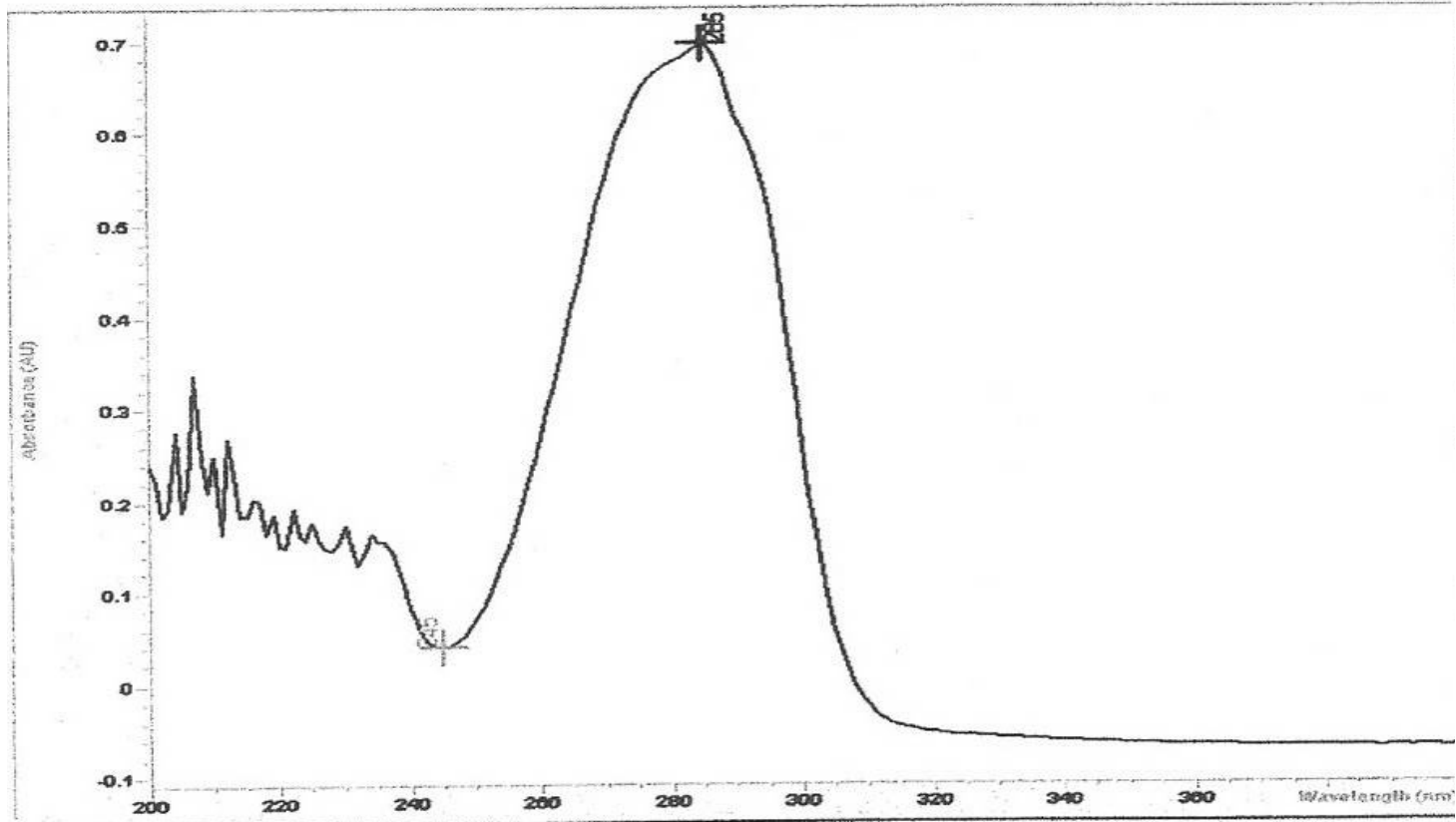
Saflaştırma : Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

Verim: 1,84 g (%90) sarı yağimsı madde.

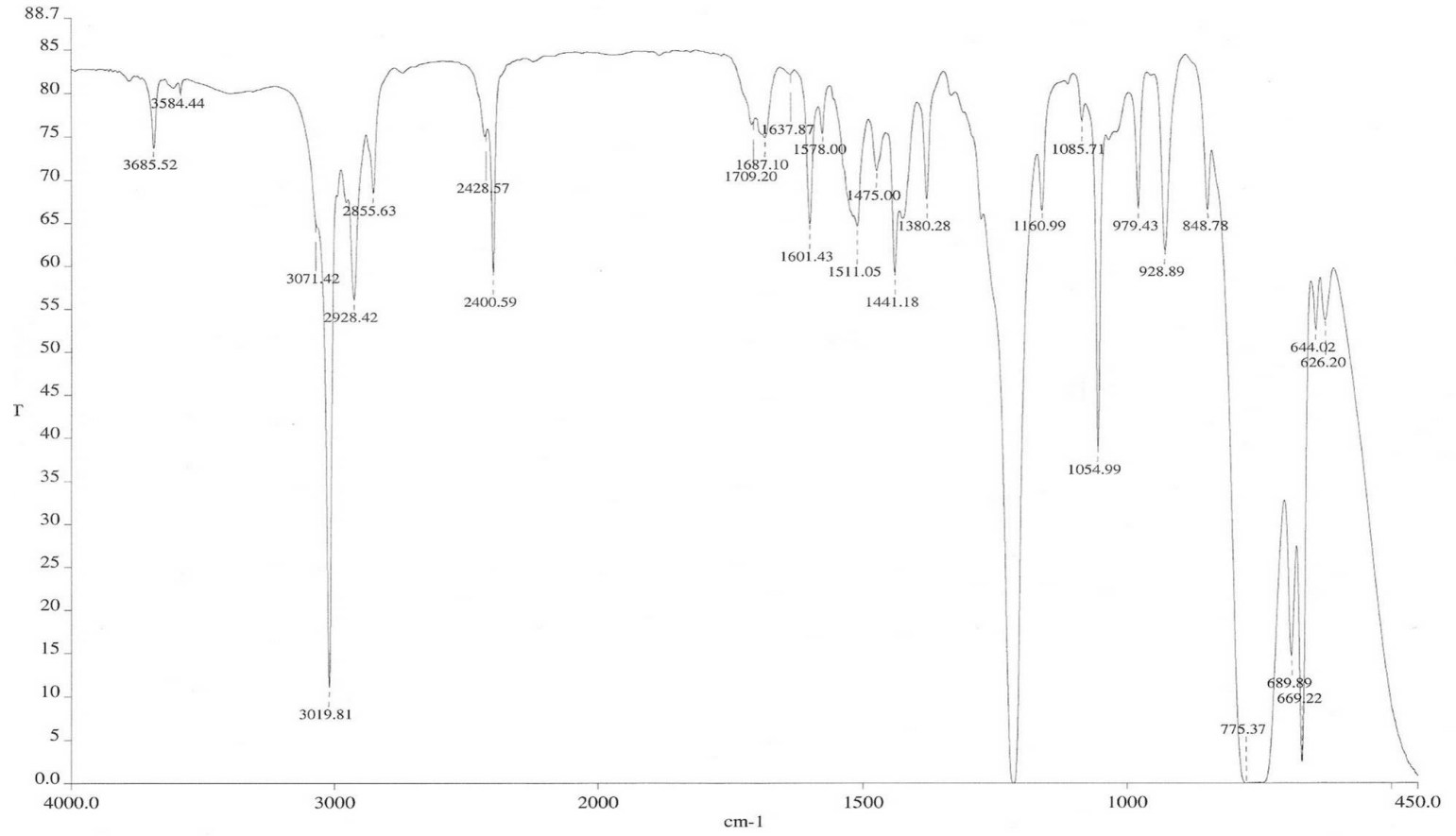
UV-VIS: λ (nm) = 285.0.

IR: γ (cm⁻¹) = 3071 (CH₂=CH), 1687 (C=O).

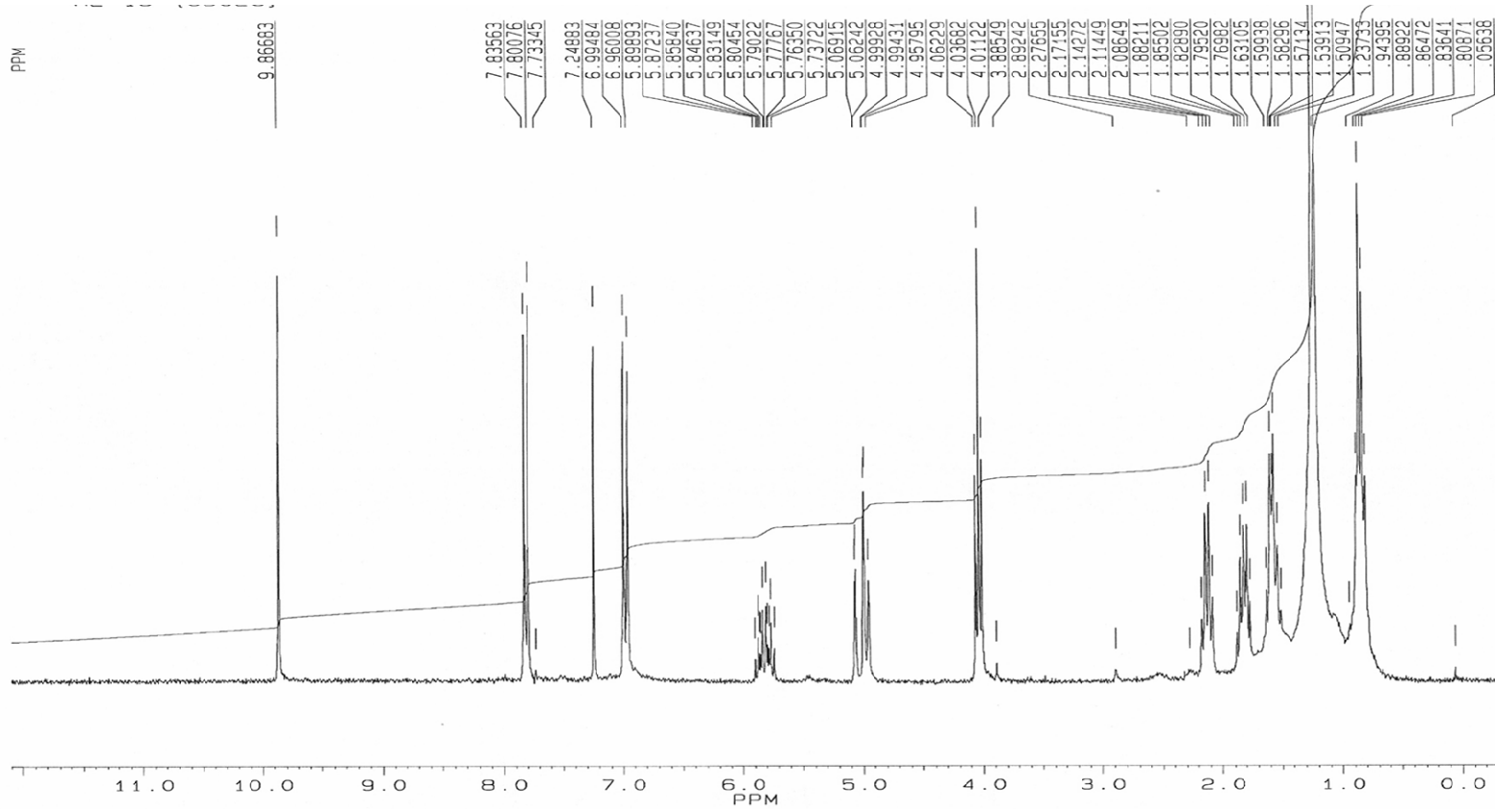
¹H-NMR: (ppm) = 9.87 (s; HCO), 7.84-6.96 (2d, J ≈ 8.7 Hz; 4 aromatik H), 5.90-5.74 (m; =CH, alkenik 1 H), 5.07-4.96 (m; =CH₂, alkenik 2H), 4.04 (t; J ≈ 6.5 Hz, OCH₂), 2.17-2.09, 1.88-1.77, 1.63-1.50 (3m; -CH₂, 6H).



Şekil 7.15 Bileşik **5b**'nin UV/VIS Spekturumu.

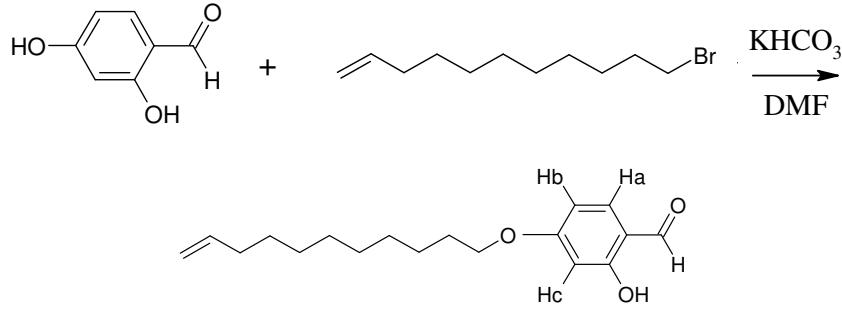


Şekil 7.16 Bileşik 5b'nin IR Spekturumu.



Şekil 7.17 Bileşik **5b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spekturumu Spekturumu.

7.1.6 2-hidroksi-4-(10-undekeniloksi)benzaldehyd (6) (Çoşkun, 2006) ($C_{18}H_{26}O_3$; 290.403 g/mol)



6

Reaktifler: 10 mmol 2,4-Dihidroksibenzenaldehyd
 10 mmol 10-Bromo-1-deken
 50 mL DMF
 10 mmol $KHCO_3$

Bileşik (6)'nın sentezi için, DMF çözeltisi içerisindeki 10mmol 2,4-dihidroksibenzenaldehyd üzerine 10mmol $KHCO_3$ ve 10 mmol 10-Bromo-1-deken eklenerek, $160^\circ C$ 'de Ar atmosferinde geri soğutucu altında 5 saat kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/2:1) ile kontrol edilerek tayin edilir. Reaksiyon karışımı kloroform yardımıyla silikajel pasta üzerinden süzülür. Çözücüler döner buharlaştırıcıda uçurulur.

Sentezlenen 6 bileşiğinin yapısı UV-VIS, FT-IR ve 1H -NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 6.18-Şekil 6.20).

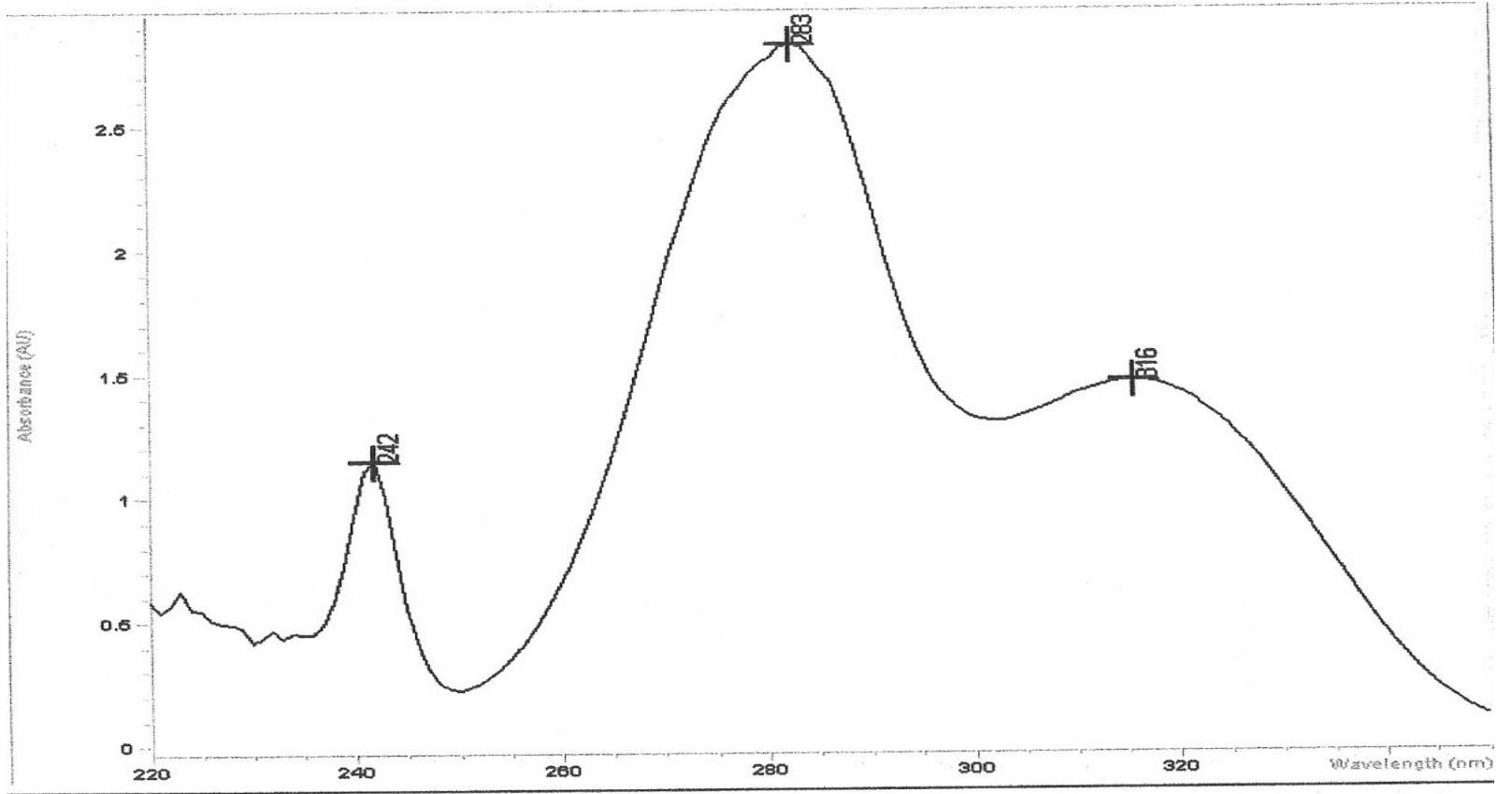
Saflaştırma: Kolon kromatografisi (Silikajel 60, Hekzan: Etilasetat (20:1)).

Verim: 2.32 g (%80) sarı yağimsı madde.

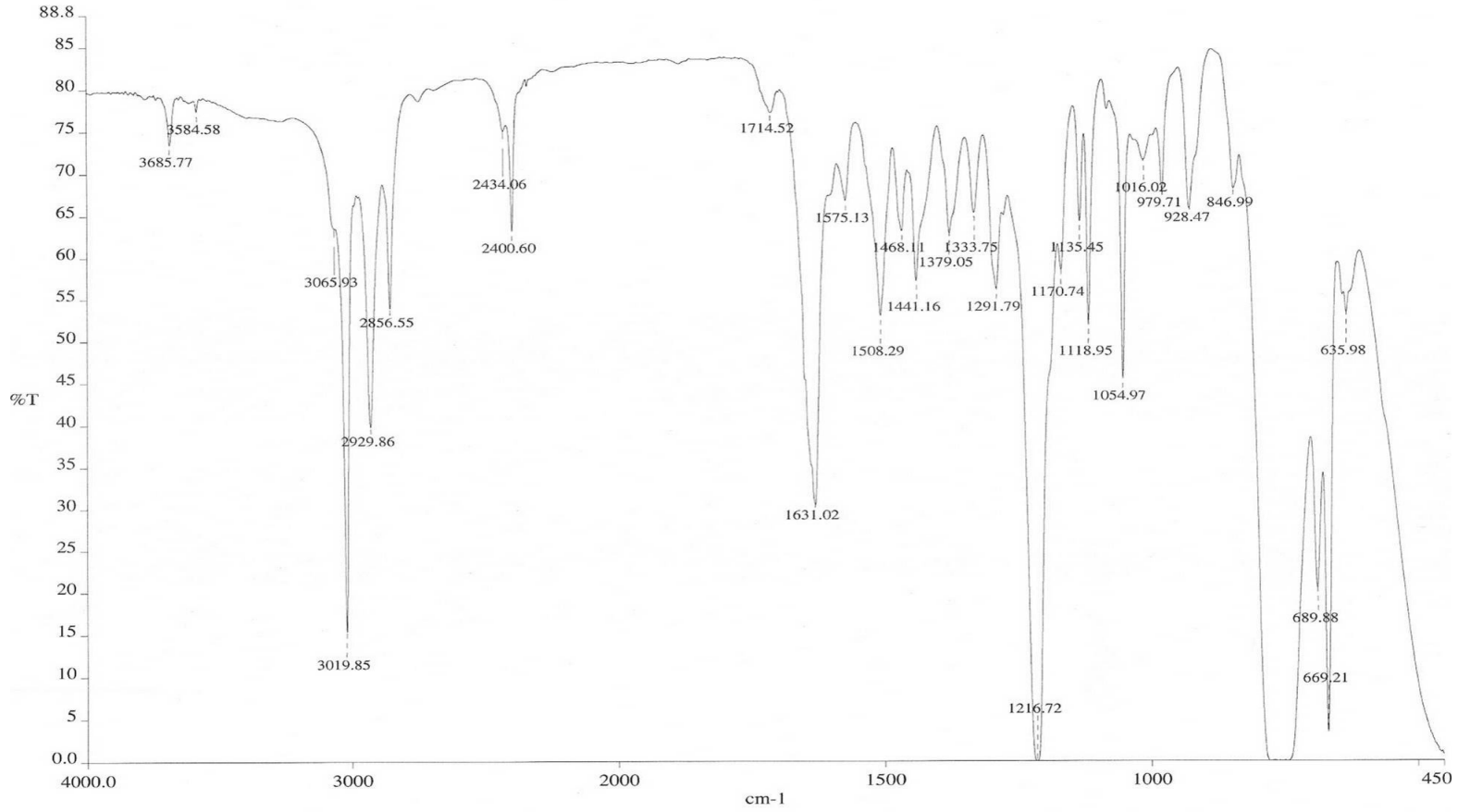
UV-VIS: $\lambda(nm) = 242.0, 283.0, 316.0$.

IR: $\gamma (cm^{-1}) = 3065 (CH_2=CH), 1714 (C=O)$.

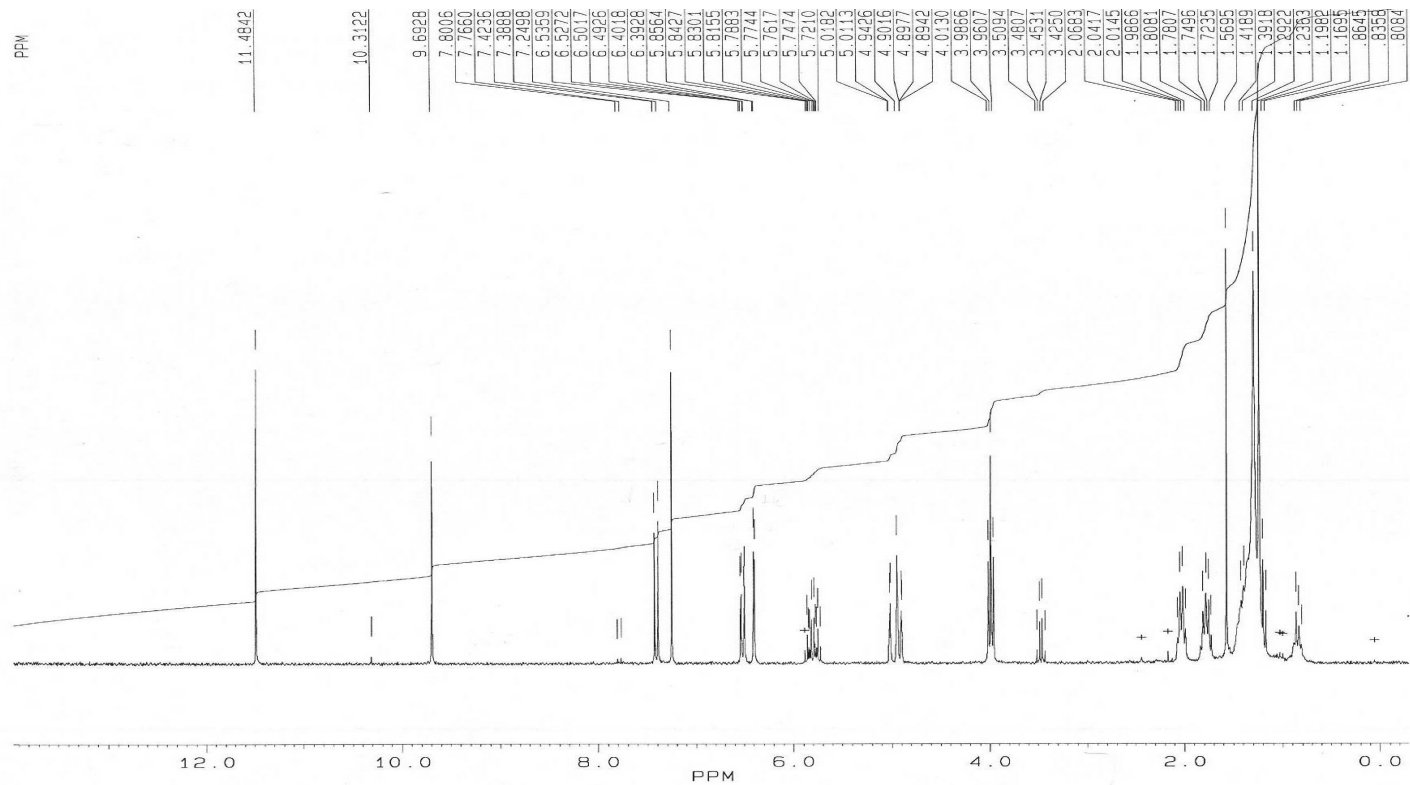
1H -NMR: $\delta(ppm) = 11.48 (s; OH), 9.69 (s; CHO), 7.41 (d, j \approx 8.7 \text{ Hz}; H_a), 6.51 (dd; J \approx 2.2 \text{ Hz ve } J \approx 8.7 \text{ Hz}; H_b), 6.40 (d, J \approx 2.2 \text{ Hz}; H_c), 5.88-5.72 (m; =CH, alkenik H), 5.02-4.90 (m; =CH_2, alkenik 2 H), 3.99 (t; j \approx 6.5; OCH_2, 2H), 2.04-1.99, 1.81-1.29 (m; CH_2, 16 H)$.



Şekil 7.18 Bileşik 6'nın UV/VIS Spekturumu.

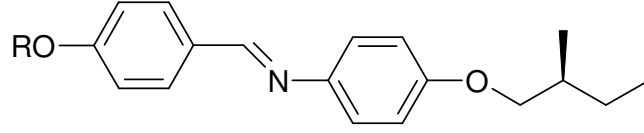


Şekil 7.19 Bileşik 6'nın IR Spekturumu.



Şekil 7.20 Bileşik 6'nın ¹H-NMR Spekturumu.

