

Yeni Kiral Yan Zincir Sıvı Kristal Homopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Hülya ELMALI GÜLBAŞ^{1,*}, Yeşim HEPUZER GÜRSEL², Belkıs BİLGİN ERAN³

¹Uşak Üniversitesi Banaz Meslek Yüksekokulu Kimya Teknolojisi Bölümü, Banaz, Uşak

²İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edeb. Fak. Kimya Böl. Organik Kimya A.B.D, Maslak, İstanbul

³Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edeb. Fak. Kimya Böl. Organik Kimya A.B.D. Esenler, İstanbul

Özet

Bu çalışmada, kiral yan zincirlere sahip imin bileşiklerinin (M1-M3) dizaynı ve sentezi gerçekleştirilmiştir. Olefinik uca sahip monomerlerin başlatıcı olarak AIBN varlığında gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonu ile yan zincir sıvı kristal homopolimerleri (P1-P3) elde edilmiştir. Sentezlenen tüm monomerlerin ve homopolimerlerinin yapıları, standart spektroskopik yöntemler (UV, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) ile aydınlatılmış, mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (POM) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile incelenmiştir. Yan zincir sıvı kristal homopolimerleri P1-P3'in ortalama molekül ağırlığı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kiral imin, sıvı kristal, yan zincir sıvı kristal homopolimerler.

Synthesis and Characterization of New Chiral Side Chain Liquid Crystal Homopolymers

Abstract

In this study, imines compound having chiral side chains (M1-M3) were designed and synthesized. Side chain liquid crystalline homopolymers (P1-P3) of olefinic monomers were prepared in the presence of AIBN as an initiator by using free radical polymerization route. The structure of monomers and homopolymers were characterized by standart spectroscopic methods (UV-VIS, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and MS). The mesogenic behaviours of all the synthesized monomers and their homopolymers examined with differential scanning calorimetry (DSC) and polarized optical microscopy (POM). The molecular weight of the polymers detected by using gel permeation chromatography (GPC) measurements.

Keywords: Chiral imines, liquid crystal, side chain liquid crystalline homopolymers.

* Hülya ELMALI GÜLBAŞ, hulyaelmali@yahoo.com, Tel: (276) 221 21 50.

1. Giriş

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 [1-3].

Sıvı kristal özelliğin ortaya çıkmasında, moleküler yapı ve molekülerin düzenlenmesi çok önemlidir. Düşük molekül ağırlıklı sıvı kristaller özellikle yan zincir polimerlerde mesogenik birim olarak kullanılırlar. Polimer zincirine genel olarak kovalent bağlı olan mesogenler düzenlenerek polimer yapının sıvı kristal özellik göstermesini sağlarlar [4-6]. Özellikle kiral bir grubun varlığında sıvı kristal sistemlerde moleküllerin düzenlenmesi değişebilir. 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 [7].

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. Kiral grup içeren sıvı kristal polimerler, göstermiş olduğu elektriksel ve optiksel özellikleri nedeniyle pek çok uygulama alanına sahiptirler [8-9].

Bu çalışmada, kiral imin monomerleri ve homopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen monomerlerin ve homopolimerlerinin yapıları, klasik spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmış, mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskopu ve diferansiyel tarama kalorimetrisi ile incelenmiştir. Yan zincir sıvı kristal homopolimerleri **P1-P3**'ün ortalama molekül ağırlığı GPC ile belirlenmiştir. Sentezlenen monomerler **M1-M3** ve homopolimeri **P1-P3** yapı-mesogenite açısından incelenmiştir.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Metod ve Malzemeler

Sentezlenen bileşiklerin UV spektrumları kloroformda (CHCl_3) "Agilent 8453" marka UV/VIS spektrometresinde ölçülmüştür.

Sentezlenen bileşiklerin Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları, ATR başlık kullanılarak "Thermo Scientific Nicolet 380" marka spektrofotometresinde alınmıştır.

Monomerlerin NMR ($^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$) spektrumları kloroform-D (CDCl_3 'da) tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak Varian Unity 400 spektrometresi ile ölçülmüştür.

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

Homopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kloroform-D (CDCl_3 'da) tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak Bruker 200 MHz spektrometresi ile ölçülmüştür.

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

İmin monomerlerin ve homopolimerlerin sıvı kristal davranışları Leitz Laborlux 12 Polarizasyon Mikroskobu ve Linkam TMS93 sıcaklık kontrollü, Linkam TMS 600 ısıtıcı tabla ile incelenmiştir.

Sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri ‘‘Perkin-Elmer DSC-7’’ diferansiyel tarama kalorimetresi ile ölçülerek DSC termogramları (ısıtma ve soğutma oranı: 10 Kmin⁻¹) elde edilmiştir.

2.2. Sentez ve Karakterizasyon

2.2.1. İmin Monomerlerin Sentezi (M1-M3):

Olefinik uçlu ve kiral terminal zincir içeren imin monomerlerinin sentezi Şema 1’de verilen sentez yolu ile gerçekleştirilmiştir. Kalamitik molekül geometrisine sahip kiral salisilaldimin **M1**’in sentez ve karakterizasyonu daha önce rapor edilmiştir [10]. Olefinik uçlu terminal zincir içeren kiral imin monomerleri **M2-M3**, 50 ml toluen içersinde çözülen (S)-4-(2-metilbutoksi)anilin’in (3 mmol) ilgili 4-Alkoksibenzaldehid (2.5 mmol) ve p-toluen sülfonik asit (40 mg) varlığında, argon atmosferi altında 5 saat kaynatılması ile elde edilmiştir. Elde edilen ham ürün aseton/metanol karışımından birkaç kez kristallendirilerek saflaştırılır.

2.2.2. Monomer M2:

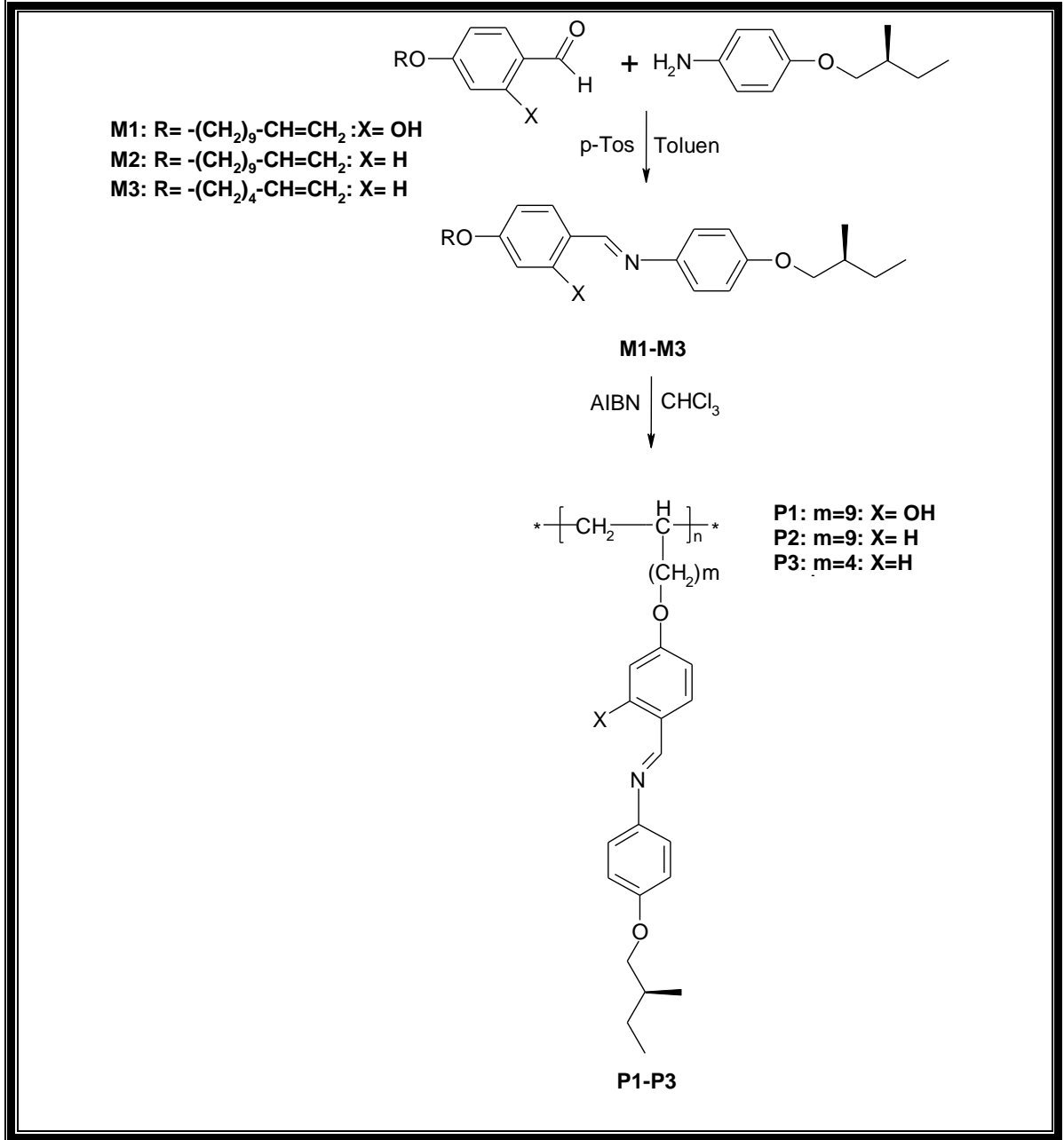
Verim: 1.08 g, %49.5 (beyaz kristaller); **IR:** γ (cm⁻¹) = 3076 (CH₂=CH), 1606 C=N. **¹H-NMR** (CDCl₃): δ (ppm) = 8.38 (s; HC=N), 7.80, 7.18, 6.94, 6.89 (4d; 8H, $J \approx 8.5$ Hz, ArH), 5.84-5.76 (m; 1H, =CH), 5.00-4.90 (m, 2H, =CH₂), 3.99 (t; 2H, $J \approx 6.5$ Hz; OCH₂), 3.82, 3.73 (2dd, $J \approx 8.9$ ve $J \approx 6.0$ Hz; OCH₂, kiral alkil grup), 2.03 (q, $J \approx 7.2$ Hz; =CH-CH₂), 1.88-1.82 (m; CH), 1.81-1.76 (m; OCH₂-CH₂), 1.59-1.23 (m; 16H, 7 CH₂), 1.01 (d; $J \approx 6.7$ Hz; CH₃), 0.94 (t; $J \approx 7.4$ Hz; CH₃). **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ (ppm) = 161.62, 145.06, 129.30 (3s; 4C, ArC), 157.78 (d, 1C, HC=N), 130.20, 122.00, 114.99, 114.67 (4d, 8C, ArCH), 139.20 (d, 1C =CH), 114.13 (t, 1C, =CH₂), 73.19, 68.18, (2t, 2C, OCH₂), 34.77 (d, 1C, kiral CH), 33.79, 29.69, 29.49, 29.40, 29.35, 29.18, 28.92, 26.17, 26.00 (9t, 9C, CH₂), 16.55, 11.32 (2q, 2C, CH₃). **UV-Vis:** λ (nm) = 241.0, 284.0, 335.0; **MS (EI):** m/z (%) = 435 (54) [M⁺], 365 (15) [M⁺ - C₅H₁₁], 213 (100) [M⁺ - C₅H₁₁-C₁₁H₂₁].

