

4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoik asid Sıvı Kristalinin Bazı Çözücülerle Termodinamik Etkileşimleri

Hale OCAK¹, Serap MUTLU^{2,*}, Emine ÖZTÜRK¹, Özge AYGÜN¹, Belkıs BİLGİN-ERAN¹, Özlem CANKURTARAN¹ ve Ferdane KARAMAN¹

¹Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul

²Gedik Meslek Yüksekokulu, Kimya Teknolojileri Bölümü, İstanbul

Özet

Bu çalışmada 4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoik asid'in n-alkanlar ile termodinamik etkileşimleri ters gaz kromatografi metoduyla incelendi. Çözücülerin alıkonma hacimlerinden, 170°C-195°C sıcaklık aralığında, sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞ , Flory-Huggins ve hal denklemi etkileşim parametreleri (χ_{12}^∞ ve χ_{12}^*), etkin değişim enerji parametresi \bar{X}_{12} , kısmi molar sorpsiyon ısısı, $\Delta\bar{H}_s$, kısmi molar karışma ısısı, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, molar buharlaşma ısısı, $\Delta\bar{H}_v$ gibi termodinamik etkileşim parametreleri hesaplandı.

Anahtar kelimeler: Ters gaz kromatografisi, termodinamik, sıvı kristaller

Thermodynamical Interactions of 4-[4-(2-Ethylhexyloxy)benzoyloxy] benzoic acid Liquid Crystals with Some Solvents

Abstract

In this study, thermodynamic interactions of 4-[4-(2-Ethylhexyloxy)benzoyloxy] benzoic acid liquid crystal with n-alkane were examined by inverse gas chromatography method. From the retention volumes, it was calculated some thermodynamic interaction parameters such as the weight fraction activity coefficient of the solvents at infinite dilution, Ω_1^∞ , Flory-Huggins and hard core polymer-solvent interaction parameters, (χ_{12}^∞ and χ_{12}^*), effective exchange energy parameter, \bar{X}_{12} , the partial molar heat of

* Serap MUTLU, serappmutlu@gmail.com, Tel: (0212) 3834183.

sorption, $\Delta\bar{H}_s$, the partial molar heat of mixing, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ and molar heat of vaporization, $\Delta\bar{H}_v$, at temperature range between 170°C and 195°C.

Keywords: Inverse gas chromatography, thermodynamics, liquid crystals

1. Giriş

Sıvı kristaller, gösterge endüstrisinde, doku mühendisliğinde, sensör ve biyosensör uygulamalarında, yeni fonksiyonel materyallerin geliştirilmesi gibi çok sayıda teknik kullanım alanlarıyla maddenin büyüleyici bir hali olarak temsil edilmektedir. Sıvı kristallerin anisotropik kristal katılar ve isotropik sıvının özelliklerini bir arada içeren doğası; dışarıdan gelen uyarıcılara cevap verebilen, kendiliğinden organize olan düzenli yapıları mümkün kılmaktadır [1].

Ters gaz kromatografisi (TGK), polimerlerin fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan, kolay, hızlı ve ekonomik bir metottur [2]. Ölçümlerin sonsuz seyreltiklikte yapılmasından dolayı kullanılan çözücü miktarı diğer metotlara göre çok azdır. Son yıllarda yapılan çalışmalar göstermiştir ki doğru koşullar altında kaydedilen ölçümler termodinamik denge bilgilerini tam olarak verebilmektedir. TGK yöntemiyle, alıkonma hacminin ölçülmesi, polimer-çözücü etkileşimleri ve onların çözücünün yapısına, sıcaklığına bağlılığı hakkında sağlıklı bilgiler verir. Bu metodun sıvı kristallere uygulanması henüz yenidir ve bu konuda literatürde çok az çalışma mevcuttur [3-6]. Son yıllardaki çalışmalarda sıvı kristaller için de alıkonma diyagramlarından benzer şekilde faz geçiş sıcaklıkları belirlenmekte ve bu sıcaklıkların üstünde sıvı kristal-çözücü etkileşimleri hakkında bilgiler elde edilebilmektedir [7].