7.1.7 İmin Bileşiklerinin Sentezi



7-8

7: R = $-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$

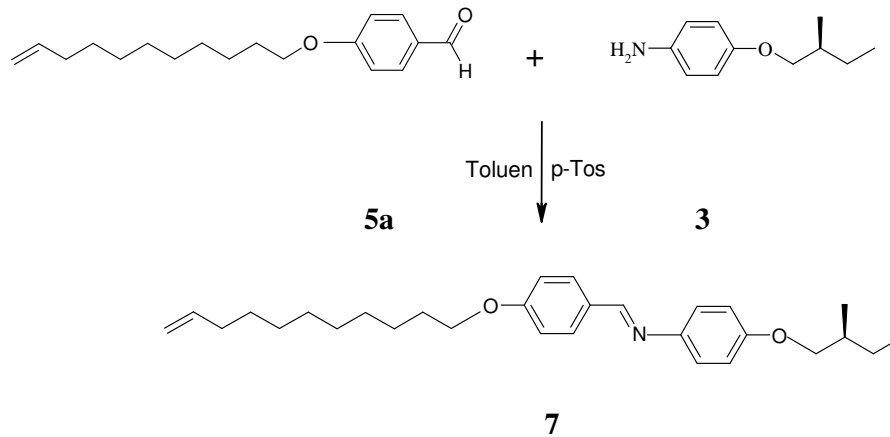
8: R = $-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$

İmin bileşikleri uygun 4-alkeniloksibenzaldehid (**5a-5b**) ile (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin'inin (**3**) toluen içerisinde p-toluensulfonik asid katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Reaksiyon karışımı, 140 °C'de geri soğutucu altında ve Dean-Stark su tutucusu kullanılarak Ar atmosferinde 5 saat süreyle kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/10:1) ile kontrol edildikten sonra, karışım üç kez dietileter ve doymuş NaHCO₃ çözeltisi yardımıyla ekstrakte edilir. Organik faz doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanarak, susuz MgSO₄ üzerinden kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıdan uçurulur. Bu şekilde elde edilen ürün uygun çözücüden birkaç kez kristallendirilerek veya kromatografik yöntemlerle saflaştırılır.

Sentezlenen **7-8** bileşiklerinin yapıları, UV-VIS, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS ile aydınlatılmıştır (Şekil 6.21 –Şekil 6.30).

İmin bileşiklerinin erime noktası ve berraklaşma (clear) noktası, sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi kısmında Çizelge7.1 'de verilmiştir.

(S)-4-(10-undekeniloksi)benziliden-4'-(2-metilbutoksi)anilin (7) (C₂₉H₄₁NO; 435.653 g/mol):



Reaktifler: 5 mmol 4-(10-undekeniloksi)benzaldehyd (**5a**)

6 mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)-anilin (**3**)

80 mg p-Toluensulfonik asid

50 mL Toluen

Safılaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (Aseton/Metanol).

Verim: 1.08 g (%49.5) Bej kristaller

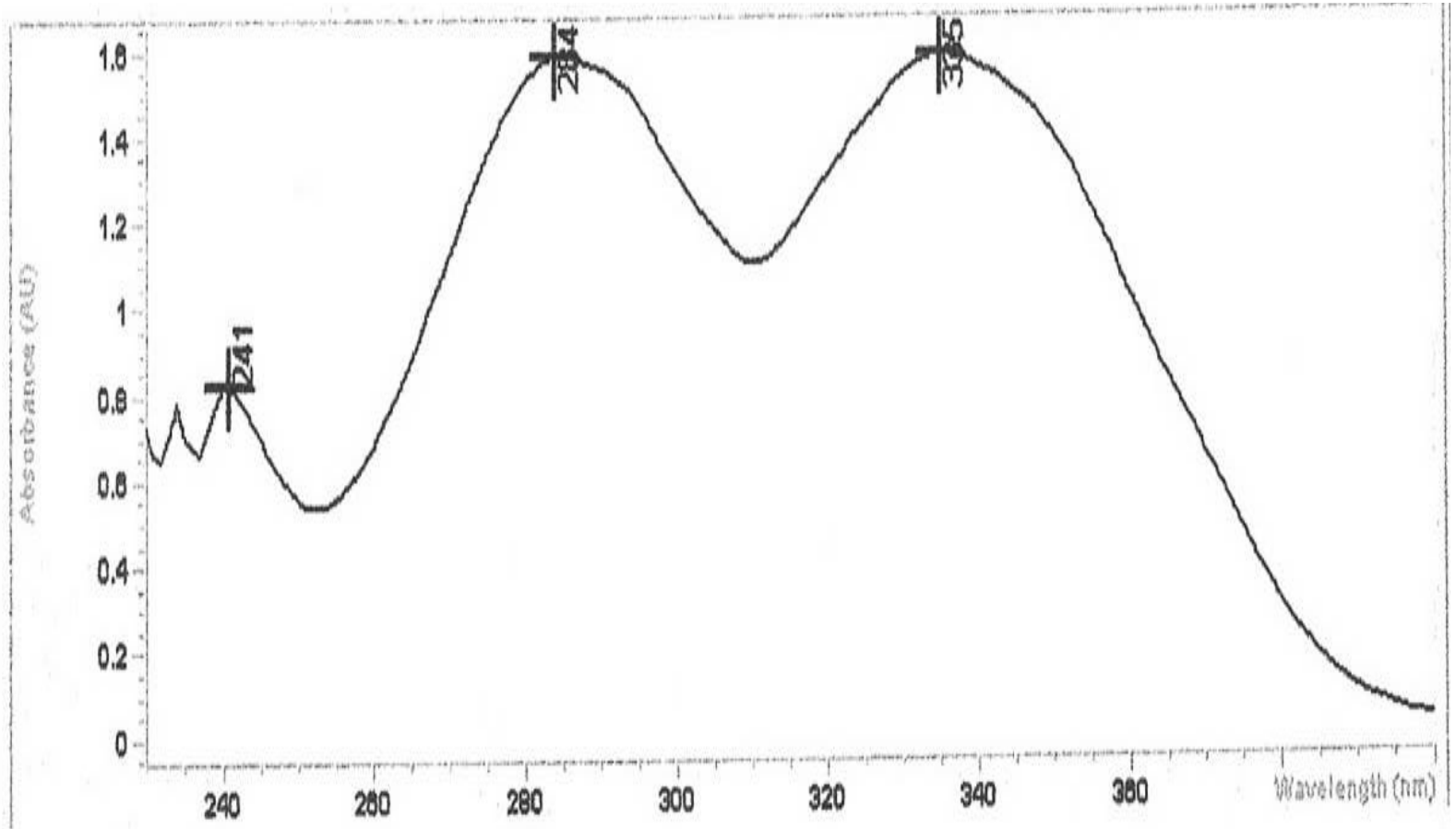
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 241.0, 284.0, 335.0$

IR: $\gamma (\text{cm}^{-1}) = 3076 (\text{CH}_2=\text{CH}), 1606 \text{ C}=\text{N}$.

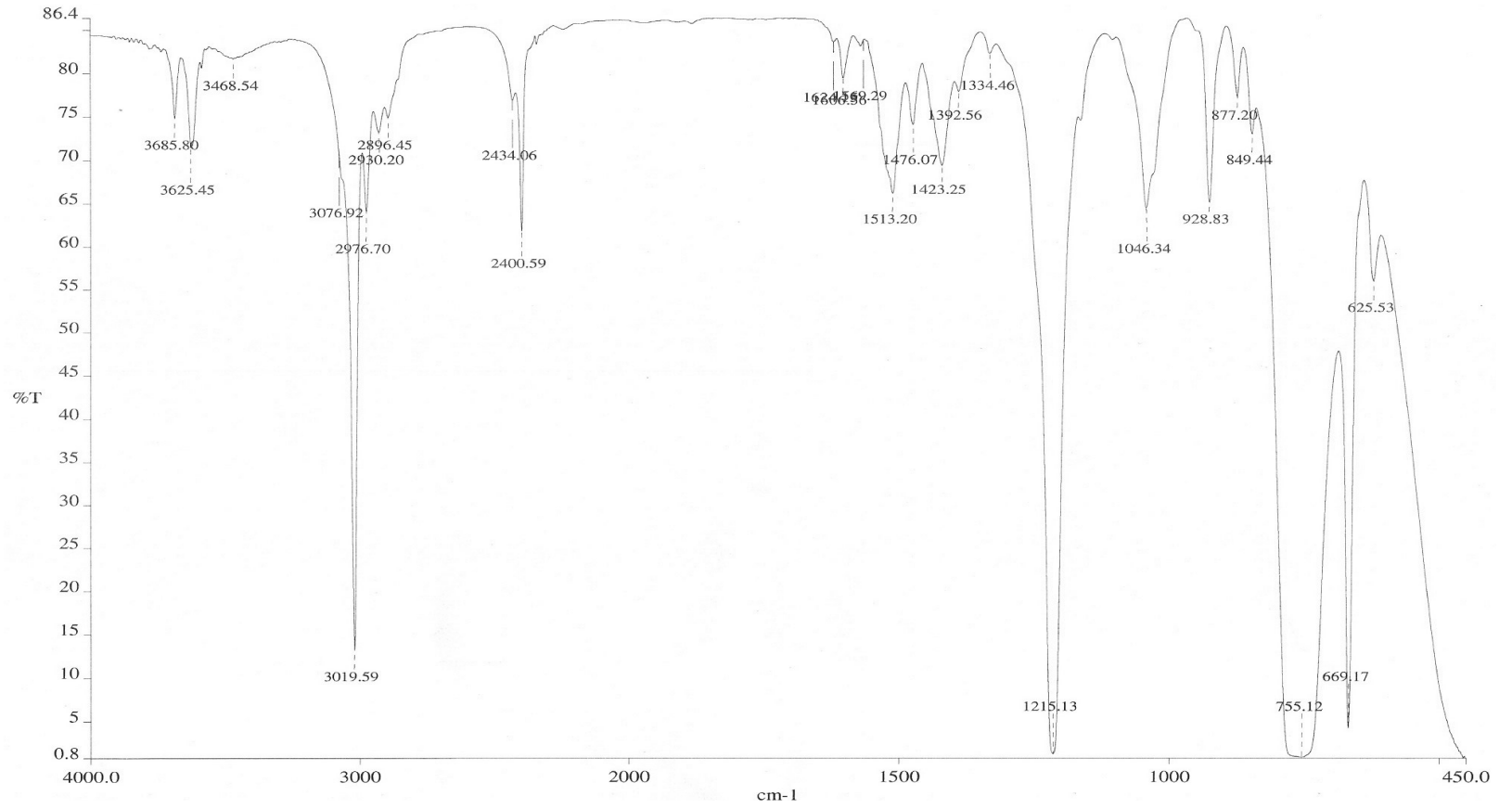
¹H-NMR: δ (ppm) = 8.38 (s; HC=N), 7.80, 7.18, 6.94, 6.89 (4d; $J \approx 8.5$ Hz; 8 aromatik H), 5.84-5.76 (m; =CH, alkenik 1 H), 5.00-4.90 (m; =CH₂, alkenik 2H), 3.99 (t; $J \approx 6.5$ Hz; OCH₂, 2H), 3.82, 3.73 (2dd; $J \approx 6.0$ ve $J \approx 8.9$ Hz; OCH₂, kiral alkil zinciri), 2.03 (q, $J \approx 7.2$ Hz; =CH-CH₂), 1.88-1.82 (m; CH), 1.81-1.76 (m; CH₂), 1.59-1.23 (m; 7 CH₂), 1.01 (d; $J \approx 6.7$ Hz; CH₃), 0.94 (t; $J \approx 7.4$ Hz; CH₃).

¹³C-NMR: δ (ppm) = 161.62, 145.06, 129.30 (3s; 4 aromatik C), 157.78 (d; HC=N), 130.20, 122.00, 114.99, 114.67 (4d; 8 aromatik CH), 139.20 (d; =CH), 114.13 (t; =CH₂), 73.19, 68.18, (2t; 2 OCH₂), 34.77 (d; kiral CH), 33.79, 29.69, 29.49, 29.40, 29.35, 29.18, 28.92, 26.17, 26.00 (9t; 9 CH₂), 16.55, 11.32 (2q; 2 CH₃).

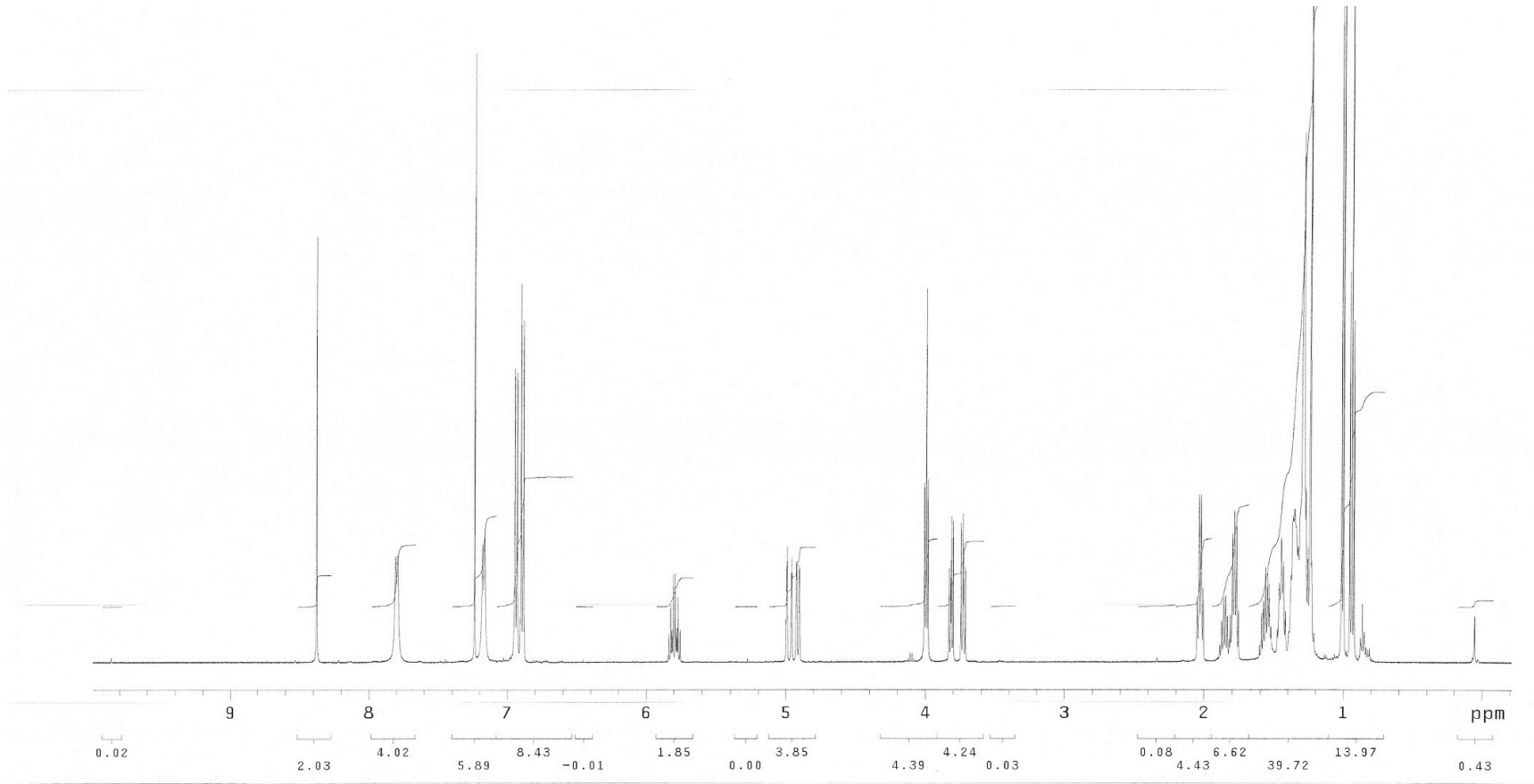
MS (EI): m/z (%) = 435 (54) [M⁺], 365 (15) [M⁺ - C₅H₁₁], 213 (100) [M⁺ - C₅H₁₁ - C₁₁H₂₁].



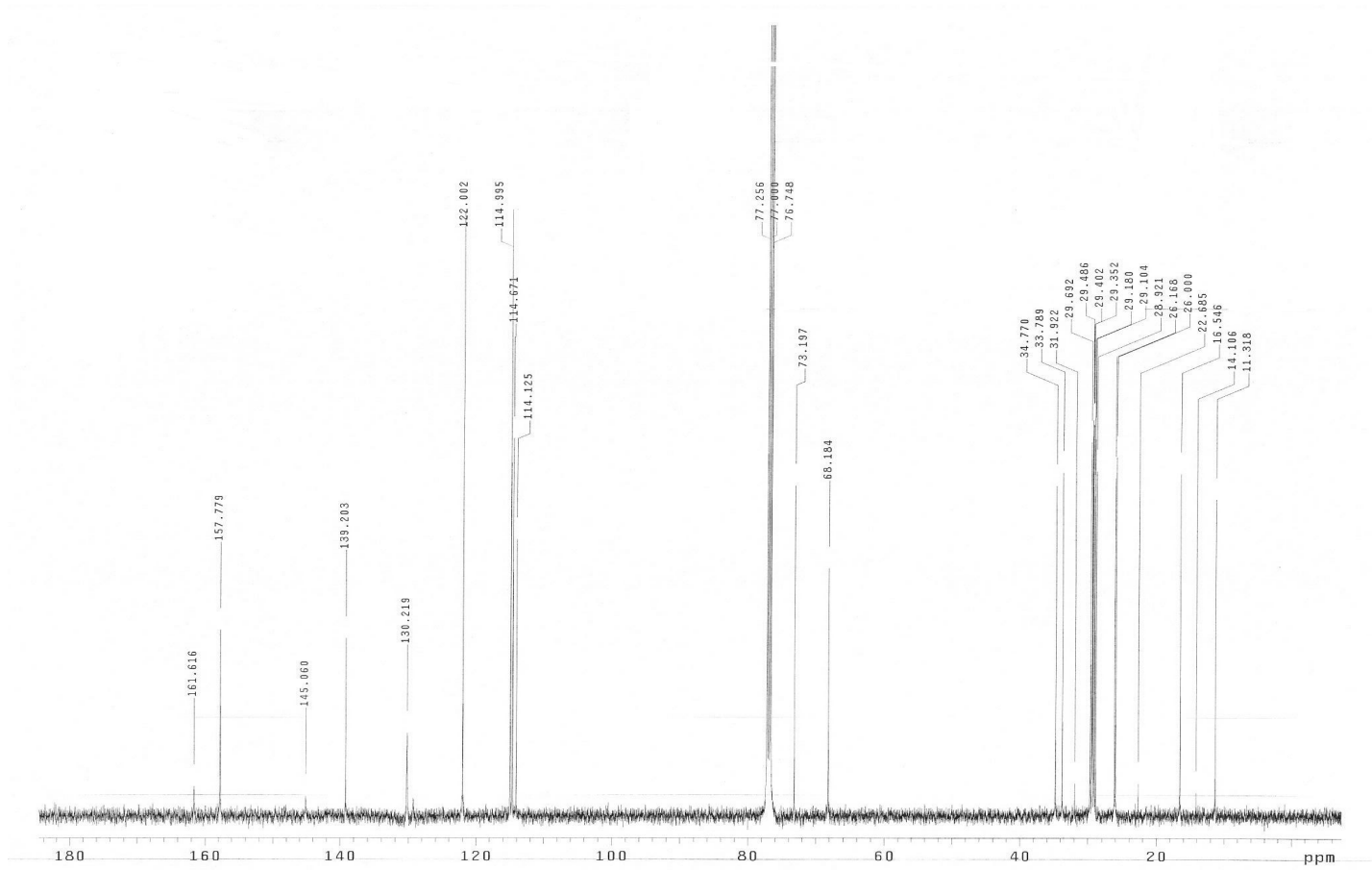
Şekil 7.21 Bileşik 7'nin UV/VIS Spekturumu.



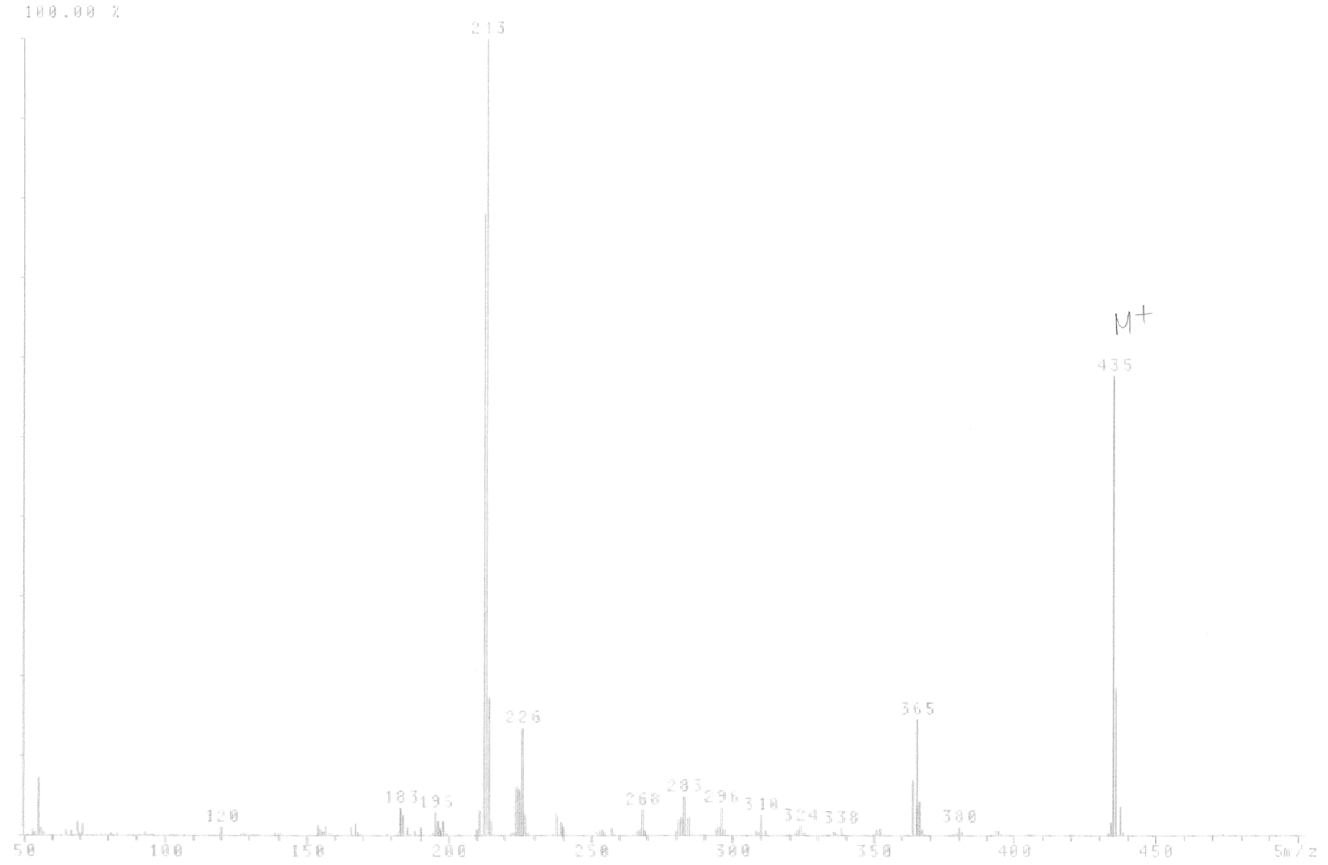
Şekil 7.22 Bileşik 7'nin IR Spekturumu.



Şekil 7.23 Bileşik 7'nin ¹H-NMR Spekturumu.

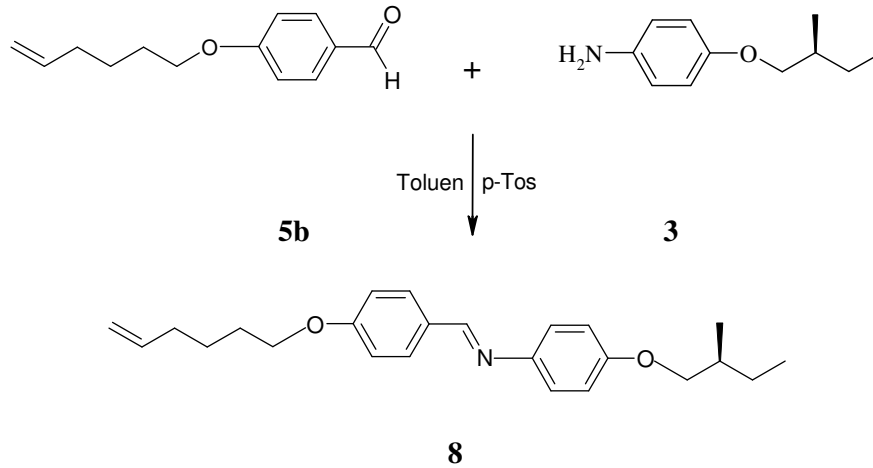


Şekil 7.24 Bileşik 7'nin ^{13}C -NMR Spekturumu.



Şekil 7.25 Bileşik 7'nin MS Spekturumu.

(S)-4-n-(5-hekzeniloksi)benziliden-4'-(2-metilbutoksi)anilin (7b) (C₂₄H₃₁NO₂; 365.518 g/mol):



Reaktifler: 5 mmol 4-(5-hekzeniloksi)benzaldehyd (**5b**)

6 mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)anilin (**3**)

80 mg p-Toluensulfonik asid

50 mL Toluen

Saflaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (Aseton/Metanol).