2.2.4. Monomer M3:

Verim: 0.82 g, %45 (beyaz kristaller); **IR:** γ (cm⁻¹) = 3071 (CH₂=CH), 1606 C=N. **¹H-NMR** (CDCl₃): δ (ppm) = 8.38 (s; HC=N), 7.80, 7.18, 6.94, 6.89 (4d, 8H, $J \approx 8.7$ Hz, ArH), 5.86-5.78 (m, 1H, =CH), 5.05-4.96 (m, 2H, =CH₂), 4.01 (t, 2H $J \approx 6.5$ Hz; OCH₂), 3.82, 3.73 (2dd, 2H, $J \approx 8.9$ ve $J \approx 6.0$ Hz, OCH₂, kiral alkil grup), 2.12 (q, 3H, $J \approx 7.2$ Hz; =CH-CH₂), 1.87-1.78 (m, CH, CH₂), 1.60-1.23 (m, 4H, 2 CH₂), 1.01 (d, 3H, $J \approx 6.7$ Hz; CH₃), 0.94 (t; 3H, $J \approx 7.4$ Hz; CH₃). **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ (ppm) = 161.52, 145.01, 129.30 (3s, 4C, 4 ArC), 157.73 (d, 1C, HC=N), 130.20, 121.97, 114.96, 114.79 (4d; 8C, ArCH), 138.41 (d, 1C, =CH), 114.63 (t, 1C, =CH₂), 73.17, 67.91 (2t, 2C, OCH₂), 34.74 (d, 1C, kiral CH), 33.37, 29.66, 29.33, 26.14, (4t, 4C, CH₂), 16.52, 11.29 (2q; 2C, CH₃). **UV-VIS:** λ (nm) = 241.0, 288.0, 332.0. **MS (EI):** m/z (%) = 365 (42) [M⁺], 295 (48) [M⁺ - C₅H₁₁], 213 (100) [M⁺ - C₅H₁₁-C₆H₁₁].