Bu çalışmada, 4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoik asid'in seçilen n-alkanlarla Flory Huggins ve hal denklemi teorisine göre termodinamik etkileşimleri belirlendi. Daha sonra bu çözücülerin sıvı kristal ile etkileşimlerinden yararlanarak molar çözünme, kısmi molar karışma ve buharlaşma ısıları hesaplandı.

2. Deneysel Kısım

2.1. Kullanılan Maddeler ve Cihazlar

Bu çalışmada çözücü olarak analitik saflıkta Merck firmasına ait çözücüler; heptan (H), oktan (O), nonan (N) ve dekan (D) kullanıldı. Destek katısı olarak Merck firmasına ait, asitle yıkanmış ve dimetilklorosilan ile silanize edilmiş AW-DMCS Chromosorb W ve 1 m uzunluğunda dış çapı 1/8" olan paslanmaz çelikten yapılmış kolonun uçlarını kapatmak içinse Alltech malı silanize cam yünü kullanıldı. Hewlett Packard Marka 6890 N Model, TCD dedektörlü bir gaz kromatografi cihazı kullanıldı.

2.2. Sentez

Dallanmış uç zincir içeren kalamitik yapılu sıvı kristal molekül 4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoik asid (EBBA) bileşiği beş basamaklı sentez yolu izlenerek sentezlenmiştir. 2-Etil-1-hekzanol'den başlanarak, 2-Etil-hekzil-4-metilbensülfonat bileşiği elde edilmiş ve sonraki aşamada Etil-4-hidroksibenzoat ile K_2CO_3 varlığında eterleşme reaksiyonu sonucunda Etil-4-(2-etilhekziloksi)benzoat bileşiği oluşmuştur. Etil-4-(2-etilhekziloksi)benzoat'ın NaOH ile hidrolizi, 4-(2-

Etilhekziloksi)benzoik asit bileşiğinin eldesini sağlamıştır. Bu bileşiğin 4-Hidroksibenzaldehid ile DCC ve DMAP katalizörlüğündeki esterifikasyonunu, son basamakta yükseltgen reaktif sodyum klorür ile yapılan yükseltgenme reaksiyonu izlemiş ve EBBA bileşiği elde edilmiştir. 4-[4-(2-Etilhekziloksi)benzoiloksi]benzoik asid'in yapısı $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ile karakterize edilmiş olup, spektroskopik veriler hedeflenen yapıyla tamamen uyum içerisinde [8].

3. Ters Gaz Kromatografisi (TGK) Teorisi

TGK yönteminde, sıvı kristal-çözücü etkileşimleri ile spesifik alıkonma hacimleri arasında bir ilgi mevcuttur [3-6]. Bu ilgi çözücünün kolonda kaldığı süre zarfında geçen taşıyıcı gazın net hacmi olan alıkonma hacmi V_g yardımıyla hesaplanır. Sıfır kolon basıncında düzeltilmiş alıkonma hacmi olan spesifik alıkonma hacmi, V_g^0 yardımıyla elde edilen termodinamik parametreler çözücü-sıvı kristal etkileşimlerini açıklamak için kullanılır. Spesifik alıkonma hacmi, V_g^0 TGK ölçümlerinden aşağıdaki şekilde bulunabilir [9,10].

$$V_g^0 = Q(t_R - t_A)J273.2/(Tw) \quad (1)$$

Burada Q taşıyıcı gaz debisi, t_R çözücünün kolonda alıkonma süresi, t_A havanın kolonda alıkonma süresi, J basınç düzeltme faktörü, T kolon çıkış sıcaklığı, w kolona doldurulan sıvı kristalin ağırlığıdır.

Çözücünün sonsuz seyreltikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı Ω_1^∞ ile V_g^0 arasında aşağıdaki eşitlik mevcuttur.

$$\ln\Omega_1^\infty = \ln(273.2R/V_g^0 P_1^0 M_1) - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (2)$$

Bu eşitlikte R ideal gaz sabiti, P_1^0 çözücünün buhar basıncı, M_1 çözücünün molekül ağırlığı, V_1^0 çözücünün molar hacmi, B_{11} buhar fazındaki çözücünün ideallikten sapmasına ait ikinci virial katsayı ve T kolon sıcaklığıdır.