Verim: 0.82 g (%45) Beyaz kristaller

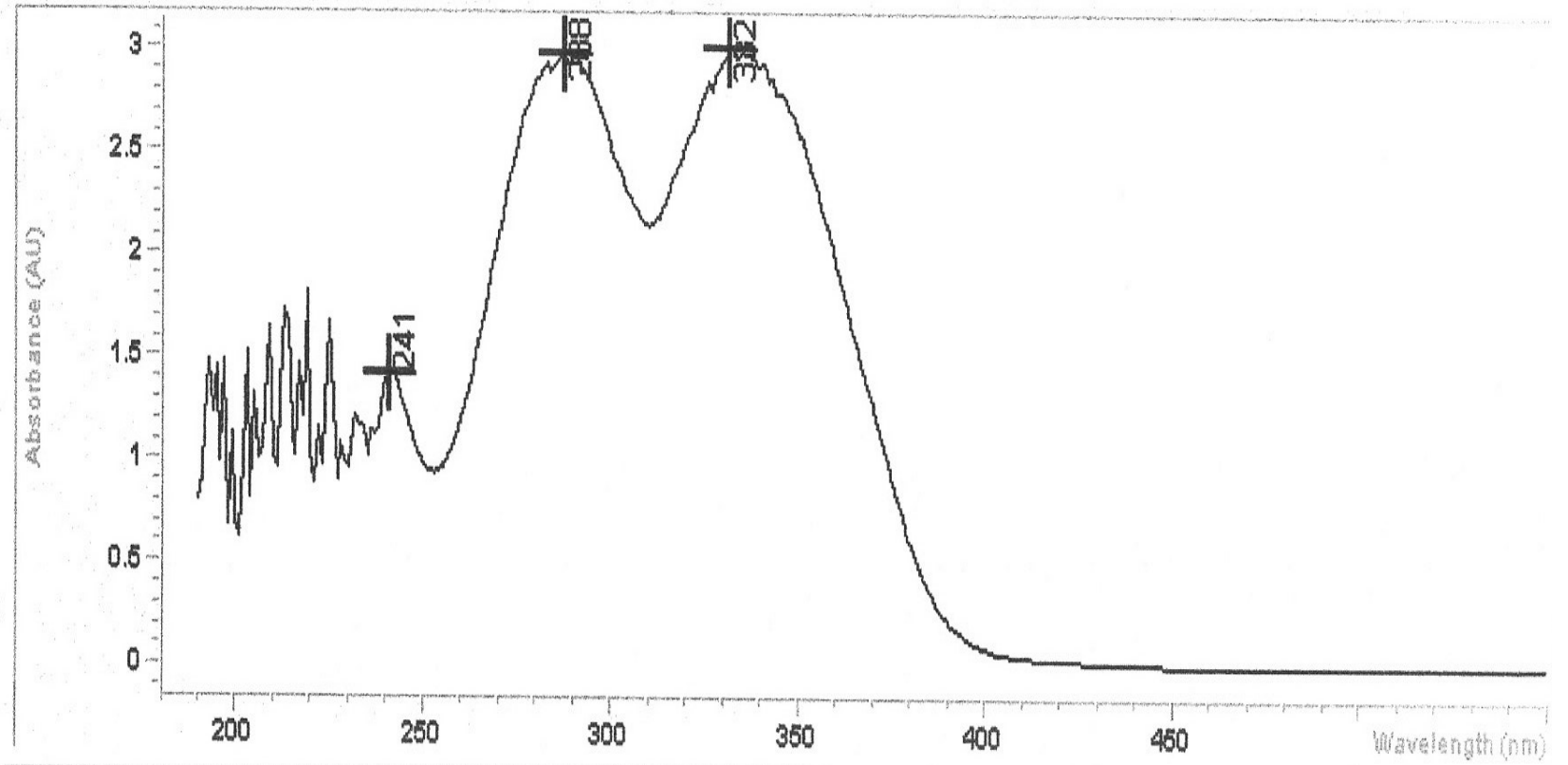
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 241.0, 288.0, 332.0$

IR: $\gamma(\text{cm}^{-1}) = 3071 (\text{CH}_2=\text{CH}), 1606 \text{ C}=\text{N}$.

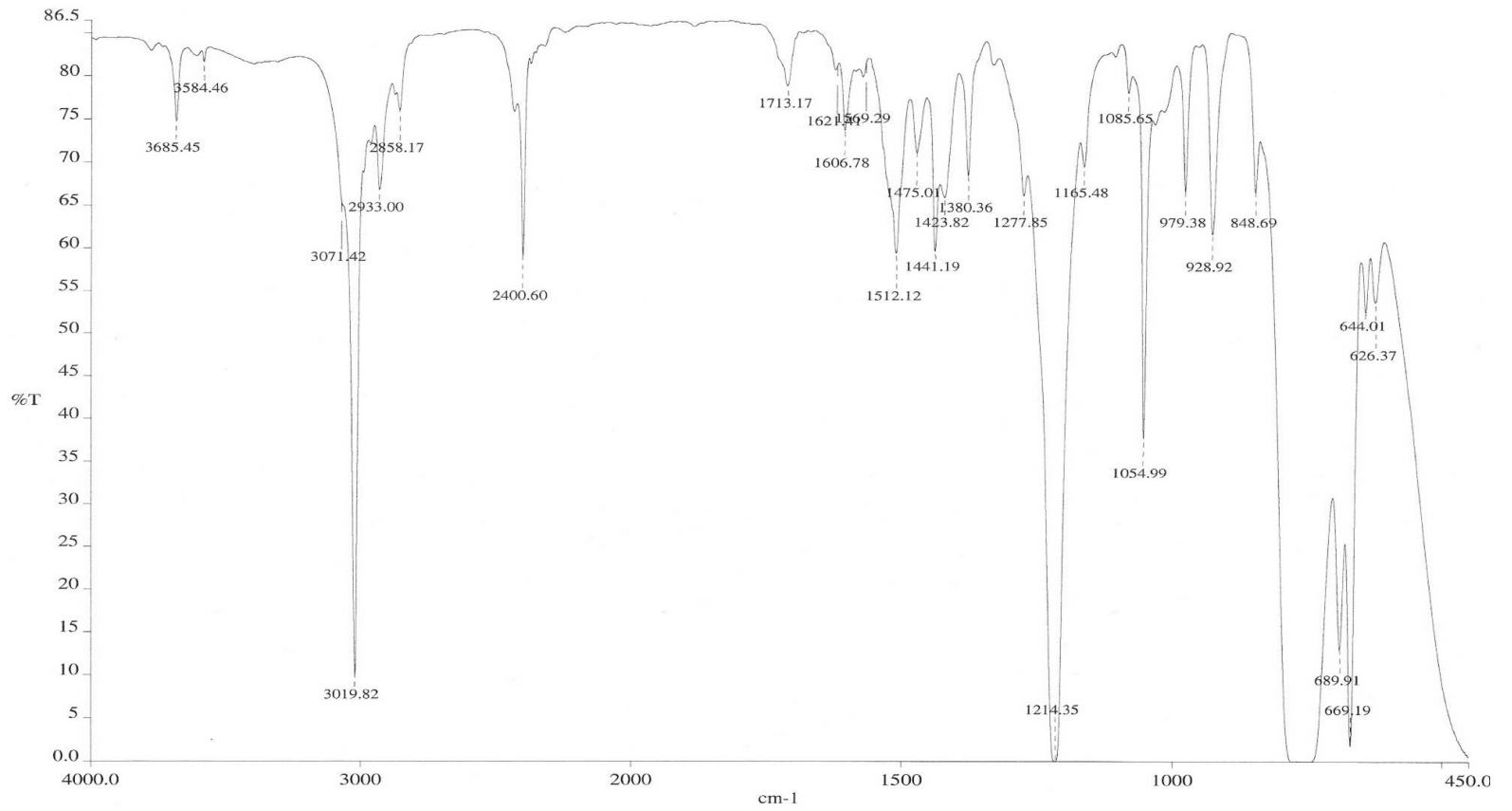
¹H-NMR: $\delta(\text{ppm}) = 8.38 (\text{s}; \text{HC}=\text{N}), 7.80, 7.18, 6.94, 6.89 (4\text{d}; J \approx 8.7 \text{ Hz}; 8 \text{ aromatik H}), 5.86-5.78 (\text{m}; =\text{CH}, \text{ alkenik } 1 \text{ H}), 5.05-4.96 (\text{m}; =\text{CH}_2, \text{ alkenik } 2\text{H}), 4.01 (\text{t}; J \approx 6.5 \text{ Hz}; \text{OCH}_2), 3.82, 3.73 (2\text{dd}; J \approx 6.0 \text{ ve } J \approx 8.9 \text{ Hz}; \text{OCH}_2, \text{ kiral alkil zinciri}), 2.12 (\text{q}, J \approx 7.2 \text{ Hz}; =\text{CH}-\text{CH}_2), 1.87-1.78 (\text{m}; \text{CH}, \text{CH}_2), 1.60-1.23 (\text{m}; 7 \text{ CH}_2), 1.01 (\text{d}; J \approx 6.7 \text{ Hz}; \text{CH}_3), 0.94 (\text{t}; J \approx 7.4 \text{ Hz}; \text{CH}_3).$

¹³C-NMR: $\delta(\text{ppm}) = 161.52, 145.01, 129.30 (3\text{s}; 4 \text{ aromatik C}), 157.73 (\text{d}; \text{HC}=\text{N}), 130.20, 121.97, 114.96, 114.79 (4\text{d}; 8 \text{ aromatik CH}), 138.41 (\text{d}; =\text{CH}), 114.63 (\text{t}; =\text{CH}_2), 73.17, 67.91 (2\text{t}; 2 \text{ OCH}_2), 34.74 (\text{d}; \text{ kiral CH}), 33.37, 29.66, 29.33, 26.14, (4\text{t}; 4 \text{ CH}_2), 16.52, 11.29 (2\text{q}; 2 \text{ CH}_3).$

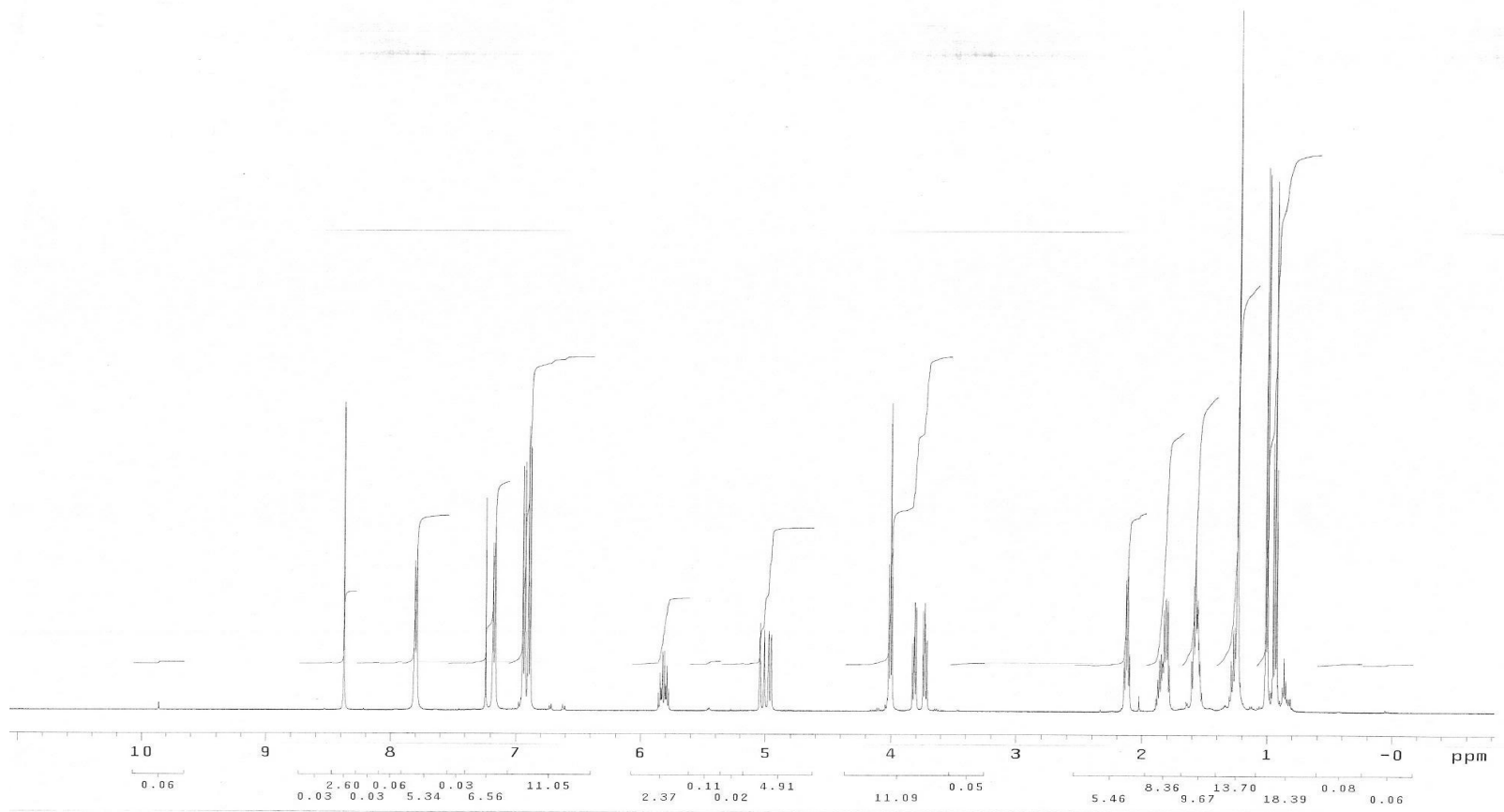
MS (EI): $m/z (\%) = 365 (42) [\text{M}^+], 295 (48) [\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}], 213 (100) [\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11} - \text{C}_6\text{H}_{11}].$



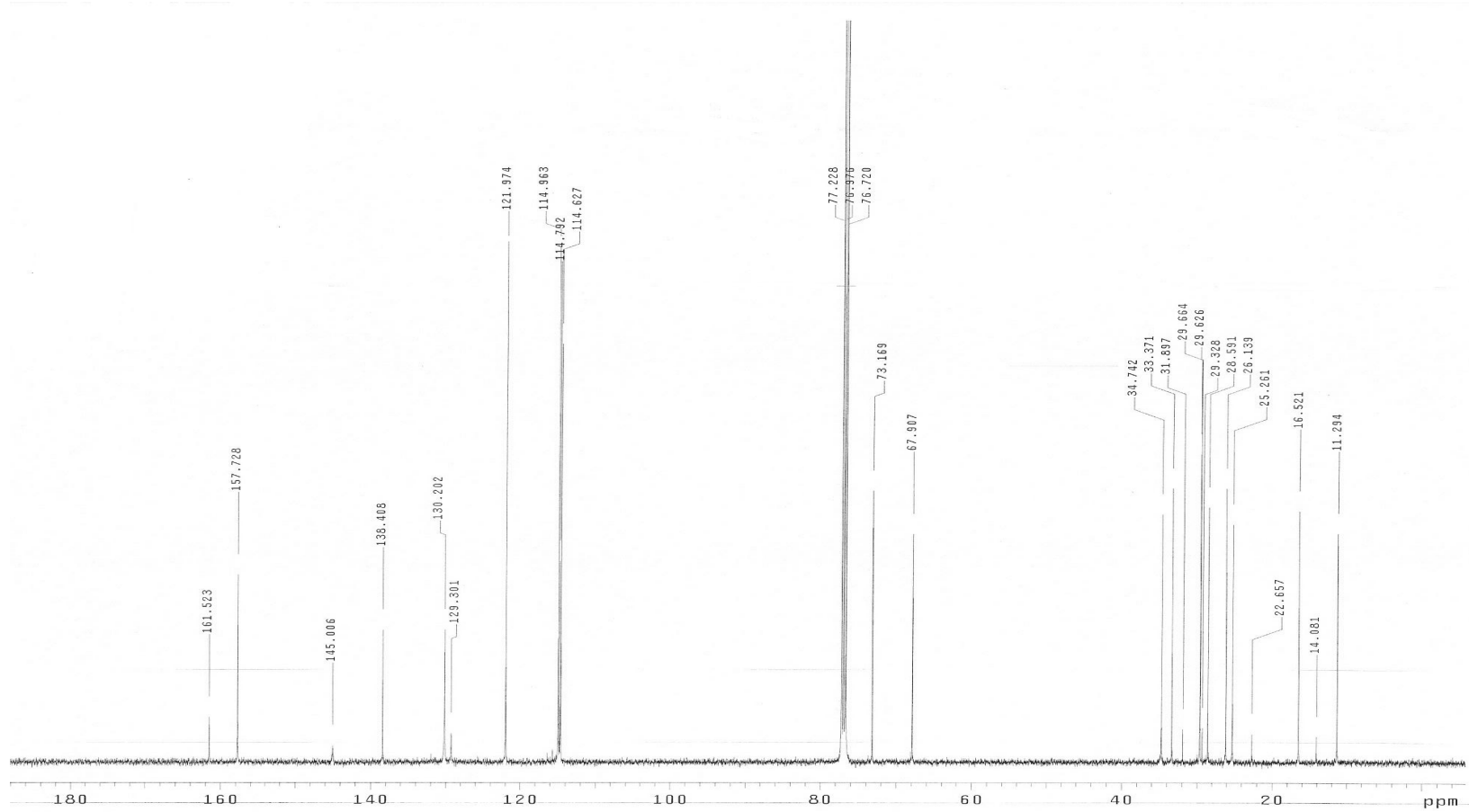
Şekil 7.26 Bileşik 8'in UV/VIS Spekturumu.



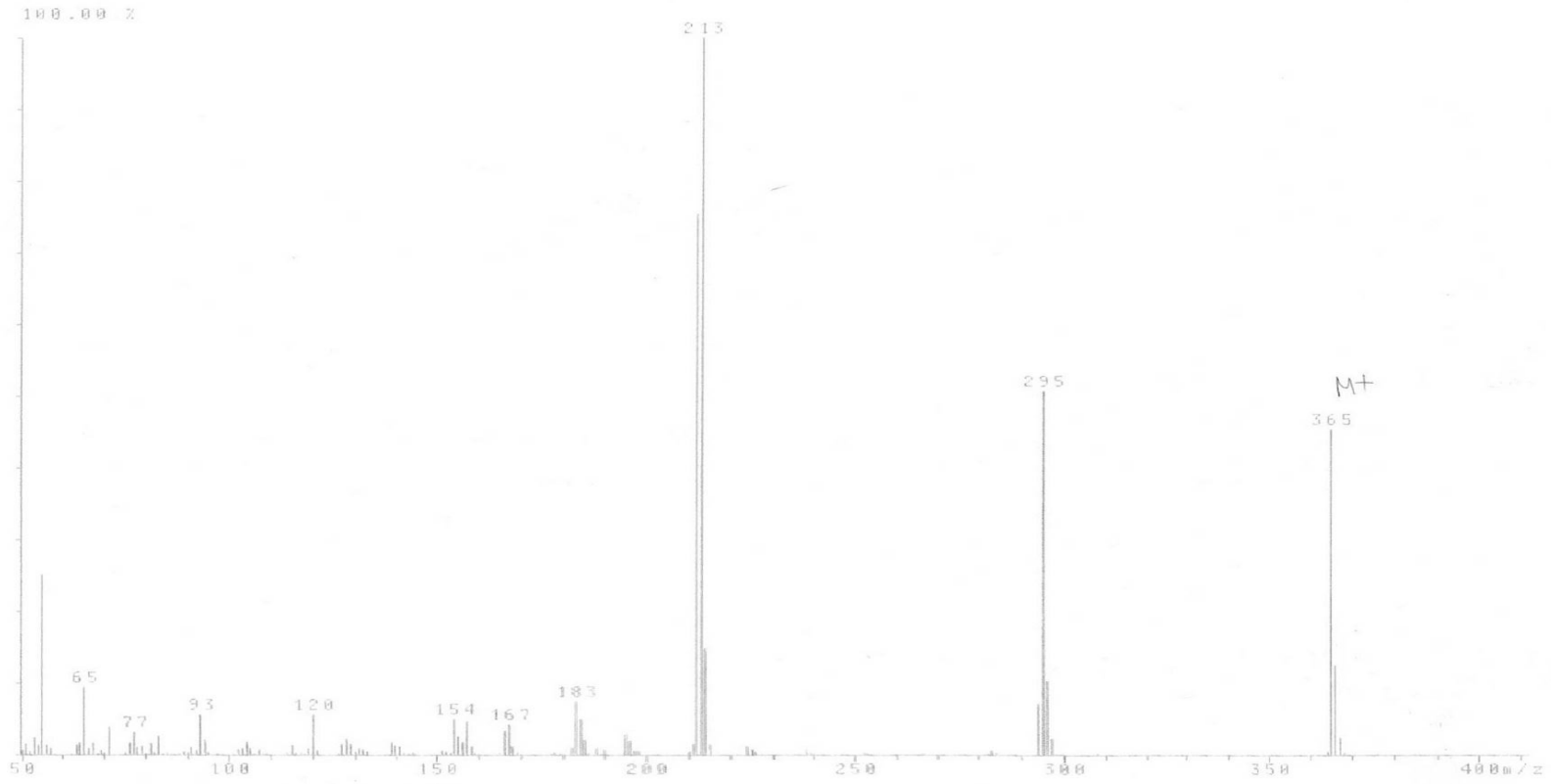
Şekil 7.27 Bileşik 8'in IR Spekturumu.



Şekil 7.28 Bileşik 8'in $^1\text{H-NMR}$ Spekturumu.

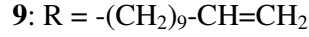
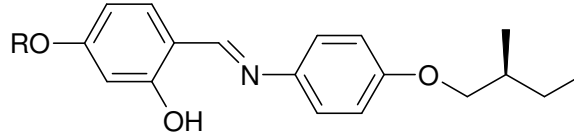


Şekil 7.29 Bileşik **8**'in ^{13}C -NMR Spekturumu.



Şekil 7.30 Bileşik 8'in MS Spekturumu.

7.1.8 Salisilaldimin Bileşiğinin Sentezi

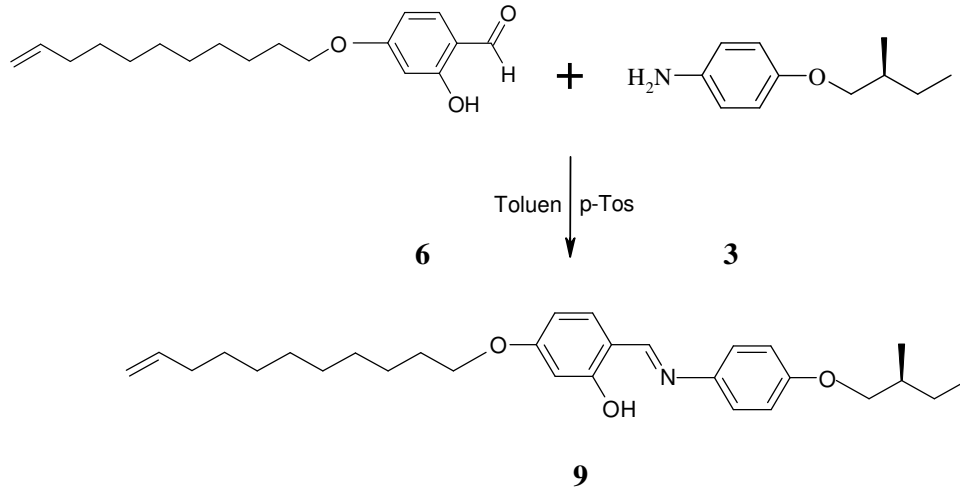


Salisilaldimin bileşiği 2-hidroksi-4-(10-undekeniloksi)benzalhid (6) ile (S)-4-(2-metilbutoksi)anilin'inin (3) toluen içerisinde p-toluensulfonik asid katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Reaksiyon karışımı, 140 °C'de geri soğutucu altında ve Dean-Stark su tutucusu kullanılarak Ar atmosferinde 4 saat süreyle kaynatılır. Reaksiyon sonu TLC (H:EA/10:1) ile kontrol edildikten sonra, karışım üç kez dietileter ve doymuş NaHCO₃ çözeltisi yardımıyla ekstrakte edilir. Organik faz doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanarak, susuz MgSO₄ üzerinden kurutulur. Çözücü döner buharlaştırıcıdan uçurulur. Bu şekilde elde edilen ürün uygun çözücünden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırılır.

Sentezlenen bileşiğinin (9) yapısı, UV-VIS, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS ile aydınlatılmıştır (Şekil 6.31–Şekil 6.35).

Salisilaldimin bileşiğinin erime noktası ve berraklaşma (clear) noktası, "Sentezlenen Bileşiklerin Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi" kısmında Çizelge 7.1'de verilmiştir.

(S)-5-(10-undekeniloksi)-2-[[[4-(2-metilbutoksi)fenil]imino]metil]fenol (**9**)(C₂₉H₄₁NO₃;
451.652 g/mol):



Reaktifler: 5 mmol 2-hidroksi-4-(10-undekeniloksi)benzalhid (**6**)

6 mmol (S)-4-(2-metilbutoksi)-anilin (**3**)

80 mg p-Toluensulfonik asid

50 mL Toluen

Saflaştırma: Birkaç kez kristalizasyon (Aseton/Metanol).

Verim: 1.35 g (%60) Krem kristaller

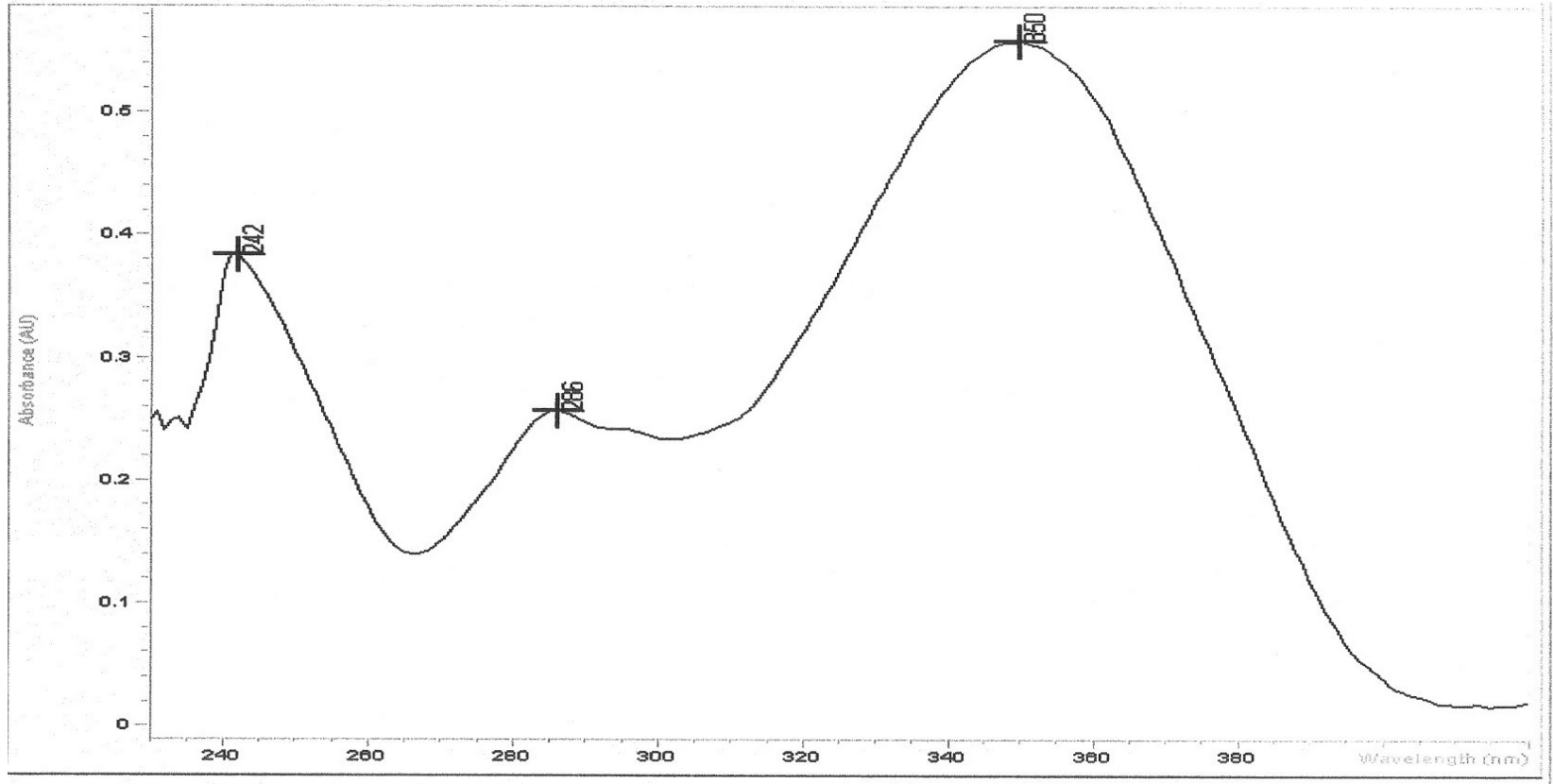
UV-VIS: $\lambda(\text{nm}) = 242.0, 286.0, 350.0$

IR: $\gamma (\text{cm}^{-1}) = 3065 (\text{CH}_2=\text{CH}), 1617 (\text{C}=\text{N})$.