2.2.5. Homopolimerlerin Sentezi (P1-P3):

Yeni yan zincir sıvı kristal homopolimerlerin sentezi Şema 1’de verilmiştir. Yan zincir sıvı kristal homopolimerler **P1-P3**, ilgili imin monomerlerinin **M1-M3** çözücü olarak CHCl_3 varlığında azo-bis-isobutironitril (AIBN) ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Reaksiyon karışımı Ar atmosferinde $65\text{ }^\circ\text{C}$ ’de, 7 gün (**P1-P3**₁) ve 15 gün (**P1-P3**₂) karıştırıldıktan sonra karışım metanol içerisine damla damla ilave edilerek çöktürülmüştür. Çöken homopolimer süzülerek ayrıldıktan sonra vakumda kurutulmuştur. Polimerizasyon koşulları ve sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir. Homopolimer **P1-P3**’in yapıları, FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ ile karakterize edilmiştir. Yapı için önemli pikler aşağıda verilmiştir.



Şema 1. Homopolimerlerin (**P1-P3**) Sentezi

2.2.6. Homopolimer P1:

Verim: 71.2 mg (sarı toz); **IR:** γ (cm^{-1}) = 1617 (C=N). **¹H-NMR** (CDCl_3): δ (ppm) = 13.93 (s, OH), 8.48 (s, HC=N), 7.22-7.19 (m, 3H, ArH), 6.90 (d, $J \approx 8.5$ Hz; 2H, ArH), 6.47-6.43 (m; 2H, ArH), 3.97 (t; $J \approx 6.6$ Hz, 2H, OCH₂), 3.83, 3.70 (2dd, $J \approx 8.9$ ve $J \approx 6.5$ Hz; OCH₂, kiral alkil grup), 1.87-1.78 (m, OCH₂-CH₂).

2.2.7. Homopolimer P2:

Verim: 30.3 mg (beyaz toz); **IR:** γ (cm^{-1}) = 1605 C=N. **¹H-NMR** (CDCl_3): δ (ppm) = 8.38 (s; HC=N), 7.19, 7.16, 6.96, 6.88 (4d, $J \approx 8.7$ Hz 8H, ArH), 3.97 (t; $J \approx 6.6$ Hz, 2H, OCH₂), 3.83, 3.70 (2dd, $J \approx 8.9$ ve $J \approx 6.0$ Hz; OCH₂, kiral alkil grup), 1.82-1.79 (m, OCH₂-CH₂).

2.2.8. Homopolimer P3:

Verim: 21.0 mg (beyaz toz); **IR:** γ (cm^{-1}) = 1606 C=N. **¹H-NMR** (CDCl_3): δ (ppm) = 8.38 (s; HC=N), 7.19, 7.16, 6.96, 6.88 (4d, $J \approx 8.7$ Hz, 4H, ArH), 3.97 (t; $J \approx 6.6$ Hz, 2H, OCH₂), 3.81, 3.76 (2dd, $J \approx 8.9$ ve $J \approx 6.0$ Hz; OCH₂, kiral alkil grup), 1.83-1.79 (m, OCH₂-CH₂), 1.01 (d, 3H, $J \approx 6.7$ Hz; CH₃).

3. Sonuçlar ve Tartışma

Homopolimerler **P1-P3**, ilgili monomerlerinin **M1-M3** AIBN ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir (Şema 1).

Homopolimerlerin ¹H-NMR spektrumlarında, integral değeri düşük, 5.86-5.76 ppm (m, 1H, =CH) ve 5.05-4.90 ppm'de (m, 2H, =CH₂) olefinik protonlara ait pikler gözlenmiştir. Literatürde serbest radikal polimerizasyon reaksiyonlarında, %100 dönüşümün gerçekleşmediği dolayısıyla polimerin yanında polimerleşmeye girmeden kalan monomerin de bulunduğu, rapor edilmiştir [11-12]. Monomer ve homopolimerin kimyasal yapısı birbirine çok benzediği için tamamen saflaştırıp tek ürün eldesi mümkün olmamaktadır. Ayrıca, allilik monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunda monomerin polimere dönüşüm oranının diğer monomerlere kıyasla daha düşük olduğu da rapor edilmiştir [12-13].