Flory-Huggins ve Hal Denklemi Teorisine göre sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri, χ Eşitlik 3 ve 4'e göre aşağıdaki şekilde verilir.

$$\chi_{12}^\infty = \ln(273.2Rv_2/V_g^0 P_1^0 V_1^0) - (1 - \frac{V_1^0}{M_2 v_2}) - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (3)$$

$$\chi_{12}^* = \ln(273.2Rv_2^*/V_g^0 P_1^0 V_1^*) - (1 - \frac{V_1^*}{M_2 v_2^*}) - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (4)$$

Bu eşitliklerde v_2 sıvı kristalin spesifik hacmi, v_2^* sıvı kristalin karakteristik hacmi, V_1^* çözücünün karakteristik hacmi, M_2 sıvı kristalin molekül ağırlığıdır.

Hal denklemi teorisindeki etkin değişim enerji parametreleri \bar{X}_{12} ise aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$RT\chi_{12}^* = P_1^* V_1^* \left\{ 3T_{1r} \ln \left[\frac{(v_{1r}^{1/3} - 1)}{(v_{2r}^{1/3} - 1)} \right] + v_{1r}^{-1} - v_{2r}^{-1} + X_{\text{eff}} V_1^* v_{2r}^{-1} \right\} \quad (5)$$

Burada P_1^* karakteristik basınç, v_{1r} , v_{2r} ve T_{1r} ise sırasıyla çözücünün indirgenmiş hacmi, sıvı kristalin indirgenmiş hacmi ve çözücünün indirgenmiş sıcaklığıdır.

Sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısıları, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ ve kısmi molar sorpsiyon ısıları, $\Delta\bar{H}_s$, Eşitlik 6 ve 7 ye göre aşağıdaki şekilde hesaplanır [11,12].

$$\Delta\bar{H}_s = -R \frac{\partial(\ln V_g^0)}{\partial(1/T)} \quad (6)$$

$$\Delta\bar{H}_1^\infty = R \frac{\partial(\ln \Omega_1^\infty)}{\partial(1/T)} \quad (7)$$

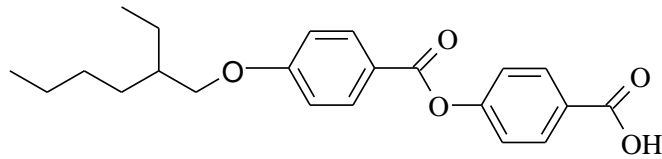
Burada T kolon sıcaklığıdır,

Molar buharlaşma ısısının $\Delta\bar{H}_v$, $\Delta\bar{H}_s$ ve $\Delta\bar{H}_1^\infty$ 'a bağımlılığı ise aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\Delta\bar{H}_v = \Delta\bar{H}_1^\infty - \Delta\bar{H}_s \quad (8)$$