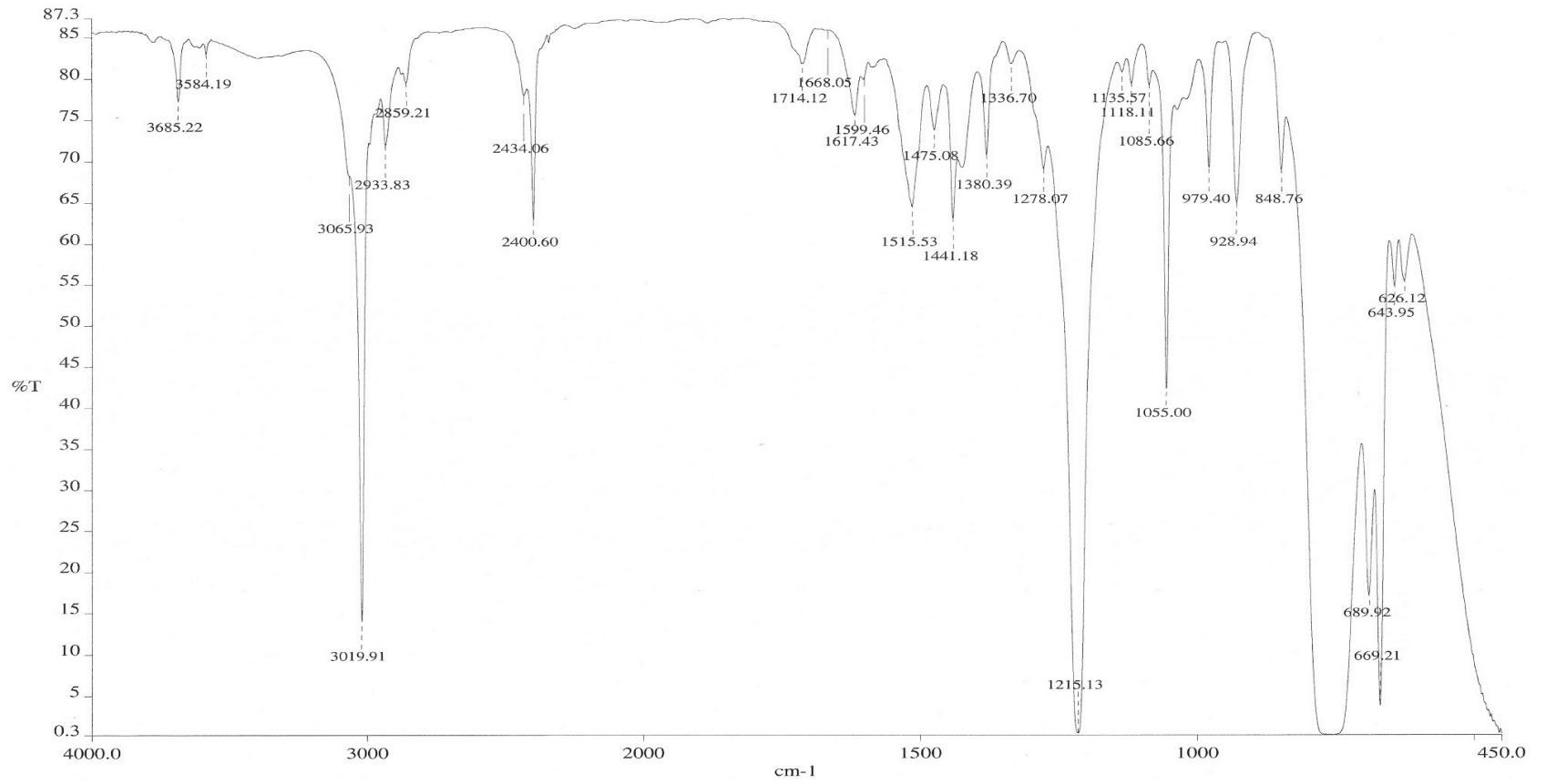
¹H-NMR: $\delta (\text{ppm}) = 13.90 (\text{s}; \text{OH}), 8.48 (\text{s}; \text{HC}=\text{N}), 7.23\text{-}7.19 (\text{m}; 3 \text{ aromatik H}), 6.90 (\text{d}; J \approx 8.9, 2 \text{ aromatik H}), 6.47\text{-}6.43 (\text{m}; 2 \text{ aromatik H}), 5.84\text{-}5.76 (\text{m}; =\text{CH}, \text{ alkenik } 1 \text{ H}), 5.00\text{-}4.91 (\text{m}; =\text{CH}_2, \text{ alkenik } 2\text{H}), 3.98 (\text{t}; J \approx 6.6 \text{ Hz}; \text{OCH}_2), 3.82, 3.74 (2dd; $J \approx 6.0$ ve $J \approx 8.9$ Hz; OCH₂, kiral alkil zinciri), 2.03 (q, $J \approx 7.2$ Hz; =CH-CH₂), 1.88-1.80 (m; CH), 1.79-1.74 (m; CH₂), 1.59-1.24 (m; 7 CH₂), 1.01 (d; $J \approx 6.8$ Hz; CH₃), 0.94 (t; $J \approx 7.4$ Hz; CH₃).$

¹³C-NMR: $\delta (\text{ppm}) = 163.78, 163.28, 158.18, 141.01, 113.09 (5\text{s}; 5 \text{ aromatik C}), 159.36 (\text{d}; \text{HC}=\text{N}), 133.10, 121.89, 115.17, 107.41, 101.59 (5\text{d}; 7 \text{ aromatik CH}), 139.19 (\text{d}; =\text{CH}), 114.09 (\text{t}; =\text{CH}_2), 73.20, 68.19 (2\text{t}; 2 \text{ OCH}_2), 34.71 (\text{d}; \text{ kiral CH}), 33.76, 31.89, 29.45, 29.37, 29.30, 29.08, 29.06, 26.11, 25.95 (9\text{t}; 9 \text{ CH}_2), 16.50, 11.28 (2\text{q}; 2 \text{ CH}_3).$

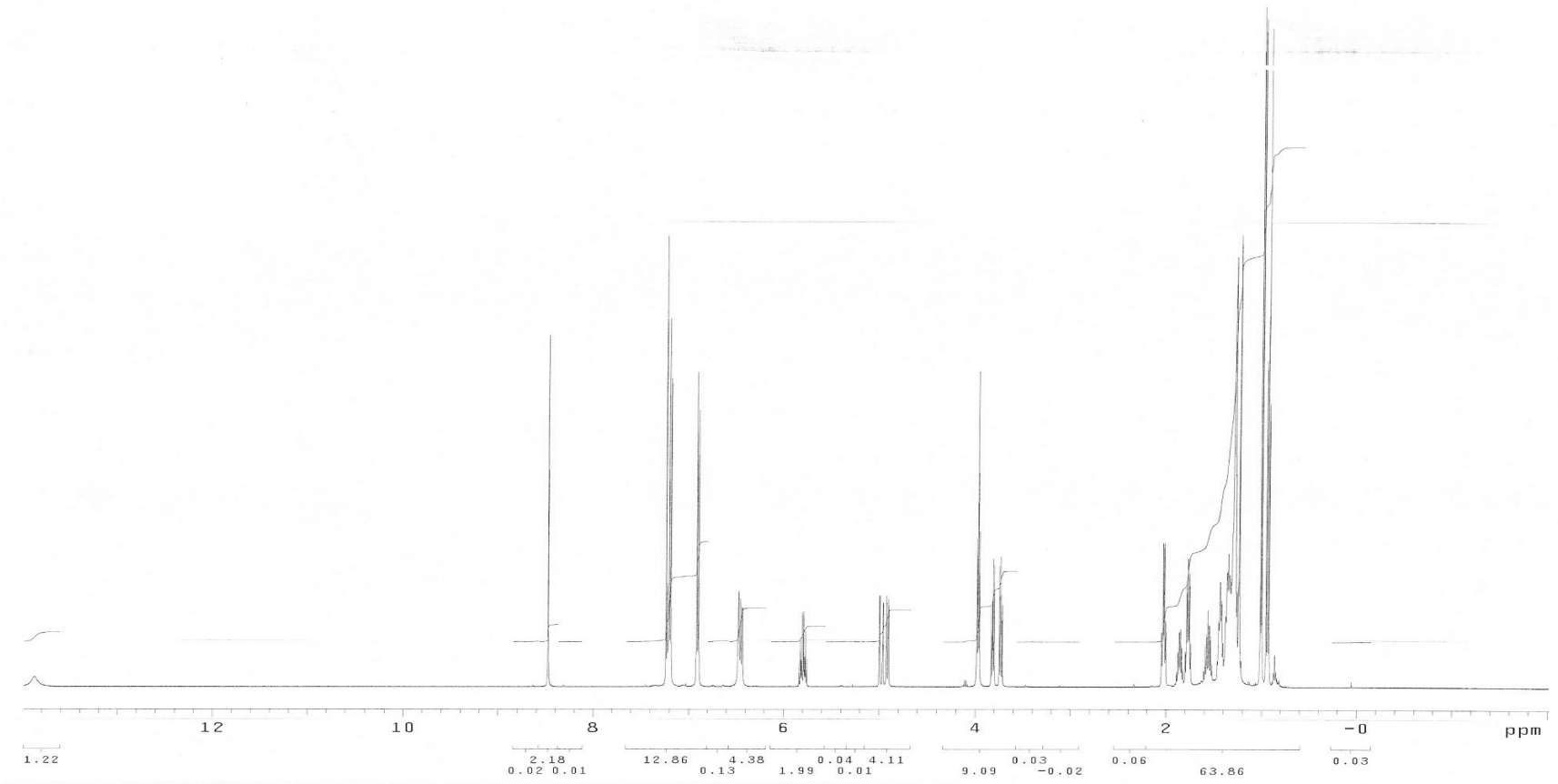
MS (EI): $m/z (\%) = 451 (85) [\text{M}^+], 380 (20) [\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}], 229 (100) [\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{21} - \text{C}_5\text{H}_{11}].$



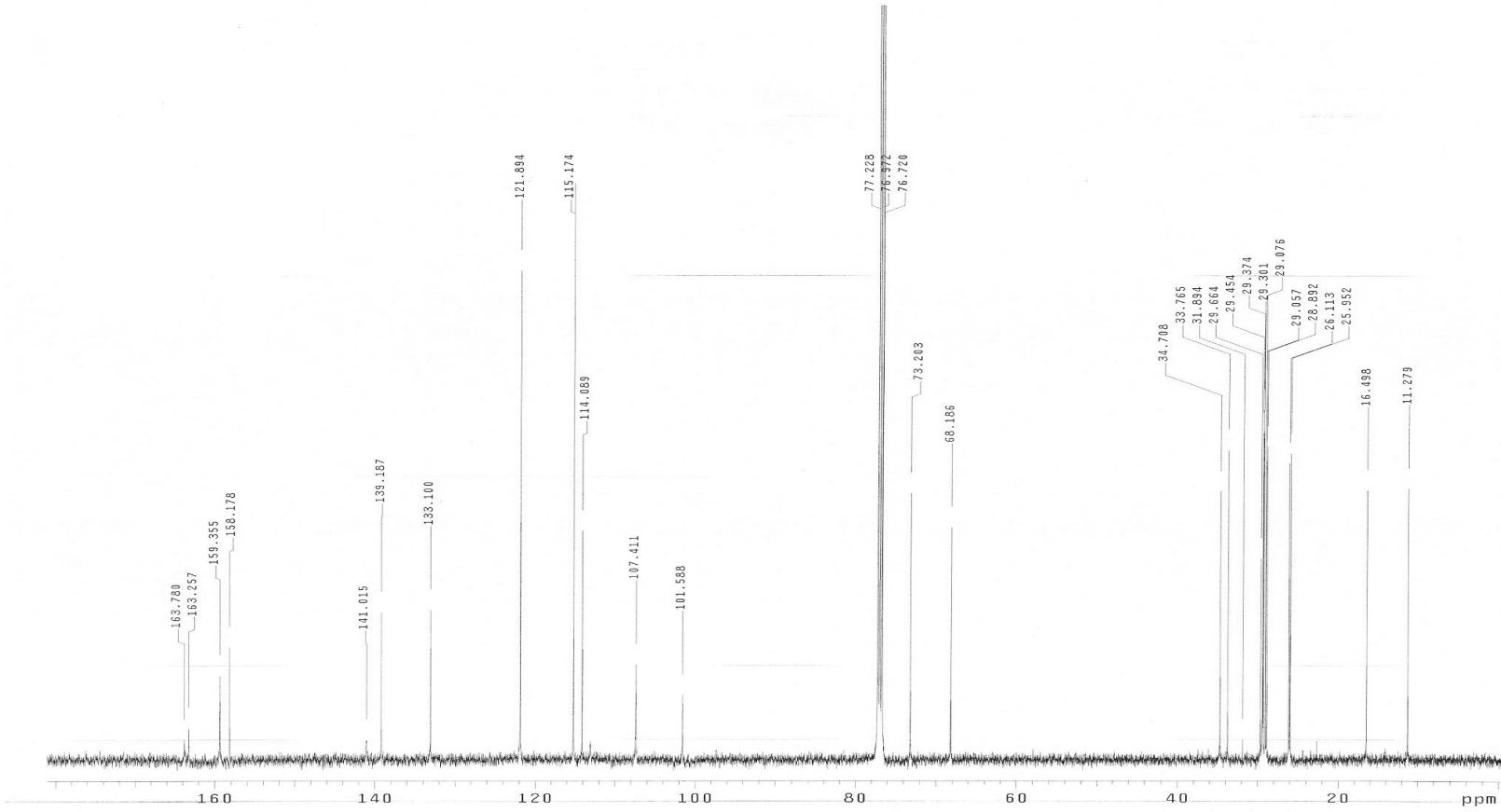
Şekil 7.31 Bileşik 9'un UV/VIS spekturumu.



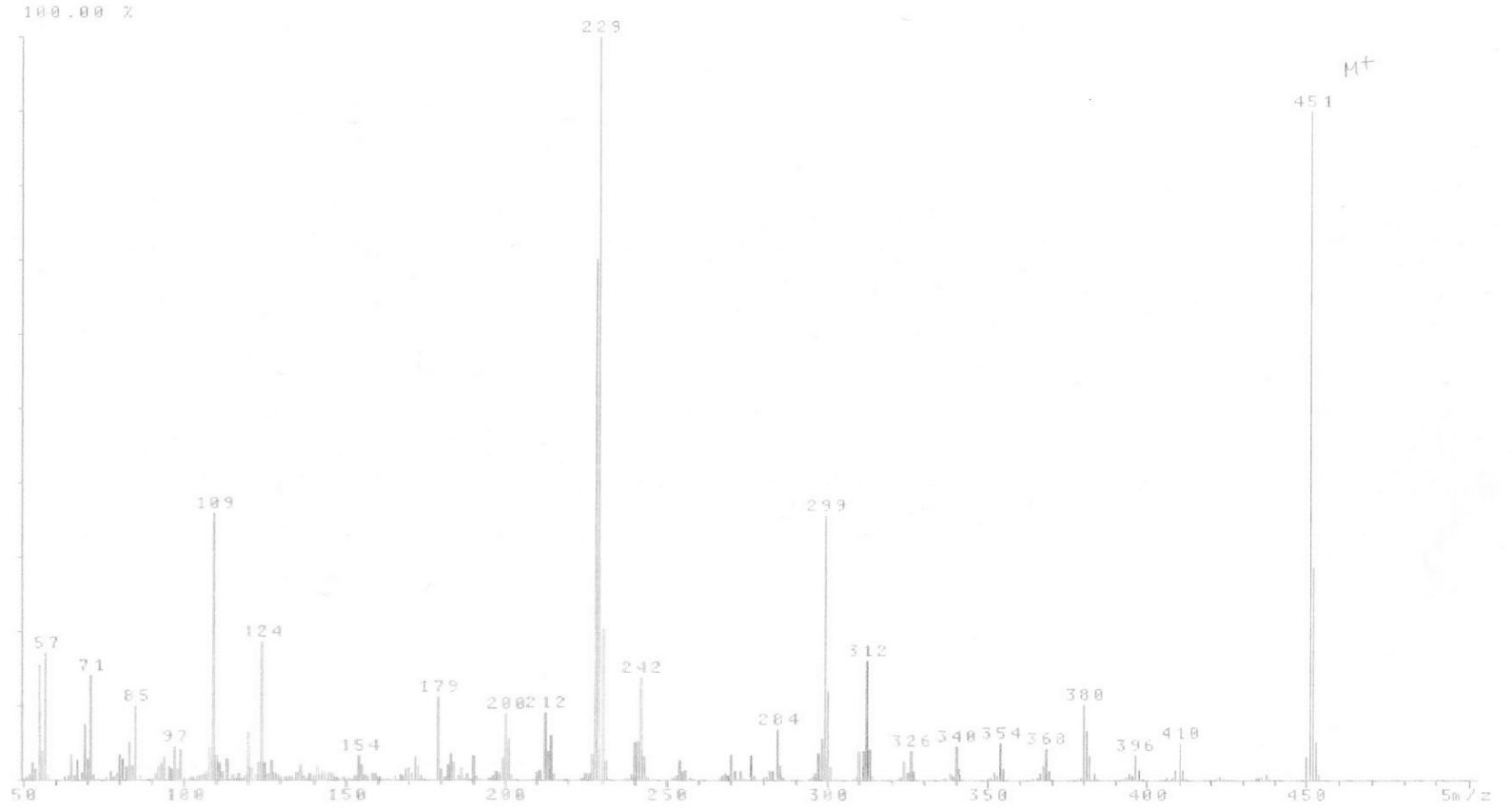
Şekil 7.32 Bileşik 9'un IR spektrumu.



Şekil 7.33 Bileşik 9'un ¹H-NMR spekturumu.



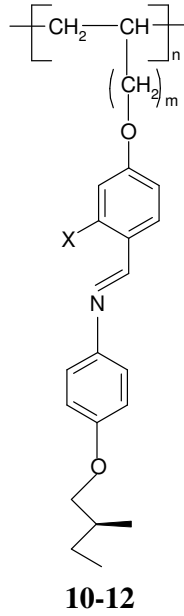
Şekil 7.34 Bileşik 9'un ^{13}C -NMR spekturumu.



Şekil 7.35 Bileşik 9'un MS spekturumu.

7.1.9 Polimer Bileşiklerinin Sentezi

7.1.9.1 Homopolimerizasyon Reaksiyonları



10: m=9; X=H

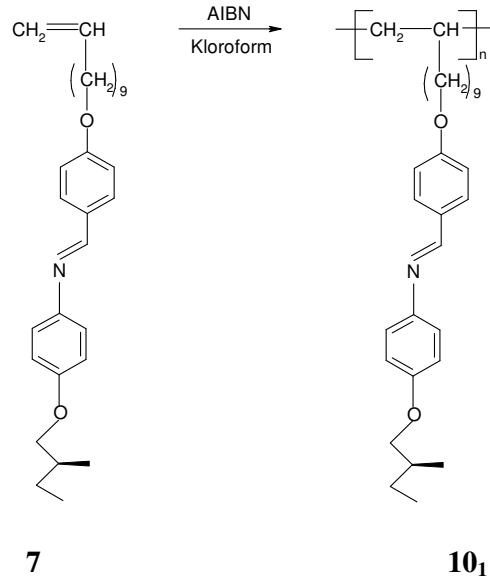
11: m=4; X=H

12: m= 9; X=OH

Homopolimerler uygun imin monomeri (**7-9**) kloroform içerisinde çözüldükten sonra başlatıcı olarak AIBN kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Reaksiyon karışımı içerisinde Ar gazı geçirildikten sonra inert atmosferde 65 °C’de belirli bir süre bekletildi. Sürenin sonunda karışım metanol içerisine damla damla ilave edildi. Çöken homopolimer süzülerek kurutuldu.

Sentezlenen **10**, **11** ve **12** polimerlerin yapıları GPC ve ¹H-NMR ile karakterize edilmiştir (Şekil 7.36 –Şekil 7.38). Şekil 7.36-7.38’de verilen ¹H-NMR spektrogramunda monomere ait piklerin şiddetinin yaklaşık %80 ile %75 arasında azaldığı gözlenmiştir. Bu durum monomerin polimerleştiğini göstermektedir. Fakat yapıda yaklaşık %20-%25 oranında monomer bulunmaktadır.Yapı için karakteristik pikler monomerlerde (**7-9**) verildiği için tekrar verilmemiştir.

Homopolimer bileşiklerinin geçiş sıcaklıkları ve sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özellikler özelliklerinin incelenmesi kısmında Çizelge 7. 2 ‘de verilmiştir.

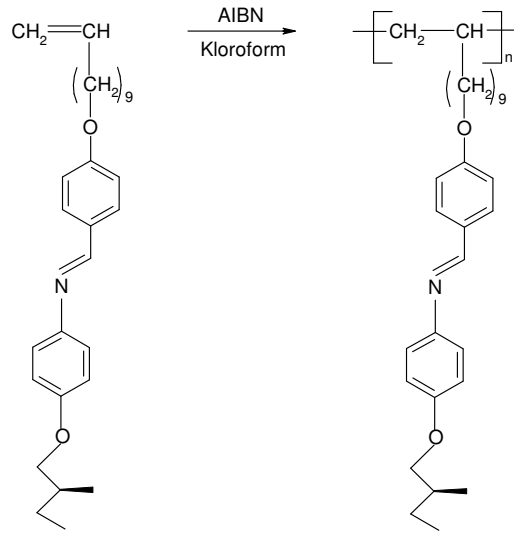
Bileşik 7'nin Homopolimerizasyonu (10₁)

Reaktifler: 0.23 mmol imin **7**
 0.03 mmol AIBN
 1mL CHCl₃

Reaksiyon Süresi: 8 gün

Molekül Ağırlığı (GPC): $M_n = 1311$ g

$M_w/M_n = 1.000$

Bileşik 7'nin Homopolimerizasyonu (10₂)**7****10₂**

Reaktifler: 0.23 mmol imin **7**
 0,03mmol AIBN
 1mL CHCl₃

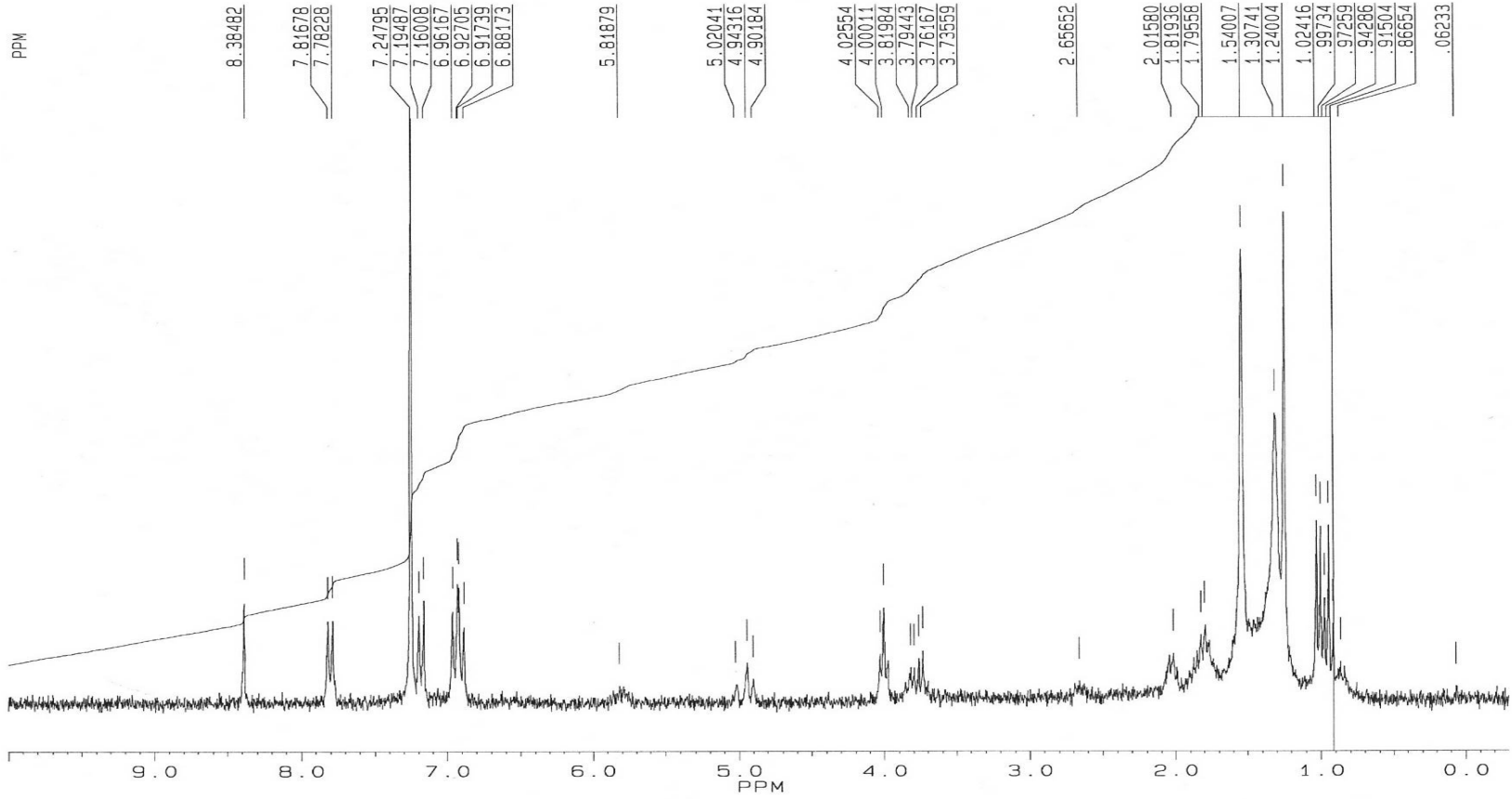
Reaksiyon Süresi: 15 gün

Molekül Ağırlığı (GPC): $M_{n1} = 1448$ g

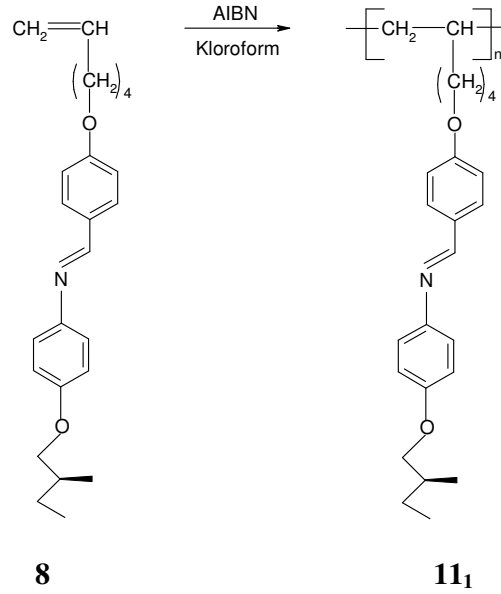
$M_{n2} = 1835$ g

$M_w/M_{n1} = 1.025$

$M_w/M_{n2} = 1.100$

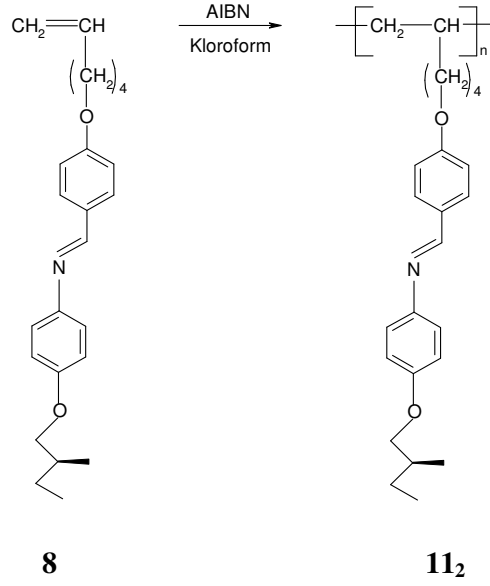


Şekil 7.36 Polimer **10₁-10₂** ¹H-NMR spektrumu.