Homopolimerlerin molekül ağırlıkları, GPC ile hesaplanmıştır. Polimerizasyon koşulları, homopolimerlerin molekül ağırlıkları ve polidispersite değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

İmin monomerleri **M1-M3** ve homopolimeri **P1-P3**'ün, polarizasyon mikroskobu ve DSC ile sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi sonucunda, hidroksi süstitüe merkezi çekirdek içeren salisilaldimin monomer **M1** ve homopolimer **P1**'in, termotropik mesomorfizm gösterdikleri gözlenmiştir. İmin monomerleri **M2** ve **M3**'de hidroksi grubunun olmayışı mesomorfik özelliğin ortadan kaybolmasına sebep olmuştur. Salisilaldimin bileşikleri OH süstitüe olmayan analogları ile karşılaştırıldığında daha kararlı bileşiklerdir. Salisilaldimin bileşikleri, molekül içi hidrojen köprü bağı yapar. Hidrojen köprü bağı, moleküler geometri (cis konformasyonunun tercih edilmesi), aromatik halkaların ko-planaritesi, konjugasyon genişliği gibi moleküler özellikleri etkiler. Yapılan incelemeler OH grubunun varlığının smektik faz aralığını, smektik faz kararlılığını ve berraklaşma noktasını arttırdığını göstermiştir [14-15].

Tablo 1. Homopolimer Sentezi^a

Bileşik	Monomer (mol/L)	Zaman (Gün)	Dönüşüm (%)	M _n (g/mol) ^b	M _w /M _n ^b
P1₁	M1 (0.22)	7	71.2	1182	1.162
P2₁	M2 (0.23)	7	30.3	1155	1.141
P3₁	M3 (0.27)	7	21.0	1151	1.183
P1₂	M1 (0.22)	15	61.4	1143	1.185
P2₂	M2 (0.23)	15	21.8	1155	1.141
P3₂	M3 (0.27)	15	19.2	1151	1.183

^a [AIBN] = 0.012 mol/L; Çözücü: CHCl₃;

^b Polistiren standart kullanılarak GPC'de belirlenmiştir.

İmin monomerleri **M1-M3** ve homopolimeri **P1-P3**'ün geçiş sıcaklıkları, entalpileri ve mesofaz türleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. İmin monomerleri ve homopolimerinin faz geçiş sıcaklıkları^a