4. Sonuçlar ve Tartışma

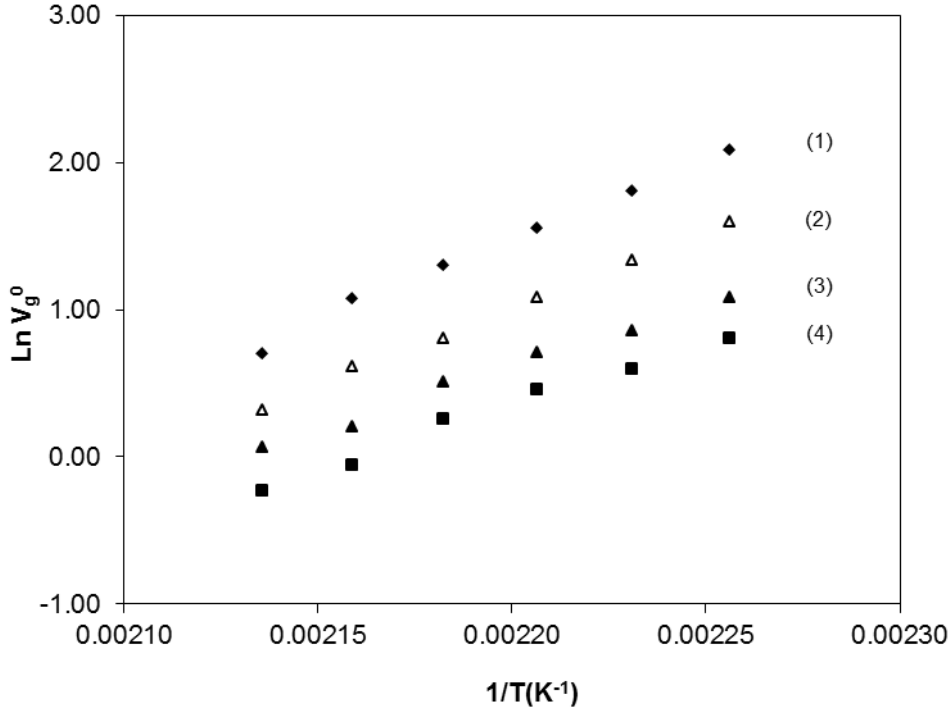
Sıvı kristal özellikleri polarizasyon mikroskobu (POM) ve diferansiyel tarama kalorimetri (DSC) ile incelenmiştir. Bileşik enansiyotropik olarak ortaya çıkan nematik (N) faz sergilemektedir [8]. EBBA bileşiğine ait faz geçiş sıcaklıkları Şekil 1'de gösterilmiştir.



$T/^\circ\text{C}$ [ΔH kJ/mol]: K₁ 65 [1.8] K₂ 97 [7.2] K₃ 134 [7.7] N 155 [1.4] Iso

Şekil 1. EBBA sıvı kristali ve faz geçiş sıcaklıkları.

Çözücülerin 170-195°C sıcaklık aralığında sıvı kristaldeki alıkonma süreleri deneysel olarak TGK ölçümlerinden bulundu. Alıkonma sürelerinden yararlanarak spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 , Eşitlik 1'den bulundu ve sonuçlar $\ln V_g^0 / (1/T)$ grafiğinde Şekil 2' de verildi.



Şekil 2. EBBA için D (1), N (2), O (3) ve H (4)' in spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\text{Ln}V_g^0$), mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) ile değişimi

Çözücülerin sonsuz seyreltikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, Ω_1^∞ Eşitlik 2'den hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 1'de verildi.

Çizelge 1. EBBA /Çözücü Sistemleri için Sonsuz Seyreltikteki Ağırlık Kesri Aktivite Katsayıları, Ω_1^∞

t(°C)	H	O	N	D
170	21.6	25.5	23.9	23.2
175	24.4	29.0	27.7	27.1
180	26.0	30.5	32.0	31.0
185	29.2	33.8	38.1	35.7
190	37.0	42.2	41.8	39.8
195	41.0	44.4	51.3	52.1

Çözücülerin Ω_1^∞ değerleri 5'den küçükse çözücü o sıvı kristal için iyi çözücü, Ω_1^∞ değerleri 5 ile 10 arasında ise orta derecede iyi çözücü, Ω_1^∞ değerleri 10'dan büyük ise zayıf çözücüdür. Sonuçlara bakıldığında Ω_1^∞ değerlerinin 10'dan büyük olduğu görülmektedir. Bu durumda, H, O, N ve D çalışılan sıcaklıklarda zayıf çözücülerdir.

Çözücü-sıvı kristal etkileşim parametreleri χ_{12}^∞ ve χ_{12}^* , Eşitlik 3 ve 4'e göre hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 2 ve Çizelge 3'de verildi. Teoriye göre χ_{12}^∞ değerleri 0.5'den küçükse çözücü sıvı kristal için iyi, büyükse zayıf çözücüdür. H, O, N ve D'nin χ_{12}^∞ değerlerinin çalışılan sıcaklık bölgesinde 0.5'den büyük olduğu ve artan sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Bu durumda, H, O, N ve D zayıf çözücülerdir. Çözünürlük ise

sıcaklıkla azalmaktadır. Sıcaklıkla çözünürlüğün azalması ekzotermik çözünürlüğü göstermektedir.