Bileşik 8'in Homopolimerizasyonu (11₁)**Reaktifler:** 0.27 mmol imin **8**

0.03mmol AIBN

1mL CHCl₃**Reaksiyon Süresi:** 7 gün

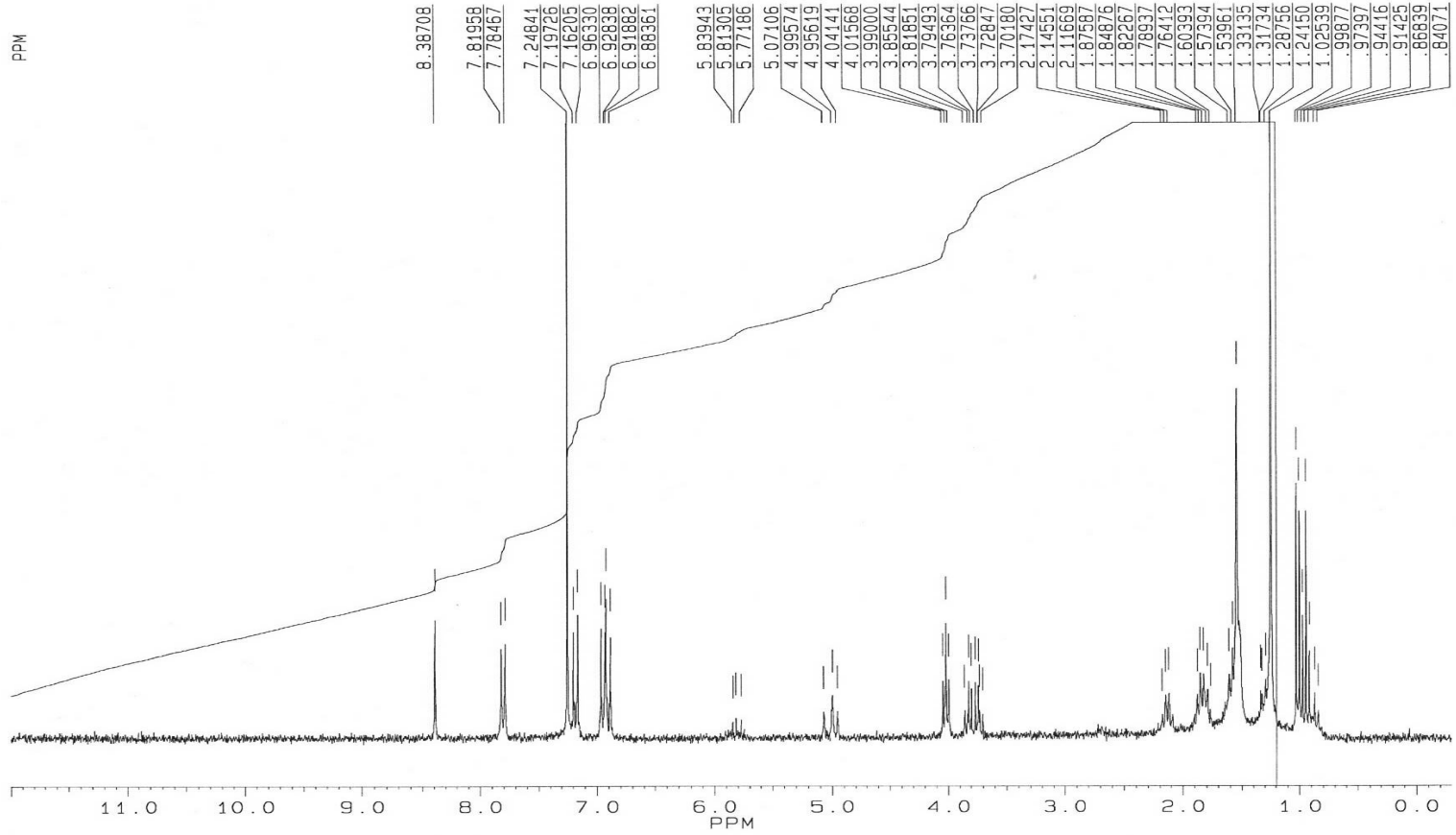
Bileşik 8'in Homopolimerizasyonu (11₂)

Reaktifler: 0.27 mmol imin **8**
 0.03 mmol AIBN
 1mL CHCl₃

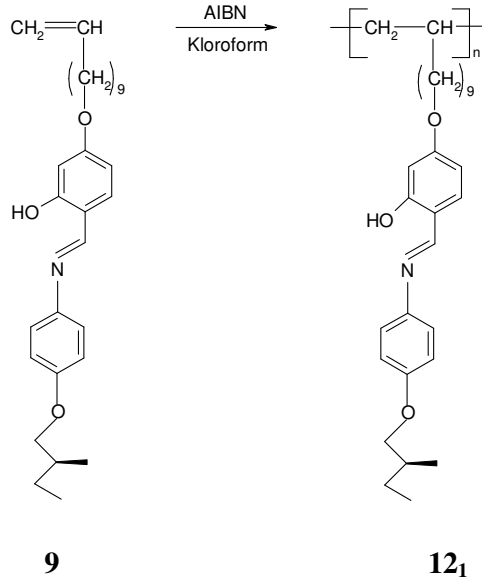
Reaksiyon Süresi: 10 gün

Molekül Ağırlığı (GPC): $M_n = 1493$ g

$M_w/M_n = 1.010$



Şekil 7.37 Bileşik **11₁** -**11₂**'in ¹H-NMR

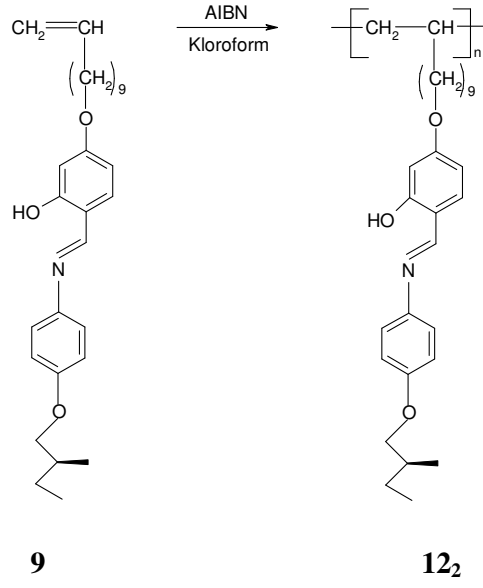
Bileşik 9'un Homopolimerizasyonu (12₁)

Reaktifler: 0.22 mmol salisilaldimin **9**
 0.03 mmol AIBN
 1mL CHCl₃

Reaksiyon Süresi: 10 gün

Molekül Ağırlığı (GPC): $M_n = 1313$ g

$M_w/M_n = 1.000$

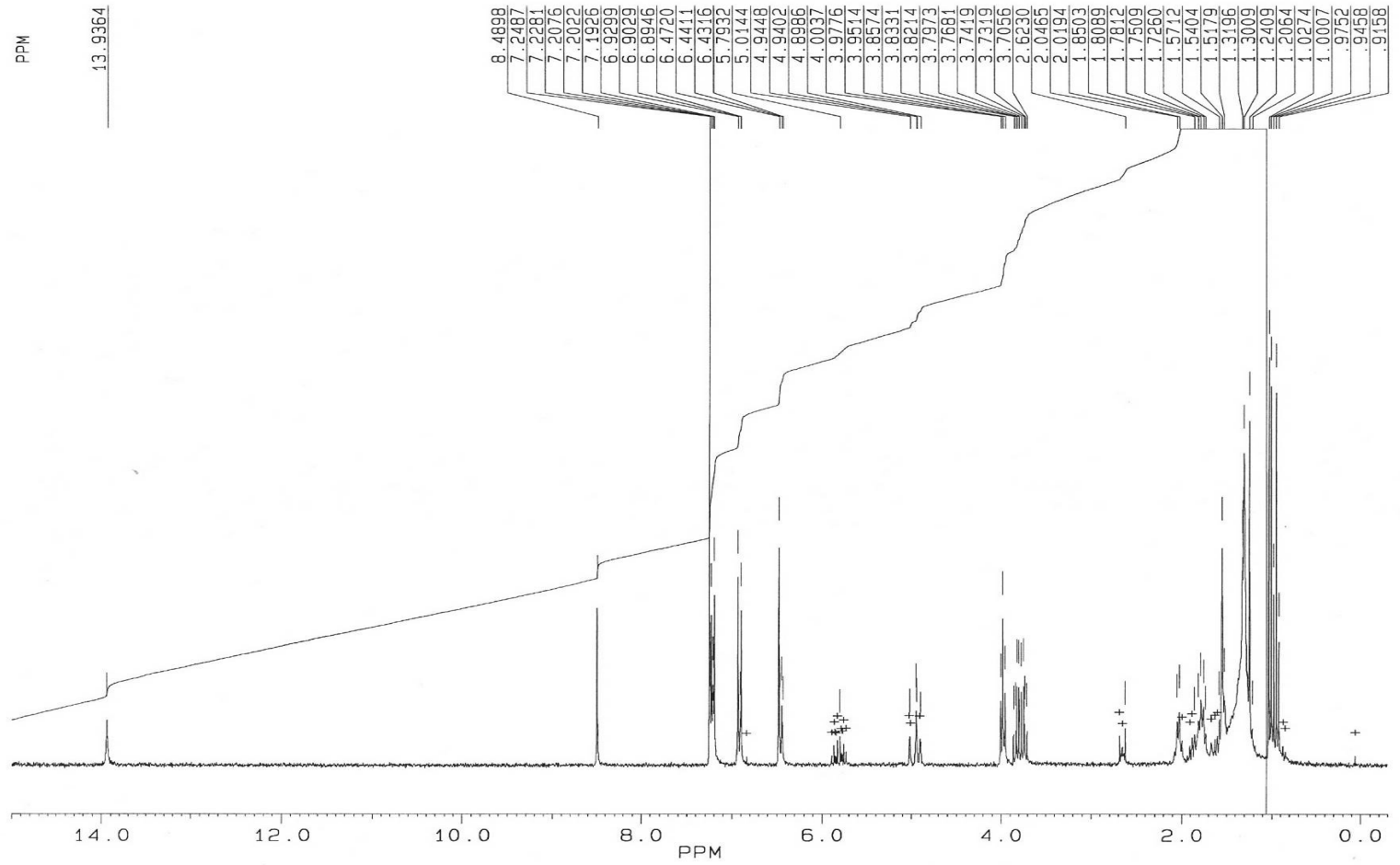
Bileşik 9'un Homopolimerizasyonu (12₂)

Reaktifler: 0.22 mmol salisilaidimin **9**
 0.03 mmol AIBN
 1mL CHCl₃

Reaksiyon Süresi: 15 gün

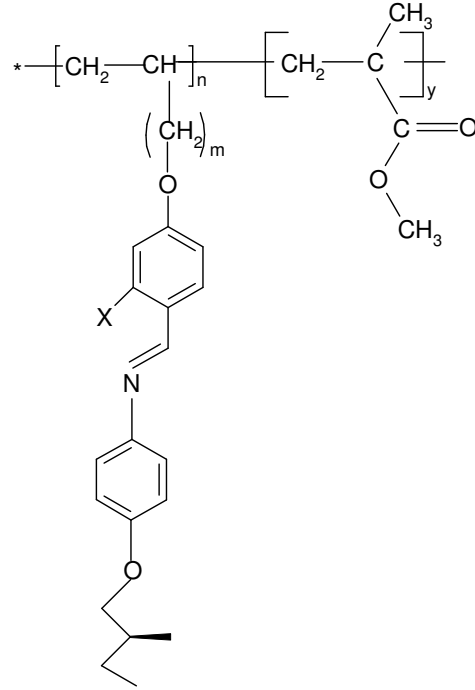
Molekül Ağırlığı (GPC): $M_n = 1315$ g

$M_w/M_n = 1.000$



Şekil 7.38 Bileşik **12₁-12₂**'nin ¹H-NMR spekturumu.

7.1.9.2 Kopolimerizasyon Reaksiyonları



13-15

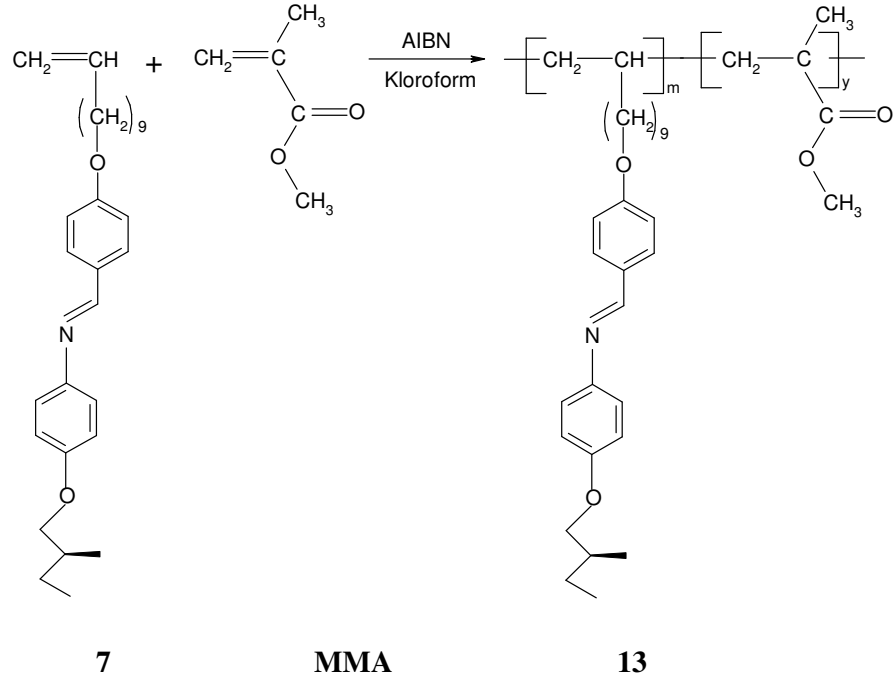
13: m=9; X=H

14: m=4; X=H

15: m= 9; X=OH

Kopolimerler uygun imin monomeri (**7-9**) kloroform içerisinde çözüldükten sonra başlatıcı olarak AIBN ve monomer olarak Metil metakrilat kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Reaksiyon karışımı içerisinde Ar gazı geçirildikten sonra inert atmosferde 65 °C’de belirli süre bekletildi. Sürenin sonunda metanol içerisinde damla damla ilave edildi. Çöken kopolimer süzülerek kurutulur.

Sentezlenen **13-15** kopolimerlerin yapıları, GPC ve ¹H-NMR ile karakterize edilmiştir (Şekil 7.39–Şekil 7.41). Şekil 7.39-7.41’de verilen ¹H-NMR spektrumunda monomere ait piklerin şiddetinin yaklaşık %80 azaldığı gözlenmiştir. Bu durum monomerin polimerleştiğini göstermektedir. Fakat yapıda yaklaşık %20 oranında monomer bulunmaktadır. Yapı için karakteristik pikler monomerler için (**7-9**) verildiğinden tekrar verilmemiştir.

Bileşik 7'nin Kopolimerizasyonu (13)

Reaktifler: 0.23 mmol İmin **7**
 0.03 mmol AIBN
 0.94 mmol MMA
 1mL CHCl₃

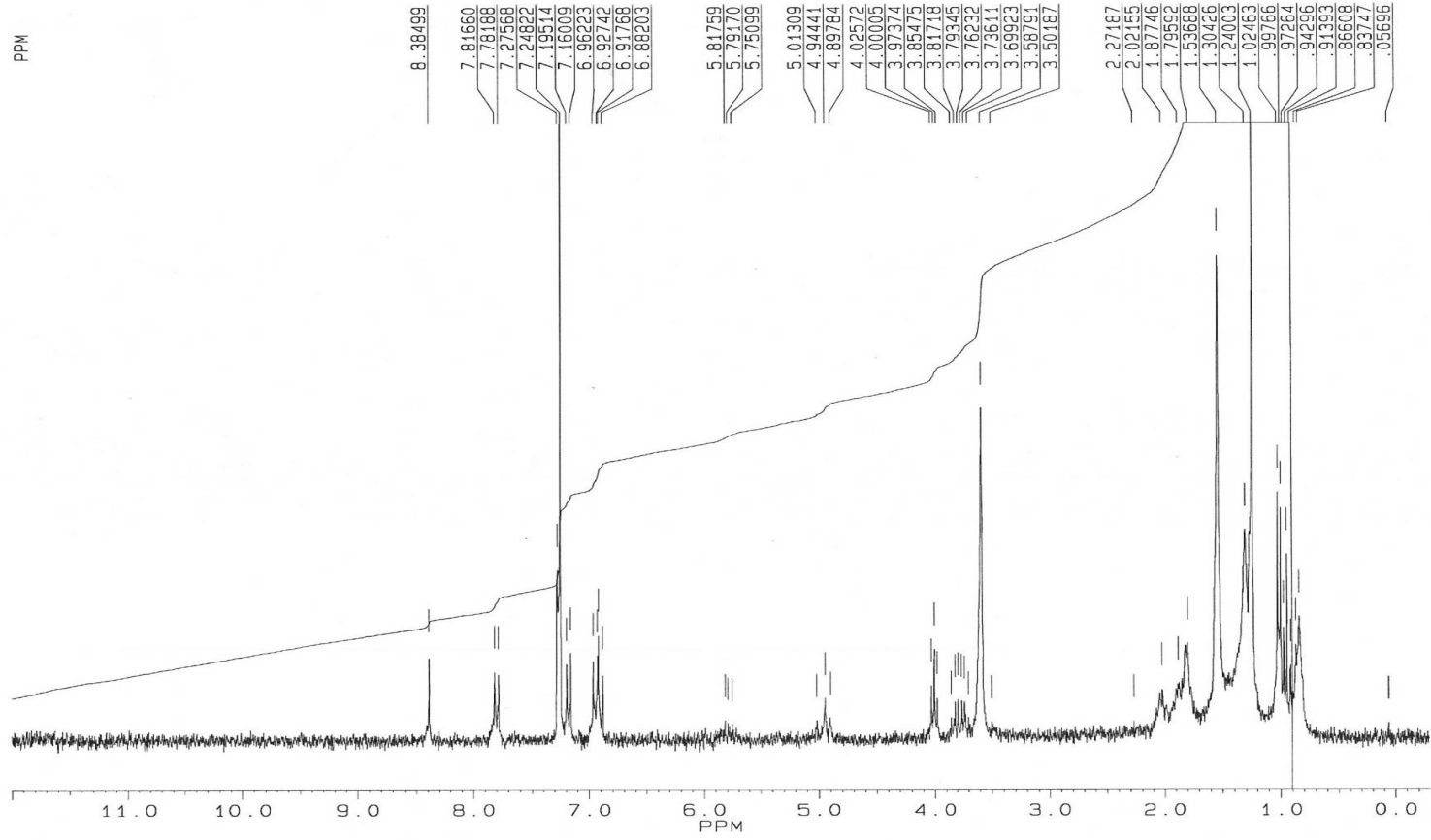
Reaksiyon Süresi: 7 gün

Molekül Ağırlığı (GPC): M_{n1} = 1312

M_{n2} = 14239

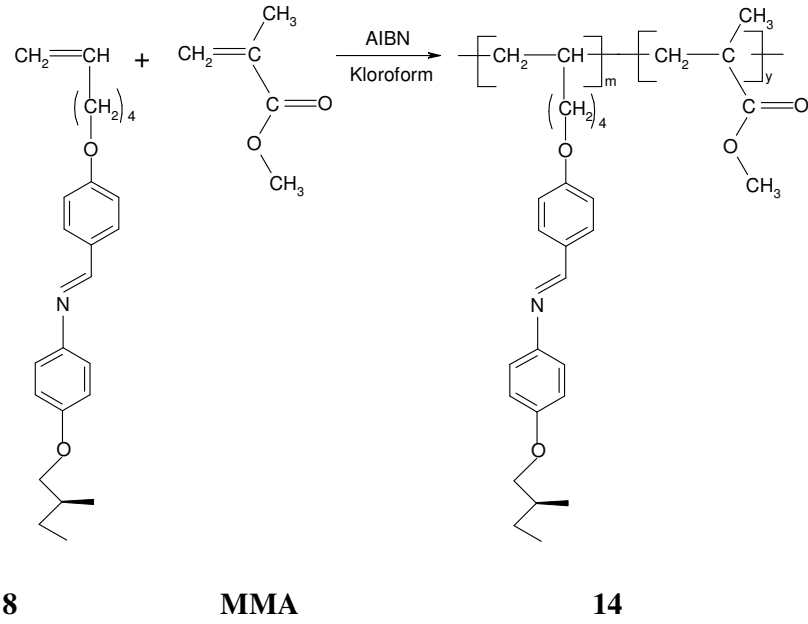
M_w/M_{n1} = 1.100

M_w/M_{n2} = 1.120



Şekil 7.39 Bileşik 13'ün ¹H-NMR spekturumu.

Bileşik 8'in Komopolimerizasyonu (14)