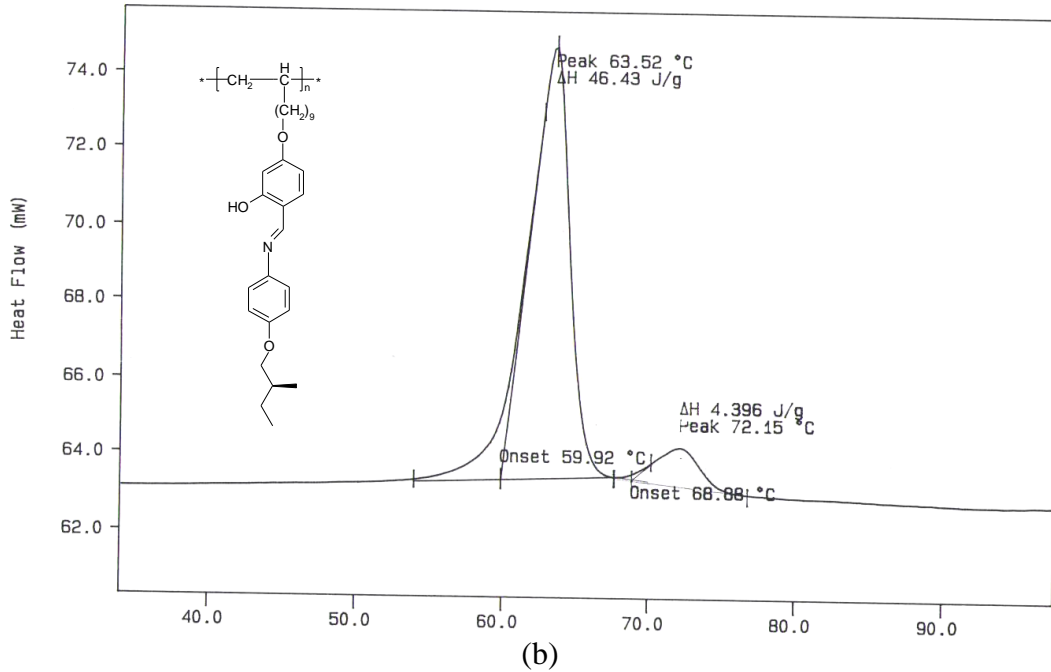
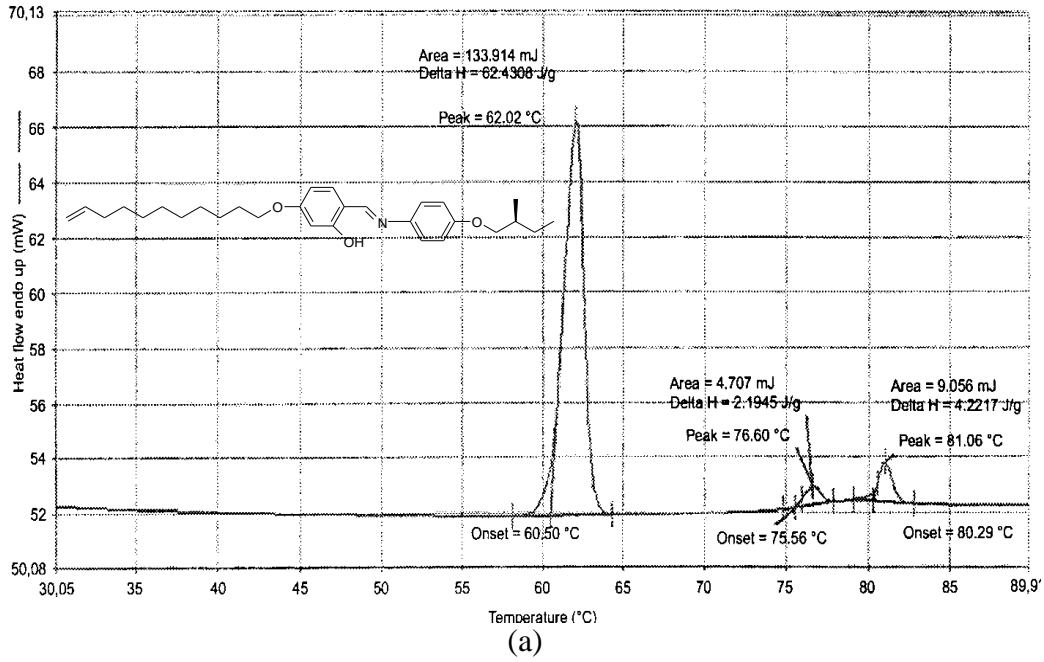
Bileşik	R	X	T ^a °C (ΔH kJ/mol) ^b
M1 (10)	(CH ₂) ₉ -CH=CH ₂	OH	<i>K 62.0 (31.6) SmC* 76.6 (1.0) SmA 81.1 (1.9) Iso</i>
P1	(CH ₂) ₉ -CH=CH ₂	OH	<i>K 63.5 (46.4) SmC* 72.2 (4.4) Iso</i>
M2	(CH ₂) ₉ -CH=CH ₂	H	<i>K 89.3 (46.4) Iso</i>
P2	(CH ₂) ₉ -CH=CH ₂	H	<i>K 87.9 (91.5) Iso</i>
M3	(CH ₂) ₄ -CH=CH ₂	H	<i>K 78.7 (28.7) Iso</i>
P3	(CH ₂) ₄ -CH=CH ₂	H	<i>K 67.0 (34.8) Iso</i>

^aK: kristal, Sm: smektik ve Iso: isotropik mesofaz.