Çizelge 2. EBBA /Çözücü Sistemleri için Flory-Huggins Etkileşim

Parametreleri, χ_{12}^{∞}				
t(°C)	H	O	N	D
170	1.9	2.2	2.2	2.3
175	2.1	2.3	2.4	2.4
180	2.1	2.4	2.5	2.6
185	2.2	2.5	2.7	2.7
190	2.4	2.7	2.8	2.8
195	2.6	2.8	3.0	3.1

Çizelge 3. EBBA/Çözücü Sistemleri için Hal Denklemleri Teorisi

Etkileşim Parametreleri, χ_{12}^*				
t(°C)	H	O	N	D
170	2.1	2.3	2.3	2.4
175	2.2	2.5	2.5	2.5
180	2.3	2.5	2.6	2.7
185	2.4	2.6	2.8	2.8
190	2.7	2.8	2.9	2.9
195	2.7	2.9	3.1	3.2

Etkin değişim enerji parametreleri, \bar{X}_{12} Eşitlik 5 yardımıyla hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4’de verildi. \bar{X}_{12} ’in yüksek değerleri çözünürlüğün azlığına işaret etmektedir. Alkanların \bar{X}_{12} sonuçlarına bakıldığında, \bar{X}_{12} değerlerinin oldukça yüksek olduğu, çözücünün molekül ağırlığı ile biraz azalırken, sıcaklıkla düzgün bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar da Ω_1^{∞} ve χ_{12}^{∞} sonuçlarını desteklemektedir.

Çizelge 4. EBBA /Çözücü Sistemleri için Hal Denklemleri Teorisi Etkin

Değişim Enerji Parametreleri, \bar{X}_{12} (J/cm ³)				
t(°C)	H	O	N	D
170	59.8	61.5	55.4	51.4
175	65.3	66.5	60.5	56.3
180	68.6	68.7	65.6	60.6
185	73.9	73.3	71.7	65.1
190	84.2	81.9	75.3	68.9
195	83.7	84.6	82.7	77.5

Daha sonra V_g^0 ve Ω_1^{∞} değerlerinin logaritmalarının mutlak sıcaklığın tersine karşı çizilmesi ile elde edilen doğruların eğimlerinden (Eşitlik 6 ve 7) sırasıyla $\Delta\bar{H}_s$ ve $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$ değerleri bulundu. Çözücülerin molar buharlaşma ısıları ise Eşitlik 8 yardımıyla hesaplandı ve $\Delta\bar{H}_s$ ve $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$ değerleri ile birlikte Çizelge 5’de verildi. Çizelge 5’de bulunan $\Delta\bar{H}_v$ değerlerinin literatür $\Delta\bar{H}_v$ [13] değerleri ile karşılaştırıldığında, kaynama noktaları çalışma sıcaklıklarından uzakta bulunan çözücülerin $\Delta\bar{H}_v$ değerlerinin

literatürdeki $\Delta\bar{H}_v$ değerleri ile az uyduğu, kaynama noktaları çalışma sıcaklıklarına yaklaştıkça uyuşmanın arttığı görülmektedir. Tablodan, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ 'in işaretine ve büyüklüğüne bakılarak ekzotermik (negatif), endotermik (pozitif) ve atermal (sıfır) çözünürlük gösteren çözücüler kolayca tespit edilebilir. Tablodaki $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerlerinden bütün alkanların ekzotermik çözünürlük gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 5. Çözücülerin kısmi molar karışma ısıları, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, kısmi molar sorpsiyon ısıları, $\Delta\bar{H}_s$, bulunan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_v$ ve literatür molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_v$ [13] (kcal/mol) ve kaynama noktaları, $T_b(^{\circ}C)$

Çözücüler	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$-\Delta\bar{H}_s$	$\Delta\bar{H}_v$	$\Delta\bar{H}_v$ [13]	T_b
H	-10.7	17.3	6.6	7.6	98.4
O	-9.4	17.0	7.6	8.2	125.6
N	-12.3	20.8	8.5	8.8	150.8
D	-12.6	22.1	9.5	9.4	174.1