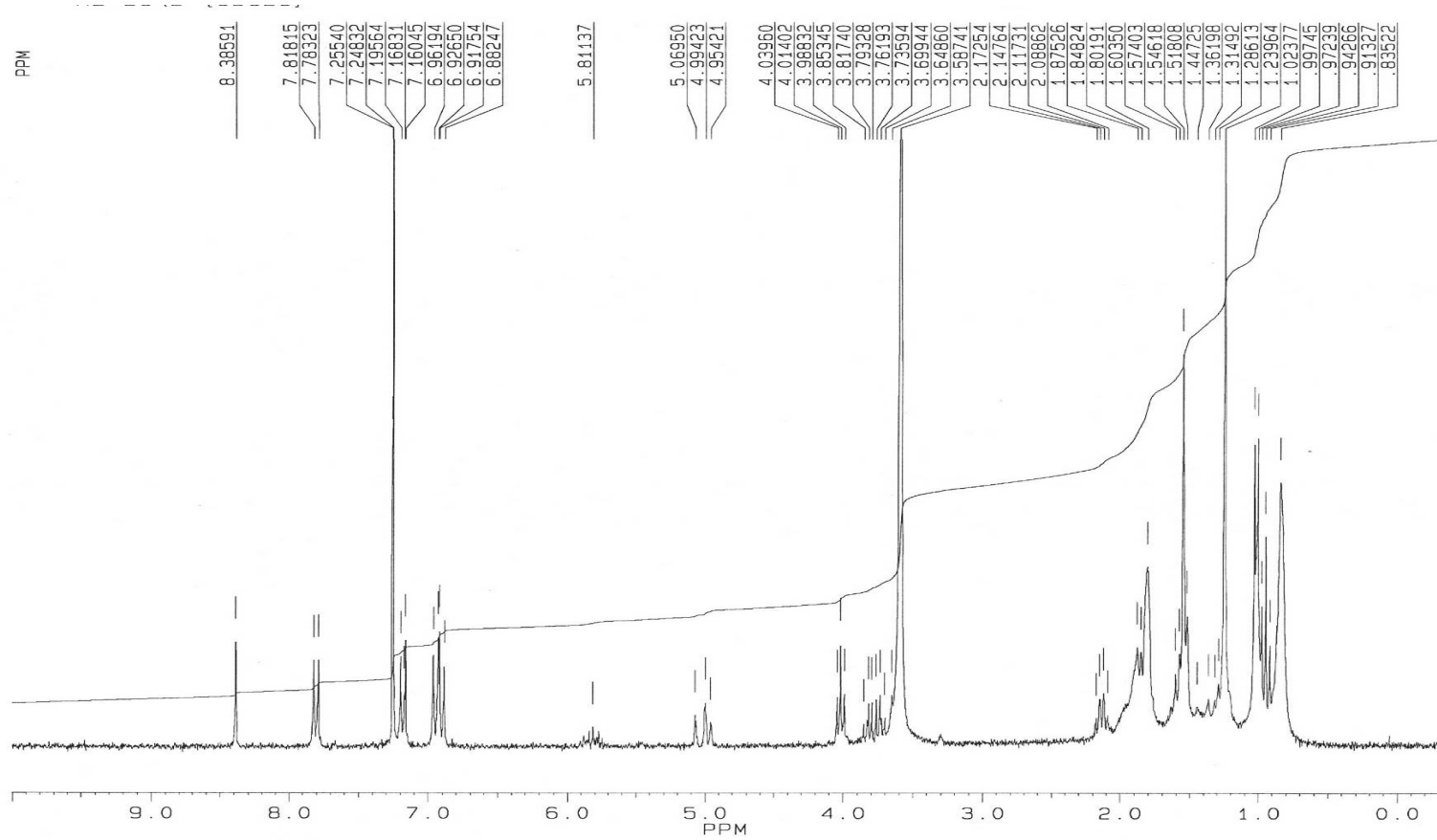


Reaktifler: 0.27 mmol İmin **8**
0.03 mmol AIBN
0.94 mmol MMA
1mL CHCl₃

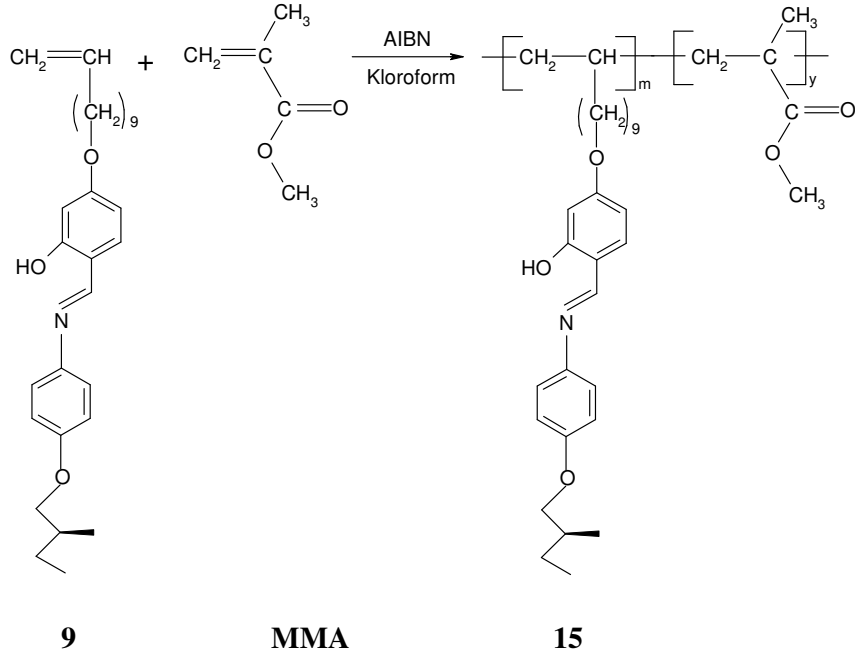
Reaksiyon Süresi: 10 gün

Molekül Ağırlığı (GPC): $M_{n1} = 9143$

$M_w/M_{n1} = 1.610$



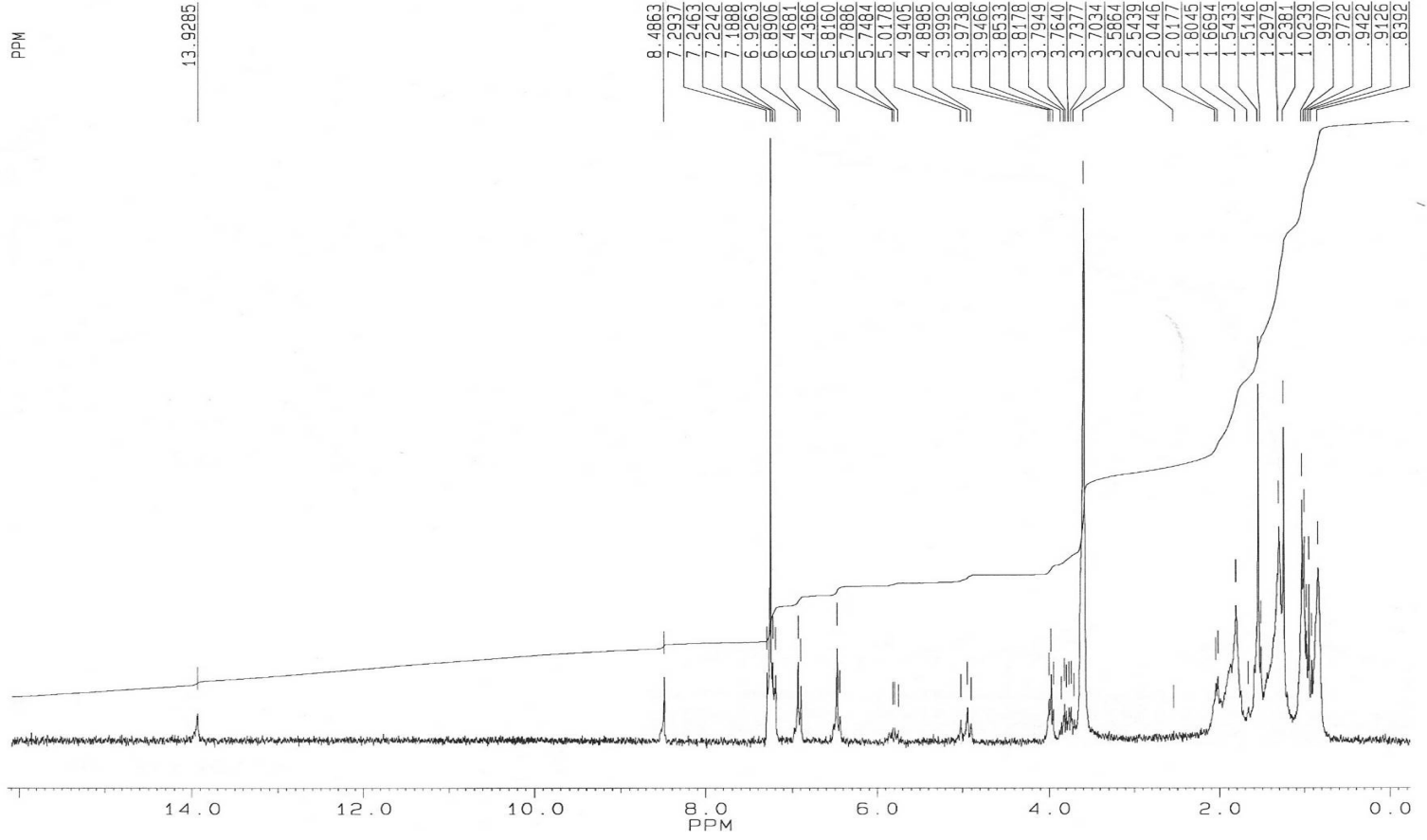
Şekil 7.40 Bileşik 14'ün ^1H -NMR spektrumu.

Bileşik 9'un Komopolimerizasyonu (15)**Reaktifler:** 0.22 mmol Salisilaldimin **9**

0.03 mmol AIBN

0.94 mmol MMA

1mL CHCl₃**Reaksiyon Süresi:** 6 gün**Molekül Ağırlığı (GPC):** $M_{n1}= 13120$ $M_{n2}= 8211$ $M_w/M_{n1}= 1.000$ $M_w/M_{n2}= 1.550$

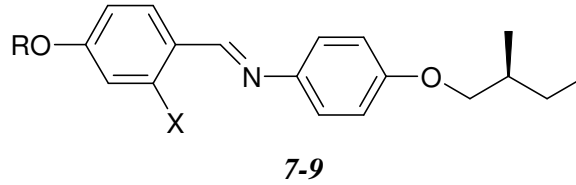


Şekil 7.41 Bileşik 15'in spektrumu.

7.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN SIVI KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kalamitik molekül geometrisine sahip kiral imin bileşikleri **7-9**'un optik polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1 İmin bileşiklerinin (**7-9**) faz geçiş sıcaklıkları^a (°C) ve entalpi^a (kJ mol⁻¹) değerleri:
K: kristal, Sm: simektik ve Iso: isotropik mesofaz.

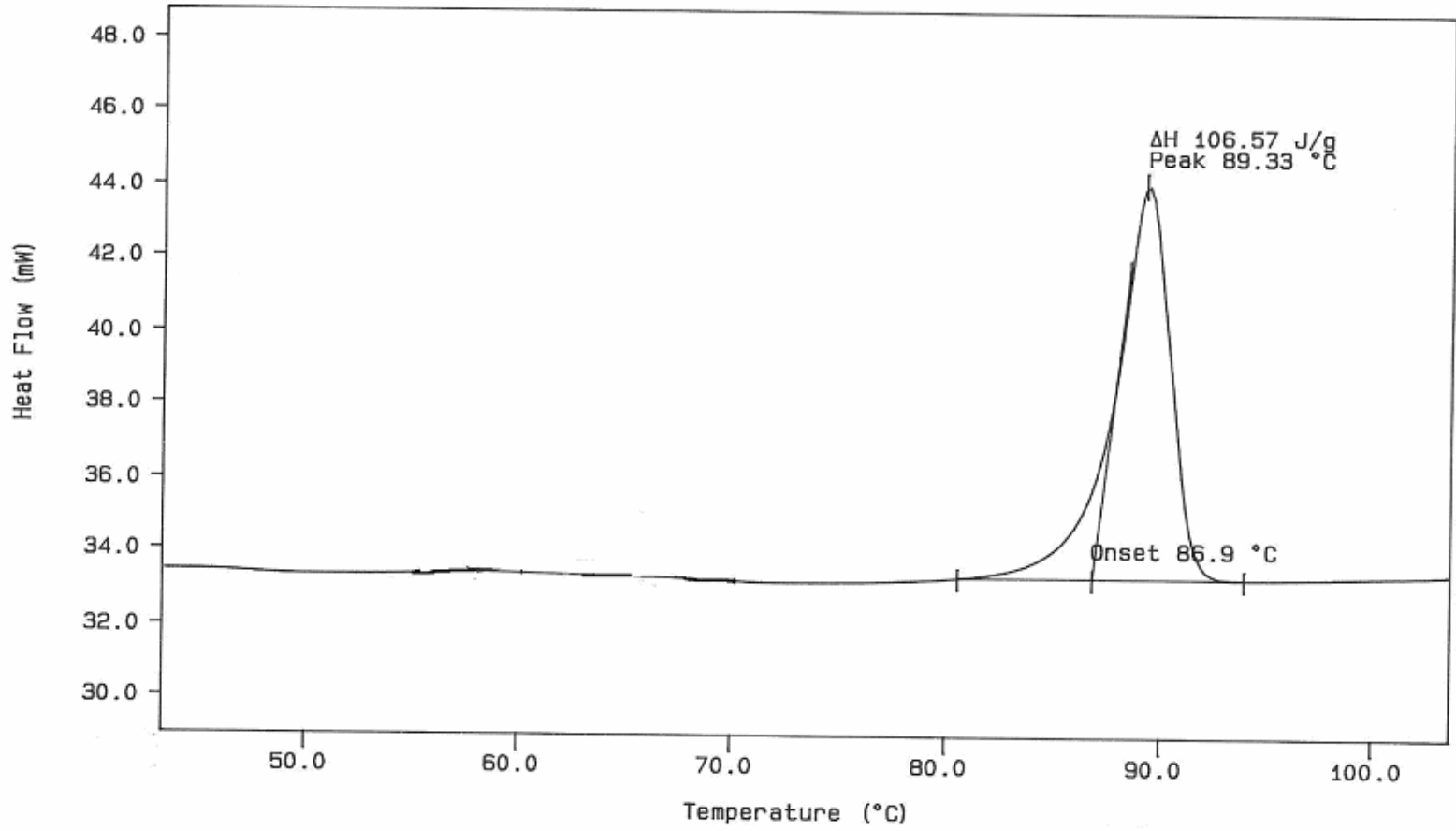


Bileşik	R	X	T °C (ΔH kJ/mol)
7	-(CH) ₉ -CH=CH ₂	H	K 89.33 (46.43) Iso
8	-(CH) ₄ -CH=CH ₂	H	K 78.68 (24.68) Iso
9	-(CH) ₉ -CH=CH ₂	OH	K 62.42 (31.60) SmC* 78.5 (3.62) Iso

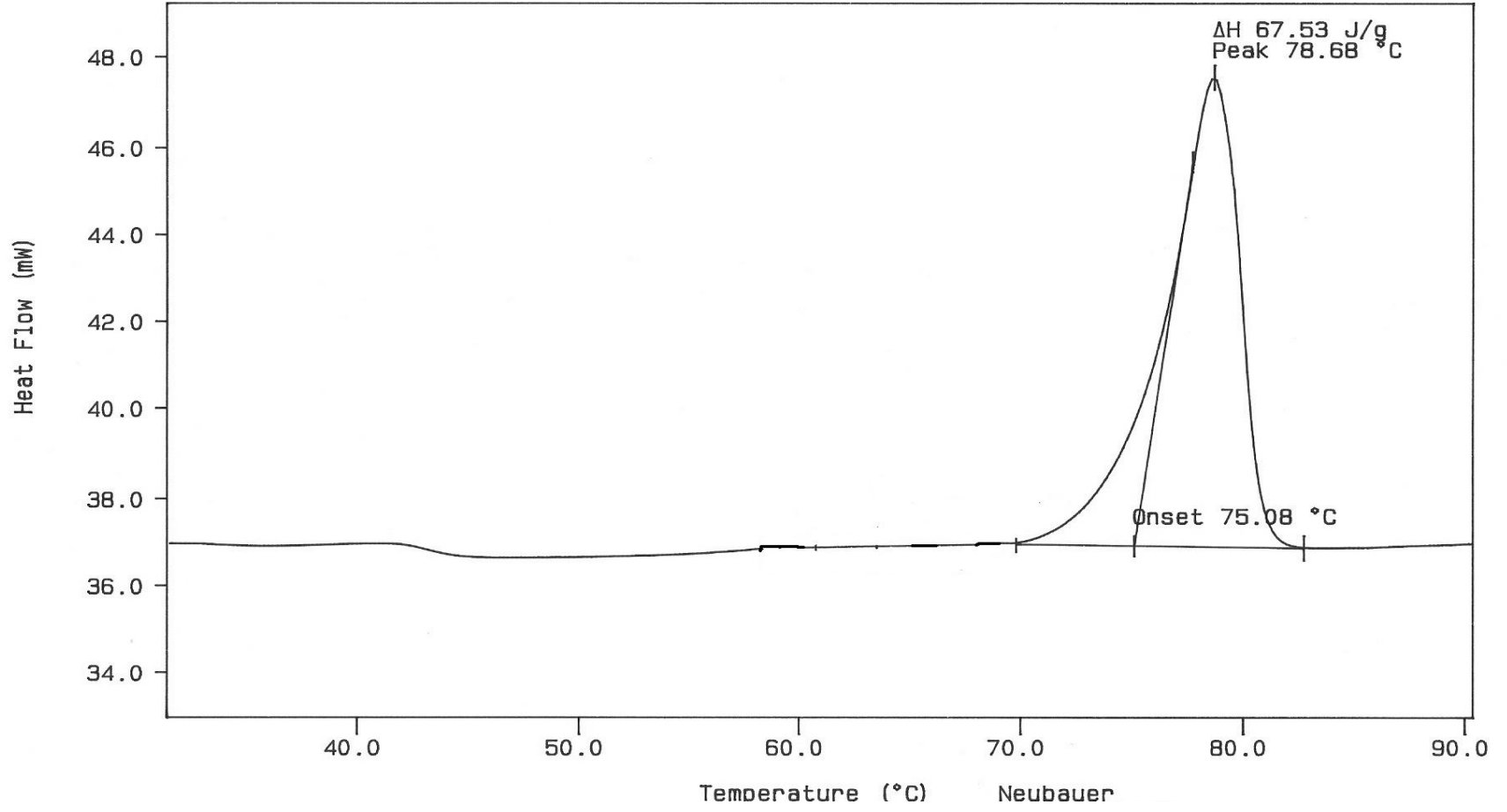
^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.

Bileşik **7-9**'un 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma ile alınan DSC termogramları (2. ısıtma) Şekil 7.42-7.44'da görülmektedir.

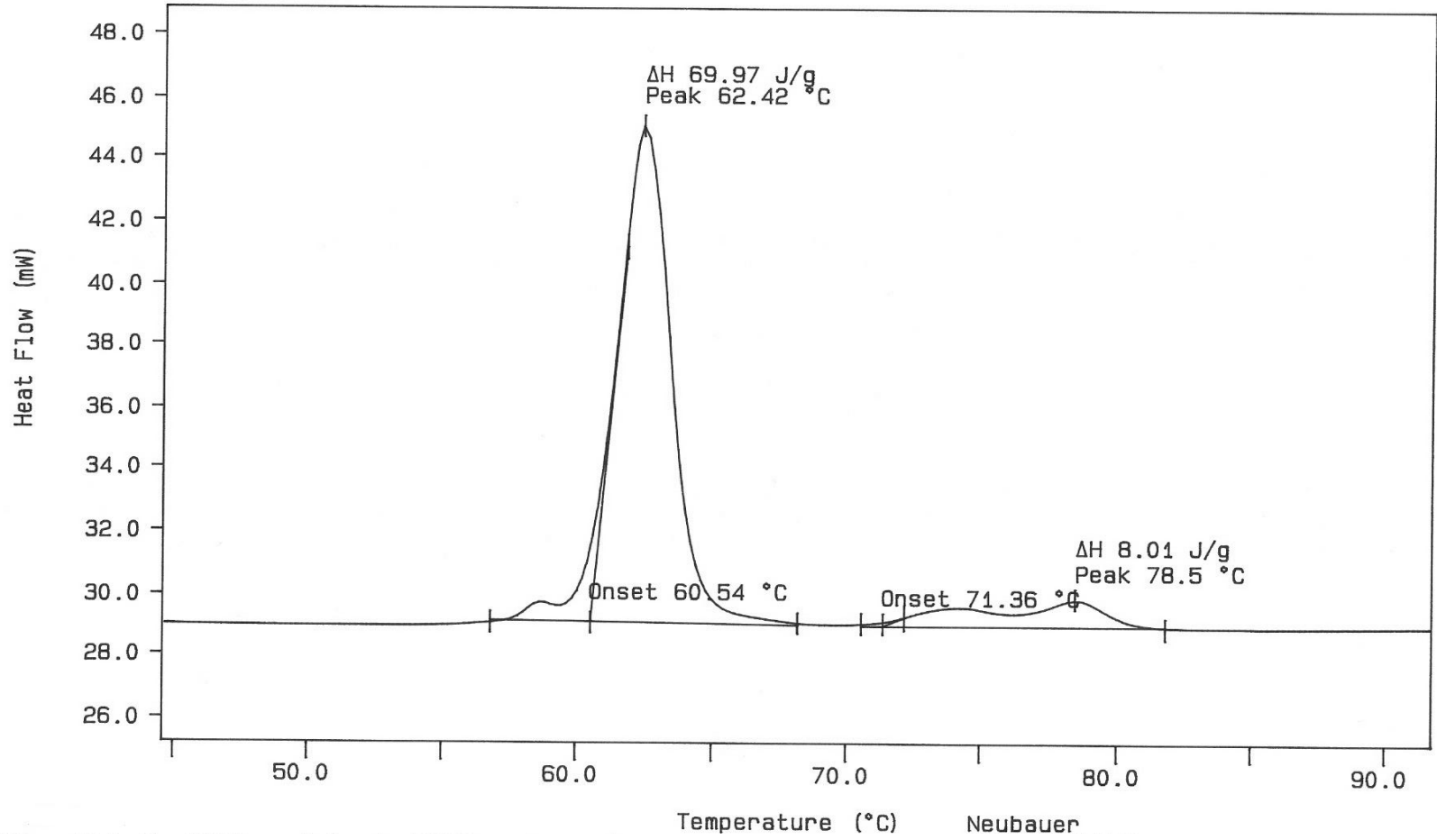
Soğutma sırasında bileşik **9**'nın 74 °C ve 67 °C'deki mesofaz tekstürleri Şekil 7.45'de verilmiştir.



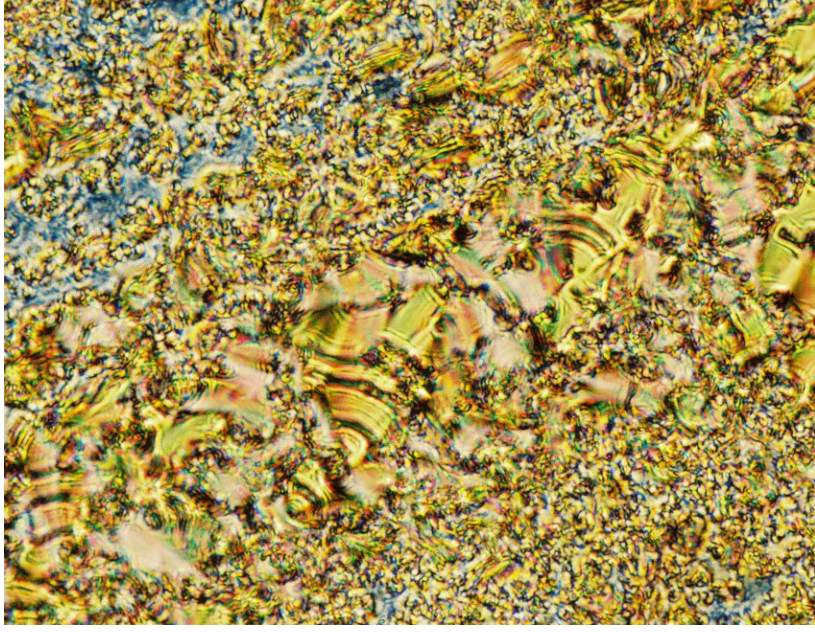
Şekil 7.42 Bileşik 7'nin DSC termogramı.



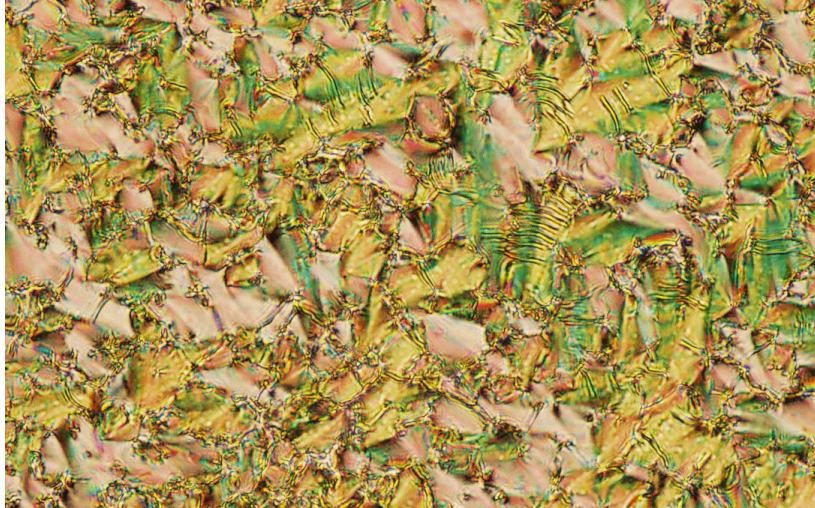
Şekil 7.43 Bileşik 8'in DSC termogramı.



Şekil 7.44 Bileşik 9'un DSC termogramı.



(a)

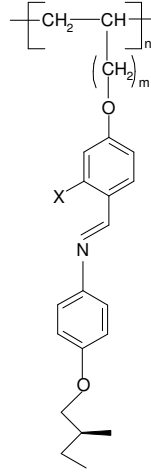


(b)

Şekil 7.45 Soğutma sırasında bileşik 9'un (a) 74 °C'de, (b) 67°C'de mesofaz tekstürleri.

Homopolimer bileşikleri **10-12**'ün polarizasyon mikroskobu ve DSC incelemeleri sonucunda belirlenen geçiş sıcaklıkları ve mesofaz türleri Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.2 Homopolimer bileşikleri (**10-12**) faz geçiş sıcaklıkları^a (°C)
K: kristal, Sm: simektik ve Iso: isotropik mesofaz.



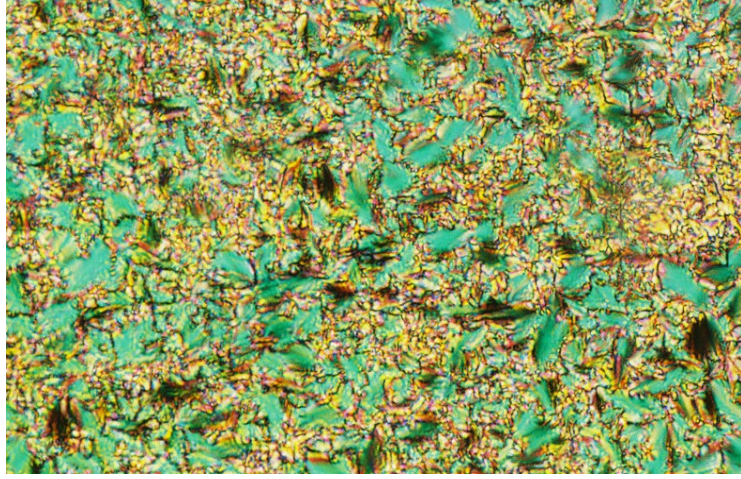
Polimer	X	m	T °C
10	H	9	K 85 Iso
11	H	4	K 65 Iso
12	OH	9	K 62 SmC* 74 Iso

^aErime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir.

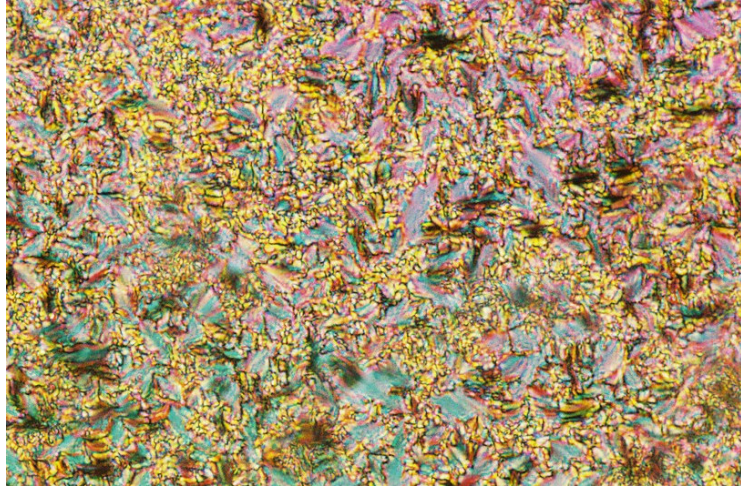
Soğutma sırasında bileşik **12**'nin mesofaz tekstürleri Şekil 7.46'da verilmiştir.

Bileşik **10-12**'nin 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma/soğutma ile alınan DSC termogramları Şekil 7.47-7.49'de görülmektedir.