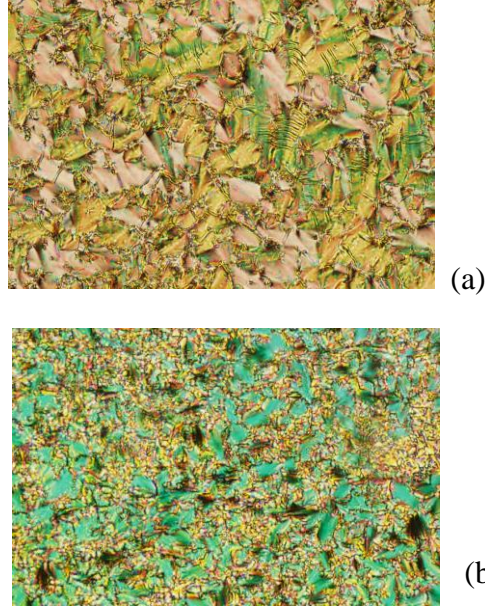
^b Erime ve "clear" (berraklaşma noktası) prosesleri için 10.0 °C min-1 oranında ısıtma gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisindedir

Monomer **M1**'in optik ve termal incelemeleri sonucunda enansiyotropik smektik A ve kiral smektik C* mesofazlarının ortaya çıktığı belirlenmiştir [10]. Homopolimer **P1**'in mesomorfik özellikleri incelendiğinde ise sadece enansiyotropik smektik C* mesofazının oluşumu gözlenmiştir. Homopolimer **P1**'in smektik C mesofazı, soğutma sırasında "broken fan-shaped" tekstürü ve homeotropik düzenlenmenin olduğu bölgelerde "Schlieren" tekstürün oluşumu ile karakterize edilmiştir. Monomer **M1** ve homopolimer **P1**'in, mesofaz tekstürleri ve DSC termogramları Şekil 3'de verilmiştir.

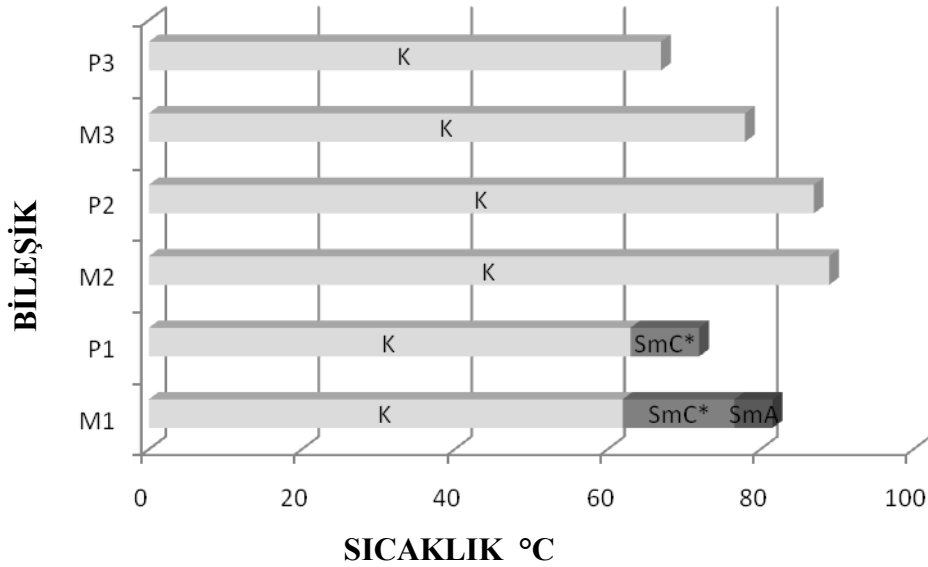
Kalamitik molekül geometrisine sahip olefinik uçlu terminal zincir içeren monomer **M1** ile homopolimer **P1**'in mesomorfik özellikleri karşılaştırıldığında, polimerleşme reaksiyonu sonucunda monomer **M1**'in gösterdiği polimorfizm yok olmuş ve SmA mesofazı kaybolmuştur. Mesogenik homopolimer **P1** bileşiminde kiral SmC* mesofazı korunmuş fakat mesofaz aralığında daralma ve berraklaşma noktasında düşüş gözlenmiştir. Şekil 5'de monomerler **M1-M3** ve homopolimerlerin **P1-P3**'deki yapısal farklılıkların geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi bar diyagramı olarak verilmiştir.



Şekil 3. (a) Salisilaldimin monomer **M1** [10] ve (b) homopolimer **P1**'in DSC termogramı (2. ısıtma).



Şekil 4. (a) **M1**'in soğutma sırasında 67 °C'de kiral smektik C* mesofaz tekstürü. (b) **P1**'in soğutma sırasında 70 °C'de kiral smektik C* mesofaz tekstürü.



Şekil 5. Monomerler **M1-M3** ve homopolimer **P1-P3**'in faz aralıklarını gösteren bar diagramı.

3. Sonuç ve Tartışmalar

Kalamitik molekül geometrisine sahip olefinik uçlu terminal zincir içeren imin monomerleri (**M1-M3**) ve yan zincir homopolimerleri (**P1-P3**) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Yapısal analog **M1** ve **M2** karşılaştırıldığında, salisilaldimin monomer **M1**'de merkezi çekirdeğe süstitüe hidroksi grubunun hidrojen köprü bağları nedeniyle, tabakalı paketlenmeye sebep olduğu ve smektik mesofazların (SmA ve SmC*) ortaya çıktığı gözlenmiştir. Hidroksi grubunun olmayışı monomer **M2** ve **M3**'de mesomorfik davranışın kayboluşuna neden olmuştur. Polimerizasyonun mesomorfik özellikler üzerine olan etkisi incelendiğinde, paketlenme yani mesofaz türünde değişim

gözlenmiş, monomerde ortaya çıkan polimorfizm kaybolmuş, kiral grup etkisi ile oluşan kiral SmC* mesofazı korunmuş fakat mesofaz aralığı ve geçiş sıcaklıklarında değişim gözlenmiştir.

Teşekkür

Bu araştırma Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nce desteklenmiştir. Proje No:24-01-02-03

Kaynaklar

- [1] Shibaev, V.P., Plate, N.A., **Liquid Crystalline Polymers**, Polymer Science U.S.S.R., 19(5), 1065-1122, (1977).
- [2] Noel, C., Navard,P., **Liquid Crystalline Polymers**, Progress in Polymer Science, 16(1), 55-110, (1991).
- [3] Percec, V., Pugh, C., **Side Chain Liquid Crystal Polymers**, Ed. McArdle, C.B., Blackie and sons , New York, (1989).
- [4] Baron, M., Stepto, R.F.T., Defenitions of Basic Terms Relating to Polymer Liquid Crystals , **Pure Appl. Chem.**, 74 (3), 493-509, (2002).
- [5] Shibaev, V. P., Lam, L., **Liquid Crystalline and Mesogenic Polymers**, Springer, (1994).
- [6] Demus, D., Goodby, J., Gray, G.W., Spiess, H.W., Vill, V., **Handbook of Liquid Crystals**, Volume 3, First Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (1998).
- [7] Aoki, Y., Matsushima, K., Taroura, T., Hirose, T., Nohira, H., **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, 398: 189-193, (2003).
- [8] Varga, A., Pozsgay, G. Y., Valentini, P., **Peridica Polytechnica**, Ser. Chem. Eng., 43: 17-33, (1999).
- [9] Merlo, A.A., Ritter, O., Pereira, F. Silveira, N.P., **J.Braz.Chem.Soc.**,12:184-191 (2001).
- [10] Cankurtaran. O., Yasa-Sahin, O., Yazici, O., Karaagac, B., Bilgin-Eran, B., Karaman, F., A new liquid crystal of considerable value for the seperation of closely related solvent by gas chromatography, **Liquid Crystals**, 37, 9, 1111-1118, (2010).
- [11] Chen, S. H., Maa, Y. F., Reexamination of the synthesis of liquid crystalline side-chain polyacrylates via liquid-liquid phase transfer catalysis, **Macromolecules**, 21, 904-907, (1988).
- [12] Braun, D., Herr, R. P., Arnold, N., Liquid crystalline polysulfones, 1 copolymers of 1-alkenes with sulfur dioxide, **Makromolekular Chemistry., rapid Commun.**, 8:359-363, (1987).
- [13] Whang, X., Zhou, Q., **Liquid Crystalline Polymers**, World Scientific Publishing, Singapore, (2004).
- [14] Nesrullajev, A., Bilgin-Eran, B., Yılmaz Canlı, N., (2008). "Characterization and investigation of the mesogenic, thermo-morphologic and thermotropic properties of new chiral (S)-5-octyloxy-2-[[4-(2-methylbutoxy)-phenylimino]-methyl]-phenol liquid crystalline compound", **Material Chemistry and Physics**, 111: 555-558.
- [15] Otterholm, B., Nilsson, M., Lagerwall, S.T., Skarp, K., **Liquid Crystals**, 2, 757-769, (1987).