Deney sonuçları, çalışılan sıcaklık bölgesinde n- alkanların EBBA sıvı kristali için oldukça zayıf çözücü olduğunu, sıcaklıkla çözünürlük azaldığı için, çalışılan bölgenin düşük kritik çözünme sıcaklığı rejiminde olduğunu göstermektedir. Sıvı kristalin yapısındaki -OH grubunun düşük sıcaklıklarda oluşturduğu hidrojen bağlarının yüksek sıcaklıklara gidildikçe kopması sonucu serbest kalan hidroksil grupları ile organik yapıları n-alkanlar arasında ortaya çıkan hidrofobik etkileşimlerin düşük kritik çözünme sıcaklığı rejimine yol açtığı söylenebilir.

Kaynaklar

- [1] Shanker G., Nagaraj M., Kocot A., Vij J.K., Prehm M., Tschierske C., "Nematic Phases in 1,2,4-Oxadiazole-Based Bent-Core Liquid Crystals: Is There a Ferroelectric Switching", *Adv. Funct. Mater.*, 22(8), 1671-1683, (2012).
- [2] Smidsrod O., Guillet J.E., "Study of polymer-solute interactions by gas chromatography", *Macromolecules*, 2, 272-277, (1969).
- [3] Price G.J., Shillcock I.M., "Investigation of Mesophase Transitions in Liquid Crystals Using Inverse Gas Chromatography", *Can. J. Chem.*, 73, 11, 1883-1892, (1995).
- [4] Price G.J., Hickling S.J., Shillcock I.M., "Applications of Inverse Gas Chromatography in the Study of Liquid Crystalline Stationary Phases", *J. Chromatogr. A*, 969, 193-205, (2002).
- [5] Shillcock I.M., Price G.J., "Inverse Gas Chromatography Study of Poly(Dimethyl Siloxane)-Liquid Crystal Mixtures", *Polymer*, 44, 4, 1027-1034, (2003).
- [6] Ammar-Khodja F., Guermouche S., Guermouche M.H., Rogalska E., Rogalski M., Judeinstein P., Bayle J.P., "A Thermodynamic Approach to Understanding Liquid Crystal Selectivity in Gas Chromatography", *Chromatographia*, 57, 249-253, (2003).
- [7] Yasa-Sahin O., Yazici O., Karaagac B., Sakar D., Cankurtaran O., Bilgin-Eran B. and Karaman F., "A new liquid crystal of considerable value for the separation of closely related solvents by gas chromatography", *Liquid Crystals*, 37, 9, 1111-1118, (2010).

- [8] Hale Ocak, Doktora Tezi, “Yeni Sıvı Kristal Sistemlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Mesomorfik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, (2010).
- [9] Cakar F., Yorur C., Cankurtaran O. et all, “Synthesis, characterization and retention behavior of 4-(tetradecyloxy)-N-(4-hexyloxyphenyl)-2-hydroxybenzalimine”, **Optoelectron. Adv. Mater.- Rapid Comm.**, 2, 374-378, (2008).
- [10] Bolvari A.E., Ward T.C., Koning, P.A., Sheehy D.P., “Experimental Techniques for Inverse Gas Chromatography In Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymer and Other Materials”, Chapter 2, Eds. Lloyd, D.R.; Ward, T.C.; Schreiber, H.P.; Pizana, C.C. **Am.Chem.Soc.**, 12-19, (1989).
- [11] Vilcu R. and M. Leca, in Studies in Polymer Science , co-eds. Editura Acadmiei Romane and Elsevier Science Publishers, **Elsevier**, Amsterdam, (1990).
- [12] Flory P.J. and Shih H., ”Thermodynamics of Solutions of Poly(dimethylsiloxane) in Benzene, Cyclohexane and Chlorobenzene”, **Macromolecules**, 5, 761, (1972).
- [13] Littlewood B.A. “Gas chromatography”; **Academic Press**, McGraw-Hill, New York,, 4-9, (1970).