Kopolimer bileşikleri **13-15**'in Şekil 7.50-7.52'de 10.0 °C min⁻¹ oranında ısıtma/soğutma ile alınan DSC termogramları görülmektedir

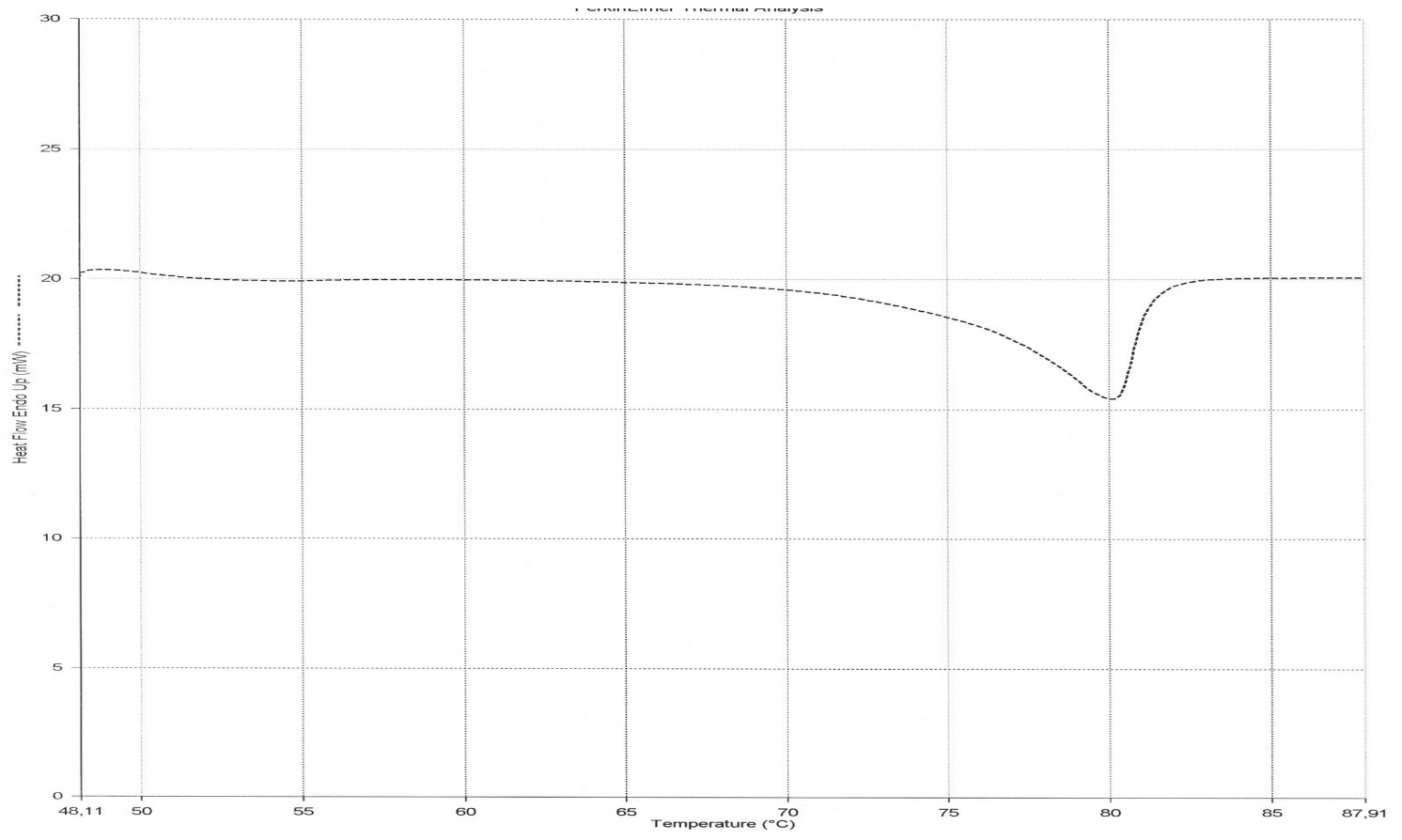


(a)

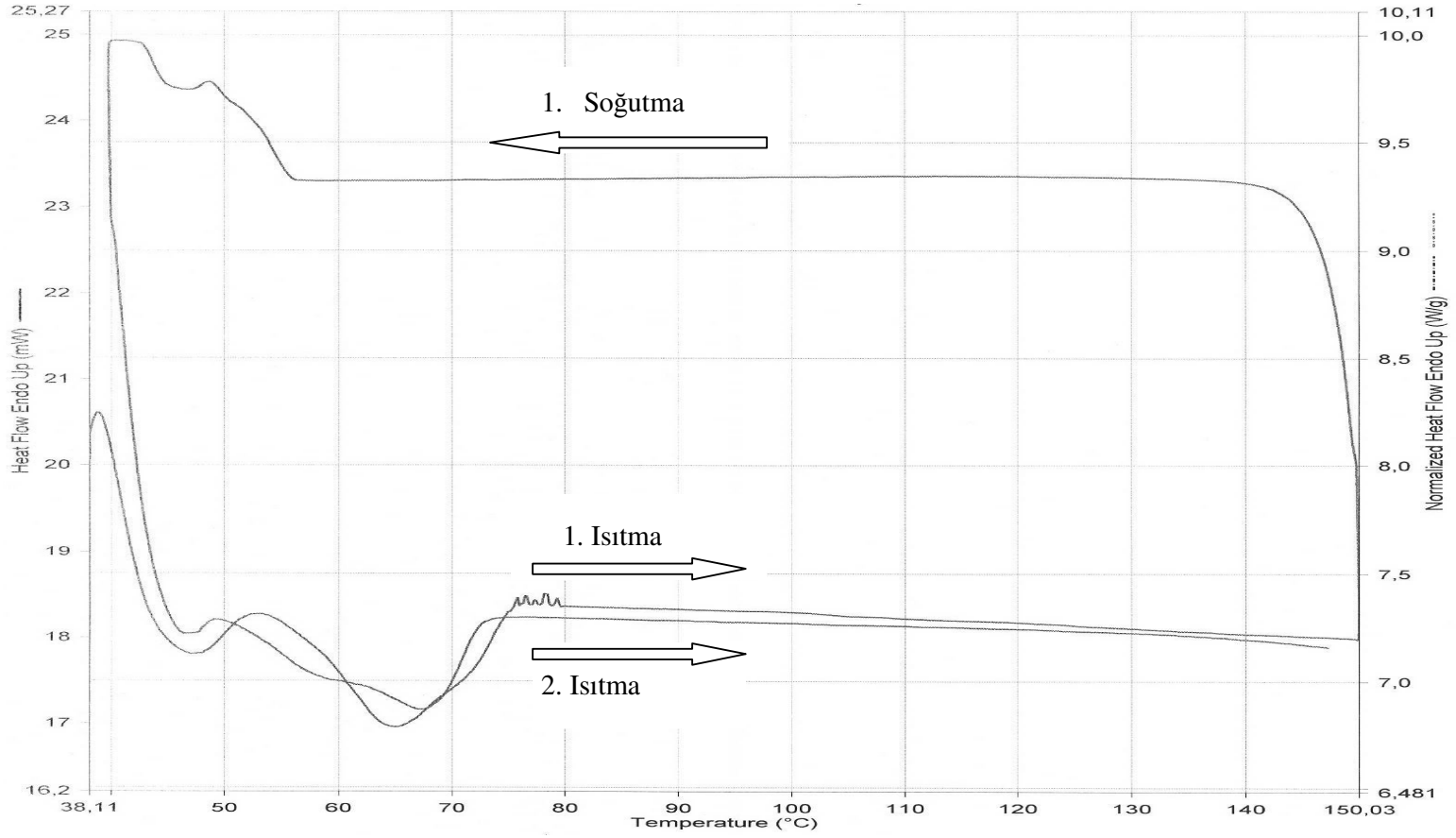


(b)

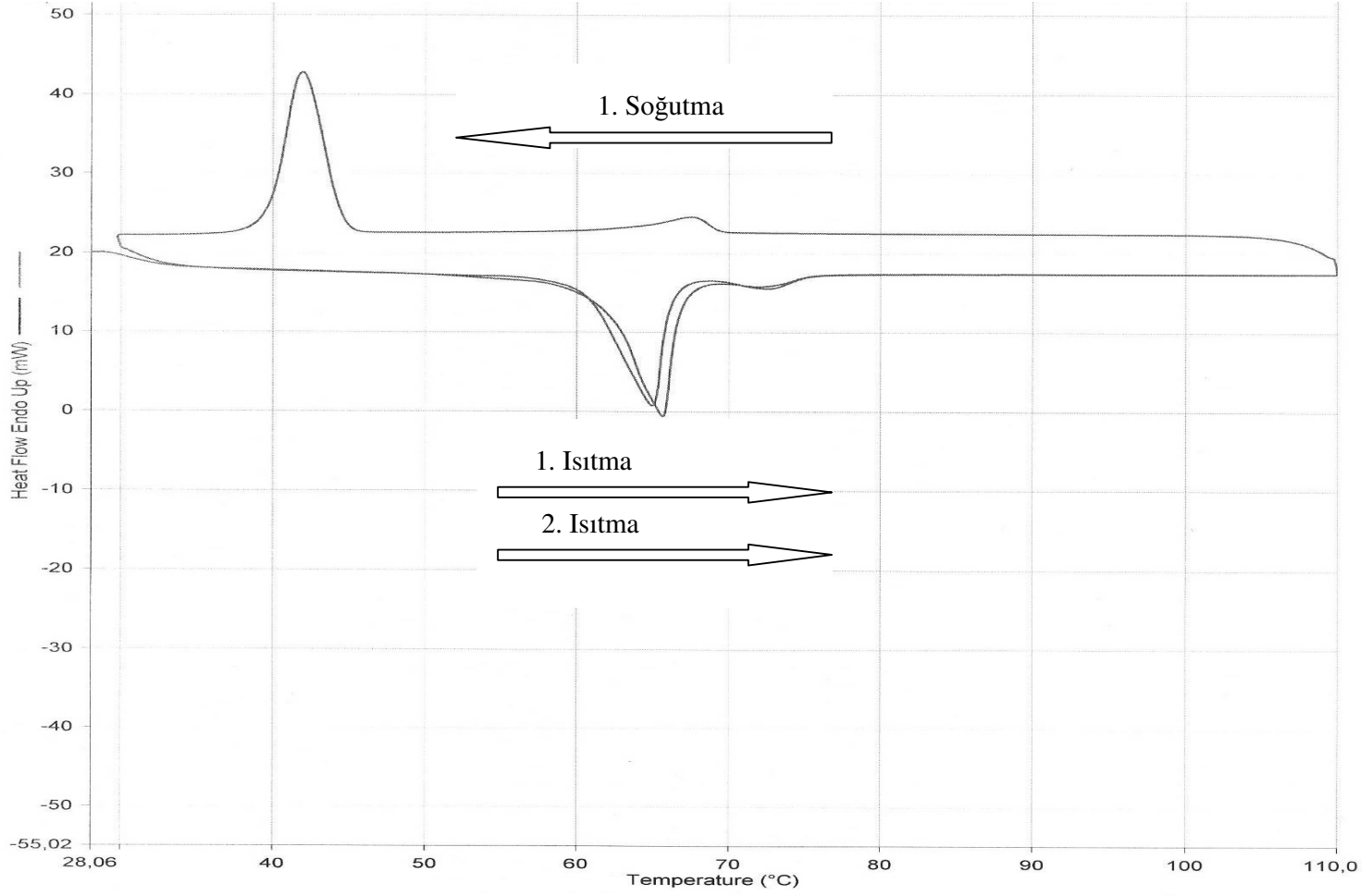
Şekil 7.46 Soğutma sırasında bileşik **12**'nin (a) 70 °C'de, (b) 68°C'de mesofaz tekstürleri.



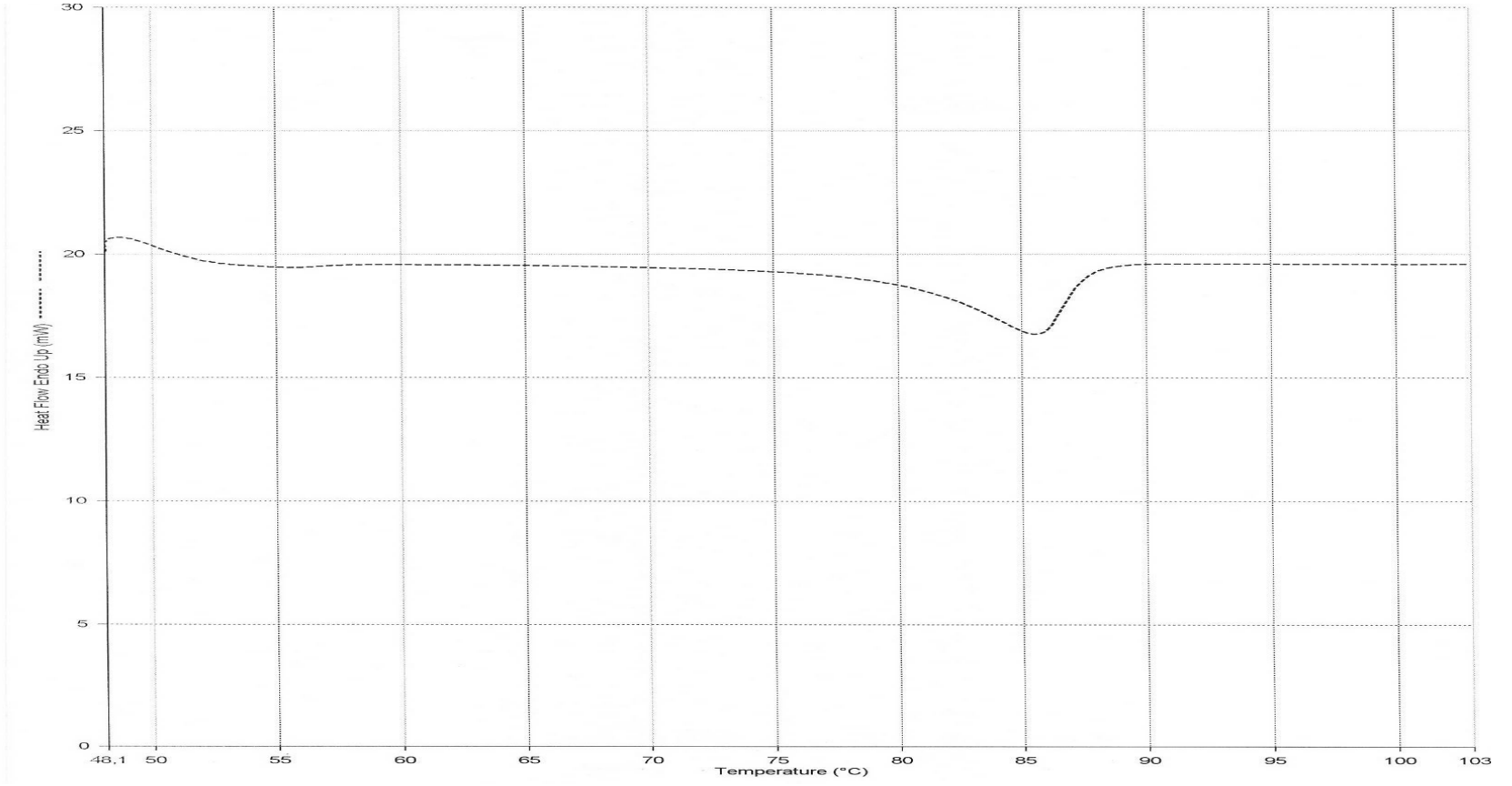
Şekil 7.47 Bileşik 10'un DSC termogramı (2. ısıtma).



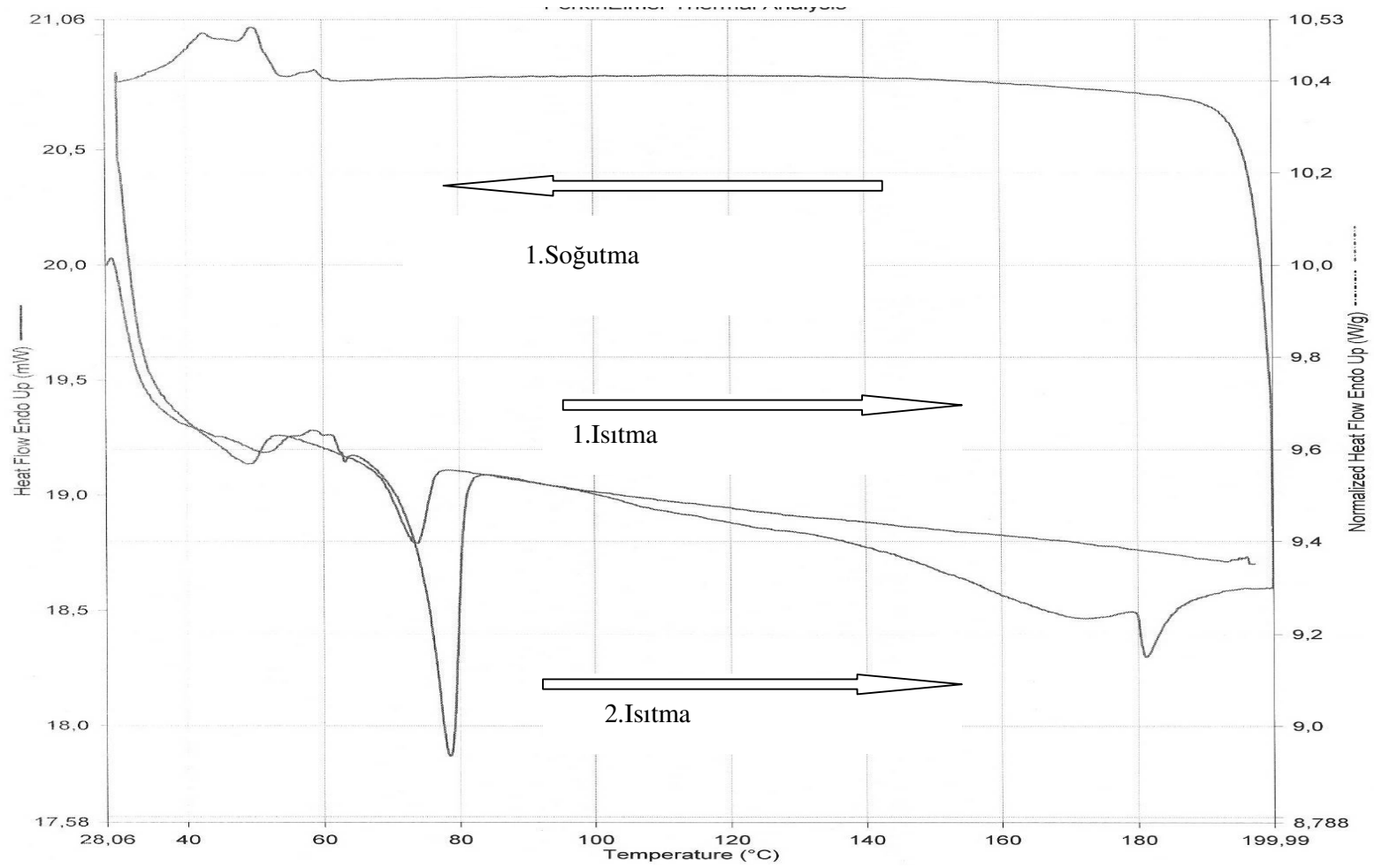
Şekil 7.48 Bileşik 11'in DSC termogramı.



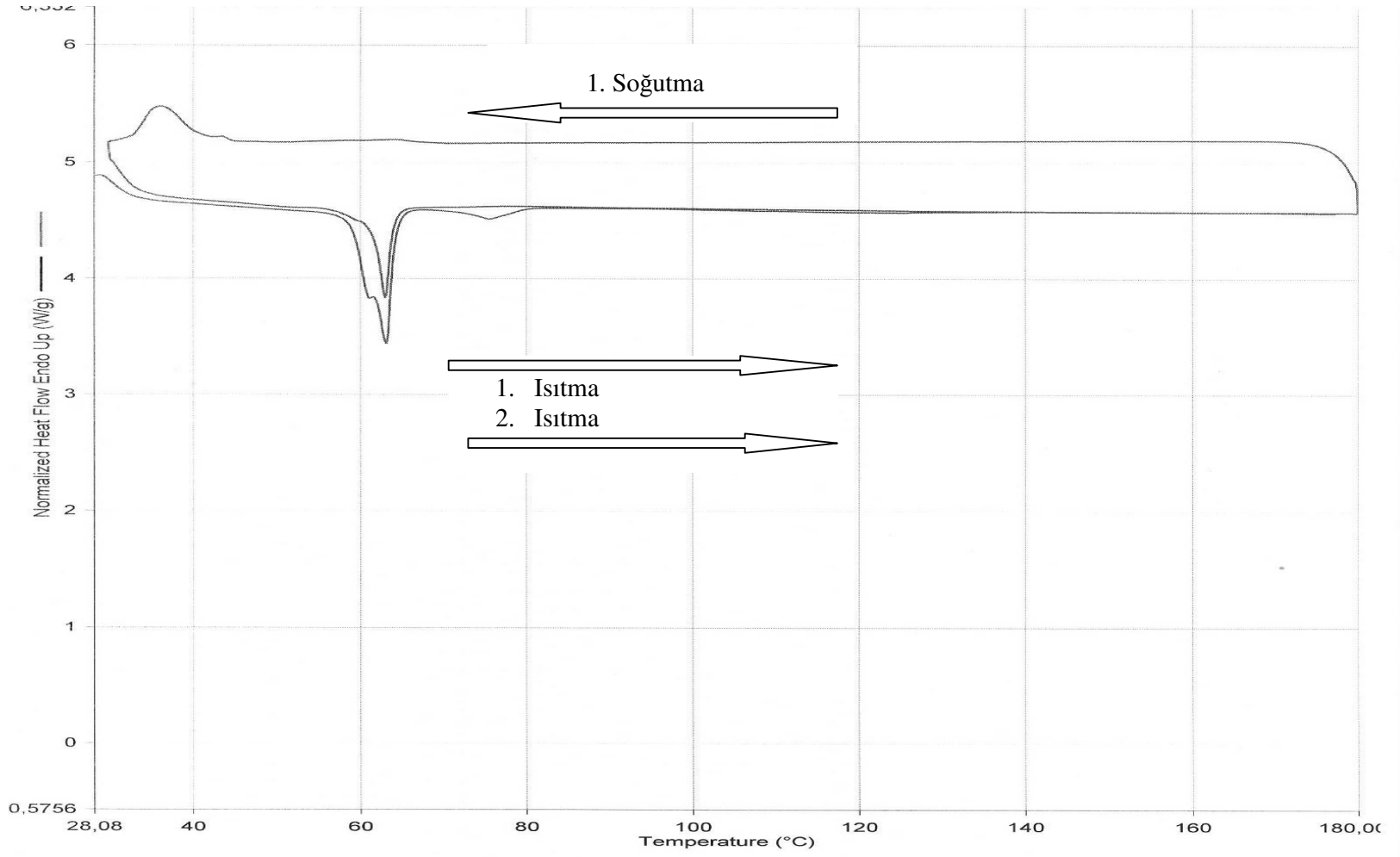
Şekil 7.49 Bileşik 12'nin DSC termogramı.



Şekil 7.50 Bileşik 13'ün DSC termogramı (2. ısıtma).



Şekil 7.51 Bileşik 14'ün DSC termogramı.

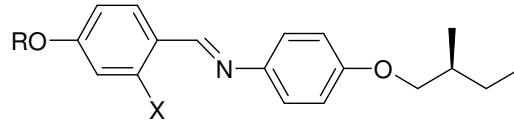


Şekil 7.52 Bileşik 15'in DSC termogramı.

8. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

8.1 SENTEZ ve KARAKTERİZASYON

Kalmitik molekül geometrisine sahip sıvı kristal bileşiklerinde alkil zincir uzunluğunun, kiralite ve hidroksil grubunun, ayrıca alkil zincirinde yer alan vinilik ucun mesomorfik özellikler üzerindeki etkisini incelemek; bu mesogenleri kullanarak serbest radikal polimerizasyonu ile yan zincir sıvı kristal polimerlerinin sentezlenmesi ve mesomorfik özelliklerinin incelenmesi amacıyla, aşağıda molekül geometrileri görülen kiral imin (**7-8**) ve salisilaldimin (**9**) bileşikleri ve bunların homopolimerleri (**10-12**) ve metil metakrilat monomeri ile kopolimerlerinin (**13-15**) dizaynı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve bu sıvı kristallik sistemler yapı-mesogenite, ayrıca polimerleşmeleri açısından incelenmiştir.

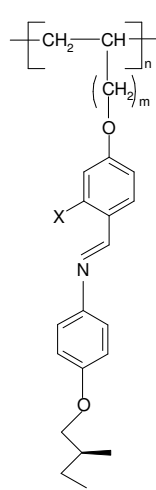


7-9

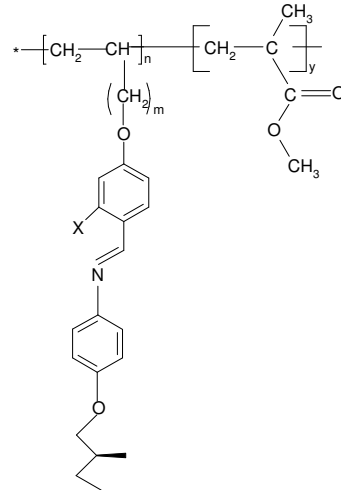
7: R = $-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$; X = H

8: R = $-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$; X = H

9: R = $-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$; X = OH



10-12



13-15

10, 13: X = H; m = 9

11, 14: X = H; m = 4

12, 15: X = OH; m = 9

Termotropik sıvı kristal polimerlerin araştırılması ile bilimde yeni bir alan gelişmiştir. Polimerik sıvı kristaller tıpkı sıvı kristallerde olduğu gibi anisotropi gösterirler ve polimerlerin pek çok özelliğini de taşırlar. Bu durum düşük molekül ağırlıklı sıvı kristaller için yeni uygulama alanlarının doğmasına neden olmuştur (Varga, vd., 1999).

İmin ve salisilaldimin bileşiklerinin sentezi Şekil 8.1'de verilen aşamalardan oluşmaktadır. (S)-2-metilbutanol'den başlayarak (S)-2-metilbutiltosilat (**1**) (Otterholm, 1987) elde edilerek kiral kısım (S)-2-metilbutil grubu tarafından sağlanmıştır. (S)-2-metilbutiltosilat'ın (**1**) DMF içerisinde p-nitrofenol ile geri soğutucu altındaki reaksiyonu ile (S)-1-(2-metilbutoksi)-4-nitrobenzen (**2**) (Bilgin-Eran, vd., 2001) bileşiğini verir. Bu bileşiğin indirgenmesi sonucunda (S)-1-(2-metilbutoksi)anilin (**3**) (Bilgin-Eran, vd., 2001) elde edilir. Bileşik **3**'ün alkeniloksibenzaldehidlerle (**5a-5b**) ile p-toluensülfonik asid katolizörlüğünde, argon atmosferi altında kondenzasyonu, amaçlanan imin bileşiklerini (**7-8**) vermektedir (bkz. Şekil 8.1).

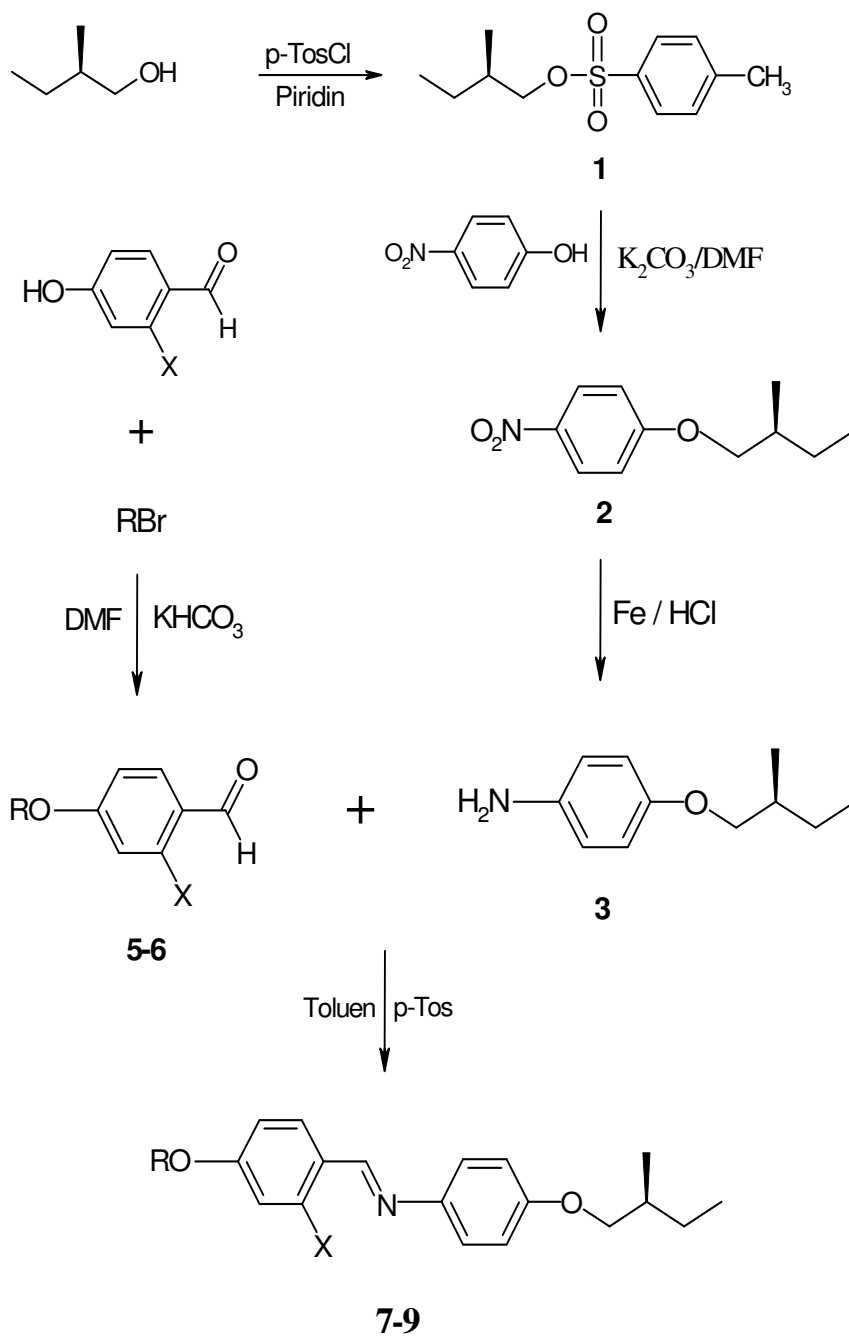
Kiral salisilaldimin bileşiği (**9**), imin bileşiklerinin eldesine benzer yöntemlerle; bileşik **3**'ün 2-hidroksi-4-(10-undekeniloksi)benzaldehyd (**6**) ile kondenzasyonu sonucu elde edilmiştir (bkz. Şekil 8.1).

Monomer **7-9**'un kloroform içerisinde AIBN başlatıcısı kullanılarak radikalik polimerleşme reaksiyonu sonucunda homopolimer bileşikleri (**10-12**) elde edilmiştir (bkz. Şekil 8.1).

Monomer **7-9**'un metil metakrilat monomeri ile kloroform içerisinde AIBN başlatıcısı kullanılarak radikalik kopolimerleşme reaksiyonu sonucunda kopolimer bileşikleri (**13-15**) elde edilmiştir (bkz. Şekil 8.1).

Bu çalışmada sentezlenen kalamitik mesogenlerin başlangıç maddeleri ve polimerizasyon için gerekli zinciri taşıyan aldehytler'in (**5a-5b** ve **6**) yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak, ilgili veriler deneysel bölümde sunulmuştur.

Sentezlenen tüm yeni imin bileşiklerinin (**7-8**) ve salisilaldimin bileşiğinin (**9**) yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle (UV, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS) ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin beklenen yapıları spektroskopik veriler ile tamamen uyum içerisindedir.



5a, 7: R = $-(\text{CH}_2)_9\text{-CH=CH}_2$; X = H

5b, 8: R = $-(\text{CH}_2)_4\text{-CH=CH}_2$; X = H

6, 9: R = $-(\text{CH}_2)_9\text{-CH=CH}_2$; X = OH

Şekil 8.1 Bileşik 7-9'un sentez şeması.

Sentezlenen polimer bileşiklerinin yapıları $^1\text{H-NMR}$ ve molekül ağırlıkları kromatografik yöntemlerle (GPC) ile karakterize edilmiştir. Polimerleşme reaksiyonunun olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 8.1’de sentezlenen imin bileşikleri (7-8) ve salisilaldimin bileşiğine (9) ait UV-VIS ve IR spekturum verileri (C=N gerilim bandına ait) görülmektedir.

Çizelge 8.1 İmin bileşikleri (7-8) ve salisilaldimin bileşiğini (9)’un elektronik absorpsiyon bantları (UV-VIS) ve C=N gerilim bantları (IR).

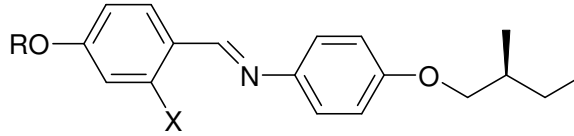
Bileşik	λ (nm)	$\gamma_{\text{C=N}}$ (cm^{-1})
7	335	1606
8	332	1606
9	350	1617

Mesogenik salisilaldimin bileşikleri (9) serbest $-\text{OH}$ grubu olan bileşiklerdir. Hidroksil grubunun hidrojeni, imin grubunun azotu ile molekül içi hidrojen köprü bağı yapar. Bu molekülün, aynı zaman mesofaz kararlılığını da artırır (Otterholm vd., 1987). Bu nedenden dolayı $-\text{OH}$ substitue olmayan analogları (7-8) ile karşılaştırıldıklarında daha kararlı bileşiklerdir. Molekül içi hidrojen köprü bağları nedeniyle IR spekturumunda OH bandı gözükmez. Mesogenik imin (7-8) ve salisilaldimin (9) bileşiklerinin UV-VIS spekturum verileri karşılaştırıldığında; imin bileşiklerinde sırasıyla 335, 332 nm olarak görülen absorpsiyon bantlarının 350 nm’ye kaydığı görülmektedir. İmin (7-8) ve salisilaldimin (9) bileşiklerinin IR spekturumlarında beklenen C=N gerilim bantları sırasıyla 1606 cm^{-1} ve 1617 cm^{-1} de gözlenmiştir. OH substitue olmayan imin bileşiklerinde 1606 cm^{-1} olarak görülen $\gamma(\text{C=N})$ gerilim bandının, bir serbest OH grubu olan salisilaldiminlere oranla 11 cm^{-1} daha düşük frekansa kaydığı gözlenmiştir (bkz. Çizelge 8.1).

Mesogenik kiral salisilaldimin (9) ve OH substitue olmayan imin bileşiklerinin (7-8) yapı için önemli olan $^1\text{H-NMR}$ sonuçları Çizelge 8.2’de verilmiştir. Bu bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spekturumlarındaki $\delta(\text{C=N})$ değerleri bileşik 7-8 için 8.38 ppm ve bileşik 9 için 8.48 ppm’de

gözlenmiştir. OH substitue olmayan iminlerde görülen $\delta(\text{C}=\text{N})$ kimyasal kayma değerlerinin, bir serbest OH'ı grubu olan salisilaldimine oranla ≈ 0.10 ppm yukarı alana kaydığı görülmektedir (bkz. Çizelge 8.2). Bu değer imin bileşikleri (Otterholm vd., 1987) için beklenen sonuçtur.

Çizelge 8.2 İmin bileşiklerinin (7-8) ve salisilaldimin bileşiğinin (9), CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spekturumlarında yapı için önemli olan protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.



7-9

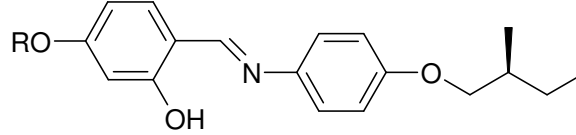
- 7: R = $-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$; X = H
 8: R = $-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$; X = H
 9: R = $-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$; X = OH

Bileşik	δ_{OH}	$\delta_{\text{HC}=\text{N}}$	$\delta_{\text{aromatik H}}$	$\delta_{=\text{CH}}$	$\delta_{=\text{CH}_2}$
7	-	8.38	d; 7.80; 7.18; 6.94; 6.89	m; 5.84-5.76	m; 5.00-4.90
8	-	8.38	d; 7.80; 7.18; 6.94; 6.89	m; 5.86-5.78	m; 5.05-4.96
9	13.90	8.48	m; 7.23-7.19; d; 6.90; m; 6.47-6.43	m; 5.84-5.76	m; 5.00-4.91

Çizelge 8.3'de iminlerin ve salisilaldiminlerin $\delta(\text{HC}=\text{N})$ $^{13}\text{C-NMR}$ sonuçları verilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ 'daki benzer şekilde OH substitue olmayan iminlerde görülen $\delta(\text{HC}=\text{N})$ kimyasal kayma değerlerinin bir serbest OH grubu olan salisilaldiminlere oranla ≈ 1.6 ppm daha yukarı alana kaydığı görülmektedir.

Bileşiklerin alkenil çevresindeki değişikliklerin kimyasal kayma değerlerine etkisi olmadığı (veya yok denecek kadar az olduğu) için Çizelge 8.3’de sadece iminlerin $\delta(\underline{\text{HC}}=\text{N})$ kimyasal kayma ^{13}C -NMR sonuçları verilmiştir.

Çizelge 8.3 İmin bileşiklerinin (**7-8**) ve salisilaldimin bileşiğinin (**9**), CDCl_3 ’de alınan ^{13}C -NMR spektrumlarının $\delta(\underline{\text{HC}}=\text{N})$ kimyasal kayma (ppm) değerleri.



7-9

7: R = $-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$; X = H

8: R = $-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$; X = H

9: R = $-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$; X = OH

Bileşik	$\delta_{\text{HC}=\text{N}}$
7	157.78
8	157.73
9	159.36

Deneysel kısımda bileşiklerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarına ait veriler ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 8.4’de homopolimer bileşikleri ile bunların monomerlerine ait ^1H -NMR spektrumlarındaki $\delta(\text{C}=\text{N})$ kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.4 Monomer bileşikleri (**7-8**) ve homopolimer bileşikler (**10-12**), CDCl_3 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spekturumlarında $\delta(\text{C}=\text{N})$ protonların kimyasal kayma (ppm) değerleri.

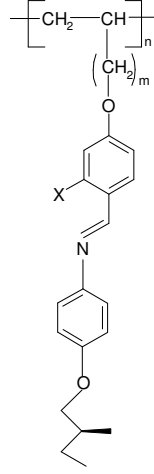
Bileşik	$\delta(\text{C}=\text{N})$	Homopolimer	$\delta(\text{C}=\text{N})$
7	8.38	10	8.38
8	8.38	11	8.38
9	8.48	12	8.48

Monomer bileşiklerinin ve bu monomerlere ait homopolimer bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spekturumlarında $\delta(\text{C}=\text{N})$ protonların kimyasal kayma değerleri aynıdır. Bu durum, molekül yapısı değişmediği için beklenen bir sonuçtur.

Yeni sentezlenen bileşiklerin saflığı TLC ile kontrol edilmiş, DSC sonuçları da bileşiklerin saflıklarını doğrulamıştır.

Çizelge 8.5'de homopolimer bileşiklerinin (**10-12**) bileşiklerinin, monomerleri, reaksiyon süreleri, moleküler ağırlıkları ve polidispersite değerleri verilmiştir.

Sentezlenen kopolimer bileşiklerin (**13-15**) yapılan GPC analizlerinde iki farklı molekül ağırlıklı zincir tespit edilmiştir. Birinci polimer zincirin molekül ağırlığı homopolimerin molekül ağırlığı değerleri uyumludur. Fakat yapıdaki ikinci polimer zincirinin molekül ağırlığı ile çok farklıdır. Bu nedenle monomerler (**7-9**)'un MMA ile kopolimerleşme reaksiyonuna girmek yerine kendi monomerini tercih etmiş ve yine homopolimer zinciri sentezlenmiştir. Polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemeler bu sonucu doğrulamıştır.

Çizelge 8.5. Homopolimer bileşikleri (**10-12**), reaksiyon süreleri ve GPC analiz sonuçları.**10-12****10:** X = H; m = 9**11:** X = H; m = 4**12:** X = OH; m = 9

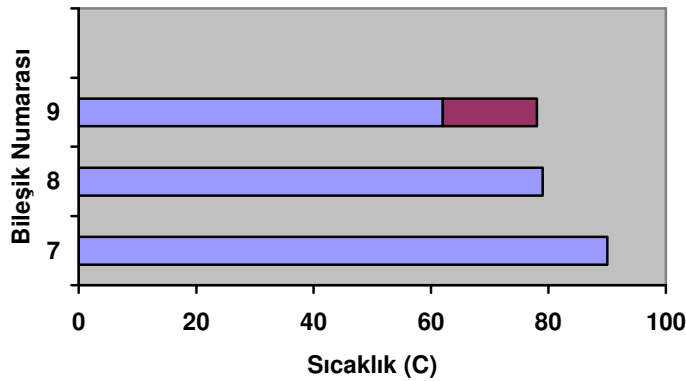
Homopolimer	Monomer (mol/l)	Reaksiyon süresi (Gün)	Dönüşüm (%)	Molekül Ağırlığı (g)	M_w/M_n
10₁	7 (0.23)	8	30.32	1311	1.0
10₂	7 (0.23)	15	21.8	1448 1835	1.025 1.0
11₁	8 (0.27)	7	-	-	-
11₂	8 (0.27)	10	19.71	1493	1.01
12₁	9 (0.22)	10	71.18	1313	1.0
12₂	9 (0.22)	15	61.37	1315	1.0

6.2 MESOMORFİK ÖZELLİKLER

Yeni sentezlenen bileşikler üzerine polarizasyon mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile yapılan incelemeler sonucu, kiral imin bileşikleri **7** ve **8**'in mesomorfik özelliğe sahip olmadığı, kiral salisilaldimin bileşiği **9**'un ise termotropik sıvı kristal olduğu gözlenmiştir. Bileşik **9**'un monomer olarak kullanıldığı homopolimer bileşiği **12**' de sıvı kristal özellik korunmuştur.

Kiral imin bileşiği **9** ve onun homopolimeri **12** enansiyotropik simetik C* mesofaz göstermektedir. Bu fazda moleküller tabakalı düzende istiflenirler ve tabakalar heliks oluşturacak şekilde yönlendirilir. Mesogenik **9** ve onun homopolimeri **12**'nin mesofaz tekstürleri, sırasıyla Şekil 7.45 ve Şekil 7.46 verilmiştir. Monomer **9**'un isotropik sıvıdan kademeli soğutulması sırasında kiral simetik C* fazının tipik parmak izi tekstürü gözlenmiştir.

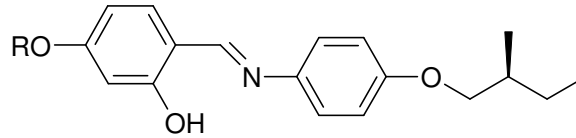
Kalamitik molekül geometrisine sahip imin bileşikleri **7** ve **8**'de sert aromatik çekirdeğe hareketlilik sağlayan yan zincirlerde karbon sayısının artması erime noktasının yükselmesine neden olmuştur. Sıvı kristal özelliklerin ortaya çıkmasında yapı mesogenite ilişkisi çok önemlidir. Bu durum birbirinin homoloğu olan bileşik **7** ve **9** 'da net olarak gözlenmektedir. Bileşik **7** kristal olmasına rağmen bileşik **9**'un yapısında yer alan hidroksil grubunun moleküler düzenlenme üzerinde etkili olması nedeniyle mesogenik özellik göstermektedir. Kiral imin bileşiklerinin (**7-9**) mesofaz aralığını gösteren bar diyagramı Şekil 8.2'de görülmektedir.



Şekil 8.2 İmin bileşiklerinin (**7-9**) mesofaz aralığı.

Bileşik **9** analogu olan bileşik **7** ile karşılaştırıldığında, bileşik **9**'daki OH grubunun molekül içinde H bağı yapmasından dolayı, molekülün rotasyonel hacmi içinde OH grubu uygun bir pozisyonda yer alır. Bu durum molekülün merkezi kısmında koplanaşitenin artmasına neden olur. Bu nedenden dolayı moleküllerin sıvı kristal faz oluşturacak şekilde düzenlenmesi kolaylaşır (Otterholm, B., vd., 1987).

Bileşik **9**, yapısal analogu olan ve aşağıda molekül formülü görülen salisilaldimin bileşikleri **a** ve **b** (Yaşa, Ö., 2005) ile karşılaştırıldığında, yan zincir ucunda sahip olduğu etilenik grup nedeniyle mesomorfik özelliklerinde farklılıklar gözlenmiştir. Bir karbon eksiği **a** ve bir karbon fazlası **b**'ye göre berraklaşma noktasında düşüş meydana gelmiştir. Mesofaz türüne etilenik grubun bir etkisi olmamış, bileşik **9** alkil analogları gibi kiral simetik C* mesofazı göstermiştir.

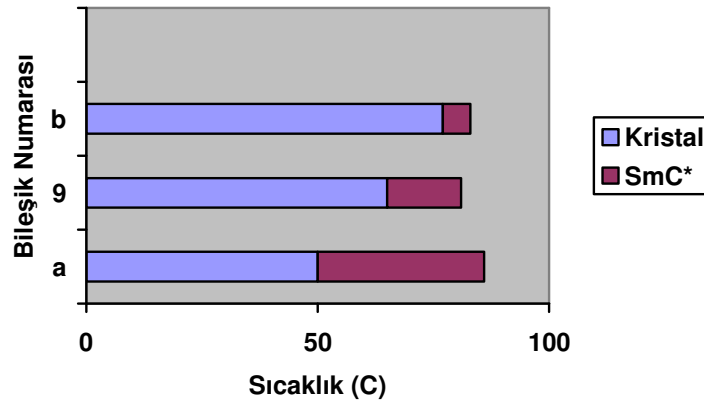


Bileşik a, b

a: R = C₁₀H₂₁; K 50.3 °C SmC* 85.9 °C Iso (Yaşa, Ö., 2005).

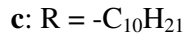
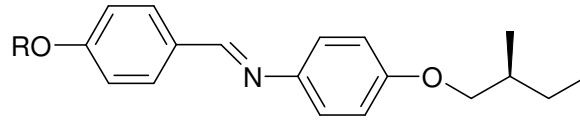
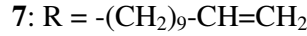
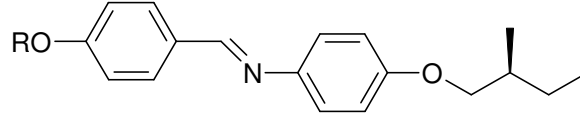
b: R = C₁₂H₂₅; K 77.3 °C SmC* 83.9 °C Iso (Yaşa, Ö., 2005).

Kiral imin bileşiklerinin **9** ile **a** ve **b**'nin mesofaz aralığının karşılaştırılmasını gösteren bar diyagramı aşağıda verilmiştir.



Şekil 8.3 Bileşik **9**'un ve **a-b**'nin mesofaz aralıkları.

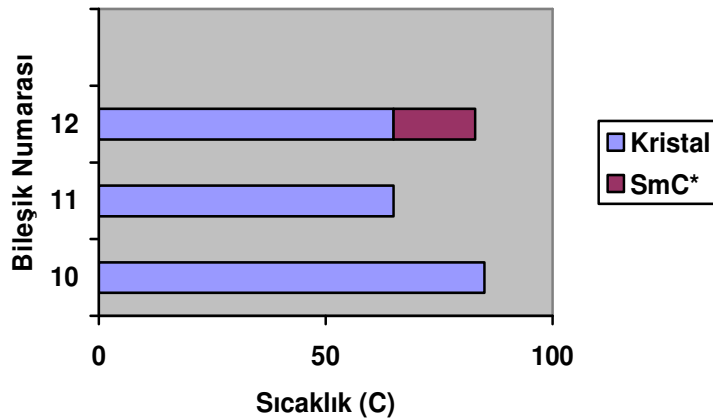
Kiral imin bileşiği **7**'nin yapısal analogu ve aşağıda molekül formülü görülen imin bileşiği **c** (Ocak, 2005) ile karşılaştırıldığında, bileşikteki alkil zincirinde yer alan alkenik uç mesomorfik özelliklerde değişikliğe neden olmuştur. Monotropik mesofaz gösteren bileşik **c**'nin bir karbon fazlası olan ve alkenik uca sahip bileşik **7**'de mesomorfik özellik kaybolmuş, moleküller kristal oluşturacak şekilde düzenlenmiştir.



c: K 90.4 (46.0) { SmA^* 77.7 (4.8)} Iso (Ocak, 2005).

Monomer olarak kullanılan bileşikler (**7-9**) ile polimerlerin özellikleri karşılaştırıldığında, monomerlerin gösterdiği özelliklerin polimerleştiklerinde de korundukları gözlenmiştir. Monomeri sıvı kristal olan homopolimer **12**'de polimerizasyon ile geçiş sıcaklıklarında birkaç derecelik değişimler gözlenmiş, berraklaşma noktasında çok az düşüş ortaya çıkmıştır. Homopolimer **12**'de monomerin sahip olduğu kiral simetrik C^* mesofazı gözlenmiştir. Homopolimer **12**'ye ait tekstürler Şekil 7.46'da görülmektedir.

Kiral imin bileşiklerinin homopolimerlerinin (**10-12**) faz aralığını gösteren bar diyagramı Şekil 8.4'de görülmektedir.



Şekil 8.4 Homopolimer **10-12**'nin faz aralıkları.

Kopolimerizasyon sonucunda vinil monomerleri ve MMA'ın kendi aralarında homopolimer oluşturdıkları GPC analizi ile saptanmıştır. PM incelemelerinde numunede önce monomerin geçiş sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda değişimler gözlenmiş, monomer isotropik sıvıya geçtikten sonra geriye erimeyen bir kısım kalmıştır. Bu kısım ısıtmaya devam edildiğinde yüksek sıcaklıklarda akıcı hale geçmiştir. Bu durum Şekil 7.51'de kopolimer **14**'ün DSC termogramında da gözlenmiştir (≈ 180 °C).

KAYNAKLAR

- Aoki, Y., Matsushima, K., Taroura, T., Hirose, T., Nohira, H., (2003), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 398: 189-193.
- Baysal, B., (1981), *Polimer Kimyası, Cilt I, Polimerizasyon Reaksiyonları*, ODTÜ, Ankara.
- Bilgin-Eran, B., Singer, D., Praefcke, K., (2001), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1: 111-116.
- Castellano, J.A., Oh, C.S. ve Macaffrey, M.T., (1973), 27: 417-429. Castellano, J.A, Oh, C.S., Mccaffrey, (1974), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 27: 419-429.
- Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K., Suresh, K.A., (1977), *Pramana*, 9: 471.
- Collings, P.J., ve Hird, M., (2001), *Introductions to Liquid Crystals*, Taylor & Francais Ltd., London.
- Çoşkun, N., (2006), YTÜ., Yüksek lisans Tezi: Yeni Mesomorfik Bileşiklerin Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi.
- Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spies, H W., Vill, V., (1998), *Handbook of Liquid Crystals, Vol 2A*, Wiley, Wienhiem.
- Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spies, H W., Vill, V., (1998), *Handbook of Liquid Crystals, Vol 3*, Wiley, Wienhiem.
- Donino, B., Guillion, D., Deschenaux, Bruce, D. W., (2003), *Comprehensive Coordination Chemistry II Eds. McCleverty, J. A., Meyer, T. J., Pergamon, Oxford.*
- Durmaz, Y., (2005), İTÜ., Yüksek lisans Tezi: Synthesis of Side Chain Liquid Crystal Copolymers.
- Espiret , P. vd., (1992), *Coord. Chem. Rev.* 117:215.
- Feng, X-S., Pan, C-I., (2001), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39:2233-2243 .
- Fessenden, R. J., Fessenden, J. S. ve Logue, M. W., (2001), *Organik Kimya*, Güneş Kitabevi, Ankara.
- Finkellmann, H., Siol, H., Ringsdorf, H., Wendorff, J.H., (1978) *Macromol. Chem.*, 179:2541.
- Gennes, P.G., (1974), *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Pres, Oxford.
- Goodby, J.W., Bruce, D.W., Hird, M., Imrie, C., Neal, M., (2001), *J. Mater. Chem.*, 11:2631-2636.
- Gray, G.W., Mcdonnell, D.G., (1976), *Mol, Cryst. Liq., Cryst.*, 37: 189-211.
- Hepuzer, Y., (2000), İTÜ., Doktora Tezi: Sıvı Kristal Blok ve Graft Kopolimer Sentezinde Yeni Yöntemler.
- HSU, Y.Y. ve Dolphin, D., (1977), *Mol. Cryst. Liq. Crys.* 42: 319-325.
- Jackson, W. J., Kuhfuss, H.F., (1976), *J. Polym. Sci. Chem.Ed.*, 14:2043.

- Lee, G. S., Lee, Y. J., Choi, S. Y., Park, Y. S., Yoon, K.B., (2000), J. Am. Chem. Soc. 122: 12151-12157.
- Lehmann, O.Z., (1889) Phys. Chem. 4: 462.
- Maier, W., ve Saupe, A., (1960), Z. Naturforsch A 15:287 .
- Merlo, A.A., Ritter, O., Pereira, F. Silveira, N.P., (2001), J.Braz.Chem.Soc. 12:184-191.
- Ocak, H., (2005), YTÜ., Yüksek Lisans Tezi: Sıvı Kristallerde Florokarbon Zincirlerinin Mesomorfik Özellikler Üzerindeki Etkisi.
- O'Hare, D., Bruce, D.W., (1992), Inorganic Materials, Wiley.
- Otterholm, B., Nilsson, M., Lagerwall, S.T., Skarp, K., (1987), Liquid Crystals, 2: 757-769.
- Percec, V., Tomazos, D., (1992), Contemporary Topic in Polymer Science ,7; Salomone, J.C.; Riffle, J., Eds.; Plenum:Newyork.
- Reinitzer F., (1888), (1889), Monatsh. Chem. 9:421, Liq. Cryst. 5: 7
- Tschierske, C., (2001), J. Mater. Chem., 11: 2647-2671.
- Vargha, A., Pozsgay, G.Y., valentini, P., (1999), Periodica Polytechnica Ser.Chem.Eng. 43:17-33.
- Yaşa, Ö., (2005), YTÜ., Yüksek Lisans Tezi: Mesogenik bakır (II) Komplekslerinin sentez ve karakterizasyonu .
- Whang, X., Zhou, Q., (2004), Liquid Craystalline Polymers, World Scientific Publishing, Singapore.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] www.ox.ac.uk
- [2] www.barrettresaerch.ca/teaching/liquid_crystal/LCO3.htm
- [3] www.plc.cwru.edu
- [4] www.uni-hamburg.de
- [5] www.moebius.physik.tu-berlin.de
- [6] www.sfu.ca.com
- [7] web99.arc.nasa.gov
- [8] www.wikipedia.org
- [9] www.chem.rochester.edu.
- [10] www.kcpc.usyd.edu.au

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	20. 02. 1981	
Doğum yeri	Sivas	
Lise	1994-1998	50. Yıl Çağlayan Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi
Lisans	1999-2004	Yıldız Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2004-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı